

Biomimetische Lichtsammlung

T. S. Balaban, INT; G. Buth, ISS

Energieträger mittels Photosynthese

Pflanzen und eine Reihe von Bakterien sind in der Lage, ihre eigenen Energieressourcen zu erzeugen, indem sie komplexe Kohlenhydrate aus einfachen Verbindungen wie Kohlendioxid und Wasser oder Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von Sonnenlicht synthetisieren. Dieser Vorgang ist als Photosynthese bekannt. Synthetische Verbindungen, die in der Lage sind, Sonnenlicht zu sammeln, indem sie die natürliche Photosynthese nachbilden, sind von großem technischen Interesse aufgrund ihres Potenzials, die Energieversorgungsprobleme der Welt auf umweltfreundliche Weise ohne Emission von Treibhausgasen und ohne Erzeugung nuklearer Abfälle zu lösen. Photosynthetische Organismen funktionieren auch bei diffuser und schwacher Beleuchtung. Das ist bei gegenwärtigen Solarzellen nach dem Stand der Technik nicht der Fall.

Photosynthetische Organismen haben lichtsammelnde Vorrichtungen, so genannte „Antennen“, unter vielfältigen Bedingungen entwickelt. Grüne Schwefelbakterien, die beispielsweise im Schwarzen Meer in Tiefen von mehr als 50 m leben und dennoch Sonnenlicht geringster Intensität einfangen können, haben eine spezialisierte Antennenorganelle, „Chlorosom“ genannt, die auch in anderen filamentösen, nichtschwefeligen grünen Bakterien vorkommt. Nahe der Wasseroberfläche, wo andere Lichtverhältnisse herrschen, besitzen Algen, Cyanobakterien und Purpurbakterien sehr verschiedene lichtsammelnde Pigment-Pro-

tein-Komplexe. Sie unterscheiden sich in ihrem Aufbau, aber nicht in ihrer Funktion von denen irdischer Farne und Pflanzen. Demgegenüber ist die Art und Weise, wie Lichtenergie in den Reaktionszentren tatsächlich in biochemische Energie umgewandelt wird, im Verlauf der Evolution sorgfältig konserviert worden. Die Ladungstrennung und die nachfolgenden Schritte des Elektronentransfers verlaufen in allen Organismen sehr ähnlich und beweisen damit die Existenz eines gemeinsamen Vorfahren.

Die Farbstoffe, die die Energie des Lichts in biochemische Energie umwandeln und die in den Pflanzen über Äonen der Evolution optimiert wurden, sind die Chlorophylle (Chl) oder, in anoxygenen phototropen Bakterien, die Bakteriochlorophylle (BChl).

In den Chromophor-Proteinkomplexen der Pflanzen gewährleistet eine exakte Orientierung der Pigmente durch die Proteinmatrix einen effizienten Energietransfer zum Reaktionszentrum, wo die Ladungstrennung erfolgt (Abb. 1). Allerdings ist die Architektur des Chromophor-Proteinkomplexes der Pflanzen viel zu kompliziert, um in künstlichen lichtsammelnden Anordnungen nachgebildet zu werden. Eine einfachere Methode verwendet selbstorganisierende Chromophore, wie sie bei grünen photosynthetischen Bakterien in ihren chlorosomen Antennensystemen vorkommen. Sie fügen sich zu Nanostäben mit einem Durchmesser von 4 bis 5 nm und Längen bis einigen hundert Nanometer zusammen [1] und können in einer hy-

drophoben, von einer Monolagen-Lipidmembran eingeschlossenen Umgebung existieren.

Von der Natur lernen

Ausgangspunkt für die biomimetische Lichtsammlung ist die Beobachtung, dass BChl einen hohen Grad an struktureller Ähnlichkeit mit Porphyrinen aufweisen. Porphyrine und besonders die Phthalocyanine sind robuster und leichter verfügbar als BChl und Chl, was sich für den Einsatz in künstlichen lichtsammelnden Einheiten als nützlich erweisen würde.

Verschiedene synthetische Porphyrine wurden auf Selbstorganisation programmiert. Dazu wurden an Porphyrine dieselben oder ähnliche funktionelle Gruppen angehängt, wie sie in natürlichen BChl *c*, *d* und *e* vorkommen (Abb. 2). Nicht in jedem Fall wird so eine Selbstorganisation der Porphyrinmoleküle erreicht, beispielsweise dann nicht, wenn sie durch sterische Behinderung der Substituenten unterbunden wird. Wenn sie jedoch eintritt, gibt sie sich durch eine Rotverschiebung und Linienverbreiterung in den optischen Absorptionsspektren zu erkennen (Abb. 3). In diesem Fall flocken große, d.h. für das Auge sichtbare Strukturen aus der Lösung aus (Abb. 4a). In bestimmten Fällen, nämlich wenn die Verbindungen racemisch sind, d.h. beide Händigkeiten des Porphyrinmoleküls gleich häufig vorkommen, weisen die Aggregate röhrenartige Strukturen auf, die denen der natürlichen Chlorosomen sehr ähnlich sehen. Dies wurde mit Rasterkraftmikroskopie und STEM (Abb. 4b) beobachtet [2].

Für zwei Modifikationen eines Zinkporphyrins konnte die Kristallstruktur in einer nichtpolaren Cyclohexan-Umgebung gelöst werden [2]. Bei niedrigen Konzentrationen bildet sich eine tetragonale Modifikation mit sieben Cyclohexan-Molekülen pro Monomer

aus (Abb. 5a). Bei höheren Konzentrationen verläuft die Kristallisation schneller, es bilden sich deutlich kleinere Kristalle. Um deren Struktur aufzuklären bedurfte es der hochintensiven Synchrotronstrahlung. Es ergab sich eine triklone Struktur mit drei Cyclohexan-Molekülen pro Monomer (Abb. 5b). Bei höheren Konzentrationen verläuft die Kristallisation schneller, es bilden sich deutlich kleinere Kristalle. Um deren Struktur aufzuklären bedurfte es der hochintensiven Synchrotronstrahlung. Es ergab sich eine triklone Struktur mit drei Cyclohexan-Molekülen pro Monomer (Abb. 5c).

Bei höheren Konzentrationen verläuft die Kristallisation schneller, es bilden sich deutlich kleinere Kristalle. Um deren Struktur aufzuklären bedurfte es der hochintensiven Synchrotronstrahlung. Es ergab sich eine triklone Struktur mit drei Cyclohexan-Molekülen pro Monomer (Abb. 5c).

Von BChl wurde bislang angenommen, dass ihre Stapel durch Wasserstoffbrückenbindungen sta-

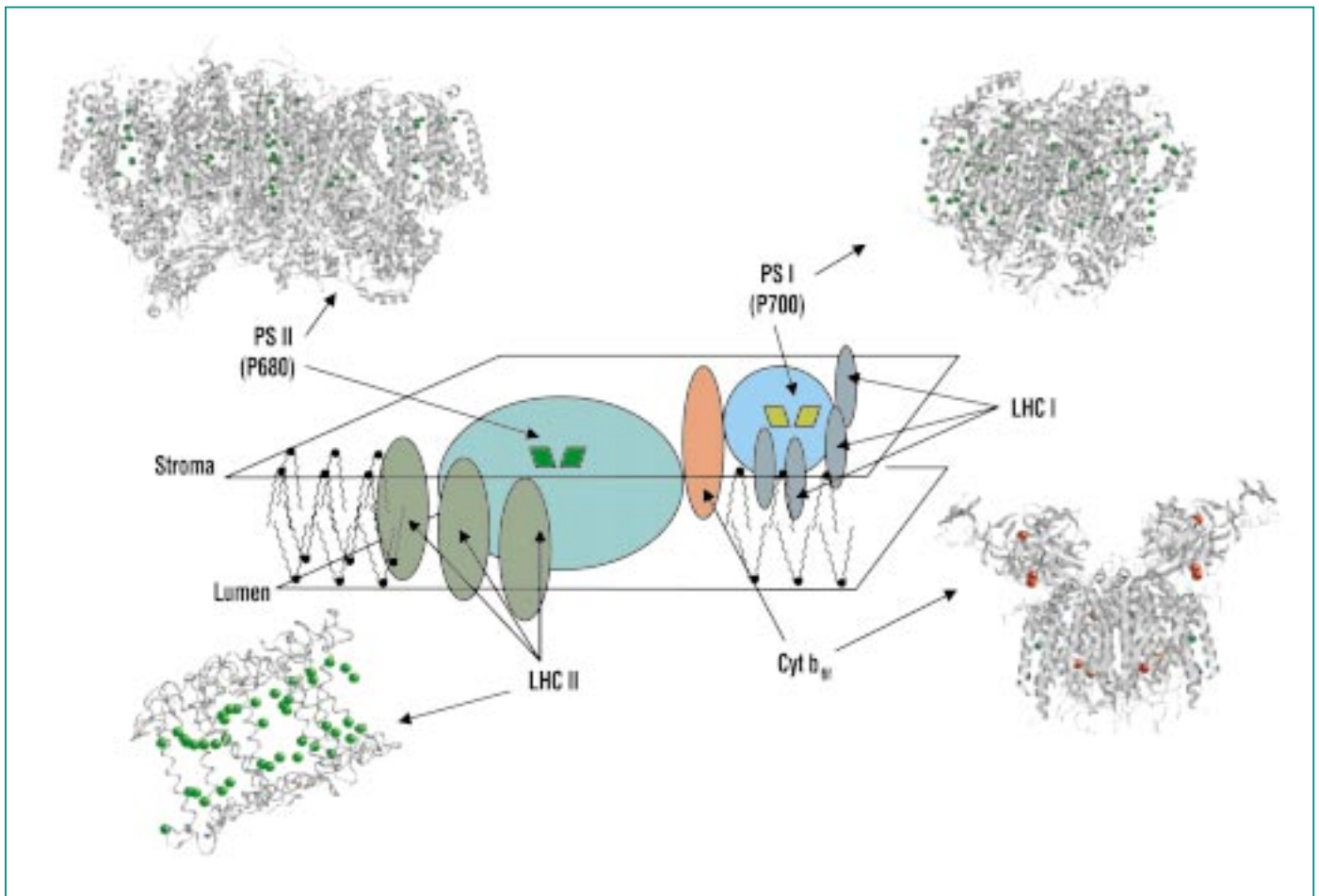


Abb. 1: Schematische Darstellung der pflanzlichen photosynthetischen Membran. Die Stroma-Seite zeigt zum Inneren der Zelle, während das Lumen (von Lateinisch „Öffnung“ oder „Licht“) zum Thylakoid-Inneren zeigt. Alle photosynthetischen Untereinheiten sind in der Membran ausgerichtet, so dass der Energietransfer vektorieell abläuft, von den Lichtsammelkomplexen (auf Englisch „Light Harvesting Complex“ LHC I oder LHC II) zu den Photosystemen (PS I [3] oder PS II [4,5,6]). PS I konnte aus einer sehr robusten Erbsenvariation aus Alaska zusammen mit LHC I kokristallisiert werden [7]. Mehrere LHC-I-Kopien umringen das PS I durch Selbstorganisation in der Membran. Das Cytochrom b_6 funktioniert als Protonenübertragungseinheit. Eisenatome sind als rote Kugeln dargestellt. Ein isoliertes Chl-*a*-Molekül (grün) hat eine noch enigmatische Rolle [8,9]. Die Protonenpumpe führt zur ATP-Synthese und gleichzeitig wird das Reduktionsmittel NADPH erzeugt. Beide dienen den Zellen als Energieversorgung, um endergonische biochemische Reaktionen anderswo zu betreiben. Wie das LHC II [10] mit PS II gebunden ist wurde noch nicht entschlüsselt.

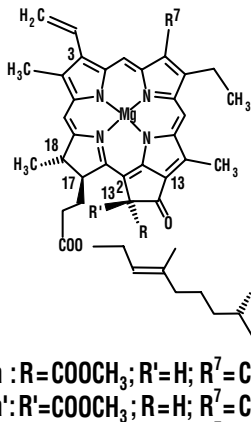
bilisiert werden. Im Falle der Porphyrin-Stapel ist dies ganz klar nicht der Fall: Es stellt sich heraus, dass das Zinkatom von einer Seite der Porphyrinebene an ein Sauerstoffatom der Nachbarebene gebunden ist. Überraschenderweise ist das Zinkatom auf der ande-

ren Seite an ein Sauerstoffatom einer aus der gegenüberliegenden Nachbarebene herausgedrehten Acetylgruppe schwach gebunden. Durch diese Befunde wird auch das hypothetische Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen der BChl in Frage gestellt.

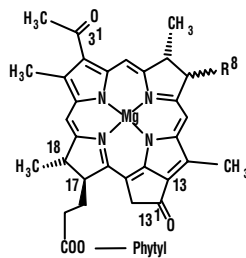
Zusammenfassung und Ausblick

Durch diese Arbeiten wurde auf dem Weg zur biomimetischen Photosynthese ein weiterer Meilenstein erreicht. Man ist jetzt in der Lage, künstliche Gebilde auf Por-

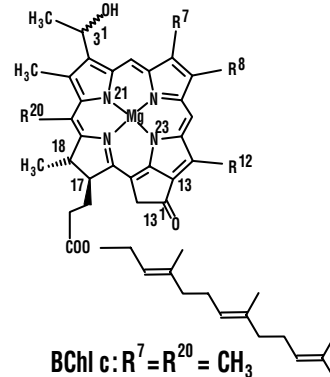
Die natürlichen photosynthetischen Chlorophylle und Bacteriochlorophylle



Chl a : $R = \text{COOCH}_3$; $R' = \text{H}$; $R^7 = \text{CH}_3$
 Chl a' : $R' = \text{COOCH}_3$; $R = \text{H}$; $R^7 = \text{CH}_3$
 Chl b : $R = \text{COOCH}_3$; $R' = \text{H}$; $R^7 = \text{CHO}$



BChl a : $R^8 = \text{—CH}_2\text{CH}_3$
 BChl b : $R^8 = =\text{CH—CH}_3$



BChl c : $R^7 = R^{20} = \text{CH}_3$
 BChl d : $R^7 = \text{CH}_3$; $R^{20} = \text{H}$
 BChl e : $R^7 = \text{CHO}$; $R^{20} = \text{CH}_3$

Unsere perfekten „Mimiken“ von Bacteriochlorophyll c

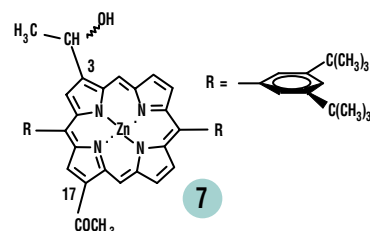
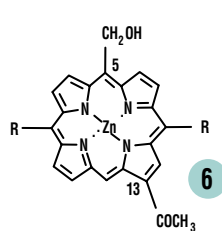
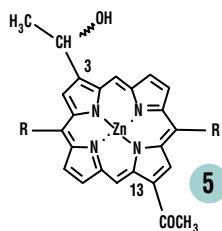
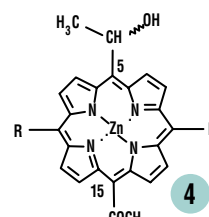
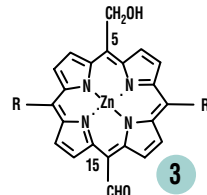
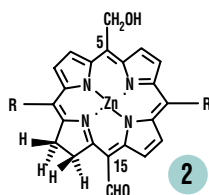
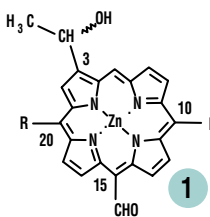


Abb. 2: Porphyrine mit denselben Erkennungsgruppen wie BChl c, d, und e mit Ausnahme von 2, einem Chlorin [2, 11-14].

phyrinbasis mit ähnlichen strukturellen und optischen Eigenschaften wie die natürlichen lichtsammelnden BCHls zu synthetisieren. Auch das Verständnis der Grundlagen konnte erweitert werden; die Strukturaufklärung mit verschiedenen Methoden, unter anderem die

Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung hat dazu beigetragen. Die jüngsten Befunde werden wahrscheinlich bei der Entwicklung künstlicher Antennen, die auch bei schwachem und diffussem Lichteinfall noch effizient arbeiten, und damit für das Design

von Hybridsonnenzellen auf Basis kostengünstiger Kunststofftechnologien von Nutzen sein.

Danksagungen

Wir danken unseren Mitarbeiter/innen und Kollegen/innen im For-

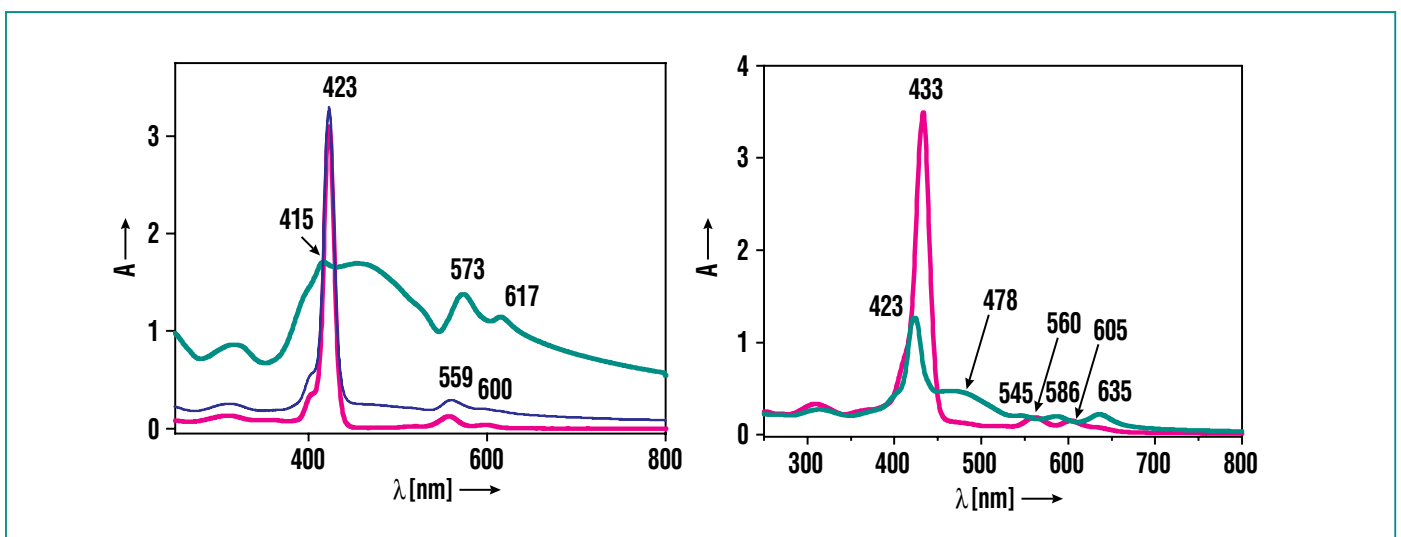


Abb. 3. Typische Absorptionsspektren von selbstorganisiertem Porphyrin 4 (links, grüne Kurve) und 5 (rechts, grüne Kurve). Nach Zersetzung mit Methanol (Kurven in magenta und blau) werden monomere Spektren registriert. Aufgrund verschiedener π -Überlappungen unterscheiden sich die Spektren erheblich. Die Maxima der Aggregate für Soret- und Q-Bänder sind rotverschoben wie bei J-Aggregaten.

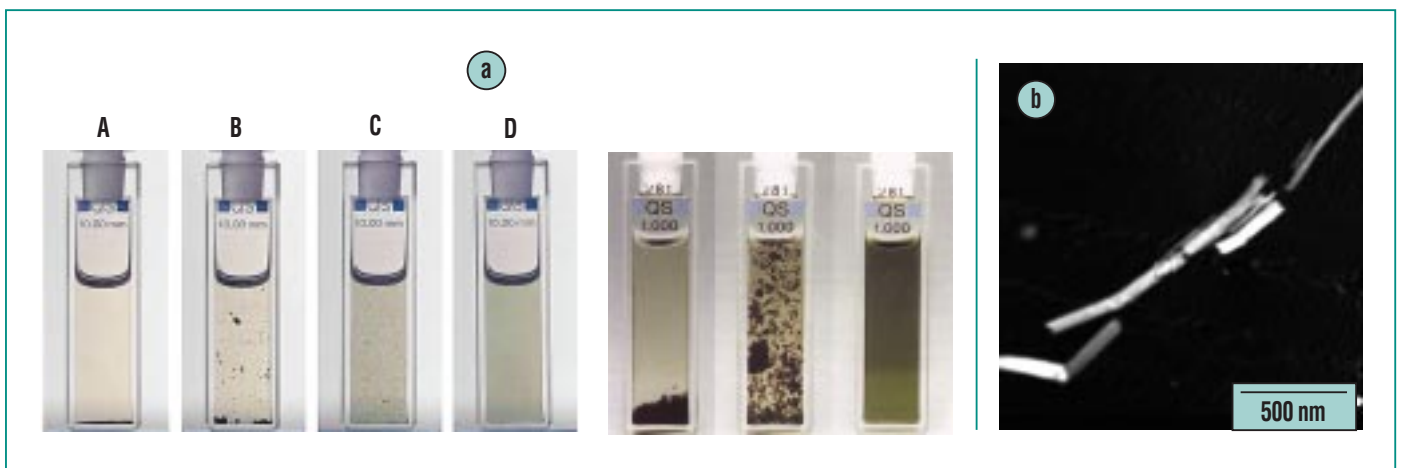


Abb. 4a: A-D Synthetische Porphyrine [14]. Rechts die natürlichen In-vitro-BChl-c-Aggregate [15]. Nicht nur die Farbe, auch das mesoskopische Verhalten ist gleich. Durch Scherkräfte können bei leichtem Schütteln die großen flockigen Aggregate in viel kleinere (ca. 100 nm) Aggregate zerlegt werden – die rechten Küvetten zeigen homogene Suspensionen, die bei längerem Stehen wieder flockige Aggregate bilden. Abb. 4b: STEM-Aufnahme von röhrenförmigen Porphyrinaggregaten [2].

schungszentrum Karlsruhe am Institut für Nanotechnologie und am Institut für Synchrotronstrahlung für die begeisterte und gute Zusammenarbeit, ohne deren Anstrengungen die hier dargestellten

Ergebnisse nicht möglich gewesen wären. Prof. Jean-Marie Lehn sei gedankt für seine Großzügigkeit, die uns ermöglicht hat, sowohl auf gemeinsamen wie auch auf selbstständigen und langfristigen Pro-

jekten zu arbeiten. Partielle finanzielle Unterstützung für die experimentellen Arbeiten am INT wurde durch das DFG-Center for Functional Nanostructures (CFN) an der Universität Karlsruhe ermöglicht.

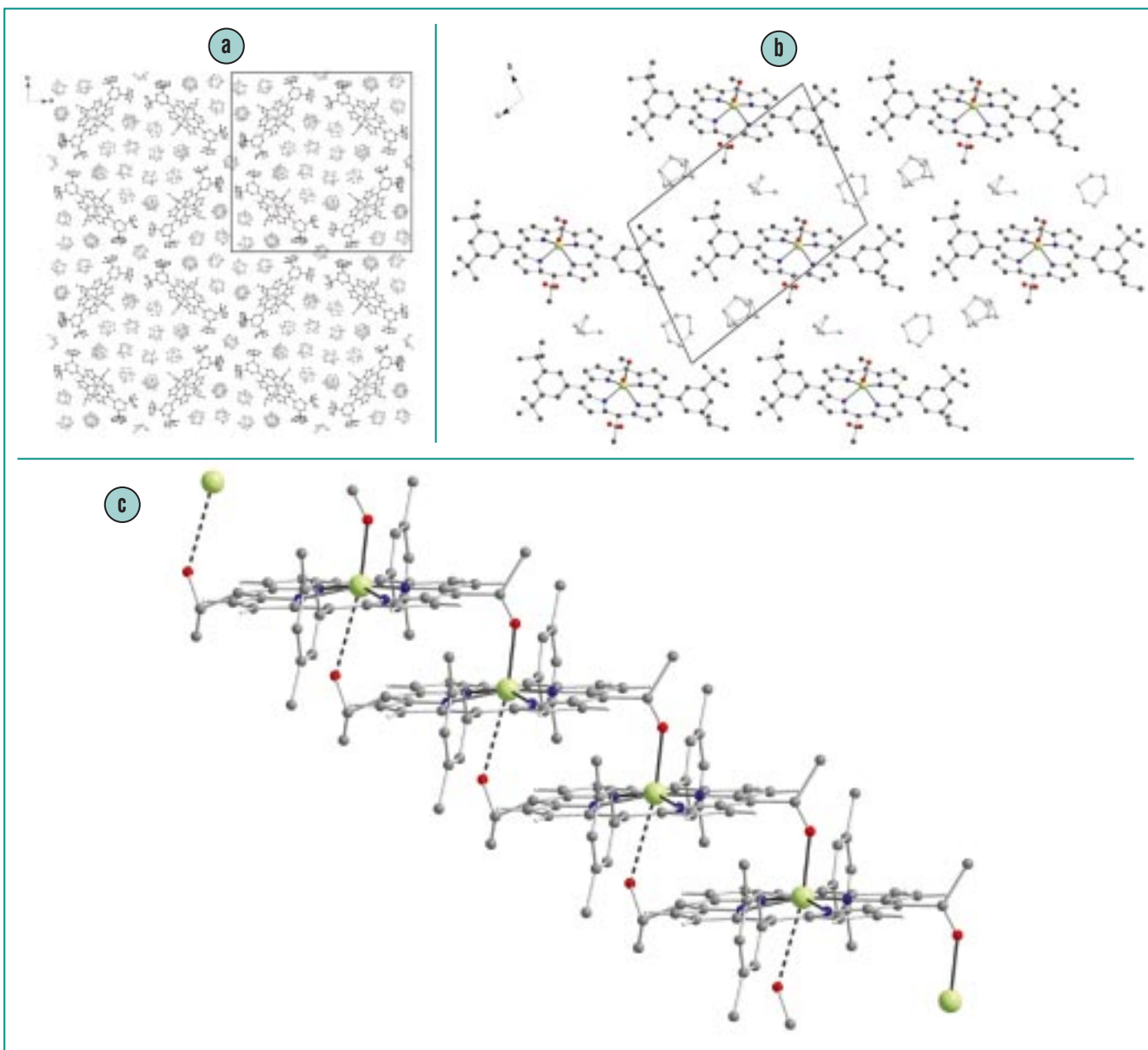


Abb. 5a: Kristallstruktur der Modifikation mit 7 Cyclohexanmolekülen pro Monomer.

Abb. 5b: Kristallstruktur der Modifikation mit 3 Cyclohexanmolekülen pro Monomer. Fehlgeordnetes Cyclohexan füllt den Raum zwischen den Porphyrinstapeln (Ansicht von der kurzen kristallographischen Achse a).

Abb. 5c: Ansicht eines Porphyrinstapels (grün: Zink, schwarz: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff) [2].

Literatur

- [1] T.S. Balaban, H. Tamiaki, A.R. Holzwarth, *in Supramolecular Chemistry of Dyes and Pigments*, F. Würthner, Ed., *Topics Curr. Chem.* Springer Verlag: Heidelberg, 2005, ISSN: 0340-1022, DOI: 10.1007/b137480
- [2] 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, Th. Schimmel, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 2267-2275
- [3] P. Jordan, P. Fromme, H.-T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauss, *Nature* 2001, 411, 909-917
- [4] A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger, P. Orth, *Nature* 2001, 409, 739-743
- [5] K.N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* 2004, 303, 1831-1838
- [6] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature, im Druck*
- [7] A. Ben-Shem, F. Frolow, N. Nelson, *Nature*, 2003, 426, 630-635
- [8] D. Stroebel, Y. Choquet, J.-L. Popot, D. Picot, *Nature* 2003, 426, 413-418
- [9] G. Kurisu, H. Zhang, J.L. Smith, W.A. Cramer, *Science* 2003, 392, 1009-1014
- [10] Z. Liu, H. Yan, K. Wang, T. Kuang, J. Zhang, L. Gui, X. An, W. Chang, *Nature*, 2004, 428, 287-292
- [11] T.S. Balaban, *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 612-623
- [12] T.S. Balaban, M. Linke-Schaetzel, A.D. Bhise, N. Vanthuyne, C. Roussel, *Eur. J. Org. Chem.* 2004, 3919-3930
- [13] M. Linke-Schaetzel, A.D. Bhise, H. Gliemann, T. Koch, Th. Schimmel, T.S. Balaban, *Thin Solid Films*, 2004, 451-452c, 16-21
- [14] T.S. Balaban, A.D. Bhise, M. Fischer, M. Linke-Schaetzel, C. Roussel, N. Vanthuyne, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2139-2144; *Angew. Chem.* 2003, 115, 2189-2194
- [15] K. Schaffner, *Ernst-Abbé Kolloquium Jena, Heft 18*, 1997