维普资讯 http://www.cqvip.com

第6期 2003年6月 无机化学学报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Vol. 19, No. 6 Jun., 2003

研究简报

$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$与Zn^{2+}形成的双核配合物的荧光性质研究

张黔玲*,[1] 刘剑洪[1] 徐 宏[1] 任祥忠[1] 魏 波[1] 黄 毅[1] 张培新[1] 刘建忠[2] 计亮年[2]

([1]深圳大学师范学院化生系,深圳 518060)

([2]中山大学化学与化工学院,广州 510275)

关键词: 多吡啶钌配合物 DNA Zn^{2+} 分子光开关

分类号: O614.82+1 O614.24+1

近年来，钌多吡啶配合物与DNA的作用得到了比较广泛的研究，并且发展了一系列具有特定功能的钌配合物[1]。如传统的DNA分子光开关$[Ru(bpy)_2dppz]^{2+}$和$[Ru(phen)_2dppz]^{2+}$[2,3](bpy=2,2′-联吡啶，phen=1,10-菲咯啉，dppz=二吡啶[3,2-a:2′,3′-c]吩嗪)。这些配合物与DNA具有较强的结合力，在水溶液中几乎不发光，但在DNA存在下则有强烈荧光发出。这是由于配合物插入DNA的碱基对之后，保护了dppz的吡嗪环上的N原子，使其免受水分子的进攻从而导致配合物荧光的恢复。但是对于大多数的多吡啶钌配合物来讲，由于其自身较强的背景荧光或与DNA的结合较弱，并且结合后配合物的荧光增幅不大，从而限制了它们作为DNA分子光开关的广泛应用。为了寻找新型DNA分子光开关，我们将目光放在含有tpphz(四吡啶[3,2-a:2′,3′-c:3″,2″-h:2‴,3‴-j]吩嗪)配体的钌配合物$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$上[4~6]，配体的结构如图1所示。与经典的DNA插入试剂$[Ru(bpy)_2dppz]^{2+}$相比，配合物$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$也具有相似的性质，即配合物中的tpphz配体与dppz一样，具有扩展的π平面体系，使配合物与DNA能够以插入模式结合，并且具有很大的结合常数。另一方面，$[Ru(bpy)tpphz]^{2+}$又有其独特的地方，即配体tpphz与dppz相比，是一个类似于phen的对称的平面。在配体中，具有四个等同的N配位原子，其中的两个N配位原子与钌形成配合物$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$后，配体tpphz外围的另两个N配位原子仍可能与其他金属离子进一步配位形成双核配合物，并且配合物的荧光性质会 发生显著变化。Tysoe[7]等曾报道过与DNA键合后$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$仍可以与Cu^{2+}进一步配位形成双核体系$[Ru(bpy)_2(tpphz)Cu]^{4+}$，同时在这个过程中，配合物的荧光消失，但荧光寿命保持不变，从而给出了一种新型的分子光开关。为了考察其他金属离子对该配合物荧光的影响，我们分别在与DNA结合前后的$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$中滴加Zn^{2+}，使其与配合物配位形成双核体系$[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn]^{4+}$，并研究了配位前后配合物的荧光性质变化，旨在寻找出新的分子光开关。

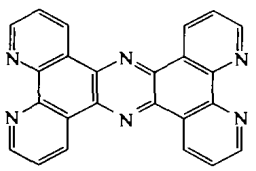

图1 配体tpphz的结构

Fig. 1 Structure of tpphz ligand

1 实验部分

1.1 试 剂

所用试剂均为分析纯，使用前未作进一步处理。小牛胸腺DNA为上海华美生物工程公司产品；Tris(三羟甲基氨基甲烷)为广州化学试剂批发部进口分装产品。配体tpphz及配合物$[Ru(bpy)_2tpphz]$

收稿日期:2003-01-02。收修改稿日期:2003-03-24。

国家自然科学基金资助项目(No. 29801005)。

*通讯联系人。E-mail: qlzh98@yahoo.com.cn

第一作者:张黔玲,女,博士,30岁,讲师;研究方向:生物无机化学。

维普资讯 http://www.cqvip.com

$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 参考文献[4]的方法合成，通过元素分析、^1H NMR 和质谱方法确定为目标化合物。配合物及小牛胸腺 DNA 均用 5mmol · L^{-1} Tris-HCl, 50mmol · L^{-1} NaCl(pH = 7.2)缓冲液配制。小牛胸腺 DNA 的浓度以 $\varepsilon_{260} = 6600\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 来确定。实验过程中所用的水均为二次蒸馏水。

1.2 实验仪器和方法

1.2.1 吸收光谱滴定

电子吸收光谱用 Shimadzu MPS-2000 紫外可见光谱仪记录。测定时，向参比池和样品池中加入同样体积的缓冲液和配合物溶液，配合物的浓度固定为 20μmol · L^{-1}。每次往参比池和样品池中滴加相同体积的小牛胸腺 DNA 溶液或一定浓度的 $ZnCl_2$ 溶液，使 DNA 或 Zn^{2+} 与配合物的浓度比值不断增加，直至饱和，配合物的吸收光谱不再变化。

1.2.2 荧光光谱滴定

荧光光谱用 Hitachi RF-4500 荧光光谱仪测定。在样品池中加入一定体积的配合物溶液，配合物的浓度固定为 20μmol · L^{-1}。每次往样品池中滴加一定浓度的小牛胸腺 DNA 溶液或 $ZnCl_2$ 溶液，使 DNA 或 Zn^{2+} 与配合物的浓度比值不断增加，直至饱和。用 450nm 波长的光进行激发，测定配合物的发射光谱。

2 结果与讨论

在没有 DNA 存在下，向配合物溶液中滴加 Zn^{2+} 后配合物的吸收光谱如图 2 所示。从图中可以看出，配合物在 400 ~ 550nm 范围内有宽的吸收峰，归属为金属 - 配体间的荷移跃迁峰(MLCT 峰)。同时，配合物在 350 ~ 390nm 范围内也有较强的吸收峰，归属为配体 tpphz 的 IT 跃迁峰，即 n-π 和 π-π^* 跃迁。向配合物溶液中滴加 Zn^{2+} 后，随着 Zn^{2+} 浓度的增加，配合物在 380nm 处的吸收峰逐渐蓝移，同时配合物在 350 ~ 390nm 范围内的吸收峰强度逐渐增强，表明配合物可以与滴加的 Zn^{2+} 发生配位，因为双核配合物 $[(bpy)_2Ru(tpphz)Ru(bpy)_2]^{4+}$ 在乙腈中

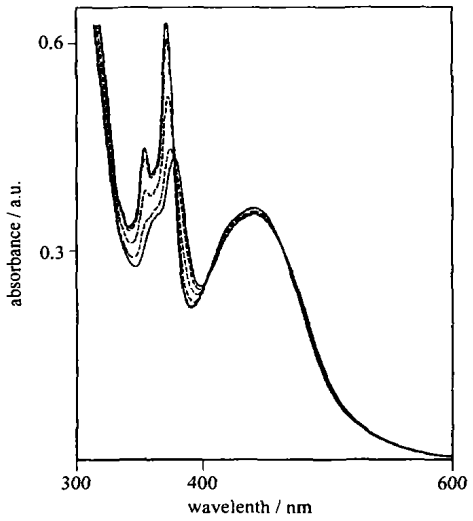

图 2　$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 与 Zn^{2+} 作用的吸收光谱

Fig. 2　Absorption spectra of $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ with increasing amounts of Zn^{2+}

$[Ru] = 20\mu mol \cdot L^{-1}$, $[Ru]/[Zn] = 1$.

Arrow shows the intensity changes upon increasing DNA concentration, $[Zn]/[Ru] = 0$, 0.25, 0.5, 0.75, 1.

的 IT 峰 (370nm) 就处于比 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ (380 nm) 能量高的位置上[4]。配合物与 Zn^{2+} 的配位主要是由 tpphz 配体上的两个空余 N 配位原子与 Zn^{2+} 通过配位键结合而发生的。形成的双核配合物经元素分析确定为 $[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn](ClO_4)_4 \cdot 6H_2O$，配合物的元素分析数据如表 1 所示。

对于单核配合物 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 来讲，当其与 DNA 作用后吸收光谱会出现明显的减色效应和红移现象(如图 3 所示)，这与配合物与 DNA 插入结合的结果是一致的。向与 DNA 结合后的配合物溶液中滴加等物质的量的 Zn^{2+}，配合物在 350 ~ 390nm 范围内的的 IT 峰又移向能量较高的位置，同时 IT 峰的减色效应依然存在，这些结果表明 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 与 DNA 键合后，仍可以与 Zn^{2+} 进一步配位形成双核体系 $[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn]^{4+}$，同时形成的双核配合物也是以插入模式与 DNA 作用的，这一点

表 1　配合物的元素分析数据

Table 1　Elementary Analysis Data of Complexes

complex	C	H	N
$[Ru(bpy)_2tpphz](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	51.42(51.13)	2.83(3.09)	13.94(13.57)
$[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn](ClO_4)_4 \cdot 6H_2O$	38.94(38.60)	2.65(2.92)	10.49(10.23)

Values in parentheses are calculated.

维普资讯 http://www.cqvip.com

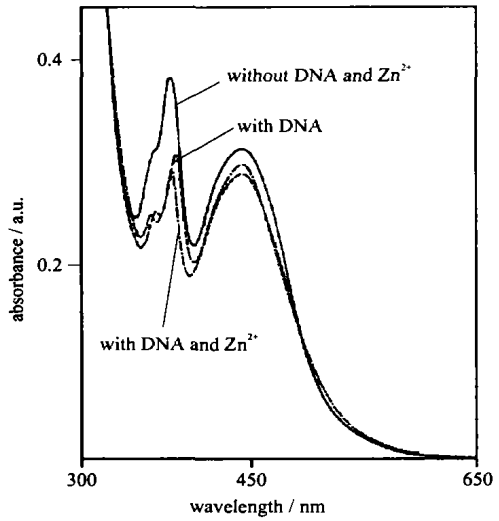

图 3 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 与 DNA 及 Zn^{2+} 作用的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ in the absence and presence of DNA and Zn^{2+}
$[Ru] = 20\mu mol \cdot L^{-1}$, $[DNA]/[Ru] = 50$, and $[Zn]/[Ru] = 1$.

与文献[7]也是一致的。

向 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 中逐渐滴加 Zn^{2+} 后，配合物的荧光光谱变化如图 4 所示。从图中可以看出，$[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 在 Tris 缓冲液中，在 620 nm 处发出较强的荧光。向配合物溶液中逐渐滴加 Zn^{2+}，配合物的荧光逐渐减弱，当 $[Zn]/[Ru] = 1$ 时，配合物的荧光几乎完全消失，Zn^{2+} 对配合物的荧光起到猝灭作用。荧光物质的猝灭大致可分为两大类，即动态猝灭和静态猝灭。动态猝灭主要是指碰撞猝灭过程。在碰撞猝灭过程中猝灭剂必须在荧光物质的激发态寿命期间扩散到荧光物质周围，碰撞接触后荧光物质分子没有发射光子便返回了基态。其过程可由 Volmer-Stern 方程描述：

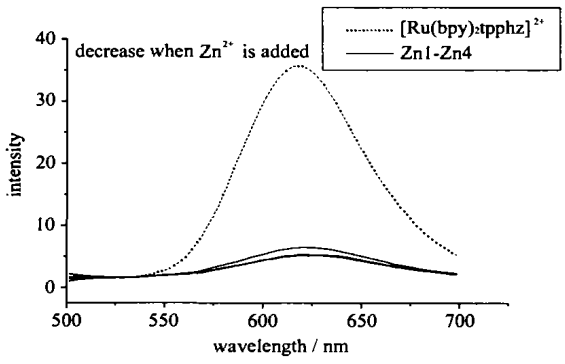

图 4 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 与 Zn^{2+} 作用的荧光光谱

Fig. 4 Emission spectra of $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ in the presence of increasing amounts of Zn^{2+}
$[Ru] = 20\mu mol \cdot L^{-1}$

$$I_0/I = 1 + K_D[Q]$$

其中 I_0 和 I 分别为不存在和存在猝灭剂时的荧光强度，K_D 是 Volmer-Stern 猝灭常数。以 I_0/I 对猝灭剂浓度 [Q] 作图一般为一直线。静态猝灭包括激发态反应、能量转移和生成配合物等。我们以 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 的荧光强度变化 I_0/I 对 $[Zn^{2+}]$ 作图，其 Volmer-Stern 猝灭曲线如图 5 所示，不为直线，可见 Zn^{2+} 对配合物的荧光猝灭不属于动态碰撞猝灭。进一步，我们测定了配合物的荧光寿命，发现在滴定过程中，配合物的荧光寿命基本上是保持不变的。这一现象与在其它钌(Ⅱ)配合物体系中发现的由扩散控制的分子内的电子或能量转移所导致的荧光猝灭是不同的。在这些体系中，配合物的荧光强度随着猝灭剂浓度增加而降低，同时，配合物的荧光寿命也减少。而 Zn^{2+} 对 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 的猝灭过程中，只有荧光强度降低，没有伴随荧光寿命减少。因此，该猝灭过程属于静态猝灭，是由于 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 与 Zn^{2+} 配位形成新的不发光的双核体系 $[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn]^{4+}$ 所致，随着 Zn^{2+} 的增多，不发光的双核体系逐渐生成，导致配合物的荧光强度逐渐减弱，当 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 全部与 Zn^{2+} 配位生成 $[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn]^{4+}$ 时，配合物的荧光几乎全部消失。

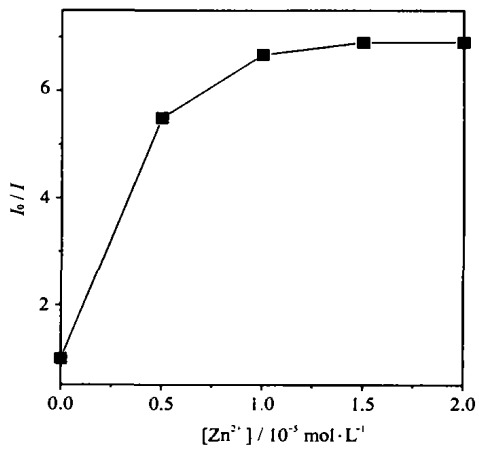

图 5 $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ 被 Zn^{2+} 猝灭的荧光猝灭曲线

Fig. 5 Emission quenching curves of $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ with increasing concentration

维普资讯 http://www.cqvip.com

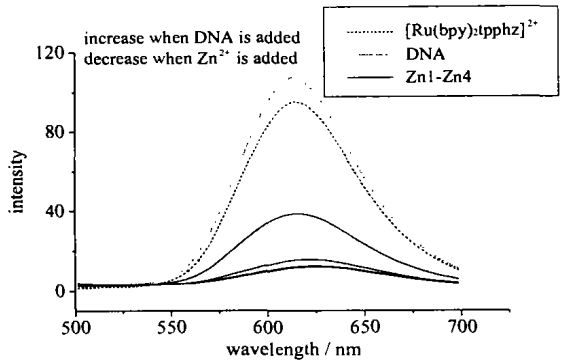

图 6　[Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$与 DNA 及 Zn^{2+}作用的荧光光谱

Fig. 6　Emission spectra of [Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$ in the presence of DNA and increasing amounts of Zn^{2+}
[Ru] = 20μmol · L^{-1}, [DNA]/[Ru] = 50, [Zn]/[Ru] = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.

同样, 向与 DNA 结合后的[Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$配合物中滴加 Zn^{2+}, 也能得到相同的结果, 如图 6 所示。与 DNA 作用后, 配合物的荧光显著增强。这是由于配合物中的 tpphz 配体插入到 DNA 的碱基对中, 受到 DNA 的保护, 使之免受水分子的淬灭, 因而荧光增强。继续向溶液中滴加 Zn^{2+}, 配合物的荧光又逐渐减弱, 最后几乎完全消失。这可能是由于当配合物以 tpphz 配体插入到 DNA 分子的碱基对之后, 配体 tpphz 上的另两个 N 配位原子伸出 DNA 碱基对之外使之可以与 Zn^{2+}离子继续配位形成不发光的双核体系 [Ru(bpy)$_2$(tpphz)Zn]$^{4+}$, 并且 Zn^{2+}是从与配合物插入 DNA 相反的方向与 tpphz 配位[7]。随着 Zn^{2+}浓度的增加, 不发光的双核体系 [Ru(bpy)$_2$(tpphz)Zn]$^{4+}$越来越多, 而发光的单核配合物[Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$逐渐减少, 因此荧光减弱。当[Zn]/[Ru] = 1 时, 单核配合物[Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$几乎全部与 Zn^{2+}配位形成[Ru(bpy)$_2$(tpphz)Zn]$^{4+}$, 导致配合物的荧光几乎完全消失。在整个过程中, 配合物的荧光经历了一个增强 - 减弱 - 几乎消失的过程。另一方面, 所形成的双核配合物仍保持与 DNA 插入结合, 并且能够占据插入 DNA 碱基对的单核配合物 [Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$所占据的位置, 这样使整个配合物看起来好似一个螺丝帽结构[7], 其中 Zn^{2+}充当螺帽, [Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$则充当螺栓。

3　结　论

作为 DNA 插入试剂, 原来发光的单核体系 [Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$可以与 Zn^{2+}进一步配位形成不发光的双核体系 [Ru(bpy)$_2$(tpphz)Zn]$^{4+}$。同样, 与 DNA 插入结合后, [Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$仍可以与 Zn^{2+}配位形成双核体系[Ru(bpy)$_2$(tpphz)Zn]$^{4+}$, 配合物的荧光减弱。当[Zn]/[Ru] = 1 时, 配合物的荧光几乎完全消失。同时所形成的双核配合物仍保持与 DNA 插入结合, 并且能够占据插入 DNA 碱基对的单核配合物[Ru(bpy)$_2$tpphz]$^{2+}$所占据的位置。

参　考　文　献

[1] LIU Jin-Gang(刘劲刚), JI Liang-Nian(计亮年) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2000**, **16**(2), 195.

[2] Stemp E. D. A., Arkin M. R., Barton J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 2921.

[3] Holmlin R. E., Stemp E. D., Barton J. K. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 29.

[4] Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 2937.

[5] MacDonnell F. M., Bodige S. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 5758.

[6] Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, **35**, 1799.

[7] Tysoe S. A., Kopelman R., Schelzig D. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 5196.

维普资讯 http://www.cqvip.com

Studies on the Luminescence Properties of Heterobimetallic Complex Formed by $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ and Zn^{2+}

ZHANG Qian-Ling[1] LIU Jian-Hong[1] XU Hong[1] REN Xiang-Zhong[1] WEI Bo[1]
HUANG Yi[1] ZHANG Pei-Xin[1] LIU Jian-Zhong[2] JI Liang-Nian*,[2]
([1] *Department of Chemistry and Biology, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen* 518060)
([2] *School of Chemistry and Engineering, Zhongshan University, Guangzhou* 510275)

The formation of heterobimetallic ruthenium (Ⅱ) complex was investigated by absorption and emission spectra. As an intercalator of DNA, the luminescent monometallic ruthenium (Ⅱ) complex $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ could coordinate with Zn^{2+} to form the nonluminescent heterobimetallic complex $[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn]^{4+}$. The emission intensity of complex decreased as increasing the amounts of Zn^{2+} and the luminescence was almost lost at the ratio of [Zn]/[Ru] of 1. After binding to DNA, the peripheral coordination site on the tpphz ligand remained accessible for Zn^{2+}, the coordination occurred from the oppsite side of helix with respect to intercalated $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ and the nonluminescent heterobimetallic complex was formed. On the other hand, the $[Ru(bpy)_2(tpphz)Zn]^{4+}$ also bound to DNA by intercalation and situated the region of the intercalated $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$ between the base pairs of DNA. The complex looked like a molecular nut (the Zn^{2+}) and bolt (the $[Ru(bpy)_2tpphz]^{2+}$).

Keywords: **polypyridyl ruthenium complex** **DNA** **Zn^{2+}** **molecular light switch**