

基于对羟基苯乙酸及邻菲罗啉的锰配合物的合成、 晶体结构、荧光性质及与 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: 合成了配合物 $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ =对羟基苯乙酸, phen=1, 10-邻菲罗啉), 并通过元素分析、红外光谱和热重分析对产物进行了表征, 用单晶 X-射线衍射方法测定了配合物的晶体结构。配合物属于单斜晶系, 空间群 $C2/c$, 晶胞参数: $a=2.485\ 1(3)\ \text{nm}$, $b=0.920\ 85(3)\ \text{nm}$, $c=1.718\ 3(3)\ \text{nm}$, $\beta=117.363(10)^\circ$, 晶胞体积: $V=3.492\ 2(9)\ \text{nm}^3$, 晶胞内结构基元数 $Z=4$, 式量 $M_r=735.64$ 。晶体结构分析表明, Mn(II) 离子分别与 2 个对羟基苯乙酸根的 2 个氧原子和 2 个 1,10-邻菲罗啉中的 4 个氮原子配位, 构成 1 个畸变的八面体结构。连续的八面体结构基元组成了一维链状聚合结构。另外, 用荧光光谱研究了配合物与 DNA 之间的相互作用。

关键词: 锰(II)配合物; 晶体结构; 荧光性质; DNA

中图分类号: O614.71⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1190-05

Synthesis, Crystal Structure, Luminescence Property and DNA-Binding of a Manganese(II) Complex with *p*-Hydroxyphenylacetic Acid and 1,10-Phenanthroline

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

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

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

Abstract: A complex of $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ =*p*-hydroxyphenylacetic acid, phen=1,10-phenanthroline) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR and TG-DTG. Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction method. The complex crystallizes in monolitic system with space group $C2/c$, cell parameters: $a=2.485\ 1(3)\ \text{nm}$, $b=0.920\ 85(3)\ \text{nm}$, $c=1.718\ 3(3)\ \text{nm}$, $\beta=117.363(10)^\circ$, cell volume: $V=3.492\ 2(9)\ \text{nm}^3$, number of molecules inside the cell: $Z=4$, relative molecular mass: $M_r=735.64$. The crystal structure shows that the manganese ion is coordination with two oxygen atoms from two *p*-hydroxyphenylacetic acid anions and four nitrogen atoms from two 1,10-phenanthroline molecules, forming a distorted capped octahedral coordination geometry. Successive octahedra related by *c* glide of eration share edges to generate a one-dimensional polymeric structure. In addition, the interaction of complex with DNA was also studied by ethidium bromide (EB) fluorescence spectroscopy. CCDC: 848474.

Key words: manganese(II) complex; crystal structure; luminescence property; DNA

收稿日期: 2011-10-14。收修改稿日期: 2012-03-10。

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

羧酸配合物具有丰富的配位结构类型,而且羧酸桥联多核配合物广泛存在于生物体内金属蛋白和金属酶的活性部位,使其在配位化学中占有重要地位^[1]。近年来,羧酸配合物在非线形光学材料^[2]、磁性材料^[3-4]、超导材料^[5-6]及催化^[7]等诸多领域显示出诱人的应用前景。对于此类配位聚合物的研究,不仅有助于了解生物体内桥连多核配合物所引起的各种生物功能,而且为寻找新的抗癌药物提供有用的信息,同时对设计理想的分子铁磁体材料也具有非常重要的价值。Mn 作为人体必需的微量元素之一,对人的生命和健康起着至关重要的作用^[8]。随着 1970 年锰超氧化物歧化酶的发现^[9],锰配合物因为其具有生物活性而受到越来越多的关注。基于羧酸配合物和锰配合物具有的良好性质,本文以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 对羟基苯乙酸, 邻菲罗啉为原料, 合成了一个新的链状六配位锰配合物 $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$ =对羟基苯乙酸, phen=1, 10-邻菲罗啉), 通过元素分析、红外光谱和热重分析对此配合物进行了表征, 并用单晶 X-射线衍射方法测定了配合物的晶体结构, 用荧光光谱研究了配合物与 DNA 之间的相互作用。

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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液配成 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($c_{\text{DNA}}=3.72 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 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 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对羟基苯乙酸、硫酸锰、邻菲罗啉、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, 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 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 英国爱丁堡公司 FLS 920 全功能型稳态荧光/瞬态荧光光谱仪; 瑞士 METTLER-TOLEDO 公司 TGA/SDTA 851^e 型热分析仪; 德国 Bruker 公司 APEXII CCD 单晶衍射仪。

1.2 配合物合成

称取 $1 \text{ mmol MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 $5 \text{ mL } 50\%$ 乙醇溶液当中, 另取 2 mmol 对羟基苯乙酸溶于 50% 的乙醇溶液 (10 mL), 将其逐滴加入到硫酸锰溶液中, 用 NaOH 溶液调节 pH 值到 7, 在 50°C 水浴下加热反应 12 h , 再滴加含 2 mmol 邻菲罗啉的 50% 乙醇溶液 (10 mL), 常温下搅拌反应 12 h 。将不溶物过滤, 滤液室温放置 5 d , 有大量淡黄色晶体析出, 产率为 73% 。对 $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_7\text{Mn}$ 进行元素分析 ($M_r=735.64$), 实验值(%): C, 65.31; H, 4.38; N, 7.62。计算值(%): C, 64.99; H, 4.25; N, 7.44。IR(cm^{-1}): $3444.3(\text{w})$, $2905.6(\text{m})$, $2893.4(\text{m})$, $1562.8(\text{s})$, $1380.8(\text{s})$, $1254.2(\text{s})$, $847.3(\text{m})$, $728.0(\text{m})$ 。

1.3 晶体结构分析方法

选用大小为 $0.051 \text{ mm} \times 0.047 \text{ mm} \times 0.032 \text{ mm}$ 的标题配合物单晶, 在德国 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用辐射 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073 \text{ nm}$), 在设定的 $4.80^\circ \leq 2\theta \leq 55.32^\circ$ 范围内收集衍射数据。衍射数据用程序 SADABS^[10] 进行经验吸收校正。晶体结构用 SHELXS-97^[11] 软件由直接法解出, 精修采用 SHELXL-97^[12], 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, 并对键长和键角加以限制 ($d(\text{O-H})=0.085 \text{ nm}$, $d(\text{H-H})=0.130 \text{ nm}$), 配合物的最后一致性因子 $R_1=0.0479$, $wR_2=0.1300$ 。主要晶体学数据列于表 1, 主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:848474。

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

Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_7\text{Mn}$	$F(000)$	1 524
Formula weight	735.64	Crystal size / mm	$0.051 \times 0.047 \times 0.032$
Crystal system	Monoclinic	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.40 to 27.66
Space group	$C2/c$	Reflections collected	26 324
a / nm	2.485 1(3)	Unique reflections	4 057
b / nm	0.920 85(3)	Rint	0.081 2
c / nm	1.718 3(3)	Completeness / %	99.3

续表 1

$\beta / (^{\circ})$	117.363(10)	Data / restraints / parameters	4 057 / 31 / 239
V / nm^3	3.492 2(9)	Goodness-of-fit on F^2	1.017
Z	4	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.0479$, $wR_2=0.1100$
Calculated density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.399	R indices (all data)	$R_1=0.100\ 7$, $wR_2=0.130\ 0$
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.436	$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	275, -299

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angle ($^{\circ}$) of the complex

Mn-O(3)	0.210 61(17)	Mn-N(1)#1	0.229 2(2)	C(8)-O(2)	0.120 8(3)
Mn-O(3)#1	0.210 61(17)	Mn-N(2)	0.232 0(2)	C(8)-O(3)	0.124 5(3)
Mn-N(1)	0.229 2(2)	Mn-N(2)#1	0.232 0(2)		
O(1)-Mn-O(1)#1	99.95(10)	O(1)#1-Mn-N(2)#1	87.54(7)	N(1)#1-Mn-N(2)	89.79(7)
O(1)-Mn-N(1)#1	87.65(7)	O(1)-Mn-N(2)	87.54(7)	N(1)-Mn-N(2)	71.41(7)
O(1)#1-Mn-N(1)#1	109.89(7)	O(1)#1-Mn-N(2)	159.07(7)	N(1)#1-Mn-N(1)	153.09(10)
O(1)-Mn-N(1)	109.89(7)	N(1)#1-Mn-N(1)	153.09(10)	N(2)#1-Mn-N(2)	92.31(10)
O(1)#1-Mn-N(1)	87.65(7)	N(1)#1-Mn-N(2)#1	71.41(7)		
O(1)-Mn-N(2)#1	159.07(7)	N(1)-Mn-N(2)#1	89.79(7)		

Symmetry code: #1: $-x, y, -z+1/2$.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在 3444 cm^{-1} 处有 1 个宽峰, 属于 O-H 键的伸缩振动, 说明配合物中含有水。 $2930\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰是 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动的特征吸收峰。 对羟基苯乙酸钠盐的 (COO^-) 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 1562 和 1390 cm^{-1} , 且 $\Delta\nu$ 值为 172 cm^{-1} 。 形成配合物后 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 振动峰分别出现在 1562 和 1381 cm^{-1} 处, $\Delta\nu$ 值为 181 cm^{-1} , 这表明对羟基苯乙酸的羧基以单齿配位方式存在的。 1254 cm^{-1} 的峰为酚羟基 C-O 伸缩振动峰。 邻菲罗啉的特征吸收峰出现在 $1514, 847$ 和 728 cm^{-1} 处, 与游离邻菲罗啉配体相比均向低波数移动, 表明邻菲罗啉以双齿螯合形式与金属离子配位。

2.2 晶体结构

配合物 $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构见图 1, 晶体结构分析结果表明, 结构基元中含有 1 个 Mn(II) 离子、2 个对羟基苯乙酸根离子、2 个邻菲罗啉分子和 1 个晶格水分子。 锰离子与 2 个邻菲罗啉的 4 个氮原子、2 个对羟基苯乙酸根的 2 个氧原子配位, 构成畸变的八面体。 2 个对羟基苯乙酸根均利用羧基单键氧原子与 Mn(II) 单齿配位, Mn-O 键长为 $0.210\ 61(17)\text{ nm}$, 羧基的 2 个碳氧键长区别明显, 分别为 $0.120\ 8(3)$ 和 $0.124\ 5(3)\text{ nm}$, 这与报道的六配位

Mn 羧酸配合物类似^[13-14]。 2 个邻菲罗啉分子与 Mn(II) 双齿螯合配位, Mn-N 键长 $0.229\ 2(2)\text{ nm}$, 螯合角 $\text{N}(1)-\text{Mn}-\text{N}(2)=71.41(7)^{\circ}$ 。 2 个 phen 所在的 2 个最小二乘平面接近垂直, 二面角为 83.932° 。 结晶水分子通过 2 个较弱的分子内氢键与羧基的配位氧相连。

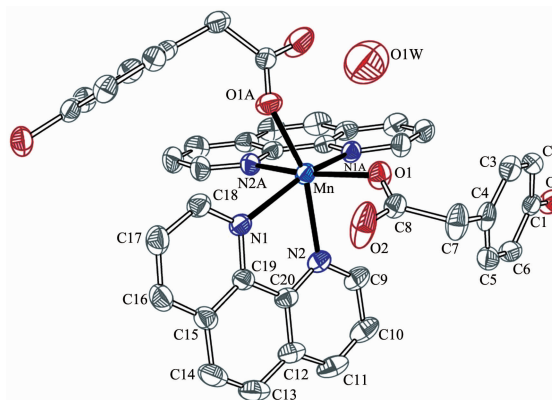
Symmetry code: A: $-x, y, 0.5-z$

图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex with ellipsoids shown at 30% level

如图 2 所示, 相邻的结构基元通过氢键 $d(\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{W})\cdots\text{O}(1))$ (对称操作: $-x, y, 0.5-z$) 作用构成了一维链状结构, 且相邻的 $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ 距离为 $1.075\ 45(14)\text{ nm}$ 。 沿 ac 方向, 一维链之间分别通过 1, 10-邻菲罗啉的芳香环形成弱的 $\pi-\pi$ 堆积作用, 其环质心距离为 $0.447\ 3\text{ nm}$ ($\text{Cg}1\cdots\text{Cg}2$) (对称操作:

$-x, y, 0.5-z$), 垂直距离为 $0.354\ 9(2)\ \text{nm}$ ($\text{Cg1} \cdots \text{Cg2}$) (对称操作: $-x, y, 0.5-z$)。 π - π 堆积作用将一维链串联成二维超分子层状结构。此外, 层与层之间在氢

键 $d(\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{W}) \cdots \text{O}(1))$ (对称操作: $-x, y, 0.5-z$) 和 1,10-邻菲罗啉的芳香环形成的 π - π 堆积作用下筑成了一个三维超分子网状结构。氢键数据列于表3。

表3 配合物氢键数据表

Table 3 Hydrogen bond data of the complex

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^{\circ})$
$\text{O}(3)-\text{H}(1\text{A}) \cdots \text{O}(2)\#2$	0.82	1.78	2.603(3)	177.2
$\text{O}(1\text{W})-\text{H}(1\text{W}) \cdots \text{O}(1)$	0.88(2)	2.60(6)	3.217(6)	128(6)

Symmetry code: #2: $x, -y+2, z-1/2$.

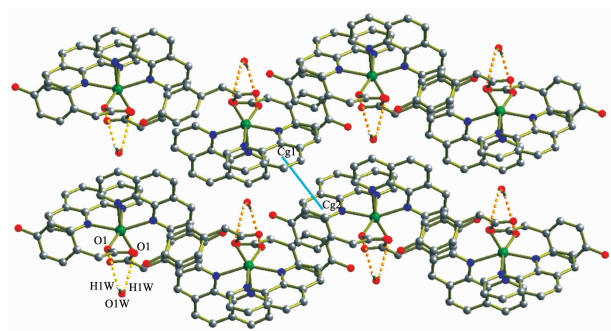


图2 配合物的二维超分子层状结构

Fig.2 2D supramolecular layer of the complex

2.3 热分析

分析配合物的 TG-DTG 曲线, 可知该配合物的热分解过程可大致分 2 个阶段进行: 第一个失重台阶, 在 $170\sim 200\ ^{\circ}\text{C}$ 之间, 质量损失为 2.48% , 对应失去 1 个晶格水分子 (理论失重 2.45%); 第二个失重台阶, 在 $200\sim 434\ ^{\circ}\text{C}$ 之间, 质量损失为 84.91% , 对应失去 2 个对羟基苯乙酸根和 2 个邻菲罗啉分子 (理论失重率 85.24%); 最终残留物质量为 12.31% , 推断残余物可能是 MnO_2 (理论残留: 11.82%)。

2.4 配合物的荧光性质

标题配合物的激发光谱和发射光谱如图 3 所示。固定 Mn^{2+} 的特征发射光波长 $508\ \text{nm}$, 在 $200\sim$

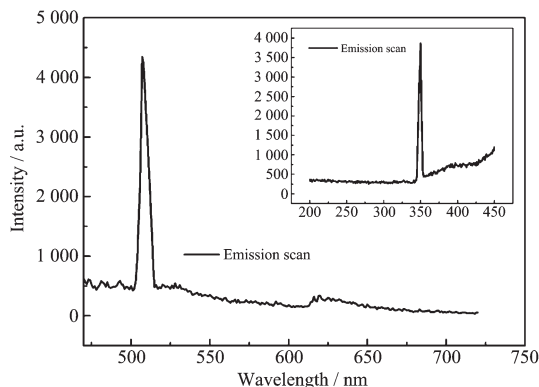
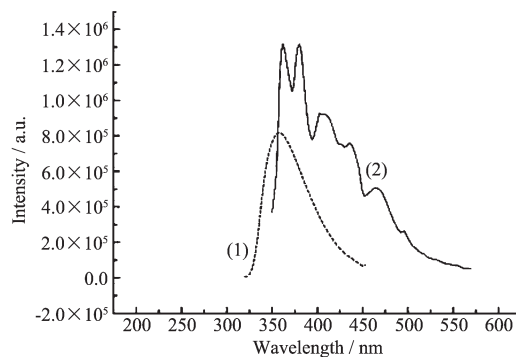


图3 配合物的激发光谱和发射光谱

Fig.3 Excitation and emission curves of the complex

$450\ \text{nm}$ 范围内测得激发光谱 (见小图), 发现在 $350\ \text{nm}$ 处有一个强的吸收峰, 半高宽 $4.74\ \text{nm}$ 。固定激发光波长为 $350\ \text{nm}$, 在 $470\sim 720\ \text{nm}$ 范围扫描发射光谱, 发射谱中 $508\ \text{nm}$ 处有一个强发射峰, 半高宽 $6.32\ \text{nm}$ 。在相同条件下测定了对羟基苯乙酸和 phen 荧光图谱 (见图 4), 由图可知, 它们的发射峰位置在 $360\ \text{nm}$ 附近, 大致能重合, 与配合物的激发峰有部分重叠, 说明配体能将吸收的能量传递给中心离子 Mn^{2+} , 起到一定的敏化作用。

(1) Emission spectrum of *p*-hydroxyphenylacetic acid;

(2) Emission spectrum of 1,10-phenanthroline

图4 对羟基苯乙酸和邻菲咯啉的荧光图谱

Fig.4 Fluorescence emission spectrum of
p-hydroxyphenylacetic acid and
1,10-phenanthroline

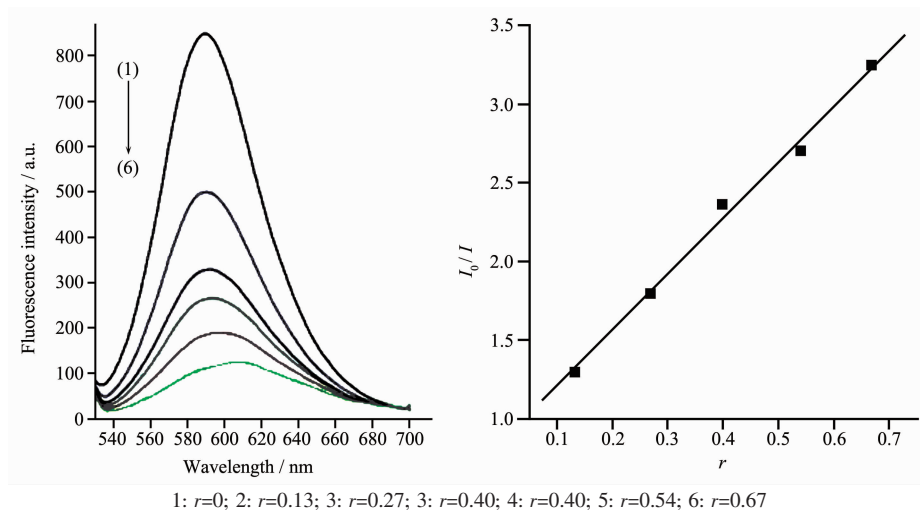
2.5 配合物与 DNA 作用的溴化乙锭(EB)荧光光谱

EB 是一种荧光染料, 但其本身的荧光很弱。在 DNA 溶液中, EB 能平行地插 DNA 内部双螺旋结构的碱基之间并紧密结合, 从而使荧光强度显著增大。当配合物与 DNA 作用后, 能把 EB 从 DNA 双螺旋中挤出, 导致荧光强度显著减小, 因而 EB 可用作 DNA 结构的荧光探针^[15]。

图 5 为配合物对 EB-DNA 复合体系的荧光淬灭曲线, 从图中可以看出, 随着配合物的加入, EB-

DNA 复合体系的荧光强度显著降低,说明发生了类似于 EB 的插入作用。由于配合物取代了 EB-DNA 复合体系中的相当数量的 EB 分子,导致了 EB-DNA 体系荧光强度的显著降低,说明配合物与 EB 发生了相当程度的竞争反应。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 体系的荧光淬灭常数^[16]: I_0/I

$I=I_0+K_{\text{sq}}r$,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 淬灭常数(linear Stern-Volmer quench constant)。以 I_0/I 对 r 作图,直线的斜率即为 K_{sq} 。从图 5 可得配合物的 K_{sq} 为 3.54,表明配合物与 DNA 之间有较强的插入作用^[17-18]。



1: $r=0$; 2: $r=0.13$; 3: $r=0.27$; 3: $r=0.40$; 4: $r=0.40$; 5: $r=0.54$; 6: $r=0.67$

图 5 配合物对 EB-DNA 复合物荧光光谱的影响

Fig.5 Effects of the complex on the fluorescence spectra of EB-DNA system

参考文献:

- [1] Catherine D S, Lito A, Lykourgos I, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**,**89**:89-96
- [2] Santo D B, Ignazio F, Pietro M, et al. *Macromolecules*, **1996**, **29**:4478-4485
- [3] WANG Tao(王涛), LIU Guang-Xiang(刘光祥), WANG Yan(王彦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):771-775
- [4] Pan Z R, Song Y, Zheng H G, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47** (12):5162-5168
- [5] Lei Z X, Zhu Q Y, Dai J, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**(10): 4385-4387
- [6] Shen E H, Li Y G, Wang E B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**:65-67
- [7] Monge M A, Iglesias M, Snejko N, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**(9):2429-2432
- [8] YANG Ke-Di(杨克敌). *Trace Elements and Health(微量元素与健康)*. Beijing: Science Press, **2003**.
- [9] Keele B B, McCord J M, Fridovich I, et al. *J. Biol. Chem.*, **1970**,**245**:6176-6180
- [10] Sheldrick G M. *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- [11] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Hu Z Q, Wu L B, Lai G Q. *Acta Cryst.*, **2006**,**E62**:m712-m713
- [14] HUO Li-Hua(霍丽华), GAO Shan(高山), LIU Ji-Wei(刘继伟), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2005**, **24**(3):334-338
- [15] JIN Lan(靳兰), YANG Pin(杨频), LI Qing-Shan(李青山). *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1996**,**17**(9):1345-1348
- [16] Lakowicz J R, Weber G. *Biochemistry*, **1973**,**12** (21):4161-4170
- [17] Liu J, Zhang T X, Lu T B, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**,**91** (3/4):269-276
- [18] Baguley B C, Le Bret M. *Biochemistry*, **1984**,**23**(5):937-943