

2-羧基丙酸(芳甲酰基)脲二(2,4-二氯苄基)锡配合物的合成、晶体结构、热稳定性及与 DNA 相互作用研究

冯泳兰¹ 郑建华¹ 蒋伍玖¹ 谭宇星^{1,2} 庾江喜¹ 张志坚³ 张复兴¹ 庠代治^{*,1}

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

(² 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

(³ 衡阳师范学院生命科学系, 衡阳 421008)

摘要: 在含水甲苯中, 2,4-二氯苄与锡粉反应合成了二(2,4-二氯苄基)二氯化锡, 将其分别与 2-羧基丙酸(苯甲酰基)脲及 2-羧基丙酸(水杨酰基)脲反应, 合成了 2 个取代苄基锡配合物(C2、C3), 配合物 C2 和 C3 通过元素分析、¹H NMR、¹³C NMR、IR、UV-Vis 等表征, 运用 X-射线单晶衍射测试了 2 个有机锡配合物的分子结构, 结构分析表明, 锡与配位原子形成变形五角双锥构型的双核有机锡配合物, 分子以 Sn₂O₂ 四元环为中心对称。热分析结果表明, 在空气氛下, 配合物 C2 在 121 °C、C3 在 128 °C 以下可稳定存在; 在 Tris-HCl 缓冲溶液中, 以 EB 做为荧光探针, 用荧光光谱法初步研究了配合物与鲑鱼精 DNA 的相互作用, 结果表明配合物与鲑鱼精 DNA 作用是插入结合与静电结合共同作用所致。

关键词: 有机锡配合物; 合成; 晶体结构; 热稳定性; DNA

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2767-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.370

Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability and Interaction with DNA of the 2-Oxo-propionic Acid Aroyl Hydrazine Di-2,4-dichlorobenzyltin Complexes

FENG Yong-Lan¹ ZHENG Jian-Hua¹ JIANG Wu-Jiu¹ TAN Yu-Xing^{1,2} YU Jiang-Xi¹

ZHANG Zhi-Jian³ ZHANG Fu-Xing¹ KUANG Dai-Zhi^{*,1}

(¹Department of Chemistry and Material Science, Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hunan Provincial College; Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

(³Department of Life Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: Di-2,4-dichlorobenzyltin dichloride has been synthesized via the reaction of the tin powder with the di-2,4-dichlorobenzyl chloride in the hydrous toluene. Two substituted benzyltin complexes have been synthesized via the reaction of the 2-oxo-propionic acid aroyl hydrazine with the di-2,4-dichlorobenzyltin dichloride. The complexes C2 and C3 have been characterized by IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR spectra, elemental analysis and the crystal structures have been determined by X-ray diffraction. The crystal structure shows that two complexes belongs to centrosymmetric structure mode with a four-membered central Sn₂O₂ unit, and the central Sn atom were seven-coordinated in a distorted pentagonal pyramid configuration. Thermal analysis showed that the complexes C2 and C3

收稿日期: 2014-06-25。收修改稿日期: 2014-09-02。

湖南省科技计划项目(No.2013TZZ2025, 2014NK3086, 2014FJ3060)和自然科学基金(No.13JJ3112), 湖南省普通高校重点实验室开放基金项目(No.13K105, 14K014), 湖南省教育厅基金项目(14C0171)和湖南省重点学科建设项目, 国家级大学生创新创业训练计划和湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(201310546127, No.cx1301), 功能金属有机材料湖南省普通高校重点实验室开放基金项目(No.13K03-05)及衡阳师范学院科学基金(No.12C45, 13A21)资助。

*通讯联系人。E-mail: hnkccq@qq.com; 会员登记号: S06N8374M1012。

can exist stably at 121 °C and 128 °C below, respectively. The interaction between complexes and Herring sperm DNA were studied by EB fluorescent probe, the result shows that the interaction of the complexes with Herring sperm DNA were intercalation and electrostatic attraction.

Key words: organotin complex; synthesis; crystal structure; thermal stability; DNA

0 前言

有机锡化合物因其具有良好的抗病毒、抗肿瘤、杀菌抑霉等多种生物活性和选择性切断 DNA 链而得到人们广泛关注^[1-5],许多有机锡化合物具有生物活性的同时也还有一定的毒性,研究表明,有机锡的生物活性和毒性除了与锡有关外还与基团有关,如甲基锡、乙基锡等小基团的有机锡化合物的生物活性和毒性都较高,人们不感兴趣。一般来说,随着基团增大有机锡化合物的毒性降低但水溶性也下降,寻找适当的基团修饰有机锡化合物是有机锡化学研究应用的一个热点。苄基或取代苄基具有空间位阻大、柔性度低的基团,苄基引入到锡原子上形成的苄基锡或取代苄基锡具有反应活性、生物活性高,生物毒性低等特点,人们颇感兴趣。2-羰基丙酸(芳甲酰基)脲是一类含 N、O 多齿配位且具有良好生物相容性的化合物,将其作为配体与金属配位可形成丰富多样的配合物^[6-10]。本文以此为配体与二(2,4-二氯苄基)二氯化锡反应,合成二(2,4-二氯苄基)锡 2-羰基丙酸(芳甲酰基)脲配合物。在空气氛下,研究配合物的热稳定性。在 Tris 缓冲溶液中,以 EB 做为荧光探针,用荧光光谱法初步研究了配合物与鲑鱼精 DNA 的相互作用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IR 用日本岛津 Prestige-21 红外光谱仪 (4 000~400 cm⁻¹, KBr 压片) 测定;¹H 和 ¹³C NMR 用 Bruker

AVANCE-400 核磁共振仪(TMS 内标)测定;元素分析用 PE-2400 (II) 元素分析仪测定;晶体结构用 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪测定;紫外-可见光谱用日本岛津 UV-2550 光谱仪测定;荧光光谱用日本日立 F-7000 荧光光谱仪测定;热重用德国 NETZSCH TG 209 F3 热重分析仪,熔点用北京泰克 X-4 双目体视显微熔点测定仪测定(温度计未经校正)。

2-羰基丙酸(芳甲酰基)脲参考文献^[11]合成。溴化乙锭(EB)、鲑鱼精 DNA、三羟甲基氨基甲烷(Tris)为 Sigma-Aldrich 公司产品,其它试剂均为分析纯,水为超纯水。Tris-HCl(0.01 mol·L⁻¹)缓冲溶液通过称取一定量 Tris 用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液调至 pH 值为 7.40,使用前配制;鲑鱼精 DNA 的纯度通过比较 260 和 280 nm 处的吸光度来确定 ($A_{260}/A_{280}=1.8\sim1.9$),用所需 pH 值条件下缓冲溶液配制,浓度通过测定 260 nm 处的吸光度计算而得 ($\epsilon_{260}=6\,600\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),其储备液置于 4 °C 保存;溴化乙锭溶液通过称取适量溴化乙锭固体,用 pH=7.40 的 Tris-HCl (0.01 mol·L⁻¹)缓冲溶液配制。

1.2 合成

1.2.1 二(2,4-二氯苄基)二氯化锡(C1)的合成

参考文献^[12]方法,在 250 mL 三口烧瓶内加入 17.81 g (0.15 mol)锡粉,加 0.27 mL(0.015 mol)水润湿,再加入 120 mL 甲苯充分搅拌成悬浊液。加热甲苯至沸腾,在 3 min 内滴加 29.32 g (0.15 mol) 2,4-二氯苄,搅拌回流 5 h 结束反应。冷却至室温析出大量白色固体,抽滤,用丙酮提取固体物,滤出锡粉,减压

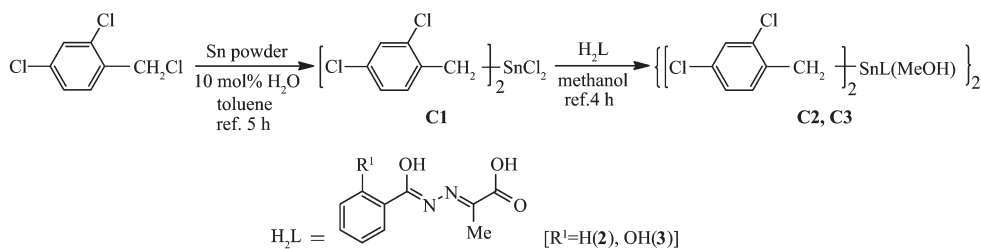


图 1 配合物的合成线路图

Fig.1 Synthesis of complexes

蒸出丙酮,得 20.5 g 白色固体。减压蒸出甲苯滤液,得 1.7 g 白色固体。合并粗产品,用乙酸乙酯重结晶得到白色固体,30 ℃真空干燥 48 h 后称重得 18.4 g,产率为 48%。m.p.:167~168 ℃。元素分析($C_{14}H_{10}Cl_6Sn$):实测值(计算值,%):C, 32.99 (32.96); H, 1.98 (2.03)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 076, 3 054 (Ar-H), 2 998, 2 946(C-H), 1 114, 1 048 (C-Cl), 440(Sn-C)。 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.27 (s, 2H, H-12), 7.19 (s, 4H, H-15, H-16), 3.25 (t, $J_{Sn-H}=84.4$ Hz, 4H, Ar-CH₂)。

1.2.2 配合物的合成

于 50 mL 圆底烧瓶中,加入 1 mmol 2-羰基丙酸(苯甲酰基)脲或 2-羰基丙酸(水杨酰基)脲,1 mmol 二(2,4-二氯苄基)二氯化锡,25 mL 无水甲醇,搅拌回流 12 h。冷却,过滤,旋转蒸除溶剂,用甲醇重结晶,得淡黄绿色晶体 **C2** 或 **C3**。

配合物 **C2**:晶体 0.580 g,产率 86 %。m.p.: 122~124 ℃(dec)。元素分析($C_{50}H_{44}Cl_8N_4O_8Sn_2$):实测值(计算值,%):C, 44.51 (44.49); H, 3.32 (3.29); N, 4.17 (4.15)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 453 (-OH), 3 086, 3 059 (Ar-H), 2 931 (C-H), 1 659 (C=N), 1 603, 1 391 (COO), 1 585 (C=N-N=C), 1 203 (C-O), 1 169, 1 157 (C-Cl), 594 (Sn-O-Sn), 548 (Sn-C), 496 (Sn-N), 444 (Sn-O)。UV-Vis (DMF), λ_{max} : 328 nm。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.91 (d, $J=7.6$ Hz, 4H, H-2, H-6), 7.53 (t, $J=7.2$ Hz, 2H, H-4), 7.42 (t, $J=7.6$ Hz, 4H, H-3, H-5), 7.27 (s, 4H, H-13), 7.02~7.09 (m, 8H, H-15, H-16), 3.49 (s, 6H, CH₃OH), 2.96~3.29 (m, 8H, Ar-CH₂), 2.50 (s, 6H, H-10), 0.94 (s, 2H, CH₃OH)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 174.78 (C-9), 164.12 (C-7), 155.33 (C-8), 133.41, 133.08, 132.63, 132.30, 132.02, 131.28, 131.06, 130.83, 128.89, 128.46, 128.29, 127.39 (Ar-C), 50.92 (CH₃OH), 28.75 (Ar-CH₂); 13.81 (C-10)。

配合物 **C3**:晶体 0.574 g,产率 83%。m.p.: 127~129 ℃(dec)。元素分析($C_{50}H_{44}Cl_8N_4O_{10}Sn_2$):实测值(计

算值,%):C, 43.44 (43.46); H, 3.23 (3.21); N, 4.08 (4.05)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 453(-OH), 3 086, 3 065(Ar-H), 2 959, 2 930 (C-H), 1 661 (C=N), 1 618, 1 383 (COO), 1 587 (C=N-N=C), 1 207 (C-O), 1 169, 1 146 (C-Cl), 594 (Sn-O-Sn), 551(Sn-C), 509(Sn-N), 446(Sn-O)。UV-Vis (DMF), λ_{max} : 334 nm。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 11.06 (s, 2H, Ar-OH), 7.59 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, H-6), 7.43 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, H-4), 7.27 (s, 4H, H-13), 7.02~7.09 (m, 8H, H-15, H-16), 6.96 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, H-3), 6.89 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, H-5), 3.49 (s, 6H, CH₃OH), 3.02~3.37 (m, 8H, Ar-CH₂), 2.44 (s, 6H, H-10), 0.96 (s, 2H, CH₃OH)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 175.42 (C-9), 160.73 (C-7), 155.32 (C-8), 135.11, 133.48, 132.86, 132.42, 130.83, 130.60, 129.79, 129.06, 127.57, 119.25, 117.68, 114.51 (Ar-C), 50.68 (CH₃OH), 28.30 (Ar-CH₂); 13.79 (C-10)。

1.3 晶体结构测定

分别选取尺寸为 0.22 mm×0.20 mm×0.20 mm (**C2**)和 0.20 mm×0.20 mm×0.19 mm(**C3**)的配合物晶体,在 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。配合物 **C2** 在 2.64°~25.10°范围内共收集 13 931 个衍射点,其中独立衍射点 4 789 个($R_{int}=0.016\ 0$),用于结构精修的可观察衍射点 4 585 个[$I>2\sigma(I)$];配合物 **C3** 在 1.92°~25.10°范围内共收集 14 789 个衍射点,其中独立衍射点 4 919 个($R_{int}=0.018\ 4$),用于结构精修的可观察衍射点 4 624 个[$I>2\sigma(I)$]。全部数据经 L_p 因子和多重扫描吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定,理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,全部结构分析计算工作采用 Shelxtl 程序系统完成^[13]。

CCDC: 984671, **C2**; 984670, **C3**。

表 1 晶体学数据
Table 1 Crystallographic Data

Complex	C2	C3
Empirical formula	$C_{50}H_{44}Cl_8N_4O_8Sn_2$	$C_{50}H_{44}Cl_8N_4O_{10}Sn_2$
Formula weight	1 349.87	1 381.87
T / K	293(2)	293(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Triclinic

Continued Table 1

Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.088 31(6)	1.147 55(2)
b / nm	1.124 05(7)	1.201 62(2)
c / nm	1.357 55(8)	1.238 65(2)
α / (°)	65.938 0(10)	74.609 0(10)
β / (°)	80.179 0(10)	66.450 0(10)
γ / (°)	63.131 0(10)	62.429 0(10)
Volume / nm ³	1.352 50(14)	1.381 11(4)
Z	1	1
D_c / (Mg·m ⁻³)	1.657	1.661
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.374	1.350
$F(000)$	672	688
Crystal size / mm	0.22×0.20×0.20	0.20×0.20×0.19
θ range / (°)	2.64~25.10	1.92~25.10
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -13 \leq l \leq 14$
Reflections collected / unique	13 931/4 789 ($R_{int}=0.016$ 0)	14 789/4 919 ($R_{int}=0.018$ 4)
Completeness	0.997	0.997
Max. and min. transmission	0.770 7 and 0.752 0	0.783 5 and 0.774 0
Data/restraints/parameters	4 789/0/331	4 910/0/341
Goodness-of-fit on F^2	1.047	1.100
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.027$ 8, $wR_2=0.071$ 7	$R_1=0.022$ 9, $wR_2=0.061$ 6
R indices (all data)	$R_1=0.029$ 1, $wR_2=0.072$ 5	$R_1=0.025$ 0, $wR_2=0.062$ 8
$(\Delta\rho)_{max}$ / (e·nm ⁻³)	1 089	516
$(\Delta\rho)_{min}$ / (e·nm ⁻³)	-803	-555

1.4 与 DNA 相互作用实验

在 5 mL 容量瓶中分别加入鲐鱼精 DNA、EB 及不同浓度的配合物溶液,混匀,放置 3.5 h,分别扫描荧光光谱,激发波长为 258 nm,发射波长见图谱,激发和发射光谱扫描狭缝宽度均为 5.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 谱学研究

配体 2-羰基丙酸(水杨酰基)脲的(C=N)出现在 1 642 cm⁻¹ 附近^[11],而它与锡配位形成配合物 **C3** 后其(C=N)红移到 1 587 cm⁻¹,表明配体中亚胺基参与了配位。羧基的反对称伸缩振动峰在 1 618 cm⁻¹,而对称伸缩振动峰在 1 383 cm⁻¹ 处,反对称伸缩振动频率和对称伸缩振动频率之差为 235 cm⁻¹,表明配合物中的酸根是以单齿形式与 Sn 配位。在低频区有弱振动吸特征峰,二(2,4-二氯苄基)二氯化锡的 Sn-C 振动峰在 440 cm⁻¹,在配合物 **C3** 中此峰向高频区移动至 551 cm⁻¹,并分别于 594 cm⁻¹ ($\nu(\text{Sn-O-Sn})$),509

cm⁻¹ ($\nu(\text{Sn-N})$)和 446 cm⁻¹ ($\nu(\text{Sn-O})$)处出现形成配键的特征峰^[14-18]。

2-羰基丙酸(苯甲酰基)脲与锡配位形成配合物 **C2** 有着与 **C3** 类似的红外光谱征, $\nu_s(\text{C=O})=1\ 603$ cm⁻¹, $\nu_{as}(\text{C=O})=1\ 391$ cm⁻¹,频率之差为 212 cm⁻¹,是以单齿形式与 Sn 配位。其配键的特征峰 $\nu(\text{Sn-O-Sn})$ 、 $\nu(\text{Sn-N})$ 和 $\nu(\text{Sn-O})$ 分别位于 594、496 和 444 cm⁻¹ 处,表明 **C2** 和 **C3** 有机锡配合物的生成,并有相似的结构。

在 ¹H NMR 谱中,其各组峰的积分面积之比与预期结构的各组质子数相对吻合^[19-21];在化合物 **C1** 中,与锡原子相连的 2,4-二氯苄基的亚甲基质子峰是由一个正常的单峰和一对小卫星峰组成,这是由于 ¹¹⁹Sn-H 耦合的结果^[22],其耦合常数为 $J_{\text{Sn-H}}=84.4$ Hz;而在形成配合物 **C2**、**C3** 后,由于化学环境的改变,亚甲基的 2 个质子发生同碳耦合,裂分成多重峰。在 ¹³C NMR 谱中,其各组峰与理论推测结构碳原子数相吻合^[19],与 X-射线单晶衍射结果一致。

2.2 晶体结构

配合物 **C2**、**C3** 的主要键长和键角数据列于表 2, 分子结构见图 2、3。配合物 **C2**、**C3** 均为双锡核分子, 存在 1 个 Sn_2O_2 平面中心四元环, 该环的中心就是分子的对称中心, 四元环由羧基氧原子以 μ^3 -桥联配位 Sn 原子, 且与 2 个锡原子的键长不等, 其中 **C2** 中 Sn1-O3^i : 0.235 0(2) nm, **C3** 中 Sn1-O4^i : 0.235 1(2) nm, 均属于正常 Sn-O 共价键长; 而 **C2** 中 Sn1-O3^i : 0.268 5(2) nm, **C3** 中 Sn1-O4^i : 0.266 7(1) nm, 大于 Sn-O 共价键长, 但是小于锡原子与氧原子范氏半径之和, 比文献报道^[15]相似配合物的 Sn-O 略长。

在配合物 **C2** 结构中, Sn1 与来自配体中的 2 个氧原子 O1 和 O3, 1 个亚氨基氮原子 N2, 1 个配位甲醇氧原子 O4, 来自 2 个 2,4-二氯苄基中的亚甲基碳原子 C11 和 C18 以及来自另 1 个配体分子中的 O3^i 等配位, 形成七配位五角双锥构型。O1、O3、O4、N2、 O3^i 占据了赤道平面的 5 个位置, 2 个亚甲基碳原子

C11 和 C18 则占据了该平面两侧的轴向位置, 轴向 C18-Sn1-C11 键角为 $163.57(11)^\circ$, 与 180° 偏离了 16.43° , 且赤道平面的 5 个原子与中心锡原子的键长及键角也不等, 因此该配合物中心锡原子为畸变七配位五角双锥构型。配合物 **C3** 与 **C2** 分子相类似, 键参数差异不大, 中心锡原子也为畸变七配位五角双锥构型。在 2 个配合物结构中, Sn-N 键长为: **C2**: 0.224 2(2) nm, **C3**: 0.225 4(2) nm, 与文献报道相似^[17,23-25]。

2.3 热稳定性研究

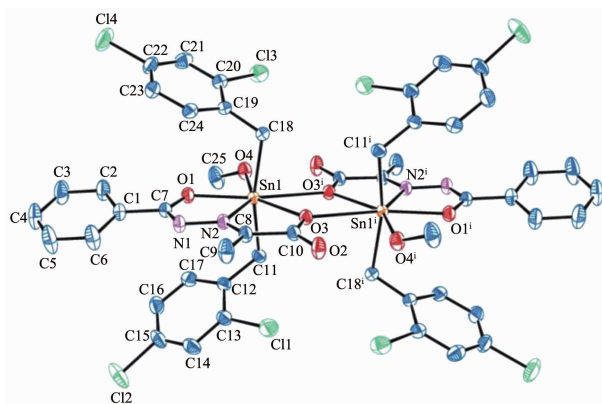
为了研究配合物的热稳定性, 采用 NETZSCH TG 209 F3 热重分析仪, 在空气氛下, 加热速度为 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气体流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 $40\sim 750^\circ\text{C}$ 范围内对配合物进行热重测试。如图 4 及图 5 所示, 随温度的升高, 配合物 **C2**、**C3** 发生失重, 且失重曲线较为相似, 均可观察到 3 个失重阶段。在初始阶段 $40\sim 200^\circ\text{C}$, 配合物 **C2** 失重为 4.58%, **C3** 为 4.41%,

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of **C2** and **C3**

C2					
Sn1-C11	0.214 3(3)	Sn1-N2	0.224 2(2)	Sn1-O3	0.235 0(2)
Sn1-O1	0.215 0(2)	Sn1-C18	0.215 1(3)	Sn1-O4	0.236 5(2)
Sn1-O3 ⁱ	0.268 5(2)				
C11-Sn1-O1	94.70(9)	C18-Sn1-N2	97.88(10)	C11-Sn1-O4	86.60(9)
C11-Sn1-C18	163.57(11)	C11-Sn1-O3	90.33(10)	O1-Sn1-O4	77.28(7)
O1-Sn1-C18	97.02(9)	O1-Sn1-O3	140.07(7)	C18-Sn1-O4	84.79(10)
C11-Sn1-N2	96.81(10)	C18-Sn1-O3	88.04(9)	N2-Sn1-O4	147.80(8)
O1-Sn1-N2	70.54(8)	N2-Sn1-O3	69.53(7)	O3-Sn1-O4	142.62(7)
C18-Sn1-O3 ⁱ	84.63(9)	O3-Sn1-O3 ⁱ	66.36(7)	C11-Sn1-O3 ⁱ	79.77(8)
O4-Sn1-O3 ⁱ	76.48(7)				
C3					
Sn1-C18	0.214 6(2)	Sn1-O2	0.216 8(2)	Sn1-O4	0.235 1(2)
Sn1-C11	0.215 0(2)	Sn1-N2	0.225 4(2)	Sn1-O5	0.238 0(2)
Sn1-O4 ⁱ	0.266 7(1)				
C18-Sn1-C11	165.25(10)	O2-Sn1-N2	70.32(6)	C18-Sn1-O5	83.94(9)
C18-Sn1-O2	94.70(8)	C18-Sn1-O4	91.16(8)	C11-Sn1-O5	86.80(8)
C11-Sn1-O2	94.48(8)	C11-Sn1-O4	89.36(7)	O2-Sn1-O5	77.50(6)
C18-Sn1-N2	95.58(9)	O2-Sn1-O4	139.38(6)	N2-Sn1-O5	147.69(7)
C11-Sn1-N2	98.37(9)	N2-Sn1-O4	69.11(6)	O4-Sn1-O5	143.11(6)
C18-Sn1-O4 ⁱ	79.30(7)	C11-Sn1-O4 ⁱ	87.54(8)	O5-Sn1-O4 ⁱ	77.74(7)
O4-Sn1-O4 ⁱ	65.44(5)				

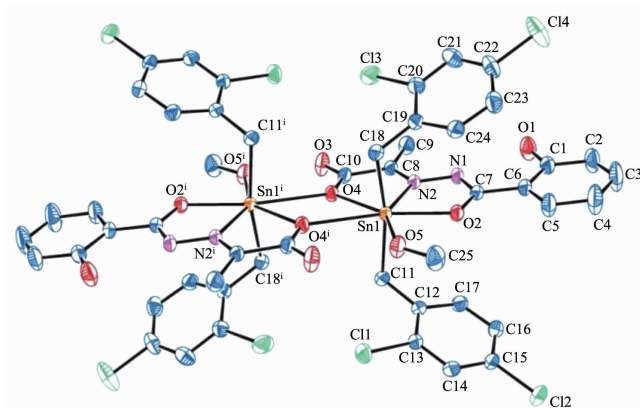
Symmetry code for complex **C2**: $i-x, 1-y, 2-z$; **C3**: $i 1-x, 1-y, -z$



Symmetry code for complex **C2**: $i - x, 1 - y, 2 - z$

图 2 配合物 **C2** 的分子结构图(椭球率 30%)

Fig.2 Molecular structure of complex **C2** with 30% probability ellipsoids



Symmetry code for complex **C3**: $i 1 - x, 1 - y, -z$

图 3 配合物 **C3** 的分子结构图(椭球率 30%)

Fig.3 Molecular structure of complex **C3** with 30% probability ellipsoids

分别对应配合物失去 2 个配位甲醇分子; 配合物 **C2**、**C3** 的第二阶段与第三阶段界限均相对模糊, 在 200~750 °C 范围内失重, 对应配合物分子失去 2 个

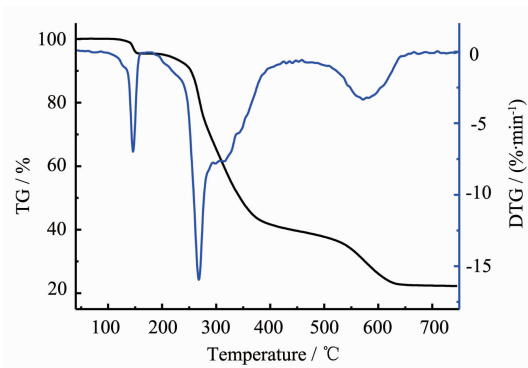


图 4 配合物 **C2** 的 TG-DTG 曲线

Fig.4 TG-DTG curve of the complex **C2**

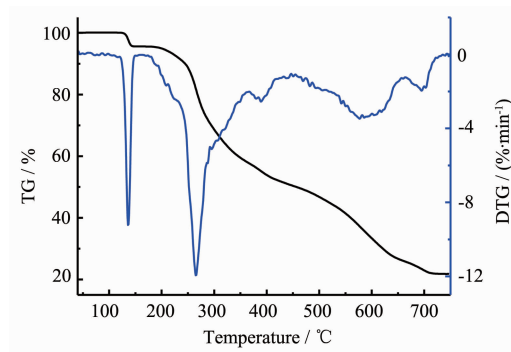


图 5 配合物 **C3** 的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG-DTG curve of the complex **C3**

2-羧基丙酸芳甲酰胺配体及 4 个 2,4-二氯苄基, 最终稳定在约 22.26% (**C2**) 和 21.79% (**C3**), 残余物与 SnO₂ 的计算含量 22.33% (**C2**) 及 21.81% (**C3**) 吻合;

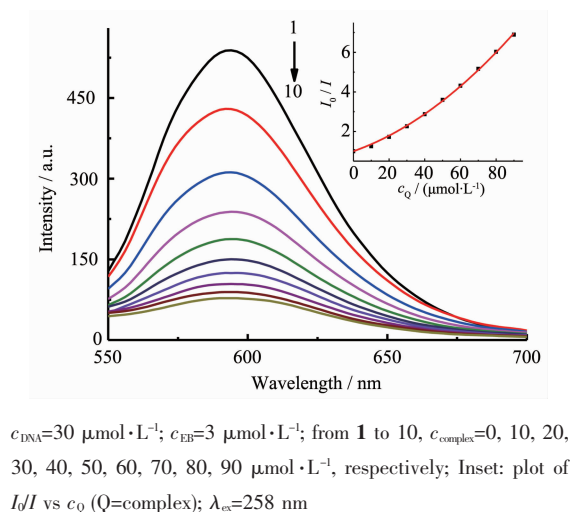


图 6 配合物 **C2** 与 EB-DNA 体系相互作用的荧光光谱图

Fig.6 Effects of complex **C2** on the fluorescent spectra of EB-DNA system

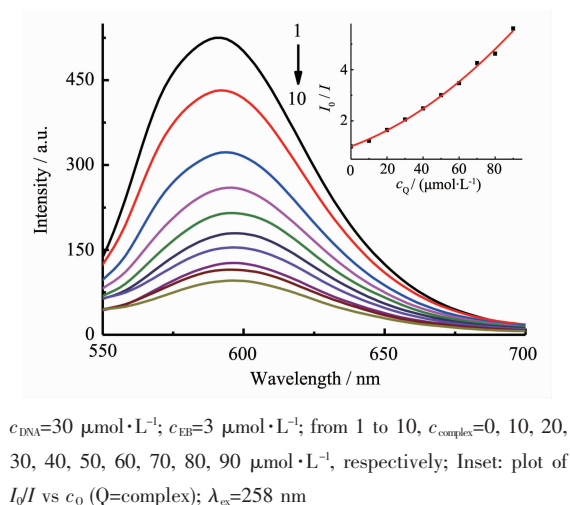


图 7 配合物 **C3** 与 EB-DNA 体系相互作用的荧光光谱图

Fig.7 Effects of complex **C3** on the fluorescent spectra of EB-DNA system

上述热分析结果表明配合物 **C2** 结构在 121 ℃之前,配合物 **C3** 结构在 128 ℃可稳定存在。

2.4 配合物与 DNA-EB 作用的荧光光谱研究

溴化乙锭(EB)是一种荧光染料,但其本身的荧光很弱。在 DNA 溶液中,EB 能平行地嵌入到双螺旋 DNA 内部的碱基对之间,从而使荧光显著增强。当配合物与 EB 的 DNA 溶液共存时,便会发生竞争反应,配合物可能把 EB 从 DNA 双螺旋中挤出,导致荧光强度发生猝灭,因而 EB 可用作 DNA 结构的荧光探针^[26]。

图 6 和图 7 分别为不同浓度的配合物 **C2** 及 **C3** 对 EB-DNA 复合体系的荧光淬灭曲线。加入配合物 **C2** 或 **C3** 后,DNA-EB 体系的荧光明显降低,说明配合物 **C2** 或 **C3** 的存在使 DNA-EB 体系的荧光产生了猝灭,根据 Stern-Volmer 校正方程^[27]: $I_0/I=1+(K_{\text{SV}}+K)c_Q+K_{\text{SV}}Kc_Q^2$,其中 Q 代表配合物,由曲线拟合推断出配合物 **C2** 或 **C3** 与 EB-DNA 复合体系的作用属于动态和静态联合猝灭。表明配合物 **C2** 或 **C3** 既可以与 DNA 分子中的磷酸基团静电结合,使 DNA 分子轴向收缩,把 EB 从 DNA 分子的碱基对中挤出;又可以与 DNA 分子中的碱基基团配位结合,取代 DNA 分子碱基对中的 EB。这两种作用都导致 DNA-EB 体系荧光的猝灭。由于这两种原因,配合物 **C2** 或 **C3** 均显示出较强的荧光猝灭作用,与文献报道^[28]相似。

参考文献:

- [1] PAN Rui-Long(潘瑞龙), WANG Hui(王慧), ZOU Yan(邹艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(2): 251-256
- [2] Yin H, Liu H, Hong M. *J. Organomet. Chem.*, **2012**,**713**(0):11-19
- [3] Molter A, Kaluerovi G N, Kommera H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2012**,**701**(0):80-86
- [4] Shujah S, Rehman Z, Muhammad N, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**(15/16):2772-2781
- [5] Assunta Girasolo M, Rubino S, Portanova P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2010**,**695**(4):609-618
- [6] CHEN Xiao-Hua(陈小华), WU Qiong-Jie(吴琼洁), LÜ Wei (吕玮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(7):1521-1526
- [7] Matesanz A I, Hernández C, Souza P. *J. Organomet. Chem.*, **2014**,**751**:374-378
- [8] WANG Hui(王慧), GAN Guo-Qing(甘国庆), QU Yang (瞿阳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(6):1217-1221
- [9] Salam M A, Affan M A, Ahmad F B, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2012**,**696**(26):4202-4206
- [10] WU Qiong-Jie(吴琼洁), CHEN Xiao-Hua(陈小华), CAI Bi-Qiong(蔡碧琼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(12):2650-2654
- [11] HE Shui-Yang(何水祥), CAO Wen-Kai(曹文凯), CHEN Jun-Li(陈军利), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2002**,**23**(6):991-995
- [12] Sisido K, Takeda Y, Kinugawa Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1961**,**83**(3):538-541
- [13]Sheldrick G M. *SHELXTL*, Version 5.03. Madison, Wisconsin, USA: Siemens Analytical X-ray Division, **1994**.
- [14]Barba V, Zaragoza J, Höpfl H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**(10):1949-1956
- [15]JIANG Wu-Jiu(蒋伍玖), KUANG Dai-Zhi(邝代治), YU Jiang-Xi(庾江喜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(11):2363-2368
- [16]Vatsa C, Jain V K, Das T K. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **396**(1):9-18
- [17]JIANG Wu-Jiu(蒋伍玖), YANG Nian-Fa(阳年发), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*(结构化学), **2011**,**30**(9):1327-1331
- [18]YU Jiang-Xi(庾江喜), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(12):2688-2694
- [19]Pretsch E, Buhlmann P, Martin B. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data. 4th Ed.* Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co K, **2009**.
- [20]Clark H C, Jain V K. *J. Organomet. Chem.*, **1985**,**279**(3): 385-394
- [21]Fulmer G R, Miller A J M, Sherden N H, et al. *Organometallics*, **2010**,**29**(9):2176-2179
- [21]YIN Han-Dong(尹汉东), GAO Zhong-Jun(高中军), XU Hao-Long(徐浩龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**,**21**(11):1743-1746
- [23]Hong M, Yin H, Chen S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, **695**(5):653-662
- [24]Jmenez-Pérez V M, Camacho-Camacho C, Güizado-Rodrguez M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2000**,**614-615**:283-293
- [25]Labib L, Khalil T E, Iskander M F. *Polyhedron*, **1996**,**15** (21):3697-3707
- [26]WU Xiao-Yong(吴小勇), LIU Jian-Feng(刘建凤), ZHAO Guo-Liang(赵国良). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(8):1661-1667
- [27]XU Jin-Gou(许金钩), WANG Zun-Ben(王尊本). *Fluorescence Analysis. 3rd Ed.*(荧光分析法). Beijing: Science Press, **2006**:64-70
- [28]ZHANG Bing-Wei(张冰卫), LI Bo(李博), XIA Wen-Shui(夏文水), et al. *Chinese Proc. Pharm. Sci.*(药学进展), **2011**,**35**(7):296-303