

两个锰配合物的合成、晶体结构及与DNA的作用

徐蕴泽¹ 沈金杯¹ 赵国良^{*,1,2} 胡未极³

(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宁波工程学院, 宁波 315211)

摘要: 用常规溶液法由氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和4-甲基-1,2,3-噻二唑-5-甲酸(HL)反应制备了配位聚合物 $[\text{Mn}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**1**), 加入配体菲咯啉(phen)后合成了配合物 $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{L})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)。用元素分析、红外光谱、热重分析及单晶X射线衍射进行了配合物的表征。单晶结构分析表明: 配合物**1**属单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群, 3个锰离子通过6个L-中的氧原子双齿桥联, 形成了线型三核簇合物单元, 簇合物单元间又通过其中一个噻二唑环上的氮原子与另一个簇合物单元的锰原子配位, 形成层状结构; 配合物**2**属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 锰离子分别与1个氯离子、1个水分子和2个phen分子中的4个氮原子配位, 形成六配位的扭曲八面体阳离子, 与之电荷平衡的是 L^- 。用溴化乙锭荧光光谱法研究了HL和配合物与DNA作用情况, 结果表明配合物与DNA的作用强于HL, 有平面型配体的配合物**2**的作用又强于配合物**1**。

关键词: 4-甲基-1,2,3-噻二唑-5-甲酸; 锰; 配合物; 晶体结构; DNA作用

中图分类号: O614.71¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)02-0285-10

DOI: 10.11862/CJIC.2022.038

Syntheses, Crystal Structures and DNA-Binding of Two Manganese Complexes

XU Yun-Ze¹ SHEN Jin-Bei¹ ZHAO Guo-Liang^{*,1,2} HU Wei-Ji³

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

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

(³Ningbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: Coordination polymer $[\text{Mn}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**1**) was prepared by the reaction of manganese chloride ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and 4-methyl-1,2,3-thiadiazole-5-carboxylic acid (HL) by conventional solution method, and complex $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{L})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) was synthesized after adding the ligand 1,10-phenanthroline (phen). The complexes were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and single-crystal X-ray diffraction. The single-crystal structure analysis shows that complex **1** belongs to the monoclinic system, $P2_1/c$ space group. The three manganese ions are bridged in bidentate fashion by the oxygen atoms in the six thiadiazole formate groups to form a linear trinuclear molecule cluster compound. The cluster unit is connected by the coordination of nitrogen atom from one of the thiadiazole rings and the manganese atom of the other cluster unit to form a layered structure. Complex **2** belongs to the triclinic crystal system, $P\bar{1}$ space group. The central metal manganese ion coordinated with four nitrogen atoms from two phen molecules, one chloride anion, and one oxygen atom of coordination water molecule respectively, forming a six-coordinated twisted octahedral structure cation. The thiadiazole formate anion plays the role of charge balance. Ethidium bromide fluorescence spectrometry was used to determine the interaction between HL and complexes with DNA, respectively. The results showed that the interac-

收稿日期: 2021-08-02。收修改稿日期: 2021-12-18。

浙江省公益性技术应用研究计划项目(No.2014C32014)资助。

*通信联系人。E-mail: sky53@zjnu.cn

tion between the complexes and DNA was stronger than that of HL, and complex **2** with a planar ligand had a stronger effect than that of complex **1**. CCDC: 2031047, **1**; 2031048, **2**.

Keywords: 4-methyl-1,2,3-thiadiazol-5-carboxylic acid; manganese; complex; crystal structure; DNA-binding

杂环化合物是一类含有杂环结构(如氮、氧、磷、硫等杂原子)的有机物,种类繁多,普遍存在于自然界中,因其特殊的分子结构,具有诸多的生物学活性。噻唑及其衍生物是一类重要的含氮、硫原子的杂环化合物,具有良好的抗菌、抗真菌、抗结核、抗氧化、消炎、抗惊厥、抗抑郁、抗焦虑乃至抗高血压、抗癌等多种生物活性^[1-8];Seck等最近报道噻唑类化合物可作为潜在的抗冠状病毒药物^[9]。噻二唑在噻类家族中是一种五元杂环芳香化合物,结构中含有1个硫原子和2个氮原子,是一类重要的杂环化合物。由于噻二唑衍生物具有广谱的生物学特性,以噻二唑作为母核,对其结构进行修饰或者改造后,可以拓展其功能,在医药、农业和材料化学等领域具有广泛的应用前景。如在农业领域,由于它们对植物病原真菌具有很高的杀菌能力,噻二唑衍生物被认为是潜在的农药^[10],也可以用作除草剂和植物生长调节剂^[11-12];在医药领域,它们对许多癌细胞株表现出显著的抗增殖活性,在抗肿瘤药研发中也非常活跃^[13-18];作为生物材料,噻二唑衍生物可应用于生物分子或离子的荧光传感^[19-20]。

锰与蛋白质、DNA、RNA的关系密切,它能维持正常的糖、脂肪代谢,改善机体的造血功能;可促进骨骼生长发育,保护线粒体的完整性,保持正常的脑功能;能增强内分泌功能,维持甲状腺的正常功能,促进性激素的合成,调节神经反应能力等。锰还是超氧歧化酶(MnSOD)的重要组成成分,MnSOD在机体中担负着清除氧自由基,保护生物免受脂质过氧化的作用,维护了生物膜的完整性^[21]。

金属与各种有机配体形成的配合物、配位聚合物由于结构和性能的多样性而广受关注。近年来各种杂环羧酸配合物已被大量报道^[22-24],这不仅因为杂环体系中含有丰富的可与金属离子配位的电子,还容易形成氢键、芳族堆积等非共价键合;而且其中的羧基呈现出的配位方式的多样性带来了大量结构新颖、性能特异的配合物。噻唑衍生物配合物也不例外,它们同样具备各种性能而受到重视^[25-29]。我们以4-甲基-1,2,3-噻二唑-5-甲酸(HL)为反应物,合成了2个新型锰(II)配合物,并对其进行了

相关表征和单晶结构分析。用溴化乙锭(EB)荧光探针法研究了配合物、HL与ct-DNA的相互作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水合氯化锰、无水乙醇、氢氧化钠、菲咯啉(phen)等试剂均为市售分析纯试剂且直接使用,HL按文献^[30]方法自制。小牛胸腺DNA为生化试剂,将其用0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液配成200 μg·mL⁻¹(*c*_{DNA}=0.372 mmol·L⁻¹)的溶液,经纯度测定 $A_{260}/A_{280}=1.8\sim 2.0$,置4℃保存,在4 d之内使用;Tris-HCl缓冲溶液的pH=7.40,*c*_{Tris}=0.01 mol·L⁻¹。

碳、氢、氮含量用德国Elementar公司Vario EL III型元素分析仪测定,锰含量用重量法测定。FT-IR光谱采用美国Nicolet公司NEXUS 670型傅里叶变换红外光谱仪测定,KBr压片,测定范围为400~4 000 cm⁻¹。用瑞士Mettler Toledo公司TGA/SDTA 851°热重分析仪进行热重分析(TGA),升温速率10℃·min⁻¹,测试范围30~800℃,空气气氛。UV-Vis光谱使用Nicolet Evlution 500双光束型紫外可见分光光度计测定,扫描速率为240 nm·min⁻¹,扫描范围200~500 nm。荧光光谱测试在美国Perkin Elmer公司的LS-55型荧光光谱仪上进行。

1.2 配合物的制备

[Mn₃(L)₆(H₂O)₄]_n (**1**):称取0.288 g(2.0 mmol)HL溶于10 mL去离子水中,用0.50 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液调节溶液的pH值为6.5~7.0;另称取0.197 g(1.0 mmol)四水合氯化锰溶于5 mL去离子水中,不断搅拌下将其逐滴加入上述溶液中,室温搅拌反应8 h。将不溶物过滤,黄棕色滤液于室温下自然挥发,2周后得到适合于单晶分析的块状橘黄色晶体,过滤、洗涤、干燥收集产品,产率53%(以氯化锰计)。元素分析按C₂₄H₂₆Mn₃N₁₂O₁₆S₆的计算值(%):C 26.30, H 2.39, N 15.34, Mn 15.04;实验值(%):C 26.45, H 2.37, N 15.43, Mn 15.21。IR(KBr, cm⁻¹): 3 403(w), 1 638(s), 1 508(w), 1 392(s), 1 297(w), 1 220(m), 1 026(w), 864(w), 787(s), 659(w), 579(w), 508(w)。

[Mn₂(phen)₄(H₂O)₂Cl₂](L)₂·3H₂O (**2**):称取0.144 g

(1.0 mmol)HL溶于10 mL乙醇/水(1:1, V/V)溶液中,用0.50 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液调节溶液的pH值为6.5~7.0,加入10 mL溶有0.198 g(1.0 mmol)phen的乙醇溶液;另称取0.099 g(0.5 mmol)四水合氯化锰溶于5 mL去离子水中,不断搅拌下将其逐滴加入上述溶液中,室温搅拌8 h,有沉淀生成,过滤并用蒸馏水洗涤不溶物,收集滤液,放置2 d后,得到黄色晶体,产率:60%(以氯化锰计)。元素分析按C₅₆H₄₈Cl₂Mn₂N₁₂O₉S₂的计算值(%):C 52.63, H 3.79, N 13.16, Mn 8.60;实验值(%):C 52.75, H 3.82, N 13.03, Mn 8.53。IR(KB, cm⁻¹):3 433(w), 1 730(s), 1 528(m), 1 439(w), 1 384(m), 1 298(m), 1 233(s), 1 206(s), 1 111(s), 1 026(w), 983(w), 926(w), 849(m), 753(s), 691(m), 656(w), 601(w), 494(m)。

1.3 晶体结构测定及解析

晶体衍射数据是在296(2) K温度下,将大小为

0.427 mm×0.312 mm×0.062 mm (**1**)和0.282 mm×0.266 mm×0.138 mm (**2**)的配合物单晶安装在Bruker APEXII CCD单晶X射线衍射仪上,使用经石墨单色器单色化的Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 φ - ω 扫描方式在设定的 2θ (3.98°~49.98°, **1**; 4.86°~49.98°, **2**)角度范围内收集衍射数据,衍射数据用程序SADABS^[30]进行经验吸收校正,晶体结构用SHELXS-97^[32]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^[33]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。配合物**1**~**2**的晶体学数据列于表1,主要的键长和键角列于表2~3。

CCDC:2031047, **1**;2031048, **2**。

表1 配合物**1**和**2**的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complexes **1** and **2**

Parameter	1	2
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₆ Mn ₃ N ₁₂ O ₁₆ S ₆	C ₅₆ H ₄₈ Cl ₂ Mn ₂ N ₁₂ O ₉ S ₂
Formula weight	1 095.81	1 277.96
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.033 81(5)	1.020 74(1)
<i>b</i> / nm	1.422 35(7)	1.163 14(2)
<i>c</i> / nm	1.673 70(6)	1.297 81(2)
α / (°)		99.578(1)
β / (°)	118.074(2)	95.313(1)
γ / (°)		100.449(1)
Volume / nm ³	2.171 51(2)	1.482 14(4)
<i>Z</i>	2	1
<i>D</i> _c / (Mg·m ⁻³)	1.676	1.432
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.225	0.652
<i>F</i> (000)	1 106	656
Reflection collected, unique	17 486, 3 807	20 733, 4 938
<i>R</i> _{int}	0.020 5	0.023 8
Data, restraint, parameter	3 807, 63, 286	4 938, 19, 388
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.051	1.058
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.063 4, <i>wR</i> ₂ =0.165 6	<i>R</i> ₁ =0.055 9, <i>wR</i> ₂ =0.153 3
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.065 7, <i>wR</i> ₂ =0.167 4	<i>R</i> ₁ =0.063 3, <i>wR</i> ₂ =0.164 0
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	1 686, -1 715	1 021, -492

表2 配合物**1**的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex **1**

Mn1—O4	0.213 9(4)	Mn1—O5	0.217 9(4)	Mn1—O4#1	0.213 9(4)
Mn1—O5#1	0.217 9(4)	Mn1—O1	0.215 7(4)	Mn2—O3#1	0.211 5(4)

续表2

Mn1—O1#1	0.215 7(4)	Mn2—O6#1	0.212 9(4)	Mn2—O2	0.214 3(4)
Mn2—O2W	0.216 4(4)	Mn2—O1W	0.223 1(4)	Mn2—N3#2	0.239 5(5)
O4—Mn1—O4#1	180.0(3)	O4#1—Mn1—O1	93.18(17)	O4—Mn1—O1	86.82(17)
O4—Mn1—O1#1	93.18(17)	O4#1—Mn1—O1#1	86.82(17)	O1—Mn1—O1#1	180.0(3)
O4—Mn1—O5#1	85.8(2)	O4#1—Mn1—O5#1	94.2(2)	O1—Mn1—O5#1	94.75(17)
O1#1—Mn1—O5#1	85.25(17)	O4—Mn1—O5	94.2(2)	O4#1—Mn1—O5	85.8(2)
O1—Mn1—O5	85.25(17)	O1#1—Mn1—O5	94.75(17)	O5#1—Mn1—O5	180.0(3)
O3#1—Mn2—O6#1	97.53(19)	O3#1—Mn2—O2	99.83(18)	O6#1—Mn2—O2	108.55(19)
O3#1—Mn2—O2W	95.21(16)	O6#1—Mn2—O2W	82.53(17)	O2—Mn2—O2W	159.80(17)
O3#1—Mn2—O1W	87.75(17)	O6#1—Mn2—O1W	165.22(18)	O2—Mn2—O1W	83.94(17)
O2W—Mn2—O1W	83.26(16)	O3#1—Mn2—N3#2	176.96(19)	O6#1—Mn2—N3#2	79.43(19)
O2—Mn2—N3#2	81.48(18)	O2W—Mn2—N3#2	84.17(17)	O1W—Mn2—N3#2	95.13(17)

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

表3 配合物2的主要键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex 2

Mn1—O1W	0.214 7(2)	Mn1—N5	0.226 4(3)	Mn1—N4	0.225 4(2)
Mn1—N3	0.230 8(2)	Mn1—N6	0.231 7(3)	Mn1—Cl1	0.245 2(8)
O1W—Mn1—N4	99.02(9)	N4—Mn1—N3	73.29(9)	O1W—Mn1—N5	94.80(1)
N5—Mn1—N3	89.45(1)	N4—Mn1—N5	156.83(9)	O1W—Mn1—N6	166.64(1)
O1W—Mn1—N3	85.50(9)	N4—Mn1—N6	91.46(1)	N5—Mn1—N6	72.69(1)
N3—Mn1—N6	89.65(8)	O1W—Mn1—Cl1	92.80(7)	N4—Mn1—Cl1	96.34(6)
N5—Mn1—Cl1	101.49(7)	N3—Mn1—Cl1	169.04(7)	N6—Mn1—Cl1	94.26(6)

1.4 配体及配合物与DNA作用的研究

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。然后向混合溶液中加入不同量的浓度为0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的化合物溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度,室温下反应4 h后,在美国Perkin Elmer公司的LS-55型荧光光谱仪上以251 nm为激发波长,记录复合体系在520~700 nm范围的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

2.1.1 配合物1的晶体结构

三核Mn(II)配合物1的晶体属单斜晶系中心对称 $P2_1/c$ 空间群。在其不对称结构单元中,有2个晶体学不等价的Mn(II)离子,3个噻唑甲酸根配体和2个配位水分子。如图1所示,3个锰离子通过6个噻唑甲酸根中的氧原子双齿桥联,形成了直线型三核

簇合物单元,簇合物单元间又通过其中一个噻二唑环上的N3与另一个簇合物单元的Mn2配位,形成层状结构。中间的Mn1处于晶体学反对称中心的位置上,与来自6个L⁻离子中的6个氧原子配位,形成了压扁的变形八面体几何结构,其中O1、O1#1、O5和O5#1处于八面体的赤道位置,这4个原子与Mn1完全在同一平面。Mn1到O5的距离略长于Mn1到O1的距离,前者为0.217(4) nm,后者为0.215 7(4) nm。O4和O4#1处于八面体的轴向位置,O4#1—Mn1—O4的键角是180.0(3)°,说明Mn1处于八面体结构的中心。Mn1—O4键长(0.213 9(4) nm)比赤道平面中Mn1—O键长短。

Mn1两边的2个+2价的锰离子都处于严重扭曲八面体的环境中,6个配位原子分别来自4个噻唑甲酸根配体上的3个O原子、1个N原子和2个配位水分子上的O原子。以O2、O6#1、O1W、O2W为八面体的赤道平面,其最小二乘平面偏差为0.000 07 nm, Mn2到该平面的垂直距离为0.022 17 nm。

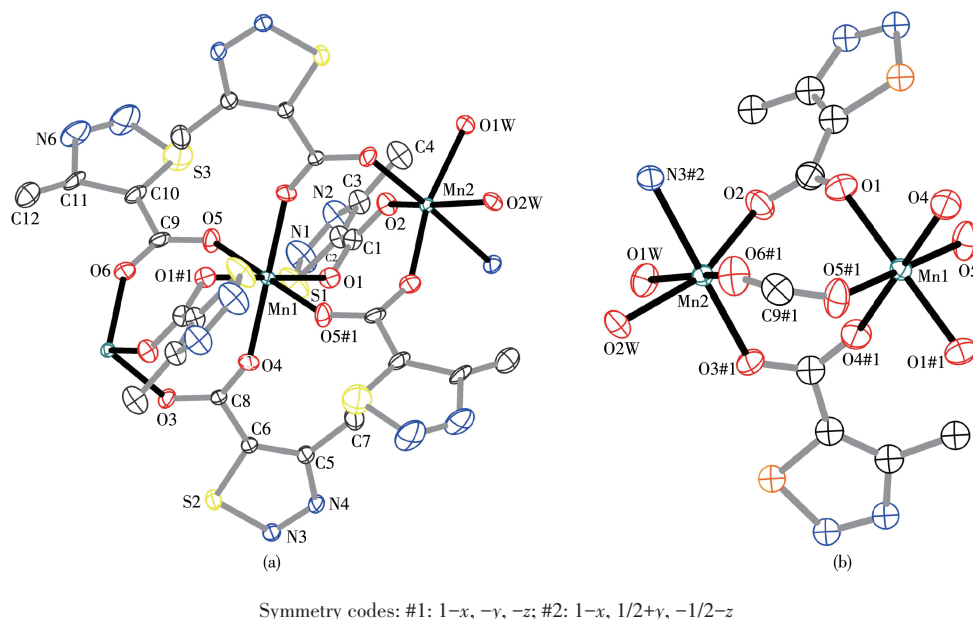


图1 (a) 配合物1的椭球率30%的分子结构图; (b) Mn1和Mn2的配位环境

Fig.1 (a) Molecular structure of complex 1 with ellipsoids shown at 30% level; (b) Coordination sphere around Mn1 and Mn2

Mn2—O的距离是0.212 9(4)~0.223 1(4) nm。位于八面体轴向位置的O3#1、N3#2到Mn2的距离分别为0.211 5(4)、0.239 5(5) nm,^[34]报道的锰配合物相比,无论是羧基氧还是水中的氧,其Mn—O略短,而Mn—N略长。

在配合物1中,配体有2种不同的配位方式,一种是通过羧基上的2个O原子二齿桥联2个Mn²⁺离子,另一种则是通过1个N原子和羧基上的2个氧原子三齿桥联3个Mn²⁺离子。如图2所示,通过这2种

配位方式连接的线性三核Mn(II),最终成为Z形的4-连接的二维拓扑网络。

由图3和表4,我们可以看到配合物1中存在着丰富的氢键,这些氢键不仅存在于二维层结构内部,稳定了二维层结构,而且沿b轴方向将二维层结构扩展为最终的三维结构格子状结构。此外,相邻噻二唑环间存在着强的 π - π 堆积作用,稳定了三维结构。

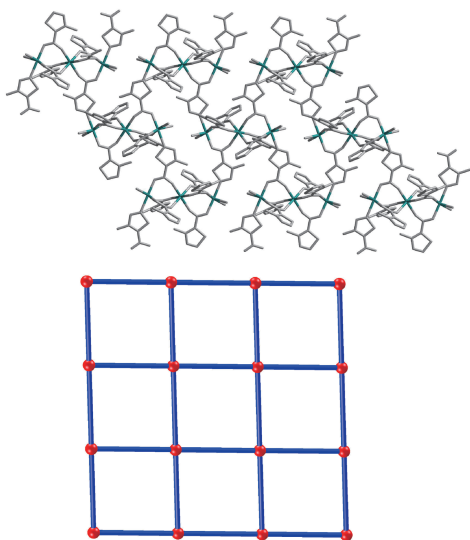


图2 配合物1的4-连接的二维拓扑结构

Fig.2 Four-connected 2D topology structure of complex 1

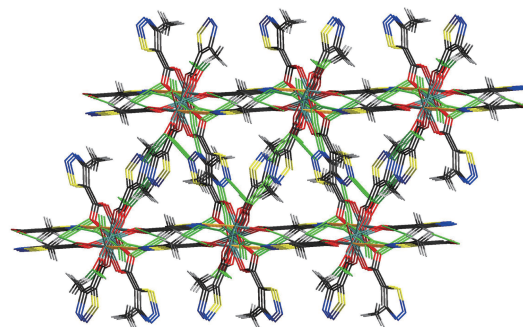


图3 配合物1由氢键连成的三维结构

Fig.3 Three-dimensional structure by hydrogen bond interaction in complex 1

2.1.2 配合物2的晶体结构

单核Mn(II)配合物2的晶体属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群。在其最小不对称结构单元中,由1个配阳离子[Mn(phen)₂(H₂O)(Cl)]⁺、1个外界L⁻阴离子和1.5个结晶水分子组成。Mn(II)与分别来自2个双齿螯合的phen中的4个氮(N3、N4、N5和N6)、1个Cl⁻和1个水

表4 配合物1中的氢键参数

Table 4 Hydrogen bond parameters of complex 1

D—H...A	<i>d</i> (D—H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
O1W—H1WA...N1	0.083(2)	0.211 2(3)	0.296 1(6)	175.(7)
O1W—H1WB...N6	0.085(2)	0.206 3(2)	0.291 1(5)	175.(2)
O2W—H2WA...N4#3	0.083(2)	0.205 7(3)	0.284 5(5)	153.(9)
O2W—H2WA...O2W#4	0.085(2)	0.267 6(3)	0.310 0(6)	112.(4)
O2W—H2WB...N2#5	0.084(2)	0.201 8(2)	0.285 1(6)	166.(3)

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

分子配位,形成六配位的扭曲八面体阳离子,与之电荷平衡的是L⁻阴离子。Mn—O、Mn—N键长略长于文献^[35]报道的锰配合物,Mn—Cl键长与文献^[36]中的锰配合物很接近。2个与Mn(II)配位的phen平面几乎相互垂直,他们之间的二面角为87.416(5)°,处于赤道面位置的原子与Mn1之间的N5—Mn1—N6、N5—Mn1—O1W、O1W—Mn1—N4和N4—Mn1—N6的键角分别为72.69(1)°、94.80(1)°、9.02(0)°和91.46(1)°,总键角为357.97°,接近360°,表明N5、N6、

N4和O1W共面性较好,同时也说明Mn1处在由N5、N6、N4、O1W构成的平面上。

值得一提的是,N4—Mn1—N5的键角明显地小于同类型配合物的相应键角。根据价层电子对互斥理论,其原因可能是由于氯原子的电负性不如氮和氧原子,Cl⁻离子与M(II)配位时,配位键中的成键电子对偏向Cl⁻不显著,对轴向上Mn1—N4、Mn1—N5成键电子对的斥力较大,使得N4—Mn1—N5的键角变小。

配合物2中相邻phen平面间存在着连续且较强的 π - π 堆积作用(图5a),其相邻平面之间的面心距分别为0.365 9和0.379 1 nm,平面之间的夹角(二面角)都为0°,平面之间的垂直距离分别为0.336 3和0.348 8 nm。同时,噻二唑环与相邻含N4的phen也存在着连续的 π - π 堆积作用(图5b),其面心距为0.411 6 nm,平面之间的夹角为4.527(1)°,平面之间的距离(平面中心到另一平面垂直距离)为0.352 1 nm。

图6为配合物2沿*a*方向的晶胞堆积结构,从图中很容易观察到阴离子与配阳离子通过静电力和分子间氢键作用呈现交替排列的结构,且氢键的存在稳定了配合物2的晶体结构。分析配合物2的氢键键长和键角(表5),发现参与配位的Cl⁻离子和水分子(O1W)、游离水分子(O2W、O3W、O4W)以及配位阴离子L⁻中的羧基氧原子(O1、O2)之间存在着丰富

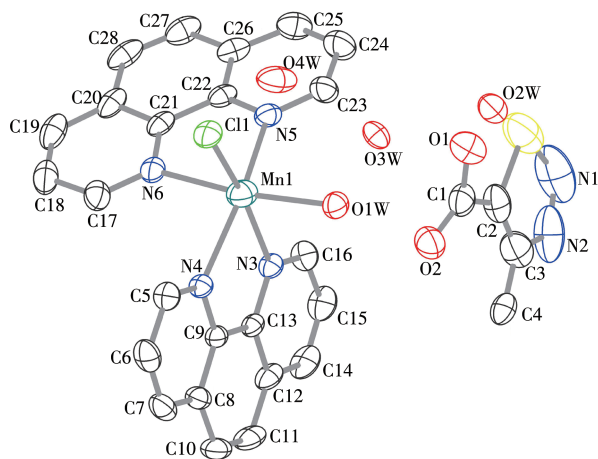
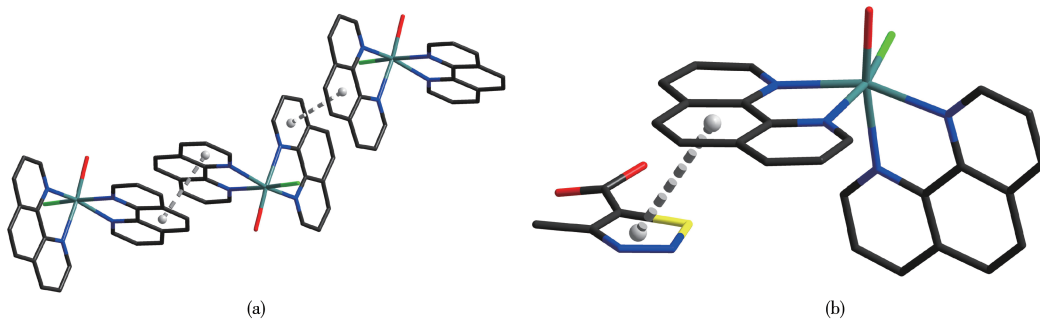
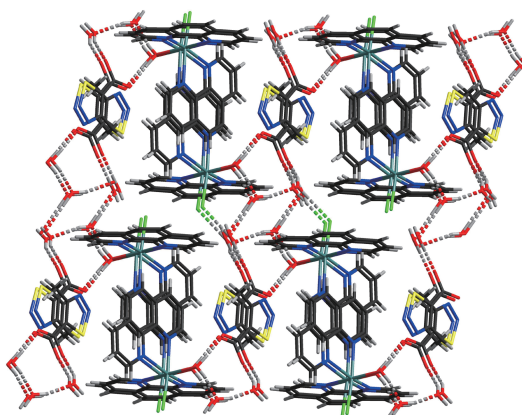


图4 配合物2的椭球率30%的分子结构图

Fig.4 Molecular structure of complex 2 with ellipsoids shown at 30% level

图5 配合物2的 π - π 堆积作用Fig.5 π - π interaction of complex 2



Hydrogen bonds are described as dash lines

图6 配合物2的三维结构图

Fig.6 Three-dimensional structure of complex 2

表5 配合物2的氢键参数

Table 5 Hydrogen bond parameters of complex 2

D—H···A	$d(\text{D—H}) / \text{nm}$	$d(\text{H···A}) / \text{nm}$	$d(\text{D···A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
O1W—H1WA···O2	0.079(8)	0.186(1)	0.270 6(3)	173.(5)
O1W—H1WB···O3W	0.083(3)	0.191(8)	0.276 0(3)	170.(4)
O3W—H3WA···O4W	0.083(4)	0.212(2)	0.297 2(3)	178.(7)
O3W—H3WB···O2W	0.094(2)	0.190(2)	0.269 7(5)	155.(8)
O2W—H2WA···Cl1#1	0.097(2)	0.239(2)	0.324 2(7)	179.(2)
O2W—H2WB···O1	0.079(7)	0.206(7)	0.287 2(3)	157.(9)
O4W—H4WA···Cl1	0.079(5)	0.245(1)	0.324 4(7)	155.(8)
O4W—H4WB···O1#1	0.087(8)	0.189(9)	0.273 9(4)	179.(2)

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

的分子内和分子间氢键,其氢键键长(D···A距离)和键角分别在 0.269 7(7)~0.324 4(6) nm 和 155(8)°~179(3)°范围。通过 π - π 堆积和氢键作用使配合物2形成了更加稳定的三维网络结构。

2.2 配合物的热重分析

配合物1和2的TG曲线如图7所示。它们的分解曲线相似,有2个失重台阶。配合物1在67~

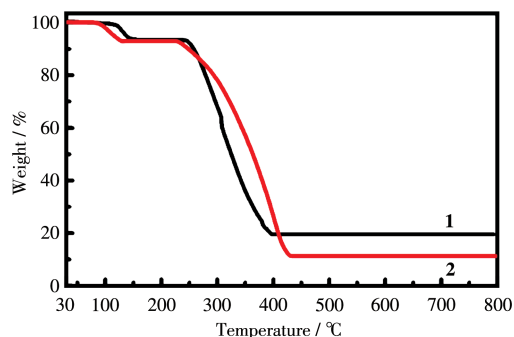


图7 配合物1和2的TG曲线

Fig.7 TG curves of complexes 1 and 2

165 °C范围内的失重率为6.67%,对应于失去4个晶格水(理论值6.57%);第二阶段,在229~401 °C的温度范围内快速失重,配体被氧化分解,失重率达到73.78%,最终残余物可能为MnO,重量为样品总重的19.55%(理论值19.42%)。对于配合物2来说,第一阶段在79~134 °C范围内的失重率为7.08%,对应于失去5个水分子(理论值7.04%);第二阶段,在216~433 °C范围内配体氧化分解,失去总质量的72.62%,最终残余物MnO重量为样品总重的11.30%(理论值11.10%)。

2.3 配合物的红外光谱

游离配体HL的光谱中羧基的伸缩振动出现在 1733 cm^{-1} 处,在配合物1的光谱中此处的羧基特征吸收峰均消失,取而代之的是 COO^- 反对称伸缩振动吸收峰 1638 cm^{-1} 和对称伸缩振动吸收峰 1508 cm^{-1} ,这说明羧基中的氧原子已经与金属离子配位^[37], 3403 cm^{-1} 处有宽峰出现,说明配合物中有水,同时在 659 cm^{-1} 处有振动峰,说明有配位水。对于

配合物 **2** 来说, L⁻ 的羧基振动峰出现在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处, 与游离配体比位移很小, 说明其中的羧基未参与配位; $1\,528$ 和 849 cm^{-1} 处的峰为菲咯啉中 $\text{C}=\text{N}$ 与 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动, 说明菲咯啉参与了配位^[38]; 在 $3\,433\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了宽的吸收带, 主要归因于分子中的配位水和结晶水的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动, 656 cm^{-1} 处出现的振动峰说明配合物中有配位水^[37]。以上这些与配合物晶体结构分析的结果一致。

2.4 UV-Vis 光谱

将配体 HL 和配合物均用甲醇配成 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

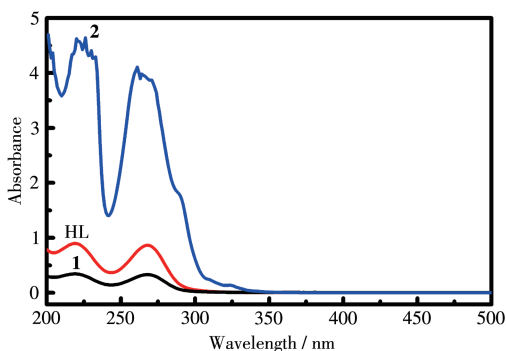


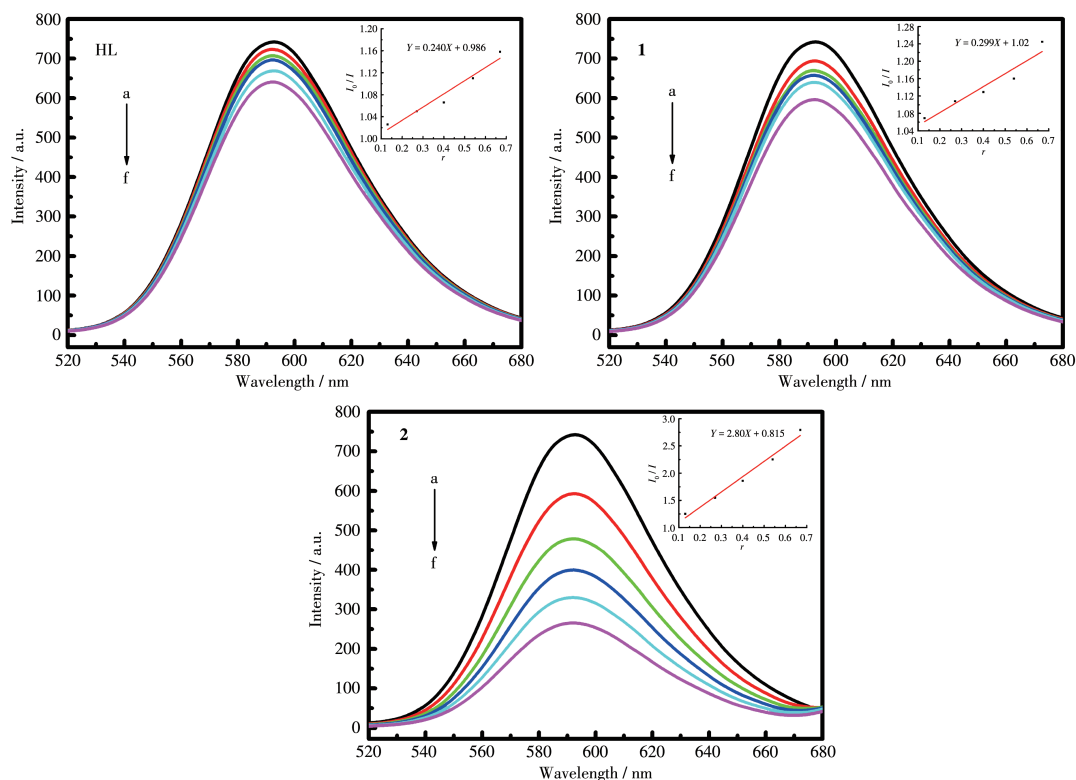
图8 配合物 **1**、**2** 和配体 HL 的 UV-Vis 光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of complexes **1**, **2** and ligand HL

的溶液, 测定了 $200\sim 500\text{ nm}$ 范围内的 UV-Vis 光谱 (图8)。从图中可以看出, 无论是配体还是配合物, 均有 2 个吸收峰, 分别在 219 和 268 nm 处, 是配体本身的 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致。当形成配合物后, 吸收峰的位移并不大, 但强度有所变化。从强度变化趋势来看, 溶液中游离配体浓度越大其吸收峰强度也越大。

2.5 配体和配合物与 DNA 的作用研究

溴化乙锭 (EB) 分子本身的荧光很弱, 因其为一共轭平面分子, 能专一平行地插入 DNA 双螺旋或三螺旋内部的碱基对之间, 与 DNA 形成 EB-DNA 复合物后, 其荧光强度显著增强。假如共存于 EB-DNA 体系中的其它化合物分子也能与 DNA 发生类似于 EB 的插入作用, 则这些化合物分子就会竞争 DNA 与 EB 的结合位点, 以致 EB-DNA 体系的荧光猝灭, 这些分子使 EB-DNA 体系荧光猝灭的程度可以说明它与 DNA 插入作用的强弱, 因此 EB 被广泛用作 DNA 结构探针, 来分析自身荧光较弱的金属配合物与 DNA 的作用模式。根据 Stern-Volmer 方程^[39]: $I_0/I = 1 + K_{\text{sq}}r$, 其中 I_0 为未加化合物时 EB-DNA 体系的荧光强度, I 为加入不同浓度的化合物后 EB-DNA 复合体



Inset: plot of I_0/I vs r , $r = c_{\text{compound}}/c_{\text{DNA}} = 0$ (a), 0.13 (b), 0.27 (c), 0.40 (d), 0.54 (e), 0.67 (f)

图9 配合物 **1**、**2** 与配体 HL 对 EB-DNA 复合体系的荧光猝灭

Fig.9 Fluorescence quenching of EB-DNA complex system by complexes **1**, **2** and ligand HL

系的荧光强度, r 为化合物与 DNA 浓度之比, K_{sq} 是线性 Stern-Volmer 常数, I_0/I 与 r 呈线性关系, K_{sq} 可以由直线斜率求出, 该常数可用于比较化合物分子与 DNA 的结合能力。图 9 为配体 HL 和 2 个配合物与 DNA-EB 复合体系的荧光猝灭图, 由 Stern-Volmer 方程拟合结果得到 HL 和配合物 **1**、**2** 的 K_{sq} 分别为 0.24、0.30、2.80, 说明配合物与 DNA 的作用强于配体 HL, 由于配合物 **2** 中有菲咯啉分子, 总体分子的平面性又好于配合物 **1**, 所以其 K_{sq} 自然也大得多。

3 结 论

由 4-甲基-1,2,3-噻二唑-5-甲酸(HL)合成了配位聚合物 $[\text{Mn}_3(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**1**) 和配合物 $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2](\text{L})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), 2 个配合物的中心离子 Mn(II) 均为六配位。通过 π - π 堆积和氢键作用, 配合物 **1** 形成了三维格子状结构, 配合物 **2** 形成了三维网络结构。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, 有平面型配体的配合物 **2** 的作用又强于配合物 **1**。

参考文献:

- [1]Gonzaga D T G, Oliveira F H, Von Ranke N L, Pinho G Q, Salles J P, Bello M L, Rodrigues C R, Castro H C, de Souza H V C M, Reis C R C, Leme R P P, Mafra J C M, Pinheiro L C S, Hoelz L V B, Boechat N, Faria R X. Synthesis, Biological Evaluation, and Molecular Modeling Studies of New Thiadiazole Derivatives as Potent P2X7 Receptor Inhibitors. *Front. Chem.*, **2019**,7:261
- [2]Fesatidou M, Petrou A, Athina G. Heterocycle Compounds with Antimicrobial Activity. *Curr. Pharm. Des.*, **2020**,26(8):867-904
- [3]Kashyap A, Adhikari N, Das A, Shakya A, Ghosh S K, Singh U P, Bhat H R. Review on Synthetic Chemistry and Antibacterial Importance of Thiazole Derivatives. *Curr. Drug Discovery Technol.*, **2018**,15(3):214-228
- [4]De A, Sarkar S, Majee A. Recent Advances on Heterocyclic Compounds with Antiviral Properties. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2021**,57(4):410-416
- [5]崔胜峰, 王艳, 吕敬松, Damu Guri L V, 周成合. 噻唑类化合物应用研究新进展. 中国科学: 化学, **2012**,42(8):1105-1131
CUI S F, WANG Y, LÜ J S, Damu Guri L V, ZHOU C H. Recent Advances in Application of Thiazole Compounds. *Scientia Sinica: Chimica*, **2012**,42(8):1105-1131
- [6]胡德禹, 宋宝安, 何伟, 杨松, 金林红. 噻唑类杀菌剂的合成及生物活性研究进展. 合成化学, **2006**,14(4):319-328
HU D Y, SONG B A, HE W, YANG S, JIN L H. Progresses in the Synthesis and Biological Activity of Thiazole Derivative. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, **2006**,14(4):319-328
- [7]戴红, 刘建兵, 张欣, 于海波, 秦雪, 秦振芳, 王婷婷, 方建新. 新型含 2-取代-1,3-噻唑烷和噻唑环的亚胺类化合物的合成及生物活性. 有机化学, **2009**,29(1):123-127
DAI H, LIU J B, ZHANG X, YU H B, QIN X, QIN Z F, WANG T T, FANG J X. Synthesis and Biological Activities of Novel Imine Derivatives Containing 2-Substituted-1,3-thiazolidine and Thiazole Rings. *Chinese J. Org. Chem.*, **2009**,29(1):123-127
- [8]Ayati A, Emami S, Moghimi S, Foroumadi A. Thiazole in the Targeted Anticancer Drug Discovery. *Future Med. Chem.*, **2019**,11(15):1929-1952
- [9]Seck I, Nguemo F. Triazole, Imidazole, and Thiazole - Based Compounds as Potential Agents Against Coronavirus. *Results Chem.*, **2021**,3:100132
- [10]黄光, 杨吉春, 李慧超, 张静, 刘长令. 具有农药活性的噻唑类化合物的研究进展. 农药, **2011**,50(2):79-82
HUANG G, YANG J C, LI H C, ZHANG J, LIU C L. Research Progress on the Thiazole Derivatives as Agrochemicals. *Agrochemicals*, **2011**,50(2):79-82
- [11]Wang T T, Bing G F, Zhang X, Qin Z F, Yu H B, Qin X, Dai H, Miao W K, Wu S S, Fang J X. Synthesis and Herbicidal Activities of 2-Cyano-3-benzylaminoacrylates Containing Thiazole Moiety. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2010**,20(11):3348-3351
- [12]Yu Z H, Shi D Q. Synthesis and Herbicidal Activity of α -Amino Phosphonate Derivatives Containing Thiazole and Pyrazole Moieties. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2010**,185(8):1746-1752
- [13]Gopal L K, Kumar D A, Waquar A, Paranjeet, Manish V, Amit M, Kumar N S. A Retrospect Study on Thiazole Derivatives as the Potential Antidiabetic Agents in Drug Discovery and Developments. *Curr. Drug Discovery Technol.*, **2018**,15(3):163-177
- [14]Jain S, Pattnaik S, Pathak K, Kumar S, Pathak D, Jain S, Vaidya A. Anticancer Potential of Thiazole Derivatives: A Retrospective Review. *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2018**,18(8):640-655
- [15]Pathania S, Narang R K, Rawal R K. Role of Sulphur-Heterocycles in Medicinal Chemistry: An Update. *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**,180:486-508
- [16]Dang X, Lei S W, Luo S H, Hu Y X, Wang J T, Zhang D D, Lu D, Jiang F Q, Fu L. Design, Synthesis and Biological Evaluation of Novel Thiazole-Derivatives as Mitochondrial Targeting Inhibitors of Cancer Cells. *Bioorg. Chem.*, **2021**,114:105015
- [17]Bondock S, Nasr T, Alqahtani S. Synthesis and *In Vitro* Antitumor Evaluation of Some Carbazole-Based Thiazole, Thiophene, and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. *ChemistrySelect*, **2020**,5(39):12087-12097
- [18]Kinga P, Łukasz P, Anna B, Anna B R, Anna M, Anna G, Monika W. Novel Derivatives of 4-Methyl-1,2,3-thiadiazole-5-carboxylic Acid Hydrazide: Synthesis, Lipophilicity, and *In Vitro* Antimicrobial Activity Screening. *Appl. Sci.*, **2021**,11:1180
- [19]Suss O, Motiei L, Margulies D. Broad Applications of Thiazole Orange in Fluorescent Sensing of Biomolecules and Ions. *Molecules*, **2021**,26(9):2828

- [20]Giorgio M, Giuliano G, Andrea R. Thiazole- and Thiadiazole-Based Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers for Luminescent Applications. *Inorganics*, **2019**,**7**:144
- [21]杨克敌, 张天宝, 王爱国, 董美阶. 微量元素与健康. 北京: 科学出版社, **2003**:130-131
- YANG K D, ZHANG T B, WANG A G, DONG M J. *Trace Elements and Health*. Beijing: Science Press, **2003**:130-131
- [22]Stock N, Biswas S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.*, **2011**,**112**(2):933-969
- [23]Ryu U J, Jee S Y, Rao P C, Shin J Y, Ko C Y, Yoon M Y, Park K S, Choi K M. Recent Advances in Process Engineering and Upcoming Applications of Metal - Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**,**426**:213544
- [24]Odoh S O, Cramer C J, Truhlar D G, Gagliardi L. Quantum-Chemical Characterization of the Properties and Reactivities of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, **2015**,**115**(12):6051-6111
- [25]Haiduc I. Review Inverse Coordination. Organic Nitrogen Heterocycles as Coordination Centers. A Survey of Molecular Topologies and Systematization. Part 1. Five-Membered and Smaller Rings. *J. Coord. Chem.*, **2019**,**72**(13):2127-2159
- [26]Dariusz K, Arkadiusz M, Daniel K, Bernadette C, Ewa C, Katarzyna L S, Karolina S. Structural Features of 1,3,4-Thiadiazole-Derived Ligands and Their Zn(II) and Cu(II) Complexes Which Demonstrate Synergistic Antibacterial Effects with Kanamycin. *Int. J. Mol. Sci.*, **2020**,**21**(16):5735
- [27]Mallick A, El-Zohry A M, Shekhah O, Yin J, Jia J T, Aggarwal H, Emwas A H, Mohammed O F, Eddaoudi M. Unprecedented Ultralow Detection Limit of Amines Using a Thiadiazole-Functionalized Zr(IV)-Based Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**,**141**(18):7245-7249
- [28]Anastasia K, Vladislava M, Dmitry P, Andrei Y, Andrei P. Coordination Polymers Based on Highly Emissive Ligands: Synthesis and Functional Properties. *Materials*, **2020**,**13**(12):2699
- [29]Bera P, Aher A, Brandao P, Manna S K, Mondal G, Jana A, Santra A, Jana H, Bera P. Induced Apoptosis Against U937 Cancer Cells by Fe(II), Co(III) And Ni(II) Complexes with a Pyrazine-Thiazole Ligand: Synthesis, Structure and Biological Evaluation. *Polyhedron*, **2020**, **182**:114503
- [30]Yan S L, Yang M Y, Sun Z H, Min L J, Tan C X, Weng J Q, Wu H K, Liu X H. Synthesis and Antifungal Activity of 1,2,3-Thiadiazole Derivatives Containing 1,3,4-Thiadiazole Moiety. *Lett. Drug Des. Discovery*, **2014**,**11**(7):940-943
- [31]Scheldrick G M. *SADABS: Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [32]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [33]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [34]李国峰, 王亚男, 王庆伟, 李秀梅, 纪建业. 两个由双咪唑基配体构筑的锰、镉配合物的合成及晶体结构. *无机化学学报*, **2014**,**30**(11):2577-2583
- LI G F, WANG Y N, WANG Q W, LI X M, JI J Y. Synthesis and Crystal Structure of Two Complexes of Manganese, Cadmium Assembled by Bis(imidazol) Ligands. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2014**,**30**(11):2577-2583
- [35]Zhang X F, Huang D G, Chen F, Chen C N, Liu Q T. Synthesis and Structural Characterization of [Mn(phen)₂(H₂O)₂](OAc)₂·6H₂O. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2003**,**22**(5):525-528
- [36]王银歌, 刘前前, 翟立新, 钱惠芬, 黄伟. 2-噻吩咪唑[4,5-f][1,10]菲罗啉及其衍生物的顺式镉(II)、锰(II)和镍(II)配合物的结构和波谱研究. *无机化学学报*, **2013**,**29**(8):1687-1695
- WANG Y G, LIU Q Q, ZHAI L X, QIAN H F, HUANG W. Structural and Spectral Studies of Cis Cadmium(II), Manganese(II) and Nickel(II) Complexes Having 2-Thiophenimidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline and 2-(5-Bromothiophen)imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline Ligands. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2013**,**29**(8):1687-1695
- [37]中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如, 译. 北京: 化学工业出版社, **1986**:231-234
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Translated by HUANG D R. Beijing: Chemistry Industry Press, **1986**:231-234
- [38]武大令, 张敏芝, 吴小勇, 赵国良. 4-甲基-1,2,3-噻二唑-5-甲酸构筑的锌配合物的合成、晶体结构及与 DNA 作用. *无机化学学报*, **2018**,**34**(5):973-980
- WU D L, ZHANG M Z, WU X Y, ZHAO G L. Syntheses, Crystal Structures and DNA-Binding of Two Zinc(II) Complexes Constructed by 4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-carboxylic Acid. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**,**34**(5):973-980
- [39]Lakowicz J R, Weber G. Quenching of Fluorescence by Oxygen. Probe for Structural Fluctuations in Macromolecules. *Biochemistry*, **1973**,**12**(21):4161-4170