维普资讯 http://www.cqvip.com

第4期
2003年4月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 19, No. 4
Apr., 2003

Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)离子与ct-DNA的相互作用研究

徐宏娟 于俊生* 王树玲 陈洪渊
(南京大学化学系,南京 210093)

本文以中药小檗碱作为分子探针,在0.01mol·L^{-1}醋酸-醋酸钠缓冲体系中,用紫外-可见吸收及荧光光谱法研究了Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)三种贵金属离子与DNA的键合相互作用。实验发现Ru(Ⅲ)离子对小檗碱-DNA二元体系的荧光有较强的猝灭作用;而Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)两种离子则对该二元体系产生显著的荧光敏化作用。考察了EDTA对贵金属离子、小檗碱及DNA三元混合体系的荧光光谱的影响,初步探讨了贵金属离子与DNA可能的键合机理。

关键词: 荧光探针 Ru(Ⅲ) Rh(Ⅲ) Pd(Ⅱ) DNA
分类号: O614.82

Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)三种贵金属离子的配合物与DNA之间的相互作用已有报道[1~3]。这些报道重点是研究贵金属离子配合物与DNA的作用机理以及探讨这类配合物具有的可能抗癌活性,如顺铂、卡铂以及目前研究较多的钌配合物与DNA的相互作用[4~7]。但是,由于研究手段的限制,这些贵金属离子直接与DNA作用的研究报道较少。而贵金属离子直接与DNA作用的研究能直接反映金属离子本身对DNA的亲合力和作用方式,这对理解贵金属离子配合物与DNA的作用机理及阐明此类配合物的抗癌活性具有重要意义。前文[8]曾报道了Pt(Ⅳ)、Au(Ⅲ)、Ag(Ⅰ)三种贵金属离子与DNA的键合研究。本文用中药小檗碱(BER)作为探针分子,在醋酸盐缓冲体系中用紫外-可见吸收和荧光光谱研究了Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)三种贵金属离子与DNA的相互作用。实验发现Rh(Ⅲ)和Pd(Ⅱ)两种贵金属离子对小檗碱-DNA二元体系的荧光发射(526nm)有强烈的荧光敏化作用,而Ru(Ⅲ)则对该体系的荧光强度产生较大的猝灭作用。结合前文[8],发现Ru(Ⅲ)与Pt(Ⅳ)、Au(Ⅲ)离子对于小檗碱-DNA二元体系的作用现象一致,均具有荧光猝灭作用;而Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)两种离子与Ag(Ⅰ)作用现象相类似,它们对小檗碱-DNA体系都有明显的荧光敏化作用。结合EDTA对小檗碱,DNA,金属离子三元体系的实验结果,探讨了这些贵金属离子与DNA键合作用不同的原因和可能的机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LS50B荧光/发光光谱仪(Perkin-Elmer公司)用于记录不同体系的荧光光谱图;紫外-可见吸收光谱实验在UV-3100型紫外可见吸收光谱仪(Shimadzu公司)上进行;PHS-2C型数字式酸度计(上海大中分析仪器厂)用于测定缓冲体系的pH。

CT DNA购自华美生物化学公司,纯化及浓度确定方法依据文献[9],纯度由紫外吸收光谱法确定,测得$A_{260}/A_{280}>1.80$;由260nm处的吸光度确定其浓度,该波长处的摩尔吸光系数为6600mol·L^{-1}·cm^{-1}。盐酸小檗碱购自Acros生物化学公司(纯度97%),用二次亚沸水配制成1.00×10^{-3}mol·L^{-1}储备液。钌(Ⅲ)、铑(Ⅲ)、钯(Ⅱ)离子的储备液浓度均为1.00mg·mL^{-1}。储备液均置于冰箱中保存。所用的缓冲体系分别为:0.01mol·L^{-1}磷酸-磷酸钠溶液(pH=7.02),0.01mol·L^{-1}硼酸-硼砂溶液(pH=7.09),0.01mol·L^{-1}醋酸-醋酸钠溶液(pH=4.73)。其它试剂均为分析纯,所有溶液均用二次亚沸水准确配制。

收稿日期:2002-11-02。收修改稿日期:2003-01-07。
国家自然科学基金资助项目(No. 20275016);南京大学985学科发展项目资助(No. 2000)。
*通讯联系人。E-mail: junsheng_yu@yahoo.com.cn
第一作者:徐宏娟,女,25岁,硕士研究生;研究方向:分子光谱及分析。

维普资讯 http://www.cqvip.com

1.2 实验方法

取 10 只 10mL 容量瓶，先分别加入 1.50mL 小檗碱储备液、1.50mL DNA 储备液以及 1.00mL 醋酸 - 醋酸盐缓冲溶液，然后再依次加入不同量的金属离子，用二次亚沸水稀释至刻度。室温条件下，用 1cm 石英池在荧光光谱仪上记录荧光光谱。测量时选择的激发波长和发射波长分别为 365nm 和 526nm，激发和发射狭缝宽度均为 5nm，扫描速度为 500nm · min^{-1}。在相同条件下，保持小檗碱，DNA，金属离子三元体系的浓度不变，向该三元体系中滴加 60.0μL 的 EDTA 溶液记录相应的荧光光谱。在 UV-3100 型紫外 - 可见吸收光谱仪上进行吸收光谱测定，采用相应的空白溶液作参比。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱

分别研究了 Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)三种贵金属离子在 0.01mol · L^{-1} 磷酸 - 磷酸钠(pH = 7.02)，0.01 mol · L^{-1} 硼酸 - 硼砂 (pH = 7.09) 和 0.01mol · L^{-1} 醋酸 - 醋酸钠(pH = 4.73)三种不同的缓冲体系中与 DNA 的键合作用。有 DNA 存在时，当溶液的 pH 在 7.00 左右时，若贵金属离子的浓度大于 1.00×10^{-4} mol · L^{-1}，则溶液产生浑浊。在相同的 pH 条件下，直接向没有 DNA 缓冲溶液中加入相同浓度的贵金属离子溶液，并未发现沉淀现象。由此，在 pH = 7.00 左右时，可能是金属离子与 DNA 相互作用而发生沉淀。而在 pH = 4.73 的醋酸 - 醋酸钠(0.01mol · L^{-1})缓冲溶液中，没有观察到这种 DNA 沉淀的现象。实验也表明，在该体系 (pH = 4.73) 的缓冲范围内，pH 变化对小檗碱 -DNA 体系的荧光无明显影响。因此，本工作选择 0.01mol · L^{-1} 醋酸 - 醋酸钠溶液作为缓冲体系。

图 1 是在醋酸 - 醋酸钠缓冲体系中，3.00×10^{-4}mol · L^{-1} 的 DNA 溶液、3.00×10^{-5}mol · L^{-1} 的小檗碱溶液、浓度均为 1.00×10^{-4}mol · L^{-1} 的 Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)三种贵金属离子溶液两两混合后记录的荧光光谱图。图 1c 为小檗碱溶液的荧光光谱。从图中可以看出，只有小檗碱与 DNA 的混合溶液在 526nm 处产生一显著的荧光发射蜂 (图 1a)，而小檗碱溶液本身的荧光发射较弱(图 1c)。小檗碱溶液中加入贵金属离子后体系的荧光光谱几乎没有改变(图 1b)。贵金属离子与 DNA 的混合溶液也没有明显的荧光(图 1d)。由此表明，贵金属离子的存在对小檗碱本身的荧光发射基本没有影响。在 pH = 4.73 的醋酸 - 醋酸钠缓冲体系中，小檗碱分子键合到 DNA 产生显著的荧光发射效率。因此，选择小檗碱作为探测 DNA 与贵金属离子相互作用的分子探针。

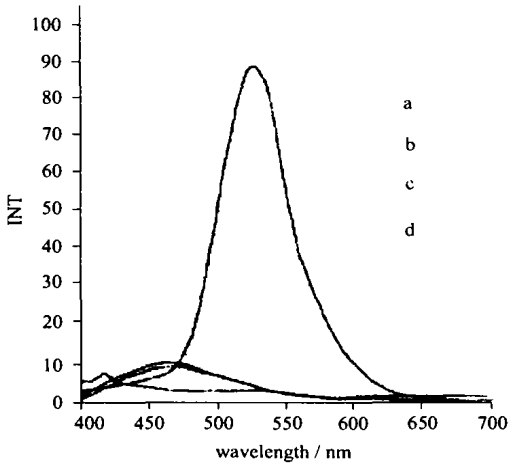

图 1 pH = 4.73 的醋酸 - 醋酸钠缓冲体系中，下列体系的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of the following systems in HAC-NaAC solution

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5}$mol · L^{-1}

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4}$mol · L^{-1}

$C_M = 1.00 \times 10^{-4}$mol · L^{-1}

a: BER + DNA; b: BER + Metal ion;

c: BER; d: DNA + Metal ion

图 2 是在 3.00×10^{-4}mol · L^{-1} DNA + 3.00×10^{-5}mol · L^{-1} 小檗碱的二元体系中分别加入 1.0×10^{-4}mol · L^{-1} Ru(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)离子溶液前后记录的体系的荧光光谱。图 2 中虚线为小檗碱 -DNA 二元体系的荧光光谱。可以看出，三种贵金属离子的存在对小檗碱 -DNA 二元体系的荧光光谱影响不同。Ru(Ⅲ)离子的加入使小檗碱在 526nm 处的发射带的强度显著猝灭 (图 2d)，而 Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)两种贵金属离子加入则使体系的荧光强度不同程度的增强了(图 2b、a)，其中 Pd(Ⅱ)离子对小檗碱 -DNA 二元体系的荧光敏化作用更为显著(图 2a)。加入贵金属离子后，小檗碱 -DNA 二元体系的荧光光谱的显著变化表明，这三种贵金属离子与 DNA 之间均有较强的键合相互作用。

在小檗碱 -DNA 二元体系中加入不同浓度的

维普资讯 http://www.cqvip.com

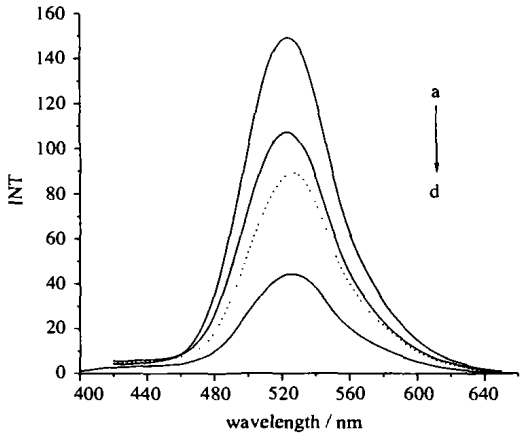

图 2　贵金属离子与小檗碱 -DNA 二元体系作用的荧光光谱

Fig. 2　Fluorescence spectra of the BER-DNA system in the presence of noble metal ions

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

$C_M = 1.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

a: BER + DNA + Pd (Ⅲ); b: BER + DNA + Rh (Ⅲ);

c: BER + DNA; d: BER + DNA + Ru (Ⅲ)

Ru (Ⅲ)离子溶液后所记录的荧光光谱示于图 3。随着 Ru (Ⅲ)离子浓度的不断增加，体系在 526nm 处的荧光强度自上而下不断降低。前文已推导了金属离子对 DNA-BER 二元体系的荧光猝灭时表观键合常数的计算方程[8]，据此，我们计算出 Ru (Ⅲ)与 DNA 的表观键合常数为 7214L · mol^{-1}。图 4 是不同浓度的 Pd (Ⅱ)离子加入到该小檗碱 -DNA 二元体系时得到的荧光光谱。可以看出体系的荧光强度随着加入 Pd (Ⅱ)离子浓度的增大而逐渐增强。Rh (Ⅲ)离子加入该体系时，其荧光强度也有明显的增强，但增强幅度较小。Pd (Ⅱ)和 Rh (Ⅲ)离子的加入使小檗碱 -DNA 二元体系在 526nm 处的荧光发射增强的结果表明，这两种贵金属离子与 DNA 的作用机理与 Ru (Ⅲ)离子不同。将金属离子对小檗碱 -DNA 二元体系的荧光猝灭时键合常数的计算方程[8]稍做变化，可得类似形式的荧光敏化时的计算方程 $F/F_0 = 1 + K[M]$。其中 F_0 和 F 分别是不存在和存在金属离子时体系的荧光强度；K 是金属离子与 DNA 的表观键合常数；[M] 是金属离子的浓度。由该方程可得 Pd (Ⅱ)和 Rh (Ⅲ)离子与 DNA 的表观键合常数分别为 9069L · mol^{-1} 和 1434L · mol^{-1}。

2.2　紫外 - 可见吸收光谱

当贵金属离子与小檗碱 -DNA 二元体系之间发生键合相互作用时其体系的吸收光谱将产生增色（或减色）、等吸收点的出现及谱移等光谱现象。图 5 是向 $3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 的小檗碱和 $3.00 \times$

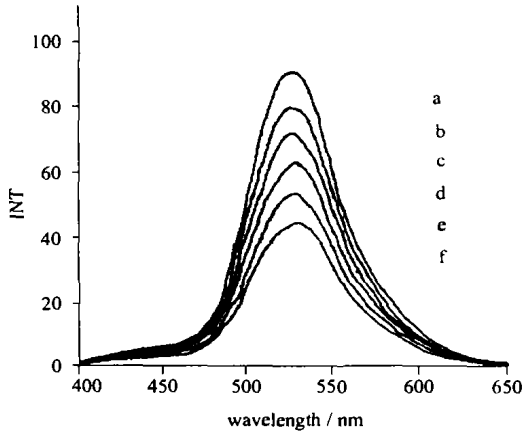

图 3　Ru (Ⅲ)与小檗碱 -DNA 体系作用的荧光光谱

Fig. 3　Fluorescence spectra of the BER-DNA system in the presence of Ru (Ⅲ) ion

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

The concentration of Ru (Ⅲ) from a to f were as follows ($mol \cdot L^{-1}$): a: 0; b: 2.00×10^{-5}; c: 4.00×10^{-5}; d: 6.00×10^{-5}; e: 8.00×10^{-5}; f: 1.00×10^{-4}

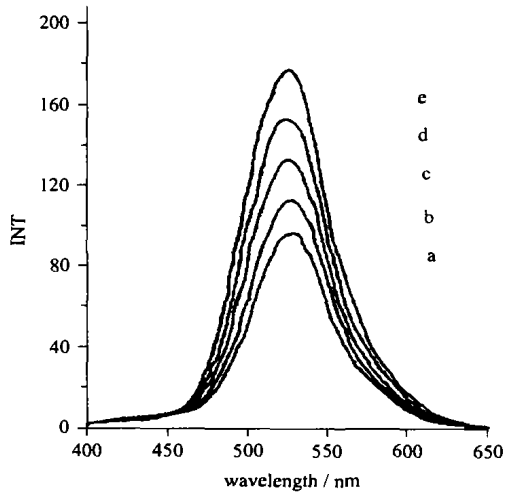

图 4　Pd (Ⅱ)与小檗碱 -DNA 体系作用的荧光光谱

Fig. 4　Fluorescence spectra of the BER-DNA system in the presence of Pd (Ⅱ) ion

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

The concentration of Pd (Ⅱ) from a to e were as follows ($mol \cdot L^{-1}$): a: 0; b: 2.00×10^{-5}; c: 5.00×10^{-5}; d: 1.00×10^{-4}; e: 1.50×10^{-4}

维普资讯 http://www.cqvip.com

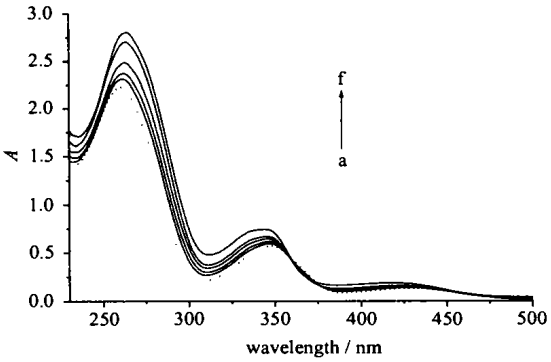

图 5 不同浓度的 Ru (Ⅲ)离子存在时小檗碱 -DNA 体系的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of the BER-DNA system in the presence of Ru (Ⅲ) ion

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

The concentrations of Ru (Ⅲ) were as follows ($mol \cdot L^{-1}$): a: 0; b: 3.85×10^{-5}; c: 5.66×10^{-5}; d: 7.41×10^{-5}; e: 9.09×10^{-5}; f: 1.23×10^{-4}

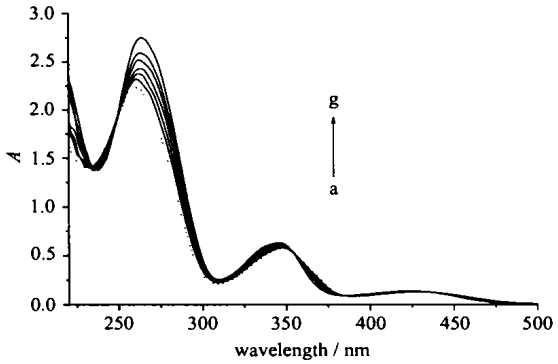

图 6 Pd (Ⅱ)离子与小檗碱 -DNA 体系作用的吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectra of the BER-DNA system at the presence of Pd (Ⅱ)

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

The concentrations of Pd (Ⅱ) were as follows ($mol \cdot L^{-1}$): a: 0; b: 4.95×10^{-6}; c: 9.80×10^{-6}; d: 1.46×10^{-5}; e: 1.92×10^{-5}; f: 2.38×10^{-5}; g: 3.27×10^{-5}

$10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 的 DNA 混合溶液中逐渐加入不同量的 Ru (Ⅲ)离子溶液后所记录的紫外 - 可见吸收光谱。在图 5 中，虚线 a 是未加入 Ru (Ⅲ)离子前小檗碱 -DNA 二元体系的吸收光谱，图 5 中实线 b、c、d、e、f 是逐渐增加 Ru (Ⅲ)离子量后体系的吸收光谱。可以看出，随着 Ru (Ⅲ)离子浓度的不断增加，体系的吸收光谱呈现明显的增色效应。并在最大吸收峰位置产生了稍微的红移，而且在吸收曲线的 359nm、377nm 和 453nm 处分别出现三个等吸收点。加入 Ru (Ⅲ)离子后，小檗碱 -DNA 二元体系的吸收光谱这些变化表明 Ru (Ⅲ)离子与 DNA 之间发生了较强的相互作用。紫外 - 可见吸收光谱的结果与 Ru (Ⅲ)离子的加入使该体系荧光猝灭的实验事实(图 3)是一致的。

图 6 是在与图 5 同样的小檗碱 -DNA 二元体系中加入不同量的 Pd (Ⅱ)离子后得到的吸收光谱。虚线 a 是未加入 Pd (Ⅱ)离子前体系的吸收曲线。随加入 Pd (Ⅱ)离子的浓度逐渐增加，小檗碱 -DNA 二元体系的吸收光谱同样产生了增色效应(如图 6 中曲线 b、c、d、e、f、g)，并伴随着光谱的红移(4nm)，同时在吸收曲线的 249nm、354nm、384nm、436nm 处分别观察到四个等吸收点。Pd (Ⅱ)离子的存在使小檗碱 -DNA 二元体系的吸收光谱产生增色作用、光谱红移及等吸收点的出现，这些结果表明，Pd (Ⅱ)离子与该二元体系的 DNA 发生了较强的键合相互作用。

2.3 EDTA 对 BER、DNA、金属离子三元体系的影响

EDTA 与金属离子有较强的配位能力。图 7 是存在和不存在 EDTA 时记录的 Ru (Ⅲ)离子和小檗碱 -DNA 体系的荧光光谱。在图 7 中，曲线 a 是 $3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 的小檗碱和 $3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 的 DNA 混合溶液的荧光曲线；曲线 c 是向曲线 a 的溶液中滴加 60.0μL $1.00 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ Ru (Ⅲ)离子后，体系的荧光光谱；曲线 b 是向曲线 c 的溶液中加入 60.0μL $2.00 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ EDTA 溶液后该混合体系的荧光光谱。由图 7 可以看出，当加入 Ru (Ⅲ)离子后，小檗碱 -DNA 体系的荧光强度被强烈地猝灭了，而 EDTA 加入后，由于 EDTA 与 Ru (Ⅲ)离子的配位作用，削弱了 Ru (Ⅲ)离子与 DNA 间的键合，使 DNA 重新和体系中游离的小檗碱分子结合，导致荧光强度的重新增强。这一结果与前述的荧光 (图 3) 和紫外 - 可见光谱(图 5)的实验结果相一致。

图 8 是相同浓度的 EDTA 溶液滴加到 Pd (Ⅱ)、DNA、BER 三元体系时所记录的荧光光谱。从图 8 可以看出，EDTA 对该体系的影响与 EDTA 作用于 Ru (Ⅲ)离子、小檗碱、DNA 体系的情况不同。EDTA 的加入使 Pd (Ⅱ)、DNA、BER 三元体系的荧光强度减弱了，在 526 nm 处的荧光发射强度从 245 降至 224。

维普资讯 http://www.cqvip.com

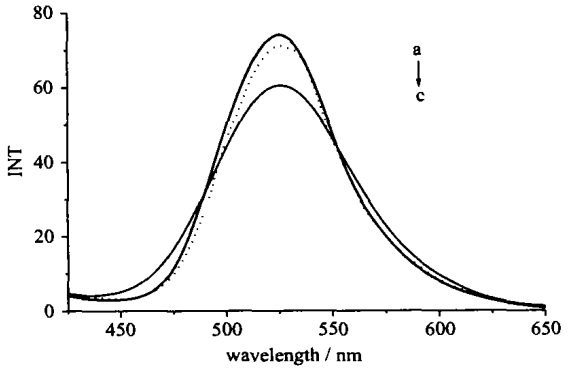

图 7　EDTA 对 Ru (Ⅲ)、DNA、BER 三元体系的荧光光谱的影响

Fig. 7　Influence of EDTA on the fluorescence spectra of the system of Ru (Ⅲ), DNA and BER

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

a: BER + DNA; b: BER + DNA + Ru (Ⅲ) + EDTA;

c: BER + DNA + Ru (Ⅲ)

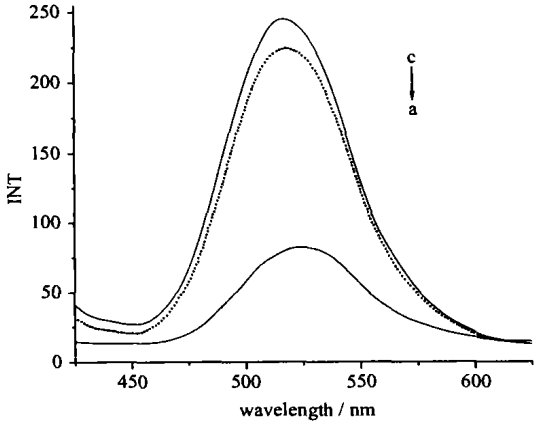

图 8　EDTA 对 Pd (Ⅱ)、DNA、BER 三元体系的荧光光谱的影响

Fig. 8　Influence of EDTA on the fluorenscence spectra of the system of Pd (Ⅱ), DNA and BER.

$C_{BER} = 3.00 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

$C_{DNA} = 3.00 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$

a: BER + DNA; b: BER + DNA + Pd (Ⅱ) + EDTA;

c: BER + DNA + Pd (Ⅱ)

这一结果也与 Pd (Ⅱ)离子对 DNA-BER 二元体系的荧光敏化作用相一致。同时也进一步揭示 Ru (Ⅲ)离子与 Pd (Ⅱ)、Rh (Ⅲ)离子对 DNA-BER 二元体系的作用机理不同。

2.4　贵金属离子与 DNA 作用机理的探讨

Ru (Ⅲ)、Rh (Ⅲ)、Pd (Ⅱ) 三种贵金属离子分别加到 BER-DNA 二元体系的溶液时，该体系的吸收光谱发生了明显的增色作用，并伴随着光谱的红移和等吸收点的出现。这些实验结果表明，三种贵金属离子与体系中的双螺旋 DNA 发生了键合相互作用。

比较图 1，图 2 和图 3 的荧光发射光谱，可以发现，在贵金属离子、BER、DNA 两两混合的二元体系中，只有 BER-DNA 二元体系在 526nm 处出现显著的荧光发射峰 (图 1)。这一发射带是由于小檗碱分子键合到 DNA 的双螺旋后，使该分子 ^1L_b 带的发射被强烈地敏化而使荧光增强[10]。Ru (Ⅲ)离子的加入使 BER-DNA 二元体系的荧光强度下降，推测可能是带正电荷的 Ru (Ⅲ)离子比小檗碱阳离子与 DNA 的结合力更强。从而，Ru (Ⅲ)离子取代了在 DNA 双螺旋中同一键合位的小檗碱分子，并使其被释放出来，结果导致了该分子被 DNA 敏化的荧光发射带的强度下降，也使其紫外 - 吸收光谱产生增色效应。

Pd (Ⅱ)和 Rh (Ⅲ) 离子的存在使 BER-DNA 二元体系的荧光增强了，其作用机理明显与 Ru (Ⅲ)离子的情况不同。既然本研究体系的荧光来自小檗碱分子的发射带，因此，Pd (Ⅱ) 离子的加入使 BER-DNA 二元体系的荧光增强的事实揭示了 BER、DNA 和 Pd (Ⅱ) 离子之间形成了一个 BER-DNA- Pd (Ⅱ)的三元体系。这种三元体系的形成不仅使荧光增强，同时使吸收光谱产生增色效应。由于 Pd (Ⅱ)离子与小檗碱分子无明显的相互作用(图 1)，由此可以推断，Pd (Ⅱ)离子与双螺旋 DNA 的作用位点及方式与 Ru (Ⅲ)离子不同。而 Rh (Ⅲ) 离子的作用情况与 Pd (Ⅱ)离子类似，但作用力较弱。EDTA 加入到小檗碱、DNA 和贵金属离子的混合溶液后所得到的实验结果进一步证实了这种推测。

2.5　结　论

比较前文[8]，可以发现 Ru (Ⅲ)、Au (Ⅲ)、Pt (Ⅳ)三种离子对 BER-DNA 二元体系的作用相一致。这三种离子均使小檗碱 -DNA 体系的荧光发射强度明显猝灭，同时吸收光谱出现增色作用，且最大吸收峰红移及等吸收点出现。根据这些实验结果，可以认为 Ru (Ⅲ)、Au (Ⅲ)、Pt (Ⅳ)三种离子加入到小檗碱 -DNA 二元体系后，金属离子取代了部分键合到双螺旋 DNA 分子中相同作用位点的小檗碱分子，从而使体系的荧光和吸收光谱都又呈现出小檗碱自身的光谱特征。三种金属离子与双螺旋 DNA 分子键合的强弱依次为 Au (Ⅲ) > Ru (Ⅲ) > Pt (Ⅳ)。

维普资讯 http://www.cqvip.com

与 Ru(Ⅲ)、Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)三种离子相比，Rh(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)、Ag(I)三种离子加入到小檗碱-DNA 体系中，则使该体系的荧光发射产生增敏作用，增敏作用的程度依次是 Pd(Ⅱ) > Ag(I) > Rh(Ⅲ)。但是，Pd(Ⅱ)离子加入后使体系的吸收光谱产生增色作用，而 Ag(I)离子的加入却使该体系的吸收光谱出现减色作用。结合小檗碱分子的荧光发射特点及 EDTA 加入后体系的荧光变化，可以推断，Pd(Ⅱ)、Ag(I)、Rh(Ⅲ)三种金属离子与小檗碱-DNA 形成了更复杂的小檗碱-DNA-金属离子三元体系。显然，Pd(Ⅱ)、Ag(I)、Rh(Ⅲ)三种使小檗碱-DNA 体系产生荧光敏化作用的金属离子与 DNA 的键合机理比 Ru(Ⅲ)、Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)三种离子的荧光猝灭过程更为复杂。Pd(Ⅱ)、Ag(I)、Rh(Ⅲ)三种金属离子究竟与 DNA 大分子形成怎样的配合物，这种键合作用对 DNA 的生理活性有怎样的影响，有待于进一步研究。

致谢：作者感谢韩国 KFAS 在论文整理过程中给予的大力支持。

参 考 文 献

[1] Moucheron C., Kirsch-De M., Kelly J. M. *J. Photochem. Photobiol. B*, **1997**, **40**(2), 91.

[2] GoMez-Bosquet M., Moreno V., Font-Bandia M. et al *Met.-Based Drugs*, **1998**, **5**(3), 161.

[3] Riera X., Moreno V., Font-Bandia M., Solan X., *Polyhedron*, **1998**, **18**(1~2), 65.

[4] Barton J. K., Goldberg J. M., Kumar C. V. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**, 2081.

[5] Sigel H., Song B., Oswald G. et al *Chem.-Eur. J.*, **1998**, **4**(6), 1053.

[6] Dandliker P. J., Nunez M. E., Barton J. K. *Biochemistry*, **1998**, **37**, 6491.

[7] Stemp E. D. A., Barton J. K. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 3868.

[8] WANG shu-Ling(王树玲), YU Jun-Sheng(于俊生), ZHOU Yan-Hui(邹燕辉) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), **2002**, **18**(7), 665.

[9] Sambrook J., Fritsch E. F., Maniates T. *Molecular Cloning, Second Edition*, **1989**.

[10] ZHAO Chang-Chun(赵长春), YU Jun-Sheng(于俊生), ZHANG Jie-Bing(章杰兵) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), **1997**, **13**, 325.

Studies on Interactions of Ru(Ⅲ), Rh(Ⅲ), Pd(Ⅱ) with ct-DNA

XU Hong-Juan YU Jun-Sheng* WANG Shu-Ling CHEN Hong-Yuan

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing* 210093)

Studies on interactions of Ru(Ⅲ), Rh(Ⅲ), Pd(Ⅱ) with DNA have been carried out using berberine(BER) as the probe molecule by fluorescence and UV-Vis absorption spectroscopy. It was found that the fluorescence intensity of BER-DNA system at 526nm was strongly quenched when Ru(Ⅲ) was added to the BER-DNA system; On the contrary, the fluorescence emission of the system was enhanced when Rh(Ⅲ), Pd(Ⅱ) were added to it, respectively. Hyperchromicity, spectral red shifts and isosbestic points were observed in absorption spectra of BER-DNA solution in the presence of Ru(Ⅲ), Rh(Ⅲ), Pd(Ⅱ) ions. Results show that both Pd(Ⅱ) and Rh(Ⅲ) ions can bind with DNA to form BER-DNA-Metal ion complexes in solution, but Ru(Ⅲ) ion can bind DNA to replace berberine molecules binding to double helix.

Keywords: **fluorescence probe** **Ru(Ⅲ)** **Rh(Ⅲ)** **Pd(Ⅱ)** **DNA**