

带有位阻基团的钌多吡啶手性配合物与 DNA 键合 及其光断裂 DNA 性质的研究

蒲小华¹ 杨 频^{*2}

(¹ 宝鸡文理学院化学化工系, 宝鸡 721007)

(² 山西大学分子科学研究所化学生物学与分子工程教育部重点实验室, 太原 030006)

摘要: 合成了钌多吡啶手性配合物的对映异构体 Δ -Ru(bpy)₂DMNP](ClO₄)₂ 与 Λ -[Ru(bpy)₂DMNP](ClO₄)₂ (Δ -**1** 与 Λ -**1**, DMNP=4-咪唑并[4,5-f](1,10)-邻菲咯啉-2-*N,N*-二甲基苯胺), Δ -[Ru(bpy)₂(BOPIP)](ClO₄)₂ 与 Λ -Ru(bpy)₂(BOPIP)](ClO₄)₂ (Δ -**2** 与 Λ -**2**, BOPIP=2-(4-丁氧基苯基)-咪唑并[4,5-f](1,10)-邻菲咯啉), 用元素分析、核磁共振及旋光仪对手性配合物结构进行了表征, 通过电子吸收光谱、荧光光谱、粘度实验对手性配合物与 CT-DNA 相互作用的性质进行了研究。结果表明: 两对 Δ -型异构体均与 CT-DNA 以插入模式作用。在紫外光照下, 两对对映异构体均能使质粒 pBR322DNA 断裂, 但 Λ -**1** 型异构体比 Δ -**1** 型异构体断裂 DNA 效率更高, 说明存在立体选择性, 而 Δ -**2** 与 Λ -**2** 对 DNA 断裂无明显区别。

关键词: 钌多吡啶手性配合物; CT-DNA; 插入作用; 光断裂; 立体选择性

中图分类号: O614.82¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1567-06

DNA-Binding and Photocleavage of Polypyridyl Chiral Ruthenium(II) Complexes Containing Steric Hinderance Group

PU Xiao-Hua¹ YANG Pin^{*2}

(¹Department of Chemistry, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji, Shaanxi 721007)

(²Key Laboratory of Chemical Biology and Molecular Engineering of Education Ministry, Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Abstract: Two types of chiral polypyridyl ruthenium(II) complexes Δ -Ru(bpy)₂DMNP](ClO₄)₂ and Λ -[Ru(bpy)₂DMNP](ClO₄)₂ (Δ -**1** and Λ -**1**, DMNP=4-(1*H*-imidazo [4,5-f][1,10]phenanthroline-2-yl)-*N,N*-dimethyl-benzenamine), Δ -[Ru(bpy)₂(BOPIP)](ClO₄)₂ and Λ -Ru(bpy)₂(BOPIP)](ClO₄)₂ (Δ -**2** and Λ -**2**, BOPIP=2-(4-but oxyphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline), have been synthesized. Their structures have been ascertained with elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectra and polarimeter. The characteristics of the interaction of the optical isomers with CT-DNA were examined by Ultra-Vis absorption spectra, fluorescent spectra, and viscosity measurements. Experimental data indicate that all the enantiomers of these complexes bound to DNA through an intercalative mode. Upon irradiation at 365 nm, all four complexes have been found to efficiently photocleave plasmid pBR322 DNA. However Λ -**1** is more efficient than Δ -**1**, which demonstrates enantioselective interaction of the optical isomers with plasmid pBR322 DNA. No obvious difference was found between Δ -**2** and Λ -**2** on photocleaving plasmid pBR322 DNA.

Key words: polypyridyl chiral ruthenium(II) complexes; CT-DNA; intercalative mode; photocleavage; enantioselectivity

收稿日期: 2010-04-12。收修改稿日期: 2010-05-19。

国家自然科学基金(No.20601018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangpin@sxu.edu.cn

第一作者: 蒲小华, 女, 30 岁, 硕士, 讲师; 研究方向: 生物无机化学。

八面体过渡金属多吡啶配合物被广泛地研究用于 DNA 结构探针^[1-3]、DNA 分子光开关^[4-6]、DNA 介导的电子转移^[7-9]、DNA 足迹试剂以及 DNA 断裂试剂等^[10-11],而 Ru(II)多吡啶类配合物因其可以与 DNA 以插入模式作用,有很强的亲和力,并且与 DNA 作用之后其光物理性质有明显的变化,便于观察,备受重视。

Barton 等用光谱法、流体力学、荧光光谱、光物理和一维核磁等方法选用 Ru(phen)₃²⁺进行了研究,认为 Ru(phen)₃²⁺与 DNA 的相互作用存在插入和静电结合两种方式,但以插入结合为主,由于空间结构匹配的要求,插入方式有利于 Δ -异构体,发生在 DNA 的大沟处,静电结合则较有利于 Λ -异构体,位于 DNA 的小沟处^[12-13];Norden 等通过线二色谱与二维核磁证实 Δ -与 Λ -Ru(II)以非插入的方式结合在 DNA 的小沟^[14-15]。争论焦点在于不同手性配合物与 DNA 的作用的位点及模式。

目前国内我们课题组在这方面也做了大量研究^[16-20],研究主要集中讨论 DNA 与配合物的作用模式及作用位点,而为了使配合物有效插入 DNA,研究多选择平面芳香环较大的配体,使得配体在插入时其芳香环平面与 DNA 碱基对紧密地堆积。但是带有位阻基团的配体的配合物与 DNA 作用的研究少见,拆分后的异构体与 DNA 作用如何也鲜有报道,为此我们设计合成并拆分钉(II)带位阻基团配体的配合物[Ru(bpy)₂DMNP](ClO₄)₂与[Ru(bpy)₂(BOPIP)](ClO₄)₂,利用元素分析、核磁共振、旋光仪等方法对其进行了结构表征,并用电子吸收光谱、荧光光谱、粘度实验和凝胶电泳技术等手段研究其光学异构体与 DNA 相互作用的性质,实验结果为研究手性配合物与 DNA 作用的模式提供了依据,为研究新的光断裂试剂提供了有用信息。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯,使用前未作进一步处理。小牛胸腺 DNA 购自上海华美生物工程公司,其浓度以 $\varepsilon=6600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 来确定。质粒 pBR322 DNA (B.R.级)和琼脂糖(电泳级)购自北京华美公司。配合物及小牛胸腺 DNA 均用 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris-HCl 及 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl(pH=7.2)缓冲液配制。电泳缓冲液为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris-HCl, $18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl(pH=8.5);TAE 电泳缓冲液为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris, $20 \text{ mmol} \cdot$

L^{-1} 冰乙酸和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA(pH=7.4)。所有缓冲溶液均使用三次蒸馏水配制。测试所用仪器为 Perkin-Elmer LS 50B 荧光光谱仪;Hewlett Packard HP-8432 型紫外-可见光谱仪;Bruker DRX-300 MHz 核磁共振仪;VarioEL III 型微量元素分析仪(德国 EA 元素分析系统公司);Perkin-Elmer MC 241 旋光仪,1 cm 样品管;Ubbelodhe 粘度测定仪;DYDIII 型电泳仪;UVP GDS 8000 凝胶成像。

1.2 实验方法

吸收光谱实验、荧光光谱、粘度实验均参照文献方法进行^[2,3,21-22]。

凝胶电泳实验:向 eppendorf 管中分别加入 pBR 322DNA 和配合物溶液,DNA 终浓度为 $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 365 nm 波长的紫外光下照射一定的时间,然后加入溴酚蓝溶液终止反应。取一定体积的反应液在 90 V 电压下进行凝胶电泳 150 min,取出凝胶,用凝胶成像分析系统照相。

1.3 配合物的合成及表征

1.3.1 Δ -和 Λ -1 的合成及表征

Δ -1 的制备^[23]采用文献的方法:由 Δ -[Ru(bpy)₂(py)₂][O,O'-二苯甲酰基-L-酒石酸]·12H₂O 与 DMNP 制备。以 [Ru(bpy)₂(DMNP)](ClO₄)₂·2H₂O 计算元素分析理论值(%):C 49.85, H 3.78, N 12.76, 实验值(%):C 50.03, H 3.33, N 12.43。¹H NMR (ppm, DMSO-d₆): 9.27 (d, 2H), 9.09 (dd, 4H), 8.46 (t, 2H), 8.35~8.25 (m, 6H), 8.14~8.09 (m, 4H), 7.84~7.79 (m, 4H), 7.57 (t, 2H), 7.15 (d, 2H), 3.27 (s, 6H)。旋光度:2 mg 溶于 1 mL 乙腈中测定, $[\alpha]_D^{16}=-880^\circ$ 。

Λ -1 采用 Λ -[Ru(bpy)₂(py)₂][O,O'-二苯甲酰基-L-酒石酸]·12H₂O 与 DMNP 制备。其余操作同 Δ -1,由同样的方法得到。元素分析的实验值(%):C 50.69, H 3.88, N 13.09。其 ¹H NMR 谱与 Δ -[Ru(bpy)₂(DMNP)](ClO₄)₂ 相似。旋光度:2 mg 溶于 1 mL 乙腈中测定, $[\alpha]_D^{16}=+860^\circ$ 。

1.3.2 Δ -和 Λ -2 的合成及表征

Δ -2 采用同 Δ -1 的方法合成。元素分析理论值以 [Ru(bpy)₂(BOPIP)](ClO₄)₂·2H₂O 计算(%),C 49.22, H 3.28, N 11.77, 实验值(%):C 50.24, H 3.45, N 10.93。¹H NMR(ppm, DMSO-d₆): 9.31 (dd, 2H), 9.10 (dd, 4H), 8.46 (t, 4H), 8.38~8.28 (m, 4H), 8.17~8.10 (m, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.90~7.79 (m, 4H), 7.56 (t, 2H), 7.45 (d, 2H), 4.32 (t, 2H), 1.98 (q, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.19 (t, 3H)。旋光度:2 mg 溶于 1 mL 乙腈中测定, $[\alpha]_D^{16}=$

-870°。

A-2 合成同 **A-1**。元素分析实验值(%):C 50.79, H 3.56, N 11.02。其 ^1H NMR 谱与 Δ -[Ru(bpy)₂(BOPIP)](ClO₄)₂ 相似。旋光度:2 mg 溶于 1 mL 乙醇中测定, $[\alpha]_{\text{D}}^{16}=+890^\circ$ (见图 1)。

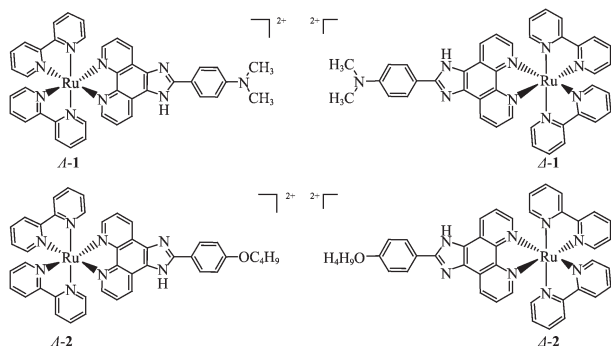


图 1 钌(II)配合物对映体结构图

Fig.1 Structures of enantiomeric ruthenium(II) complexes

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

配合物的 MLCT 吸收峰的强度在有 DNA 存在时均有一定的减小,这通常被认为是插入作用的特征之一。产生减色效应的原因是 DNA 碱基对与插入配体间发生电子堆积,使后者 π^* 空轨道上也有一定的电子填充,从而使 MLCT 跃迁的几率减少。实验发现, Δ -异构体和 Λ -异构体与 DNA 作用之后吸收峰均出现红移和减色效应。表 1 总结了对映体与

DNA 作用前后的紫外光谱变化。我们可以看出,当 $C_{\text{DNA}}/C_{\text{Ru}}=5$ 时, Δ -1 和 Λ -1 与 DNA 作用之后在可见光区 460 nm 附近存在金属离子的($d\pi$ 轨道)到配体(π^* 轨道)的电子转移跃迁(MLCT 跃迁)与在 341 nm 处存在 π - π^* 跃迁(DMNP)出现明显的红移和减色效应, Δ -2 和 Λ -2 在 461 nm 处的 MLCT 跃迁也有明显的红移和减色效应,但是这对异构体与 DNA 作用的吸收光谱变化仅有微小差别,这说明这对异构体与 DNA 结合紧密,可能与 DNA 以插入方式结合。

为了定量的说明配合物与 DNA 的结合强度,我们计算了配合物与 CT-DNA 作用的结合常数 K , 公式如下:

$$\frac{C_{\text{DNA}}}{\varepsilon_a - \varepsilon_f} = \frac{C_{\text{DNA}}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_f} + \frac{1}{K(\varepsilon_0 - \varepsilon_f)}$$

其中 C_{DNA} 表示碱基对 DNA 的浓度,表观吸收系数 ε_a , ε_f 和 ε_0 分别代表 $A_{\text{obsd}}/C_{\text{Ru}}$, 未与 DNA 结合的钌的配合物的消光系数和完全与 DNA 结合的钌的配合物的消光系数,以 $C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_a - \varepsilon_f)$ 对 C_{DNA} 作图,拟合得直线, K 值由其斜率决定即为配合物与 DNA 结合的固有的结合常数。计算结果显示 Δ -异构体与 DNA 的结合常数大于 Λ -异构体的,说明 Δ -型异构体插入的比 Λ -型异构体深,但是与同类配合物比较这 2 对异构体与 DNA 结合常数要小些,这主要是由于 N,N -二甲基与丁氧基的存在降低了 DMNP 与 BOPIP 的平面性,使得这对异构体与 DNA 的结合能力降低^[24]。

表 1 随着 DNA 的加入配合物异构体电子吸收光谱的变化

Table 1 Electronic absorption spectra changes upon addition of CT-DNA

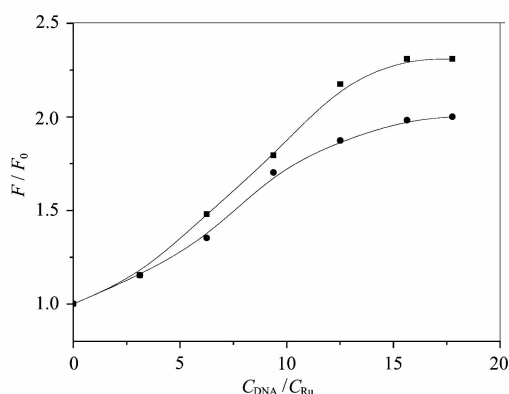
Complexes	Absorption λ_{max} / nm		Bathochromism $\Delta\lambda$ / nm	Hypochromism / %	Binding constants
	free	bound			
Δ -1	459	461	2	29.1	1.7×10^5
	341	348	7	34.6	
Λ -1	459	461	2	24.4	0.5×10^5
	341	348	7	26.4	
Δ -2	461	468	7	26.7	2.1×10^4
Λ -2	461	468	7	21.2	1.8×10^4

Note: The experiments were conducted at room temperature with 5 mmol·L⁻¹ Tris-HCl, 50 mmol·L⁻¹ NaCl buffer(pH=7.0), $C_{\text{Ru}}=20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{DNA}}=0 \sim 370 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for complex 1, $C_{\text{DNA}}=0 \sim 450 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for complex 2.

2.2 荧光光谱

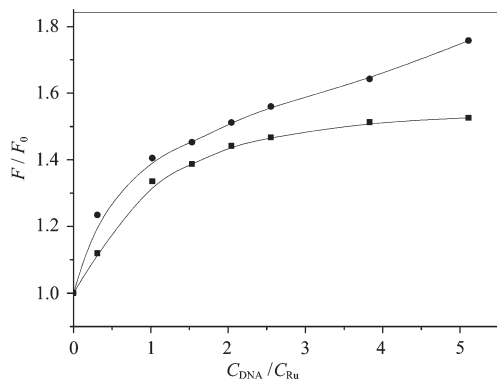
配合物与 DNA 插入结合时,通常引起荧光强度增强,并且增强的幅度与配合物和 DNA 的结合程度有关。在水溶液中,配合物 1 和 2 分别在 591 与 593 nm 处产生荧光,加入 DNA 后,荧光强度大大增

强,表明配合物的发光基团进入一疏水环境中,被水分子猝灭较弱。因此,我们推测 DMNP 与 BOPIP 插入 DNA 碱基对中而受到保护^[25]。图 2、图 3 为 Δ -异构体和 Λ -异构体相对荧光强度比值与 C_{DNA} 曲线。由图可见,随着 DNA 的加入, Δ -1 和 Λ -1 的荧光分别



$C_{\text{DNA}}=0\sim 400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Ru}}=20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Delta\text{-1}$ (■), $\Lambda\text{-1}$ (●)

图 2 $\Delta\text{-1}$ 和 $\Lambda\text{-1}$ 相对发光强度(F/F_0)对 $C_{\text{DNA}}/C_{\text{Ru}}$ 曲线
Fig.2 Plots of relative emission intensity vs. $C_{\text{DNA}}/C_{\text{Ru}}$ ratio for the $\Delta\text{-1}$ and $\Lambda\text{-1}$

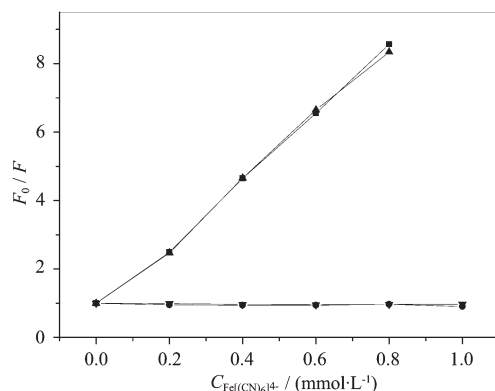


$C_{\text{DNA}}=0\sim 130\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Ru}}=20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Delta\text{-2}$ (●), $\Lambda\text{-2}$ (■)

图 3 $\Delta\text{-2}$ 和 $\Lambda\text{-2}$ 相对发光强度(F/F_0)对 $C_{\text{DNA}}/C_{\text{Ru}}$ 曲线
Fig.3 Plots of relative emission intensity vs. $C_{\text{DNA}}/C_{\text{Ru}}$ ratio for the $\Delta\text{-2}$ and $\Lambda\text{-2}$

增强 2.3 和 2 倍, $\Delta\text{-2}$ 和 $\Lambda\text{-2}$ 的荧光分别增强 1.7 和 1.5 倍, 每对对映体的荧光增强强度有所差别。这表明 Δ -型异构体更容易插入到 B-DNA 的双螺旋中, 与 B-DNA 有较大的亲合力。 Λ -型异构体也插入到 B-DNA 双螺旋中, 但由于空间构型的影响, 使得插入不易进行。我们曾以荧光滴定的方法考察这些对映体与 DNA 的作用, 发现相同条件下, 均是 Λ -型荧光增强多。于是我们配置系列溶液放置 24 h 再测, 发现 Δ -型荧光增强多。这与 Λ -型与 DNA 结合速率快的结论一致^[26-27]。

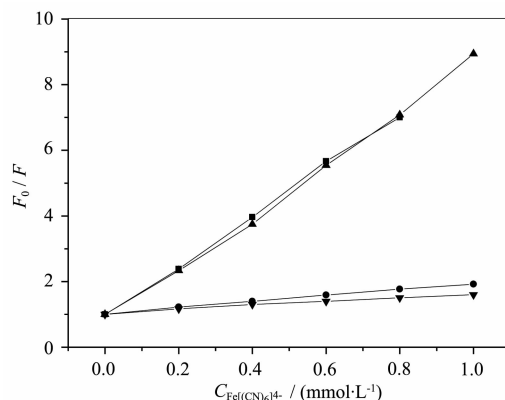
发光淬灭实验也可用于检测手性配合物与 DNA 的作用强度。在存在和不存在 DNA 2 种情况下, 配合物的对映异构体相对发光强度(F_0/F)随淬灭剂 $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$ 浓度变化的淬灭曲线如图 4, 图 5 所示。从图可见, 在未加入 DNA 时, Δ -异构体和 Λ -异



$C_{\text{DNA}}/C_{\text{Ru}}=40:1$, $C_{\text{Ru}}=20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Delta\text{-1}$ (■), $\Lambda\text{-1}$ (▲), $\Delta\text{-1} + \text{DNA}$ (▼), $\Lambda\text{-1} + \text{DNA}$ (●)

图 4 $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$ 对 $\Delta\text{-1}$ 和 $\Lambda\text{-1}$ 的荧光淬灭图

Fig.4 Emission quenching curves of $\Delta\text{-1}$ and $\Lambda\text{-1}$ with increasing concentration of quencher $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



$C_{\text{DNA}}/C_{\text{Ru}}=40:1$, $C_{\text{Ru}}=20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Delta\text{-2}$ (■), $\Lambda\text{-2}$ (▲), $\Delta\text{-2} + \text{DNA}$ (▼), $\Lambda\text{-2} + \text{DNA}$ (●)

图 5 $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$ 对 $\Delta\text{-2}$ 和 $\Lambda\text{-2}$ 的荧光淬灭图

Fig.5 Emission quenching curves of $\Delta\text{-2}$ and $\Lambda\text{-2}$ with increasing concentration of quencher $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

构体的发光减弱与 $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$ 的浓度增加成简单的线性关系, 即符合 Stern-Volmer 方程; 加入 DNA 后, 曲线斜率减少, 减少的程度反映了配合物与 DNA 的结合能力, 即曲线的斜率越大, 配合物与 DNA 的结合力越小, 受保护的度越小^[28], 加入 DNA 后, 随着淬灭剂 $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$ 浓度的增加, $\Delta\text{-1}$ 和 $\Lambda\text{-1}$ 淬灭曲线的斜率接近于零, 没有很明显的区别, 表明它们都受到 DNA 很好的保护; 而 $\Lambda\text{-2}$ 淬灭曲线斜率大于 $\Delta\text{-2}$ 的斜率, 这说明 $\Delta\text{-2}$ 与 DNA 结合能力强, 受保护程度大, 其荧光不易被淬灭。

2.3 黏度实验

为了进一步证实光学异构体与 DNA 的作用方式及结合强弱, 黏度实验进行了测量。一般光物理探

针作为证明结合方式的论据是必要的,但是不充分的,粘度这种对 DNA 长度变化比较敏感的流体力学方法是检测溶液状态下配合物与 DNA 作用模式的最有效的手段^[21]。一般来讲,当小分子配合物以插入模式与 DNA 作用时,DNA 的相邻碱基对的距离会变大以容纳插入配体,因而导致 DNA 双螺旋伸长,DNA 溶液的粘度增加;当配合物以静电或沟面结合等非插入模式与 DNA 作用时,DNA 溶液的粘度无明显变化;而以部分插入方式与 DNA 作用时,则可能使 DNA 的双螺旋扭结,使其粘度减小。图 6 为配合物的异构体对 DNA 相对黏度的影响。由图知,当加入配合物的异构体时,DNA 的相对黏度均增加,这是由于配合物插入到 DNA 碱基对之间使 DNA 双螺旋增长,但是 Δ -1 和 Λ -1 黏度曲线斜率大于 Δ -2 和 Λ -2,而每对异构体中 Δ -型的黏度曲线斜率大于 Λ -型的,说明配合物 1 与 DNA 插入能力强,每对异构体的 Δ -型与 DNA 插入能力比 Λ -型强。

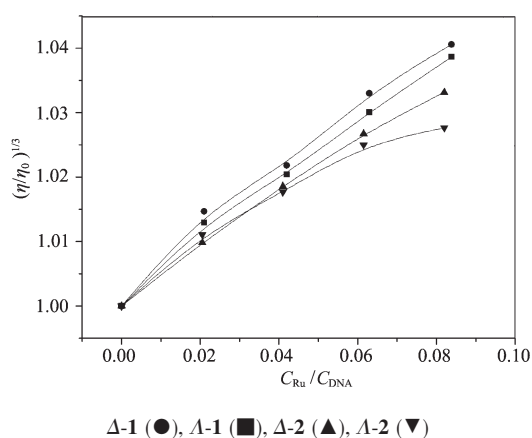


图 6 配合物的异构体对 DNA ($C_{\text{DNA}}=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 相对黏度的影响

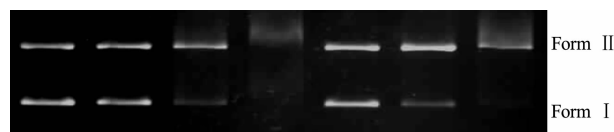
Fig.6 Effects of increasing amounts of the enantiomers of complexes on the viscosities of CT-DNA

结合前面光谱实验结论我们判定配合物 1 与 2 与 DNA 以插入方式键合,并且 Δ -异构体比 Λ -异构体与 DNA 结合能力强。

2.4 凝胶电泳

Δ -异构体和 Λ -异构体对质粒 pBR322 DNA 的断裂结果可以通过凝胶电泳实验监测。在实验条件下配合物的异构体都能够将完整的超螺旋型质粒 pBR322 DNA (Form I) 切割成缺刻 (Form II),用 365nm 的紫外光照射 150 min 后,随着 Δ -异构体和 Λ -异构体浓度的增加,Form I 的量逐渐减少,Form II 的量逐渐增加。对配合物 1,如图 7 所示,当配合

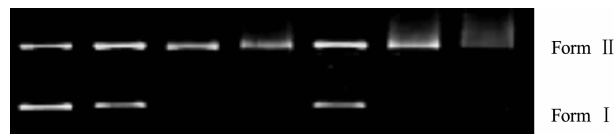
物的浓度为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,泳道上有少量的拖尾或者什么也没有,这是因为质粒 DNA 已经被切成了我们不能捕捉到的微小的碎片,而在同样条件下 Δ -1 对 DNA 的断裂效率则比 Λ -1 更高。这个现象同样发生在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{TAPTP})](\text{PF}_6)_2$, TAPTP=4,5,9,18-tetraazaphenanthreno[9,10-b]triphenylene)。这种切割效率的不同可能是由于这对异构体在不同的结合位点与 DNA 作用而引起的^[29],具体原因还需要进一步实验证明。 Δ -2 和 Λ -2 对质粒 pBR322 DNA 的断裂结果如图 8 所示,从图可知,在同样的条件下, Δ -2 和 Λ -2 均能切割 pBR322 DNA,但这一对异构体对 DNA 的断裂能力相当,无明显的选择性。



The concentrations of complex are 10, 20, 30 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Lane 0, DNA alone

图 7 Δ -1(1~3 泳道)和 Λ -1(4~6 泳道)在 365 nm 处光照 150 min 对 pBR322 DNA 的光切割实验

Fig.7 Photoactivated cleavage of pBR322 DNA in the presence of Δ -1(lanes 1~3) and Λ -1(lanes 4~6), light after 150 min irradiation at 365 nm



The concentrations of complex are 10, 20, 30 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Lane 0, DNA alone

图 8 Δ -2(1~3 泳道)和 Λ -2(4~6 泳道)在 365 nm 处光照 150 min 对在 pBR 322 DNA 的光切割实验

Fig.8 Photoactivated cleavage of pBR322 DNA in the presence of Δ -2(lanes 1~3) and Λ -2 (lanes 4~6), light after 150 min irradiation at 365 nm

3 结 论

成功拆分了钌配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DMNP}](\text{ClO}_4)_2$ 与 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BOPIP})](\text{ClO}_4)_2$,实验结果表明,尽管增大了插入配体的空间位阻,但并不影响它们与 DNA 的键合模式的改变,只是导致配合物与 DNA 结合力的减小。而电子吸收光谱、荧光光谱、粘度实验研究结果表明, Δ -型异构体与 CT-DNA 结合能力比 Λ -型异构体强。在紫外光照下, Δ -1 和 Λ -1 均能使质粒 pBR322 DNA 断裂,但 Λ -型异构体比 Δ -型异构体断

裂 DNA 效率更高,说明存在立体选择性,而 Δ -2 与 Λ -2 对 DNA 断裂无明显区别。

参考文献:

- [1] JIN Lan(靳 兰), YANG Pin(杨 频). *Chin. J. Chem. (Zhongguo Huaxue)*, **1997**,**15**(2):107-113
- [2] JIN Lan(靳 兰), YANG Pin(杨 频), LI Qing-Shan(李青山). *Chem. Res. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Yanjiu)*, **1997**,**13**(3):201-206
- [3] Jin L, Yang P. *Microchem. J.*, **1998**,**58**:144-150
- [4] Jenks Y, Friedman A E, Turro N J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**(12):4960-4962
- [5] Barton J K. *Biochemistry*, **1992**,**31**(44):10809-10816
- [6] Olson E J C, Hu D, Hormann A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**(47):11458-11467
- [7] Holmlin R E, Dandliker P J, Barton J K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36**:2714-2730
- [8] Murphy C J, Arkin M R, Jenkins Y, et al. *Science*, **1993**,**262**:1025-1029
- [9] Arkin M R, Stemp E D A, Holmlin R E, et al. *Science*, **1996**,**273**:475-480
- [10] Burrows C J, Muller J G. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:1109-1151
- [11] Basile L A, Barton J K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**,**109**(24):7548-7550
- [12] Yamagishi A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**:572-573
- [13] Yamagishi A. *J. Phys. Chem. Soc.*, **1984**,**88**:5709-5713
- [14] Hiort C, Nordén B, Rodger A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**:1971-1982
- [15] Eriksson M, Leijon M, Hiort C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:4933-4934
- [16] JIN Lan(靳 兰), YANG Pin(杨 频), LI Qing-Shan(李青山). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1996**,**17**(9):1345-1348
- [17] Chen H L, Yang P, Yuan C X, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**,**2005**(15):3141-3148
- [18] Yang P, Han D X. *Sci. China: B*, **2000**,**43**(5):516-523
- [19] Xiong Z H, Yang P. *J. Mol. Struct.: Theochem*, **2002**,**582**:107-117
- [20] Wu Y B, Chen H L, Yang P. *J. Inorg. Biochem.*, **2005**,**99**:1126-1134
- [21] Song Y F, Yang P. *Polyhedron*, **2001**,**20**:501-506
- [22] Han G Y, Yang P. *J. Inorg. Chem.*, **2002**,**91**:230-236
- [23] Morgan O, Wang S H, Morgan R J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:3773-3776
- [24] Mei W J, LIU J, Zheng K C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**,1352-1359
- [25] CHEN Hui-Li(陈绘丽), YANG Pin(杨 频). *Spectros. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2002**,**22**(6):983-986
- [26] Zhen Q X, Ye B H, Zhang Q L, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **1999**,**76**:47-53
- [27] LIU Jing-Gang(刘劲刚), YE Bao-Hui(叶保辉), JI Liang-Nian(计亮年), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1999**,**20**:523-525
- [28] Kumsr C V, Barton J K, Tuno N J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,**107**:5518-5523
- [29] Zhang Q L, Liu J H, Liu J Z, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**,**98**:1405-1412