

研究简报

核苷-铁(Ⅱ)-中位四苯基卟啉混配配合物研究

五宝俊*

(山西大学化学系,太原 030006)

杨频

(山西大学分子科学研究所,太原 030006)

本文讨论了氯代(中位四苯基卟啉)铁(Ⅱ)在 Ag(I) 的存在下,与核苷的轴向配位反应的电子光谱特征。

轴向 配位反应

关键词: 核苷 中位四苯基卟啉 铁(Ⅱ) 银(I) UV-VIS 光谱

核苷与氯代(中位四苯基卟啉)铁(Ⅱ)[简称 TPPFeCl]的轴向加合反应提供了一种利用 UV-VIS 光谱研究核苷的方法。一般来说卟啉的 UV-VIS 光谱以一组 α, β, γ 谱带为特征(图2)。考虑金属离子作用时光谱变得复杂起来。若中心离子 Fe(Ⅱ)是高自旋的,增加三个新谱带 H_1, H_2 和 H_3 ,低自旋则增加 L_1, L_2 两个新谱带,可分别归属与相应的 CT 跃迁^[2]。

1 实验和数据处理

按文献^[3,4]合成并提纯产品 TPPFeCl,元素分析与紫外-可见光谱^[5]可确定制备正确。本文所用光谱仪为 UV-365 型紫外-可见-近红外分光光谱仪,核苷均为 Sigma 生化试剂,实验温度为室温(21℃)。

1.1 测定 TPPFeCl(约 1.0×10^{-5} mol/L)的氯仿溶液的 UV-VIS 光谱后,向比色杯中加入 50 μ l DMF,溶液由浅紫变为浅绿,测定光谱变化(图3)。

1.2 配制(A,dA,C,dC,U,dU,dG,dT,I,FdU,BrdU,IdU)**的 DMF 溶液(约 0.01 mol/L)。取 1 体积的 TPPFeCl 氯仿溶液(约 1.0×10^{-4} mol/L)用 DMF 稀释到 10 体积。立即取上述溶液 3 ml 加入硝酸银溶液(溶剂 DMF, 1.0 mol/L)10 μ l,随后加入某核苷溶液 150 μ l,溶液由浅绿变

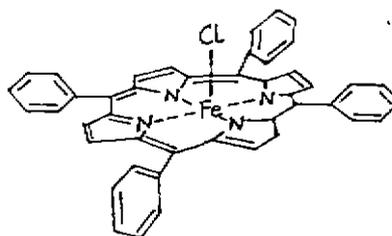
图1 TPPFeCl 的结构^[1]

Fig. 1 Structure of TPPFeCl

收稿日期:1997-05-06. 收修改稿日期:1997-08-12.

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:王宝俊,男,31岁,硕士,讲师,研究方向:生物大分子的离子探针。

** 注:A:腺嘌呤核苷 dA:脱氧腺嘌呤核苷 C:胞嘧啶核苷 dC:脱氧胞嘧啶核苷 U:尿嘧啶核苷 dU:脱氧尿嘧啶核苷 dG:脱氧鸟嘌呤核苷 dT:脱氧胸腺嘧啶核苷 I:次黄嘌呤核苷 FdU:5'-氟-脱氧尿嘧啶核苷 BrdU:5'-溴脱氧尿嘧啶核苷 IdU:5'-碘-脱氧尿嘧啶核苷

为浅红色,光谱也发生明显变化。对于上述作用 $Ag(I)$ 离子是必须的,若没有硝酸银存在则光谱变化很小。用咪唑代替核苷则有无 $Ag(I)$ 存在变化相同,均发生谱线紫移(图 3)。

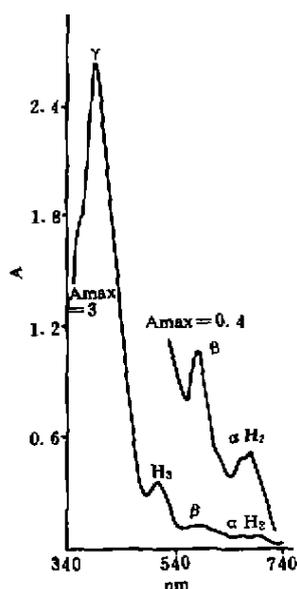


图 2 TPPFeCl 的光谱

Fig. 2 Spectrum of TPPFeCl

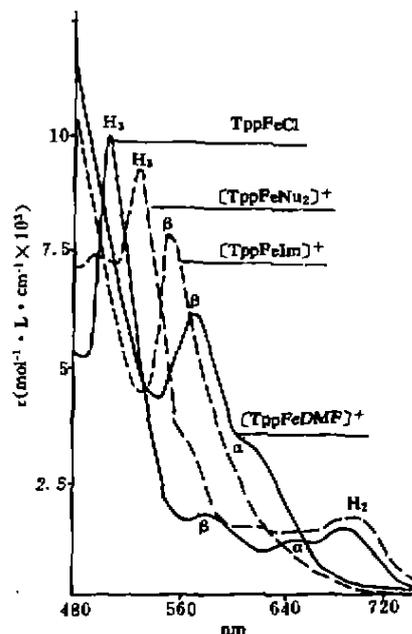


图 3 TPPFeCl 的光谱变化

Fig. 3 Variation of spectra of TPPFeCl

1.3 用 DDS12A 型数字电导率仪测定氯仿-DMF 混合液(1:9, V/V)为溶剂的 TPPFeCl (1.3258×10^{-5} mol/L), 摩尔电导率值为 75.80×10^4 S · m²/mol。

1.4 在 1.1 和 1.2 中, 分别用微量进样器逐次加入 5 μl DMF 或某种核苷的 DMF 溶液, 读取 575 nm 处(1.1 中)和 532 nm 处(1.2 中)吸光度(数据从略), 用标准的 Bent-French 法^[6]数据处理程序可求得 DMF 和各核苷与 TPPFeCl 的配位数。

表 1 配位数计算结果

Table 1 Computation Result of Coordination Numbers

dT	C	U	dU	FdU	IdU	BrdU	dG	A	dA	I	DMF
1.98	2.00	1.97	1.90	2.01	2.07	2.01	2.17	2.00	2.00	2.07	1.08

2 讨论与结果

2.1 TPPFeCl 与有机碱发生轴向配位反应得到的 1:1 加合物的形成有两种形式: TPPFeClB 或 [TPPFeB]⁺Cl⁻, 但 2:1 加合物则只有一种形式: [TPPFeB₂]⁺Cl⁻^[6]。DMF 属于酰胺类, 配位数测定实验已证实发生 1:1 加合反应。因为六配位形式将显示很低的摩尔电导, 故电导率实验显示加合物是以五配位离子对形式出现的。在极性的 DMF 体系中 TPP[FeDMF]⁺Cl⁻ 的电离程度就决定了摩尔电导率的大小, 若完全电离则摩尔电导显示 2 个离子的电导率(约

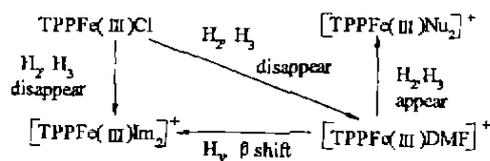
$110 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$), 若完全不电离则显示接近零电导。实验给出的电导率值显示 $[\text{TPPF}(\text{II})\text{DMF}]^+\text{Cl}^-$ 部分电离, 氯离子的这种存在方式会对轴向配位形成不同程度的阻碍。

2.2 咪唑的轴向配位形成 2:1 的加合物^[5,7,8]: $[\text{TPPF}(\text{II})\text{Im}_2]^+$ 。核苷的碱基属芳香类有机碱, 它可以像咪唑那样与 $\text{TPPF}(\text{II})\text{Cl}$ 发生轴向配位, 但它有各类取代基, 可能阻碍配位的发生。实验表明, 只有在 $\text{Ag}(\text{I})$ 离子存在下, 核苷才可能取代 DMF 发生轴向配位, 并且是以 2:1 加合的, 形成 $[\text{TPPF}(\text{II})\text{Nu}_2]^+$ 。 $\text{Ag}(\text{I})$ 离子存在的作用是: 它与离子对 $[\text{TPPF}(\text{II})\text{DMF}]^+\text{Cl}^-$ 中的氯离子发生了缔合, 大大减少了在 $[\text{TPPF}(\text{II})\text{DMF}]^+$ 周围的氯离子, 使之正电性增大, 从而有利于核苷与

中心铁(II)的配位。至于银离子与氯离子的缔合作用可以从 $\text{Ag}-\text{Cl}$ 键很强的共价性得到理解。

2.3 从图 3 中可见, 各电子光谱谱带特征非常明显, $\text{TPPF}(\text{II})\text{Cl}$ 和 $[\text{TPPF}(\text{II})\text{Nu}_2]^+$ 的光谱属第一类, $[\text{TPPF}(\text{II})\text{Im}_2]^+$ 和 $[\text{TPPF}(\text{II})\text{DMF}]^+$ 的光谱属

第二类。从光谱化学序列^[9]和分子的主体构型容易理解图 3 中各类光谱, 右上式展示了本文中实验中电子光谱变化。



参 考 文 献

- [1] Fleischer, E. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2342.
- [2] Dolphin, D. *The Porphyrins*, Academic Press: New York, 1978, 12.
- [3] 曹锡章等, 吉林大学自然科学学报, 1985, (3), 101.
- [4] 黄锦江等, 高等学校化学学报, 1996, 16, 163.
- [5] Walker, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 98, 5552.
- [6] 陈国珍等, 紫外-可见分光光度法, 北京: 原子能出版社, 1983, 320.
- [7] 朱志昂, 无机化学学报, 1991, 7, 153.
- [8] 曹锡章等, 化学学报, 1985, 43, 1043.
- [9] 戴安邦, 配位化学, 北京: 科学出版社, 1987, 136.

STUDY ON NUCLEOSIDE-Fe(II)-MESO-TETRAPHENYL PORPHYRIN COMPLEXES

Wang Baojun Yang Ping¹

(Department of Chemistry; ¹Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)

The character of axial coordination reaction of meso-tetraphenyl chloro-ferriporphyrin with nucleoside under the existence of $\text{Ag}(\text{I})$ was discussed by using UV-Vis spectrum.

Keywords: nucleoside meso-tetraphenyl porphyrin iron(II) silver(I)
UV-Vis spectrum