

Die Resultate der Schmelzexperimente und der Modellierungen des Duplexes **8** mit dem dBP:dBP-Paar führten uns zu dem Schluss, dass Interstrang-Stapelwechselwirkungen zweier benachbarter, nichtwasserstoffverbrückter und nichtformkomplementärer aromatischer Einheiten integraler Bestandteil der Duplexstabilisierung sind. Eine Analyse der Eigenschaften der kürzlich von Romesberg und Schultz^[3, 5, 6] sowie der von Kool et al.^[8, 10, 14] beschriebenen Duplexe mit verschiedenen hydrophoben Einheiten als Ersatz für die Nucleobasen ist hiermit vollkommen im Einklang. Das formkomplementäre Paar Difluortoluol:4-Methylindol und verwandte Paare^[8, 14] sowie einander im Duplex gegenüberliegende substituierte Phenylreste, welche zu klein sind, um Interstrang-Stapelwechselwirkungen einzugehen,^[5] destabilisieren einen Duplex. Ausgedehnte aromatische Einheiten hingegen, wie Isocarboxystyryle (1-Hydroxyisochinoline)^[3, 6] oder Pyrene,^[10] welche sich (zumindest partiell) stapeln können, wenn sie sich in gegenüberliegenden Positionen eines Duplex befinden, führen zu ähnlich hoher oder gar höherer Stabilität verglichen mit einem natürlichen Basenpaar. Auf die Bedeutung der Interstrang-Basenstapelung für die Duplexstabilität wurde auch am Beispiel der DNA- und RNA-Analoga p-RNA und homo-DNA hingewiesen.^[26] Eine hochauflösende Strukturanalyse eines Duplexes mit einem dBP-Basenpaar ist zurzeit in Arbeit.

Die hier beschriebenen experimentellen Befunde legen eine einfache Deutung nahe: Anordnungen nichtwasserstoffbrückenbildender und nichtformkomplementärer Basen in DNA-Duplexen führen nur dann zu ähnlicher oder erhöhter Stabilität im Vergleich zu einem Watson-Crick-Basenpaar, wenn die entsprechenden Areneinheiten Interstrang-Stapelwechselwirkungen eingehen. Diese Erkenntnis dürfte für das Design neuer Nucleosidanaloga für Anwendungen in der Molekularbiologie oder in den Materialwissenschaften von großem Nutzen sein.

Eingegangen am 20. März 2001 [Z16817]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] C. R. Cantor, P. R. Schimmel in *Biophysical Chemistry Part I: The Conformation of Biological Macromolecules*, (Hrsg.: P. C. Vapnek), Freeman, New York, **1980**, S. 311–341.
- [2] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**.
- [3] M. Berger, A. K. Ogawa, D. L. McMinn, Y. Wu, P. G. Schultz, F. E. Romesberg, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3069–3071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2940–2942.
- [4] D. L. McMinn, A. K. Ogawa, Y. Wu, J. Liu, P. G. Schultz, F. E. Romesberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11585–11586.
- [5] A. K. Ogawa, Y. Q. Wu, D. L. McMinn, J. Liu, P. G. Schultz, F. E. Romesberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3274–3287.
- [6] Y. Wu, A. K. Ogawa, M. Berger, D. L. McMinn, R. G. Schultz, F. E. Romesberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7621–7632.
- [7] K. M. Guckian, T. R. Krugh, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6841–6847.
- [8] K. M. Guckian, J. C. Morales, E. T. Kool, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9652–9656.
- [9] T. J. Matray, E. T. Kool, *Nature* **1999**, *399*, 704–708.
- [10] T. J. Matray, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6191–6192.
- [11] J. C. Morales, E. T. Kool, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 950–954.
- [12] J. C. Morales, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1001–1007.
- [13] S. Moran, R. X.-F. Ren, E. T. Kool, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 10506–10511.

- [14] B. A. Schweitzer, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1863–1872.
- [15] E. T. Kool, J. C. Morales, K. M. Guckian, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1046–1068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 990–1009.
- [16] E. Meggers, P. L. Holland, W. B. Tolman, F. E. Romesberg, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10714–10715.
- [17] K. Tanaka, M. Shionoya, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5002–5003.
- [18] K. Wiederholt, L. W. McLaughlin, *Nucleic Acids Res.* **1999**, *27*, 2487–2493.
- [19] Während der Überarbeitung dieses Manuskriptes erschien eine Arbeit, in der ein DNA-Duplex mit zwei homo-dBP-Einheiten (mit einer Methylengruppe zwischen der Bipyridyleinheit und dem C1'-Atom der Deoxyriboseeinheit) in gegenüberliegenden Positionen beschrieben wird (H. Weizman, Y. Tor, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3375–3376). Schmelzexperimenten zufolge steigt die Stabilität dieses Duplexes in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen an.
- [20] W. Timpe, K. Dax, N. Wolf, H. Weidmann, *Carbohydr. Res.* **1975**, *39*, 53–60.
- [21] K. M. Guckian, B. A. Schweitzer, R. X.-F. Ren, C. J. Sheils, P. L. Paris, D. C. Tahmassebi, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8182–8183.
- [22] B. Zhang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1676–1681.
- [23] G. A. Kraus, M. T. Molina, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 752–753.
- [24] K. Krohn, H. Heins, K. Wielckens, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 511–517.
- [25] Die entsprechenden Oligonucleotide des Duplexes **8** mit X = Y = dBP wurden synthetisiert und gereinigt wie bereits beschrieben (I. Pompizi, A. Häberli, C. J. Leumann, *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 2702–2708). Die Ausbeuten der Kupplung mit dem Baustein **7** lagen bei > 98 %. Die durch Positiv-Ionen-ESI-MS bestimmten Massen der Oligonucleotide von *m/z* 5882.4 und 5784.6 ([M+H]⁺) stimmten gut mit den berechneten Massen von 5882.8 und 5784.8 überein und bestätigen damit die angegebenen Strukturen der Oligonucleotide.
- [26] R. Micura, R. Kudick, S. Pitsch, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 715–718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 680–683, zit. Lit.
- [27] C. Eppele, C. J. Leumann, *Chem. Biol.* **1998**, *5*, 209–216.

Effizienter photooxidativer Abbau von organischen Verbindungen in Gegenwart von Eisentetrasulfophthalocyanin unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht**

Xia Tao, Wanhong Ma, Tianyong Zhang und Jincui Zhao*

Der Abbau von organischen Schadstoffen durch Photokatalyse^[1] und (photoinduzierte) Fenton-Reaktionen^[2] ist ausgiebig untersucht worden. Meunier und Mitarbeiter berichteten über einen effizienten oxidativen Abbau von Tri-

[*] Prof. J. Zhao,^[+] X. Tao, W. Ma, T. Zhang
Laboratory of Photochemistry, Center for Molecular Sciences
Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences
Beijing 100080 (China)
Fax: (+86) 10-6487-9375
E-mail: jczhao@ipc.ac.cn

[+] Derzeitige Adresse:
Institute of Photographic Chemistry
Chinese Academy of Sciences
Beijing 100101 (China)

[**] Diese Arbeit wurde finanziell vom NSFC (Förder-Nr. 29877026, 4001161947, 29725715 und 20077027) und vom CAS unterstützt. Die Autoren danken Dr. Huiyong Zhu, University of Queensland, Australien, für hilfreiche Diskussionen.

chlorphenol (TCP) in Anwesenheit von Eisentetra-sulfophthalocyanin ($[\text{Fe}(\text{PcS})]$) und H_2O_2 unter Lichtausschluss.^[3] Bei diesem Verfahren spielt die Metallperoxospezies $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{PcS})]$ eine Rolle als Zwischenstufe mit aktiviertem Sauerstoff. Ein Vorteil dieses Systems ist, dass $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ ein leicht verfügbarer biomimetischer Katalysator ist, der auf Amberlite fixiert werden kann. Er gelangt daher nicht in das Reaktionsmilieu und kann keine weiteren Verunreinigungen hervorrufen. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass das verwendete Lösungsmittel eine große Menge an Acetonitril enthält. Verwendet man dagegen reines Wasser als Lösungsmittel, sinkt die Geschwindigkeit der Umsetzung von TCP beträchtlich.^[4]

Wir beschreiben hier, dass durch die Einwirkung von sichtbarem Licht auf ein wässriges System, das eine Schadstoff-Testverbindung, $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ und H_2O_2 enthält, der Abbau von organischen Schadstoffen gegenüber der unter Lichtausschluss durchgeführten Reaktion deutlich beschleunigt wird. Der durch sichtbares Licht unterstützte Abbau organischer Verbindungen wie Salicylsäure (SA), *p*-Hydroxybenzoesäure, Rhodamin B (RhB), Sulfo-Rhodamin B, Kristallviolett, Acridinorange und Orange II wurde in einem wässrigen $[\text{Fe}(\text{PcS})]/\text{H}_2\text{O}_2$ -System untersucht. Alle Verbindungen konnten schnell abgebaut werden, wobei dieselben Prozesse unter Lichtausschluss sehr langsam sind. Die Untersuchungen von RhB und SA werden hier näher beschrieben. Bei der unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchgeführten Reaktion werden $\text{HO}\cdot$ -Radikale erzeugt, die eine hohe Oxidationsaktivität zeigen, und keine Eisenperoxospezies. Diese Entdeckung liefert einen Beitrag zur effektiven Behandlung von organischen Schadstoffen in Abwässern. Ferner ist der Reaktionsmechanismus, der sich von dem der Reaktion unter Lichtausschluss unterscheidet, hilfreich für ein besseres Verständnis von Reaktionsmechanismen in der biomimetischen Photochemie.

Der photochemische Abbau von RhB unter verschiedenen Bedingungen ist in Abbildung 1 dargestellt. Diese Verbin-

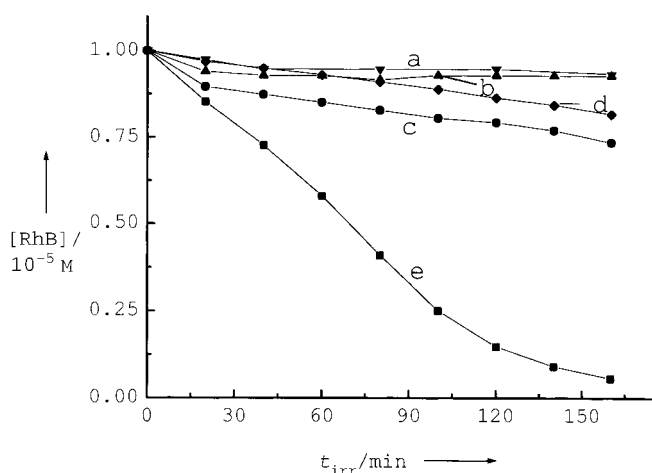


Abbildung 1. Abbau von RhB ($10\ \mu\text{M}$) unter verschiedenen Bedingungen. a) Eine lediglich RhB enthaltende Lösung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht; b) eine Lösung von RhB und $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ ($40\ \mu\text{M}$) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht; c) eine Lösung von RhB und H_2O_2 ($1\ \text{mM}$) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht; d) RhB im Beisein von $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ und H_2O_2 unter Lichtausschluss; e) RhB im Beisein von $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ und H_2O_2 unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

dung war nach 160 min unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht kaum abgebaut, wenn sie allein (Graph a) oder zusammen mit $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ (Graph b) in der Lösung vorlag; in Anwesenheit von H_2O_2 erfolgte nur ein geringer Abbau (Graph c). Wenn sowohl $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ als auch H_2O_2 in der Lösung vorlagen, waren nach 160 min unter Lichtausschluss etwa 20 % zersetzt (Graph d). Dagegen waren unter ansonsten gleichen Bedingungen wie in (d), aber unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ungefähr 95 % abgebaut (Graph e). Offensichtlich beschleunigt die Bestrahlung mit sichtbarem Licht den Abbau von RhB im Beisein von $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ und H_2O_2 wesentlich. Während der Photoreaktion wurde keine Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ beobachtet (kontrolliert durch UV/Vis-Spektroskopie). Weiterhin konnten keine freien Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ionen nachgewiesen werden, was darauf hinweist, dass $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ ein effizienter Photokatalysator für den Abbau von organischen Schadstoffen ist. Im wässrigen RhB/ $[\text{Fe}(\text{PcS})]/\text{H}_2\text{O}_2$ -System wurden über 30 % des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) vom RhB nach einer Reaktionszeit von 8 h umgesetzt.^[5]

Um einen Einblick in die Natur der kurzlebigen Radikale, die während des photochemischen Abbaus entstehen, zu bekommen, wurde die ESR-Spektroskopie genutzt. Die Spektren für das mit sichtbarem Licht bestrahlte RhB/ $[\text{Fe}(\text{PcS})]/\text{H}_2\text{O}_2$ -System ($\lambda > 470\ \text{nm}$) sind in Abbildung 2

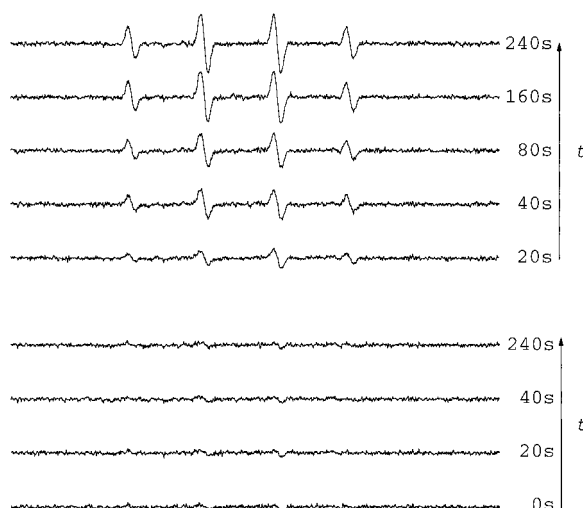


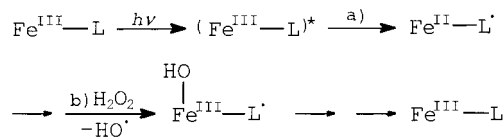
Abbildung 2. Veränderungen im ESR-Spektrum von Lösungen, die RhB ($0.1\ \text{mM}$), $[\text{Fe}(\text{PcS})]$ ($0.2\ \text{mM}$) und H_2O_2 ($0.05\ \text{M}$) enthalten, gemessen sowohl unter Lichtausschluss (unten) als auch unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (oben). Das 1:2:2:1-Quartett entspricht den gebildeten $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ -Addukten.

dargestellt. Es wurden keine Signale von bedeutender Intensität beobachtet, wenn die Experimente unter Lichtausschluss durchgeführt wurden. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen von Meunier et al. überein, denen zufolge keine $\text{HO}\cdot$ -Radikale beteiligt sind.^[3] Wurde das System jedoch mit sichtbarem Licht bestrahlt, erschienen Signale für $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ -Addukte ($\text{DMPO} = 5,5\text{-Dimethyl-1-pyrrolin-}N\text{-oxid}$) mit einem 1:2:2:1-Quartettmuster.^[6, 7] Diese Signale verstärkten sich bei weiterer Bestrahlung, bis sie nach 4 min unverändert blieben. Die Ergebnisse zeigen, dass Bestrahlung mit

sichtbarem Licht die Erzeugung von HO[•]-Radikalen wesentlich steigern kann und folglich, dank des hohen Oxidationspotentials von HO[•]-Radikalen ($E = +2.80$ V), den Abbau von organischen Schadstoffen beschleunigt.^[8, 9] Wir führten auch ESR-Experimente mit dem wässrigen SA/[Fe(PcS)]/H₂O₂-System durch. Obwohl SA keine Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts aufweist, kann der Abbau von SA unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht bedeutend beschleunigt werden. Die ESR-Ergebnisse entsprechen denen des RhB-Systems, d. h., keine Signale für DMPO-[•]OH unter Lichtabschluss, aber nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Für das RhB/[Fe(PcS)]/H₂O₂-System untersuchten wir weiterhin den Abbau von RhB mit einer monochromatischen Lichtquelle ($\lambda = 640$ nm, $\Delta\lambda_{1/2} = 10$ nm, keine Lichtabsorption für RhB in diesem Bereich), was im Wesentlichen der maximalen Absorptionswellenlänge von [Fe(PcS)] ($\lambda_{\max} = 636$ nm) entspricht. Über die Anregung von [Fe(PcS)] durch monochromatisches Licht kann RhB ebenfalls rasch photochemisch, mit einer Quantenausbeute von $\phi_{640} = 0.0038$, abgebaut werden.^[10] Zusätzlich führten wir den photochemischen Abbau von RhB in Anwesenheit von [Fe(PcS)] und H₂O₂ in einer Stickstoffatmosphäre durch. In unserem System ist demnach die Wirkung des Sauerstoffs auf den Abbau von organischen Schadstoffen unbedeutend; es wurde für RhB fast dieselbe Abbaugeschwindigkeit beobachtet wie bei Reaktionen an Luft.

Basierend auf den oben dargestellten Ergebnissen schlagen wir für die photochemische Zersetzung von organischen Schadstoffen in wässrigen Systemen von [Fe^{III}(PcS)] und H₂O₂ folgenden Mechanismus vor (Schema 1): In diesem



Organischer Schadstoff + HO[•] → Abbauprodukte

Schema 1. Ein möglicher Mechanismus für die Photooxidation von organischen Schadstoffen im wässrigen [Fe(PcS)]/H₂O₂-System unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Näheres siehe Text.

System liegt [Fe^{III}(PcS)] hauptsächlich in der Form des Aquakomplexes vor.^[4] Durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht kann die Anregung von [Fe^{III}(PcS)] einen intramolekularen Elektronentransfer vom Liganden (L) zum Fe^{III}-Zentrum bewirken, was eine Reduktion zu Fe^{II} zur Folge hat (Schritt a).^[11] Der Fe^{II}-Komplex reagiert unmittelbar mit H₂O₂ zu HO[•] (Schritt b).^[11d] Gemäß dem vorgeschlagenen Mechanismus kann der Abbau von organischen Verbindungen im [Fe(PcS)]/H₂O₂-System unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gut erklärt werden, ohne hochvalente Eisenoxo- oder Eisenperoxokomplexe einzubeziehen.^[3, 12]

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Photooxidationsreaktion: Eine 500-W-Halogenlampe wurde in ein zylindrisches Pyrexglasgefäß gestellt, das von einem mit zirkulierendem Wasser gefüllten Mantel (Pyrex) umgeben war, um die Lampe zu kühlen. Die Kühlung wurde mit schwarzem Papier

so umhüllt, dass nur ein kleines Fenster verblieb. Um kleinere Wellenlängen als 470 nm zu ausschließen und Bestrahlung mit lediglich sichtbarem Licht sicherzustellen, wurde ein Kantenfilter (Durchmesser 3 cm) auf dem Fenster befestigt. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten des Reaktionsgefäßes und der Lichtquelle betrug 10 cm. Eine typische Reaktionsmischung für die Bestrahlung enthielt folgende Anfangskonzentrationen: RhB (10 μM) oder SA (0.1 mM), [Fe(PcS)] (40 μM) und H₂O₂ (1 mM). Für diese Untersuchung wurde deionisiertes und zweifach destilliertes Wasser verwendet. Die wässrige Lösung wurde mittels verdünnten Lösungen von NaOH oder HClO₄ auf pH 3 eingestellt. Nach den angegebenen Bestrahlungszeitintervallen wurde eine Probe (3 mL) entnommen und mittels UV/Vis-Spektroskopie an einem Lambda-Bio-20-Spektrometer (Perkin-Elmer) untersucht. Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-EPR-300E-Spektrometer aufgenommen.

Eingegangen am 24. Januar 2001,
veränderte Fassung am 9. April 2001 [Z 16495]

- [1] a) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96; b) T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 4862–4867; c) T. Wu, T. Lin, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1379–1387.
- [2] a) O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671–698; b) K. Wu, T. Zhang, J. Zhao, H. Hidaka, *Chem. Lett.* **1998**, 857.
- [3] a) A. Sorokin, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1799–1800; b) A. Sorokin, J. L. Séris, B. Meunier, *Science* **1995**, 268, 1163–1166; c) A. Sorokin, S. D. Suzzoni-Dezard, D. Póullain, J. P. Noël, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7410–7411.
- [4] A. Hadasch, A. Sorokin, A. Rabion, B. Meunier, *New J. Chem.* **1998**, 45–51.
- [5] Der Abbau des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) wurde mittels eines TOC-Analysators (Appllo 9000) untersucht. Die Lösung enthielt zu Beginn der Reaktion 30 μM RhB, 25 μM [Fe(PcS)] und 0.05 M H₂O₂. Während der Reaktion wurde keine Zersetzung von [Fe(PcS)] beobachtet (laut UV/Vis-Spektroskopie und HPLC-Analyse), was darauf hinweist, dass die Entfernung des TOC durch den Abbau des RhB begründet ist.
- [6] J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2394–2400.
- [7] A. Maldotti, C. Bartocci, G. Varani, A. Molinari, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1126–1131.
- [8] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 513–886.
- [9] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 125–131.
- [10] E. E. Wegner, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 394–403.
- [11] a) Y. Ito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 622–624; b) F. Adar, M. Gouterman, S. Aronowitz, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2184–2197; c) W. A. Eaton, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 985–995; d) M. E. Balmer, B. Sulzberger, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2418–2424.
- [12] M. F. Siesmore, J. N. Burstyn, J. S. Valentine, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 195–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 206–208.