



Unterstützung der Nationalen Entwicklungsstrategie  
Kulturwissenschaften und Ethnologie  
Forschungsbereich Ethnologie

Lehrstuhl für Ethnologie  
Universität zu Köln

Prof. Dr. Ingrid Isenhardt  
Lehrstuhl für Ethnologie  
Universität zu Köln  
Sollersstraße 2-4  
50674 Köln

Lehrstuhl für Ethnologie



**Untersuchungen zur Nachahmung enzymkatalysierter  
Substratwandlungsreaktionen durch photochemische  
Aktivierung von Koordinationsverbindungen**

**Habilitationsschrift unter Zugrundelegung wissenschaftlicher  
Veröffentlichungen**

zur Erlangung des akademischen Grades

“Dr. rer. nat. habil.“

für das Fach Anorganische Chemie

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Günther Knör**

2001

Erklärung des Verfassers  
Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit meine eigene Arbeit ist und dass ich keine anderen Quellen als die angegebenen verwendet habe.  
Datum: 15.11.2014  
Unterschrift: \_\_\_\_\_

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen. Ich habe mich bemüht, die Ergebnisse so klar und verständlich wie möglich darzustellen. Für die Unterstützung und Ermutigung meiner Familie danke ich herzlich. Die Arbeit wurde im Rahmen meines Studiums an der Universität durchgeführt.

Die Arbeit ist als Abschlussarbeit für das Fach \_\_\_\_\_ eingereicht.  
Datum: \_\_\_\_\_



Diese Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1995 bis Oktober 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg und am Department of Chemistry des Royal Institute of Technology (KTH) in Stockholm.

*“ ... abiotic chemical reagents ... may perform the same overall processes as enzymes, without following the detailed pathway by which the enzymes actually effect them or under conditions in which enzymes do not operate. ... this chemistry may develop systems realizing processes that enzymes do not perform while displaying comparable high efficiencies and selectivities. ”*

Jean-Marie Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, p. 67.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Arnd Vogler, der mich mit dem faszinierenden Gebiet der Anorganischen Photochemie vertraut machte. Durch seine uneingeschränkte Unterstützung während der letzten Jahre wurde die vorliegende Arbeit erst ermöglicht.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Horst Kunkely für seine beständige Hilfsbereitschaft in allen technischen und organisatorischen Fragen, sowie für seinen unerschöpflichen Fundus an experimentellen Kniffen und amüsanten Anekdoten.

Darüber hinaus gilt mein Dank den von mir betreuten Mitarbeitern Herrn Dr. Markus Leirer und besonders Herrn Dipl.-Chem. Andreas Straßer für ihr Engagement und ihren unermüdlichen Einsatz im Labor. Allen hier nicht namentlich genannten Kollegen und Gästen am Arbeitskreis danke ich für ein sehr gutes Arbeitsklima und zahlreiche interessante Diskussionen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Kin-ya Akiba (Hiroshima) und seinen Mitarbeitern für die Bereitstellung von Substanzproben, Herrn Prof. Dr. Johann W. Buchler (Darmstadt) für viele wertvolle Informationen, sowie Herrn Prof. Dr. Vincenzo Balzani (Bologna), Frau Dr. Tia Keyes und Herrn Prof. Dr. Johannes Vos (Dublin) für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Den Mitgliedern des schwedischen Konsortiums für Artifizielle Photosynthese, insbesondere Herrn Prof. Dr. Björn Åkermark und Herrn Dr. Licheng Sun verdanke ich einen angenehmen Aufenthalt in Stockholm, der zu einem intensiven Austausch von Ideen führte und einige neue Impulse für meine Arbeiten lieferte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem TMR Programm der Europäischen Union danke ich für die finanzielle Förderung.

Schließlich danke ich ganz besonders meiner Frau Claudia und meinem Sohn Tobias, die im Verlauf der letzten Monate immer wieder Verständnis und Geduld aufbringen mußten und mir stets sehr viel Freude und Abwechslung bereiteten.



## Inhaltsverzeichnis

|   | Seite |
|---|-------|
| VORWORT .....   | 1     |
| 1 EINFÜHRUNG .....  | 2     |
| 1.1 Technische Nutzung von Enzymen und Modellverbindungen .....             | 3     |
| 1.1.1 Einsatz und Modifizierung natürlicher Enzyme .....                    | 4     |
| 1.1.2 Artificielle Enzyme auf der Basis von Biopolymeren .....              | 5     |
| 1.1.3 Synthetische Verbindungen als biomimetische Katalysatoren .....       | 6     |
| 1.2 Photochemische Enzym-Modelle: ein neues Konzept .....                   | 11    |
| 1.2.1 Ansatz und Zielsetzung dieser Arbeit .....                            | 11    |
| 1.2.2 Verfahrensbionik und rationales Katalysator-Design .....              | 13    |
| 1.2.3 Photokatalytische Substratwandlungsreaktionen .....                   | 14    |
| 1.2.4 Steuerung und Regulation: Licht als Informationsträger .....          | 15    |
| 1.2.5 Aktivierung: Licht als Energiequelle .....                            | 16    |
| 1.2.6 Elektronisch angeregter Zustand und Übergangszustand .....            | 17    |
| 1.2.7 Enzyme und Photozyme im Vergleich .....                               | 19    |
| 2 HAUPTTEIL .....   | 21    |
| 2.1 Untersuchungen zur artifiziellen Photosynthese .....                    | 21    |
| 2.1.1 Lichtabsorption und spektrale Sensibilisierung .....                  | 22    |
| 2.1.2 Katalyse von Mehrelektronentransfer-Reaktionen .....                  | 24    |
| 2.1.3 Ansätze zur oxidativen Wasserspaltung .....                           | 25    |
| 2.2 Funktionelle Modellverbindungen von Hämoproteinen .....                 | 30    |
| 2.2.1 Metalloporphyrin $\pi$ -Kationradikal Zwischenstufen .....            | 31    |
| 2.2.2 Cytochrom P450 Mono-oxygenasen .....                                  | 33    |
| 2.2.3 Myeloperoxidase und Haloperoxidasen .....                             | 35    |
| 2.3 Lichtinduzierte Metalloradikal-Enzym Reaktivität .....                  | 36    |
| 2.3.1 H-Abstraktion durch Oxometallate und Oxyradikale .....                | 37    |
| 2.3.2 Modellsysteme für Coenzym B <sub>12</sub> -abhängige Reaktionen ..... | 39    |
| 2.4 Photokatalytische Umwandlung von Nucleinsäuren .....                    | 41    |
| 2.4.1 Sequenzspezifische DNA-Oxidation .....                                | 41    |
| 2.4.2 Photonucleasen als künstliche Restriktionsenzyme .....                | 43    |

|   |                                    |    |
|---|------------------------------------|----|
| 3 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK ..... | 46 |
| 4 | LITERATUR .....                    | 50 |

ANHANG A:

*Switchable Photoreduction Pathways of Antimony(V) Tetraphenylporphyrin. A Potential Multielectron Transfer Photosensitizer,*  
 Günther Knör\*, Arnd Vogler, Sergio Roffia, Francesco Paolucci,  
 Vincenzo Balzani,  
*Chem. Commun.* **1996**, 1643-1644 ..... 68

ANHANG B:

*Synthesis and Solution Spectral Properties of Antimony(III) Phthalocyanine and Dihydroxy Antimony(V) Phthalocyanine Complexes,*  
 Günther Knör  
*Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7916-7918 ..... 78

ANHANG C:

*Reductive Fluorescence Quenching of the Photoexcited Dihydroxy Antimony(V) Tetraphenylporphyrin Cation in Acetonitrile Solution,*  
 Günther Knör  
*Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330, 383-388 ..... 91

ANHANG D:

*Photocatalytic Reactions of Porphyrin-based Multielectron Transfer Sensitizers,*  
 Günther Knör  
*Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 61-70 ..... 107

ANHANG E:

*Evidence for the Photochemical Formation of a High-valent  $^2A_{2u}$  Antimony Porphyrin  $\pi$ -Radical Cation,*  
 Günther Knör  
*Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 505-507 ..... 126



ANHANG F:

*Spontaneous Nucleophilic Addition of Hydroxide Ions to the meso-Position of High-valent Antimony-oxo Porphyrin Complexes,*

Günther Knör

*J. Inorg. Biochem., in press* ..... 135

ANHANG G:

*Molecular Design of Cationic Sensitizers Carrying Redoxactive Intercalator Substituents: Towards Recognition and Photocatalytic Cleavage of DNA,*

Günther Knör

*J. Inf. Recording, in press* ..... 144

ANHANG H:

*Intramolecular Charge Transfer Excitation of meso-Tetrakis(1-Pyrenyl) Porphyrinato Gold(III) Acetate. Photosensitized Oxidation of Guanine,*

Günther Knör

*Manuscript submitted for publication* ..... 155

ANHANG I:

*Bionic Catalyst Design: A Photochemical Approach to Artificial Enzyme Function,*

Günther Knör

*Manuscript submitted for publication* ..... 168

---

## Vorwort

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit besteht aus den im Anhang abgedruckten Veröffentlichungen. Die Publikationen in Anhang A bis E sind bereits erschienen, die Manuskripte in Anhang F und G befinden sich derzeit im Druck. Die in den Abschnitten H und I wiedergegebenen Manuskripte wurden in der vorliegenden Form zur Veröffentlichung eingereicht.

Den wissenschaftlichen Publikationen vorangestellt sind ein in das Themengebiet einführendes Kapitel, sowie ein Hauptteil mit Anwendungsbeispielen der neu entwickelten Konzepte. In diesen Abschnitten werden grundlegende Aspekte, Zusammenhänge und Zielsetzungen der durchgeführten Forschungsarbeiten dargelegt. Dieser erste Teil der Habilitationsschrift wird mit einer Zusammenfassung abgeschlossen.

Es wird darauf hingewiesen, daß die in der Einführung und im Hauptteil angegebene Literatur auf Übersichtsartikel und ausgewählte Originalarbeiten beschränkt ist. Weitere Literaturzitate, ausführliches Datenmaterial und experimentelle Details befinden sich im Anhang.



# 1 Einführung

Ohne Enzyme, die Katalysatoren der Natur, wäre Leben nicht möglich. Dabei ist es umso erstaunlicher, daß praktisch alle Stoffumsätze in biochemischen Reaktionen von insgesamt nur wenigen tausend nativen Enzymen bewerkstelligt werden [1], die sich im Verlauf der Evolution auf unserem Planeten entwickelt haben.

Während vor einigen Monaten über die nahezu vollständige Sequenzierung des menschlichen Genoms berichtet wurde [2] und die entsprechenden Gen-Datenbanken nun etwa 10 Millionen Einträge aufweisen, deren Bedeutung noch weitestgehend ungeklärt ist, nehmen unsere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Biokatalysatoren bereits jetzt sehr konkrete Formen an. So werden derzeit etwa 5 neue Polypeptidstrukturen täglich in einer zentralen Proteindatenbank registriert und für alle Wissenschaftler zugänglich gemacht [3]. Erste Ansätze zur Klassifizierung dieser Daten lassen vermuten, daß ein relativ begrenztes Arsenal von Proteinfamilien mit immer wiederkehrenden strukturellen Grundtypen des Peptidgerüsts für die Erreichung der enormen Vielfalt und Komplexität biologischer Systeme genügt [4].

Strukturinformationen sind der Schlüssel zum Verständnis der Wirkungsmechanismen von Biokatalysatoren auf molekularer Ebene. Enzyme besitzen in der Regel eine in die Oberfläche eingesenkte Substratbindungstasche, in der sie ihre Reaktionspartner während der Umwandlung verankern [5-8]. Dabei spielen im Verlauf der katalytischen Zyklen neben der räumlichen Fixierung und partiellen Desolvatation des Substrats häufig auch Konformationsänderungen des Peptidgerüsts eine entscheidende Rolle, die zur Annäherung bestimmter Molekülbereiche führen und dadurch zur Beschleunigung der chemischen Umsetzungen beitragen. In zahlreichen enzymatischen Reaktionen sind intermediäre Proteinradikale an den Substratwandlungsprozessen beteiligt [9]. Darüber hinaus enthalten etwa die Hälfte aller bekannten Enzyme in ihrem aktiven

Zentrum ein oder mehrere katalytisch wirksame Metallionen gebunden. Auch hier beschränkt sich die Natur evolutionsbedingt auf wenige ausgewählte Elemente des Periodensystems. Im Wesentlichen sind Koordinationsverbindungen der Metalle Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Molybdän und Wolfram direkt an biokatalytischen Prozessen beteiligt. In den letzten Jahrzehnten wurden sowohl die Funktion, als auch die detaillierten Reaktionsmechanismen dieser Metallzentren intensiv durch die bioanorganische Chemie erforscht [10-14].

Es stellt sich nun die Frage, auf welche Weise diese Erkenntnisse technisch verwertet und zur gezielten Entwicklung von neuen Katalysatoren genutzt werden können. Dabei ist neben der Erschließung der von der Natur vorgegebenen Anwendungsbereiche längerfristig vor allem auch der Ersatz bisher nicht katalytisch geführter industrieller Prozesse durch neuartige, umweltschonende Produktionsverfahren anzustreben [15-19]. Die wichtigsten bisher verfolgten Strategien zum Einsatz von Biokatalysatoren und artifiziellen Enzymen in der synthetisch orientierten Chemie und der Biotechnologie werden in den folgenden Abschnitten kurz vorgestellt.

## 1.1 Technische Nutzung von Enzymen und Modellverbindungen

Biokatalytische Umsetzungen bieten eine attraktive Alternative zu konventionellen chemischen Methoden. So verlaufen diese Prozesse in der Regel sehr effizient und unter sehr milden Bedingungen. Sie sind im Vergleich zu den meisten chemischen Verfahren weniger risikobelastet, energieverbrauchend und umweltgefährdend. Zudem reagieren Enzyme häufig äußerst regio-, chemo- und enantioselektiv und ermöglichen mit ihren Transformationen einen direkten Zugang zu spezifisch funktionalisierten, enantiomerenreinen Verbindungen. Aus diesen Gründen wird der gezielten Nutzung von enzymatischen Katalyseprinzipien für die chemische Umwandlung von Substraten bereits jetzt ein sehr großes Anwendungspotential zugeschrieben [20].



### 1.1.1 Einsatz und Modifizierung natürlicher Enzyme

Zahlreiche biokatalytische Substratwandlungsreaktionen können auch außerhalb von lebenden Organismen in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, wenn diese geringe Spuren von Wasser enthalten [21]. Es liegt daher nahe, die für eine bestimmte Reaktion geeigneten Enzyme zu isolieren und direkt für synthetische Zwecke oder andere industrielle Verfahren einzusetzen [22-28].

Um die Vielseitigkeit solcher biologischer Zugangswege weiter auszubauen, entstand in den letzten Jahren die „nichtwässrige Enzymologie“, welche inzwischen ein wichtiger Bereich der Forschung und biotechnologischen Entwicklung ist [29]. Allerdings kann sich die Selektivität eines Biokatalysators von der in Wasser deutlich unterscheiden und sogar umkehren, wenn organische Lösungsmittel verwendet werden [29,30]. Darüber hinaus unterliegt der Einsatz von nativen Enzymen unter technisch relevanten Bedingungen einigen weiteren wichtigen Einschränkungen. So müssen im allgemeinen sehr enge Temperatur- und pH-Bereiche eingehalten werden, damit eine optimale Funktion der Biokatalysatoren gewährleistet bleibt und eine Denaturierung des Polypeptidgerüsts verhindert wird.

Zur Erweiterung der praktischen Anwendungsbereiche von Enzymen werden seit einigen Jahren große Anstrengungen unternommen, um durch systematische Suche nach geeigneten in der Natur vorkommenden Biokatalysatoren (*discovery, screening*) und mittels ortsspezifischer oder zufälliger Mutagenese (*directed evolution*) neue Enzymvarianten mit maßgeschneiderten Eigenschaften wie beispielsweise verbesserter Hitzestabilität oder gesteigerter stereochemischer Selektivität aufzufinden [31-35]. Alle diese Verfahren sind jedoch letztlich auf das relativ kleine Spektrum bereits existierender Enzyme angewiesen, so daß es für biologisch unbedeutende, aber anderweitig interessante Reaktionen oft keine passenden Enzyme gibt. Daher wird inzwischen auch in zunehmendem Maße versucht, synthetische Katalysatoren mit den Eigenschaften von Enzymen (artifizielle Enzyme) im Labor zu konstruieren.



### 1.1.2 Artificielle Enzyme auf der Basis von Biopolymeren

Aufgaben wie Erkennung, Bindung, Aktivierung und katalytische chemische Umwandlung von Molekülen, sowie die Steuerung dieser Prozesse durch zelluläre Kontrollmechanismen, werden in der Natur durch große, kompakt gefaltete Makromoleküle erreicht [36]. Als Enzyme wirken dabei in der Regel fast ausschließlich Proteine. Daneben weisen in einigen speziellen Fällen auch Nucleinsäure-Polymere wie RNA [37,38] und DNA katalytische Fähigkeiten auf (Ribozyme, Deoxyribozyme).

Mit Hilfe moderner molekularbiologischer Techniken können inzwischen auch artificielle Biomakromoleküle realisiert werden (*protein-engineering, de novo design* [39,40]). Durch Fusion verschiedener in der Natur vorkommender Bestandteile lassen sich beispielsweise neue Enzymvarianten mit veränderter Funktion konstruieren [41]. Darüber hinaus wird versucht, künstliche Proteine mit definierten Bindungsstellen für Substrate, Metallzentren und Coenzyme zu synthetisieren und dadurch neue Katalysatoren zu erhalten. Sehr große Schwierigkeiten bereitet in diesem Zusammenhang jedoch noch die korrekte Vorhersage und Steuerung der dreidimensionalen Faltung von synthetischen Polypeptidketten, welche für eine gezielte Beeinflussung der gewünschten katalytischen Aktivität unentbehrlich ist.

In einem völlig anderen, ebenfalls auf der Variation von Polymerstrukturen basierenden Ansatz versucht man daher seit einigen Jahren, die ungeheure Vielfalt möglicher spezifischer Bindungsstellen von Antikörper-Molekülen zu nutzen und diese so zu konstruieren, daß sie ähnlich wie Biokatalysatoren funktionieren (katalytische Antikörper, *abzymes* [42-46]). Auch die Möglichkeiten zur praktischen Nutzung von genetisch veränderten DNA- und RNA-Enzymen werden inzwischen intensiv erforscht [47]. Im Gegensatz zu artifizialen Enzymen auf Proteinbasis ist die Anwendung von maßgeschneiderten Ribozymen und Deoxyribozymen allerdings auf die Transformation von Nucleinsäure-Substraten beschränkt.

### 1.1.3 Synthetische Verbindungen als biomimetische Katalysatoren

Der Begriff der Biomimetik [48] leitet sich von der griechischen Bezeichnung für Nachahmung (*Mimesis*) ab. Er bezieht sich nach einer aktuellen Definition [49] auf alle Laborverfahren, die mit dem Ziel entwickelt werden, einen natürlichen chemischen Prozess möglichst exakt zu imitieren. Chemische Verbindungen werden als biomimetisch bezeichnet, wenn mit ihnen versucht wird, biologische Materialien in Struktur oder Funktion nachzuahmen.

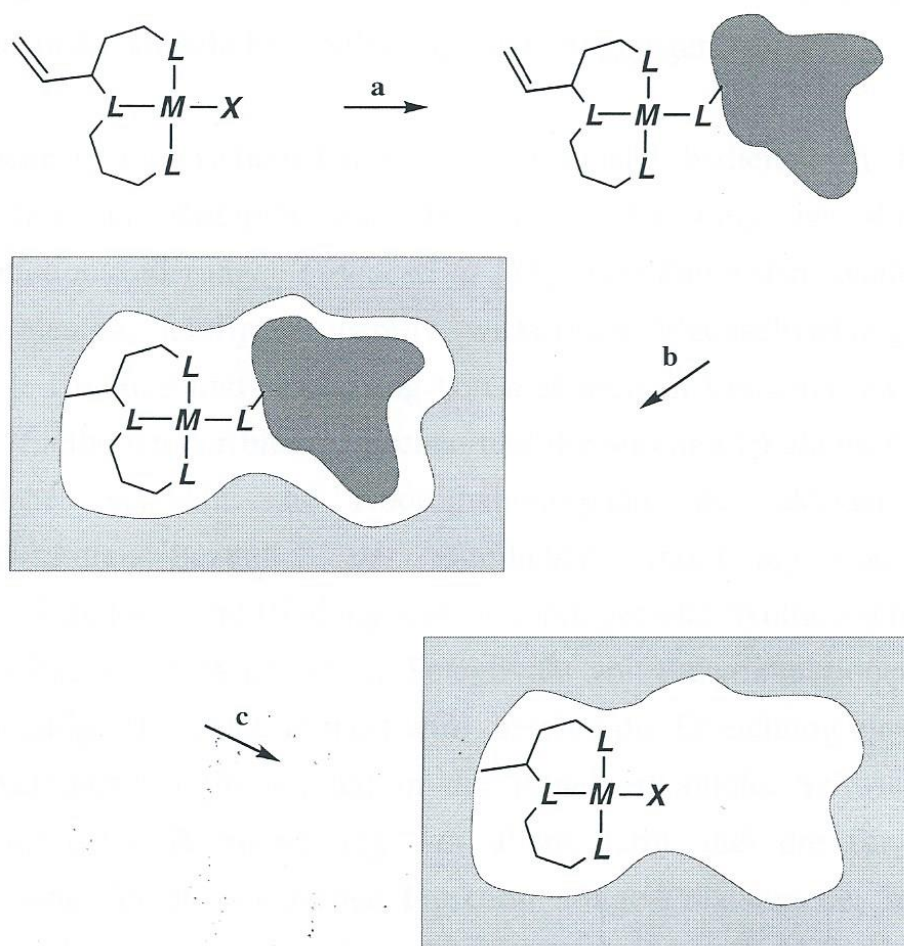
Echte Enzymmimetika sollten chemische Reaktionen nachweislich nach den gleichen Mechanismen wie die entsprechenden Enzyme katalysieren und zumindest ähnlich wie Biokatalysatoren eine bindende Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator aufweisen, die im einfachsten Fall einer typischen Michaelis-Menten-Sättigungskinetik folgt [50]. Nicht-biomimetische Ansätze zur Entwicklung von artifiziellen Enzymen begnügen sich im Gegensatz dazu bereits damit, daß die Nachahmung der gewünschten Funktion eines Biokatalysators erreicht wird, um eine bestimmte Substratwandlungsreaktion mit Hilfe eines beliebig konstruierten chemischen Systems künstlich zu beschleunigen.

Die reaktiven Zentren von Enzymen werden von einem strukturell hochgradig organisierten Proteingerüst umgeben. Dieses makrozyklische Ligandensystem trägt entscheidend dazu bei, an der jeweiligen Bindungsstelle für Substrate oder Coenzyme eine exakt definierte, in der Regel hydrophobe molekulare Umgebung (*microenvironment*) zu erzeugen. Biomimetische Strategien zur Konstruktion von artifiziellen Enzymen [51-56] konzentrieren sich daher sehr häufig auf die Nachbildung der Strukturen und chemischen Eigenschaften dieser Hohlräume, um die Funktion der Apoprotein-Umgebung mit Hilfe von synthetisch erzeugten makromolekularen oder supramolekularen Verbindungen zu ersetzen.

Als einfachste Möglichkeit zur Nachahmung der dreidimensionalen Struktur des Proteingerüsts von Biokatalysatoren bieten sich zunächst polymerchemische Strategien an [57-62]. In den letzten Jahren hat sich in diesem Zusammenhang die



Technik des *molecular imprinting* [63-73] als vielseitige Methode zur gezielten Darstellung von porösen makromolekularen Materialien mit Hohlraumstrukturen definierter Größe entwickelt (Abbildung 1). Durch dieses Verfahren kann die Selektivität und gelegentlich auch die Aktivität von homogenen Katalysatoren erhöht werden. Gleichzeitig werden die praktischen Einsatzmöglichkeiten der katalytisch aktiven Verbindungen durch die Fixierung an eine feste Trägersubstanz (Immobilisierung) verbessert.



**Abb. 1** Schematische Darstellung der Synthesestrategie zur Erzeugung eines selektiven Hohlraums in unmittelbarer Nähe zum aktiven Zentrum eines immobilisierten Katalysators (modifiziert nach [74]). **a:** Koordination eines substrat-analogen Liganden an die Bindungsstelle des Katalysator-Monomers **b:** Bildung einer polymeren Matrix durch Quervernetzung in Gegenwart dieses Liganden **c:** selektive Entfernung des Pseudo-Substrats.



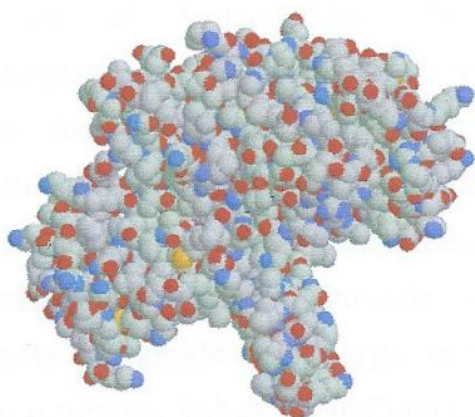
Polymerchemische Ansätze zur Darstellung von Enzymmimetika vermeiden zwar aufwendige Syntheseschritte, führen aber im Gegensatz zum natürlichen Vorbild in der Regel zu einer starren und mehr oder weniger homogen aufgebauten Substratbindungstasche. Dabei tritt häufig (vor allem bei jenen Modellverbindungen, die mit dem Ziel hergestellt wurden, eine Bindungsknüpfung zwischen zwei koordinierten Substratmolekülen zu katalysieren) das Problem der Produktinhibierung auf [50]. So werden vollständige und effiziente Katalysezyklen in vielen Fällen dadurch verhindert, daß die Reaktionsprodukte, welche den Ausgangsstoffen strukturell verwandt sind, ebenfalls mit einer sehr großen Affinität an die künstliche Hohlräumstruktur angelagert werden.

Um solche unerwünschten Effekte zu verhindern, bedient sich die Natur einer relativ flexiblen Rezeptoroberfläche, die in der Lage ist, durch induzierte Konformationsänderungen (*induced fit* [75]) und durch den lokalen Einsatz von nichtkovalenten, häufig kooperativ wirksamen Wechselwirkungen [76], eine reversible Bindung und Erkennung von molekularen Einheiten zu gewährleisten. Mit den Methoden der bioorganischen und der supramolekularen Chemie [77-82] wird daher versucht, die Koordinationssphäre der aktiven Zentren von Biokatalysatoren bezüglich der räumlichen Anordnung von funktionellen Gruppen, Kavitäten und Bindungsstellen durch gezielte Syntheseschritte möglichst exakt nachzubilden. Während die Selektivität von Enzymreaktionen durch diesen Ansatz häufig erfolgreich imitiert wird, bereitet die Erreichung einer vergleichbar hohen katalytischen Reaktivität in der Regel erhebliche Schwierigkeiten. Der Grund für diese Probleme liegt vor allem darin, daß die für eine korrekte Nachahmung der enzymatischen Funktion nötige Präzision der nichtkovalenten Wechselwirkungen durch synthetische organische Modellverbindungen bisher nur sehr selten erreicht wird. Falls die nichtkovalenten Bindungen zu schwach ausgeprägt sind, so können Solvensmoleküle zwischen die funktionellen Gruppen geraten und die gewünschte katalytische Wirkung verhindern. Sind dagegen die Abstände der Funktionalitäten etwas zu groß gewählt, so besteht die Gefahr, daß sich die vermeintliche Modellverbindung als effizienter Inhibitor für die nachzuahmende Substratwandlungsreaktion erweist [83]. Darüber hinaus ist die stufenweise Nachbildung von biokatalytischen Reaktionszentren aus organischen

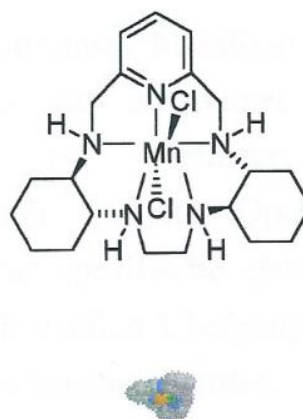


Bausteinen mit einem enormen synthetischen Aufwand verbunden, der bisher eine technische Nutzung von bioorganischen Enzymmimetika aus ökonomischer Sicht mehr oder weniger unrentabel macht.

Als einfacher und wesentlich vielversprechender hat sich in den letzten Jahrzehnten der Versuch erwiesen, die aktiven Zentren von Biokatalysatoren mit den Mitteln der klassischen Koordinationschemie nachzuahmen. Insbesondere die Substratbindungsstellen von Metalloenzymen wurden mit großem Erfolg durch bioanorganische Modellverbindungen nachgebildet [84-89]. Diese Bemühungen führten zum Teil zur Entwicklung hochspezifischer molekularer Katalysatoren, die auch bereits praktische Bedeutung erlangen konnten (Abbildung 2).



native Superoxid-Dismutase (SOD)  
Molekulargewicht ~ 31200 Da



niedermolekulares Enzymmodell  
Molekulargewicht 483 Da

**Abb. 2** Enzyme mit Superoxid-Dismutase-Funktion dienen in der Natur als wichtige Antioxidantien zum raschen Abfangen von cytotoxischen  $O_2^{\cdot-}$  Sauerstoffradikalen. Links: Proteinstruktur von Mangan-SOD aus menschlichen Mitochondrien (nur eine von zwei Untereinheiten ist dargestellt) [90]. Rechts: Beispiel für ein effizientes und selektives SOD-Modellsystem [91,92], das etwa 60-mal kleiner ist, als das natürliche Enzym. Für diese, sich von einem 1,4,7,10,13-Pentaaza-Cyclopentadecan-Gerüst ableitende Gruppe von manganhaltigen Koordinationsverbindungen mit entzündungshemmender und zellprotektiver Wirkung, wird ein beträchtliches pharmazeutisches Potential erwartet [93].

Eine erfolgreiche Nachahmung der Struktur und Funktion von Biokatalysatoren durch niedermolekulare bioanorganische Modellverbindungen konnte inzwischen auch bei den Reaktionszentren von einkernigen Typ-II Kupfer-Oxidase erzielt werden [94].

Derartige Beispiele belegen, daß es prinzipiell möglich ist, auch ohne aufwendige Syntheseversuche, die zu einer Kopie der dreidimensionalen makromolekularen Struktur des entsprechenden Proteingerüsts des jeweiligen natürlichen Vorbildes führen, durchaus zu funktionstüchtigen artifiziellen Enzymen zu gelangen. Allerdings sind solche Erfolge derzeit noch sehr selten und werden zurecht als Meilensteine des Fortschritts auf diesem Gebiet betrachtet. Die wesentlichen Schwierigkeiten hierbei bestehen vor allem darin, daß es in der Regel nicht genügt, für die Konstruktion von funktionellen Modellverbindungen eine Ligandensphäre zu schaffen, durch die ein bestimmtes Metallion in strukturell ähnlicher Art und Weise koordiniert wird, wie dies im aktiven Zentrum des entsprechenden Metalloenzym der Fall ist. Vielmehr sollte die Koordinationssphäre des Enzymmodells durch gezielte Optimierung des Ligandensystems gerade so gestaltet werden, daß spezifische elektronische und strukturelle Merkmale des energiereichen und instabilen Übergangszustands der zu katalysierenden Substratwandlungsreaktion nachgeahmt werden.

Diese Grundvoraussetzung für ein erfolgreiches *funktionelles* Enzymmodell ist auf der Basis einfacher niedermolekularer Koordinationsverbindungen nicht immer leicht zu erreichen, da es sich bei ausreichend aktivierten Metallkomplexen meist nicht gerade um stabile Spezies mit hohen Bindungskonstanten handelt [95]. In vielen Fällen ist es sogar nahezu unmöglich, mit biomimetisch orientierten Ansätzen entsprechende Modellverbindungen zu synthetisieren, da selbst die nachzuahmenden katalytisch aktiven Zwischenstufen der nativen Enzyme aufgrund ihrer Reaktivität noch nicht ausreichend charakterisiert werden konnten.

Als mögliche Alternative werden daher in zunehmenden Maße auch nicht-biomimetische Strategien zur Entwicklung von artifiziellen Enzymen in Betracht gezogen. Die Funktionsweise der entsprechenden Modellverbindungen sollte



dabei möglichst auf den gleichen reaktionsmechanistischen Grundlagen wie die für das Enzym postulierten Katalysezyklen basieren, während die vermeintlich wichtige Strukturähnlichkeit zum aktiven Zentrum des jeweiligen Biokatalysators immer mehr in den Hintergrund tritt.

In den folgenden Abschnitten soll nun aufgezeigt werden, daß viele der grundsätzlichen Schwierigkeiten, die bei dem Versuch auftreten, die katalytischen Reaktionen von Enzymen außerhalb einer funktionellen Proteinumgebung durch niedermolekulare Koordinationsverbindungen nachzuahmen, auf äußerst einfache und elegante Weise durch den Einsatz photochemischer Methoden gelöst werden können.

## 1.2 Photochemische Enzym-Modelle: ein neues Konzept

### 1.2.1 Ansatz und Zielsetzung dieser Arbeit

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Prinzipien der homogen Photokatalyse auf der Basis lichtempfindlicher Metallkomplexe erstmals konsequent als eine neuartige Strategie zur Nachahmung von enzymatischen Reaktionen einzusetzen. Dabei sollten anhand rationaler Kriterien möglichst einfach aufgebaute, robuste, niedermolekulare und synthetisch leicht zugängliche Modellsysteme aufgespürt werden (*bionic photocatalysis* [96]).

Ähnlich wie Enzyme sollten die entsprechenden Katalysatoren (*photozymes*) zum Einsatz unter milden Reaktionsbedingungen geeignet sein und zugleich in der Handhabung keine speziellen Schutzmaßnahmen erfordern. Darüber hinaus wurde in den meisten Fällen eine langwellige spektrale Sensibilisierung der photokatalytischen Reaktionen angestrebt, um bei Bedarf eine effiziente Nutzung von Sonnenenergie für die entsprechenden Substratwandlungsprozesse zu ermöglichen. Des Weiteren wurde versucht, die Systeme jeweils so zu konstruieren, daß eine direkte Steuerung der Reaktivität (Aktivierung, Inhibierung) durch Licht möglich ist. Die Grenzen und Einsatzmöglichkeiten

dieses neuen Konzepts zur Nachahmung von Biokatalysatoren sollten anhand von ersten Anwendungsbeispielen artifizieller Enzyme aus den Bereichen der Hydrolasen und Oxidoreduktasen aufgezeigt werden.

Zu diesem Zweck wurden die Strukturen und Eigenschaften der aktiven Zentren von ausgewählten biologischen Systemen, sowie die Reaktionsmechanismen der nachzuahmenden Biokatalysatoren, hinsichtlich der für eine korrekte Funktionsweise essentiellen Faktoren und molekularen Bestandteile analysiert.

Sobald die minimalen Anforderungen an ein synthetisches Modellsystem erkannt waren, wurde versucht, diese Funktionsprinzipien auf photochemische Prozesse zu übertragen und durch die Kopplung der so erhaltenen, lichtgetriebenen Teilreaktionen ein photokatalytisch wirksames artifizielles Enzym (Photozym) für eine vorgegebene Substratwandlungsreaktion zu konstruieren.

Zunächst wurde zur Entwicklung eines bestimmten Photozyms nach geeigneten Verbindungsklassen mit elektronisch angeregten Zuständen gesucht, für die eine dem natürlichen Vorbild entsprechende Reaktivität erwartet werden konnte (so beispielsweise die Ausbildung eines intermediären freien Radikalcharakters durch photoaktivierte Liganden oder die Fähigkeit von elektronisch angeregten Metallzentren zur Aktivierung von Sauerstoff, zur Übertragung von Atomen, sowie zur Katalyse von H-Abstraktions- oder Mehrelektronen-Redox-Prozessen).

Im Anschluß daran wurde die Koordinationssphäre der auf diese Weise aufgespurten Ausgangsverbindungen gezielt durch chromophore Chelatliganden erweitert, um die potentiellen Einsatzmöglichkeiten und die Effizienz dieser Photokatalysatoren zu steigern. In einigen Fällen wurden die Systeme zusätzlich durch die Einführung von speziellen Ankergruppen optimiert, die zu einer verbesserten Substraterkennung beitragen sollten. Auf eine möglicherweise selektivitätssteigernde supramolekulare Abschirmung der so erhaltenen Reaktionszentren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst verzichtet. Vielmehr sollte die Vielseitigkeit der photochemischen Methode zur Erzeugung von enzymähnlicher katalytischer Reaktivität demonstriert werden.



## 1.2.2 Verfahrensbionik und rationales Katalysator-Design

Bionik als wissenschaftliche Disziplin befaßt sich mit der technischen Umsetzung von Konstruktions-, Verfahrens- und Entwicklungsprinzipien biologischer Systeme, mit dem Ziel, gegebene Strukturen und Funktionen, wie sie in der belebten Welt zu beobachten sind, im Hinblick auf ihre praktische Verwertbarkeit zu untersuchen und nutzbar zu machen [97-101]. Durch genaue Analyse der Strategien, mit denen in der Natur Vorgänge und Umsätze gesteuert werden, versucht man im Rahmen der sogenannten Prozeß- oder Verfahrensbionik [101] Anregungen für das Gestalten von optimierten technischen Problemlösungen zu erhalten, mit denen sich erfolgreich Abfälle vermeiden und alternative Energien nutzen lassen. Die Nachahmung der Grundprinzipien der Photosynthese zählt dabei zu einem der wichtigsten Ziele dieser Teildisziplin der Bionik.

Für die gezielte Entwicklung von neuartigen Katalysatoren auf der Basis von niedermolekularen Koordinationsverbindungen, welche in technischen Verfahren als artifizielle Enzyme eingesetzt werden können, eröffnen Design-Strategien, die sich an der systematischen Vorgehensweise der Bionik orientieren (im Gegensatz zu herkömmlichen Ansätzen zur Nachahmung von Biokatalysatoren) einige entscheidende Vorteile. Erst wenn man sich von der zunächst naheliegenden Vorstellung löst, daß eine Modellverbindung für ein bestimmtes Enzym als möglichst detailgetreue Kopie des entsprechenden aktiven Zentrums konzipiert werden muß, ergibt sich daraus eine Vielzahl neuer und häufig ungewöhnlicher Konstruktionsansätze.

So bietet sich, wie in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt wird, zur Beschleunigung von Substratwandlungsreaktionen beispielsweise die bei den meisten nativen Enzymen nicht realisierte Möglichkeit der photochemischen Aktivierung von Katalysatormolekülen an. Dadurch kann die für enzymatische Katalysen oft entscheidende funktionelle Rolle der Proteinumgebung erfolgreich ersetzt werden. Darüber hinaus lassen sich zur Konstruktion der Reaktionszentren von bionischen Modellverbindungen neben den in der Natur normalerweise vorkommenden



Metallionen und Ligandentypen auch solche Koordinationsverbindungen verwenden, die zwar in der Biosphäre keinerlei Rolle spielen, aber trotzdem zur Nachahmung der gewünschten Funktion geeignet erscheinen. So wird ein breites Spektrum von potentiell katalytisch aktiven Elementen des Periodensystems und ein Arsenal von stabilen, synthetisch leicht zugänglichen Liganden nutzbar. Unabhängig vom natürlichen Selektionsdruck können diese Bausteine zur Entwicklung von artifiziellen Enzymen nach beliebigen Kriterien ausgewählt und kombiniert werden.

### 1.2.3 Photokatalytische Substratwandlungsreaktionen

Die homogene Photokatalyse stellt eine der wichtigsten Grundlagen für die erfolgreiche Realisierung der hier vorgestellten Ideen dar. Sie kombiniert die Vorteile der homogenen Katalyse chemischer Umsetzungen mit den einfachen und äußerst milden Reaktionsbedingungen, unter denen sich photochemische Prozesse durchführen lassen. Photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen werden erst seit wenigen Jahren gezielt erforscht und das Phänomen der Photokatalyse ist hinsichtlich der Definition und Interpretation nicht immer unumstritten [102-116]. Nach einem Vorschlag der IUPAC können alle katalytischen Reaktionen, die unter Lichtabsorption durch einen Katalysator oder durch ein Substrat erfolgen, als Photokatalysen bezeichnet werden [112,114].

Photoreaktionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß katalytische Substratwandlungsprozesse nur unter fortwährender Bestrahlung mit Licht zu beobachten sind, werden häufig als photoassistierte Reaktionen bezeichnet [114,116]. Sie sind für die Entwicklung von photokatalytisch wirksamen artifiziellen Enzymen von besonderer Bedeutung, da nur mit solchen Systemen, bei denen in jedem neuen Katalysezyklus mindestens ein Photon absorbiert wird, eine endergonische Substratwandlung zur Photosynthese von energiereichen Reaktionsprodukten erreicht werden kann. Darüber hinaus erlauben photoassistierte Zyklen eine direkte Kontrolle der katalytischen Aktivität, auf die im folgenden Abschnitt kurz eingegangen werden soll.

### 1.2.4 Steuerung und Regulation: Licht als Informationsträger

Die Funktion der Stoffwechselfvorgänge biologischer Systeme wird durch ein komplexes Netzwerk von Regelkreisen aufrecht erhalten. Zur Steuerung der enzymatischen Aktivität bedient sich die Natur einer Reihe unterschiedlicher Regulationsmechanismen, darunter allosterische Wechselwirkungen, Stimulation und Inhibition durch spezielle Kontrollproteine, proteolytische Aktivierung, sowie die reversible Modifizierung von kovalenten Bindungen durch Phosphorylierung, Dephosphorylierung oder Redoxvorgänge [117-119]. Entsprechende effiziente Kontrollmechanismen sind (neben dem in der Natur stets verwirklichten Prinzip der totalen Rezyklierung von Ressourcen) für die Entwicklung neuer technischer Verfahren ebenfalls anzustreben [120,121].

Photonen können als Licht-Signale zur direkten und schnellstmöglichen Übertragung von Information über große Entfernungen eingesetzt werden. Im Bereich der chemischen Forschung werden daher in zunehmendem Maße Anstrengungen unternommen, um neue Verbindungen und Regulationssysteme zu konstruieren, die für die Übertragung und Speicherung von Informationen auf molekularer Basis geeignet sind [122-124]. Auch in der belebten Natur werden zahlreiche Vorgänge durch die Übertragung von Licht oder durch photochemische molekulare Schaltprozesse gesteuert [125,126]. Die Regulation der enzymatischen Aktivität wird in biologischen Systemen allerdings nur in sehr seltenen Ausnahmefällen sogenannter Photoenzyme [127] direkt durch Lichtabsorption erreicht. Bisher sind lediglich drei Beispiele für native Photoenzyme dokumentiert worden (Protochlorophyllid-Reduktase [128], Photoprodukt-Lyase [129] und DNA-Photylase [130,131]). Dennoch erweisen sich auch viele andere Biokatalysatoren als lichtempfindliche Verbindungen und in einigen Fällen kann die Aktivität dieser Enzyme durch elektromagnetische Strahlung kontrolliert werden [123,132].

Für die Anwendung artifizieller Enzyme bietet sich eine Steuerung und Regulation (kontrollierte Aktivierung oder Inhibierung) durch Licht geradezu als die ideale



Lösung an. Daher sollten zur Entwicklung von Photozymen vor allem solche molekularen Systeme angestrebt werden, bei denen sich die katalytische Aktivität direkt durch die Absorption von Lichtquanten kontrollieren läßt. Die Substratwandlungsreaktionen von photokatalytisch wirksamen artifiziellen Enzymen sollten aus diesen Gründen also möglichst durch die Kombination geeigneter Teilreaktionen zu photoassistierten Kreisprozessen [114,116] realisiert werden.

### 1.2.5 Aktivierung: Licht als Energiequelle

Nach der inzwischen allgemein gebräuchlichen Auffassung sind Katalysatoren Stoffe, welche, ohne selbst wesentlich durch die Reaktion verbraucht zu werden, die Geschwindigkeit erhöhen, mit der ein chemischer Prozeß seinem jeweiligen Gleichgewicht zustrebt. Die Beschleunigung von Substratwandlungsreaktionen (gekennzeichnet durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{cat}}/k_{\text{uncat}}$ ) erreicht bei zahlreichen Biokatalysatoren ein geradezu unvorstellbar hohes Ausmaß. So werden in vielen Fällen enzymatischer Katalysen Werte im Bereich  $10^{10}$  bis  $10^{15}$  erreicht [133]. Mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies, daß ein typisches Enzym in nur etwa 1 Sekunde einen Reaktionsumsatz ermöglicht, für den unter gleichen experimentellen Bedingungen in Abwesenheit des Katalysators 300 bis 30000000 Jahre nötig wären [75]. Diese enorme Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch eine Verringerung und somit eine leichtere Überwindung der Aktivierungsbarriere der jeweiligen chemischen Transformation mit Hilfe eines Katalysators erreicht.

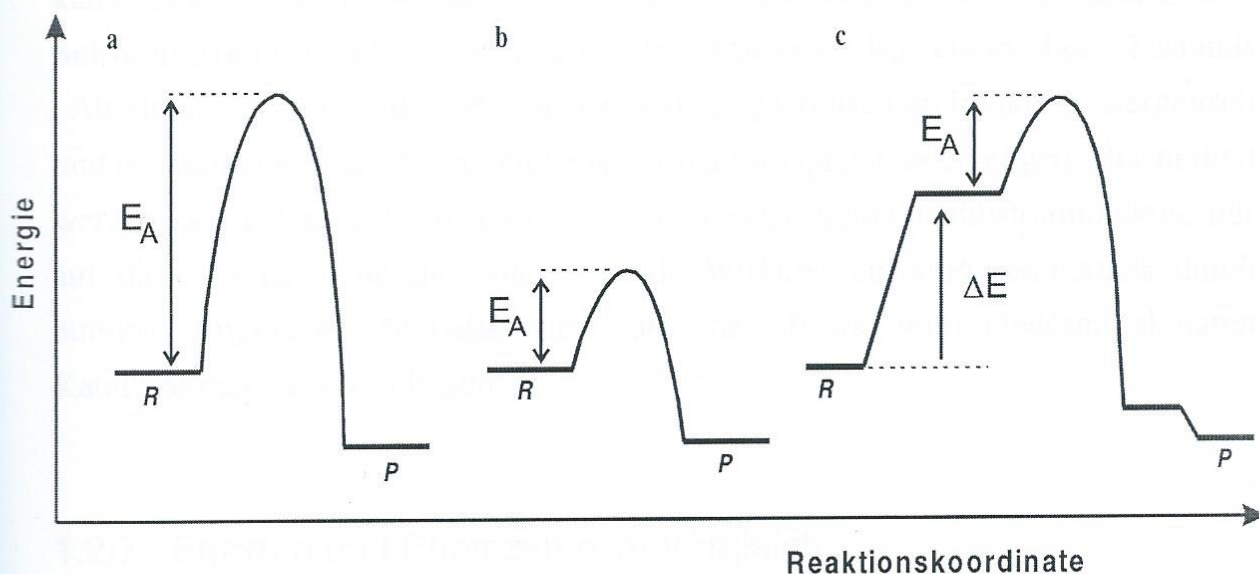
Durch Absorption von Lichtquanten werden Moleküle für kurze Zeit in einen aktivierten, energiereichen Zustand versetzt. Dabei liegen die Energien der elektronisch angeregten Zustände von Koordinationsverbindungen jeweils um einige 100 kJ höher als die Aktivierungsenergien typischer chemischer Reaktionen von Metallkomplexen [116]. So könnten bei ausreichender Lebensdauer der elektronisch angeregten Zustände im Prinzip alle chemischen Umsetzungen im Vergleich zu entsprechenden Reaktionen aus dem elektronischen Grundzustand

durch die leichtere Überwindung kinetischer Barrieren mit Hilfe von Licht ausgelöst und beschleunigt werden, auch wenn diese Vorgänge nicht katalytisch sondern stöchiometrisch erfolgen sollten. Dabei ist allerdings zu beachten, daß jedes Molekül im elektronisch angeregten Zustand deutlich veränderte chemische und physikalische Eigenschaften besitzt. Diese Tatsache läßt sich jedoch wiederum gezielt zur Eröffnung von neuen Reaktionswegen einsetzen, die aus dem elektronischen Grundzustand nicht eingeschlagen werden könnten. Derartige Überlegungen stellen ein weiteres wichtiges Argument für den Einsatz photochemischer Strategien zur Entwicklung von funktionellen Enzym-Modellverbindungen dar. Darüber hinaus werden viele Substratwandlungsprozesse erst durch die Absorption von Lichtquanten thermodynamisch ermöglicht. Zu diesen Reaktionen zählen alle Vorgänge, die direkt oder indirekt zur chemischen Umwandlung und Speicherung von solarer Energie [134-137] in Form geordneter Strukturen und energiereicher Reaktionsprodukte führen.

### 1.2.6 Elektronisch angeregter Zustand und Übergangszustand

Die katalytische Wirkung von Enzymen beruht, wie im vorhergegangenen Abschnitt bereits erwähnt wurde, im Wesentlichen auf einer Verringerung der Aktivierungsenergie  $E_A$  einer bestimmten Substratwandlungsreaktion. Die häufig erstaunlich effiziente Beschleunigung chemischer Prozesse durch Biokatalysatoren wird in der Hypothese vom entatischen Zustand (*entatic, energized state*) darauf zurückgeführt, daß ein Enzym in seinem katalytisch aktiven Zentrum die energiereiche, gespannte Koordinationsgeometrie (*strained geometry*) des zu überwindenden kritischen Übergangszustands der entsprechenden Reaktion bereits weitgehend vorgebildet enthält [138-141]. Dabei spielt das jeweilige Proteingerüst eine entscheidende Rolle als eine strukturaufzwingende Ligandenumgebung, die nach der Ausbildung des Enzym-Substrat Komplexes zu einer energetischen Destabilisierung des Ausgangszustands der Reaktion führt und somit gleichzeitig zur Beschleunigung der Produktbildung beiträgt. In einem qualitativen Energieprofil läßt sich ein derartiger Katalysatoreffekt auf eine beliebige chemische Reaktion anschaulich verdeutlichen (Abbildung 3).





**Abb. 3** Qualitatives Energiepotentialdiagramm [11,141] für einen einstufigen chemischen Substratwandelvorgang ( $R$ : Reaktanden,  $P$ : Produkte). **a:** unkatalysierte Reaktion; **b:** katalysierte Reaktion (konventionelles Modell der Reaktionsbeschleunigung durch Verringerung der Aktivierungsenergie  $E_A$ ); **c:** Katalyse durch Erzeugung eines energiereichen entatischen Zustands, der um den Betrag  $\Delta E$  näher am Übergangszustand liegt und somit ebenfalls zur Beschleunigung der Reaktion beiträgt.

Eine der größten Herausforderungen für die erfolgreiche Entwicklung von artifiziellen Enzymen besteht nun darin, die Funktionsweise des durch Bildung eines entatisch gespannten Zustands wirkenden Proteingerüsts auf möglichst einfache und effiziente Weise ersetzen zu können. Einen eleganten und synthetisch nur wenig anspruchsvollen Lösungsansatz dieser Problematik erlaubt auch hier die photochemische Aktivierung von Koordinationsverbindungen.

Moleküle unterliegen in elektronisch angeregten Zuständen sehr häufig deutlichen Strukturänderungen (Jahn-Teller Verzerrung, Variation von Bindungsabständen), die sich bei lumineszierenden Systemen sehr leicht anhand der Stokes-Verschiebung beobachten lassen [134]. Darüber hinaus wird in vielen angeregten Zuständen eine starke Verschiebung von Ladungsdichte innerhalb molekularer

Einheiten erreicht. Durch die Auswahl geeigneter photoreaktiver Verbindungen kann daher versucht werden, über die Lichtabsorption an einer artifiziellen Substratbindungsstelle in Analogie zum Konzept des entatischen Zustands (Abbildung 3) eine dem Übergangszustand der gewünschten Reaktion energetisch und geometrisch möglichst ähnliche Koordinationssphäre zu erzeugen. Vermutlich werden sich einige der am schwierigsten zu aktivierenden Substratmoleküle nur auf diese Weise ohne die unterstützende Wirkung eines Proteingerüsts durch einfach aufgebaute Modellsysteme auf der Basis von niedermolekularen Katalysatoren umsetzen lassen.

### 1.2.7 Enzyme und Photozyme im Vergleich

Es zeigte sich im Verlauf dieser Arbeit, daß photokatalytisch wirksame artifizielle Enzyme (Photozyme) und Biokatalysatoren neben vielen grundsätzlichen Unterschieden auch eine Reihe von interessanten Analogien aufweisen. So verlaufen beispielsweise die Umsetzungen von Enzymen und Photozymen unter optimierten Bedingungen bei Substratsättigung nach einer Kinetik 0. Ordnung mit der jeweiligen Maximalgeschwindigkeit ab, die direkt proportional zur Menge des eingesetzten Katalysators ist. Dabei ist allerdings zu beachten, daß bei Photozymen (wenn deren Funktion, wie hier angenommen werden soll, auf einem photoassistierten Substratwandlungsprozeß beruht) die Zahl der tatsächlich im stationären Zustand vorliegenden aktiven Zentren in einem Reaktionsgemisch keine konstante Größe, sondern vielmehr eine Funktion der absorbierten Strahlungsintensität ist.

Phänomene wie die Inhibierung von enzymatischen Reaktionen lassen sich ebenfalls auf die durch Photozyme katalysierten Prozesse übertragen. So kann der Vorgang der kompetitiven Hemmung eines Enzyms mit der Desaktivierung des reaktiven angeregten Zustands eines Photozyms durch einen Löschprozeß mit einem weiteren Reaktionspartner verglichen werden, welcher im Gegensatz zur Reaktion mit dem Substratmolekül jedoch nicht zur Bildung des gewünschten Produkts führt. Eine reversible nichtkompetitive Hemmung der Photozym-



Aktivität läßt sich dagegen sehr leicht durch Reduzierung der Bestrahlungsstärke bis hin zum völligen Stillstand der katalytischen Reaktion erreichen. Werden die gebildeten Reaktionsprodukte aufgrund mangelnder Selektivität von Photozymen ebenfalls als geeignete Substrate erkannt, so kann auch der in der Natur häufig beobachtete Effekt der reversiblen Produkthemmung auftreten.

Quantitative Kriterien zur Beurteilung der Effizienz der katalytischen Substratwandlungsreaktionen von Enzymen und Photozymen lassen sich problemlos bestimmen und direkt miteinander vergleichen. In Analogie zum photometrischen Enzym-Aktivitätstest kann sehr leicht die Messung der jeweiligen Produktbildungs-Quantenausbeute eines Photozyms durchgeführt werden. Auch wichtige Kennzahlen wie die Wechselzahl oder die Anzahl der maximal durchlaufenen Katalysezyklen (*turnover frequency*, *turnover number* [142]) können für Photozyme bestimmt werden und mit den bekannten Eigenschaften der nachgeahmten Enzyme verglichen werden. Dabei wurden inzwischen bereits sehr vielversprechende Resultate erzielt (vgl. Anhang I), die zur gezielten Suche nach weiteren Beispielen für Photozyme ermutigen. In den folgenden Abschnitten sollen nun einige der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Nachahmung von biokatalytischen Systemen kurz vorgestellt werden.

## 2 Hauptteil

Als erste Anwendungsbeispiele für die Entwicklung von Photozymen wurden zunächst verschiedene Substratwandlungsreaktionen ausgewählt, die in der Natur von Proteinen aus dem Bereich der Oxidoreduktase-Enzymklasse katalysiert werden [1]. Die Funktionen der untersuchten Systeme umfassen die Katalyse von Elektronen- und Atom-Transferprozessen, die chemische Speicherung von Energie und die selektive Aktivierung kleiner Moleküle. Als Vertreter der hydrolytisch wirksamen Klasse von Biokatalysatoren wurden auch Beispiele aus der Reihe der Nuclease-Enzyme bearbeitet, die sich zur Transformation von DNA und RNA einsetzen lassen.

Während sich eine detaillierte Beschreibung dieser Untersuchungen in den größtenteils auch im Anhang abgedruckten wissenschaftlichen Publikationen finden läßt, wurde im vorliegenden Kapitel vor allem versucht, die wichtigsten Teilaspekte der neuen Strategien und Lösungsansätze zur Übertragung biologischer Funktionsprinzipien auf die photokatalytisch wirksamen artifiziellen Enzyme zu skizzieren. Im Mittelpunkt des Interesses stand dabei in den meisten Fällen eine Diskussion aus der Sichtweise der bioanorganischen Chemie, bei der die Rolle der Metallzentren für die jeweiligen enzymatischen Reaktionen im Vordergrund steht.

### 2.1 Untersuchungen zur artifiziellen Photosynthese

Die chemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie durch die Photosynthese [143,144] stellt den zentralen natürlichen Vorgang zur Erzeugung und Speicherung von Stoffwechselenergie und gleichzeitig den wohl am schwierigsten durch niedermolekulare Modellverbindungen nachzubildenden biologischen Prozeß dar. Nahezu alle freie Energie, die von biologischen Systemen verbraucht wird, stammt vom Sonnenlicht, das durch die Photosynthese



von Bakterien, Algen und höheren Pflanzen eingefangen wird. Der Reaktionsverlauf der photosynthetischen Energiewandlung kann dabei als Resultat der Wirkungsweise eines äußerst effizienten photokatalytischen Systems aufgefasst werden [145].

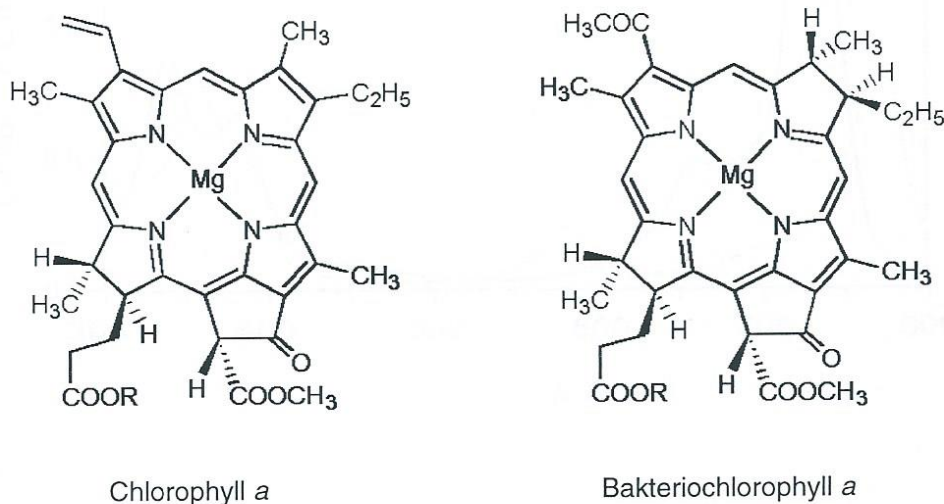
Seit vielen Jahren werden große Anstrengungen unternommen, um Teilaspekte dieser Vorgänge durch synthetische Modellsysteme nachzuahmen [146-153] und so die solare Energie auf ähnliche Weise direkt für endergonische chemische Umwandlungen durch eine künstliche Photosynthese nutzbar zu machen.

### 2.1.1 Lichtabsorption und spektrale Sensibilisierung

In den pigmenthaltigen Membranproteinen von photoautotrophen Organismen beginnen die Lichtreaktionen der Photosynthese mit der Absorption von Photonen durch die Farbstoffe der Lichtsammelkomplexe (*light-harvesting*), von denen aus die Anregungsenergie zu einem Reaktionszentrum weitergeleitet wird. Dort findet unter Beteiligung von redoxaktiven Komponenten eine Ladungstrennung (*charge-separation*) zwischen Donor und Akzeptormolekülen statt, die erst in vielen weiteren, gekoppelten Folgeschritten zur permanenten Speicherung der Lichtenergie in Form chemischer Bindungen führt. Die intermediär an der Reaktion beteiligten Lichtsammelpigmente werden in diesem Vorgang ständig regeneriert und wirken somit als Photosensibilisatoren [112], die eine sehr große Zahl von Katalysezyklen unbeschadet überstehen.

Eine der entscheidenden Grundvoraussetzungen für die erfolgreiche Entwicklung von synthetischen Modellverbindungen, die in der artifiziellen Photosynthese eingesetzt werden sollen, stellt daher zunächst einmal die Bereitstellung von chromophoren molekularen Funktionseinheiten zur wirksamen Absorption eines möglichst großen Spektralbereichs des einfallenden Sonnenlichts dar. Tetrapyrrol-Farbstoffe bilden die wichtigste Substanzklasse für entsprechende Sensibilisatoren in der natürlichen und künstlichen Photosynthese [154,155]. In den photosynthetischen Reaktionszentren von Bakterien und Pflanzen werden vor

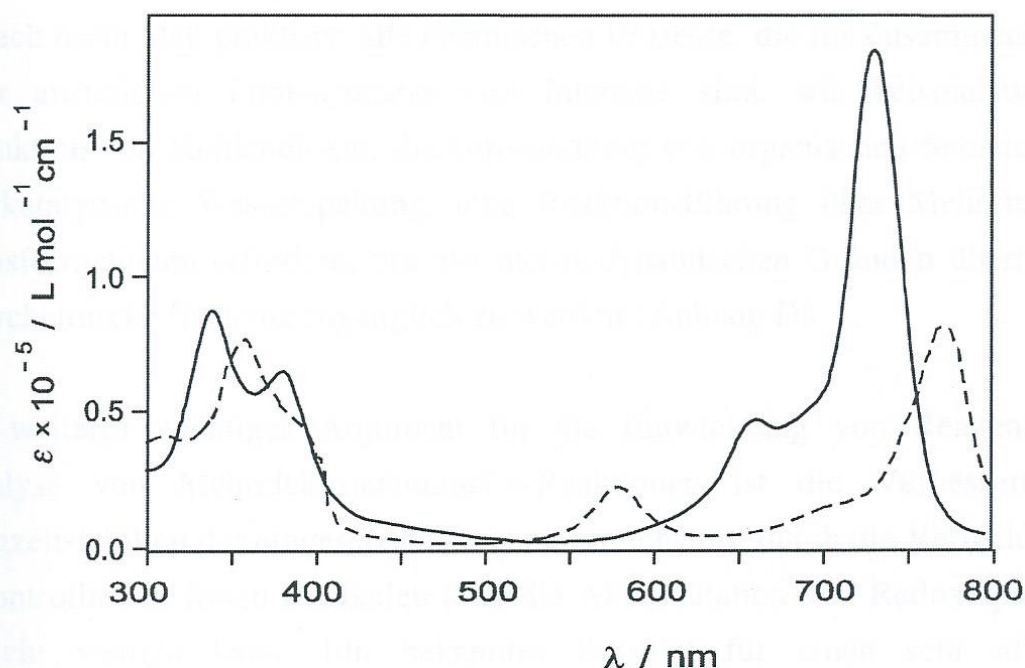
allem modifizierte Hydroporphyrin-Derivate wie beispielsweise die magnesiumhaltigen Chlorophylle zur primären Ladungstrennung und als lichtsammelnde Pigmente eingesetzt. Strukturen von Chlorophyll-Komplexen sind in Abbildung 4 wiedergegeben.



**Abb. 4** Strukturformeln typischer Tetrapyrrol-Makrozyklen, die in photosynthetisch aktiven Bakterien oder Pflanzen als Pigmente der Lichtsammelproteine und als redoxaktive Cofaktoren der Reaktionszentren eingesetzt werden [156]. **R**: aliphatische Phetyl-Seitenkette, die zur Verankerung der Chlorophyll-Farbstoffe in der hydrophoben Proteinmembran dient.

Die spektroskopischen Eigenschaften der wichtigsten in der Natur eingesetzten Photosensibilisator-Moleküle lassen sich relativ leicht durch die Synthese von geeigneten Metalloporphyrin- und Metallophthalocyanin-Komplexen simulieren [157]. Für den Einsatz in Reaktionszentren zur artifiziellen Photosynthese sollten nur diamagnetische Zentralmetalle und schnelle Elektronenübertragungs-Prozesse aus den angeregten Singulett-Zuständen der Tetrapyrrol-Liganden angestrebt werden (Anhang C). In Abbildung 5 sind die optischen Spektren von Bakteriochlorophyll a und einer Modellverbindung mit einem vergleichbar stark ausgeprägten Lichtsammel-Potential gegenübergestellt.





**Abb. 5** Modellierung der spektroskopischen Eigenschaften von photosynthetischen Lichtsammel-Pigmenten durch makrozyklische Koordinationsverbindungen. Vergleich der Absorptionsspektren des blaugrün gefärbten Metallophthalocyanin-Sensibilisators  $[(\text{Pc})\text{Sb}]^+$  (—, [157]) und einer Lösung von Bakteriochlorophyll  $a$  (- - -, [158]), das aus dem Reaktionszentrum von Purpurbakterien extrahiert wurde (jeweils in Aceton).

### 2.1.2 Katalyse von Mehrelektronentransfer-Reaktionen

Für die Anwendung von photoinduzierten Elektronentransfer-Prozessen im Bereich der Photokatalyse und der artifiziellen photosynthetischen Sonnenenergie-wandlung ist es äußerst wichtig, Systeme zu entwickeln, die dazu in der Lage sind, durch die Absorption nur eines einzigen Photons Redoxreaktionen auszulösen, die mit der Übertragung von mehreren Elektronen auf ein Substratmolekül verbunden sind [96,159-161]. Nur auf diese Weise werden sich (obwohl es bisher bereits zum Teil gelungen ist, die Ladungstrennung photosynthetischer Primärprozesse erfolgreich nachzuahmen [151,153]) in Zukunft synthetische Reaktionszentren

konstruieren lassen, die mit einem ausreichenden Wirkungsgrad auch zu permanenten Speicherprodukten führen können. Der Grund dafür liegt ganz einfach darin, daß praktisch alle chemischen Prozesse, die im Zusammenhang mit einer artifiziellen Photosynthese von Interesse sind, wie beispielsweise die Reduktion von Kohlendioxid, die Umwandlung von organischen Substraten oder die katalytische Wasserspaltung, eine Reaktionsführung über Mehrelektronentransformationen erfordern, um aus thermodynamischen Gründen überhaupt für solarchemische Systeme zugänglich zu werden (Anhang D).

Ein weiteres wichtiges Argument für die Entwicklung von Reagenzien zur Katalyse von Mehrelektronentransfer-Reaktionen ist die Verbesserung der Langzeitstabilität der eingesetzten Systeme, welche nur durch die Vermeidung von unkontrollierten freien Radikalen über die Akkumulation von Redoxäquivalenten erreicht werden kann. Ein bekanntes Beispiel für einen sehr effizienten Katalysator, der als *multielectron transfer sensitizer* [96,160] wirkt, stellt in der Natur der sauerstoffentwickelnde Komplex des Photosystems II dar. Auf dieses System und die Möglichkeiten zur Nachahmung seiner Funktion soll im folgenden Abschnitt kurz etwas näher eingegangen werden.

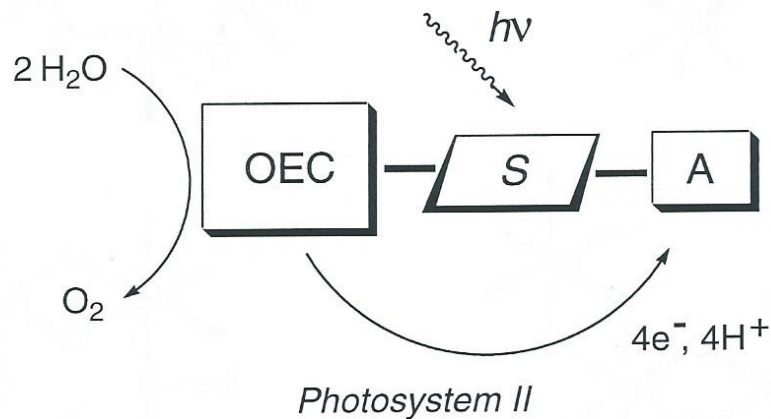
### 2.1.3 Ansätze zur oxidativen Wasserspaltung

Die erfolgreiche Modellierung der oxidativen Teilreaktionen des natürlichen Photosyntheseapparats von Pflanzen und Algen unter lichtinduzierter Spaltung von Wassermolekülen und gleichzeitiger Freisetzung von Sauerstoff stellt eine der größten Herausforderungen an die Chemie dar und ist derzeit trotz höchster Anstrengungen in diese Richtung noch immer weitgehend ungelöst [162-168].

Das grundlegende Prinzip der bei der Wasseroxidation im Photosystem II (PS II) ablaufenden Reaktionen ist in Abbildung 6 stark vereinfacht wiedergegeben. PS II ist ein großer, membrangebundener Proteinkomplex, dessen genaue Struktur noch immer unbekannt ist. An der für Wasser zugänglichen Grenzfläche des Proteins befindet sich ein Metallcluster, in dem vier redoxaktive Manganzentren gebunden

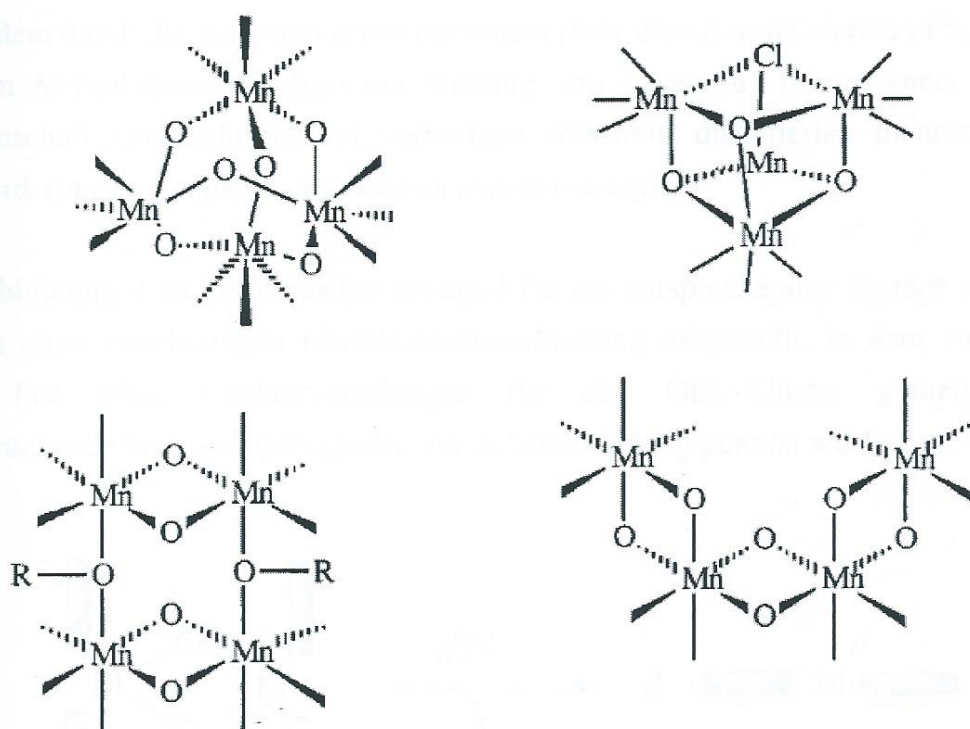


sind. Dieser wasseroxidierende Komplex (*oxygen evolving complex*, OEC) katalysiert, vermutlich gekoppelt über eine benachbarte Tyrosin-Seitenkette und Imidazolgruppen des Proteingerüsts, die zur Bildung von Sauerstoff aus zwei Wassermolekülen nötigen Elektronen- und Protonentransfer-Schritte [143].



**Abb. 6** Schematische Darstellung der funktionellen Grundlagen der oxygenen Photosynthese. Unter Lichtabsorption ( $\lambda \leq 680 \text{ nm}$ ) werden Wassermoleküle durch photokatalytische Übertragung von Protonen und Elektronen zu Luftsauerstoff oxidiert. OEC: Manganhaltige, wasserspaltende Oxidase (*oxygen evolving complex*). S: Pigmente des Photosystems II, darunter etwa 200 Antennenchlorophylle, 50 Carotinoide, ein Reaktionszentrum P680, 2 Chlorophylle, 2 Phäophytine (*sensitizer*). A: Plastochinon Cofaktoren, die intermediär als Oxidationsmittel dienen (*acceptor*).

Für die Struktur des manganhaltigen Clusters im OEC von PS II und für mögliche Reaktionsmechanismen der cluster-katalysierten Wasseroxidation existieren zahlreiche Vorschläge [166-173]. Einige der Strukturmodelle, die für eine Anordnung der vier Manganzentren im wasseroxidierenden Cluster diskutiert werden sind in Abbildung 7 wiedergegeben [162]. Diese Vorschläge basieren unter anderem auf möglichen Kombinationen der Metallabstände  $2.7 \text{ \AA}$  und  $3.3 \text{ \AA}$ , die durch röntgenspektroskopische EXAFS-Messungen an Photosystem II erhalten wurden [171]. Man vermutet weiterhin auf der Basis dieser EXAFS-Daten, daß die Manganzentren lediglich von Donor-Atomen wie Sauerstoff (Carboxylate) oder Stickstoff, nicht aber von schwefelhaltigen Donorliganden umgeben sind.



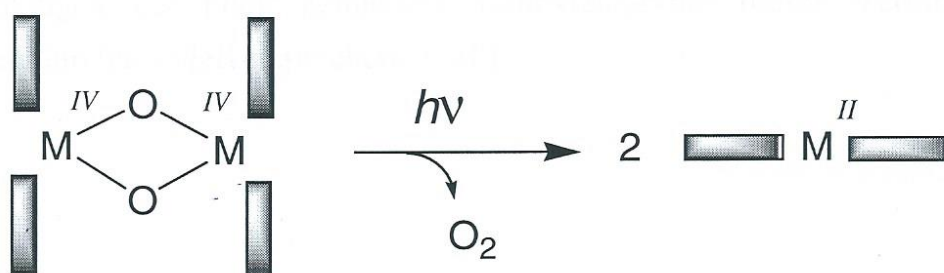
**Abb. 7** Zusammenstellung einiger hypothetischer Strukturvorschläge für den manganhaltigen Cluster im aktiven Zentrum der wasserspaltenden Oxidase aus dem OEC (*oxygen evolving complex*) von Photosystem II [162].

Von ganz entscheidender Bedeutung für die hier angestellten Überlegungen ist die Tatsache, daß die Sauerstoffentwicklung im OEC ausgehend von der reduzierten Form des Clusters in einem stufenweisen Redoxprozeß erfolgt, der fünf diskrete und unterscheidbare Oxidationszustände (*S-states*) und vier lichtinduzierte Einzelschritte beinhaltet [162]. Man entdeckte diesen Zusammenhang bereits vor etwa 30 Jahren, als man beobachtete, daß dunkeladaptierte Chloroplasten bei Bestrahlung mit kurzen Lichtblitzen nur nach jedem vierten Blitz Sauerstoff freisetzen. Mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies, daß es prinzipiell möglich sein sollte, auf der Basis von Metallkomplexen ein System zu



konstruieren, das (ähnlich wie der photosynthetische Mangan-Cluster im  $S_3$ -state) im elektronischen Grundzustand thermisch noch ausreichend stabil ist und trotzdem durch die Absorption von nur einem (hier dem jeweils vierten) Photon in einem Mehrelektronen-Schritt zur Bildung von Sauerstoff führen kann. Diese Eigenschaft entspricht der im vorherigen Abschnitt diskutierten theoretischen Anforderungen an einen *multielectron transfer sensitizer*.

In Abbildung 8 ist ein einfaches Beispiel für ein entsprechendes System auf der Basis einer zweikernigen Koordinationsverbindung dargestellt, in dem zugleich das fast allen Strukturvorschlägen für den OEC-Cluster gemeinsame, verbrückende bis( $\mu$ -oxo)-Fragment zur Substratbindung genutzt wird:



**Abb. 8** Minimalistischer Konstruktionsansatz für ein funktionelles Modell zur oxidativen Wasserspaltung durch einen lichtempfindlichen zweikernigen Metallkomplex. Die breiten Balken symbolisieren die Koordination eines geeigneten redoxaktiven Zentralmetalls (M) durch makrozyklische Liganden wie beispielsweise Porphyrine oder Phthalocyanine, die zur Unterstützung der axialen Elektronentransfer-Schritte und zur Photosensibilisierung der Gesamtreaktion dienen.

In einem idealen Modellkomplex zur oxidativen Wasserspaltung sollte das Zentralmetall diamagnetisch sein und der reaktive angeregte Zustand sollte eine Triplett-Spinmultiplizität aufweisen, um eine effiziente Umsetzung zu Disauerstoff im Triplett-Grundzustand zu begünstigen und gleichzeitig die Freisetzung von reaktiven Sauerstoff-Spezies (Radikale, Singulett-Sauerstoff) zu verhindern.

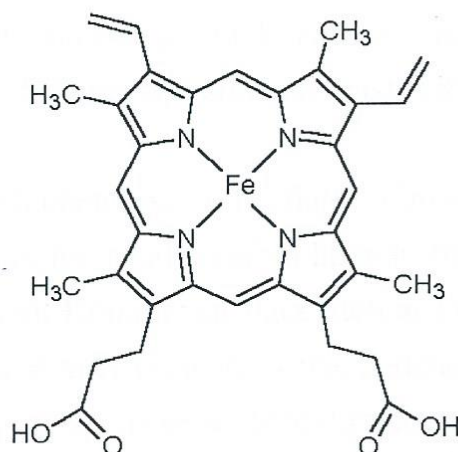
Als Ausgangsverbindungen zur Entwicklung von solchen mehrkernigen Photokatalysatoren bieten sich in diesem Zusammenhang Koordinationsverbindungen von makrozyklischen Tetrapyrrol-Pigmenten an, da durch diese eine Vielzahl verschiedener Metallzentren gebunden und eine Reihe interessanter oligomerer Strukturen gebildet werden kann [177].

Porphyrinkomplexe der frühen Übergangsmetalle Zr(IV) und Hf(IV) weisen einige für die in Abbildung 8 beschriebenen Zwecke günstige Eigenschaften auf. So ist bekannt, daß einkernige Chlorokomplexe dieser Metalloporphyrine in Gegenwart von Wasser sehr leicht zu bis( $\mu$ -oxo)-verbrückten Verbindungen reagieren. Die Abstände der Zentralmetalle betragen in diesen zweikernigen Systemen etwa 3.1 Å für Zirconium [178] und Hafnium [179]. Erste Untersuchungen zur photochemischen Redoxreaktivität dieser Verbindungen erscheinen durchaus vielversprechend [180].



## 2.2 Funktionelle Modellverbindungen von Hämoproteinen

Häm-Eisen Proteine bilden eine der wichtigsten Klassen von Oxidoreduktase-Enzymen. Etwa ein Zehntel aller bisherigen Einträge der Proteinstrukturdatenbank PDB [3] enthalten einen oder mehrere Verweise auf den Eisen-Protoporphyrin IX Komplex Häm (Abbildung 9). Diese Untereinheit liegt als ein gemeinsamer, fest an das jeweilige Proteingerüst gebundener Cofaktor in allen Enzymen dieser Verbindungsklasse vor.



Häm (Fe-Protoporphyrin IX)

**Abb. 9** Struktur der reduzierten Fe(II)-Form der Metalloporphyrin-Gruppierung, die als prosthetische Gruppe und zentrale Funktionseinheit in den aktiven Zentren der Hämoproteine enthalten ist [181].

Beispiele für Häm-Eisen Enzyme sind die Globine, sowie Cytochrome, Katalasen und Peroxidasen [181-184]. Die biologische Funktion dieser Proteine ist sehr vielfältig. Eine herausragende Stellung nimmt jedoch neben der Rolle von Cytochromen für den Elektronentransport innerhalb der Zelle die Koordination und die katalytische Umsetzung sauerstoffhaltiger Substrate ein. So werden

Aufnahme, Transport und Speicherung von Sauerstoff in der Mehrzahl höherer Organismen durch die Häm-Gruppierung ermöglicht (Hämoglobin, Myoglobin). Zu weiteren wichtigen, durch Hämoproteine katalysierten Reaktionen in biologischen Systemen gehören die Aktivierung und Übertragung von Sauerstoff durch Mono-oxygenierung (Cytochrom P450), sowie die Inaktivierung und Verwertung von Peroxiden (Katalase, Peroxidase).

Allen aktiven Zentren dieser Enzyme gemeinsam ist die Eigenschaft, daß es sich bei der prosthetischen Häm-Gruppierung um eine vom Proteingerüst weitgehend unabhängige funktionelle Untereinheit mit signifikanter elektronischer Delokalisation handelt, die im Verlauf ihrer Katalysezyklen häufig deutlichen Konformationsänderungen unterliegt und zudem energetisch niedrigliegende Zustände mit wechselnder Spinnmultiplizität aufweist [183].

Diese Besonderheiten erlauben es, mit relativ einfachen Mitteln erfolgreich niedermolekulare synthetische Modellverbindungen für Hämoproteine auf der Basis von Metalloporphyrin-Komplexen darzustellen [185-189]. Darüber hinaus liegt es aber auch nahe, daß man versucht, verschiedene Aspekte der Katalyse an Häm-Eisen Zentren, wie beispielsweise Strukturänderungen oder den Wechsel zwischen einer low-spin und einer high-spin Elektronenkonfiguration am Zentralmetall, gezielt durch photochemische Aktivierung auszulösen und so zur kontrollierten Sauerstoffaktivierung und Transformation von Substraten einzusetzen.

### 2.2.1 Metalloporphyrin $\pi$ -Kationradikal Zwischenstufen

Untersuchungen zum Mechanismus der Katalysezyklen von Hämoproteinen und entsprechenden Modellverbindungen, an denen Sauerstoff-Substrate beteiligt sind, haben gezeigt, daß in vielen Fällen eine gemeinsame reaktive Zwischenstufe (*compound I*) durchlaufen wird, deren Elektronenstruktur sich, neben zahlreichen redox-isomeren Resonanzstrukturen, als ein Porphyrin  $\pi$ -Kationradikal ( $P^{\cdot+}$ ) mit einer zentralen Oxo-Ferryl  $Fe(IV)=O$  Einheit beschreiben läßt [190-193]. Dieses



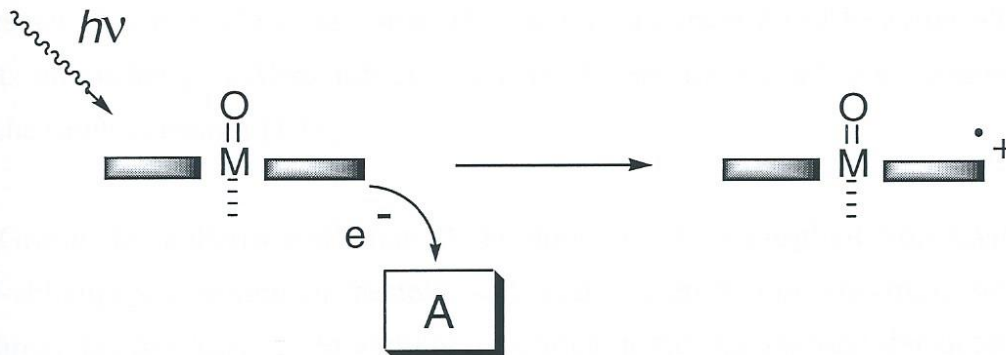
äußerst reaktive  $(P\cdot^+)Fe(IV)=O$  Intermediat mit ungewöhnlich hoher formaler Oxidationsstufe am Zentralmetall der Eisen-Protoporphyrin IX Gruppierung ist für die effiziente Umwandlung nicht-aktivierter Substrate durch Hämoproteine verantwortlich.

Während in den katalytischen Zyklen der Peroxidasen eine Oxidation verschiedener organischer Verbindungen zunächst durch Elektronentransfer zum Porphyrin  $\pi$ -Kationradikal von *compound I* ausgelöst wird, postuliert man für die Mechanismen der Cytochrom P450 Mono-oxygenase Enzyme eine Übertragung des Ferryl-Sauerstoffatoms auf das Substrat als entscheidenden Primärschritt [88]. Auch für die Substratwandlungsreaktionen von Häm-Eisen enthaltenden Katalasen spielt die reaktive *compound I* Zwischenstufe eine wichtige Rolle.

Auf Grund der Instabilität dieser paramagnetischen, hochvalenten Metallkomplexe ist es nicht leicht, strukturelle und funktionelle Modellverbindungen für die reaktiven *compound I* Zwischenstufen von Hämoproteinen zu erhalten. Daher wurden bisher auch nur sehr wenige Beispiele für die erfolgreiche Isolierung und Charakterisierung entsprechender Eisenporphyrin Komplexe beschrieben [191].

Einen möglichen Ausweg, um die Probleme zu umgehen, die sich generell mit den Versuchen zur Synthese von reaktiven Zwischenstufen ergeben, bieten auch hier photochemische Strategien zur Erzeugung der gewünschten Elektronenstruktur und Reaktivität (Anhang E). So lassen sich beispielsweise thermisch relativ stabile Metalloporphyrin-Derivate konstruieren, deren Funktion den Häm-Zentren erst nach photochemischer Aktivierung nahekkommt [194,195].

Auf diese Weise können auch photokatalytische Modellsysteme für Hämoproteine konstruiert werden. In Abwesenheit von potentiellen Substratmolekülen [195] lassen sich mit dieser Vorgehensweise zur Darstellung reaktiver Zwischenstufen mittels photochemischer Methoden entsprechende Modellverbindungen für die aktiven *compound I* Zentren von Häm-Eisen Enzymen gezielt in Lösung anreichern und anschließend untersuchen. In Abbildung 10 wird das Grundprinzip dieser neuen Strategie kurz geschildert.



**Abb. 10** Photochemischer Ansatz zur Darstellung von funktionellen Modellverbindungen für die reaktiven *compound I* Zwischenstufen von Oxidoreduktase Enzymen mit Häm-Eisen-Zentrum. Durch bimolekulare oxidative Löschung einer geeigneten hochvalenten und elektronisch angeregten Oxo-Metalloporphyrin Vorstufe mittels eines sakrifiziellen Einelektronen-Akzeptors (A) kann das entsprechende Metalloporphyrin  $\pi$ -Kationradikal *in situ* erzeugt werden [195].

### 2.2.2 Cytochrom P450 Mono-oxygenasen

Mono-oxygenase Enzyme sind dadurch gekennzeichnet, daß sie im Verlauf ihrer Katalysezyklen aus aktivierten  $O_2$ -Molekülen jeweils nur ein Sauerstoffatom auf ihr Substrat übertragen. Zu den wichtigsten Vertretern dieser Enzymklasse gehören die Hämoproteine der Cytochrom P450 Familie [196-199]. Diese Biokatalysatoren sind sehr weitverbreitet und erfüllen zudem eine Vielzahl von interessanten Funktionen.

Mehr als fünfhundert verschiedene P450 Gene wurden bereits aus den unterschiedlichsten Organismen und Organen isoliert. Die von Cytochrom P450 katalysierten Reaktionen umfassen unter anderem Hydroxylierung, Epoxidierung, Desalkylierung, Sulfoxidation, Desaminierung, Entschwefelung, Dehalogenierung, Peroxidierung und die Reduktion von N-Oxiden. Diese Substratwandlungsprozesse werden in der Natur relativ unspezifisch zur Eliminierung von



Fremdstoffen, aber auch gezielt zur Biosynthese von Prostaglandinen, Gallensäuren und Steroidhormonen, sowie zur Umwandlung von Fettsäuren eingesetzt. Als zentrale Funktionseinheit der Cytochrom P450 Enzyme wird, wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, ebenfalls eine reaktive *compound I* Zwischenstufe vermutet [199].

Auf Grund der außerordentlichen Bedeutung und Vielseitigkeit von Cytochrom P450-abhängigen Systemen besteht seit vielen Jahren ein enormes, beständig zunehmendes Interesse an Modelluntersuchungen zur Aufklärung der detaillierten Reaktionsmechanismen dieser Verbindungsklasse [200-202]. Auch die Konstruktion von supramolekularen Modellsystemen zur Nachahmung bestimmter Aspekte der katalytischen Funktion derartiger Hämoproteine wird zur Zeit sehr intensiv vorangetrieben [203-206]. Insbesondere die Möglichkeiten zur Übertragung von Sauerstoffatomen aus frei verfügbarem und ökologisch unbedenklichem Luftsauerstoff auf nicht weiter aktivierte organische Substrate wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe haben zur verstärkten Suche nach biomimetischen Katalysatoren für die organische Synthesechemie geführt [189].

In diesem Zusammenhang wurden teilweise auch bereits photochemische Strategien zur Sauerstoffaktivierung in Erwägung gezogen [194,207-209], um photokatalytische Modellsysteme für typische Mono-oxygenase Reaktionen wie beispielsweise die Epoxidierung von Substratmolekülen zu ermöglichen. Mit einfachen, nicht-biomimetischen Metalloporphyrinkomplexen lassen sich die wesentlichen Schritte der Katalysezyklen von Cytochrom P450 in photochemischen Teilreaktionen erfolgreich nachahmen. So führt die photochemische Oxidation von niedervalenten Porphyrinkomplexen einiger redoxaktiver Hauptgruppenmetalle [209] unter Sauerstoffaktivierung zu geeigneten hochvalenten Oxo-Metalloporphyrin Vorstufen [195], aus denen sich, wie in der Abbildung 10 beschrieben wurde, durch Absorption eines weiteren Photons eine *compound I* Zwischenstufe erzeugen läßt. Es zeigte sich dabei, daß photochemische Reaktionswege in bestimmten Systemen, wie im Falle der katalytischen Epoxidierung von Alkenen, im Vergleich zu thermischen Prozessen sogar zu einer Begünstigung der Stereoselektivität beitragen können [210,211].

### 2.2.3 Myeloperoxidase und Haloperoxidasen

Eine Sonderstellung innerhalb der Gruppe der Häm-Peroxidasen [212,213] nehmen die Enzyme ein, welche die Oxidation von Halogenidionen durch Wasserstoffperoxid katalysieren. Als primäre Reaktionsprodukte entstehen dabei Hypohalogenide wie  $\text{OCl}^-$ , die in Folgeschritten zur Halogenierung von organischen Substraten führen können. Zu dieser Gruppe von Hämoproteinen gehören die Myeloperoxidase und die Chlorperoxidase [214-218]. Die Reaktivität dieser Systeme ist durch eine starke pH-Abhängigkeit gekennzeichnet. Neben Chlorid werden meist auch Bromid und Iodid als Primärsubstrate oxidiert.

Geeignete Modellsysteme für diese Enzyme, die in der organischen Synthesechemie zur Halogenierung von Substraten eingesetzt werden könnten, sind bisher noch ausgesprochen selten zu finden [219-222]. Durch photochemische Aktivierung von Metalloporphyrinkomplexen (Anhang C) konnten wichtige Teilaspekte dieser Redoxsysteme bereits erfolgreich nachgeahmt werden [222]. Entsprechende Reaktionen sollten sich zur Entwicklung von neuartigen Photozymen nutzen lassen, die zur katalytischen Halogenid-Übertragung auf organische Substrate in Gegenwart von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel Verwendung finden könnten.



## 2.3 Lichtinduzierte Metalloradikal-Enzym Reaktivität

Freie Radikale sind in der Regel äußerst reaktive Spezies, die in biologischen Systemen rasch zur irreversiblen Schädigung und zum zerstörerischen Abbau von Gewebestrukturen führen können. Dennoch hat die Natur im Verlauf der Evolution eine Reihe von Wegen gefunden, um diese Prozesse zu kontrollieren und reaktive Radikale sogar gezielt in katalytischen Mechanismen einzusetzen. In den letzten Jahren wurde eine zunehmende Anzahl von Enzymen mit funktionellen Protein- und Metalloprotein-Radikalen beschrieben [9,223-231].

Die mechanistische Rolle dieser Radikalzentren besteht meist darin, nicht-aktivierte Substrate durch Abstraktion von Wasserstoffatomen für katalytische Umsetzungen zugänglich zu machen, die auf anderen Wegen nur schwierig zu erreichen wären [226]. In vielen Fällen sind die Radikale direkt an Aminosäureresten des Proteingerüsts lokalisiert. Als Radikalzentren dienen dabei häufig die Aminosäuren Tyrosin, Tryptophan und Glycin.

Während einige dieser Biokatalysatoren, wie beispielsweise die in anaeroben Mikroben relativ weit verbreiteten Glycyl-Radikal Enzyme [229], nur in Abwesenheit von Sauerstoff aktiv bleiben, entwickelten sich in der Natur auch verschiedene Strategien, um eine kontrollierte Erzeugung und Aufrechterhaltung von Radikalreaktivität in zunehmend aerober Umgebung zu ermöglichen.

Neben zahlreichen Systemen mit metallunabhängigen Protein-Radikalen weist auch eine beachtliche Anzahl von Metalloproteinen im aktiven Zentrum einen für die katalytische Funktion essentiellen, redoxaktiven Radikal-Cofaktor auf [9,225]. Vor allem bei mangan-, eisen-, cobalt- und kupferhaltigen Metalloproteinen wurden bisher Beispiele für Katalysezyklen gefunden, die unter Beteiligung von koordinierten oder benachbart positionierten Aminosäure-Radikalen verlaufen [9]. Insbesondere die mechanistische Rolle von Tyrosyl-Radikalen in Oxidoreduktase-Enzymen wurde in den letzten Jahren verstärkt durch die bioanorganische Chemie erforscht [88,94].

Der Einsatz von metallkatalysierten Radikalreaktionen in der organischen Synthese und die Suche nach geeigneten, maßgeschneiderten Reagenzien zur Kontrolle und Steuerung dieser Reaktionen gewinnt in der modernen Chemie inzwischen immer mehr an Bedeutung [232,233]. In diesem Zusammenhang ist ein tieferes Verständnis der enzymatischen Strategien zur Nutzung von Radikal-Cofaktoren und die Nachahmung dieser Substratwandlungs-Prozesse von großem Interesse.

In den folgenden Abschnitten soll nun aufgezeigt werden, wie sich durch funktionelle Modellverbindungen von Metalloradikal-Enzymen auf der Basis lichtempfindlicher Metallkomplexe einfache niedermolekulare Redoxsysteme zur Katalyse von H-Atomtransfer Prozessen und zur kontrollierten Freisetzung von Alkylradikalen realisieren lassen.

### 2.3.1 H-Abstraktion durch Oxometallate und Oxyradikale

Die wichtigste Aufgabe der reaktiven Spezies in den aktiven Zentren fast aller Radikal-Enzyme besteht in der effizienten Katalyse von H-Abstraktionsschritten. In vielen Metalloradikal-Proteinen wird diese Funktion durch koordinierte Oxyradikale (beispielsweise Tyrosyl-Radikale) oder Metall-Oxo Fragmente mit intermediärem Radikalcharakter erreicht.

Im Prinzip könnte durch Addition eines Wasserstoffatoms jede Oxometallat Gruppierung unter Bildung einer Metall-Hydroxo Einheit und gleichzeitiger Einelektronen-Reduktion am Metall zur H-Abstraktion von Substratmolekülen genutzt werden [234-241]:

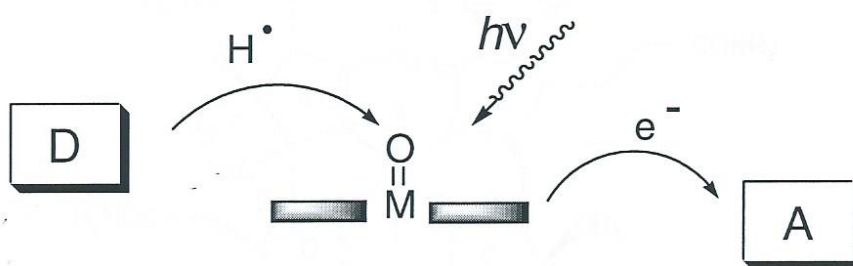


Durch Reoxidation des Metalls und Deprotonierung ließe sich auf diese Weise ein geschlossener katalytischer Kreisprozeß erhalten. Diese Strategie kann als einfachster Konstruktionsvorschlag zur Nachahmung der Funktionsweise vieler



Radikal-Enzyme betrachtet werden. Die am schwierigsten zu lösende Problematik bei der Realisierung eines entsprechenden Systems liegt dabei in der erforderlichen Reversibilität dieses Vorgangs und vor allem in der Reaktivität der eingesetzten Oxometallat Gruppierung.

Es zeigte sich im Verlauf der vorliegenden Arbeit, daß diese Ziele relativ leicht durch photoreaktive Koordinationsverbindungen erreicht werden können, wobei Sauerstoff als Elektronenakzeptor zur Regeneration der Systeme genutzt werden kann. In Abbildung 11 ist das Funktionsprinzip eines einfachen artifiziellen Metalloradikal-Enzyms zur photokatalytischen Wasserstoffatom-Übertragung wiedergegeben.

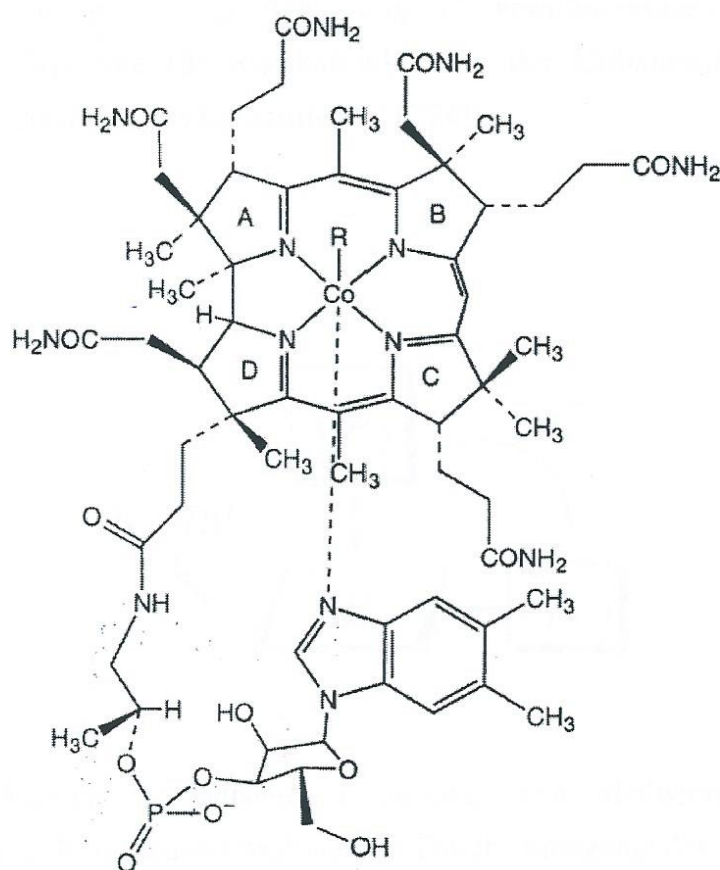


**Abb. 11** Schematische Darstellung der Komponenten eines Redoxsystems zur Katalyse von H-Atomtransfer Prozessen durch einen photoreaktiven Metall-Oxo Komplex. Aktivierung des Sensibilisators durch Licht erzeugt ein Fragment mit Oxyradikal-Charakter, das zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Donor-Substrat (D) führt. Die Kombination eines derartigen Systems mit einem Elektronenakzeptor (A) ermöglicht die Regenerierung der Ausgangsverbindung und eröffnet somit den Zugang zu photokatalytischen H-Atomtransfer Reaktionen [242].

Das Konzept wurde zunächst (Anhang G) auf Substratwandlungsreaktionen angewandt, die in der Natur durch Nicht-Häm-Eisen Zentren mit aktivierter Fe=O Gruppierung katalysiert werden [242]. Mit Hilfe dieser Strategie können aber auch Metalloradikal-Reaktionen unter H-Abstraktion durch Phenoxyradikale [243-245] sehr erfolgreich nachgeahmt werden (Anhang I).

### 2.3.2 Modellsysteme für Coenzym B<sub>12</sub>-abhängige Reaktionen

Neben der H-Abstraktion von Substraten stellt die enzymatisch kontrollierte Bildung von reaktiven Alkylradikalen eine wichtige biologische Funktion von Metalloradikal-Proteinen dar. Diese Aufgabe wird in der Natur von Derivaten des Coenzym B<sub>12</sub> übernommen [246-250]. In Abbildung 12 ist die Strukturformel dieser Verbindungsklasse wiedergegeben.



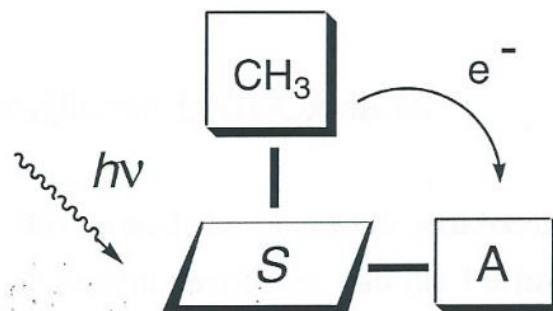
Cobalamin

**Abb. 12** Molekülstruktur von Cobalaminen: Vitamin B<sub>12</sub> (**R** = CN, Cyanocobalamin), Coenzym B<sub>12</sub> (**R** = 5'-Desoxyadenosyl) und Methylcobalamin (**R** = CH<sub>3</sub>), [246].



Lichtempfindlichkeit ist eine der herausragenden Eigenschaften der Cobalamine [251-253] und es gibt Vermutungen, daß die Vorstufen dieser Verbindungsklasse in einer frühen Entwicklungsstufe der Evolution als Photoenzyme gewirkt haben könnten [127]. Es liegt daher nahe, auch als funktionelle Modellverbindungen der Cobalamine photoreaktive Metallkomplexe einzusetzen.

Die Photolyse von Methylcobalamin (Abbildung 12) führt zur homolytischen Spaltung der Metall-Kohlenstoff Bindung durch Besetzung eines Ligand zu Ligand Charge Transfer Zustands, der auch über eine langwellige Bestrahlung des makrozyklischen Corrin-Ligandenystems erreicht werden kann [251]. Nach diesem Grundprinzip, das in Abbildung 13 verallgemeinert ist, lassen sich einfache Modellsysteme für Radikalreaktionen der Cobalamine auf der Basis synthetischer Verbindungen konstruieren [254].



**Abb. 13** Statisch sensibilisierte Freisetzung von Methylradikalen aus einer lichtempfindlichen Koordinationsverbindung. Durch Anregung des Chromophors (S) wird ein Charge Transfer Zustand besetzt, in dem die Bindung zum  $\text{CH}_3$ -Fragment geschwächt und eine Elektronenübertragung zur Akzeptor-Untereinheit (A) des Moleküls ermöglicht wird [254].

## 2.4 Photokatalytische Umwandlung von Nucleinsäuren

Die Nucleinsäuren DNA und RNA [255] dienen in der Zelle zur Speicherung und Übertragung der genetischen Information. Am Nucleinsäurestoffwechsel sind in der Natur unter anderem verschiedene Zinkenzyme, insbesondere Phosphodiesterasen und Nucleasen beteiligt. Im Bereich der bioanorganischen Chemie interessiert man sich zunehmend für die Entwicklung von Modellkomplexen, die Aufschluß geben könnten über die Rolle von Zink, Magnesium und wahrscheinlich auch Mangan als Katalysatoren oder Cofaktoren in biologischen Systemen, die DNA oder RNA hydrolytisch umsetzen. Ein wichtiges Ziel ist dabei die Konstruktion von künstlichen Nucleasen, die Sequenz, Form und Struktur von Nucleinsäuren erkennen und das Phosphodiester-Rückgrat hydrolytisch spalten können [13]. In den folgenden Abschnitten werden eigene Untersuchungen zur photochemischen Nucleaseaktivität von synthetischen Metallkomplexen kurz vorgestellt.

### 2.4.1 Sequenzspezifische DNA-Oxidation

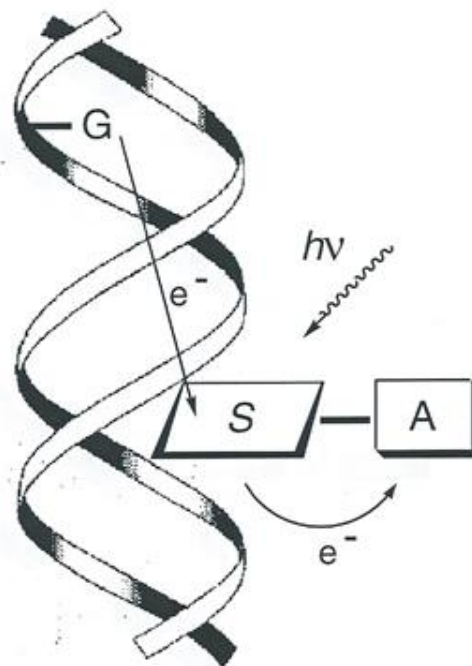
Die heterozyklischen Basen sind die chemisch reaktivsten Struktureinheiten von Nucleinsäuren. Es ist allgemein anerkannt, daß die Purin-Base Guanin (G) in der DNA das Molekülfragment mit dem niedrigsten Ionisierungspotential darstellt [256-258]. Beobachtungen bezüglich der weitreichenden Elektronenübertragung innerhalb der DNA zeigen, daß Guanin-Basen über große Entfernungen hinweg durch Einelektronen-Oxidation zu Guanin-Radikalkationen  $G^{+\bullet}$  oxidiert werden können. Diese Intermediate führen schließlich unter physiologischen Bedingungen zu permanenten Schäden an der DNA-Doppelhelix, die einen sequenzspezifischen Strangbruch ermöglichen [259].

Die photoinduzierte Bildung von Guanin-Radikalkationen [260-263] und die Entwicklung von synthetischen Reagenzien zur Nucleinsäure-Spaltung, die durch



Licht kontrolliert werden können (Photonucleasen, [264]) hat sich aus diesen Gründen in den letzten Jahren als sehr aktives Forschungsgebiet etabliert.

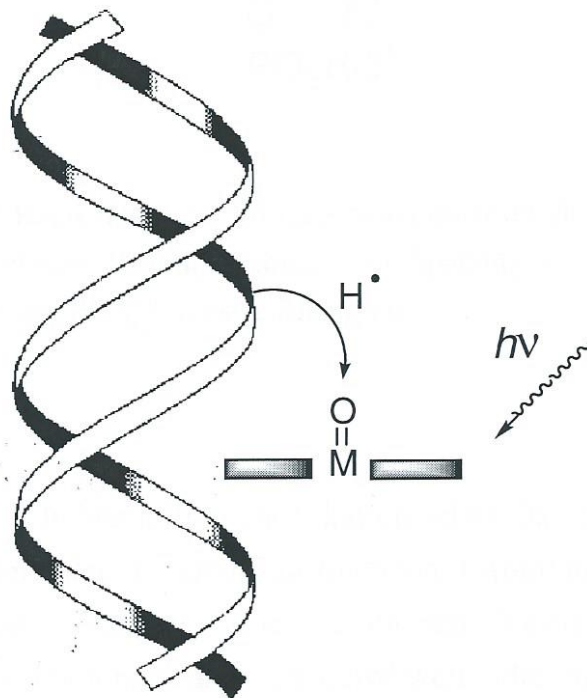
In diesem Zusammenhang wurden neue kationische Photosensibilisatoren auf der Basis von goldhaltigen Metalloporphyrin-Komplexen mit speziellen Ankergruppen zur Einlagerung zwischen die Basenpaare von Nucleinsäuren konstruiert (Anhang H). Die Funktionsweise dieser Systeme ist in Abbildung 14 beschrieben. Eine durch diese Photonucleasen spektral sensibilisierte Oxidation der Nucleobase Guanin konnte in sauerstoffhaltiger Lösung bereits erfolgreich nachgewiesen werden.



**Abb. 14** Strategie zur photochemischen Oxidation von Guanin-Nucleobasen (G) über größere Entfernungen durch einen zwischen die  $\pi$ -Basenstapel der DNA-Doppelhelix interkalierten Photosensibilisator (S), der eine funktionelle Elektronenakzeptor-Untereinheit (A) aufweist. In Gegenwart von externen Elektronenakzeptoren wird eine katalytische Reaktionsführung ermöglicht.

### 2.4.2 Photonucleasen als künstliche Restriktionsenzyme

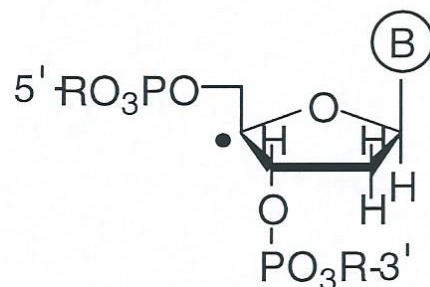
Restriktionsenzyme wie die Desoxyribonuclease I (DNase I) oder die EcoRI-Endonuclease sind in der Lage, beide Stränge der DNA-Doppelhelix zu spalten [265]. Die Entwicklung von niedermolekularen Enzymmodellen, die ebenfalls zu einem DNA-Doppelstrangbruch führen können, ist eine äußerst schwierige Aufgabe (Anhang G). In Abbildung 15 ist eine mögliche Strategie zur Erfüllung dieser Funktion durch lichtempfindliche Metallkomplexe wiedergegeben. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Anlagerung eines Metall-Oxo Fragments in unmittelbarer Nähe des Phosphodiester-Rückgrats des Nucleinsäure-Substrats.



**Abb. 15** Einfaches Redoxsystem zur Induktion von direkten DNA-Strangbrüchen durch H-Atomtransfer mit Hilfe einer photoreaktiven Metall-Oxo Koordinationsverbindung. Die lichtinduzierte H-Abstraktion erfolgt von Kohlenhydraten des Phosphodiester-Rückgrats der Nucleinsäure. Ein Doppelstrangbruch ist auf diese Weise nur durch photokatalytische Reaktionsführung zu erreichen (vgl. Abbildung 11).

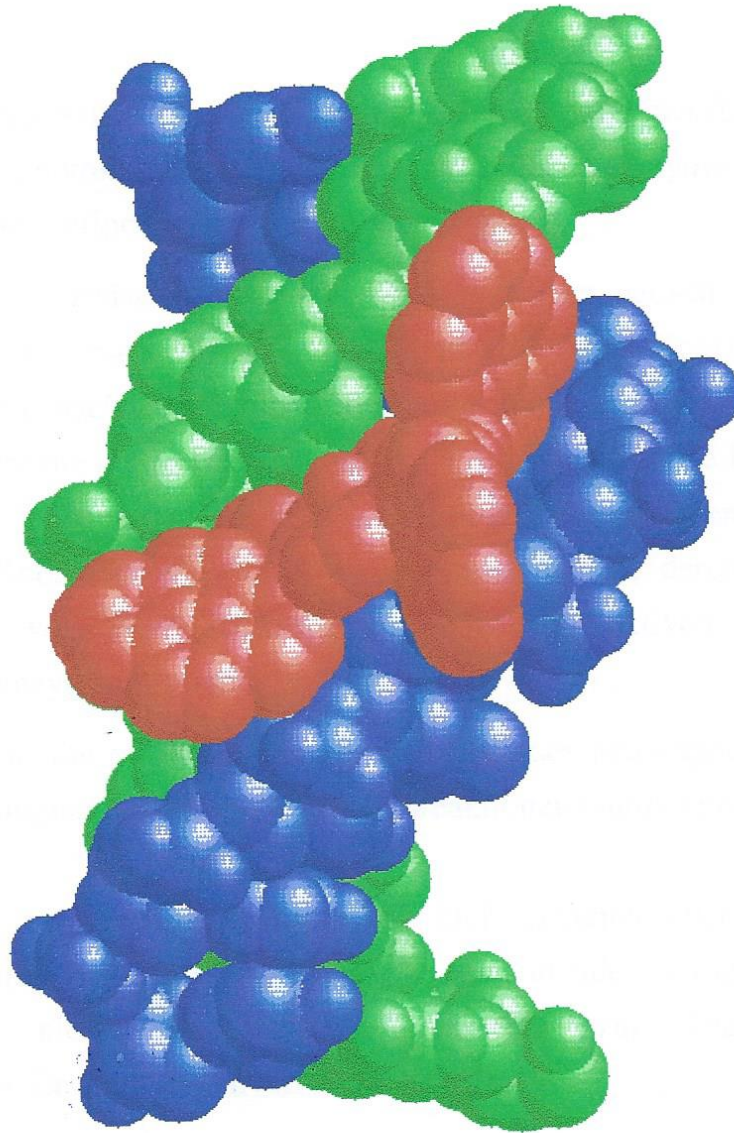


Die Desoxyribose-Untereinheiten im Rückgrat der DNA-Doppelhelix sind die kritischen Zentren für eine oxidative Schädigung der Nucleinsäure-Struktur durch H-Atomtransfer Prozesse [266-268]. Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms führt dabei primär zur Bildung von Radikalen (Abbildung 16), die entweder durch Reaktion mit Sauerstoff oder durch einen nachfolgenden Elektronentransferschritt letztlich zum DNA-Strangbruch führen [14].



**Abb. 16** Desoxyribosyl-Radikal, das als Primärprodukt einer durch H-Abstraktion vom 4'-Kohlenstoffatom ausgelösten Reaktionssequenz zur Spaltung von DNA führen kann (B: Nucleobase, R: Reste des Phosphodiester-Rückgrats).

Durch die Synthese eines lichtempfindlichen, kationischen Oxo-Metalloporphyrins mit potentiell interkalierenden Pyrenyl-Substituenten (Abbildung 17) ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, einen einfachen Vertreter einer neuen Verbindungsklasse von Photonucleasen zu entwickeln, die möglicherweise als artifizielle Restriktionsenzyme zum photokatalytischen Doppelstrangbruch von Nucleinsäuren nach den hier vorgestellten Prinzipien genutzt werden könnten (Anhang G). In diesem Zusammenhang wäre es für mögliche Anwendungen wünschenswert, durch Modifizierung der peripheren Ankergruppierungen verschiedene Varianten derartiger Photo-Restriktionsenzyme zur Erkennung unterschiedlicher Basensequenzen zu erhalten.



**Abb. 17** Raumfüllendes Modell zur Illustration der Anlagerungsmöglichkeiten eines Pyrenyl-substituierten, kationischen Oxo-Metalloporphyrins (rot) an die Doppelhelix von B-DNA (blau, grün) durch Interkalation einer der peripheren Pyren-Gruppierungen und gleichzeitige elektrostatische Bindung der zentralen Porphyrin-Einheit entlang der kleinen Furche der Helixstruktur. Durch diese Anordnung ist die reaktive Oxo-Funktionseinheit der Photonuclease (rot) ideal in unmittelbarer Nähe des Phosphodiester Rückgrats des Nucleinsäuresubstrats positioniert, um H-Atome von Desoxyribose zu abstrahieren [242].



### 3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die wesentlichen Grundlagen für eine rationale Entwicklung von photokatalytisch wirksamen artifiziellen Enzymen (*Photozymen*) auf der Basis lichtempfindlicher Metallkomplexe gelegt.

Formale Analogien zwischen photochemisch und enzymatisch beschleunigten Prozessen wurden erstmals aufgezeigt und für die Konstruktion neuer Katalysatorsysteme nach den Prinzipien der Verfahrensbionik verwertet. Dabei stand insbesondere die anhand der natürlichen Vorbilder erkannte Funktionsweise im Vordergrund, während gleichzeitig nach möglichst einfachen und robusten photoreaktiven Koordinationsverbindungen gesucht wurde, deren Bauplan sich durchaus völlig von einer strukturellen Kopie des aktiven Zentrums des entsprechenden Enzyms unterscheiden konnte.

Erste Beispiele für die erfolgreiche Anwendung dieses neuartigen Konzepts zur Nachahmung biologischer Substratwandlungsreaktionen wurden beschrieben.

Es zeigte sich, daß die Verwendung von elektromagnetischer Strahlung als Informations- und Energiequelle einige entscheidende Vorteile gegenüber herkömmlichen, nicht-photochemischen Ansätzen zur Darstellung und Untersuchung von Enzym-Modellverbindungen bietet.

So lassen sich auch reaktive Katalysator-Zwischenstufen problemlos im elektronischen Grundzustand isolieren und charakterisieren. Mechanistische Aspekte der entsprechenden Substratwandlungsreaktionen sind im Gegensatz zu thermischen Prozessen dadurch deutlich leichter aufzuklären.

In Analogie zur Biokatalyse erlauben lichtgetriebene Prozesse in homogener Phase eine Reaktionsführung unter sehr milden Bedingungen bei Umgebungstemperatur. Dadurch können neuartige umweltschonende und energiesparende technische Verfahren erschlossen werden. Gleichzeitig wird bei niedrigen Temperaturen die angestrebte Anreicherung permanenter Reaktionsprodukte, deren Isolierung, sowie die Erhaltung stereochemischer Information in diesen Verbindungen begünstigt.



Die Möglichkeit des gezielten An- und Abschaltens der katalytischen Aktivität durch Variation von Photonenfluß, Wellenlänge oder bestrahlter Fläche des Systems bietet einen einfachen und direkten Zugriff zur Simulation von komplexen biologischen Regulations- und Inhibitionsmechanismen (Kontrolle und reversible nicht-kompetitive Hemmung der artifiziellen Enzyme).

Darüber hinaus sind ungewöhnliche Koordinationsgeometrien, Oxidationsstufen und Elektronenstrukturen an Metallzentren und Substratbindungsstellen, die in der Natur eine entscheidende Rolle für die Beschleunigung enzymkatalysierter Prozesse spielen, außerhalb einer funktionellen Proteinumgebung häufig erst durch photochemische Aktivierung zugänglich. So können auch schwierige katalytische Umsetzungen mit niedermolekularen Modellsystemen nachgeahmt werden, die sich im elektronisch angeregten Zustand den Eigenschaften einer durch das Polypeptidgerüst aktivierten (entatischen) Vorstufe des Übergangszustands der enzymatischen Reaktion angleichen.

Endergonische Substratwandlungsprozesse, die auch in biologischen Systemen letztendlich nur durch chemisch gespeichertes Sonnenlicht (beispielsweise in Form energiereicher Phosphatverbindungen wie ATP) ermöglicht werden, lassen sich mit photokatalytisch wirksamen Enzym-Modellverbindungen ohne weitere Zwischenschritte durch die direkte Nutzung von Solarenergie verwirklichen.

Eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit bestand zunächst darin, die fundamentalen Prinzipien verschiedener biologischer Vorgänge und die Wirkungsmechanismen der an diesen Prozessen beteiligten Enzyme genau zu analysieren. Dabei sollten vor allem die für eine erfolgreiche Nachahmung essentiellen Faktoren aufgespürt werden. Im Anschluß daran sollten einfache Lösungsansätze für eine Übertragung dieser Schlüsselschritte auf artifizielle Systeme mit Hilfe von geeigneten lichtempfindlichen Koordinationsverbindungen realisiert werden.

Bearbeitet wurden in diesem Zusammenhang verschiedenste aktuelle Forschungsthemen aus dem Bereich der bioanorganischen Chemie, darunter wichtige Teilaspekte der natürlichen Photosynthese, die Katalyse durch Hämoproteine, enzymatische Strategien zur kontrollierten Reaktionsführung von



Atomübertragungs- und Radikalreaktionen, sowie die Erkennung und katalytische Transformation von Nucleinsäuren durch Restriktionsenzyme.

Im Bereich der artifiziellen Photosynthese konnte eine neue Klasse von Sensibilisatoren zur Katalyse von Mehrelektronenübertragungs-Reaktionen entwickelt werden, für die der Begriff *multielectron transfer sensitizers* eingeführt wurde. Zur Nachahmung der Lichtsammel-Funktion biologischer Systeme kamen dabei vor allem Porphyrine und Phthalocyanine zum Einsatz.

Als neuer Ansatz zur Modellierung zentraler Aspekte der oxygenen Photosynthese wurden substratverbrückte, zweikernige Tetrapyrrolkomplexe der frühen Übergangsmetalle vorgeschlagen, die sich spontan in Gegenwart von Wasser formieren und einige wesentliche Eigenschaften des manganhaltigen OEC-Clusters auf der Donor-Seite des Photosystems II aufweisen.

Eine einfache Strategie zur photochemischen Erzeugung von funktionellen Modellverbindungen der reaktiven *compound I*  $\pi$ -Kationradikal Zwischenstufen von Häm-Eisen Enzymen wurde vorgestellt. Die Katalysezyklen von Cytochrom P450 Mono-oxygenasen und verschiedenen Peroxidasen wurden erfolgreich durch photochemische Systeme zur Aktivierung von Sauerstoff-Substraten nachgeahmt.

Die Funktionsweise von Metalloradikal-Enzymen konnte durch photochemische Systeme zur Katalyse von H-Abstraktions-Prozessen und zur kontrollierten Bildung von Alkylradikalen erfolgreich nachgeahmt werden. Die photochemische Aktivierung von Koordinationsverbindungen mit zentraler Oxo-Metallat Untereinheit wurde zur Modellierung der Eigenschaften von Oxyl- und Phenoxyl-Radikal-Zentren von Metalloenzymen untersucht.

Die Möglichkeiten zur photokatalytischen Umwandlung von Nucleinsäure-Substraten wurden untersucht. Diese Arbeiten führten zur Entwicklung von neuen Photonucleasen für die sequenzspezifische Spaltung von DNA und zu artifiziellen Restriktionsenzymen auf der Basis lichtempfindlicher Metallkomplexe.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die Entwicklung von photokatalytisch wirksamen artifiziellen Enzymen als eine äußerst effiziente und vielseitige neue Methode zur Nachahmung biokatalytischer Funktionen erwiesen hat.

Die bisher mit einfach konstruierten Koordinationsverbindungen im Bereich der Oxidoreduktase- und Hydrolase-Enzyme gewonnenen Erkenntnisse belegen, daß durch die Strategie der photochemischen Aktivierung auch komplexere biologische Systeme für niedermolekulare Modelle zugänglich gemacht werden können. Eine Erweiterung der Forschungsarbeiten auf andere, bisher noch nicht untersuchte Enzymklassen ist denkbar. Darüber hinaus ergeben sich zahlreiche Ansätze zur Übertragung der hier angewandten Katalyseprinzipien auf neue Reaktionstypen und Substrate, für die keine nativen Enzyme vorhanden sind.

Zur weiteren Optimierung der untersuchten Systeme bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. So könnte beispielsweise angestrebt werden, die Selektivität der Katalysator-Reaktionszentren durch Immobilisierung und Erzeugung einer definierten molekularen Umgebung zu steigern. Zu diesem Zweck erscheinen unter anderem das molecular imprinting [71] oder die neueren Ansätze zur Photochemie in Zeolithen [269,270] interessant.

Ein anderer wichtiger Aspekt ist die Suche nach Photozymen, die nur durch Licht bestimmter Wellenlängenbereiche aktiviert werden. So wäre eine konsekutive Substratwandlung, eine selektive Regulation oder eine Kopplung einzelner artifizieller Enzyme in komplexeren Substanzgemischen möglich. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß ähnliche Untersuchungen bereits erfolgreich mit der pH-abhängigen Steuerung von Biokatalysator-Gemischen durchgeführt werden [271].



---

## 4 Literatur

- [1] D. Schomburg, M. Salzmann, D. Stephan (Eds.), *Enzyme Handbook*, Vol. 1, 1990 bis Vol. 17, 1998, Springer, Berlin.
- [2] C. Macilwain, *Nature (London)* **2000**, 405, 983-985.
- [3] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, *The Protein Data Bank, Nucleic Acids Research*, **2000**, 28, 235-242. (<http://www.rcsb.org/pdb/>)
- [4] J. M. Thornton, C. A. Orengo, A. E. Todd, F. M. G. Pearl, *J. Mol. Biol.* **1999**, 293, 333-342.
- [5] J. F. Liebman, A. Greenberg (Eds.) *Mechanistic Principles of Enzyme Activity*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [6] M. I. Page (Ed.), *Enzyme Mechanisms*, Royal Society of Chemistry, London, **1989**.
- [7] J. Kyte, *Mechanism in Protein Chemistry*, Garland Publishing, New York, **1995**.
- [8] A. Fersht, *Structure and Mechanism in Protein Science*, Freeman, New York, **1999**.
- [9] J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 705-762.
- [10] A. Sigel, H. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 1, 1974 bis Vol. 37, **2000**, Dekker, New York.
- [11] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**.

- 
- [12] J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*, Oxford, Clarendon Press, **1993**.
- [13] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1994**.
- [14] H. H. Thorp, V. L. Pecoraro (Eds.) *Mechanistic Bioinorganic Chemistry, Advances in Chemistry, Vol. 246*, ACS, Washington, **1995**.
- [15] P. T. Anastas, T. C. Williamson (Eds.), *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [16] P. G. Smirniotis (Ed.), *Environmental Catalysis and Reaction Engineering*, Elsevier, Amsterdam, **1998**.
- [17] F. J. J. G. Janssen (Ed.), *Environmental Catalysis*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [18] R. B. Subramanian (Ed.), *Environmental Catalysis - Green Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [19] P. Tundo, P. T. Anastas (Eds.), *Green Chemistry: Challenging Perspectives*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [20] J. B. Jones, H. Holland, *Biocatalysis*, Synopsis Scientific System, Leeds, **1997**.
- [21] C. R. Wescott, A. M. Klivanov, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, 12, 1.
- [22] C.-H. Wong, G. M. Whitesides, *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1994**.
- [23] K. Faber, *Biotransformations in Organic Chemistry*, Springer, Heidelberg, **1996**.



- 
- [24] J. B. Jones, C.-H. Wong, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, *2*, 67-69.
- [25] J. T. Sime, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 1658-1661.
- [26] S. M. Roberts (Ed.), *Biocatalysts for Fine Chemical Synthesis*, Wiley, New York, **1999**.
- [27] J. B. Jones, G. Desantis, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 99-107.
- [28] R. N. Patel (Ed.), *Stereoselective Biocatalysis*, Dekker, New York, **2000**.
- [29] G. Carrea, S. Riva, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2312-2341.
- [30] G. Cainelli, V. De Matteis, P. Galletti, D. Giacomini, P. Orioli, *Chem. Comm.* **2000**, 2351-2352.
- [31] O. Kuchner, F. H. Arnold, *Trends Biotechnol.* **1997**, *15*, 523-530.
- [32] F. H. Arnold, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 125-131.
- [33] S. Harayama, *Trends Biotechnol.* **1998**, *16*, 76-82.
- [34] U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3285-3288.
- [35] W.-D. Fessner (Ed.), *Topics in Current Chemistry*, 200, Springer, Berlin, **1999**.
- [36] P. A. Srere, *Trends Biochem. Sci.* **1984**, *9*, 387-390.
- [37] T. R. Cech, B. L. Bass, *Annu. Rev. Biochem.* **1986**, *55*, 599-629.
- [38] G. J. Narlikar, D. Herschlag, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 19-59.
- [39] L. Regan, *Trends Biochem. Sci.* **1995**, *20*, 280-285.
- [40] W. F. DeGrado, C. M. Summa, V. Pavone, F. Nastro, A. Lombardi, *Annu. Rev. Biochem.* **1999**, *68*, 779-819.
- [41] G.-J. Kim, D.-E. Lee, H.-S. Kim, *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, *66*, 2133-2138.

- 
- [42] S. J. Benkovic, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 29-54.
- [43] D. Hilvert, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 552.
- [44] J. R. Jacobsen, P. G. Schultz, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, *5*, 818.
- [45] G. MacBeath, D. Hilvert, *Chem. Biol.* **1996**, *3*, 433.
- [46] T. Li, R. A. Lerner, K. D. Janda, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 115-121.
- [47] R. R. Breaker, *Science* **2000**, *290*, 2095-2096.
- [48] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170.
- [49] M.W.G. de Bolster, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1251-1303.
- [50] A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 771-790.
- [51] O. S. Tee, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1994**, *29*, 1.
- [52] A. M. Reichwein, W. Verboom, D. N. Reinhoud, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 343-349.
- [53] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 146-153.
- [54] Y. Murakami, J.-i. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 721-758.
- [55] J. T. Groves, *Nature (London)* **1997**, *389*, 329-330.
- [56] R. Breslow, S. D. Dong, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1997-2011.
- [57] C. G. Gebelein (Ed.), *Biomimetic Polymers*, Plenum, New York, **1990**.
- [58] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [59] P. Hodge, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 417.
- [60] S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173-180.
- [61] J. Suh, *Adv. Supramol. Chem.* **2000**, *6*, 245.



- 
- [62] S.-J. Moon, J. W. Jeon, H. Kim, M. P. Suh, J. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7742-7749.
- [63] F. Flam, *Science* **1994**, *263*, 1221-1222.
- [64] K. J. Shea, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 166-173.
- [65] J. Steinke, D. C. Sherrington, I. R. Dunkin, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *123*, 80-125.
- [66] G. F. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958-1979.
- [67] I. A. Nicholls, L. I. Andersson, K. Mosbach, B. Ekberg, *Trends Biotechnol.* **1995**, *13*, 47-51.
- [68] K. Mosbach, O. Ramström, *Biotechnology* **1996**, *14*, 163-170.
- [69] H. S. Andersson, I. A. Nicholls, *Bioorg. Chem.* **1997**, *25*, 203-211.
- [70] K. Haupt, K. Mosbach, *Trends Biotech.* **1998**, *16*, 468-475.
- [71] R. A. Bartsch, M. Maeda (Eds.), *Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [72] B. Sellergren, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1071-1078.
- [73] K. Haupt, K. Mosbach, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2495-2504.
- [74] K. Polborn, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4604-4611.
- [75] V. L. Schramm, *Annu. Rev. Biochem.* **1998**, *67*, 693-720.
- [76] M. Mammen, S.-K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2908-2953.
- [77] V. T. D'Souza, M. L. Bender, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 146-152.
- [78] C. Bleasdale, B. T. Golding (Eds.), *Molecular Mechanisms in Bioorganic Processes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1990**.

- [79] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, Wiley, New York, **1993**.
- [80] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [81] H. Dugas, *Bioorganic Chemistry: A Chemical Approach to Enzyme Action*, Springer, New York, **1996**.
- [82] U. Diederichsen, T. K. Lindhorst, B. Westermann, L. A. Wessjohann (Eds.), *Bioorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [83] F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 206-212.
- [84] K. D. Karlin, *Science* **1993**, *261*, 701-708.
- [85] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.
- [86] C. D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3903.
- [87] A. E. Shilov, *Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions*, CRC, Boca Raton, FL, **1997**.
- [88] J. Reedijk, E. Bouwman (Eds.), *Bioinorganic Catalysis*, Dekker, New York, **1999**.
- [89] Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1610-1630.
- [90] G. E. Borgstahl, H. E. Parge, M. J. Hickey, W. F. Beyer, Jr., R. A. Hallewell, J. A. Trainer, *Cell* **1992**, *71*, 107-118.  
( <http://www.rcsb.org/pdb>; file ID 1abm )
- [91] D. Dalvemini, Z.-Q. Wang, J. L. Zweier, A. Samouliov, H. Macarthur, T. P. Misko, M. G. Currie, S. Cuzzocrea, J. A. Sikorski, D. P. Riley, *Science* **1999**, *286*, 304-306.
- [92] D. P. Riley, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2573-2587.



- [93] R. Krämer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4641-4642.
- [94] H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 659-663.
- [95] R. J. P. Williams, J. J. R. Fraústo da Silva, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 247-348, p.305.
- [96] G. Knör, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 61-70.
- [97] E. W. Zerbst, *Bionik: biologische Funktionsprinzipien und ihre technische Anwendung*, Teubner, Stuttgart, **1987**.
- [98] P. Grassmann, *Naturwissenschaften* **1990**, *77*, 305-309.
- [99] A. I. Popescu, *Acta Biotheoretica* **1998**, *46*, 299-310.
- [100] A. von Gleich, *Bionik. Ökologische Technik nach dem Vorbild der Natur?*, Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [101] W. Nachtigall, *Bionik. Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Springer, Berlin, **1999**.
- [102] H. Kisch, H. Hennig, *EPA Newslett.* **1983**, *19*, 23.
- [103] G. G. Wubbels, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 285.
- [104] R. G. Salomon, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 485.
- [105] M. J. Mirbach, *EPA Newslett.* **1984**, *20*, 16.
- [106] H. Hennig, D. Rehorek, R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 1.
- [107] H. Hennig, D. Rehorek, *Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen*, Akademie-Verlag, Berlin, **1987**.
- [108] H. Kisch, *What is Photocatalysis?* in: *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, (N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds.), Wiley, New York, **1989**.
- [109] P. C. Ford, *Selective Activation of Small Molecules* in: *Photocatalysis:*

- 
- Fundamentals and Applications*, (N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds.), Wiley, New York, **1989**.
- [110] C. Kotal in: *Photosensitive Metal-Organic Systems*, *Adv. Chem. Series 238*, (V. Kotal, N. Serpone, Eds.), ACS, Washington, DC, **1993**.
- [111] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Eds.), *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, **1993**.
- [112] S. E. Braslavsky, K. N. Houk, J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *12*, 2223.
- [113] M. Chanon (Ed.), *Homogeneous Photocatalysis*, Wiley, New York, **1997**.
- [114] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 303-320.
- [115] A. Heumann, M. Chanon in: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*, (J. Cornils, W. A. Herrmann, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [116] H. Hennig, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 101-123.
- [117] G. Krauss, *Biochemistry of Signal Transduction and Regulation*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [118] K. Johansson, S. Ramaswamy, M. Saarinen, M. Lemaire-Chamley, E. Issakidis-Bourguet, M. Miginiac-Maslow, H. Eklund, *Biochemistry* **1999**, *38*, 4319-4326.
- [119] D. W. Banner, *Nature* **2000**, *404*, 449-450
- [120] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, **1998**.
- [121] R. W. Missen, C. A. Mims, B. A. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, Wiley, New York, **1999**.



- 
- [122] A. Prasanna de Silva, T. Gunnlaugsson, C. P. McCoy, *J. Chem. Educat.* **1997**, *74*, 53-58.
- [123] I. Willner, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 347-356.
- [124] P. Belser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. De Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 155-169.
- [125] M. Tevini, D.-P. Häder, *Allgemeine Photobiologie*, Thieme, Stuttgart, **1985**.
- [126] K. C. Smith (Ed.), *The Science of Photobiology*, Plenum, New York, **1991**.
- [127] T. P. Begley, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 394-401.
- [128] T. P. Begley, H. Young, , *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3095-3096.
- [129] S. T. Kim, K. Mallhatra, C. A. Smith, J. S. Taylor, A. Sancar, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 8535-8540.
- [130] A. Sancar, *Biochemistry* **1994**, *33*, 2-9.
- [131] D. B. Sanders, O. Wiest, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5127-5134.
- [132] L. A. Tai, K. C. Hwang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4044-4046.
- [133] A. Radzicka, R. Wolfenden *Science* **1995**, *267*, 90-93.
- [134] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
- [135] G. Porter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1996**, *102*, 3.
- [136] E. Amouyal, *Water Splitting: from Molecular to Supramolecular Photochemical Systems in: Homogeneous Photocatalysis*, (M. Chanon, Ed.), Wiley, New York, **1997**.
- [137] C. G. Garcia, J. F. de Lima, N. Y. Murakami Iha, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 219-247.

- [138] R. J. P. Williams, *J. Mol. Catal.* **1985**, 30, 1-26.
- [139] H. B. Gray, B. G. Malmström, *Biochemistry* **1989**, 28, 7499.
- [140] R. J. P. Williams, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 234, 363-381.
- [141] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 217-245.
- [142] B. Cornils, W. A. Hermann, R. Schlögl, C.-H. Wong (Eds.), *Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [143] D. Ort, C. Yocum (Eds.), *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions*, Kluwer, Dordrecht, **1996**.
- [144] H. Baltscheffsky (Ed.), *Origin and Evolution of Biological Energy Conversion*, Wiley-VCH, New York, **1996**.
- [145] P. Mathis, *Photosynthesis, a Natural Model for Photocatalysis* in: *Homogeneous Photocatalysis*, (M. Chanon, Ed.), Wiley, New York, **1997**.
- [146] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163.
- [147] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 141-145.
- [148] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759.
- [149] A. Harriman, J. P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 41.
- [150] G. J. Meyer (Ed.), *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials*, Wiley, New York, **1997**.
- [151] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, **1998**, October 26, 37-46.
- [152] A. Harriman, *Photochemistry* **1998**, 29, 425-452.
- [153] L. Hammarström, L. Sun, B. Åkermark, S. Styring, *Catal. Today* **2000**, 58, 57-69.



- [154] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic, New York, **1992**.
- [155] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, Academic, San Diego, **2000**.
- [156] H. Scheer (Ed.), *Chlorophylls*, CRC, Boca Raton, **1991**.
- [157] G. Knör, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7916-7918.
- [158] C. Weiss, *Electronic Absorption Spectra of Chlorophylls* in: D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins, Vol. III*, Academic, New York, **1978**, p. 217.
- [159] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 209.
- [160] G. Knör, A. Vogler, S. Roffia, F. Paolucci, V. Balzani, *Chem. Commun.* **1996**, 1643-1644
- [161] C. C. Chang, B. Pfennig, A. B. Bocarsly, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 33-45.
- [162] W. Rüttinger, C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1-24.
- [163] E. L. Lebeau, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13202-13214.
- [164] J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liabe-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **1999**, 283, 1524.
- [165] J. Limburg, V. A. Szalai, G. W. Brudvig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1353-1361.
- [166] G. T. Baxley, A. A. Avey, T. M. Aukett, D. R. Tyler, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 102-112.
- [167] R. A. Binstead, C. W. Chronister, J. Ni, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8464-8473.

- 
- [168] W. Rüttinger, M. Yagi, K. Wolf, S. Bernasek, C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10353-10357.
- [169] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179.
- [170] V. L. Pecoraro (Ed.), *Manganese Redox Enzymes*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [171] V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927.
- [172] K. Lindberg, L.-E. Andreasson, *Biochemistry* **1996**, *35*, 14259.
- [173] G. Renger, *Physiol. Plant.* **1997**, *100*, 828-842.
- [174] C. Tommos, G. T. Babcock, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 18.
- [175] P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 117.
- [176] A. Sigel, H. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 37*, Dekker, New York, **2000**.
- [177] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *204*, 113-171.
- [178] J. L. Thorman, I. A. Guzei, V. G. Young, Jr., L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2344-2351.
- [179] D. Afzal, R. Russell, A. James, M. Westmeyer, *Supramol. Chem.* **1996**, *5*, 395-399.
- [180] G. Knör, A. Straßer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [181] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841-2887.
- [182] S. Ferguson-Miller, G. T. Babcock, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2889-2907.
- [183] G. Loew, *Electronic Structure of Heme Sites in: Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Vol. II*, (E. I. Solomon and A. B. P. Lever, Eds.), Wiley, New York, **1999**.



- 
- [184] A. G. Sykes, G. Mauk (Eds.), *Adv. Inorg. Chem., Vol. 51: Heme-Fe-Proteins*, Academic, New York, **2000**.
- [185] T. Funabiki (Ed.), *Oxygenases and Model Systems*, Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- [186] J. P. Collman, L. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 455-463.
- [187] T. Hayashi, Y. Hitomi, T. Takimura, A. Tomokuni, T. Mizutani, Y. Hisaeda, H. Ogoshi, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 961-974.
- [188] A. E. Pond, M. P. Roach, M. R. Thomas, S. G. Boxer, J. S. Dawson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6061-6066.
- [189] B. Meunier (Ed.), *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press, London, **2000**.
- [190] K. Czarnecki, J. R. Kincaid, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7953-7954.
- [191] Y. Watanabe, *High-valent Intermediates in: The Porphyrin Handbook, Vol.4*, (K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.), Academic, San Diego, **2000**.
- [192] F. Ogliaro, S. Cohen, M. Filatov, M. Harris, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4009-4010.
- [193] W. Nam, M. H. Lim, S.-Y. Oh, J. H. Lee, H. J. Lee, S. K. Woo, C. Kim, W. Shin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3792-3795.
- [194] A. Maldotti, L. Andreotti, A. Molinari and V. Carassiti, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1999**, *4*, 154-161.
- [195] G. Knör, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 505-507
- [196] P. R. Ortiz de Montellano (Ed.), *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, Plenum, New York, **1995**.

- 
- [197] W.-D. Woggon, *Top. Curr. Chem.*, **1996**, *184*, 39-96.
- [198] G. H. Loew, D. L. Harris, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 407-419.
- [199] I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. A. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615-1622.
- [200] F. Ogliaro, N. Harris, S. Cohen, M. Filatov, S. P. de Visser, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8977-8989.
- [201] M. Newcomb, P. H. Toy, *Acc. Chem. Soc.* **2000**, *33*, 449-455.
- [202] M. Hata, T. Hoshino, M. Tsuda, *Chem. Comm.* **2000**, 2037-2038.
- [203] A. P. H. J. Schenning, J. H. L. Spelberg, D. H. W. Hubert, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 871-880.
- [204] J. Yang, R. Breslow, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2804-2806.
- [205] J. P. Collman, A. S. Chien, T. A. Eberspacher, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11098-11100.
- [206] M. C. Feiters, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 375-384.
- [207] S. Takagi, M. Suzuki, T. Shiragami and H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8712-8713.
- [208] H. Hennig, D. Lippa, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 757-767.
- [209] G. Knör, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 314-318.
- [210] C. Linde, B. Åkermark, G. Knör, unpublished results.
- [211] C. Linde, B. Åkermark, P.-O. Norrby, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5083-5084.



- [212] J. Everse, K. E. Everse, M. B. Grisham (Eds.), *Peroxidases in Chemistry and Biology*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**.
- [213] H. B. Dunford, *Heme Peroxidases*, Wiley, **1999**.
- [214] R. D. Libby, A. L. Shedd, A. Phipps, T. M. Beachy, S. M. Gerstberger, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 1769-1775.
- [215] A. Zaks, D. R. Dodds, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10419-10424.
- [216] T. Odajima, M. Onishi, *Med. Sci. Res.* **1998**, *26*, 291-298.
- [217] C. C. Winterbourn, A. J. Kettle, *Free Radical Biol. Med.* **2000**, *29*, 403-409.
- [218] E. F. Verdel, P. C. Kline, S. Wani, A. E. Woods, *Comp. Biochem. Physiol., Part B: Biochem. Mol. Biol.* **2000**, *125B*, 179-187.
- [219] H. A. Wagenknecht, C. Claude, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1506-1520.
- [220] N. Jin, J. L. Bourassa, S. C. Tizio, J. T. Groves, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4007-4009.
- [221] W. Adam, C. Mock-Knoblauch, C. R. Saha-Möller, M. Herderich, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9685-9691.
- [222] G. Knör, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 383-388.
- [223] P. A. Frey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1343-1357.
- [224] J. Z. Pedersen, A. Finazzi-Agro, *FEBS Lett.* **1993**, *325*, 53-58.
- [225] A. Sigel, H. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 30*, Dekker, New York, **1994**.
- [226] E. Neil, G. Marsh, *BioEssays* **1995**, *17*, 431-441.
- [227] M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1996**, *133*, 653.

- [228] C. W. Hoganson, G. T. Babcock, *Science* **1997**, *277*, 1953-1956.
- [229] G. Sawyers, *FEMS Microbiol. Rev.* **1998**, *22*, 543-551.
- [230] H. Eklund, M. Fontecave, *Structure (London)*, **1999**, *7*, R257-R262.
- [231] J.-L. Pierre, *Chem Soc. Rev.* **2000**, *29*, 251-257.
- [232] M. P. Sibi, N. A. Porter, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 163-171.
- [233] A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2771-2788.
- [234] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441-450.
- [235] J. Bernadou, B. Meunier, *Chem Comm.* **1998**, 2167-2173.
- [236] T. Wistuba, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3222-3224.
- [237] N. Jin, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2923-2924.
- [238] C. Linde, B. Åkermark, P.-O. Norrby, M. Svensson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 5083-5084.
- [239] C. E. MacBeth, A. P. Golombek, V. G. Young Jr., C. Yang, K. Kuczera, K., M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *Science* **2000**, *289*, 882-883.
- [240] C. A. Grapperhouse, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306-5317.
- [241] A. L. Suing, C. R. Dewan, P. S. White, H. Holden Thorp, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6080-6085.
- [242] G. Knör, *J. Inf. Recording*, im Druck.
- [243] P. Chaudhuri, M. Hess, J. Müller, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9599-9610.
- [244] B. A. Jazdzewski, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 633-685.



- 
- [245] F. Himo, L. A. Eriksson, F. Maseras, P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8031–8036.
- [246] B. Kräutler, D. Arigoni, B. T. Golding (Eds.), *Vitamin B<sub>12</sub> and B<sub>12</sub>-Proteins*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [247] T. Andruniow, M. Z. Zgierski, P. M. Kozlowski, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 10921-10927.
- [248] E. N. G. Marsh, *Bioorg. Chem.* **2000**, *28*, 176-189.
- [249] S. D. Wetmore, D. M. Smith, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10208-10209.
- [250] M. S.A. Hamza, C. Dulcker-Benfer, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3777-3783.
- [251] H. Kunkely, A. Vogler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 269-272.
- [252] W. B. Lott, A. M. Chagovetz, C. B. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12194.
- [253] J. T. Jarrett, C. L. Drennan, M. Amaratunga, J. D. Scholten, M. L. Ludwig, R. G. Mathews, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 1237.
- [254] G. Knör, *J. Inf. Recording* **1996**, *23*, 89-91.
- [255] W. Saenger (Ed.), *Nucleic Acids*, Springer, Berlin, **1990**.
- [256] C. A. M. Seidel, A. Schulz, M. H. M. Sauer, *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 5541-5553.
- [257] M. Faraggi, F. Broitman, J. B. Trent, M. H. Klapper, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14751-14761.
- [258] S. Steenken, S. V. Jovanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 617-618.

- 
- [259] C. J. Burrows, J. G. Muller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1109-1154
- [260] C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, J. M. Kelly, *J. Photochem. Photobiol B*, **1997**, *40*, 91-106.
- [261] E. D. A. Stemp, M. R. Arkin, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2921-2925.
- [262] G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 253-260.
- [263] B. Giese, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 631-636.
- [264] B. Armitage, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1171-1200.
- [265] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Heidelberg, **1990**.
- [266] E. Meggers, M. E. Michel-Beyerle, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12950-12955.
- [267] M. Aso, M. Kondo, H. Suemune, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9023-9033.
- [268] K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2777-2795.
- [269] J. C. Scaiano, H. García, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 783-793.
- [270] N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 637-646.
- [271] R. Scoevaart, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6940-6943.



## Anhang A

### Switchable Photoreduction Pathways of Antimony(V) Tetraphenylporphyrin. A Potential Multielectron Transfer Photosensitizer.

Günther Knör,<sup>\*a</sup> Arnd Vogler,<sup>a</sup> Sergio Roffia,<sup>b</sup> Francesco Paolucci,<sup>b</sup>  
and Vincenzo Balzani<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

<sup>b</sup> *Dipartimento di Chimica 'G. Ciamician', Università di Bologna, Via Selmi 2, 40126  
Bologna, Italy*

*Chem. Commun.* **1996**, 1643-1644

Photoreduction of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  ( tpp = dianion of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin ) yields either the metastable  $\pi$  radical anion  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp}\cdot^-)(\text{OH})_2]$  or the two-electron reduced  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{tpp})]^+$  complex. Product formation can be channelled in the desired direction by an appropriate choice of the reaction medium and dioxygen regenerates the starting compound.

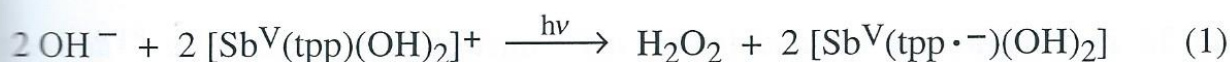
One of the most challenging areas in coordination chemistry remains the design of efficient multiple electron redox systems<sup>1-3</sup> capable of performing selective catalytic substrate transformations. Evolution of life on earth has resulted in a diverse array of metalloenzyme prosthetic groups to reach this goal with expertise<sup>4,5</sup>. A widespread strategy to achieve multielectron transfer reactivity in both natural and artificial systems is the accumulation of redox equivalents by polynuclear transition metal sites<sup>6,7</sup>. On the other hand, redoxactive ligands can serve as intermediate charge reservoirs within monometallic multielectron reaction centres<sup>8</sup>.

Following this second approach, it has recently been shown that a single antimony(III) centre coordinated to porphyrin sensitizers can provide an active site for the photochemical transformation of molecular oxygen to water in consecutive two-electron steps<sup>9</sup>. A reversible photochemical interconversion of the redox couple Sb(III)/Sb(V) could lead to novel systems for homogeneous photocatalysis. It is well-known<sup>10,11</sup>, that antimony(V) porphyrins readily form stable  $\pi$  radical anions at very high reduction potentials. These compounds can therefore act as powerful photooxidants in their intraligand excited states<sup>12-14</sup>. A light induced reaction at the high valent central metal, however, has never been observed in previous studies. In this context we report the redox behaviour of the



complex  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]\text{Cl}$ ,<sup>†</sup> where electron transfer routes can be controlled and directed to yield either ligand based or metal centred reduction products (Scheme 1).

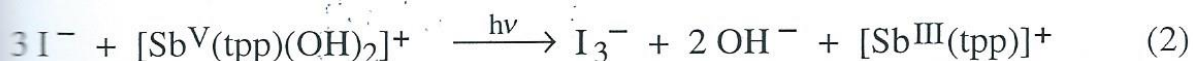
Upon visible light irradiation in alkaline acetone solution, the absorption bands of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  rapidly disappear (Fig.1). The photolysis is accompanied by the development of a NIR spectral pattern which, together with a structureless ESR signal, is diagnostic for the formation of the ligand centred radical  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp}\cdot^-)(\text{OH})_2]$ , §. The starting porphyrin compound is completely restored after aeration of the solution. At a  $\text{OH}^-$  concentration of  $3.3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , the quantum yield for the production of the  $\pi$  radical anion was determined as  $\phi = 1 \times 10^{-2}$  ( $\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$ ), ‡. Under these conditions, the photoreduction of the antimony(V) complex yields stoichiometric amounts of hydrogen peroxide, ¶ according to the following endergonic reaction, eqn.(1):



While there is no doubt that this photoreaction requires  $\text{OH}^-$ , the actual role of the hydroxide ion is less clear. Although  $\text{OH}\cdot$  radicals have not been detected during the reductive quenching of photoexcited antimony porphyrins, it has been proposed<sup>14</sup> that a hydroxide ion might act as the primary electron donor. Formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  could in fact result from a recombination of photogenerated hydroxyl radicals<sup>15</sup>. Nevertheless, hydrogen peroxide may also originate from a completely different  $\text{OH}^-$  coupled process that avoids the thermodynamically unfavoured formation of hydroxyl radicals as intermediates. The pH dependence of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  absorption spectrum in aqueous solution indicates that one of the axial hydroxo ligands can be titrated with  $\text{pK}_a = 9.7 \pm 0.1$  at 298 K. In analogy to a recently characterised phosphorous porphyrin<sup>16</sup>, this reversible

deprotonation step is suggested to generate a neutral  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{O})(\text{OH})]$  ground state species containing a  $\text{Sb}=\text{O}$  oxometallate fragment. Irradiation of this compound might lead to the formation of a binuclear, peroxo bridged intermediate, that could hydrolyse to form the final products given in eqn. (1).

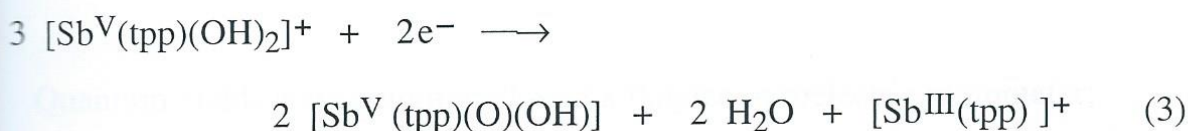
As previously observed with only a few other metalloporphyrins<sup>17</sup>, the redox site of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  can be completely shifted from the porphyrin ligand to the central metal by a variation of the reaction medium. In dry acetonitrile solution, the photochemical or electrochemical reduction of the antimony(V) complex induces spectral changes with characteristic new absorptions at 465 nm and 644 nm (Fig. 2) that originate from the formation of antimony(III) tetraphenylporphyrin<sup>9</sup>. Thus, in acetonitrile containing  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$ , the photolysis of  $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} [\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  at  $\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$  leads to the production of  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{tpp})]^+$  with a quantum yield of  $\phi = 4 \times 10^{-3}$ . At the same time, absorption bands of the polyhalide anion  $\text{I}_3^-$  emerge with maxima<sup>18</sup> at 290 nm and 360 nm. The metal centred photoreduction of the antimony(V) porphyrin proceeds according to the following stoichiometry, eqn.(2):



In order to understand the mechanism of this net two-electron photoredox reaction, we studied the electrochemistry of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  at 298 K in the absence of iodide. The cyclic voltammetric curve of the metalloporphyrin in dry acetonitrile displays several reduction peaks, whose morphology and dependence on scan rate suggest the occurrence of chemical reactions coupled to the heterogeneous electron transfers. In particular, the first peak has a peak potential of about -0.25 V (SCE) and corresponds to a chemically irreversible electron



transfer for scan rates up to the investigated limit (10 V/s). A controlled potential coulometric experiment was carried out in correspondence of the first reduction, and the electrolyzed solution was monitored by UV-VIS absorption spectroscopy (Fig. 2). Exhaustive electrolysis indicates the exchange of two electrons per three molecules of the starting compound. During the electrolysis a gradual decrease of the absorption bands relative to the starting species is observed. At the same time the absorption bands of  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{tpp})]^+$ , that is the two-electron reduction product of the starting species, appear and their intensity increases proportionally to the charge exchanged. The final  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{tpp})]^+$  concentration reaches  $30 \pm 5\%$  of the amount of the starting compound consumed by electrolysis. The remaining product percentage is ascribed to the deprotonated complex  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{O})(\text{OH})]$ , which is formed from the starting compound by its reaction with hydroxide ions released during  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{tpp})]^+$  production. Since the deprotonated antimony(V) complex obviously is not electroactive at the applied potential, the exhaustive electrolysis corresponds to the following overall reaction, eqn. (3):



Most probably<sup>19</sup> the first reduction of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  in dry acetonitrile takes place at the porphyrin ligand. However, in this solvent at 298 K the resulting  $\pi$  radical anion apparently undergoes an efficient intramolecular electron transfer to the central metal. Such a process should lead to a paramagnetic Sb(IV)porphyrin<sup>19</sup>, that can reach the stable Sb(III) oxidation state either by disproportionation, eqn. (3), or by its reaction with suitable electron donors like iodide, eqn. (2).

Since  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  is readily formed during visible light

photooxidation of  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{tpp})]^+$  in the presence of molecular oxygen<sup>9</sup>, this system promises to be of interest for multielectron photoredox catalysis in homogeneous solution.

This work was supported by the Bundesministerium für Forschung und Technologie and by the Italian CNR and MURST.

### Footnotes

† Selected spectroscopic data: FD-MS  $m/z$  767.7 (Calc. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Sb}^+$  767.1). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $3670\text{ cm}^{-1}$ ,  $3580\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ). UV-VIS [ EtOH,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  (  $\epsilon/\text{dm mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  ) ] 314 (12 900), 419 (316 200), 552 (11 800), 591 (6 400).

‡ Quantum yields were determined with a Polytec pyroelectric radiometer; experimental details as previously described<sup>9</sup>.

§ ESR  $g = 2.004$  (62K, no hyperfine pattern). VIS-NIR [  $\text{Me}_2\text{CO}/\text{NaOH}$ ,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  (  $\epsilon/\text{dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  ) ] 428 (66 800), 706 (7 700), 808 (3 200).

¶ An enzymatic assay was used to quantify hydrogen peroxide<sup>9</sup>.



---

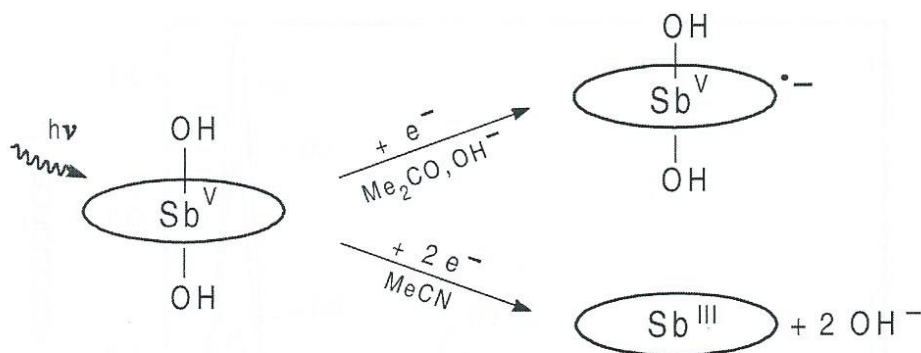
## References

1. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry*, ed. D. Astruc, VCH, New York, 1995.
2. A. J. Bard and M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 141.
3. D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 209.
4. *Bioinorganic Catalysis*, ed. J. Reedijk, Dekker, New York, 1993.
5. *Bioinorganic Chemistry*, eds. I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard and J. S. Valentine, University Science Books, Mill Valley, 1994.
6. *Supramolecular Photochemistry*, eds. V. Balzani and F. Scandola, Horwood, Chichester, 1991.
7. V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759.
8. S. Roffia, M. Marcaccio, C. Paradisi, F. Paolucci, V. Balzani, G. Denti, S. Serroni and S. Campagna, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3003.
9. G. Knör and A. Vogler, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 314.
10. M. C. Richoux, P. Neta, A. Harriman, S. Baral and P. Hambright, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 2462.
11. P. Neta, R. E. Huie and A. Harriman, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1606.
12. H. Inoue, M. Sumitani, A. Sekita and M. Hida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1681.
13. K. Kalyanasundaram, J. A. Shelnutt and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 2820.

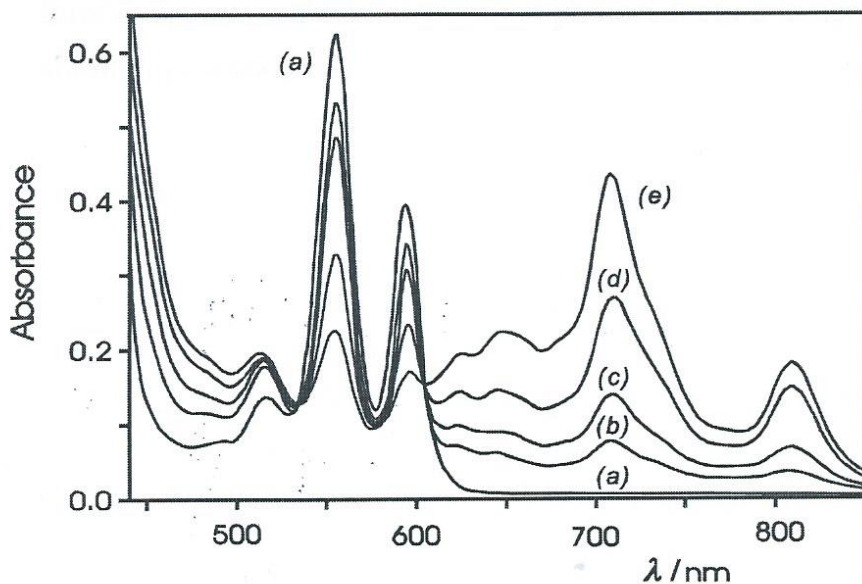
14. S. Takagi, T. Okamoto, T. Shiragami and H. Inoue, *Chem. Lett.*, 1993, **5**, 793.
15. N. Carnieri and A. Harriman, *J. Photochem.*, 1981, **15**, 341.
16. Y. Yamamoto, R. Nadano, M. Itagaki and K. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 8287.
17. D. M. Guldi, P. Hambright, D. Lexa, P. Neta and J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 4459.
18. A. I. Popov and R. F. Swensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3724.
19. Y. H. Liu, M.-F. Bénassy, S. Chojnacki, F. D'Souza, T. Barbour, W. J. Belcher, P. J. Brothers and K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4480.



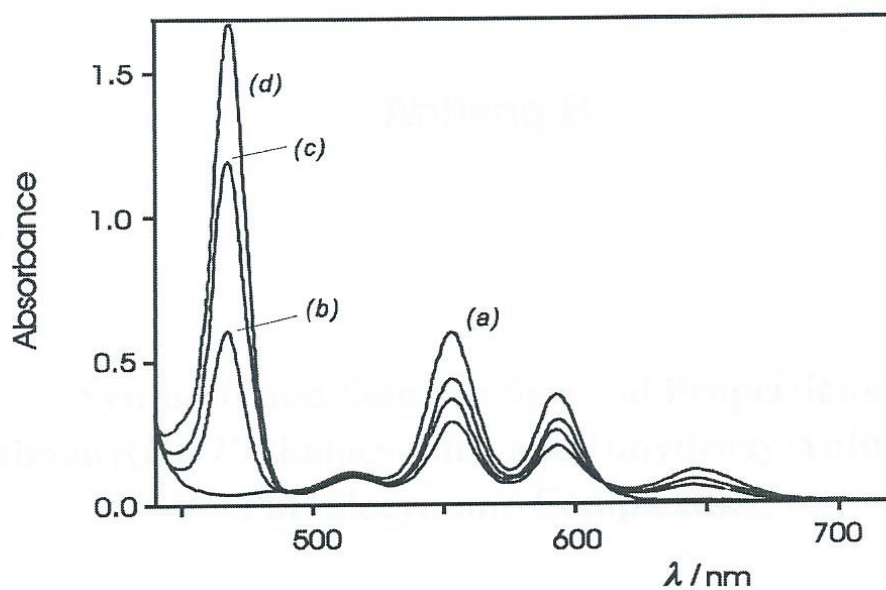




**Scheme 1** Formation of ligand based vs. metal centred photoreduction products



**Figure 1** Spectral variations during the photolysis of  $5.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tppe})(\text{OH})_2]\text{Cl}$  in a mixture of acetone and  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  aqueous NaOH (2:1 v/v) at 0 (a), 1, 2, 3 and 4 min (e) irradiation times,  $\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$ ,  $1.0 \text{ cm cell}$ ,  $\ddagger$



**Figure 2** Spectral changes during the successive electroreduction of  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]\text{Cl}$  in dry acetonitrile (*a* to *d*), 0.1 cm cell. Similar spectra were obtained upon photoreduction in acetonitrile solution (see text).



---

## Anhang B

### Synthesis and Solution Spectral Properties of Antimony(III) Phthalocyanine and Dihydroxy Antimony(V) Phthalocyanine Complexes.

Günther Knör

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7916-7918

## Abstract

Phthalocyanato antimony(III) fluoride  $[(Pc)Sb]F$  and the corresponding dihydroxy antimony(V) complex  $[(Pc)Sb(OH)_2]F$  are readily prepared from metal-free phthalocyanine,  $SbF_3$  and hydrogen peroxide. The redox conversion between the low valent derivative and the antimony(V) phthalocyanine proceeds in a clean and quantitative reaction. Both reduced and oxidized compounds are well soluble in polar media without aggregation.  $[(Pc)Sb]F$  exhibits an irregular absorption spectrum with a split Soret band and a red shifted Q band. The dihydroxy antimony(V) derivative shows a regular metallophthalocyanine absorption spectrum. Antimony(III) phthalocyanine is non luminescent at room temperature.

Upon ultraviolet excitation, the  $[(Pc)Sb(OH)_2]F$  complex shows both a moderately strong  $S_1$  fluorescence and a pronounced "anomalous" luminescence from an upper excited singlet state. The occurrence of this  $S_2$  fluorescence is presumed to be possible due to the large energy gap between first and second excited singlet state of the antimony(V) phthalocyanine. No phosphorescence is observed at 298K.

## Introduction

Ever since their accidental discovery early this century, the phthalocyanine molecule  $H_2(Pc)$  and its derivatives have been among the most intensely studied macrocyclic compounds in dyestuff and coordination chemistry<sup>1</sup>. More recent research developments include unique applications of phthalocyanines and metallophthalocyanine complexes in materials science<sup>2</sup>, medicine<sup>3</sup>, electrochemistry and photocatalysis<sup>4</sup>. The electronic spectra of many metallo-



phthalocyanines quite closely resemble the absorption properties of natural photosynthetic pigments like chlorophylls and bacteriochlorophylls, and their potential use as photosensitizers for the collection and storage of solar energy has been investigated<sup>5</sup>. While progress in this latter field still remains in its infancy, it seems clear now that the creation of any practical "artificial photosynthetic" system will require a very efficient combination of both light harvesting and multielectron catalysis<sup>6</sup>. One of the promising new strategies to overcome the problems of accumulating multiple redox equivalents is the reversible photochemical interconversion of low and high valent main group metal catalysts<sup>7</sup>. In this context, our studies on antimony porphyrin complexes have been extended towards the phthalocyanine sensitizer family. Although antimony phthalocyanines had already been prepared during the pioneering works of Linstead<sup>8</sup>, almost nothing is known about the chemical and physical properties of these compounds so far<sup>9-11</sup>. Phthalocyanine complexes containing the group 15 central atoms bismuth and phosphorus have previously been investigated in some detail<sup>12,13</sup>. The present study was undertaken to characterize the catalytically more relevant antimony derivatives in solution.

## Experimental Section

Phthalocyanine (Strem Chemicals), antimony(III) fluoride (Merck) and aqueous hydrogen peroxide solution (Merck) were applied as purchased without further purification. Acetone was freshly distilled prior to use. All photophysical experiments were carried out in spectrograde solvents. Absorption spectra were recorded with a Uvikon 860 double-beam spectrophotometer using 1-cm quartz cells. A Hitachi 850 spectrofluorometer equipped with a Hamamatsu

928 photomultiplier was used to obtain luminescence spectra, which were corrected for monochromator and photomultiplier efficiency.

Synthesis of the desired low and high valent metallophthalocyanines was achieved in a straightforward reaction sequence (Scheme 1) according to established routes<sup>14</sup>. When free base phthalocyanine was cautiously heated with an excess of  $\text{SbF}_3$  (10 equiv), the solids rapidly fused to a dark green mixture. Methanol extraction of this crude material yielded the green antimony(III) phthalocyanine complex  $[(\text{Pc})\text{Sb}]\text{F}$ , while the bluish-green dihydroxy antimony(V) derivative  $[(\text{Pc})\text{Sb}(\text{OH})_2]\text{F}$  was obtained after treatment of the reaction mixture with stoichiometric amounts of 30% hydrogen peroxide, subsequent acetone extraction and filtration over dry silica gel<sup>15</sup>. The monomeric antimony(V) derivative showed a gradual aging process which was connected with a strong decrease in solubility. Most probably, as reported for other main group phthalocyaninatometal complexes<sup>2</sup>, this compound can undergo an axial polycondensation reaction leading to oxo-bridged oligomers.

## Results and Discussion

Both reduced and oxidized forms of the antimony phthalocyanine complexes investigated in this study are readily soluble<sup>16</sup> in polar media like alcohols, acetone or acetonitrile. Although ion migration tests have not been carried out, this behavior, together with mass spectral data<sup>15</sup> strongly suggests a formulation as cations  $[(\text{Pc})\text{Sb}^{\text{III}}]^+$  and  $[(\text{Pc})\text{Sb}^{\text{V}}(\text{OH})_2]^+$  in analogy to the related group 15 metalloid porphyrins<sup>9</sup>. The redox conversion between the low and high valent complexes can be followed spectrophotometrically, as shown in Figure 1. Several isosbestic points



indicate that this net two-electron transformation proceeds in a clean and quantitative reaction.

The absorption spectral properties of monomeric antimony(III) phthalocyanine and dihydroxy antimony(V) phthalocyanine in ethanol solution are displayed in Figure 2 and summarized in Table 1. Tetrapyrrole type macrocycles with main group central atoms in lower oxidation states frequently show pronounced metal to ligand charge transfer (MLCT) transitions in the visible region of their spectra<sup>9</sup>. This is also the case with antimony(III) phthalocyanine, whose absorption features are best described as an irregular “hyper” spectrum<sup>17</sup> with both B (Soret) and MLCT bands in the 300–500 nm region, together with a red shifted Q band maximum at 729 nm (Figure 2a). In contrast, the dihydroxy antimony(V) complex (Figure 2b) shows a regular  $\pi$ – $\pi^*$  dominated absorption spectrum, which is characteristic of a non aggregated, diamagnetic metallophthalocyanine.

In order to examine the luminescence properties of the antimony phthalocyanines, dilute spectrograde ethanol solutions were thoroughly purged with argon and measured at room temperature. No authentic emission could be observed for the low valent [(Pc)Sb]F complex. In some samples, however, traces of free base phthalocyanine were identified by its strong red fluorescence at 696 nm and by its characteristic Q band excitation spectrum. The room temperature emission and excitation spectra of the antimony(V) derivative [(Pc)Sb(OH)<sub>2</sub>]F in deaerated ethanol are shown in Figure 3. Corresponding energies, quantum yields ( $\phi$ ) and calculated lifetimes ( $\tau$ ) are listed in Table 2. Dihydroxy antimony(V) phthalocyanine exhibits a moderately strong red fluorescence from the lowest excited singlet state. The  $S_1 \rightarrow S_0$  emission spectrum is an approximate mirror image of the Q absorption band pattern (Figure 2b), and

the Stokes shift of the emission maximum is rather small. As shown in Figure 3, the fluorescence excitation spectrum agrees very well with the absorption spectrum of the compound. Even though the  $T_1 \rightarrow S_0$  phosphorescence of the  $[(Pc)Sb(OH)_2]F$  complex cannot be detected at 298K, an estimated triplet energy of  $104 \text{ kJ mol}^{-1}$  (1150 nm) is obtained from the electronic origin of the  $S_1$  fluorescence and the  $S_1-T_1$  energy gap usually observed<sup>20</sup> for regular metallophthalocyanines. This triplet energy value is higher than the energetic limit<sup>3</sup> of about  $94 \text{ kJ mol}^{-1}$  (1270 nm) necessary for a photosensitized generation of singlet ( $^1\Delta$ ) molecular oxygen.

Besides this quite "normal" behavior, the photophysical properties of the antimony(V) derivative are remarkable in that a conspicuous blue luminescence with a maximum at 420 nm is observed upon ultraviolet excitation of  $[(Pc)Sb(OH)_2]F$  in ethanol solution (Figure 3). Well documented examples of anomalous upper excited state emission in condensed phases are extremely rare<sup>21</sup>, and knowledge on the so-called  $S_2$  fluorescence of phthalocyanines<sup>22</sup> is still very limited. The occurrence of  $S_2 \rightarrow S_0$  emission is presumed to be possible due to the relatively large  $S_2-S_1$  energy gap of  $12200 \text{ cm}^{-1}$  (Table 2), which should considerably slow down the radiationless decay process of the upper excited singlet state<sup>22</sup>. Apart from its much higher quantum yield, the characteristics of the observed blue  $[(Pc)Sb(OH)_2]F$  luminescence resemble widely those reported recently for a series of zinc phthalocyanine analogues<sup>23</sup>. The  $S_2$  emission band is broad, rather structureless and exhibits a large Stokes shift. As shown in Figure 3, the corresponding fluorescence excitation spectrum largely matches the  $S_0 \rightarrow S_2$  (Soret) absorption band of the compound in both shape and energy.



In summary, the present study for the first time gained some information on the redox chemistry and electronic spectroscopy of low and high valent antimony phthalocyanines. Future investigations will focus on potential applications of these compounds in the fields of photosensitization and photoredox catalysis.

## References

- (1) (a) *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*; Berezin, B. D., Ed.; Wiley, New York, 1981.  
(b) *The Phthalocyanines*; Moser, F. H.; Thomas, A. L., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 1983; Vols. I and II.  
(c) *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., Eds.; VCH Publishers: New York, 1989–1993; Vols. I–III.  
(d) *Phthalocyanine Research and Applications*; Thomas, A. L., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1990.
- (2) Hanack, M.; Lang, M. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 819.
- (3) (a) Rosenthal, I.; Ben-Hur, E. *Int. J. Radiat. Biol.* **1995**, *67*, 85.  
(b) Bonnett, R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 19.
- (4) Wöhrle, D.; Schlettwein, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Karmann, E.; Yoshida, T.; Kaneko, M. *Polym. Adv. Technol.* **1995**, *6*, 118.
- (5) Darwent, J. R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 83.
- (6) (a) Bard, A. J.; Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141.  
(b) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759; p 774.

- 
- (7) Knör, G.; Vogler, A.; Roffia, S.; Paolucci, F.; Balzani, V. *Chem. Commun.* **1996**, 1643.
- (8) Barrett, P. A.; Frye, D. A.; Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1938**, 1157.
- (9) Sayer, P.; Gouterman, M.; Connell, C. R. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 73.
- (10) (a) Stillman, M. J.; Nyokong, T. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., Eds.; VCH Publishers: New York, 1989; p 201.
- (b) Lever, A. B. P.; Milaeva, E. R.; Speier, G. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., Eds.; VCH Publishers: New York, 1993; Vol. III, p 23.
- (11) Fedorov, M. I.; Shorin, V. A.; Maslenikov, S. V.; Lukina, V. B. *Russ. J. Phys. Chem.* **1992**, *66*, 910.
- (12) Isago, H.; Kagaya, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 383.
- (13) Liu, J.; Zhang, F.; Zhao, F.; Tang, Y.; Song, X.; Yao, G. *J. Photocem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *91*, 99.
- (14) Sirlin, C.; Bosio, L.; Simon, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 379.
- (15) [(Pc)Sb<sup>III</sup>]F: FD-MS *m/z* 633.0 (C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub><sup>121</sup>Sb<sup>+</sup>); [(Pc)Sb<sup>V</sup>(OH)<sub>2</sub>]F: FD-MS *m/z* 667.0 (C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>121</sup>Sb<sup>+</sup>).
- (16) Knör, G.; Vogler, A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 314.
- (17) (a) Strickler, S. J.; Berg, R. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814.
- (b) *Photophysics of Aromatic Molecules*; Birks, J. B., Ed.; Wiley Interscience: New York, 1970; p 100.
- (18) (a) Winston, H.; Marsh, O. J.; Suzuki, C. K.; Telk, C. L. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 267.



- 
- (b) Gudmundsen, R. A.; Marsh, O. J.; Matovich, E. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 272.
- (19) Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- (20) An average singlet–triplet splitting of  $5500\text{ cm}^{-1}$  was calculated from data collected by M. Gouterman in: *The Porphyrins, Vol. III*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978; p. 41.
- (21) *Modern Molecular Photochemistry*; Turro, N. J., Ed.; Benjamin Cummings: Menlo Park, 1978; p 148.
- (22) Kobayashi, N.; Togashi, M.; Osa, T.; Ishii, K.; Yamamuchi, S.; Hino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1073.

**Table 1.** Absorption Data for (a) [(Pc)Sb<sup>III</sup>]F and (b) [(Pc)Sb<sup>V</sup>(OH)<sub>2</sub>]F in Ethanol

| compd    | $\lambda_{\max} / \text{nm}$ ( $10^{-3} \epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) |            |               |            |             |
|----------|--|------------|---------------|------------|-------------|
| <b>a</b> | 257 (66.1)   | 338 (81.4) | 381 (59.8)    | 660 (42.6) | 729 (171.7) |
| <b>b</b> | 298 (64.0)   | 350 (56.5) | 385 (37.7) sh | 628 (32.6) | 699 (190.8) |

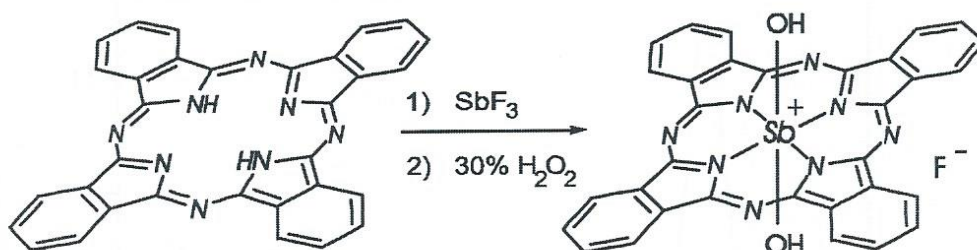
**Table 2.** Photophysical Properties of [(Pc)Sb<sup>V</sup>(OH)<sub>2</sub>]F in Ethanol at 298 K

| parameter <sup>a</sup>                  | S <sub>1</sub> emission | S <sub>2</sub> (Soret) emission |
|---|-------------------------|---------------------------------|
| $E_{0-0} / \text{cm}^{-1}$              | 14200                   | 26400                           |
| Stokes shift / $\text{cm}^{-1}$         | 300                     | 4800                            |
| $\tau_{\text{rad}}^{\circ} / \text{ns}$ | 6.9                     | 1.5                             |
| $\tau_{\text{F}} / \text{ns}$           | 0.5                     | 0.1                             |
| $\phi_{\text{F}}$                       | 0.076 <sup>b</sup>      | 0.071 <sup>c</sup>              |

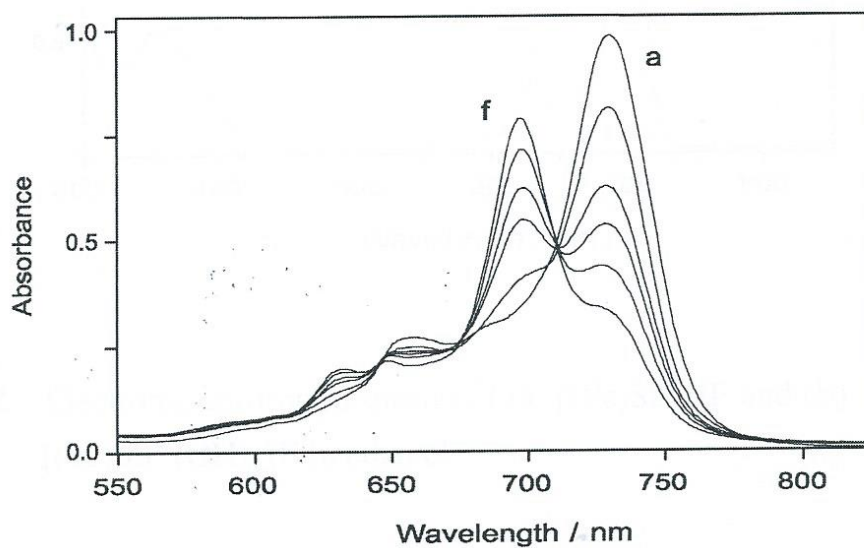
<sup>a</sup> Lifetime values were estimated according to the method of Strickler and Berg<sup>18</sup>.

<sup>b</sup> Fluorescence quantum yield relative to EuTTA standard<sup>19</sup>. <sup>c</sup> Quinine sulfate standard<sup>20</sup>.

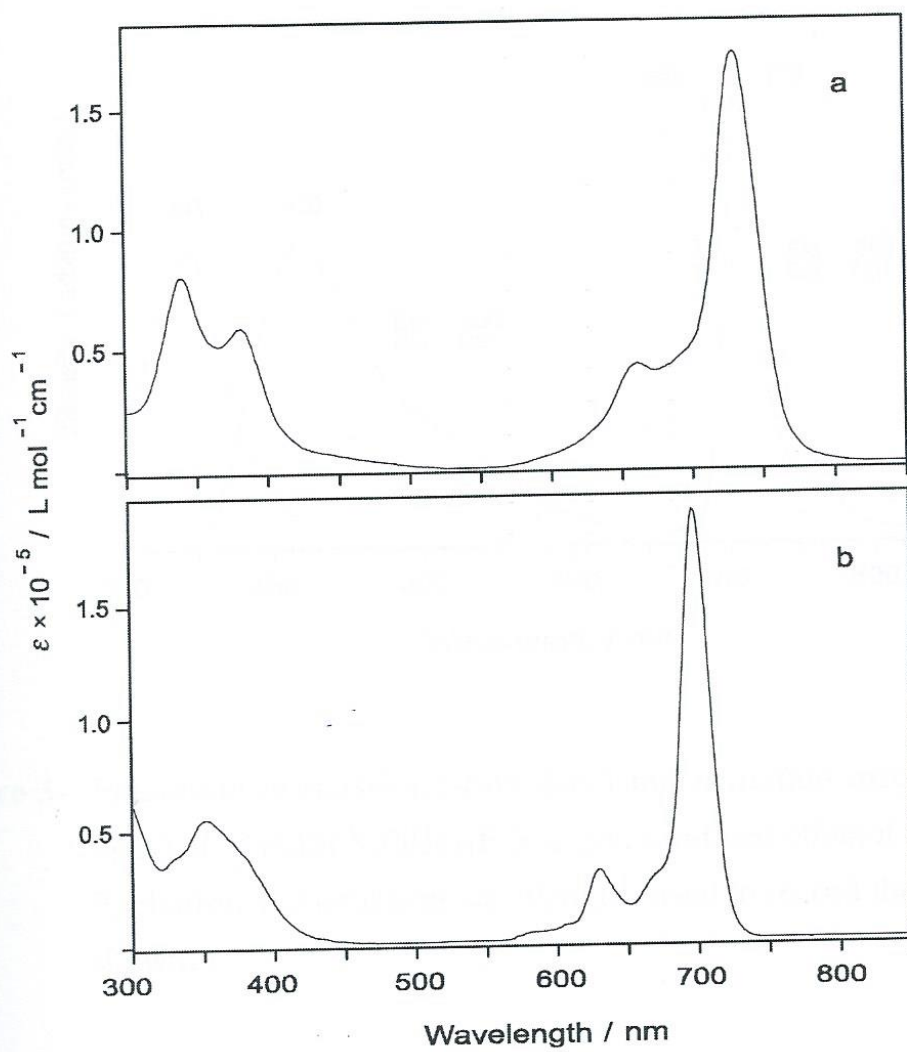




**Scheme 1** Formation of  $[(Pc)Sb^V(OH)_2]F$  starting from free base phthalocyanine.

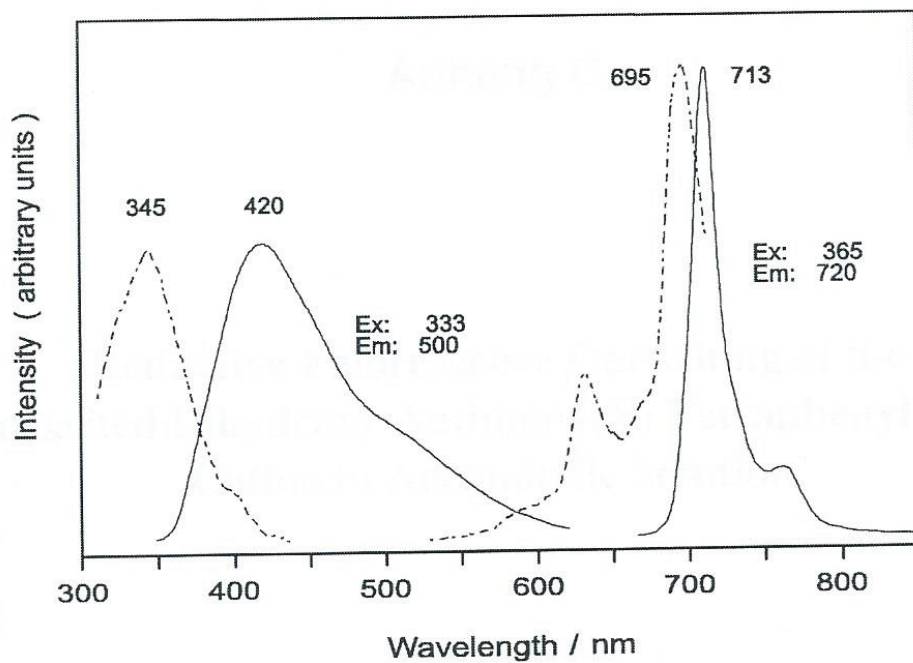


**Figure 1** Spectral changes during the oxidation of  $5.7 \times 10^{-6}$  M  $[(Pc)Sb^{III}]F$  in the presence of  $10^{-2}$  M  $H_2O_2$  at (a) 0, 1, 2, 3, 5, and (f) 15 min reaction times (acetone, 298 K).



**Figure 2** Electronic absorption spectra of (a)  $[(\text{Pc})\text{Sb}^{\text{III}}]\text{F}$  and (b)  $[(\text{Pc})\text{Sb}^{\text{V}}(\text{OH})_2]\text{F}$  in ethanol.





**Figure 3** Fluorescence emission (solid lines) and excitation spectra (broken lines) of  $[(Pc)Sb^V(OH)_2]F$  in argon saturated ethanol at 298 K. Excitation and emission wavelengths used to record the spectra are shown.

---

## Anhang C

### Reductive Fluorescence Quenching of the Photoexcited Dihydroxy Antimony(V) Tetraphenylporphine Cation in Acetonitrile Solution.

Günther Knör

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330, 383-388



## Abstract

At 298 K in acetonitrile solution, the dihydroxy antimony(V) tetraphenylporphine cation  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  shows an intraligand fluorescence at  $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$  with  $\tau_{\text{F}} = 1.46 \text{ ns}$  and a quantum yield of  $\phi_{\text{F}} = 0.028$ . While the presence of dioxygen has no significant effect on the value of  $\phi_{\text{F}}$ , the fluorescence is very efficiently quenched by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  and  $\text{SCN}^-$  ions. At quencher concentrations below  $10^{-2} \text{ M}$  the reaction follows Stern-Volmer kinetics with high rate constants close to the diffusion-controlled limit. Based on the observation of the reduced complex  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{TPP})]^+$  as a permanent photoredox product, the quenching mechanism can be characterized as a bimolecular electron transfer process involving the lowest excited singlet ( $\pi\pi^*$ ) state of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  cation.

## Introduction

Luminescence quenching of metal complexes in homogeneous fluid solution has been studied extensively in the last decades [1-4]. Recently, these efforts were further stimulated by a variety of analytical and technological applications including the development of chemical and biological sensors [5,6], fluorescent probes [7,8] and novel types of imaging processes [9]. Another important driving force for related research remains the crucial role of excited state quenching mechanisms for the fields of photosensitization and solar energy conversion [10]. Relevant bimolecular events in this context are energy transfer and electron transfer reactions involving either oxidative or reductive quenching of excited dye molecules.

Porphyrins and metalloporphyrins represent the most important class of sensitizers in both natural and artificial photosynthesis, and it is well known that both the singlet and triplet excited states of closed-shell metalloporphyrins are sufficiently long-lived to participate in bimolecular quenching reactions with other species present in solution [11,12]. The fast primary electron transfer processes in the photosynthetic reaction centers proceed via the lowest singlet excited states of tetrapyrrole chromophores, and only a negligible fluorescence is observed. At the same time triplet reaction pathways are avoided in order to suppress uncontrolled release of activated oxygen intermediates. A similar approach should also be followed for the development of robust artificial photosynthetic systems that are able to operate under ambient conditions. With these restrictions in mind, we started to search for suitable molecular photosensitizers which in their lowest singlet excited states can lead to rapid permanent redox transformations of substrate molecules. In the present study a very efficient reductive fluorescence quenching of the ionic metalloporphyrin complex dihydroxy antimony(V) tetraphenylporphine tetrafluoroborate  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+ \text{BF}_4^-$  by halide and thiocyanate anions is reported.

## Experimental

The tetrabutylammonium salts  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{X}$  with  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$  and  $\text{BF}_4^-$  were commercially available (Fluka) and used without further purification. Dihydroxy antimony(V) tetraphenylporphyrin was prepared as the bromide containing complex  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]\text{Br}$  according to published routes [13,14]. The  $\text{Br}^-$  counterion was quantitatively exchanged to form  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]\text{BF}_4$  by recrystallization of the compound in the presence of an excess of tetrafluoroborate ions. Absorption and emission spectra were measured in spectrograde acetonitrile with an Uvikon 860 double-beam spectrophotometer and



a Hitachi 850 spectrofluorometer using stoppered 1cm quartz cells. Emission spectra were corrected for monochromator and photomultiplier efficiency. Time-resolved intensity decay measurements were carried out using a low-pressure hydrogen flash lamp and a multichannel analyzer for single photon counting. Quantum yields were estimated relative to EuTTA as a fluorescence standard [15]. All quenching experiments were performed with aerated samples that were thermally equilibrated to 298 K before each measurement. A constant ionic strength was maintained at different  $N(\text{Bu})_4\text{X}$  quencher concentrations by using tetrabutylammonium tetrafluoroborate as an inert electrolyte.

## Results

The electronic absorption spectrum of the compound  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]\text{BF}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution (Fig. 1) shows bands in the visible spectral region at  $\lambda_{\text{max}} = 419$  nm ( $\epsilon = 316200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 482 (800), 512 (2100), 552 (11800) and 591 nm ( $\epsilon = 6400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). In acetonitrile no significant variation of the absorption spectrum occurs when the tetrafluoroborate counterion of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  complex is exchanged against other anions. At 298 K a strong red emission occurs with maxima at 598 nm and 653 nm (Fig. 1). The excitation spectra for both maxima are in very good agreement with the absorption spectrum. A luminescence quantum yield of  $\phi = 0.028$  and a lifetime of  $\tau = 1.46$  ns are obtained.

The emission properties of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  cation are not affected by the presence of dioxygen or by the addition of tetrabutylammonium tetrafluoroborate. However, the red luminescence is very efficiently quenched when other tetrabutylammonium salts  $N(\text{Bu})_4\text{X}$  with redox-active anions  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  or  $\text{SCN}^-$  are added (Fig. 2). Linear relationships of the relative

luminescence quantum yields or lifetimes are obtained at quencher concentrations below  $10^{-2}$  M in agreement with the Stern-Volmer bimolecular kinetic model. Only at very high  $N(\text{Bu})_4\text{X}$  concentrations a beginning downward curvature of the plots is observed for of  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$  and  $\text{SCN}^-$ . However, in these cases spectral variations occur, which indicate the presence of exchange equilibria with the axial hydroxyl ligands of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  complex. The resulting Stern-Volmer constants  $K_{\text{SV}}$  together with the associated oxidation potentials of the anions  $\text{X}^-$  are presented in Table 1. Irradiation of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  solutions in the presence of the quenching  $N(\text{Bu})_4\text{X}$  salts leads to an increase of absorption at  $\lambda_{\text{max}} = 465$  nm and 644 nm, which is characteristic for a formation of the reduced  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{TPP})]^+$  complex [14]. This compound reacts photochemically with dioxygen to form  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  and hydrogen peroxide. With  $\text{X}^- = \text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$  the corresponding polyhalide oxidation products  $\text{Br}_3^-$  and  $\text{I}_3^-$  are also readily identified by their absorption bands at  $\lambda_{\text{max}} = 269$  nm [18] or  $\lambda_{\text{max}} = 290$  and 360 nm [19], respectively.

## Discussion

The spectroscopic features of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]\text{BF}_4$  (Fig. 1) are consistent with the properties of a regular diamagnetic metalloporphyrin complex which shows a normal type absorption and a strong emission at room temperature [20]. In polar solvents at the rather low concentrations applied, the compound is expected to be completely dissociated into ions. This assumption is supported by the lack of counterion dependency of the optical spectra observed in acetonitrile. The presence of a sharp *B* (Soret) band at 419 nm and a less intense *Q*-band pattern between 480 and 600 nm with vibronic progressions of  $1200\text{ cm}^{-1}$  clearly indicates that the electronic absorption spectrum is dominated by intraligand  $\pi\pi^*$



transitions of the porphyrin macrocycle. The luminescence spectrum is characterized by a small Stokes-shift of approximately  $200\text{ cm}^{-1}$  and a vibronic structure corresponding to a prominent group vibration around  $1400\text{ cm}^{-1}$  present in the ground state IR spectra of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]\text{BF}_4$  and free base tetraphenylporphyrin. In accordance with other metalloporphyrin complexes this luminescence is unambiguously assigned as intraligand fluorescence from the lowest excited singlet state of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  cation with  $E_{0-0}(\text{S}_1) = 2.09\text{ eV}$ . The experimental fluorescence quantum yield and lifetime values of  $\phi_{\text{F}} = 0.028$  and  $\tau_{\text{F}} = 1.46\text{ ns}$  are in good agreement with the theoretical values of  $\tau_{\text{F,calc}} = 1.39\text{ ns}$  and the radiative lifetime of  $\tau_{\text{rad}}^0 = 49.6\text{ ns}$  calculated according to the method of Strickler and Berg [15]. At  $77\text{K}$  in ethanol matrix the corresponding intraligand phosphorescence is observed at  $\lambda_{\text{max}} = 760\text{ nm}$  with  $E_{0-0}(\text{T}_1) = 1.64\text{ eV}$ , a lifetime in the ms range and a  $\text{S}_1\text{-T}_1$  gap of  $3700\text{ cm}^{-1}$  typical for the TPP ligand.

As indicated by the observation of linear Stern-Volmer plots (Fig. 2), the effect of increasing concentrations of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  and  $\text{SCN}^-$  ions on the fluorescence intensity of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  cation can be interpreted as a dynamic bimolecular quenching process. The  $K_{\text{SV}}$  values obtained for the various quencher molecules  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{X}$  (Table 1) reflect the electron donor strength of the anions  $\text{X}^-$ , although the redox potential for thiocyanate is tainted with some uncertainty [17, 21]. In general, the quenching efficiencies reported in Table 1 are considerably larger than those observed for the neutral quencher molecule  $\text{PPh}_3$ , which yields a slope of  $K_{\text{SV}} = 11.8\text{ L mol}^{-1}$  [22]. The corresponding fluorescence quenching rate constants  $k_{\text{q}}$  (Table 2) calculated according to the relationship  $K_{\text{SV}} = k_{\text{q}} \cdot \tau_{\text{F}}$  are rather high. In order to estimate the diffusion-limited rate constants  $k_{\text{d}}$  relevant for the bimolecular quenching reactions (Table 2), the following assumptions were made. The diffusion coefficients  $D$  of the reactants were calculated according to the

Stokes-Einstein equation, where  $k$  is the Boltzmann constant and  $\eta = 0.341$  cp is the kinematic viscosity of acetonitrile at  $T = 298$  K [23]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (1)$$

The radii  $R = 1.21, 1.18, 1.20$  and  $1.39$  Å of the anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  and  $\text{SCN}^-$  were extracted from the literature [24]. A radius of  $R = 5.7$  Å for the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  cation approximated as a spherical molecule was obtained from an estimate of its van der Waals volume. Since the metalloporphyrin cation displays a rather short fluorescence lifetime, a significant contribution of transient diffusion effects to the quenching rate coefficients had to be considered [25]. Instead of the well-known time-independent Smoluchowski equation [23], a more general expression [26,27] was applied to evaluate the diffusion-controlled rates  $k_d$  for the reaction of the oppositely charged particles  $A$  and  $B$  (MKS units):

$$k_d(\tau_F) = \frac{4\pi z_A z_B e^2 N D_{AB} \cdot 1000}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT [\exp(z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 kT R_{AB}) - 1]} + \frac{4\pi R_{AB} N D_{AB} \cdot 1000}{\exp(z_A z_B e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 kT R_{AB})} \cdot \frac{2R_{AB}}{\sqrt{D_{AB}\tau_F}} \quad (2)$$

In this term,  $z_A$  and  $z_B$  are the charges of the ions,  $e$  is the elementary charge,  $N$  is Avogadro's number,  $\epsilon$  is the dielectric constant of the solvent,  $\epsilon_0$  the permittivity of free space,  $D_{AB}$  is the sum of the diffusion coefficients of the two species, and  $R_{AB}$  denotes the contact radius which is taken as a sum of the individual  $R$  values. The time-dependency of the rate process is expressed by a factor that



depends on the average lifetime  $\tau_F$  of the excited molecules with no quencher present. It should be mentioned that this approximation is only valid, if the quenching is not too large ( $< 50\%$ ), [27]. A comparison of the estimated  $k_d$  values with the experimental rates  $k_q$  (Table 2) suggests that the bimolecular quenching process of the  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  cation with various  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{X}$  salts, although very efficient, does not yet approach the theoretical encounter-controlled limit.

It is commonly assumed that fluorescence quenching of aromatic molecules with inorganic anions occurs by electron transfer [28]. In the present study this assumption is strongly supported by the observation of polyhalide anions and the reduced  $[\text{Sb}^{\text{III}}(\text{TPP})]^+$  metalloporphyrin sensitizer as permanent photoproducts. The possible overall multielectron transfer pathways related to similar substrate conversion reactions of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  have previously been discussed [29]. In this context, the quenching experiments performed in the present study can supply detailed informations about the primary processes and reactive excited states of the metalloporphyrin complex involved. It is rather clear now that the photoredox reactions of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  with halide and pseudohalide anions are initiated by a reductive quenching of the lowest singlet excited state of the sensitizer. Since the rates of these quenching reactions are situated below their diffusion-controlled limit, it is possible to get an estimate for the corresponding primary electron transfer rate constants  $k_{\text{et}}$  (Table 2). For the calculation of the  $k_{\text{et}}$  values a standard bimolecular reaction mechanism was applied [24], which includes diffusion of the reactants  $A$  and  $B$  together to form an encounter complex  $AB$ , followed by an irreversible electron transfer step. Secondary processes yield permanent redox products or result in a re-formation of the ground state reactants via reverse electron transfer. Assuming steady-state kinetics, the following expression can be derived [24], where  $K_{\text{AB}}$  is the equilibrium constant for the formation of the encounter complex:

$$\frac{1}{k_q} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{K_{AB}k_{et}} \quad (3)$$

The  $k_{et}$  rates listed in Table 2 were obtained from equation (3) with an estimate of  $K_{AB}$  calculated according to the Fuoss-Eigen model [24]:

$$K_{AB} = \frac{4}{3}\pi R_{AB}^3 N \exp\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT R_{AB}}\right) \cdot 1000 \quad (4)$$

For the present system, large outer-sphere reorganization energy values ( $\lambda_{out}$ ) between 2.3eV and 2.8eV are obtained according to the classical Marcus theory of electron transfer reaction rates [30]. These values can be regarded as an estimate for the total reorganization energy ( $\lambda \approx \lambda_{out}$ ) of the photoinduced electron transfer step, which prior to subsequent chemical bond changes produces the neutral quencher radical  $X^\bullet$  and the delocalized metalloporphyrin  $\pi$ -radical anion  $[Sb^V(TPP^{\bullet-})(OH)_2]$  with  $E_{1/2} = -0.15$  V vs NHE as the primary products [29]. The overall free energy changes  $\Delta G_{et}^0$  that can be calculated for this primary process (Table 2) fulfill the relation  $\Delta G_{et}^0 > -\lambda$ , which corresponds to normal Marcus region conditions. Accordingly, the  $k_{et}$  values for the photoinduced electron transfer step increase with an increasing electron donor strength of the quencher anions, which is also reflected by the redox potentials given in Table 1.

## Conclusions

In summary, it can be concluded from the present results that the bimolecular fluorescence quenching of the dihydroxy antimony(V) tetraphenylporphine cation by  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  and  $SCN^-$  ions is a fast and efficient reaction. The process is obviously facilitated by electrostatic interactions and occurs via an electron



transfer mechanism, which finally leads to permanent redox products. While the discovery of efficient quenching reactions is an interesting observation in its own right with relevance to the design of halide-selective optical sensors [31], these findings have implications for several other current research fields. The photochemical oxidation of halide anions by visible light has been repeatedly suggested for solar energy conversion processes [32,33]. In this context solar chemical brine-splitting and fuel cell applications might be considered as the final goals. A further application of the reactions described could be the photochemical modeling of the function of oxidoreductase enzymes [34,35] such as chloroperoxidase [14] or the halide-binding myeloperoxidase [36].

### Acknowledgements

I am indebted to Prof. Luisa De Cola and Dr. Luca Prodi for their generous help with luminescence lifetime measurements. Financial support of this work by the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

### References

- [1] D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Plenum Press, New York, 1994.
- [2] O. Horváth, K. L. Stevenson, *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*, VCH, Weinheim, 1993.
- [3] M. Z. Hoffman, F. Bolletta, L. Moggi, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 (1986) 219.
- [4] V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, G. S. Laurence, *Coord. Chem. Rev.* 15 (1975) 321.

- 
- [5] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1515.
- [6] A. W. Czarnik (ed.), *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, ACS, Washington, 1992.
- [7] W. T. Mason (ed.), *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity*, Academic Press, New York, 1999.
- [8] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1999.
- [9] J.-M. Kim, T.-E. Chang, J.-H. Kang, K. H. Park, D.-K. Han, K.-D. Ahn, *Angew. Chem.* 112 (2000) 1850.
- [10] E. Amouyal in: M. Chanon (ed.), *Homogeneous Photocatalysis*, Wiley, New York, 1997.
- [11] J. Šima in: *Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands III*, J. W. Buchler (ed.), *Struct. Bonding* 84 (1995) 135.
- [12] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, New York, 1992.
- [13] H. Inoue, T. Okamoto, Y. Kameo, M. Sumitani, A. Fujiwara, D. Ishibashi, M. Hida, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* (1994) 105.
- [14] G. Knör, A. Vogler, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 314.
- [15] G. Knör, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 7916, and references cited therein.
- [16] L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987.
- [17] H. A. Schwarz, B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1445.



- 
- [18] C. K. Jørgensen in V. Gutmann (ed.), *Halogen Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, London, 1967.
- [19] A. I. Popov, R. F. Swensen, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3724.
- [20] M. Gouterman in: D. Dolphin (ed.), *The Porphyrins*, Vol. III, Academic Press, New York, 1978.
- [21] R. Pereiro, A. J. Arvía, A. J. Calandra, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 1723.
- [22] S. Takagi, T. Okamoto, T. Shiragami, H. Inoue, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 7373.
- [23] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [24] S. Carrigan, S. Doucette, C. Jones, C. J. Marzacco, A. M. Halpern, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 99 (1996) 29, and references cited therein.
- [25] A. H. Alwattar, M. D. Lumb, J. B. Birks in: J. B. Birks (ed.), *Organic Molecular Photophysics*, Vol. 1, Wiley, London, 1973.
- [26] H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin, *Basic Chemical Kinetics*, Wiley, New York, 1980, p.384.
- [27] J. Q. Umberger, V. K. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1099.
- [28] M. Mac, J. Wirz, J. Najbar, *Helv. Chim. Acta* 76 (1993) 1319.
- [29] G. Knör, A. Vogler, S. Roffia, F. Paolucci, V. Balzani, *Chem. Comm.* (1996) 1643.
- [30] D. E. Richardson in: E. I. Solomon, A. B. P. Lever (eds.), *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. II, Wiley, New York, 1999.
- [31] C. Huber, K. Fährnich, C. Krause, T. Werner, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 128 (1999) 111.

- 
- [32] S.-N. Chen, N. N. Lichtin, G. Stein, *Science* 190 (1975) 879.
- [33] A. Slama-Schwok, S. Gershuni, J. Rabani, H. Cohen, D. Meyerstein, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2460.
- [34] G. Knör, *Coord. Chem. Rev.* 171 (1998) 61.
- [35] A. Maldotti, L. Andreotti, A. Molinari, V. Carassiti, *J. Biol. Inorg. Chem.* 4 (1999) 154.
- [36] T. J. Fiedler, C. A. Davey, R. A. Fenna, *J. Biol. Chem.* 275 (2000) 11964.

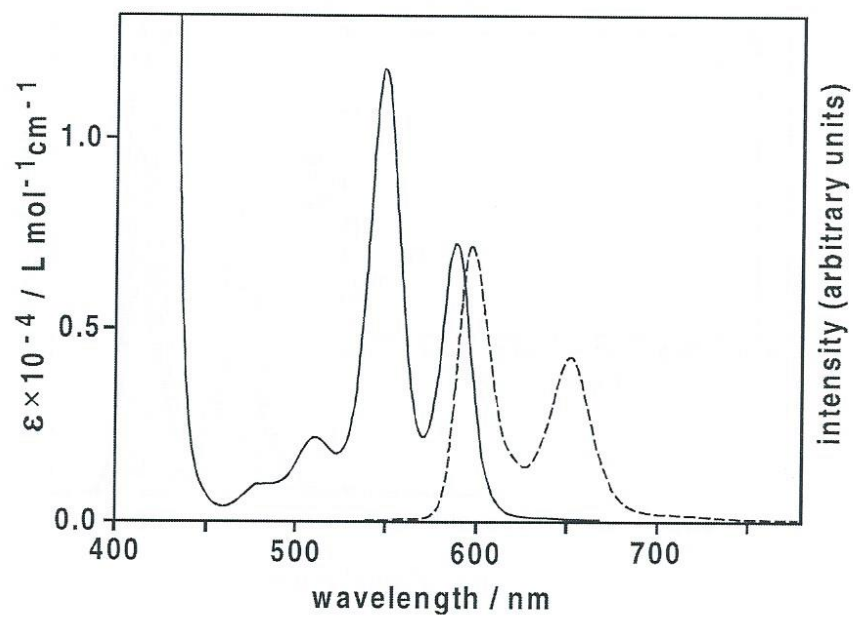


**Table 1.** Stern-Volmer constants  $K_{SV}$  for the fluorescence quenching of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  by various anions  $\text{X}^-$  at 298K in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

| Quencher<br>$\text{X}^-$ | Redox potential<br>$E^0$ (V vs NHE) | Slope $K_{SV}$<br>( $\text{L mol}^{-1}$ ) |
|--------------------------|-------------------------------------|---|
| $\text{Cl}^-$            | 1.6 [16]                            | $41 \pm 5$                                |
| $\text{Br}^-$            | 1.2 [16]                            | $68 \pm 2$                                |
| $\text{I}^-$             | 0.7 [16]                            | $107 \pm 1$                               |
| $\text{SCN}^-$           | 1.6 [17]                            | $42 \pm 2$                                |

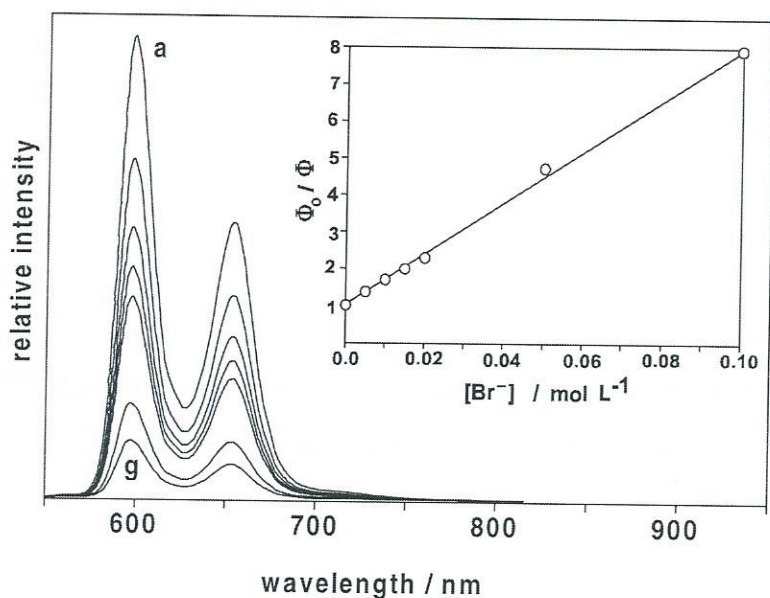
**Table 2.** Estimated rate constants, diffusion coefficients, outer-sphere reorganizational energies and standard free energy changes for the reductive quenching of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  by  $\text{X}^-$  at 298K in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

| Donor<br>$\text{X}^-$ | $k_q$<br>( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $D_{AB}$<br>( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) | $k_d$<br>( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{out}}$<br>( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | $\Delta G_{\text{et}}^0$<br>( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | $k_{\text{et}}$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) |
|-----------------------|--|--|--|--|--|--|
| $\text{Cl}^-$         | $2.8 \times 10^{10}$                       | $6.3 \times 10^{-9}$                       | $2.1 \times 10^{11}$                       | 260.8  | -48.2  | $4.5 \times 10^9$                      |
| $\text{Br}^-$         | $4.7 \times 10^{10}$                       | $6.5 \times 10^{-9}$                       | $2.2 \times 10^{11}$                       | 268.0  | -86.8  | $8.2 \times 10^9$                      |
| $\text{I}^-$          | $7.3 \times 10^{10}$                       | $6.4 \times 10^{-9}$                       | $2.1 \times 10^{11}$                       | 263.2  | -135.1   | $1.5 \times 10^{10}$                   |
| $\text{SCN}^-$        | $2.9 \times 10^{10}$                       | $5.6 \times 10^{-9}$                       | $2.0 \times 10^{11}$                       | 224.3  | -48.2  | $4.6 \times 10^9$                      |



**Figure 1** Electronic absorption (—) and corrected emission spectra (---) of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]\text{BF}_4$  at 298K in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Excitation of the sample at  $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$ .





**Figure 2** Fluorescence quenching of a  $1.0 \times 10^{-5}$  M solution of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{TPP})(\text{OH})_2]\text{BF}_4$  at 298K in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in the presence of increasing amounts of  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{Br}$ . Inset: Stern-Volmer plot of the relative fluorescence quantum yields versus the corresponding bromide concentrations 0.0 M (a), 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.05 and 0.1 M (g).

---

## Anhang D

### Photocatalytic Reactions of Porphyrin-based Multielectron Transfer Sensitizers

Günther Knör

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 61-70



## Abstract

Individual metal centers assisted by redoxactive ligands can serve as active sites for photocatalytic multielectron transfer (MET) substrate transformations. In porphyrin-based mononuclear systems, the primary steps of excitation and charge stabilization are mediated by the tetrapyrrole ligand acting both as photosensitizer and intermediate charge reservoir. Accumulation and transfer of multiple redox equivalents requires a binding site that provides at least two stable oxidation states separated by more than one unit. The reversible photoconversion between low- and high-valent antimony porphyrins is described as an example of MET sensitization.

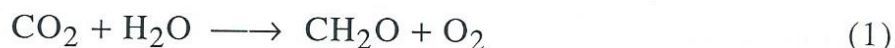
*Keywords:* Photocatalysis; Artificial Photosynthesis; Porphyrins; Multielectron Transfer; Photosensitization; Bionics.

## A. Introduction

Multielectron transfer catalysts are the desired key components in several current fields of coordination compound research including small molecule activation, electrocatalysis, fuel cell applications and chemical conversion of solar energy [1-7]. The crucial advantage of collecting redox equivalents is to *avoid free radical reaction pathways*, as these processes decrease both the long-term stability and the overall efficiency of any catalytic redox system. This is illustrated for water oxidation chemistry by the pH independent configurational potentials  $E_c$  [8] given in Table 1. As

can be seen, the energetic situation improves with the number of electrons exchanged. The single electron transfer reactions demand the highest redox potentials, while at the same time destructive hydroxyl radicals are formed. Pathways involving a two- or four-electron oxidation of deprotonated water molecules are thermodynamically most favoured.

Light-induced substrate transformations in natural and artificial photosynthesis strongly depend on the feasibility of multielectron transfer catalysis. For example, the fixation of carbon dioxide according to the following four-electron process allows a long-wavelength spectral sensitization down to a photon energy of 1.3eV [9] corresponding to a threshold absorption at about 950 nm:



In contrast, a minimum energy of 3.6eV (340nm) is needed to drive the reaction in highly unfavourable one-electron couples [4], and two thirds of the solar irradiation suitable for CO<sub>2</sub> fixation are wasted.

The basic principles and limiting constraints of biological energy conversion [10,11] can serve as a guideline for the development of artificial photosynthetic redox systems. A perfect coupling of *light-absorption, energy transfer* to a photoreactive center, as well as *separation, stabilization and accumulation of charges* is necessary, in order to induce multielectron reactivity at a substrate recognition site (Fig.1). As will be shown, coordination compounds are offering a broad range of potentialities for modeling all of these functions.



## B. The Design of Multielectron Transfer (MET) Reagents

Evolution of life on earth has resulted in a diverse array of inorganic cofactors and prosthetic groups that enable redox enzymes to overcome the difficulties of MET catalysis [12-14]. In Figure 2, the various ways in which metal ions (M) are performing this task are sketched for an arbitrary two-electron oxidation process. A wide-spread strategy followed in both biological and artificial systems is the storage of charges at polynuclear active sites [2,6,14-21]. On the other hand, mononuclear metal complexes can act as efficient MET reagents, whenever additional redox equivalents are supplied by an organic ligand (L) [14,22-24], or when the complete transfer of a coordinated fragment (X) is possible [25-27]. Frequently, the substrate molecules (S) themselves are involved as ligands or are attached by hydrogen bonding in the course of their transformation.

The catalytic disruption and formation of chemical bonds resulting in permanent redox products requires a *reversible cycling between at least two stable formal oxidation states* of the system, while at the same time a cage escape of metastable radical intermediates must be suppressed. In metalloenzyme catalysis, this delicate kinetic balance is thought to be controlled by additional strain energy imposed by the protein fold [28]. A comparable situation may be achieved by the photochemical activation of a light-sensitive metal complex. The promotion of an electron in a transition involving predominantly metal-localized orbitals of a coordination compound [29,30] can be regarded as a straightforward method to change the formal oxidation state at a certain substrate binding site. However, an overall double electron transfer [31] may only be triggered, when the

photoinduced primary step leads to an energy-rich intermediate state that tends to undergo a rapid stabilization by a second ET process competing with back electron transfer. This situation is visualized in Figure 3, following the established concepts of single electron transfer theory [32]. A maximum probability for the desired MET cascade should occur, when the reacting centers are in close proximity, the orbital symmetries are favourable and the nuclear coordinates of the excited state involved are already distorted toward the product geometry (adiabatic electron transfer [15,32]).

Photoactive *main group metal centers* [33] are the smallest of all possible building blocks for the design of redox systems that can be characterized by the type of potential energy diagram depicted in Figure 3. In *combination with charge stabilizing ligands*, the thermodynamic accessibility and kinetic reactivity of odd-electron intermediates in main group chemistry [34,35] allows the tailoring of mononuclear multielectron transfer catalysts.

### C. Porphyrin-based MET Photosensitizers

Porphyrins and related tetrapyrrole compounds represent the most important class of sensitizers in both natural and artificial photosynthesis [36]. Besides their excellent light-absorption properties, they are very versatile chelating reagents. Porphyrin ligands are able to complex almost every metal and several other elements of the periodic table [37]. In many cases, low- and high-valent states of a coordinated central atom are stabilized. The axial positions of metalloporphyrin complexes play a crucial



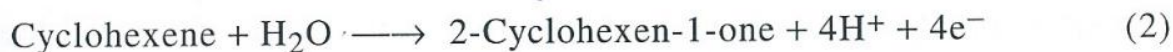
role in the reversible binding and activation of substrates (Fig.4). By a variation of substituents, the redox properties of synthetic porphyrin derivatives are readily tuned over a broad range of potentials [38-40]. The relative rigidity and the extensive delocalization of the macrocyclic ring tend to minimize the inner-sphere reorganization energy [31] connected to an equatorial electron transfer (Fig. 4), which therefore is a very rapid process [41]. Acting as intermediate charge reservoirs, porphyrin ligands are predestined to support multistep redox reactions involving electrons of the central atom and its axial coordination sphere. Many of these features have been exploited in synthetic MET catalyst systems based on mono- or polynuclear tetrapyrrole derivatives [6,22,24,42-45].

Certain metalloporphyrins achieve an efficient fusion of the complementary functions of a light-harvester, a photoredox interface, a substrate recognition site and a mediator of chemical reactions. In this case, a single catalyst molecule combines all the components needed for the development of an artificial photosynthetic reaction center (Fig. 1). Such compounds that rely on static spectral sensitization [46] in order to trigger the homogeneous photocatalytic [47-49] multiple electron redox transformation of substrate molecules have been termed *multielectron transfer (photo)sensitizers* [22].

#### **D. Antimony Porphyrins in Photocatalytic MET Reactions**

Considering the accessibility of their formal oxidation states [50], tin, lead or antimony porphyrins are the logical starting points for the design of MET photosensitizers using tetrapyrrole type ligands and redoxactive main

group elements. The antimony complexes are ionic, either  $[(L)Sb^{III}]^+Y^-$  or  $[(L)Sb^V(X)_2]^+Y^-$ , where  $X^-$  denotes an anionic axial ligand,  $Y^-$  is a counterion, and  $L^{2-}$  stands for the corresponding porphyrinato ligand. While long-term photocatalytic applications of tin and lead porphyrins are hampered by their less stable Sn(II) and Pb(IV) oxidation states, a reversible switching [22,51-53] between the low-valent ( $s^2$ ) and high-valent ( $s^0$ ) electron configurations of antimony porphyrins is possible over many redox cycles (Figure 5). In the course of this photoassisted [48] process, various permanent products resulting from bimolecular two-electron transfer reactions with substrate molecules can be accumulated (Table 2). A consecutive transformation of primary products has also been achieved [51,55], leading to the following four-electron reactions:

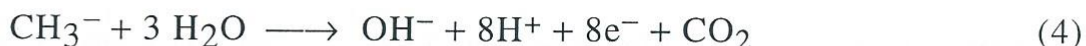


The formation of secondary redox products can be controlled and widely suppressed by a variation of the substrate to photocatalyst ratio. This is illustrated in Figures 6 and 7 for the non-radical activation of dioxygen sensitized by antimony(III) porphyrins [51]. Due to some amount of secondary photolysis, the quantum yield for the formation of the initial two-electron product hydrogen peroxide typically decreases in the course of the reaction (Fig. 6). While the yield of  $\text{H}_2\text{O}_2$  formed can be optimized at low metalloporphyrin concentrations (Fig. 7), an overall four-electron process that resembles the respiratory  $\text{O}_2$  transformation mediated by cytochrome *c* oxidase [10] according to equation (3) may also be favoured.

A similar sequence of consecutive two-electron transfer steps is



observed during the photolysis of antimony porphyrin complexes with axially  $\sigma$ -bonded alkyl substituents [56,57]. For example, the photochemical oxidation of axial methyl ligands can be driven to completeness, according to the following overall stoichiometry:



This process is of considerable interest for the catalysis of low-temperature methane conversion in homogeneous phase, including applications in fuel cell technology.

The overall efficiency of small molecule redox transformations catalyzed by MET photosensitizers such as antimony porphyrin complexes would certainly be much higher, if all the consecutive two-electron steps involved could be driven at the same substrate binding site. In fact, this important feature might be simply achieved by a combination of the basic strategies described in Figure 2. As an example, the two-electron photooxidation of hydroxide ions catalyzed by antimony porphyrins (Table 2) might probably be changed into a four-electron process by using cofacial diporphyrin ligands [42]. Future efforts in this field therefore should concentrate on the possibilities of incorporating redoxactive main group metals into porphyrin dimers or similar cooperating polynuclear assemblies. In this context, it is interesting to note that first attempts to synthesize dinuclear porphyrin complexes bearing antimony and other main group element central atoms have recently been started [58].

### E. Concluding Remarks

In this review an attempt has been made to provide some general guidelines for the design of homogeneous multielectron transfer (MET) catalysts based on photoreactive metal complexes. It has been outlined that the static sensitization of MET reagents allows a *minimal structural approach* toward artificial photosynthetic and oxidoreductase type reaction centers. Although our knowledge in this exciting field at the crossroads of homogeneous catalysis, bioinorganic chemistry and the photochemistry and photophysics of coordination compounds is still very limited, a novel concept of *bionic photocatalysis* seems to evolve. This promising strategy tries to apply light-induced instead of protein-mediated energetic and structural changes at a substrate recognition site for the *functional* modeling of difficult chemical transformations that had been restricted to the expertise of metalloenzymes.

### Acknowledgement

Financial support provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged. The author is indebted to Prof. K. Akiba, Hiroshima University, who kindly offered samples of organometallic antimony porphyrins, and to Prof. A. Vogler, University of Regensburg, for support and stimulating discussions.



---

**F. References**

- [1] A. J. Bard and M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 141.
- [2] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 209.
- [3] V. Balzani and F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [4] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989) 163.
- [5] I. Willner and B. Willner, *Top. Curr. Chem.*, 159 (1991) 153.
- [6] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht and J. E. Hutchison, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 1537.
- [7] K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, VCH, Weinheim, 1996.
- [8] W. Rüttinger and G. C. Dismukes, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1.
- [9] G. Porter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 102 (1996) 3.
- [10] H. Baltscheffsky (ed.), *Origin and Evolution of Biological Energy Conversion*, VCH Publishers, New York, 1996.
- [11] G. T. Babcock, B. A. Barry, R. J. Debus, C. W. Hoganson, M. Atamian, L. McIntosh, I. Sithole and C. F. Yocum, *Biochemistry*, 28 (1989) 9557.
- [12] J. Reedijk (ed.), *Bioinorganic Catalysis*, Dekker, New York, 1993.
- [13] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard and J. S. Valentine (eds.), *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1994.
- [14] H. H. Thorp and V. L. Pecoraro (eds.), *Mechanistic Bioinorganic Chemistry*, *Advances in Chemistry* 246, ACS, Washington, 1995.

- 
- [15] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna and S. Serroni, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 759, and references therein.
- [16] K. M. Harrup and C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 106 (1996) 57.
- [17] G. L. Elizarova, L. G. Matvienko, V. L. Kuznetsov, D. I. Kochubey and V. N. Parmon, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 103 (1995) 43.
- [18] M. Abe, Y. Sasaki, Y. Yamada, K. Tsukahara, S. Yano and T. Ito, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 4490.
- [19] S. M. Molnar, G. Nallas, J. S. Bridgewater and K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 5206.
- [20] E. Tsuchida (ed.), *Macromolecular Complexes*, VCH, New York, 1994.
- [21] M. Zhou, B. W. Pfennig, J. Steiger, D. Van Engen and A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2456.
- [22] G. Knör, A. Vogler, S. Roffia, F. Paolucci and V. Balzani, *Chem. Commun.* (1996) 1643.
- [23] Y.-H. Lu, Y. O. Su, *Chem. Commun.* (1997) 753.
- [24] D. Wöhrle, D. Schlettwein, G. Schnurpfeil, G. Schneider, E. Karmann, T. Yoshida and M. Kaneko, *Polym. Adv. Technol.*, 6 (1995) 118.
- [25] R. H. Holm, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 1401.
- [26] K. A. Jørgenson, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 431.
- [27] L. K. Woo, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1125.
- [28] R. J. P. Williams, *J. Mol. Catal.*, 30 (1985) 1.
- [29] A. Vogler and H. Kunkely in K. Kalyanasundaram and M. Grätzel (eds.), *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, 1993.



- 
- [30] O. Horváth and K. L. Stevenson, *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*, VCH, New York, 1993.
- [31] R. D. Cannon, *Electron Transfer Reactions*, Butterworth, London, 1980.
- [32] H. B. Gray and W. R. Ellis in ref. 13.
- [33] A. Vogler, A. Paukner and H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.*, 97 (1990) 285.
- [34] D. M. Stanbury, *Adv. Inorg. Chem.*, 33 (1989) 69.
- [35] D. G. Tuck, *Coord. Chem. Rev.*, 112 (1992) 215.
- [36] A. Harriman in M. Grätzel (ed.), *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York, 1983.
- [37] J. W. Buchler in D. Dolphin (ed.), *The Porphyrins*, Vol. I, Academic Press, New York, 1978.
- [38] J. A. Shelnutt and V. Ortiz, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4733.
- [39] R. A. Binstead, M. J. Crossley and N. S. Hush, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1259.
- [40] P. G. Gassman, A. Ghosh and J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9990.
- [41] D. K. Lavalley, *Coord. Chem. Rev.*, 61 (1985) 55.
- [42] Y. Naruta, M. Sasayama and K. Ichihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117 (1997) 115.
- [43] Y. Le Mest, C. Inisan, A. Laouénan, M. L'Her, J. Talarmin, M. El Khalifa and J.Y. Saillard, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6095.
- [44] V. Grass, D. Lexa and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 7526.

- 
- [45] R. A. Sheldon (ed.), *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, Dekker, New York, 1994.
- [46] H. Hennig, D. Rehorek and R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.*, 61 (1985) 1.
- [47] N. Serpone and E. Pelizzetti (eds.), *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1989).
- [48] H. Hennig, R. Billing, *Coord. Chem. Rev.*, 125 (1993) 89.
- [49] C. Kotal in C. Kotal and N. Serpone (eds.), *Photosensitive Metal-Organic Systems*, *Advances in Chemistry* 238, ACS, Washington, 1993.
- [50] P. Sayer, M. Gouterman and C. R. Connell, *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982) 73.
- [51] G. Knör and A. Vogler, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 314.
- [52] Y. H. Liu, M.-F. Bénassy, S. Chojnacki, F. D'Souza, T. Barbour, W. J. Belcher, P. J. Brothers and K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 4480.
- [53] G. Knör, Dissertation, University of Regensburg, 1994.
- [54] T. Shiragami, K. Kubomura, D. Ishibashi and H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 6311.
- [55] S. Takagi, T. Okamoto, T. Shiragami and H. Inoue, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 7373.
- [56] G. Knör, *J. Inf. Recording*, 23 (1996) 89.
- [57] G. Knör and K. Akiba, to be published.
- [58] G. Yamamoto, R. Nadano, W. Satoh, Y. Yamamoto and K. Akiba, *Chem. Commun.* (1997) 1325.

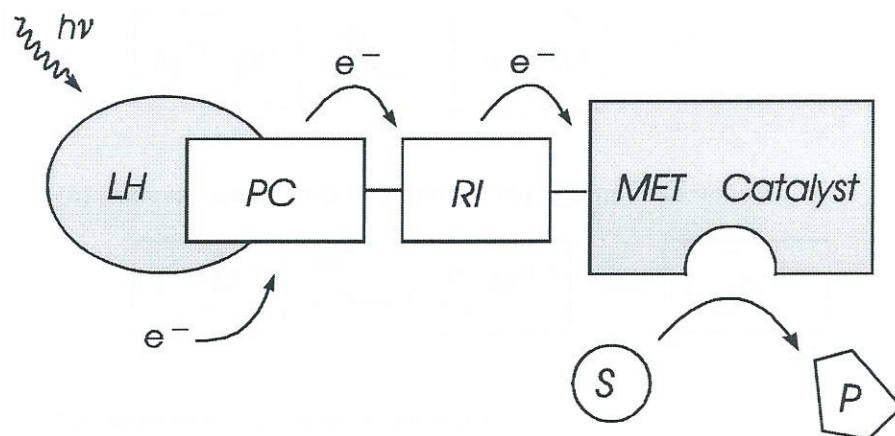


**Table 1** Calculated Redox Potentials of some Reactions relevant to Water Oxidation [8]

| elementary reaction                           | config $E_c / V$ |
|---|------------------|
| $H_2O \longrightarrow \cdot OH + H^+ + e^-$   | 3.225            |
| $OH^- \longrightarrow \cdot OH + e^-$         | 2.191            |
| $2 H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ | 1.931            |
| $2 OH^- \longrightarrow H_2O_2 + 2e^-$        | 0.896            |
| $2 H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$    | 1.401            |
| $4 OH^- \longrightarrow O_2 + 2 H_2O + 4e^-$  | 0.367            |

**Table 2** Some Photochemical Redox Reactions Sensitized by Antimony Porphyrins

| substrate transformation   | ref. |
|--|------|
| $O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$                           | [51] |
| $3 Br^- \longrightarrow Br_3^- + 2e^-$                               | [53] |
| $CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + 2H^+ + 2e^-$                   | [53] |
| $Cyclohexene + H_2O \longrightarrow 2-Cyclohexen-1-ol + 2H^+ + 2e^-$ | [54] |
| $2 OH^- \longrightarrow H_2O_2 + 2e^-$                               | [22] |



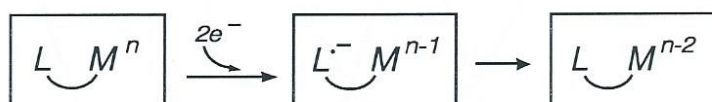
**Figure 1** Schematic representation of a photosystem combining a light-harvesting subunit (LH), a photoreactive core (PC), a redox interface (RI) and a multi-electron transfer (MET) catalyst to mediate the selective transformation of substrate molecules (S) into permanent photoproducts (P).



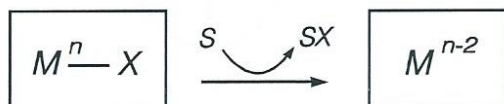
(a) polynuclear systems with cooperating metal sites



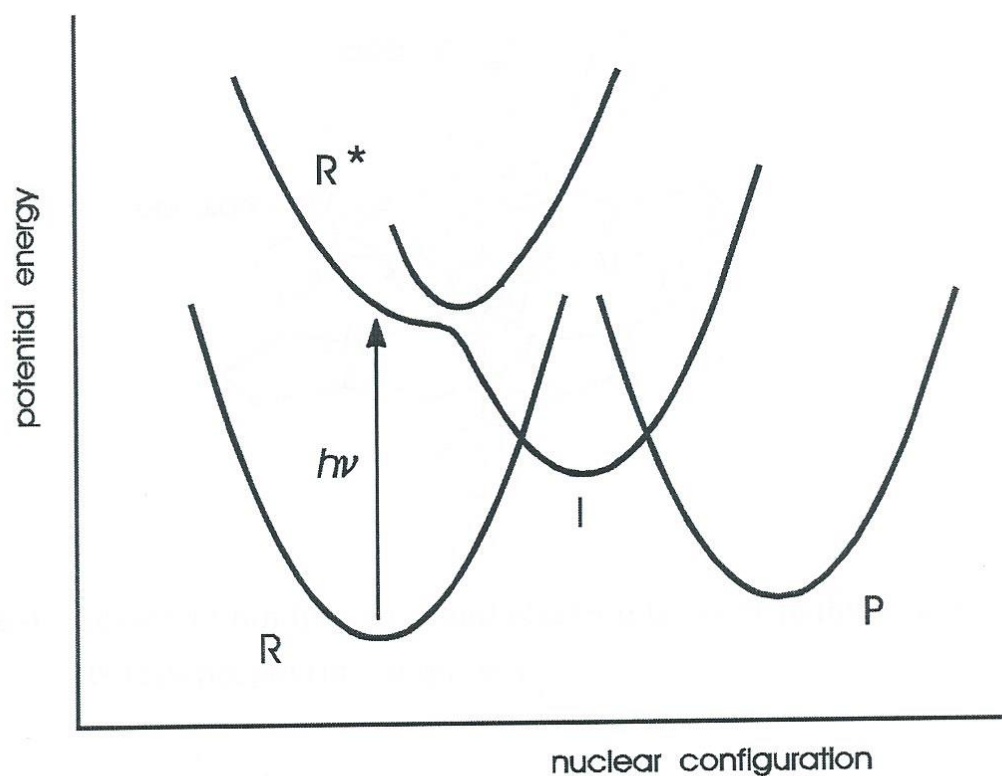
(b) redoxactive ligands as intermediate charge reservoirs



(c) atom or group transfer reactions



**Figure 2** Representation of the possible strategies to accumulate multiple redox equivalents using polymetallic (a) or mononuclear coordination compounds (b,c).



**Figure 3** Three-welled potential energy diagram for a net two-electron transfer process between reactants (R), metastable one-electron intermediates (I) and products (P). Activationless photoinduced electron transfer is facilitated by a strong electronic coupling between the surfaces of the excited reactand assembly ( $R^*$ ) and the intermediate state.



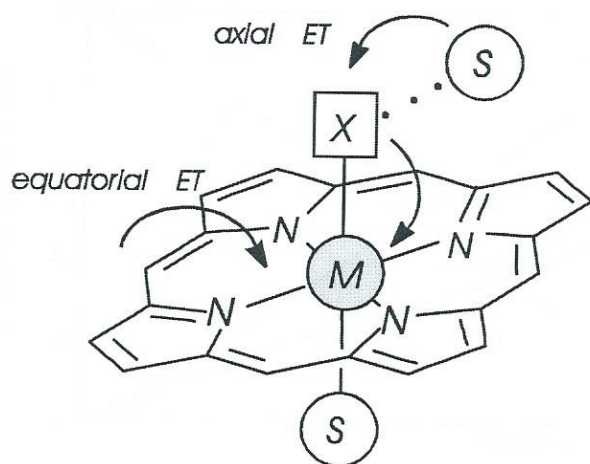


Figure 4 Substrate binding sites and electron transfer pathways in metalloporphyrin complexes.

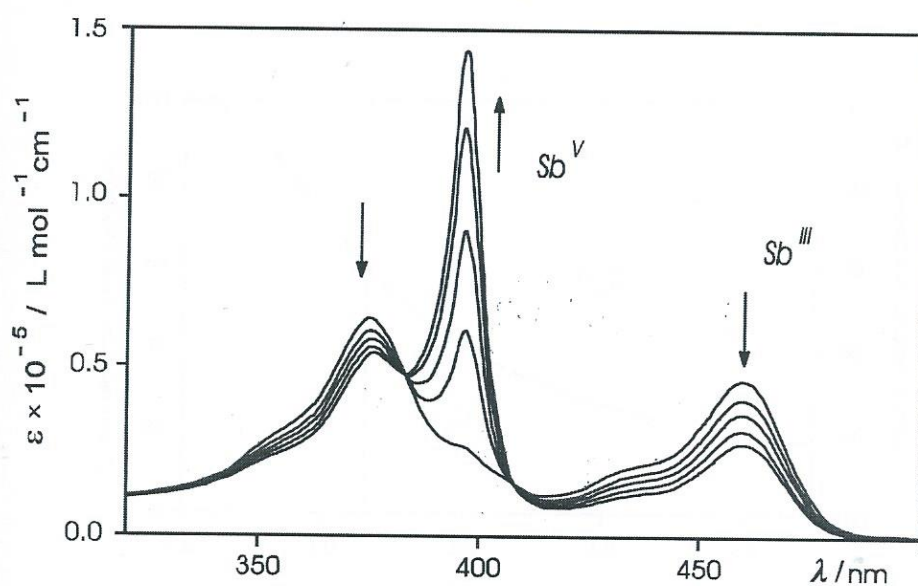
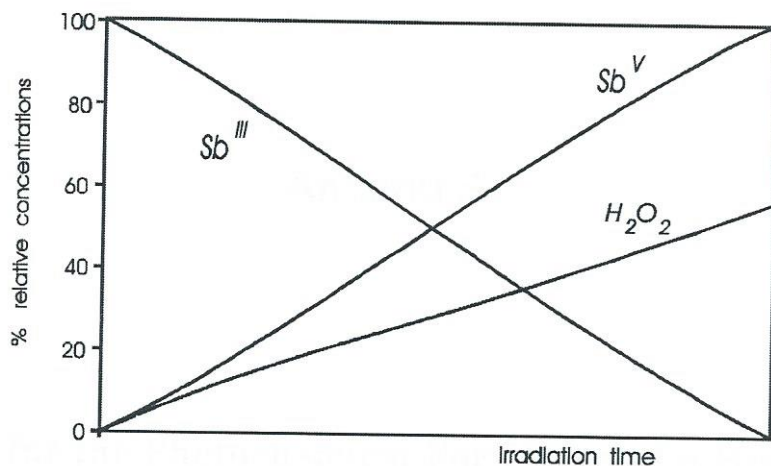
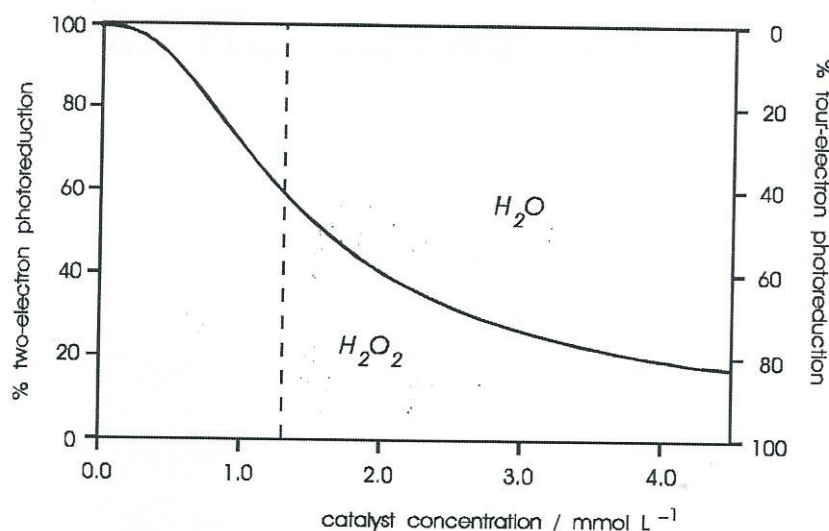


Figure 5 Typical absorption spectral variations during the net two-electron interconversion between low- and high-valent antimony octaethylporphyrin complexes in ethanol solution at 298 K [53].



**Figure 6** Reaction profile for the production of hydrogen peroxide from dioxygen during the photolysis of  $1.3 \times 10^{-3}$  M antimony(III) octaethylporphyrin in ethanol at 298 K (irradiation at  $\lambda_{exc} = 546\text{nm}$ ).



**Figure 7** Calculated product distribution for the photochemical reduction of dioxygen sensitized by antimony octaethylporphyrin. Note that the broken line is corresponding to the experimental conditions displayed in Figure 6.



## Anhang E

### Evidence for the Photochemical Formation of a High-valent $^2A_{2u}$ Antimony Porphyrin $\pi$ -Radical Cation

Günther Knör

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 505-507

Irradiation of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+$  ( tpp = dianion of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin ) at 298K in argon saturated dichloromethane under steady state conditions results in the formation of the highly oxidising  $\pi$ -radical cation  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp}^{\bullet})(\text{OH})_2]^{2+}$  with spectral characteristics corresponding to a  ${}^2\text{A}_{2\text{u}}$  electronic ground state.

**Keywords:** Porphyrins; Radical cations; Oxidations; Photochemistry;  
Enzyme models

Numerous studies on the catalytic mechanisms of hemoproteins and model complexes that employ oxygen cosubstrates have established that a high-valent iron-oxo species coupled with a porphyrin  $\pi$ -radical cation (indicated as compound I) is formed as a common intermediate<sup>1</sup>. While in the redox cycles of peroxidases a one-electron transfer step reduces first the porphyrin radical of compound I, cytochrome P450 enzymes are thought to transfer the postulated ferryl oxygen atom to their substrates rather than simply serving as electron acceptors<sup>2</sup>. An issue of importance for understanding the diverse reactivity of oxidative heme enzyme intermediates and legitimate model compounds is the extent to which the porphyrin  $\pi$ -radical type (  ${}^2\text{A}_{1\text{u}}$  or  ${}^2\text{A}_{2\text{u}}$  electronic configuration ) can effect the inherent properties of the metal-oxo fragment of these species<sup>3</sup>.

Besides some synthetic iron porphyrin derivatives<sup>4</sup>, photoexcited antimony porphyrin complexes can act as efficient catalysts mimicking the substrate transformations of several oxidoreductase enzymes<sup>5</sup> such as cytochrome P450-dependent monooxygenases. Although high-valent porphyrin  $\pi$ -radical cation intermediates have been proposed to play an important role in the photocatalytic cycles of antimony porphyrin mediated alkene oxygenations<sup>6</sup>, no previous



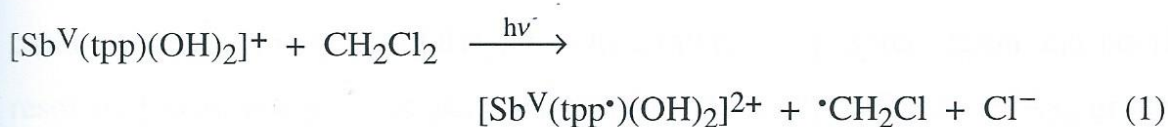
attempts were made to further explore this possibility. The present communication for the first time reports on the photochemical accumulation of a one-electron oxidised antimony(V) porphyrin. It also provides spectroscopic information about the ground state electronic structure of the powerful oxidant formed in this reaction.

The dihydroxy-coordinated complex  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]\text{Cl}$ ,<sup>†</sup> where tpp is the dianion of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, was prepared as previously described<sup>6</sup>. This compound was chosen for the present investigation, because it readily forms an  $\text{Sb}=\text{O}$  oxometallate species  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{O})(\text{OH})]$  upon deprotonation both in the electronic ground and excited state. Owing to the rather stable closed-shell  $d^{10}s^0$  electronic configuration of the antimony(V) central-metal, a one-electron oxidation of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{O})(\text{OH})]$  should unambiguously lead to the porphyrin  $\pi$ -radical cation  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp}^*)(\text{O})(\text{OH})]^+$  or its corresponding protonated form  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp}^*)(\text{OH})_2]^{2+}$ . High redox potentials in the range of  $E_{1/2} = 1.5\text{--}1.8$  V vs SCE are reported for the first reversible electrooxidations of antimony(V) tetraphenylporphyrin complexes with various axial ligands<sup>6,7</sup>.

In order to study these reactive  $\pi$ -radical cation species at ambient temperature in solution, the presence of potential substrate molecules and nucleophiles must be avoided. Neat chlorocarbon solvents such as  $\text{CHCl}_3$  or  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fulfill these requirements, and simultaneously can act as one-electron acceptors for the photooxidation of metal complexes<sup>8</sup>. The formation of metalloporphyrin  $\pi$ -radical cations in chlorocarbon solution has been successfully demonstrated by  $\gamma$ -radiolytic methods<sup>9</sup> and photochemical routes<sup>10</sup>. A similar approach was followed for the desired one-electron oxidation of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]\text{Cl}$ . When solutions of this compound in degassed dichloromethane are irradiated in the porphyrin *B* (Soret) or *Q* band spectral regions at 405 nm or 546 nm, ‡ no significant photoreactivity is observed. Photolysis at 313 nm, however, leads to absorption

spectral changes that are characterised by a continuous loss in intensity of the intraligand *B* and *Q* bands. A quantum yield of  $\phi \sim 10^{-4}$  ( $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$ ) can be estimated from the disappearance of the antimony(V) porphyrin *Q* band maximum at 552 nm. At the same time, a growth in intensity of broad bands near 450 nm and 700 nm occurs. The final spectrum recorded at the completion of the reaction is shown in Figure 1.

A general broadening of each of the bands in the absorption spectrum, together with a decrease in intensity, is a typical behaviour observed during the ligand centered oxidation of metalloporphyrin complexes<sup>10</sup>. By analogy with other photooxidations in halocarbon solvents, these results are consistent with a photoinduced one-electron transfer process according to the following overall reaction, eqn. (1):



The presence of several isosbestic points in the visible spectral region indicates that only one porphyrin photoproduct is formed. At lower wavelengths in the UV part of the spectrum the isosbestic points are rapidly lost in the course of the reaction. This is most probably due to the appearance of light-absorbing secondary products resulting from radical termination reactions of the  $\bullet\text{CH}_2\text{Cl}$  species formed.

While in some related photoreactions of metal complexes a direct participation of halogenated solvents as photoactive species has been observed<sup>8</sup>, such a solvent-initiated process can be ruled out in the present case, since  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  does not absorb light under 313 nm irradiation. Furthermore, oxidation processes by chloromethyl radicals or Cl atoms can be considered as unimportant<sup>9</sup> since these



species are very short-lived and the metalloporphyrin concentration is relatively low. It is suggested that the reactive excited state involved in the photooxidation of  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp})(\text{OH})_2]\text{Cl}$  is of the charge-transfer-to-solvent (CTTS) type<sup>8</sup>. The rather low quantum yield and the observed wavelength dependence of the reaction given in eqn. (1) are consistent with this assignment, and are reflecting the high redox potentials connected with the one-electron oxidation of antimony(V) tetraphenylporphyrin complexes<sup>7</sup>.

Absorption spectral features have been applied to characterise the electronic structure and predominant unpaired spin distribution of metalloporphyrin  $\pi$ -radical cations<sup>11</sup>. According to the four-orbital model of porphyrin spectra<sup>12</sup>, the  $a_{1u}$  and  $a_{2u}$   $\pi$ -orbital ordering determines the ground state of the ring-oxidised species, with the  $(a_{1u}^2 a_{2u}^1)$  configuration resulting in a  ${}^2A_{2u}$  state and  $(a_{2u}^2 a_{1u}^1)$  in a  ${}^2A_{1u}$  state, respectively. Analysis of the optical data obtained for the one-electron oxidised species  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp}^*)(\text{OH})_2]^{2+}$  with a rather sharp Soret region and poorly resolved lowest energy absorption bands (Fig. 1) clearly indicates a  ${}^2A_{2u}$  ground state<sup>11</sup> for the antimony(V) tetraphenylporphyrin  $\pi$ -radical cation. The same radical type can be expected for the corresponding deprotonated metal-oxo species  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tpp}^*)(\text{O})(\text{OH})]^+$  which resembles the reactive compound I intermediates of hemoproteins. In this context it is interesting to note that owing to the interaction of the porphyrin radical and oxo orbitals via metal orbitals,  $A_{2u}$  type model compounds are considered to be more effective in cytochrome P450 related substrate oxidation processes than  $A_{1u}$  radicals<sup>13</sup>.

### Acknowledgements

Financial support from the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

## Footnotes

- † Selected spectroscopic data: FD-MS  $m/z$  767.7 (Calc. for  $C_{44}H_{30}N_4O_2Sb^+$  767.1). IR ( $CH_2Cl_2$ ) 3570, 3580  $cm^{-1}$  ( $\nu_{O-H}$ ). UV-VIS [EtOH,  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon / L mol^{-1} cm^{-1}$ )] 314 (12900), 419 (316200), 552 (11800), 591 (6400).
- ‡ Photolysis of the samples was carried out in argon saturated solutions at 298K with a Hanovia Xe/Hg 977 B-1 (1kW) lamp in teflon stoppered 1cm quartz spectrophotometer cells. Monochromatic light was obtained by a Schoeffel GM 250-1 monochromator. Quantum yields were determined with a Polytec pyroelectric radiometer, which was calibrated and equipped with a RkP-345 detector.

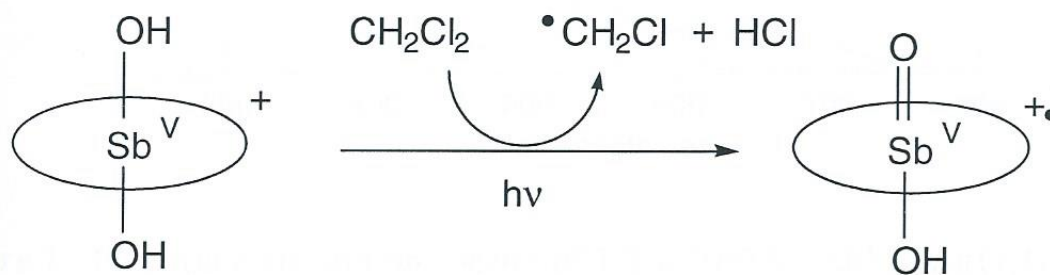
## References

- (1) For general reviews see:
- (a) D. Mansuy and P. Battioni in: *Bioinorganic Catalysis*, ed. J. Reedijk, Dekker, New York, 1993.
  - (b) *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, ed. R. A. Sheldon, Dekker, New York, 1994.
  - (c) W.-D. Woggon, *Top. Curr. Chem.*, 1996, **184**, 39-96.
  - (d) G. Loew in: *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Vol. II*, eds. E. I. Solomon and A. B. P. Lever, Wiley, New York, 1999.
  - (e) *The Porphyrin Handbook, Vol. IV*, eds. K. M. Kadish, K.M. Smith and R. Guilard, Academic Press, New York, 1999.



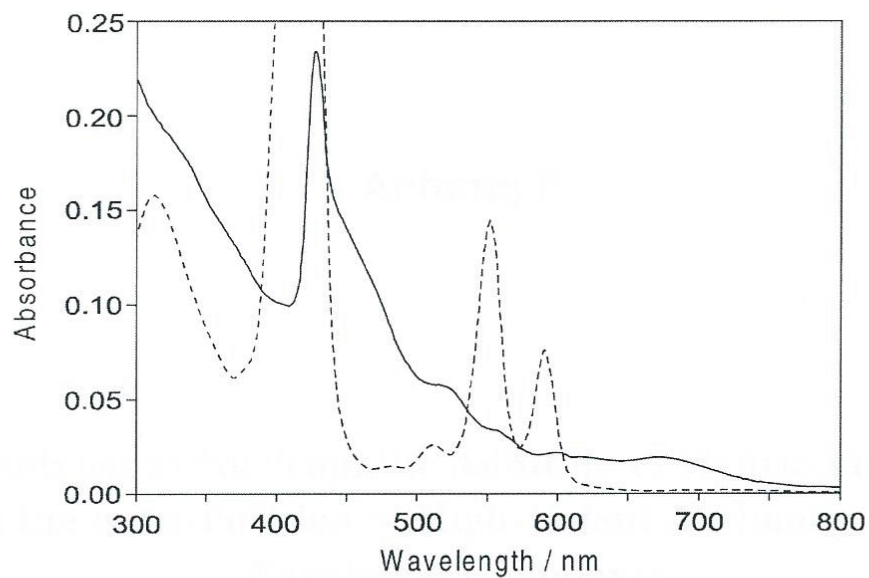
- 
- (2) (a) P. R. Ortiz de Montellano, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 543-549.  
(b) Y. Goto, T. Matsui, S. Ozaki, Y. Watanabe and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9497-9502.
- (3) (a) K. Czarnecki, J. R. Kincaid, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7953-7954.  
(b) K. Czarnecki, L. M. Proniewicz, H. Fujii, D. Ji, R. S. Czernuszewicz and J. R. Kincaid, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1543-1547.
- (4) A. Maldotti, L. Andreotti, A. Molinari and V. Carassiti, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1999, **4**, 154-161.
- (5) G. Knör, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 61-70.
- (6) (a) G. Knör and A. Vogler, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 314-318.  
(b) S. Takagi, M. Suzuki, T. Shiragami and H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 8712-8713.
- (7) K. M. Kadish, M. Autret, Z. Ou, K.-y. Akiba, S. Masumoto, R. Wada and Y. Yamamoto, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 5564-5569.
- (8) (a) A. Vogler and H. Kunkely, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1172-1175.  
(b) P. E. Hoggard, *Coord. Chem. Rev.* 1997, **159**, 235-243.
- (9) D. M. Guldi, P. Neta and P. Hambright, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 2013-2019.
- (10) (a) J. Šima in: *Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands III*, vol. ed. J. W. Buchler, *Struct. Bonding*, 1995, **84**, 135-193.  
(b) D. Chatterjee and E. Balasubramanian, *J. Coord. Chem.*, 1999, **46**, 467-470.
- (11) Z. Gasyňa and M. J. Stillman, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 5101-5109.

- (12) M. Gouterman in: *The Porphyrins, Vol.III*, ed. D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978.
- (13) Y. Tokita, K. Yamaguchi, Y. Watanabe and I. Morishima, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 329-333.



### Graphical Abstract





**Figure 1** Electronic absorption spectra of  $1.2 \times 10^{-5}$  M  $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{tp})\text{p}(\text{OH})_2]\text{Cl}$  in argon saturated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  before (---) and after  $t = 120$  min of monochromatic irradiation at  $\lambda = 313$  nm (—).

---

## Anhang F

### Spontaneous Nucleophilic Addition of Hydroxide Ions to the *meso*-Position of High-Valent Antimony-Oxo Porphyrin Complexes

Günther Knör

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*J. Inorg. Biochem.*, in press



Bimolecular reactions of the antimony(V) porphyrin complexes [(TPP)Sb(=O)(OH)] and [(OEP)Sb(=O)(OH)] with tetra-*n*-butylammonium hydroxide were investigated at 298K in acetonitrile solution (TPP = dianion of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and OEP = dianion of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin). Spontaneous nucleophilic addition of hydroxide ions to the non-oxidized porphyrin macrocycle leads to novel hydroxyphlorin derivatives, which contain a saturated *meso*-carbon bridge. While this process is a reversible equilibrium reaction for the TPP derivative, the OEP complex undergoes subsequent demetallation and oxidative ring cleavage in the presence of dioxygen. Possible implications for the competitive inhibition of heme-oxygenase by high-valent metalloporphyrin therapeutics are discussed.

**Keywords:** Porphyrins, Metal Oxo Complexes, Enzyme Inhibitors, Redox Mechanisms, Heme Model Compounds

Regioselective functionalization of the porphyrin periphery at the methine bridges ( $\alpha$ - or *meso*-positions) of the macrocycle has attracted considerable attention<sup>1</sup>. The impetus for many of these studies arises from the occurrence of porphyrin derivatives with a saturated *meso*-carbon as byproducts of heme catabolism<sup>2</sup> and as putative intermediates in the biosynthesis of tetrapyrrole ligands<sup>3</sup>. Besides the main body of known electrophilic substitutions on the porphyrin periphery, only a few nucleophilic functionalizations have been reported so far. For reactions of a conjugated molecule with nucleophiles the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is the frontier orbital. Activation of the porphyrin  $\pi$ -system toward nucleophilic attack can be achieved by oxidation of the macrocyclic ligand or by insertion of a central metal of high electronegativity,

which reduces the frontier orbital electron density at the ring periphery<sup>1</sup>. However, direct nucleophilic addition to the non-oxidized porphyrin ring is still a very rare phenomenon in porphyrin chemistry<sup>4,5</sup>, and only one previous report on a *meso*-hydroxylation reaction has appeared in the literature<sup>6</sup>. In this latter case, gold(III) porphyrins had been investigated and the study resulted in the first observation of hydroxyphlorin derivatives, **1** (Chart 1).

Due to their high-valent central metal, antimony(V) porphyrin complexes, quite similar to gold(III) porphyrins, are also expected to be very strong electrophiles. To explore this possibility, the reactions of the compounds [(TPP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] and [(OEP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] with tetra-*n*-butylammonium hydroxide<sup>7</sup> as a nucleophilic agent were investigated (TPP = dianion of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, OEP = dianion of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin). These neutral antimony(V) oxo complexes<sup>8</sup> were generated in situ by axial deprotonation of the corresponding cationic dihydroxo precursors [(TPP)Sb<sup>V</sup>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and [(OEP)Sb<sup>V</sup>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, which were synthesized and purified according to the reported procedures<sup>9</sup>. Indeed, a high reactivity toward nucleophilic attack was also observed with the antimony(V) porphyrin compounds. When an excess of N(Bu)<sub>4</sub>OH was added to a solution of the octaethylporphyrin complex [(OEP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] in acetonitrile at room temperature, the color of the mixture rapidly changed from red to greenish brown<sup>10</sup>. At the same time a bleaching of the metalloporphyrin *B*(Soret) and *Q*-band maxima at 397nm, 530 and 570 nm was observed, while new absorptions occurred with maxima at 302nm, 353, 439, 667 and 777 nm (Fig. 1).

These spectral changes with a broad new phlorin-type absorption<sup>1</sup> arising in the near-IR region are diagnostic for an interruption of the conjugated  $\pi$ -electron system of the porphyrin ligand at one of the *meso*-positions. The occurrence of several isosbestic points (Fig. 1) indicates that a clean and quantitative reaction



takes place. In agreement with previous observations excluding a redox process<sup>6</sup>, the transformation of the [(OEP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] absorption spectrum is ascribed to a nucleophilic addition of hydroxide to the porphyrin *meso*-position, forming an antimony(V) complex of octaethyl-hydroxyphlorin, **2** (Chart 1). A similar reaction also occurred when N(Bu)<sub>4</sub>OH was added to the tetraphenylporphyrin derivative [(TPP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] in acetonitrile solution. Under pseudo-first-order conditions with  $7.4 \times 10^{-3}$  M terta-*n*-butylammonium hydroxide and  $7.5 \times 10^{-5}$  M metalloporphyrin, the second-order rate constant for the reaction of [(TPP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] with OH<sup>-</sup> ions was estimated as  $k = (8.4 \pm 0.1) \times 10^{-1}$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>CN, 298K, R = 0.995). The final product (Fig. 2), which in analogy to the nucleophilic adduct of [(OEP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] is assigned as the antimony(V) complex of tetraphenyl-hydroxyphlorin, **1** (Chart 1), also displays a phlorin-type absorption spectrum with bands at  $\lambda_{\text{max}} = 392\text{nm}$  ( $\epsilon = 27500$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 413 (38600), 449 (57600), 719 (8900), and 792nm ( $\epsilon = 17600$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). These spectral features are in good agreement with the previously reported properties<sup>6</sup> of the gold(III) complex of **1**, apart from the typical blue-shift generally observed with gold porphyrin derivatives, which display *hypso*-type electronic spectra<sup>11</sup>.

It was found that the nucleophilic addition of hydroxide to the *meso*-carbon of the tetraphenylporphyrin ring of [(TPP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] is a reversible process, and that the equilibrium between hydroxyphlorin and porphyrin is almost completely driven back to the starting complex in the presence of acid. In contrast, the octaethylporphyrin derivative [(OEP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] is irreversibly transformed into permanent products upon standing for several hours in the presence of N(Bu)<sub>4</sub>OH and dioxygen. In a slow dark reaction the primary octaethyl-hydroxyphlorin complex (Fig. 1) is converted into a mixture of several compounds, as indicated by an analysis of the isosbestic points. Obviously, the nature of the substituents R present at the saturated *meso*-bridges of the

hydroxyphlorin ligands **1** and **2** (Chart 1) is responsible for the different reactivities observed<sup>12</sup>. Although a detailed investigation of the secondary processes occurring with [(OEP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] was not within the scope of the present work, the open chain tetrapyrrole pigment octaethylbilindione<sup>13</sup> with broad absorptions at  $\lambda_{\text{max}} = 366\text{nm}$  ( $\epsilon = 58000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and  $645\text{nm}$  ( $\epsilon = 15000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) could be identified as one of the final products. These observations are consistent with a demetallation and oxidative degradation of the octaethylporphyrin ligand of the antimony(V) complex in a sequence of processes that resembles the enzyme-catalyzed formation of biliverdin derivatives, **3** (Chart 1) under physiological conditions<sup>2</sup>. It is widely accepted that the first step in biological heme degradation by heme oxygenase results in hydroxylation of the *meso*-position of the porphyrin ligand. In this context it is interesting to note that other high-valent metalloporphyrin complexes such as tin(IV) octaalkylporphyrins have been successfully established as drugs for the competitive inhibition of heme oxygenase<sup>14</sup>. Based on the present results, it is very tempting to predict a similar biological activity also for octaalkylporphyrin derivatives of gold(III) and antimony(V).



---

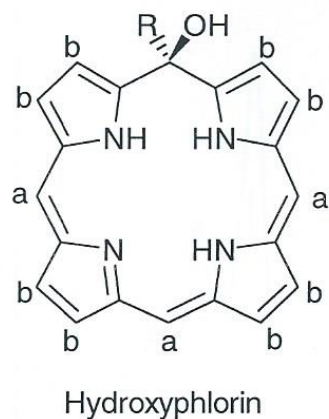
## References

- (1) (a) Fuhrhop J.-H. in: *The Porphyrins, Vol. II*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978.  
(b) Dolphin, D.; Halko, D. J.; Johnson, E. C.; Rousseau, K. in: *Porphyrin Chemistry Advances*; Longo, F. R., Ed.; Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI, 1979.  
(c) *The Porphyrin Handbook, Vol. I, Synthesis and Organic Chemistry*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; Academic Press: New York, 1999.
- (2) (a) Maines, M. D. *Heme Oxygenase – Clinical Applications and Functions*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1992.  
(b) Ortiz de Montellano, P. R. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 543-549.  
(c) St. Claire, T. N.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 684-691.
- (3) (a) Dailey, H. A. *Biosynthesis of Heme and Chlorophylls*; McGraw Hill: New York, 1990.  
(b) Jordan, P. M. *Biosynthesis of Tetrapyrroles*; Elsevier: Amsterdam, 1991.  
(c) Beale, S. I. *Adv. Photosynth.* **1995**, *2*, 153-177.  
(d) Battersby, A. R.; Leeper, F. J. *Top. Curr. Chem.* **1998**, *195*, 143-193.
- (4) Sugimoto, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1169-1171.
- (5) Pandian, R. P.; Chandrashekar, T. K.; Chandrasekhar, V. *Indian J. Chem.* **1991**, *30A*, 579-583.
- (6) Segawa, H.; Azumi, R.; Shimidzu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7564-7565.

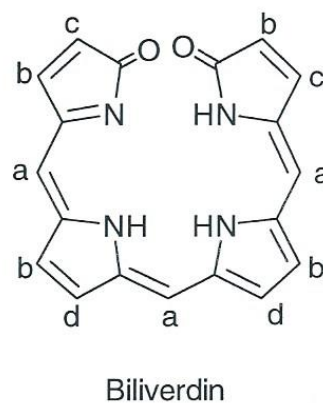
- (7) A 40% aqueous solution of  $N(\text{Bu})_4\text{OH}$  (Fluka) diluted with spectrograde acetonitrile was used as a source of hydroxide ions.
- (8) Knör, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 505-507.
- (9) (a) Inoue, H.; Okamoto, T.; Kameo, Y.; Sumitani, M.; Fujiwara, A.; Ishibashi, D.; Hida, M. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I* **1994** 105-111.  
(b) Knör, G.; Vogler, A. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 314-318.
- (10) No reaction occurred when  $N(\text{Bu})_4\text{BF}_4$  was added instead of the hydroxide.
- (11) Buchler J. W. in: *The Porphyrins, Vol. I*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978.
- (12) A crucial property should be the driving force for an elimination of the substituent R, allowing the formation of *meso*-hydroxy porphyrin derivatives in an overall nucleophilic aromatic substitution process.
- (13) (a) Cavaleiro, J. A. S.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1973**, 2149-2155.  
(b) Bonnett, R.; Buckley, D. G.; Hamzesh, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1981**, 322-325.
- (14) (a) Drummond, G. S.; Kappas, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, 78, 6466-6470.  
(b) Kappas, A.; Drummond, G. S.; Henschke, C.; Valaes, T. *Pediatrics* **1995**, 95, 468-474.  
(c) Drummond, G. S.; Kappas, A. *Pharmacology* **1998**, 56, 158-164.  
(d) Philippova, T. O.; Galkin, B. N.; Golovenko, N. Ya.; Zhilina, S. V.; Vodzinskii, S. V. *J. Porph. Phthaloc.* **2000**, 4, 243-247.



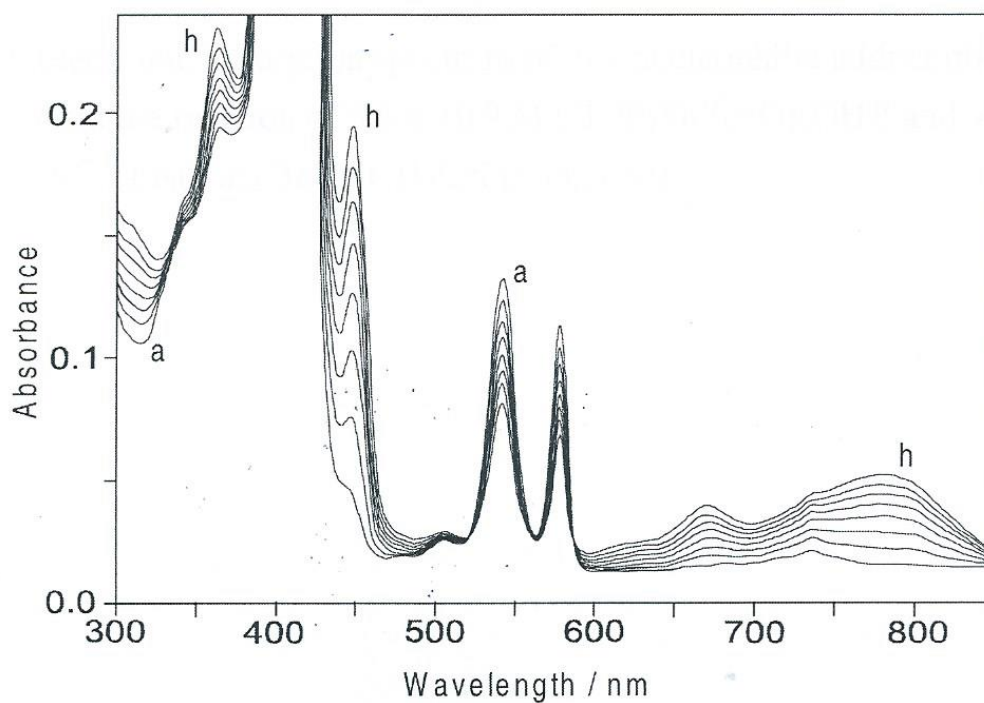
Chart 1.



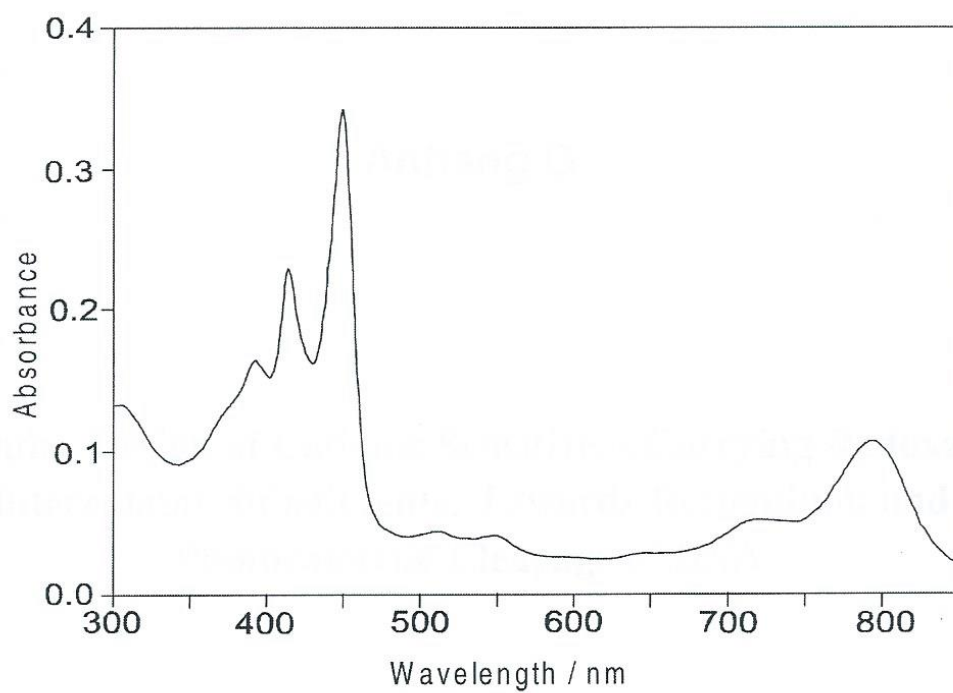
1, a = R = phenyl, b = H  
 2, a = R = H, b = ethyl



3, a = H, b = methyl, c = vinyl,  
 d = propionate



**Figure 1.** Spectral variations during the conversion of  $1.5 \times 10^{-5}$  M  $[(\text{OEP})\text{Sb}^{\text{V}}(=\text{O})(\text{OH})]$  in the presence of  $4.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{OH}$  at (a) 0, 2, 6, 10, 14, 18, 22 and (h) 30 min reaction times ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 298 K, 1-cm cell).



**Figure 2.** Electronic absorption spectrum of the nucleophilic adduct obtained from the reaction of  $5.8 \times 10^{-6}$  M [(TPP)Sb<sup>V</sup>(=O)(OH)] and  $4.0 \times 10^{-2}$  M N(Bu)<sub>4</sub>OH in CH<sub>3</sub>CN (1-cm cell).



---

## Anhang G

### **Molecular Design of Cationic Sensitizers Carrying Redoxactive Intercalator Substituents: Towards Recognition and Photocatalytic Cleavage of DNA**

**Günther Knör**

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*J. Inf. Recording, in press*

## Abstract

The novel pyrenyl substituted porphyrin ligand  $H_2(TPYRP)$  with  $TPYRP^{2-}$  = dianion of *meso*-tetrakis(1-pyrenyl)porphyrin was synthesized and characterized. A high-valent oxometallate complex of TPYRP was studied that can be photochemically activated by light in the long-wavelength visible spectral region. Potential pathways of nucleic acid recognition and damage involving minor groove binding, intercalation and radical formation were investigated. In the presence of dioxygen, the system is expected to run through repeated redox cycles and thus it represents a functional photocatalytic model for "activated bleomycin" induced DNA strand cleavage.

*Keywords:* Energy transfer; electron transfer; pyrene; porphyrins; photochemistry, DNA

## Introduction

Nucleic acid recognition by metal complexes and photoinduced electron transfer reactions of chromophores intercalating into DNA are topics of intense current interest [1-3]. The development of synthetic functionalities which are able to induce damage or scission of nucleic acid strands is of prime importance for cancer chemotherapy and for the design of artificial restriction enzymes [4,5]. In this context, a novel type of potentially tumor-localizing photosensitizer was prepared according to the following considerations. The desired compound should be an easily accessible small molecule which consists of various functional domains including anchor groups with pronounced DNA binding affinity and a



chelating subunit which is able to support a high-valent oxometallate species ( $M=O$ ). This approach was very much inspired by the structure and function of naturally occurring antitumor antibiotics such as bleomycines (BLM), which require "activation" by metal ion cofactors and dioxygen for DNA strand scission [6,7]. In contrast to BLM, however, a catalyst for oxidative damage of nucleic acids was designed, whose reactivity can be triggered and sustained by irradiation with visible light matching the "phototherapeutic window" [2] of mammalian tissue. The dark adapted catalyst system consists of a cationic metalloporphyrin with 1-pyrenyl *meso*-substituents as intercalator subunits and a high-valent antimony(V) central atom carrying axial oxygen ligands as photoreactive center. In the present paper the synthesis and spectroscopic properties of the new free ligand and its metallated compound, as well as possible DNA binding modes and oxidation pathways are briefly described.

## Experimental

Unless otherwise stated, all starting materials were commercially available and used as received without further purification. Absorption spectra were obtained in spectrograde solvents on a Kontron Uvikon 860 or Uvikon 932 double-beam spectrophotometer with 1cm quartz cells. Corrected luminescence and excitation spectra were recorded on a Hitachi 850 spectrofluorimeter equipped with a Hamamatsu 928 photomultiplier. Semiempirical PM3 calculations were performed with the program MOPAC on a Silicon Graphics IRIS-Indigo work station. Structural details and coordinates for the B-DNA duplex with a 1-pyrenyl fragment intercalated into the helix were adapted from experimental high-resolution NMR data available in reference [8].

The tetrapyrrole ligand  $H_2(TPYRP)$  with  $TPYRP^{2-}$  = dianion of *meso*-tetrakis(1-pyrenyl)porphyrin was prepared following a route similar to a procedure published for octaalkoxyporphyrins [9]. To a mixture of glacial acetic acid (200 ml) and pyridine (50 ml) in a flask exposed to air was added pyrene-1-carboxaldehyde (4.6 g, 20 mmol) and freshly distilled pyrrole (1.4 ml, 20 mmol). After vigorous stirring at 50 °C for 1 h, the solution was left standing uncovered for 48 h at room temperature. The resulting dark precipitate was collected, dried and the porphyrin product was isolated as a mixture of atropisomer rotamers by column chromatography ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ , first broad purple fraction). Anal. calc. for  $C_{84}H_{46}N_4 \cdot 5H_2O$ : C, 83.98; H, 4.70; N, 4.66. Found: C, 84.34; H, 4.51; N, 4.56 %. FAB-MS:  $m/z = 1110 (M^+)$ ;  $1111 (MH^+)$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz, TMS):  $\delta = 8.8-8.9$  (m, 8 H)  $\beta$ -pyrrole; 7.9-8.6 (complex, 36 H) *meso*-pyrenyl; -1.95 (s, 2 H) NH.

Metallation of  $H_2(TPYRP)$  with antimony(III) fluoride and oxidation to the corresponding dihydroxo antimony(V) species  $[(TPYRP)Sb^V(OH)_2]^+ F^-$  was readily achieved following the "oxin-method" as described below. An excess amount of  $SbF_3$  (200 mg) was added to a mixture of 100 mg  $H_2(TPYRP)$  and 200 mg 8-hydroxyquinoline (oxin). The solids were carefully heated and the resulting melt was kept boiling for several minutes. After cooling down to room temperature, the dark green material was powdered and oxidized with 0.1 ml of 30 % hydrogen peroxide. The mixture was extracted with dichloromethane and separated by flash chromatography over dry silica gel. When unreacted free base porphyrin and the yellowish 8-quinolinolato metal complex were completely removed with dichloromethane, the desired product was released from the top of the column using ethanol as an eluent.



tetraphenylporphyrin cation carrying axial pyrenyl moieties with different spacer groups [13].

In argon saturated dichloromethane at 298K the free ligand  $H_2(TPYRP)$  shows a significantly quenched pyrenyl emission (380, 398 nm,  $\Phi = 0.17$ ) and a strong porphyrin fluorescence (655, 725 nm,  $\Phi = 0.09$ ) corresponding to approximately 75 percent of energy transfer from pyrene to porphyrin. In contrast, the porphyrin fluorescence of  $[(TPYRP)Sb^V(OH)_2]^+$  in acetonitrile at 298K is completely quenched as a consequence of the present CT state and only a weak pyrenyl luminescence is detected upon UV-excitation. A detailed description of the photophysical and photochemical measurements will be published elsewhere.

The spectroscopic properties are consistent with the results obtained from NMR and molecular modeling studies, which indicate a rather rigid and nearly orthogonal orientation of the pyrenyl and porphyrin subunits. This feature has important consequences for the possible binding modes of TPYRP metal complexes to DNA. A structural model of these interactions is given in Figure 2. The geometry of the porphyrin ligand allows a preorientation of coordinated central metals in close contact to the sugar-phosphate backbone in the minor groove of the DNA double helix. Simultaneously, a pyrenyl fragment can intercalate between the stacked bases of the polymer.

Since both guanine bases (G) and deoxyribose subunits are the hot spots of nucleic acid damage [3,6,14], there are several ways by which photochemical activation of coordinated  $[(TPYRP)Sb^V(OH)_2]^+$  should lead to oxidative DNA cleavage. Dihydroxo antimony porphyrins are known to form  $Sb^V=O$  oxometallate species upon deprotonation, and to oxidize organic substrates when irradiated with visible light [15]. A possible pathway for deoxyribose attack is shown in Figure 3. The reaction resembles the accepted mechanism for "activated bleomycin" mediated DNA strand scission, which includes radical formation followed by a

second electron transfer step or by dioxygen dependent strand cleavage [4]. Furthermore it is known that excitation of intercalated pyrene molecules can cause DNA damage by photoinduced electron transfer from G bases [16]. On the other hand, exergonic thermal G oxidation to  $G^{+\bullet}$  should be possible by the formation of a pyrenyl radical cation  $Pyr^{+\bullet}$  in close proximity to the DNA base stacks. Since excitation of the coordinated  $[(TPYRP)Sb^V(OH)_2]^+$  complex in the region of the charge transfer absorption band directly produces  $Pyr^{+\bullet}$  and a metastable porphyrin  $\pi$ -radical anion, the damage of guanine is also expected for long-wavelength irradiation.

The different possible oxidation reactions described all result in the formation of reduced antimony porphyrins, which are known to be completely reoxidized to high-valent species in the presence of dioxygen [15]. This feature opens a new approach to photoassisted cycles for non-specific DNA scission similar to the overall reactions catalyzed by bleomycines or DNase1.

### Acknowledgements

I would like to thank Prof. A. Merz and Dr. T. Meyer for their generous collaboration in the PM3 calculations. Financial support by the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

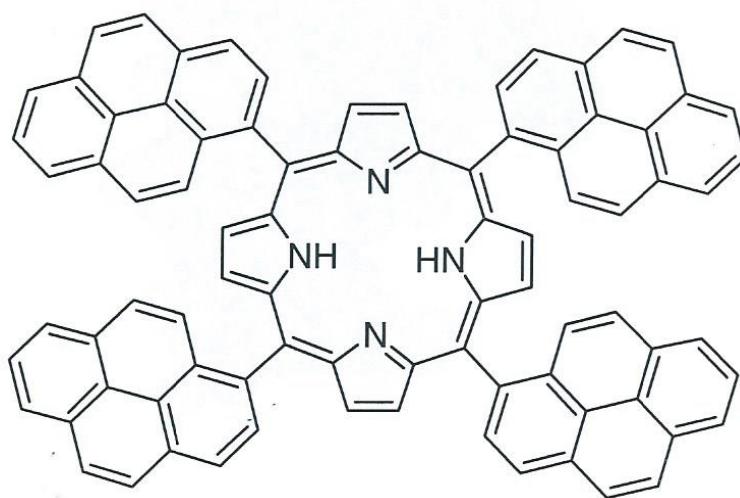


---

## References

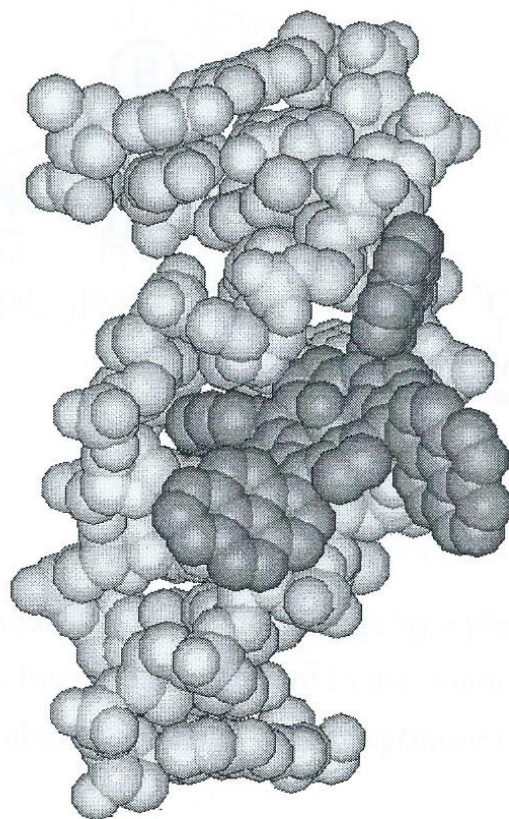
- [1] T. L. Netzel, *J. Chem Educ.*, **74** (1997) 646-651.
- [2] G. Stochel, A. Wanat, E. Kulis, Z. Stasicka, *Coord. Chem. Rev.* **171** (1998) 203-220.
- [3] K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2777-2795.
- [4] H. H. Thorp, V. L. Pecoraro (Eds.), *Mechanistic Bioinorganic Chemistry, Advances in Chemistry 246*, ACS, Washington (1995).
- [5] G. Pratiavel, J. Bernadou, B. Meunier, *Adv. Inorg. Chem.* **45** (1998) 251-312.
- [6] M. Aso, M. Kondo, H. Suemune, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 9023-9033.
- [7] C. A. Claussen, E. C. Long, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2797-2816.
- [8] Z. Gu, A. A. Gorin, R. Krishnasami, B. E. Hingerty, A. K. Basu, S. Broyde, D. J. Patel, to be published; <http://www.rcsb.org/pdb>; file ID 1axu.
- [9] A. Merz, R. Schropp, E. Dötterl, *Synthesis* (1995) 795-800.
- [10] S. O'Malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9116-9117.
- [11] T. P. Wijesekera, D. Dolphin in: *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, R. A. Sheldon (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1994.
- [12] N. Cho, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6349-6356.
- [13] K. Hirakawa, H. Segawa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **123** (1999) 67-76.
- [14] E. Meggers, M. E. Michel-Beyerle, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 12950-12955.

- [15] G. Knör, *Coord. Chem. Rev.* **171** (1998) 61-70.
- [16] N. E. Geacintov, K. Solntsev, L. W. Johnson, J. Chen, A. D. Kolbanovskiy, T. Liu, V. Y. Safirovich, *J. Phys. Org. Chem.* **11** (1998) 561-565.

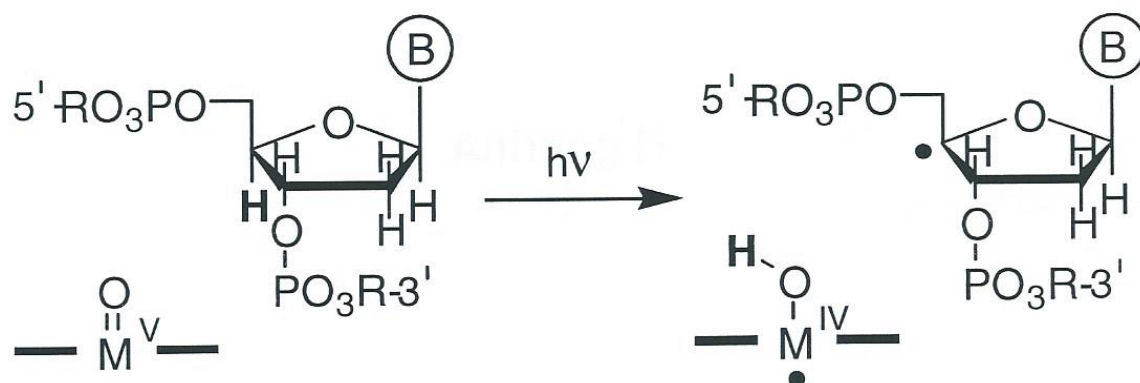


**Figure 1** Structure of the *meso*-tetrakis(1-pyrenyl)porphyrin ligand  $H_2(TPYRP)$ .





**Figure 2** A molecular model of the energy minimized  $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -atropisomer of the photosensitizer  $[(\text{TPYRP})\text{Sb}^{\text{V}}(\text{OH})_2]^+$  shown as space-filling structure bound to double helical B-form DNA. The steric interactions permit an intimate intercalation of one pyrenyl substituent and at the same time an efficient minor groove binding of the cationic metalloporphyrin core.



**Figure 3** Proposed initial step for DNA damage by a photoactivated oxometallate functionality present in the minor groove involving 4'-hydrogen abstraction from the deoxyribose ring (charges omitted for clarity).



---

## Anhang H

### Intramolecular Charge Transfer Excitation of *meso*-Tetrakis(1-Pyrenyl)Porphyrinato Gold(III) Acetate. Photosensitized Oxidation of Guanine.

Günther Knör

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*Manuscript submitted for publication*

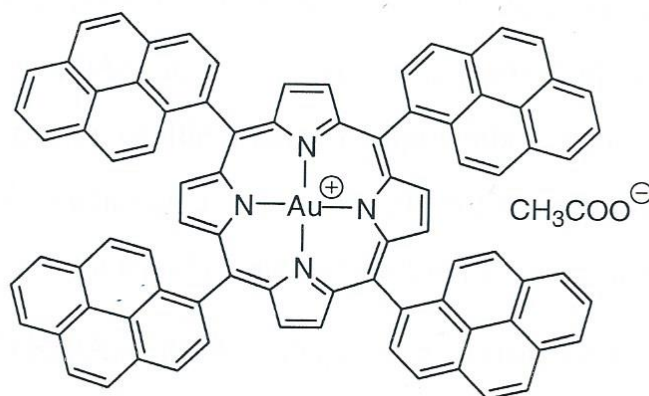
The cationic gold porphyrin complex  $[(\text{TPYRP})\text{Au}^{\text{III}}]^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$  with TPYRP = dianion of 5,10,15,20-Tetrakis(1-pyrenyl)porphyrin was prepared and characterized by optical spectroscopy and high-resolution electrospray mass spectrometry. In addition to metalloporphyrin intraligand transitions, the compound shows charge transfer (CT) absorptions in the visible spectral region that are sensitive to variations of the solvent polarity. The photoreactivity of an intramolecular charge separated state of the photosensitizer populated by CT excitation was investigated in the presence of dioxygen and an excess of the purine nucleobase guanine. A photocatalytic oxidative degradation of guanine with a quantum yield of  $0.03 \pm 0.01$  and an initial turnover frequency of 66 per hour was observed upon irradiation with monochromatic visible light at 298 K. The potential of the cationic metallointercalator complex  $[(\text{TPYRP})\text{Au}^{\text{III}}]^+$  to serve as a catalytic photonuclease for the sequence specific cleavage of DNA has been demonstrated.

Nucleobase modifications and irreversible DNA damage following the exposure of cells to free radicals and oxidative stress are considered as major factors in aging, inflammatory disease and cancerogenesis<sup>1</sup>. Unraveling the molecular mechanisms of these processes *in vitro* is attracting significant attention because of their key role for the rational design of specific chemotherapeutics, diagnostic agents and artificial restriction enzymes<sup>2</sup>. The heterocyclic bases are the most reactive moieties of nucleic acids, and it is generally accepted that the purine base guanine (G) is the site of lowest ionization potential in DNA<sup>3</sup>. Acting as a hole trap in long-range electron transfer reactions, guanine is oxidized to the intermediate radical cation  $\text{G}^{+\bullet}$ , which gives rise to permanent lesions that enable a sequence specific DNA strand scission<sup>4,5</sup>. Photoinduced formation of guanine



radical cations<sup>6</sup> and the development of synthetic nucleic acid cleavage agents which can be controlled by light (photonucleases)<sup>7</sup> are therefore active areas of current research. In this context, a novel metallointercalator complex has been designed as a potentially cytotoxic photosensitizer, which combines the high DNA binding affinities of cationic porphyrins<sup>8</sup> and polycyclic aromatic hydrocarbons<sup>9</sup> with the prodrug properties of gold-based chemotherapeutic agents<sup>10</sup>.

Chart 1.



[(TPYRP)Au](OAc)

The title compound tetrakis(1-pyrenyl)porphyrinato gold(III) acetate (Chart 1) was prepared by metallation of the atropisomeric mixture<sup>11</sup> of the novel free-base porphyrin ligand  $H_2(TPYRP)$  with  $AuCl_4^-$  in glacial acetic acid according to the literature method reported for the gold(III) complex of tetraphenylporphyrin<sup>12</sup>. The nature of the counterion was confirmed by high-resolution electrospray mass spectrometry<sup>13</sup>. The optical spectrum (Fig. 1) of the ligand  $H_2(TPYRP)$  in dichloromethane is characterized by an intense *B* (Soret) band at  $\lambda_{max} = 430$  nm ( $\epsilon = 4.14 \times 10^5$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) and a pattern of four less intense *Q*-bands in the visible spectral region typical for nonmetallated *meso*-aryl substituted porphyrins. As expected for gold(III) porphyrin derivatives, which display *hypso*-type

metalloporphyrin spectra,<sup>14</sup> a considerably blue-shifted Soret band at  $\lambda_{\max} = 407$  nm ( $\epsilon = 2.82 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and two blue-shifted *Q*-bands at  $\lambda_{\max} = 528$  nm and 593 nm are present in the electronic absorption spectrum of [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) in dichloromethane.

The ultraviolet part of the spectra of both the free-base ligand and the gold(III) complex (Fig. 1) consists of an almost identical band pattern with a prominent vibronic structure that clearly corresponds to the strong dipole-allowed intraligand  $\pi\pi^*$  transitions localized at the pyrenyl moieties, which are orientated nearly perpendicular to the porphyrin plane<sup>11</sup>. In dichloromethane solution the absorption bands of [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) are only very little perturbed with respect to a superposition of the spectra of the model components pyrene<sup>15</sup> and gold(III) tetraphenylporphyrin,<sup>12</sup> indicating a negligible electronic coupling between the metalloporphyrin core and the attached *meso*-1-pyrenyl substituents.

The complex [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) displays a conspicuous solvatochromic behavior suggesting the presence of charge transfer (CT) interactions. The maxima of the Soret band are shifted from  $\lambda_{\max} = 415$  nm in toluene to  $\lambda_{\max} = 403$  nm in acetonitrile solution. At the same time, in polar solvents a considerable broadening of the Soret band is observed, which is accompanied by a relative increase in intensity of the poorly resolved shoulders in the visible region of the gold(III) porphyrin absorption spectrum (Fig. 1). The occurrence of a very weak  $\pi d^*$  ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transition in water soluble gold porphyrin complexes has been reported previously<sup>16</sup>.

Besides this weak LMCT band around 450 nm, which is covered by more intense absorptions and therefore could not be assigned unambiguously in the present case, the optical spectrum of [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) shows an additional strong charge transfer interaction, which is not occurring in the spectra of the reference compound gold(III) tetraphenylporphyrin and other gold porphyrin



complexes. These additional spectral features are ascribed to the attachment of the pyrenyl subunits, which can act as electron donors in molecular assemblies containing metalloporphyrin compounds that are easily reduced to their corresponding radical anions<sup>11,17</sup>. The complex [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) consists of weakly coupled oxidizing and reducing parts, giving rise to a typical intra-ligand charge transfer (ILCT) transition<sup>18</sup> from a pyrenyl substituent to the metalloporphyrin core. Upon long-wavelength irradiation in the region of this broad ILCT band, a charge separated state consisting of a pyrenyl radical cation Pyr<sup>+•</sup> and a gold(III) porphyrin radical anion (P<sup>-•</sup>)Au is formed as a consequence of the direct optical electron transfer process. The intermediate radical ion pair generated by intramolecular CT excitation of [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) can undergo rapid charge recombination to the electronic ground state or participate in secondary redox processes in the presence of suitable substrates. A comparison with published electrochemical data shows that pyrene is oxidized to Pyr<sup>+•</sup> at +1.48 V (*vs.* NHE) in acetonitrile solution,<sup>19</sup> while the nucleobase guanine (G) is oxidized to the radical cation G<sup>+•</sup> at +1.29 V (*vs.* NHE),<sup>5</sup> which enables an exergonic electron transfer from guanine bases to pyrenyl radicals. Since the ligand H<sub>2</sub>(TPYRP) was designed for the recognition of nucleic acids,<sup>11</sup> the photosensitized formation of an intercalated pyrenyl radical substituent of the [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) complex represents an attractive approach to induce oxidative damage to DNA with visible light. We explored this possibility and studied the photochemistry of the gold(III) porphyrin complex in the presence of the nucleobase guanine (Fig. 2). When a solution of [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) and an excess amount of the purine base was irradiated with 436 nm light,<sup>20</sup> a rapid permanent bleaching of the guanine absorption at  $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8.09 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) was observed. Within the first 10 min of photolysis (Fig. 2) more than 75% of the initial amount of guanine disappeared with a quantum yield of  $0.03 \pm 0.01$  determined from the spectral changes under aerobic conditions.

During steady state photolysis, a continuous bleaching of the [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) complex occurred with a quantum yield of  $2 \times 10^{-4}$ , which is considerably lower than that of guanine oxidation and indicates a photocatalytic behavior of the system. Obviously, the gold(III) porphyrin radical anion resulting from reductive quenching of the photoexcited sensitizer with guanine is partially re-oxidized by O<sub>2</sub> as was observed before with other electrochemically generated (P<sup>-•</sup>)Au species.<sup>16</sup> An initial turnover frequency of TOF(G<sup>+•</sup>) = 66 per hour for guanine oxidation and a maximum number of possible catalytic cycles of approximately 700 for each [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) molecule are estimated from the quantum yield data. Thus, in summary it has been demonstrated that this system has the potential to serve as a novel type of catalytic photonuclease for the long-wavelength sensitized cleavage of DNA and other guanine containing nucleic acids.

**Acknowledgment** This work was partially supported by a grant of the Fonds der Chemischen Industrie.

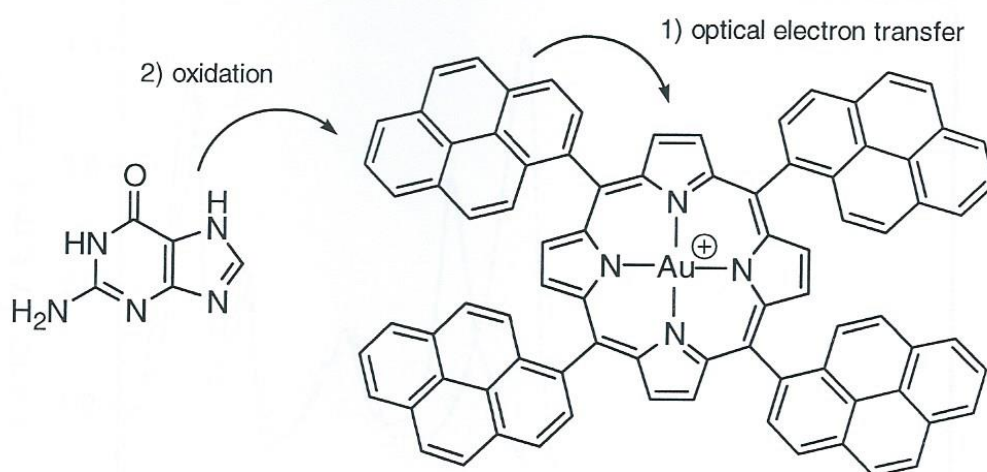


- 
- (b) Cullis, P. M.; Malone, M. E.; Merson-Davies, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2775-2781.
- (c) Angelov, D.; Spassky, A.; Berger, M.; Cadet, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11373-11380.
- (d) Kino, K.; Saito, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7373-7374.
- (5) Burrows, C. J.; Muller, J. G. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1109-1154.
- (6) (a) Moucheron, C.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Kelly, J. M. *J. Photochem. Photobiol B*, **1997**, *40*, 91-106.
- (b) Stemp, E. D. A.; Arkin, M. R.; Barton, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2921-2925.
- (c) Schuster, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 253-260.
- (d) Giese, B. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 631-636.
- (7) Armitage, B. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1171-1200.
- (8) (a) Pasternack, R. F.; Gibbs, E. J. in: *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 33, Probing of Nucleic Acids by Metal Ion Complexes of Small Molecules*; Sigel, A.; Sigel, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1996; p. 367-397.
- (b) Kirsch-De Mesmaeker, A.; Lecomte, J.-P.; Kelly, J. M. *Top. Curr. Chem.* **1996**, *177*, 27-76.
- (c) Ali, H.; van Lier, J. E. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2379-2450.
- (d) Meunier, B.; Robert, A.; Pratviel, G.; Bernadou, J. in: *The Porphyrin Handbook, Vol. 4, Biochemistry and Binding: Activation of Small Molecules*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; Academic Press: New York, 1999, p. 119-188.

- (9) (a) Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Cancerogenicity*; Cambridge University Press: Cambridge, 1991.
- (b) Hemminki, K.; Dipple, A.; Shuker, D. E. G.; Kadlubar, F. F.; Segerbäck, D.; Bartsch, H., Eds. *DNA Adducts: Identification and Biological Significance*; IARC: Lyon, 1994.
- (c) Dipple, A.; Lipinski, L. J. in: *DNA Damage and Repair, Vol. 2, DNA Repair in Higher Eukaryotes*; Nickoloff, J. A.; Hoekstra, M. F., Eds.; Humana Press: Totowa, NJ, 1998.
- (10) (a) Shaw, C. F. III *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2589-2600, p. 2595.
- (b) Lippert, B.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 487-516, p.509.
- (c) Messori, L.; Abbate, F.; Marcon, G.; Orioli, P.; Fontani, M.; Mini, E.; Mazzei, T.; Carotti, S.; O'Connell, T.; Zanello, P. *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 3541-3548.
- (11) Knör, G. *J. Inf. Recording*, in press.
- (12) Jamin, M. E.; Iwamoto, R. T. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 27, 135-143.
- (13) ES-MS: [(TPYRP)Au](OAc),  $m/z$  1305.4 (M - OAc<sup>-</sup>), 70%, calc. 1305.32 (C<sub>84</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Au);  $m/z$  1364.3 (M), 100%, calc. 1364.36 (C<sub>86</sub>H<sub>47</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Au).
- (14) Gouterman, M. in: *The Porphyrins, Vol. III*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978.
- (15) Cho, N.; Asher, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6349-6356.
- (16) Abou-Gamra, Z.; Harriman, A.; Neta, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1986**, 82, 2337-2350.
- (17) Hirakawa, K.; Segawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**, 123, 67-76.

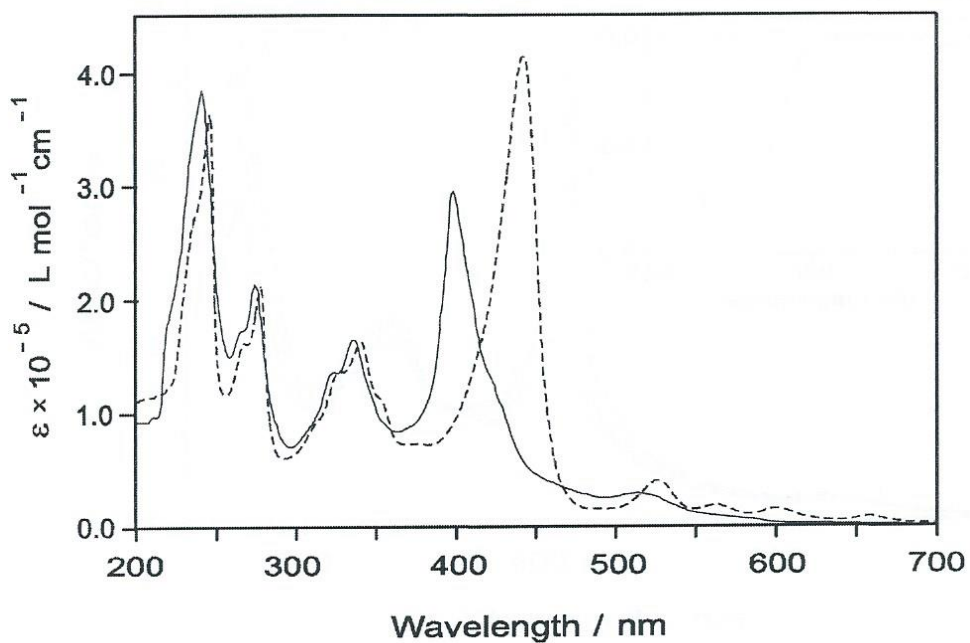


- 
- (18) (a) Vogler, A.; Kunkely, H. in: *Photosensitization and Photocatalysis using Inorganic and Organometallic Compounds*; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., Eds.; Kluwer: Dordrecht, 1993; p. 84.
- (19) Kikuchi, K.; Niwa, T.; Takahashi, Y.; Ikeda, H.; Miyashi, T. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 5070-5073.
- (20) Photolyses were carried out in stoppered 1 cm quartz spectrophotometer cells with a Hanovia Xe/Hg 977 B-1 (1 kW) lamp. Monochromatic light was obtained using a Schoeffel GM 250/1 high-intensity monochromator. Absorbed light intensities were determined by a Polytec pyroelectric radiometer which was calibrated by actinometry and equipped with a RkP-345 detector.

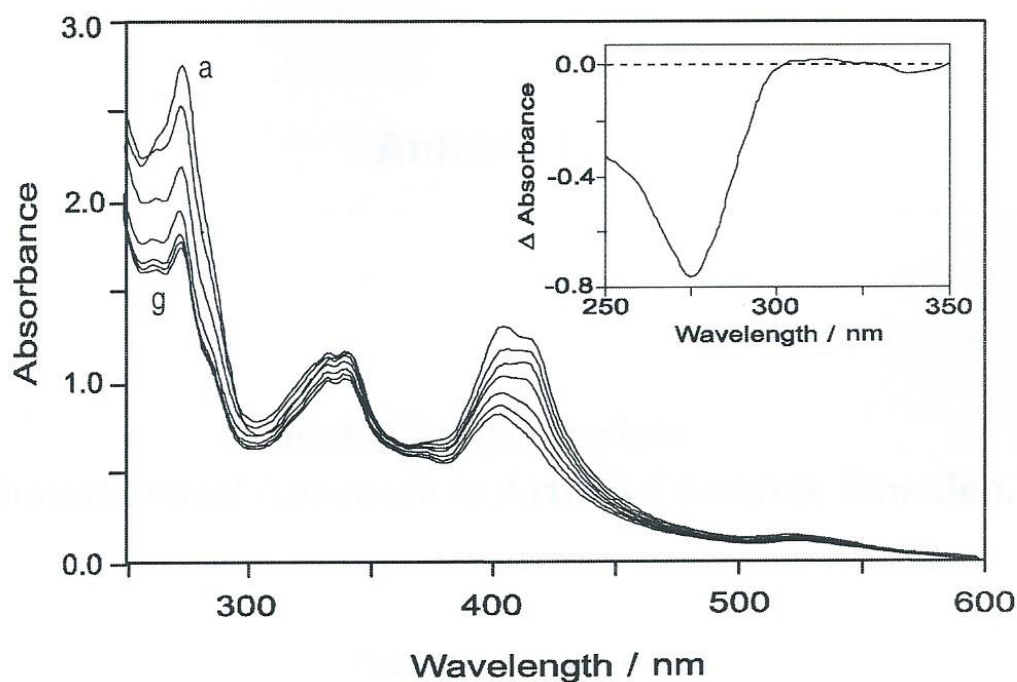


## Graphical Abstract





**Figure 1** Electronic absorption spectra of the free base porphyrin ligand  $\text{H}_2(\text{TPYRP})$ , (---), and the gold complex  $[(\text{TPYRP})\text{Au}^{\text{III}}](\text{OAc})$ , (—), in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution at 298 K.



**Figure 2** Spectral variations during monochromatic photolysis of a mixture of 2.5 ml of  $1.1 \times 10^{-5}$  M [(TPYRP)Au<sup>III</sup>](OAc) in CH<sub>3</sub>CN, 0.4 ml H<sub>2</sub>O and 0.2 ml of  $2.0 \times 10^{-3}$  M guanine in 0.1 M aqueous NaOH. Subsequent curves were recorded at (a) 0, 2, 5, 10, 20, 30 and (g) 40 min of exposure to  $\lambda_{\text{irr}} = 436$  nm (298 K, 1-cm cell). The inset shows an absorbance difference spectrum for  $\Delta t = 10$  min of irradiation time.



---

## Anhang I

### **Bionic Catalyst Design: A Photochemical Approach to Artificial Enzyme Function.**

**Günther Knör**

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg, Germany*

*Manuscript submitted for publication*

Successful imitation of the environmentally benign processes mediated by natural biopolymers remains a difficult challenge for future green chemistry technologies. Among the most important industrial and synthetic goals that rely on the exploitation of sustainable resources are the controlled activation of atmospheric dioxygen<sup>1,2</sup> and the ecological conversion of alcohols into carbonyl compounds<sup>3</sup>. Several native enzymes catalyse the transformation of primary alcohols under aerobic conditions, producing aldehydes and hydrogen peroxide. In order to mimic the regulation mechanisms and the selective chemistry of enzymes in the absence of a protein environment, the novel strategy of “bionic photocatalysis“ tries to impose light-induced electronic, energetic and geometric changes on artificial substrate recognition sites<sup>4</sup>. As an example of this bio-inspired catalyst design, a robust synthetic oxidoreductase for the photoassisted two-electron oxidation of alcohols and the catalytic accumulation of hydrogen peroxide is presented. It is concluded that photochemical modeling of enzymatic key functions has the potential to offer new pathways for a pollution-free production of industrial chemicals driven by solar energy under ambient conditions.

Free radicals are aggressive species which tend to cause irreversible degradation of biological tissue and synthetic materials. Therefore the survival of living cells and chemical systems with a dynamic function critically depends on the control mechanisms for reactive radical intermediates. Nevertheless, there is an increasing number of reports on biocatalytic transformations involving protein radicals<sup>5</sup>, and there are substantial efforts to understand and mimic these processes for synthetic applications<sup>6-8</sup>. In many cases hydrogen atom abstraction from the substrate (S) is considered as one of the mechanistic key steps catalysed by radical enzymes (E):





Figure 1 illustrates some of the design principles that have been followed for the construction of a simple photon-driven functional model of native oxidoreductase enzymes that are able to catalyse H atom transfer processes. The synthetic photocatalyst  $\text{SbO}(\text{tpp})\text{OH}$  reported here (Fig. 1d) consists of an antimony central metal with a terminal oxo group ( $\text{Sb}^{\text{V}}=\text{O}$ ) which can mediate hydrogen abstraction, a macrocyclic ligand ( $\text{tpp} = \textit{meso}$ -tetraphenylporphyrin) acting as the light-harvesting and radical stabilising subunit, and a further axial ligand ( $\text{OH}^-$ ) to form a coordinatively saturated compound. The mono-protonated catalyst precursors<sup>13</sup> of the type  $[\text{Sb}(\text{tpp})(\text{OH})_2]^+ \text{X}^-$  are rather stable coordination compounds that can be stored for several years in the dark without decomposition.

As an example of a catalytic substrate transformation that is considered to involve hydrogen abstraction as the rate determining mechanistic step<sup>5,10</sup>, the two-electron oxidation of primary alcohols to aldehydes with dioxygen acting as the electron acceptor was chosen:



Antimony porphyrins with hydrogen bond forming axial ligands are able to bind alcohols in their secondary coordination sphere<sup>14</sup>, which results in a favourable substrate preorientation in the microenvironment of their active site (Fig. 2). Hydrogen bonds are known to modulate the electronic coupling between radicals and high-valent metal-oxo units<sup>15</sup> and one might expect that the attachment to a hydrogen bond accepting moiety should make an alcohol substrate more easy to oxidise. This kind of alcohol recognition function also introduces some substrate selectivity to avoid a competitive catalytic transformation of the desired aldehyde reaction product, which should not form hydrogen bonds with a terminal oxo fragment.

While no significant thermal reaction of the catalyst with methanol or ethanol was observed in neutral aerated solution, addition of base and irradiation with visible light were found to be sufficient cofactors to activate the compound for immediate substrate conversion (Fig. 3). The process shows a pH optimum in alkaline solution, which clearly coincides with the formation of the deprotonated  $\text{SbO}(\text{tpp})\text{OH}$  form of the catalyst containing a  $\text{Sb}=\text{O}$  metal-oxo functionality (Fig. 3a) according to eqn. (3):



Obviously the oxyl radical type reactivity of the terminal oxo ligand required for hydrogen atom transfer (Fig. 1) is only present in the excited state of the catalyst molecule. Therefore, both pH and light intensity variations (Fig. 3b) can be applied as simple regulation mechanisms for the catalytic conversion of alcohol substrates.

The formation of aldehydes as permanent oxidation products is accompanied by the accumulation of equimolar amounts of hydrogen peroxide according to eqn. (2). The quantum yield of product formation is determined as  $\phi = 0.02$  for monochromatic irradiation with 546 nm light. At the same time a photocatalyst degradation quantum yield of  $\phi \leq 3 \times 10^{-5}$  can be estimated from the degree of bleaching of the porphyrin absorption bands. Assuming complete deactivation of the catalytic system when more than 99% of the porphyrin complex are destroyed, this value corresponds to an average turnover number of  $\text{TON} \geq 4000$  cycles of each catalysts molecule before degradation. Under typical reaction conditions (Fig. 3b) the amount of products formed is proportional to the total number of photons absorbed and the substrate transformation according to eqn. (2) also proceeds



when polychromatic lamp light or sunlight are applied as an irradiation source. Even diffuse daylight is sufficient to maintain a slow catalytic reaction.

The efficiency of the photochemically driven substrate conversion can be compared with other natural and artificial systems which are able to catalyse the oxidation of alcohols under mild conditions (Table 1). With the exception of alcohol oxidase, a native flavoprotein specialised for ethanol and methanol transformation, the specific activity of  $\text{SbO}(\text{tpp})\text{OH}$  can very well compete with that of other enzymes and the best synthetic model systems known so far.

Figure 4 illustrates a proposed mechanism for the homogeneous photocatalytic substrate conversion process according to the overall stoichiometry given in eqn. (2). The redox cycle consists of two coupled photochemical reactions. Upon visible light irradiation the oxidised catalyst relaxes to an excited state with partial charge transfer character (mixed ligand-to-metal / ligand-to-ligand CT) where an oxyl radical type axial electron distribution is achieved and the second unpaired spin is delocalised between the central atom and the stabilising porphyrin ligand (not shown). This species attacks the primary alcohol substrate by a hydrogen abstraction step which is followed by an electron transfer to release the aldehyde product and the low-valent form of the catalyst. The antimony(III) complex is photochemically re-oxidized via a metal centered  $sp$  excited state ( $s^1p^1$  electronic configuration) which undergoes spin pairing with dioxygen and release of peroxide to regenerate the high-valent starting compound. This second part of the catalytic cycle has been investigated in more detail before<sup>16</sup>. At very high levels of product accumulation a slow competing thermal oxidation of the low-valent form of the catalyst by hydrogen peroxide is possible<sup>16</sup>, which should lead to an increasing self-inhibition of the system when the permanent products are not removed from the reaction mixture.

The present results demonstrate that bionic design principles together with the exploitation of light as a source of information and thermodynamic driving force can lead to efficient catalysts with artificial enzymatic function. Convenient regulation and activation by photons under mild reaction conditions makes this novel approach very attractive for the development of benign solar chemical processes.

## Methods

The reduced antimony(III) and the oxidised antimony(V) forms of the photocatalyst were prepared as described elsewhere<sup>13,16</sup>. The neutral metal-oxo species  $\text{SbO}(\text{tpp})\text{OH}$  was generated in situ by deprotonation with aqueous sodium hydroxide. The  $\text{p}K_{\text{a}}$  value for this reaction was determined spectrophotometrically in thermostated aqueous buffer solutions. All other experiments were performed at 298 K under aerobic conditions in the presence of large excess amounts of the corresponding alcohols (methanol, ethanol) to ensure substrate saturation conditions at various light intensities (typically 2:1 alcohol/water, 0.1 mM catalyst, pH 12.5). Electronic spectra were recorded with an Uvikon 860 double-beam spectrophotometer. Continuous monochromatic photolysis (546 nm) was carried out with a Hanovia Xe/Hg 977 B-1 (1 kW) lamp equipped with a Schoeffel GM 250-1 monochromator. Quantum yields of product formation were determined with a calibrated Polytec pyroelectric radiometer (RkP-345 detector). Polychromatic irradiation experiments were performed by direct exposure of samples to sunlight in Pyrex vessels. The accumulation of aldehydes was followed by a specific colorimetric assay<sup>23</sup> in a commercially available version (Merck). Hydrogen peroxide was determined quantitatively by the peroxidase-catalysed oxidation of 4-aminophenazone in the presence of chromotropic acid<sup>24</sup>.



**Acknowledgements** Financial support of this work by the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

Correspondence and requests for materials should be addressed to G.K. (e-mail: Guenther.Knoer@Chemie.Uni-Regensburg.de).

## References

1. Neumann, V. R. & Dahan, M. A ruthenium-substituted polyoxometallate as an inorganic dioxygenase for activation of molecular oxygen. *Nature* **388**, 353–355 (1997).
2. MacBeth, C. E., Golombek, A. P., Young Jr., V. G., Yang, C., Kuczera, K., Hendrich, M. P. & Borovik, A. S. O<sub>2</sub> activation by nonheme iron complexes: A monomeric Fe(III)-oxo complex derived from O<sub>2</sub>. *Science* **289**, 882–883 (2000).
3. Markó, I. E., Giles, P. R., Tsukazaki, M., Brown, S. M. & Urch, C. J. Copper-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: An efficient aerobic alternative. *Science* **274**, 2044–2046 (1996).
4. Knör, G. Photocatalytic reactions of porphyrin-based multielectron transfer sensitizers. *Coord. Chem. Rev.* **171**, 61–70 (1998).
5. Stubbe, J. & van der Donk, W. A. Protein radicals in enzyme catalysis. *Chem. Rev.* **98**, 705–762 (1998).
6. Gansäuer, A. & Bluhm, H. Reagent-controlled transition-metal-catalyzed radical reactions. *Chem. Rev.* **100**, 2771–2788 (2000).

7. Mayer, J. M. Hydrogen atom abstraction by metal-oxo complexes: Understanding the analogy with organic radical reactions. *Acc. Chem. Res.* **31**, 441–450 (1998).
8. Pierre, J.-L. One electron at a time oxidations and enzymatic paradigms: From metallic to non-metallic redox centers. *Chem Soc. Rev.* **29**, 251–257 (2000).
9. Hata, M., Hoshino, T. & Tsuda, M. An ultimate species in the substrate oxidation process by cytochrome P-450. *Chem. Commun.* 2037–2038 (2000).
10. Himo, F., Eriksson, L. A., Maseras, F. & Siegbahn, P. E. M. Catalytic mechanism of galactose oxidase: A theoretical study. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8031–8036 (2000).
11. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, 363–385 (Benjamin, Menlo Park, 1978).
12. Rubin, M. B. *CRC Handbook of Photochemistry and Photobiology* (eds Horspool, W. M. & Song, P.-S.) 430–436 (CRC, Boca Raton, 1995).
13. Knör, G. Reductive fluorescence quenching of the photoexcited dihydroxy antimony(V) tetraphenylporphine cation in acetonitrile solution. *Chem. Phys. Lett.* **330**, 383–388 (2000).
14. Fitzgerald, A., Stenkamp, R. E., Watenpaugh, K. D. & Jensen, L. H. The crystal structure of dihydroxo (1,2,3,4,5,6,7,8-octaethylporphinato) antimony(V) perchlorate monoethanol solvate: A crystal structure that exhibits a subcell. *Acta Cryst.* **B33**, 1688–1696 (1977).
15. Green, M. T. Imidazolate-ligated compound I intermediates: The effects of hydrogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9495–9499 (2000).



16. Knör, G. & Vogler, A. Photochemistry and photophysics of antimony(III) hyper porphyrins: Activation of dioxygen induced by a reactive sp excited state. *Inorg. Chem.* **33**, 314–318 (1994).
17. Bringer, S., Sprey, B. & Sahm, H. Purification and properties of alcohol oxidase from *poria contigua*. *Eur. J. Biochem.* **101**, 563–570 (1979).
18. Wachter, R. M. & Branchaud, B. P. Thiols as mechanistic probes for catalysis by the free radical enzyme galactose oxidase. *Biochemistry* **35**, 14425–14435 (1996).
19. Bell-Parikh, L. C. & Guengerich, F. P. Kinetics of cytochrome P450 2E1-catalyzed oxidation of ethanol to acetic acid via acetaldehyde. *J. Biol. Chem.* **34**, 23833–23840 (1999).
20. Frasch, W. D., Mei, R. & Sanders, M. A. Oxidation of alcohols catalyzed by the oxygen-evolving complex. *Biochemistry* **27**, 3715–3719 (1988).
21. Chaudhuri, P., Hess, M., Müller, J., Hildenbrand, K., Bill, E., Weyhermüller, T. & Wieghardt, K. Aerobic oxidation of primary alcohols (including methanol) by copper(II)- and zinc(II)-phenoxyl radical catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9599–9610 (1999).
22. Meinel, A. B. & Meinel, M. P. *Applied Solar Energy*, 41–44 (Addison-Wesley, Reading, MA, 1976).
23. Dickinson, R. G. & Jacobsen, N. W. A new sensitive and specific test for the detection of aldehydes: Formation of 6-mercapto-3-substituted-*s*-triazolo [4,3-*b*]-*s*-tetrazines. *Chem. Commun.* 1719–1720 (1970).
24. Meiattini, F. *Methods of Enzymatic Analysis, Vol. VII* (ed Bergmeyer, H. U.) 566–571 (VCH, Weinheim, 1985).

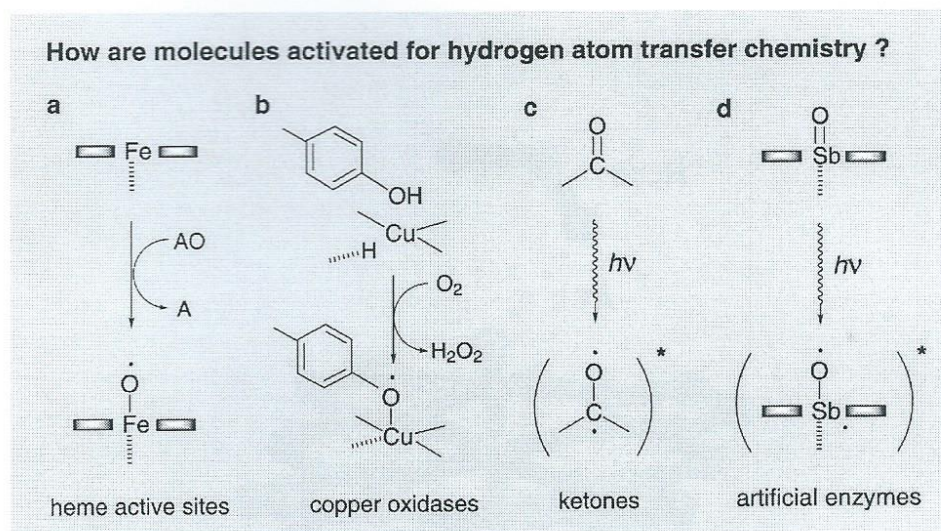
**Table 1. Comparison of different homogeneous catalysts for the aerobic oxidation of ethanol to acetaldehyde under ambient conditions\***

| Catalyst system<br>(Source)                          | Characteristics                        | $k_{\text{cat}}$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | Spec. activity †<br>( $\mu\text{mol mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) | Ref.      |
|--|--|---|---|-----------|
| Alcohol oxidase<br>( <i>Poria contigua</i> )‡        | Flavoprotein<br>(FAD, no metal)        | 200                                     | 19.43   | 17        |
| Galactose oxidase<br>( <i>Fusarium</i> spp.)         | Copper enzyme<br>(Tyrosyl radical)     | 0.02§                                   | 0.02  | 18        |
| Cytochrome P450<br>(Human CYP2E1)                    | Heme protein<br>(Iron porphyrin)       | 0.21                                    |   | 19        |
| OEC of PS II<br>(Green plants)¶                      | Manganese cluster<br>(Tyrosyl radical) | 0.38                                    | 0.47  | 20        |
| [Cu(L <sup>4</sup> )]PF <sub>6</sub><br>(Synthetic)# | Metal complex<br>(Phenoxy radical)     | 0.03§                                   | 2.31  | 21        |
| SbO(tpp)OH, hv<br>(Synthetic)                        | Metalloporphyrin<br>(546nm light)**    | 0.01§                                   | 0.46  | this work |
| SbO(tpp)OH, hv<br>(Synthetic)                        | Metalloporphyrin<br>(Sunlight)††       | 0.05§                                   | 3.34  | this work |

\* At 25 °C unless otherwise stated; note that the rates are a function of the irradiance in the photon-driven systems. † Specific activity in U per mg of catalyst. ‡ At 30 °C; enzyme consists of eight FAD containing subunits. § Identical to the turnover frequency (TOF). || At 37 °C; molecular weight not available. ¶ Oxygen evolving complex of photosystem II reaction center; specific activity per mg chlorophyll. # At 22 °C, (L<sup>4</sup>)<sup>-</sup> = monoanion of *N*-(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)-*N'*-(3,5-di-*tert*-butyl-2-phenoxy)-1,2-diiminoquinone.

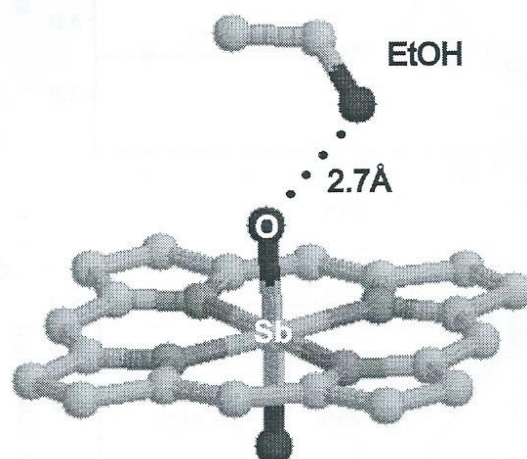
\*\* Monochromatic irradiation, 5.6 mW cm<sup>-2</sup>. †† Calculated for polychromatic solar irradiation at sea level (AM = 2.0)<sup>22</sup> with a threshold wavelength of 600 nm corresponding to 40.6 mW cm<sup>-2</sup>.





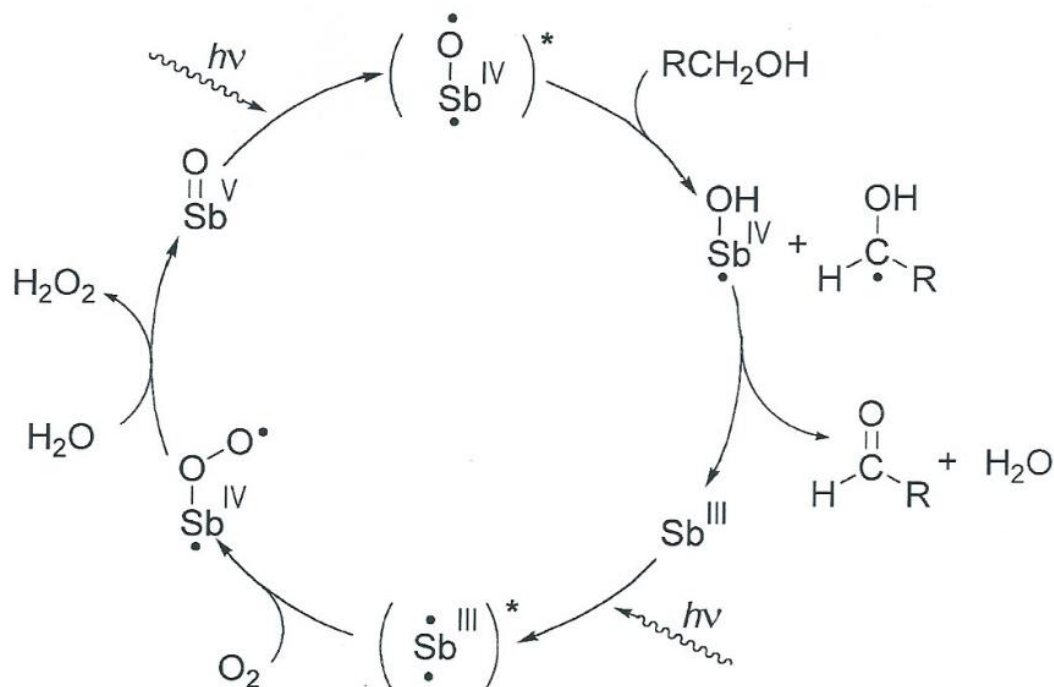
**Figure 1** Extracting the essential features for the desired catalytic function.

Different ways to induce hydrogen atom transfer reactivity at a given site are shown. The common link is a species with unpaired spin density at an oxygen atom accessible to the substrate. **a**, Formation of the so-called compound I intermediates<sup>9</sup> in heme enzyme mechanisms (AO = oxygen atom donor). **b**, Coordination of a protein-bound tyrosyl radical cofactor in the active form<sup>10</sup> of the copper enzyme galactose oxidase. **c**, The radical character of  $n\pi^*$ -excited states of carbonyl compounds, which enables a photochemical hydrogen abstraction<sup>11,12</sup> without multiple turnovers. **d**, Photocatalytic enzyme counterparts combine and modify the most efficient strategies described.



**Figure 2** A glance at the artificial enzyme substrate complex. Ethanol is already preorganised in the secondary coordination sphere of the dark adapted catalyst by hydrogen bonding. Coordinates are taken from the x-ray structure of the antimony(V) octaethylporphyrin derivative<sup>14</sup>, substituents and hydrogens are omitted for clarity.





**Figure 4** Proposed mechanism for the photocatalytic oxidation of primary alcohols by dioxygen. Irradiation of the antimony(V) oxo species is followed by hydrogen abstraction from the substrate, electron transfer and subsequent release of aldehyde and water. The reduced antimony(III) form of the catalyst is photochemically reoxidised in the presence of dioxygen<sup>16</sup> to regenerate the active antimony(V) species and hydrogen peroxide. During steady state irradiation, the photostationary mixture almost exclusively contains the oxidised form of the catalyst, which suggests that hydrogen atom transfer is the rate determining step of the cycle.

Unter dem Namen ...  
...  
...

...  
...

...  
...  
...  
...



...





