

# Salen - 金属配合物与 DNA 中碱基的相互作用

彭斌, 韩冬

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

**摘要:** 参照文献方法, 合成了 N,N'-双(2-羟基-1-萘甲醛)缩邻苯二胺、乙二胺和 1,3-丙二胺的 3 种 Salen 配合物及其与 Mn(III)、Co(III) 形成的 6 种配合物, 探究了它们对碱基的荧光猝灭效应. 结果表明, 对于同一碱基来说, Mn(III) 配合物比 Co(III) 更易使碱基发生荧光猝灭; 同种配合物与不同的碱基作用时, 其猝灭强度大小顺序为胞嘧啶 > 腺嘌呤 > 鸟嘌呤, 呈现出配合物对碱基作用的选择性; 配合物的结构对荧光的猝灭也有影响.

**关键词:** 金属配合物; 碱基; 荧光; 猝灭

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)03-0087-04

## Interaction of Salen-metal complexes with DNA base

PENG Bin, HAN Dong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** Three kinds of Salen - Mn(III) complexes [Mn(III)L<sub>x</sub>]CH<sub>3</sub>COO and three kinds of Salen - Co(III) complexes [Co(III)L<sub>x</sub>]CH<sub>3</sub>COO (L<sub>1</sub> = N,N'-bis(2-Hydroxy-1-naphthaldehyde) o-phenylenediamine, L<sub>2</sub> = N,N'-bis(2-Hydroxy-1-naphthaldehyde) ethylenediamine, L<sub>3</sub> = N,N'-bis(2-Hydroxy-1-naphthaldehyde) 1,3-diaminopropane) were synthesized. The results of their fluorescence quenching effect with DNA base show that Mn(III) complexes is easier make fluorescence quenching than Co(III) complexes with the same base. Quenching intensity is Cytosine > Adenine > Guanine while with the same complexes. The fluorescence quenching selectivity of complexes to bases was presented in the experiment, and the fluorescence quenching could be influenced by the structure of complexes as well.

**Key words:** metal complexes; base; fluorescence; quenching

DNA 是生命遗传物质的承载者, 其遗传信息是通过碱基配对的形式携带, 对于 DNA 结构和性能的研究一直引起了人们的普遍关注<sup>[1-2]</sup>. 通过研究配合物与 DNA 的相互作用, 从而可以更深入地了解 DNA 的相关信息, 是生物无机化学工作者们感兴趣的课题<sup>[3-5]</sup>.

以 Salen - 金属配合物为基础化合物, 研究了它们与 DNA 的作用, 发现结构中含萘环的配合物可以插入 DNA 键中, 产生较强的作用<sup>[6-8]</sup>. 作用的强弱与配合物中的金属种类与配体的结构有

关<sup>[9]</sup>. 但这些配合物作用于 DNA 时, 能否与 DNA 中的碱基作用? 对不同的碱基作用是否不同? 探讨这些问题对于进一步研究配合物与 DNA 的作用机制, 开发新型 DNA 的结构探针以及探寻 DNA 是否错配等是非常有益的.

由于碱基自身具有一定的荧光, 通过观察其荧光的猝灭及产生, 可以了解配合物与碱基的作用信息. 本文用荧光法研究了 6 种 Salen - 金属配合物与碱基的作用, 发现配合物可以使碱基荧光猝灭, 猝灭强度随配合物及碱基的不同而变化.

# 1 实验

## 1.1 实验材料

2-羟基-1-萘甲醛(AR, 萨恩化学技术有限公司), 醋酸锰、醋酸钴为分析纯, 胞嘧啶、鸟嘌呤、腺嘌呤(UP, 上海生工生物工程股份有限公司)。

## 1.2 主要仪器

日立 FL-4500 荧光分光光度计。

## 1.3 配合物的合成

参照文献[8-10]的方法合成了3种配体( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ )再分别与 Mn, Co 反应得到6种配合物, 配合物 1(Mn- $L_1$ ): 元素分析: C, 64.11(65.00); H, 4.33(4.38); N, 5.77(5.83). IR: 1 631(C=N); 1 519(C-H); 1 202(Ar-O); 564(Mn-N); 498(Mn-O). ICP: Mn, 11.13%(11.46%). 配合物 2(Mn- $L_2$ ): 元素分析: C, 68.16(68.18); H, 3.83(3.97); N, 5.35(5.30). IR: 1 610(C=N); 1 505(C-H); 1 361(Ar-

O); 552(Mn-N); 490(Mn-O). ICP: Mn, 10.27%(10.14%). 配合物 3(Mn- $L_3$ ): 元素分析: C, 65.39(65.59); H, 4.63(4.66); N, 5.56(5.67). IR: 1 672(C=N); 1 566(C-H); 1 255(Ar-O); 578(Mn-N); 512(Mn-O). ICP: Mn, 11.21%(11.13%). 配合物 4(Co- $L_1$ ): 元素分析: C, 64.27(64.46); H, 4.27(4.34); N, 5.68(5.79). IR: 1 645(C=N); 1 508(C-H); 1 197(Ar-O). ICP: Co, 12.08%(12.19%). 配合物 5(Co- $L_2$ ): 元素分析: C, 67.39(67.66); H, 3.97(3.94); N, 5.19(5.26). IR: 1 610(C=N); 1 499(C-H); 1 164(Ar-O). ICP: Co, 11.17%(11.09%). 配合物 6(Co- $L_3$ ): 元素分析: C, 64.32(64.89); H, 4.58(4.61); N, 5.42(5.51). IR: 1 642(C=N); 1 547(C-H); 1 235(Ar-O). ICP: Co, 11.18%(11.29%). 表征数据与文献相符。

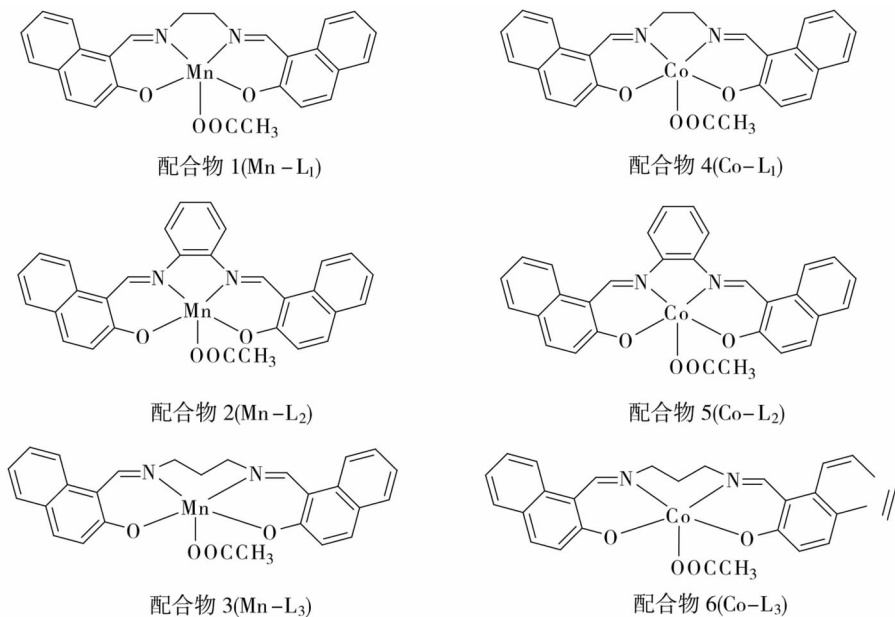


图1 6种金属配合物的结构

## 1.4 实验方法

碱基溶液的配制: 分别称取 0.017 1 g 腺嘌呤(A)、0.011 2 g 胞嘧啶(C)、0.015 2 g 鸟嘌呤(G), 用二次蒸馏水溶解(可滴加几滴盐酸)定容 10 mL 后, 稀释至浓度为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

配合物溶液的配制: 分别称取 0.019 2 g Mn- $L_1$ , 0.021 1 g Mn- $L_2$ , 0.019 7 g Mn- $L_3$ , 0.019 3 g Co- $L_1$ , 0.021 3 g Co- $L_2$ , 0.020 2 g Co- $L_3$  加入二次蒸馏水溶解, 定容至 100 mL, 浓度为  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的配合物溶液(现配现用)。

荧光光谱的测定: 取配制好的碱基溶液 2.0

mL 于专用石英比色皿中, 置于荧光槽中。激发和发射谱狭缝宽度均为 10 nm, 扫描电压 700 V, 扫描速度 1 200 nm/min。先以 280 nm 激发, 记录发射谱 300~500 nm, 选出最佳发射谱, 再由此找出最佳激发谱。以微量注射器等量加入配合物溶液 50  $\mu\text{L}$ , 搅拌均匀后静置 5 min, 扫描记录配合物加入后荧光强度的变化。

## 2 结果与讨论

实验发现, 配合物对碱基的荧光有明显的猝灭作用。随着配合物的加入, 碱基的荧光强度逐渐减

弱,以 Mn-L<sub>1</sub> 和 Co-L<sub>1</sub> 为例,见图2,其它配合物

与碱基的作用谱图与此类似,但强度不同.

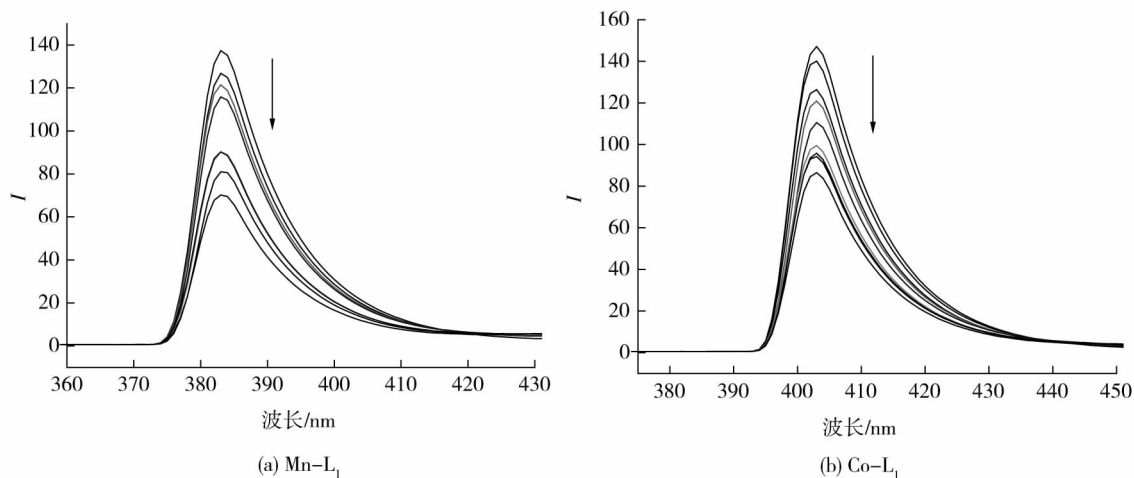


图2 配合物与胞嘧啶的荧光猝灭曲线

$$\text{荧光猝灭效率} = \frac{F_0 - F_f}{F_0}$$

其中,  $F_0$  为无配合物加入时碱基的荧光强度,  $F_f$  为比色皿加入配合物 400  $\mu\text{L}$  后的荧光强度. 对 6 种配合物与碱基相互作用的荧光猝灭效率列表, 见表 1.

分析表 1 发现,同一种 Salen-金属配合物,对不同碱基的作用强度为胞嘧啶(腺嘌呤(鸟嘌呤. 而对同一种碱基,不同的配合物作用强度也不相同.

当荧光由于基态复合物的生成而猝灭时,一般可用 Stern-Volmer 方程来描述荧光的猝灭效率<sup>[11-12]</sup>.

$$F_0/F = 1 + K_s [Q]$$

根据 Stern-Volmer 方程,以配合物的浓度  $[Q]$  与荧光强度比值  $F_0/F$ , 可得  $F_0/F$  与  $[Q]$  之间存在着明显的线性关系. 以 Mn-L<sub>1</sub> 及 Co-L<sub>1</sub> 对胞嘧啶的荧光猝灭关系为例,见图 3.

表 1 6 种配合物与碱基相互作用的荧光猝灭效率

金属配合物	C	A	G
Mn-L <sub>1</sub>	0.836 5	0.547 3	0.515 3
Mn-L <sub>2</sub>	0.907 3	0.861 3	0.441 8
Mn-L <sub>3</sub>	0.861 4	0.779 0	0.700 4
Co-L <sub>1</sub>	0.530 3	0.574 8	0.438 9
Co-L <sub>2</sub>	0.303 8	0.145 6	0.096 8
Co-L <sub>3</sub>	0.614 3	0.816 5	0.648 6

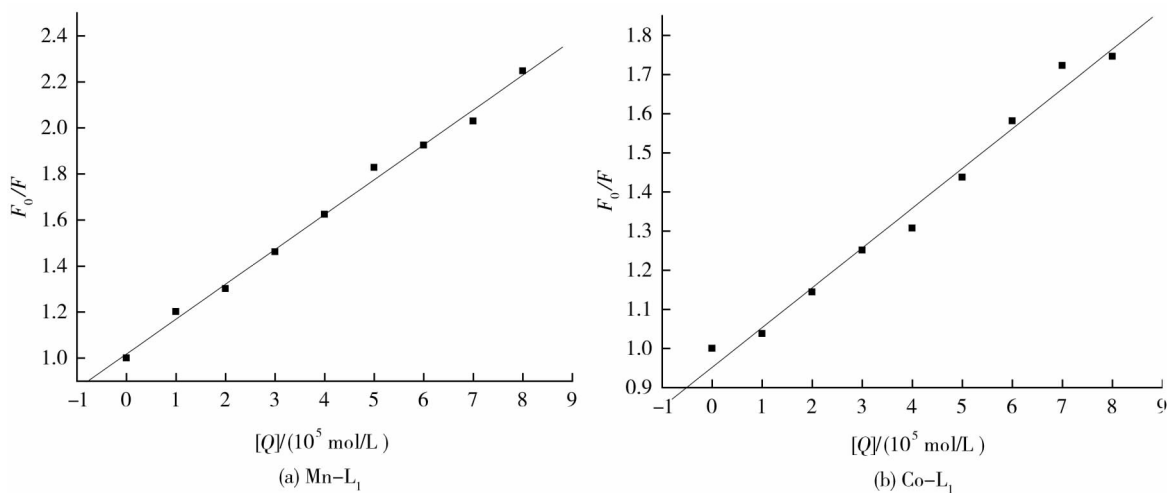


图3 配合物与胞嘧啶的荧光猝灭 Stern-Volmer 图

对配合物与碱基的 Stern-Volmer 方程进行线性拟合,其线性相关系数  $R$  均大于 0.995,并且可

得猝灭常数  $K_s$ , 汇总得表 2. 分析表 2 发现:

1) 对于同一配体的 Salen - 金属配合物, 猝灭常数  $K_C > K_A > K_G$ . 对不同碱基的作用强度有  $C(A > G)$ , 此顺序不随金属和配体的不同而发生变化, 说明配合物对碱基呈现出一定的选择性.

2) 配体相同, 而金属元素不同时, 碱基猝灭常数不同,  $Mn(III)$  的比  $Co(III)$  的大, 且差别明显, 表明金属元素对配合物与碱基的作用影响较大.

表2 6种配合物与碱基相互作用的猝灭常数(L/mol)

金属配合物	C	A	G
Mn - L <sub>1</sub>	0.151 45	0.101 84	0.101 65
Mn - L <sub>2</sub>	0.114 04	0.056 10	0.018 38
Mn - L <sub>3</sub>	0.143 46	0.052 97	0.036 40
Co - L <sub>1</sub>	0.022 27	0.019 20	0.015 79
Co - L <sub>2</sub>	0.007 50	0.006 24	0.004 13
Co - L <sub>3</sub>	0.056 14	0.057 86	0.032 02

由于中心离子  $Mn(III)$ 、 $Co(III)$  都有未充满的 d 轨道, 但  $Mn(III)$  比  $Co(III)$  多 2 个未充满的 d 轨道. 使这些未充满的 d 轨道通过杂化组成杂化轨道与配位体提供的孤对电子形成  $L \rightarrow M$  的(配键时,  $Mn(III)$  比  $Co(III)$  更容易与配位体进行配位. 从而使得 Salen -  $Mn(III)$  比 Salen -  $Co(III)$  配合物对碱基的作用更加明显.

3) 当金属元素相同时, 配体的结构也会影响配合物与碱基的作用, 作用强度顺序为  $L_1 > L_3 > L_2$ , 但这种差别较小.

可见配合物对碱基荧光猝灭是整体效应, 即与金属元素有关, 也与配体结构有关. 配合物带有正电荷, 胞嘧啶有一个吸电子的羰基, 但同时存在一个强的给电子的氨基, 使(电子密度增高, 当配合物接近碱基胞嘧啶时, 发生能量传递, 而使得配合物对胞嘧啶有猝灭作用. 对于嘌呤碱基, 它是嘧啶环与咪唑环稠合而形成的环系, 所以嘌呤可与 Salen - 金属配合物形成基态复合物而使荧光作用猝灭. 环系增大的结果使得它与 Salen - 金属配合物作用时会受到空间位阻影响, 而使荧光猝灭强度减弱.

配合物与碱基结合, 荧光光谱发生变化, 定性说明了配合物与碱基之间发生了某种方式的作用. 因此, 在配合物的存在下碱基的发光增强或减弱都可能是配合物与碱基发生较强结合的证据.

### 3 结论

Salen - 金属配合物对碱基胞嘧啶、腺嘌呤、鸟嘌呤在水中的荧光有明显的猝灭作用. 同一配合物对碱基的作用强度为胞嘧啶 > 腺嘌呤 > 鸟嘌呤,  $Mn(III)$  配合物比  $Co(III)$  更易使碱基发生荧光

猝灭.

当 Salen - 金属配合物与 DNA 作用时, 可能不仅只是一种插入作用, 而且还可能与 DNA 中的碱基发生了一定的作用, 这种作用随着中心离子和碱基不同而不同. 对于配合物与碱基的作用机理还需要进行更深入的实验研究.

### 参考文献:

- [1] Krishna P M, Reddy K H, Pandey J P, et al. Synthesis, characterization, DNA binding and nuclease activity of binuclear copper (II) complexes of cuminaldehyde thiosemicarbazones [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2008, 33(5): 661 - 668.
- [2] Barton J K. Simple coordination complexes: drugs and probes for DNA structure [J]. *Comments on Inorganic Chemistry*, 1985, 32(3): 321 - 348.
- [3] He Q, Zhou L X. Theoretical study on the interaction of platinum compounds with DNA base pairs [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(8): 846 - 851.
- [4] Verquin G, Fontaine G, Bria M, et al. DNA modification by oxovanadium(IV) complexes of salen derivatives [J]. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2004, 9(3): 345 - 353.
- [5] 文美琼, 高云涛, 罗永刚, 等. 四环素 - 铜(II) 配合物与 DNA 相互作用的吸收光谱研究 [J]. *感光科学与光化学*, 2005, 23(1): 71 - 78.
- [6] 彭斌, 周文辉, 谭凤娇, 等. 基于水杨醛的手性 Salen -  $Mn(III)$  配合物与 DNA 相互作用研究 [J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 23(2): 98 - 101.
- [7] Peng B, Zhou W H, Yan L, et al. DNA - Binding and cleavage studies of chiral  $Mn(III)$  salen complexes [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2009, 34(2): 231 - 237.
- [8] 彭斌, 刘晓林, 仇明华, 等. 含萘环结构 Salen -  $Mn(III)$  和 Salen -  $Co(III)$  配合物与 DNA 的相互作用研究 [J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2010, 25(1): 98 - 101.
- [9] 彭斌, 杜程, 韩冬. 不同价态的金属 - Salen 配合物与 DNA 的相互作用 [J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2012, 27(3): 91 - 95.
- [10] 何贤玲. 2 - 羟基萘醛类 schiff 碱及其过渡金属配合物的合成, 表征及抑菌活性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2008.
- [11] Ambroziak K, Rozwadowski Z, Dziembowska T, et al. Synthesis and spectroscopic study of Schiff bases derived from trans - 1, 2 - diaminocyclohexane. Deuterium isotope effect on  $^{13}C$  chemical shift [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2002, 615(26): 109 - 120.
- [12] Lakowicz J R. Principles of fluorescence Spectroscopy [M]. New York: Plenum Press, 1983.