

**Selbstorganisation von semisynthetischen Zinkchlorinen
zu biomimetischen Lichtsammelsystemen und
definierten Nanostrukturen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Valerie Huber
aus Heilbronn

Würzburg 2007

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

für Susi und Alfred
und Andreas

Danksagung:

Herrn Prof. Dr. Frank Würthner möchte ich für die Überlassung des interessanten Themas, die ausgezeichneten Arbeitsmöglichkeiten und die Förderung dieser Arbeit durch wertvolle Anregungen und Diskussionen danken.

Herrn Dr. Chantu Saha-Möller danke ich für die sehr gute Überarbeitung von Manuskripten.

Mein weiterer Dank gilt Frau Cornelia Röger und Herrn Dr. Martin Katterle für zahlreiche Diskussionen über die Chemie der Zinkchlorine und Herrn Dr. Rainer Dobrawa, sowie Herrn Dr. Peter Osswald für ihre große Hilfsbereitschaft vor allem während meiner Anfangsphase im 4. Stock.

Andreas Lohr danke ich für seine guten fachlichen Ratschläge und die Hilfe beim Anfertigen der 3D-Abbildungen.

Frau Dr. Marina Knoll und Herrn Vladimir Stepanenko danke ich für die motivierte und kompetente Durchführung und Auswertung von AFM- und STM-Experimenten.

Bei Frau Ana-Maria Krause bedanke ich mich für differenzkalorimetrische Messungen.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren bzw. der Massenspektren möchte ich mich bei Herrn Dr. Matthias Grüne bzw. Herrn Dr. Michael Büchner bedanken.

Frau Dr. Ute Baumeister aus Halle danke ich für die Durchführung und Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Experimente.

Für ihre Hilfsbereitschaft im Labor möchte ich mich bei Herrn Joachim Bialas und Frau Manuela Deppisch bedanken. Vielen Dank auch für all Deine kleinen Geschenke Joachim!

Bei Frau Ana-Maria Krause möchte ich mich zusätzlich für ihre aufmunternde Anteilnahme während der gesamten Zeit und bei Herrn Dr. Chantu Saha-Möller für sein soziales Engagement für den Arbeitskreis bedanken.

Danke an alle aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter des AK Würthner für die gute Zusammenarbeit und das sehr gute und freundschaftliche Arbeitsklima.

Peter, Conny, Catharina, Rüdiger & Marina, Johann, Stefanie, Rainer, Felix P., Ralf und natürlich Andreas möchte ich für all die schönen Abende, Ausflüge und sonstige Unternehmungen danken.

Ein besonderer Dank gilt jedoch meinen Eltern für Ihre immerwährende tolle Unterstützung.

Verwendete Abkürzungen

Abs	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic force microscope)
BChl	Bakteriochlorophyll
CD	Zirkulardichroismus (Circular dichroism)
Chl	Chlorophyll
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DPTS	4-Dimethylaminopyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
ESI	Elektronenspray-Ionisation (Electron spray ionisation)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (Highest occupied molecular orbital)
HOPG	Hoch geordneter pyrolytischer Graphit (Highly ordered pyrolytic graphite)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitchromatographie (High performance liquid chromatography)
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektroskopie (High resolution mass spectroscopy)
LD	Lineardichroismus (Linear dichroism)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest unoccupied molecular orbital)
RP	Umkehrphase (Reversed phase)
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
STM	Rastertunnelmikroskop (Scanning tunnelling microscope)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar (Ultraviolet/visible)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Photosynthese und Photosynthesepigmente	5
2.2	Photosynthetische Lichtsammelsysteme	7
2.3	Die Lichtsammelsysteme der Chlorosomen	9
2.4	Historischer Überblick zur Erforschung der BChl-Aggregatstrukturen in Chlorosomen grüner Bakterien	10
2.5	Fazit	43
3	Konzeption	45
3.1	Selbstorganisation von Zinkchlorinen zu gut löslichen, wohldefinierten stabförmigen Aggregaten	45
3.2	Selbstorganisation von Zinkchlorinen zu gestapelten π -Aggregaten in Lösung, auf Graphit-Oberflächen und im Festkörper	50
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Darstellung und strukturelle Charakterisierung gut löslicher selbstorganisierter Stabantennen auf Basis von 3 ¹ -Hydroxymethyl-Zinkchlorinen	53
4.1.1	Zinkchlorine mit unpolaren Seitenketten	53
4.1.1.1	Synthese	53
4.1.1.2	Optische Eigenschaften der Zinkchlorine und spektroskopische Studien zur Aggregation	55
4.1.1.3	Mikroskopische Charakterisierung der Aggregation	66
4.1.2	Zinkchlorine mit dendritischen Seitenketten	69
4.1.2.1	Synthese	69
4.1.2.2	Spektroskopische Studien zur Aggregation	70
4.1.2.3	Mikroskopische Studien zur Aggregation	74
4.1.3	Zinkchlorine mit hydrophilen Seitenketten	76
4.1.3.1	Synthese	76
4.1.3.2	Spektroskopische Studien zur Aggregation	77
4.1.4	Einfluss der Konfiguration von Zinkchlorinen an Position 3 ¹ auf die Aggregation	81
4.1.4.1	Synthese	81
4.1.4.2	UV/Vis- und CD-spektroskopische Studien	84

4.2	Darstellung und Selbstorganisation gestapelter π -Aggregate in Lösung, auf Oberflächen und im Festkörper auf Basis von 3 ¹ -Methoxymethyl-Zinkchlorinen	91
4.2.1	Synthese	91
4.2.2	Studien zur Aggregation in Lösung	92
4.2.3	Selbstorganisation auf einer Graphit-Oberfläche	95
4.2.4	Zinkchlorin-Aggregate im Festkörper	103
5	Zusammenfassung / Summary	111
5.1	Zusammenfassung	111
5.2	Summary	115
6	Experimentalteil	119
6.1	Geräte, Methoden und Materialien	119
6.2	Allgemeine Synthesevorschriften	122
6.2.1	Gewinnung von 13 ² -Demethoxycarbonyl-phäophorbid <i>a</i> methylester	122
6.2.2	Saure Esterhydrolyse: Umwandlung des Chlorin-Methylesters an 17 ² -Position in die freie Carbonsäure	123
6.2.3	Veresterungsreaktionen: Kupplung aktivierter Chlorin-Carbonsäuren mit Alkoholen	124
6.2.4	Oxidationsreaktion: Spaltung der 3 ¹ -Vinyl-Gruppe von Chlorinen mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat	124
6.2.5	Reduktionsreaktionen: Selektive Reduktion der 3 ¹ -Formyl-Gruppe von Chlorinen mit Boran- <i>tert</i> -butylamin-Komplex	125
6.2.6	Metallierungsreaktionen: Komplexierung der Chlorine mit Zink-Ionen	125
6.3	Synthesevorschriften und Analytische Daten der Zwischenprodukte und Zielverbindungen	126
	Literaturverzeichnis	167
	Lebenslauf	177
	Publikationen	178

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die fortschreitende Erderwärmung, die hauptsächlich aus unserer gegenwärtigen Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen resultiert, ist eines der größten Probleme unserer Zeit.^[1] Ein Ausweg stellt die Nutzung erneuerbarer Energiequellen dar.^[2,3] Zu deren Erforschung kann die Natur als Vorbild dienen, da sie ihren gesamten Energiebedarf mit Hilfe von Lichtsammelsystemen aus dem Sonnenlicht bezieht. Ein besonders faszinierendes Beispiel solcher natürlicher Lichtsammelsysteme findet sich in den Chlorosomen grüner phototropher Bakterien (z. B. *Chloroflexus aurantiacus*). Diese stabförmigen, ausschließlich aus Bakteriochlorophyllen (hauptsächlich Bakteriochlorophyll *c* **1**, siehe Abbildung 1) bestehenden Antennen benötigen, im Unterschied zu allen anderen pflanzlichen und bakteriellen Lichtsammelsystemen, kein Proteingerüst zur Kontrolle ihrer Organisation.^[4,5] Der Aufbau aus proteinfreien Pigmentaggregaten gestattet die Verwirklichung des am dichtest gepackten und effizientesten natürlichen Lichtsammelsystems.^[6-8] Damit ist es grünen Bakterien möglich außergewöhnliche Standorte zu besiedeln, an denen die Lichtintensität nur bis zu 0,01 % der Sonneneinstrahlung an einem klaren Tag beträgt.^[9]

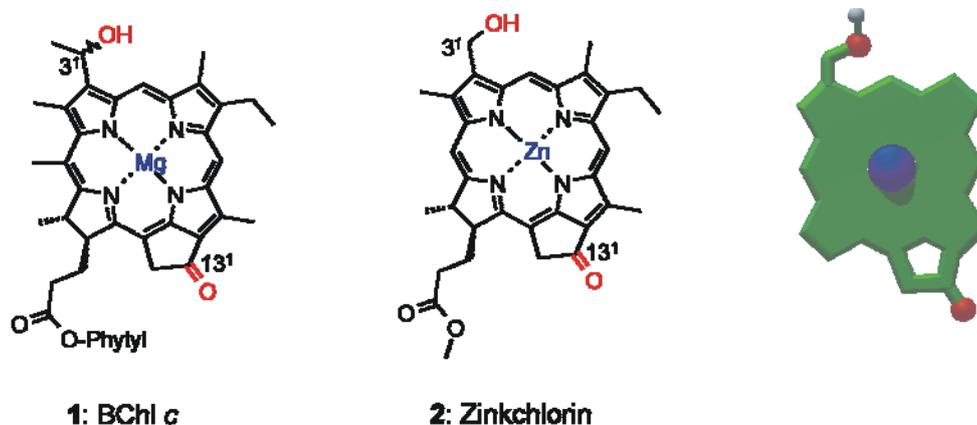


Abbildung 1. Chemische Struktur des natürlichen BChl *c* **1**, der Zinkchlorin-Modellverbindung **2** und (rechts) schematische Darstellung von **1** und **2** (grün: Chlorin-Ringsysteme, blau: zentrales Metall-Ion, rot: 3¹-Sauerstoff-Atom und 13¹-Keto-Gruppe).

Zur besseren Erforschung der chlorosomalen Lichtsammelsysteme entwickelten Holzwarth, Schaffner und Tamiaki das in Abbildung 1 gezeigte Zinkchlorin **2**, welches als Modellverbindung für Bakteriochlorophyll *c* (BChl *c*, **1**) fungiert.^[10] Zinkchlorin **2** bildet, ebenso wie aus Chlorosomen isoliertes BChl *c* **1** *in vitro* in unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan oder *n*-Heptan, durch Selbstorganisation ausgedehnte Farbstoffaggregate.^[11,12]

Intensive Untersuchungen der Farbstoffaggregate des BChl *c* **1** und des Zinkchlorin **2** ergaben, wie im Kapitel 2 des Kenntnisstandes genauer beschrieben, nahezu identische spektroskopische und photophysikalische Eigenschaften im Vergleich mit den natürlichen chlorosomalen Selbstorganisten und belegten somit deren Eignung zur Nachbildung der chlorosomalen Antennensysteme.^[13-17] Der Vorteil von Zinkchlorin-Modellverbindungen gegenüber nativen Bakteriochlorophyllen ist in der wesentlich besseren Verfügbarkeit durch Semisynthese aus Chlorophyll *a* und in der höheren chemischen Stabilität begründet.

Durch zahlreiche Untersuchungen der *in vivo* und *in vitro* Aggregation wurde aufgeklärt, dass zur Ausbildung der Selbstorganisten drei Strukturmerkmale essentiell sind:^[10,18-20]

- a) Ein zentrales Metall-Ion, welches eine koordinative Bindung zu dem an 3¹-Position gebundenen Sauerstoff-Atom eines Nachbarmoleküls ausbildet,
- b) ein ausgedehntes π -System für effektive π - π -Wechselwirkungen,
- c) Wasserstoffbrücken-Donoren (3¹-Hydroxy-Gruppe) und -Acceptoren (3¹-Keto-Gruppe).

Obwohl die unter a) - c) beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen von BChl *c*, *d* und *e* bekannt sind, wird die genaue Struktur der chlorosomalen Aggregate seit den 80er Jahren bis heute kontrovers diskutiert.^[10,21-24] Aufgrund 1981 aufgenommener elektronenmikroskopischer Bilder werden meist stabförmige, ca. 5-10 nm breite Aggregatstrukturen angenommen.^[25]

In einem von vielen Wissenschaftlern anerkannten, von Holzwarth und Schaffner entwickelten Aggregationsmodell wird davon ausgegangen, dass durch die ersten beiden genannten intermolekularen Wechselwirkungen der Bakteriochlorophylle π - π -Stapelung zu *J*-Aggregaten erfolgt, während diese Chromophorstapel wiederum durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden werden (siehe Abbildung 2 B).^[10,26] Benachbarte Chromophorstapel drehen sich nach dem Modell aus sterischen Gründen um einige Grade um ihre Längsachse, wodurch die Bildung röhrenförmiger Strukturen resultiert (Abbildung 2 A). Dieses so genannte Röhrenmodell von Holzwarth und Schaffner ist jedoch nicht unumstritten, da eine bei anderen Lichtsammelsystemen erfolgreiche Charakterisierung der Struktur durch Röntgenbeugung bisher nicht erfolgreich war. Des Weiteren bilden sowohl die *in vitro* Aggregate von BChl *c* **1** als auch die der Zinkchlorin-Modellverbindung **2** höhere Aggregate und neigen somit dazu, als wenig definierte Agglomerate auszufallen,^[27,28] wodurch Strukturinformationen durch spektroskopische Untersuchungen nur mit Einschränkung abzuleiten sind.

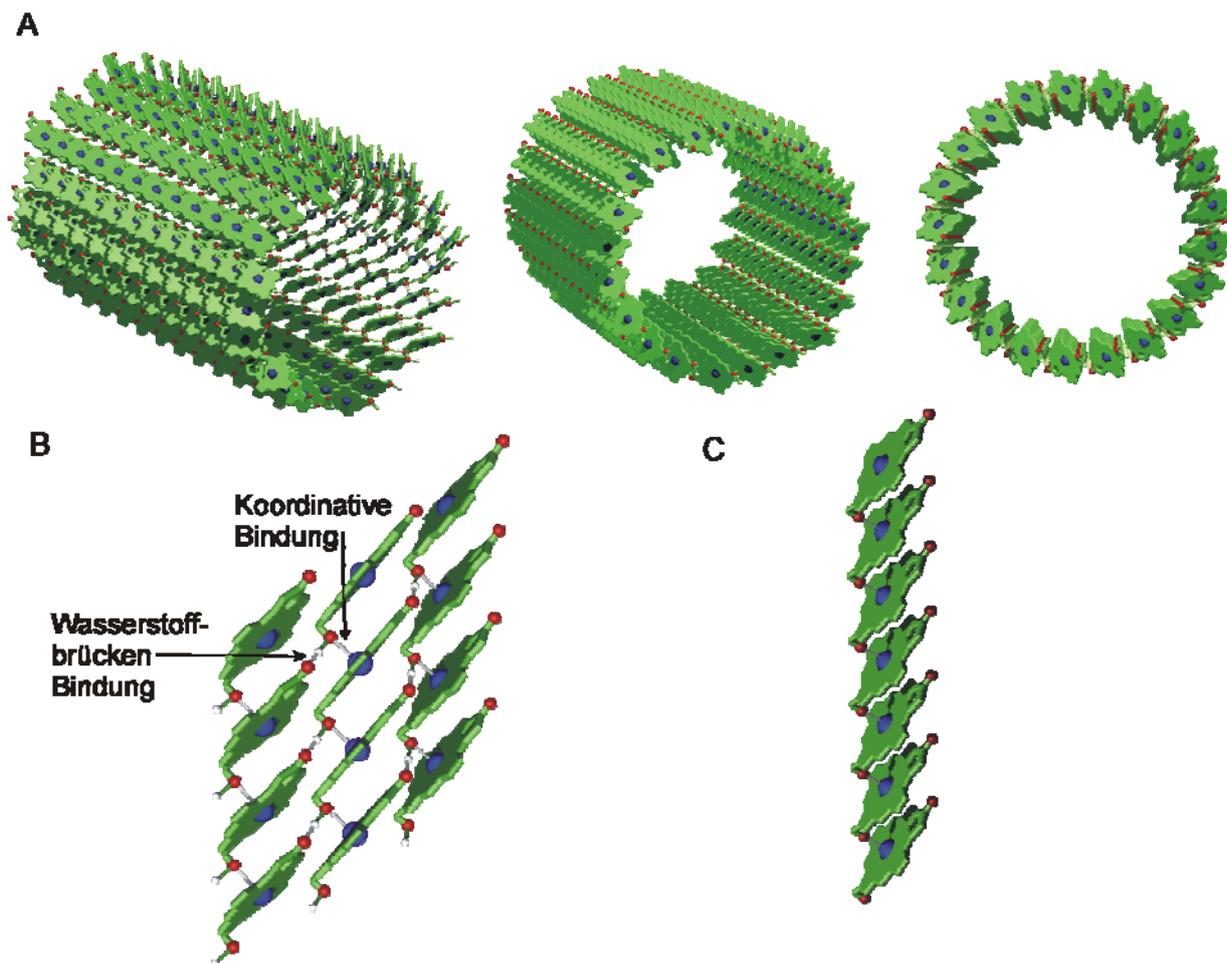


Abbildung 2. (A): 3D-Strukturmodelle der tubularen Selbstorganisations von BChl *c*, *d* und *e*, die nach den Angaben von Holzwarth und Mitarbeitern^[26] aufgebaut wurden. (B): Modell der internen Wechselwirkungen der Bakteriochlorophylle *c*, *d* und *e* im Aggregat (π - π -Wechselwirkungen und in grau dargestellte koordinative Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken) anhand eines Ausschnitts dreier Stapel der in (A) gezeigten röhrenförmigen Aggregate. (C): Modell eines aus Zinkchlorinen aufgebauten isolierten Chromphorstapels, dessen Zinkchlorin-Bausteine die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken genommen wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden jeweils die Seitenketten in 17³-Position entfernt.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollte daher die Zinkchlorin-Modellverbindung **2** weiterentwickelt werden, um definierte, selbstorganisierte Zinkchlorin-Aggregate mit guter Löslichkeit zu erhalten (zur Konzeption siehe Kapitel 3.1). Diese Eigenschaft sollte detaillierte spektroskopische Untersuchungen ermöglichen und zusammen mit mikroskopischen Studien einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der chlorosomalen Aggregatstruktur leisten (siehe Kapitel 4.1 Ergebnisse und Diskussion).^[29] Da die physiologische Bedeutung des Auftretens von 3¹R- und 3¹S-konfigurierten Bakteriochlorophyllen in den Chlorosomen noch unklar ist,^[15,30-35]

sollten zudem gut lösliche Zinkchlorin-Modellverbindungen synthetisiert werden, welche wie natürliches BChl *c* 1 eine Methyl-Gruppe in Position-3¹ aufweisen und somit als Diastereomere vorliegen. Durch spektroskopische Untersuchungen sollte der Effekt des stereogenen Zentrums auf die Aggregation untersucht werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.2 und 4.2) sollte die einzigartige strukturelle Anordnung der chlorosomalen Bakteriochlorophylle, die zu Farbstoffaggregaten mit der höchsten bekannten Excitonendiffusions-Länge führt,^[6,7] im Hinblick auf die Entwicklung neuer organischer elektronischer Materialien genutzt werden.^[36] Dazu sollten Zinkchlorine entwickelt werden, die sich sowohl in Lösung als auch auf Oberflächen durch π - π - und Koordinationswechselwirkungen zu hoch geordneten Stapelsystemen (Abbildung 2 C) organisieren, denen jedoch aufgrund einer geschützten 3¹-Hydroxy-Gruppe die Möglichkeit zur Ausbildung röhrenförmiger Aggregate gezielt genommen werden sollte.^[37] Derartige, aus excitonisch gekoppelten Farbstoffmolekülen aufgebaute Materialien sind im Hinblick auf ihre photophysikalischen und opto(elektronischen) Eigenschaften von Interesse.^[38,39]

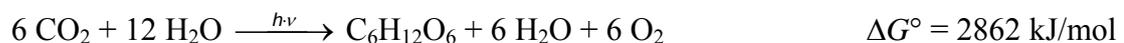
2 Kenntnisstand

2.1 Photosynthese und Photosynthesepigmente

Die Nutzung der Energie des Sonnenlichtes durch die Photosynthese ist die Grundlage des Lebens auf der Erde. Dieser Prozess, bei dem CO_2 und H_2O mit Hilfe der Lichtenergie der Sonne chemisch in Kohlenhydrate und O_2 umgewandelt werden, stellt alle freie Energie, die von biologischen Systemen verbraucht wird, und hat über die Erdperioden hinweg den Sauerstoff unserer Atmosphäre freigesetzt. Jährlich werden mehr als 10^{17} kJ an freier Energie durch die Photosynthese auf der Erde gespeichert, was einem Einbau von mehr als 10^{10} Tonnen Kohlenstoff in Kohlenhydrate und in andere organische Substanzen entspricht.^[40]

Die Photosynthese ist in zwei Reaktionen unterteilt. Im Zuge der Lichtreaktion werden ATP als Energiequelle und $\text{NADPH}+\text{H}^+$ als Reduktionsäquivalent gebildet, die in der nachfolgenden Dunkelreaktion zur Synthese von Kohlenhydraten verbraucht werden.

Die Summenformel der Photosynthese lautet:



In der Lichtreaktion haben so genannte Antennen die Aufgabe der Absorption von Lichtenergie und deren Weiterleitung zu den Reaktionszentren, in denen die Energieumwandlung stattfindet. Die Notwendigkeit von Antennensystemen ist in der geringen Wahrscheinlichkeit begründet, mit der ein Photon mit der richtigen Energiemenge genau auf das Chromophor im Reaktionszentrum trifft. Somit haben Antennensysteme die essentielle Aufgabe, möglichst viele Photonen unterschiedlicher Wellenlängen aufzunehmen und unter Ausnutzung eines energetischen Gradienten mit der richtigen Energiemenge den Reaktionszentren zuzuführen. Dementsprechend enthalten die Antennen den überwiegenden Teil an Photosynthesepigmenten.^[41]

Das wichtigste Photosynthesepigment in höheren Pflanzen, Cyanobakterien und den meisten Algen ist Chlorophyll *a* (Chl *a*). Je nach Anpassung an die Lichtbedingungen ihres Standortes haben sich jedoch eine Vielzahl von Chlorophyllen und Bakteriochlorophyllen entwickelt, welche sich strukturell von den in Abbildung 3 dargestellten Tetrapyrrolen ableiten. Im Gegensatz zu vollständig konjugierten Tetrapyrrolen sind bei Chlorinen eine bzw. bei Bakteriochlorinen zwei Doppelbindungen reduziert.

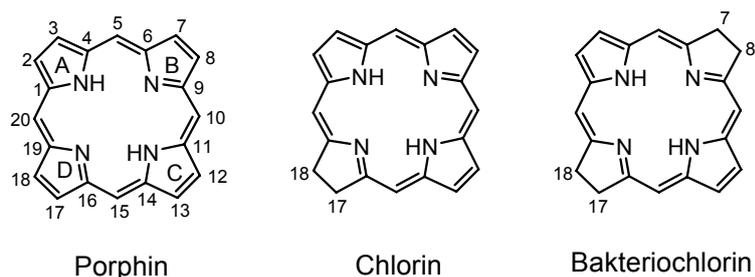
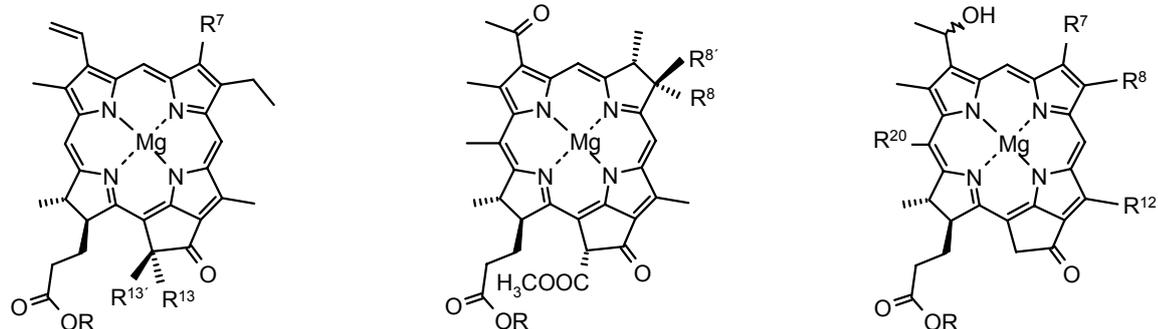


Abbildung 3. Strukturformel des Porphin, des Chlorin (gesättigt an C-17/C-18) und des Bakteriochlorin (gesättigt an C-7/C-8 und C-17/C-18). Die IUPAC-IOB Nomenklatur^[42] der C-Atome und die Benennung der Pyrrol-Ringe ist stellvertretend am Porphin, dem einfachsten Vertreter der Porphyrine, gezeigt.

Chlorophylle (Bakteriochlorophylle) sind allgemein aus einem Chlorin-(Bakteriochlorin-) Grundgerüst mit einem zusätzlichen Fünfring am C-Ring und einem zentralen Magnesium-Ion, das zwei kovalente und zwei koordinative Stickstoffbindungen eingeht, aufgebaut. Sie unterscheiden sich in ihrer Struktur (siehe Abbildung 4) durch die Anzahl und Art der Seitenketten.

**Chl a:**

$R^7 = \text{CH}_3$, $R^{13'} = \text{H}$, $R^{13} = \text{COOCH}_3$

Chl a':

$R^7 = \text{CH}_3$, $R^{13'} = \text{COOCH}_3$, $R^{13} = \text{H}$

Chl b:

$R^7 = \text{CHO}$, $R^{13'} = \text{H}$, $R^{13} = \text{COOCH}_3$

BChl a:

$R^{8'} = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^8 = \text{H}$

BChl b:

$R^{8'} = R^8 =$

$= \text{CH-CH}_3$

BChl c:

$R^7 = \text{CH}_3$, $R^8 / R^{12} = \text{variabel}$, $R^{20} = \text{CH}_3$

BChl d:

$R^7 = \text{CH}_3$, $R^8 / R^{12} = \text{variabel}$, $R^{20} = \text{H}$

BChl e:

$R^7 = \text{CHO}$, $R^8 / R^{12} = \text{variabel}$, $R^{20} = \text{CH}_3$

Abbildung 4. Strukturformeln der häufigsten Chlorophylle (Chl) und Bakteriochlorophylle (BChl). R entspricht bei Chlorophyllen Phtyl ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}$) und ist bei Bakteriochlorophyllen variabel (z. B. Phtyl, Farnesyl oder Stearyl). Bei BChl c, d und e kann R^8 aus Ethyl, Propyl, Isobutyl oder Neopentyl und R^{12} aus Methyl oder Ethyl bestehen.^[43]

Aufgrund ihres ausgedehnten π -Systems weisen Chlorophylle (Chl) und Bakteriochlorophylle (BChl) intensive Absorptionsbanden im ultravioletten (UV) und sichtbaren Bereich des Lichtes auf. Durch Variation des π -Systems sowie der Aggregatstruktur wird das Absorptionsverhalten beeinflusst und somit eine Anpassung an unterschiedliche Lichtbedingungen ermöglicht.^[9] Während sich BChl *a* und *b* tatsächlich von Bakteriochlorinen ableiten, ist der Name „Bakteriochlorophyll“ bei BChl *c*, *d* und *e* irreführend, da letztere aus einem Chlorin-Grundgerüst aufgebaut sind. Die Bezeichnung „Bakteriochlorophyll“ wurde jedoch vergeben, bevor ihre chemische Struktur vollständig aufgeklärt war und resultierte ursprünglich aus ihrem Vorkommen in Bakterien.^[4]

Zur besseren spektralen Ausnutzung des Sonnenlichtes enthalten viele Antennen weitere so genannte akzessorische Pigmente. Dabei haben die am häufigsten vorkommenden Hilfspigmente, die Carotinoide, zusätzlich die Funktion die Antennen vor hochreaktivem Singulett-Sauerstoff, der bei zuviel Lichteinstrahlung entsteht, zu schützen.

2.2 Photosynthetische Lichtsammelsysteme

Photosynthetische Antennensysteme haben die wichtige Funktion, die Energie des Sonnenlichtes zu absorbieren und diese mittels Energietransfer den Reaktionszentren zuzuführen. Dabei ist die Anregungsenergie in excitonischen Zuständen über mehrere Chromophore delokalisiert. Delokalisation und Übertragung von Excitonen setzt voraus, dass die Chromophore in spezifischer Weise (günstige Abstände und günstige Orientierung) zueinander ausgerichtet sind. Diese strukturelle Ausrichtung wird fast immer durch Proteine vermittelt. Somit liegen in den photosynthetischen Lichtsammelsystemen Chlorophylle und Bakteriochlorophylle als Pigment-Proteinkomplexe vor, wobei mehrere Pigment-Proteinuntereinheiten einen supramolekularen Antennenkomplex bilden. Durch Fortschritte in der Röntgenkristallographie und Elektronenmikroskopie sowie durch Molekülberechnungen ist es in den letzten 30 Jahren gelungen, zahlreiche drei-dimensionale Strukturen von Reaktionszentren und Lichtsammelkomplexen mit atomarer Auflösung aufzuklären.^[44] Die derzeit am besten untersuchten Antennenkomplexe sind die ringförmigen in die Cytoplasmamembran integrierten Lichtsammelsysteme der Purpurbakterien.^[45-48] Sie enthalten den so genannten LH I-

Antennentyp (engl. Light Harvesting I), der zusammen mit dem Reaktionszentrum den Kernkomplex bildet.^[i] Neben dem Kernkomplex existieren bei den meisten Purpurbakterien weitere periphere Lichtsammelkomplexe, die als LH II oder periphere Komplexe bezeichnet werden. Durch einen Energiegradient zwischen den LH II-Komplexen (Absorptionsmaximum 800 – 850 nm) und dem zentralen LH I-Komplex (Absorptionsmaximum 875 nm) erfolgt die Weiterleitung der Excitonenenergie von LH II- über LH I-Komplexe zu den Reaktionszentren.^[49] Abbildung 5 zeigt beispielhaft am LH II-Komplex von *Rhodospseudomonas acidophila* die Struktur eines aus Pigment-Proteinkomplexen bestehenden bakteriellen Lichtsammelkomplexes.

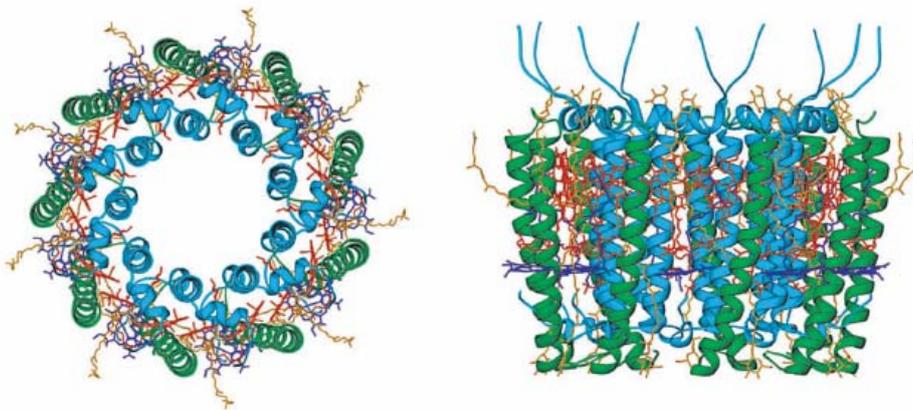


Abbildung 5. Struktur des LH II-Lichtsammelkomplexes von *Rhodospseudomonas acidophila*. Ansicht von oben (links) bzw. Seitenansicht (rechts) des membranintegrierten Komplexes. Polypeptide sind grün bzw. blau dargestellt, während Bakteriochlorophylle rot und dunkelblau und Carotinoide gelb gezeichnet sind. Quelle: C. J. Law, A. W. Roszak, J. Southall, A. T. Gardiner, N. W. Isaacs, R. J. Cogdell, *Mol. Membr. Biol.* **2004**, 21, 183-191.^[44]

Im Gegensatz zu den Purpurbakterien haben Algen und höhere Pflanzen wesentlich komplexer aufgebaute Antennen, die in die Thylakoidmembran der Chloroplasten, den pflanzlichen Photosyntheseorganellen, eingebaut sind.^[9] Auch hier sind die Ausrichtung und Anordnung der Chromophore durch eine Proteinmatrix gewährleistet.

[i] Für röntgenkristallographische Aufnahmen des in mitten von LH I gebundenen Reaktionszentrums von *Rhodospseudomonas viridis* erhielten H. Michel, R. Huber und J. Deisenhofer 1988 den Nobelpreis für Chemie.

2.3 Die Lichtsammelsysteme der Chlorosomen

Die effizientesten in der Natur vorkommenden Lichtsammelantennen findet man in den Chlorosomen einiger grüner faserartiger Bakterien (*Chloroflexien*) und grüner Schwefelbakterien (*Chlorobien*). Die Effizienz der chlorosomalen Antennen ermöglicht den grünen Bakterien außergewöhnliche Standorte zu besiedeln, an denen die Lichteinstrahlung nur 0.01 % der durchschnittlichen Einstrahlung an einem klaren Tag beträgt.^[9] Erst im Jahr 2006 wurde eine neue Art grüner Schwefelbakterien in hydrothermalen Tiefseequellen in 2300 m Tiefe entdeckt, wo extreme Umweltbedingungen (Mangel an Licht, hohe Temperaturen, hoher Druck) herrschen.^[50]

Wie Abbildung 6 schematisch zeigt, sind Chlorosomen ellipsoide Zellorganellen (z. B. *Chloroflexus aurantiacus*: 100 nm lang, 20-40 nm breit und 10-20 nm hoch), die der Cytoplasmamembran aufliegen.^[51]

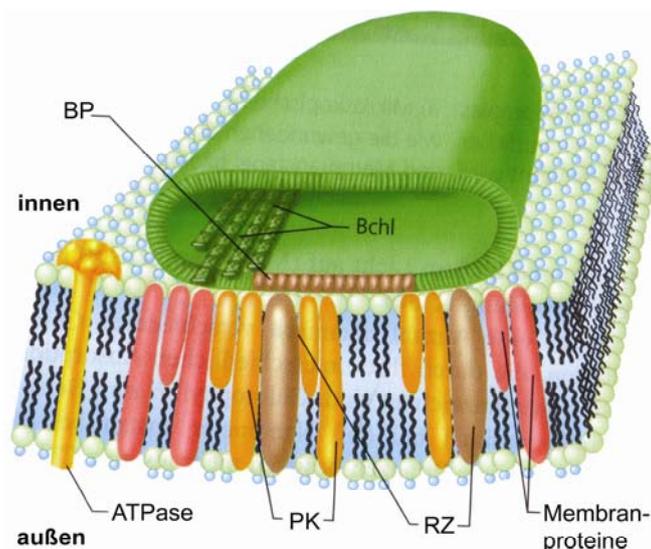


Abbildung 6. Schematisches Modell eines Chlorosoms (grün), welches der Cytoplasmamembran (blau) aufliegt. Aggregierte Bakteriochlorophylle (BChl, grün), Basisplattenproteine (BP, dunkelrosa), lichtammelnde BChl a -Proteinkomplexe (PK, gelb), Reaktionszentren (RZ, braun). Quelle: M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker in *Mikrobiologie* (Hrsg.: W. Goebel), Spektrum, Berlin **2003**, S. 646.^[52]

Im Gegensatz zu den Chloroplasten höherer Pflanzen, in denen sowohl die Lichtsammelsysteme als auch die Reaktionszentren membranintegriert (Thylakoidmembran) vorliegen, beinhalten Chlorosomen ausschließlich die Lichtsammelsysteme, während sich die Reaktionszentren in der

benachbarten Cytoplasmamembran befinden. Chlorosomen sind durch eine Lipid-Einfachmembran vom Cytoplasma abgegrenzt. In der Lipid-Einfachmembran lokalisierte Basisplattenproteine dienen als Bindeglieder zwischen den Chlorosomen und der Cytoplasmamembran. Innerhalb der Lipid-Einfachmembran befinden sich die chlorosomalen Antennensysteme, welche in den grünen faserartigen Bakterien ausschließlich aus BChl *c* und in den grünen Schwefelbakterien aus BChl *c* und/oder *d* und *e* aufgebaut sind. Die absorbierte Lichtenergie wird zu den in der Cytoplasmamembran lokalisierten BChl *a*-Molekülen und schließlich zu den Reaktionszentren transferiert.^[52]

In diesen hocheffizienten chlorosomalen Lichtsammelsystemen ist ein einzigartiges Strukturprinzip verwirklicht. Es ist das einzige natürliche Antennensystem, in dem die Chromophore nicht durch eine Proteinmatrix, sondern ausschließlich durch supramolekulare Wechselwirkungen zu Funktionseinheiten angeordnet sind. Dieser Aufbau aus Pigmentaggregaten ermöglicht die Realisierung der am dichtest gepackten photosynthetischen Antenne.^[9]

Seit der Entdeckung der Selbstorganisation von BChl *c* im Jahre 1979^[11] wird die genaue Struktur dieser bemerkenswerten Aggregate kontrovers diskutiert. Im Folgenden soll ein historischer Überblick über wichtige Forschungsergebnisse zur Selbstorganisation von BChl *c*, *d* und *e* und daraus abgeleitete Aggregationsmodelle chlorosomaler Antennensysteme gegeben werden.

2.4 Historischer Überblick zur Erforschung der BChl-Aggregatstrukturen in Chlorosomen grüner Bakterien

Bereits 1939 beobachteten Wassink und Katz, dass Photosynthesepigmente in lebenden Zellen im Vergleich zu alkoholischen Extrakten dieser Pigmente oft ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum zeigen.^[53] Dabei war die Verschiebung in Zellen der grünen Bakterie *Chlorobium limicola* mit 80 nm am stärksten ausgeprägt (Abbildung 7).

Die heute unter den Namen Bakteriochlorophyll *c*, *d*, und *e* bekannten Pigmente der grünen Bakterien trugen damals noch den Namen Bakterioviridin. Weder die chemische Struktur, noch die Ursache der Rotverschiebung der Absorptionsmaxima waren aufgeklärt. Bereits in den 60er

Jahren interpretierten russische Wissenschaftler, die ähnliche Beobachtungen gemacht hatten, das Phänomen der Rotverschiebung erstmals als Folge von Aggregationsprozessen.^[54]

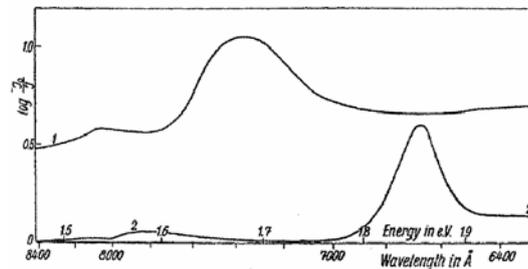


Abbildung 7. Absorptionsspektren der Pigmente von *Chlorobium limicola*. (1) Suspension von Zellen, (2) alkoholischer Extrakt. Quelle: E. Katz, E. C. Wassink, *Enzymologia* **1939**, 7, 97-112.^[53]

Die auffallend starke bathochrome Verschiebung der Photosynthesepigmente der grünen Bakterien weckte das Interesse diese Lichtsammelsysteme genauer zu erforschen. Nachfolgend wird ein nach Forschergruppen und chronologisch geordneter Überblick über wichtige Beiträge zur Erforschung der Struktur der chlorosomalen Antennensysteme gegeben.

► 1964: Erste elektronenmikroskopische Untersuchungen von Chlorosomen^[55]

(G. Cohen-Bazire, N. Pfennig, R. Kunisawa)

Bei ersten elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Zellen von *Chlorobium thiosulfatophilum* wurden Kunisawa und Mitarbeiter auf vesikelartige, 30-40 nm breite und 100-150 nm lange, der Cytoplasmamembran aufliegende Strukturen aufmerksam, die sie als Chlorosomen (von altgriechisch: chlorós = hellgrün und Soma = Körper) bezeichneten (Abbildung 8 A).^[55]

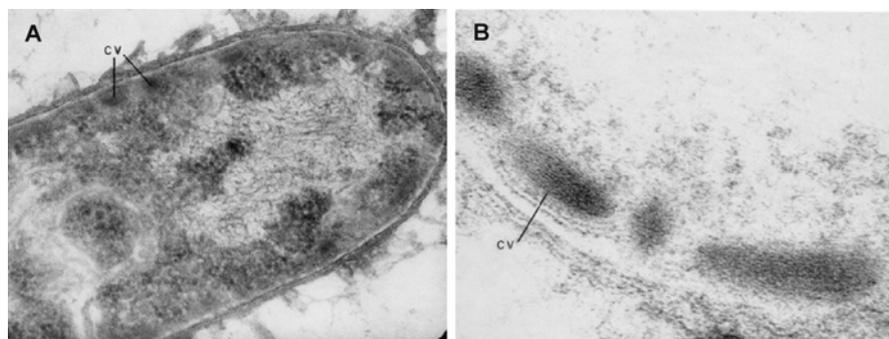


Abbildung 8. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von *Chlorobium thiosulfatophilum* in (A) 120 000-facher und (B) 400 000-facher Vergrößerung. Die Chlorobium Vesikel (CV) in (B) zeigen 1.2-2.0 nm breite Fibrillen. Quelle: G. Cohen-Bazire, N. Pfennig, R. Kunisawa, *J. Cell Biol.* **1964**, 22, 207-225.^[55]

In einigen Aufnahmen schienen die Vesikel leer zu sein; andere zeigten parallel angeordnete 1.2-2.0 nm breite Fibrillen (Abbildung 8 B).

► **1978 - 81: Erste Chlorosomenmodelle entwickelt auf Basis elektronenmikroskopischer Aufnahmen mit Gefrierbruch-Präparaten von Chlorosomen**^[25,56]

(L. A. Staehelin, J. R. Goleki, R. C. Fuller, G. Drews, S. G. Sprague)

Staehelin, Drews und Mitarbeiter untersuchten zunächst Zellen der grünen faserartigen Bakterie *Chloroflexus aurantiacus* mittels Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie.^[25,56] Die Maße der auch hier an die Membran angehefteten vesikelartigen Strukturen ($106 \pm 24 \text{ nm} \times 32 \pm 10 \text{ nm} \times 12 \pm 2 \text{ nm}$) stimmten mit den Werten von Kunisawa und Mitarbeitern für *Chlorobium thiosulfatophilum* überein (Abbildung 9 A).^[55] Im Inneren der Vesikel konnten hier jedoch keine 1.2-2.0 nm breite Fibrillen, sondern stabförmige, parallel zur Längsachse verlaufende Elemente mit einem Durchmesser von 5.2 nm beobachtet werden (Abbildung 9 B).

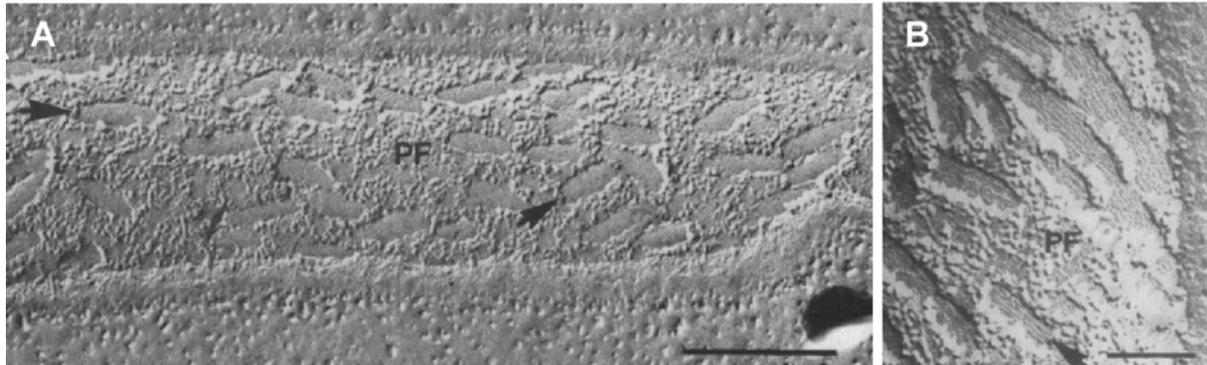


Abbildung 9. Gefrierbruch-elektronenmikroskopische Aufnahmen von *Chloroflexus aurantiacus*. (A) Chlorosomen (durch Pfeile markiert) liegen der Cytoplasmamembran auf. Skalierungsbalken: 0.2 μm . (B) Hochaufgelöste Aufnahme mit stabförmigen Elementen, deren Durchmesser 5-6 nm beträgt. Skalierungsbalken 0.1 nm. Quelle: S. G. Sprague, L. A. Staehelin, M. J. DiBartolomeis, R. C. Fuller, *J. Bacteriol.* **1981**, *147*, 1021-1031.^[25]

Aufgrund gleicher Funktion und sehr ähnlichem Aufbau gaben die Autoren diesen vesikelartigen Strukturen der grünen faserartigen Bakterien (*Chloroflexien*) ebenfalls den Namen „Chlorosomen“, obwohl *Chloroflexien* nicht in direkter verwandtschaftlicher Beziehung zu grünen Schwefelbakterien (*Chlorobien*) stehen.

Neben *Chloroflexus aurantiacus* wurden im Folgenden auch Zellen von *Chlorobium limicola* untersucht. Hier waren die Chlorosomen insgesamt größer (bis zu 260 nm lang) und auch deren stabförmige Strukturen hatten mit 10 nm einen größeren Durchmesser als die in *Chloroflexus aurantiacus*.^[57]

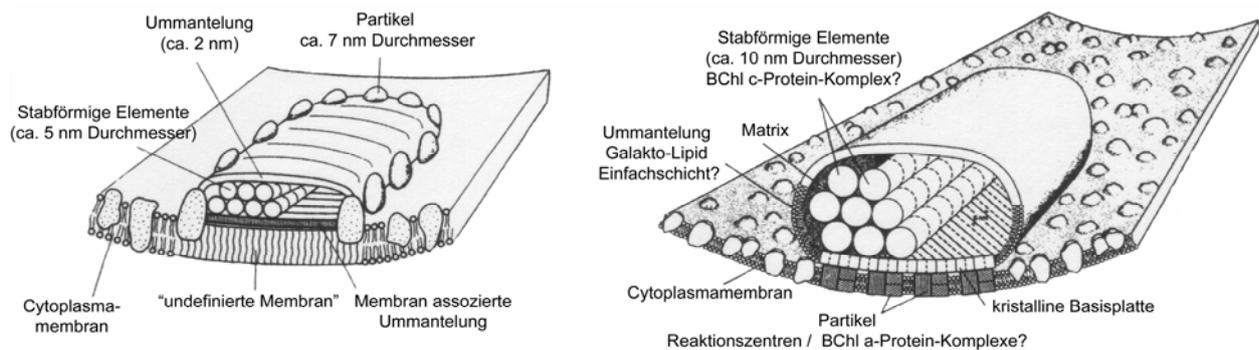


Abbildung 10. Chlorosomenmodell von *Chloroflexus aurantiacus* (links; Quelle: L. A. Staehelin, J. R. Golecki, R. C. Fuller, G. Drews, *Arch. Mikrobiol.* **1978**, 119, 269-277)^[56] und von *Chlorobium limicola* (rechts; Quelle: L. A. Staehelin, J. R. Golecki, G. Drews, *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, 589, 30-45).^[57]

Aus den experimentellen Daten wurden die in Abbildung 10 gezeigten Chlorosomenmodelle entwickelt. Zum genauen Aufbau der aus BChl *c* bestehenden stabförmigen Elemente wurde noch keine genaue Aussage gemacht, die Autoren gingen jedoch von BChl *c*-Proteinkomplexen aus.

► 1979 - 80: Erster Nachweis der *in vitro* Aggregation und erstes Aggregationsmodell von BChl *c*^[11,58]

(M. I. Bystrova, I. N. Mal'gosheva, A. A. Krasnovsky)

Von Krasnovsky und Mitarbeitern (Russland) wurde zum ersten Mal beschrieben, dass aus grünen Bakterien extrahiertes BChl *c* auch *in vitro* in unpolaren organischen Lösungsmitteln oder in Filmen (durch Verdampfen des Lösungsmittels) aggregiert. Die Aggregatbildung wurde aus lösungsmittel- und temperaturabhängigen UV/Vis-spektroskopischen Studien abgeleitet.^[11]

Die beobachtete bathochrome Verschiebung der BChl *c* Q_y-Absorptionsbande von 680 nm (Monomere in Diethylether) bis zu 745 nm (Aggregate in Tetrachlorkohlenstoff/*n*-Heptan-Mischungen) wurde durch intermolekulare Wechselwirkungen begründet. Zudem wurde

festgestellt, dass BChl *c* in organischen Lösungsmitteln im Gegensatz zu Chl *a* und BChl *a* auch ohne Zugabe von Wasser in aggregierter Form vorliegen kann und die Aggregate von BChl *c* ungewöhnlich stabil sind.

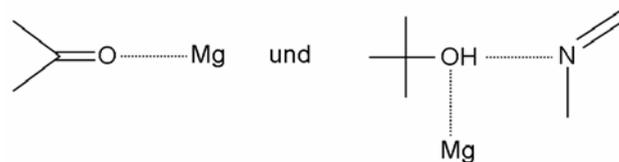


Abbildung 11. Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen von BChl *c* im Aggregationsmodell von Krasnovsky und Mitarbeitern.

Die Autoren führten die beobachtete Aggregation von BChl *c* mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen auf koordinative Wechselwirkungen zwischen der 13¹-Keto-Gruppe und Magnesium, auf Wasserstoffbrücken zwischen der 3¹-OH-Gruppe und dem Stickstoff des Pyrrols, sowie auf zusätzliche koordinative Wechselwirkungen der OH-Gruppe mit Magnesium zurück (siehe Abbildung 11).

► 1982: UV/Vis-, Fluoreszenz-, LD-, und CD-spektroskopische Untersuchungen von intakten Chlorosomen^[59]

(J. A. Betti, R. E. Blankenship, L. V. Natarajan, L. C. Dickinson, R. C. Fuller)

1982 wurde eine Arbeit veröffentlicht, in der komplette, aus *Chloroflexus aurantiacus* isolierte Chlorosomen spektroskopisch untersucht wurden. Da das UV/Vis-Spektrum der Chlorosomen bis auf ein kleineres Signal bei 792 nm dem Spektrum von aggregiertem BChl *c* gleicht (Maxima bei 450 und 742 nm), wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass letzteres das überwiegende Pigment der Chlorosomen darstellt (siehe Abbildung 12 A). Das deutlich kleinere Signal bei 792 nm wurde den in der Basisplatte lokalisierten BChl *a*-Molekülen zugeschrieben.

Die Tatsache, dass bei 720 nm angeregte Chlorosomen sowohl bei 748 nm als auch bei 802 nm Fluoreszenzmaxima aufweisen zeigte, dass ein Energietransfer der BChl *c*-Antenne zum Basisplatten gebundenen BChl *a* erfolgt (Abbildung 12 B).

Das Signal in der Zirkulardichroismus-Spektroskopie (engl. Circular Dichroism, CD) deutet auf excitonische Wechselwirkungen zwischen BChl *c*-Molekülen hin (gestrichelte Linie in Abbildung 12 C).

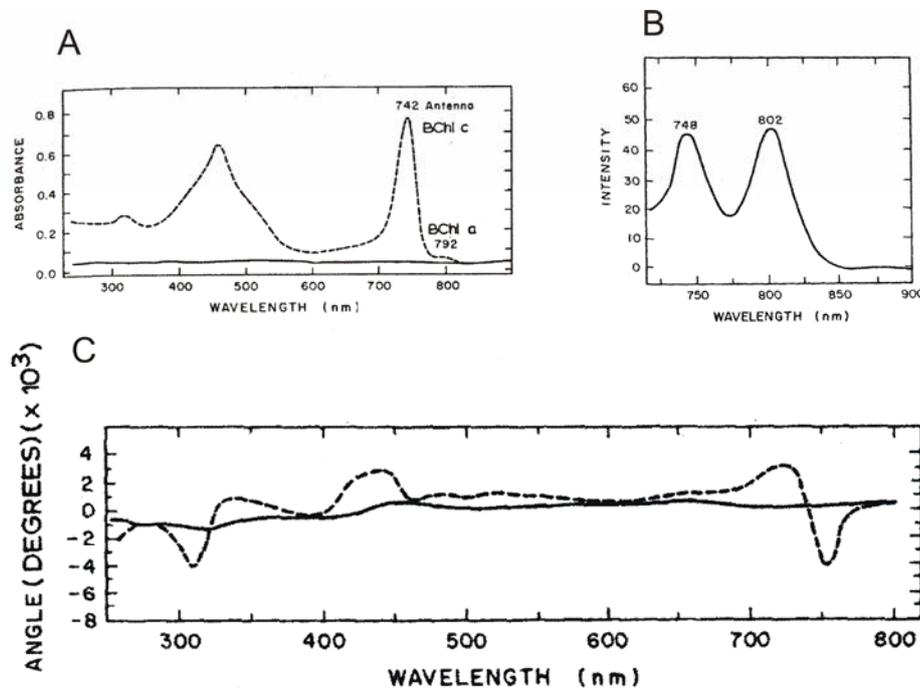


Abbildung 12. UV/Vis- (A), Fluoreszenz $_{\lambda_{ex}720}$ (B) und CD-Spektren (C) von isolierten Chlorosomen. Quelle: J. A. Betti, R. E. Blankenship, L. V. Natarajan, L. C. Dickinson, R. C. Fuller, *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, 680, 194-201.^[59]

► 1983: *In vitro* Aggregationsstudien von BChl *c*, *d* und *e* sowie ein „proteinfreies“ Modell der Aggregation^[13]

(K. M. Smith, L. A. Kehres)

Ähnlich zu den Arbeiten von Krasnovsky und Mitarbeitern wurden von Smith und Kehres Aggregat-Lösungen von extrahiertem BChl *c*, *d* und *e* hergestellt. Im verwendeten *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemisch 200:1 resultierte eine bathochrome Verschiebung der Q_y -Absorptionsbande, im Vergleich zur bei 662 nm absorbierenden Q_y -Monomerenbande zu 748 nm ($\Delta\nu = 1736 \text{ cm}^{-1}$).^[13] Durch weitere Aggregationsstudien von BChl-Derivaten wurde zusätzlich der Nachweis erbracht, welche funktionellen Gruppen der BChl-Moleküle zur Bildung dieser Aggregate notwendig sind: 1. Ein zentrales Magnesium-Ion, da metallfreies Bakteriophäophorbid unter denselben Bedingungen nicht aggregiert; 2. Die 3¹-OH-Gruppe, da

Zink-Komplexe von Phäophorbid *a* (Vinyl-Gruppe an Position 3¹) nicht aggregieren. Derivate, bei denen die 13¹-Keto-Gruppe zum Alkohol reduziert wurde, wiesen in unpolaren Lösungsmitteln eine Verschiebung der Q_y-Bande von 628 nm zu lediglich 670 nm auf. Smith und Kehres schlussfolgerten daraus, dass die 13¹-Keto-Gruppe bei der Aggregation mitwirken kann, jedoch nicht essentiell sein sollte.

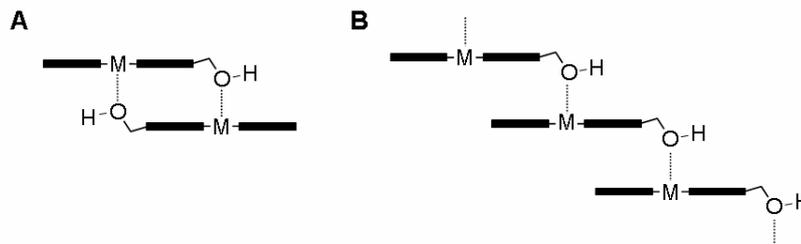


Abbildung 13. Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen von BChl *c*, *d* und *e* zu (A) Dimeren oder (B) Oligomeren im Aggregationsmodell von Smith und Kehres.

Für die Struktur der bathochrom verschobenen Aggregate wurden Dimere oder größere Aggregate vorgeschlagen, bei welchen die Chromophore durch Metall-Sauerstoff-Koordination verbunden sind (Abbildung 13). Aufgrund von sehr breiten NMR-Signalen in deuteriertem Cyclohexan wurde jedoch die Bildung höherer Aggregate (Abbildung 13 B) für wahrscheinlicher angenommen. Da die beobachteten Aggregatbanden des extrahierten, proteinfreien BChl *c*, *d* und *e* *in vitro* und *in vivo* sehr ähnlich sind, schlussfolgerten die Autoren, dass auch in den nativen Systemen Pigment-Pigment Aggregate und nicht Protein-Pigment-Komplexe vorliegen.

► 1984 - 85: Bestimmung chlorosomaler Polypeptide und ein aus BChl *c*-Proteinkomplexen bestehendes Antennenmodell^[21,60]

(R. C. Fuller, R. G. Feick, T. Wechsler, F. Suter, H. Zuber)

Feick und Fuller isolierten und identifizierten aus den Chlorosomen (inklusive der Cytoplasmamembran) von *Chloroflexus aurantiacus* drei verschiedene Polypeptide. Aufgrund von Experimenten mit Protein spaltenden Enzymen, die bei Zugabe alle Polypeptide bis auf eines mit der Masse 3700 Da zerstörten, gingen die Autoren davon aus, dass letzteres sich im Inneren der Chlorosomen befindet und somit nicht angegriffen werden kann. Dieses 3700 Da schwere Polypeptid sollte assoziiert mit jeweils 5-8 teilweise aggregierten BChl *c*-Molekülen

vorliegen. Es wurde angenommen, dass die 1978^[56] in elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehenden 5 nm breiten, stabförmigen Elemente der Chlorosomen aus Polypeptid-Dimeren aufgebaut sind (siehe Abbildung 14).

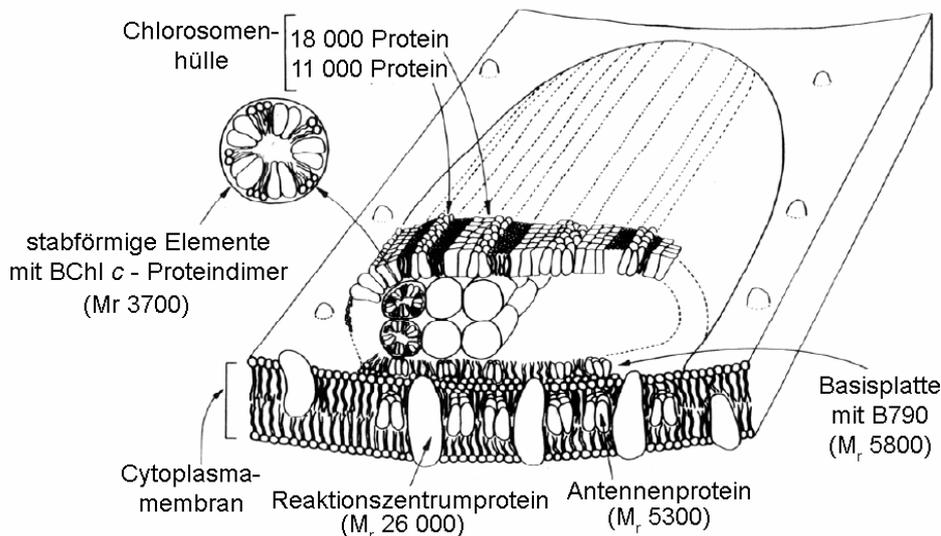


Abbildung 14. Chlorosomenmodell für *Chloroflexus aurantiacus*. Quelle: R. G. Feick, R. C. Fuller, *Biochemistry* **1984**, 23, 3693-3700.^[21]

1985 wurde die komplette Aminosäuresequenz (Abbildung 15) des angeblich chlorosomalen BChl *c*-Bindungsproteins von *Chloroflexus aurantiacus* mittels Edman-Abbau aufgeklärt.^[60] Feick und Fuller korrigierten die in der vorhergehenden Veröffentlichung^[21] angegebene Masse des Bindungsprotein von $M_r = 3700$ Da auf $M_r = 5592$ Da.

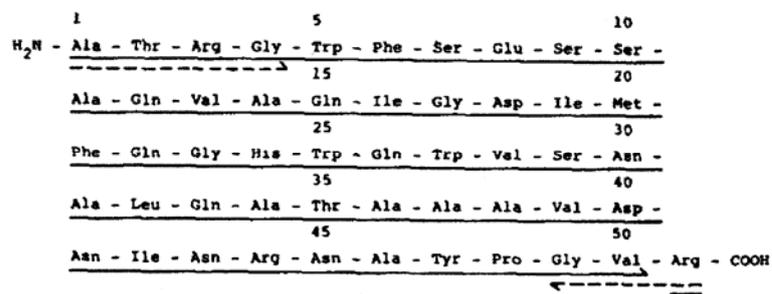


Abbildung 15. Aminosäuresequenz des 5.6 kDa Polypeptides aus Chlorosomen von *Chloroflexus aurantiacus*. Quelle: T. Wechsler, F. Suter, R. C. Fuller, H. Zuber, *FEBS* **1985**, 181, 173-178.^[60]

Aus der Primärstruktur des Polypeptides (Aminosäuresequenz) wurde gefolgert, dass die Sekundärstruktur eine α -Helix sei. Im neu vorgeschlagenen Antennenmodell sollten die BChl *c*-Moleküle durch Wechselwirkungen mit den Aminosäureresten an die Oberfläche der 5.6 kDa α -Helix gebunden vorliegen (Abbildung 16).

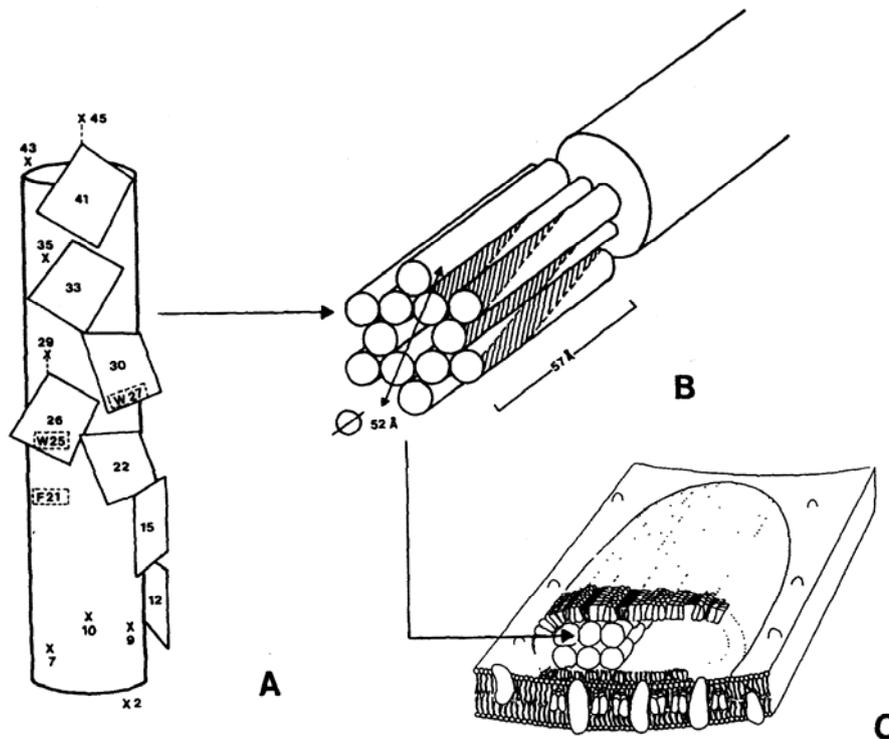


Abbildung 16. Vorgeschlagenes Chlorosomenmodell (C) mit stabförmigen Elementen, die aus 12 BChl *c*-Proteinkomplexen (B) aufgebaut sind. Die α -Helix des 5.6 kDa Polypeptids mit möglichen Bindungsstellen für BChl *c* (A). Quelle: T. Wechsler, F. Suter, R. C. Fuller, H. Zuber, *FEBS* **1985**, *181*, 173-178.^[60]

► **1986: Kleinwinkelneutronenstreuung an *in vitro* Aggregaten von BChl *c* und ein weiteres „proteinfreies“ Aggregationsmodell^[18]**

(D. L. Worcester, T. J. Michalski, J. J. Katz)

Nachdem Katz und Mitarbeiter schon 1969 mittels Dampfdruck-Osmometrie verschiedener Photosynthesepigmente nachgewiesen hatten, dass diese in organischen Lösungsmitteln häufig in Form von Dimeren oder höheren Aggregaten vorliegen,^[61] folgten 1986 Kleinwinkel-Neutronenstreuungsstudien zur Bestimmung der Form, Größe und Masse von Chl und BChl-Aggregaten.^[18] Sowohl Chl *a*, als auch BChl *a* und *c* ergaben in mit Wasser versetzten unpolaren

organischen Lösungsmitteln zylindrische Mizellen. Dabei bildete BChl *c* im Unterschied zu Chl *a* und BChl *a* auch bei wasserfreien Bedingungen Mizellen. Aus dieser Beobachtung folgerten die Autoren, dass BChl *c* mit der OH-Gruppe an 3¹-Position direkt Bindungen zum zentralen Magnesium-Ion ausbilden kann, während Chl *a*, welches an Position 3¹ eine Vinyl-Gruppe trägt, dazu vermittelnde Wassermoleküle benötigt.

Im vorgeschlagenen BChl *c*-Aggregationsmodell (Abbildung 17) werden durch Magnesium-Sauerstoff-Koordination Ketten gebildet, die durch Wasserstoffbrückenbindungen der 3¹-OH-Gruppe und Keto-Gruppen weiterer Ketten, zweidimensional vernetzt sind. In den daraus gebildeten Mizellen liegen die Bakteriochlorophylle nach Angabe von Katz und Mitarbeitern parallel zur Oberfläche orientiert vor. Der durch Kleinwinkelneutronenstreuung gemessene Durchmesser der BChl *c*-Mizellen von 11 nm stimmt ziemlich genau mit dem Durchmesser der stabförmigen Elemente in *Chlorobium limicola* überein.^[57]

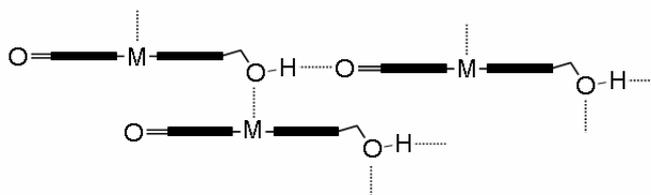


Abbildung 17. Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen von BChl *c*-Molekülen im Aggregationsmodell von Worcester, Michalski und Katz.

► 1986 - 88: Excitonischer Energietransfer in chlorosomalen Aggregaten^[62-64]

Die Orientierung der Übergangsdipolmomente der BChl *c*-Moleküle^[ii] in Chlorosomen wurde vor allem durch die Arbeitsgruppen von Fetisova und Amesz erforscht. Dazu wurden Chlorosomen dreidimensional orientiert und mittels polarisierter LD-, CD- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Beide Forschergruppen kamen zum Ergebnis, dass die Übergangsdipolmomente der BChl *c*-Moleküle in den Aggregaten parallel zur längsten Achse der Chlorosomen liegen. Die weitreichende Ordnung ist für den höchst effizienten Energietransfer in den Chlorosomen verantwortlich.^[63] Mittels zeitaufgelöster

[ii] Die Richtung des Übergangsdipolmoments für den Q_y-Übergang verläuft im BChl *c*-Molekül diagonal von Ring A zu Ring C.

Fluoreszenzmessungen konnte ein excitonischer Energietransfer zwischen den BChl *c*-Molekülen in chlorosomalen Aggregaten nachgewiesen werden.^[64]

► **1987 - 88: Weitere spektroskopische *in vitro* Aggregationsstudien und daraus abgeleitete Aggregationsmodelle von BChl *c***^[19,20,65]

(D. C. Brune, G. H. King, T. Nozawa, R. E. Blankenship)

Absorptions- und fluoreszenzspektroskopische Arbeiten von Blankenship mit Mitarbeitern lieferten weitere Belege für die von Krasnovsky^[11] und Smith^[13] vorgeschlagene Übereinstimmung von *in vitro* aggregiertem BChl *c* und chlorosomalen BChl *c*-Systemen (Abbildung 18).^[19]

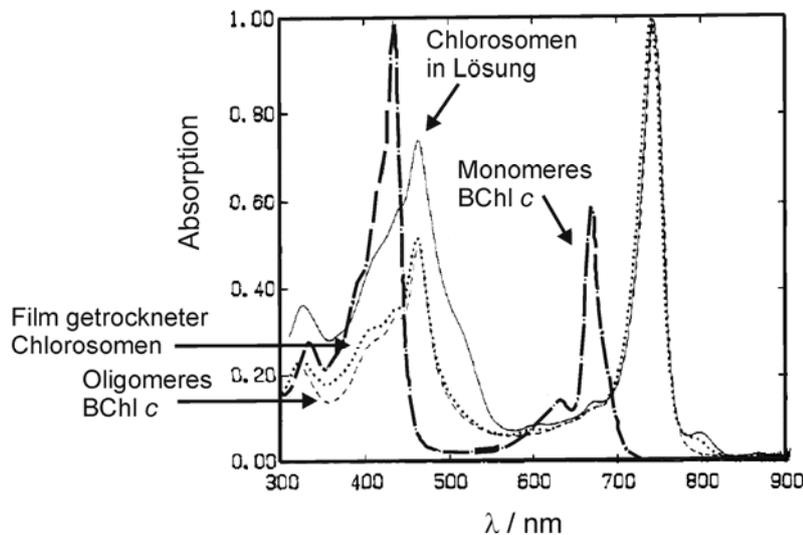


Abbildung 18. Absorptionsspektren von Chlorosomen in Pufferlösung (durchgezogene Linie), von einem Film getrockneter Chlorosomen (gepunktete Linie), von oligomerem BChl *c* (gestrichelte Linie) und von monomerem BChl *c* (gepunktet/gestrichelte Linie). Quelle: D. C. Brune, T. Nozawa, R. E. Blankenship, *Biochemistry* **1987**, 26, 8644-8652.^[19]

Zusätzlich zu den von Smith und Mitarbeitern gemachten Beobachtungen, dass zur Aggregation von BChl *c* das zentrale Metall-Ion und die 3¹-OH-Gruppe nötig sind, hatten Blankenship und Mitarbeiter mittels FT-IR-Spektroskopie festgestellt, dass auch die 13¹-Keto-Gruppe essentiell ist. Unklar war noch, ob letztere Wasserstoffbrücken zur 3¹-OH-Gruppe oder koordinative Wechselwirkungen zum Magnesium-Ion eingeht, so dass mehrere Modelle vorgeschlagen wurden (siehe Abbildung 19).^[66]

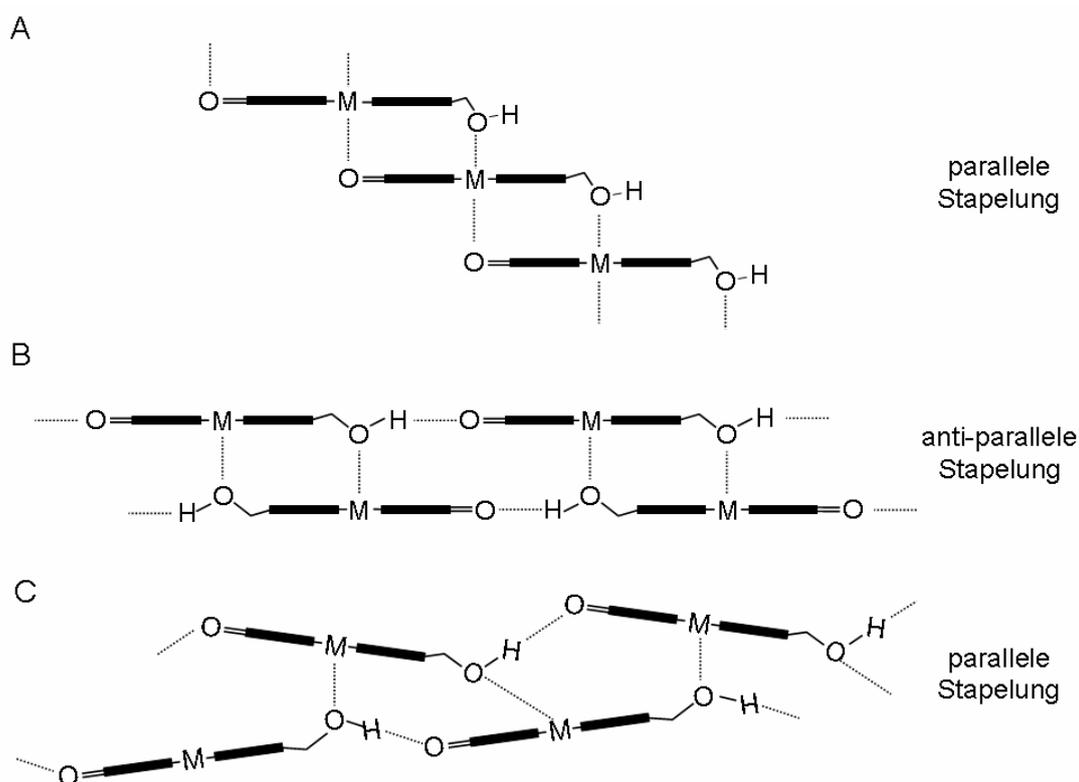


Abbildung 19. Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen von BChl *c* in Aggregationsmodellen mit sechsfach (A) bzw. fünffach (B, C) koordinierten Magnesium-Ionen von Brune, Nozawa und Blankenship. (A) paralleles Modell, (B) anti-paralleles Kettenmodell, (C) paralleles gestuftes Kettenmodell.

Das erste vorgeschlagene Aggregationsmodell (Abbildung 19 A) ist dem von Smith und Mitarbeitern (siehe Abbildung 13 B) ähnlich, enthält aber durch zusätzliche 13^1 -Keto-Magnesium-Koordination sechsfach koordinierte Magnesium-Ionen. Im Gegensatz zu Smith und Mitarbeiter waren Blankenship und Mitarbeiter jedoch der Meinung, dass die aus 13-14 BChl-Monomeren bestehenden Oligomere an Proteine assoziiert sind, welche die Aufgabe der Orientierung und der Größenbegrenzung der BChl *c*-Oligomere übernehmen sollten. Das von Wechsler und Mitarbeitern vorgeschlagene Modell von an eine Proteinhelix gebundenen Bakteriochlorophyllen (Abbildung 16) hielten sie jedoch für unwahrscheinlich, da in diesem Modell eine Wechselwirkung der Chromophore, die zu einer bathochromen Verschiebung der Q_y -Bande führen würde, schlecht möglich wäre.

In zwei weiteren von Blankenship, Brune und Mitarbeitern vorgeschlagenen Aggregationsmodellen (Abbildung 19 B, C) wurde aufgrund Raman-spektroskopischer

Ergebnisse an Chlorosomen von van Brakel und Lutz^[67] eine fünffache Koordination des Magnesium-Ions konstatiert. In einem der Modelle (Abbildung 19 B) werden mittels Hydroxyl-Magnesium-Koordination BChl *c*-Dimer-Bausteine gebildet, die durch Wasserstoffbrücken zwischen den 3¹-OH-Gruppen und den 13¹-Keto-Gruppen zu antiparallelen Ketten angeordnet sind. Im nächsten Modell (Abbildung 19 C) sind BChl *c*-Monomer-Bausteine in parallelen, abgestuften Ketten angeordnet.

► **1989 - 92: Neue Isolierungsmethode von Chlorosomen und weitere Hinweise auf eine proteinfreie Aggregation von chlorosomalem BChl *c***^[5]

(A. R. Holzwarth, K. Griebenow, K. Schaffner)

Holzwarth, Schaffner und Mitarbeiter entwickelten eine neue Methode zur Isolierung von Chlorosomen aus *Chloroflexus aurantiacus*, die es ermöglichte, Chlorosomen abgetrennt von den in der Basisplatte befindlichen BChl *a*-Proteinkomplexen zu erhalten. Während mehrerer Aufreinigungsschritte wurde festgestellt, dass der Gehalt an BChl *c* konstant bleibt, während der Gehalt an Proteinen stark abnimmt.^[68] Das galt auch für das von Wechsler und Mitarbeitern als BChl *c*-Bindungsprotein bestimmte 5.6 kDa Polypeptid.

Die spektroskopischen Eigenschaften der so isolierten Chlorosomen (Resonanz Raman^[69], UV/Vis-Absorption^[70], Fluoreszenz^[70], LD / CD^[71]) zeigten sich unverändert.^[72] Aus dem geringen BChl *c*/Protein Verhältnis der Chlorosomen wurde abgeleitet, dass keines der wenigen nach der Aufreinigung verbleibenden Proteine die Aufgabe eines direkten BChl *c*-Bindungsproteins innehaben könne. Die verbleibenden Proteine sollten entweder Verunreinigungen aus der Cytoplasmamembran sein oder aus der die Chlorosomen umhüllenden Einfachmembran stammen, aber keine strukturgebende Aufgabe innerhalb der Chlorosomen übernehmen.

► **1993: LD- und CD-Spektroskopie an dreidimensional ausgerichteten Chlorosomen und ein weiteres Chlorosomenmodell^[22]**

(K. Matsuura, M. Hirota, K. Shimada, M. Mimuro)

Chlorosomen aus *Chloroflexus aurantiacus* wurden in einem Polyacrylamidgel dreidimensional ausgerichtet. Durch Lineardichroismus-(LD) Studien kamen Matsuura, Mimuro und Mitarbeiter wie bereits andere Gruppen^[59,62-64] zu dem Ergebnis, dass die Übergangsdipolmomente der BChl *c*-Moleküle in den chlorosomalen Aggregaten parallel zur längsten Achse (z-Achse) orientiert vorliegen (siehe Abbildung 20). Die mit unterschiedlich polarisiertem Licht aufgenommenen Spektren wurden dekonvuliert. Danach hatten zwei Aggregatspezies mit Absorptionsmaxima bei 744 bzw. 727 nm den größten Anteil an der Q_y-Aggregatbande. Die Unterteilung in zwei Aggregatspezies, konnte durch CD-Spektroskopie bestätigt werden, da die Aggregate unterschiedliche Vorzeichen aufwiesen.

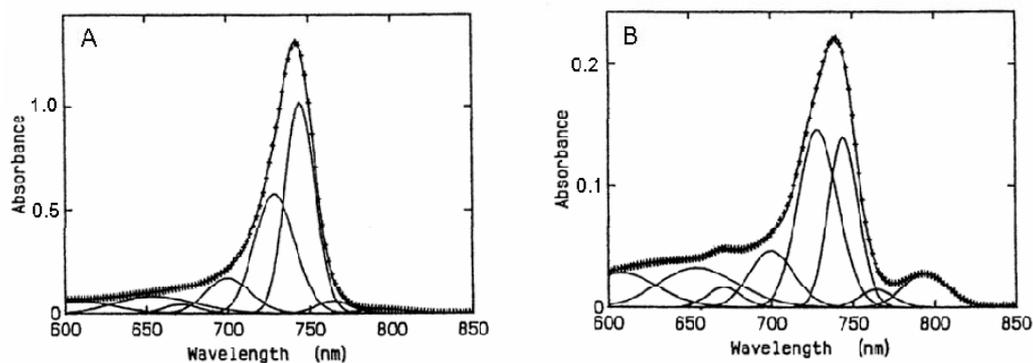


Abbildung 20. LD-Spektren von dreidimensional ausgerichteten Chlorosomen aufgenommen mit (A) parallel zur z-Achse polarisiertem Licht und (B) parallel zur x- oder y-Achse polarisiertem Licht und Dekonvolution der Spektren. Quelle: K. Matsuura, M. Hirota, K. Shimada, M. Mimuro, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 92-97.^[22]

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wurde ein Modell (Abbildung 21) der Pigmentorganisation des hauptsächlich vorkommenden 744 nm Aggregat entworfen.

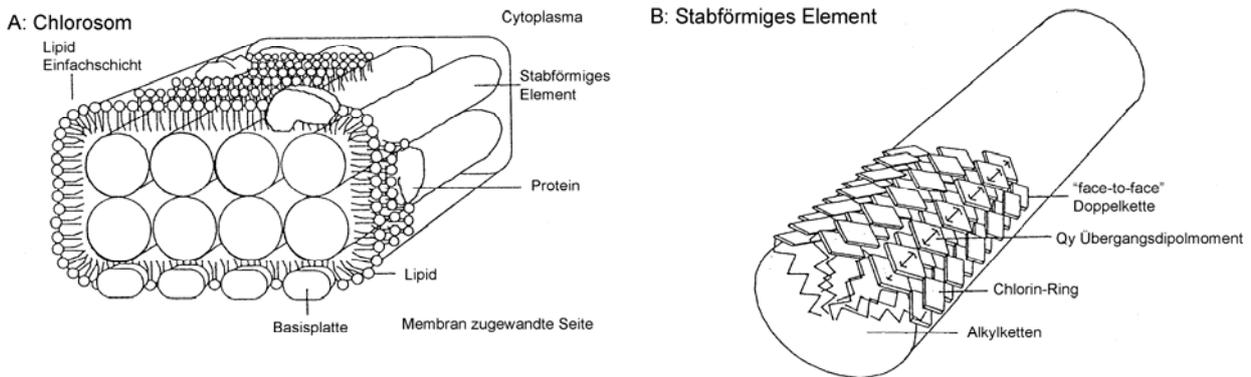


Abbildung 21. Vorgeschlagenes Chlorosomenmodell (A) mit stabförmigen Elementen, (B) in denen die BChl *c*-Moleküle (744 nm) in Doppelketten angeordnet sind. Quelle: K. Matsuura, M. Hirota, K. Shimada, M. Mimuro, *Photochem. Photobiol.* **1993**, 57, 92-97.^[22]

Die Autoren gingen aufgrund der Ergebnisse von Katz und Mitarbeitern^[18] ebenfalls von zylindrischen Mizellen der chlorosomalen BChl *c*-Aggregate aus. Die Mizellenwände sollten aus BChl *c*-Doppelketten ausgebildet sein, deren Struktur den von Blankenship und Mitarbeiter beschriebenen, aus Dimer-Bausteinen bestehenden anti-parallelen Ketten entspricht.^[19] Die unpolaren Ester-Seitenketten der BChl *c*-Moleküle befinden sich im von Mimuro und Mitarbeitern vorgeschlagenen Modell im Innern der Mizellen.

► 1994: Hochaufgelöste ¹³C-Festkörper NMR-Spektroskopie an BChl *c*-Aggregaten und ein weiteres Aggregationsmodell^[23]

(u. a. T. Nozawa, K. Ohtomo, H. Konami, Z.-Y. Wang)

Die CP-MAS ¹³C-NMR-Spektroskopie (cross polarization/magic angle spinning) ist eine Methode zur Strukturaufklärung amorpher Feststoffe. Der Vergleich von CP/MAS ¹³C-NMR-Spektren von lyophilisierten Chlorosomen (*Chlorobium tepidum*) und aggregiertem, als Feststoff vorliegendem BChl *c* zeigte, dass die supramolekulare Struktur in beiden Fällen ähnlich ist (Abbildung 22). Zusätzliche Signale in den Spektren der Chlorosomen wurden Proteinen, Fetten und Carotinoiden zugeschrieben.^[73]

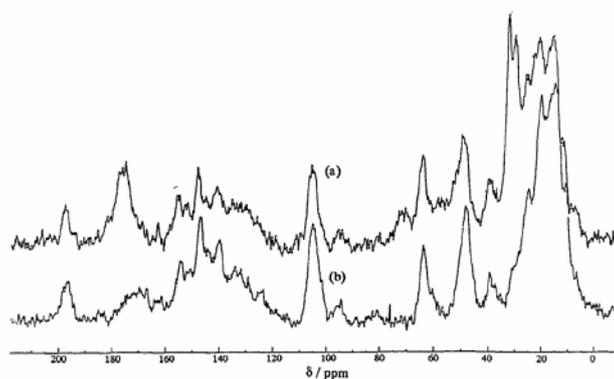


Abbildung 22. CP/MAS ^{13}C -TOSS-NMR-Spektren von intakten Chlorosomen (a) und aggregiertem BChl *c* (b) aus *Chlorobium tepidum*. Quelle: T. Nozawa, K. Ohtomo, M. Suzuki, H. Nakagawa, Y. Shikama, H. Konami, Z.-Y. Wang, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 211-223.^[23]

Da die Werte der chemischen Verschiebung der 13^1 - und 3^1 -C-Atome von aggregiertem BChl *c* besser mit den Werten von im protischen Lösungsmittel Methanol gelöstem BChl *c* übereinstimmen als mit Werten im aprotischen Lösungsmittel Aceton, wurde auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den 3^1 -Hydroxy-Gruppen und den 13^1 -Keto-Gruppen geschlossen. Unterschiedliche Verschiebungen der Signale von aggregiertem BChl *c* im Vergleich zu in organischen Lösungsmitteln gelöstem monomerem BChl *c* resultieren aus intermolekularen Wechselwirkungen der Bakteriochlorophylle (Ringstrom-Effekt). Die Ringstrom-Verschiebungen wurden experimentell gemessen und für die in Abbildung 19 gezeigten Aggregationsmodelle berechnet. Da die gemessenen und berechneten Daten schlecht übereinstimmten, wurde ein neues Modell vorgeschlagen (Abbildung 23), das eine Erweiterung des auf Dimer-Bausteinen beruhenden anti-parallelen Kettenmodells (entspricht dem linearen Aggregationsmodell) ist.

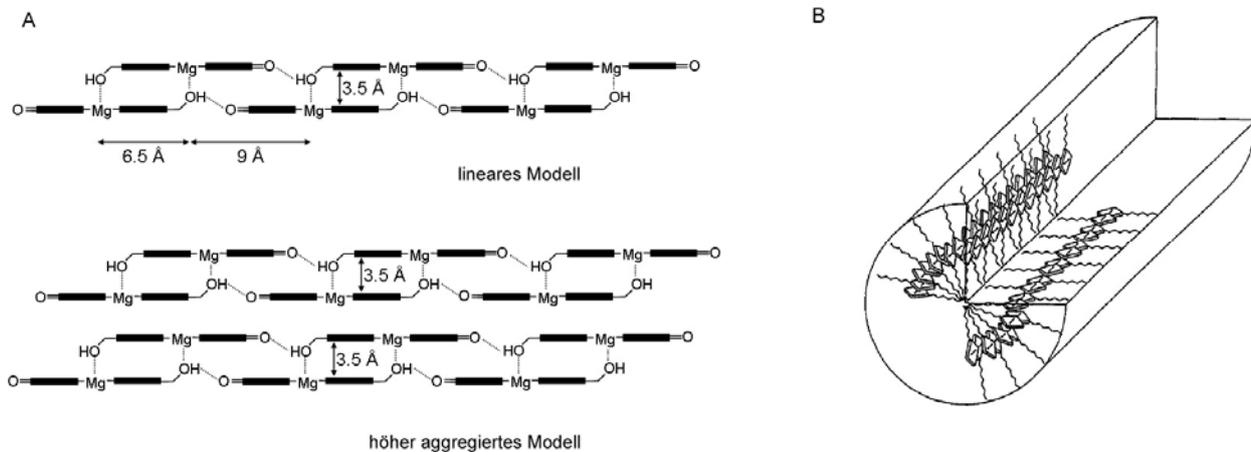


Abbildung 23. (A) Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen von BChl *c* in Aggregationsmodellen mit anti-parallelen Ketten (lineares und höher aggregiertes Modell) und (B) vorgeschlagenes Modell der Struktur der stabförmigen chlorosomalen Elemente, in dem das höher aggregierte Modell verwirklicht ist. Quelle: T. Nozawa, K. Ohtomo, M. Suzuki, H. Nakagawa, Y. Shikama, H. Konami, Z.-Y. Wang, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 211-223.^[23]

Im neuen Modell sind die Dimer-Ketten aufgrund π - π -Stapelung weiter aggregiert. Durch Krümmung der hierbei entstehenden Lamelle können sich dann stabförmigen Mizellen bilden, in denen die Übergangsdipolmomente der BChl *c*-Moleküleinheiten wiederum parallel zur Längsachse der Chlorosomen orientiert sind. Die BChl *c*-Moleküle liegen jedoch verglichen zum Modell von Mimuro und Mitarbeitern (Abbildung 21) orthogonal zum Querschnitt der Mizellen vor und die hydrophoben Ester-Seitenketten der BChl *c*-Moleküle zeigen hier sowohl ins Innere der Mizellen als auch nach außen.

► 1991 - 94: Weitere Beiträge zur Frage der Rolle von Proteinen in BChl *c*-Aggregaten^[74-76]

Trotz zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen (Bystrova,^[11] Smith,^[13] Holzwarth^[72]), die nachwiesen, dass BChl *c* durch Pigment-Pigment Interaktion ohne Mithilfe von Proteinen Aggregate auszubilden vermag, vertraten Zuber^[75] und Feick^[74] mit Mitarbeitern aufgrund biochemischer Analysen weiterhin die Ansicht, dass BChl *c* in den Chlorosomen an Proteine gebunden vorliege.^[77]

Olson und Mitarbeiter erbrachten zwischen 1991 und 1994 weitere Beiträge, die die These einer proteinfreien Aggregation von BChl *c* unterstützen.^[51] Zum einen zeigten Studien mit

Antikörpern des 5.7 kDa Protein, die nur an der Chlorosomen-Oberfläche reagierten, dass sich das angebliche BChl *c*-Bindungsprotein doch in der Chlorosomenmembran und nicht in den stabförmigen Elementen befindet.^[78] Zum anderen stellten sie aus Chloroform/Methanol Extrakten von Chlorosomen in wässriger Lösung Lipid-Pigmentaggregate her. Diese enthielten keine Proteine, zeigten aber den intakten Chlorosomen sehr ähnliche UV/Vis-, CD- und Fluoreszenzspektren und verfügten in elektronenmikroskopischen Aufnahmen über eine vergleichbare Form und Ausmaße.^[79] Olson und Mitarbeiter führten zudem zahlreiche Aggregationsstudien von isoliertem proteinfreiem BChl *c* in verschiedenen organischen Lösungsmitteln durch.^[80]

Im Laufe der Zeit setzte sich die Meinung durch, dass Proteine in BChl *c*-Aggregaten keine strukturgebende Funktion innehaben. Nach 1994 erschienen keine weiteren Beiträge, die eine BChl *c*-Protein Interaktion unterstützen.

► 1992 - 96: Semisynthetische Zinkchlorine als Modellverbindungen für BChl *c* und ein weiteres proteinfreies Aggregationsmodell^[10,14,16]

(A. R. Holzwarth, K. Schaffner, H. Tamiaki)

Holzwarth und Mitarbeiter entwickelten ausgehend von Chl *a* die Synthese der in Abbildung 24 A gezeigten Zinkchlorine. Gelöst in unpolaren Lösungsmitteln zeigte das Zinkchlorin **2** mit 3¹-OH- und 13¹-Keto-Funktion die gleiche, auf Excitonenkopplung zurückzuführende, bathochrome Verschiebung der Q_y-Absorptionsbande wie die natürlichen chlorosomalen BChl *c*-Aggregate (Abbildung 24 B). Das deutete darauf hin, dass in diesen artifiziellen Zinkchlorin-Aggregaten ähnliche supramolekulare Strukturen wie in natürlichen BChl *c*-Aggregaten vorherrschen. Neben UV/Vis-,^[10] CD- und Fluoreszenz-Studien,^[14,81] wurden auch FT-IR-,^[15] und Resonanz-Raman-Experimente^[16] durchgeführt, die übereinstimmende Aggregatstrukturen bestätigten. Die Vorteile dieser Zinkchlorine gegenüber natürlichem BChl *c* sind eine bessere Verfügbarkeit, da die Ausgangsverbindung Chl *a* leicht aus Algen und höheren Pflanzen extrahiert werden kann, sowie eine höhere Stabilität. Letztere resultiert durch Substitution der Hydroxyethyl-Gruppe an Position 3¹ mit Hydroxymethyl, womit Dehydratisierungen verhindert werden können, und durch das Ersetzen des zentralen Magnesium-Ions mit dem stärker gebunden vorliegenden Zink-Ion. Interessanterweise bedient

sich die Natur ähnlicher Maßnahmen. So ist die acidophile Bakterie *Acidiphilium rubrum* mit Zink-Bakteriochlorophyllen anstelle von Magnesium-BChl ausgestattet.^[82]

Zinkchlorine, in denen entweder R¹ durch eine Vinylgruppe oder R² bzw. das zentrale Metall-Ion durch Wasserstoff ausgetauscht wurden, weisen unter vergleichbaren Bedingungen (Solvens, Temperatur, Konzentration) keine bathochrom verschobenen Aggregatbanden auf. Dies ist ein weiterer Beleg, dass zur Aggregation der Zinkchlorin Modellverbindung und damit auch zur Aggregation von BChl *c*, neben einem ausgedehnten π -System ein zentrales Metall-Ion (Zn²⁺/Mg²⁺) und Wasserstoffbrückendonatoren bzw. Akzeptoren (3¹-Hydroxy- bzw. 13¹-Keto-Gruppe) essentiell sind.

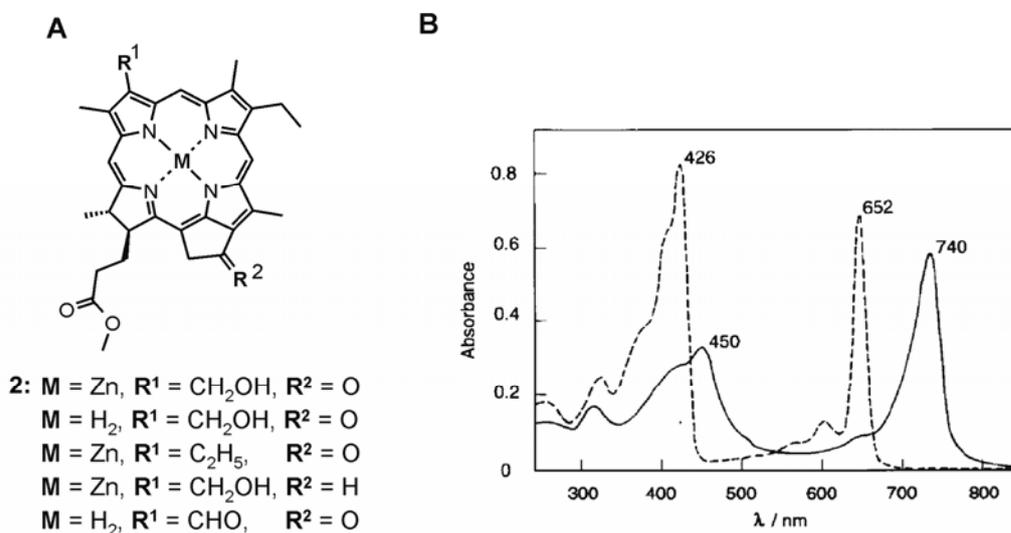


Abbildung 24. (A) Strukturformeln der synthetisierten Chlorine und Zinkchlorine und (B) UV/Vis Spektren des Zinkchlorin **2** in *n*-Hexan/CH₂Cl₂/MeOH: 99:0.8:0.2 (durchgezogene Linie) und in 94:0.8: 5.2 (gestrichelte Linie). Quelle: H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol.*, B **1992**, *15*, 355-360.^[10]

Durch Resonanz-Raman-Spektroskopie an Zinkchlorin-Aggregaten bestätigten Holzwarth und Mitarbeiter die Ergebnisse von Brakel und Lutz,^[67] dass das zentrale Metall-Ion in chlorosomalem BChl *c* fünffach und nicht sechsfach koordiniert vorliegt.^[16] Weitere Erkenntnisse waren, dass die Zinkchlorine durch koordinative Bindung der 3¹-OH-Gruppe an ein Metall-Ion eines zweiten Moleküls und zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindung der 3¹-OH-Gruppe an die 13¹-Keto-Gruppe eines dritten Moleküls miteinander wechselwirken. Diese Studie klärte somit die von Nozawa und Mitarbeitern^[66] noch offen gelassene Frage, ob die 13¹-Keto-

Gruppe Wasserstoffbrücken zur 3¹-OH-Gruppe oder koordinative Wechselwirkungen zum Magnesium-Ion eingeht.

Basierend auf den experimentellen Resultaten entwickelten Holzwarth und Mitarbeiter das in Abbildung 25 gezeigte Aggregationsmodell, welches das BChl *c*-Aggregationsmodell von Katz und Mitarbeiter (Abbildung 17) verfeinert.^[18] Die Zinkchlorine bilden durch Metall-Ligand- und π - π -Wechselwirkungen Chromophorstapel, welche wiederum durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind.

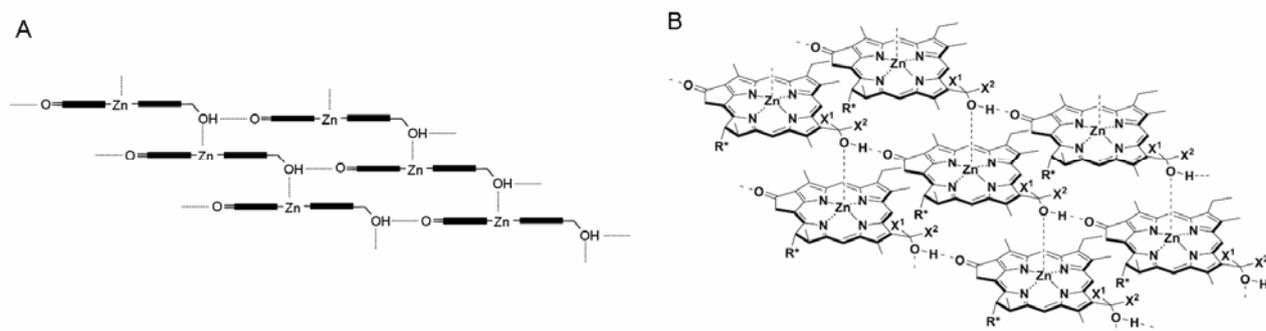


Abbildung 25. Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen der Zinkchlorine in 2-D (A) und 3-D (B) Aggregationsmodellen zu parallelen Ketten. Quelle: H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol.*, B **1992**, 15, 355-360.^[10]

Neben der Veröffentlichung über Zinkchlorine von Holzwarth und Mitarbeitern aus dem Jahre 1992^[10] liegt auch eine Veröffentlichung aus dem Jahre 1993 von Blankenship und Mitarbeitern vor, in der ebenfalls Zinkchlorine untersucht wurden.^[83] Die Autoren beanspruchen in dieser Arbeit auf Grundlage einer 1991 im *Biophysical Journal* veröffentlichten Posterkurzfassung, dass sie die ersten gewesen seien, die die Idee der Zinkchlorine verfolgt hätten.^[84] Das von ihnen synthetisierte Zinkchlorin hat aufgrund eines anderen Syntheseweges im Gegensatz zu den Zinkchlorinen von Holzwarth und Mitarbeitern eine zusätzliche Methyl-Gruppe an 3¹-Position.^[85,86]

► **1994: Strukturvorschlag für ein proteinfreies tubulares chlorosomales BChl-Aggregat**^[26]

(A. R. Holzwarth, K. Schaffner)

Mittels Kraftfeldrechnungen wurde von Holzwarth und Schaffner ein Modell für die Ausbildung tubularer Aggregate erstellt. Hierzu wurde ein Derivat des BChl *d* eingesetzt, bei welchem die lange Ester-Seitenkette in 17²-Position durch einen Methylester substituiert worden ist. Zuerst wurde mit Hilfe des Computerprogramms HYPERCHEM 3.0 durch semiempirisch-quantenchemische (PM3) Berechnungen und durch Kraftfeldrechnungen (MM+) die Struktur des BChl *d*-Monomers mit einem durch das Sauerstoffatom von Isopropanol komplexierten Magnesium-Ion berechnet. Die erhaltene Struktur des Chlorin-Ringsystem war in der energieärmsten Form nicht flach, sondern schalenförmig gebogen und das Magnesium-Ion befand sich nicht in einer Ebene mit den Stickstoffatomen der Pyrrole, sondern um 0.25 Å außerhalb in *anti*-Stellung zur Ester-Seitenkette. Mit dieser optimierten Monomerstruktur wurde dann durch Kraftfeldrechnungen (MM+) versucht, die dreidimensionalen Strukturen der in Abbildung 26 gezeigten BChl *d*-Aggregate zu berechnen. Die strukturellen Eigenschaften der aus Dimer-Bausteinen bestehenden Aggregationsmodelle (A), (B) und (C) konnten jedoch nicht mit den stabförmigen Strukturen der chlorosomalen Elemente in Einklang gebracht werden.

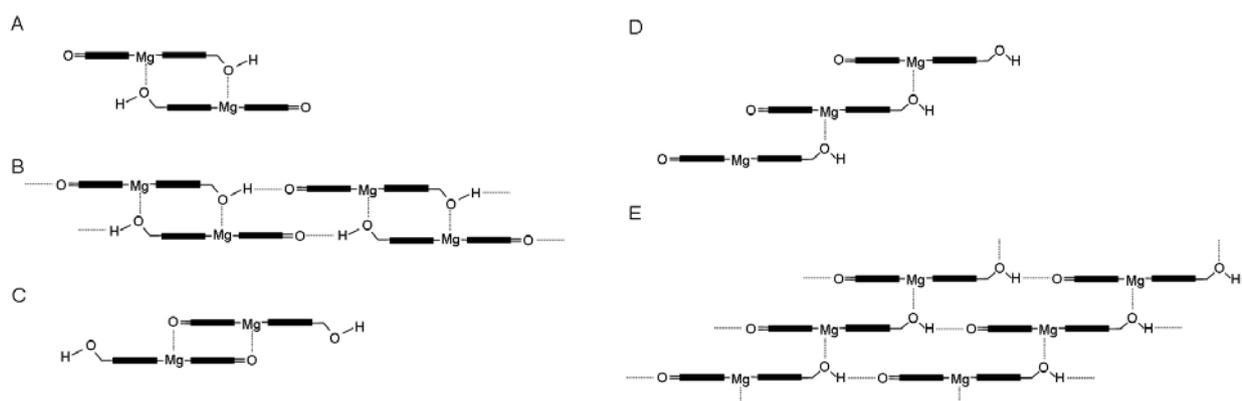


Abbildung 26. Aggregationsmodelle, die durch Kraftfeldrechnungen getestet wurden.

Beruhend auf dem Aggregationsmodell (D) aus Abbildung 26 wurden zunächst Trimere, dann Pentamere und schließlich höhere Aggregate berechnet. Die stabilste Trimer-Struktur ist in Abbildung 27 A gezeigt.

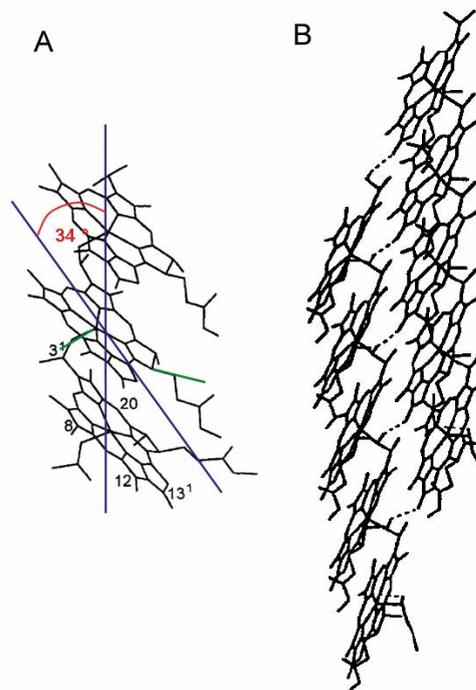


Abbildung 27. Ein trimerer (A) und zwei pentamere (B) BChl *d*-Stapel (Trimere berechnet mit PM3 und MM+, Pentamere nur mit MM+). Wasserstoffbrücken sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Rot gekennzeichnete Winkel: Neigung der Chlorin-Ringsysteme hinsichtlich ihrer Verbindungsachse; grüne Linien: *anti*-Stellung des Mg-Ions zur Ester-Seitenkette. Quelle: A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225-233.^[26]

Neben den Koordinationsbindungen tragen π - π -Wechselwirkungen zur Stapelbildung bei. In den Stapeln sind die Chlorin-Ringsysteme um 34° hinsichtlich ihrer Verbindungsachse geneigt (siehe Abbildung 27 A, rot gekennzeichnete Winkel). Da sich die Hydroxy- und Keto-Gruppen jeweils auf einer Stapel-Seite befinden, konnten weitere Stapel durch Wasserstoffbrücken hinzugefügt werden. Die hinzugefügten Chromophorstapel drehen sich im Vergleich zum jeweils benachbarten Stapel aus sterischen Gründen um $16 \pm 1^\circ$ um ihre Längsachse. Dadurch wird die Bildung tubularer Strukturen erreicht. Durch Erweiterung des in Abbildung 28 A gezeigten, aus 40 BChl-Monomeren bestehenden Aggregates ergibt sich eine tubulare Struktur mit einem Durchmesser von 5.4 nm (Abstand gegenüberliegender Magnesium-Ionen), der gut mit dem in elektronenmikroskopischen Untersuchungen beobachteten Durchmesser der stabförmigen Elemente von *Chloroflexus aurantiacus* von 5.2 nm übereinstimmt.^[56]

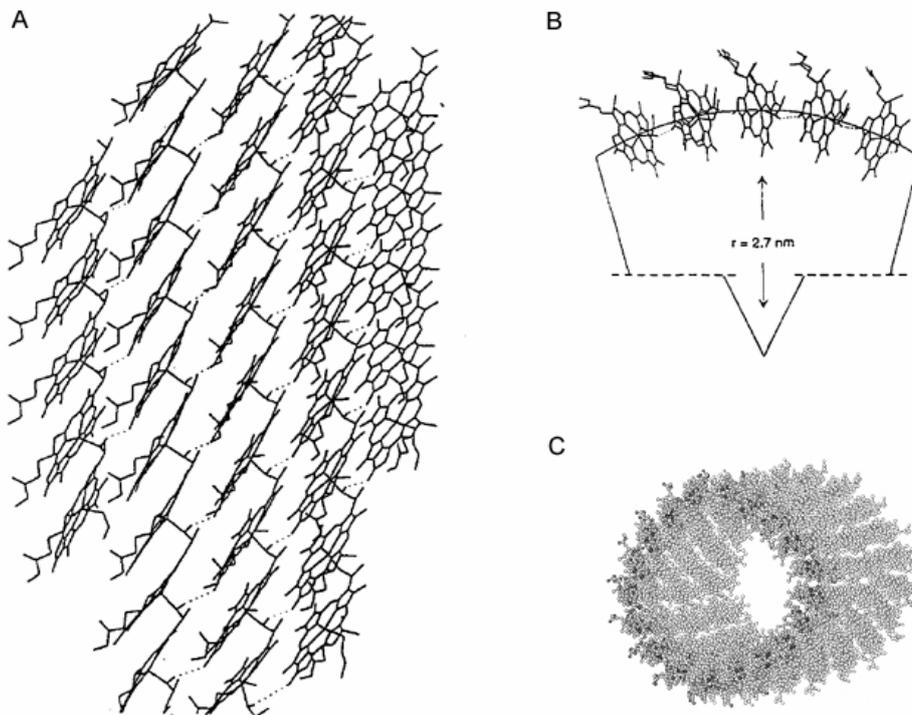


Abbildung 28. (A) Ansicht von der Seite und (B) Aufsicht auf das energieminierte aus 40 BChl *d*-Molekülen bzw. 5 BChl *d*-Stapeln bestehende mit MM+ Methoden berechnete Aggregationsmodell. (C) Modell der Röhre. Quelle: A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225-233 und V. I. Prohorenko, D. B. Steensgaard, A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **2000**, *79*, 2105-2120.^[6,26]

Im Gegensatz zu dem 1986 vorgeschlagenen Modell von Katz und Mitarbeitern,^[18] bei welchem die Bakteriochlorophyll-Ringsysteme parallel zur Röhren-Oberfläche vorliegen, ordnen sie sich hier senkrecht dazu an. Dennoch sind die Übergangsdipolmomente der aggregierten BChl *d*-Moleküle parallel zur längsten Achse orientiert.^[63] Die Ester-Seitenketten zeigen vom Tubus nach außen und die Alkylreste an Position 12 und 8 nach innen, wodurch ein Hohlraum der Tubuli von ca. 5 nm im Durchmesser resultiert. Womit dieser Hohlraum gefüllt ist, wurde in dieser Studie nicht diskutiert.^[26]

► 1995 - 2005: Einfluss der Konfiguration an Position 3¹ von BChl *c*, *d* und *e* auf die Aggregation^[30]

In der Natur liegen die Bakteriochlorophylle *c*, *d* und *e* als Stereoisomere vor, da die Hydroxy-Gruppe in Position 3¹ in *R*- oder *S*-Konfiguration vorliegen kann. Die 3¹*R*- und 3¹*S*-

Bakteriochlorophylle sind Diastereomere, weil die Chiralitätszentren in Position 17 und 18 *S*-konfiguriert sind. Brockmann und Mitarbeitern ist es 1976 gelungen die absolute Konfiguration von BChl *e* aufzuklären.^[87] Außerdem gelang es Smith und Mitarbeitern die 3¹*R*- und 3¹*S*-Epimere von BChl *d* mittels HPLC aufzutrennen.^[85,88] Sowohl in den Chlorosomen von *Chloroflexus* als auch von *Chlorobium* überwiegt das 3¹*R*-Epimer. In *Chloroflexus aurantiacus* wurde das Verhältnis der BChl *c*-Diastereomeren 3¹*R* zu 3¹*S* mit 2:1 bestimmt.^[89] Allerdings wurde auch festgestellt, dass sich die natürliche Zusammenstellung der Diastereomeren je nach Lichtintensität verändern kann.^[90]

Mitte der 90er Jahre begannen einige Forschergruppen, sich für den Einfluss der Konfiguration am 3¹-Kohlenstoff auf die Aggregation zu interessieren. Dazu wurden aus den von der BChl *c*-Modellverbindung Zinkchlorin **2** abgeleiteten Zinkchlorin-Epimeren (3¹*R* und 3¹*S*) Aggregate hergestellt und anschließend in unpolaren organischen Lösungsmitteln UV/Vis-spektroskopisch untersucht.^[91] Die unterschiedliche Verschiebung der Q_y-Bandenmaxima des 3¹*R*-Epimers zu 705 nm und des 3¹*S*-Epimers zu 693 nm zeigt einen Einfluss des 3¹-Stereozenentrums auf die Selbstorganisation. Mischungen der Epimere, die in CH₂Cl₂ gelöst und danach durch Cyclohexan Zugabe zur Aggregation gebracht wurden, wiesen andere Absorptionsmaxima auf als Mischungen unabhängig voneinander hergestellter Aggregat-Lösungen der reinen Epimere. Dies deutet auf eine Co-Aggregation der beiden Diastereomere sowie eine langsame Austauschkinetik der Chromophore in Cyclohexan hin.^[31,32] Genaue Einsichten konnten allerdings nicht erhalten werden, da bei weiterführenden Untersuchungen von Zinkchlorin-Epimeren keine einheitlichen Ergebnisse erzielt wurden.^[15,30,92]

In einer weiteren Arbeit von Holzwarth und Mitarbeitern wurde das Aggregationsverhalten der Diastereomere verschiedener Homologe von BChl *e* aus *Chlorobium phaobacteroides* untersucht.^[33] Aufgrund von UV/Vis-, CD-, IR- und Resonanz-Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden zwei Aggregationstypen unterschieden. Dies veranlasste Holzwarth und Mitarbeiter zur Verfeinerung ihres tubularen Aggregationsmodell im Falle der Chlorosomen der *Chlorobiaceae*. Im Gegensatz zu den kleineren stabförmigen Elementen der *Chloroflexaceae* (ca. 5 nm im Durchmesser), die aus einer BChl-Monolage aufgebaut sind, sollen danach im neuen Modell die größeren Aggregate der *Chlorobiaceae* (ca. 10 nm im Durchmesser) aus einer BChl-Doppelschicht (siehe Abbildung 29) bestehen, womit ein früherer Vorschlag von Nozawa und Mitarbeitern (Abbildung 23) aufgegriffen wurde.^[23,33] Die in Abbildung 25 gezeigten

intermolekularen Wechselwirkungen sind auch in den Schichten des Doppelröhrenmodells der Abbildung 29 für die Aggregation verantwortlich.

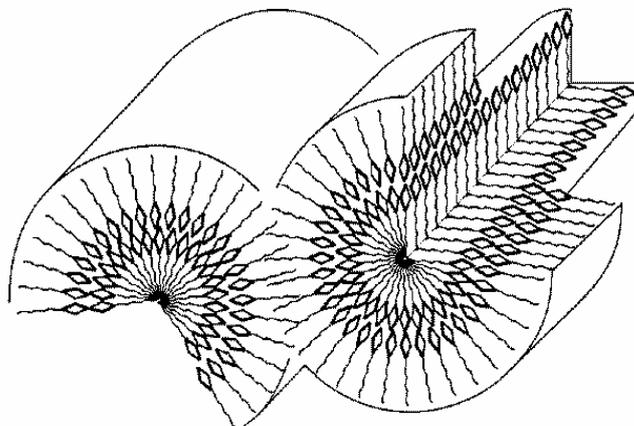


Abbildung 29. Schematisches Modell der von BChl e-Molekülen gebildeten Doppelröhrenstruktur in den stabförmigen Elementen der Chlorosomen von *Chlorobium phaeobacteroides*. Quelle: D. B. Steensgaard, H. Wackerbarth, P. Hildebrandt, A. R. Holzwarth, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10379-10386.^[33]

Je nach Konfiguration an Position 3¹ resultiert eine entgegengesetzte Krümmung der beiden Schichten. In der äußeren Schicht zeigen die unpolaren Ester-Seitenketten nach außen, während sie in der inneren Schicht ins Innere der Röhre gerichtet sind. Nach diesem Modell sollte die äußere Schicht bevorzugt durch *R*-Epimere und die innere durch *S*-Epimere aufgebaut sein. Ein wichtiger Aspekt dieses verfeinerten Modells ist, dass der Röhreninnenraum nicht hohl, sondern mit Alkylketten gefüllt vorliegt.

In Arbeiten von Koyama und Mitarbeitern^[34] wurden *in vitro* Aggregate der BChl *c*-Epimere, gelöst in deuterierten Cyclohexan/Dichlormethan-Mischungen (14:1) mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden die chemischen Verschiebungen durch Ringstrom-Effekte und die intermolekularen Kopplungen durch Kern-Overhauser-Effekte analysiert. In Kombination mit Berechnungen stellten sie für die Aggregate, deren Q_y-Absorptionsbanden sich zwischen 705 und 745 nm befinden, mögliche Modelle auf (siehe Abbildung 30). Die Untereinheiten der Aggregate bestehen entweder aus Ketten von Dimeren, die aus anti-parallel gestapelten Monomeren aufgebaut sind (B705d, B720d, B745d) oder aus Ketten parallel gestapelter Monomere (B720m, B745m).

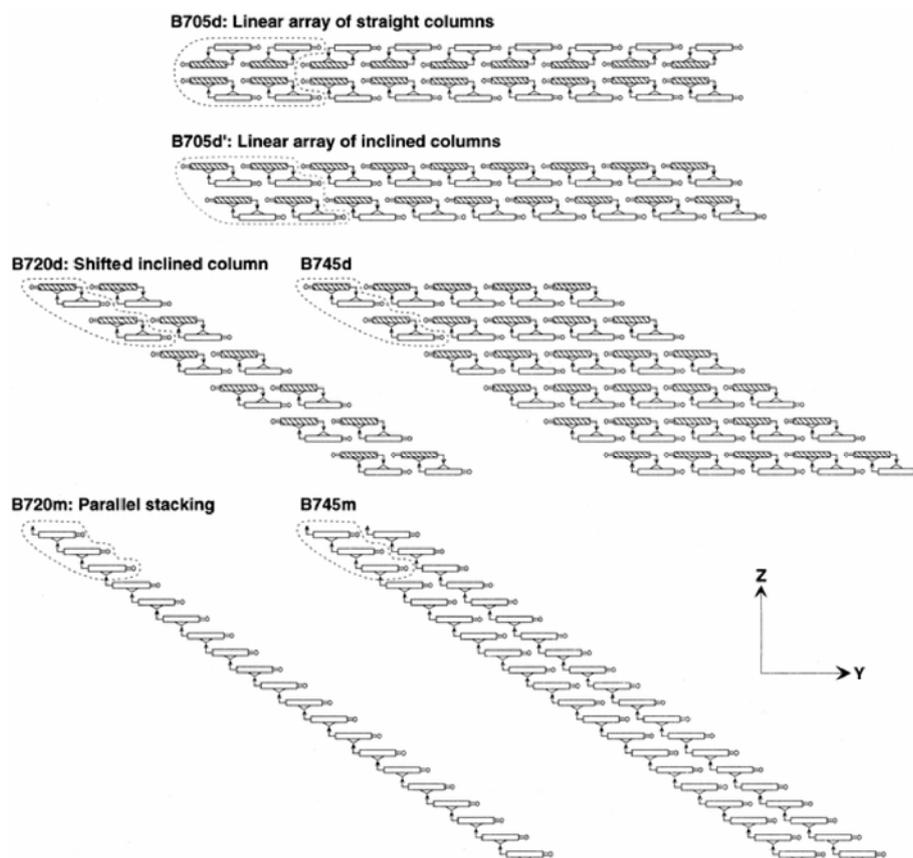


Abbildung 30. Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen von BChl *c* in verschiedenen Aggregationsmodellen, die auf Dimer- (d) bzw. auf Monomer-Bausteinen (m) beruhen. Chlorin Makrozyklus = Rechteck, Mg koordinierende Hydroxy-Gruppe = gewinkelter Pfeil, Schattierung bzw. Nicht-Schattierung = unterschiedliche Seiten von BChl. Quelle: T. Mizoguchi, K. Hara, H. Nagae, Y. Koyama, *Photochem. Photobiol.* **2000**, 71, 596-609.^[34]

Nach Meinung der Autoren bilden Homologe der 3^1R -Epimere bevorzugt aus anti-parallel aggregierten Dimer-Bausteinen zusammengesetzte Aggregate, während 3^1S -Epimere Ketten aus parallel angeordneten Monomer-Bausteinen bilden. Koyama und Mitarbeiter stellten zusätzlich die Vermutung auf, dass das Vorhandensein von *S*-Epimeren in Chlorosomen die Transformation von den durch *R*-Epimeren gebildeten Dimer-Baustein-Aggregaten in Monomer-Baustein-Aggregate bewirkt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Auffassungen zum Einfluss der Diastereoselektivität der Bakteriochlorophylle auf die Aggregation recht unterschiedlich sind.^[30]

aus zwei gekrümmten π - π -Aggregat-Lamellen, schlossen. Durch quantenchemische Rechnungen wurde ein Aggregationsmodell, bestehend aus zwei verschiedenen Stapeltypen (Aggregattypen) von BChl *c*, aufgestellt. Die koordinative Sauerstoff-Magnesium Bindung kann relativ zur 17-17¹-Bindung, an der die Ester-Seitenkette hängt, *syn* oder *anti* Konfiguration einnehmen. Nach der vorliegenden Studie existiert in den chlorosomalen BChl *c*-Aggregaten von *Chlorobium tepidum* ein Stapeltyp aus 3¹*R*-Epimeren, die in *anti*-Konfiguration vorliegen, und ein Stapeltyp aus 3¹*S*-Epimeren, die in *syn*-Konfiguration vorliegen. Beide Stapeltypen kombinieren sich zu einer Doppelröhre (Abbildung 32).

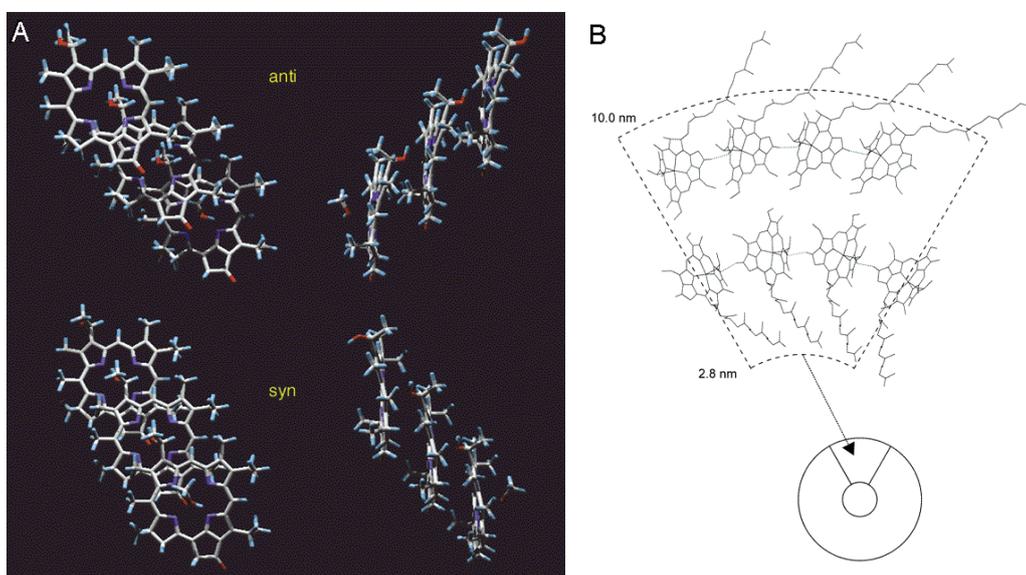


Abbildung 32. (A) Berechnete BChl *c*-Stapel in 3¹*R*-*anti* und 3¹*S*-*syn* Konfiguration. (B) Aggregationsmodell eines Ausschnitts einer BChl *c*-Doppelröhre. Die in den Berechnungen ausgelassenen unpolaren Seitenketten sind hinzugefügt. Quelle: B.-J. van Rossum, D. B. Steensgaard, F. M. Mulder, G.-J. Boender, K. Schaffner, A. R. Holzwarth, H. J. M. De Groot, *Biochemistry* **2001**, *40*, 1587-1595.^[35]

Des Weiteren wurden anstelle von Chlorosomen ausgefällte Cd-BChl *d*-Aggregate mittels Festkörper-NMR-Experimenten untersucht.^[94,95] Die Spektren zeichneten sich durch verhältnismäßig scharfe Signale aus, wodurch auf lokale kristalline Strukturen innerhalb des ansonsten amorphen Feststoffes geschlossen wurde. ¹¹³Cd-Signale bewiesen eine nicht-axiale fünffache Koordination des Cd-Ions in den BChl *c*-Aggregaten.

Die Autoren untermauerten mit diesen Festkörper-NMR-Studien das Modell der parallelen, aus Monomer-Bausteinen aufgebauten Stapel. Das Bindungsmotiv führt jedoch im Festkörper nicht

zu einer Röhrenstruktur, sondern zur Bildung einer Schichtstruktur (Abbildung 33). Die NMR-Messungen deuteten auf eine Kopf-Schwanz-Orientierung der Stapel hin. Es wurden Berechnungen von in dieser Weise orientierten Aggregaten durchgeführt und daraus die Parameter einer Elementarzelle extrahiert (Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 14.3 \text{ \AA}$, $b = 27.3 \text{ \AA}$ und $c = 6.4 \text{ \AA}$).

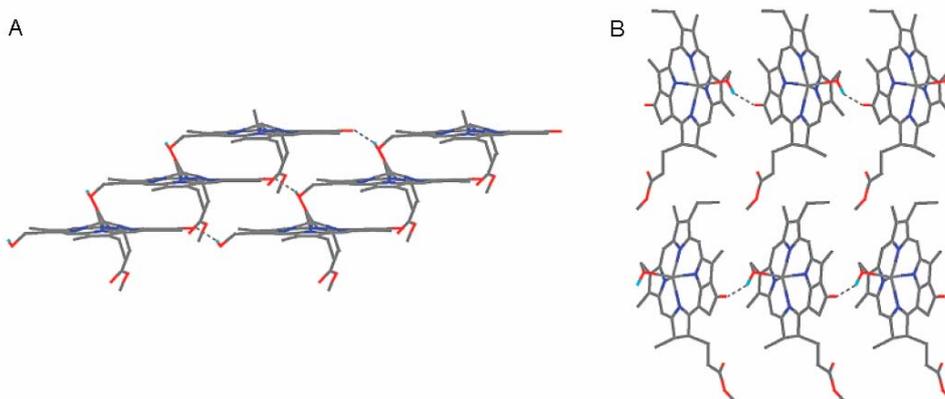


Abbildung 33. Kristalline Struktur des Cadmiumchlorin entlang der b -Achse (A) und entlang der c -Achse (B). Quelle: I. De Boer, J. Matysik, M. Amakawa, S. Yagai, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, H. J. M. De Groot, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13374-13375.^[94]

► 2004 - 06: Neues lamellares Aggregationsmodell der chlorosomalen Bakteriochlorophylle^[24]

(u. a. J. Pšenčík, P. Laurinmäki, M. C. Merckel, R. E. Serimaa, R. Tuma)

Intakte Chlorosomen von *Chlorobium tepidum* wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenbeugungsstudien untersucht. Für die cryoelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Chlorosomen in Ethan eingebettet, das durch flüssigen Stickstoff eingefroren wurde.^[24] Wie in Abbildung 34 zu sehen, wurden im Gegensatz zu den Arbeiten von Staehelin und Mitarbeitern^[56] im Inneren der Chlorosomen keine 10 nm breiten stabförmige Elemente beobachtet, sondern entlang der längsten Achse der Chlorosomen Streifenstrukturen mit $\sim 2 \text{ nm}$ Abstand. Zudem wurde die ebenfalls von Staehelin und Mitarbeitern^[56] vorgeschlagene, hexagonale Packung der Pigmentaggregate aufgrund von winkelabhängigen Messungen ausgeschlossen. In Röntgenbeugungsexperimenten von Chlorosomen in Lösung und getrockneten Chlorosomen konnten ebenfalls Reflexe beobachtet werden, die einem Abstand von 2 nm entsprechen.^[24]

Pšenčík und Mitarbeiter zweifeln aufgrund ihrer Messergebnisse die zuvor vorgeschlagenen Röhrenmodelle an und stellten stattdessen ein lamellares Aggregationsmodell auf. Dabei verwiesen sie auf die Arbeit von Kunisawa und Mitarbeitern aus dem Jahr 1964,^[55] in der ebenfalls von einer Streifenstruktur mit 1.2-2.0 nm Abständen berichtet worden war.

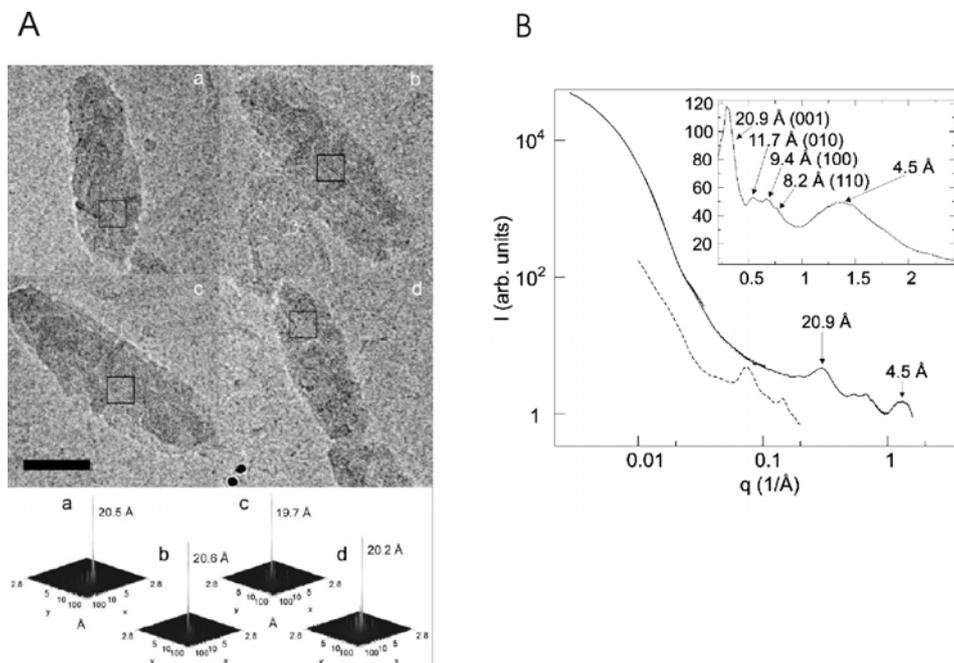


Abbildung 34. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (links) von Chlorosomen mit zugehörigen Abständen der inneren Streifenstruktur. Röntgenbeugungskurven (rechts) von Chlorosomen-Lösungen (durchgezogene Linie), von getrockneten Chlorosomen (Einschub) und gerechnete Kurven (gepunktete Linie). Letztere beziehen sich auf das von Holzwarth und Mitarbeitern vorgeschlagene tubulare Modell mit hexagonaler Anordnung. Quelle: J. Pšenčík, T. P. Ikonen, P. Laurinmäki, M. C. Merckel, S. J. Butcher, R. E. Serimaa, R. Tuma, *Biophys. J.* **2004**, *87*, 1165-1172.^[24]

Das in Abbildung 35 dargestellte lamellare Modell zeigt die von den Autoren angenommenen wellenförmigen BChl-Aggregatschichten, die die Chlorosomen durchziehen. Planare Schichten wurden aufgrund winkelabhängiger elektronenmikroskopischer Daten ausgeschlossen. Die durch Röntgenbeugungsexperimente erhaltenen Gitterdimensionen der Aggregate stimmten besser mit dem von Nozawa und Mitarbeitern^[23] entworfenen anti-parallelen Kettenmodell (Abbildung 35 C) als mit dem von Holzwarth und Mitarbeitern^[10] vorgeschlagenen parallelen Kettenmodell (Abbildung 35 B) überein. Diese aus anti-parallelen Ketten bestehenden Lamellen sollen durch ineinander greifende Ester-Seitenketten miteinander verbunden sein (Abbildung 35 D).

In einer weiteren 2006 erschienenen Arbeit erfolgte die Untersuchung BChl *e* enthaltender Chlorosomen der braun gefärbten Chlorobium Arten *Chlorobium phaeovibrioides* und *Chlorobium phaeobacteroides*.^[96] Auch hier wurde von einer lamellaren Organisation der Pigmente berichtet. Allerdings ist die Streifenstruktur weniger geordnet und die Abstände sind mit 2.3-2.5 nm größer als in elektronenmikroskopischen Bildern von *Chlorobium tepidum*.

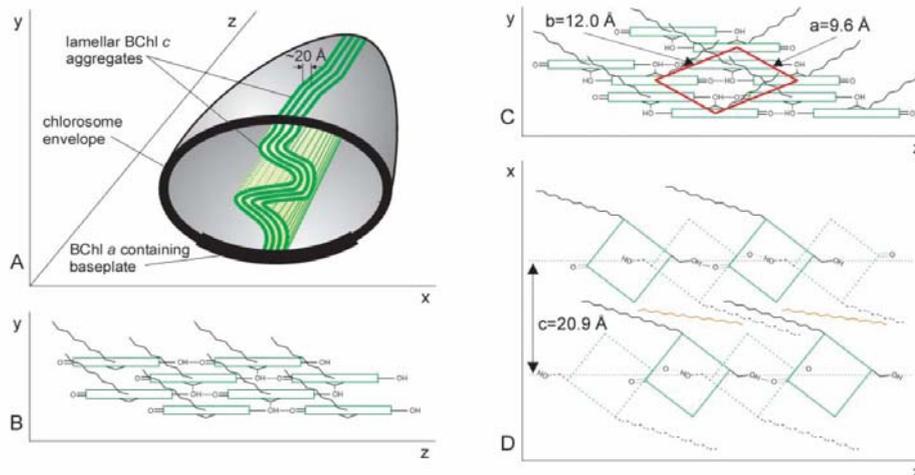


Abbildung 35. Lamellares Modell der chlorosomalen BChl-Aggregate. (A) Anordnung der Lamellen in Chlorosomen. (B) Modell einer Lamelle nach dem Aggregationsmodell der parallelen Ketten. (C) Modell einer Lamelle nach dem Aggregationsmodell der anti-parallelen Ketten, d. h. dimeren Einheiten. (D) Aufsicht auf das Aggregationsmodell der anti-parallelen Ketten, die durch ineinander greifende Seitenketten verbunden sind. In letzteren sind Carotinoide (braun gezeichnet) integriert. Quelle: J. Pšenčík, T. P. Ikonen, P. Laurinmäki, M. C. Merckel, S. J. Butcher, R. E. Serimaa, R. Tuma, *Biophys. J.* **2004**, *87*, 1165-1172.^[24]

► 2005 - 2006: Weitere elektronenmikroskopische Untersuchungen von Chlorosomen^[97,98]

(M. F. Hohmann-Marriott, R. E. Blankenship, R. W. Roberson, Y. Saga, H. Tamiaki)

Die in der Literatur beschriebenen, stark divergierenden elektronenmikroskopischen Beobachtungen an Chlorosomen ergeben sich laut Roberson und Mitarbeiter durch unterschiedliche Probenvorbereitungen. Deshalb versuchten sie den Effekt unterschiedlicher Fixierungsmethoden auf die Struktur der Chlorosomen aufzuklären.^[97] Überraschenderweise konnten sie in den unterschiedlich fixierten Chlorosomen von *Chlorobium tepidum* sowohl die in der Literatur beschriebenen, 2 nm breiten Lamellen^[24] als auch 10 nm breite Stäbe^[57] erkennen. Daraus schlossen die Autoren, dass die beiden Aggregatstrukturen entweder funktionelle

Morphologien darstellen oder zu verschiedenen Entwicklungsstadien in der Biogenese von Chlorosomen gehören.^[97]

Gefrierburch-elektronmikroskopische Aufnahmen aus dem Jahr 2006 von Saga und Tamiaki unterstützen dagegen erneut die Anfang der 80er Jahre von Staehelin und Mitarbeitern gemachte Beobachtung von stabförmige Elementen.^[98] In ihrer Arbeit konnte sowohl der 5 nm Durchmesser der Chloroflexacen, als auch der 10 nm Durchmesser der Chlorobiacen bestätigt werden.

► 2006: Weitere BChl *c*-Aggregationsmodelle durch PDS-D-MAS NMR-spektroskopische Untersuchungen^[99]

(u. a. Y. Kakitani, H. Nagae, T. Mizoguchi, H. Akutsu, Y. Koyama)

Nachdem Koyama und Mitarbeiter in vorhergehenden Arbeiten das Aggregationsverhalten der *S*- und *R*-Epimere von BChl *c* in Lösung untersucht hatten,^[100,101] wurden 2006 Festkörper PDS-D (engl.: Proton-driven spin-diffusion correlation technique)-MAS NMR-spektroskopische Untersuchungen an Mischungen von *S*- und *R*-Epimeren von BChl *c* durchgeführt. Dazu wurden Epimer-Mischungen von BChl *c* aus mit ¹³C angereicherten Zellen von *Chlorobium limicola* extrahiert. Das ¹³C-BChl *c* und eine 1:1 Mischung aus ¹³C-BChl *c* und ¹²C-BChl *c* wurden mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:9) zur Aggregation gebracht und auf 0° C abgekühlt. Der Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet und mittels ¹³C-¹³C-PDS-D-MAS NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 36).

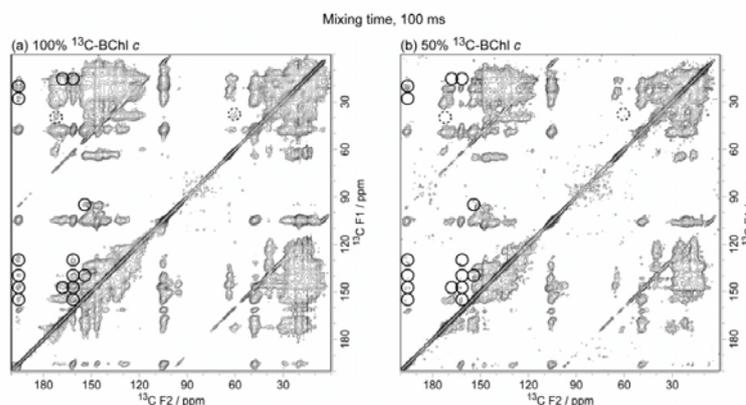


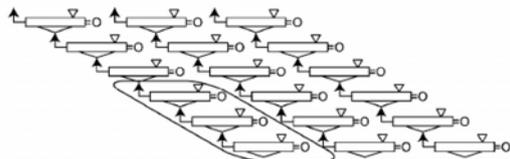
Abbildung 36. Intermolekulare ¹³C-¹³C-Korrelationsspektren. Signale der Kohlenstoffatome der Chlorinmakrozyklen sind mittels durchgezogener Kreise, die der unpolaren Seitenkette durch gestrichelte Kreise markiert. Quelle: Y. Kakitani, H. Nagae, T. Mizoguchi, A. Egawa, K. Akiba, T. Fujiwara, H. Akutsu, Y. Koyama, *Biochemistry* **2006**, *45*, 7574-7585.^[99]

Die Signale der 1:1 Mischungen (^{13}C -BChl *c* zu ^{12}C -BChl *c*), deren Intensitäten im Vergleich zur reinen ^{13}C -BChl *c*-Probe auf $\sim 1/4$ abnahmen, wurden intermolekularen ^{13}C - ^{13}C -Korrelationssignalen zugeordnet.

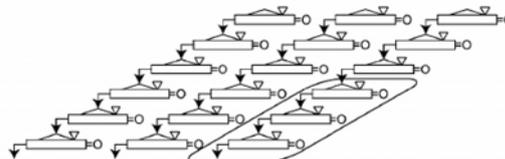
Die beste Übereinstimmung wurde danach für das „schwach überlappende Dimerenmodell“ (F) aus Abbildung 37 erhalten. Die Autoren merkten an, dass in diesem Modell keine Möglichkeit besteht, Wasserstoffbrücken zwischen den 3^1 -OH und der 13^1 -Keto-Gruppe zu bilden. Zusätzliche Wassermoleküle könnten jedoch Wasserstoffbrücken vermitteln.

Auf Monomer-Bausteinen basierende Aggregatstapel:

A Schwach überlappende Monomere
Struktur 1

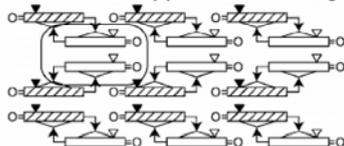


B Schwach überlappende Monomere
Struktur 2

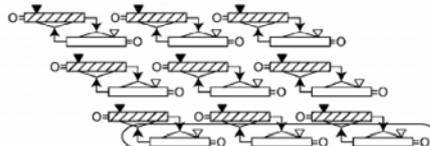


Auf Dimer-Bausteinen basierende Aggregatstapel:

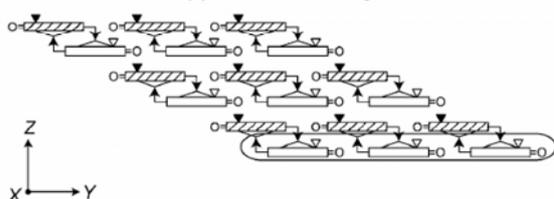
C Stark überlappende Dimere, gerade Kolumnen



D Stark überlappende Dimere, geneigte Kolumnen



E Schwach überlappende Dimere, gerade Schichten



F Schwach überlappende Dimere, versetzte Schichten

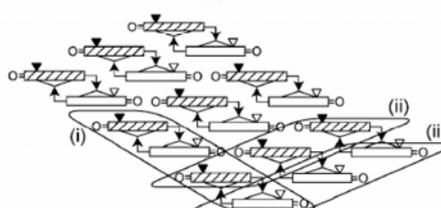


Abbildung 37. Vorgeschlagene intermolekulare Wechselwirkungen von BChl *c* in möglichen Aggregationsmodellen, die auf Dimer- bzw. Monomer-Bausteinen beruhen (Chlorin-Ring = Rechteck, Mg koordinierende OH-Gruppe = gewinkelter Pfeil, Beginn der Seitenkette = Dreieck, Schattierung bzw. Nicht-Schattierung = unterschiedliche Seiten von BChl). Quelle: Y. Kakitani, H. Nagae, T. Mizoguchi, A. Egawa, K. Akiba, T. Fujiwara, H. Akutsu, Y. Koyama, *Biochemistry* **2006**, *45*, 7574-7585.^[99]

Die Autoren unterstützen somit das aus Dimer-Bausteinen bestehende Aggregationsmodell von Nozawa und Mitarbeitern.^[23] Es wurde jedoch auf eine Koexistenz mit Stapeln aus Pseudo-Monomer-Baustein verwiesen, da das vorgeschlagene Aggregatmodell (F, Abbildung 37) in einer diagonalen Richtung der Stapel aus Dimer-Bausteinen aufgebaut ist (i), aber auch Stapel aus Monomer-Bausteinen (ii) bzw. (iii) enthalten sind.

2.5 Fazit

Nach langjährigen kontroversen Diskussionen wurde inzwischen allgemein akzeptiert, dass Chlorosomen aus BChl *c*, *d* und *e* aufgebaut sind, die sich ohne Proteinbeteiligung selbstassemblieren. Hierbei entstehen lichtsammelnde Aggregate mit der höchsten in der Natur vorkommenden Chromophordichte. Weiterhin ist akzeptiert, dass die Aggregation der Bakteriochlorophylle *c*, *d*, und *e* durch folgende Wechselwirkungen erfolgt:

1. Koordinative Bindungen der 3¹-OH-Gruppen mit den zentralen Magnesium-Ionen.
2. Wasserstoffbrücken Bindungen der 3¹-OH-Gruppen mit den 13¹-Keto-Gruppen.
3. π - π -Wechselwirkungen der Chlorin π -Systeme.

Die zahlreichen Aggregationsmodelle der Bakteriochlorophylle *c*, *d*, und *e* können aufgrund der Wiederholungseinheiten in zwei Gruppen unterteilt werden: Modelle, denen eine Anordnung von Monomer-Bausteinen entlang einer eindimensionalen Kette zugrunde liegt (vertreten durch Katz, Holzwarth, Schaffner, Tamiaki, Van Rossum, Steensgaard und De Groot) und Modelle, denen anti-parallele Dimer-Bausteine zugrunde liegen, die dann in unterschiedlicher Weise zweidimensional angeordnet werden (vertreten durch Nozawa, Wang, Matsuura, Mimuro, Blankenship, Brune, Pšenčík, Koyama).

Trotz zahlreicher Bemühungen ist die genaue Struktur der Aggregate der chlorosomalen Lichtsammelsysteme somit noch nicht geklärt.

3 Konzeption

3.1 Selbstorganisation von Zinkchlorinen zu gut löslichen, wohldefinierten stabförmigen Aggregaten

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung der in Abbildung 1 gezeigten Zinkchlorin-Modellverbindung **2** zu wohldefinierten, gut löslichen, selbstorganisierten Zinkchlorin-Aggregaten. Diese Eigenschaften sollten UV/Vis- und CD-spektroskopische, sowie rasterkraftmikroskopische (im Folgenden mit AFM abgekürzt nach dem engl. Sprachgebrauch „Atomic Force Microscopy“) Untersuchungen erleichtern und damit einen Beitrag zur Strukturaufklärung der chlorosomalen Lichtsammelsysteme leisten.^[29]

Zinkchlorin **2** ist eine von Holzwarth, Schaffner und Tamiaki Anfang der 90er Jahre entwickelte BChl *c*-Modellverbindung, deren Vorteile im Vergleich zum natürlichen Gegenpart in der wesentlich besseren Verfügbarkeit und in der höheren Stabilität liegen.^[10] Letztere resultiert durch das, im Vergleich zu Magnesium stärker gebundene Zink-Ion und durch das Fehlen der 3²-Methyl-Gruppe, welches eine Dehydratisierung der 3¹-Hydroxy-Gruppe verhindert.

Spektroskopische und (photo-)physikalische Studien zeigten, dass die Zinkchlorin-Modellverbindung **2** wie natürliches aus Chlorosomen extrahiertes BChl *c* dazu fähig ist, in unpolaren Lösungsmitteln mit den chlorosomalen Lichtsammelsystemen strukturell übereinstimmende Aggregate zu bilden.^[10-14] Der Nachteil der bisherigen BChl *c* bzw. Zinkchlorin *in vitro* Aggregate liegt jedoch in ihrer schlechten Löslichkeit, wodurch spektroskopische Studien, die wichtige Informationen zur Aggregatstruktur liefern, nur eingeschränkt durchführbar waren.^[27,28]

Im Falle der Zinkchlorin-Modellverbindung **2** ist das Ausfallen der Chromophoraggregate in unpolaren Lösungsmitteln durch das Fehlen löslichkeitsvermittelnder Seitenketten bedingt. Im Gegensatz dazu besitzt im natürlichen System der Chlorosomen jedes Bakteriochlorophyll eine unpolare Kette in Form von z. B. Phytol oder Farnesyl.^[70] Die durch Selbstorganisation dieser Chlorine entstehenden röhrenförmigen Stabaggregate sind jedoch in ihrer natürlichen Umgebung sowohl durch Nachbaraggregate, als auch durch eine die Chlorosomen umhüllende Lipid-Einfachmembran umgeben. In beiden Fällen interpenetrieren benachbarte Alkylketten und bewerkstelligen somit eine „Fusion“.^[80] Hieraus ergibt sich zwangsweise, dass die Aggregate von isoliertem BChl *c* in Abwesenheit von Lipid-Einfachmembranen zur weiteren Agglomeration neigen (siehe Abbildung 38 links) und in Form makroskopischer Aggregate

präzipitieren. Das Konzept zur Herstellung gut löslicher nicht agglomerierender Stabantennen ist in Abbildung 38 (rechts) veranschaulicht, wobei von dem von Holzwarth und Schaffner vorgeschlagenen röhrenförmigen BChl-Antennenmodell ausgegangen wird.^[26]

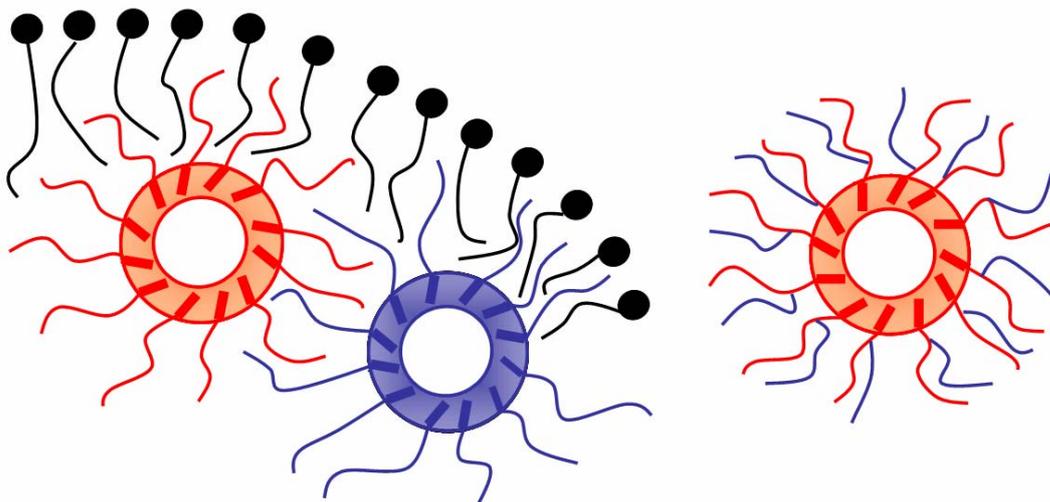
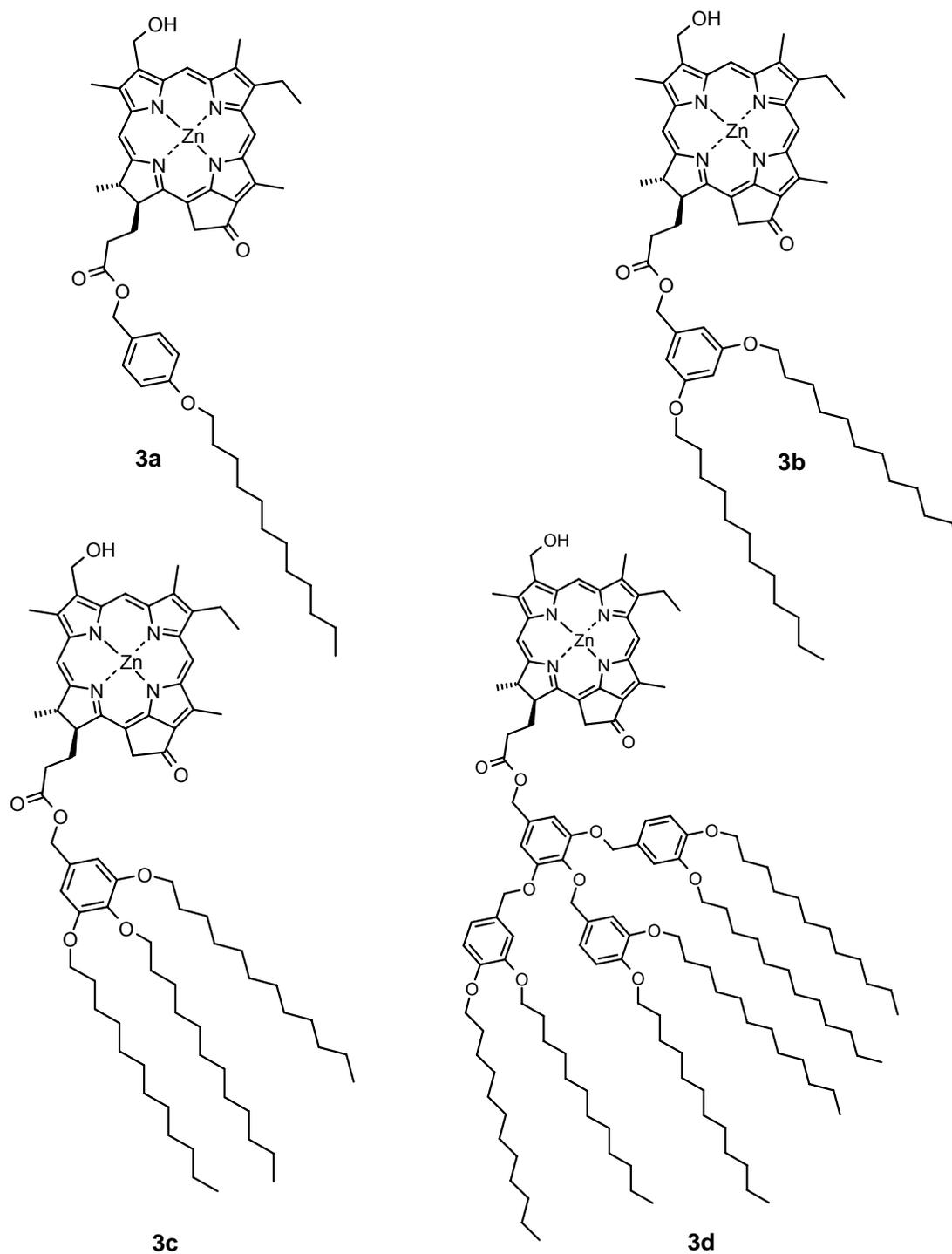


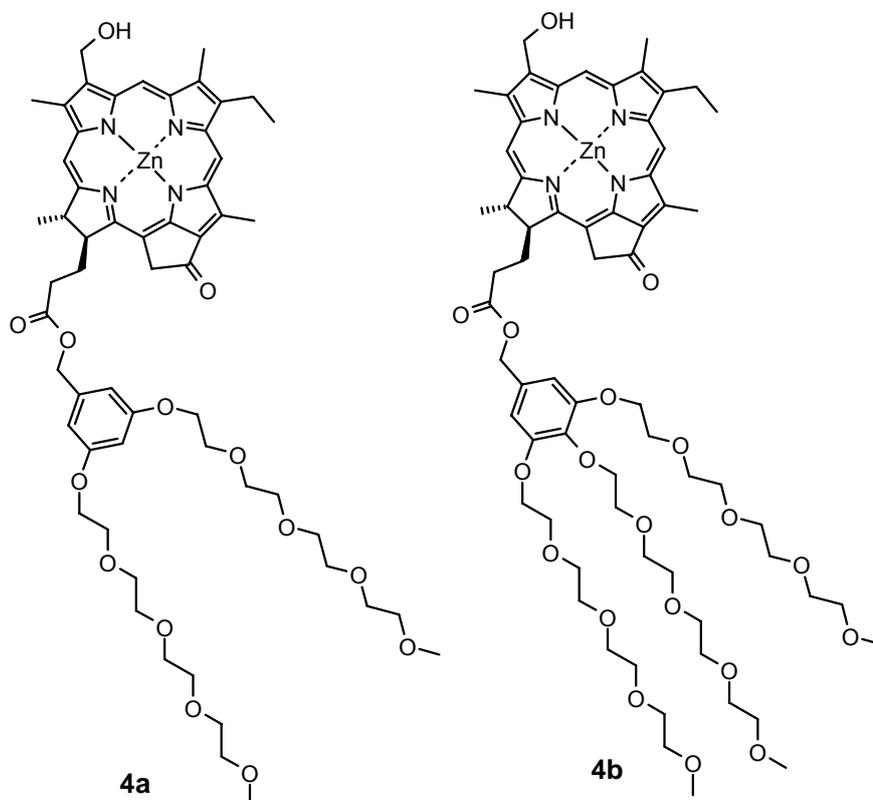
Abbildung 38. Chlorosomenmodell mit interpenetrierenden unpolaren Seitenketten (links): Lipid-Einfachmembran (schwarz), röhrenförmige Stabaggregate aus BChl c mit einer unpolaren Seitenkette pro Chlorin-Einheit (rot und blau). Rechts: In Lösung, isoliert vorliegende Stabaggregate mit zwei unpolaren Seitenketten pro Chlorin-Einheit.

Durch eine Erhöhung der Anzahl der Alkylketten in 17³-Position sollte der Raumbedarf der Seitenketten vergrößert und somit die Fusion einzelner Stabaggregate durch Interpenetration der Alkylketten verhindert werden, wodurch gut lösliche Aggregate mit einer deutlich verminderten Neigung zur Agglomeration erhalten werden sollten.^[102] Zur Evaluierung dieses Konzepts in organischen Lösungsmitteln sollte die Synthese, und die spektroskopische (temperaturabhängige UV/Vis- und CD-, sowie Fluoreszenz- Spektroskopie) und mikroskopische (AFM) Untersuchung der Zinkchlorine **3a-d** dienen, welche mit einer (**3a**), zwei (**3b**), drei (**3c**) und sechs (**3d**) Dodecyl-Alkylketten ausgestattet sind.



Ob sich das in Abbildung 38 dargestellte Konzept auch zur Herstellung einheitlicher Zinkchlorin-Stabaggregate in Wasser anwenden lässt, sollte durch Synthese und Aggregationsstudien der auf der folgenden Seite gezeigten Zinkchlorine **4a** und **b** überprüft

werden. Die Wasserlöslichkeit von **4a** und **4b** sollte durch die hydrophilen Tetraethylglykol-Seitenketten vermittelt werden.



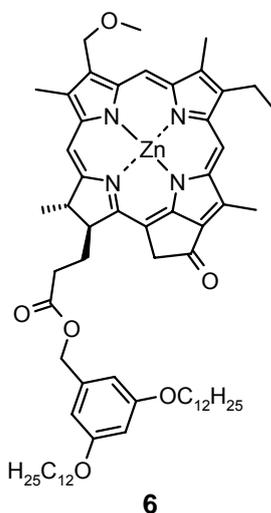
Die Bakteriochlorophylle *c*, *d* und *e* kommen in den Chlorosomen grüner Bakterien als Diastereomeren-Gemische vor. Genauer gesagt liegen Epimere vor, da die Konfiguration in Position 17 und 18 *S*-fixiert ist, in Position 3¹ jedoch sowohl *R*- als auch *S*-Konfiguration auftritt.^[30] Je nach Bakterienart und Lichtbedingungen variiert das Epimerenverhältnis. Allgemein überwiegen die *R*-Epimere den Anteil der *S*-Epimere, so wurde für *Chloroflexus aurantiacus* der Anteil an *R*-Epimeren mit ca. 67 % bestimmt, während er bei *Chlorobium* Arten 85-90 % betrug.^[30,103]

Im Unterschied zu den natürlichen Bakteriochlorophyllen enthält die von Holzwarth, Schaffner und Tamiaki entwickelte Zinkchlorin-Modellverbindung **2** aufgrund der fehlenden Methyl-Gruppe kein Chiralitätszentrum in 3¹-Position. Bisherige Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass sich die Aggregatstrukturen der 3¹*S*- und 3¹*R*-Stereoisomere der Bakteriochlorophylle in der Art der intermolekularen Wechselwirkungen und in ihrer Größe unterscheiden, und dass

3.2 Selbstorganisation von Zinkchlorinen zu gestapelten π -Aggregaten in Lösung, auf Graphit-Oberflächen und im Festkörper

In natürlichen Lichtsammelsystemen ist der hohe Wirkungsgrad der Energieübertragung durch eine geordnete räumliche Anordnung der Chromophore gewährleistet.^[46-49,104] Dabei führen eine optimale Ausrichtung und geringe Abstände von Antennenpigmenten, die im Falle der chlorosomalen Antennensysteme aus der Selbstorganisation von BChl *c*-Molekülen resultieren,^[4] zu einer starken Wechselwirkung der Chromophore im optisch angeregten Zustand. Dieses als Excitonenkopplung bezeichnete Phänomen ist bei den chlorosomalen Farbstoffaggregaten besonders stark ausgeprägt und soll in dieser Arbeit im Hinblick auf die Entwicklung biomimetischer Materialien genutzt werden.^[6-8]

Dazu sollten Zinkchlorine so modifiziert werden, dass sie weiterhin zur Selbstorganisation der in den röhrenförmigen Aggregaten vorkommenden excitonisch gekoppelten Chromophorstapel fähig sind, jedoch die Fähigkeit zur Ausbildung tubularer Strukturen verlieren (siehe Abbildung 2 A und C). Die Bereitstellung von π -gestapelten Zinkchlorinen sollte mit Hilfe des Zinkchlorin **6** gelingen.



Zinkchlorin **6**, bei welchem im Gegensatz zum Zinkchlorin **3b** die 3¹-Hydroxy- durch eine 3¹-Methoxy-Funktion substituiert ist, sollte durch π - π -Wechselwirkungen und Metall-Ion Koordinationen weiterhin Chromophorstapel bilden, wobei durch den Schutz der Hydroxy-

Funktion eine auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückgehende Röhrenbildung unterbunden sein sollte (siehe Abbildung 39). Die Stapelbildung des Zinkchlorin **6** sollte in Lösung durch UV/Vis- und CD-spektroskopische Methoden und auf einer hoch geordneten Graphit-Oberfläche (HOPG) mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastertunnelmikroskopie (im Folgenden mit STM abgekürzt nach dem engl. Sprachgebrauch „Scanning Tunneling Microscopy“) charakterisiert werden.

Solche selbstorganisierte π -konjugierte Systeme erscheinen als (halb)leitende eindimensionale Drähte im Bereich der supramolekularen Elektronik viel versprechend.^[36,105-108]

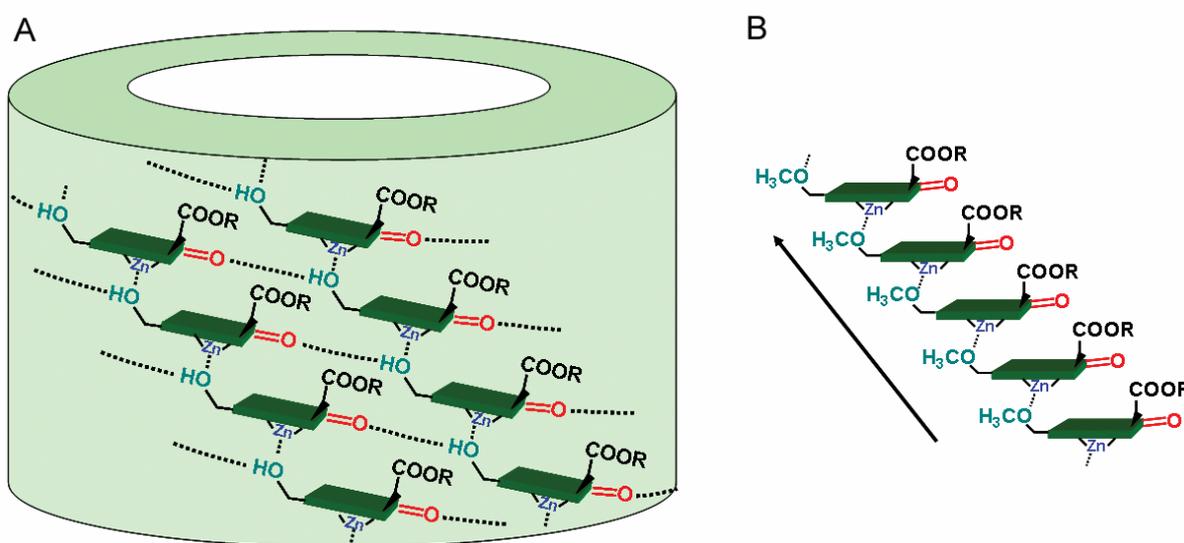
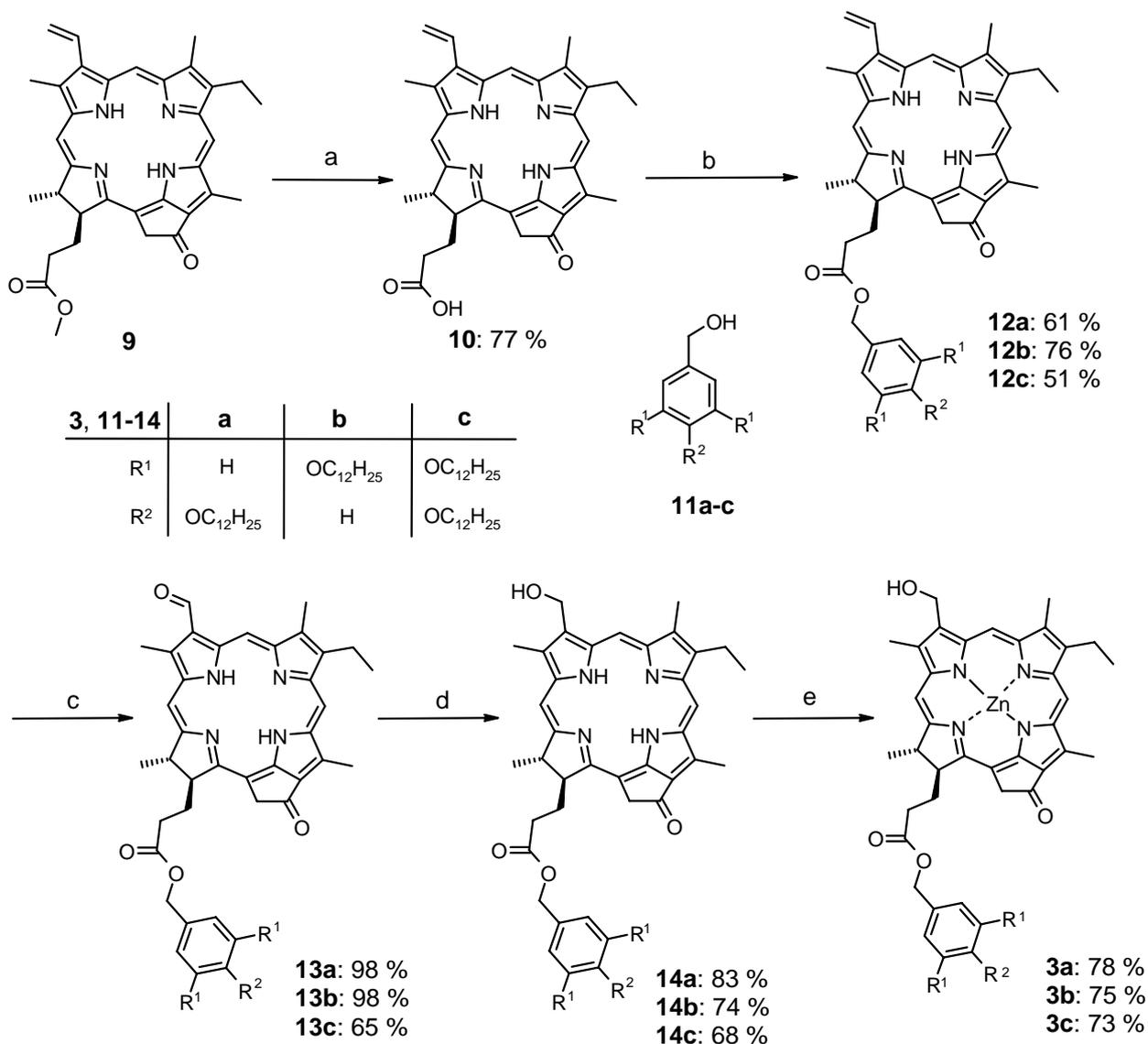


Abbildung 39. Strukturmodelle für (A) tubuläre 3¹-Hydroxymethyl-Zinkchlorine und (B) eindimensionale Stapelaggregate des 3¹-Methoxymethyl-Zinkchlorin **6**.

Die Bildung von π -Stapeln auf Oberflächen ist bei Porphyrinen und anderen π -konjugierten Farbstoffsystemen, wie Phthalocyaninen und Hexabenzokoronenen gut untersucht.^[39,109-114] In dieser Arbeit sollten zum ersten Mal π -gestapelte Zinkchlorine auf Oberflächen angeordnet werden. Die Vorteile solcher Metallochloirin-Selbstorganisate gegenüber entsprechenden Porphyrinsystemen liegen in der signifikant höheren Oszillatorstärke der Q_y-Bande der Metallochloirine, wodurch stärkere excitonische Wechselwirkungen entlang der 1-D π -Stapel resultieren. Zusätzlich zur Stapelbildung in Lösung und auf Oberflächen sollten Einblicke in die Festkörpereigenschaften des Zinkchlorin **6** gegeben werden.

Methylester umgeestert und der Chlorin-Ring zur freien Base demetalliert. Bei Einsatz von 800 g getrockneter *Spirulina platensis* können so 3-4 g Phäo **9** erhalten werden, welches als Edukt für alle in dieser Arbeit synthetisierten Zinkchlorine diente. Die weitere Synthese der Zinkchlorine **3a-c** ist in Schema 2 gezeigt.



Schema 2. Darstellung der Zinkchlorine **3a-c** ausgehend von Phäo **9**. a) konzentrierte HCl, RT, 6 h; b) **11a-c**, DCC, DMAP, DPTS, *N*-Ethyl-diisopropylamin, CH₂Cl₂, RT, 3-4 h; c) OsO₄, NaIO₄, AcOH, THF/H₂O, RT, 5 h; d) BH₃(*t*Bu)NH₂, THF, RT, 2-4 h; e) Zn(OAc)₂, MeOH, THF, RT, 3 h.

Im ersten Schritt wurde der Ester des Phäo **9** mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure zum 13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid **10** hydrolysiert, wobei mit einer Ausbeute von 77 % die

Literaturausbeute von 90 % nicht ganz erreicht werden konnte.^[115] Anschließend wurde die Carbonsäure-Gruppe des Phäo **10** mit den literaturbekannten Benzylalkoholen **11a-c** unter Einsatz der Aktivierungsreagenzien DCC, DMAP, DPTS und *N*-Ethyl-diisopropylamin in trockenem Dichlormethan verestert.^[116-118] Die Ausbeuten der Veresterungen betragen je nach eingeführtem Substituent 51-76 %. Durch oxidative Spaltung der Vinyl-Gruppe mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat wurden die Chlorine **12a-c** in 65-98 % Ausbeute zu den entsprechenden Formyl-Derivaten **13a-c** umgesetzt und die Formyl-Gruppe anschließend in 68-83 % Ausbeute selektiv mit Boran-*tert*-Butylamin zur Hydroxy-Funktion reduziert. Die so erhaltenen Chlorine **14a-c** wurden im letzten Schritt durch Metallierung mit Zinkacetat in Ausbeuten von 73-78 % in die gewünschten Zinkchlorine **3a-c** überführt. Alle Zwischenstufen und Endprodukte wurden säulenchromatographisch aufgereinigt. Zur Schmelzpunktbestimmung und Charakterisierung mittels ¹H-NMR und HRMS wurden die Zwischenprodukte teilweise und die Endprodukte vollständig durch HPLC an einer RP-Säule (RP aus dem engl. Sprachgebrauch *reversed phase*, zu Deutsch Umkehrphase) gereinigt. Für alle spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen wurden ebenfalls HPLC gereinigte Proben verwendet.

4.1.1.2 Optische Eigenschaften der Zinkchlorine und spektroskopische Studien zur Aggregation

Die optischen Eigenschaften der Monomere und Selbstorganisations der Zinkchlorine **3a-c** wurden mit UV/Vis- und CD-Spektroskopie charakterisiert. Diese Methoden eignen sich gut dafür, die Bildung von Farbstoffaggregaten zu verfolgen und ihre Packungseigenschaften zu ergründen. Zur Präparation der Aggregat-Lösungen wurden zunächst Monomer-Stammlösungen bekannter Konzentrationen des jeweiligen Zinkchlorins in Tetrahydrofuran (THF) hergestellt. Zinkchlorine liegen in THF aufgrund der Polarität des Lösungsmittels und dessen Möglichkeit zur Koordination an das zentrale Zink-Ion als Monomere vor. Die Monomer-Stammlösungen wurden anschließend zu unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Heptan bzw. *n*-Hexan gegeben, so dass in den so präparierten Aggregat-Lösungen die Lösungsmittelzusammensetzung *n*-Heptan bzw. *n*-Hexan/THF 100:1 (vol %) betrug. Die Ausbildung der Aggregate konnte sofort visuell durch einen Farbwechsel der türkis-blauen Monomer-Lösung zur lind-grün gefärbten Aggregat-Lösung und in den UV/Vis-Absorptionsspektren durch eine bathochrome Verschiebung der Q_y-Bande beobachtet werden (Abbildung 40 und 41).



Abbildung 40. Fotografie der Lösungen des Zinkchlorin **3b** ($c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) in Form von Monomeren in THF (links) und als Aggregate in *n*-Heptan/THF 100:1 (rechts).

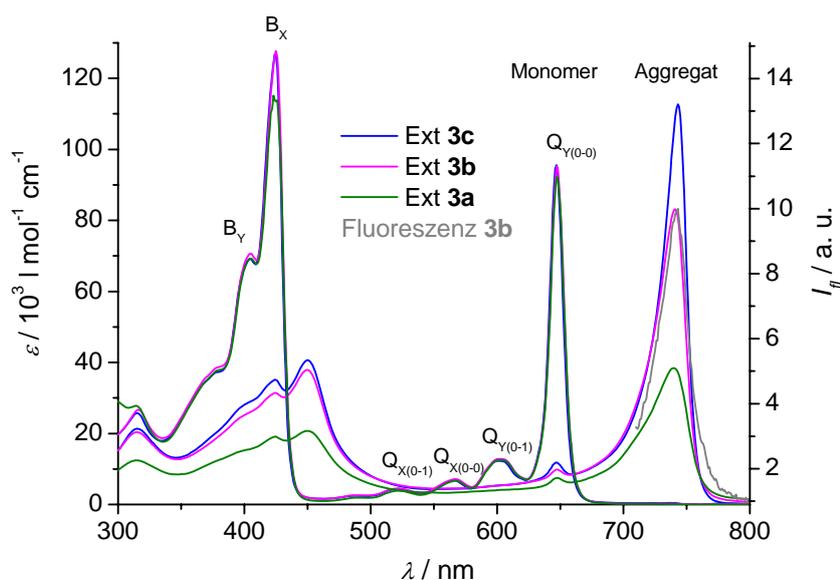


Abbildung 41. UV/Vis-Spektren der Zinkchlorin-Monomere **3a-c** in THF ($\lambda_{Q_y} = 647 \text{ nm}$) und deren Aggregate ($\lambda_{Q_y} = 740\text{-}743 \text{ nm}$) in *n*-Heptan/THF 100:1, bei RT ($c_{3a} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $c_{3b} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $c_{3c} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$). Fluoreszenzemissionsspektrum ($\lambda_{ex} = 690 \text{ nm}$) der Aggregate von **3b** in *n*-Heptan/THF 100:1.

Wie in Abbildung 41 zu sehen, befindet sich das Maximum der Q_y -Absorptionsbande der Zinkchlorin-Monomere **3a-c** in THF bei 648 nm, während es im Lösungsmittel-Gemisch *n*-Heptan/THF (100:1) wegen der Ausbildung von Aggregaten zu 741-743 nm verschoben ist. Der scheinbar kleine Wert des Extinktionskoeffizienten der Aggregate von **3a** (ϵ) ist auf ein

Präzipitieren und damit auf eine verringerte tatsächliche Konzentration zurückzuführen (siehe Studien zur Aggregat-Löslichkeit). Das Fluoreszenzemissionsspektrum der Aggregate von **3b**, welches stellvertretend für die drei Zinkchlorin-Aggregate **3a-c** gezeigt ist, weist eine sehr geringe Stokes-Verschiebung von weniger als 1 nm auf. Die bathochrome Verschiebung der Q_y -Banden und die minimale Stokes-Verschiebung sind charakteristisch für *J*-Aggregate.^[119]

Exkurs: Optische Eigenschaften von Zinkchlorinen und deren *J*-Aggregate

Die Absorptionsspektren von Porphyrinen und Chlorinen bzw. deren Metallo-Derivaten weisen so genannte Q- und B-Banden auf, wobei die B-Banden auch als Soret-Banden bezeichnet werden. Diese Aufspaltung der Absorptionsspektren und die Intensität der einzelnen Banden können durch das von Gouterman entwickelte Vier-Orbital-Modell erklärt werden.^[120-122]

Gouterman ging von punktsymmetrischen Übergangsmetall-Porphyrinen aus und beschrieb deren Grenzorbitalaufbau mit zwei höchst besetzten energiegleichen Molekülorbitalen (HOMOs) (b_1 und b_2) und zwei entarteten niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMOs) (c_1 und c_2).^[120] Prinzipiell ergeben sich danach vier energiegleiche Übergänge (siehe Abbildung 42 A). In einer Weiterentwicklung seines Modells berücksichtigte Gouterman die Tatsache, dass durch den Effekt einer Konfigurationswechselwirkung die Entartung zweier in Symmetrie gleicher Zustände aufgehoben wird.^[121] Eine zunächst frei gewählte Korrekturenergie (*KE*) wurde eingeführt, welche von b_1 subtrahiert und zu b_2 addiert wurde. Dadurch wurden die nieder energetischen Q-Banden ($b_2 \rightarrow c_1$ und $b_2 \rightarrow c_2$) und die höher energetischen B-Banden ($b_1 \rightarrow c_1$ und $b_1 \rightarrow c_2$) in den UV/Vis-Spektren der Porphyrine erklärbar (Abbildung 42 B). Die unterschiedliche Intensität der B- bzw. Q-Bande lässt sich damit erklären, dass der Übergang von b_1 nach c_1 bzw. c_2 erlaubt ist, wohingegen der Übergang von b_2 nach c_1 bzw. c_2 aus Symmetriegründen verboten ist.^[120] Da die niederenergetischen Q-Banden bei Porphyrinen verboten sind, weisen diese Übergänge eine geringere Oszillatorstarke auf. Hierin begründen sich die vergleichsweise geringe Fluoreszenz sowie eine nur schwache excitonische Wechselwirkung in Aggregaten. Aus diesem Grund sind Porphyrinaggregate als Lichtsammelsysteme wenig geeignet, obwohl sie in zahlreichen Studien hierfür zum Einsatz kommen.

Bei einer Erniedrigung der Symmetrie des Porphyrin-Grundgerüsts, wie im Fall der Chlorine durch Reduktion der Doppelbindung in Position 17-18, ergibt sich sowohl eine Änderung der HOMO- und LUMO-Niveaus als auch eine Aufhebung des Symmetrieverbotes für den $b_2 \rightarrow c_1$ Übergang. Dies führt zu einer intensiveren (und bathochrom verschobeneren) Q_y -Bande. Das erklärt die wesentlich intensiveren Q_y -Banden der Zinkchlorine verglichen zu den Porphyrinen und ihre viel bessere Eignung für einen Excitonentransport in Lichtsammelsystemen.

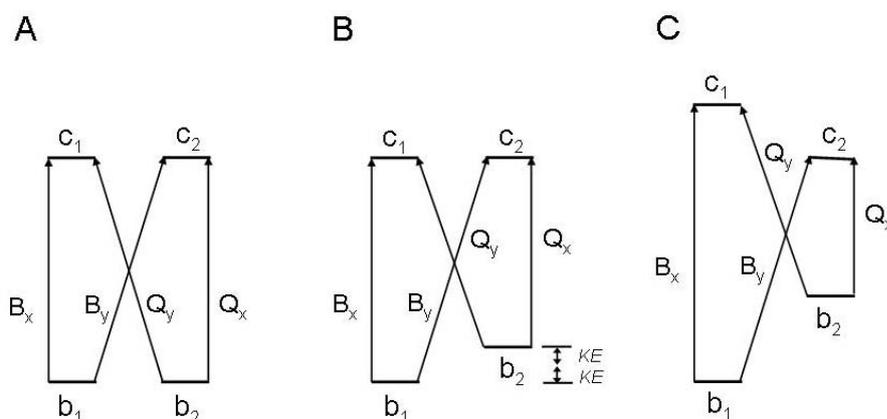


Abbildung 42. Vier-Orbital-Modell von Gouterman. (A) Entartete Grenzorbitale bei Porphyrinen, (B) Aufhebung der Entartung durch Einführung der Korrekturenergie, (C) Änderungen der Energien der HOMOs und LUMOs bei Symmetrierniedrigung (b : HOMOs, c : LUMOs, x und y Polarisierung der Übergänge, KE Korrekturenergie).

Die Monomer-Spektren von Zinkchlorinen zeigen neben den jeweiligen (0-0)-Übergängen aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand weitere Banden, die sich aus Übergängen in höhere Schwingungs-Zustände ergeben.

Wie bereits erwähnt, liegt die Absorptionsbande in J -Aggregaten im Vergleich zur Monomerbande bathochrom verschoben vor.^[123-126] Scheibe und Jelly entdeckten diese Art von Aggregaten, die daher auch den Namen Scheibe- oder J -Aggregate tragen, unabhängig voneinander an Cyanin-Farbstoffen.^[127-130] J -Aggregate haben im Vergleich zu ihren Einzelmolekülen veränderte optische Eigenschaften, da die Übergangsdipolmomente der beteiligten Chromophore gekoppelt vorliegen.^[131] Dies führt zur Aufspaltung des angeregten Zustands in ein Excitonband (siehe Abbildung 43).^[132]

In der ExcitONENTHEORIE von Kasha werden die Übergangsdipolmomente der Chromophore vereinfacht als Punkt-Dipole angesehen.^[133] In Abhängigkeit von der Anordnung der Übergangsdipolmomente ist eine Anregung in energetisch höher oder tiefer gelegene Excitonenzustände erlaubt. Abbildung 44 zeigt das Excitonband-Energiediagramm für ein Dimer mit co-planar orientierten Übergangsdipolmomenten in Abhängigkeit vom Versetzungswinkel (θ).

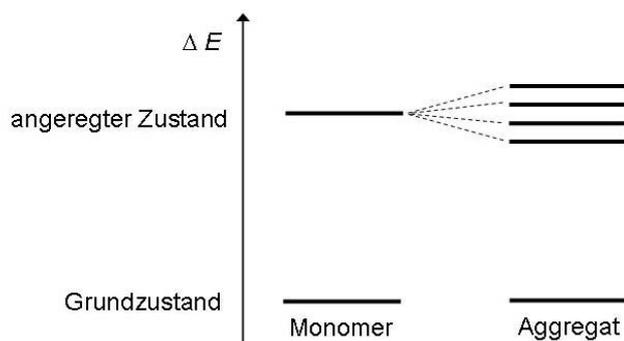


Abbildung 43. Schematische Darstellung der Aufspaltung des angeregten Zustandes in Farbstoffaggregaten in Excitonenzustände (n Monomere ergeben n Excitonenzustände).

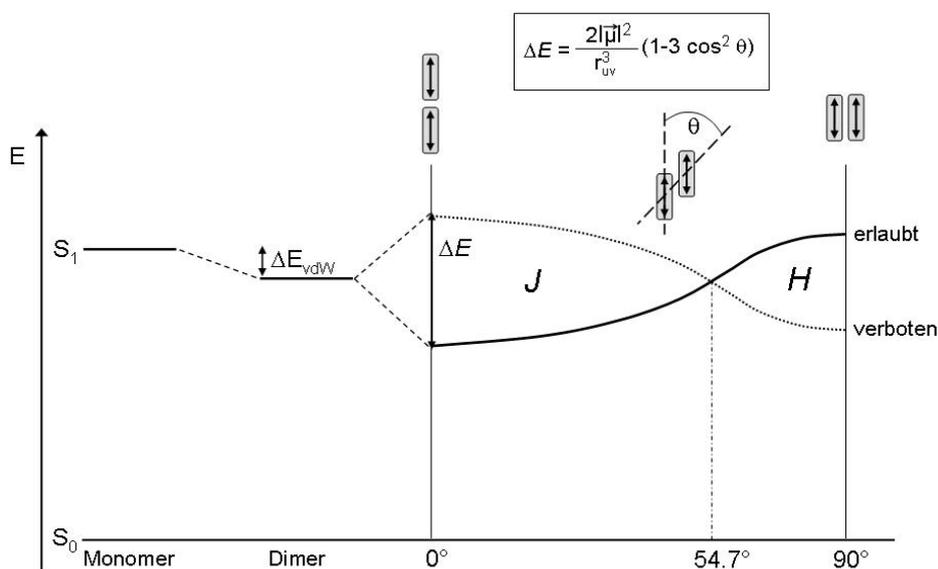


Abbildung 44. Excitonband-Energiediagramm für ein molekulares Dimer mit co-planar orientierten Übergangsdipolmomenten in Abhängigkeit vom Versetzungswinkel θ (μ = Übergangsdipolmoment, r = Abstand der Moleküle u und v).

Dieses Excitonenmodell kann auch auf größere Aggregate übertragen werden, in denen dann, abhängig von der Orientierung der Übergangsdipolmomente der aggregierten Chromophore, entweder der Übergang vom Grundzustand in die energetisch untere oder obere Bandkante erlaubt ist. Bei einem Versetzungswinkel (θ) der Übergangsdipolmomente von kleiner als 54.7° ist die untere Bandkante des Excitonenbandes erlaubt, wodurch eine Rotverschiebung der Absorptionsbande resultiert (*J*-Aggregate). Bei Versetzungswinkeln (θ) größer als 54.7° tritt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande der Aggregate auf (*H*-Aggregate).^[133]

Die Langzeitstabilität der Aggregate von **3a-c** wurde durch die Aufnahme von UV/Vis-Spektren über eine Zeitspanne von 2 Tagen bei Raumtemperatur untersucht (Abbildung 45). Eine Abnahme der Absorptionsmaxima der Aggregate zeigt eine Abnahme der Aggregatkonzentration in Lösung und damit ein Präzipitieren der Aggregate an.

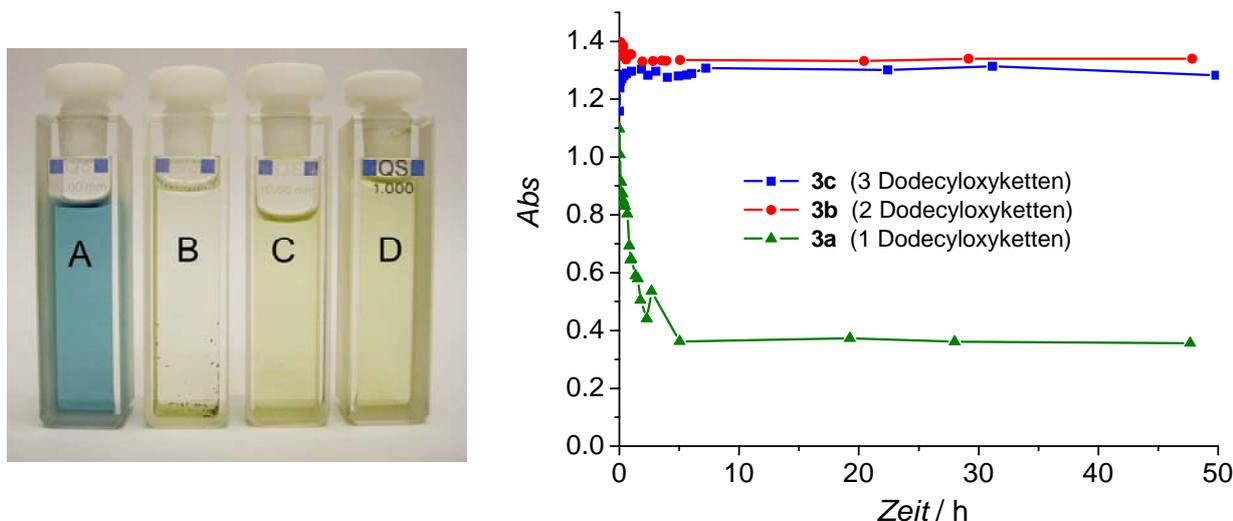


Abbildung 45. Absorptions- und Löslichkeitsverhalten der Zinkchlorine **3a-c** ($c_{3a} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $c_{3b} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $c_{3c} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$). Links: Farbe und Löslichkeitsverhalten der Monomere in THF (A, hier stellvertretend **3b**) und der Aggregate von **3a** (B), **3b** (C) und **3c** (D) in *n*-Heptan/THF 100:1 nach 8 Tagen. Rechts: Absorption der Zinkchlorin-Aggregat-Lösungen **3a** (grün), **3b** (rot) und **3c** (blau) im Verlauf von 2 Tagen ($\lambda = 741$ nm).

Im Unterschied zur literaturbekannten Modellverbindung **2** bilden die mit zwei bzw. drei Alkylketten ausgestatteten Zinkchlorine **3b** und **3c** langzeitstabile lösliche Aggregate in unpolaren Lösungsmitteln, was an der gleich bleibenden Absorption über 2 Tage zu erkennen ist. Die sinkende Absorption für Aggregate des Zinkchlorin **3a** zeigt jedoch, dass diese, wie

Modellverbindung **2**, im Verlauf von Stunden bis Tagen unkontrolliert agglomerieren und schließlich präzipitieren (Abbildung 45, Küvette B). Diese Beobachtungen bestätigen unser Konzept (Abbildung 38, Kapitel Konzeption), dass mindestens zwei Alkylketten für eine gute langzeitstabile Löslichkeit der Aggregate erforderlich sind.

Zur weiteren Charakterisierung der Selbstorganisation der Zinkchloride **3b** bzw. **3c**, wurde die Aggregation UV/Vis-absorptionsspektroskopisch in einem Temperaturbereich von 15 bis 95 °C untersucht (Abbildung 46, 47). Um diese hohen Temperaturen einstellen zu können, wurden die Aggregate in Lösungsmitteln mit vergleichbaren Eigenschaften, aber höherem Siedepunkt hergestellt.

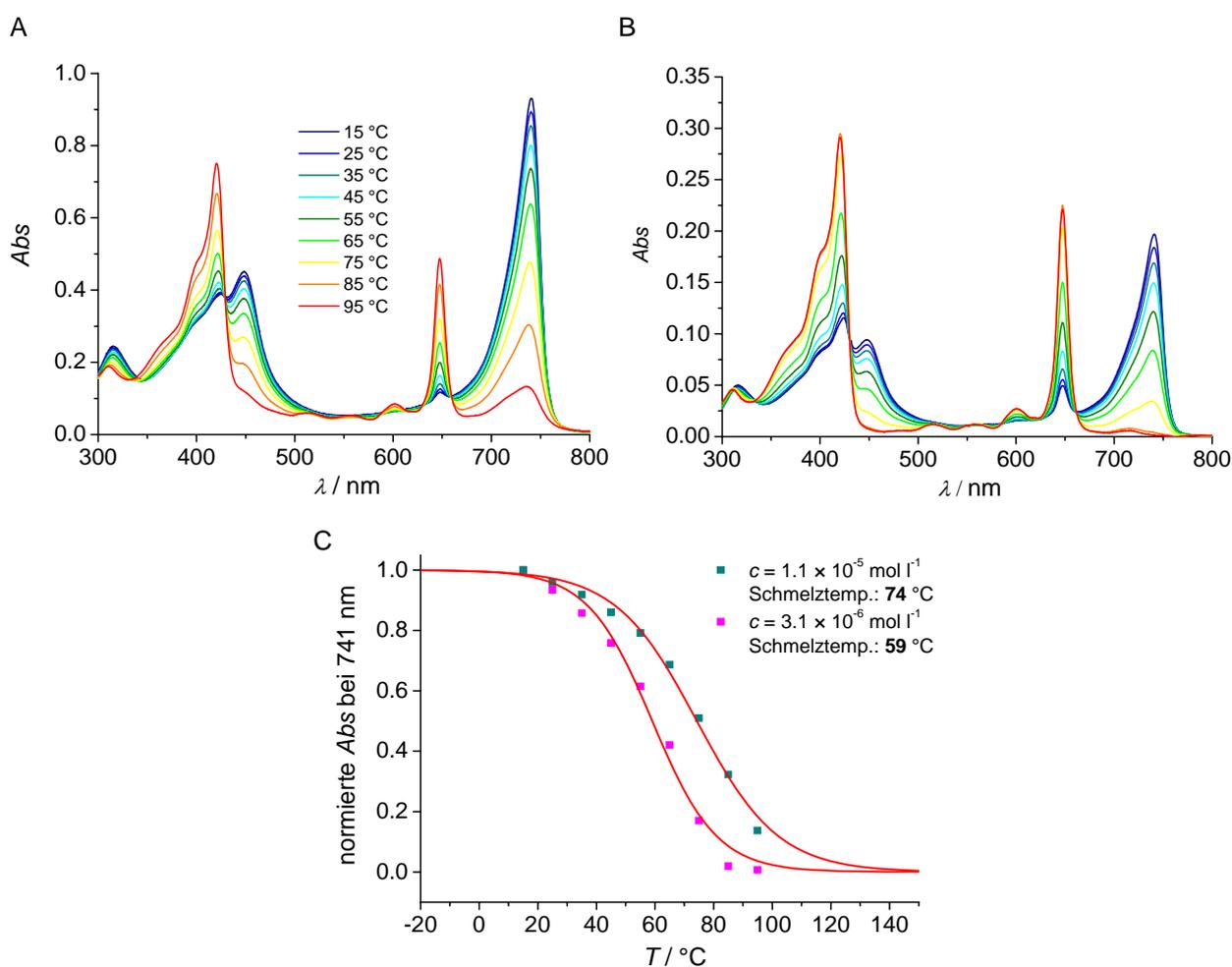


Abbildung 46. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von **3b** in *n*-Heptan/*Di-n*-butylether (4:1): (A) $c = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, (B) $c = 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Beginnend bei 15 °C wurde die Probe vor der Messung bei nächst höherer Temperatur für jeweils 1.5 h äquilibriert. (C) Normierte Abnahme der Absorption der Q_y -Aggregatbande der unterschiedlich konzentrierten Lösungen bei steigenden Temperaturen. Die Schmelztemperaturen wurden durch Kurvenanpassung mit der Boltzmannfunktion erhalten.

Bei der Probenvorbereitung wurden die Zinkchlorine **3b** und **3c** daher zunächst in Di-*n*-Butylether (20 %) gelöst und daraufhin durch Zugabe des unpolaren Lösungsmittels *n*-Heptan (80 %) deren Selbstorganisation bewirkt. Vorversuche hatten gezeigt, dass nach ca. 1 h auch bei tiefen Temperaturen ein stationärer Zustand erreicht worden war. Daher wurden die Proben für 1.5 h bei der jeweiligen Temperatur äquilibriert, bevor die Messung erfolgte.

Mit steigenden Temperaturen nehmen die Q_y-Banden der Aggregate bei 741-742 nm ab und die Monomerbanden der Chlorine bei 648 nm zu. Diese Veränderungen zeigen die Dissoziation der Aggregate bei hohen Temperaturen an.

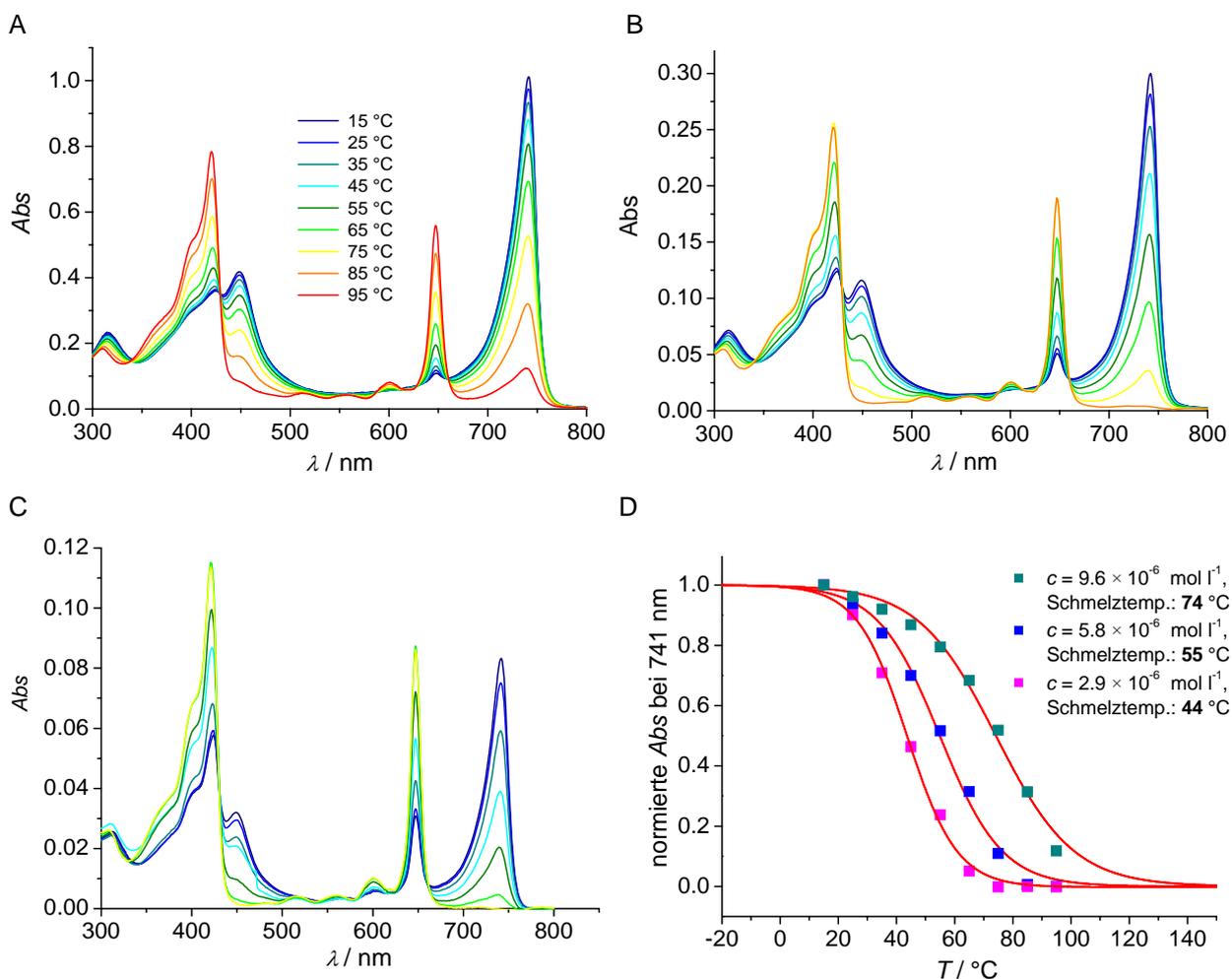


Abbildung 47. Temperaturabhängige UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von **3c** in *n*-Heptan/Di-*n*-butylether (4:1). (A) $c = 9.4 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, (B) $c = 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, (C) $c = 2.9 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Beginnend bei 15 °C wurde die Probe vor der Messung bei nächst höherer Temperatur für jeweils 1.5 h äquilibriert. (D) Normierte Abnahme der Absorption der Q_y-Aggregatbande der drei unterschiedlich konzentrierten Lösungen bei steigenden Temperaturen. Die Schmelztemperaturen wurden durch Kurvenanpassung mit der Boltzmannfunktion erhalten.

Durch Auftragung der Absorption gegen die Temperatur erhält man einen sigmoiden Kurvenverlauf für die Abnahme der Q_y-Aggregatbande des Zinkchlorin **3b** (Abbildung 46 C). Die sigmoiden Kurven wurden mit einer Boltzmannfunktion angepasst (Gleichung 1)^[134,135], wobei A für die Gesamtabsorption steht.

$$A = \frac{A_{\text{Agg}} - A_{\text{Mon}}}{1 + e^{\frac{T - T_m}{\Delta T}}} + A_{\text{Mon}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Durch die Kurvenanpassung mit der Boltzmannfunktion ergaben sich bei **3b** Schmelztemperaturen von ca. 60 °C bei einer Konzentration von $3.1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und 74 °C bei einer Konzentration von $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Im Falle des Zinkchlorin **3c** resultierten in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration Schmelztemperaturen der Aggregate von 44-74 °C (Abbildung 47 D). Ein Vergleich der Schmelztemperaturen für Lösungen gleicher Konzentration der Zinkchlorine **3b** und **3c** zeigt eine etwas höhere thermodynamische Stabilität der **3b**-Aggregate.

Da sich beim Abkühlen der zuvor erwärmten Proben die Q_y-Aggregatbanden vollständig zurückbildeten, ist die Aggregation der beiden Zinkchlorine **3b** und **3c** reversibel. Die Tatsache, dass weder beim Erwärmen noch beim Abkühlen ein Niederschlag auftrat, weist ferner auf das Vorliegen thermodynamisch stabiler Aggregatstrukturen hin und unterscheidet diese Chlorin-Aggregate von vielen anderen selbstorganisierten Farbstoffaggregaten und insbesondere von Zinkchlorin **2**.^[136-138]

Die Dissoziation der Aggregate erfolgt nicht nur bei Temperaturerhöhung, sondern auch bei Zugabe koordinierender oder polarer Lösungsmittel. Abbildung 48 zeigt die spektralen Änderungen in Abhängigkeit vom Dichlormethan-Gehalt. In einem kleinen Mischungsbereich von 20-30 % an Dichlormethan nehmen die bei hohem *n*-Heptan-Gehalt vorliegenden Aggregatbanden ($\lambda_{\text{max}} = 737 \text{ nm}$) abrupt ab, und die Monomerbanden bei 650 nm zu. Außerdem verschiebt sich das Maximum der Q_y-Bande bei steigendem Dichlormethan-Gehalt stetig von 737 nm zu 723 nm, was auf eine Lockerung der π-π-Aggregate durch das mit π-Systemen stark wechselwirkende Lösungsmittel Dichlormethan hindeutet.

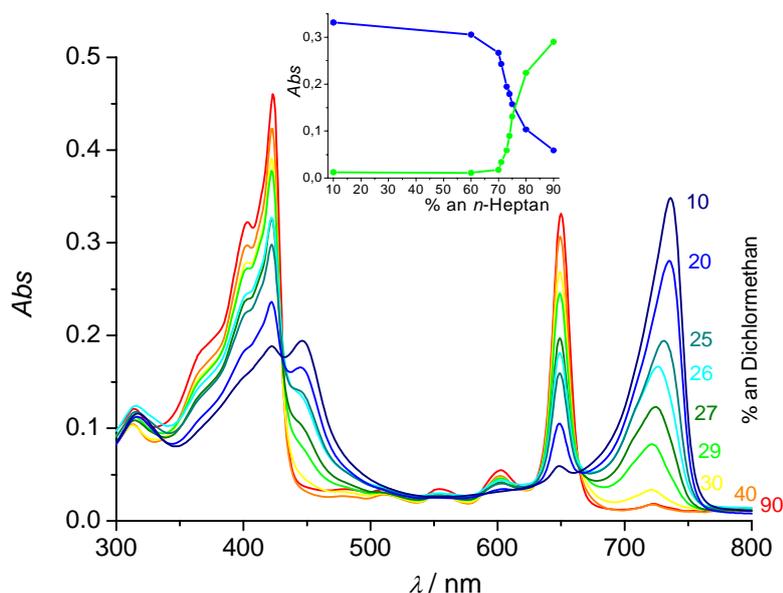


Abbildung 48. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Spektren von **3c** in Dichlormethan/*n*-Heptan-Mischungen ($c = 4.3 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$). Im Einschub ist die Abnahme der Q_y -Aggregatbande ($\lambda = 737 \text{ nm}$) und die Zunahme der Monomerbande ($\lambda = 650 \text{ nm}$) mit steigendem Dichlormethan-Gehalt gezeigt.

Im Weiteren wurden die Aggregate des Zinkchlorin **3b,c** mittels CD-Spektroskopie untersucht. In den CD-Spektren kann im Wellenlängenbereich der Q_y -Aggregatbande ein Signal bestehend aus zwei Banden mit entgegengesetztem Vorzeichen (Excitonencouplet) beobachtet werden (Abbildung 49).^[139-141] Dieser so genannte induzierte CD-Effekt entsteht durch eine chirale excitonische Kopplung der Übergangsdipolmomente.^[141] Bei Temperaturänderung entsteht (Aggregatbildung) und verschwindet (Dissoziation der Aggregate) das beobachtete Excitonencouplet, wobei es zeitlich keine Veränderungen erfährt.

In der Literatur wurden überraschend verschiedene CD-Excitonencouplets von isolierten Chlorosomen und *in vitro* erzeugten BChl *c*-Aggregaten beschrieben.^[12,14,142,143] Griebenow und Mitarbeiter teilten die beobachteten Spektren in drei Typen ein (Typ I: positives Vorzeichen bei kurzen Wellenlängen und negatives bei langen Wellenlängen [+/-], Typ II: Gegenteil von Typ I [-/+], mixed-Typ: [-/+/-]).^[71] In theoretischen Arbeiten von Holzwarth bzw. Knoester und Mitarbeitern wurde vorgeschlagen, dass die unterschiedlichen Typen von CD-Spektren auf einem „Größeneffekt“ beruhen.^[144,145] Nach Holzwarth und Mitarbeitern geht bei einer Aggregatlänge von mehr als 30 Molekülen BChl *c* der Typ II in den mixed-Typ über. Andererseits könnte gerade das im Kapitel „Konzeption“ erwähnte unkontrollierte

Agglomerationsverhalten des literaturbekannten BChl *c* und Zinkchlorin **2** *in vitro* zu Artefakten in den CD-Spektren führen. Vor diesem Hintergrund ist es interessant, dass die Zinkchlorine **3b** und **c** ein der Modellverbindung **2** sehr ähnliches Excitonencouplett aufweisen.^[14]

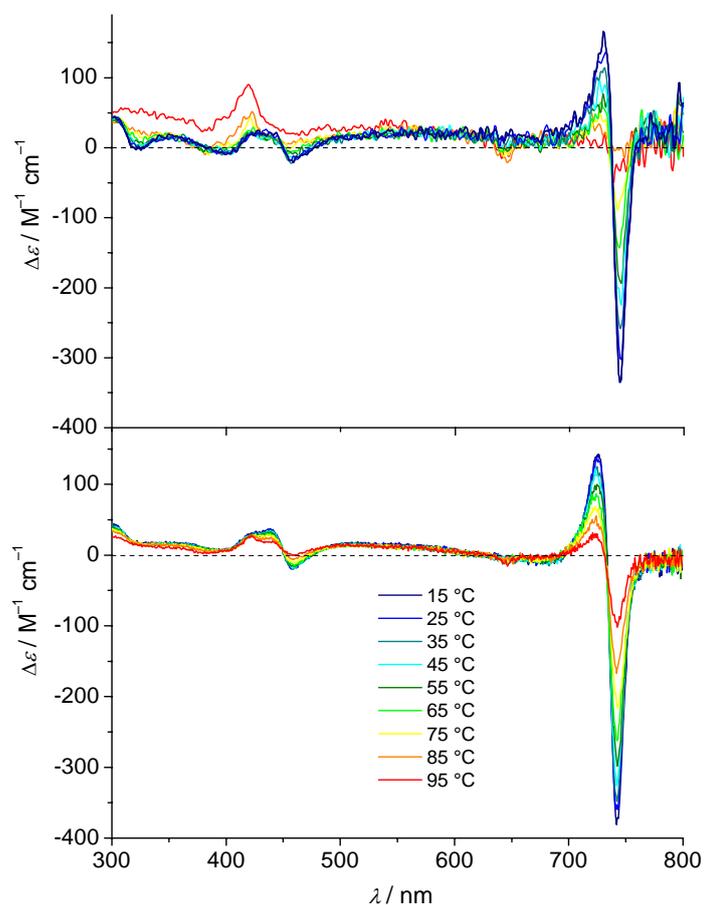


Abbildung 49. Temperaturabhängige CD-Spektren von **3b** (unten, $c = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) und **3c** (oben, $c = 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) in *n*-Heptan/*Di-n*-butylether (4:1). Beginnend bei 15 °C wurde die Probe vor der Messung bei nächst höherer Temperatur für jeweils 1.5 h äquilibriert bis 95 °C erreicht waren. Die Anisotropiefaktoren betragen bei 15 °C $g_{726} = 2.51 \times 10^{-3}$ für **3b** und $g_{730} = 2.46 \times 10^{-3}$ für **3c**.

Die neu entwickelten Zinkchlorin-Aggregate **3b** und **c** stimmen in der bathochromen Verschiebung der langwelligen Q_y -Bande, im resonanten Fluoreszenzverhalten und im induzierten CD-Effekt mit ihren Vorbildern, den natürlichen BChl *c*-Stabaggregaten überein (siehe Abbildung 12 A des Kenntnisstandes).^[59] Im Falle der chlorosomalen Farbstoffaggregate und der *in vitro* gebildeten Aggregate von BChl *c*, *d* und *e* wird die Ausbildung der stabförmigen Selbstorganisations, in denen die Moleküle *J*-aggregiert vorliegen, durch π - π -Wechselwirkungen

der aromatischen Chlorin-Ringe, durch Metall-Koordinations-Wechselwirkungen der 3¹-OH-Gruppe zum zentralen Metall-Ion und durch Wasserstoffbrücken zwischen der 3¹-OH-Gruppe und der 13¹-Keto-Gruppe bewirkt (siehe Abbildung 2 der Einleitung).^[10] Da die Zinkchlorine **3a-c** dieselben zur Ausbildung von *J*-Aggregaten essentiellen Strukturmerkmale aufweisen, ist die Bildung analoger Aggregatstrukturen anzunehmen (Abbildung 50).

Der große Vorteil der neu entwickelten Zinkchlorine **3b** und **c** ist, dass sie sich im Gegensatz zu bisherigen Modellverbindungen durch eine sehr gute Löslichkeit und die Möglichkeit einer Wachstumskontrolle durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung und der Temperatur auszeichnen.

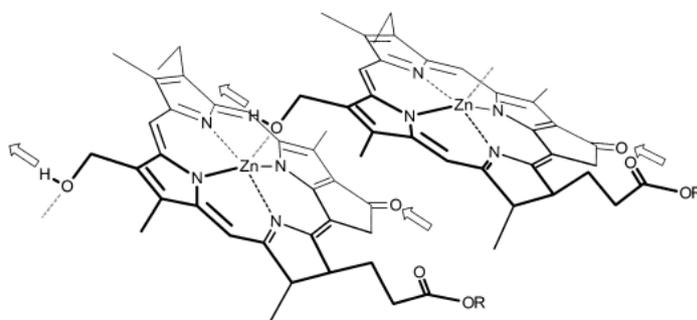


Abbildung 50. Koordinative und π - π -Wechselwirkungen der Zinkchlorine **3a-c**, die zur Bildung von *J*-Aggregaten führen. Durch Pfeile ist die mögliche Anlagerung weiterer *J*-Aggregatstapel durch Wasserstoffbrücken angezeigt, durch welche die Bildung der Stabantennen resultiert.

4.1.1.3 Mikroskopische Charakterisierung der Aggregation

Um die strukturellen Eigenschaften der Zinkchlorine genauer zu erfassen, wurden rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen durchgeführt. Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht die Abbildung der Topographie von Oberflächen durch Abtasten der Probenoberfläche mit einer Siliziumspitze. Die AFM-Studien wurden an den Aggregaten des Zinkchlorin **3b** durchgeführt. Abbildung 51 zeigt AFM-Aufnahmen einer Probe, welche durch Rotationsbeschichtung einer Lösung von **3b** in *n*-Hexan/THF (100:1) auf HOPG (nach dem engl. Sprachgebrauch Highly Ordered Pyrolytic Graphite) hergestellt wurde. Aus den AFM-Aufnahmen geht hervor, dass die von Zinkchlorin **3b** gebildeten Aggregate tatsächlich in Form starrer Stäbe vorliegen. Die Länge der Stäbe betrug 300 ± 97 nm und die Höhe 5.8 ± 0.4 nm (Abbildung 51 B, vertikaler Abstand zwischen dem schwarzen und grünen Dreieck). Bemerkenswert ist, dass alle beobachteten Stabantennen in isolierter Form vorliegen. Damit wird

auch von struktureller Seite unsere in Abbildung 38 des Kapitels Konzeption skizzierte Vorstellung untermauert. Die gemessene Höhe von etwa 5-6 nm steht in gutem Einklang mit elektronenmikroskopischen Daten für die stabförmigen BChl *c*-Aggregate der Chlorosomen von *Chloroflexus aurantiacus*^[25] (Abbildung 9) und auch mit dem Röhrenmodell von Holzwarth.^[26]

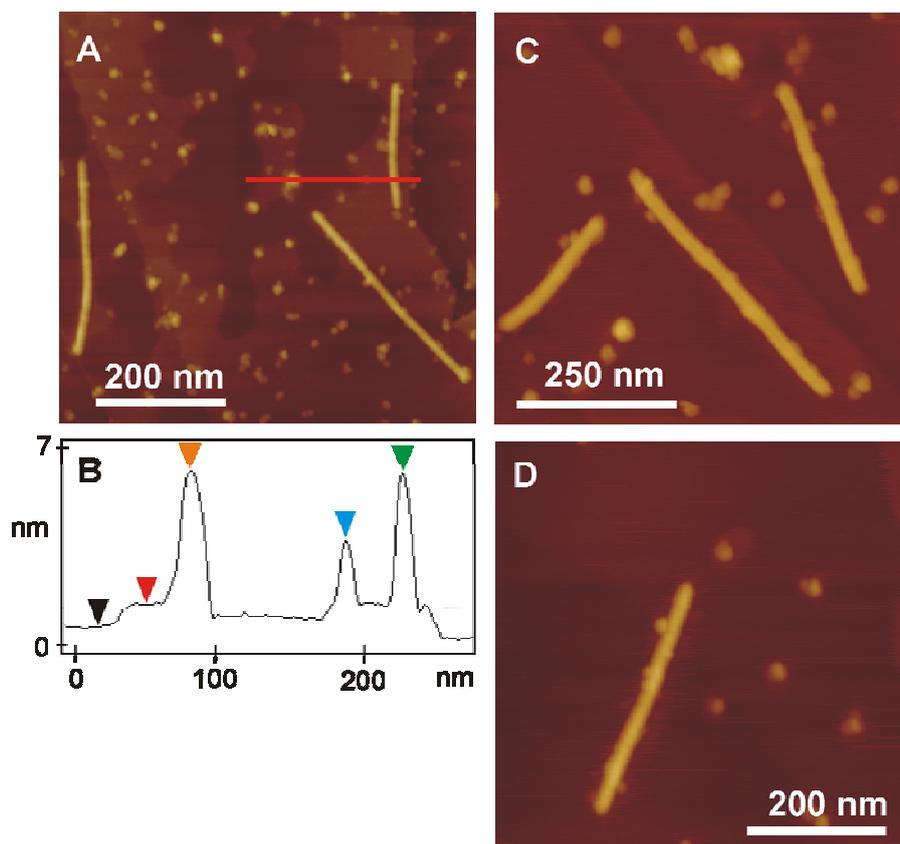


Abbildung 51. Tapping-modeTM (intermittierender Modus) AFM-Aufnahme von Aggregaten des Zinkchlorin **3b** auf HOPG. In (A), (C) und (D) sind unterschiedliche Gebiete und Vergrößerungen der Probe abgebildet; (B) zeigt das Höhenprofil der roten Linie aus (A). Die Probe wurde durch Rotationsbeschichtung einer Lösung von **3b** in *n*-Hexan/THF (100:1) auf HOPG hergestellt und an Luft untersucht.

Neben den stabförmigen Strukturen sind aber auch kleinere und größere kugelförmige Strukturen zu erkennen, deren Höhe durchschnittlich 3.1 ± 0.6 nm (Abbildung 51 B, vertikaler Abstand zwischen dem schwarzen und blauen Dreieck) bzw. 5.6 ± 0.7 nm (Abbildung 51 B, vertikaler Abstand zwischen dem schwarzen und orangen Dreieck) bemisst. Diese Strukturen sind wahrscheinlich vom Typ einer Kugelmicelle, und entweder eine Folge des Abscheidungsprozesses (Fragmentierung der Stabaggregate als Folge der

Rotationsbeschichtung) oder sie co-existieren in Lösung mit den Stabaggregaten. Weiterhin ist auf der HOPG-Oberfläche eine 0.5 ± 0.1 nm dicke molekulare Adsorbat-Schicht zu erkennen (Abbildung 51 B, vertikaler Abstand zwischen dem schwarzen und roten Dreieck), welche eindeutig auf eine durch die Graphit-Oberfläche induzierte Selbstorganisation von Zinkchlorinen in einer Monolage zurückzuführen sein dürfte.

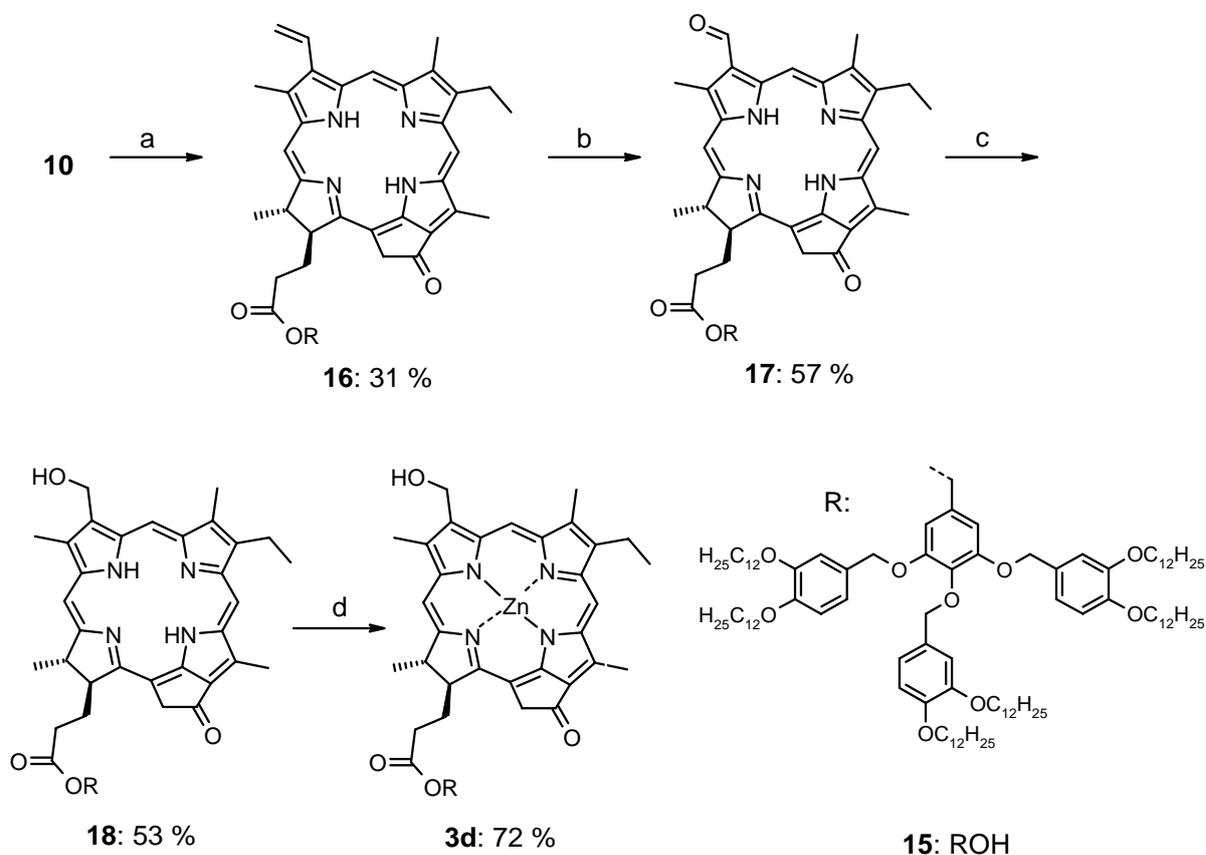
Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit den Zinkchlorinen **3b,c** erstmals gut lösliche BChl *c*-Modellverbindungen zur Verfügung gestellt wurden, die intensive spektroskopische Untersuchungen erlauben. Das Vorliegen von stabförmigen Aggregatstrukturen für BChl *c*-analoge Modellverbindungen, welche bereits durch spektroskopische Untersuchungen und computergestützte Berechnungen angenommen wurden,^[10,26] konnte somit erstmals mikroskopisch belegt werden. Die in Abbildung 51 gezeigten AFM-Aufnahmen des Zinkchlorin **3b** leisten somit einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der supramolekularen Organisation dieser Substanzklasse.

4.1.2 Zinkchlorine mit dendritischen Seitenketten

Neben den Zinkchlorinen **3a-c**, welche mit einer (**3a**), zwei (**3b**) und drei (**3c**) Dodecylketten ausgestattet sind, sollte nun ein Zinkchlorin **3d** synthetisiert werden, welches sechs löslichkeitsvermittelnde Dodecylketten enthält.

4.1.2.1 Synthese

Analog den Zinkchlorinen **3a-c** wurde das Zinkchlorin mit Dendron-Seitenkette **3d** durch Derivatisierung der aus Chl *a* **7** gewonnenen Säure des Phäo *a* **10** erhalten (siehe Schema 3).^[115]



Schema 3. Darstellung des Zinkchlorin **3d**. a) **15**, DCC, DMAP, DPTS, CH₂Cl₂, RT, 12 h; b) OsO₄, NaIO₄, AcOH, THF/H₂O, RT, 5 h; c) BH₃(*t*Bu)NH₂, THF, RT, 3 h; d) Zn(OAc)₂, MeOH, CH₂Cl₂, 2.5 h.

Die Synthese des monodendritischen Alkohols der zweiten Generation **15** erfolgte nach Literaturvorschrift von Percec und Mitarbeitern.^[146,147] Unter Einsatz der Aktivierungsreagenzien DCC, DMAP, DPTS und *N*-Ethyl-diisopropylamin wurde **10** mit dem monodendritischen

Alkohol **15** in trockenem Dichlormethan in einer Ausbeute von 31 % zum Chlorin **16** verestert. Die oxidative Spaltung der Vinyl-Gruppe von **16** zum entsprechenden Formyl-Derivat **17** gelang mit Hilfe von Osmiumtetroxid und Natriumperodat in einer Ausbeute von 57 %. Selektive Reduktion der 3¹-Formyl- zur 3¹-Hydroxy-Funktion des Chlorins **18** erfolgte in einer Ausbeute von 53 % durch den Boran-*tert*-Butylamin-Komplex. Im letzten Schritt wurde das Chlorin **18** in einer methanolischen Zinkacetat-Lösung in einer Ausbeute von 72 % zum gewünschten Zinkchlorin **3d** metalliert. Alle Zwischenstufen und Endprodukte wurden säulenchromatographisch und zur Schmelzpunktbestimmung und Charakterisierung mittels ¹H-NMR und HRMS zusätzlich über eine RP-Säule an der HPLC gereinigt. Für die spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen wurden ebenfalls HPLC gereinigte Proben verwendet.

4.1.2.2 Spektroskopische Studien zur Aggregation

Das durch eine Dendron-Seitenkette mit sechs Dodecylketten versehene Zinkchlorin **3d** zeigt im polaren Lösungsmittel THF eine Q_y-Bande bei 647 nm und erfährt im unpolaren Lösungsmittel *n*-Hexan (*n*-Hexan/THF 100:1) eine bathochrome Verschiebung der Q_y-Bande zu 742 nm (siehe Abbildung 52).

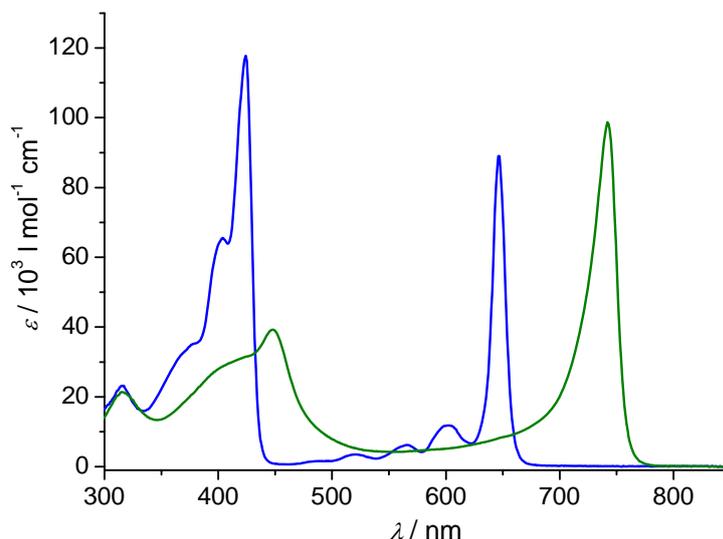


Abbildung 52. UV/Vis-Spektrum des Zinkchlorin **3d** als Monomer in THF ($\lambda_{Q_y} = 647$ nm) und in Form von Aggregaten in *n*-Hexan/THF (100:1) ($\lambda_{Q_y} = 742$ nm). Die Konzentration beträgt jeweils 1×10^{-5} mol l⁻¹.

Dies entspricht dem Verhalten der mit einer (**3a**), zwei (**3b**) und drei (**3c**) Dodecylketten ausgestatteten Zinkchlorine. Somit bildet das Zinkchlorin **3d** in unpolaren Lösungsmitteln durch Selbstorganisation ebenfalls *J*-Aggregate aus, die sich analog **3b** und **3c** durch eine sehr gute und dauerhafte Löslichkeit auszeichnen.^[29] Die gute Löslichkeit des Zinkchlorins **3d** wurde wie bei **3b** und **3c** durch Beobachtung der Aggregatabsorptionsbande mittels UV/Vis-Spektroskopie über einen längeren Zeitraum belegt.

In Abbildung 53 sind die temperaturabhängigen UV/Vis- und CD-spektroskopischen Studien für Verbindung **3d** in *n*-Heptan/*Di-n*-Butylether gezeigt. Die UV/Vis-Spektren zeigen die Abnahme der Q_y -Aggregatbande von **3d** bei 738 nm und die Zunahme der Monomerbande bei 648 nm mit steigender Temperatur. Die Veränderung der Intensität der Q_y -Bande bei 738 nm mit steigender Temperatur ist im Einschub zu sehen. Durch Kurvenanpassung mit der Boltzmannfunktion (Gleichung 1) resultiert eine Schmelztemperatur von 80 °C bei einer Konzentration von $1.54 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Ein vorangegangenes Experiment im gleichen Lösungsmittel-Gemisch bei einer Konzentration von $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ zeigte, dass die Aggregation des Zinkchlorin **3d** reversibel ist, da sich beim Abkühlen von auf 80 °C erwärmter Proben die Q_y -Aggregatbande zurückbildete. Bei der in Abbildung 53 abgebildeten temperaturabhängigen Studie war allerdings, bedingt durch Temperaturen höher als 80 °C ein Zerfall der Monomerspezies zu beobachten, wodurch die Rückbildung der *J*-Aggregatbande unvollständig war.

Wie in den natürlichen BChl *c*-Stabaggregaten konnte bei **3d** ein induzierter CD-Effekt, der aus der chiralen excitonischen Kopplung der Übergangsdipolmomente resultiert, beobachtet werden (Abbildung 53 oben, dunkel-blau markiertes Spektrum). Die Stärke der Amplitude dieses Signals entspricht ungefähr denjenigen der Zinkchlorine **3b,c**. Temperaturabhängige CD-Studien zeigten, entsprechend den temperaturabhängigen UV/Vis-Studien, eine Abnahme des CD-Effekts der Q_y -Aggregatbande von **3d** bei steigender Temperatur als Folge der Dissoziation der Aggregate. Nach der Einteilung von Griebenow und Mitarbeitern ist das in Abbildung 53 oben zu sehende Excitonencouplet wie bei **3b** und **3c** vom Typ I (positives Vorzeichen bei kurzen Wellenlängen und negatives bei langen Wellenlängen [+/-]).^[71] Wenn die unterschiedlichen Typen von CD-Spektren, wie von Holzwarth sowie Knoester und Mitarbeitern beschrieben auf einem „Größeneffekt“ beruhen, so hätten die von **3d** gebildeten Aggregate ähnliche Ausmaße, wie die von **3b,c**.^[144,145]

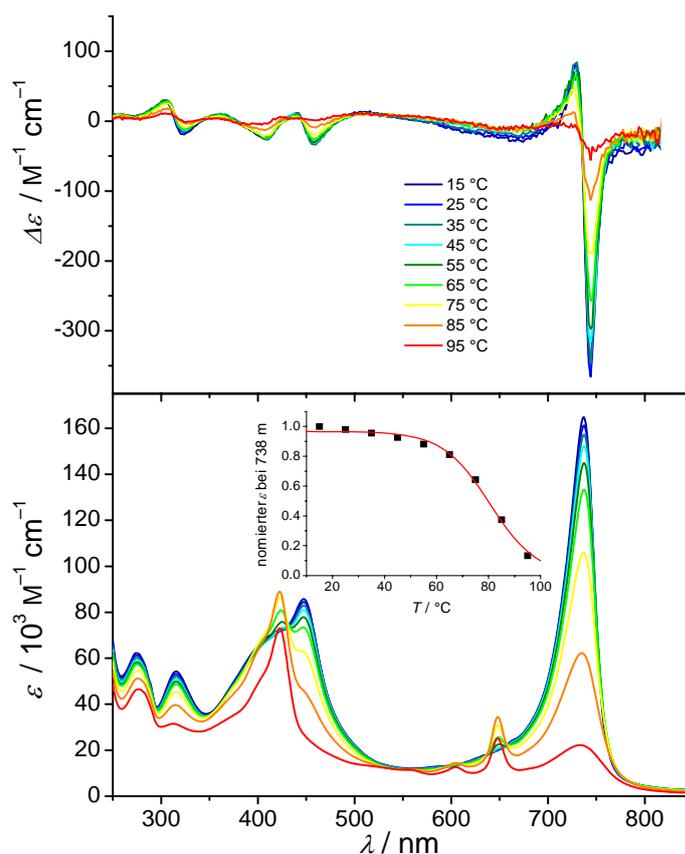


Abbildung 53. Temperaturabhängige UV/Vis- (unten) und CD-Spektren (oben) von **3d** in *n*-Heptan/*Di-n*-butylether (4:1) bei einer Konzentration von $c = 1.54 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Beginnend bei 15 °C wurde die Probe vor der Messung bei nächst höherer Temperatur für jeweils 1.5 h äquilibriert bis 95 °C erreicht waren. Der Einschub zeigt die Veränderung der Q_y-Bande bei 738 nm mit steigender Temperatur. Der Anisotropiefaktor beträgt bei 15 °C $g_{744} = 2.75 \times 10^{-3}$.

Die Dissoziation der Zinkchlorin-Aggregate **3b-d** ist nicht nur durch Temperaturerhöhung zu erreichen, sondern auch durch Zugabe kleiner Mengen von Lösungsmitteln, die entweder die π - π -Wechselwirkungen schwächen (wie im Falle von **3c** durch Zugabe von Dichlormethan, Abbildung 48) oder die koordinativen bzw. die H-Brückenbindungen aufbrechen. Letztere Möglichkeit ist in Abbildung 54 anhand der Abnahme der Aggregatbande bei 743 nm bzw. der Zunahme der Monomerbande durch Zugabe von Tetrahydrofuran gezeigt.

In einem Mischungsbereich von 9 %-15 % an THF nimmt die bei 743 nm vorliegende Aggregatbande stark ab und die Monomerbande bei 650 nm zu. Hier erweisen sich die Aggregate von Zinkchlorin **3d** gegenüber den Zinkchlorinen **3b** und **c** als deutlich stabiler, so dass **3d** bei gleicher Konzentration weniger empfindlich auf die Zugabe von THF reagiert. Während beim Zinkchlorin **3b** die Q_y-Monomerbande bei 6 % THF schon ca. fünf Mal so hoch

ist wie die Q_y-Aggregatbande, ist dieses Verhältnis bei **3d** erst bei annähernd dem doppelten Anteil von THF (11 %) erreicht (siehe Abbildung 54).

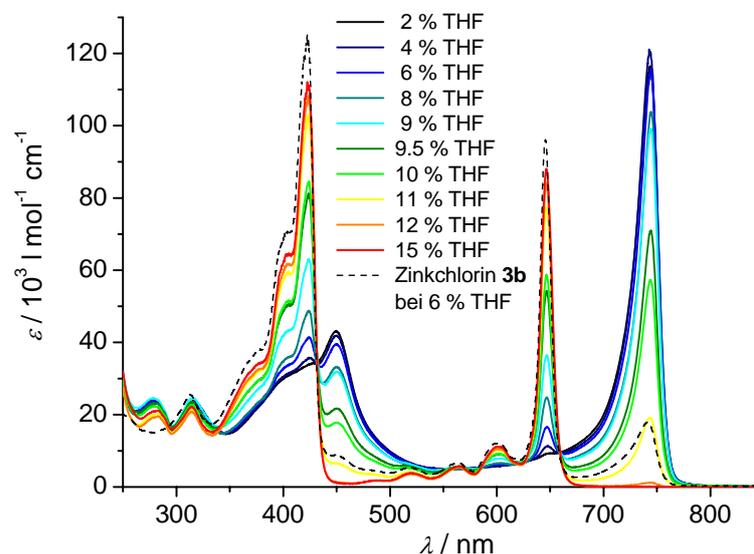


Abbildung 54. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Spektren von **3d** in THF/*n*-Hexan-Mischungen verschiedener Zusammensetzung. Sowie das Spektrum des Zinkchlorin **3b** (gestrichelt) in THF/*n*-Hexan 94:6 ($c_{3d} = c_{3b} = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$).

Wie Abbildung 55 schematisch zeigt, formt das von Percec und Mitarbeitern entwickelte sechs Dodecylketten enthaltende Monodendron **15** im Feststoff kegelförmige Strukturen, die sich zu sphärischen supramolekularen Dendrimern organisieren, welche dreidimensionale kubische Flüssigkristall-Gitter ausbilden.^[148]

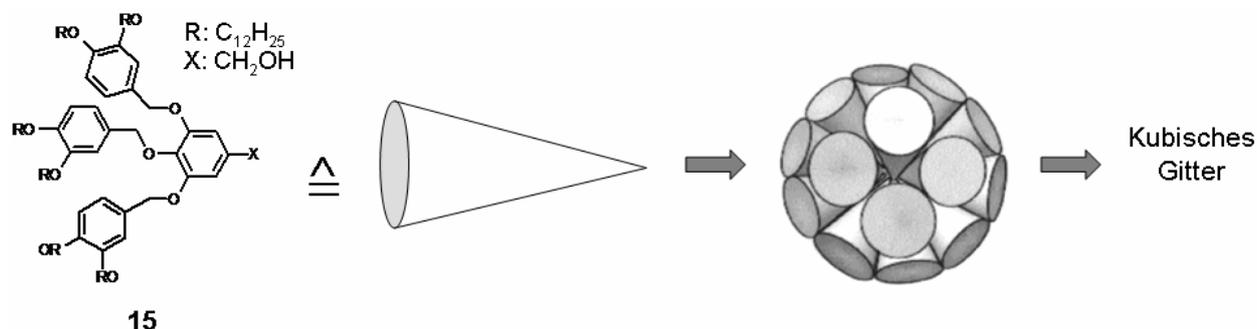


Abbildung 55. Selbstorganisation des kegelförmigen Monodendron **15** in sphärische Dendrimere und deren anschließende Selbstorganisation in ein kubisches Gitter.

Anhand der bathochromen Verschiebung der Q_y -Bande in den UV/Vis-Spektren der Aggregate von **3d** wird deutlich, dass die Zinkchlorin-Chromophore *J*-aggregiert vorliegen (Abbildung 52). Folglich ist davon auszugehen, dass die Struktur der Aggregate durch die zwischen den Zinkchlorinen bestehenden Wechselwirkungen und nicht durch Wechselwirkungen der Dendron-Reste bestimmt wird, und sich bei **3d** dem Zinkchlorin **3b** ähnliche röhrenförmige Aggregate ausbilden. Die Bildung dieser Aggregate ist durch den räumlichen Anspruch der Dendron-Reste nicht gestört. Dafür spricht auch die erhöhte Stabilität der Aggregate des Zinkchlorin **3d** in THF/*n*-Hexan-Mischungen, die wahrscheinlich aus einer verstärkten Abschirmung der im Inneren der inversen Micellen gelegenen koordinativen Wechselwirkungen, durch die großen dendritischen Seitenketten, resultiert.

4.1.2.3 Mikroskopische Studien zur Aggregation

Für die Aggregate des Zinkchlorin **3d** wurden nach Rotationsbeschichtung auf HOPG gebogene längliche Strukturen mit einer relativ stark variierenden Breite von 13 ± 3 nm und einer Höhe von 3.7 ± 0.2 nm beobachtet (Abbildung 56). Im Vergleich dazu waren für das Zinkchlorin **3b**, welches zwei Dodecylketten enthält, Aggregate in Form starrer Stäbe zu beobachten deren Höhe 5.8 ± 0.4 nm betrug (Abbildung 51). Zinkchlorin **3d** bildet somit breitere, aber flachere Strukturen aus, die zudem flexibler sind als die des Zinkchlorin **3b**.

Im Gegensatz zu diesen mikroskopischen Aufnahmen deutete das gleichartige Verhalten von **3b**, **c** und **d** in den UV/Vis- und CD-spektroskopischen Untersuchungen auf übereinstimmende lokale Kontakte in den Aggregatstrukturen hin. Daher ist es möglich, dass die Aggregatstrukturen in Lösung übereinstimmen, es auf Oberflächen jedoch, bedingt durch die hohe Affinität der Dendron-Reste zur Graphit-Oberfläche und durch ein Verdampfen des Lösungsmittels aus der Röhre, zum Kollabieren der Röhren kommt. Hierdurch wären die in den AFM-Aufnahmen beobachteten relativ flachen und breiten Strukturen zu erklären.

Auf der HOPG-Oberfläche befinden sich neben den großen Aggregatstrukturen im Vordergrund zusätzlich Lamellen, deren Breite 4.7 ± 0.2 nm beträgt (durch Querschnitts-Analyse bestimmt). Es ist anzunehmen, dass diese Lamellen aus Stapeln der Zinkchlorin-Moleküle **3d** bestehen, die parallel zur Oberfläche angeordnet sind (siehe Kapitel 4.2).

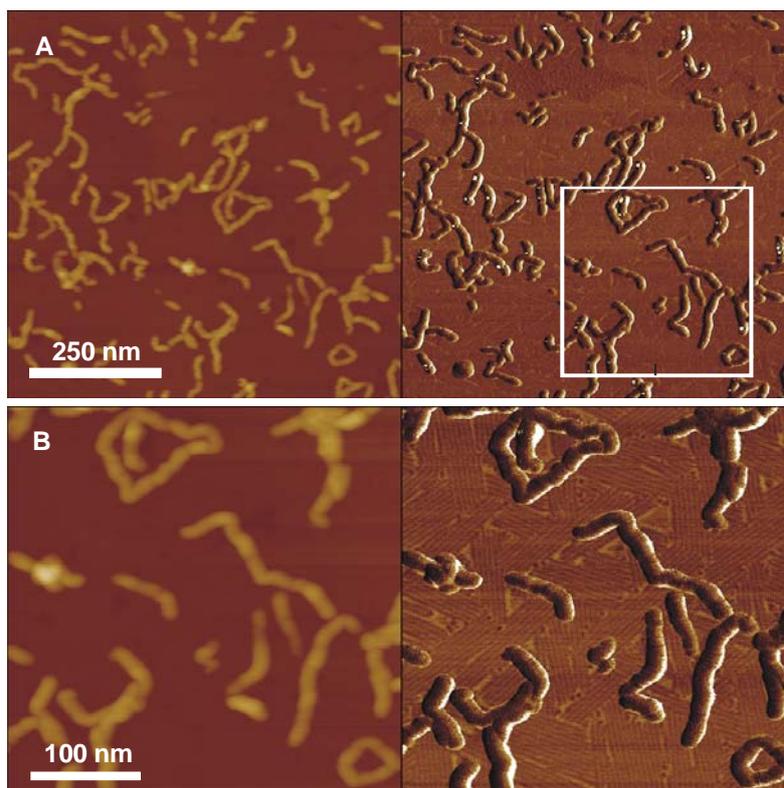


Abbildung 56. (A) Tapping-modeTM (intermittierender Modus) AFM-Aufnahme der Aggregate des Zinkchlorin **3d**. Die Probe wurde durch Rotationsbeschichtung einer Lösung von **3d** in *n*-Hexan/THF (100:1) auf HOPG aufgetragen. (B) Vergrößerung des in (A) durch ein weißes Rechteck hervorgehobenen Bereichs. Links ist jeweils die Topografie und rechts das Phasenbild der Probe abgebildet.

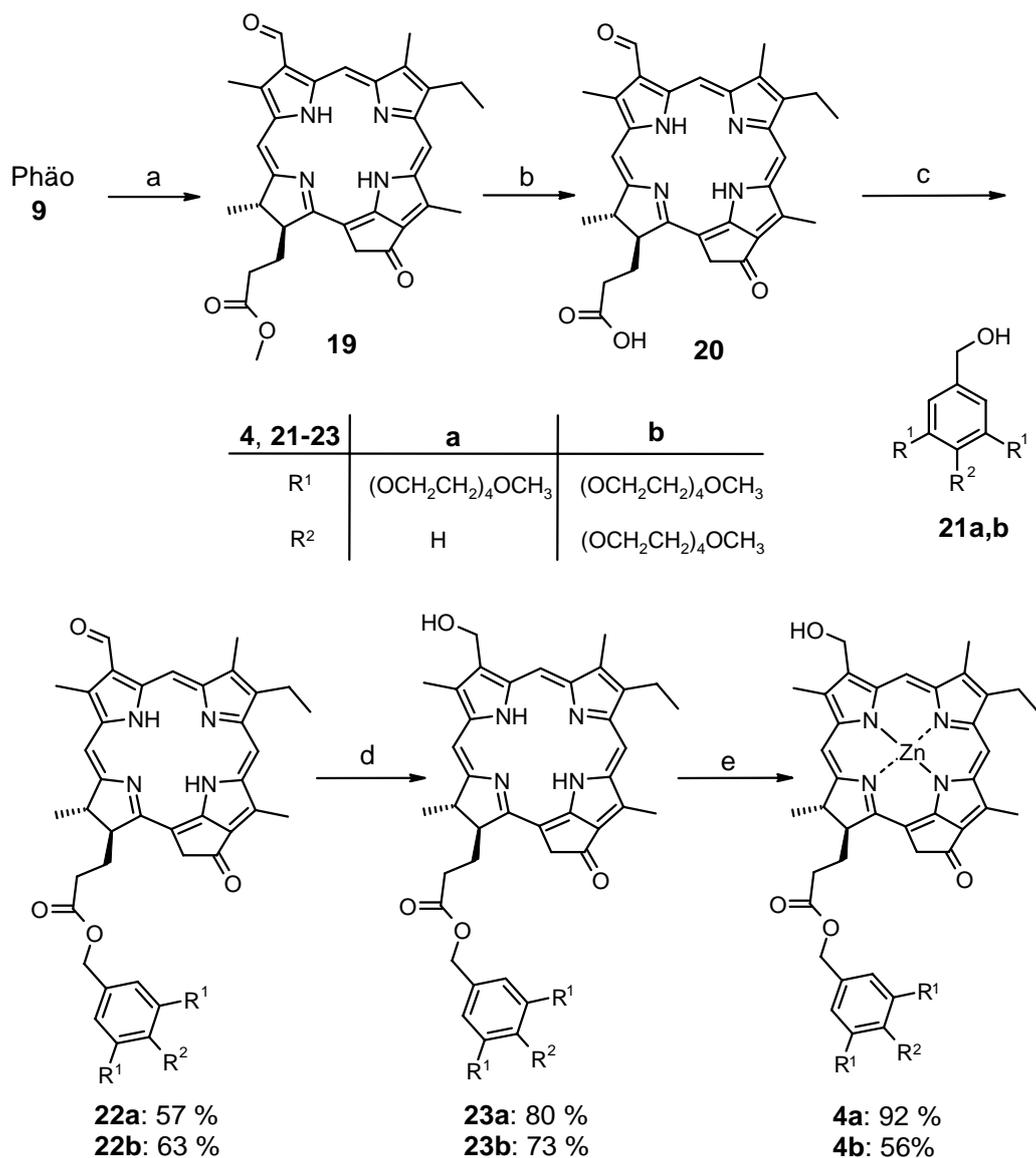
4.1.3 Zinkchlorine mit hydrophilen Seitenketten

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von BChl *c* **1** und der Zinkchlorin-Modellverbindung **2** in Wasser, erfordert die Präparation Chlorosomen-analoger *in vitro* Aggregate in Wasser den Zusatz von Tensiden wie Triton X-100 oder α -Lecithin.^[149-152]

Die Bereitstellung von wasserlöslichen Zinkchlorin-Aggregaten, deren Struktur mit der von chlorosomalen Aggregaten übereinstimmt, sollte in diesem Teil der Arbeit durch die Synthese von Zinkchlorinen mit zwei (**4a**) bzw. drei (**4b**) hydrophilen Tetraethylenglykol-Seitenketten erreicht werden. Solche Oligoethylen-Substituenten können wasserunlöslichen Verbindungen eine Wasserlöslichkeit vermitteln.^[153-154]

4.1.3.1 Synthese

Die Synthese der mit Tetraäthylendioxybenzylester-Seitenketten ausgestatteten Zinkchlorine **4a** und **4b** geht von Phäo *a* **9** aus, welches wie in Schema 1 gezeigt, aus Chl *a* gewonnen wurde (Schema 4). Im Gegensatz zu den Synthesen der Zinkchlorine **3a-d** wurde jedoch zuerst die 3¹-Vinyl-Gruppe des Phäo *a* **9** mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat oxidativ zum 3-Formyl-Derivat **19** gespalten,^[14] und erst im weiteren Verlauf die Veresterung in 17³-Position vorgenommen. Grund für die geänderte Synthesesequenz ist die Gefahr einer oxidativen Spaltung der Tetraethylenglykolketten durch die Einwirkung von Natriumperiodat. Mit konzentrierter Salzsäure wurde das 3¹-Formyl-Phäo *a* methylester **19** nach Literaturvorschrift zum 3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (**20**) hydrolysiert.^[155] Die Chlorin-Carbonsäure **20** wurde mit Hilfe der Aktivierungsreagenzien DCC, DMAP, DPTS und *N*-Ethyldiisopropylamin in trockenem Dichlormethan in Ausbeuten von 57-63 % mit den Alkoholen **21a,b** verestert, welche nach Literaturvorschrift synthetisiert wurden.^[156] Die veresterten 3¹-Formyl-Chlorine **22a,b** wurden anschließend in Ausbeuten von 73-80 % selektiv mit Boran-*tert*-Butylamin zu den entsprechenden 3¹-Hydroxy-Chlorinen **23a** und **b** reduziert und weiter mit Zinkacetat in Methanol in die gewünschten Zinkchlorine **4a** und **b** überführt. Die Ausbeuten der Metallierung betrugen 56-92 %.



Schema 4. Darstellung der Zinkchlorine **4a** und **4b** ausgehend von Phäo **a 9**. a) OsO₄, NaIO₄, AcOH, THF/H₂O, RT, 5 h; b) konzentrierte HCl, RT, 6 h; c) **21a** und **b**, DCC, DMAP, DPTS, *N*-Ethyl-diisopropylamin, CH₂Cl₂, RT, 3 h; d) BH₃(*t*Bu)NH₂, CH₂Cl₂, RT, 1.5-2 h; e) Zn(OAc)₂, MeOH, THF, RT, 3 h.

4.1.3.2 Spektroskopische Studien zur Aggregation

Die Selbstorganisation der Zinkchlorine **4a,b** in Wasser wurde, wie die der Zinkchlorine **3a-d** in unpolaren Lösungsmitteln, mittels UV/Vis- und CD-Spektroskopie untersucht. Zur Präparation der Aggregat-Lösungen wurden in THF Monomer-Stammlösungen bekannter Konzentrationen der Zinkchlorine **4a,b** hergestellt, welche anschließend in ultrareines Wasser

(Wasseraufbereitungssystem MilliQ) gegeben wurden. In den so präparierten Aggregat-Lösungen betrug die Lösungsmittelzusammensetzung Wasser/THF 100:1 (vol %). Die Ausbildung von Aggregaten wurde durch einen sofortigen Farbwechsel der türkis-blauen Monomer-Lösungen zu lind-grünen Aggregat-Lösungen angezeigt. In den UV/Vis-Absorptionsspektren konnte die Aggregation des Zinkchlorin **4a** durch eine bathochrome Verschiebung der Q_y -Bande von 648 nm (in THF) zu 733 nm bei Zugabe in Wasser (Wasser/THF 100:1) beobachtet werden (Abbildung 57). Innerhalb von 24 h erfolgte eine weitere Verschiebung der Q_y -Bande zu 747 nm, die jedoch mit einem Präzipitieren der Aggregate des Zinkchlorin **4a** einherging.

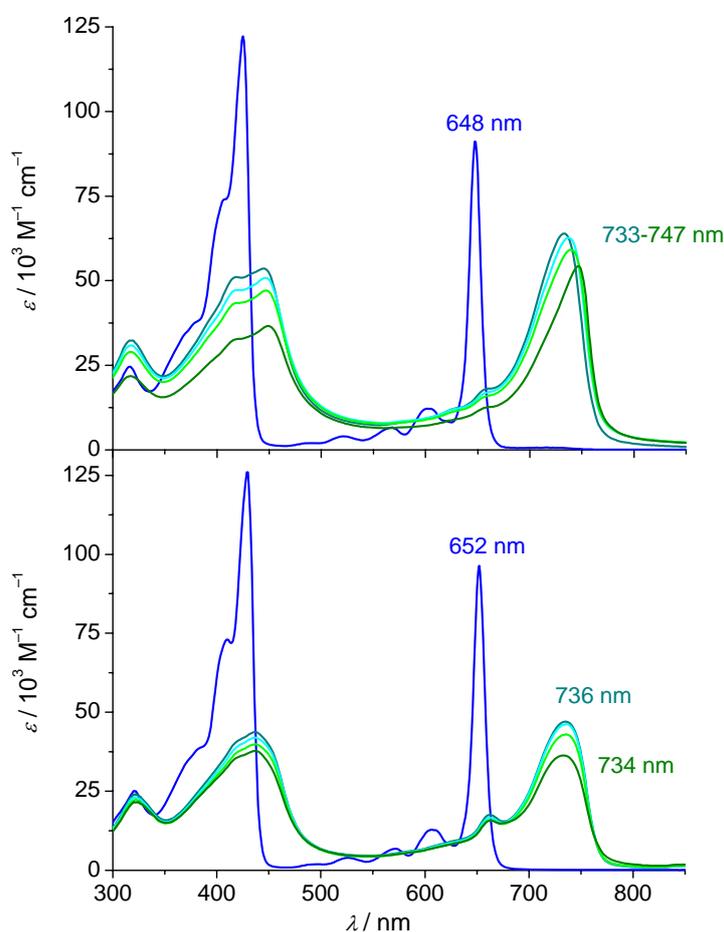


Abbildung 57. UV/Vis-Spektren der Zinkchlorine **4a** (oben, $c = 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) und **4b** (unten, $c = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$). Monomere (blaue markierte Spektren) in THF und Aggregate (cyan bzw. grüne Spektren) in Wasser mit THF (100:1) im Verlauf von ca. 24 h. Die Abnahme der Intensität der Aggregatbanden und der gleichzeitige Anstieg der Basislinie zeigen ein Ausfallen der beiden Zinkchlorine an.

Auch im Falle des Zinkchlorin **4b**, welches mit drei Tetraethylglykolketten ausgestattet ist, konnte keine dauerhafte Wasserlöslichkeit der Aggregate erreicht werden. Der Platzbedarf einer weiteren hydrophilen Kette scheint die Aggregate sogar eher zu destabilisieren, da die Verschiebung der Q_y -Bande im Verlauf von 24 h von 736 nm auf 734 nm zurückging. Die Löslichkeitseigenschaften von **4a** und **4b** waren auch bei einem Wechsel des Lösungsmittel-Gemisches von Wasser/THF zu Wasser/Methanol nicht verbessert.

Somit ist mit dem Zinkchlorine **4a** die Bildung von Zinkchlorin-Aggregaten in Wasser gelungen, deren Verschiebung der Q_y -Bande sich mit 733-747 nm im Bereich der chlorosomalen Aggregate befindet. Eine ähnliche Nahordnung der Chromophore in den Aggregaten wird zusätzlich durch das in Abbildung 58 gezeigte CD-Spektrum von **4a** untermauert, dessen Excitonencouplett dem der Aggregate von **3b** ähnlich ist.

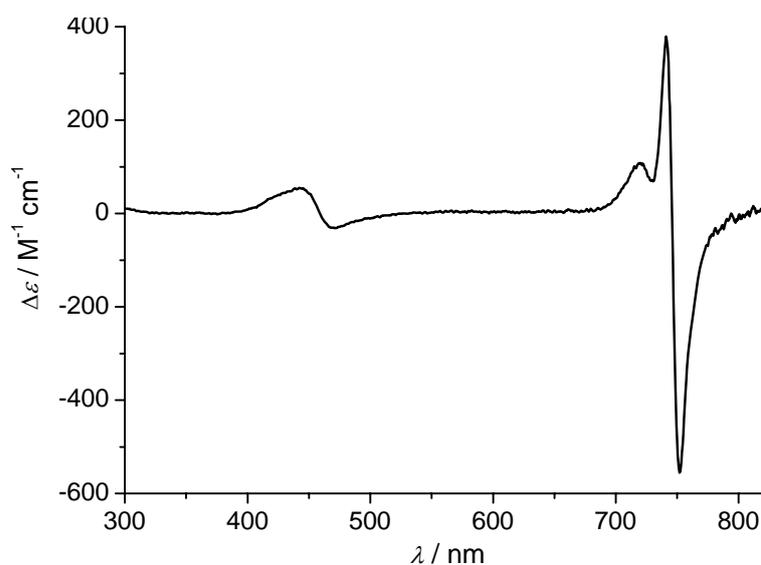


Abbildung 58. CD-Spektrum von **4a** in Wasser/THF (100:1), ($c = 8.6 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$). Anisotropiefaktor $g_{741} = 8.02 \times 10^{-3}$.

Bisherige Arbeiten, die sich die Wasserlöslichkeit von Chlorosomen-analogen Aggregaten zum Ziel gesetzt hatten, stammen aus der japanischen Arbeitsgruppe von H. Tamiaki. Hier wurden Aggregate von BChl *c* bzw. Zinkchlorin **2** in eine Silicat-Kapsel eingebettet, in denen Alkoxysilane die hydrophobe Mikro-Umgebung der Chlorosomen nachbilden.^[157,158] In einem anderen Ansatz sollte die Wasserlöslichkeit durch amphiphile Zinkchlorine bewirkt werden, welche in 17²-Position mit Polyethylglykolketten ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$) oder

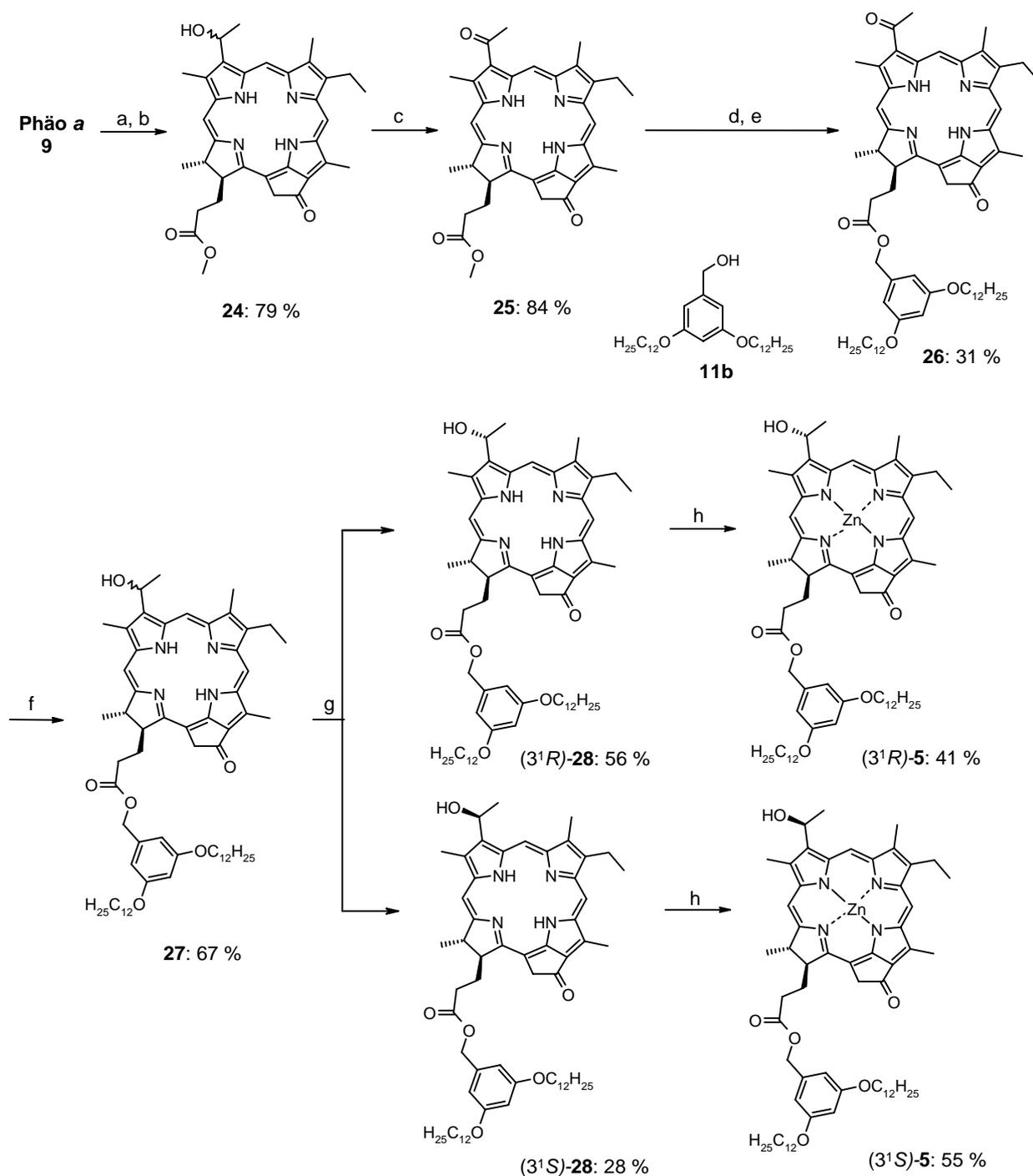
(O(CH₂CH₂O)_nCOCH₃) ausgestattet waren.^[159-161] Die Aggregate zeigten in Wasser mit 1 % THF zwar eine bathochrome Verschiebung der Aggregatbande zu 675 nm bzw. zu 729 nm, die laut den Autoren auf Dimere oder größere Aggregate zurückzuführen ist, aber keine mit den chlorosomalen Aggregaten übereinstimmende Verschiebung der Q_y-Bande wie im vorliegenden Fall bis zu 742±2 nm.

Das Zinkchlorin **4a** ermöglicht somit erstmals ohne den Zusatz eines Hilfsmittels die Präparation von Zinkchlorin-Aggregaten in Wasser, deren Q_y-Absorptionsbande im Bereich der chlorosomalen Aggregate liegt, die jedoch keine dauerhafte Löslichkeit aufweisen.

4.1.4 Einfluss der Konfiguration von Zinkchlorinen an Position 3¹ auf die Aggregation

4.1.4.1 Synthese

Ausgehend von Phäo *a* **9** erfolgte die Synthese des 3¹-Hydroxyethyl-phäo *a* **24** in Anlehnung an zwei Literaturvorschriften in einer Gesamtausbeute von 79 %.^[31,162] Hierbei wurde zunächst die Addition von HBr an die 3¹-Vinyl-Gruppe des Phäo *a* durch 38 %-ige HBr in Essigsäure erreicht und im Folgenden die Substitution des addierten Brom durch eine Hydroxy-Gruppe in einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und Methanol bewirkt. Ausgehend von **24** wurde 3-Acetyl-phäo *a* **25** durch Oxidation der Hydroxy-Gruppe mit Tetrapropylammoniumperruthenat (TPAP) und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) in einer Ausbeute von 84 % erhalten.^[163] Durch Zugabe konzentrierter Salzsäure wurde das Chlorin **25** weiter in die entsprechende Carbonsäure umgewandelt werden und anschließend unter Zuhilfenahme der Kupplungsreagenzien DCC, DMAP und DPTS mit dem 3,5-Didodecyloxybenzyl-alkohol **11b** in einer Gesamtausbeute von 31 % zum Chlorin **26** verestert. Das (3¹*R/S*)-Hydroxyethyl-phäo *a*-Derivat **27** konnte durch Reduktion von **26** mit Natriumborhydrid in 67 % Ausbeute erhalten werden. Anschließend war es möglich, die Diastereomeren von **27** mittels semi-präparativer HPLC an einer chiralen Säule weitgehend zu trennen. Die Integration des HPLC-Chromatogramms belegte eine > 99 %-ige Diastereomerenreinheit im Falle des (3¹*S*)-Epimers und eine 95 %-ige beim (3¹*R*)-Epimer. Die Metallierung der Chlorine in ihre entsprechenden Zinkchlorine (3¹*S*)-**5** bzw. (3¹*R*)-**5** gelang mit Zn(OAc)₂ in 55 bzw. 41 % Ausbeute. Diese wurden erneut an der semi-präparativen HPLC an der chiralen Säule aufgereinigt, wodurch in beiden Fällen eine > 99 %-ige Diastereomerenreinheit erreicht wurde. Alle Zwischenprodukte wurden durch Säulenchromatographie und die Chlorine **26**, **27** und **5** zusätzlich mittels HPLC an der RP-Säule (Chlorin **26**) bzw. an der chiralen Säule (Chlorin **27**, **5**) aufgereinigt.



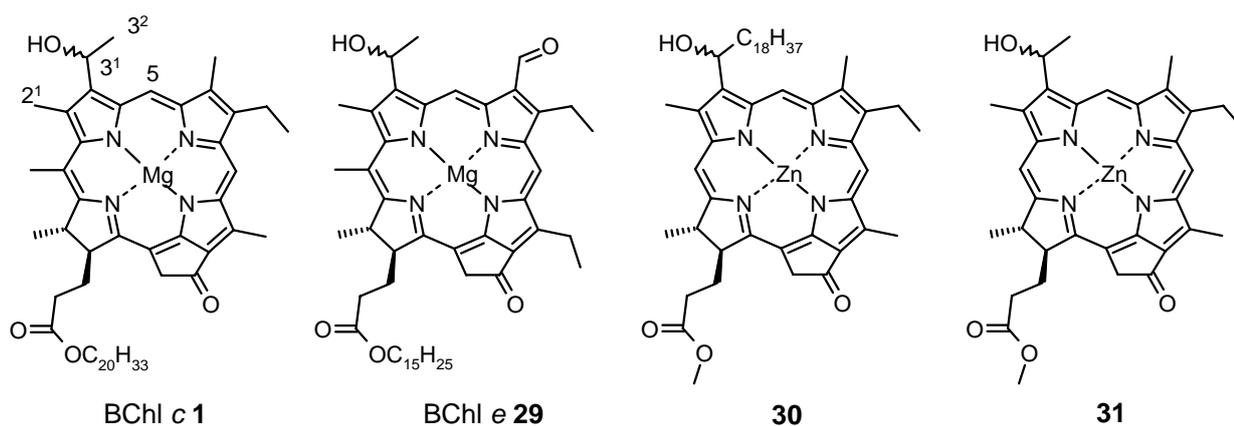
Schema 5. Darstellung der Zinkchlorine ($3^1R/S$)-**5**. a) 38 % HBr/AcOH, RT, 12 h; b) MeOH, konz. HCl, RT, 0.5 h; c) Tetrapropylammoniumperruthenat (TPAP), *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO), CH_2Cl_2 , RT, 2 h; d) konz. HCl, RT, 3 h; e) **11b**, DCC, DMAP, DPTS, *N*-Ethyl-diisopropylamin, CH_2Cl_2 , RT, 2.5 h; f) NaBH_4 , EtOH, THF, RT, 1.5 h; g) Trennung der Epimere an der HPLC mittels chiraler Säule im Elutions-Gemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1); h) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, MeOH, THF, 1 h.

Die Zuordnung der Konfiguration der Stereoisomere von **5** erfolgte durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren und HPLC-Retentionszeiten mit den entsprechenden Literaturdaten der strukturell verwandten Verbindungen BChl *c* **1**^[103], BChl *e* **29**^[33] und Zinkchlorin **30**^[164] und **31**^[31] (siehe Tabelle 1). Die chemischen Verschiebungen des direkt am Chiralitätszentrum gelegenen 3^1 -Protons und der benachbarten Protonen in Position 5 und 2^1 sind für die jeweiligen 3^1R - und 3^1S -Stereoisomere unterschiedlich. In Tabelle 1 ist das jeweilige stärker tieffeld verschobene Proton grau schattiert. Aufgrund der guten Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen und den Retentionszeiten konnte das an der chiralen Säule (normal phase) der HPLC schneller eluierende Epimer des Zinkchlorin **5** der 3^1S -Konfiguration zugeordnet werden. Die experimentellen Daten des literaturbekannten Zinkchlorin **31** sind nicht konform, wurden jedoch aufgrund der hier kleinen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen *R*- und *S*-Epimer vernachlässigt.

Tabelle 1. Vergleich der ^1H -NMR-Signale, des Retentionsverhaltens und der Q_y -Absorptionsbanden der Aggregate der 3^1R - bzw. 3^1S -Epimere von BChl *c* **1**, BChl *e* **29** sowie der Zinkchlorine **5**, **30** und **31**.

	BChl <i>c</i> 1 ^[103]		BChl <i>e</i> 29 ^[33]		Zinkchlorin 5		Zinkchlorin 30 ^[164]		Zinkchlorin 31 ^[31]	
	R	S	R	S	R	S	R	S	R	S
5-H ^a	9.68	9.63			9.75	9.70	9.45	9.44	9.49	9.49
3^1 -H ^a	6.30	6.33			6.26	6.28	5.82	5.94	6.28	6.27
2^1 -CH ₃ ^a	3.30	3.32			3.32	3.33	3.18	3.21	3.29	3.28
NP ^b	-	+	-	+	-	+				
RP ^c			+	-			+	-	+	-
λ_{max} ^d	703	750	706	717	705	711	681	707	705	693

a) Chemische Verschiebung [ppm] der Protonen in der angegebenen Position in [D₄]MeOD (BChl *c* **1**), [D₈]THF (**5**), CDCl₃/[D₄]MeOD 92:8 (**30**), [D₄]MeOD (**31**); b) Mobilität auf einer normal phase Säule: + schneller, - langsamer; c) Mobilität auf einer reversed phase Säule: + schneller, - langsamer; d) Wellenlänge der Q_y -Absorptionsmaxima der Aggregate in nm.



4.1.4.2 UV/Vis- und CD-spektroskopische Studien

Zur Probenvorbereitung wurden gleich konzentrierte Stammlösungen von 3^1R-5 und 3^1S-5 in THF hergestellt. Durch Zugabe der jeweiligen THF-Stammlösung zum unpolaren Lösungsmittel *n*-Heptan (*n*-Heptan/THF 100:1) konnte die Bildung von Aggregaten hervorgerufen werden. Diese wird im Falle des reinen 3^1S -Epimers von Zinkchlorin **5** durch eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der Q_y -Bande von 648 nm (Monomere) zu 711 nm (Aggregate) angezeigt. Bei Lösungen des reinen 3^1R -Epimers, in welchen die Q_y -Monomerenbande ebenfalls bei 648 nm liegt, befindet sich das Absorptionsmaximum der Q_y -Aggregatbande bei 705 nm (siehe Abbildung 59 und 60, unten). In beiden Epimer-Lösungen ist unter den verwendeten Bedingungen auch nach 2-3 Tagen noch ein erheblicher Anteil an Monomeren vorhanden. Dies steht im Gegensatz zu den in Kapitel 3.1 vorgestellten Aggregat-Lösungen der Zinkchlorine **3a-d**, in denen unter vergleichbaren Bedingungen kaum noch Monomere vorliegen. Neben dieser geringeren Tendenz zur Aggregation ist zudem die bathochrome Verschiebung der Q_y -Bande der Aggregate der beiden reinen Epimer-Lösungen des Zinkchlorin **5** weniger stark ausgeprägt als die Verschiebung bei den Zinkchlorinen ohne 3^1 -Methyl-Gruppe (**3a-d**), bei denen das Maximum der Q_y -Aggregatbande bei ca. 742 nm liegt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Epimere 3^1R-5 und 3^1S-5 unter den gewählten Bedingungen Dimere oder Oligomere ausbilden und keine ausgedehnten Röhrenaggregate wie dies bei **3a-d** der Fall ist. Auffallend war jedoch, dass sich in den UV/Vis-Absorptionsspektren des 3^1R -Epimers von **5** eine Schulter im Bereich von 747 nm ausbildete, was in etwa dem Absorptionsmaximum der Aggregate von **3a-d** bzw. dem des natürlichen Systems entspricht (Abbildung 60, unten).

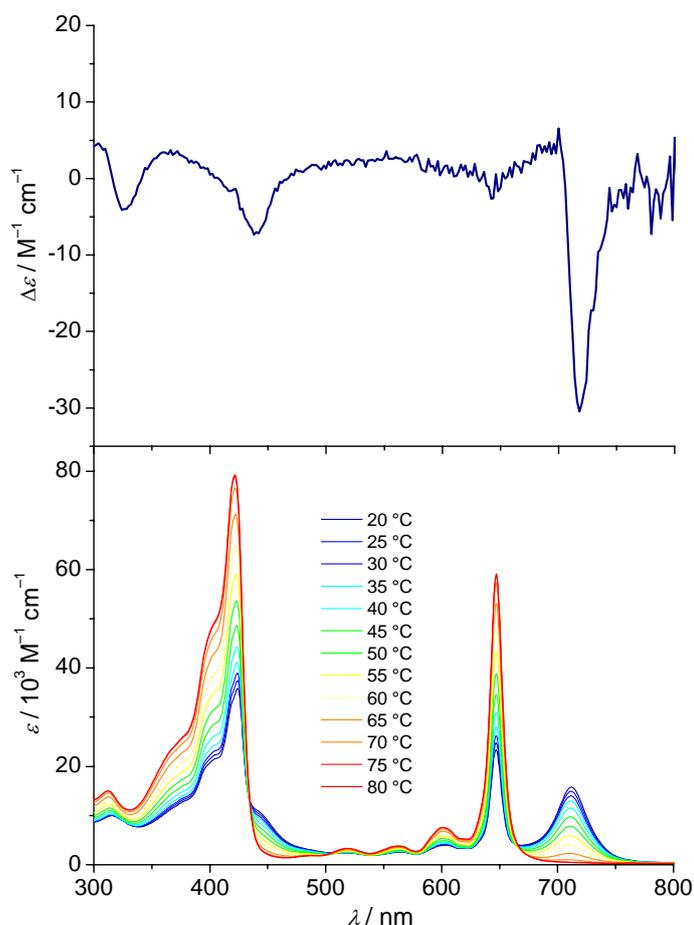


Abbildung 59. Spektroskopische Untersuchungen des Zinkchlorin-Epimers (3^1S)-**5** in *n*-Heptan/THF (100:1) bei $c = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Oben: CD-Spektrum bei 20 °C. Unten: UV/Vis-Spektren im Temperaturbereich von 20-80 °C; beginnend bei 20 °C wurde die Probe vor der Messung bei nächst höherer Temperatur für jeweils 45 min äquilibriert.

Zur weiteren Charakterisierung der Selbstorganisation der Zinkchlorine 3^1R -**5** und 3^1S -**5** wurde die Aggregation UV/Vis-absorptionsspektroskopisch in einem Temperaturbereich von 15 °C bis 80 °C untersucht (Abbildung 59 und 60, unten). Mit steigenden Temperaturen nehmen die Q_y -Banden der 3^1R -**5** und 3^1S -**5** Aggregate bei 705 bzw. 711 nm ab und die Monomerbanden der Chlorine bei 648 nm zu. Diese Veränderungen zeigen die Dissoziation der Aggregate bei hohen Temperaturen an. Nach Kurvenanpassung mit der Boltzmannfunktion (siehe Gleichung 1),^[134,135] konnten bei gleichen Bedingungen für die bei 711 nm absorbierenden Aggregate von 3^1S -**5** Schmelztemperaturen von ca. 49 °C erhalten werden, während die bei 705 nm absorbierenden Aggregate von 3^1R -**5** mit 22 °C deutlich kleinere Schmelztemperaturen aufwiesen. Da sich beim

Abkühlen der zuvor erwärmten Proben die Q_y -Aggregatbanden vollständig zurückbildeten, ist die Aggregation der beiden Zinkchlorin-Epimere reversibel.

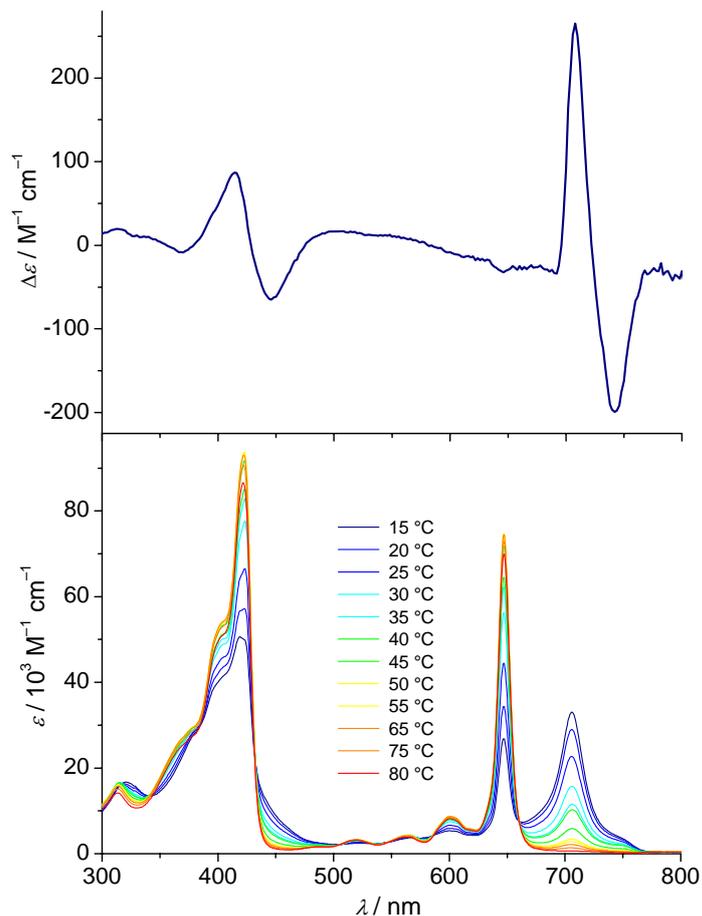


Abbildung 60. Spektroskopische Untersuchungen des Zinkchlorin-Epimers (3^1R)-**5** in *n*-Heptan/THF (100:1) bei $c = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Oben: CD-Spektrum bei 20 °C. Unten: UV/Vis-Spektren im Temperaturbereich von 20-80 °C; beginnend bei 20 °C wurde die Probe vor der Messung bei nächst höherer Temperatur für jeweils 45 min äquiliibriert.

Die CD-Spektren der Aggregate der 3^1R - und 3^1S -Epimeren von **5** zeigen ebenfalls einen Einfluss der unterschiedlichen Konfiguration (Abbildung 59 und 60, oben). Im Falle des 3^1R -Epimers ist nicht nur die Intensität des CD-Signals wesentlich stärker ausgeprägt auch dessen Lage ist im Gegensatz zum S -Epimer verändert. Die Werte der Q_y -Bandenmaxima in den UV- und CD-Spektren und die Schmelztemperaturen der Aggregate der 3^1R - und 3^1S -Epimeren sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Vergleich der Maxima der UV/Vis- bzw. CD-Signale und der Schmelztemperaturen der Aggregate der 3¹R- und 3¹S-Epimeren des Zinkchlorin **5**.

	λ_{max} (Q _y) [nm] UV/Vis-Spektren	Schmelztemperatur [°C]	λ_{max} (Q _y) [nm] CD-Spektren
3 ¹ S- 5	711	49	718 (-)
3 ¹ R- 5	705, 747	22	708 (+) / 742(-)

Das negative CD-Signal der *R*-Epimere ist weiter bathochrom verschoben als das der *S*-Epimere, entgegen der Lage der Absorptionsmaxima. Aufgrund der Lage dieses CD-Signals ist das für die 3¹R-**5** Epimere zu beobachtende intensive Excitonencouplett deshalb wohl einer weiter verschobenen Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum zuzuordnen, welche die bei 747 nm gelegene Schulter hervorruft. Nach der Einteilung von Griebenow und Mitarbeitern ist dieses intensive Excitonencouplett mit positivem Vorzeichen bei kurzen Wellenlängen und negativem Vorzeichen bei langen Wellenlängen vom Typ I ([+/-]), wie es auch für Aggregate von **3b-d** beobachtet wird.^[71] Es ist deshalb davon auszugehen, dass diese Schulter von coexistierenden Röhrenaggregaten herrührt.

Zusätzlich zur Untersuchung der Selbstorganisation der reinen Epimere wurden Gemische der Epimeren mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Stammlösungen der Epimeren in THF im entsprechenden Verhältnis gemischt und zur Ausbildung der Aggregate zu *n*-Hexan gegeben. Um einen möglichst hohen Anteil an Aggregaten im Vergleich zu Monomeren zu erreichen wurden Lösungen hergestellt, die nur noch 0.5 vol% THF enthielten. Um die unterschiedliche Verschiebung und Form der Aggregatbanden deutlich zu machen, wurden die Absorptionsspektren in Abbildung 61 normiert. Je höher der Anteil an *S*-Epimeren, desto weiter bathochrom ist die Q_y-Bande verschoben.

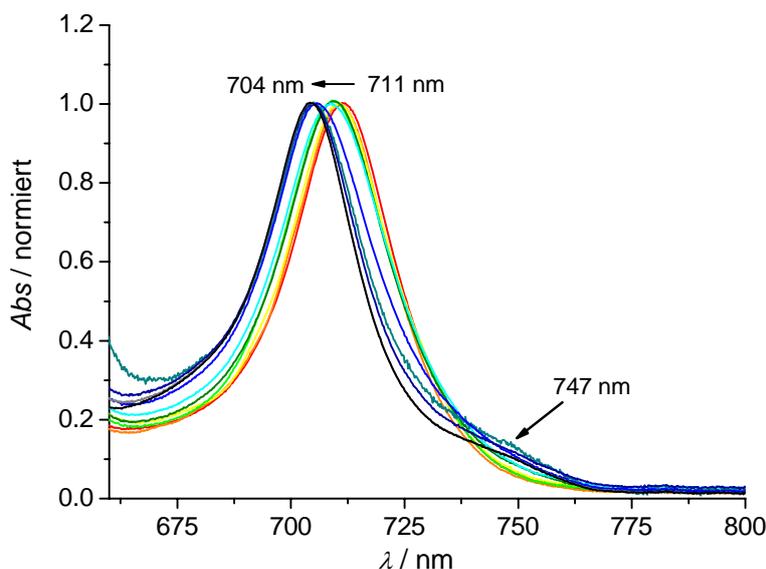


Abbildung 61. Normierte UV/Vis-Spektren der Zinkchlorine (3^1S)-**5** und (3^1R)-**5** und deren Mischungen in *n*-Hexan mit 0.5 % THF ($c_{S-5} = c_{R-5} = 9.6 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$).

In der Literatur wurde in einigen Arbeiten von einem unterschiedlichen Aggregationsmodus von 3^1R - und 3^1S -Diastereomeren berichtet. Die Ergebnisse sind jedoch recht unterschiedlich.^[15,31-34,91] Wie auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Aggregaten der Zinkchlorin **5**-Epimere, zeigten Studien an BChl *c* bzw. BChl *e* aus dem Jahre 1995 und 2000 eine stärkere bathochrome Verschiebung des Maximums der Aggregate aus den *S*-Epimeren.^[15,33,165] Im Falle von BChl *c* (konzentrierte Dichlormethan-Lösungen) wurden aus mehreren Banden zusammengesetzte Absorptionsspektren für die Aggregate mit Maxima bei 703 nm (3^1R -BChl *c*) bzw. 750 nm (3^1S -BChl *c*) beobachtet.^[15] Für die Epimere von BChl *e* in Cyclohexan wurde für 3^1R -BChl *e* ein Q_y -Absorptionsmaximum bei 706 nm und für das *S*-Epimere bei 717 nm beobachtet.^[33] Dagegen war im Falle des Zinkchlorin **31** (Cyclohexan mit 1 % Dichlormethan) das Q_y -Bandenmaximum für Aggregate der 3^1R -Epimeren (705 nm) weiter bathochrom verschoben als das für die 3^1S -Epimeren (693 nm).^[91] Die in der Literatur gezeigten, unter sehr unterschiedlichen Bedingungen bezüglich Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration und Probenpräparation, gemessenen, UV/Vis- und auch CD-Spektren der Aggregate von Metallochlorin *R*- und *S*-Epimeren sind somit recht uneinheitlich und wurden mit verschiedenen Aggregatspezies bezüglich der Größe der Aggregate und räumlichen Anordnung der Monomere (strukturell unterschiedliche Dimere, Oligomere und höheren Aggregate) erklärt.^[30,32,34]

Zwei voneinander unabhängige Studien zeigten, dass Lösungen von *R*-Epimeren von BChl *c* bzw. *e* durch Zugabe kleiner Mengen der entsprechenden *S*-Epimere Aggregate mit einer weiter bathochrom verschobenen Q_y-Absorptionsbande bildeten, als dies für das reine *R*-Epimer der Fall ist.^[33,34] Diese Untersuchungen führten zu der Annahme des Bakteriochlorophyll-Doppelröhren Modells, in welchem die äußere Schicht bevorzugt durch *R*-Epimere und die innere durch *S*-Epimere aufgebaut ist (siehe Kenntnisstand, Abbildung 29).

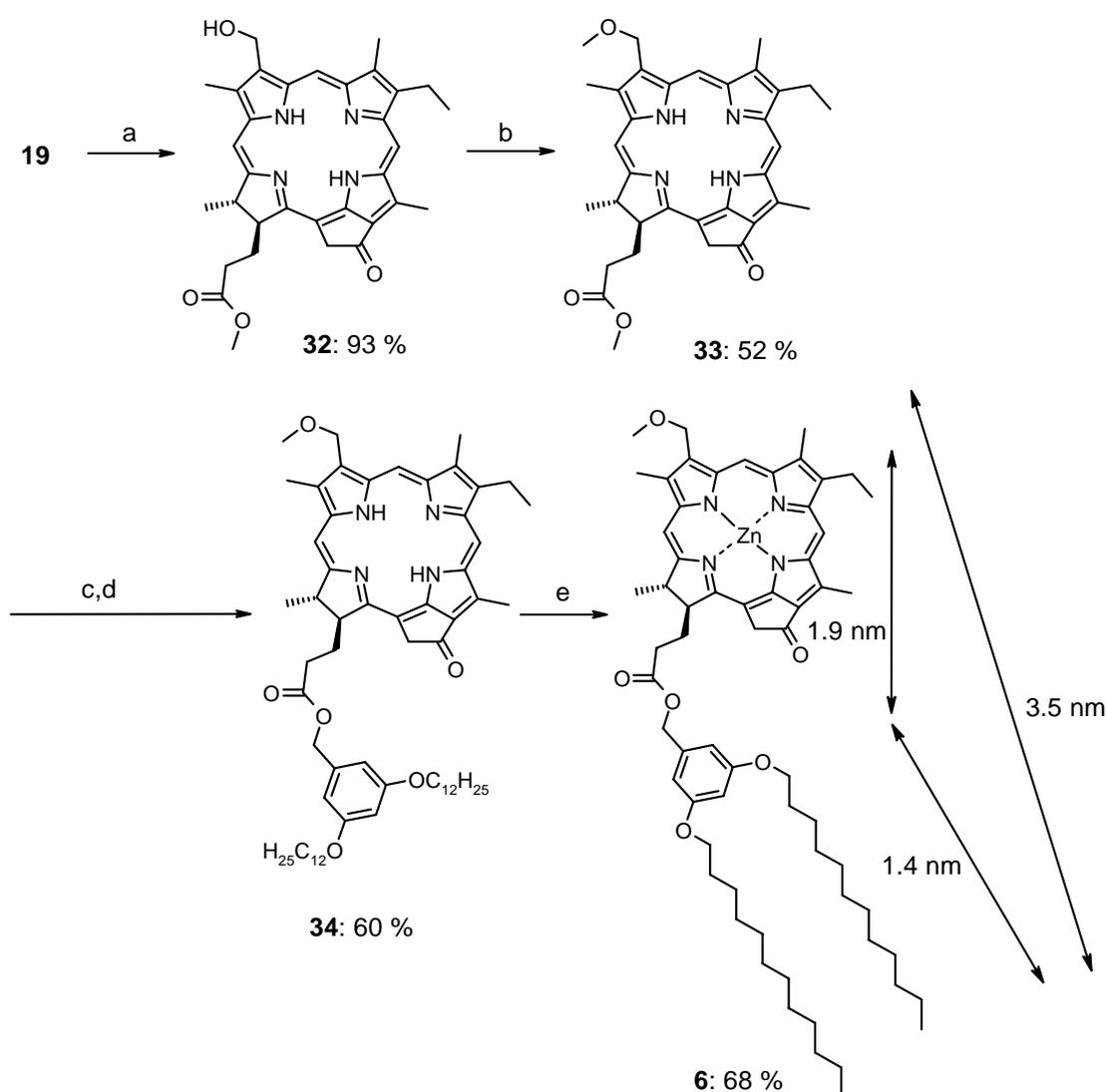
Entgegen dieser Berichte der Literatur konnte in den Mischungsexperimenten der diastereomeren Zinkchlorine **5** kein Effekt beobachtet werden, der nahelegt, dass eine Coaggregation der *R*- und *S*-Epimere für die Bildung von Röhrenaggregaten dienlich ist. Die beobachtete Schulter für Aggregate des Zinkchlorin **5**, deren Anteil an *R*-Epimeren > 60% beträgt, mag ein Hinweis darauf sein, dass ein großer Anteil an *R*-Epimeren für die Bildung von Röhrenaggregaten förderlich ist, welche eine bathochrome Verschiebung zu etwa 747 nm aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit konnte durch UV/Vis- und CD-spektroskopische Studien des Zinkchlorin **5** gezeigt werden, dass die Konfiguration des Chiralitätszentrum an Position 3¹ einen starken Einfluss auf die Aggregatbildung hat. Verglichen mit den Zinkchlorinen **3a-d** und **4a-b** ist die Aggregationstendenz der Epimere von **5** deutlich niedriger, was auf den sterischen Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe zurückgeführt werden kann, der die Bindungen zwischen den Chromophoren schwächt. Folglich werden vorwiegend Oligomere gebildet, was durch die geringere Verschiebung der Absorptionsbande angezeigt wird. Die bei 711 nm gebildeten Oligomere der *S*-Epimere sind aufgrund der höheren Schmelztemperatur von 49 °C verglichen zu den Oligomeren der *R*-Epimere (Schmelztemp. 22 °C) deutlich stabiler. Ein hoher Anteil der *R*-Epimere (> 60%) scheint jedoch für die Bildung von Röhrenaggregaten förderlich zu sein.

4.2 Darstellung und Selbstorganisation gestapelter π -Aggregate in Lösung, auf Oberflächen und im Festkörper auf Basis von 3¹-Methoxymethyl-Zinkchlorinen

4.2.1 Synthese

Die Zielverbindung 3¹-Methoxy-substituiertes Zinkchlorin **6** wurde durch Derivatisierung von Chl *a* **7** erhalten. Schema 6 zeigt die Darstellung des Zinkchlorin **6** ausgehend von 3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* methylester (**19**), dessen Synthese bereits in Schema 4 beschrieben wurde.



Schema 6. Darstellung des Zinkchlorin **6**. a) $\text{BH}_3(\text{tBu})\text{NH}_2$, THF, RT, 2 h; b) konzentrierte H_2SO_4 , MeOH, 80 °C, 3 h; c) konzentrierte HCl, RT, 6 h; d) **11b**, DCC, DMAP, DPTS, *N*-Ethyl-diisopropylamin, CH_2Cl_2 , RT, 2.5 h; e) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, MeOH, THF, 40 °C, 2.5 h. Die Pfeile zeigen die Dimensionen von **6** an.

Da in der Literatur für die direkte Umsetzung von **19** in das 3¹-Methoxy-phäo **a 33** nur Ausbeuten von 30 % angegeben sind, wurde in dieser Arbeit ein anderer Syntheseweg eingeschlagen, durch den höhere Ausbeuten erzielt werden konnten. Dazu wurde die 3¹-Aldehyd-Funktion von **19** zunächst in einer Ausbeute von 93 % in das 3¹-Hydroxy-phäo **a 32** umgesetzt und daraufhin die Methylierung des Alkohols **32** in schwefelsaurer Methanol-Lösung zum 3¹-Methoxy-phäo **a 33** in einer Ausbeute von 52 % erreicht.^[14] Saure Hydrolyse des 3¹-Methoxy-substituierten Chlorin **33** und dessen anschließende Veresterung mit 3,5-Didodecyloxybenzylalkohol (**11b**) erbrachte das 3¹-Methoxy-Derivat **34** in einer Ausbeute von 60 %. Zur Veresterung wurden die Aktivierungsreagenzien DCC, DMAP und DPTS und die Hünig-Base (*N*-Ethyl-diisopropylamin) eingesetzt. Mittels Zinkacetat in Methanol/THF gelang die Metallierung des Chlorins **34** zur Zinkchlorin-Zielverbindung **6** mit 68 % Ausbeute. Alle Zwischen- und Endprodukte wurden säulenchromatographisch aufgereinigt. Für die Charakterisierung mittels ¹H-NMR, HRMS sowie zur Schmelzpunktbestimmung und für Aggregationsstudien des Zinkchlorin **6** wurden Proben verwendet, die zusätzlich mittels HPLC an der RP-Säule aufgereinigt waren.

4.2.2 Studien zur Aggregation in Lösung

In Cyclohexan gelöst bildet Zinkchlorin **6** nach Zugabe derselben Menge an *n*-Hexan gut lösliche Aggregate, deren UV/Vis-Spektren durch Selbstorganisation eine von 646 nm (Monomer, rotes Spektrum in Abbildung 62 A) zu 727 nm (Aggregat, schwarzes Spektrum in Abbildung 62 A) verschobene Q_y-Bande aufweisen. Diese Verschiebung zeigt die Bildung von *J*-Aggregaten an.^[123,126] Bei den zuvor vorgestellten Zinkchlorinen **3a-d** werden die *J*-Aggregate durch koordinative Bindungen der 3¹-Sauerstoff-Atome zu den zentralen Zink-Ionen und durch π - π -Wechselwirkungen der Zinkchlorin-Ringe hervorgerufen (siehe Abbildung 50).^[10] Die so gebildeten *J*-Aggregatstapel organisieren sich zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den, für das 3¹-Hydroxy-Zinkchlorin **3b** durch AFM (Abbildung 51), nachgewiesenen stabförmigen Strukturen. Da beim Zinkchlorin **6** die Ausbildung von Wasserstoffbrücken aufgrund der Methyl-geschützten 3¹-Hydroxy-Funktion nicht möglich ist, liegen diese Chromophore höchst wahrscheinlich als eindimensionale Stapelaggregate vor (Abbildung 39, Kapitel 3).

Im Gegensatz zum entsprechenden 3¹-Hydroxy-Zinkchlorin **3b** ist die Q_y-Bande im Falle des Zinkchlorin **6** um 13 nm weniger bathochrom verschoben.^[29] Das zeigt an, dass sich die supramolekulare Anordnung, oder genauer die Winkel (Abbildung 46) zwischen den molekularen Ebenen der Chromophore, in den genannten Aggregaten unterscheiden.^[141]

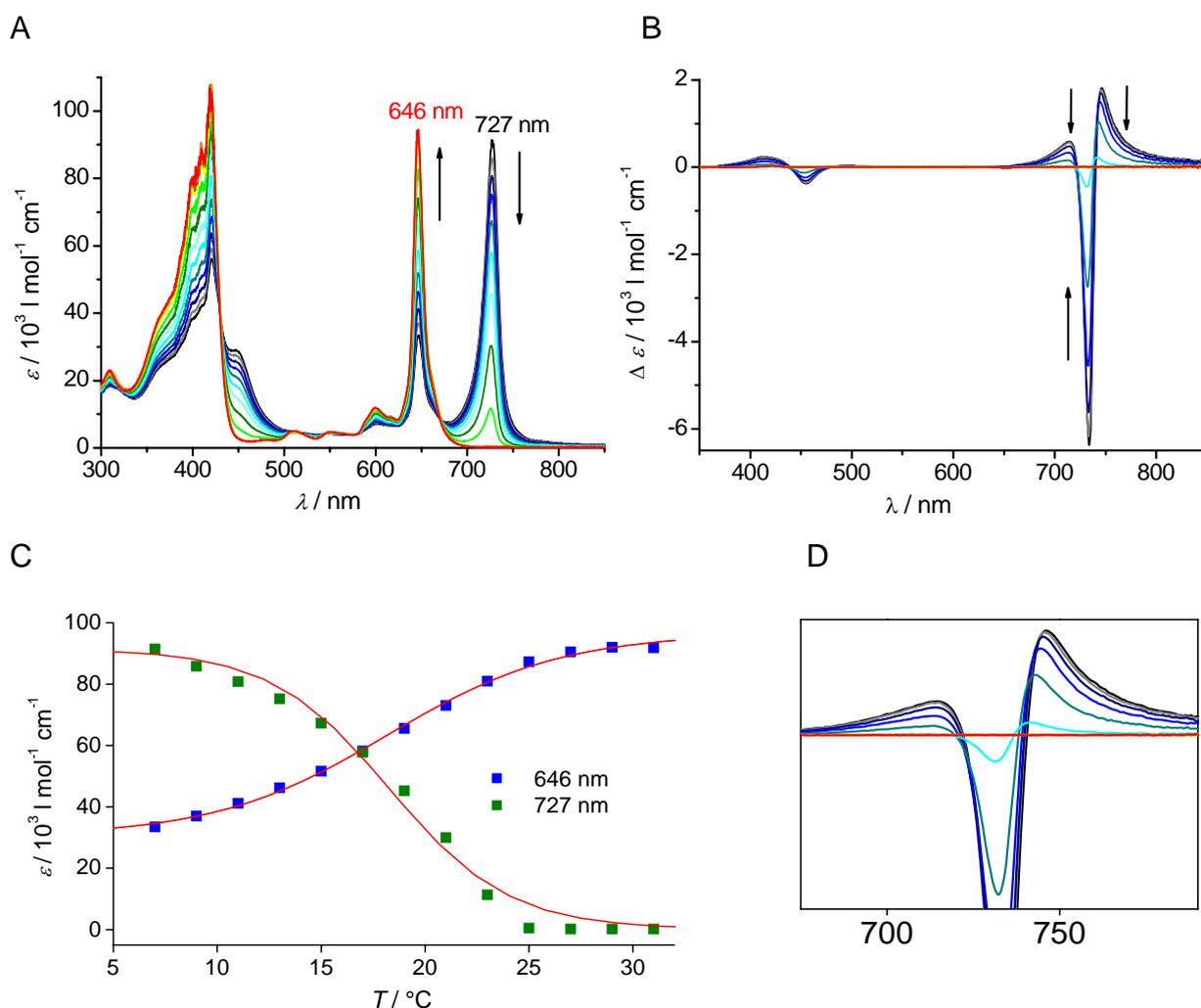


Abbildung 62. Temperaturabhängige (A) UV/Vis- ($c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) und (B) CD-Spektren ($c = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) des Zinkchlorin **6** in Cyclohexan/*n*-Hexan (1:1) Gemischen. Die Temperatur wurde von 7 °C in 2 °C Schritten auf 31 °C erhöht. Die Probe wurde bei jeder Temperaturstufe eine Stunde äquilibriert. Pfeile zeigen die Veränderungen bei steigender Temperatur an. Im Graphen (C) ist die Abnahme der UV/Vis-Extinktion bei 727 nm und die Zunahme bei 646 nm mit steigender Temperatur gezeigt. In (D) ist eine Vergrößerung der im langwelligen Bereich befindlichen CD-Signale zu sehen. Der Anisotropiefaktor betrug bei 7 °C $g_{714} = 3.3 \times 10^{-2}$.

Um einen detaillierteren Einblick in den Selbstorganisations-Prozess des Zinkchlorin **6** zu erhalten, wurden im Lösungsmittel-Gemisch Cyclohexan/*n*-Hexan (1:1) temperaturabhängige

UV/Vis-spektroskopische Messungen im Bereich von 7 °C bis 31 °C durchgeführt. Vorangegangene Experimente zeigten, dass in den Proben nach spätestens einer Stunde ein stationärer Zustand erreicht worden war. Daher wurden die Proben in dieser Zeitspanne bei der jeweiligen Temperatur äquilibriert, bevor eine Messung erfolgte. Wie in den UV/Vis-Spektren der Abbildung 62 A deutlich zu sehen ist, nimmt mit steigender Temperatur das Maximum der Q_y-Aggregatbande bei 727 nm ab und das der Monomerbande bei 646 nm zu, was auf eine Dissoziation der Aggregate in Monomere zurückzuführen ist. Die vollständige Rückbildung der Q_y-Aggregatbande beim folgenden Abkühlen der Proben belegt die Reversibilität der Aggregation des Zinkchlorin **6**. Das Auftragen der Absorption gegen die Temperatur ergibt eine sigmoidale Kurve, wobei die durch Boltzmannfunktion (Gleichung 1) angepassten Kurven eine Schmelztemperatur der Aggregate von ca. 18 °C ergeben (Abbildung 62 C).

Aufgrund der inhärenten Chiralität des Zinkchlorin **6** sollten dessen Selbstorganisationsformen einen induzierten CD-Effekt aufweisen, der sich aus einer chiralen excitonischen Kopplung der Übergangsdipolmomente der Monomere ergibt.^[141] Wie in den CD-Spektren der Abbildung 62 B zu sehen, zeigt sich dieser bei **6** in Form eines starken Cotton-Effekts mit zwei positiven und einem negativen Maximum im Bereich der Q_y-Aggregatbande. Der Einfluss einer Temperaturerhöhung auf das CD-Signal ist in Abbildung 62 B und vergrößert in D zu sehen. Mit steigender Temperatur nimmt der induzierte CD-Effekt ab und zusätzlich wird das Maximum im langwelligen Bereich von 746 nm zu 741 nm verschoben. Da diese Verschiebung der Maxima höchst wahrscheinlich auf Aggregatstapel unterschiedlicher Größe zurückgeht, wird somit eine Bildung von lediglich dimeren Selbstorganisationsformen ausgeschlossen. In Lösung existieren folglich oligomere Zinkchlorin **6**-Aggregate.

Zudem ist gemäß der Excitonen-Theorie die Amplitude eines aufgespalteten CD-Signals invers proportional zu den Abständen benachbarter Chromophore und in multichromophoren Systemen setzt sie sich annähernd aus der Summe der wechselwirkenden Chromophoren-Paare zusammen.^[166] Die aufgezeichnete Amplitude des Excitonencoupletts der Zinkchlorin **6**-Aggregate (ca. 8000 l mol⁻¹ cm⁻¹; $g_{714} = 3.3 \times 10^{-2}$) ist mehr als zehnmal größer als die der stabförmigen Aggregate des Zinkchlorin **3b** (ca. 580 l mol⁻¹ cm⁻¹; $g_{726} = 2.5 \times 10^{-3}$). Diese auffallend große Amplitude zeigt, dass die aggregierten Farbstoffmoleküle **6** dicht gestapelt und hoch geordnet – vermutlich in helikaler Form – angeordnet sind.

Somit konnte die vermutete Aggregatstruktur, bestehend aus π -gestapelten Zinkchlorin **6**-Molekülen durch UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Um jedoch zusätzlich einen Einblick in die genaue Anordnung der Moleküle im gestapelten Aggregat zu erhalten wurden im Folgenden AFM- und STM-Studien unternommen.

4.2.3 Selbstorganisation auf einer Graphit-Oberfläche

Zum Vergleich der Eigenschaften der aus Zinkchlorin **6** gebildeten Aggregate mit denen des Zinkchlorin **3b** wurden zuerst entsprechende AFM-Untersuchungen durchgeführt. Während diese neben lamellaren Monolagen auch stabförmige Strukturen für die Aggregate des Zinkchlorin **3b** offenbarten (Abbildung 51), konnten für das Zinkchlorin **6** ausschließlich lamellare Strukturen beobachtet werden (Abbildung 63). Die Proben wurden entsprechend **3b** mittels Rotationsbeschichtung auf hoch geordneten Graphit (HOPG) aufgetragen.

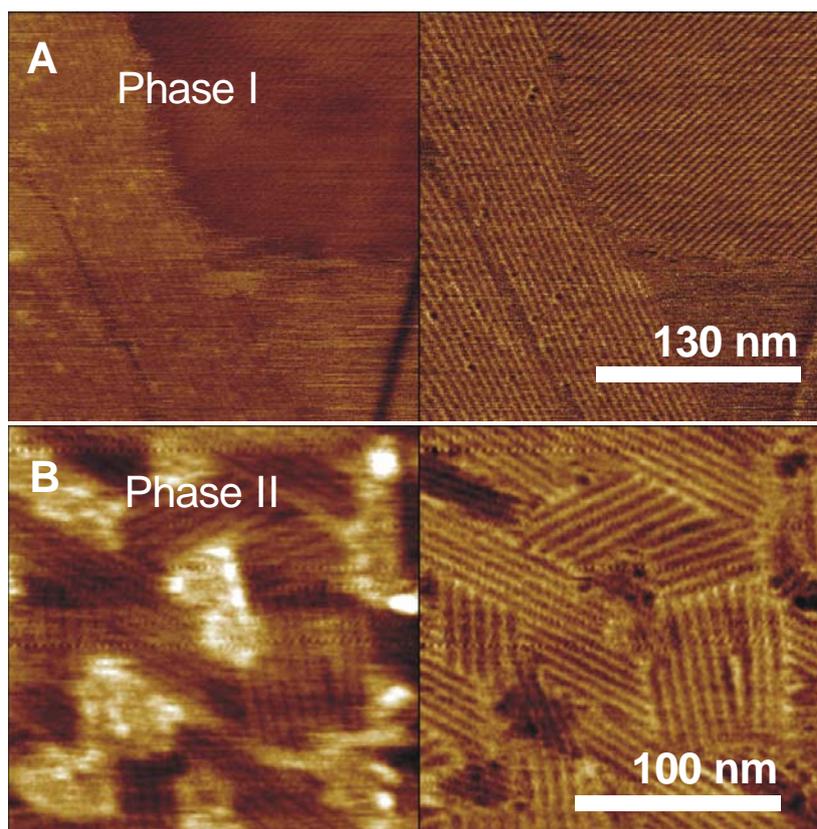


Abbildung 63. Tapping-modeTM (intermittierender Modus) AFM-Aufnahme des Zinkchlorin **6** auf HOPG. (A) Phase I und (B) Phase II. Links ist jeweils die Topografie und rechts das Phasenbild der Probe abgebildet.

Es zeigte sich, dass weniger konzentrierte Zinkchlorin **6** Aggregat-Lösungen ($c = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$) Lamellen mit einer Periodizität von $4.7 \pm 0.2 \text{ nm}$ bildeten, wohingegen die Periodizität bei höher konzentrierten Lösungen ($c = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) mit $5.9 \pm 0.5 \text{ nm}$ einen deutlich größeren Wert annahm. Diese beiden konzentrationsabhängig gebildeten Typen der lamellaren Anordnung werden fortan als Phase I bzw. Phase II bezeichnet.

Zur genaueren Ermittlung der molekularen Anordnung von selbstorganisierten π -konjugierten Schichten auf extrem flachen und leitenden Oberflächen wie HOPG, ist die Rastertunnelmikroskopie (STM) hervorragend geeignet.^[167] Im Gegensatz zur Rasterkraftmikroskopie (AFM), bei der die molekulare Anordnung durch van der Waals Kräfte zwischen einer scharfen Spitze und der Substratoberfläche abgebildet wird, sind bei der Rastertunnelmikroskopie die elektronischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle von Bedeutung, da leitende Molekülanteile aufgrund des Tunnelstroms sichtbar gemacht werden können. Verglichen zu vielen erfolgreichen STM-Studien zur Bestimmung der molekularen Anordnung von Porphyrin-Selbstorganisations, sind derartige Untersuchungen an Chlorin-Aggregaten selten.^[168-169]

Die im Folgenden gezeigten STM-Aufnahmen erfolgten im Modus mit konstantem Tunnelstrom an einer Graphit/1-Phenylloktan Grenzfläche. Analog zu ähnlichen Molekülen, wie den strukturell verwandten Porphyrin-Derivaten in der Literatur, erscheinen in den STM-Aufnahmen des Zinkchlorin **6** (Abbildung 64-67) die aromatischen Chlorin-Ringe (starke Tunnelströme) hell und die Alkylketten (geringe Tunnelströme) dunkel.^[170]

Die STM-Aufnahmen des Zinkchlorin **6** (Abbildung 64-67) stehen gut mit ihren entsprechenden AFM-Aufnahmen (Abbildung 63) im Einklang, da ebenfalls konzentrationsabhängig zwei unterschiedliche Typen lamellarer Anordnung beobachtet werden konnten. Proben, die aus weniger konzentrierten Aggregat-Lösungen **6** ($c = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$) präpariert worden waren, wiesen breite Lamellen ($L_I = 2.8 \pm 0.1 \text{ nm}$) und schmale Lamellen ($l_I = 1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$) auf, deren Periodizität (P_I) 4.7 nm betrug (entspricht Phase I, Abbildung 65). In Proben, die aus höher konzentrierten Aggregat-Lösungen ($c = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) resultierten konnten, verglichen mit den breiten Lamellen L_I der Phase I, stärker verbreiterte Lamellen ($L_{II} = 3.6 \pm 0.2 \text{ nm}$) beobachtet werden, wohingegen die schmalen Lamellen in beiden Phasen mit ($l_I = 1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ und $l_{II} = 2.0 \pm 0.1 \text{ nm}$) annähernd gleich blieben. Die Periodizität dieser der Phase II (Abbildung 66) entsprechenden Anordnung betrug $P_{II} = 5.6 \text{ nm}$. Alle Abmessungen (P , Periodizität; L , breite

Lamellen; *l*, schmale Lamellen) der STM-Aufnahmen der Phasen I und II sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Wie anhand der STM-Aufnahmen der Phase I in Abbildung 64 zu sehen ist, dehnen sich die lamellaren Strukturen über weite Bereiche aus und bleiben oft über HOPG-Stufen hinweg erhalten. Die Graphit-Stufe in Abbildung 64 C ist anhand unterschiedlicher Helligkeiten zu erkennen und verläuft von links oben zur Mitte im unteren Bereich. Es existieren aber auch Bereiche in denen zwei (B) oder drei (C) lamellare Domänen aneinander grenzen. In (D) ist eine Defektstelle innerhalb einer Lamelle erkennbar, durch die deutlich wird, dass die Aggregatstrukturen innerhalb eines Netzwerkes entlang der Lamellen miteinander verbunden sind.

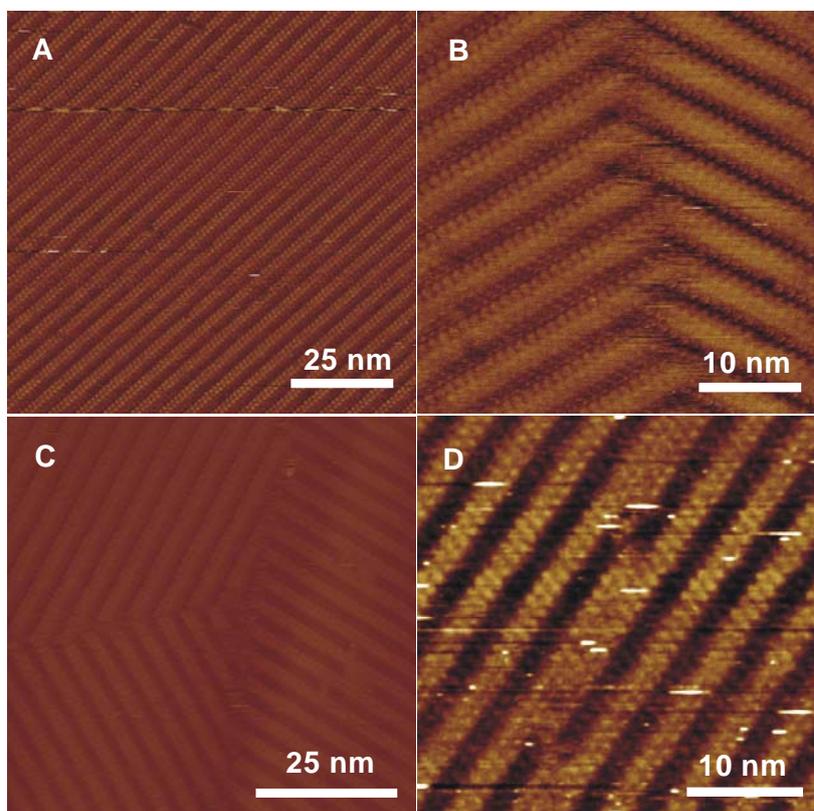


Abbildung 64. STM-Aufnahmen (Topographie) des in der Phase I befindlichen Zinkchlorin **6** auf HOPG. (A) Einheitliche lamellare Struktur (Vorspannung: -1100 mV, Tunnelstrom: 500 fA); (B) Bereichsgrenze zweier Phase I Domänen (Vorspannung: -1200 mV, Tunnelstrom: 500 fA); (C) Bereichsgrenze dreier Phase I Domänen (Vorspannung: -1500 mV, Tunnelstrom: 500 fA), zudem ist eine Stufe der Graphit-Struktur durch eine Änderung der Helligkeit erkennbar; (D) Lamellare Defektstelle der Phase I (Vorspannung: -2700 mV, Tunnelstrom: 500 fA).

Abbildung 65 zeigt hochaufgelöste STM-Aufnahmen der Phase I. Die rot markierte Elementarzelle der Phase I wurde mittels Querschnitts-Analyse bestimmt und weist die Gitterkonstanten $a_1 = 5.0 \pm 0.1$ nm, $b_1 = 1.3 \pm 0.1$ nm und den Winkel $\alpha_1 = 73^\circ$ auf.

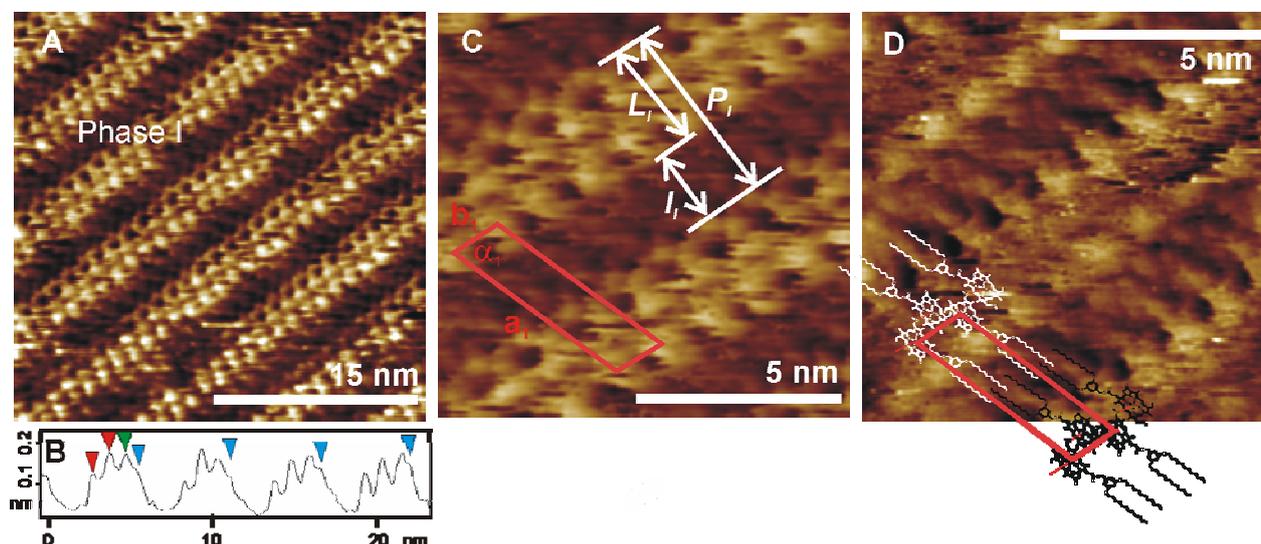


Abbildung 65. Hochaufgelöste STM-Aufnahmen (Topographie) des in der Phase I befindlichen Zinkchlorin **6** auf HOPG. (A) Hochaufgelöste Aufnahme (Vorspannung: -900 mV, Tunnelstrom: 5 pA); (B) Höhenprofil von vier Lammellen der Aufnahme (A); (C) Vergrößerte STM-Aufnahme von (A), in der wichtige Dimensionen gekennzeichnet sind und das rote Rechteck der Elementarzelle der Phase I entspricht; (D) im Vergleich zur Aufnahme (C) sind zur besseren Visualisierung der Alkylketten des Zinkchlorin **6** die bildgebenden Parameter optimiert (Vorspannung: -1100 mV, Tunnelstrom: 500 fA) und das vorgeschlagene Strukturmodell der Phase I ist dargestellt.

Der kleine Wert der periodischen interlamellaren Abstände, der mit dem b -Wert der Elementarzelle übereinstimmt, macht deutlich, dass die Zinkchlorine **6** nicht flach auf der Graphit-Oberfläche aufliegen, sondern in einem so genannten Hochkant-Modus gekippt (im englischen „edge-on style“ genannt) aufliegen.^[170] Anstelle einer senkrechten Orientierung der Chromophore nehmen diese eine gewinkelte Orientierung an, wobei der Winkel im Fall der Phase I 35° beträgt. Diese Anordnung ermöglicht eine Bewahrung der koordinativen Bindung des Methoxy-Sauerstoffs zum Metallzentrum des Nachbarmoleküls.

Eine genauere Betrachtung der Abbildung 65 macht deutlich, dass die festgestellten Dimensionen der breiten Lamellen L_1 der Phase I auf der einen Seite zu groß sind, um lediglich ein Zinkchlorin **6**-Molekül zu enthalten (zu den Dimensionen von **6** siehe Schema 6), auf der anderen Seite für eine Doppellamelle jedoch zu klein sind. Weiterhin zeigen die STM-Aufnahmen in Abbildung 65 A und das zugehörige Höhenprofil in 65 B, dass die breiten, hell dargestellten Lamellen L_1 nicht vollständig symmetrisch sind. Diese Asymmetrie der Lamellen

sowie deren Dimensionen lassen sich jedoch durch die in Abbildung 65 D gezeigte Anordnung erklären, in der zwei Zinkchlorinreihen koordinativ verknüpft sind und mit unterschiedlichen Molekülkanten im Kontakt zur Graphit-Oberfläche stehen.

Tabelle 3. Durch STM-Aufnahmen bestimmte Abmessungen (mit Standardabweichungen) der aus Zinkchlorin **6** gebildeten lamellaren Strukturen der Phasen I und II. Die Standardabweichungen wurden durch Fourier-Transformation von mehr als 300 STM-Aufnahmen berechnet.

Anordnungstyp	P [nm]	L [nm]	l [nm]
Phase I	4.7 ± 0.1	2.8 ± 0.1	1.9 ± 0.1
Phase II	5.6 ± 0.2	3.6 ± 0.2	2.0 ± 0.1

Die in den dunklen Lamellen l_l befindlichen ca. 1.4 nm langen C_{12} -Alkylketten (mit Hilfe des Programms CAChe 5.2 berechnet) zweier benachbarter Zinkchlorin **6**-Stapel­moleküle liegen, aufgrund der gemessenen Dimensionen von $l_l = 1.9 \pm 0.1$ nm, zu einem gewissen Teil ineinander verflochten vor. Zudem erscheint im Bereich der Alkylketten der gemessene periodische interlamellare Abstand mit $b_1 = 1.3 \pm 0.1$ nm zu schmal um vier Alkylketten zweier benachbarter Zinkchlorin **6**-Moleküle zu beinhalten, falls alle Alkylketten mit der Graphit-Oberfläche in Kontakt stehen.^[171] Dieser Befund impliziert, dass einige der Alkylketten in die unpolare 1-Phenyl­oktan-Phase hinein ragen.

Aufgrund der oben genannten Beobachtungen wird vorgeschlagen, dass in der Phase I Einfachstapel parallel orientierter Zinkchlorin **6**-Moleküle vorliegen. Die Alkylketten und Chlorin-Ringe benachbarter Moleküle weisen in entgegen gesetzte Richtungen, und nehmen, gelenkt durch die koordinative Bindung der Methoxy-Gruppe zum Zink-Ion, eine versetzt angeordnete Struktur ein (siehe Strukturmodell in Abbildung 67 links).

STM-Aufnahmen für Monolagen, die aus höher konzentrierten Aggregat-Lösungen ($c = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) des Zinkchlorin **6** präpariert worden waren, wiesen abgesehen von einer Verbreiterung der hellen Lamellen, nahezu die gleichen periodischen interlamellaren Abstände ($b_2 = 1.2 \pm 0.1$ nm) entlang der Richtung der π -Stapel auf, wie die STM-Aufnahmen von weniger konzentrierten Proben. Daraus kann geschlossen werden, dass in Phase II die Zinkchlorine **6** gegenüber der HOPG-Oberfläche ebenfalls gewinkelt vorliegen. Die gemessenen in Abbildung 66 rot markierten Gitterkonstanten der Phase II betragen $a_2 = 5.7 \pm 0.2$ nm, $b_2 =$

1.2 ± 0.1 nm und $\alpha_2 = 70^\circ$. Wie bereits erwähnt, sind die hellen lamellaren Strukturen in den STM-Aufnahmen der Phase II im Vergleich zur Phase I verbreitert ($L_{II} = 3.6 \pm 0.2$ nm in Phase II verglichen mit $L_I = 2.8 \pm 0.1$ nm der Phase I).

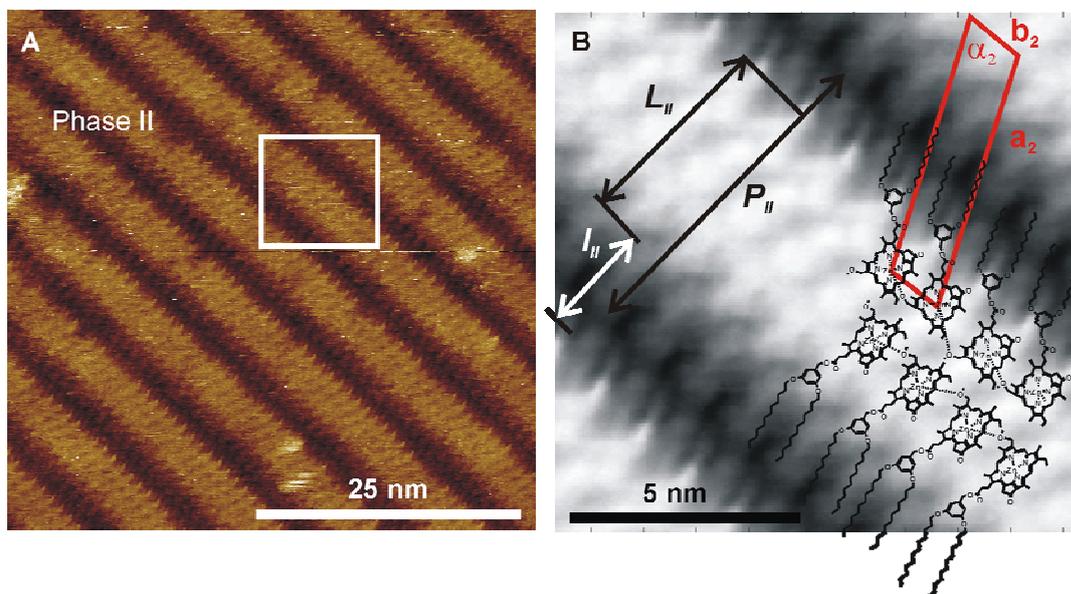


Abbildung 66. STM-Aufnahme des in der Phase II befindlichen Zinkchlorin **6** auf HOPG. (A) STM-Aufnahme (Vorspannung: -2700 mV, Tunnelstrom: 500 fA); (B) Durch Korrelationsdurchschnittsberechnungen des in (A) markierten Rechtecks erhaltene Aufnahme der Phase II in der wichtige Dimensionen gekennzeichnet sind und das vorgeschlagene Modell der Anordnung der Moleküle **6** in der Phase II dargestellt ist. Das rote Rechteck entspricht der Elementarzelle der Phase II.

Basierend auf den gemessenen Dimensionen wird das in Abbildung 67 rechts gezeigte Strukturmodell für die in der Phase II angeordneten Zinkchlorin **6**-Aggregate vorgeschlagen. Nach diesem Modell werden Doppelstapel von parallel orientierten Zinkchlorin **6**-Molekülen geformt, in denen die Alkylketten und Chlorin-Ringe eines Stapels jeweils in gleicher Richtung orientiert sind. Wie die Einzelstapel der Phase I sind benachbarte Doppelstapel der Phase II, durch interdigitierende Alkylketten miteinander verbunden. Die in den Abbildungen 65 und 66 vorgeschlagenen Strukturmodelle der Aggregate in Phase I (65 D) und II (66 B) sind zur besseren Visualisierung der Packung der Zinkchlorin **6**-Moleküle innerhalb der Stapel in Abbildung 67 schematisch dargestellt.

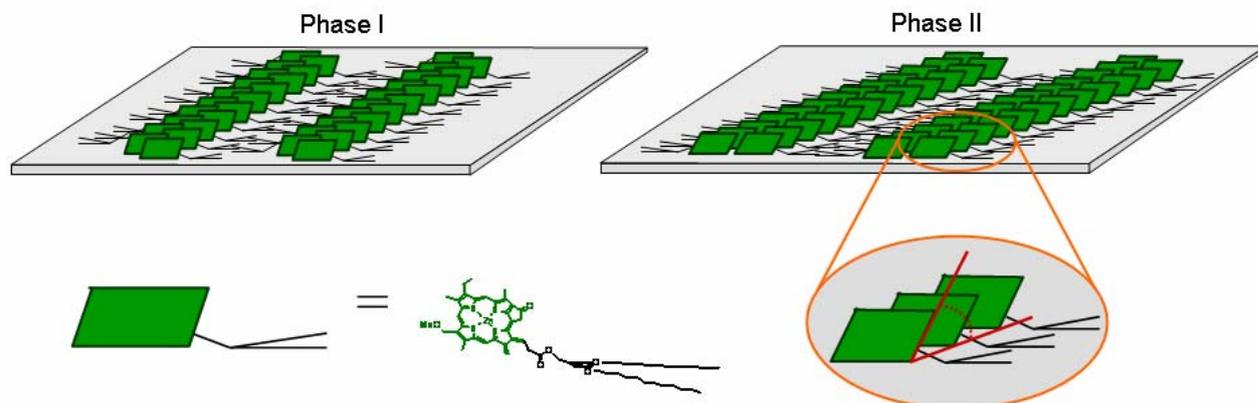


Abbildung 67. Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Strukturmodelle für die auf Oberflächen gebildeten π -gestapelten Aggregate des Zinkchlorin **6** in der Phase I und II. In beiden Phasen liegen die Chlorin-Ringe (grüne Rechtecke) gegenüber der HOPG-Oberfläche gekippt vor. Der Kippwinkel ist in einem größeren Ausschnitt der Phase II nochmals verdeutlicht (rechts unten).

Die STM- und AFM-Aufnahmen zeigen, dass die in Lösung durch UV/Vis- und CD-Spektroskopie nachgewiesenen π - π -Kontakte zwischen den Zinkchlorin **6**-Aggregaten auch auf der Graphit-Oberfläche erhalten bleiben und, dass die Anordnung auch auf der Oberfläche von Koordinationswechselwirkungen zwischen der Methoxy-Gruppe und dem Zink-Ion mit kontrolliert wird.

Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen für Zinkchlorin **6** wurde in der Literatur für das strukturell verwandte BChl *c* von flach auf der Oberfläche aufliegenden (im englischen “face-on packing style“ genannt) Chlorin-Ringen berichtet.^[168,169] Dabei gehen die π - π -Wechselwirkungen sowie die koordinativen Wechselwirkungen zwischen den BChl *c*-Molekülen, aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den π -konjugierten molekularen BChl-Ebenen und der Graphit-Oberfläche verloren. Als Konsequenz davon können diese Strukturen, im Hinblick auf einen Ladungs- oder Elektronentransport entlang von π -Stapeln, nicht mehr genutzt werden.

In ähnlicher Weise wurde für verwandte Zinkporphyrine von Anordnungen berichtet, in denen die Moleküle sowohl flach, als auch hochkant auf einer Oberfläche orientiert sind.^[170,172-178] Porphyrine sind hinsichtlich ihrer Selbstorganisation eine der am besten untersuchten Klasse von Farbstoffen.^[179] In Lösung wurde, neben der Selbstorganisation von Porphyrinen in ausgedehnte Stapelsysteme, auch die Bildung von Ringen, Scheiben und Röhren beschrieben.^[179-182] Auf

HOPG-Oberflächen werden meist flach aufliegende Moleküle beobachtet,^[178] die von starken Porphyrin-Substrat Wechselwirkungen bestimmt werden. Im seltener vorkommenden Fall von gewinkelt zur Oberfläche vorliegenden Porphyrinmolekülebenen übertreffen, wie im Falle des Zinkchlorin **6** die intermolekularen π - π -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen die Porphyrin-Substrat Wechselwirkungsenergien, und bewirken somit die gewinkelte Anordnung der Porphyrine auf HOPG-Oberflächen.^[170,172-174] Im Jahr 2005 berichteten Hou und Mitarbeiter von auf HOPG gebildeten Hydroxy-Zinkporphyrin Einfachschichten, in denen Gebiete flach aufliegender und gewinkelt angeordneter Farbstoffmoleküle koexistieren.^[170] Dabei wird die Anordnung der gewinkelt vorliegenden Porphyrin-Derivate neben π - π -Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht. Weiterhin wurden Zinkporphyrin-Hexamere und Dodecamere, die sich ebenfalls relativ zur HOPG-Oberfläche hochkant anordnen, von Rowan und Mitarbeitern beschrieben.^[173,174] Wie beim Zinkchlorin **6** resultiert die gewinkelte Anordnung der Zinkporphyrin-Hexamere und Dodecamere aus π - π - und Metall-Koordinations-Bindungen, wobei Letztere durch zweizählige Liganden vermittelt werden.

Ein interessanter Gesichtspunkt ergibt sich aus dem Vergleich der beiden beobachteten supramolekularen Strukturen der Phase I und II des Zinkchlorin **6** mit den Aggregatstrukturen der natürlichen BChl *c*-Antennen der Bakterien *Chloroflexus aurantiacus* und *Chlorobium tepidum*.^[4] Bei den schmaleren Röhren von *Chloroflexus aurantiacus* (Durchmesser \approx 5 nm) wird angenommen, dass sie aus einer zylindrischen inversen BChl *c*-Micelle bestehen (BChl *c*-Einfachschicht), wohingegen bei den größeren röhrenförmigen Antennen von *Chlorobium tepidum* (Durchmesser \approx 10 nm) von einer zylindrischen BChl *c*-Doppelschicht ausgegangen wird.^[10,33,35,94] Im Innern einer solchen Doppelröhren-Schicht begegnen sich die inneren und äußeren Chlorinaggregate in ähnlicher Weise wie in Phase II des Zinkchlorin **6**. Analog zur Phase II besteht die Doppelröhre aus zwei Stapeln annähernd parallel orientierter Bakteriochlorophylle, in denen die Chlorine Kopf-an-Kopf orientiert vorliegen und die Alkylketten voneinander weg gerichtet sind (siehe Abbildung 32). Somit finden sich entsprechende Gegenstücke von einfach und doppelt gestapelten π -Aggregaten von Metallochlorinen bereits in der Natur.

4.2.4 Zinkchlorin-Aggregate im Festkörper

Die Aggregationsstudien für Zinkchlorin **6** in Lösung und auf Oberflächen (siehe 4.2.2 und 4.2.3) zeigen, dass die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren zur Bildung von Stapeln führen. Mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (im Folgenden mit DSC abgekürzt nach dem engl. Sprachgebrauch „Differential Scanning Calorimetry“), optischer Polarisationsmikroskopie und Röntgen-Pulverdiffraktometrie sollte nun untersucht werden, ob eine solche Stapelstruktur auch im Festkörper anzutreffen ist.

Die Dynamische Differenzkalorimetrie erlaubt es, sowohl Temperaturen von Phasenübergängen als auch deren Enthalpie zu bestimmen, indem die abgegebene/aufgenommene Wärmemenge beim Aufheizen bzw. Abkühlen einer Probe gemessen wird. Das DSC Thermogramm des Zinkchlorin **6** von drei aufeinander folgenden Heiz- und Kühlzyklen ist in Abbildung 68 gezeigt. Beim Aufheizen (Heizrate 10 °C/min) sind im zweiten und dritten Zyklus zwei endotherme Signale zu beobachten. Das erste Signal bei 74 °C ($\Delta H_m = 8.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist einem Phasenübergang in eine weniger geordnete plastisch oder flüssigkristalline Phase zuzuordnen, während das Zweite bei 167 °C ($\Delta H_c = 24.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) den Übergang in die isotrope Phase zeigt. Die Reversibilität dieser Phasenübergänge ist durch das Auftreten der exothermen Übergänge beim Abkühlen bei 155 °C ($-19.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) und bei 70 °C ($-10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) gezeigt.

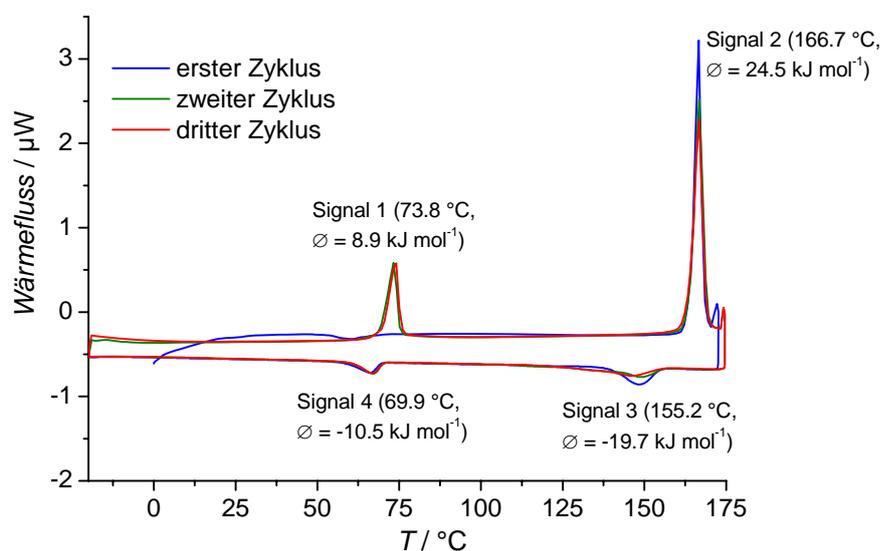


Abbildung 68. Dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen an Zinkchlorin **6**. Die Heizrate betrug 10 °C/min, die Kühlrate 2 °C/min (Signal 1: 73.8 °C, 8.3 J g⁻¹; Signal 2: 166.7 °C, 22.8 J g⁻¹; Signal 3: 155.2 °C, -18.4 J g⁻¹; Signal 4: 69.9 °C, -9.8 J g⁻¹).

Das Fehlen des ersten Übergangs (Signal 1) im ersten Zyklus ist auf die amorphe Beschaffenheit des, nach dem Einengen der HPLC-Chromatographie isolierten Ausgangsmaterials zurückzuführen.

Die beobachtete Phasenübergangsenthalpie des Zinkchlorin **6** für den Übergang in den mesomorphen Zustand bei 74 °C ist mit 8.9 kJ mol⁻¹ relativ niedrig, während die Enthalpie am Klärpunkt mit 24.5 kJ mol⁻¹ relativ hoch ist.^[iii,183] Im Falle des Vorliegens einer flüssigkristallinen Phase sollte zudem beim Abkühlen das Signal des Eintritts in die Mesophase wesentlich schärfer sein. Die DSC-Messungen von **6** weisen somit nicht auf eine flüssigkristalline Phase im Bereich zwischen 74 °C und 166 °C hin, sondern eher auf einen Aggregatzustand zwischen kristallin und flüssigkristallin. Dennoch kann hier der Begriff mesomorpher Zustand verwendet werden, weil er zwar häufig synonym zum Begriff flüssigkristallin verwendet wird, jedoch allgemeiner zu verstehen ist, da er auch für orientierungsungeordnete, konformationsungeordnete oder plastische Kristallen zutrifft.^[184,185]

Doppelbrechung tritt sowohl in optisch anisotropen Flüssigkristallen als auch Kristallen auf. Dies bedeutet, dass verschiedene Brechungsindizes für verschiedene Richtungen des eingestrahlten Lichtes vorliegen. Bedingt durch die Doppelbrechung können mit einem optischen Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren Texturen sichtbar gemacht werden, welche auf den Typ der beobachteten Mesophase hindeuten und zu deren vorläufigen Bestimmung dienen. In Abbildung 69 sind die für die Mesophase von **6** zu sehenden optischen Texturen gezeigt. Dazu wurde **6** am Polarisationsmikroskop mit Hilfe eines Heiztisches zunächst bei 169 °C geschmolzen. Beim folgenden Abkühlen (Kühlrate 2 °C/min) konnte ab 141 °C die Bildung sphärolithischer Texturen beobachtet werden (Abbildung 69 A), welche im weiteren Verlauf des Kühlens wuchsen und schließlich die ganze Fläche ausfüllten. Solche sphärolithische Texturen werden insbesondere bei kolumnaren flüssigkristallinen Phasen beobachtet.^[186-189]

[iii] Typische Klärpunktsenthalpien für den Übergang kolumnar flüssigkristallin→isotrop sind 4.0 - 27.0 kJ mol⁻¹, während sie für den Übergang kristallin→isotrop im Bereich von 7.0 - 117.0 kJ mol⁻¹ liegen.

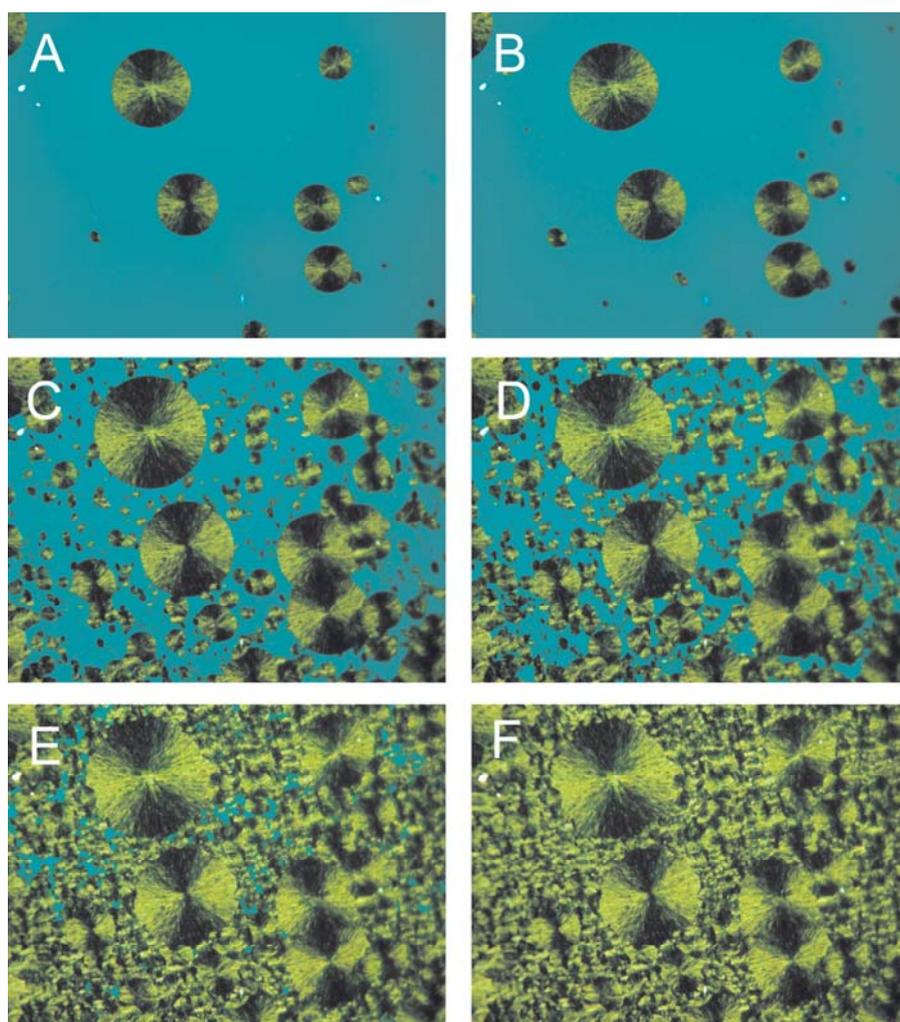


Abbildung 69. Optische Texturen des Zinkchlorin **6** beobachtet mit gekreuzten Polarisatoren beim Abkühlen aus der Schmelze bei 140 °C (A) und im Verlauf des weiteren Abkühlens bis 110 °C (B-F).

Zur weiteren Aufklärung der Struktur der Mesophase von Zinkchlorin **6** im Temperaturbereich von 74 °C bis 166 °C wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Diese erfolgten mit pulveranalogen Proben auf einem Beryllium-Blättchen, wobei eine Orientierung der Probe leider nicht möglich war. Die Messungen erfolgten im Durchstrahlverfahren mit Quarz-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung unter Verwendung einer Guinier-Filmkamera und einem Guinier-Goniometer mit Zählrohr. In Abbildung 70 ist das nach Aufheizen auf 80 °C erhaltene Röntgenbeugungsmuster des mesomorphen Zustands von Zinkchlorin **6** gezeigt.

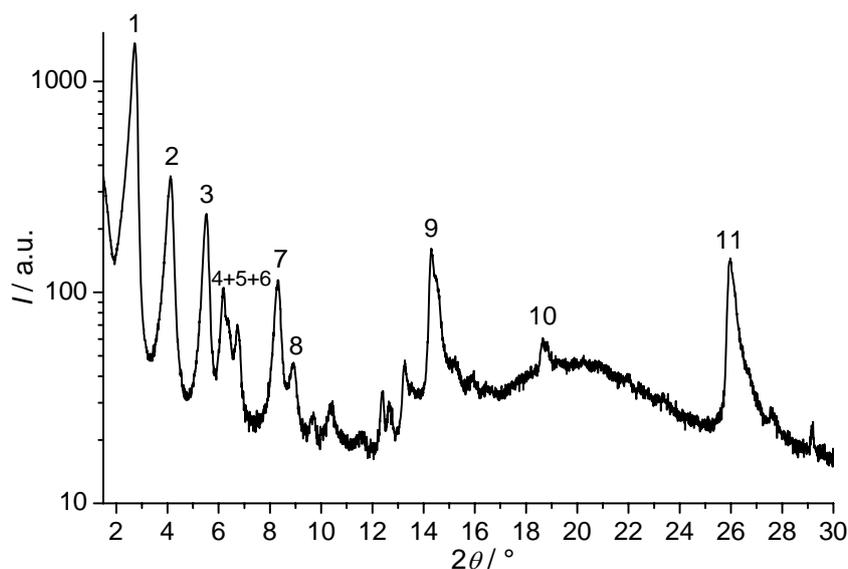


Abbildung 70. Röntgenbeugungsmuster des Zinkchlorin **6** im mesomorphen Zustand nach Aufheizen auf 80 °C.

Die Guinier-Aufnahme des mesomorphen Zustands weist mehrere nicht äquidistante Reflexe im Klein- und im Weitwinkelbereich auf, was charakteristisch für dreidimensional ferngeordnete Strukturen ist, wobei das "Verschmelzen" eines großen Teils der schwächeren Reflexe im Weitwinkelbereich zu einer diffusen Streuung, auf ein partielles Schmelzen innerhalb der Struktur hinweist. Wahrscheinlich gehen dabei die langen Alkylketten in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand über. Die Röntgenbeugungsaufnahmen sprechen somit, ebenfalls wie die DSC Ergebnisse, für eine stark gestörte kristalline Struktur, welche auch als „weicher“ Kristall oder Softkristall (aus dem engl. „soft crystal“) bezeichnet wird.

Eine Indizierung der Reflexe im Kleinwinkelbereich für ein primitives rechtwinkliges 2D-Gitter mit den Gitterkonstanten $a = 14.3 \text{ \AA}$ und $b = 64.6 \text{ \AA}$ ist mit befriedigender Genauigkeit möglich (Tabelle 4, Abbildung 71). Die Lagen der stärksten Reflexe im Weitwinkelbereich sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Das Maximum der diffusen Streuung liegt bei $2\theta \approx 20^\circ$ ($d \approx 4.5 \text{ \AA}$) und kann der Packung der Ketten im flüssigkeitsähnlichen Zustand zugeordnet werden.^[190] Der scharfe Peak bei $2\theta = 26^\circ$ (Reflex 11) zeigt eine Periodizität der Struktur des Zinkchlorin **6** mit Abständen von 3.4 \AA an. Dieser Wert ist charakteristisch für dicht gepackte π -Systeme und weist auf eine kolumnare Phase, mit einer π - π -Stapelung der Zinkchlorine in c -Richtung senkrecht zur zweidimensionalen Zelle, hin. Diese Annahme wird durch die Übereinstimmung mit den in der

Literatur beschriebenen π - π -Abständen von Kristallen aus gestapelten Zinkporphyrinen (3.46 Å) untermauert.^[191] Ähnliche Werte von π - π -Abständen wurden unter anderem auch für kolumnare Flüssigkristallphasen von Carbazol-Derivaten und Phenanthrolin-Derivaten erhalten.^[192-194]

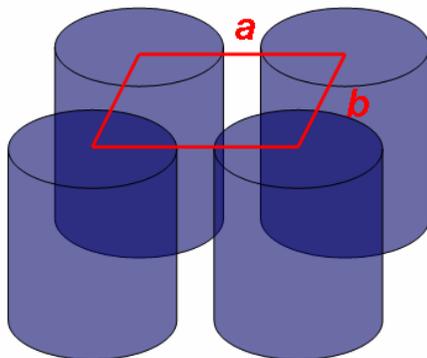


Abbildung 71. Schematische Darstellung einer primitiven rechteckigen kolumnaren Phase mit den Gitterkonstanten a und b .

Tabelle 4. Mögliche Indizierung der Kleinwinkelreflexe des Zinkchlorin **6** für ein primitives rechteckiges zweidimensionales Gitter mit den Gitterkonstanten $a = 14.3$ Å und $b = 64.6$ Å und Gegenüberstellung der experimentellen (exp) und berechneten (calc) d -Werten.

Nummer	2θ (°)	d_{exp} (Å)	hk	d_{calc} (Å)	$d_{\text{exp}} - d_{\text{calc}}$ (Å)
1	2.73	32.4	02	32.3	0.1
2	4.11	21.5	03	21.5	0.0
3	5.51	16.0	04	16.1	-0.1
4	6.16	14.3	10	14.3	0.0
5	6.40	13.8	11	14.0	-0.2
6	6.74	13.1	12	13.1	0.0
7	8.30	10.6	06	10.8	-0.2
			14	10.7	-0.1
8	8.89	9.9	15	9.6	0.3

Tabelle 5. Ausgewählte Weitwinkelreflexe des Zinkchlorin **6**.

Nummer	2θ (°)	d_{exp} (Å)
9	14.4	6.2
10	18.7	4.7
11	26.0	3.4

Nimmt man den Abstand der Zinkchlorin-Ringe **6** entlang der Achse der Kolumne mit $h = d_{(\text{Reflex}11)} = 3.4 \text{ \AA}$ als die Abmessung in der dritten Dimension einer angenommenen rechtwinkligen 3D- Elementarzelle, so kann das Volumen einer Packungseinheit zu $V_E = a \cdot b \cdot h = 3.14 \text{ nm}^3$ berechnet werden. Eine solche Elementarzelle sollte zwei Moleküle des Zinkchlorin **6** enthalten, da nach dem Inkrementensystem von Immirzi und Perini ein Molekül **6** in der Packungseinheit ein abgeschätztes Volumen von 1.47 nm^3 einnimmt, was in etwa der Hälfte des Volumens dieser Elementarzelle entspricht.^[195] Hieraus könnte man das Vorliegen der in Abbildung 72 gezeigten anti-parallelen Dimere ableiten.

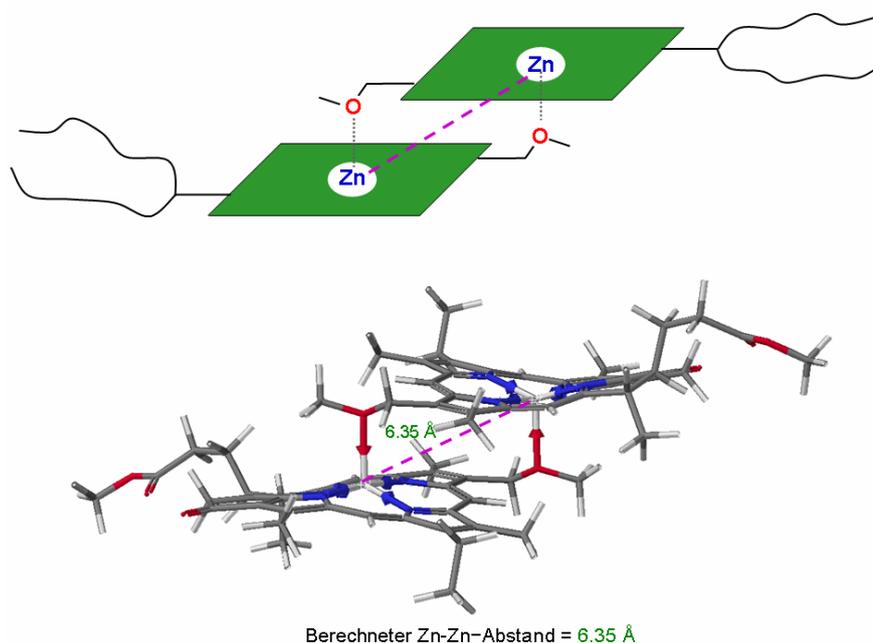


Abbildung 72. Anti-paralleles Dimer des Zinkchlorin **6**. Oben: Schematische Darstellung. Unten: Mit Hilfe des Programms CAChe 5.2 berechnete Struktur (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Didodecylreste weggelassen).

In diesen anti-parallelen Dimer-Bausteinen stimmt der für die Zn-Zn-Abstände durch das Programm CAChe 5.2 berechnete Wert von 6.35 Å gut mit dem im Weitwinkelbereich des Röntgenbeugungsmusters zu sehenden Reflexe 9, der einer Periodizität von 6.2 Å entspricht, überein.

Neben der in Abbildung 71 beschriebenen primitiven rechtwinkligen Anordnung (Col_r), können die Molekülstapel in kolumnaren Flüssigkristallen auch hexagonal (Col_h) oder schiefwinklig (Col_{ob}) angeordnet sein. Im Allgemeinen führen dabei Kolumnen mit kreisförmigem Querschnitt (uniaxial) zu hexagonalen Phasen, während Kolumnen mit elliptischem Querschnitt (biaxial) rechtwinklige Phasen ausbilden.^[183] Ein solcher elliptischer (biaxialer) Querschnitt kann aufgrund einer nicht kreisförmigen Struktur oder Anordnung der Mesogene oder aber auch aufgrund zur Kolumnenachse gewinkelt angeordneter (kreisförmiger) Einheiten vorliegen.

Im Gegensatz von z. B. ebenfalls nicht kreisförmigen Perylentetracarbonsäurebisimiden mit 3,4,5-Tridodecyloxyphenyl-Substituenten, welche durch Rotation der einzelnen Moleküle entlang der Kolumnenachse Stapel mit uniaxialem Querschnitt bilden können,^[196] ist eine solche Rotation der Moleküle des Zinkchlorin **6** nicht möglich, da die kolumnare Anordnung der Chlorine **6** sicherlich durch die gerichteten Koordinationsbindungen bestimmt ist (siehe Kapitel 4.2). Diese Kopf-Schwanz Anordnung (*J*-Aggregat) führt weiterhin dazu, dass die Ebenen der gestapelten Zinkchlorine zwangsweise nicht senkrecht, sondern gewinkelt zur Achse der Kolumnen angeordnet sein müssen, was ebenfalls zu biaxialen Kolumnen führt. Diese Betrachtungen lassen die gewählte primitiv rechtwinklige Indizierung des Röntgenbeugungsmusters somit sinnvoll erscheinen.

Die im Weitwinkelbereich des Röntgenbeugungsmusters neben dem Reflex 11 zu sehenden Reflexe 9 und 10 (Abbildung 70) sind somit wahrscheinlich auf eine durch die eben diskutierten gerichteten Koordinationsbindungen bedingte hochgeordnete Struktur innerhalb der Kolumnen zurückzuführen. Geordnete kolumnare Phasen stehen kristallinen Phasen sehr nahe, weshalb sie oft eher als „weiche Kristalle“ denn als flüssige Systeme angesehen werden.^[185]

Die gezeigten Ergebnisse legen nahe, dass die Zinkchlorine **6** im Festkörper durch π - π -Wechselwirkungen und koordinative Sauerstoff-Zink-Bindungen definierte hochgeordnete Stapel bilden. Eine solche geordnete Packung von π -konjugierten Systemen im Festkörper erscheint ideal für einen effizienten Ladungstransport. In Kombination mit schlecht packenden

Alkylketten werden eine gute Löslichkeit und eine erleichterte Verarbeitung möglich. Somit erscheint diese Substanz attraktiv für die Anwendung als organisches elektronisches Material. Leitfähigkeitsmessungen wären in diesem Zusammenhang somit von großem Interesse.

5 Zusammenfassung / Summary

5.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Selbstorganisation von Zinkchlorin-Farbstoffen, welche sich strukturell von Chlorophyllen ableiten. Abbildung 73 gibt ein Überblick über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Zinkchlorin-Derivate und die daraus durch Selbstorganisation erhaltenen supramolekularen Strukturen.

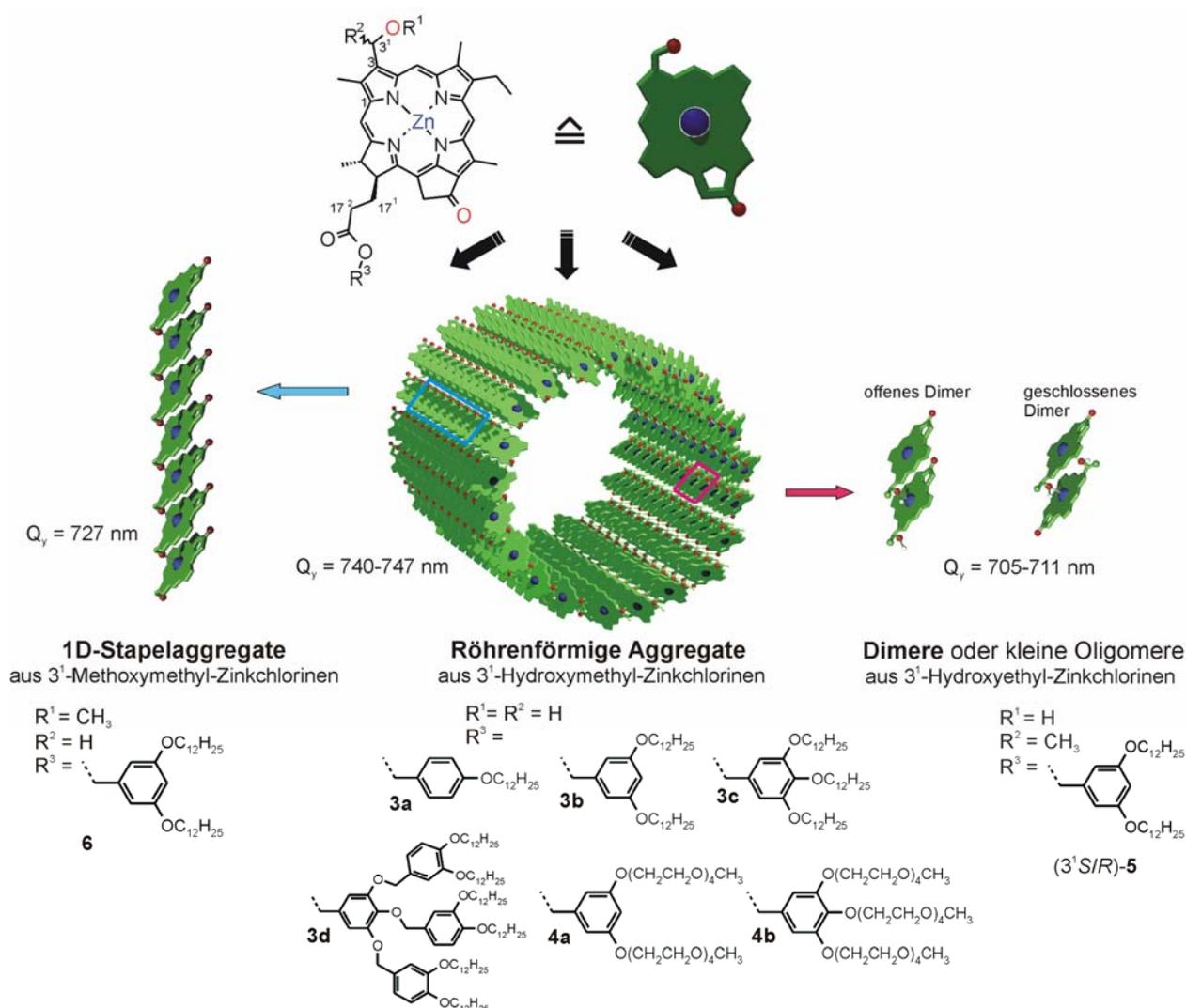


Abbildung 73. In dieser Arbeit hergestellte Zinkchlorine und die schematische Darstellung der durch Selbstorganisation entstehenden Aggregatstrukturen. Mitte: 3¹-Hydroxymethyl-Zinkchlorine mit die Löslichkeit begünstigenden Seitenketten (**3a-d** und **4a,b**) bilden röhrenförmige Aggregate. Rechts: 3¹-Hydroxyethyl-Zinkchlorine ((3¹S/R)-**5**) zur Untersuchung des Einflusses der Chiralität auf die Aggregation bevorzugen kleinere Aggregate. Links: 3¹-Methoxymethyl-Zinkchlorine bilden eindimensionale π -Stapelaggregate (**6**).

Im Gegensatz zu allen anderen bakteriellen und pflanzlichen Lichtsammelpigmenten ist es den Bakteriochlorophyllen *c*, *d* und *e* der Lichtsammelsysteme grüner phototropher Bakterien möglich, allein durch nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen den Farbstoff-Molekülen, ohne die Beteiligung von Proteinen, röhrenförmige Antennensysteme auszubilden, welche die am dichtest gepackten und effizientesten Lichtsammelsysteme in der Natur darstellen.

Um einen Beitrag zur Aufklärung dieser biologisch wichtigen Aggregate zu leisten, wurden im ersten Teil dieser Arbeit die Zinkchlorine **3a-d** und **4a,b** als Modellverbindungen für BChl *c* hergestellt. Mit den neu synthetisierten Zinkchlorinen ist es gelungen, Modellsysteme der natürlichen BChl-Selbstorganisate herzustellen, welche sich im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Zinkchlorin-Aggregaten durch eine gute und dauerhafte Löslichkeit auszeichnen. Diese Eigenschaft erlaubte es sowohl spektroskopische als auch mikroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der Aggregatstruktur durchzuführen. Zur Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln wurden Zinkchlorine mit einer (**3a**), zwei (**3b**), drei (**3c**) und sechs (**3d**) unpolaren Dodecyl-Seitenketten synthetisiert (Abbildung 73), wobei sich der Erfolg einer dauerhaften Löslichkeit der selbstorganisierten Strukturen ab zwei Ketten (**3b-d**) einstellte. UV/Vis- und CD-spektroskopische Studien zeigten, dass die Bildung der Selbstorganisate von **3b-d** reversibel ist. Weiterhin konnte, aufgrund der übereinstimmenden Lage der Q_y-Aggregatbanden ($\lambda_{\max} = 741-743$ nm) der UV/Vis-Absorptionsspektren und der ebenfalls übereinstimmenden bisignanten Signale der CD-Spektren der Zinkchlorine **3b-d** und der natürlichen BChl *c*-Aggregate, auf eine gleichartige Nahordnung dieser Aggregatstrukturen geschlossen werden. Durch Rasterkraftmikroskopie an Aggregaten von **3b** konnte erstmals auch ein mikroskopischer Beweis der stabförmigen Struktur von Aggregaten dieser Substanzklasse erhalten werden (schematische Darstellung in Abbildung 73, Mitte). Der Durchmesser der beobachteten Zinkchlorin-Stabaggregate stimmt dabei gut mit elektronenmikroskopischen Daten für BChl *c*-Aggregate in Chlorosomen überein.

Um wasserlösliche Zinkchlorin-Aggregate zu erhalten, wurden polare Tetraethylenglykol-Seitenketten eingeführt (**4a,b** in Abbildung 73). Auch hier bilden sich den natürlichen BChl *c*-Aggregaten in ihren spektralen Eigenschaften sehr ähnliche Selbstorganisate aus, welche jedoch keine dauerhafte Wasserlöslichkeit aufweisen.

Um der Struktur der natürlichen Bakteriochlorophylle *c*, *d* und *e*, die in den Chlorosomen der grünen Bakterien aufgrund eines Chiralitätszentrum an Position 3¹ als *S*- bzw. *R*-Diastereomere

vorliegen, näher zu kommen und um den Einfluss dieses Chiralitätszentrum auf die Aggregation zu untersuchen, wurden weiterhin die in Abbildung 73 gezeigten (3^1S)-**5** bzw. (3^1R)-**5** Zinkchlorine synthetisiert und mittels HPLC an chiralen Phasen als reine Stereoisomere isoliert. Spektroskopische Studien zeigten, dass die Methyl-Gruppe an Position 3^1 bzw. deren Konfiguration einen starken Einfluss auf die Aggregation hat. So wird bei beiden Diastereomeren die Tendenz zur Aggregation stark herabgesetzt und die bathochrome Verschiebung der Q_y -Absorptionsbande deutlich geringer im Vergleich zu den chlorosomalen Aggregaten und den Zinkchlorinen **3a-d** und **4a,b**. Diese Beobachtungen lassen auf eine Bildung von offenen oder geschlossenen Dimeren oder von Oligomeren schließen (Abbildung 73, rechts). Lediglich für das (3^1R)-Diastereomer konnte eine zusätzliche, auf die Bildung von größeren röhrenförmigen Aggregaten zurückführbare, Q_y -Bande bei ca. 745 nm detektiert werden, wie sie in chlorosomalen Lichtsammelsystemen beobachtet wird. Es ist anzunehmen, dass aus diesen Aggregaten bei höheren Konzentrationen oder in rein aliphatischen Lösungsmitteln chlorosomale Strukturen entstehen können, allerdings war die Löslichkeit unter diesen Bedingungen nicht ausreichend gegeben.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Zinkchlorinen **6**, denen aufgrund einer methylierten 3^1 -Hydroxy-Gruppe die Fähigkeit zur Röhrenbildung fehlt, die aber durch Koordinationsbindungen und π - π -Wechselwirkungen weiterhin Stapel bilden können (Abbildung 73, links). Temperaturabhängige UV/Vis- und CD-spektroskopische Studien offenbarten die reversible Bildung von löslichen, chiralen Zinkchlorin-Stapelaggregaten. Da in den Stapelaggregaten von **6** verglichen zu den röhrenförmigen Aggregaten der Zinkchlorine **3a-d** zwei anstatt drei intermolekulare Wechselwirkungen zusammenspielen, ist die Tendenz zur Aggregation beim Zinkchlorin **6** herabgesetzt, wodurch die Bildung von Stapelaggregaten in aliphatischen Lösungsmitteln im Gegensatz zu den Röhrenaggregaten nur bei völliger Abwesenheit polarer Lösungsmittel zu beobachten ist. Rasterkraft- und rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zeigen die Bildung von zwei Typen π -gestapelter Aggregate auf hoch geordnetem Graphit. Dabei übertreffen die intermolekularen Koordinations- und π - π -Wechselwirkungen der Zinkchlorine **6** die Zinkchlorin-Graphit-Wechselwirkungsenergien und bewirken eine gestapelte Anordnung der Moleküle auf der Graphit-Oberfläche. Durch Dynamische Differenzkalorimetrie, optische Polarisationsmikroskopie und Pulverdiffraktometrie konnte für das im Festkörper als „weicher

Kristall“ (engl. soft crystal) vorliegende Zinkchlorin **6** ebenfalls eine Stapelstruktur der Chromophore festgestellt werden. Solche π -konjugierten excitonisch gekoppelten Farbstoffaggregate erscheinen als (halb)leitende Materialien im Bereich der supramolekularen Elektronik geeignet.

5.2 Summary

This work deals with the self-assembly of zinc chlorin dyes, which are structurally derived from chlorophylls. Figure 73 gives an overview on zinc chlorin derivatives that are synthesized within this work and on the supramolecular structures obtained from these zinc chlorins by self-assembly.

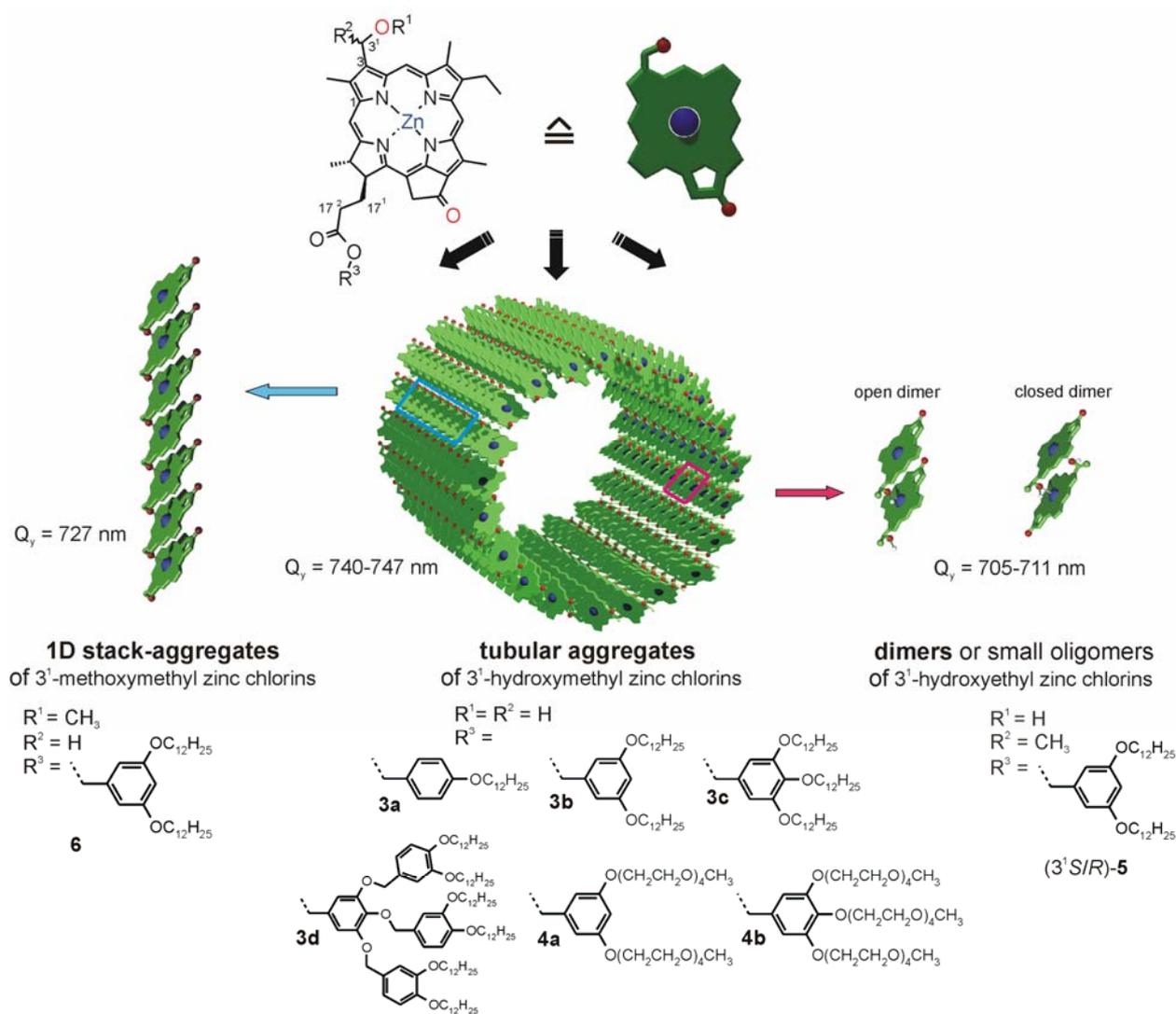


Figure 73. Zinc chlorins that are synthesized within this work and the schematic illustration of the self-assembled aggregate structures. Middle: 3'-hydroxymethyl zinc chlorins with solubility promoting side chains (**3a-d** and **4a,b**) form tubular structures. Right: 3'-hydroxyethyl zinc chlorins ((3'S/R)-**5**) for studying the influence of chirality on aggregation, prefer the formation of small aggregates. Left: 3'-methoxymethyl zinc chlorins form one-dimensional π -stacked aggregates (**6**).

In contrast to all other bacterial and herbal light-harvesting pigments, the bacteriochlorophylls *c*, *d* and *e* of green phototropic bacteria are able to build tubular antennae solely by noncovalent interactions between the dye molecules, without any involvement of proteins, which represent the most densely packed and efficient light-harvesting systems in nature.

To contribute to the structural elucidation of this biologically important aggregates, in the first part of this work the zinc chlorins **3a-d** and **4a,b** were synthesized as model compounds for BChl *c*. With the newly synthesized zinc chlorins it was possible to build model systems of the natural BChl self-assemblies that are, in contrast to literature known zinc chlorin aggregates, characterized by a proficient and durable solubility. This favourable property allows spectroscopic as well as microscopic investigations for the elucidation of the aggregate structure. To achieve solubility in nonpolar organic solvents, zinc chlorins with one (**3a**), two (**3b**), three (**3c**), or six (**3d**) dodecyl side chains were synthesized (Figure 73), whereby a durable solubility of the self-assembled structures was obtained with two or more side chains (**3b-d**). UV/Vis and CD spectroscopic studies have shown that the formation of the self-assemblies of **3b-d** is reversible. Moreover, based on the congruent position of Q_y-aggregate bands ($\lambda_{\max} = 741\text{-}743$ nm) in the UV/Vis absorption spectra and similar bisignante signals in the CD spectra of the zinc chlorins **3b-d** aggregates and natural BChl *c* aggregates it could be concluded that the short-range arrangement of these aggregate structures is quite similar. Atomic force microscopy of the aggregates of **3b** provided by the first time also a microscopic evidence for the rod-shaped structure of the aggregates of this class of substances (schematic illustration in Figure 73, middle). The diameter of the observed rod-shaped zinc chlorin aggregates agrees well with the data determined by electron microscopy of BChl *c* aggregates in chlorosomes.

To achieve water soluble zinc chlorin aggregates hydrophilic tetraethylene glycol side chains were introduced (**4 a,b** in Figure 73). Also in these cases, self-assemblies with very similar spectral properties as the natural BChl *c* aggregates are formed, which however, do not exhibit a durable solubility in water.

In the chlorosomes of green bacteria the natural BChl *c*, *d* and *e* are found as *S*- and *R*-diastereomers because of a chiral center at the 3¹-position. To converge to the natural structures and to investigate the influence of the chiral center on the aggregation, the zinc chlorins (3¹*S*)-**5** and (3¹*R*)-**5** (shown in Figure 73) were synthesized and isolated as pure stereoisomers by HPLC using a chiral column. Spectroscopic studies revealed a strong influence of the methyl group at

the 3¹-position and its configuration on the aggregation. Thus, compared to the chlorosomal aggregates and the zinc chlorins **3a-d** and **4a,b**, the aggregation propensity of both diastereomers is strongly reduced and the bathochromic shift of the Q_y-absorption band is remarkably smaller. These observations suggest the formation of open or closed dimers, or of oligomers (Figure 73, right). Merely for the (3¹*R*)-diastereomer an additional Q_y-band was detected at 745 nm that can be ascribed to the formation of bigger rod-shaped aggregates, as observed for the chlorosomal light-harvesting systems. Assumingly, these aggregates may generate chlorosomal structures at higher concentrations or in pure aliphatic solvents; however, sufficient solubility was not given under this conditions.

The second part of this work deals with the zinc chlorins **6**, which lack the possibility of forming tubular aggregates because of a methylated 3¹-hydroxy group, but they may still form stacks by coordinative bonds and π - π interactions (Figure 73, left). Temperature-dependent UV/Vis and CD spectroscopic studies bare the reversible formation of soluble and chiral stacked aggregates of zinc chlorins. Compared to the rod-shaped aggregates of the zinc chlorins **3a-d**, in the stacked aggregates of **6** two instead of three intermolecular interactions are acting together. Therefore, the aggregation propensity of zinc chlorin **6** is reduced and, consequently, in contrast to rod-shaped aggregates, the formation of stacked aggregates in aliphatic solvents is only observed if polar solvent is completely absent. Atomic force and scanning tunnelling microscopic studies show the formation of two different types of π -stacked aggregates on highly ordered graphite surface. Thereby, the intermolecular coordinative and π - π interactions of the zinc chlorins **6** overcome the zinc chlorin – graphite interaction energies and effect a stacked arrangement of the molecules on the graphite surface. Differential scanning calorimetry, optical polarizing microscopy and powder diffractometry revealed also a stacked structure of the chromophores for the soft crystal of zinc chlorin **6** present in the sold state. Such π -conjugated, excitonically coupled dye aggregates seem to be suitable as (semi)conducting materials in the area of supramolecuar electronics.

6 Experimententeil

6.1 Geräte, Methoden und Materialien

Dünnschichtchromatographie:

Verwendet wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtete Aluminiumfolien mit Konzentrierungszone der Merck KGaA, Darmstadt.

Säulenchromatographie:

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 der Merck KGaA (Korngröße 0.032-0.063 mm) als stationärer Phase unter Druck durchgeführt. Der Eluent ist jeweils angegeben.

Hochleistungs-Flüssigchromatographie (engl.: High Performance Liquid Chromatographie, HPLC):

Analytische HPLC wurde an einem Pumpen-System (PU-2080 PLUS) der JASCO GmbH, Groß-Umstadt durchgeführt, das mit einem Multiwellenlängendetektor (MD-2015 PLUS), mit einer ternären Gradienteneinheit (LG-2080-02) und mit einem 3-Wege Entgaser (DG-2080-53) ausgestattet ist. Präparative HPLC-Trennungen erfolgten ebenfalls an einem System von JASCO (PU 2080 PLUS) mit einem Diodenarraydetektor (UV 2077 PLUS, 4- λ Detektor). Es wurden für die HPLC geeignete Lösungsmittel von VWR GmbH, Darmstadt verwendet. Als Umkehrphasen-Säulen dienten Säulen von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren (analytisch: EC 250/4.6 NUCLEODUR 100-5 C18 ec, Vorsäule analytisch: CC 8/4 NUCLEODUR 100-5 C18 ec; semi-präparativ: SP 250/21 NUCLEODUR 100-7 C18 ec, Vorsäule semi-präparativ: SP 50/21 NUCLEODUR 100-7 C18 ec). Als chirale Säulen dienten Reprosil 100 chiral-NR von Trentec-Analysentechnik, Gerlingen (analytisch $\varnothing = 0.8$ cm, semi-präparativ $\varnothing = 2.0$ cm).

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR Spektren wurden an einem 400 MHz Spektrometer von Bruker GmbH, Ettlingen (Bruker Avance 400) bei 25 °C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in Bezug auf TMS oder auf das Signal des verwendeten, unvollständig deuterierten, Lösungsmittels in ppm-Werten der δ -Skala angegeben. Für die NMR-Spektroskopie wurden deuterierte Lösungsmittel der Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München verwendet. Die Kopplungskonstanten (*J*) wurden auf eine Nachkommastelle gerundet und sind in Hertz (Hz)

angegeben. Die Zuordnung der Protonen an den Positionen 5, 10, 20 und 2¹, 7¹, 12¹ der Chlorinderivate erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.^[14,83]

Massenspektroskopie (MS):

Hoch aufgelöste Elektronensprayionisations-(ESI) Massenspektren wurden an einem Bruker Daltonics microTOF focus Instrument aufgenommen.

Schmelzpunktbestimmung und Polarisationsmikroskopie:

Schmelzpunkte und optische Texturen wurden an einem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren von Olympus GmbH, Hamburg (BX-41) erhalten, das mit Heiztisch (THMS 600, Linkam, Großbritannien) ausgestattet ist.

UV/Vis-Spektroskopie:

Alle spektroskopischen Messungen wurden in für die Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln (Merck UVASOL) in 0.5 cm oder 1 cm Quarzglasküvetten durchgeführt. Studien für Zinkchlorin **6** wurden in möglichst wasserfreien Lösungsmitteln (*n*-Hexan und Cyclohexan wurden dazu über Natrium destilliert) vollzogen. Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Gerät PE Lambda 40P der Perkin Elmer GmbH, Rodgau, falls nicht anders angegeben unter Umgebungsbedingungen gemessen. Molare Extinktionskoeffizienten ϵ wurden nach dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt und sind jeweils auf das Monomer bezogen.

CD-Spektroskopie:

Es wurden für die Spektroskopie geeignete Lösungsmittel (Merck UVASOL) und 0.5 cm oder 1 cm Quarzglasküvetten verwendet. CD-Spektren wurden an einem Spektrometer von JASCO (J-810), das mit einem Peltier-Element (CDF-242) ausgestattet ist, falls nicht anders angegeben, unter Umgebungsbedingungen gemessen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC):

Dynamische differenzkalorimetrische Messungen wurden an einem Q1000 Kalorimeter von TA Instruments, Eschborn unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy, AFM):

Die Proben der Rasterkraftmikroskopie wurden durch Rotationsbeschichtung (5000 rpm) der jeweiligen Aggregat-Lösung auf hoch orientierte pyrolytische Graphit-Oberflächen (HOPG) der Firma NanoTechnology Instruments hergestellt und mit einem Rasterkraftmikroskop

(Nanoscope IV Multimode, Veeco Instruments Inc., Santa Barbara) im intermittierenden Modus (Tapping ModeTM) unter Umgebungsbedingungen untersucht. Es wurden Cantilever (Olympus, OMCL-AC160TS) mit einer Resonanzfrequenz von ~300 kHz verwendet.

Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy, STM):

Die Probenvorbereitung zur Rastertunnelmikroskopie erfolgte durch Auftragen eines Tropfens der Zinkchlorin-Aggregat Lösungen (Cyclohexan/*n*-Hexan 1:1) auf eine hoch orientierte pyrolytische Graphit-Oberfläche (HOPG). Daraufhin wurde mit *n*-Hexan gespült und ein Tropfen 1-Phenylloktan auf die Probe gegeben. Die Messungen an der Graphit/1-Phenylloktan Grenzfläche erfolgten mit einem Nanoscope IV Multimode Gerät von Veeco Instruments bei Raumtemperatur im Modus mit konstantem Tunnelstrom. Es wurden Spitzen der MaTeck GmbH, Jülich benutzt, die aus einem Pt/Ir (90/10) Draht hergestellt wurden.

Röntgenbeugung:

Es wurden pulveranaloge Proben auf einem Beryllium-Blättchen beim Aufheizen in einem temperaturgesteuerten Heizofen im Durchstrahlverfahren mit Quarz-monochromatisierter CuK α -Strahlung mit einer Guinier-Filmkamera und einem Guinier-Goniometer mit Zählrohr von Huber GmbH & Co. KG, Rimsting, Deutschland untersucht.

Reagenzien und Lösungsmittel:

Bei den eingesetzten Reagenzien handelt es sich um kommerziell erhältliche Chemikalien von Merck, Acros, Aldrich und Fluka, die soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet wurden.

Die Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln erfolgte nach den in der Literatur angegebenen Verfahren.^[197] Für Aggregationsexperimente in Wasser wurde ultrareines Wasser verwendet. (Wasseraufbereitungssystem Milli-Q).

6.2 Allgemeine Synthesevorschriften

Für häufig vorkommende Syntheseschritte und Prozeduren sind im Folgenden allgemeine Vorschriften formuliert. In den Synthesevorschriften der einzelnen Verbindungen werden Mengenangaben der Edukte und Reagenzien und Lösungsmittel, sowie Reaktionsbedingungen aufgeführt, bei Bedarf jedoch auf die entsprechende allgemeine Vorschrift verwiesen.

Alle Reaktionen wurden mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Außerdem wurden alle Syntheseschritte unter Argonatmosphäre und unter größtmöglichen Lichtausschluss durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die End- und Zwischenprodukte zu ihrer Charakterisierung, zur Bestimmung der Ausbeuten und vor allen Aggregationsstudien zusätzlich mittels semi-präparativer HPLC gereinigt. Falls nicht anders angegeben, wurden sowohl an der analytischen, als auch an der semi-präparativen HPLC Umkehrphasen-Säulen (NUCLEODUR) verwendet. In den jeweiligen Synthesevorschriften sind die Retentionszeiten aufgrund der genaueren Reproduzierbarkeit für die analytische HPLC angegeben.

6.2.1 Gewinnung von 13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* methylester (9, Phäo *a*)

Ausgangsmaterial aller neu synthetisierten Zinkchlorine ist 13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* methylester (9, Phäo *a*), das nach Literaturvorschrift aus Chlorophyll *a* (7) erhalten wurde.^[85,198] Die Bereitstellung von Chlorophyll *a* erfolgte durch halbkontinuierliche Soxhlet-Extraktion getrockneter *Spirulina platensis*.^[iiii] Es wurden ca. 800 g *Spirulina platensis* innerhalb von 2 bis 3 Tagen mit 1.5-2 l Aceton extrahiert. Nach Abdestillieren des Acetons am Rotationsverdampfer verblieb ein dunkel-grüner öliges Rückstand, der mit ca. 200 ml Collidin 6 h unter Rückfluss erhitzt wurde. Das Collidin wurde im Vakuum (30 mbar) abdestilliert und der auf RT abgekühlte Rückstand sofort in 200 ml Methanol gelöst, auf 5 °C gekühlt und mit

[iiii] *Spirulina platensis* gehört zu einer Gattung der Cyanobakterien. Diese wurden früher auch Blaualgen genannt, da sie den Algen zugeordnet waren. Die Zuordnung wurde jedoch aufgrund des Fehlens eines echten Zellkerns aufgehoben. Cyanobakterien unterscheiden sich von allen anderen Bakterien durch die Fähigkeit zur oxygenen Photosynthese. Getrocknete *Spirulina platensis* Cyanobakterien (Herkunftsland China) wurden von der Firma Dr. Winfried Behr, Bonn bezogen und direkt zur Extraktion eingesetzt.

150 ml 20 %-igem schwefelsaurem Methanol versetzt. Nach 12 h Rühren bei RT wurden erst 500 ml Diethylether zum Reaktionsgemisch gegeben und anschließend durch vorsichtige Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung der pH-Wert der wässrigen Phase auf 6-7 eingestellt. Das Produkt wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigten Etherphasen mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Aus diesem Rohprodukt wurden mitextrahierte Pflanzenstoffe säulenchromatographisch (Kieselgel 60) abgetrennt. Durch reines Pentan als Laufmittel wurden zuerst Carotinoide und Pflanzenöle entfernt und anschließend durch langsames Umstellen auf Diethylether das gewünschte Phäo *a* **9** eluiert. Der Neigung des Phäo *a* zur Aggregation muss bei der säulenchromatographischen Reinigung Rechnung getragen werden. Aggregiertes, ausgefallenes Phäo *a* musste, nach Beendigung der Chromatographie mit Hilfe eines Spatels gesondert von der Säule entfernt werden. Bei Einsatz von 800 g *Spirulina platensis* wurden so ca. 3-4 g Phäo *a* erhalten. Die analytischen NMR-, UV/Vis- und Molekülmassendaten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.^[85]

6.2.2 Saure Esterhydrolyse: Umwandlung des Chlorin-Methylesters an 17²-Position in die freie Carbonsäure

Phäo *a* und Derivate davon wurden in wenig THF angelöst und mit 5-10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 5-6 h Rühren bei RT unter Argonatmosphäre wurde das jeweilige Reaktionsgemisch vorsichtig zu 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung gegossen und durch Zugabe von weiterem festen NaHCO₃ auf einen pH-Wert von 6-7 eingestellt. Die entstandenen Carbonsäuren wurden mit Dichlormethan extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch in CH₂Cl₂/Methanol-Gemischen aufgereinigt. Die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.^[115]

6.2.3 Veresterungsreaktionen: Kupplung aktivierter Chlorin-Carbonsäuren mit Alkoholen

Die freien Carbonsäuren (an 17²-Position) der Chlorine wurden unter Zuhilfenahme von Kupplungsreagenzien und durch Zugabe der Hünig-Base (*N*-Ethyldiisopropylamin) mit den entsprechenden Alkoholen verestert. Dazu wurden die Chlorin-Carbonsäuren in möglichst kleinen Mengen an trockenem Dichlormethan gelöst und die, im Ölpumpenvakuum (10⁻² mbar) getrockneten Kupplungsreagenzien DCC (Dicyclohexylcarbodiimid), DMAP (4-Dimethylaminopyridin) und DPTS (4-Dimethylaminopyridinium-*p*-toluolsulfonat) hinzugefügt. Nach 10 min Rühren bei RT unter Argonatmosphäre wurde das *N*-Ethyldiisopropylamin zugegeben und weitere 2-4 h gerührt. Das Produkt wurde durch direktes Aufgeben der Reaktionsmischung auf eine Kieselgel-Säule isoliert.

6.2.4 Oxidationsreaktion: Spaltung der 3¹-Vinyl-Gruppe von Chlorinen mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat

Die oxidative Spaltung der 3¹-Vinyl-Gruppe der Chlorine verläuft über eine, durch katalytische Mengen OsO₄ generierte Diol-Zwischenstufe, die anschließend mittels Natriumperiodat (NaIO₄) zum Aldehyd gespalten wird.^[199] Dazu wurden die 3¹-Vinyl-Chlorine in THF mit geringem Wasser und Essigsäureanteil gelöst und mit einer katalytischen Menge Osmiumtetroxid versetzt (1-2 kleine Kristalle; aufgrund der Toxizität von Osmiumtetroxid wurde auf ein Abwiegen verzichtet). Anschließend wurde solange bei RT unter Argonatmosphäre gerührt, bis nach DC-Kontrolle eine erhebliche Menge der Diol-Zwischenstufe gebildet worden war (0.5-1.5 h). Dann wurde mittels einer Spritzenpumpe (5-10 ml/h) innerhalb 2-4 h eine gesättigte wässrige Natriumperiodat-Lösung zugetropft. Dabei wurde ein Farbwechsel des oliv-grünen Chlorins mit 3¹-Vinyl-Gruppe bzw. der grauen Diol-Zwischenstufe zum braunen 3¹-Aldehyd beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wurden ca. 100 ml Wasser, 100 ml Diethylether und, zur Neutralisation der Essigsäure, gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben. Das Produkt wurde mit 3 × 100 ml Diethylether extrahiert, mehrmals mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

6.2.5 Reduktionsreaktion: Selektive Reduktion der 3¹-Formyl-Gruppe von Chlorinen mit Boran-*tert*-butylamin-Komplex

Durch Verwendung des Boran-*tert*-butylamin-Komplexes ($\text{BH}_3(t\text{Bu})\text{NH}_2$) wird die 3¹-Formyl-Gruppe der Chlorine selektiv zum primären Alkohol reduziert.^[14] Dazu wurde der Boran-*t*-butylamin-Komplex in 10-fachem Überschuss zu, in THF gelösten 3¹-Formyl-Chlorinen gegeben. Während der in der Regel 0.5-2 h andauernden Reaktion bei RT unter Argonatmosphäre ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches vom braunen Chlorin mit Aldehyd-Funktion zum oliv-grünen Chlorin mit Alkohol-Funktion. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit ca. 100 ml Diethylether und 50 ml Wasser verdünnt und zur Neutralisation des Aminkomplexes mit 20 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde mehrmals mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

6.2.6 Metallierungsreaktionen: Komplexierung der Chlorine mit Zink-Ionen

Die zu metallierenden Chlorine wurden in THF gelöst und mit einer gesättigten methanolischen Zinkacetat-Lösung versetzt und 2-3 h bei RT unter Argonatmosphäre gerührt. Durch die Insertion von Zink änderte sich die Farbe der gelösten Chlorine von oliv-grün zu türkis-blau. Zur Beendigung der Reaktion wurden ca. 100 ml Wasser und 100 ml Ether zugefügt. Nach Zugabe gesättigter NaHCO_3 -Lösung zur Neutralisation des Acetats wurde mindestens 4-mal mit 100 ml Wasser gewaschen, um überschüssiges Zinkacetat zu entfernen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer abdestilliert.

6.3 Synthesevorschriften und analytische Daten der Zwischenprodukte und Zielverbindungen

Die Reihenfolge der Versuchbeschreibungen folgt der Gliederung des Kapitels 4, Ergebnisse und Diskussion.

13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* methylester (**9**, Phäo *a*)

Die Synthese (siehe 6.2.1) und die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.^[14,85]

13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (**10**)

Die Synthese (siehe 6.2.2) und die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.^[115]

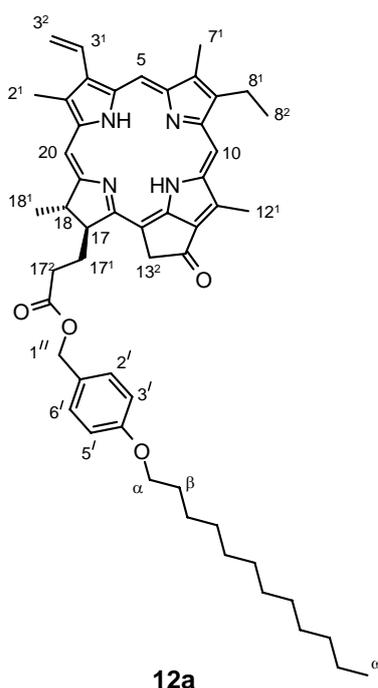
13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (4'-dodecyloxy)benzylester (**12a**): VH097

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.2.3 wurden 498 mg (0.93 mmol) der Säure des Phäo *a* **10** in 7 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und 545 mg (1.87 mmol) 4-Dodecyloxybenzylalkohol (**11a**), 1.53 g (7.42 mmol) DCC, 568 mg (4.65 mmol) DMAP und 1.37 g (4.65 mmol) DPTS hinzugefügt. Nach 10 min Rühren bei RT erfolgte die Zugabe von 242 mg (1.87 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 3.5 h gerührt und anschließend ohne weitere Aufarbeitung direkt säulenchromatographisch auf Kieselgel mit einem *n*-Pentan/Diethylether (1:1) Eluentengemisch aufgereinigt. **12a** wurde als oliv-grauer Feststoff erhalten und ist die einzige Chlorin-Zwischenstufe bei der, aufgrund der hohen Reinheit nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung, auf eine Reinigung mittels HPLC verzichtet werden konnte.

Ausbeute: 451 mg (0.56 mmol, 61 %).

Schmp.: 38-43 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.42 (s, 1H, 10-H), 9.32 (s, 1H, 5-H), 8.53 (s, 1H, 20-H), 7.96 (dd, ³J_{trans} = 17.6 Hz, ³J_{cis} = 11.6 Hz, 1H, 3¹-H), 7.14 (m, 2H, 6'-H, 2'-H), 6.76 (m, 2H, 3'-H, 5'H), 6.25 (dd, ³J_{trans} = 17.8 Hz, ²J = 1.5 Hz, 1H, 3²-H), 6.15 (dd, ³J_{cis} = 11.5 Hz, ²J = 1.5 Hz, 1H, 3²-H), 5.25 (d, ²J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 5.06 (d, ²J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 5.01 (d, ²J = 12.0 Hz, 1H, 1''-H), 4.95 (d, ²J = 12.0 Hz, 1H, 1''-H), 4.47 (dq, ³J = 7.3 Hz, ³J = 2.0 Hz, 1H,



18-H), 4.27 (td, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, 17-H), 3.87 (t, $^3J = 6.6$, 2H, α -H), 3.64 (s, 3H, 12¹-H), 3.66-3.60 (m, 2H, 8¹-H), 3.39 (s, 3H, 2¹-H), 3.19 (s, 3H, 7¹-H), 2.75-2.54 und 2.35-2.26 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.79 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.74-1.66 (m, 5H, β -H, 8²-H), 1.39-1.26 (m, 18H, CH₂), 0.89 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, ω -H), 0.38 (s, 1H, NH), -1.75 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für C₅₂H₆₄N₄O₄Na [M+Na]⁺: 831.4825, gef.: 831.4819.

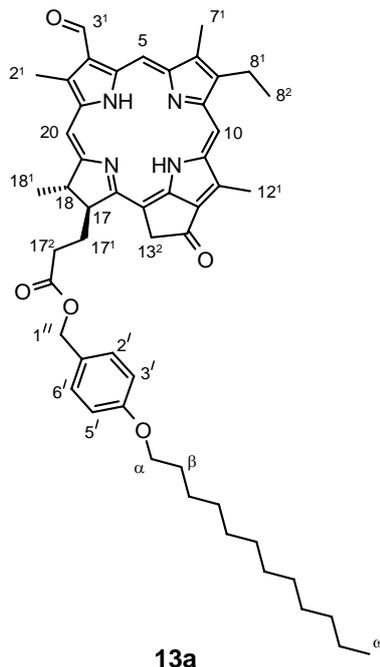
3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (4'-dodecyloxy)benzylester (13a): VH100

Gemäß der allgemeinen Vorschrift 6.2.4 erfolgte die oxidative Spaltung der 3¹-Vinyl-Gruppe des Chlorins **12a** (253 mg, 0.31 mmol) in 40 ml THF, das mit jeweils 0.5 ml Wasser und konzentrierter Essigsäure versetzt worden war, mit einem kleinen Kristall Osmiumtetroxid. Nachdem 2.5 h bei RT gerührt worden war, wurde innerhalb weiterer 3 h eine gesättigte wässrige NaIO₄-Lösung (6 ml h⁻¹) zugetropft. Nach der Reaktionsaufarbeitung (siehe 6.2.4) wurde **13a** säulenchromatographisch an Kieselgel in einem Gemisch von *n*-Pentan/Diethylether (3:2) und anschließend mittels semi-präparativer HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **13a** eluiert nach 8.1 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (7:3) und wurde als brauner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 254 mg (0.31 mmol, 98 %).

Schmp.: 43-52 °C.



13a

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 11.53 (s, 1H, 3¹-H), 10.28 (s, 1H, 10-H), 9.59 (s, 1H, 5-H), 8.81 (s, 1H, 20-H), 7.12 (m, 2H, 6'-H, 2'-H), 6.75 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 5.31 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 5.13 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 4.99 (d, 2J = 12.0 Hz, 1H, 1''-H), 4.92 (d, 2J = 11.9 Hz, 1H, 1''-H), 4.55 (dq, 3J = 7.3 Hz, 3J = 1.9 Hz, 1H, 18-H), 4.36 (td, 3J = 8.6 Hz, 3J = 2.4 Hz, 1H, 17-H), 3.87 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, α -H), 3.76 (s, 3H, 12¹-H), 3.74-3.68 (m, 5H, 8¹-H, 2¹-H), 3.30 (s, 3H, 7¹-H), 2.77-2.56 und 2.36-2.27 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.83 (d, 3J = 7.3 Hz, 3H, 18¹-H), 1.73-1.68 (m, 5H, β -H, 8²-H), 1.41-1.24 (m, 18H, CH_2), 0.87 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, ω -H), -0.19 (s, 1H, NH), -2.1 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 811.4798, gef.: 811.4793.

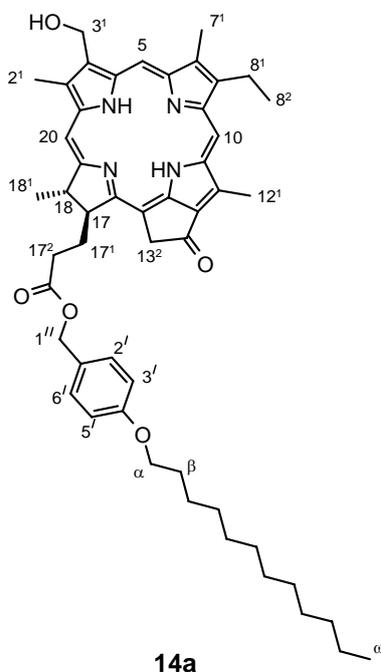
3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid α (4'-dodecyloxy) benzylester (14a): VH101

Zu einer Lösung von 250 mg (0.30 mmol) des 3-Formyl-Chlorins **13a** in 40 ml THF wurden 261 mg (3.00 mmol) des Boran-*t*-butylamin-Komplex gegeben und 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion und Aufarbeitung erfolgte analog der Vorschrift 6.2.5. Der erhaltene oliv-graue Feststoff des Chlorins **14a** wurde anschließend mittels semi-präparativer HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **14a** eluiert nach 5.2 min bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (7:3).

Ausbeute: 203 mg (0.25 mmol, 83 %).

Schmp.: 60-64 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.53 (s, 1H, 10-H), 9.47 (s, 1H, 5-H), 8.57 (s, 1H, 20-H), 7.10 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.74 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 5.90 (s, 2H, 3¹-H), 5.23 (d, $^2J = 19.8 \text{ Hz}$, 1H, 13²-H), 5.05 (d, $^2J = 19.8 \text{ Hz}$, 1H, 13²-H), 4.97 (d, $^2J = 12.0 \text{ Hz}$, 1H, 1''-H), 4.90 (d, $^2J = 12.4 \text{ Hz}$, 1H, 1''-H), 4.47 (dq, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, 18-H), 4.27 (td, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, $^3J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, 17-H), 3.78 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, α -H), 3.70 (q, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, 8¹-H), 3.66 (s, 3H, 12¹-H), 3.41 (s, 3H, 2¹-H), 3.26 (s, 3H, 7¹-H), 2.73-2.52 und 2.33-2.25 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.77 (d, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, 18¹-H), 1.71-1.68 (m, 5H, β -H, 8²-H), 1.41-1.24 (m, 18H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, ω -H), 0.21 (s, 1H, NH), -1.83 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_5\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 835.4774, gef.: 835.4770.

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (4'-dodecyloxy) benzylester Zinkkomplex (3a): VH102

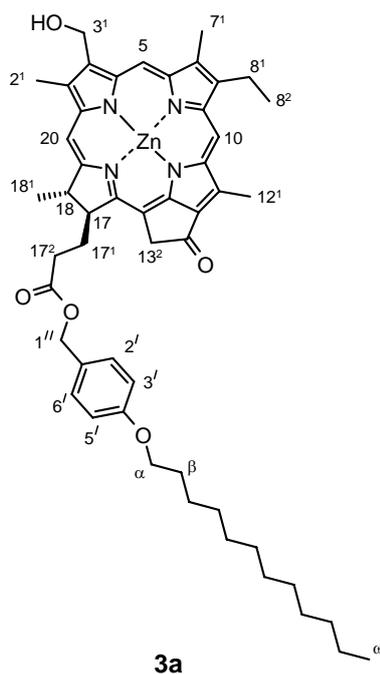
Analog der allgemeinen Vorschrift zur Metallierung von Chlorinen 6.2.6 wurden 50 mg (0.06 mmol) des 3¹-Hydroxy-Chlorin **14a** in 5 ml THF gelöst, mit 10 ml einer gesättigten

methanolischen Zinkacetat-Lösung versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde wie unter 6.2.6 beschrieben aufgearbeitet und das türkise Produkt durch semi-präparative HPLC gereinigt.

Analytische HPLC: **3a** eluiert nach 7.4 min bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (9:1).

Ausbeute: 41 mg (0.05 mmol, 78 %).

Schmp.: $233 \text{ }^\circ\text{C}$.



3a

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 9.56$ (s, 1H, 10-H), 9.37 (s, 1H, 5-H), 8.31 (s, 1H, 20-H), 7.12 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.76 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 5.85 (s, 2H, 3¹-H), 5.17 (d, $^2J = 19.7 \text{ Hz}$, 1H, 13²-H), 5.02 (d, $^2J = 19.6 \text{ Hz}$, 1H, 13²-H), 4.94 (d, $^2J = 11.9 \text{ Hz}$, 1H, 1''-H), 4.89 (d, $^2J = 11.9 \text{ Hz}$, 1H, 1''-H), 4.36 (dq, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $^3J = 1.9 \text{ Hz}$, 1H, 18-H), 4.19 (td, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, 17-H), 3.87 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, α -H), 3.74 (q, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, 8¹-H), 3.69 (s, 3H, 12¹-H), 3.30 (s, 3H, 2¹-H), 3.19 (s, 3H, 7¹-H), 2.62 - 2.24 und 1.94 - 1.88 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.74 - 1.68 (m, 8H, 18¹-H, 8²-H, β -H), 1.41 - 1.24 (m, 18H, CH_2), 0.88 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, ω -H).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_5\text{Zn}$ $[\text{M}]^+$: 874.4011, gef.: 874.4004.

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 648 nm (91 000 $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

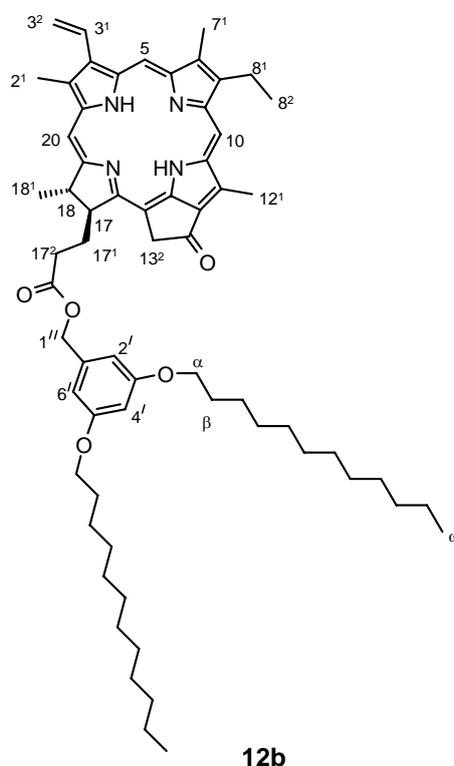
13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy)benzylester (12b): VH083

In ca. 6 ml trockenem CH₂Cl₂ wurden 150 mg (0.28 mmol) 13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (**10**) gelöst und wie unter 6.2.3 beschrieben 200 mg (0.42 mmol) 3,5-Didodecyloxybenzylalkohol (**11b**), 289 mg (1.40 mmol) DCC, 69.1 mg (0.56 mmol) DMAP und 165 mg (0.56 mmol) DPTS hinzugefügt. Nach 30 min Rühren bei RT erfolgte die Zugabe von 57.2 mg (0.43 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin. Die Reaktion wurde nach weiteren 3 h Rühren durch Zugabe von ca. 100 ml Wasser und ca. 20 ml gesättigter NH₄Cl Lösung beendet. Das Produkt **12b** wurde mit 3 × 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgte die säulenchromatographische Reinigung auf Kieselgel in einem 1:1 *n*-Pentan/Diethylether Eluentengemisch und eine zusätzliche Reinigung mittels semi-präparativer HPLC.

Analytische HPLC: Das oliv-graue Chlorin **12b** eluiert nach 21.9 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (7:3).

Ausbeute: 212 mg (0.21 mmol, 76 %).

Schmp.: 51-55 °C.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.46 (s, 1H, 10-H), 9.35 (s, 1H, 5-H), 8.54 (s, 1H, 20-H), 7.98 (dd, ³J_{trans} = 17.6 Hz, ³J_{cis} = 11.6 Hz, 1H, 3¹-H), 6.39 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 6'-H, 2'-H),

6.34 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, 4'-H), 6.26 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.8$ Hz, $^2J = 1.5$ Hz, 1H, 3²-H), 6.15 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 11.6$ Hz, $^2J = 1.5$ Hz, 1H, 3²-H), 5.24 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 5.09 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 5.01 (d, $^2J = 12.2$ Hz, 1H, 1''-H), 4.95 (d, $^2J = 12.2$ Hz, 1H, 1''-H), 4.48 (dq, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 1H, 18-H), 4.29 (td, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, 1H, 17-H), 3.83 (t, $^3J = 5.3$, 4H, α -H), 3.69-3.63 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, 8¹-H), 3.65 (s, 3H, 12¹-H), 3.40 (s, 3H, 2¹-H), 3.21 (s, 3H, 7¹-H), 2.78-2.58 und 2.38-2.29 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.79 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.71-1.64 (m, 7H, β -H, 8²-H), 1.37-1.22 (m, 32H, CH₂), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, ω -H), 0.42 (s, 1H, NH), -1.72 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für C₆₄H₈₈N₄O₅Na [M+Na]⁺: 1015.6650, gef.: 1015.6647.

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy)benzylester (13b): VH085

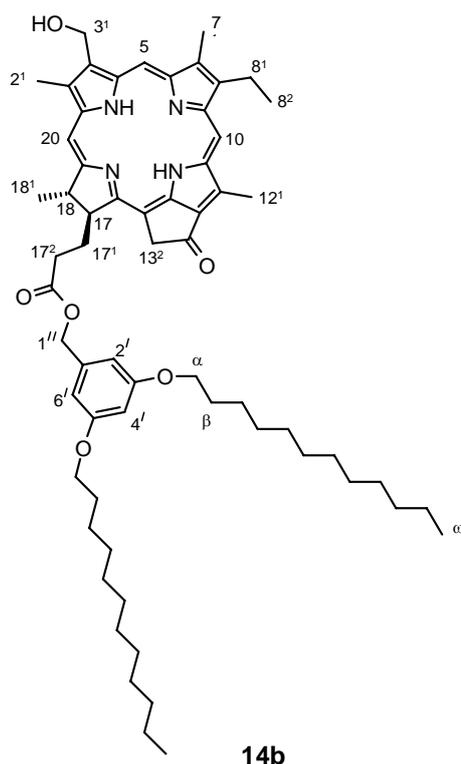
In ca. 30 ml THF wurden 100 mg (0.10 mmol) des Chlorin **12b** gelöst und 0.5 ml Wasser und 0.5 ml konzentrierte Essigsäure zugegeben. Anschließend wurden vorsichtig zwei kleine Kristalle OsO₄ zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und 1.5 h bei RT gerührt. Innerhalb weiterer 2 h wurde eine gesättigte NaIO₄-Lösung zugetropft (6 ml/h). Die Aufarbeitung der Reaktion erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift 6.2.4. Das als Feststoff vorliegende braune Produkt **13b** wurde säulenchromatographisch auf Kieselgel mit dem Eluentengemisch *n*-Pentan/Diethylether (3:2) und zusätzlich mittels semi-präparativer HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **13b** eluiert nach 15.4 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (7:3).

Ausbeute: 98 mg (0.1 mmol, 98 %).

Schmp.: 54-58 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 11.53$ (s, 1H, 3¹-H), 10.27 (s, 1H, 10-H), 9.58 (s, 1H, 5-H), 8.82 (s, 1H, 20-H), 6.37 (d, $^4J = 2.15$ Hz, 2H, 6'-H, 2'-H), 6.34 (t, $^4J = 2.14$ Hz, 1H, 4'-H), 5.33 (d, $^2J = 20.0$ Hz, 1H, 13²-H), 5.17 (d, $^2J = 20.0$ Hz, 1H, 13²-H), 5.00 (d, $^2J = 12.3$ Hz, 1H, 1''-H), 4.91 (d, $^2J = 12.3$ Hz, 1H, 1''-H), 4.56 (dq, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 1.8$ Hz, 1H, 18-H), 4.38 (td, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, 1H, 17-H), 3.83 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 4H, α -H), 3.76 (s, 3H, 12¹-H), 3.73-3.68 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, 8¹-H), 3.70 (s, 3H, 2¹-H), 3.30 (s, 3H, 7¹-H), 2.80-2.62 und 2.39-2.28 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.82 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.72-1.65 (m, 7H, β -H, 8²-H), 1.34-1.17 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, ω -H), -0.13 (s, 1H, NH), -2.10 (s, 1H, NH).



(m, 4H, α -H), 3.72-3.66 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, 8^1 -H), 3.66 (s, 3H, 12^1 -H), 3.40 (s, 3H, 2^1 -H), 3.26 (s, 3H, 7^1 -H), 2.73-2.53 und 2.37-2.26 (m, 4H, 17^1 -H, 17^2 -H), 1.77 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18^1 -H), 1.69-1.63 (m, 7H, β -H, 8^2 -H), 1.35-1.21 (m, 36H, CH_2), 0.88 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6H, ω -H), 0.24 (s, 1H, NH), -1.83 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{89}\text{N}_4\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 997.6782, gef.: 997.6777.

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy) benzylester Zinkkomplex (**3b**): VH096

Analog der allgemeinen Vorschrift 6.2.6 wurden 50 mg (0.05 mmol) Chlorin **14b** in wenig THF angelöst und mit 12 ml einer gesättigten methanolischen Zinkacetat-Lösung versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die Aufarbeitung verlief gemäß der allgemeinen Vorschrift 6.2.6, mit dem Unterschied, dass das Produkt **3b** nicht mit Diethylether, sondern mit CH_2Cl_2 extrahiert wurde. Säulenchromatographische Aufreinigung des türkisen Produktes erfolgte an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch CH_2Cl_2 /Methanol (9:1) und anschließend mittels semi-präparativer HPLC. Analytische HPLC: **3b** eluiert nach 6.1 min bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (7:3).

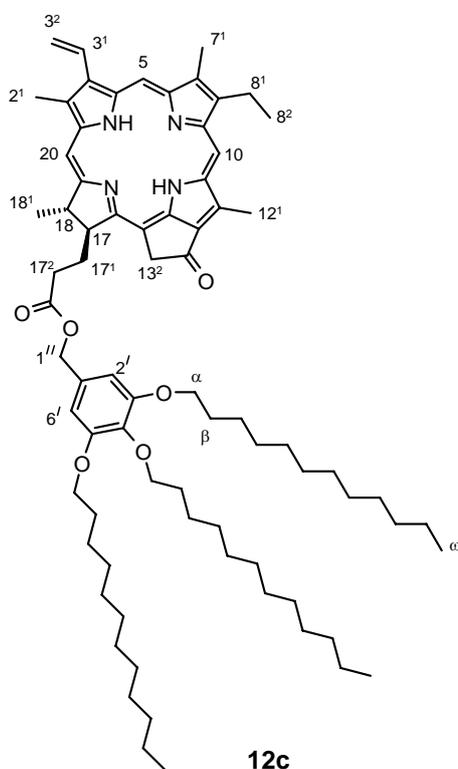
Ausbeute: 40.3 mg (0.04 mmol, 75 %).

Die Aufarbeitung der Reaktion erfolgte durch Zugabe von 100 ml Wasser und ca. 20 ml NH_4Cl und anschließender Extraktion des Produkts **11c** mit 3×100 ml Diethylether. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Trockenmittels erfolgte die säulenchromatographische Reinigung des olivgrauen Feststoffs **12c** auf Kieselgel mit einem 3:2 *n*-Pentan/Diethylether Eluentengemisch und anschließend mittels HPLC.

Analytische HPLC: **12c** eluiert nach 6.7 min bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (1:1).

Ausbeute: 447 mg (0.38 mmol, 51 %).

Schmp.: 59-64 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.49 (s, 1H, 10-H), 9.38 (s, 1H, 5-H), 8.54 (s, 1H, 20-H), 8.00 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.8$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 11.6$ Hz, 1H, 3¹-H), 6.46 (s, 2H, 6'-H, 2'-H), 6.28 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.9$ Hz, $^2J = 1.5$ Hz, 1H, 3²-H), 6.17 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 11.6$ Hz, $^2J = 1.5$ Hz, 1H, 3²-H), 5.25 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 5.09 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 4.99 (d, $^2J = 12.0$ Hz, 1H, 1''-H), 4.92 (d, $^2J = 12.0$ Hz, 1H, 1''-H), 4.47 (dq, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 1H, 18-H), 4.29 (td, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, 1H, 17-H), 3.87 (t, $^3J = 6.6$, 6H, α -H), 3.71-3.65 (q, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, 8¹-H), 3.67 (s, 3H, 12¹-H), 3.40 (s, 3H, 2¹-H), 3.23 (s, 3H, 7¹-H), 2.76-2.57 und 2.37-2.28 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H),

1.78 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.73-1.64 (m, 9H, β -H, 8²-H), 1.43-1.21 (m, 54H, CH₂), 0.88 (m, 9H, ω -H), 0.45 (s, 1H, NH), -1.70 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für C₇₆H₁₁₂N₄O₆Na [M+Na]⁺: 1199.8480, gef.: 1199.8471.

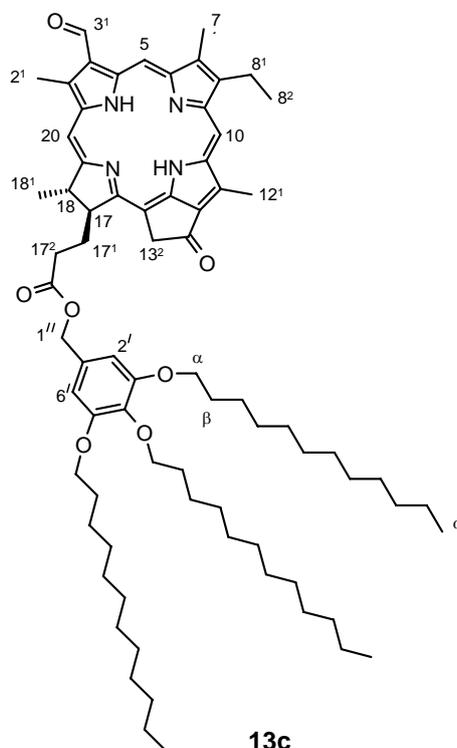
3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',4',5'-tridodecyloxy) benzylester (**13c**): VH006a

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift 6.2.4 erfolgte die oxidative Spaltung der 3¹-Vinyl-Gruppe des Chlorins **12c** (300 mg, 0.26 mmol) in 10 ml THF, das mit jeweils 0.5 ml Wasser und konzentrierter Essigsäure versetzt worden war, mit einem kleinen Kristall Osmiumtetroxid. Es wurde 2 h bei RT gerührt und innerhalb weiterer 2 h eine gesättigte NaIO₄-Lösung (7 ml h⁻¹) zuge tropft. Nach der Reaktionsaufarbeitung (siehe 6.2.4) wurde das braun gefärbte 3-Formyl-Chlorin **13c** säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus *n*-Pentan/Diethylether (3:2) und zusätzlich an der semi-präparativen HPLC gereinigt.

Analytische HPLC: **13c** eluiert nach 23.4 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (7:3).

Ausbeute: 194 mg (0.16 mmol, 65 %).

Schmp.: 132-138 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 11.57 (s, 1H, 3¹-H), 10.35 (s, 1H, 10-H), 9.65 (s, 1H, 5-H), 8.82 (s, 1H, 20-H), 6.46 (s, 2H, 6'-H, 2'-H), 5.34 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 5.17 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 4.99 (d, 2J = 12.0 Hz, 1H, 1''-H), 4.90 (d, 2J = 12.0 Hz, 1H, 1''-H), 4.56 (dq, 3J = 7.3 Hz, 3J = 1.9 Hz, 1H, 18-H), 4.38 (td, 3J = 9.0 Hz, 3J = 2.5 Hz, 1H, 17-H), 3.88-3.85 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, α -H), 3.78-3.72 (m, 8H, 8¹-H, 12¹-H, 2¹-H), 3.35 (s, 3H, 7¹-H), 2.80-2.9 und 2.40-2.28 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.81 (d, 3J = 7.3 Hz, 3H, 18¹-H), 1.75-1.61 (m, 9H, β -H, 8²-H), 1.40-1.21 (m, 54H, CH_2), 0.88 (m, 9H, ω -H), -0.09 (s, 1H, NH), -2.03 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{111}\text{N}_4\text{O}_7$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1179.8452, gef.: 1179.8446.

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',4',5'-tridodecyloxy) benzylester (14c): VH006b

Zu einer Lösung von 150 mg (0.13 mmol) des 3-Formyl-Chlorin **13c** in 20 ml CH_2Cl_2 wurden 110 mg (1.27 mmol) Boran-*t*-butylamin-Komplex gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT erfolgte die Aufarbeitung der Reaktion (siehe 6.2.5). Das oliv-graue reduzierte Chlorin **14c** wurde säulenchromatographisch an einer Kieselgel-Säule im Eluentengemisch Diethylether/*n*-Pentan (3:2) und unter Zuhilfenahme der semi-präparativen HPLC aufgereinigt.

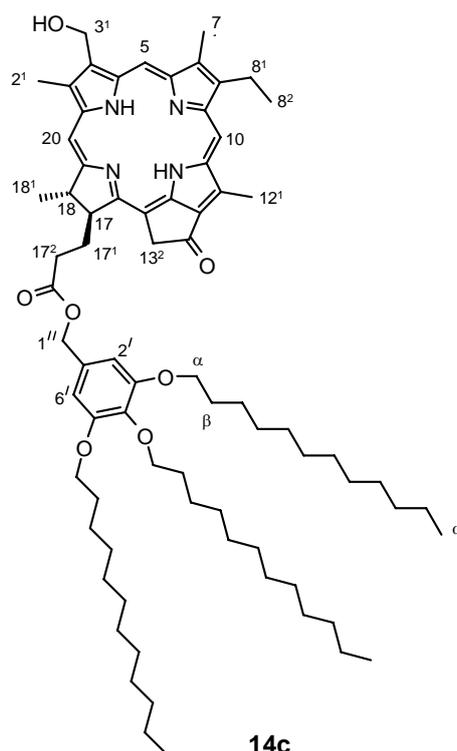
Analytische HPLC: **14c** eluiert nach 6.8 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (3:2).

Ausbeute: 102 mg (0.09 mmol, 68 %).

Schmp.: 104-106 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS, 25 °C): δ = 9.51 (s, 1H, 10-H), 9.46 (s, 1H, 5-H), 8.50 (s, 1H, 20-H), 6.25 (s, 2H, 6'-H, 2'-H), 5.90 (m, 2H, 3¹-H), 5.25 (d, 2J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 5.08 (d, 2J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 4.91 (d, 2J = 12.1 Hz, 1H, 1''-H), 4.67 (d, 2J = 12.3 Hz, 1H, 1''-H), 4.48 (dq, 3J = 7.3 Hz, 3J = 2.1 Hz, 1H, 18-H), 4.30 (td, 3J = 8.1 Hz, 3J = 2.4 Hz, 1H, 17-H), 3.84 (t, 3J = 6.6 Hz, 2H, α -H), 3.79-3.64 (m, 9H, 8¹-H, α -H, 12¹-H), 3.37 (s, 3H, 2¹-H), 3.26 (s, 3H, 7¹-H), 2.77-2.68 und 2.54-2.28 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.76 (d, 3J = 7.3 Hz, 3H, 18¹-H), 1.72-1.63 (m, 9H, β -H, 8²-H), 1.34-1.21 (m, 54H, CH_2), 0.87 (m, 9H, ω -H), 0.34 (s, 1H, NH), -1.81 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{113}\text{N}_4\text{O}_7$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1181.8608, gef.: 1181.8606.



3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid α (3',4',5'-tridodecyloxy) benzylester Zinkkomplex (3c): VH007

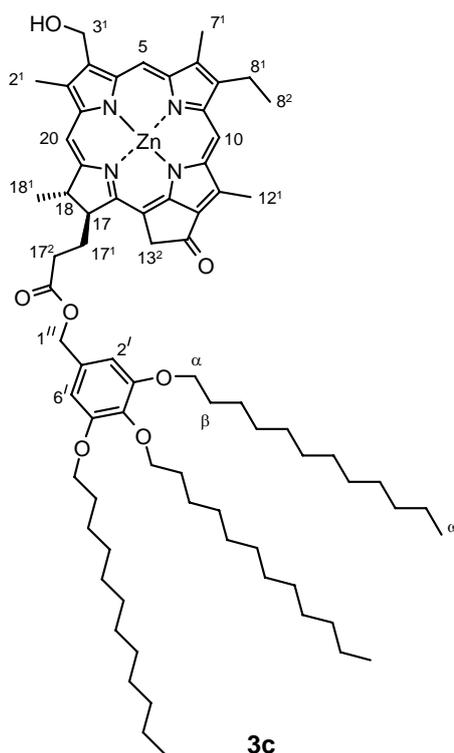
Analog der allgemeinen Vorschrift 6.2.6 wurden 80.1 mg (0.07 mmol) des Chlorins **14c** in 3 ml THF gelöst und mit 12 ml einer gesättigten methanolischen Zinkacetat-Lösung versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT erfolgte die Reaktionsaufarbeitung (siehe 6.2.6) und das türkis gefärbte Zinkchlorin **3c** wurde säulenchromatographisch an Kiesegel mit dem Laufmittelgemisch *n*-Pentan/Diethylether (3:2) und anschließend mittels HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **3c** eluiert nach 9.8 min im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (7:3) bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹.

Ausbeute: 62.2 mg (0.05 mmol, 73 %).

Schmp.: 187-189 °C.

¹H-NMR (400 MHz, [D₅] Pyridin, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.62 (s, 1H, 10-H), 9.48 (s, 1H, 5-H), 8.36 (s, 1H, 20-H), 6.53 (s, 2H, 6'-H, 2'-H), 5.91 (s, 2H, 3¹-H), 5.23 (d, ²J = 19.6 Hz, 1H, 13²-H), 5.08 (d, ²J = 19.7 Hz, 1H, 13²-H), 5.02 (d, ²J = 12.0 Hz, 1H, 1''-H), 4.96 (d, ²J = 12.0 Hz, 1H, 1''-H), 4.42 (dq, ³J = 7.3 Hz, ³J = 2.2 Hz, 1H, 18-H), 4.23 (td, ³J = 7.9 Hz, ³J = 2.4 Hz, 1H, 17-H), 3.93 (m, 6H, α -H), 3.77 (q, ³J = 7.6 Hz, 2H, 8¹-H), 3.73 (s, 3H, 12¹-H), 3.32 (s, 3H, 2¹-H), 3.20 (s,



^3H , 7^1-H , 2.69-2.60 und 2.53-2.45 und 2.39-2.29 und 2.12-2.04 (m, 4H, 17^1-H , 17^2-H), 1.79-1.71 (m, 12H, 18^1-H , $\beta\text{-H}$, 8^2-H), 1.50-1.27 (m, 54H, CH_2), 0.91 (m, 9H, $\omega\text{-H}$).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_7\text{Zn}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1265.7563, gef.: 1265.7558.

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 648 nm (92 000 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

13²-Demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',4'-3'',4'',5'')12G₂-benzylester (16): VH239

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.2.3 wurden 150 mg (0.28 mmol) der Säure des Phäo *a* **10** in ca. 5 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst und 472 mg (0.31 mmol) des (3,4-3,4,5)12G₂- CH_2OH Alkohols (**15**), 290 mg (1.41 mmol) DCC, 343 mg (2.81 mmol) DMAP und 828 mg (2.81 mmol) DPTS zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend direkt auf eine Kieselgel-Säule gegeben. Mit Hilfe des Lösungsmittelgemisches $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ (97:3) wurde das oliv farbene Produkt **16** isoliert. Eine zusätzliche Aufreinigung erfolgte mittels HPLC.

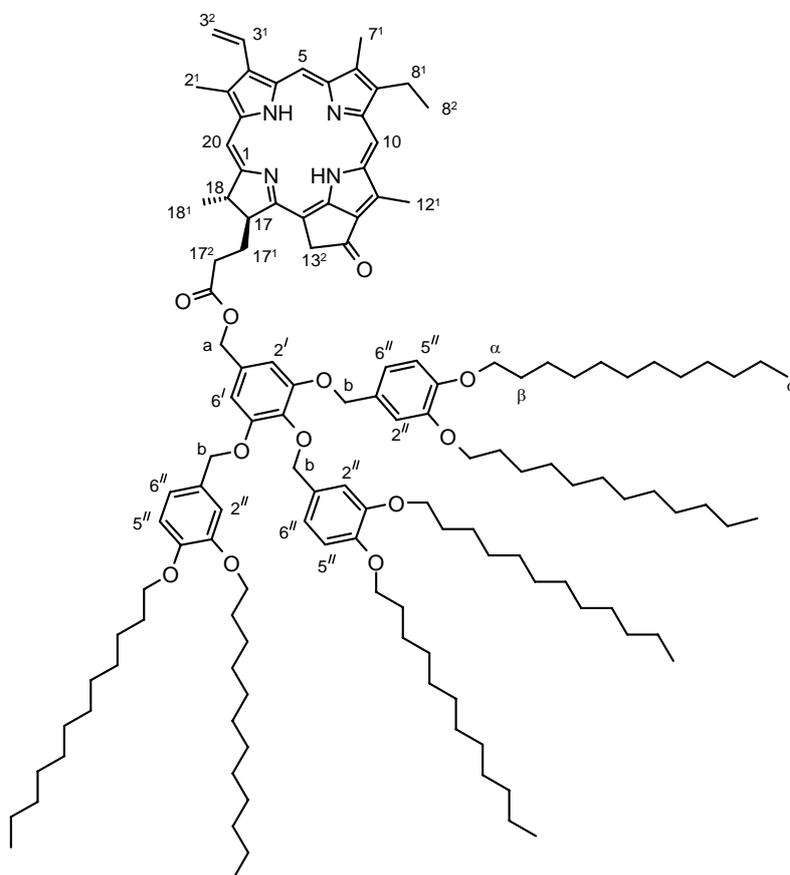
Analytische HPLC: **16** eluiert nach 15.47 min im Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (1:1) bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} .

Ausbeute: 173 mg (0.08 mmol, 31 %).

Schmp.: 57 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.53 (s, 1H, 10-H), 9.41 (s, 1H, 5-H), 8.56 (s, 1H, 20-H), 8.00 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.8$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 11.5$ Hz, 1H, 3¹-H), 6.93-6.58 (m, 11 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 5''-H, 6''-H), 6.28 (dd, $^3J_{\text{trans}} = 17.8$ Hz, $^2J = 1.4$ Hz, 1H, 3²-H), 6.17 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 11.6$ Hz, $^2J = 1.4$ Hz, 1H, 3²-H), 5.28 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 5.10 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 4.97 (d, $^2J = 12.1$ Hz, 1H, a-H), 4.91-4.88 (m, 7H, a-H, b-H), 4.49 (dq, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J = 1.5$ Hz, 1H, 18-H), 4.30 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, 17-H), 3.91-3.83 (m, 10H, α -H), 3.74-3.70 (m, 4H, 8¹-H, α -H), 3.67 (s, 3H, 12¹-H), 3.40 (s, 3H, 2¹-H), 3.25 (s, 3H, 7¹-H), 2.77-2.57 und 2.36-2.30 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.80-1.64 (m, 18H, 18¹-H, β -H, 8²-H), 1.39-1.26 (m, 108H, CH_2), 0.90-0.85 (m, 18H, ω -H), 0.44 (s, 1H, NH), -1.69 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{133}\text{H}_{202}\text{N}_4\text{O}_{12}$ $[\text{M}]^+$: 2047.5320; gef.: 2047.5266.



16

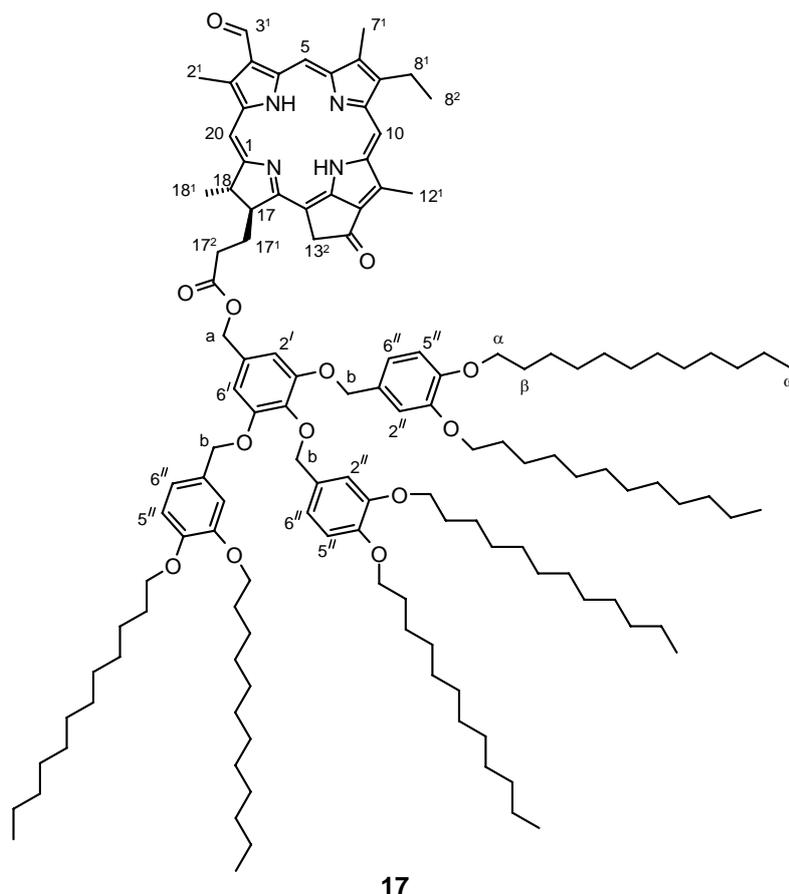
3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid α (3',4'-3'',4'',5'')12G₂-benzylester (17): VH240

Die oxidative Spaltung der 3¹-Vinyl-Gruppe des Chlorins **16** (173 mg, 0.08 mmol) erfolgte in 30 ml THF, welches vorher mit jeweils 0.5 ml Essigsäure bzw. Wasser versetzt worden war, durch Zugabe eines Kristalls OsO₄. Nachdem 2 h Rühren bei RT wurde innerhalb der nächsten 3 h eine gesättigte wässrige NaIO₄-Lösung (6 ml/h) zugetropft. Der Reaktionsaufarbeitung (siehe 6.2.4) folgend, wurde das braun gefärbte Produkt **17** säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Eluentengemisch Dichlormethan/Methanol (97:3) und unter Zuhilfenahme der semi-präparativen HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **17** eluiert nach 12.6 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (1:1).

Ausbeute: 98.3 mg (0.05 mmol, 57 %).

Schmp.: 62 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 11.54 (s, 1H, 3¹-H), 10.31 (s, 1H, 10-H), 9.62 (s, 1H, 5-H), 8.83 (s, 1H, 20-H), 6.93-6.59 (m, 11H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 5''-H, 6''-H), 5.34 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 5.17 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 4.97 (d, 2J = 12.1 Hz, 1H, a-H), 4.92-4.89 (m, 7H, a-H, b-H), 4.56 (q, 3J = 7.2 Hz, 1H, 18-H), 4.36 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, 17-H), 3.91-3.83 (m, 10H, α -H), 3.76 (s, 3H, 12¹-H), 3.74-3.70 (m, 7H, 8¹-H, α -H, 2¹-H), 3.32 (s, 3H, 7¹-H), 2.81-2.55 und 2.41-2.29 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.82 (d, 3H, 3J = 7.3 Hz, 18¹-H), 1.83-1.69 (m, 15H, β -H, 8²-H), 1.41-1.23 (m, 108H, CH_2), 0.89-0.85 (m, 18H, ω -H), -0.04 (s, 1H, NH), -2.05 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{132}\text{H}_{200}\text{N}_4\text{O}_{13} [\text{M}]^+$: 2049.5110, gef.: 2049.5126.

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid α (3',4'-3'',4'',5'')12G₂-benzylester (18): VH241

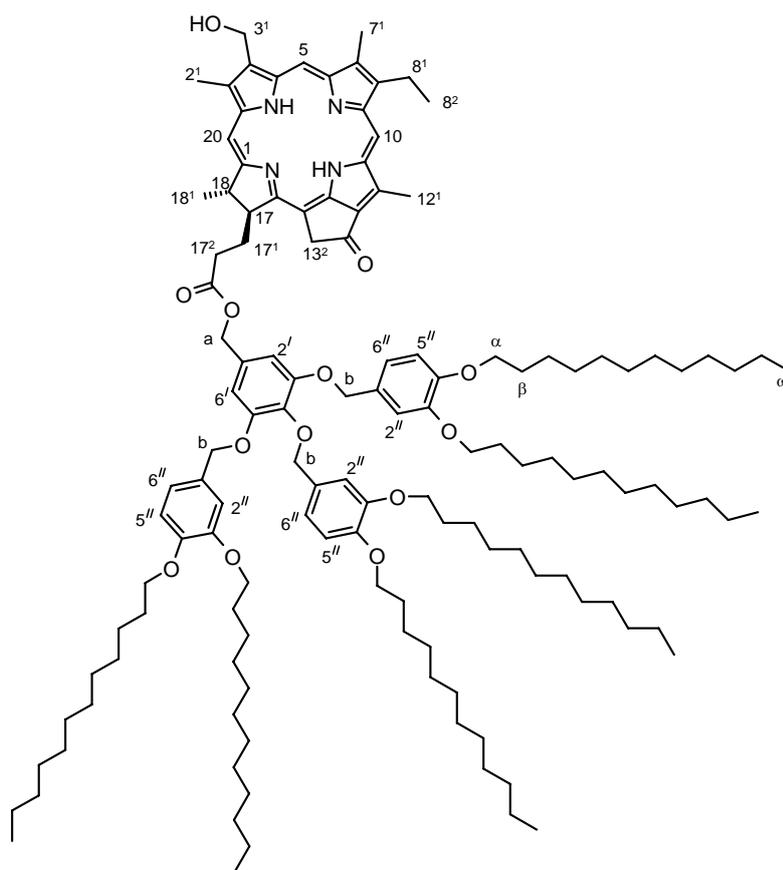
In 30 ml trockenem CH_2Cl_2 wurden 49.3 mg (0.02 mmol) des 3-Formyl-Chlorin **17** gelöst und 21.1 mg (0.24 mmol) des Boran-*t*-butylamin-Komplex zugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit ca. 300 ml CH_2Cl_2 und 100 ml Wasser verdünnt und zur Neutralisation des Aminkomplexes mit 20 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde mehrmals mit ca. 50 ml Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert worden war, wurde das oliv-graue Produkt **18** zunächst säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (98:2) und anschließend mittels HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **18** eluiert nach 9.7 min bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (1:1).

Ausbeute: 26.3 mg (0.01 mmol, 53 %).

Schmp.: 70 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.52 (s, 1H, 10-H), 9.46 (s, 1H, 5-H), 8.52 (s, 1H, 20-H), 6.92-6.67 (m, 9H, 2''-H, 5''-H, 6''-H), 6.44 (s, 2H, 2'-H, 6'-H), 5.92-5.85 (m, 2H, 3¹-H), 5.27 (d, 2J = 9.8 Hz, 1H, 13²-H), 5.09 (d, 2J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 4.91 (d, 2J = 12.3 Hz, 1H, a-H), 4.92-4.78 (m, 6H, b-H), 4.72 (d, 2J = 2.3 Hz, 1H, a-H), 4.48 (dq, 3J = 7.3 Hz, 3J = 1.8 Hz 1H, 18-H), 4.30 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, 17-H), 3.91-3.69 (m, 14H, α -H, 8¹-H), 3.67 (s, 3H, 12¹-H), 3.36 (s, 3H, 2¹-H), 3.25 (s, 3H, 7¹-H), 2.77-2.53 und 2.42-2.32 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.79-1.65 (m, 18H, 18¹-H, β -H, 8²-H), 1.45-1.23 (m, 108H, CH_2), 0.90-0.85 (m, 18H, ω -H), -1.80 (s, 1H, NH).



18

HRMS (ESI): ber. für $C_{132}H_{203}N_4O_{13}$ $[M+H]^+$: 2052.5347, gef.: 2052.5349.

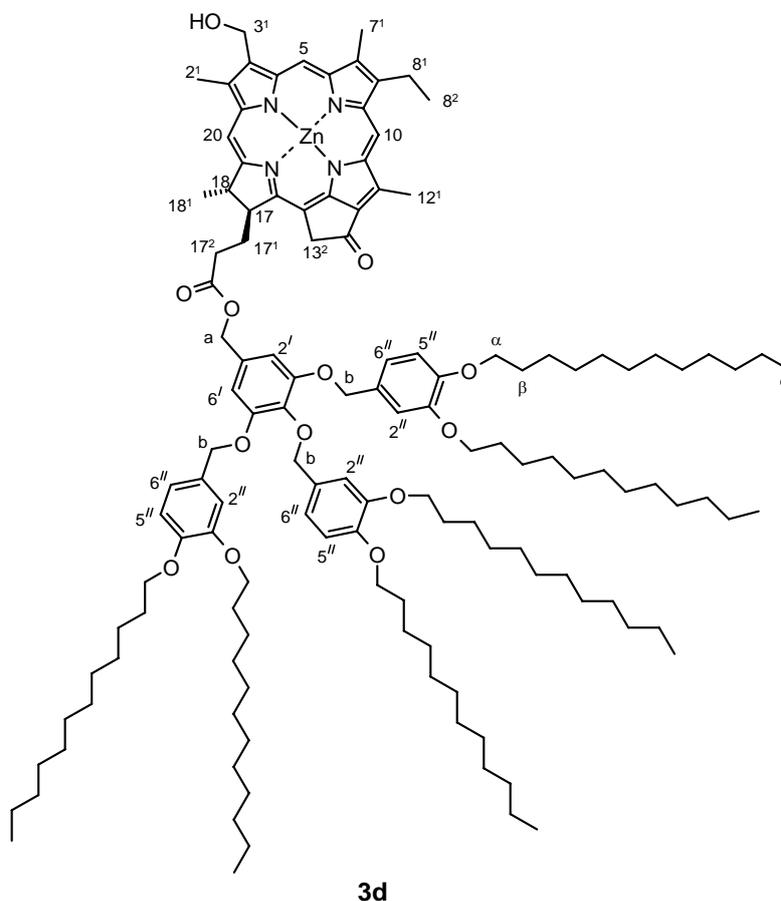
3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid α (3',4'-3'',4'',5'')12G₂-benzylester Zinkkomplex (3d): VH242

Aufgrund des stark unpolaren Restes wurde die allgemeine Vorschrift 6.2.6 dahingehend geändert, dass das Chlorin **18** nicht in THF, sondern in 2.5 ml Dichlormethan angelöst wurde und anschließend mit 2.5 ml einer methanolischen Zinkacetat-Lösung versetzt wurde. Innerhalb 1 h war das Edukt vollständig umgesetzt und das Reaktionsgemisch wurde mit 100 ml Dichlormethan und mit 50 ml $NaHCO_3$ -Lösung versetzt und danach mehrmals mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wurde Letzteres abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Zur Reinigung des türkisen Zinkchlorin **3d** wurde die semi-präparative HPLC hinzugezogen.

Analytische HPLC: **3d** eluiert nach 8.5 min bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (1:1).

Ausbeute: 19.4 mg (0.01 mmol, 72 %).

Schmp.: 239 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): δ = 9.61 (s, 1H, 10-H), 9.49 (s, 1H, 5-H), 8.48 (s, 1H, 20-H), 7.00-6.68 (m, 11H, 2''-H, 5''-H, 6''-H, 2'-H, 6'-H), 5.71 (s, 2H, 3¹-H), 5.12 (d, 2J = 19.5 Hz, 1H, 13²-H), 5.01-4.94 (m, 9H, 13²-CH₂, a-H, b-H), 4.53 (dq, 3J = 7.3 Hz, 3J = 2.0 Hz, 1H, 18-H), 4.31 (dt, 3J = 8.3 Hz, 3J = 2.3 Hz, 1H, 17-H), 3.90-3.79 (m, 12H, α -H), 3.67-3.63 (m, 2H, 8¹-H), 3.61 (s, 3H, 12¹-H), 3.30 (s, 3H, 2¹-H), 3.28 (s, 3H, 7¹-H), 2.75-2.58 und 2.36-2.27 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.77 (d, 3J = 7.3 Hz, 3H, 18¹-H), 1.70-1.28 (m, 123H, 8²-H, CH₂), 0.91-0.87 (m, 18H, ω -H).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{132}\text{H}_{200}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Zn}$ $[\text{M}]^+$: 2113.4402, gef.: 2113.4385.

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 648 nm (89 000 l mol⁻¹ cm⁻¹).

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* methylester (19):

Die Synthese und die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.^[14]

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (20):

Die Synthese und die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.^[155]

3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-bis-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy))benzylester (22a): VH144

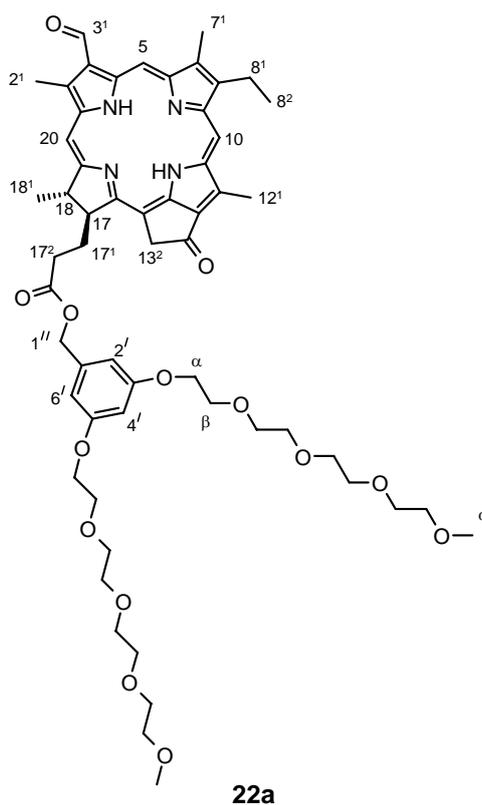
Entsprechend Arbeitsvorschrift 6.2.3 wurden 90.3 mg (0.17 mmol) der Säure des 3-Devinyl-3-formyl-Phäo *a* **20** in 10 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und 233 mg (0.45 mmol) 3,5-Bis-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzylalkohol (**21a**), 277 mg (1.34 mmol) DCC, 103 mg (0.84 mmol) DMAP und 247 mg (0.84 mmol) DPTS zugegeben. Nach 5 min Rühren bei RT wurden zudem 65.2 mg (0.50 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 3 h gerührt und anschließend mit 100 ml CH₂Cl₂ und 20 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung versetzt und mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen. Aufgrund des stark polaren Etylenglykolrestes musste das Waschwasser mit 2 × 100 ml CH₂Cl₂ re-extrahiert werden. Nachdem die vereinten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert worden war, erfolgte die säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit einem CH₂Cl₂/Ethanol (95:5) Eluentengemisch und zusätzlich unter Zuhilfenahme der semi-präparativen HPLC.

Analytische HPLC: **22a** eluiert nach 10.2 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittel Methanol.

Ausbeute: 100 mg (0.10 mmol, 57 %).

Schmp.: 173 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS, 25 °C): δ = 11.55 (s, 1H, CHO), 10.31 (s, 1H, 10-H), 9.62 (s, 1H, 5-H), 8.84 (s, 1H, 20-H), 6.38 (s, 3H, 2'-H, 4'-H, 6'-H), 5.32 (d, ²J = 19.9 Hz, 1H, 13²-H), 5.16 (d, ²J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 4.97 (d, ²J = 12.5 Hz, 1H, 1"-H), 4.88 (d, ²J = 12.4 Hz, 1H, 1"-H), 4.57 (dq, ³J = 7.3 Hz, ³J = 2.0 Hz, 1H, 18-H), 4.39 (td, ³J = 8.4 Hz, ³J = 2.2 Hz, 1H, 17-H), 4.01-3.98 (m, 4H, α-H), 3.77-3.70 (m, 13H, β-H, γ-H, 8¹-H, 12¹-H), 3.61 (s, 3H, 2¹-H), 3.65-3.48 (m, 20H, CH₂), 3.34 (s, 6H, ω-H), 3.32 (s, 3H, 7¹-H), 2.79-2.58 und 2.38-2.30 (m, 4H, 17¹-



H, 17²-H), 1.83 (d, ³J = 7.3 Hz, 3H, 18¹-H), 1.72 (t, ³J = 7.6 Hz, 3H, 8²-H), von TMS überlagert (1H, NH), -2.06 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für C₅₇H₇₄N₄O₁₄Na: 1061.5098 [M+Na]⁺, gef.: 1061.5094.

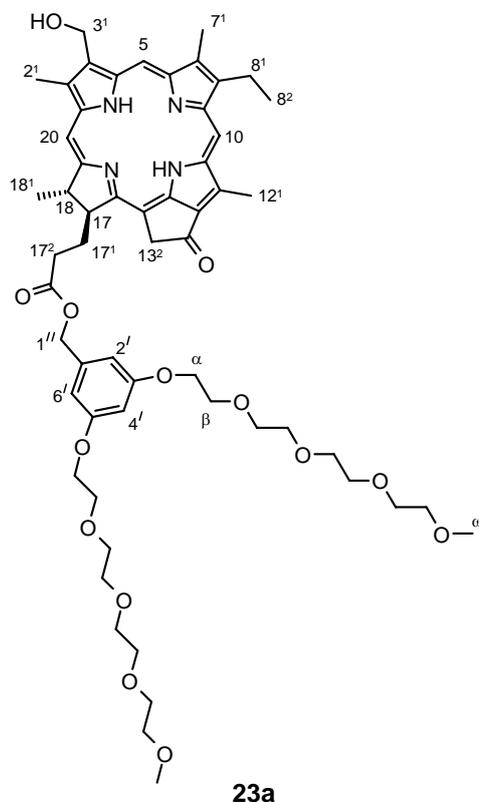
3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid a (3',5'-bis-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy))benzylester (23a): VH146

Zu einer Lösung von 100 mg (0.10 mmol) des 3-Formyl-Chlorin **22a** in 50 ml trockenem CH₂Cl₂ wurden 84.1 mg (0.96 mmol) des Boran-*t*-butylamin-Komplex gegeben und 1.5 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin mit 100 ml CH₂Cl₂ und 50 ml Wasser verdünnt und zur Neutralisation des Aminkomplexes mit 20 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Unter Zuhilfenahme der semi-präparative HPLC wurde das oliv-grau gefärbte Chlorin **23a** aufgereinigt.

Analytische HPLC: **23a** eluiert nach 5.6 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittel Methanol.

Ausbeute: 80.0 mg (0.07 mmol, 80 %).

Schmp.: 164 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF, 25 °C): δ = 9.72 (s, 1H, 10-H), 9.70 (s, 1H, 5-H), 8.82 (s, 1H, 20-H), 6.55 (d, 4J = 2.3 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.51 (t, 4J = 2.3 Hz, 1H, 4'-H), 5.93 (d, 3J = 5.7 Hz, 2H, 3¹-H), 5.31 (d, 2J = 19.7 Hz, 1H, 13²-H), 5.13 (d, 2J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 5.11 (d, 2J = 12.4 Hz, 1H, 1''-H), 5.03 (d, 2J = 12.4 Hz, 1H, 1''-H), 4.83 (t, 3J = 5.7 Hz, 1H, 3¹-OH), 4.68 (dq, 3J = 7.2 Hz, 3J = 1.9 Hz, 1H, 18-H), 4.46 (td, 3J = 9.1 Hz, 3J = 2.4 Hz, 1H, 17-H), 4.10-4.07 (m, 4H, α -H), 3.83 (q, 3J = 7.7 Hz, 2H, 8¹-H), 3.81-3.77 (m, 4H, β -H), 3.73 (s, 3H, 12¹-H), 3.71-3.69 (m, 8H, CH₂), 3.65-3.58 (m, 12H, CH₂), 3.53 (s, 3H, 2¹-H), 3.51-3.48 (m, 4H, CH₂), 3.37 (s, 3H, 7¹-H), 3.34 (m, 6H, ω -H), 2.90-2.73 und 2.54-2.35 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.90 (d, 3J = 7.2 Hz, 3H, 18¹-H), 1.81 (t, 3J = 7.6 Hz, 3H, 8²-H), 0.42 (s, 1H, NH), -1.74 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für C₅₇H₇₆N₄O₁₄Na: 1063.5255 [M+Na]⁺, gef.: 1063.5250.

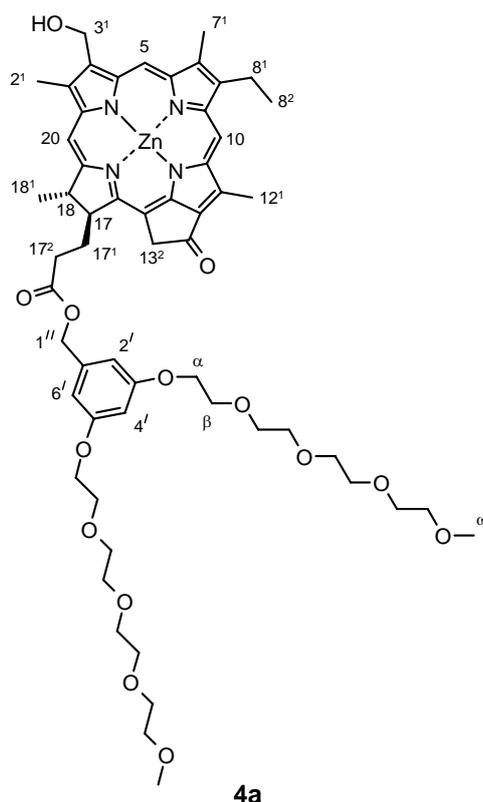
3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid a (3',5'-bis-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy))benzylester Zinkkomplex (4a): VH150

Analog der allgemeinen Vorschrift zur Metallierung der Chlorine 6.2.6 wurden 40 mg (0.04 mmol) des Chlorin **23a** in ca. 10 ml THF gelöst und mit der gleichen Menge an gesättigter methanolischer Zinkacetat-Lösung versetzt und 3 h bei RT und 30 min bei 40 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 ml CH₂Cl₂, 100 ml Wasser und 20 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung beendet. Der türkis gefärbte Zinkkomplex **4a** wurde mehrmals mit 150 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Zinkchlorin **4a** wurde mittels semi-präparativer HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **4a** eluiert nach 4.0 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittel Methanol.

Ausbeute: 39.0 mg (0.04 mmol, 92 %).

Schmp.: 231-234 °C.



¹H-NMR (400 MHz, THF, 25 °C): δ = 9.71 (s, 1H, 10-H), 9.58 (s, 1H, 5-H), 8.58 (s, 1H, 20-H), 6.52 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.48 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, 4'-H), 5.81 (d, ³J = 6.1 Hz, 2H, 3¹-

H), 5.20 (d, $^2J = 19.6$ Hz, 1H, 13²-H), 5.04 (d, $^2J = 19.5$ Hz, 1H, 13²-H), 5.08 (d, $^2J = 12.4$ Hz, 1H, 1"-H), 5.02 (d, $^2J = 12.3$ Hz, 1H, 1"-H), 4.63 (dq, $^3J = 7.2$ Hz, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.50 (t, $^3J = 5.7$ Hz, 1H, 3¹-OH), 4.41 (td, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 1H, 17-H), 4.07-4.05 (m, 4H, α -H), 3.89 (q, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, 8¹-H), 3.79-3.76 (m, 4H, β -H), 3.71 (s, 3H, 12¹-H), 3.68-3.66 (m, 12H, CH₂), 3.65-3.58 (m, 8H, CH₂), 3.50-3.47 (m, 4H, CH₂), 3.41 (s, 3H, 2¹-H), 3.38 (s, 3H, 7¹-H), 3.33 (m, 6H, ω -H), 2.83-2.68 und 2.50-2.36 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.88 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.81 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 3H, 8²-H).

HRMS (ESI): ber. für C₅₇H₇₄N₄O₁₄Zn₁Na₁: 1125.4390 [M+Na]⁺, gef.: 1125.4385.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (ϵ) = 648 nm (91 000 l mol⁻¹ cm⁻¹).

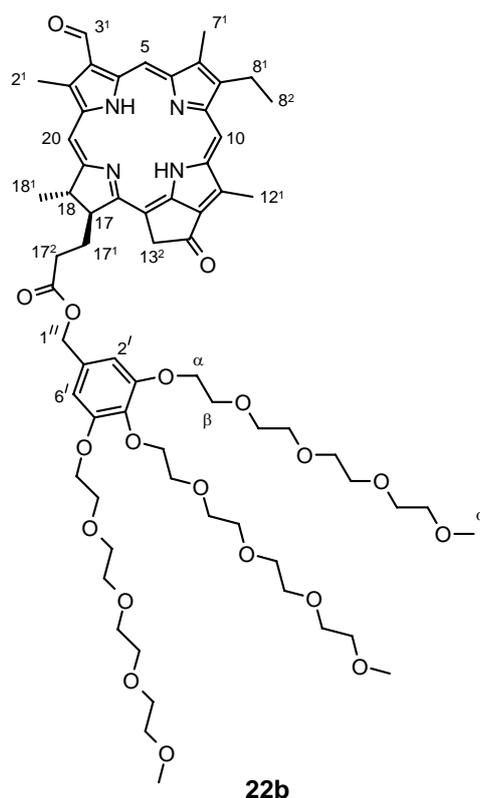
3-Devinyl-3-formyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',4',5'-tris-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy})benzylester (22b): VH163

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.2.3 wurden in 10 ml trockenem CH₂Cl₂ 80.1 mg (0.15 mmol) der Säure **20**, 218 mg (0.30 mmol) des mit drei Tetraethylenglykolketten substituierten Benzylalkohols **21b**, 247 mg (1.20 mmol) DCC, 92.0 mg (0.75 mmol) DMAP und 221 mg (0.75 mmol) DPTS gelöst und 10 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 62.0 mg (0.48 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin zugegeben. Nach weiteren 3 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml CH₂Cl₂ und 20 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung versetzt und mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde mit 2 × 100 ml CH₂Cl₂ re-extrahiert. Nachdem die vereinten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert worden war, erfolgte die säulenchromatographische Aufarbeitung des braun gefärbten Produkts **22b** an Kieselgel mit einem CH₂Cl₂/Methanol (98:2) Lösungsmittelgemisch und zusätzlich unter Zuhilfenahme der semi-präparativen HPLC.

Analytische HPLC: **22b** eluiert nach 8.5 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittel Methanol.

Ausbeute: 118 mg (0.09 mmol, 63 %).

Schmp.: 88-92 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS, 25 °C): δ = 11.56 (s, 1H, CHO), 10.36 (s, 1H, 10-H), 9.66 (s, 1H, 5-H), 8.87 (s, 1H, 20-H), 6.50 (s, 2H, 2'-H, 6'-H), 5.35 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 5.18 (d, 2J = 20.0 Hz, 1H, 13²-H), 4.91 (d, 2J = 12.3 Hz, 1H, 1''-H), 4.87 (d, 2J = 12.1 Hz, 1H, 1''-H), 4.58 (q, 3J = 7.4 Hz, 1H, 18-H), 4.39 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, 17-H), 4.08-4.05 (m, 6H, α -H), 3.78-3.58 (m, 47H, CH_2 , 8¹-H, 12¹-H, 2¹-H), 3.53-3.48 (m, 9H, γ -H), 3.35 (s, 3H, 7¹-H), 3.34 (s, 9H, ω -H), 2.80-2.60 und 2.38-2.30 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.83 (d, 3J = 7.3 Hz, 3H, 18¹-H), 1.73 (t, 3J = 7.6 Hz, 3H, 8²-H), von TMS überlagert (1H, NH), -2.05 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Na}$: 1267.6252 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 1267.6248.

3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',4',5'-tris-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy))benzylester (23b): VH164

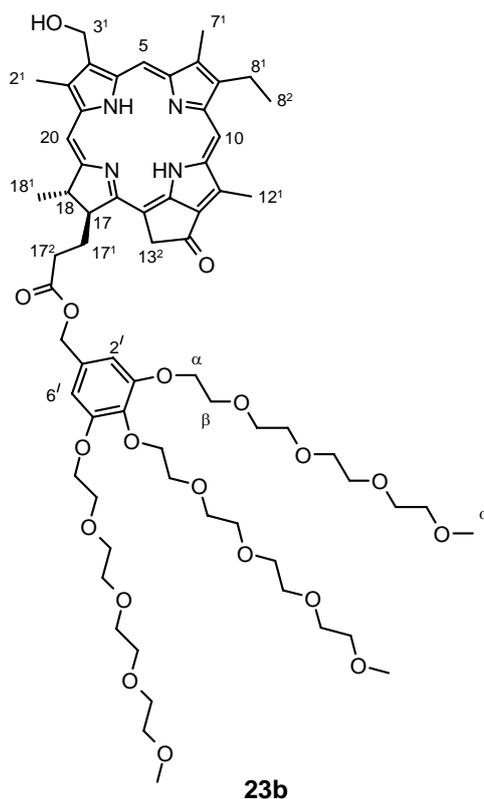
Zu einer Lösung von 118 mg (0.09 mmol) des 3-Formyl-Chlorin **22b** in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 wurden 82.3 mg (0.95 mmol) Boran-*t*-butylamin-Komplex gegeben und 2 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 100 ml CHCl_3 und 50 ml Wasser verdünnt und zur Neutralisation des Aminkomplexes mit 20 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und

anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung des oliv-grau gefärbten Chlorin **23b** erfolgte mittels semi-präparativen HPLC.

Analytische HPLC: **23b** eluiert nach 5.2 min bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} im Laufmittel Methanol.

Ausbeute: 86.0 mg (0.07 mmol, 73 %).

Schmp.: 119 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS, 25 °C): $\delta = 9.58$ (s, 1H, 10-H), 9.53 (s, 1H, 5-H), 8.57 (s, 1H, 20-H), 6.27 (s, 2H, 2'-H, 6'-H), 5.92 (m, 2H, 3¹-H), 5.27 (d, $^2J = 20.1$ Hz, 1H, 13²-H), 5.11 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 4.85 (d, $^2J = 12.5$ Hz, 1H, 1''-H), 4.61 (d, $^2J = 12.4$ Hz, 1H, 1''-H), 4.51 (q, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, 18-H), 4.33 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, 17-H), 4.04-3.87 (m, 6H, α -H), 3.74-3.47 (m, 47H, CH_2 , 8¹-H, 12¹-H), 3.40 (s, 3H, 2¹-H), 3.35-3.33 (m, 9H, ω -H), 3.28 (s, 3H, 7¹-H), 2.54-2.26 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.80 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.71 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, 8²-H), von TMS überlagert (1H, NH), -1.82 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_{19}$: 1269.6409 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, gef.: 1269.6405.

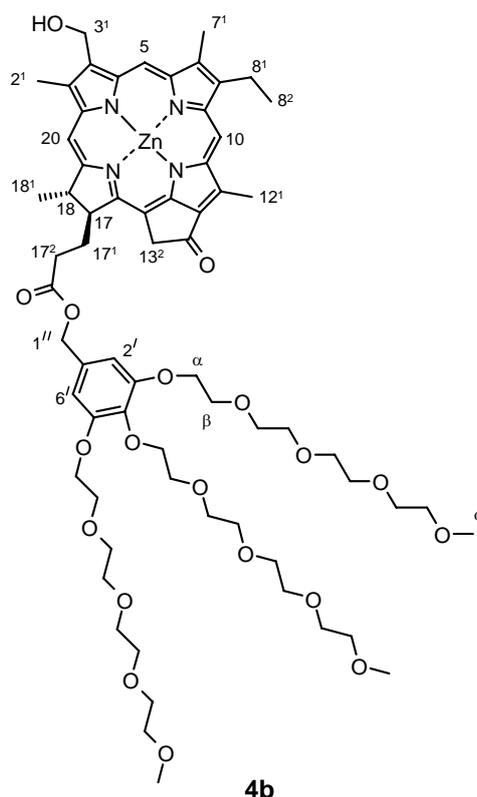
3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',4',5'-tris-(2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy))benzylester Zinkkomplex (4b**): VH165**

Analog der allgemeinen Vorschrift zur Metallierung der Chlorine 6.2.6 wurden 76.1 mg (0.06 mmol) des Chlorin **23b** in 15 ml THF gelöst und mit 10 ml einer gesättigten methanolischen Zinkacetat-Lösung versetzt. Es wurde 3 h bei RT und 15 min bei 40 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 ml CH₂Cl₂, 100 ml Wasser und 20 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung beendet und der türkis gefärbte Zinkkomplex **4b** mehrmals mit 150 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Zinkchlorin **4b** wurde anschließend mittels semi-präparativer HPLC gereinigt.

Analytische HPLC: **4b** eluiert nach 3.7 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittel Methanol.

Ausbeute: 45.2 mg (0.03 mmol, 56 %).

Schmp.: 234-236 °C.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, [D₅]Pyridin, TMS, 25 °C): δ = 9.56 (s, 1H, 10-H), 9.35 (s, 1H, 5-H), 8.32 (s, 1H, 20-H), 6.44 (s, 2H, 2'-H, 6'-H), 5.83 (s, 2H, 3¹-H), 5.18 (d, ²J = 19.7 Hz, 1H, 13²-

H), 5.04 (d, $^2J = 19.7$ Hz, 1H, 13²-H), 4.91 (d, $^2J = 12.1$ Hz, 1H, 1"-H), 4.84 (d, $^2J = 12.3$ Hz, 1H, 1"-H), 4.39 (dq, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, 18-H), 4.20 (dt, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 2.7$ Hz, 1H, 17-H), 4.07-4.01 (m, 6H, α -H), 3.74-3.57 (m, 38H, CH₂, 8¹-H), 3.68 (s, 3H, 12¹-H), 3.52-3.48 (m, 6H, CH₂), 3.33 (m, 9H, ω -H), 3.30 (s, 3H, 2¹-H), 3.21 (s, 3H, 7¹-H), 3.02 (s, 1H, 3¹-OH), 2.61-2.56 und 2.44-2.25 und 2.03-1.96 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.72-1.68 (m, 6H, 18¹-H, 8²-H).

HRMS (ESI): ber. für C₆₆H₉₂N₄O₁₉Zn: 1308.5647 [M]⁺, gef.: 1308.5643.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 647$ nm (94 000 l mol⁻¹ cm⁻¹).

3-Devinyl-3¹-hydroxyethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* methylester (24):

VH207

Die Synthese erfolgte entsprechend der Literaturvorschriften der Gruppen von Tamiaki und Hynninen.^[31,162] Es wurden 460 mg Phäo *a* **9** (0.840 mmol) in 10 ml 38 % HBr in Essigsäure gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 100 ml Eiswasser gegeben und mit CHCl₃ (4 × 100 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mehrmals mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2 × mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 60 ml Methanol gelöst, mit 6 ml konzentrierter HCl versetzt, und 30 min gerührt. Anschließend wurde das oliv gefärbte Produkt **24** säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Eluentengemisch bestehend aus DCM/Methanol (9:1) aufgereinigt.

Ausbeute: 377 mg (0.67 mmol, 79 %).

Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[162]

3-Devinyl-3-acetyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* methylester (25): VH208

Die Synthese und die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[163]

3-Devinyl-3-acetyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy)benzylester

(26): VH211

Ausgehend von 115 mg (0.20 mmol) des 3-Acetyl-Chlorin **25** wurde in einem ersten Schritt durch Zugabe von 5-10 ml konzentrierter Salzsäure und 5-6 h Rühren bei RT 82.0 mg (0.15 mmol) die freien Carbonsäure generiert. Die Reaktion wurde anschließend durch

vorsichtige Zugabe einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung auf einen pH-Wert von 6-7 reguliert. Das Zwischenprodukt wurde mit Dichlormethan extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die Carbonsäure säulenchromatographisch mit dem Lösungsmittel-Gemisch CH_2Cl_2 /Methanol (9:1) aufgereinigt. Ausbeute: 82.3 mg (0.15 mmol, 73 %).

Da die Chlorin-Carbonsäure-Zwischenstufe schwer durch HPLC aufzureinigen ist, wurde sie ohne weitere Charakterisierung zur Veresterung eingesetzt. Dazu wurden 75.1 mg (0.14 mmol) der Carbonsäure von **25** und 212 mg (0.44 mmol) des 3,5-Didodecyloxybenzylalkohols (**11b**) in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden die im Ölpumpenvakuum getrockneten Kupplungsreagenzien DCC (184 mg, 0.89 mmol), DMAP (67.0 mg, 0.55 mmol) und DPTS (161 mg, 0.55 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2.5 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde direkt auf eine Kieselgel-Säule gegeben und das braun gefärbte Produkt **26** mit dem Eluentengemisch Diethylether/*n*-Pentan (1:1) isoliert. Zusätzlich wurde **26** mittels semi-präparativer HPLC aufgereinigt.

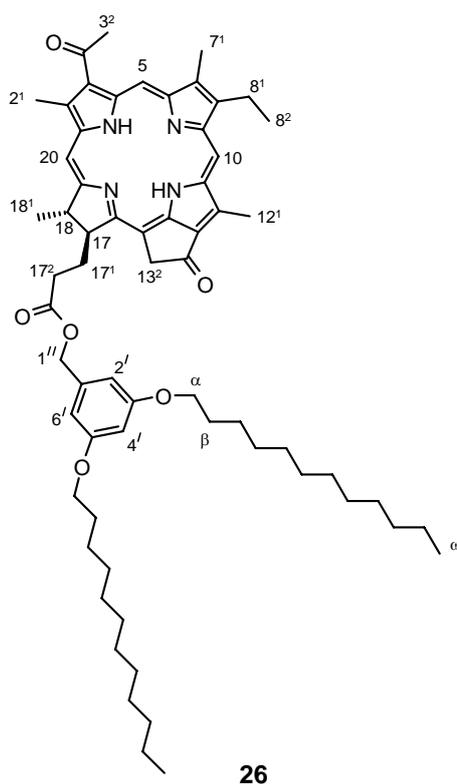
Analytische HPLC: **26** eluiert bei einem Fluss von 1 ml min^{-1} nach 15.59 min im Laufmittelgemisch Methanol/ CH_2Cl_2 (7:3).

Ausbeute: 57.3 mg (0.06 mmol, 42 %).

Smp.: $64 \text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 10.01$ (s, 1H, 5-H), 9.62 (s, 1H, 10-H), 8.76 (s, 1H, 20-H), 6.38 (d, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.34 (t, $^4J = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, 4'-H), 5.31 (d, $^2J = 19.8 \text{ Hz}$, 1H, 13²-H), 5.14 (d, $^2J = 19.7 \text{ Hz}$, 1H, 13²-H), 5.01 (d, $^2J = 12.3 \text{ Hz}$, 1H, 1''-H), 4.93 (d, $^2J = 12.3 \text{ Hz}$, 1H, 1''-H), 4.53 (dq, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $^3J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, 18-H), 4.36 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, 17-H), 3.83 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, α -H), 3.74 (q, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, 8¹-H), 3.72 (s, 3H, 12¹-H), 3.65 (s, 3H, 2¹-H), 3.30 (s, 3H, 7¹-H), 3.29 (s, 3H, 3²-H), 2.79-2.59 und 2.37-2.31 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.81 (d, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, 18¹-H), 1.74-1.66 (m, 7H, β -H, 8²-H), 1.35-1.22 (m, 36H, CH_2), 0.87 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, ω -H), -0.06 (s, 1H, NH), -2.01 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_6$ $[\text{M}]^+$: 1008.6703, gef.: 1008.6647 $[\text{M}]^+$ und 1009.6794 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

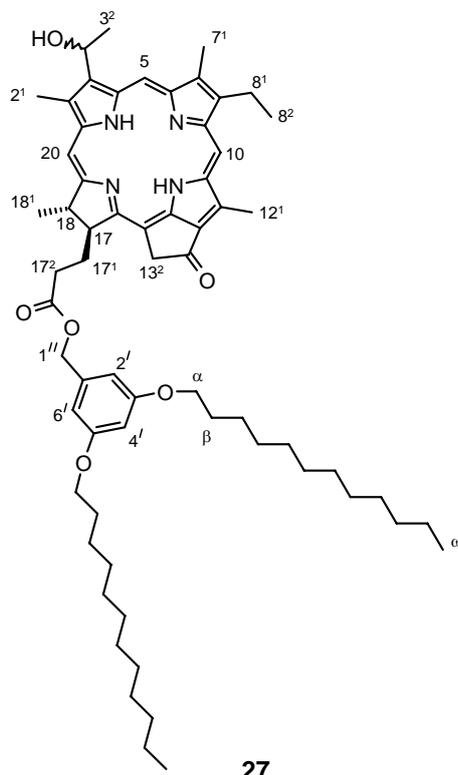
**26**

3-Devinyl-(3¹*R/S*)-hydroxyethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy)benzylester (27**): VH212**

In trockenem THF wurden 28.0 mg (0.03 mmol) des 3-Acetyl-Chlorin **26** angelöst und mit 10 ml trockenem Ethanol versetzt. Nach Zugabe von 4.40 mg (0.12 mmol) Natriumborhydrid wurde bei RT 70 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 15 ml Wasser beendet und mittels einer gesättigten NH₄Cl-Lösung auf einen pH-Wert von 6-7 eingestellt. Das Produkt wurde mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das olive-graue Produkt **27** säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Lösungsmittel-Gemisch Diethylether/*n*-Pentan (3:2) und zusätzlich mittels semi-präparativer HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **27** eluiert nach 7.0 min (21.1 min) bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ 7:3 (8:2).

Ausbeute: 19.1 mg (0.02 mmol, 67 %).



27

$^1\text{H-NMR}$ des (*R/S*)-Diastereomeren-Gemisches (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.70/9.65 (s, 1H, 5-H), 9.48/9.47 (s, 1H, 10-H), 8.51/8.49 (s, 1H, 20-H), 6.40 (q, 3J = 6.8, 1H, 3¹-H), 6.34-6.32 (m, 3H, 2'-H, 4'-H, 6'-H), 5.25/5.23 und 5.20/5.18 (d, 2J = 19.7 Hz, 1H, 13²-H), 5.09/5.08 und 5.04/5.03 (d, 2J = 19.7 Hz, 1H, 13²-H), 5.00 und 4.97 (d, 2J = 12.8 Hz, 1H, 1''-H), 4.90/4.88 und 4.87/4.85 (d, 2J = 12.4 Hz, 1H, 1''-H), 4.46 (q, 3J = 7.3 Hz, 1H, 18-H), 4.26 (m, 1H, 17-H), 3.84-3.79 (m, 4H, α -H), 3.69 (q, 3J = 6 Hz, 2H, 8¹-H), 3.64 (s, 3H, 12¹-H), 3.40/3.37 (s, 3H, 2¹-H), 3.25 (s, 3H, 7¹-H), 2.74-2.51 und 2.36-2.27 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 2.15/2.14 und 2.13/2.12 (d, 3J = 6.7 Hz, 3H, 3²-H), 1.76 (t, 3J = 7.7 Hz, 3H, 8²-H), 1.78-1.63 (m, 7H, 18¹-H, β -H), 1.34-1.22 (m, 36H, CH_2), 0.87 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, ω -H), (nicht bestimmbares breites Signal, 1H, NH), -1.85 (s, 1H, NH).

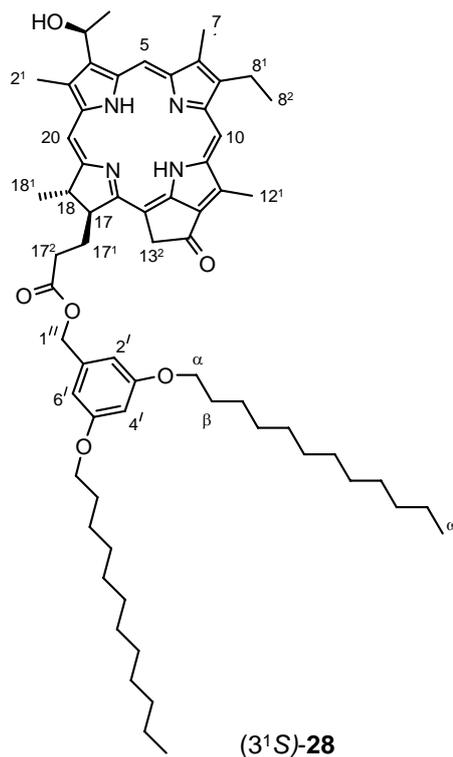
HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_6$ [M^+]: 1010.6860, gef.: 1010.6855 [M^+] und 1011.6961 [$\text{M}+\text{H}^+$].

Die Auftrennung der im 1:1 Verhältnis vorliegenden Diastereomere erfolgte mittels HPLC an der semi-präparativen chiralen Säule mit dem Laufmittel-Gemisch *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1).

3-Devinyl-(3¹S)-hydroxyethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy) benzylester ((3¹S)-28)

Analytische HPLC: (3¹S)-28 eluiert nach 17.7 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Eluentengemisch *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (1:1). Die Integration des HPLC Chromatogramms belegte eine 100 %-ige Diastereomerenreinheit.

Ausbeute: 4.01 mg (0.004 mmol, 28 %).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.88 (s, 1H, 5-H), 9.68 (s, 1H, 10-H), 8.66 (s, 1H, 20-H), 6.48 (q, ³J = 6.6 Hz, 1H, 3¹-H), 6.35 (m, 3H, 2'-H, 4'-H, 6'-H), 5.29 (d, ²J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 5.12 (d, ²J = 19.8 Hz, 1H, 13²-H), 4.98 (d, ²J = 12.4 Hz, 1H, 1''-H), 4.89 (d, ²J = 12.3 Hz, 1H, 1''-H), 4.53 (q, ³J = 7.2 Hz, 1H, 18-H), 4.34 (d, ³J = 8.08 Hz, 1H, 17-H), 3.82 (dt, ³J = 6.6 Hz, ²J = 2.2 Hz, 4H, α-H), 3.76 (q, ³J = 7.8 Hz, 2H, 8¹-H), 3.71 (s, 3H, 12¹-H), 3.44 (s, 3H, 2¹-H), 3.30 (s, 3H, 7¹-H), 2.80-2.57 und 2.39-2.31 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 2.16 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, 3²-H), 1.81 (d, ³J = 7.3 Hz, 3H, 18¹-H), 1.73-1.66 (m, 7H, 8²-H, β-H), 1.39-1.23 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, ω-H), breites Signal (1H, NH), -1.84 (s, 1H, NH).

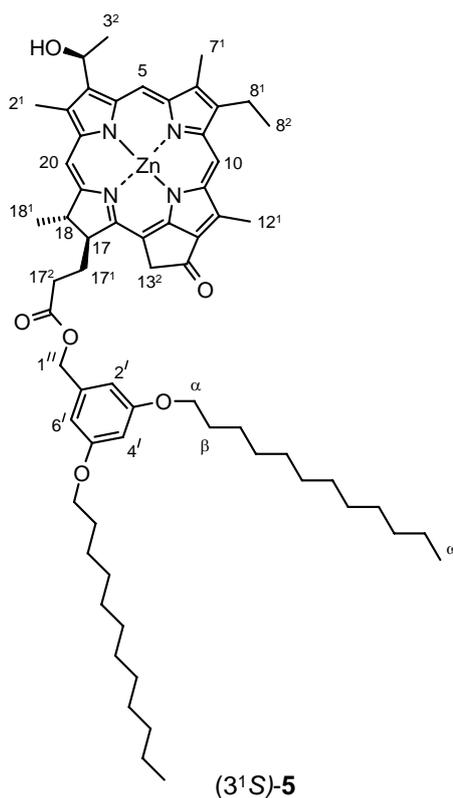
3-Devinyl-3¹(*S*)-hydroxyethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy) benzylester Zinkkomplex ((3¹*S*)-5): VH224

Analog der allgemeinen Vorschrift zur Metallierung der Chlorine 6.2.6 wurden 3.98 mg (0.004 mmol) des (3¹*S*)-**28** Chlorin in 3.5 ml THF gelöst und mit ca. 6 ml gesättigter methanolischer Zinkacetat-Lösung versetzt und 1 h bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung der Reaktion (siehe 6.2.6) wurde das türkis gefärbte Zinkchlorin (3¹*S*)-**5** mittels HPLC an der semi-präparativen chiralen Säule aufgereinigt.

Analytische HPLC: (3¹*S*)-**5** eluiert nach 13.0 min bei einem Fluss von 1 l ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch *n*-Hexan/CH₂Cl₂/Methanol (70:25:5). Die Integration des HPLC Chromatogramms belegte eine 100 %-ige Diastereomerenreinheit. Die Konfiguration wurde durch Vergleich mit Literaturdaten bestimmt.^[31,33,103,164]

Ausbeute: 2.988 mg (0.002 mmol, 55 %).

Smp.: 214 °C.



¹H-NMR: (400MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 9.70 (s, 1H, 5-H), 9.60 (s, 1H, 10-H), 8.45 (s, 1H, 20-H), 6.40 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H, 2'H, 6'-H), 6.32-6.30 (m, 1H, 4'-H), 6.29-6.28 (m, 1H, 3¹-H), 5.10 (d, ²*J* = 19.6 Hz, 1H, 13²-H), 4.99-4.90 (m, 3H, 13²-H, 1''-H), 4.52 (dq, ³*J* = 7.2 Hz, ³*J* = 2.2

Hz, 1H, 18-H), 4.30 (dt, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 2.6$ Hz, 1H, 17-H), 3.86-3.76 (m, 6H, α -H, 8¹-H), 3.61 (s, 3H, 12¹-H), 3.34 (s, 3H, 2¹-H), 3.28 (s, 3H, 7¹-H), 2.68-2.61 und 2.31-2.26 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 2.00 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, 3²-H), 1.78 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.73-1.63 (m, 7H, 8²-H, β -H), 1.41-1.27 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, ω -H).

HRMS (ESI): ber. für C₆₄H₈₈N₄O₆Zn [M⁺]: 1072.5995, gef.: 1072.5990.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 648$ nm (83 700 l mol⁻¹ cm⁻¹).

3-Devinyl-3¹(R)-hydroxyethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-didodecyloxy) benzylester Zinkkomplex

Analog der allgemeinen Vorschrift zur Metallierung der Chlorine 6.2.6 wurden 8.001 mg (0.008 mmol) des Chlorins (3¹R)-**28** in 4 ml THF gelöst und mit 6 ml gesättigter methanolischer Zinkacetat-Lösung versetzt und 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde analog der Vorschrift 6.2.6 aufgearbeitet. Das erhaltene Zinkchlorin (3¹R)-**5** wurde mittels HPLC an der semi-präparativen chiralen Säule aufgereinigt. Analytische HPLC: (3¹R)-**5** eluiert nach 13.8 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch *n*-Hexan/CH₂Cl₂/Methanol (70:25:5). Die Integration des HPLC Chromatogramms belegte eine 100 %-ige Diastereomerenreinheit. Die Konfiguration wurde durch Vergleich mit Literaturdaten bestimmt.^[31,33,103,164]

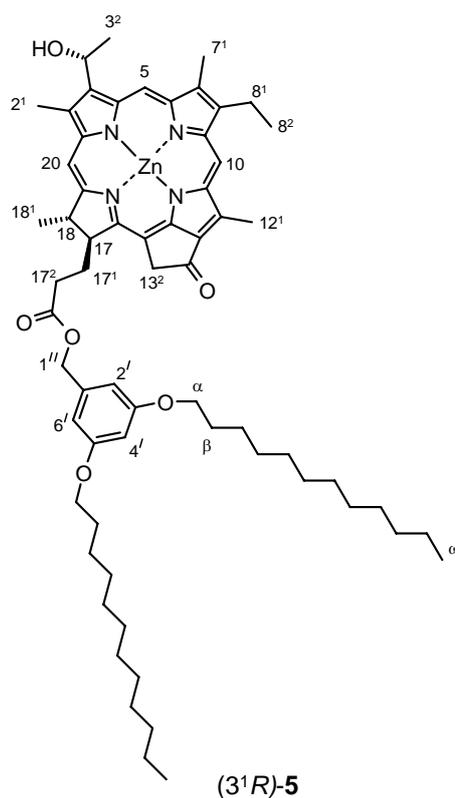
Ausbeute: 3.500 mg (0.003 mmol, 41 %).

Smp.: 209 °C.

¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, 25 °C): $\delta = 9.75$ (s, 1H, 5-H), 9.60 (s, 1H, 10-H), 8.44 (s, 1H, 20-H), 6.40 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 2H, 2¹-H, 6¹-H), 6.32 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, 4¹-H), 6.26 (dq, $^3J = 6.7$ Hz, $^3J = 2.6$ Hz, 1H, 3¹-H), 5.09 (d, $^2J = 19.6$ Hz, 1H, 13²-H), 4.97-4.90 (m, 3H, 13²-H, 1^{''}-H), 4.53 (dq, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 1H, 18-H), 4.29 (dt, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 2.7$ Hz, 1H, 17-H), 3.86-3.769 (m, 6H, α -H, 8¹-H), 3.60 (s, 3H, 12¹-H), 3.31 (s, 3H, 2¹-H), 3.28 (s, 3H, 7¹-H), 2.73-2.59 und 2.35-2.27 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 2.01 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, 3²-H), 1.77 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.69-1.63 (m, 7H, 8²-H, β -H), 1.38-1.27 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, ω -H).

HRMS (ESI): ber. für C₆₄H₈₈N₄O₆Zn [M⁺]: 1072.5995, gef.: 1072.5990.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 648$ nm (87 600 l mol⁻¹ cm⁻¹).



3-Devinyl-3-hydroxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid α methylester (**32**):

VH168

Die Synthese und die analytischen Daten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.^[14]

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid α methylester (**33**):

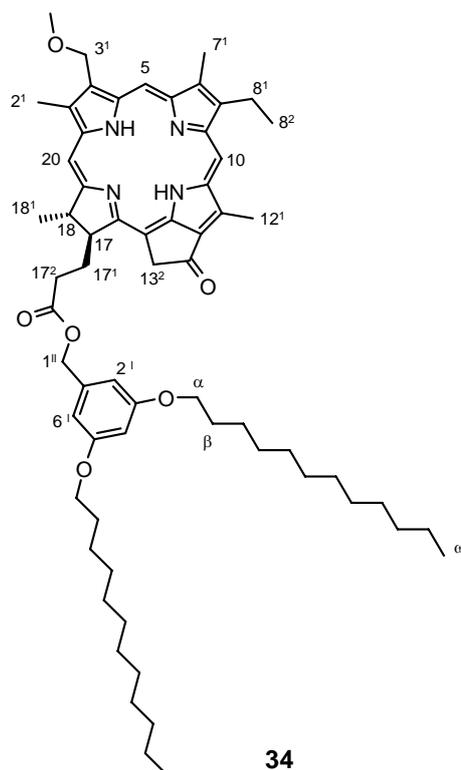
VH172

Chlorin **33** wurde, wie im Folgenden beschrieben, im Vergleich zur Literaturvorschrift leicht verändert synthetisiert.^[14] In 10 ml Methanol wurden 156 mg (0.28 mmol) des 3-Hydroxy-Chlorin **32** gelöst und 1.5 ml Schwefelsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von jeweils 100 ml Wasser und CH₂Cl₂ und durch Einstellung des pH-Wertes auf 6-7 mittels Zugabe gesättigter NaHCO₃-Lösung. Das Produkt **33** wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Trockenmittel und das Lösungsmittel entfernt worden waren, wurde das oliv-graue Chlorin **33** säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer

Lösungsmittel abdestilliert und die isolierte freie Carbonsäure säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/THF/Methanol (6:2:2) aufgereinigt. Ohne weitere Charakterisierung wurde Letztere im nächsten Schritt zur Veresterung nach der allgemeinen Vorschrift 6.2.3 eingesetzt. Dazu wurde die Chlorin-Carbonsäure in 7 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 184 mg (0.39 mmol) des 3,5-Didodecylalkoxybenzylalkohols **11b**, 164 mg (0.79 mmol) DCC, 58.1 mg (0.47 mmol) DMAP und 134 mg (0.46 mmol) DPTS zugegeben. Nach 30 min Rühren bei RT wurden 48.0 mg (0.38 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin hinzugefügt. Die Reaktion wurde nach weiteren 2 h Rühren beendet, indem das Reaktionsgemisch direkt säulenchromatographisch (Eluent: Ether/Petrolether (7:3)) aufgereinigt wurde. Unter Zuhilfenahme der HPLC wurde das oliv-graue Produkt **34** zusätzlich gereinigt. Analytische HPLC: **34** eluiert nach 15.6 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (7:3).

Ausbeute: 91.3 mg (0.09 mmol): 60 %.

Schmp.: 56-61 °C.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS, 25 °C): δ = 9.53 (s, 1H, 10-H), 9.46 (s, 1H, 5-H), 8.55 (s, 1H, 20-H), 6.38 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.33 (t, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H, 4'-H), 5.70 (s, 2H, 3¹-H),

5.25 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 5.09 (d, $^2J = 19.8$ Hz, 1H, 13²-H), 5.01 (d, $^2J = 12.3$ Hz, 1H, 1"-H), 4.94 (d, $^2J = 12.4$ Hz, 1H, 1"-H), 4.48 (dq, $^3J = 7.2$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, 1H, 18-H), 4.30 (td, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J = 2.5$ Hz, 1H, 17-H), 3.83 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, α -H), 3.71 (q, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, 8¹-H), 3.68 (s, 3H, 12¹-H), 3.67 (s, 3H, 3¹-OMe), 3.40 (s, 3H, 2¹-H), 3.27 (s, 3H, 7¹-H), 2.78-2.57 und 2.38-2.27 (m, 4H, 17¹-H, 17²-H), 1.79 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 18¹-H), 1.72-1.64 (m, 7H, β -H, 8²-H), 1.37-1.21 (m, 36H, CH₂), 0.87 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6H, ω -H), 0.38 (s, 1H, NH), -1.74 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI): ber. für C₆₄H₉₁N₄O₆ [M+H]⁺: 1011.6938, gef.: 1011.6935.

3-Devinyl-3-methoxymethyl-13²-demethoxycarbonyl-phäophorbid *a* (3',5'-bisdodecyloxy) benzylester Zinkkomplex (6): VH177

In 6 ml THF wurden 91.1 mg (0.09 mmol) des 3-Methoxymethyl-Chlorin **34** gelöst und 6 ml einer gesättigten methanolischen Zinkacetat-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT und weitere 0.5 h bei 40 °C gerührt und daraufhin mit ca. 100 ml Wasser und 100 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Zugabe von 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung wurde die organische Phase mit Wasser (4 × 100 ml) gewaschen und die gesammelten wässrigen Phasen wiederholt mit 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das türkis gefärbte Zinkchlorin **6** wurde unter Zuhilfenahme der semi-präparativen HPLC aufgereinigt.

Analytische HPLC: **6** eluiert nach 8.9 min bei einem Fluss von 1 ml min⁻¹ im Laufmittelgemisch Methanol/CH₂Cl₂ (7:3).

Ausbeute: 66.1 mg (0.06 mmol, 68 %).

Schmp.: 167 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, [D₅]Pyridin, TMS, 25 °C): $\delta = 9.58$ (s, 1H, 10-H), 9.33 (s, 1H, 5-H), 8.35 (s, 1H, 20-H), 6.37 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 6.35 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, 4'-H), 5.61 (s, 2H, 3¹-H), 5.18 (d, $^2J = 19.6$ Hz, 1H, 13²-H), 5.04 (d, $^2J = 19.7$ Hz, 1H, 13²-H), 4.97 (d, $^2J = 12.2$ Hz, 1H, 1"-H), 4.92 (d, $^2J = 12.2$ Hz, 1H, 1"-H), 4.38 (dq, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 2.2$ Hz, 1H, 18-H), 4.20 (td, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 2.7$ Hz, 1H, 17-H), 3.83 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, α -H), 3.74 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, 8¹-H), 3.69 (s, 3H, 12¹-H), 3.68 (s, 3H, 3¹-OMe), 3.33 (s, 3H, 2¹-H), 3.25 (s, 3H, 7¹-

Literaturverzeichnis

- [1] R. A. Kerr, *Science* **2007**, *315*, 754-757.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52-67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52-66.
- [3] G. M. Whitesides, G. W. Crabtree, *Science* **2007**, *315*, 798-801.
- [4] T. S. Balaban, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 1-38.
- [5] A. R. Holzwarth, K. Griebenow, K. Schaffner, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45*, 203-206.
- [6] V. I. Prokhorenko, D. B. Steensgaard, A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **2000**, *79*, 2105-2120.
- [7] V. I. Prokhorenko, A. R. Holzwarth, M. G. Müller, K. Schaffner, T. Miyatake, H. Tamiaki, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5761-5768.
- [8] S. Savikhin, Y. Zhu, R. E. Blankenship, Walter S. Struve, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3320-3322.
- [9] H. Scheer in *Photosynthese* (Hrsg.: D.-P. Häder), Thieme, Stuttgart, **1999**, S. 65-89.
- [10] H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol., B* **1992**, *15*, 355-360.
- [11] M. I. Bystrova, I. N. Mal'gosheva, A. A. Krasnovsky, *Mol. Biol.* **1979**, *13*, 440-451.
- [12] H. Tamiaki, M. Amakawa, A. R. Holzwarth, K. Schaffner in *Photosynthesis: from Light to Biosphere*, Vol. 1 (Hrsg.: P. Mathis), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1995**, S. 61-64.
- [13] K. M. Smith, L. A. Kehres, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1387-1389.
- [14] H. Tamiaki, M. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 92-99.
- [15] J. Chiefari, K. Griebenow, N. Griebenow, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1357-1365.
- [16] P. Hildebrandt, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 2191-2197.
- [17] T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, G.-J. Boender, H. J. M. de Groot, *Biochemistry* **1995**, *34*, 15259-15266.
- [18] D. L. Worcester, T. J. Michalski, J. J. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 3791-3795.
- [19] D. C. Brune, T. Nozawa, R. E. Blankenship, *Biochemistry* **1987**, *26*, 8644-8652.

- [20] D. C. Brune, G. H. King, R. E. Blankenship in *Photosynthetic Light-Harvesting Systems* (Hrsg.: H. Scheer, S. Schneider), Walter de Gruyter, Berlin **1988**, S. 141.
- [21] R. G. Feick, R. C. Fuller, *Biochemistry* **1984**, *23*, 3693-3700.
- [22] K. Matsuura, M. Hirota, K. Shimada, M. Mimuro, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 92-97.
- [23] T. Nozawa, K. Ohtomo, M. Suzuki, H. Nakagawa, Y. Shikama, H. Konami, Z.-Y. Wang, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 211-223.
- [24] J. Pšenčík, T. P. Ikonen, P. Laurinmäki, M. C. Merckel, S. J. Butcher, R. E. Serimaa, R. Tuma, *Biophys. J.* **2004**, *87*, 1165-1172.
- [25] S. G. Sprague, L. A. Staehelin, M. J. DiBartolomeis, R. C. Fuller, *J. Bacteriol.* **1981**, *147*, 1021-1031.
- [26] A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225-233.
- [27] T. S. Balaban, J. Leitich, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1362-1372.
- [28] T. S. Balaban, A. D. Bhise, M. Fischer, M. Linke-Schaetzel, C. Roussel, N. Vanthuyne, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2190-2194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2140-2144.
- [29] V. Huber, M. Katterle, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3208-3212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3147-3151.
- [30] T. Miyatake, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6*, 89-107.
- [31] H. Tamiaki, S. Takeuchi, S. Tsudzuki, T. Miyatake, R. Tanikaga, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6699-6718.
- [32] T. S. Balaban, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3424-3431.
- [33] D. B. Steensgaard, H. Wackerbarth, P. Hildebrandt, A. R. Holzwarth, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10379-10386.
- [34] T. Mizoguchi, K. Hara, H. Nagae, Y. Koyama, *Photochem. Photobiol.* **2000**, *71*, 596-609.
- [35] B.-J. van Rossum, D. B. Steensgaard, F. M. Mulder, G.-J. Boender, K. Schaffner, A. R. Holzwarth, H. J. M. De Groot, *Biochemistry* **2001**, *40*, 1587-1595.
- [36] A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, *26*, 3245-3258.
- [37] V. Huber, M. Lysetska, F. Würthner, *Small* **2007**, *3*, 1007-1014.
- [38] N. Nagata, S. Kugimiya, E. Fujiwara, Y. Kobuke, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 743-747.

- [39] J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1251-1266.
- [40] L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum, New York **1999**, S. 689.
- [41] H. W. Heldt, *Pflanzenbiochemie*, 3. Aufl., Spektrum, Berlin **2003**, S. 59.
- [42] Nomenclature of tetrapyrroles (Hrsg.: G. P. Moss), *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779-832.
- [43] K. M. Smith, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 23-26.
- [44] C. J. Law, A. W. Roszak, J. Southall, A. T. Gardiner, N. W. Isaacs, R. J. Cogdell, *Mol. Membr. Biol.* **2004**, *21*, 183-191.
- [45] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, *318*, 618-624.
- [46] G. Mc Dermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517-521.
- [47] X. Hu, A. Damjanovic, T. Ritz, K. Schulten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 5935-5941.
- [48] A. W. Roszak, T. D. Howard, J. Southall, A. T. Gardiner, C. J. Law, N. W. Isaacs, R. J. Cogdell, *Science* **2003**, *302*, 1969-1972.
- [49] T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 381-389.
- [50] J. T. Beatty, J. Overmann, M. T. Lince, A. K. Manske, A. S. Lang, R. E. Blankenship, C. L. Van Dover, T. A. Martinson, F. G. Plumley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *105*, 9306-9310.
- [51] J. M. Olson, *Photochem. Photobiol.* **1998**, *67*, 61-75.
- [52] M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker in *Mikrobiologie* (Hrsg.: W. Goebel), Spektrum, Berlin **2003**, S. 646.
- [53] E. Katz, E. C. Wassink, *Enzymologia* **1939**, *7*, 97-112.
- [54] F. F. Litvin, B. A. Gulyaev, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1966**, *169*, 1187-1190 (Journal in russischer Sprache).
- [55] G. Cohen-Bazire, N. Pfennig, R. Kunisawa, *J. Cell Biol.* **1964**, *22*, 207-225.
- [56] L. A. Staehelin, J. R. Golecki, R. C. Fuller, G. Drews, *Arch. Mikrobiol.* **1978**, *119*, 269-277.
- [57] L. A. Staehelin, J. R. Golecki, G. Drews, *Biochim. Biophys. Acta* **1980**, *589*, 30-45.
- [58] A. A. Krasnovsky, M. I. Bystrova, *Biosystems* **1980**, *12*, 181-194.
- [59] J. A. Betti, R. E. Blankenship, L. V. Nataranjan, L. C. Dickinson, R. C. Fuller, *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, *680*, 194-201.

- [60] T. Wechsler, F. Suter, R. C. Fuller, H. Zuber, *FEBS* **1985**, *181*, 173-178.
- [61] K. Ballschmitter, K. Truesdell, J. J. Katz, *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, *184*, 604-613.
- [62] R. J. Van Dorssen, H. Vasmel, J. Amesz, *Photosynth. Res.* **1986**, *9*, 33-45.
- [63] Z. G. Fetisova, S. G. Kharchenko, I. A. Abdourakhmanov, *FEBS Lett.* **1986**, *199*, 234-236.
- [64] Z. G. Fetisova, A. M. Freiberg, K. E. Timpmann, *Nature* **1988**, *334*, 633-634.
- [65] R. E. Blankenship, D. C. Brune, J. M. Freeman, G. H. King, J. D. McManus, T. Nozawa, T. Trost, B. P. Wittmershaus in *Green Photosynthetic Bacteria* (Hrsg.: J. M. Olson, J. G. Ormerod, J. Amesz, E. Stackebrandt, H. G. Trüper), Plenum Press, New York **1988**, S. 57.
- [66] T. Nozawa, T. Noguchi, M. Tasumi, *J. Biochem.* **1990**, *108*, 737-740.
- [67] M. Lutz, G. van Brakel in *Green Photosynthetic Bacteria* (Hrsg.: J. M. Olson, J. G. Ormerod, J. Amesz, E. Stackebrandt, H. G. Trüper), Plenum Press, New York **1988**, S. 23.
- [68] K. Griebenow, A. R. Holzwarth in *Molecular Biology of Membrane bound Complexes in Phototrophic Bacteria* (Hrsg.: G. Drews, E. A. Dawes), Plenum Press, New York, **1990**, 375-381.
- [69] P. Hildebrandt, K. Griebenow, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46*, 228-232.
- [70] A. R. Holzwarth, K. Griebenow, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol., A* **1992**, *65*, 61-71.
- [71] K. Griebenow, A. R. Holzwarth, F. van Mourik, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, *1058*, 194-202.
- [72] K. Griebenow, A. R. Holzwarth, *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *973*, 235-240.
- [73] T. Nozawa, M. Suzuki, K. Ohtomo, Y. Morishita, H. Konami, M. T. Madigan, *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 1641-1644.
- [74] G. Niedermeier, H. Scheer, R. G. Feick, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *204*, 685-692.
- [75] R. P. Lehmann, R. A. Brunisholz, H. Zuber, *FEBS Lett.* **1994**, *342*, 319-324.
- [76] J. M. Olson, *Photochem. Photobiol.* **1998**, *67*, 61-75.
- [77] R. P. Lehmann, R. A. Brunisholz, H. Zuber, *Photosyn. Res.* **1994**, *41*, 165-173.
- [78] W. Wullnik, J. Knudsen, J. M. Olson, T. E. Redlinger, E. F. J. Van Bruggen, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, *1060*, 97-105.

- [79] M. Hirota, T. Moriyama, K. Shimada, M. Miller, J. M. Olson, K. Matsuura, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1099*, 271-274.
- [80] J. M. Olson, J. P. Pedersen, *Photosyn. Res.* **1990**, *25*, 25-37.
- [81] T. Miyatake, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *69*, 448-456.
- [82] N. Wakao, N. Yokoi, N. Isoyama, A. Hiraishi, K. Shimada, M. Kobayashi, H. Kise, M. Iwaki, S. Takaichi, Y. Sakurai, *Plant Cell Physiol.* **1996**, *37*, 889-893.
- [83] P. Cheng, P. A. Liddell, S. X. C. Ma, R. E. Blankenship, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *58*, 290-295.
- [84] P. Cheng, P. A. Liddell, R. E. Blankenship, *Biophys. J.* **1991**, *59*, 146a.
- [85] K. M. Smith, D. A. Goff, D. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4946-4954.
- [86] K. M. Smith, G. M. F. Bisset, M. J. Bushell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2218-2224.
- [87] H. Brockmann Jr., A. Gloe, N. Risch, W. Trowitzsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 566-577.
- [88] K. M. Smith, D. A. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3747-3749.
- [89] F. Fages, N. Griebenow, K. Griebenow, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2791-2797.
- [90] C. M. Borrego, P. D. Gerola, M. Miller, R. P. Cox, *Photosyn. Res.* **1999**, *59*, 159-166.
- [91] H. Tamiaki, S. Takeuchi, R. Tanikaga, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Chem. Lett.* **1994**, 401-402.
- [92] T. Miyatake, T. Oba, H. Tamiaki, *ChemBioChem.* **2001**, *2*, 335-342.
- [93] G.-J. Boender, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, J. Raap, S. Prytulla, H. Oshkinat, H. J. M. De Groot in *Photosynthesis: from Light to Biosphere*, Vol. 1 (Hrsg.: P. Mathis), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1995**, S. 347-350.
- [94] I. De Boer, J. Matysik, M. Amakawa, S. Yagai, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, H. J. M. De Groot, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13374-13375.
- [95] I. De Boer, J. Matysik, K. Erkelens, S. Sasaki, T. Miyatake, S. Yagai, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, H. J. M. De Groot, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16556-16566.
- [96] J. Pšenčík, J. B. Arellano, T. P. Ikonen, C. M. Borrego, P. A. Laurinmäki, S. J. Butcher, R. E. Serimaa, R. Tuma, *Biophys. J.* **2006**, *91*, 1433-1440.
- [97] M. F. Hohmann-Marriott, R. E. Blankenship, R. W. Roberson, *Photosyn. Res.* **2005**, *86*, 145-154.
- [98] Y. Saga, H. Tamiaki, *J. Biosci. Bioeng.* **2006**, *102*, 118-123.

- [99] Y. Kakitani, H. Nagae, T. Mizoguchi, A. Egawa, K. Akiba, T. Fujiwara, H. Akutsu, Y. Koyama, *Biochemistry* **2006**, *45*, 7574-7585.
- [100] T. Mizoguchi, S. Sakamoto, Y. Koyama, K. Ogura, F. Inagaki, *Photochem. Photobiol.* **1998**, *67*, 239-248.
- [101] T. Mizoguchi, K. Ogura, F. Inagaki, Y. Koyama, *Biospectroscopy* **1999**, *5*, 63-77.
- [102] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**, S. 341-394.
- [103] F. Fages, N. Griebenow, K. Griebenow, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2791-2797.
- [104] X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, F. Autenrieth, K. Schulten, *Q. Rev. Biophys.* **2002**, *302*, 1-62.
- [105] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, 1.Aufl., VCH, Weinheim, **2005**, S. 107-154.
- [106] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494-504.
- [107] J. M. Warman, M. P. de Haas, G. Dicker, F. C. Grozema, J. Piris, M. G. Debije, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600-4609.
- [108] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 436-449.
- [109] H. George, R. E. Palmer, Q. Guo, N. Bampos, J. K. M. Sanders, *Surf. Sci.*, **2006**, *600*, 3274-3279.
- [110] C. Ikeda, E. Fujiwara, A. Satake, Y. Kobuke, *Chem. Commun.* **2003**, *5*, 616-617.
- [111] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491-1546.
- [112] P. Samorí, H. Engelkamp, P. de Witte, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2410-2412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2348-2350.
- [113] M. D. Watson, F. Jäckel, N. Severin, J. P. Rabe, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1402-1407.
- [114] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481-1493.
- [115] M. R. Wasielewski, W. A. Svec, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1969-1974.
- [116] G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, D. Abramic, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **1994**, 447-459.

- [117] V. Percec, C.-H. Ahn, W.-D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Chen, A. Zang, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8619-8631.
- [118] F. Kosteyn, G. Zerban, H. Meier, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 893-897.
- [119] H. Kuhn, C. Kuhn in *J-Aggregates* (Hrsg.: T. Kobayashi), World Scientific Publishing, Singapore, **1996**, S. 1-40.
- [120] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163.
- [121] M. Gouterman, G. H. Wagnière, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108-127.
- [122] C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, *16*, 415-450.
- [123] D. Möbius, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 437-444.
- [124] A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Dähne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5646-5651.
- [125] H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Quart, C. Burger, S. Dähne, S. Kirstein, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5255-5262.
- [126] S. Dähne, *Bunsen Magazin* **2002**, *4*, 81-92.
- [127] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- [128] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212-219.
- [129] E. E. Jelly, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010.
- [130] E. E. Jelly, *Nature* **1937**, *139*, 631.
- [131] J. Köhler, *Physikalische Blätter* **2000**, *56*, 47-50.
- [132] M. Kasha, *Rad. Res.* **1963**, *20*, 55-71.
- [133] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [134] J. J. Apperloo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7038-7043.
- [135] A. P. H. J. Schenning, A. F. M. Kilbinger, F. Biscarini, M. Cavallini, H. J. Cooper, P. J. Derrick, W. J. Feast, R. Lazzaroni, Ph. Leclère, L. A. McDonell, E. W. Meijer, S. C. J. Meskers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1269-1275.
- [136] F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, W. Schärtl, W. Ibach, O. Hollricher, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3871-3886.
- [137] F. Würthner, S. Yao, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8943-8949.
- [138] C. Thalacker, A. Miura, S. De Feyter, F. C. De Schryver, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 414-422.
- [139] N. Harada, K. Nakanishi, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 257-263.

- [140] S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, J. Fleischhauer, R. W. Woody, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5198-5206.
- [141] N. Berova, K. Nakanishi in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. Woody), VCH, New York, **2000**, S. 337-368.
- [142] M. Miller, T. Gillbro, J. M. Olson, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*(1), 98-102
- [143] R. Frese, U. Oberheide, I. van Stokkum, R. van Grondelle, M. Foidl, J. Oelze, H. van Amerongen, *Photosynth. Res.* **1997**, *54*, 115-126.
- [144] V. I. Prokhorenko, D. B. Steensgaard, A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **2003**, *85*, 3173-3186.
- [145] C. Didraga, J. A. Klugkist, J. Knoester, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11474-11486.
- [146] V. Percec, W.-D. Cho, M. Möller, S. A. Prokhorova, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4249-4250.
- [147] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2011-2025.
- [148] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273-10281.
- [149] M. Hirota, T. Moriyama, K. Shimada, M. Miller, J. M. Olson, K. Matsuura, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1099*, 271-274.
- [150] M. Miller, T. Gillbro, J. M. Olson, *Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 98-102.
- [151] K. Uehara, M. Mimuro, Y. Ozaki, J. M. Olson, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 235-243.
- [152] T. Miyatake, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 797-810.
- [153] G. R. Newkome, K. K. Kotta, A. Mishra, C. N. Moorefield, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8262-8268.
- [154] G. M. Powell in *Handbook of Water Soluble Gums and Resins* (Hrsg.: McGraw-Hill), New York, **1980**, S. 1-31.
- [155] N. Kosaka, H. Tamiaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2325-2330.
- [156] D-H Tang, Q-H. Fan, *J. of Chem. Res. Synopses* **2003**, *11*, 698-699.
- [157] Y. Saga, T. Miyatake, H. Tamiaki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1229-1231.
- [158] Y. Saga, S. Akai, T. Miyatake, H. Tamiaki, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 988-994.
- [159] T. Miyatake, H. Tamiaki, H. Shinoda, M. Fujiwara, T. Matsushita, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9989-10000.
- [160] T. Miyatake, H. Tamiaki, M. Fujiwara, T. Matsushita, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 2173-2178.

- [161] T. Miyatake, S. Tanigawa, S. Kato, H. Tamiaki, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2251-2254.
- [162] A. Y. Tauber, J. Helaja, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen, *Acta Chem. Scandinavica* **1997**, *51*, 88-93.
- [163] S. Yagai, T. Miyatake, H. Tamiaki, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 49-58.
- [164] H. Tamiaki, H. Kitamoto, A. Nishikawa, T. Hibino, R. Shibata, *Bioorg. Med. Chemistry* **2004**, *12*, 1657-1666.
- [165] T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Mol. Struct.* **1995**, *349*, 183-186.
- [166] H. W. Liu, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7005-7006.
- [167] S. De Feyter, F. De Schryver, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 205-255.
- [168] H. Möltgen, K. Kleinermanns, A. Jesorka, K. Schaffner, A. R. Holzwarth, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 619-626.
- [169] Q.-M. Xu, L.-J. Wan, S.-X. Yin, C. Wang, C.-L. Bai, T. Ishii, K. Uehara, Z.-Y. Wang, T. Nozawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3037-3040.
- [170] Y. Zhou, B. Wang, M. Zhu, J. G. Hou, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 140-145.
- [171] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1600-1615.
- [172] R. van Hameren, P. Schön, A. M. van Buul, J. Hoogboom, S. V. Lazarenko, J. W. Gerritsen, H. Engelkamp, P. C. M. Christianen, H. A. Heus, J. C. Maan, T. Rasing, S. Speller, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Science* **2006**, *314*, 1433-1436.
- [173] M. C. Lensen, S. J. T. van Dingenen, J. A. A. W. Elemans, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Knoten, J. W. Gerritsen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2004**, *7*, 762-763.
- [174] J. A. A. W. Elemans, M. C. Lensen, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2070-2073.
- [175] J. Yin, Q. Guo, R. E. Palmer, N. Bampos, J. K. M. Sanders, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 209-216.
- [176] O. Shoji, H. Tanaka, T. Kawai, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8598-8599.
- [177] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, *413*, 619-621.
- [178] X. Qiu, C. Wang, Q. Zeng, B. Xu, S. Yin, H. Wang, S. Xu, C. Bai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5550-5556.
- [179] A. Satake, Y. Kobuke, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 13-41.

- [180] R. A. Haycock, C. A. Hunter, D. A. James, U. Michelsen, L. R. Sutton, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2435-2438.
- [181] T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Aida, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6510-6515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6350-6355.
- [182] Z. Wang, C. J. Medforth, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15954-15955.
- [183] U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1049-1105.
- [184] M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 845-895.
- [185] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340-6368.
- [186] U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2247-2251.
- [187] I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. Percec, T. K. Bera, Y. Miura, M. Glodde, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 1-6.
- [188] Y. Abe, H. Akao, Y. Yoshida, H. Takashima, T. Tanase, H. Mukai, K. Otha, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3147-3155.
- [189] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 450-465.
- [190] A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2327-2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *67*, 2205-2208.
- [191] T. S. Balaban, M. Linke-Schaetzel, A. D. Bhise, N. Vanthuyne, C. Roussel, C. E. Anson, G. Buth, A. Eichhöfer, K. Foster, G. Garab, H. Gliemann, R. Goddard, T. Javorfi, A. K. Powell, H. Rösner, T. Schimmel, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2267-2275.
- [192] M. Manickam, M. Belloni, S. Kumar, S. K. Varshney, D. S. Shankar Rao, P. R. Ashton, J. A. Preece, N. Spencer, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2790-2800.
- [193] T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemanns, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6589-6598.
- [194] V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, *419*, 384-387.
- [195] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst. Sect. A* **1977**, *33*, 216-218.
- [196] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245-2253.
- [197] H. G. O. Becker, *Organikum*, 22. Aufl., VCH, Weinheim, **2004**, S. 741-765.
- [198] M. Katterle, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2001**.
- [199] M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187-213.

Lebenslauf

Valerie Huber

Geboren: 14.01.1977 in Heilbronn

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Hochschulbildung

seit Jan. 2003

Dissertation
Institut für Organische Chemie,
Universität Würzburg,
Doktorvater: Prof. Dr. Frank Würthner
„Selbstorganisation von semisynthetischen
Zinkchlorinen zu biomimetischen
Lichtsammelsystemen und definierten
Nanostrukturen“

Jul. 2002

Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien in
den Fächern Chemie und Biologie

Jun. 2000 bis Feb. 2001

Zulassungsarbeit
Institut für Organische Chemie,
Universität Würzburg,
bei Prof. Dr. Ulf Diederichsen
„Intercalation in Alanyl-PNA“

Okt. 1996

Beginn des Studiums der Chemie und Biologie
für das „Lehramt an Gymnasien“ an der Julius-
Maximilians-Universität Würzburg

Schulbildung

Sep. 1993 bis Jul. 1996

Ernährungswissenschaftliches Gymnasium,
Heilbronn,
Abitur

Sep. 1987 bis Jul. 1993

Justinus-Kerner-Gymnasium, Heilbronn

Sep. 1983 bis Jul. 1987

Silcherschule (Grundschule), Heilbronn

Publikationen

„Reversible Self-Organization of Semisynthetic Zinc Chlorins into Well-Defined Rod Antennae”

V. Huber, M. Katterle, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3208-3212;
Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, *44*, 3147-3151.

„Self-Assembled Single- and Double-Stack π -Aggregates of Chlorophyll Derivatives on Highly Ordered Pyrolytic Graphite”

V. Huber, M. Lysetska, F. Würthner, *Small* **2007**, *3*, 1007-1014.