

三维锌配位聚合物的合成、晶体结构及与 DNA 的作用

石 沛¹ 沈 伟¹ 余玉叶^{1,3} 吴小勇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: 在水热条件下, 由联苯-2,4,4',6-四甲酸(H_4bptc), 4,4'-联吡啶($bipy$), 合成了 3 种锌配位聚合物 $[Zn(bptc)_{0.5}]_n$ (**1**), $[Zn_2(bptc)(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$ (**2**), $[Zn_2(bptc)(H_2O)(bipy)_{1.5}]_n \cdot nH_2O$ (**3**), 用元素分析、红外光谱等方法对配合物的组成进行了表征, 并通过单晶 X-射线衍射方法测定了配合物的晶体结构。结果表明: 配合物 **1** 具有双核结构, 八元环金属簇 $Zn_2(COO)_2^{2+}$ 自组装成具有 (6,6)-连接拓扑结构; 配合物 **2** 具有 (4,5,6)-连接拓扑结构; 配合物 **3** 在辅助配体的构筑下形成三维网络结构。用溴化乙锭荧光探针法测试了配合物对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭效应, 实验结果显示配合物均能使 EB-DNA 复合体系的荧光发生不同程度的猝灭, 由此推测配合物均与 DNA 发生了不同程度的插入作用, 引入具有刚性平面辅助配体之后的配合物 **3**, 其作用力又强于不加辅助配体的配合物 **1** 和 **2**。

关键词: 联苯-2,4,4',6-四甲酸; 锌配位聚合物; DNA 作用

中图分类号: O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0045-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.012

A Series of Zinc Polymer with 3D Construction: Syntheses, Structures and DNA-Binding

SHI Pei¹ SHEN Wei¹ YU Yu-Ye^{1,3} WU Xiao-Yong¹ 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)

(³ Jinhua Polytechnic, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Three zinc complexes $[Zn(bptc)_{0.5}]_n$ (**1**), $[Zn_2(bptc)(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$ (**2**), $[Zn_2(bptc)(H_2O)(bipy)_{1.5}]_n \cdot nH_2O$ (**3**), were synthesized under hydrothermal reactions by using biphenyl-2,4,4',6-tetracarboxylic acid (H_4bptc) and 4,4'-Bipyridine ($bipy$). They were characterized by elemental analysis, IR spectra. Crystal structures of the complexes were determined by single crystal X-ray diffraction method. Complex **1** is binuclear structure, eight ring metal clusters with (4,4) topology. Complex **2** is a (4,5,6) topology construction. Complex **3** is a 3D network structure formed by ligand and auxiliary ligand. The interaction between three complexes and DNA were studied by EtBr fluorescence probe. Add the rigid auxiliary ligand, the interaction of complex **3** to the DNA is stronger than complex **1** and **2**. CCDC: 952957, **1**; 952958, **2**; 952959, **3**.

Key words: biphenyl-2,4,4',6-tetracarboxylic acid; zinc polymer; DNA-binding

作为超分子化学的一个分支, 配位聚合物结合了有机高分子和配位化合物两者的特点, 既不同于

一般的有机聚合物, 也不同于 S-O 类的无机聚合物。配位聚合物的研究跨越了无机化学、有机化学、

收稿日期: 2014-05-07。收修改稿日期: 2014-09-09。

浙江省自然科学基金(No. LY12B01003)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sky53@zjnu.cn

物理化学、配位化学、材料化学、生物化学、超分子化学、晶体工程学和拓扑化学等多个学科领域,它的研究对于发展结构化学、合成化学和材料化学的基本概念及基础理论具有重要的学术意义。同时由于其花样繁多,结构新颖,性能优异,在磁性^[1-2]、荧光^[3-4]、非线性光学^[5-6]、吸附^[7-8]、催化^[9-10]、分离^[11]、主客体化学^[12]、生物化学^[13-14]和生物制药^[15-16]等诸多领域的潜在应用,而倍受国内外化学家和材料学家的关注和重视。然而配位聚合物的结构和功能的体现主要依赖于中心金属离子和桥联配体的调控,而这一设想的体现是利用中心金属离子作为节点,有机配体作为联结体,利用中心金属离子多变的几何结构和有机配体的对称性来构筑多样结构。利用这些特点,人们可以根据自己的设计思想来合成具有各种各样的结构和功能的配位聚合物。

有机羧酸类作为配体构筑配位聚合物吸引了人们极大的研究兴趣,这主要是因为有机羧酸的丰富的配位模式和极强的与金属配位的能力。羧基的配位方式大致归结为三类,即单齿配位、螯合配位和桥连配位;羧基不仅能以多种灵活的配位方式与金属离子配位,而且还可以与金属离子组合形成多核金属离子配合物或者次级结构单元(Secondary Building Units, SBUs),从而构筑结构更加新颖、性质更加独特的配位拓扑结构;除此之外,由于羧基可以全部或者部分去质子化,它可以作为氢键的供体或者受体,协同配位键和金属键等参与超分子的自组装。

芳香羧酸由于其刚性苯环的存在,在形成配合物时,可形成 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用。氢键和 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用可使得配位聚合物呈现出更加丰富多彩的结构^[17-18]以及独特的性质^[19-20]。氢键作用和 $\pi\cdots\pi$ 相互作用为配位聚合物的结构稳定起着不可忽视的作用。

近年来,人们对于多元羧酸配合物的研究越来越多,大部分集中于多元芳香羧酸、联苯多元羧酸以及杂环多元羧酸。此类有机物配体易与金属离子形成双核或多核、具有三维网状结构配位聚合物^[21-24]。本文选择四元羧酸联苯-2,4,4',6-四甲酸(H_4bptc)为配体,用水热法合成了三种锌配位聚合物 $[Zn(bptc)_{0.5}]_n$ (**1**), $[Zn_2(bptc)(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$ (**2**), $[Zn_2(bptc)(H_2O)(bipy)_{1.5}]_n \cdot nH_2O$ (**3**);用元素分析、红外光谱等方法对配合物的组成进行了表征,并通过 X-射线单晶衍射的方法测定了配合物的晶体结构;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。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

联苯-2,4,4',6-四甲酸、无水乙醇、氢氧化钠、硫酸锌、硝酸锌、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 $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($c_{\text{DNA}}=3.72 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),经纯度测定 $A_{260}/A_{280}=1.8 \sim 2.0$,置 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 保存,在 4 d 之内使用;Tris-HCl 缓冲溶液的 $\text{pH}=7.40$, $c_{\text{Tris}}=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

德国 Bruker 公司 Smart APEX II 型 X-射线单晶衍射仪;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 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$;美国 Perkin Elmer 公司的 LS-55 型荧光光谱仪。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $[Zn(bptc)_{0.5}]_n$ (**1**) 的合成

将 $0.2 \text{ mmol ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.058 g), 0.1 mmol H_4bptc (0.033 g), 0.4 mmol NaOH (0.016 g) 和 12 mL 蒸馏水置于 25 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 433 K 下恒温晶化 3 d 后冷却至室温。过滤,得其适宜单晶测试的无色块状晶体,产率约为 31% (以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计)。元素分析($\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{Zn}$)实验值(%):C, 41.67; H, 2.29。计算值(%):C, 41.69; H, 2.19。IR(cm^{-1}): 1 601(m), 1 585(m), 1 533(s), 1 455(m), 1 428(s), 1 397(m), 1 365(s), 1 206(m), 1 105(m), 783(m), 763(s), 738(s), 703(m)。

1.2.2 $[Zn_2(bptc)(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$ (**2**) 的合成

将 $0.2 \text{ mmol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.059 g), 0.1 mmol H_4bptc (0.033 g), 0.4 mmol NaOH (0.016 g) 和 12 mL 蒸馏水置于 25 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 433 K 下恒温晶化 3 d 后冷却至室温。过滤,得其适宜单晶测试的无色块状晶体,产率约为 33% (以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 计)。元素分析($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{Zn}_2$)实验值(%):C, 36.15; H, 1.88。计算值(%):C, 36.05; H, 1.89。IR(cm^{-1}): 3 378(w), 1 601(m), 1 528(m), 1 455(m), 1 429(m), 1 397(m), 1 364(s), 1 283(m), 1 207(m), 1 107(m), 785(m), 738(s), 705(m)。

1.2.3 $[Zn_2(bptc)(H_2O)(bipy)_{1.5}]_n \cdot nH_2O$ (**3**) 的合成

将 $0.2 \text{ mmol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.059 g), 0.1 mmol H_4bptc (0.033 g), 0.2 mmol bipy (0.031 g), 0.4 mmol NaOH (0.016 g) 和 12 mL 蒸馏水置于 25 mL 的聚四

氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 433 K 下恒温晶化 3 d 后冷却至室温。过滤,得其适宜单晶测试的无色块状晶体,产率约为 28%(以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 计)。元素分析,实验值(%):C,51.18;H,3.05;N,5.82。计算值(%):C,50.91;H,3.03;N,5.75。IR(cm^{-1}):3 382(w),1 601(m),1 583(m),1 528(s),1 457(m),1 429(s),1 396(m),1 364(s),1 203(m),1 103(m),783(m),767(s),736(s),705(m)。

1.3 配合物与 DNA 作用的荧光光谱

将小牛胸腺 DNA (ct-DNA) 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 $A_{260}/A_{280}=1.8 \sim 2.0$,符合实验测试要求^[25],置于 4 °C 温度下保存,在 4 d 之内使用;Tris-HCl 缓冲溶液($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris-HCl/ $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl)按常规方法配制,其中 $c_{\text{Tris-HCl}}=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH=7.40。

在 10 mL 比色管中加入 1.0 mL $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 DNA 溶液、1.0 mL $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ EB 溶液以及 2.0 mL pH=7.40 的 Tris-HCl 缓冲溶液,在室温下放置 2 h。然后向混合溶液中依次加入不同量的 $c_{\text{化合物}}=5 \times$

$10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 化合物溶液,用 Tris 缓冲溶液定容,在 4 °C 下反应 4 h 后,在美国 Perkin Elmer 公司的 LS-55 型荧光光谱仪上,激发波长 λ_{ex} 为 251 nm,扫描混合溶液在 λ_{em} 为 520~700 nm 范围的荧光发射强度。

1.4 晶体结构分析方法

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 $K\alpha$ 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^[26] 进行经验吸收校正,晶体结构用 SHELXS-97^[27] 软件由直接法解出,精修采用 SHELXL-97^[28],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。主要晶体学数据列于表 1,主要的键长和键角列于表 2,表 3,表 4。

CCDC:952957,1;952958,2;952959,3。

表 1 配合物 1~3 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complexes 1~3

	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{Zn}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{Zn}_2$	$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Zn}_2$
Formula weight	228.49	529.01	727.26
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$C2/c$	$P2_1/c$	$Pbca$
a / nm	1.223 75(6)	1.286 82(8)	1.598 7(3)
b / nm	1.470 27(7)	0.894 61(6)	1.354 7(3)
c / nm	0.902 46(5)	1.605 63(1)	2.553 4(6)
$\beta / (^\circ)$	108.260(2)	101.484(3)	
V / nm^3	1.541 98(14)	1.811 4(2)	5.530(2)
Z	8	4	8
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.969	1.940	1.747
Absorption coefficient / mm^{-1}	3.156	2.717	1.805
$F(000)$	904	1 064	2 952
Crystal size / mm	0.221×0.119×0.098	0.241×0.209×0.178	0.269×0.219×0.148
θ range for data collection / $(^\circ)$	2.23 to 27.41	1.61 to 29.69	1.60 to 29.56
Reflections collected / unique	6 696 / 1 765	17 559 / 5 118	31 173 / 7 596
R_{int}	0.024 9	0.023 4	0.111 9
Completeness / %	99.9	99.4	98
Goodness-of-fit on F^2	1.056	1.079	0.968
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.027\ 2$, $wR_2=0.067\ 1$	$R_1=0.027\ 0$, $wR_2=0.0609$	$R_1=0.058\ 2$, $wR_2=0.101\ 6$
R indices (all data)	$R_1=0.035\ 2$, $wR_2=0.071\ 0$	$R_1=0.064\ 2$, $wR_2=0.210\ 3$	$R_1=0.147\ 0$, $wR_2=0.128\ 2$
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	754, -413	2526, -1 363	448, -548

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the complex 1

Zn(1)-O(4)#1	0.190 33(18)	Zn(1)-O(2)	0.197 54(19)	O(4)-Zn(1)#1	0.190 33(18)
Zn(1)-O(1)#2	0.193 27(17)	O(1)-Zn(1)#2	0.193 27(17)		
Zn(1)-O(3)#3	0.196 70(17)	O(3)-Zn(1)#5	0.196 70(17)		
O(4)-Zn(1)-O(1)	131.10(8)	O(4)-Zn(1)-O(3)	106.58(8)	O(1)-Zn(1)-O(3)	109.21(7)
O(4)-Zn(1)-O(2)	109.23(9)	O(1)-Zn(1)-O(2)	94.91(8)	O(3)-Zn(1)-O(2)	101.76(7)

Symmetry codes: #1: $-x+1/2, -y-1/2, -z$; #2: $-x+1/2, -y+1/2, -z$; #3: $x, -y, z-1/2$; #5: $x, -y, z+1/2$.

表 3 配合物 2 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the complex 2

Zn(1)-O(2)#1	0.221 5(5)	Zn(1)-O(1)	0.221 7(5)	Zn(1)-O(3W)	0.227 1(6)
Zn(1)-O(2W)	0.234 3(6)	Zn(1)-O(4)#2	0.235 7(5)	Zn(1)-O(3)#2	0.241 3(5)
Zn(2)-O(5)#4	0.223(5)	Zn(2)-O(7)#3	0.225 0(5)	Zn(2)-O(1W)	0.226 6(6)
Zn(2)-O(3)	0.232 9(5)	Zn(2)-O(6)#5	0.233 1(5)	Zn(2)-O(8)	0.245 8(5)
O(6)-Zn(2)#4	0.233 1(5)	O(5)-Zn(2)#6	0.222 3(5)	O(3)-Zn(2)#2	0.232 9(5)
O(2)-Zn(1)#7	0.221 5(5)	O(1)-Zn(1)#2	0.221 7(5)		
O(2)#1-Zn(1)-O(1)	120.5(2)	O(2)#1-Zn(1)-O(3W)	86.1(3)	O(1)-Zn(1)-O(3W)	91.3(2)
O(2)#1-Zn(1)-O(2W)	90.5(3)	O(1)-Zn(1)-O(2W)	92.9(2)	O(3W)-Zn(1)-O(2W)	175.5(2)
O(2)#1-Zn(1)-O(4)#2	92.2(2)	O(1)-Zn(1)-O(4)#2	147.1(2)	O(3W)-Zn(1)-O(4)#2	87.84(19)
O(2W)-Zn(1)-O(4)#2	89.4(2)	O(2)#1-Zn(1)-O(3)#2	147.62(19)	O(1)-Zn(1)-O(3)#2	93.1(2)
O(3W)-Zn(1)-O(3)#2	100.9(2)	O(2W)-Zn(1)-O(3)#2	80.3(2)	O(4)#2-Zn(1)-O(3)#2	54.98(16)
O(5)#3-Zn(2)-O(7)	112.1(2)	O(5)#3-Zn(2)-O(1W)	91.6(2)	O(7)-Zn(2)-O(1W)	156.3(2)
O(5)#3-Zn(2)-O(3)#4	84.86(19)	O(7)-Zn(2)-O(3)#4	91.6(2)	O(1W)-Zn(2)-O(3)#4	89.9(2)
O(5)#3-Zn(2)-O(6)#5	94.57(19)	O(7)-Zn(2)-O(6)#5	96.2(2)	O(1W)-Zn(2)-O(6)#5	81.9(2)
O(3)#4-Zn(2)-O(6)#5	171.81(17)	O(5)#3-Zn(2)-O(8)	164.32(7)	O(7)-Zn(2)-O(8)	54.75(18)
O(1W)-Zn(2)-O(8)	101.73(19)	O(3)#4-Zn(2)-O(8)	86.96(19)	O(6)#5-Zn(2)-O(8)	95.40(18)

Symmetry codes: #1: $-x+2, -y+3, -z$; #2: $-x+2, y, -z-1/2$; #3: $x, -y+1, z+1/2$; #4: $-x+3, y, -z-1/2$; #5: $x, -y+2, z+1/2$; #6: $x, -y+1, z-1/2$; #7: $x, -y+2, z-1/2$.

表 4 配合物 3 的主要键长和键角

Table 4 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the complex 3

Zn(1)-O(3)	0.195 7(3)	Zn(1)-O(2)#1	0.233 7(4)	Zn(2)-N(1)	0.209 8(3)
Zn(1)-O(1)#1	0.202 1(3)	Zn(2)-O(6)#3	0.193 7(3)	Zn(2)-O(7)	0.237 9(4)
Zn(1)-N(3)	0.210 4(3)	Zn(2)-O(1W)	0.200 0(3)		
Zn(1)-N(2)#2	0.210 4(3)	Zn(2)-O(8)	0.202 7(4)		
O(3)-Zn(1)-O(1)	128.56(13)	O(3)-Zn(1)-N(2)	99.56(13)	O(3)-Zn(1)-N(3)	105.12(13)
O(1)-Zn(1)-N(2)	121.71(14)	O(1)-Zn(1)-N(3)	102.06(13)	N(3)-Zn(1)-N(2)	93.07(13)
O(3)-Zn(1)-O(2)	100.10(13)	O(1)-Zn(1)-O(2)	59.64(13)	N(2)-Zn(1)-O(2)	84.09(13)
N(3)-Zn(1)-O(2)	154.74(13)	O(6)-Zn(2)-O(1W)	102.08(13)	O(6)-Zn(2)-O(8)	144.05(15)
O(1W)-Zn(2)-O(8)	105.72(15)	O(6)-Zn(2)-N(1)	99.37(13)	O(1W)-Zn(2)-N(1)	107.19(13)
O(8)-Zn(2)-N(1)	93.77(14)	O(6)-Zn(2)-O(7)	98.08(13)	O(1W)-Zn(2)-O(7)	92.92(13)
O(8)-Zn(2)-O(7)	58.49(13)	N(1)-Zn(2)-O(7)	149.80(14)		

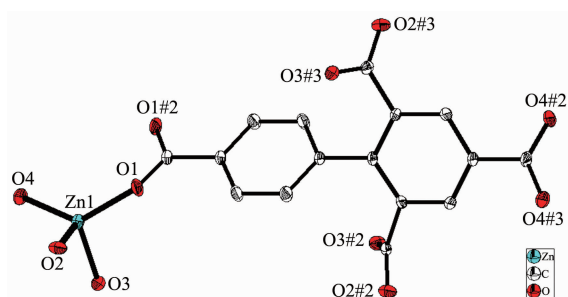
Symmetry codes: #1: $-x+1, -y+2, -z+1$; #2: $x, y, z-1$; #3: $-x+1, -y+2, -z$.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

2.1.1 $[\text{Zn}(\text{bptc})_{0.5}]_n$ (1) 的晶体结构

单晶 X-射线分析显示,配合物 **1** 具有三维网状超分子结构。在配合物 **1** 中,其最小不对称单元是由 1 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子,0.5 个 bptc^{4-} 阴离子构成(图 1)。 $\text{Zn}(\text{II})$ 金属中心分别与来自 4 个配体 H_4bptc 阴离子中的羧基氧原子配位,形成略有畸变的四面体几何结构。配体 H_4bptc 中的羧基均是去质子化的,羧基氧原子与 $\text{Zn}(\text{II})$ 成单齿配位模式, $\text{Zn}-\text{O}$ 的键长范围为 $0.190\ 33(18)\sim 0.197\ 54(19)$ nm, $\text{O}-\text{Zn}-\text{O}$ 键角范围在 $94.91(8)^\circ\sim 131.10(8)^\circ$ 之间。这与四配位的锌羧酸配合物类似^[29-30]。 $\text{O}1, \text{O}2, \text{O}4$ 位于赤道平面, $\text{Zn}1, \text{O}3$ 占据了轴向位置。同一配体上的 2 个苯环之间的扭转角度为 $46.896(7)^\circ$ 。



Thermal ellipse at the 30% probability; Symmetry codes: #2: $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$; #3: $x, -y, z - 1/2$

图 1 配合物 **1** 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of complex **1**

值得注意的是,配合物的次级结构单元(SBU)是由相互对称的 2 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子和 2 个双齿桥式羧基

构筑的一个八元环 $\text{Zn}_2(\text{COO})_2^{2+}$ 。相邻的连续 SBUs 在 ab 面上构成了二维网状面(图 2);配体的羧基氧原子又将这些二维平面串联成三维网络结构;八元环金属簇 $\text{Zn}_2(\text{COO})_2^{2+}$ 自组装^[31]成具有(6,6)-连接拓扑结构(图 3)。

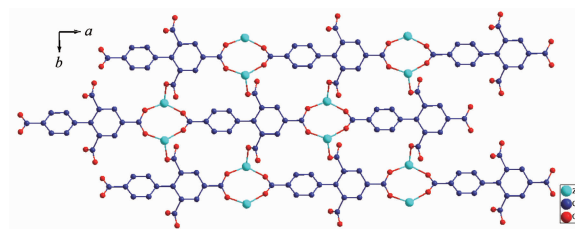


图 2 配合物 **1** 的二维结构

Fig.2 2D structure of complex **1**

2.1.2 $[\text{Zn}_2(\text{bptc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) 的晶体结构

单晶 X-射线分析表明配合物 **2** 属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。该配合物具有双核 $\text{Zn}(\text{II})$ 结构,其最小不对称单元包含 2 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子,1 个去质子化的配体 H_4bptc 和 4 个水分子,其中 3 个为配位水分子,另外 1 个为游离水分子,结构单元如图 4 所示。 $\text{Zn}(\text{II})$ 中心离子同为六配位,其中 $\text{Zn}1$ 与配体 H_4bptc 羧基上的 4 个氧原子和 2 个来自于配位水上的氧原子配位,形成一个略有畸变的八面体结构。其中 4 个氧原子 $\text{O}1\#2, \text{O}3, \text{O}4, \text{O}2\#2$ 位于赤道平面上,而 $\text{O}3\text{W}, \text{O}2\text{W}$ 占据轴向位置, $\text{O}3\text{W}-\text{Zn}1-\text{O}2\text{W}$ 键角为 $175.5(2)^\circ$ 。 $\text{Zn}2$ 与配体上的羧基 5 个氧原子和 1 个配位水上的氧原子配位,同样形成了略有畸变的八面体结构,其中 $\text{O}7, \text{O}8, \text{O}1\text{W}, \text{O}5\#2$ 位于赤道平面上, $\text{O}7-\text{Zn}2-\text{O}8, \text{O}1\text{W}-\text{Zn}2-\text{O}8, \text{O}1\text{W}-\text{Zn}2-\text{O}5\#2, \text{O}7-\text{Zn}2-\text{O}5\#2$ 之间的夹角之和为 360.18° 。配合物中 $\text{Zn}-\text{O}$

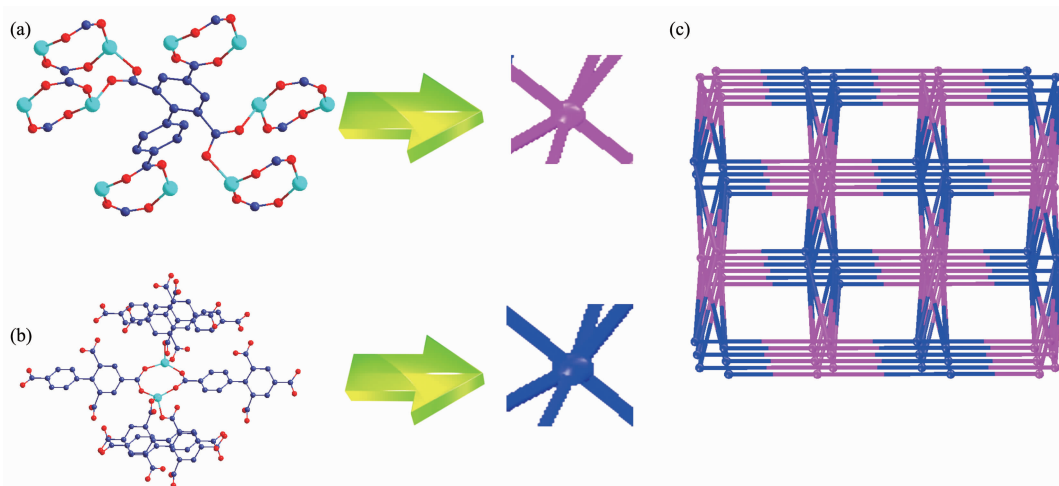
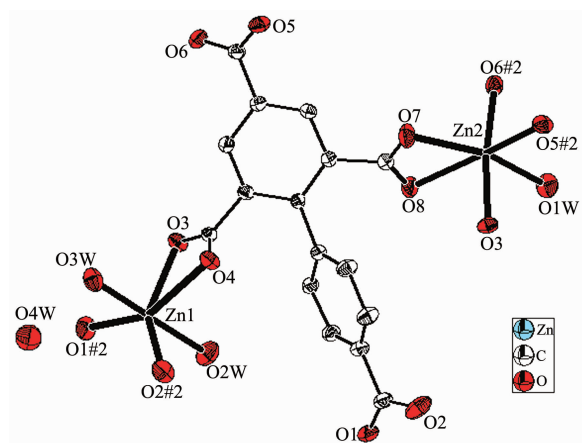


图 3 配合物 **1** 的(6,6)-连接拓扑结构

Fig.3 (6,6)-connected topological structure of complex **1**



Thermal ellipse at the 30% probability; Symmetry codes: #2: $-x+2, y, -z-1/2$

图 4 配合物 2 的分子结构

Fig.4 Molecular structure of complex 2

的键长范围在 0.221 5(5)~0.245 8(5) nm 之间,与文献中报道的六配位的 Zn(II)羧酸配合物相类似^[32-33]。参与配位的同一个配体上苯环之间的扭转角为 57.016(2)°,而配体 H₄bptc 以桥式和螯合的形式参与配位。配体 H₄bptc 以单齿和螯合的形式参与配位。配合物的次级结构单元(SBU)是由相互对称的 2 个 Zn(II)离子和 2 个双齿桥式羧基构筑的 1 个八元

环 $\text{Zn}_2(\text{COO})_2^{2+}$ 。相邻的连续 SBUs 在 *ab* 面上构成了二维网状面(图 5)。配体的羧基氧原子又将这些二维平面串联成(4,6)连接三维拓扑网络结构。

我们对配合物进行了拓扑分析,以双核 Zn1 组成的 SBU 周围连接有 4 个配体 H₄bptc,故该 SBU 可视为拓扑结构网络中的 1 个四连接点。而以双核 Zn2 组成的 SBU 周围连接有 6 个配体 H₄bptc,可看作六连接点。同一个配体 H₄bptc 周围又连着 5 个相同的 $\text{Zn}_2(\text{COO})_2^{2+}$,同样的可看作 1 个五连接点,该配合物具有(4,5,6)-连接拓扑结构(图 6)。

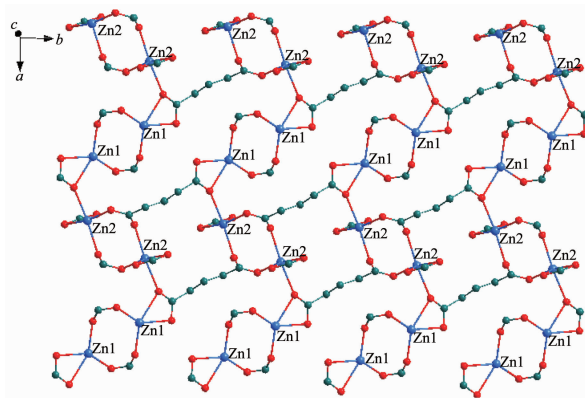


图 5 配合物 2 的二维超分子结构

Fig.5 2D super framework structure of complex 2

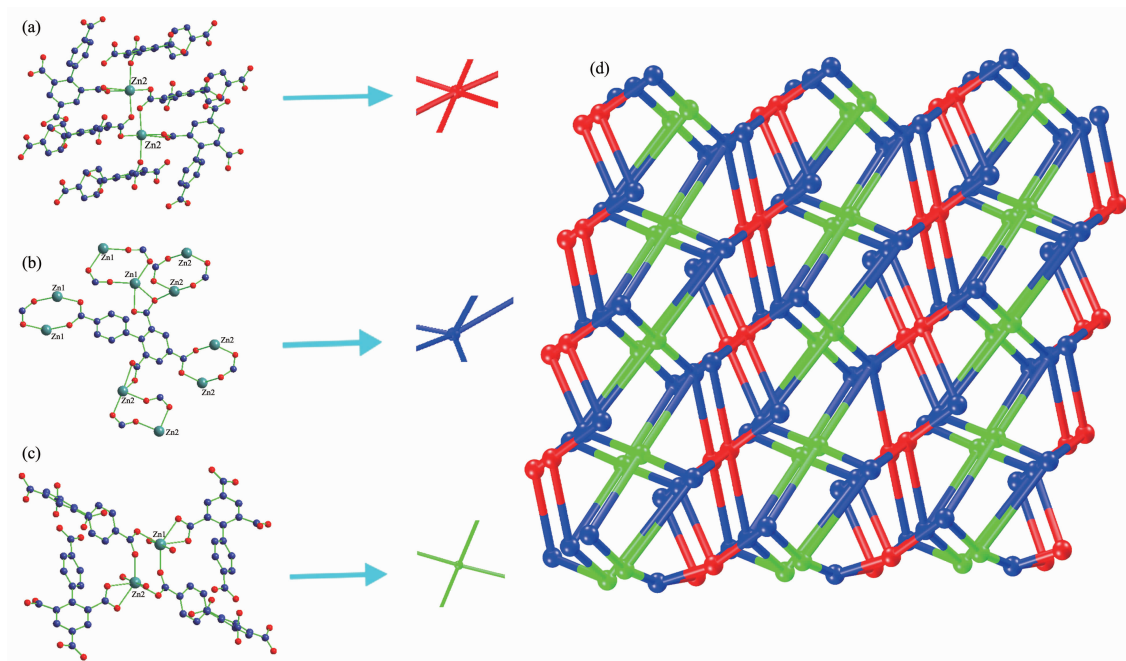


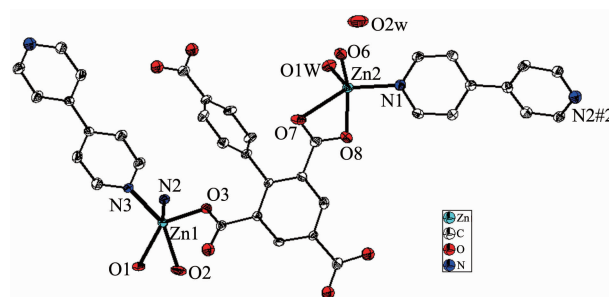
图 6 (a) 配合物 2 以双核 Zn2 为节点连接 6 个配体结构;(b) 以配体为节点连有 5 个双核 Zn 单元;(c) 以双核 Zn1 为节点连接 4 个配体结构;(d) 配合物的(4,5,6)-连接拓扑

Fig.6 (a) Linkage of $\{\text{Zn}_2\}$ subunits 6-connected with six bptc^+ ligands; (b) bptc^+ ligand regarded as an organic 5-connected node linked with five $\{\text{Zn}_2\}$ subunits; (c) Linkage of $\{\text{Zn}_1\}$ subunits 4-connected with four bptc^+ ligands; (d) 3D (4,5,6)-connected topological

2.1.3 $[\text{Zn}_2(\text{bptc})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_{1.5}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3**) 的晶体结构

单晶 X-射线衍射分析表明配合物 **3** 属于正交晶系,空间群为 $Pbca$ 主要键长键角列于表 4。配合物 **3** 具有双核结构,其结构单元如图 7 所示,不对称单元中包含 2 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子,1 个配体 bptc^{4-} 离子,1.5 个 bipy 分子,1 个配位水和 1 个游离水分子。2 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位环境并不相同, Zn1 分别与来自配体 2 个 bptc^{4-} 离子上的 3 个氧原子($\text{Zn-O}=0.195\ 7(3) \sim 0.233\ 7(4)\ \text{nm}$),2 个 bipy 分子上的氮原子配位($\text{Zn-N}=0.210\ 4\ \text{nm}$),构成了 1 个三角双锥几何结构,键长、键角与文献报道的一致^[34-35]。 Zn2 与分别来自配体 bptc^{4-} 离子的 3 个氧原子, bpy 分子上的 1 个氮原子和 1 个水分子上的氧原子配位,相邻的 $\text{Zn1}, \text{Zn2}$ 之间的距离为 $0.951\ 2(1)\ \text{nm}$ 。在配合物中,配体以单齿和螯合的配位模式与 Zn 离子进行配位。配体上的 2 个苯环之间的二面角为 $72.728(1)^\circ$,辅助配

体 bipy 上 2 个苯环二面角有两种情况,角度分别为 0° 和 34.053° 。此外,在配体羧基和 bipy 的连接下,将配合物的二维面(图 8a)组装成一个网状的三维结构(图 8b)。



Thermal ellipse at the 30% probability; Symmetry codes:#2 $x, y, z-1$

图 7 配合物 **3** 的分子结构

Fig.7 Molecular structure of complex **3**

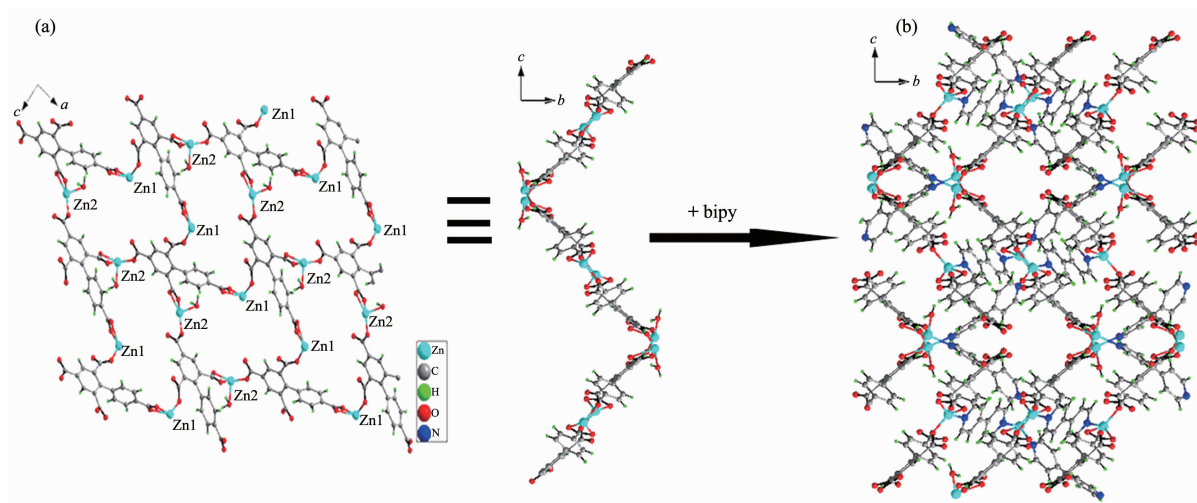


图 8 (a) 配合物 **3** 的二维结构图;(b)配合物 **3** 的三维结构图

Fig.8 (a) 2D structure of complex **3**; (b) 3D structure of complex **3**

2.2 红外光谱分析

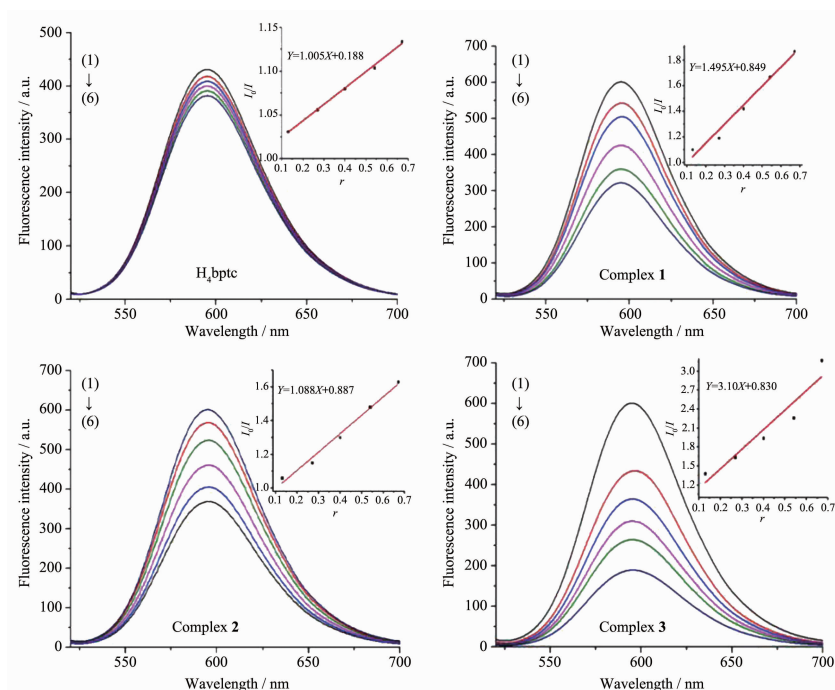
由配体和配合物的红外光谱图可知,游离配体的羧基特征吸收峰出现在 $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 处,当形成配合物后,此峰均消失,而随之出现了羧基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,其中的不对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 出现在 $1\ 590 \sim 1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处,对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 出现在 $1\ 420 \sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$,说明了羧基参与了配位。配合物 **2,3** 在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 到 $3\ 167\ \text{cm}^{-1}$ 范围内均出现宽的吸收带,归属于水分子的 O-H 伸缩振动,而配合物 **3** 在 $1\ 450 \sim 1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 和 $750 \sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属为参与配位的吡啶杂环中 $\text{C}=\text{N}$ 与 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动。这与单晶结构分析结

果相吻合。

2.3 与 DNA 作用

溴化乙锭(EB)为一共轭平面分子,其本身的荧光很弱,但能专一性地插入 DNA 双螺旋内部的碱基对之间使荧光显著增强。如果共存于 EB-DNA 复合体系中的药物分子也能与 DNA 发生类似于 EB 的插入作用,这些小分子就会竞争 EB 与 DNA 的结合位点,使 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭,且 EB-DNA 复合体系荧光猝灭的程度可以说明化合物分子与 DNA 插入作用的强弱。

图 9 为不同浓度的 3 种配合物和配体 H_4bptc 对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭图,从图可看出,



From 1 to 6: $r = c_{\text{complex}}/c_{\text{DNA}} = 0, 0.13, 0.27, 0.40, 0.54, 0.67$; Inset: Plot of I_0/I vs r

图 9 配合物与配体 H_4bptc 对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭图

Fig.9 Emission spectra of EB-DNA system in the absence and presence of the H_4bptc ligand and complexes **1-3**

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 体系的荧光猝灭常数^[36]:

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

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 猝灭常数(linear Stern-Volmer quench constant)。以 I_0/I 对 r 作图(图 9 插图),直线的斜率即为 K_{sq} 。计算得出配体和 3 种配合物与 DNA 作用的结合常数 K_{sq} 分别对应为 1.005, 1.495, 1.694, 2.257, 可见配合物的插入作用明显强于配体。加入辅助配体之后的配合物 **3**,其作用力又强于不加辅助配体的配合物 **1,2**,其原因是辅助配体的引入,增大了配合物的刚性平面,使得配合物更有利于与 DNA 的结合。

3 结 论

以联苯-2,4,4',6-四甲酸为有机配体,合成了 3 种锌的配位聚合物。用元素分析、红外光谱等方法

对配合物的组成及结构进行了表征,并通过 X-射线单晶衍射的方法测定了配合物的晶体结构。配合物 **1** 具有双核结构,八元环金属簇 $Zn_2(COO)_2^{2+}$ 自组装成具有(6,6)-连接拓扑结构;配合物 **2** 具有(4,5,6)-连接拓扑结构。配合物 **3** 在辅助配体的构筑下形成三维网络结构。值得注意的是配体在形成配合物后,两苯环的扭转角度明显发生改变,分别为 $46.896(7)^\circ$, $56.893(6)^\circ$, $72.728(1)^\circ$,可见形成的配合物结构越复杂,苯环的扭转角度就越大。根据配合物与 DNA 作用的结合常数大小比较,3 种锌的配合物与 DNA 都具有较强的插入作用。

参考文献:

- [1] Chang X H, Qin J H, Ma L F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(9):4649-4657
- [2] Wang H L, Zhang D P, Sun D F, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:1096-1102
- [3] Guo H D, Guo X M, Batten S R, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1394-1401
- [4] Zhao J, Wang X L, Shi X, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**(8): 3198-3205
- [5] Yu W H, Wang X Z, Sui Y X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**(7):799-801

- [6] Shan X C, Zhou Y F, Zhang H B, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**22**:149-153
- [7] Choi H S, Suh M P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**(37): 6865-6869
- [8] Wong-Foy A G, Lebel O, Matzger A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(51):15740-15741
- [9] Hwang I H, Jo Y D, Kim H Y, et al. *Polyhedron*, **2012**,**42**(1):282-290
- [10] Li Q Y, Chen D Y, He M H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2012**,**190**:196-201
- [11] Semerci F, Yesilel O Z, Soyulu M S, et al. *Polyhedron*, **2013**, **50**(1):314-320
- [12] Beckmann J, Dakternieks D, Duthie A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2003**,**688**(1-2):56-61
- [13] Okamoto K, Matsumoto K, Hille R, et al. *Biochemistry*, **2004**,**101**(21):7931-7936
- [14] Pinto L D, Puppini P A L, Behring V M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**,**363**(11):2624-2630
- [15] Ma Z B, Moulton B. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**,**255**(15-16): 1623-1641
- [16] Efthimiadou E K, Karaliota A, Psomas G. *J. Inorg. Biochem.*, **2010**,**104**(4):455-466
- [17] Li X H, Yang S Z, Xiao H P. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(10):2392-2397
- [18] Liu Y, Qi Y, Lu Y Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(11): 4797-4801
- [19] Liao S Y, Gu W, Yang L Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(8):3927-3936
- [20] Qin L, Hu J S, Zhang M D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**(10):4911-4918
- [21] Li B, Zang S Q, Ji C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(3): 1443-1451
- [22] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**(17):3418-3421
- [23] Lin X, Jia J H, Zhao X B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(44):7358-7364
- [24] Liu T F, Lu J, Guo Z G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**10**(4):1489-1491
- [25] Marmur J A. *J. Mol. Biol.*, **1961**,**3**:208
- [26] Scheldrick G M. *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- [27] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [28] Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [29] Long L S, Ren Y P, Ma L H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**(6):690-693
- [30] Wang X Z, Zhu D R, Xu Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(2):887-894
- [31] Lou X H, Xu C, Li H M, et al. *CrystEngComm*, **2013**,**15**: 4606
- [32] TAO Wu(陶武), LIU Jie-Min(刘杰民), SUN Chang-Yan(孙长艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(12):2419-2424
- [33] Guo H D, Guo X M, Zhang H J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1394-1401
- [34] Jia J, Shao M, Jia T T, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:1548-1561
- [35] He Y H, Feng Y L, Lan Y Z, et al. *Cryst Growth Des.*, **2008**,**8**(10):3586-3594
- [36] Lakowicz J R, Webber G. *Biochemistry*, **1973**,**12**(21):4161-4170