

## Über die Wechselwirkung des Vanadyl(IV)-Kations mit Nucleobasen

Interaction of the Vanadyl(IV) Cation with Nucleic Bases

P. A. M. Williams, S. B. Etcheverry,  
E. J. Baran\*

Química Inorgánica (QUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900-La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **48b**, 1845–1847 (1993);  
eingegangen am 15. Juni 1993

Vanadyl(IV), Nucleic Bases, Complexes,  
Electronic Spectra

The interaction of  $VO^{2+}$  with the nucleic bases adenine, guanine, cytosine, thymine and uracil has been investigated spectrophotometrically in a wide pH-range and with metal to base ratios 1:1 and 1:10. Adenine, guanine and uracil interact with the cation at pH-values  $>5$ , but whereas adenine apparently coordinates through N-atoms, the other two bases seem to be coordinated through oxygen donors.

In früheren Arbeiten haben wir die Wechselwirkung des  $VO^{2+}$ -Kations mit Nucleotiden unter Anwendung verschiedener physikalischer Meßmethoden untersucht [1–4]. Dabei konnte in allen Fällen eine Wechselwirkung des Kations mit den Phosphat-Gruppen festgestellt werden [1, 2]. Im Falle von Adenosin-tri- und -di-phosphat konnte aber auch eine Bindung durch Stickstoffatome der Base nachgewiesen werden [3] und das etwas unterschiedliche Bindungsverhalten der Monophosphat-nucleotide geklärt werden [4].

Während der ersten der erwähnten Untersuchungen haben wir auch festgestellt, daß, wenigstens im sauren Medium, keine Wechselwirkung von  $VO^{2+}$  mit den freien Nucleobasen oder den Nucleotiden stattfindet [1].

Es erschien jetzt interessant, dieses Problem erneut aufzugreifen und die  $VO^{2+}$ /Nucleobasen-Systeme in einem größeren pH-Bereich und bei verschiedenen Metal:Ligand-Verhältnissen zu untersuchen.

Die Wechselwirkung von  $VO^{2+}$  mit den Basen Adenin, Guanin, Cytosin, Thymin und Uracil (vgl. Abb. 1) wurden mittels Elektronenabsorptionsspektroskopie in wässriger Lösung untersucht.

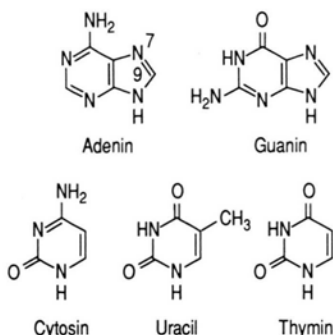


Abb. 1. Strukturen der untersuchten Nucleobasen.

## Ergebnisse und Diskussion

Im pH-Bereich zwischen 1,5 und 4,0 zeigten alle untersuchten Lösungen das typische Spektrum des  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ -Ions, mit Banden bei 766 und 620 nm [5]. Bei  $pH \geq 4,5$  wurde in allen Fällen das Entstehen eines Niederschlags beobachtet, welcher möglicherweise auf die geringe Löslichkeit der Basen in diesem pH-Bereich zurückzuführen ist.

Bei weiterer pH-Erhöhung beobachtet man die Auflösung einiger dieser Niederschläge, wobei sich die untersuchten Systeme verschieden verhalten. Im Falle von Adenin ist die Auflösung durch Komplexbildung bedingt, während mit Cytosin und Thymin Hydrolyse des Kations mit anschließender Stabilisierung von Vanadylhydroxo-Anionen eintritt. Dies bedeutet, daß es in diesen beiden Fällen nicht zur Komplexbildung kommt.

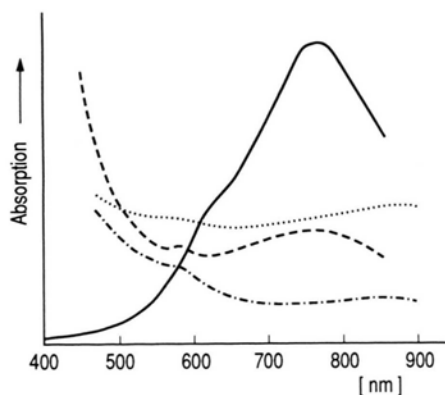


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektren von:  $VOSO_4$ , 0,05 M bei  $pH = 2,5$  (—);  $VO^{2+}$ /Adenin bei  $pH = 7,5$  (---);  $VO^{2+}$ /Guanin bei  $pH = 7,5$  (·····) und  $VO^{2+}$ /Uracil bei  $pH = 9,0$  (-·-·-·).

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. E. J. Baran.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen  
0932-0776/93/1200-1845/\$ 01.30/0



VO <sup>2+</sup> /Adenin		VO <sup>2+</sup> /Guanin		VO <sup>2+</sup> /Uracil	
Molverhältnis 1:1		1:1		1:1	
pH	Bandenlage	pH	Bandenlage	pH	Bandenlage
1,5	766,620	1,0	766,620	1,5	766,620
3,0	766,620	3,5	766,620	3,5	766,620
4,0	774,582	5,0	870,582*	4,5	766,610*
6,0	748,580	7,5	880,580*	7,0	800,580*
7,5	748,580	9,5	880,575*	9,0	850,578*
Molverhältnis 1:10		1:10		1:10	
pH	Bandenlage	pH	Bandenlage	pH	Bandenlage
2,0	766,620	1,5	766,620	1,5	766,620
3,5	766,620	3,5	766,620	3,5	766,620
4,5	766,620*	6,5	820,600*	6,5	800,580*
7,0	748,580	9,0	820,600*	9,0	850,580*

Tab. I. Ergebnisse der spektroskopischen Messungen der VO<sup>2+</sup>/Nucleobasen-Systeme (Bandenlagen in nm).

\* Gemessen nach Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages (vgl. Text).

Weil in den zwei restlichen Fällen (Guanin und Uracil) mit steigenden pH-Werten keine Auflösung der Niederschläge eintritt, haben wir diese abfiltriert und die überstehenden Lösungen vermessen. Die so erhaltenen Spektren ließen auch in diesen beiden Fällen auf Komplexbildung schließen.

Alle eben besprochenen Ergebnisse sind sowohl mit einem 1:1 wie auch mit einem 10:1 Base:VO<sup>2+</sup>-Verhältnis zu beobachten.

In Tab. I sind die beobachteten Bandenlagen für die drei Systeme, bei welchen auf Komplexbildung geschlossen wurde, bei verschiedenen pH-Werten angegeben. Weiterhin sind in Abb. 2 die Absorptionsspektren dieser Komplexe wiedergegeben und mit demjenigen des [VO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>-Ions verglichen.

Im Falle des Adenin/VO<sup>2+</sup>-Systems deuten die Absorptionsbanden bei 748 und 580 nm auf Bindung durch Stickstoffatome. Möglicherweise entsteht in diesem Falle eine einfache Komplexverbindung, in welcher Adenin über das N(9)-Stickstoffatom koordiniert vorliegt [6]. Es könnte sich aber auch eine polymere Spezies bilden, bei welcher die VO<sup>2+</sup>-Kationen über die N(7)- und N(9)-Stickstoffatome des Adenins verbrückt werden [6, 7].

Bei Guanin und Uracil zeigen die Spektren Banden bei 580 und > 800 nm, welche eindeutig auf Bindung durch Sauerstoffatome hinweisen.

Obwohl im elektronischen Grundzustand und unter physiologischen Bedingungen bei Guanin und Uracil die Lactamform die thermodynamisch stabilste tautomere Form ist, kann sich natürlich bei der Komplexbildung das Gleichgewicht zugunsten der Lactimform verschieben (vgl. z. B. [8]). Somit könnte in diesen Fällen Bindung über die so entstandenen OH-Gruppen eintreten, oder es könnten weiterhin die exozyklischen Sauerstoffatome beansprucht werden.

Das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Nucleobasen ist jedoch nicht einfach zu erklären, besonders weil diese Systeme durch die starke Tendenz des Vanadyl(IV)-Kations zu Hydrolyse ziemlich einzigartig sind. Die Tatsache, daß nicht alle Basen mit dem Kation in Wechselwirkung treten, läßt sich wahrscheinlich mit den geringen Unterschieden der pK-Werte der verschiedenen Ligandenatome, mit Konkurrenzeffekten zwischen den Liganden und den Hydroxyl-Gruppen um die vorhandenen Koordinationsplätze und sicherlich auch mit kinetischen Effekten in Zusammenhang bringen (vgl. z. B. [9]).

### Experimentelles

Die Nucleobasen waren kommerzielle Produkte der Fa. Sigma. VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O wurde von Merck bezogen.

Bei allen Untersuchungen wurden frisch dargestellte wässrige Lösungen verwendet, und alle Versuche wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die pH-Werte wurden mit 0,1 M HCl- bzw. 0,1 M NaOH-Lösungen eingestellt.

Durch die geringe Löslichkeit der Basen mußte in den meisten Fällen mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet werden. Einige Versuche wurden mit schwach erwärmten Lösungen durchgeführt.

Die spektroskopischen Messungen wurden mit einem Hewlett-Packard-8452-Spektrophotometer und 10-mm-Quartz-Zellen, durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (Argentina) durchgeführt.

- [1] G. Urretavizcaya, E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1537 (1987).
- [2] S. B. Etcheverry, E. G. Ferrer, E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1355 (1989).
- [3] P. A. M. Williams, E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.* **48**, 15 (1992).
- [4] P. A. M. Williams, E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.* **50**, 101 (1993).
- [5] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1**, 111 (1962).
- [6] D. J. Hodgson, *Progr. Inorg. Chem.* **23**, 211 (1977).
- [7] C. M. Mikulski, S. Cocco, N. de Franco, N. Karayannis, *Inorg. Chim. Acta* **78**, L 25 (1983).
- [8] G. Habermehl, P. E. Hammann, *Naturstoffchemie*, Springer Verlag, Berlin (1992).
- [9] R. B. Martin, Y. H. Mariam, in H. Sigel (Herausg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Bd. 8, M. Dekker, New York (1979).