

对羟基苯乙酸铜(II)、锌(II)配位聚合物的合成、 晶体结构及与 DNA 作用

吴小勇¹ 刘建凤¹ 赵国良^{*,1,2}

(¹ 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

(² 浙江师范大学行知学院, 金华 321004)

摘要: 合成了两种过渡金属配合物 $[M(\text{HPAA})(\text{phen})_2]\text{HPAA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Zn}$, **1**; Cu , **2**; HPAA^- =对羟基苯乙酸根; phen =1,10-邻菲罗啉), 并通过元素分析、红外光谱、热重分析对其进行表征, 用单晶 X-射线衍射方法测定了配合物的晶体结构。结构分析显示, 两种配合物属于异质同晶型, 不对称单元都是由 1 个金属离子, 2 个对羟基苯乙酸根离子, 2 个邻菲罗啉分子和 7 个游离的水分子组成的, 其中有 1 个对羟基苯乙酸根离子未参与配位。每个金属离子的配位数为 6, 处于扭曲的八面体配位环境中。另外, 用荧光光谱法研究了两种配合物与 DNA 之间的相互作用。

关键词: 过渡金属配合物; 对羟基苯乙酸; 晶体结构; DNA 作用

中图分类号: O614.24⁺1; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1661-07

Synthesis, Crystal Structures and DNA-Binding of Cu(II), Zn(II) Coordination Polymer Constructed from 4-Hydroxyphenylacetic Acid

WU Xiao-Yong¹ LIU Jian-Feng¹ ZHAO Guo-Liang^{*,1,2}

(¹College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

(²Zhejiang Normal University Xingzhi College, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Two transition metal complexes $[M(\text{HPAA})(\text{phen})_2]\text{HPAA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Zn}$, **1**; Cu , **2**; HPAA^- =4-hydroxyphenylacetic acid anion; phen =1,10-phenanthroline) were synthesized and characterized by elemental analysis, IR and TG-DTG. Their crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction method. The crystal structure analysis reveals two complexes belong to isomorphism, and the asymmetric unit contains one metal ion, two 4-hydroxyphenylacetic acid anions and seven free water molecules, one of acid anions is not coordinated with the metal ion. The metal ion is six-coordinated and involved in a distorted octahedral coordination geometry. In addition, the interaction of complexes with DNA were also studied by ethidium bromide (EB) fluorescence spectroscopy. CCDC: 729804, **1**; 729805, **2**.

Key words: transition metal complex; 4-hydroxyphenylacetic acid; crystal structure; DNA-binding

近年来,利用过渡金属配合物作为核酸断裂剂的研究与 DNA 作用的研究一直是较为活跃的研究领域^[1-8]。许多研究显示,多吡啶铜,锌,钴等^[4-8]配合物能较好地与 DNA 发生插入作用,因而具有许多

潜在的生物活性。Cu(II),Zn(II)是生物体内氧化还原体系中具有独特作用的酶的活性中心,铜、锌配合物与 DNA 的相互作用的研究有助于认识某些疾病的致病机制和药物治疗机理,这对于新型高效低毒

收稿日期:2011-12-22。收修改稿日期:2012-03-22。

浙江省自然科学基金(No.Y4080256)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:sky53@zjnu.cn

药物的设计合成方面具有很大的指导意义^[9-11]。然而具有生物活性的配合物的合成通常选用的配体一般都集中于多吡啶,席夫碱,咪唑类衍生物等^[12-14]化合物,为了扩大配体的选择性。本文以对羟基苯乙酸(H₂PAA)为主配体,1,10-邻菲啰啉(phen)为辅助配体,合成了两种过渡金属配合物[M(HPAA)(phen)₂]HPAA·7H₂O(M=Zn, **1**; Cu, **2**),并对其组成、结构与 DNA 作用进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

小牛胸腺 DNA 为生化试剂,将其用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液配成 200 μg·mL⁻¹ ($c_{\text{DNA}}=3.72\times 10^{-4}$ mol·L⁻¹),经纯度测定 $A_{260}/A_{280}=1.8\sim 2.0$,置 4 °C 保存,在 4 d 之内使用;Tris-HCl 缓冲溶液的 pH 为 7.40,其中 c_{Tris} 为 0.01 mol·L⁻¹。对羟基苯乙酸、硫酸铜、硫酸锌、邻菲啰啉、氢氧化钠、无水乙醇、三羟甲基氨基甲烷、溴化乙锭、氯化钠等试剂均为市售分析纯试剂,使用前未做进一步处理。

碳、氢、氮含量用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪测定;美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR),KBr 压片,测定范围为 400~4 000 cm⁻¹;英国爱丁堡公司 FLS920 全功能型稳态荧光/瞬态荧光光谱仪;瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TGA/SDTA 851° 型热分析仪;德国 Bruker 公司 Smart APEXII CCD 单晶衍射仪。

1.2 配合物的合成

先将 1 mmol 新制氢氧化锌加入 20 mL 50% 的乙醇溶液中,搅拌。再将含 2 mmol HHPAA 的 50% 的乙醇溶液(10 mL)滴加至氢氧化锌的烧瓶中,并不断搅拌,保持 70 °C 水浴加热反应 12 h,至无白色

Zn(OH)₂ 固体,水浴温度调至 40 °C,再加入含 2 mmol phen 的 50%乙醇溶液(10 mL),有白色沉淀,继续加热 12 h,过滤,滤液于室温放置 14 d,有大量无色晶体析出,产率约为 34% (以 Zn (OH)₂ 计)。对 C₄₀H₄₄N₄O₁₃Zn 进行元素分析($M_r=854.16$),实验值(%): C, 53.34; H, 7.00; N, 4.42。计算值 (%): C, 53.50; H, 7.05; N, 4.38。IR(cm⁻¹): 3 444.4(w), 3 056.6(w), 2 923.4(w), 1 562.3 (m), 1 514.4 (s), 1 381.7 (m), 848.3(w), 726.2(m)。

用上述相同的方法,将新制氢氧化锌换成氢氧化铜,其他试剂用量不变,合成了配合物 **2**。滤液于室温放置 11 d,从滤液析出了蓝色晶体,产率为 21%(以 Cu(OH)₂ 计)。对 C₄₀H₄₄CuN₄O₁₃ 进行元素分析($M_r=852.33$),实验值(%): C, 55.29; H, 6.05; N, 4.59。计算值(%): C, 55.45; H, 6.14; N, 4.67。IR(cm⁻¹): 3 405.6(w), 3 059.3(w), 2 922.6(w), 1 589.3(m), 1 514(s), 1 373.4(m), 849.2(w), 723.9(m)。

1.3 晶体结构分析

选用大小为 0.329 mm×0.219 mm×0.098 mm 的配合物 **1** 的单晶和 0.282 mm×0.256 mm×0.130 mm 的配合物 **2** 的单晶,在德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上上进行衍射实验。用辐射 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),在设定的 $1.71^\circ\leq\theta\leq 27.61^\circ$ 范围内收集衍射数据。衍射数据用程序 SADABS^[15]进行经验吸收校正。晶体结构用 SHELXS-97^[16]软件由直接法解出,精修采用 SHELXL-97^[17],所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。除水上的氢原子外,其余氢原子均为理论加氢。水上的氢原子通过差值 Fourier 合成得到。主要晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角列于表 2。

CCDC: 729804, **1**; 729805, **2**。

表 1 配合物的晶体学数据
Table 1 Crystal data of the complexes

	Complex 1	Complex 2
Empirical formula	C ₄₀ H ₄₄ N ₄ O ₁₃ Zn	C ₄₀ H ₄₄ N ₄ O ₁₃ Cu
Formula weight	854.16	852.33
Temperature / K	296(2)	296(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Cc	Cc
a / nm	1.705 13(3)	1.693 3(2)
b / nm	1.773 63(3)	1.766 9(2)

续表 1

c / nm	1.416 16(3)	1.421 25(17)
$\beta / (^{\circ})$	109.883(1)	109.578(9)
Volume / nm^3	4.027 54(13)	4.006 3(8)
Z	4	4
Calculated density / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.409	1.413
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.680	0.616
$F(000)$	1 784	1 780
Crystal size / mm	0.329×0.219×0.098	0.282×0.256×0.130
θ range for data collection / $(^{\circ})$	1.71 to 27.61	1.72 to 27.67
Reflections collected / unique	17 173 / 7 404	29 518 / 8 857
Rint	0.032 5	0.033 0
Completeness / %	99.80	98.10
Data / restraints / parameters	7 404 / 23 / 565	8 857 / 23 / 573
Goodness-of-fit on F^2	0.996	0.948
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.037\ 8$, $wR_2=0.063\ 0$	$R_1=0.032\ 8$, $wR_2=0.072\ 7$
R indices (all data)	$R_1=0.060\ 4$, $wR_2=0.070\ 2$	$R_1=0.049\ 5$, $wR_2=0.080\ 1$
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	174, -340	234, -297

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of complexes

1					
Zn-N(4)	0.210 8(3)	Zn-O(1)	0.214 5(2)	C(16)-O(5)	0.125 1(3)
Zn-N(2)	0.213 5(3)	Zn-O(2)	0.231 3(2)	C(16)-O(4)	0.125 1(3)
Zn-N(3)	0.214 5(3)	C(8)-O(1)	0.126 0(4)		
Zn-N(1)	0.215 1(3)	C(8)-O(2)	0.125 1(4)		
N(4)-Zn-N(2)	114.03(8)	N(2)-Zn-N(1)	77.84(10)	O(1)-Zn-O(2)	58.67(8)
N(4)-Zn-N(3)	78.17(11)	N(3)-Zn-N(1)	169.55(10)	N(1)-Zn-O(2)	88.59(9)
N(2)-Zn-N(3)	93.09(10)	O(1)-Zn-N(1)	93.59(9)	O(2)-C(8)-O(1)	120.6(3)
N(4)-Zn-O(1)	144.53(10)	N(4)-Zn-O(2)	89.15(10)	O(4)-C(16)-O(5)	123.9(3)
N(3)-Zn-O(1)	93.18(9)	N(2)-Zn-O(2)	154.76(9)		
N(4)-Zn-N(1)	100.62(10)	N(3)-Zn-O(2)	101.74(9)		
2					
Cu-N(3)	0.199 8(3)	Cu-O(1)	0.223 9(2)	C(16)-O(4)	0.124 5(4)
Cu-N(1)	0.200 5(2)	Cu-O(2)	0.240 1(3)	C(16)-O(5)	0.125 0(4)
Cu-N(2)	0.211 2(2)	C(8)-O(1)	0.124 2(4)		
Cu-N(4)	0.213 0(2)	C(8)-O(2)	0.125 9(4)		
N(3)-Cu-N(1)	173.80(10)	N(1)-Cu-O(1)	91.46(8)	N(4)-Cu-O(2)	87.42(8)
N(3)-Cu-N(2)	93.29(9)	N(2)-Cu-O(1)	100.40(8)	O(1)-Cu-O(2)	55.70(8)
N(1)-Cu-N(2)	80.90(9)	N(4)-Cu-O(1)	141.00(9)	O(1)-C(8)-O(2)	121.3(3)
N(3)-Cu-N(4)	80.09(9)	N(3)-Cu-O(2)	97.54(8)	O(5)-C(16)-O(4)	123.3(2)
N(2)-Cu-N(4)	117.98(7)	N(1)-Cu-O(2)	88.64(8)		
N(3)-Cu-O(1)	91.69(8)	N(2)-Cu-O(2)	153.84(8)		

1.4 配合物与 DNA 作用的荧光光谱

在 10 mL 比色管中加入 1.0 mL EB 溶液(200

 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 1.0 mL DNA 溶液 ($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 2.0 mL Tris 缓冲溶液(pH 为 7.40), 放置 2 h, 加入不同量的

化合物溶液($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 稀释至刻度, 反应 12 h, 以 251 nm 为激发波长, 扫描复合体系在 520~700 nm 波段的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

由于配合物 **1**, **2** 红外光谱非常相似, 以配合物 **2** 为代表分析产物的红外光谱图。3 405 cm^{-1} 处的宽峰属于 O-H 键的伸缩振动, 说明配合物中含有水分子。3 059~2 922 cm^{-1} 附近的峰是 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动的特征吸收峰。形成配合物后羧基反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 分别位于 1 589 和 1 373 cm^{-1} , 且 $\Delta\nu$ 值为 216 cm^{-1} 。这表明配合物中的 HPAA- 的羧基部分以双齿螯合配位形式与金属结合。1 250 cm^{-1} 的峰为酚羟基 C-O 伸缩振动峰。参与配位的邻菲罗啉的特征吸收峰出现在 1 514、849 和 724 cm^{-1} 几处, 与邻菲罗啉配体的特征吸收峰 (1 587、862、739 cm^{-1}) 相比均向低波数移动, 表明 phen 与金属螯合配位。这些信息与单晶结构测定的结果相符。

2.2 配合物的热重分析

配合物 **1** 和 **2** 的热分解过程相似, 现以配合物 **1** 的 TG-DTG 曲线来分析讨论。

图 1 为配合物 **1** 的 TG-DTG 曲线, 该配合物的热分解分 4 个阶段进行: 第一个失重台阶在 30~100 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 质量损失为 14.49%, 与理论失 7 个晶格水相吻合 (理论失重 14.76%); 在 236~385 $^{\circ}\text{C}$ 之间为第二个失重台阶, 失去总质量的 17.86%, 对应失去 1 个未配位的 HPAA- 离子, 与理论值 17.70% 相对应; 第三个失重台阶在 385~496 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 质量损失为 42.56%, 与理论失去 2 个 phen 分子相对应, 理论失重 42.20%; 496~557 $^{\circ}\text{C}$ 为最后一个失重台阶, 失去 13.14% 的质量, 对应一个螯合的 HPAA- 分解燃烧,

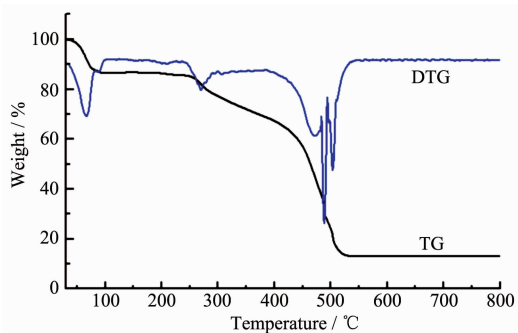


图 1 配合物 **1** 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG-DTG curves of the complex **1**

推断残余物可能是 ZnO, 最终残留量为 11.95%, (理论值: 11.53%)。

2.3 晶体结构分析

配合物 **1** 和 **2** 属于异质同晶型, 在这里仅描述配合物 **1**, $[\text{Zn}(\text{HPAA})(\text{phen})_2]\text{HPAA} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结构。从配合物 **1** 的分子结构图(图 2)可以看出, 该配合物的不对称单元是由 1 个 Zn(II) 离子、2 个 HPAA- 离子、2 个 phen 分子和 7 个游离的水分子组成, 其中有 1 个对羟基苯乙酸根离子未参与配位。Zn(II) 离子为六配位, 呈畸变的八面体构型。两个对羟基苯乙酸根负离子以不同的方式存在于晶体中, 其中 1 个以双齿螯合配位模式与 Zn(II) 结合, Zn-O 键长为: Zn-O(1) 0.214 5(2) nm, Zn-O(2) 0.231 3(2) nm, 螯合角为 58.67(8) $^{\circ}$ (O(1)-Zn-O(2)), 与文献报道相似^[18-20], 苯环上的酚羟基未参与配位; 另 1 个 HPAA- 离子游离, 未参与配位。两个 phen 分子与 Zn(II) 螯合配位, Zn-N 键长在 0.210 8(3)~0.215 1(3) nm 之间, phen 分子的 2 个平面夹角为 62.529(36) $^{\circ}$ 。游离的 HPAA- 离子恰好位于这 2 个 phen 所形成的沟槽之中, 它的苯环平面与其中 1 个 phen 分子近似平行, 2 个平面的夹角为 1.278(66) $^{\circ}$, 2 个分子之间的质心距为 0.349 62 nm, 说明 HPAA- 与 phen 之间存在 π - π 堆积作用。而另 1 个 phen 平面与螯合配位的 HPAA- 苯环平面几乎平行, 形成的二面角为 0.201(79) $^{\circ}$, 配体 HPAA- 的苯环距离 phen 的质心距为 0.330 05 nm。从配合物的堆积图(图 3)中, 可以观察到一有趣的现象, 即沿 *c* 轴方向, Zn(II) 离子与其周围的配体像展翅的蝴蝶整齐的排列成行, 游离的 HPAA- 离子与水分子填充在空隙之中。

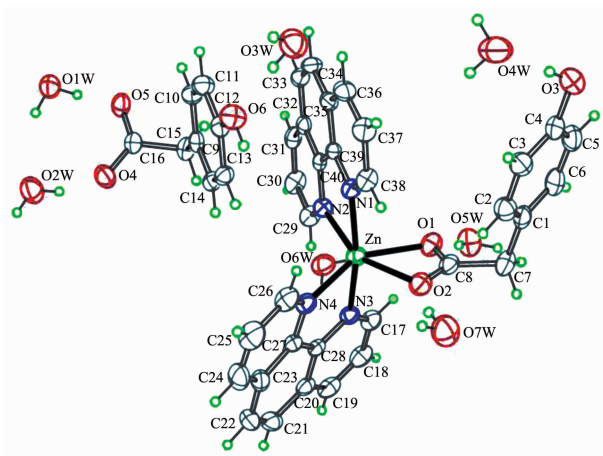


图 2 配合物 **1** 的分子结构

Fig.2 Molecule structure of complex **1** with ellipsoids shown at 30% level

配合物中存在着丰富的氢键。丰富的氢键不仅存在于分子内,而且存在分子间。形成氢键的原子来自于游离水分子中的氧原子,对羟基苯乙酸根中的羧基氧原子和羟基氧原子,氢键键长范围从 0.182 nm($d(\text{O}(6)-\text{H}(6\text{A})\cdots\text{O}(5)\#5)$, $\#5=x, -y+1, z+1/2$) 至 0.22 4(2) nm($d(\text{O}1\text{W}-\text{H}1\text{WB}\cdots\text{O}2\text{W})$)(表 3)。通过

氢键的作用,配合物进一步形成了三维网状结构见图 3。氢键作用和 $\pi-\pi$ 堆积作用有利于配合物的稳定。配合物 **2** 的结构与配合物 **1** 相同,氢键的连接方式也一样,只是键的长度有所不同,配合物 **2** 的氢键键长范围为 0.179(3)~0.229(2) nm(表 3)。

表 3 配合物的氢键数据表

Table 3 Hydrogen bond data of complexes

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D}-\text{H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^{\circ})$
1				
O(1W)-H(1WB) $\cdots$ O(2W)	0.085 9(18)	0.224(2)	0.303 6(4)	154(3)
O(1W)-H(1WA) $\cdots$ O(5)	0.086 4(18)	0.188 1(18)	0.273 6(3)	170(4)
O(2W)-H(2WB) $\cdots$ O(3W)#1	0.083 7(19)	0.208(2)	0.290 9(4)	174(5)
O(2W)-H(2WA) $\cdots$ O(4)	0.085 2(18)	0.198(2)	0.281 0(3)	163(4)
O(3W)-H(3WA) $\cdots$ O(5W)#2	0.085 0(18)	0.200(2)	0.284 9(3)	173(4)
O(3)-H(3A) $\cdots$ O(4W)	0.082	0.187	0.268 6(4)	179.3
O(3W)-H(3WB) $\cdots$ O(6)	0.084 0(18)	0.204 3(18)	0.287 5(3)	170(4)
O(4W)-H(4WA) $\cdots$ O(4)#3	0.084 0(18)	0.191 1(19)	0.273 3(4)	166(4)
O(4W)-H(4WB) $\cdots$ O(6W)#2	0.084 3(19)	0.201(3)	0.282 3(4)	160(5)
O(5W)-H(5WB) $\cdots$ O(1)	0.083 1(18)	0.196 8(19)	0.279 5(3)	174(5)
O(5W)-H(5WA) $\cdots$ O(7W)#4	0.083 6(18)	0.207(2)	0.289 6(4)	170(5)
O(6)-H(6A) $\cdots$ O(5)#5	0.082	0.182	0.263 6(3)	178.9
O(6W)-H(6WB) $\cdots$ O(1W)#6	0.081 8(18)	0.198(2)	0.278 8(4)	170(5)
O(6W)-H(6WA) $\cdots$ O(3W)#7	0.082 0(18)	0.216 9(19)	0.298 3(4)	172(5)
O(7W)-H(7WB) $\cdots$ O(2)	0.087 7(18)	0.204(2)	0.285 2(4)	154(4)
O(7W)-H(7WA) $\cdots$ O(2W)#5	0.086 5(19)	0.208(2)	0.291 2(4)	161(4)
2				
O(1W)-H(1WB) $\cdots$ O(2W)	0.084 2(18)	0.229(2)	0.306 1(3)	151(3)
O(1W)-H(1WA) $\cdots$ O(5)	0.085 7(18)	0.187 6(18)	0.272 3(3)	170(4)
O(2W)-H(2WB) $\cdots$ O(3W)#8	0.082 0(18)	0.211 4(19)	0.292 4(3)	169(4)
O(2W)-H(2WA) $\cdots$ O(4)	0.084 4(18)	0.197(2)	0.281 5(3)	175(5)
O(3W)-H(3WA) $\cdots$ O(5W)#9	0.084 9(18)	0.199 7(19)	0.284 4(3)	175(4)
O(3)-H(3B) $\cdots$ O(4W)	0.091(3)	0.179(3)	0.268 3(4)	166(3)
O(3W)-H(3WB) $\cdots$ O(6)	0.082 7(18)	0.204 3(18)	0.286 7(3)	174(4)
O(4W)-H(4WA) $\cdots$ O(4)#10	0.085 6(18)	0.187 2(19)	0.272 3(3)	173(5)
O(4W)-H(4WB) $\cdots$ O(6W)#9	0.084 8(18)	0.198(2)	0.282 1(3)	169(5)
O(5W)-H(5WB) $\cdots$ O(1)	0.081 7(19)	0.196 2(18)	0.277 4(4)	172(4)
O(5W)-H(5WA) $\cdots$ O(7W)#11	0.082 8(18)	0.210(2)	0.291 4(4)	168(5)
O(6)-H(6B) $\cdots$ O(5)#12	0.080(3)	0.184(3)	0.263 7(3)	170(3)
O(6W)-H(6WA) $\cdots$ O(1W)#13	0.082 3(18)	0.197 2(19)	0.279 0(3)	172(4)
O(6W)-H(6WB) $\cdots$ O(3W)#14	0.082 4(18)	0.214 4(18)	0.296 7(4)	177(4)
O(7W)-H(7WB) $\cdots$ O(2)	0.085 9(19)	0.210(3)	0.287 0(4)	148(5)
O(7W)-H(7WA) $\cdots$ O(2W)#12	0.085 1(19)	0.206 6(19)	0.291 6(4)	178(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: **1**: #1 $x+1/2, y-1/2, z$; #2 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; #3 $x-1/2, y+1/2, z$; #4 $x, -y+2, z-1/2$; #5 $x, -y+1, z+1/2$; #6 $x+1/2, y+1/2, z$; #7 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; #8 $x-1/2, y-1/2, z$; #9 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; #10 $x+1/2, y+1/2, z$; #11 $x, -y+2, z+1/2$; #12 $x, -y+1, z-1/2$; #13 $x-1/2, y+1/2, z$; #14 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$.

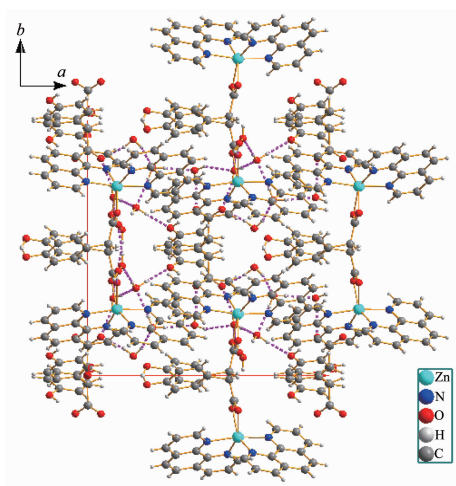


图 3 配合物 1 的堆积图

Fig.3 Packing plot of complex 1

2.4 配合物与 DNA 作用的荧光光谱

溴化乙锭(EB)为一共轭平面分子,其本身的荧光很弱,但能专一性地插入 DNA 双螺旋内部的碱基对之间使荧光显著增强。如果共存于 EB-DNA 复合体系中的药物分子也能与 DNA 发生类似于 EB 的插入作用,这些小分子就会竞争 EB 与 DNA 的结合位点,使 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭,且 EB-DNA 复合体系荧光猝灭的程度可以说明化合物分

子与 DNA 插入作用的强弱。

图 4 为不同浓度的两种配合物对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭图,从图可看出,EB-DNA 复合体系在 592 nm 处发出强烈的荧光,随着不同浓度的配合物的加入,EB-DNA 复合体系的荧光发生了不同程度的猝灭,由此可以推测这两种配合物均与 DNA 发生了不同程度的插入作用。为了较为定量地研究配合物与 DNA 的结合能力。根据 Stern-Volmer 公式求得配合物对 EB-DNA 体系的荧光猝灭常数^[21]: $I_0/I=1+K_{sq}r$,其中 I_0 和 I 分别为 EB-DNA 复合体系 and 不同浓度的配合物加 EB-DNA 复合体系的荧光强度, r 为配合物与 DNA 浓度之比, K_{sq} 为线性 Stern-Volmer 猝灭常数 (linear Stern-Volmer quench constant)。以 I_0/I 对 r 作图(小图),直线的斜率即为 K_{sq} 。计算得出配合物 1 和配合物 2 与 DNA 作用的结合常数 K_{sq} 分别为 1.94 和 1.55,其大小定量的反应出配合物与 DNA 插入作用的能力。两种配合物的配位环境相同,两个邻菲罗啉分子分别与金属离子双齿螯合配位,由于邻菲罗啉具有较大的刚性芳香环平面,使得配合物具有更强的插入作用。通过结合常数大小的比较,可以得出配合物 1 插入作用稍强于配合物 2。

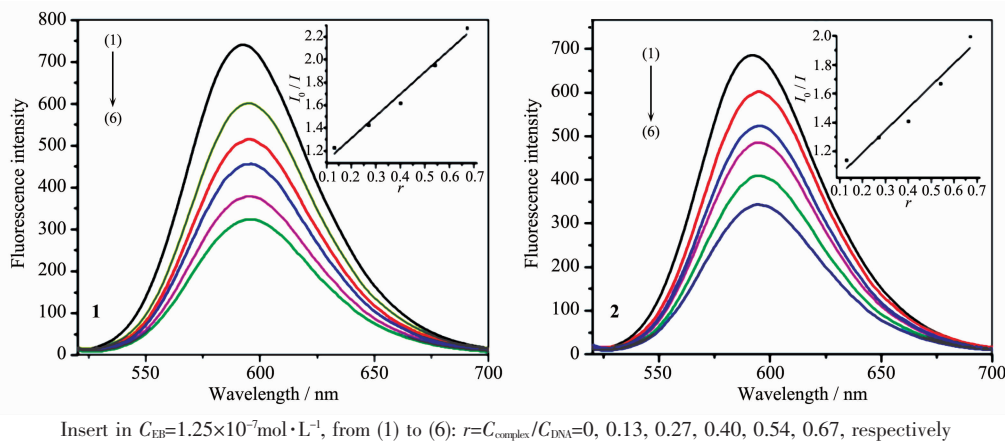


图 4 配合物 1, 2 对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭图

Fig.4 Emission spectra of EB-DNA system in the absence and presence of complex 1 and complex 2

参考文献:

- [1] LI Fen-Fang(李芬芳), LIU Xiu-Ping(刘秀萍), JIN Long-Fei(金龙飞), et al. *Chemical Research(Huaxue Yanjiu)*, **2010**, **21**(6):18-20
- [2] Nataraj C, Viswanathan M, Matthias Z, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, **363**:3685-3693
- [3] Ana M P, Peter J S. *Biochimie*, **2009**, **91**:1198-1211
- [4] ZHAO Lin(赵琳), WU Bao-Yan(吴宝燕), WANG Ke-Zhi(王科志), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(13):1402-1406
- [5] Gapián B, Maxim E, Robert H, et al. *Bioconjugate Chem.*, **2006**, **17**:1441-1446
- [6] LI Lian-Zhi(李连之), HUANG Lei(黄蕾), BIAN Lin(边琳), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**(6):647-652
- [7] YANG Hao(杨浩), LIU Jian-Chao(刘建超), CHEN Wen-Tao(陈文涛), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2010**,

- 68(6):508-514
- [8] ZHANG Jun-Jun(张军军), LE Xue-Yi(乐学义). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2):175-180
- [9] Lu X Q, Zhu K M, Zhang M, et al. *J. Biochem. Bioph. Methods*, **2002**, **52**:189-200
- [10] Tiwari A D, Mishra A K, Mamba B B, et al. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2011**, **79**:1050-1056
- [11] Wang Y, Okabe N. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, **358**:3407-3416
- [12] Li Y, Yang Z Y, Liao Z C, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, **13**:1213-1216
- [13] Raman N, Pothiraj K, Baskaran T. *J. Mol. Struct.*, **2011**, **1000**:135-144
- [14] ZHU Li(朱莉), YU Xian-Yong(于贤勇), LONG Yun-Fei(龙云飞), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2009**, **67**(2):139-144
- [15] Sheldrick G M. *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- [16] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] Bo Q B, Sun Z X, Sun G X, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2007**, **17**:615-622
- [19] LI Xiu-Mei(李秀梅), DONG Yan-Hui(董艳辉), LIU Bo(刘波), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2007**, **20**(12):1495-1498
- [20] Yin H D, Wang C H, Xing Q J. *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, **19**:402-403
- [21] Lakowicz J R, Weber G. *Biochemistry*, **1973**, **12** (21):4161-4170