

由联苯-2,4,4',6-四甲酸构筑的三维镉配位聚合物的合成、结构及与 DNA 作用

余玉叶^{1,3} 沈 伟¹ 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 321017)

摘要: 在水热条件下, 以联苯-2,4,4',6-四甲酸($C_{16}H_{10}O_8$, H_4bptc)为主配体、1,3-二(4-吡啶基)-丙烷(bpp)为辅助配体, 与氯化镉($CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$)反应合成了 2 个三维镉配位聚合物 $\{[Cd_2(bptc)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$ (**1**), $\{[Cd_2(bptc)(bpp) \cdot H_2O] \cdot 2.25H_2O\}_n$ (**2**)。用元素分析、红外光谱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, 2 个中心离子 $Cd(II)$ 同为六配位, 均形成略有畸变的八面体结构; 而配合物 **2** 尽管也具有双核结构, 但不同于 **1** 的是其中一个中心离子构成略有畸变的八面体几何结构, 另一个却构成五角双锥结构。用溴化乙锭荧光光谱法测定了配体和配合物与 DNA 作用情况, 结果表明配合物与 DNA 的作用强于配体。

关键词: 联苯-2,4,4',6-四甲酸; 1,3-双(4-吡啶基)-丙烷; 镉配位聚合物; DNA 作用

中图分类号: O614.24² **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2016)02-0259-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.049

Syntheses, Structures and DNA-Binding of Cadmium Coordination Polymers with 3D Frameworks Constructed by Biphenyl-2,4,4',6-tetracarboxylic Acid

YU Yu-Ye^{1,3} SHEN Wei¹ 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 321017, China)

Abstract: Two new cadmium coordination polymers, $\{[Cd_2(bptc)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$ (**1**) and $\{[Cd_2(bptc)(bpp) \cdot H_2O] \cdot 2.25H_2O\}_n$ (**2**), were synthesized under hydrothermal reactions by using biphenyl-2,4,4',6-tetracarboxylic acid (H_4bptc), $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ and 1,3-di(4-pyridyl)propane(bpp). Both of them were characterized by elemental analysis, IR spectra, single crystal X-ray diffraction. Complex **1** is a binuclear structure with two six-coordinated $Cd(II)$, both of which are distorted octahedral structures. The binuclear of Complex **2** is different. One $Cd(II)$ is distorted octahedral, and the other is seven-coordinated to form a pentagonal bipyramid. The interaction between two complexes, ligand and DNA was studied by EtBr fluorescence probe. Photoluminescence studies revealed that the interaction of complex **2** to the DNA is stronger than complex **1**. CCDC: 952960, **1**; 952962, **2**.

Keywords: biphenyl-2,4,4',6-tetracarboxylic acid; cadmium coordination polymer; 1,3-di(4-pyridyl)propane; DNA-binding

收稿日期: 2015-08-12。收修改稿日期: 2015-12-31。

浙江省自然科学基金(No.LY12B01003)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sky53@zjnu.cn

0 引言

配位聚合物所涉及的学科领域广泛,对它进行系统深入的研究,不但对发展结构化学、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;而且对于此类材料的开发应用也具有非常重要的现实意义。研究发现,由于此类化合物花样繁多,结构新颖,性能优异,在磁性^[1-3]、荧光^[4-5]、非线性光学^[6-7]、吸附^[8-10]、催化^[11-12]、分离^[13]和生物制药^[14-15]等诸多领域有着诱人的潜在应用,而倍受广大化学家和材料学家的极大关注和重视。然而,想要获得结构新颖、功能优异的配位聚合物,其关键之处在于中心金属离子和桥联配体的调控,即把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。通过这些特点的把握,人们可以根据自己的设计思路来合成具有各种各样的结构和功能的配位聚合物。

有机羧酸化合物因其配位模式的多样性及其与金属离子的强配位性,而成为配位化合物研究的首选配体。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。因此,用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。

近几十年来,各种羧酸及其相应配合物的合成和性质研究层出不穷,其中尤以多元芳香羧酸、联苯多元羧酸以及杂环多元羧酸最受青睐,因为它们易于金属离子形成双核或多核、具有三维网状结构配位聚合物^[16-19]。本文以联苯-2,4,4',6-四甲酸(H_4bptc)为配体,合成了 2 种镉配位聚合物,用元素分析、红外光谱对配合物进行了表征,通过 X 射线单晶衍射方法测定了配合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

H_4bptc 、1,3-二(4-吡啶基)-丙烷(bpp)、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。

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;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 $\{[Cd_2(bptc)(H_2O)_3]\cdot H_2O\}_n$ (**1**)的合成

将 $0.046\text{ g CdCl}_2\cdot 2.5H_2O$ (0.2 mmol), 0.033 g H_4bptc (0.1 mmol), 0.016 g NaOH (0.4 mmol) 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,得适合单晶测试的无色块状晶体,产率约为 40% (以 $CdCl_2\cdot 2.5H_2O$ 计)。元素分析按 $C_{16}H_{14}O_{12}Cd_2$ 的计算值(%):C,30.84.11;H,2.26。实验值(%):C,30.98;H,2.17。IR(cm^{-1}): $3\,374(w)$, $1\,601(m)$, $1\,532(m)$, $1\,454(m)$, $1\,428(m)$, $1\,398(m)$, $1\,365(s)$, $1\,285(m)$, $1\,203(m)$, $1\,108(m)$, $783(m)$, $738(s)$, $703(m)$ 。

1.2.2 $\{[Cd_2(bptc)(bpp)\cdot H_2O]\cdot 2.25H_2O\}_n$ (**2**)的合成

2 的合成与 **1** 类似,只是同时加入了 0.04 g bpp (0.2 mmol)辅助配体。无色块状晶体。产率约为 37% (以 $CdCl_2\cdot 2.5H_2O$ 计)。元素分析按 $C_{29}H_{26.5}N_2O_{11.25}Cd_2$ 的计算值(%):C,43.11;H,3.31;N,3.47。实验值(%):C,43.30;H,3.23;N,3.53。IR(cm^{-1}): $3\,385(w)$, $1\,601(m)$, $1\,587(m)$, $1\,534(s)$, $1\,459(m)$, $1\,426(s)$, $1\,382(m)$, $1\,364(s)$, $1\,209(m)$, $1\,104(m)$, $782(m)$, $758(s)$, $734(s)$, $701(m)$ 。

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 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($c_{\text{DNA}}=3.72\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),经纯度测定 $A_{260}/A_{280}=1.8\sim 2.0$,符合实验测试要求,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 Tris-HCl 的浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.40$ 。

在 10 mL 比色管中加入 $1.0\text{ mL }200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 DNA 溶液、 $1.0\text{ mL }200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ EB 溶液以及 $2.0\text{ mL pH}=7.40$ 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浓度为 $5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的化合物溶液,用 Tris-HCl 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 $520\sim 700\text{ nm}$ 范围的荧光光谱。

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^[20]进行经验吸收校正,晶体结构用 SHELXS-97^[21]程序由直接法解出,对所有非氢原子

坐标及其各向异性温度因子用 SHELXL-97 程序^[22]进行全矩阵最小二乘法修正至收敛。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。

CCDC:952960,1;952962,2。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complexes

Complex	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{Cd}_2$	$\text{C}_{29}\text{H}_{26.5}\text{N}_2\text{O}_{11.25}\text{Cd}_2$
Formula weight	623.07	807.82
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$P2_1/c$	$Pbcn$
a / nm	1.264 7(6)	2.171 8(9)
b / nm	0.842 4(4)	1.718 9(7)
c / nm	1.650 3(8)	1.710 4(1)
$\beta / (^\circ)$	101.560(2)	
V / nm^3	1.808 9(15)	6.739 3(5)
Z	4	8
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.288	1.319
Absorption coefficient / mm^{-1}	2.420	1.592
Crystal size/ mm	0.319×0.219×0.088	0.235×0.209×0.168
$F(000)$	1 208	3 264
$\theta_{\min}, \theta_{\max} / (^\circ)$	2.616, 29.564	4.140, 20.342
Reflections collected	17 662	38 702
Unique reflections	5 058	9 392
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.024\ 6, wR_2=0.060\ 5$	$R_1=0.074\ 7, wR_2=0.145\ 9$
wR	$R_1=0.027\ 6, wR_2=0.0616$	$R_1=0.149\ 4, wR_2=0.168\ 2$
Goodness-of-fit (on F^2)	1.087	1.023
$(\Delta\rho)_{\max}, (\Delta\rho)_{\min} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	1 001, -816	1 214, -1 102

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

Cd(1)-O(8)#1	0.221 8(2)	Cd(1)-O(6)#2	0.234 7(2)	Cd(2)-O(4W)	0.226 0(2)
Cd(1)-O(7)	0.222 0(2)	Cd(1)-O(5)#2	0.241 3(2)	Cd(2)-O(4)#4	0.231 7(2)
Cd(1)-O(3W)	0.228 0(3)	Cd(2)-O(3)#3	0.221 8(2)	Cd(2)-O(5)#5	0.234 0(2)
Cd(1)-O(2W)	0.232 5(2)	Cd(2)-O(2)	0.225 2(2)	Cd(2)-O(1)	0.247 1(2)
O(8)#1-Cd(1)-O(7)	120.91(11)	O(8)#1-Cd(1)-O(5)#2	93.39(9)	O(4W)-Cd(2)-O(4)#4	81.72(9)
O(8)#1-Cd(1)-O(3W)	91.16(9)	O(7)-Cd(1)-O(5)#2	144.86(8)	O(3)#3-Cd(2)-O(5)#5	84.64(8)
O(7)-Cd(1)-O(3W)	86.45(11)	O(3W)-Cd(1)-O(5)#2	101.37(9)	O(2)-Cd(2)-O(5)#5	92.00(9)
O(8)#1-Cd(1)-O(2W)	93.22(10)	O(2W)-Cd(1)-O(5)#2	80.35(9)	O(4W)-Cd(2)-O(5)#5	89.79(8)
O(7)-Cd(1)-O(2W)	89.61(11)	O(6)#2-Cd(1)-O(5)#2	54.69(7)	O(4)#4-Cd(2)-O(5)#5	171.47(7)
O(3W)-Cd(1)-O(2W)	175.20(9)	O(3)#3-Cd(2)-O(2)	112.39(9)	O(3)#3-Cd(2)-O(1)	164.80(8)

续表 1

O(8)#1-Cd(1)-O(6)#2	146.87(9)	O(3)#3-Cd(2)-O(4W)	91.39(9)	O(2)-Cd(2)-O(1)	54.90(8)
O(7)-Cd(1)-O(6)#2	92.05(9)	O(2)-Cd(2)-O(4W)	156.22(9)	O(4W)-Cd(2)-O(1)	101.54(8)
O(3W)-Cd(1)-O(6)#2	87.43(8)	O(3)#3-Cd(2)-O(4)#4	94.74(8)	O(4)#4-Cd(2)-O(1)	95.00(8)
O(2W)-Cd(1)-O(6)#2	89.98(9)	O(2)-Cd(2)-O(4)#4	96.09(9)	O(5)#5-Cd(2)-O(1)	87.42(8)

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

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

Cd(1)-O(5)#1	0.219 4(6)	Cd(1)-O(8)#2	0.256 8(9)	Cd(2)-O(2)	0.238 1(7)
Cd(1)-O(7)#2	0.225 7(9)	Cd(2)-O(6)#1	0.230 1(7)	Cd(2)-O(4)#4	0.242 6(8)
Cd(1)-N(1)	0.226 9(11)	Cd(2)-N(2)#3	0.231 5(9)	Cd(2)-O(1)	0.252 1(7)
Cd(1)-O(1)	0.244 6(7)	Cd(2)-O(8)#2	0.233 8(8)		
Cd(1)-O(1W)	0.245 9(8)	Cd(2)-O(3)#4	0.236 9(8)		
O(5)#1-Cd(1)-O(7)#2	169.0(3)	N(1)-Cd(1)-O(8)#2	137.9(3)	O(3)#4-Cd(2)-O(2)	88.8(3)
O(5)#1-Cd(1)-N(1)	99.0(3)	O(1)-Cd(1)-O(8)#2	74.2(2)	O(6)#1-Cd(2)-O(4)#4	84.9(3)
O(7)#2-Cd(1)-N(1)	91.8(4)	O(1W)-Cd(1)-O(8)#2	104.0(3)	N(2)#3-Cd(2)-O(4)#4	99.7(3)
O(5)#1-Cd(1)-O(1)	85.8(2)	O(6)#1-Cd(2)-N(2)#3	92.2(3)	O(8)#2-Cd(2)-O(4)#4	93.6(3)
O(7)#2-Cd(1)-O(1)	96.3(4)	O(6)#1-Cd(2)-O(8)#2	83.7(3)	O(3)#4-Cd(2)-O(4)#4	55.1(3)
N(1)-Cd(1)-O(1)	89.8(3)	N(2)#3-Cd(2)-O(8)#2	165.8(3)	O(2)-Cd(2)-O(4)#4	143.3(3)
O(5)#1-Cd(1)-O(1W)	86.0(3)	O(6)#1-Cd(2)-O(3)#4	139.9(3)	O(6)#1-Cd(2)-O(1)	76.9(2)
O(7)#2-Cd(1)-O(1W)	90.5(4)	N(2)#3-Cd(2)-O(3)#4	96.9(3)	N(2)#3-Cd(2)-O(1)	88.9(3)
N(1)-Cd(1)-O(1W)	98.1(3)	O(8)#2-Cd(2)-O(3)#4	94.9(3)	O(8)#2-Cd(2)-O(1)	76.9(3)
O(1)-Cd(1)-O(1W)	169.5(3)	O(6)#1-Cd(2)-O(2)	130.3(2)	O(3)#4-Cd(2)-O(1)	141.9(3)
O(5)#1-Cd(1)-O(8)#2	117.8(2)	N(2)#3-Cd(2)-O(2)	89.9(3)	O(2)-Cd(2)-O(1)	53.5(2)
O(7)#2-Cd(1)-O(8)#2	53.1(3)	O(8)#2-Cd(2)-O(2)	82.5(3)	O(4)#4-Cd(2)-O(1)	160.3(2)

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

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

由 2 种配合物及配体 H_4bptc 的 FT-IR 红外光谱可知,配合物在 $3\ 374\text{ cm}^{-1}$ (**1**)和 $3\ 385\text{ cm}^{-1}$ (**2**)处出现宽的吸收带,可归属于水分子的 O-H 伸缩振动。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,此处峰消失,出现了羧基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰。羧基的不对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 出现在 $1\ 601\text{ cm}^{-1}$ 处。**1** 的对称伸缩振动分别出现在 $1\ 428$ 、 $1\ 398$ 和 $1\ 365\text{ cm}^{-1}$; **2** 的对称伸缩振动则出现在 $1\ 426$ 、 $1\ 382$ 和 $1\ 364\text{ cm}^{-1}$ 。这不但说明羧基参与了配位,而且存在单齿、螯合、桥联多种配位方式^[23]。而配合物 **2** 在 $1\ 587$ 和 758 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为参与配位的 bpp 辅助配体中吡啶杂环^[24-25]。这些均与单晶结构分析结果

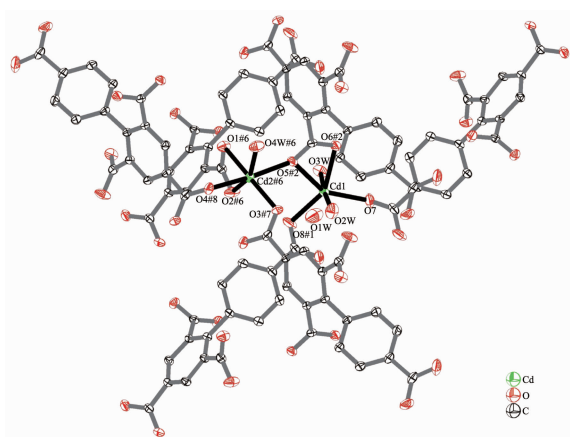
相吻合。

2.2 晶体结构分析

2.2.1 $[\text{Cd}_2(\text{bptc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)的晶体结构

单晶 X 射线分析表明配合物 **1** 属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,该配合物的不对称单元包含 2 个 Cd(II)离子,1 个去质子化的配体 bptc^{4-} 和 4 个水分子,其中 3 个为配位水分子,1 个为游离水分子,如图 1 所示。配合物具有双核结构,Cd(II)中心离子同为六配位,其中 Cd(1)与配体 bptc^{4-} 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。Cd(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。4 个氧原子 O(1),O(2),O(3)#5,O(4W)在赤道平面上,O(2)-Cd(2)-O(3)#5,O(4W)-Cd(2)-O(3)#5,O(2)-Cd(2)-O(1),O(4W)-Cd(2)-O(1)键角之和为 337.66° 。O3,O2W 占据轴向位置,

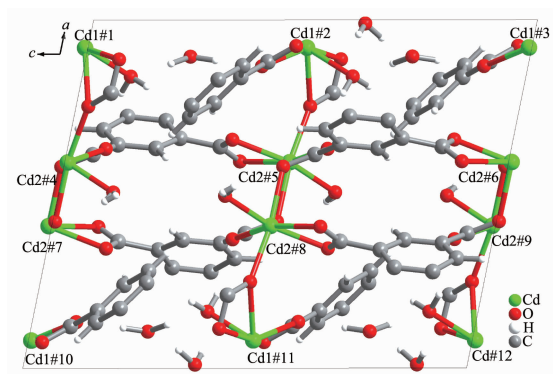
O(4)#4-Cd(2)-O(5)#5 键角为 $171.47(7)^\circ$ 。配合物中 Cd-O 的键长范围在 $0.221\ 8(2)\sim 0.247\ 1(2)\text{ nm}$ 之间,与文献中报道的六配位的 Cd(II)羧酸配合物相类似^[25-27]。值得注意的是配体 bptc^{4-} 以单齿和螯合的形式参与配位,配合物的次级结构单元(SBU)是由相互对称的 2 个 Cd(II)离子和 2 个双齿桥式羧基构筑的一个八元环 $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2]^{2+}$ 。相邻的连续 SBU 在 ab 面上构成了二维网状面(如图 2)。配体的羧基氧原子又将这些二维平面串联成三维网络结构。



Symmetry codes: #1: $-x+2, -y+3, -z$; #2: $-x+2, y, -z-1/2$; #6: $2-x, 2-y, -z$; #7: $2-x, 1+y, -0.5-z$; #8: $-1+x, 2-y, 0.5+z$

图 1 配合物 1 的分子结构(椭球率 50%)

Fig.1 Molecular structure of complex 1 with 50% probability ellipsoids



Symmetry codes: #1: $-1+x, -1+y, z$; #2: $-1+x, 2-y, -0.5+z$; #3: $-1+x, -1+y, -1+z$; #4: $1-x, 1-y, -z$; #5: $1-x, y, -0.5-z$; #6: $1-x, 1-y, -1-z$; #7: $-2+x, y, z$; #8: $-2+x, 1-y, -0.5+z$; #9: $-2+x, y, -1+z$; #10: $-x, 2-y, -z$; #11: $-x, -1+y, -0.5-z$; #12: $-x, 2-y, -1-z$

图 2 配合物 1 的二维超分子结构

Fig.2 2D supramolecular structure of complex 1

对配合物进行了拓扑分析,以双核 Cd(1)组成的 SBU 周围连接有 4 个配体 bptc^{4-} ,故该 SBU 可视为拓扑结构网络中的 1 个四连接点;而以双核

Cd(2)组成的 SBU 周围连接有六个配体 bptc^{4-} ,可看作六连接点;同一个配体 bptc^{4-} 周围又连着 5 个相同的 $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2]^{2+}$,同样的可看作五连接点,因此该配合物具有(4,5,6)-连接拓扑结构(图 3)。

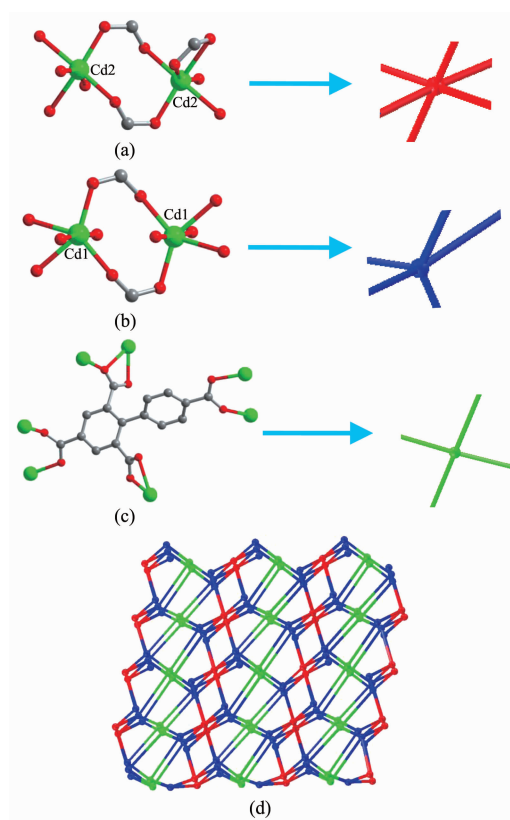


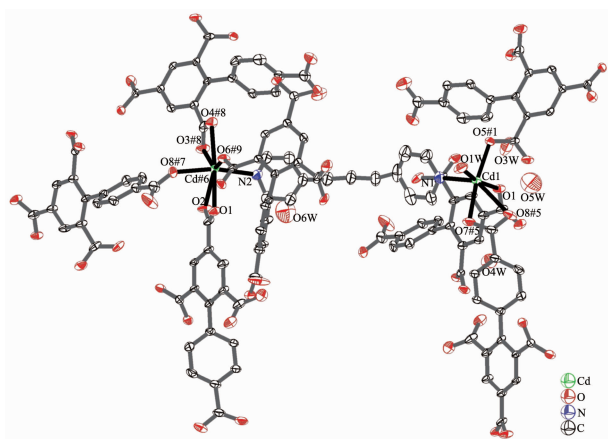
图 3 (a) 以双核 Cd(2)为节点连接 6 个配体结构, (b) 以配体为节点连有 5 个双核 Cd 单元, (c) 以双核 Cd(1)为节点连接 4 个配体结构, (d) 配合物的(4,5,6)-连接拓扑

Fig.3 (a) Linkage of $\{\text{Cd}(2)_2\}$ subunits 6-connected with six bptc^{4-} ligands; (b) bptc^{4-} ligand regarded as an organic 5-connected node linked with five $\{\text{Cd}_2\}$ subunits; (c) Linkage of $\{\text{Cd}(1)_2\}$ subunits 4-connected with four bptc^{4-} ligands; (d) 3D (4,5,6)-connected topological

2.2.2 $[\text{Cd}_2(\text{bptc})(\text{bpp})\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}]_n$ (2) 的晶体结构

单晶结构分析表明,配合物 2 属于正交晶系,空间群为 $Pb\bar{c}n$;该配合物具有双核结构,其结构单元如图 4 所示,不对称单元中包含 2 个 Cd(II)离子,1 个主配体 bptc^{4-} 离子,1 个辅助配体 bpp 分子,1 个配位水和 2.25 个游离水分子。2 个 Cd(II)离子的配位环境并不相同,Cd(1)分别与来自 3 个主配体 bptc^{4-} 离子上的 4 个氧原子,1 个辅助配体 bpp 分子

上的氮原子,1 个水分子上的氧原子配位,构成了一个略显畸变的八面体几何结构。其中 N1,O1W 原子位于竖轴方向,而 O1,O5#1,O7#2,O1W 原子占据赤道平面,Cd(1)与赤道平面的距离为 0.018 14 nm,可以确定 Cd(1)与 O1,O5#1,O7#2,O1W 共平面。Cd-O 键长范围为 0.219 4(6)~0.256 8(9) nm,Cd-N 键长为 0.226 9(11) nm,均与文献^[28-29]报道的相接近。Cd(2)分别与来自 4 个配体 bptc⁴⁻的 6 个氧原子和 bpp 分子上的 1 个氮原子配位,构成略有畸变的五角双锥构型(图 5b),其中 N(2)#3,O(8)#2 位于轴向位置,而 O(1),O(2),O(3)#4,O(4)#4,O(6)#1 位于赤道平面,这 5 个原子与 Cd(2)之间的夹角之和为 359.2°,说明这些原子几乎在同一个平面上,Cd(2)与该平面之间的距离为 0.015 70 nm。在配合物中,配体以螯合、螯合加桥的 2 种配位模式与 Cd(II)离子进行配位。



Symmetry code: #1: $-x+1/2, y+1/2, z$; #5: $0.5-x, 0.5-y, -0.5+z$; #7: $1-x, -y, 1-z$; #8: $0.5+x, 0.5-y, 1-z$; #9: $1-x, y, 0.5-z$

图 4 配合物 2 的分子结构(椭球率 30%)

Fig.4 Molecular structure of complex 2 with 30% probability ellipsoids

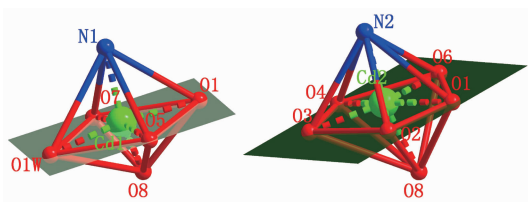


图 5 (a) 配合物 2 中 Cd1 的配位环境; (b) 配合物 2 中 Cd2 的配位环境

Fig.5 (a) Cd1 coordination environment for complex 2; (b) Cd2 coordination environment for complex 2

为使结构更加清晰,我们对其结构进行拓扑分析,如图 6 所示。如果把双核金属簇 $[\text{Cd}_2(\text{COO})_2]^{2+}$ 看成一个次级结构单元(SBU)。同一个 SBU 又通过 4

个主配体 bptc⁴⁻和 2 个辅助配体 bpp 连接相同的 6 个 SBUs,可看作六接点,bptc⁴⁻配体和 bpp 为连接点的边。同一个配体连接 4 个 SBUs,可看作四接点。拓扑软件 OLEX 分析表明该配合物具有(4,6)-接点拓扑结构。

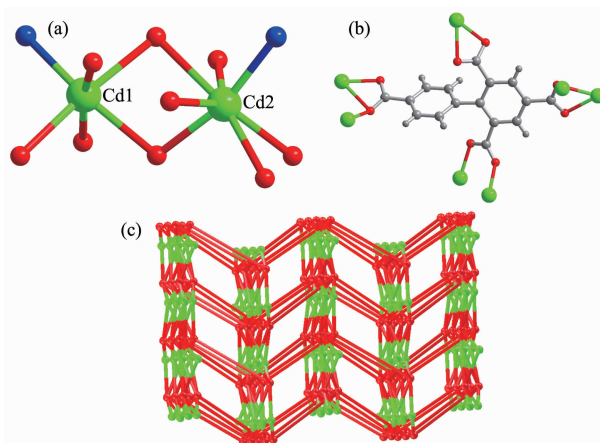
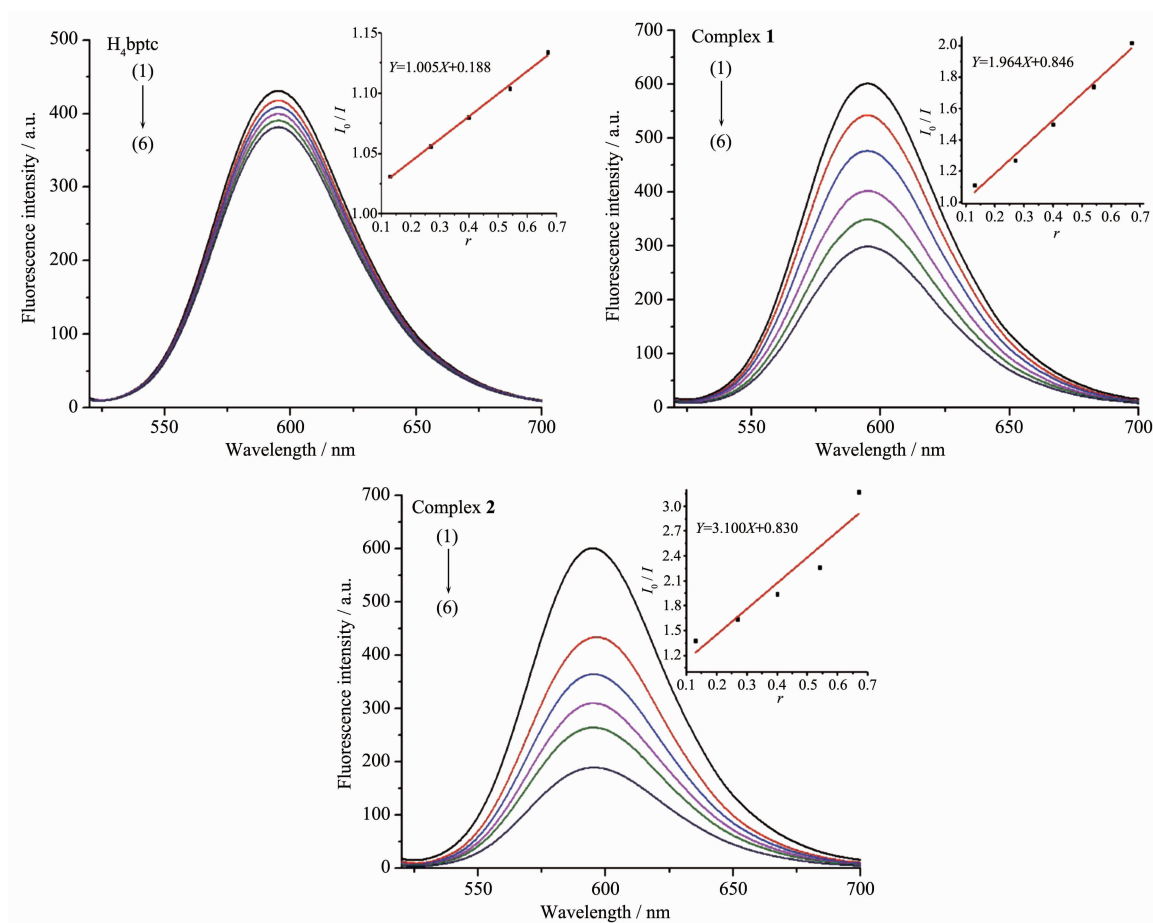


图 6 (a) 配合物的 6 连接点; (b) 配合物的 4 连接点; (c) 配合物的(4,6)-连接点拓扑结构

Fig.6 (a) 6-connected of complex; (b) 4-connected of complex; (c) (4,6)-connected topological structure of complex

2.3 与 DNA 作用的荧光光谱

图 7 为不同浓度的 2 种配合物和配体 H₄bptc 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,随着不同浓度的化合物的加入,EB-DNA 复合体系的荧光发生了不同程度的猝灭,由此可以推测化合物均与 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^[30]: $I_0/I=1+K_{\text{sv}}r$,其中 I_0 和 I 分别为 EB-DNA 复合体系 and 不同浓度的化合物加入 EB-DNA 复合体系后的荧光强度, r 为化合物与 DNA 浓度之比, K_{sv} 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_{sv} 。计算得出配体及 2 种配合物与 DNA 作用的结合常数 K_{sv} 分别对应为 1.005, 1.694, 3.10,其大小定量地反应出配合物与 DNA 插入作用的能力;因此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 2,其作用力又强于不加辅助配体的配合物 1,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 2 更有利于与 DNA 的结合。



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

图 7 配合物与配体对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭图

Fig.7 Emission spectra of EB-DNA system in the absence and presence of complexes or ligand

3 结 论

以联苯-2,4,4',6-四甲酸为配体,合成了 2 种镉配位聚合物。用元素分析、红外光谱对配合物进行了表征,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(4,5,6)-连接拓扑结构。配合物 **2** 具有(4,6)-连接拓扑结构。根据配合物与 DNA 作用的结合常数大小比较,2 种配合物与 DNA 都具有较强的插入作用,而且由于配合物 **2** 中有芳香平面辅助配体,其作用又强于配合物 **1**。

参考文献:

[1] Chen P K, Che Y X, Zheng J M, et al. *CrystEngComm*, **2010**, **12**:720-724
 [2] Chang X H, Qin J H, Ma L F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(6):4649-4657
 [3] Mereacre V, Baniodeh A, Powell A K, et al. *J. Am. Chem.*

Soc., **2011**,**133**(6):15335-15337
 [4] Guo H D, Guo X M, Zhang H J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1394-1401
 [5] Zhao J, Wang X L, Shi X, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**(11): 3198-3205
 [6] Yu W H, Wang X Z, Ren X M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:799-801
 [7] Shan X C, Zhou Y F, Zhang H B, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**22**:149-153
 [8] Chen B L, Ockwig N W, Yaghi O M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:4745-4749
 [9] Choi H S, Suh M P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**:6865-6869
 [10] Lan A J, Li K H, Li J, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:7165-7173
 [11] Kang J, Kim C, Kim Y, et al. *Polyhedron*, **2012**,**42**:282-290
 [12] Li Q Y, Chen D Y, Yang G W, et al. *J. Solid State Chem.*, **2012**,**190**:196-201
 [13] Semerci F, Soylu M S, Keskin S, et al. *Polyhedron*, **2013**,**50**:

- 314-320
- [14]Ma Z B, Moulton B. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**,**255**:1623-1641
- [15]Efthimiadou E K, Karaliota A, Psomas G. *J. Inorg. Biochem.*, **2010**,**104**:455-466
- [16]Li B, Zang S Q, Ji C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(3): 1443-1451
- [17]Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**(17):3418-3421
- [18]Lin X, Jia J H, Zhao X B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(44):7358-7364
- [19]Liu T F, Lu J, Guo Z G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**10** (4):1489-1491
- [20]Sheldrick G M. *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
- [21]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [22]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [23]ZHU Zhi-Li(祝智力), FENG Yun-Long(冯云龙), LIN Hong (林鸿). *J. Chin. Soc. Rare Earths*(中国稀土学报), **2005**,**23** (50):641-644
- [24]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: Chemistry Industry Press, **1986**.
- [25]YU Yu-Ye(余玉叶), SHI Pei(石沛), SHENG Xiu-Dong(盛秀冬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30** (10):2332-2340
- [26]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
- [27]Guo H D, Guo X M, Zhang H J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(3):1394-1401
- [28]Hao X R, Su Z M, Wang Y. et al. *Acta Cryst.*, **2005**,**E61**: m469-m471
- [29]Liu G X, Zhu K, Ren X M, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**,**635**:156-164
- [30]Lakowicz J R, Webber G. *Biochemistry*, **1973**,**12**(21):4161-4170