

配合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot \text{Cl}] \cdot (\text{ClO}_4)$ 与 DNA 相互作用的研究

朱 莉,蔡清平,张 馨

(湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

摘 要:用溶液法合成了镍(Ⅱ)与 2-(2-吡啶)苯并咪唑(HPBM),咪唑的混配配合物,其分子式为 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot \text{Cl}] \cdot (\text{ClO}_4)$. 在接近生理条件 pH = 7.2 下,研究它与 DNA 作用的电子吸收光谱、荧光光谱,求得配合物与 DNA 的结合常数,研究了配合物对 EB-DNA 体系的 Scatchard 图,结果表明配合物与 DNA 作用既存在部分插入结合模式又存在静电结合模式.

关键词:镍(Ⅱ)配合物;合成;DNA;Scatchard 图;插入结合;静电结合

中图分类号:O62

文献标识码:A

Study on the Interaction between Complex $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot \text{Cl}] \cdot (\text{ClO}_4)$ and DNA

ZHU Li, CAI Qing-ping, ZHANG Xin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science
and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China)

Abstract: This paper introduces that the microwave synthesis of 2-(2-pyridyl)-benzimidazole and solvothermal reaction of Ni(Ⅱ) complex with 2-(2-pyridyl)-benzimidazole and imidazole, the structures of the complex may be $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot \text{Cl}] \cdot (\text{ClO}_4)$. The interaction of the complex and DNA has been investigated by using UV spectra and fluorescent spectra. The emission intensity was quenched as the complex was added to the EB-DNA system. The apparent binding constants of the complex and DNA was obtained at physiological pH (pH = 7.2). The results suggest that the interaction of Ni(Ⅱ) complex and DNA belong to both partial intercalation and static electricity attraction mode.

Key words: Ni(Ⅱ) complex; synthesis; DNA; Scatchard; partial; intercalation; electricity attraction

收稿日期:2009-05-18

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(02JJY2018;06JJ30004;07JJ5005)

作者简介:朱 莉(1969-),女,湖南醴陵人,湖南科技大学副教授,博士.主要研究方向:生物无机,多酸化学.

随着人类对生物体内各种生理过程认识的不断加深,模拟生物有机体的结构、性质,从而制造仿生制品近年来已越来越受到重视,研究发现许多金属蛋白及金属酶的活性中心都含有组氨酸,它们的咪唑基团参与和中心金属离子的配位,形成过渡金属配合物.在 SOD,碳酸酐水解酶及碱性磷酸酯酶中均含有数个这种配合物.由于含苯并咪唑基(BIm)的配体及配合物其结构特性、生理活性、反应活性及其他优良的特性,几十年来苯并咪唑及其衍生物的合成及应用研究从未间断,至今仍十分活跃.研究金属配合物与 DNA 的作用方式将有助于探索药物的设计与合成及药物的作用机理,在合成低毒、高效、抗菌、抗癌药物方面具有广泛的应用前景^[1-2].

金属元素 Ni 是人体必需的微量元素之一^[3],生物样品中镍的含量大约在 10^{-9} 到 10^{-6} 之间,标准人体含量为 $1 \text{ mg}/7 \text{ Kg}$,远小于 Fe、Mn、Cu、Zn,在激活酶、荷尔蒙作用、生物大分子的结构稳定性和一般的新陈代谢过程中发挥着不可替代的作用.

本文通过微波合成方法合成了 2-(2-吡啶)苯并咪唑(HPBM)配体^[4],按文献[4]的方法合成了镍(II)与 2-(2-吡啶)苯并咪唑(HPBM),咪唑混配的配合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot \text{Cl}] \cdot (\text{ClO}_4)$.用紫外可见光谱、荧光光谱等方法研究了配合物与 DNA 的相互作用,探讨了它与 DNA 键合的可能机制.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

微电脑微波化学反应器 LWMC-201(南京陵江科技开发有限公司),F-4500 荧光光谱仪(美国戴尔公司),Lambda-35 型紫外-可见光谱仪(美国 PE 公司),PHS3-C 型酸度计(上海雷磁仪器厂),AB204-N 电子天平(上海梅特勒-托利公司),DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器(浙江省乐清市乐成电器厂),SHZ-D 型循环水式多用真空泵(河南省巩义市英峪预华仪器厂),大龙移液器($10 \sim 100 \mu\text{L}$, $100 \sim 1000 \mu\text{L}$ 两支,大龙医疗设备上海有限公司),荧光灯,常用的实验室玻璃仪器等.

甲酸吡啶(皮卡林酸),多聚磷酸(PPA),六水合氯化镍,一水合高氯酸钠,咪唑,无水甲醇,氢氧化钠,N,N-二甲基甲酰胺(DMF),三羟甲基氨基甲烷(Tris),浓盐酸,磷酸二氢钾,磷酸氢二钠,以上均为分析纯试剂.

邻苯二胺为化学纯试剂,核黄素,四甲基乙二胺,氯化硝基四氮唑兰(NBT),溴化乙锭(EB)(北京华美生物工程公司产品),鱼精 DNA(上海伯奥生物科技有限公司产品),以上均为生化试剂.

其中 DNA 溶液纯度以 $A_{260}/A_{280} > 1.8$ 衡量,浓度以 260 nm 处的吸光度来确定,该波长处的摩尔吸光系数采用 $6600 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{cm})$,冰箱保存备用.

研究配合物与 DNA 作用时,样品均溶解在 Tris-HCl 缓冲溶液($\text{pH} = 7.20$)中.实验室用水为二次亚沸蒸馏水.

1.2 实验方法

1.2.1 配体和配合物的合成

配体的合成方法参考文献[5]合成.镍(II)配合物的合成是将 0.001 mol (0.19 g) 2-苯并咪唑吡啶的甲醇溶液(粉红)与 0.001 mol (0.24 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液(草绿)混合,部分溶解呈淡紫色,控制温度在 65°C 左右,磁力搅拌下加热回流 $20 \sim 30 \text{ min}$ 后,溶解较好,加入桥连物 0.001 mol (0.14 g) $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液和配体 0.001 mol (0.07 g) $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ 的甲醇溶液(液体总体积不超过 40 mL),颜色无明显变化,继续搅拌,反应 $9 \sim 12 \text{ h}$ 后停止加热,最后为绿色透明液体,将产物静置 1 h ,过滤至锥形瓶中,无渣,滤液于荫凉处保存,数周后溶剂自然挥发,滤液中析出紫色针状晶体.元素分析理论值(质量分数%):C, 49.72; H, 2.76; N, 17.19, 实测值(%):C, 48.49; H, 2.38; N, 16.81.用配位滴定法测量了配合物中镍元素的含量为 8.26%,理论值为 9.01%.

1.2.2 Scatchard 曲线绘制

1) 固定配合物浓度为 0.04 mmol/L 用 $0.000 \sim 0.016 \text{ mmol/L}$ DNA 滴定;以不加 DNA 的金属配合物为空白分别在 $500 \sim 280 \text{ nm}$ 范围内扫描,测定体系的相对吸光度 ΔA .以各种 DNA 浓度的倒数对 ΔA 的倒数作图,横坐标上的截距的倒数为 ΔA_{max} .

2) 固定 DNA 的浓度为 0.075 mmol/L ,分别用浓度为 $0.010 \sim 0.030 \text{ mmol/L}$ 配合物,用不加 DNA 的金属配合物浓度作空白,测定配合物在 318 nm 处的相对吸光度 ΔA .这样金属配合物与 DNA 的成键浓度 C_b 可以根据下式得到:

$$C_b = \Delta A \cdot C_{\text{max}} / \Delta A_{\text{max}}$$

其中 C_{max} 为吸光度最大时的配合物浓度.

代入 Scatchard 方程:

$$r/c = K(n-r)$$

式中 K 表示金属配合物的结合常数, r 是金属配

合物的成键浓度(C_b)与总 DNA 浓度之比, c 是游离的金属配合物的浓度, n 是每个核苷酸片段可提供的结合位置数.

1.2.3 电子吸收光谱研究

参照文献[6],在紫外可见光谱仪上,参比池中加入 2.5 mL Tris-HCl 缓冲溶液($\text{pH}=7.20$),样品池中加入同样体积的 50 $\mu\text{mol/L}$ 的配合物溶液,用微量取样器每次往参比池和样品池中加入相同体积(10 μL)的 DNA 储备液(1.5 mmol/L),使 DNA 在配合物的浓度比值不断增加,直至饱和,每次混合均匀约 5 min 后,在 220~400 nm 范围内检测配合物与 DNA 体系电子吸收光谱的变化.未加 DNA 时记为 0 次,第一次加入记为 1 次,……依次类推.

1.2.4 荧光光谱研究

在 $\text{pH}=7.20$ 条件下固定 DNA 浓度,逐次加入一定量的镍(II)配合物溶液,使两者浓度比在 0.6~1.8 的范围内,记录其荧光发射谱图.

在 $\text{pH}=7.20$ 条件下固定配合物溶液的浓度,逐次加入一定量的 DNA,使两者浓度比在 0.6~1.8 的范围内,记录其荧光发射谱图.

研究钠离子强度对配合物-DNA 复合体系荧光强度的影响时,在 $\text{pH}=7.20$ 的 Tris-HCl 缓冲溶液中固定 DNA 和配合物的浓度逐渐增加氯化钠浓度的方法测定.

研究配合物与 EB-DNA 体系相互作用的荧光猝灭时,配合物以 DMF 溶解,在 $\text{pH}=7.20$ 的 Tris-HCl 缓冲溶液中固定 DNA 的浓度逐渐增加配合物浓度的方法测定.

以上荧光光谱测定的激发波长为 270 nm,发射波长为 386 nm,激发和发射谱狭缝宽度均为 5 nm,扫描速度 800 nm/min. 配合物原始浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$,DNA 原始浓度为 80 $\mu\text{mol/L}$.

2 结果与讨论

2.1 配体和配合物的表征

配体及配合物的紫外可见光谱在 Lambda-35 型紫外可见光谱仪上测得,采用 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)作溶剂配成约为 1×10^{-5} mol/L 的溶液,配体的吸收峰位于 310 nm 处,这来源于配体苯并咪唑环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,配合物不仅在 310 nm 处有吸收,同时在 325 nm 处产生了新的吸收峰,这说明配体与金属离子发生了配位.并且 λ_{max} 发生红移这说明金属离子与配体发生了配位作用.在 225~240 nm 范围内有吸收峰是咪唑环的 $\pi - \pi^*$ 跃迁.配合物的吸收带与配体的非常

相似,而且这些配合物的最大吸收峰相差只有 2~3 nm,分析认为这些紫外吸收峰是源于咪唑环的 $\pi - \pi^*$ 跃迁.

但由于 Ni(II)的 d-d 跃迁受轨道禁阻的影响,其吸收很弱,实验中没有观察到明显的 d-d 跃迁吸收峰.

在配体的红外吸收光谱中,配体在 3400~3000 cm^{-1} 范围内的吸收峰归属于不饱和 -CH- 和 -NH- 的伸缩振动,而在 1600 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于苯并咪唑环中的苯环骨架 C=C 振动,而环上 4 个邻近 H 的面外弯曲振动在 745 cm^{-1} 处有强吸收峰,配合物在以上位置均有相应的吸收,且发生不同程度的移动,说明配体与金属离子发生了配位.配合物除呈现配体的特征吸收峰外还在 1112.12 cm^{-1} 处有特征吸收峰,根据文献[10],1112.12 cm^{-1} 处的吸收峰归属为配合物中游离的 ClO_4^- .

2.2 镍(II)配合物与 DNA 作用分析

2.2.1 Scatchard 曲线绘制

Scatchard 方程: $r/c = K(n-r)$

n 是每个核苷酸片段可提供的结合位置数.利用 r/c 对 r 作图可得 Scatchard 曲线(见图 1),其斜率 K 为金属配合物与 DNA 的结合常数.

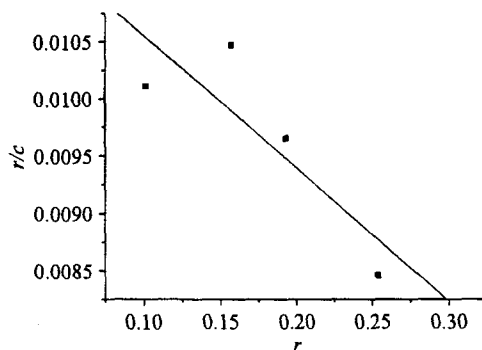


图1 镍混配合物与 DNA 作用的 Scatchard 曲线

Fig.1 The scatchard plots of the complex-DNA system

线形拟合得回归方程:

$$y = 0.01172 - 0.01159x$$

即 $K = 1.16 \times 10^4$ L/mol,但其结合方式有待进一步研究.

2.2.2 镍(II)配合物与 DNA 作用的电子吸收光谱

紫外可见吸收光谱是研究小分子与核酸相互作用的一种最方便、最常用的技术.小分子与核酸的相互作用会引起吸收带的红移(蓝移)现象或增色(减色)效应.金属配合物与 DNA 结合后,其

配体所处的环境发生改变,使吸收光谱波长和强度发生一系列的变化.吸光度减小、吸收带红移以及等吸收点的形成是小分子与 DNA 发生嵌插作

用的光谱标志.镍(II)配合物与鱼精 DNA 作用的电子吸收光谱如图 2 所示.

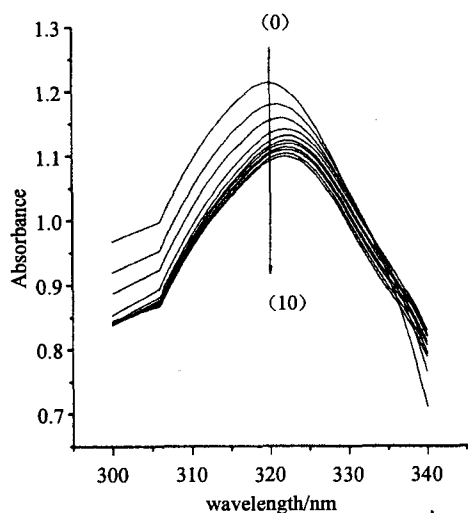


图 2 镍(II)配合物在不同 DNA 浓度下的电子吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of the complex in different concentration of DNA

利用吸收光谱减色效应通过下式可得出键合常数:

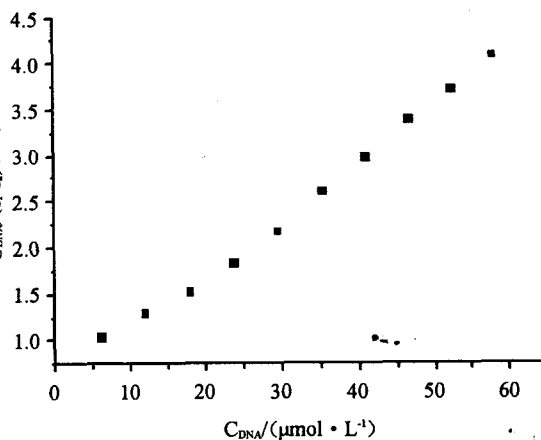
$$C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_f - \varepsilon_a) = C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_f - \varepsilon_b) + 1/[K_b(\varepsilon_f - \varepsilon_b)]$$

其中 ε_a 、 ε_f 和 ε_b 分别表示 $A_{\text{obsd}}/C_{\text{Ni}}$, 自由配合物的摩尔吸收系数和完全结合后的配合物的摩尔吸收系数(选取配合物最大吸收波长处 320.20 nm 的吸光值).

以 $C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_f - \varepsilon_a)$ 对 C_{DNA} 作图,斜率与截距的比值即为配合物与 DNA 的结合常数 $K_b^{[12]}$,计算结果为 $K_b = 1.15 \times 10^5 \text{ L/mol}$,结果表明,随 DNA 浓度的增加,配合物的 $\pi - \pi^*$ 跃迁在 300 ~ 350 nm 波长范围内发生吸收强度的减小并伴随最大吸收峰位置的红移,则小分子与 DNA 之间存在插入键合作用.因为插入的配体与 DNA 碱基对之间可发生 π 电子堆积作用,插入配体的 π^* 空轨道与碱基的 π 电子轨道发生偶合,使能级下降,导致 $\pi - \pi^*$ 跃迁能量减少,从而产生红移现象.但红移现象(2 ~ 3 nm)并不明显,推测配合物与 DNA 插入结合作用较弱.同时,偶合后 π^* 轨道因部分填充电子,使 $\pi - \pi^*$ 跃迁几率减少,产生减色效应,减色效应也能反映该配合物与 DNA 存在弱的插入结合.

2.2.3 配合物与 DNA 作用的荧光光谱分析

配合物与 DNA 插入结合时,由于配合物分子本身的刚性增强,同时配合物由亲水环境进入疏水环境,通常会引起荧光强度增强,并且增强的幅



(1) - (6): $[\text{complex}]/[\text{DNA}] = 0, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8$; pH = 7.20

图 3 不同配合物浓度下 DNA-配合物体系的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of DNA-complex system in various complex concentration

观察图谱变化发现,体系总体荧光强度都增强,表明配合物可能以插入模式与 DNA 结合.插入方式要求配合物的插入配体具有较好的平面性,适中的平面面积和疏水性.一般来说,插入配体芳环面积越大,则配合物与 DNA 的结合力也越大;但若增大插入配体的立体位阻,则可能导致配合物与 DNA 结合能力下降^[8].体系在 384 nm 处

的荧光强度变化见表 1.

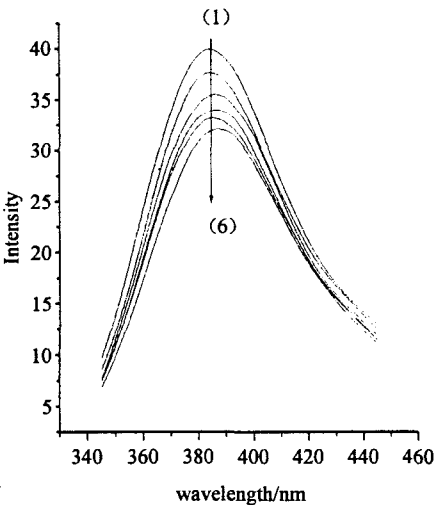
表 1 不同配合物浓度下 DNA 的荧光强度数据
Table 1 Fluorescent intensity of DNA - complex system in various complex concentration

[Complex]/[DNA] 浓度比	荧光强度 <i>I</i>	相对荧光强度 ΔI
0	4.29	0
0.6	31.21	26.91
0.9	34.59	30.29
1.2	34.27	29.97
1.5	41.13	36.83
1.8	41.31	37.01

由表可知,体系相对荧光强度增强的变化分为三段,先增大后减小再增大. 这个事实又暗示,配合物可能还有另外的方式与 DNA 结合.

造成相对荧光强度又回升现象的原因可能是随配合物的浓度增大^[9],带正电的配离子与带负电的 DNA 的静电作用增强. 从镍配合物的结构看出,虽然中心金属离子是六配位的,但是由于是由两种配体配合的,空间位阻大,而且是非平面的,使配体不能完全插入到 DNA 的碱基对中,从而减弱了配合物与 DNA 的作用. 而光谱变化幅度小也能反映出配合物与 DNA 的作用较弱.

另一方面,在不同 DNA 浓度下配合物的荧光强度随 DNA 的浓度的增加而小幅度下降,如图 4 所示,且这种减色效应与浓度比符合线性关系,见图 5.



[complex] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [DNA]₀ = 80 $\mu\text{mol/L}$, pH = 7.20.
(1) - (6): [DNA]/[complex] = 0, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8

图 4 不同 DNA 浓度下体系荧光猝灭
Fig. 4 Fluorescence effect of complex - DNA

这是由于 DNA 的磷酸骨架带有负电荷而成为多聚阴离子,而游离或水合状态的配离子带正电荷,容易被带高负电荷阴离子 DNA 猝灭,从而荧光强度下降,这种作用则是一种表面键合模式^[8].

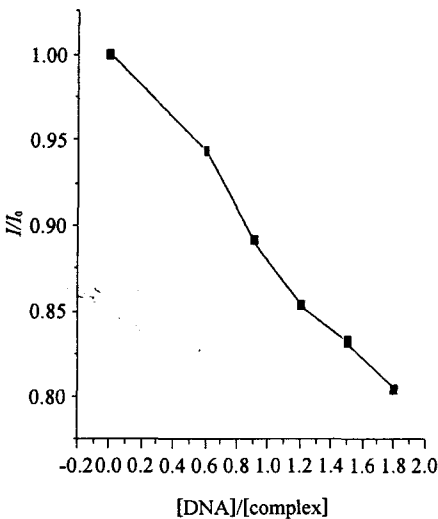
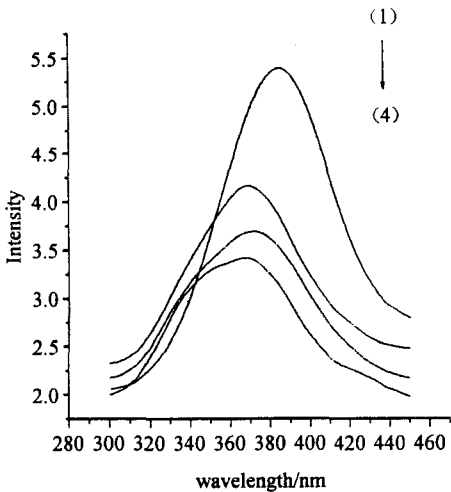


图 5 pH = 7.20 配合物 - DNA 体系荧光猝灭
Fig. 5 Fluorescent intensity in pH = 7.2

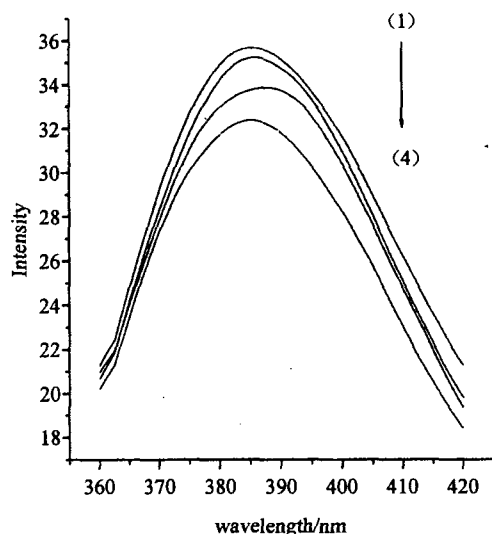
2.2.4 配合物与 DNA 作用的 Na⁺ 盐效应

盐类阳离子可与 DNA 骨架磷酸基团结合使 DNA 收缩而产生减色效应^[10],为确认配合物与 DNA 作用是否存在静电结合模式,在随钠离子浓度增加条件下分别记录单独 DNA 体系与配合物 - DNA 复合体系荧光光谱图(见图 6、图 7).



[complex] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [DNA] = 12 $\mu\text{mol/L}$, pH = 7.20.
(1) - (4): [Na⁺] = 0, 4 $\times 10^{-4}$, 6 $\times 10^{-4}$, 8 $\times 10^{-4}$ mol/L

图 6 单独 DNA 与 Na⁺ 浓度增加荧光光谱
Fig. 6 Fluorescence of DNA in various Na⁺ concentration



$[\text{complex}] = 10 \mu\text{mol/L}$, $[\text{DNA}] = 12 \mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 7.20$.

(1) - (4): $[\text{Na}^+] = 0, 2 \times 10^{-4}, 4 \times 10^{-4}, 6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

图7 配合物-DNA复合体系与 Na^+ 浓度增加荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence of DNA-complex in various Na^+ concentration

结果表明,随着 Na^+ 浓度的增加,体系的荧光强度有降低趋势,说明配合物与DNA之间存在静电引力作用.这是由于 Na^+ 以静电引力的方式与DNA上的负电荷的磷酸基相互作用,中和了DNA上所带的负电荷,使DNA分子收缩,而相对于因挤出配合物分子而使荧光降低^[11]的配合物-DNA复合体系,单独的DNA体系猝灭更明显,说明静电结合不强.

2.2.5 镍配合物对EB-DNA复合体系荧光光谱的影响

荧光染料溴化乙锭(EB)是核酸与其键合试剂相互作用的常用探针(溴化乙锭分子的结构见图8).EB作为一个具有共轭芳香平面型结构的分子,其本身的荧光很弱,但其能平行地插入双螺旋DNA内部的碱基对之间,导致DNA原来紧密螺旋的松弛,从而阻碍DNA的进一步复制,同时,其荧光显著增强.

然而,当有其它也能与DNA发生插入作用的物质存在时,会使EB从DNA双螺旋中挤出或是因为DNA的双螺旋减少,DNA-EB的荧光强度将显著降低^[12],因而EB可以作为DNA结构的荧光探针.把配合物溶液滴加到DNA浓度与EB浓度比值大于20倍的溶液中,记录不同配合物浓度下的EB-DNA复合体系的荧光光谱图,见图9.

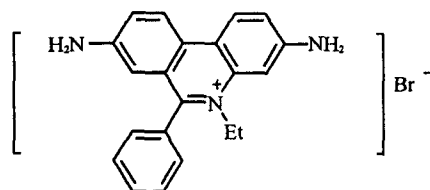


图8 溴化乙锭分子的结构

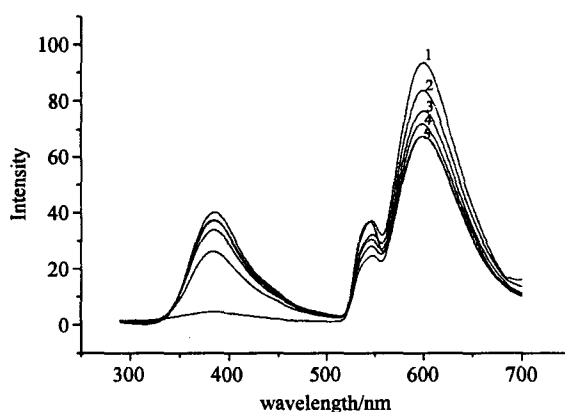
Fig. 8 Structure of EB

由图发现在600 nm附近有一峰值,它的荧光强度随着配合物浓度的增大而减小,即配合物使得EB-DNA复合体系的荧光猝灭增强.这说明,配合物也能与DNA发生类似EB的嵌入作用:配合物与EB会和DNA竞争结合,占据EB的结合位点,EB从DNA分子中游离出来,使EB-DNA体系荧光减弱.386 nm附近是配合物的荧光发射,它的强度随浓度增大而增强.540 nm附近是采用270 nm激发而出现的倍频峰.

荧光物质的猝灭大致可分为两大类,即动态猝灭和静态猝灭.动态猝灭主要是指碰撞猝灭过程,猝灭剂必须在荧光物质的激发态寿命期间扩散到荧光物质周围,碰撞接触后荧光物质分子没有发射光子便返回了基态.可由Volmer-Stern动态猝灭方程^[13]描述:

$$I_0/I = 1 + K[Q]$$

其中 I_0 和 I 分别为不存在和存在猝灭剂时的荧光强度, K 为猝灭常数, $[Q]$ 是猝灭剂的浓度.以 I_0/I 对 $[Q]$ 作图一般为直线.



$[\text{EB}] = 0.5 \mu\text{mol/L}$, $[\text{DNA}] = 12 \mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 7.20$.

(1) - (5): $[\text{complex}] = 0, 5, 10, 15, 25 \mu\text{mol/L}$

图9 不同配合物浓度下EB-DNA的荧光光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of EB-DNA system

静态猝灭包括激发态反应、能量转移和生成配合物等. 以 EB-DNA 体系的荧光强度变化 I_0/I 对配合物浓度 $[Q]$ 作图, 其 Volmer-Stern 猝灭曲线如图 10 所示, 不为直线, 可见配合物对 EB-DNA 体系的荧光猝灭不属于动态碰撞猝灭.

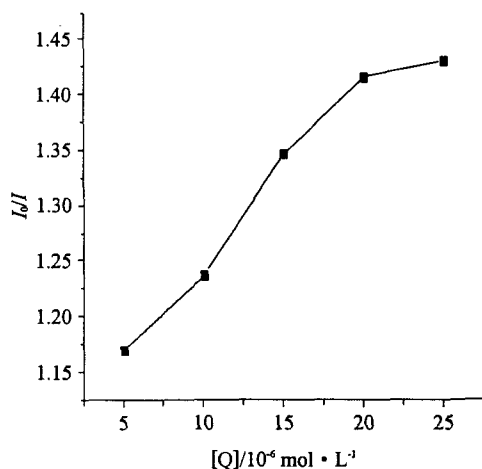


图 10 EB-DNA 被镍配合物猝灭的荧光猝灭曲线

Fig. 10 Emission quenching curves of complex with increasing concentration

线性拟合后, 由斜率得 $K = 1.403 \times 10^4 \text{ L/mol}$. 与绘制 Scatchard 曲线法所得结合常数 $1.16 \times 10^4 \text{ L/mol}$, 相差不大. 从猝灭常数的大小得出配合物与 DNA 的结合不是很强, 因此配合物与 DNA 存在部分插入式结合.

3 结论

本文通过微波合成方法合成了配合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2] \cdot (\text{ClO}_4) \cdot \text{Cl}$. 用紫外光谱法、荧光光谱法、研究了配合物和 DNA 的相互作用, 由 Volmer-Stern 猝灭曲线得知配合物对 EB-DNA 体系的荧光猝灭不属于动态碰撞猝灭. 猝灭常数为 $K = 1.403 \times 10^4 \text{ L/mol}$. 由 Scatchard 曲线法所得结合常数为 $1.16 \times 10^4 \text{ L/mol}$, 配合物与 DNA 存在部分插入式结合. 钴(II)配合物与 DNA 结合既存在静电结合模式, 又存在部分插入

结合模式.

参考文献:

- [1] 陈春龙, 苏成勇, 康北笙. 含 2-苯并咪唑类配体及其在过渡金属配合物中配位形式的研究现状[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2002, 41(5): 40-44.
- [2] Renneberg D, Dervan P B. ImidazoPyridine/Pyrrrole and Hydroxy benzimidazole/Pyrrrole Pairs for DNA minor groove recognition[J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 5707-5716.
- [3] 王 夔. 生命科学中的微量元素: 上卷[M]. 北京: 中国计量出版社, 1991.
- [4] 路 军, 葛红光, 白银娟. 无溶剂微波照射下 2-取代苯并咪唑的合成[J]. 有机化学, 2002, 22(10): 782-784.
- [5] 李 焱, 马会强, 王玉炉. 苯并咪唑及其衍生物合成与应用研究进展[J]. 有机化学, 2008, 28(2): 210-217.
- [6] 古 琴, 乐学义, 谢 韵, 等. 三种 1,10-邻菲咯啉-铜(II)-L-氨基酸配合物与 DNA 的相互作用[J]. 无机化学学报, 2006, 22(7): 757-761.
- [7] 杨 频, 靳 兰, 杨斌盛. 三菲咯琳铁手性金属配合物键合 DNA 的立体选择性[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(12): 1742-1745.
- [8] 帅 丽. 2-6-二-苯并咪唑-2-吡啶铜系配合物的光谱性质及其与 DNA 的相互作用[D]. 长沙: 湖南师范大学硕士学位论文, 2006.
- [9] 徐宏娟, 于俊生, 王树玲, 等. Ru(III)、Rh(III)、Pd(II)离子与 ct-DNA 的相互作用研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(4): 355-360.
- [10] 李来生, 王丽苹, 黄伟东, 等. 荧光法研究金属络合物与脱氧核糖核酸的相互作用[J]. 分析化学研究报告, 2002, 30(6): 675-679.
- [11] 朱 莉, 彭 斌, 凌 友, 等. 配合物 $[\text{Co}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2] \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 DNA 相互作用的研究[J]. 化学学报, 2008, 66(24): 2705-2711.
- [12] 宋玉民, 苏 雪. 全反式唯甲酸合铜(II)配合物对 DNA 的切割和键合作用[J]. 化学学报, 2005, 63(23): 2153-2157.
- [13] 张黔玲, 刘剑洪, 徐 宏, 等. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tpphz}]^{2+}$ 与 Zn^{2+} 形成的双核配合物的荧光性质研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(6): 660-664.