

2,4-二氧乙酸苯甲酸镉配合物的合成、晶体结构、 荧光性质及与 DNA 作用

余玉叶^{*,1,3} 石 沛¹ 盛秀冬² 张 毅² 陈小菊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)

(³ 浙江金华职业技术学院, 金华 321007)

摘要: 以自行设计合成的兼有刚柔两性的芳香三羧酸 2,4-二氧乙酸苯甲酸(H₃BOABA)为第一配体, 菲咯啉(phen)为第二配体, 合成了 2 个配合物[Cd₃(BOABA)₂(phen)₂] (**1**), [CdNa(BOABA)(phen)] (**2**)。用元素分析、红外光谱、热重分析等进行表征; 用单晶 X-衍射方法测定了配合物的晶体结构, 配合物 **1** 是三金属簇的一维双链, phen 修饰在两侧, 大量的弱 π - π 堆积作用使得分子呈现出二维平面结构, 配合物 **2** 是由镉、钠 2 种金属离子构成的(3,4,7)-连接的二维平面结构。用溴化乙锭荧光探针初步研究了它们与 DNA 作用的强度和模式; 此外对它们的固体荧光性质进行了研究, 2 种配合物均表现出了较好的发光性质。

关键词: 镉配合物; 2,4-二氧乙酸苯甲酸; 晶体结构; DNA; 荧光性质

中图分类号: O614.112; O614.24+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)10-2332-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.335

Synthesis, Crystal Structures, Luminescent Properties and DNA-Binding of Cadmium Complexes with 2,4-Bis-oxyacetate-benzoic Acid

YU Yu-Ye^{*,1,3} SHI Pei¹ SHENG Xiu-Dong² ZHANG Yi² CHEN Xiao-Ju¹ ZHAO Guo-Liang^{*,1,2}

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

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

(³Jinhua Polytechnic, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Two complexes [Cd₃(BOABA)₂(phen)₂] (**1**), [CdNa(BOABA)(phen)] (**2**) were designed and synthesized under solvothermal and hydrothermal reactions by using 2,4-bis-oxyacetate-benzoic acid (H₃BOABA) which possesses one rigid carboxyl group and two flexible carboxyl groups as first ligand, phenanthroline (phen) as auxiliary ligand and characterized by elemental analysis, IR spectra, TG. Crystal structures of the complexes were determined by single crystal X-ray diffraction method. Complex **1** is one dimensional double-edge construction bases on three nuclear metal clusters, that π - π stacking results two dimensional plane. Complex **2** is a unique two dimensional(3,4,7)-connected plane, consisting of Cd(II) and Na(I). The interaction between the complex and DNA was studied by EtBr fluorescence probe. Photoluminescence studies indicate that the complexes may be excellent candidates for potential photoactive materials. CCDC: 883095, **1**; 883093, **2**.

Key words: Cd complex; 2,4-bis-oxyacetate-benzoic acid; crystal structure; DNA-binding; photoluminescence

收稿日期: 2014-04-22。收修改稿日期: 2014-05-22。

浙江省自然科学基金(No.LY12B01003)和浙江省教育厅项目(No.ZC200803697)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jhyuyy@126.com, sky53@zjnu.cn

0 引言

羧酸配体是一类非常重要的有机配体,通过自行设计合成可获得结构新颖^[1-2],性能优异^[3],配位方式多样的配体^[4]。羧基本身的电负性和阳离子的电正性中和,能降低抗衡离子效应^[5],此外,羧基的氧原子可以与氢原子形成丰富的氢键,有利于结构的稳定^[6]。目前对刚性芳香羧酸类配体构筑的配合物的研究已经较为广泛和深入,因为刚性芳香羧酸类配体的芳香环具有稳定性,同时芳香环上多个羧基的取代位置可变,羧基的配位平面还可以发生旋转,取向灵活有利于形成新颖结构的配合物。可是对于柔性羧酸类配体及其配合物的研究相对较少,而对于兼具刚柔两性的芳香羧酸配合物的系统研究则更为少见。

苯氧乙酸及其衍生物是一类兼具有柔性与刚性的羧酸配体,具有很好的生物活性,它不但在农业方面如传统的杀菌剂、植物生长调节剂及农业除草剂等方面得到了应用^[7-8]。迄今为止,关于苯氧乙酸配合物的研究较少,仅有的一些报道^[9-11]也仅仅局限于苯氧乙酸配合物的合成和结构方面的研究,有关 2,4-二氧乙酸苯甲酸配合物的合成以及荧光性质的研究还未见报道。2,4-二氧乙酸苯甲酸作为配体构筑配合物时,该配体中不但存在刚性芳香环,而且芳香环上具有柔性的氧乙酸基;同时 2,4-二氧乙酸苯甲酸的 3 个羧基所处的位置空间位阻小,易于构筑具有孔洞的结构^[12-13]。另外,还可以通过调节 pH 值来调控去质子化程度,形成结构不同的配合物^[14]。因此,2,4-二氧乙酸苯甲酸本身具有的这种性质决定了它的配位方式灵活多样,便于组装成性能优异的配位聚合物。

本文自行设计合成了 2,4-二氧乙酸苯甲酸(H_3BOABA)配体,并制得了相应的镉配合物 $[Cd_3(BOABA)_2(phen)_2]$ (1), $[CdNa(BOABA)(phen)]$ (2)。用元素分析、红外光谱、热重分析等手段进行表征;用单晶 X 射线衍射测定了配合物的结构;用溴化乙锭荧光探针初步研究了它们与 DNA 作用的强度和模式,同时对它们的固体荧光性质进行了研究,两种配合物均表现出了较好的发光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,4-二羟基苯甲酸、氯乙酸、菲咯啉、盐酸、无水

乙醇、氢氧化钠、氯化镉、丙酮、 N,N -二甲基甲酰胺等试剂均为市售分析纯试剂,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 $A_{260}/A_{280}=1.8 \sim 2.0$,在 4°C 下保存,在 4 d 之内使用;Tris-HCl 缓冲溶液的 pH 值为 7.40,其中 c_{Tris} 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

化合物表征及单晶结构测定采用的仪器:德国 Bruker 公司 Smart APEX II 型 X-射线单晶衍射仪;瑞士 Bruker 公司 Avance 600 MHz 核磁共振仪;德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪;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 FLS920 型稳态荧光/瞬态荧光光谱仪;瑞士 Mettler-Toledo 公司 TGA/SDTA 851° 热分析仪。

1.2 配体的合成

2,4-二氧乙酸苯甲酸的合成路线如下图 1 所示。

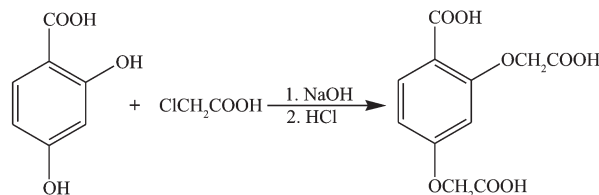


图 1 H_3BOABA 配体的合成

Fig.1 Synthesis of H_3BOABA ligand

将 2,4-二羟基苯甲酸(0.1 mol)、氯乙酸、氢氧化钠按 1:5:3 的物质的量之比溶于 40 mL 去离子水中,于 90°C 碱性环境下回流搅拌,直至 pH 值不再变化,继续回流 2 h。然后用浓盐酸趁热酸化调节 pH 值至 3 左右,冷却得白色沉淀,抽滤。用乙醇水溶液洗涤,烘干,研磨,得到白色粉末状固体,产率 90%。m.p. $272 \sim 273^\circ\text{C}$ 。化学式为 $C_{11}H_{10}O_8$,元素分析理论值(%):C,48.90;H,3.73。实验值(%):C,48.96;H,3.68。主要 IR (KBr, cm^{-1}):3 437m,2 922s,2 488s,2 364m,2 345w,1 697s,1 641m,1 612s,1 508m,1 422s,1 375s,1 322s,1 250w,1 233s,1 187m,1 168s,1 092m,1 052w,982m,934w,835m,788m,773w,694m; ^1H NMR(DMSO- d_6) δ :11.34(s,1H,-COOH),10.54(s,1H,-COOH),10.28(s,1H,-COOH),7.44(d,1H,Ar-H),6.79(d,1H,Ar-H),6.58(dd,1H,Ar-H),4.69(s,2H,-CH₂-),4.52(s,2H,-CH₂-)。

1.3 配合物的合成

$[Cd_3(BOABA)_2(phen)_2]$ (1) 的合成:将反应物

H₃BOABA (0.5 mmol, 0.135 g), Cd(OH)₂ (0.5 mmol, 0.073 g) 和 phen (0.2 mmol, 0.040 g) 加入 25 mL 的衬有聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 再加入去离子水、乙醇、丙酮各 5 mL, 密封, 在 433 K 下反应 72 h, 程序控温冷却至室温, 过滤, 洗涤, 得到适合单晶测定的无色块状晶体, 产率 37% (基于 phen)。化学式为 C₄₆H₃₀N₄O₁₆Cd₃, 元素分析理论值 (%): C, 44.68; H, 2.80; N, 4.57。实验值 (%): C, 44.84; H, 2.63; N, 4.55。

[CdNa(BOABA)(phen)] (2) 的合成: 按上述合成方法, 将反应物 H₃BOABA (0.5 mmol, 0.135 g), CdCl₂·2.5H₂O (0.2 mmol, 0.046 g), phen (0.2 mmol, 0.040 g) 和 NaOH (0.4 mmol, 0.016 g) 加入衬有聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 得到适合单晶测定的无色块状晶体, 产率 58% (基于 phen)。化学式为 C₂₃H₁₅N₂O₈CdNa, 元素分析理论值 (%): C, 47.48; H, 2.60; N, 4.81。实验值 (%): C, 47.40; H, 2.78; N, 4.83。

1.4 晶体结构测定

选用晶体大小适宜的配合物单晶, 在德国

Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上上进行衍射实验。用辐射 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 在设定的 2θ 范围内收集衍射数据。衍射数据用程序 SADABS 进行经验吸收校正^[15]。晶体结构用 SHELXS-97 软件由直接法解出^[16], 所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子采用 SHELXL-97^[17] 进行全矩阵最小二乘法精修。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。主要晶体学数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2 和 3。

CCDC: 883095, 1; 883093, 2。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱(IR)分析

配合物的红外光谱表明, 两个配合物在 2 900 cm⁻¹ 到 2 950 cm⁻¹ 范围内的弱吸收峰归属于 H₃BOABA 配体中 -CH₂- 的伸缩振动。配体在 1 697 cm⁻¹ 处羧基特征吸收峰均消失, 代替它的是 COO⁻

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for complexes 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₄₆ H ₃₀ Cd ₃ N ₄ O ₁₆	C ₂₃ H ₁₅ CdN ₂ NaO ₈
Formula weight	1 231.97	582.76
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	0.830 05(6)	0.708 000(10)
<i>b</i> / nm	0.923 68(7)	0.990 53(2)
<i>c</i> / nm	2.799 4(2)	2.884 55(5)
β / (°)	104.183(4)	94.378 0(10)
<i>V</i> / nm ³	2.080 9(3)	2.017 02(6)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.966	1.919
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.604	1.164
Crystal size / mm	0.314×0.232×0.178	0.406×0.124×0.122
Crystal color	Colorless	Colorless
<i>F</i> (000)	1 212	1 160
Reflections collected	32 312	16 871
Unique reflections	4 802	4 564
θ range / (°)	1.50~27.60	2.17~27.56
<i>R</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.020 1	0.023 9
<i>wR</i>	0.052 2	0.055 5
Goodness-of-fit (on <i>F</i> ²)	1.022	1.035
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	387, -789	369, -322

表 2 配合物 1 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected distances (nm) and angles (°) of complex 1

Cd(1)-O(3)#1	0.228 03(15)	Cd(1)-O(8)	0.245 60(13)	Cd(2)-O(2)	0.228 71(13)
Cd(1)-O(7)	0.233 22(15)	Cd(1)-O(1)#2	0.247 12(16)	Cd(2)-O(8)#2	0.238 28(14)
Cd(1)-N(1)	0.236 90(18)	Cd(2)-O(4)#1	0.219 30(15)	Cd(2)-O(8)	0.238 28(14)
Cd(1)-N(2)	0.236 93(17)	Cd(2)-O(4)#3	0.219 30(15)		
Cd(1)-O(2)#2	0.238 42(14)	Cd(2)-O(2)#2	0.228 71(13)		
O(3)#1-Cd(1)-O(7)	88.18(6)	N(2)-Cd(1)-O(8)	147.42(5)	O(2)#2-Cd(2)-O(2)	180.00(4)
O(3)#1-Cd(1)-N(1)	178.39(6)	O(2)#2-Cd(1)-O(8)	73.92(4)	O(4)#1-Cd(2)-O(8)#2	92.13(6)
O(7)-Cd(1)-N(1)	93.31(6)	O(3)#1-Cd(1)-O(1)#2	88.82(6)	O(4)#3-Cd(2)-O(8)#2	87.87(6)
O(3)#1-Cd(1)-N(2)	108.40(6)	O(7)-Cd(1)-O(1)#2	176.26(5)	O(2)#2-Cd(2)-O(8)#2	102.91(5)
O(7)-Cd(1)-N(2)	99.86(5)	N(1)-Cd(1)-O(1)#2	89.67(6)	O(2)-Cd(2)-O(8)#2	77.09(5)
N(1)-Cd(1)-N(2)	70.76(6)	N(2)-Cd(1)-O(1)#2	78.99(5)	O(4)#1-Cd(2)-O(8)	87.87(6)
O(3)#1-Cd(1)-O(2)#2	94.22(5)	O(2)#2-Cd(1)-O(1)#2	53.85(4)	O(4)#3-Cd(2)-O(8)	92.13(6)
O(7)-Cd(1)-O(2)#2	128.64(5)	O(8)-Cd(1)-O(1)#2	127.66(4)	O(2)#2-Cd(2)-O(8)	77.09(5)
N(1)-Cd(1)-O(2)#2	85.32(5)	O(4)#1-Cd(2)-O(4)#3	180.00(13)	O(2)-Cd(2)-O(8)	102.91(5)
N(2)-Cd(1)-O(2)#2	127.23(5)	O(4)#1-Cd(2)-O(2)#2	85.29(6)	O(8)#2-Cd(2)-O(8)	180.00(5)
O(3)#1-Cd(1)-O(8)	92.21(5)	O(4)#3-Cd(2)-O(2)#2	94.71(6)	Cd(2)-O(2)-Cd(1)#2	100.17(5)
O(7)-Cd(1)-O(8)	54.72(4)	O(4)#1-Cd(2)-O(2)	94.71(6)	Cd(2)-O(8)-Cd(1)	95.54(5)
N(1)-Cd(1)-O(8)	89.14(5)	O(4)#3-Cd(2)-O(2)	85.29(6)		

Symmetry code: #1: $-x+2, -y+1, -z$; #2: $-x+2, -y+2, -z$; #3: $x, y+1, z$; #4: $x, y-1, z$

表 3 配合物 2 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected distances (nm) and angles (°) of complex 2

Cd(1)-O(8)	0.223 89(14)	Cd(1)-N(2)	0.237 73(18)	O(8)-Na(1)	0.230 67(16)
Cd(1)-O(4)#1	0.227 01(15)	O(3)-Na(1)#1	0.240 79(17)	Na(1)-O(6)#3	0.242 67(16)
O(5)-Cd(1)#2	0.228 05(15)	O(3)-Na(1)	0.252 68(18)	Na(1)-O(6)#4	0.249 51(17)
Cd(1)-N(1)	0.233 41(16)	O(2)-Na(1)	0.260 23(16)		
O(8)-Cd(1)-O(4)#1	117.09(5)	O(3)#1-Na(1)-O(3)	75.23(6)	O(6)#4-Na(1)-C(1)#5	99.43(5)
O(8)-Cd(1)-O(5)#2	104.44(5)	O(6)#5-Na(1)-O(3)	79.40(5)	O(3)-Na(1)-C(1)#5	66.96(5)
O(4)#1-Cd(1)-O(5)#2	85.10(6)	O(6)#4-Na(1)-O(3)	164.49(6)	O(2)-Na(1)-C(1)#5	106.71(5)
O(8)-Cd(1)-N(1)	136.98(5)	O(8)-Na(1)-O(2)	67.42(5)	O(1)#5-Na(1)-C(1)#5	47.28(4)
O(4)#1-Cd(1)-N(1)	104.86(5)	O(3)#1-Na(1)-O(2)	111.70(6)	O(8)-Na(1)-Na(1)#6	122.70(6)
O(5)#2-Cd(1)-N(1)	87.53(6)	O(6)#5-Na(1)-O(2)	98.73(5)	O(3)#1-Na(1)-Na(1)#6	132.85(6)
O(8)-Cd(1)-N(2)	102.05(6)	O(6)#4-Na(1)-O(2)	117.90(5)	O(6)#5-Na(1)-Na(1)#6	43.41(4)
O(4)#1-Cd(1)-N(2)	85.33(5)	O(3)-Na(1)-O(2)	62.38(5)	O(6)#4-Na(1)-Na(1)#6	41.94(4)
O(5)#2-Cd(1)-N(2)	153.36(5)	O(8)-Na(1)-O(1)#5	138.55(5)	O(3)-Na(1)-Na(1)#6	122.75(5)
N(1)-Cd(1)-N(2)	71.05(6)	O(3)#1-Na(1)-O(1)#5	76.99(5)	O(2)-Na(1)-Na(1)#6	115.11(5)
O(8)-Na(1)-O(3)#1	80.44(6)	O(6)#5-Na(1)-O(1)#5	58.33(5)	O(1)#5-Na(1)-Na(1)#6	58.45(3)
O(8)-Na(1)-O(6)#5	155.64(6)	O(6)#4-Na(1)-O(1)#5	75.62(5)	C(1)#5-Na(1)-Na(1)#6	59.49(4)
O(3)#1-Na(1)-O(6)#5	123.88(6)	O(3)-Na(1)-O(1)#5	98.41(5)	Na(1)#1-O(3)-Na(1)	104.77(6)
O(8)-Na(1)-O(6)#4	84.12(6)	O(2)-Na(1)-O(1)#5	153.84(5)	Na(1)#3-O(6)-Na(1)#4	94.65(5)
O(3)#1-Na(1)-O(6)#4	116.37(6)	O(8)-Na(1)-C(1)#5	174.12(6)	Cd(1)-O(8)-Na(1)	111.35(6)
O(6)#5-Na(1)-O(6)#4	85.35(5)	O(3)#1-Na(1)-C(1)#5	101.95(6)		
O(8)-Na(1)-O(3)	108.85(6)	O(6)#5-Na(1)-C(1)#5	22.24(5)		

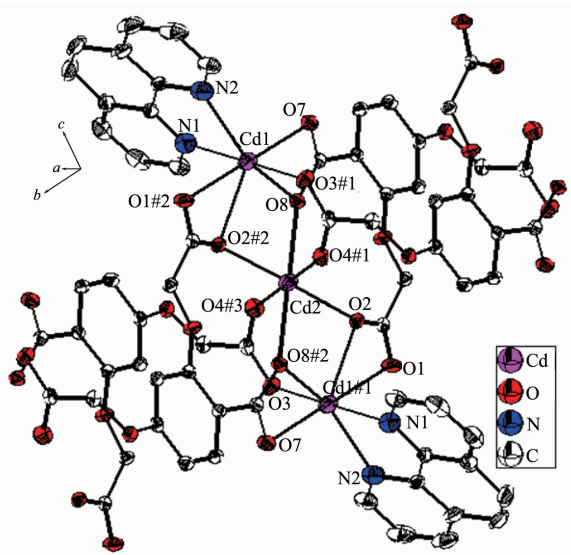
Symmetry code: #1: $-x, -y+3, -z$; #2: $-x, -y+2, -z$; #3: $x, y-1, z$; #4: $-x-1, -y+2, -z$; #5: $x, y+1, z$; #6: $-x-1, -y+3, -z$

对称和反对称吸收峰,这说明羧基中的氧原子已经与金属离子进行配位^[18]。从 2 个配合物的红外数据可见,在 $1\,560\sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$ 范围内的强吸收峰可指认为 COO^- 的不对称伸缩振动,而 COO^- 的对称伸缩振动则出现在 $1\,370\sim 1\,550\text{ cm}^{-1}$ 范围内。另外,在大约 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 范围观察到的峰归属于配体中苯酚的 C-O 伸缩振动,其他由于不同配合物中配体采取不同的配位模式,而分别显示出各自不同的特征吸收。配合物 **1**、**2** 中没有出现大而宽的羟基特征伸缩振动,说明配合物不含水,与配合物的单晶衍射结构测定结果和热重分析结果相吻合。

2.2 晶体结构解析

2.2.1 配合物 **1** 的结构

单晶 X-射线衍射表明,配合物 **1** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,是 1 个三金属簇的一维双链结构。它的基本结构单元中含有 1.5 个 Cd(II) 离子,1 个 BOABA^{3-} 配体和 1 个菲咯啉分子。如图 2 所示,其中 Cd(1) 离子与 3 个 BOABA^{3-} 配体中 5 个羧基上的氧原子(其中 2 个来自刚性的羧酸基团,3 个来自柔性的羧酸基团),1 个菲咯啉分子上的 2 个氮原子配位,构成五角双锥构型。其中的 Cd-O 键长为 $\text{Cd(1)-O } 0.228\,03(15)\sim 0.233\,22(15)\text{ nm}$,与文献^[19]报道的镉配合物的 Cd-O 配位键长接近。 Cd(2) 离子则采取六配位的八面体配位模式(图 3),其中 Cd(2) 离子分别与 4 个 BOABA^{3-} 配体的 4 个羧基上的氧原子配位



Symmetry code: #1: $-x+2, -y+1, -z$; #2: $-x+2, -y+2, -z$; #3: $x, y+1, z$; #4: $x, y-1, z$

图 2 配合物 **1** 的分子结构图(椭球率 30%)

Fig.2 Molecular structure of the complex **1** (Ellipsoids are shown at the 30% level)

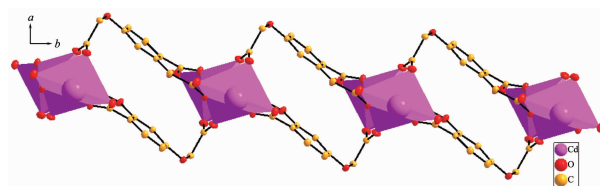


图 3 配合物 **1** 沿着 b 轴方向的一维双重链

Fig.3 One dimensional double strand of complex **1** along b axis

($\text{Cd(2)-O } 0.219\,30(15)\sim 0.238\,28(14)\text{ nm}$),其中 2 个来自刚性的羧酸基团,4 个来自柔性的羧酸基团。分析结果表明, H_3BOABA 配体中的 3 个羧基全部去质子化并参与配位。

在 **1** 中,相邻的 2 个 Cd 离子通过羧基相连 ($\text{Cd(1)-Cd(2)}\,0.358\,33(3)\text{ nm}$),形成了三核金属簇。每一对 BOABA^{3-} 配体通过平行对立的方式连接相邻的金属簇,从而形成了 b 轴方向的一维双重链(图 3),每个菲咯啉分子构成了 1 个 π 平面,2 个 π 平面间的二面角为 59.84° ,质心坐标为 $(-x, -0.5+y, 0.5-z)$,两个 π 平面的质心间距是 $0.750\,65(4)\text{ nm}$,菲咯啉分子之间的微弱的 $\pi\cdots\pi$ 作用,形成了 bc 面的二维平面结构(图 4)。

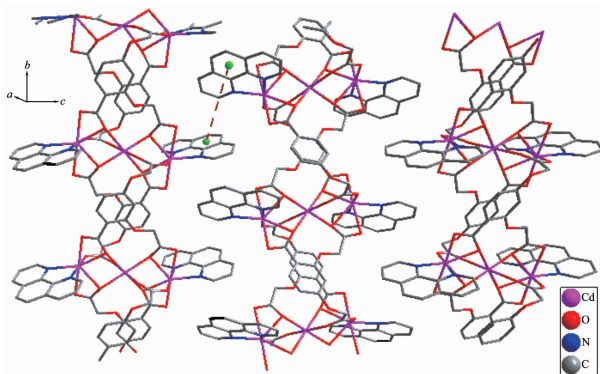


图 4 弱 $\pi\cdots\pi$ 作用形成的二维平面图

Fig.4 Two dimensional $\pi\cdots\pi$ stacking on bc plane of complex **1**

2.2.2 配合物 **2** 的结构

单晶 X-射线衍射表明,配合物 **2** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,是 1 个(3,4,7)-连接的二维平面结构。它的基本结构单元中包括 1 个晶体学独立的 Cd(II) 离子,1 个晶体学独立的 Na(I) 离子,1 个 BOABA^{3-} 配体和 1 个菲咯啉分子。中心金属离子 Cd(II) 的配位数是 5, Na(I) 的配位数是 6。如图 5 所示, Cd(II) 离子分别与 3 个 BOABA^{3-} 配体的 3 个羧基氧原子配位($\text{Cd(1)-O } 0.228\,05(15)\sim 0.223\,89(14)\text{ nm}$),其中 1 个来自刚性的羧基基团,2 个来自柔性的羧基

基团, 以及与来自菲咯啉的 2 个氮原子 (Cd(1)-N 0.233 41(16)~0.237 73(18) nm) 配位, Na(I) 离子与 4 个 BOABA³⁻ 配体的 6 个羧基氧原子配位, 其中 1 个来自刚性羧基团, 5 个来自柔性的羧基团 (Na(1)-O 0.240 79(17)~0.260 23(16) nm), 与文献^[20]比较, Cd-O 和 Na-O 的配位键的键长都在正常的范围之内。H₃BOABA 配体的羧基全部去质子化参与配位。

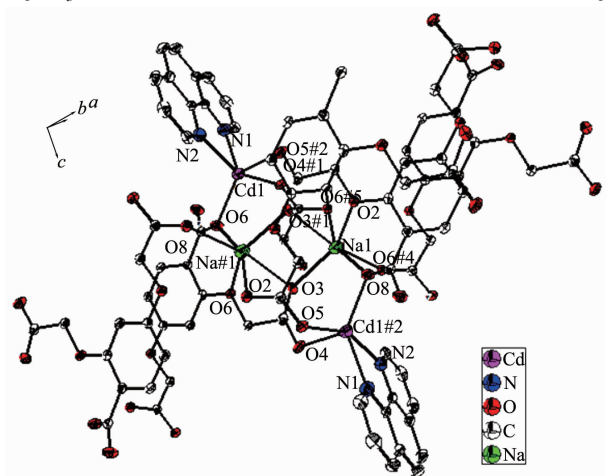


图 5 配合物 2 的分子结构图(椭球率 30%)

Fig.5 Molecular structure of the complex 2 (Ellipsoids are shown at the 30% level)

从图 6 可以看出, 配合物中的 Na 离子经由配体的羧基氧原子形成了 ac 面的一维链, 相邻的 2 个 Na(I) 之间的距离为 0.391 0 nm, Cd(II) 分居 Na(I) 的两侧, 相邻 Cd(II)-Na(I) 距离为 0.375 4 nm, 相邻的 Cd(II)-Cd(II) 距离为 0.776 5 nm。同时每一对 BOABA³⁻ 配体通过平行对立的方式连接相邻的 2 个 Na 离子组成了一维链, 进而形成了一个双面连接的二维平面结构(图 7), 每个菲咯啉分子构成了 1 个 π 平面, 2 个 π 平面间的二面角为 $0.617 (68)^\circ$, 质心坐标为 $(x, -1+y, z)$, 2 个 π 平面的质心间距是 0.990 53(2) nm。每一个 BOABA³⁻ 分子也构成 1 个 π 平面, 2 个 π 平面间的二面角为 $20.743(69)^\circ$, 质心坐

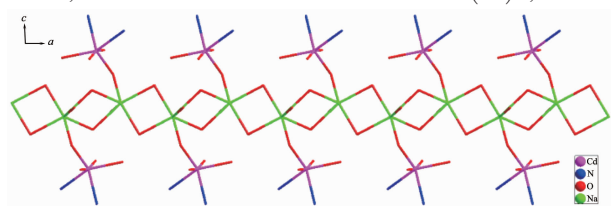


图 6 配合物 2 沿着 a 轴方向的一维链

Fig.6 One dimensional ladder chain of complex 2 along a axis

标为 $(-1-x, 2-y, -z)$, 2 个 π 平面的质心间距是 0.374 56 nm。如果把 Cd(II) 和 Na(I) 分别作为节点, H₃BOABA 配体作为一个节点, 可以得到一个 (3,4,7)-连接的二维拓扑网络(图 8)。

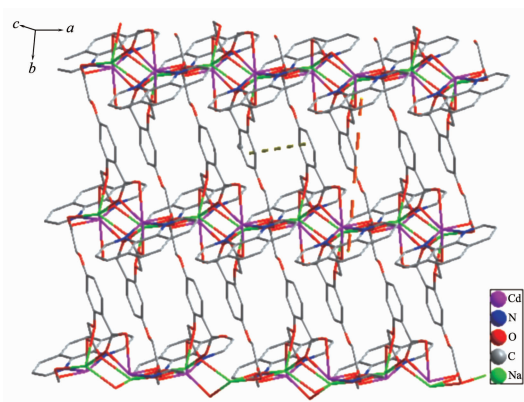


图 7 配合物 2 的分子堆积图

Fig.7 Packing mode of complex 2

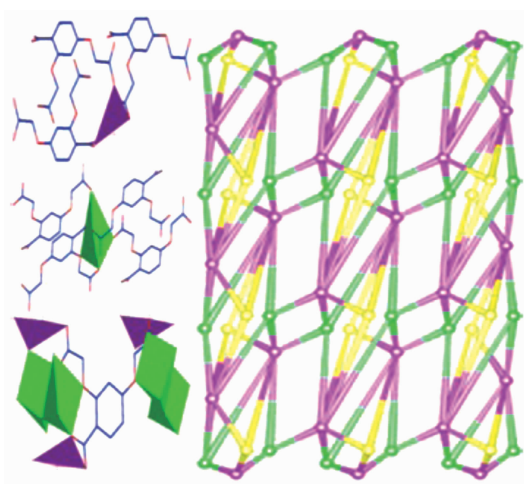


图 8 配合物 2 的二维拓扑图

Fig.8 Two dimensional topology of complex 2

2.3 配合物的固体荧光

由于 d^{10} 多核金属簇能够增强配合物的发光性质^[21], 在化学传感器、光化学、发光二极管(LEDs)等方面具有潜在的应用。图 9 为配体及配合物在室温时的固体荧光图谱, 游离配体在 325 nm 的光激发下, 在 420 nm 处出现了较强的荧光发射峰; 配合物 1 的最大激发峰出现在 330 nm, 在 478 nm 处出现了特别强的荧光发射峰, 相对配体来说, 发生了红移, 并且荧光强度增强, 这可能归因于配体到金属的电荷转移^[22], 由于配合物的形成使配合物的刚性增加, 配体的共轭效应增强, 荧光强度增大, 而不属于金属离子微扰配体发光。Cd²⁺ 的引入对于配体的荧光有一定程度的增强作用。

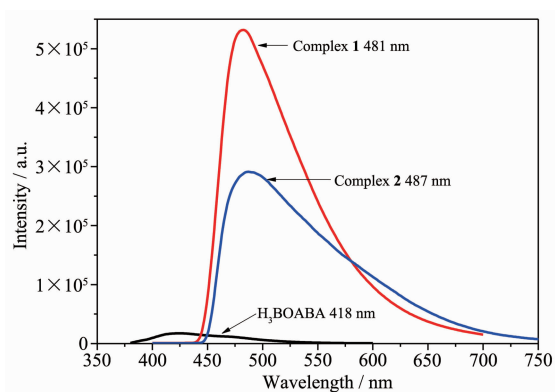


图 9 配体和配合物 1 和 2 的固体荧光图

Fig.9 Fluorescence emission spectrum of ligand and complexes 1 and 2

配合物 2 的荧光性质跟配合物 1 类似, 在 358 nm 的最大激发光条件下, 在 486 nm 处出现了一个强的荧光发射峰, 相对于 H₃BOABA 配体来说, 也是发生了红移, 并且强度增加。可能是由于配合物 2 和配合物 1 的中心金属离子都是 Cd²⁺, 结构也有相似之处, 但是中心金属离子跟配体的连接模式不

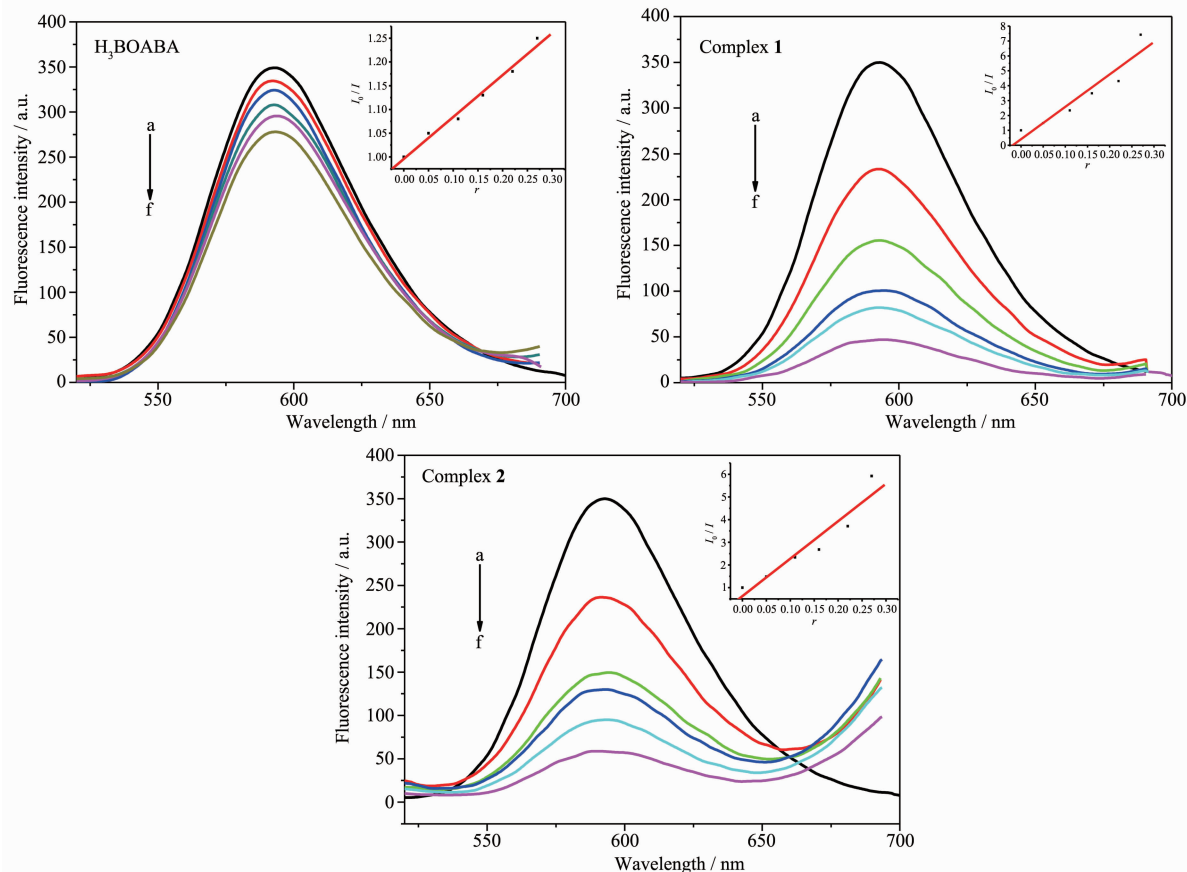
同, 所以荧光强度及发射峰位置有细微的差异。由以上分析可以看出, 像 Cd²⁺ 这样具有 *d*¹⁰ 结构的中心金属离子与具有共轭体系的配体形成配合物后, 容易发生有机配体到金属的电荷转移^[23]。

2.4 配合物与 DNA 的作用

图 10 为不同浓度的两种配合物和配体对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭图, 从图可看出, EB-DNA 复合体系在 592 nm 处发出强烈的荧光, 随着不同浓度的配合物的加入, EB-DNA 复合体系的荧光发生了不同程度的猝灭, 由此可以推测配合物均与 DNA 发生了不同程度的插入作用。为了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 体系的荧光猝灭常数^[24]:

$$I_0/I = 1 + K_{sq}r$$

其中 I_0 和 I 分别为 EB-DNA 复合体系和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 猝灭常数 (Linear Stern-Volmer quench constant)。以 I_0/I 对 r 作图 (插图), 直线的斜率即为 K_{sq} 。计算得出配



From a to f, $r = c_{\text{complex}}/c_{\text{DNA}} = 0, 0.05, 0.11, 0.16, 0.22, 0.27$

图 10 配体及配合物对 DNA-EB 复合体系的荧光猝灭图

Fig.10 Emission spectra of EB-DNA system in the absence and presence of complexes and H₃BOABA

体与两种配合物与 DNA 作用的结合常数 K_{eq} 分别为 0.88(配体)、21.76(配合物 **1**)、16.53(配合物 **2**), 其大小定量地反映出配合物与 DNA 插入作用的能力。通过比较结合常数我们可以看出, 配合物与 DNA 存在较强的相互作用, 其中配合物 **1** 比 **2** 的插入作用更强。与配体 H_3BOABA 相比, 配合物的插入作用明显强于配体, 原因可能是配体与中心金属离子进行配位, 使得配合物的结构更稳定, 配合物的刚性大于配体, 可以更好的插入 DNA 的碱基对中, 而辅助配体菲咯啉也具有较大的共轭平面, 使得配合物的插入作用增强。

2.5 配合物 **1** 和 **2** 的热稳定性

在 N_2 气氛下, 测定了两种配合物的热重曲线(量程 30~800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)。由图 11 可知, 配合物 **1** 在低于 300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保持稳定, 与其结构中不存在水分子相符合。有机配体从 300 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解, 当温度超过 340 $^{\circ}\text{C}$, 配合物开始急剧失重, 表明该化合物的骨架开始分解, 直到 800 $^{\circ}\text{C}$ 仍未分解完全。配合物 **2** 同配合物 **1** 一样, 在低于 215 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保持稳定, 说明配合物 **2** 中也不含配位或者游离水分子。有机配体在大于 215 $^{\circ}\text{C}$ 温度下开始分解, 分解无明显的梯度, 直到 530 $^{\circ}\text{C}$ 之后分解完全, 最终残余物为 1 个 CdO 和 0.5 个 Na_2O , 质量分数为 34.69%。由 TG 分析表明, 两个配合物均有较好的热稳定性。

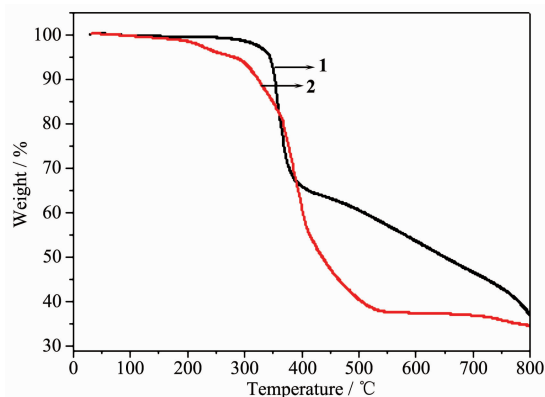


图 11 配合物 **1** 和 **2** 的热重曲线图

Fig.11 TG curves of complexes **1** and **2**

3 结 论

本文主要制备了由 2,4-二氧乙酸苯甲酸构筑的 2 个镉配合物: $[\text{Cd}_3(\text{BOABA})_2(\text{phen})_2]$ (**1**), $[\text{CdNa}(\text{BOABA})(\text{phen})]$ (**2**)。此配体兼具刚性和柔性, 在构筑配合物的过程中呈现出了不同的配位模式, 单晶

X-射线衍射测试表明: 配合物 **1** 是三金属簇的一维双链, phen 修饰在两侧, 大量的弱 $\pi-\pi$ 堆积作用使得分子呈现出二维平面结构, 配合物 **2** 是由两种混合金属构成的(3,4,7)-连接的二维平面结构。

荧光光谱分析表明: 由于具有 d^{10} 构型的中心金属离子及配体本身所具有的刚性, 使得两种配合物均具有很好的荧光性能, 在发光材料方面具有潜在的应用价值; 同时由于中心金属离子配位模式的改变及配体和辅配体的共轭平面, 使得配合物对 DNA 有一定程度的插入作用, 在生物医药方面可能有潜在的应用。

参考文献:

- [1] Kim J C, Lough A J, Kim H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5:771-776
- [2] ZHANG Li(张丽), NIU Shu-Yun(牛淑云), JIN Jing(金晶), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2009**, **25**(6): 1161-1166
- [3] WANG Xiang-Cheng(王湘成), LIU Chun-Bo(刘春波), LI Xiu-Ying(李秀颖), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**, **26**(11):2126-2130
- [4] Xu Y H, Lan Y Q, Shao K Z, et al. *J. Solid State Chem.*, **2010**, **183**(4):849-857
- [5] Liu Y H, Lu Y L, Wu H C, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**(9): 2592-2597
- [6] Nakash M, Clyde-Waston Z, Feeder N, et al. *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**(12):2112-2119
- [7] LIU Rui(刘蕊), LI De-Hong(李德红), LI Ling(李玲). *Life Sci. Res.* (生命科学研究), **2004**, **4**(8):71-75
- [8] SHI Yan-Nian(史延年), FANG Jian-Xin(方建新), ZHOU Jing-Kai(周敬凯), et al. *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), **1995**, **12**(3):28-31
- [9] Li C, Li D S, Zhao J, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:6601-6609
- [10] Tong Y, Jiang X R, Feng Y L. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, **639**(3-4):600-605
- [11] Shao K Z, Zhao Y H, Lan Y Q, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:889-896
- [12] Wong-Foy A G, Lebel O, Matzger A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(51):15740-15741
- [13] Wang X S, Ma S Q, Rauch K, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(9):3145-3152
- [14] Zhuang W J, Zheng X J, Li L C, et al. *CrystEngComm*, **2007**, **9**:653-667
- [15] Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen,

- Germany, **1997**.
- [16]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [17]Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18]Kazuo Nakamoto, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**:233-236
- [19]Xue L P, Li Z H, Li S H, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2013**,**32**(5):704-708
- [20]Jiang X R, Yuan H Y, Feng Y L. *J. Solid State Chem.*, **2012**,**191**:181-190
- [21]Britten J, Hearn N G R, Preuss K E, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(10):3934-3945
- [22]Yam V W W, Lo K K W. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**,**28**:323-334
- [23]LIU Dao-Sen(刘道森), LIANG Fa-Ku(梁法库), WANG Zhi-Wu(王志武). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(9):2007-2012
- [24]Lakowicz J R, Weber G. *Biochemistry*, **1973**,**12**(21):4161-4170