

1 EINLEITUNG

Photosynthetisch aktive Mikroorganismen nutzen seit etwa drei Milliarden Jahren das Sonnenlicht als Energielieferant für biochemische Prozesse. Als Folge der pflanzlichen Photosynthese existiert seit etwa einer Milliarde Jahren freier Sauerstoff in der Erdatmosphäre, der die Grundlage allen aeroben Lebens darstellt.

Die auf die Erde eingestrahlte Sonnenenergie, der limitierende Faktor bei der Energieerzeugung durch Photosynthese, beträgt rund $1.5 \cdot 10^{22}$ J, wovon schätzungsweise $4 \cdot 10^{21}$ J durch pflanzliche Photosynthese in chemische Energie umgewandelt werden. Der Wirkungsgrad, mit dem Pflanzen die absorbierte Lichtenergie in Form von chemischer Energie speichern, beträgt etwa 20 %.

Die pflanzliche Photosynthese ist gleichzeitig der wichtigste Prozeß zur Erzeugung von Biomasse. Man schätzt, daß pro Jahr etwa $2 \cdot 10^{11}$ Tonnen Kohlenstoff durch CO_2 -Assimilation organisch gebunden werden. Ein Teil davon wird der Atmosphäre langfristig durch Sedimentation von Pflanzenresten und Einlagerung in geologische Schichten entzogen. Damit ist die Sedimentation der Pflanzen neben dem Carbonat-Silikat-Zyklus ein bedeutsamer Mechanismus zur Regulierung der atmosphärischen CO_2 -Konzentration. Die Nutzung von fossilen Brennstoffen stellt die Umkehr dieses Prozesses in einem für geologische Verhältnisse extrem kurzen Zeitraum dar.

Der Primärschritt der Photosynthese, die gerichtete Ladungstrennung im Photosynthese-Reaktionszentrum, läuft mit einer Quantenausbeute von fast 100 % ab. Ein langfristiges Ziel der Photosyntheseforschung ist die Herstellung von solartechnisch nutzbaren Verbindungen, die einen gerichteten Ladungstransfer mit einer ähnlich hohen Quantenausbeute aufweisen. Wenn es gelänge, Solarzellen auf der Basis solcher Verbindungen im großen Maßstab herzustellen, würde die Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen oder aus Kernenergie, die wegen der ungeklärten Endlagerung noch immer eine kumulierende Umweltbelastung darstellt, überflüssig.

1.1 AUFBAU EINES PHOTOSYNTHESE-REAKTIONSZENTRUMS

Der Primärschritt der Photosynthese besteht in einer Ladungstrennung durch lichtinduzierten Elektronentransfer von einem Elektronendonator zu einem Akzeptor. Die an diesem Elektronentransfer beteiligten Donor-Pigmente sind hauptsächlich Chlorophylle oder Bacteriochlorophylle, die ein zentral gebundenes Magnesium(II)-Ion und einen fünften isocyclischen Ring mit einer Oxo-Gruppe enthalten. Das Grundgerüst der Chlorophylle besteht aus einem Chlorin (2,3-Dihydroporphyrin), während Bacteriochlorophylle das Grundgerüst des Bacteriochlorins (2,3,12,13-Tetrahydroporphyrin) aufweisen. Ihre freien Basen werden als Phäophytine und Bacteriophäophytine bezeichnet.

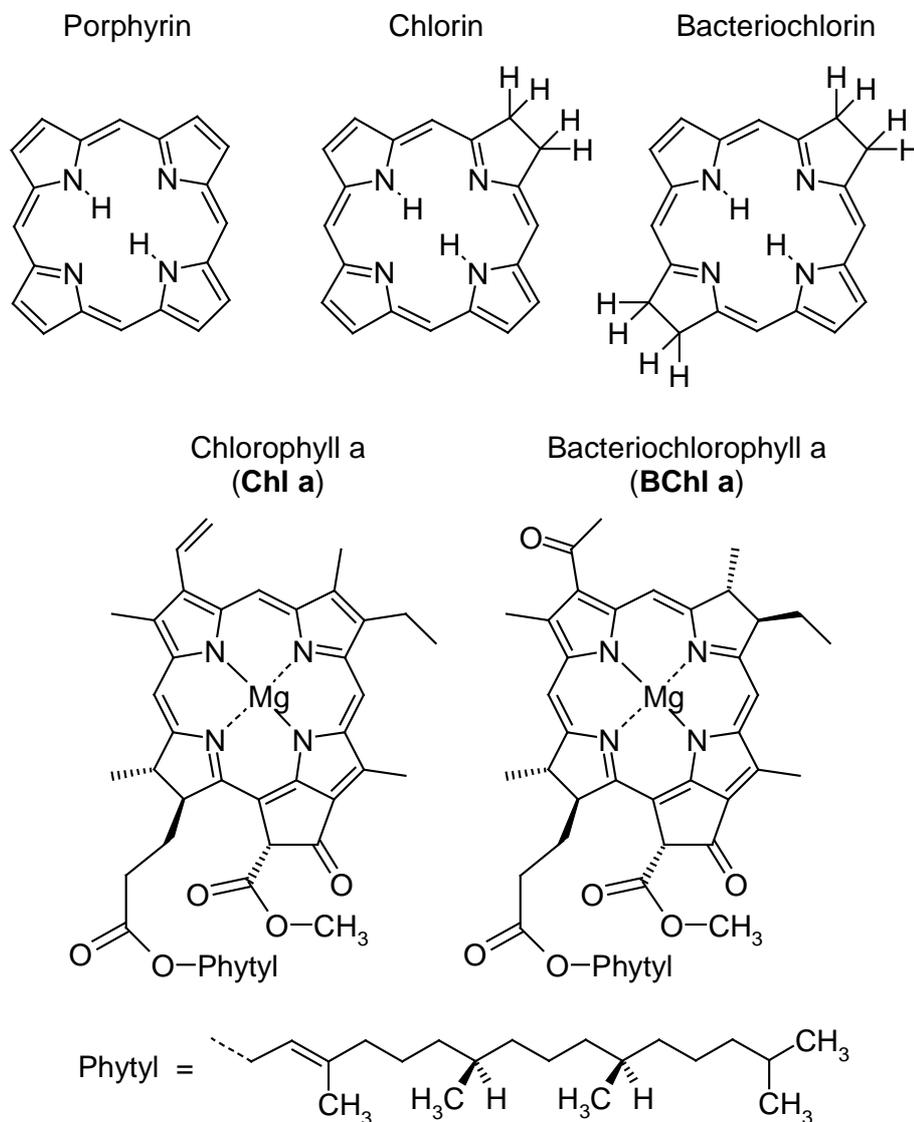


Abbildung 1-1: Die vom Porphyrin abgeleiteten Hydroporphyrine Chlorin und Bacteriochlorin sowie zwei Beispiele für photosynthetische Elektronendonator-Pigmente

Als Elektronenakzeptoren dienen verschiedene Chinone, die sich von 1,4-Benzochinon (= *p*-Benzochinon) oder vom 1,4-Naphthochinon ableiten lassen. In **Abbildung 1-2** sind drei Beispiele für natürliche Chinone dargestellt, die am Elektronentransfer in Photosynthese-Reaktionszentren beteiligt sind.

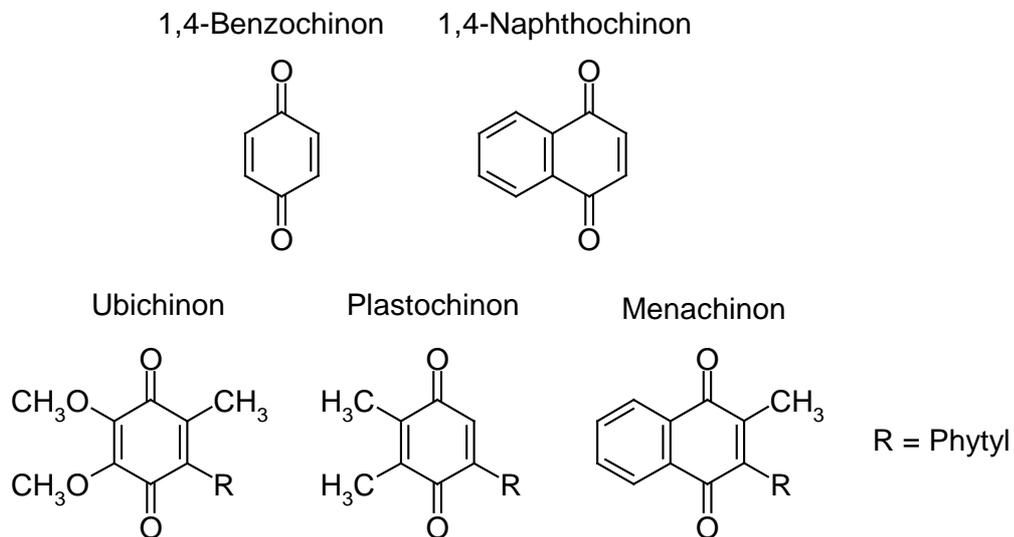


Abbildung 1-2: Photosynthetische Elektronenakzeptor-Pigmente mit 1,4-Benzo- oder 1,4-Naphthochinon-Gerüst

Häm- und Chlorophyllderivate besitzen dieselbe Vorstufe, das metallfreie Protoporphyrin IX (**Proto IX**). Die weitere Biosynthese der cyclischen Tetrapyrrole teilt sich bei der Metallierung mit Magnesium(II) in den Chlorophyll-Pfad und mit Eisen(II) in den Häm-Pfad auf.

Die Biosynthese sämtlicher Chlorophylle und Bacteriochlorophylle verläuft über eine gemeinsame Porphyrin-Vorstufe, das Protochlorophyllid (**Pchlide**).¹ Die Reduktion von **PChlide** mit **NADPH** zum Chlorophyllid (**Chlide**) führt zu zwei S-konfigurierten Stereozentren am Ring D.² Die Bildung von sp^3 -hybridisierten C-Atomen führt zu einer Verringerung der sterischen Spannung zwischen dem Substituenten am Ring D und dem über C- γ verknüpften exocyclischen Ring. Die Bacteriochlorophyllide entstehen entweder direkt aus **PChlide** oder **Chlide** unter Beteiligung einer Chlorinreductase.

¹ S. I. Beale, in "Chloroplast Biogenesis", Kap. 4, N. R. Baker, J. Baker (Ed.), Elsevier (1984); M. O. Senge, *Photochem. Photobiol.* **57**, 189 (1993); R. J. Porra, *Photochem. Photobiol.* **65**, 492 (1997).

² **NADPH** = reduzierte Form des Nicotinamidadenindinucleotidphosphats

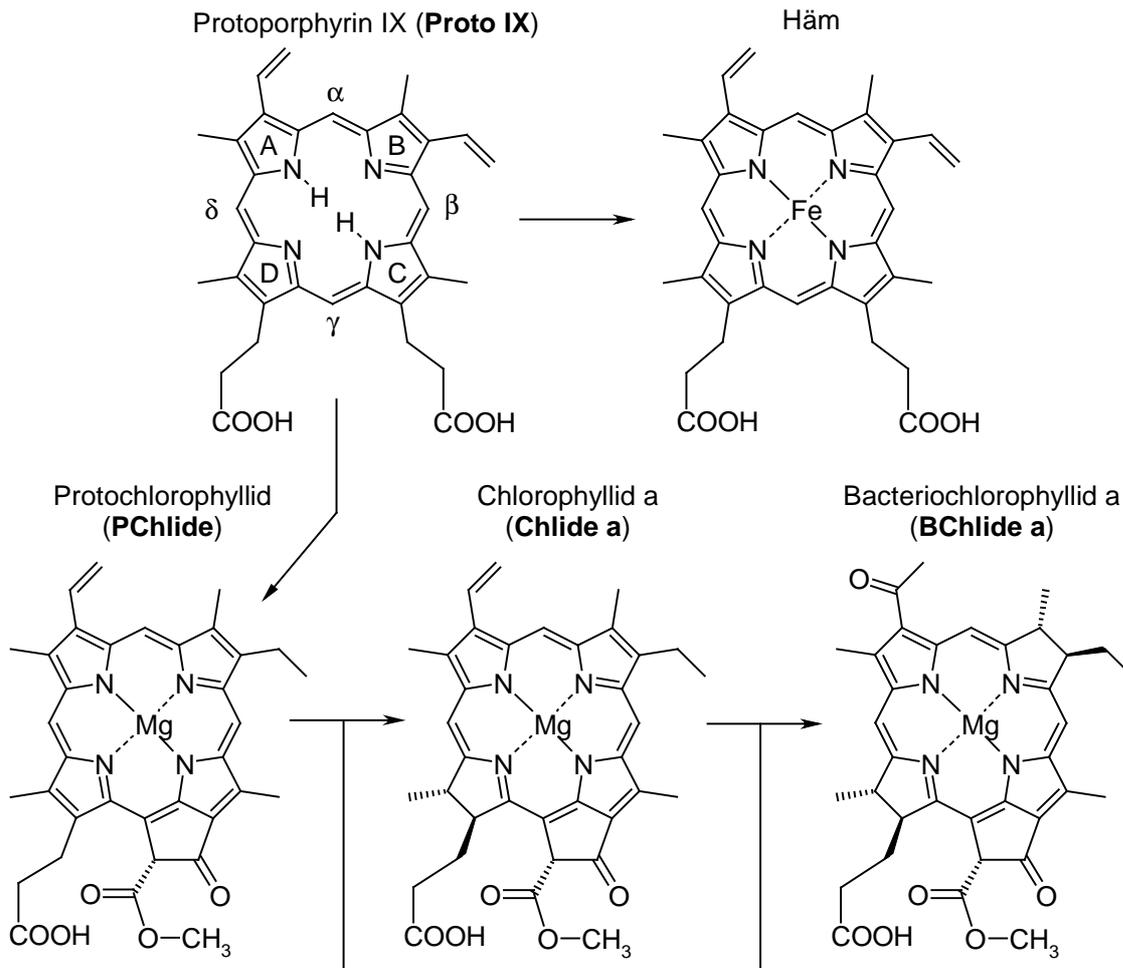


Abbildung 1-3: Zwischenstufen bei der Biosynthese von (Bacterio)Chlorophyllen

Bei der pflanzlichen Biosynthese von **Chlide** existiert sowohl ein lichtabhängiger als auch ein lichtunabhängiger Reduktionsmechanismus. An der lichtabhängigen Reduktion sind mindestens zwei verschiedene Protochlorophyllid-Oxyreductasen beteiligt, die die Bildung von **Chlide** bei wechselnden Lichtverhältnissen sicherstellen.¹

Chlorophyll a (**Chl a**) wird aus **Chlide** durch Veresterung der Propionsäuregruppe an Ring D mit Geranylgeraniol gebildet, das anschließend zum Phitylrest reduziert wird.

¹ H. Holtdorf, S. Reinbothe, C. Reinbothe, B. Bereza, K. Apel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92**, 3254 (1995);
S. Reinbothe, C. Reinbothe, H. Holtdorf, K. Apel, *Plant Cell* **7**, 1933 (1995).

Die Donor- und Akzeptor-Pigmente sind in einer Proteinmatrix fixiert und bilden zusammen mit diesem Proteinanteil das Photosynthese-Reaktionszentrum, das in die Thylakoidmembran des Chloroplasten eingebettet ist. Die Lichtabsorption erfolgt in einem Antennenkomplex, in dem Chlorophyll-Moleküle elektronisch angeregt werden (**Abbildung 1-4**). Der Energie-transfer erfolgt über benachbarte Chlorophylle mit abnehmender Anregungsenergie zum primären Elektronendonator im Reaktionszentrum, dem sogenannten Spezialpaar, das aus zwei Chlorophyll- oder Bacteriochlorophyllmolekülen besteht.

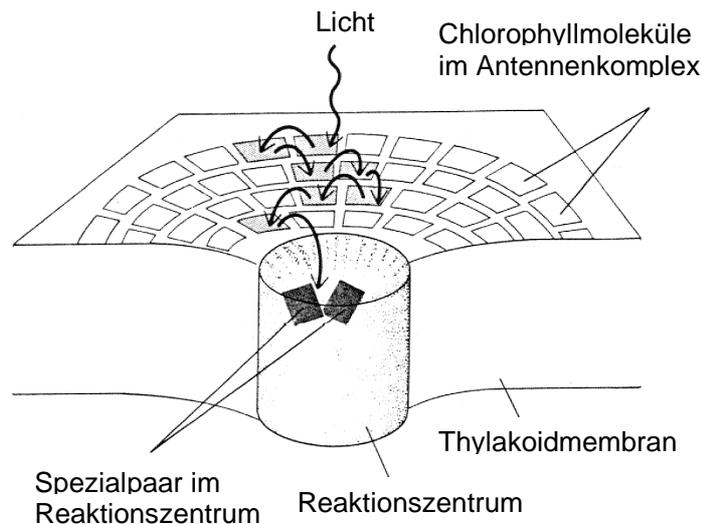


Abbildung 1-4: Schema eines Photosynthese-Reaktionszentrums mit Antennenkomplex (Abbildung aus Ref. 1)

Im Jahre 1984 wurde die Struktur des kompletten Photosynthese-Reaktionszentrums von *Rhodospseudomonas viridis* auf atomarer Ebene durch MICHEL, HUBER und DEISENHOFER ermittelt.² Diese erstmalige Kristallisation und Strukturaufklärung eines Membranproteins wurde 1988 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.³

Das bakterielle Photoreaktionszentrum von *Rhodospseudomonas viridis* enthält drei Proteine, die mit L (*light*), M (*medium*) und H (*heavy*) bezeichnet werden. In die Proteinhülle ist eine prosthetische Gruppe eingebettet, die aus vier Bacteriochlorophyllen (**BChl**), zwei Bacteriophäophytinen (**BPh**), einem Menachinon (**Q_A**), einem Ubichinon (**Q_B**), einem Carotinoid

¹ B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, "Molekularbiologie der Zelle", 2. Aufl., VCH (1990).

² J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **180**, 385 (1984); Struktur verfügbar in der Brookhaven Protein Data Bank (URL: "<http://www.pdb.bnl.gov/>" oder "<http://pdb.gmd.de/>"; ID = "1PRC").

³ R. Huber, *Angew. Chem.* **101**, 872 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 829 (1989).

(**Car**) sowie einem Eisen(II)-Ion besteht. Dieses sogenannte "Nicht-Häm-Eisen" ist zwischen dem L-Protein und dem M-Protein gebunden und trägt zur Stabilisierung der Tertiärstruktur des Reaktionszentrums bei. **Abbildung 1-5** zeigt die Struktur der Proteine und die Lage der prosthetischen Gruppen in diesem Reaktionszentrum.

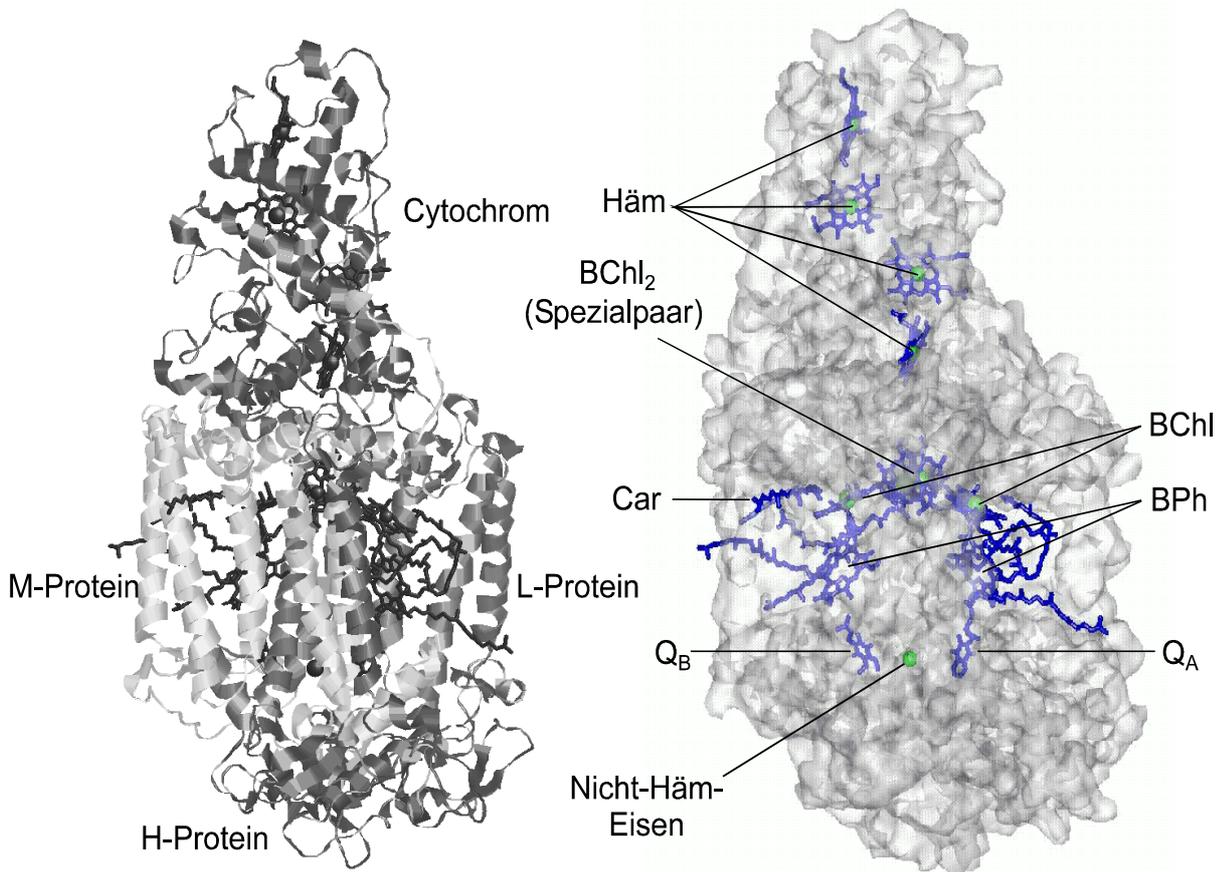


Abbildung 1-5: Reaktionszentrum von *Rhodospseudomonas viridis* mit Cytochrom

Die Bacteriochlorophylle und Chinone sind annähernd C_{2v} -symmetrisch um eine Achse angeordnet, die durch das Eisen(II)-Ion und das Spezialpaar **BChl₂** verläuft. Die beiden Seiten werden entsprechend ihrer Proteinumgebung als L-Zweig und M-Zweig bezeichnet. Ausgenommen von dieser Symmetrie sind die Phytylesterreste sowie das Carotinoid, das nur auf der Seite des M-Proteins auftritt.

In **Abbildung 1-6** sind die Struktur der prosthetischen Gruppe und die Abstände zwischen den Zentren der Pigmente dargestellt. Der Elektronentransfer läuft ausschließlich über den L-Zweig ab.

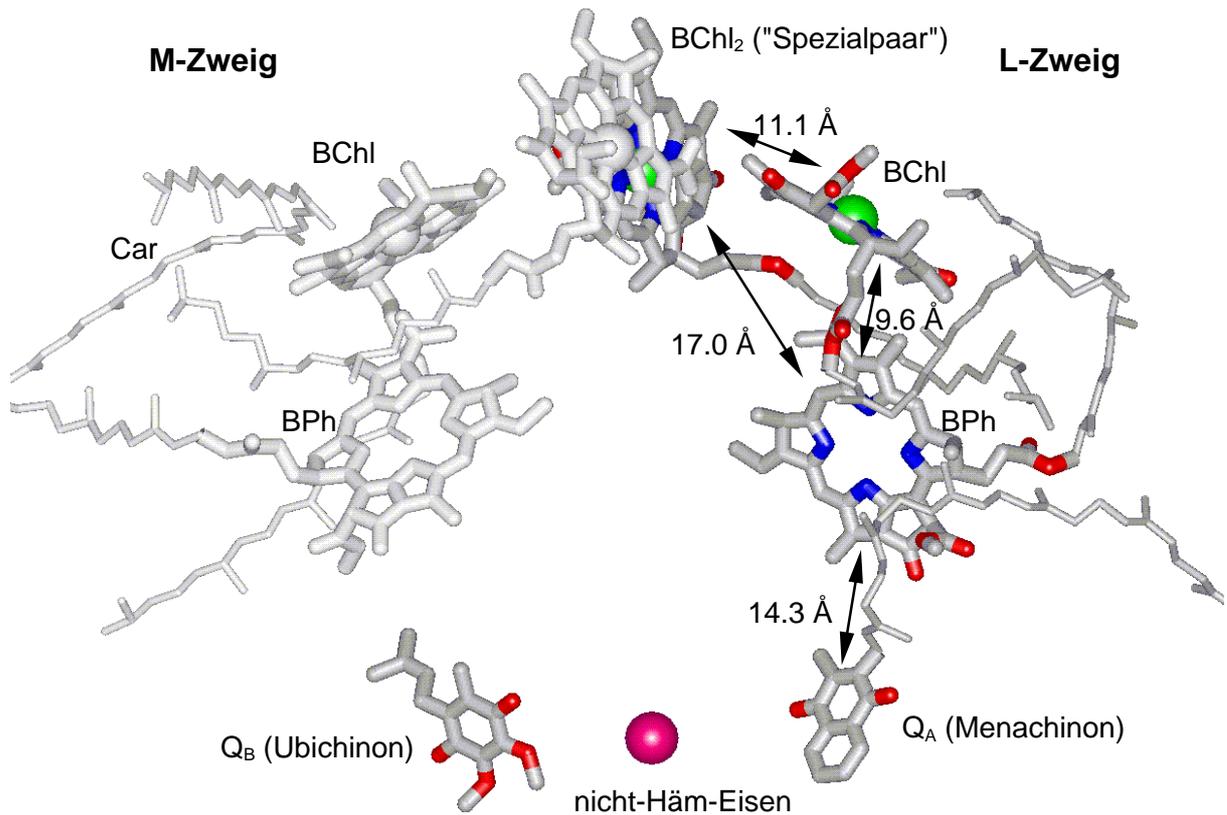


Abbildung 1-6: Prosthetische Gruppe des Reaktionszentrums von *Rhodospseudomonas viridis* mit Abständen zwischen den Zentren der jeweiligen π -Systeme

In den folgenden Jahren konnten die Strukturen einiger weiterer Reaktionszentren und Antennenkomplexe aufgeklärt werden. So wurde beispielsweise von ERMLER et al. die Struktur des Reaktionszentrums von *Rhodobacter sphaeroides* ermittelt, das sich von dem in **Abbildung 1-5** vorgestellten Reaktionszentrum beispielsweise dadurch unterscheidet, daß Q_A nicht durch ein Menachinon, sondern durch ein Ubichinon repräsentiert wird.¹

Der Aufbau des Photosystems I (PS I) von *Synechococcus elongatus* konnte von KRAUSS et al. mit einer Auflösung von bis zu 4 Å bestimmt werden.² Das Elektron wird hier über eine

¹ U. Ermler, G. Fritsch, S. K. Buchanan, H. Michel, *Structure (London)* **2**, 925 (1994).

² N. Krauss, W. Hinrichs, I. Witt, P. Fromme, W. Pritzkow, Z. Dauter, C. Betzel, K. S. Wilson, H. T. Witt, W. Saenger, *Nature* **361**, 326 (1993); N. Krauss, W. D. Schubert, O. Klukas, P. Fromme, H. T. Witt, W. Saenger, *Nat. Struct. Biol.* **3**, 965 (1996); Struktur verfügbar in der Brookhaven Protein Data Bank (freie Quelle z. B.: "<http://www.pdb.bnl.gov/>" oder "<http://pdb.gmd.de/>"; ID = "2PPS").

Transportkette aus sechs Chlorophyllen und einem Phyllochinon auf einen Eisen-Schwefel-Cluster übertragen.

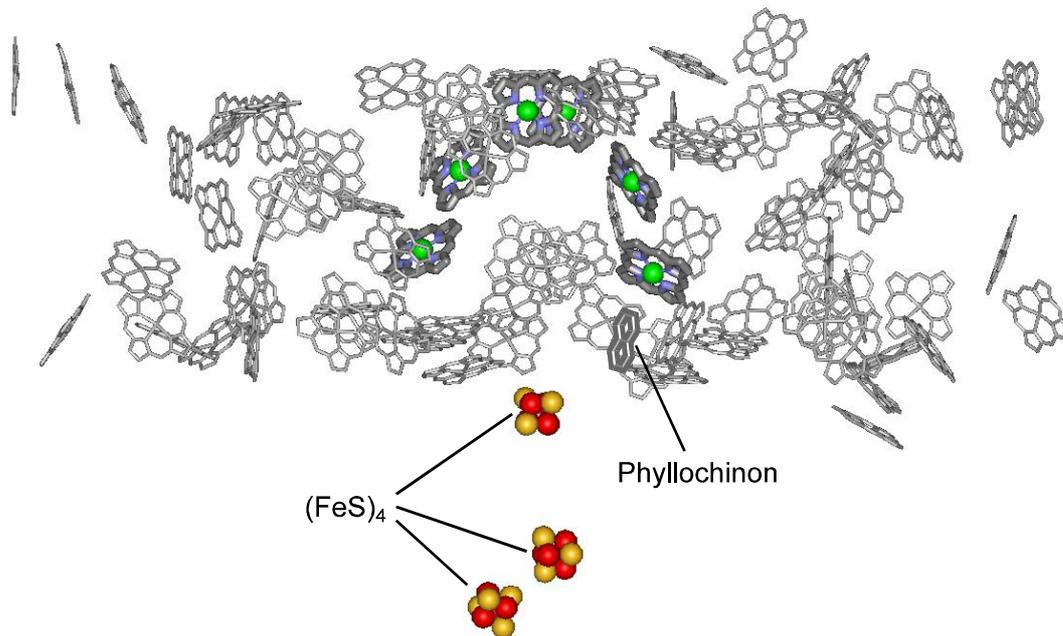


Abbildung 1-7: Lage der Chlorophyll-Moleküle im Photosystem I von *Synechococcus elongatus*; die Transportkette ist fett dargestellt; die Orientierung des Phyllochinons ist ungeklärt

Die Struktur eines pflanzlichen Photosystems II (PS II) wurde von RHEE et al. durch Elektronen-Kryomikroskopie an zweidimensionalen Kristallen mit einer Auflösung von 8 Å bestimmt.¹ Auch dieses Photosystem weist strukturelle Ähnlichkeiten in der Anordnung der am Elektronentransfer beteiligten Chlorophylle und der umgebenden Proteine zu einem bakteriellen Reaktionszentrum auf.

¹ K.-H. Rhee, E. P. Morris, J. Barber, W. Kühlbrandt, *Nature* **396**, 283 (1998).

1.2 ELEKTRONENTRANSFER IM REAKTIONSZENTRUM

Nach dem photoangeregten Energietransfer vom Antennenkomplex zum primären Donor **BChl₂** gibt dieser innerhalb von wenigen Pikosekunden ein Elektron über das benachbarte Bacteriochlorophyll **BChl** an das Bacteriophäophytin **BPh** ab.¹ Anschließend wird das Elektron in wenigen hundert Pikosekunden auf den chinoiden Akzeptor **Q_A** und während der nächsten hundert Mikrosekunden auf den Akzeptor **Q_B** übertragen. Das Kation des primären Donors **BChl₂⁺** erhält anschließend ein Elektron von einem löslichen Cytochrom.

Die räumliche Trennung der Ladungen wird durch ein Gefälle der Reduktionspotentiale der beteiligten Pigmente ermöglicht. Mit dem räumlichen Abstand sinkt die Geschwindigkeit der Ladungsrekombination in den Grundzustand, so daß jeder einzelne Elektronentransferschritt um mindestens zwei Größenordnungen schneller abläuft als die Rekombination in den Grundzustand. Die Quantenausbeute des Ladungstransfers von **BChl₂** zu **Q_B** beträgt daher annähernd 100 %.

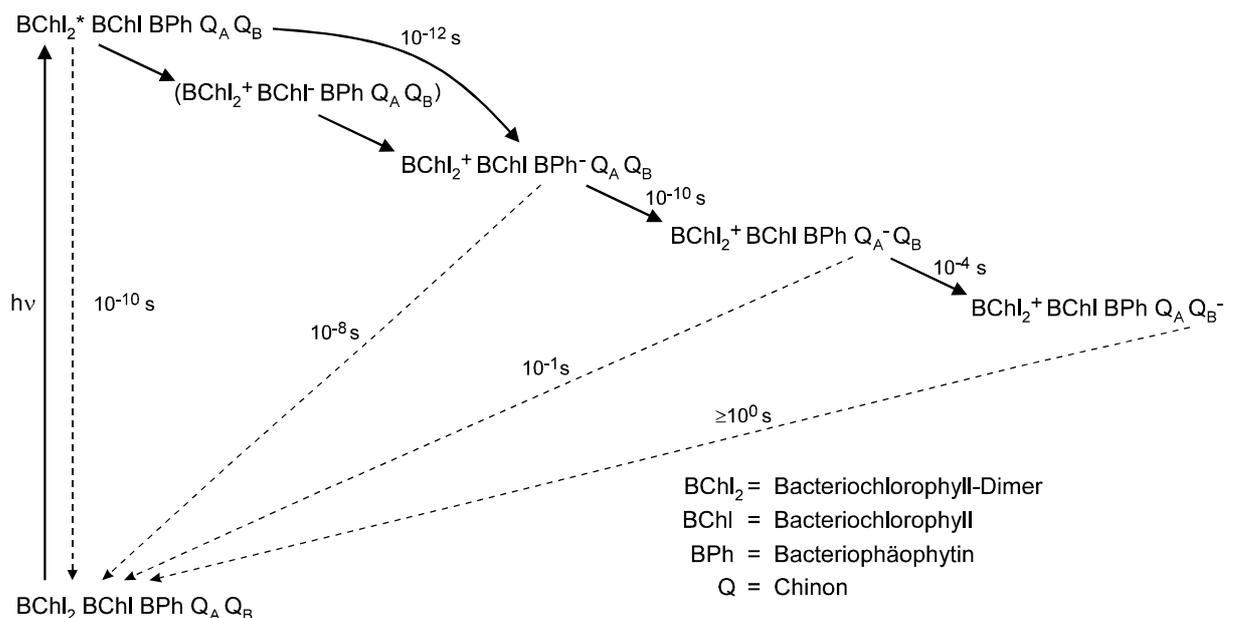


Abbildung 1-8: Schema des Elektronentransfers in einem bakteriellen Photosynthese-Reaktionszentrum

¹ Die Beteiligung von **BChl** am Elektronentransfer war lange umstritten, konnte aber am Reaktionszentrum von *Rhodobacter sphaeroides* durch den Nachweis der radikalischen Zwischenstufe **BChl^{•+}** belegt werden; siehe: M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamilel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlik, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**, 11757 (1993).

An der Kristallstruktur des Reaktionszentrums von *Rhodobacter sphaeroides* konnte nachgewiesen werden, daß das Anion Q_B^- zusätzliche Wasserstoffbrücken mit der Proteinumgebung ausbildet und sich dem Nicht-Häm-Eisen um etwa 4.5 Å annähert.¹ Bei einem erneuten Elektronentransfer nimmt Q_B^- ein zweites Elektron auf und reagiert mit zwei Protonen aus dem Cytoplasma zum Hydrochinon Q_BH_2 . In dieser Form wird es zur Innenseite der Thylakoid-Membran transportiert und durch ein neues Chinon aus dem Chinonpool ersetzt. Im Thylakoid-Innenraum werden die Protonen von **NADP** übernommen, das dabei zu **NADPH** reduziert wird. Das **NADPH** übergibt die Protonen dem Membranprotein **ATP-Synthase**, das den Protonengradienten zur Verknüpfung von **ADP** mit einer Phosphatgruppe zu **ATP** nutzt.² Dabei werden die Protonen wieder in das Cytoplasma freigesetzt.

Die Gründe für die Unidirektionalität des Elektronentransfers über den L-Zweig der annähernd symmetrisch angeordneten Pigmente sind bislang noch nicht vollständig aufgeklärt. Es steht fest, daß die unterschiedliche Proteinumgebung der beiden Zweige den Elektronentransfer entscheidend beeinflusst.³ Beispielsweise besitzen die beiden Ubichinone Q_A und Q_B im Reaktionszentrum von *Rhodobacter sphaeroides* unterschiedliche Redoxpotentiale.⁴ Auch eine anisotrope Verteilung der π -Elektronendichte im primären Donor **BChl₂** kommt als Ursache in Frage.⁵ Die Spindichte Verteilung am Kation des primären Donors **BChl₂⁺** von *Rhodobacter sphaeroides* läßt sich bei ortsgerichteter Mutagenese durch zusätzliche H-Brücken mit der Proteinumgebung beeinflussen, so daß der Spindichteanteil des am L-Protein gebundenen Bacteriochlorophylls zwischen 47 und 83 % betragen kann, während sich im Wildtyp 68 % der Spindichte auf diesem Bacteriochlorophyll befinden.⁶

¹ M. H. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, G. Feher, *Science* **276**, 812 (1997).

² **ADP** = Adenosindiphosphat; **ATP** = Adenosintriphosphat

³ T. J. DiMagno, J. R. Norris, in: "*The Photosynthetic Reaction Center*", Bd. 2, Kap. 6; J. Deisenhofer, J. R. Norris (Hrsg.), Academic Press, San Diego (1993).

⁴ G. Feher, R. A. Isaakson, M. Y. Okamura, *Springer Ser. Chem. Phys.* **42**, 174 (1982); O. Burghaus, M. Plato, M. Rohrer, K. Möbius, F. MacMillan, W. Lubitz, *J. Chem. Phys.* **97**, 7639 (1993).

⁵ M. Plato, K. M. Möbius, M.-E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7279 (1988).

⁶ W. Lubitz, J. Rautner, H. Käß, F. Lenzian, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **38**, 77 (1995); J. Rautner, C. Geßner, F. Lenzian, W. Lubitz, J. C. Williams, H. A. Murchinson, S. Wang, N. W. Woodbury, J. P. Allen, in: "*The Photosynthetic Bacterial Reaction Center II. Structure, Spectroscopy and Dynamics*"; J. Brenton, A. Vermeglio (Hrsg.), Plenum Press, New York (1992).

1.3 BIOMIMETISCHE MODELLVERBINDUNGEN

Mit biomimetischen Modellverbindungen simuliert man den Elektronentransfer im Photosynthese-Reaktionszentrum. Solche Verbindungen bestehen mindestens aus einem Elektrodonor (D) und einem Akzeptor (A), die über eine Brücke (B) verknüpft sein können. Nach Lichtanregung des Donors findet ein intramolekularer Elektronentransfer (ET) statt, gefolgt von der Rekombination in den Grundzustand (RC).

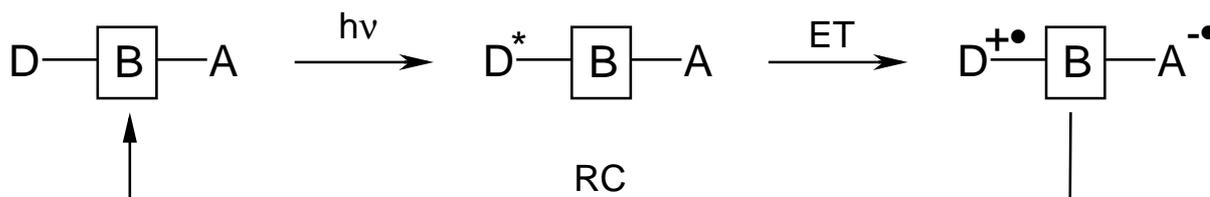


Abbildung 1-9: Schematische Darstellung des photoangeregten Elektronentransfers in verbrückten Diaden

Es liegt nahe, diejenigen Grundgerüste in einer biomimetischen Verbindung nachzubilden, die auch im den Photosynthese-Reaktionszentren auftreten, also ein Hydroporphyrin als Donor und ein Chinon als Akzeptor. Bei der kovalenten Verknüpfung eines Chlorins oder Bacteriochlorins mit einem oxidierenden Chinon ist allerdings schwierig, das Hydroporphyrin im reduzierten Zustand zu belassen.

Die überwiegende Anzahl der biomimetischen Verbindungen besitzt anstatt eines Chlorins oder Bacteriochlorins ein Porphyrin als primären Donor, wodurch das Dilemma der Verknüpfung eines leicht oxidierbaren Donors mit einem Oxidationsmittel vermieden wird. In den letzten zwei Jahrzehnten entstand eine Vielzahl von kovalent verknüpften Diaden, Triaden und Tetraden mit Porphyrinen als primärem Donor und Chinonen als Akzeptor (siehe **Abschnitt 2.2.1**).

Trotz der großen Anzahl an potentiellen Vorstufen, nämlich der Porphyrin-Chinone, gibt es nur sehr wenige literaturbekannten Modellverbindungen mit einem Chlorin-Donor und einem Chinon-Akzeptor (siehe **Abschnitt 2.2.2**). Biomimetische Verbindungen mit einem Bacteriochlorin als Donor und einem Chinon als Akzeptor sind bisher nicht literaturbekannt.

1.4 ZIELSETZUNG DIE SER ARBEIT

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von kovalent verknüpften Chlorin-Chinonen und Bacteriochlorin-Chinonen als Modellverbindungen zu den in Photosynthese-Reaktionszentren auftretenden Teilsystemen Chlorophyll-Chinon (**Chl-Q_A**) und Bacteriophäophyrin-Chinon (**BPh-Q_A**). Um den Einfluß der Variation des Donors auf die Elektronentransfereigenschaften isoliert untersuchen zu können, soll sich die Struktur der Zielverbindungen an bereits bekannten biomimetischen Verbindungen mit Porphyrin-Donor und *p*-Benzochinon-Akzeptor orientieren.

Durch zeitaufgelöste Messungen an den lichtangeregten Singulett- und Triplett-Zuständen des Donors soll festgestellt werden, welchen Einfluß die Variation der Freien Enthalpie des Elektronentransfers ΔG_{ET} auf die Elektronentransfer-Rate hat. Anhand unterschiedlich verknüpfter Chlorin-Chinon-Isomere soll untersucht werden, wie sich die anisotrope Elektronendichteverteilung an den *meso*-Positionen des Donors auf die Geschwindigkeit des Elektronentransfers und der Rekombination auswirkt.

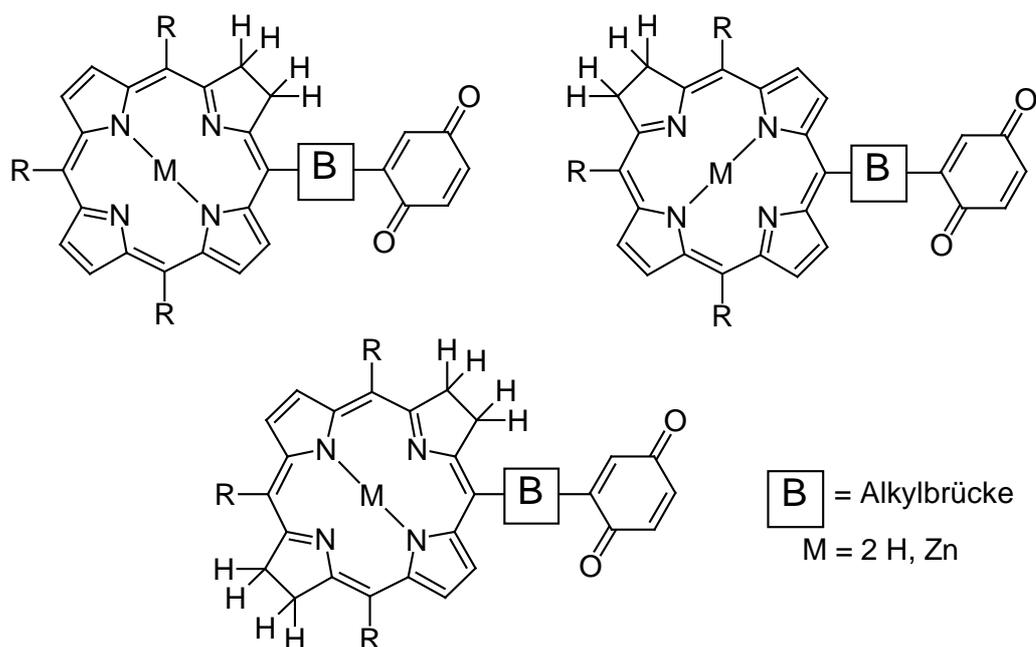


Abbildung 1-10: Schema der Zielverbindungen mit Hydroporphyrinen als Donor und *p*-Benzochinon als Akzeptor

1.5 LITERATUR ZU EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

- B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, "*Molekularbiologie der Zelle*", 2. Aufl., VCH (1990).
- S. I. Beale, in "*Chloroplast Biogenesis*", Kap. 4, N. R. Baker, J. Baker (Ed.), Elsevier (1984).
- M. Bixon, J. Fajer, G. Feher, J. H. Freed, D. Gamilel, A. J. Hoff, H. Levanon, K. Möbius, R. Nechushtai, J. R. Norris, A. Scherz, J. L. Sessler, D. Stehlik, W. Zinth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**, 11757 (1993).
- O. Burghaus, M. Plato, M. Rohrer, K. Möbius, F. MacMillan, W. Lubitz, *J. Chem. Phys.* **97**, 7639 (1993).
- J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **180**, 385 (1984).
- T. J. DiMugno, J. R. Norris, in: "*The Photosynthetic Reaction Center*", Bd. 2, Kap. 6; J. Deisenhofer, J. R. Norris (Hrsg.), Academic Press, San Diego (1993).
- U. Ermler, G. Fritsch, S. K. Buchanan, H. Michel, *Structure (London)* **2**, 925 (1994).
- G. Feher, R. A. Isaakson, M. Y. Okamura, *Springer Ser. Chem. Phys.* **42**, 174 (1982).
- M. H. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, G. Feher, *Science* **276**, 812 (1997).
- H. Holtdorf, S. Reinbothe, C. Reinbothe, B. Bereza, K. Apel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92**, 3254 (1995).
- R. Huber, *Angew. Chem.* **101**, 872 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 829 (1989).
- N. Krauss, W. D. Schubert, O. Klukas, P. Fromme, H. T. Witt, W. Saenger, *Nat. Struct. Biol.* **3**, 965 (1996).
- N. Krauss, W. Hinrichs, I. Witt, P. Fromme, W. Pritzkow, Z. Dauter, C. Betzel, K. S. Wilson, H. T. Witt, W. Saenger, *Nature* **361**, 326 (1993).
- W. Lubitz, J. Rautner, H. Käß, F. Lenzian, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **38**, 77 (1995).
- M. Plato, K. M. Möbius, M.-E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7279 (1988).
- R. J. Porra, *Photochem. Photobiol.* **65**, 492-516 (1997).
- J. Rautner, C. Geßner, F. Lenzian, W. Lubitz, J. C. Williams, H. A. Murchinson, S. Wang, N. W. Woodbury, J. P. Allen, in: "*The Photosynthetic Bacterial Reaction Center II. Structure, Spectroscopy and Dynamics*"; J. Brenton, A. Vermeiglio (Hrsg.), Plenum Press, New York (1992).
- S. Reinbothe, C. Reinbothe, H. Holtdorf, K. Apel, *Plant Cell* **7**, 1933 (1995).
- K.-H. Rhee, E. P. Morris, J. Barber, W. Kühlbrandt, *Nature* **396**, 283 (1998).

M. O. Senge, *Photochem. Photobiol.* **57**, 189 (1993).

N. W. Woodbury, J. P. Allen, in: "*The Photosynthetic Bacterial Reaction Center II. Structure, Spectroscopy and Dynamics*"; J. Brenton, A. Vermeglio (Hrsg.), Plenum Press, New York (1992).