

• 研究论文 •

2-苯并咪唑吡啶镍配合物的合成、晶体结构及与 DNA 相互作用的共振 散射光谱研究

朱莉^{*.a,b} 于贤勇^b 龙云飞^b 林原斌^{*.a}

(^a湘潭大学化学学院 湘潭 411105)

(^b湖南科技大学化学化工学院 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室 湘潭 411201)

摘要 合成了 2-苯并咪唑吡啶镍配合物 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 通过 IR, UV-Vis 和元素分析对其进行了表征, 并通过 X 射线单晶衍射确定了其晶体结构. 单晶结构分析表明, 该晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a=1.20076(5)$ nm, $b=1.22545(5)$ nm, $c=1.49077(5)$ nm, $\alpha=88.2430(10)^\circ$, $\beta=71.7970(10)^\circ$, $\gamma=72.544(2)^\circ$, $Z=2$, 最终偏离因子 $R_1=0.0608$, $wR_2=0.1859$. 配合物的金属中心与 6 个配位氮原子形成八面体的几何构型. 用共振瑞利散射(RRS)研究了配合物与 DNA 的作用, 配合物与 DNA 相互作用形成复合物并出现了相应的新的 RRS 光谱, 且随着配合物浓度的增大引起共振瑞利散射增强, 在低离子强度的环境下与 DNA 的作用比较明显. 这些实验结果表明了配合物与 DNA 之间存在较强的相互作用.

关键词 2-苯并咪唑吡啶; 镍(II)配合物; 合成; 晶体结构; DNA; 共振瑞利散射

Synthesis, Crystal Structure and Resonance Light Scattering Spectral Study on the Interaction of DNA with 2(Pyridi-2-yl)benzimidazole Nickel(II) Complex

Zhu, Li^{*.a,b} Yu, Xianyong^b Long, Yunfei^b Lin, Yuanbin^{*.a}

(^a Chemistry Institute, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

(^b Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract A nickel(II) complex with 2(pyridi-2-yl)benzimidazole $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV and single crystal X-ray diffraction methods. The crystal of nickel(II) complex belongs to triclinic system with space group, $P\bar{1}$, $a=1.20076(5)$ nm, $b=1.22545(5)$ nm, $c=1.49077(5)$ nm, $\alpha=88.2430(10)^\circ$, $\beta=71.7970(10)^\circ$, $\gamma=72.544(2)^\circ$, $Z=2$, the final $R_1=0.0608$, and $wR_2=0.1859$. The nickel(II) atom of the metal center in complex has an octahedral coordination geometry and is six-coordinated by six nitrogen atoms from three organic ligands. A resonance scattering spectral method has been used for the study on the interaction of DNA with nickel(II) complex. The results show that the corresponding resonance Rayleigh scattering (RRS) spectrum appeared and RRS was enhanced with the growth of the concentration of Ni(II) complex. All of the results indicate that there is strong interaction of the Ni(II) complex with DNA.

Keywords 2(pyridi-2-yl)benzimidazole; nickel(II) complex; synthesis; DNA; resonance Rayleigh scattering

* E-mail: x694200@163.com, lyb819@xtu.edu.cn

Received September 19, 2008; revised October 20, 2008; accepted December 29, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20772027, 20803020)、中国博士后科学基金(No. 20070410805)和湖南省自然科学基金(Nos. 02JJY2018, 06JJ30004, 07JJ5005)资助项目.

过渡金属配合物是配位化学研究中最重要和最活跃的部分,是配位化学的一个前沿领域^[1,2].特别是过渡金属的苯并咪唑类配合物的研究目前无论是国际还是国内都呈现出良好的发展趋势.由于苯并咪唑类配体具有 π - π 的堆积作用,因此使得这类配体的金属配合物基元之间常常可以通过氢键及 π - π 的堆积作用形成许多结构新颖的超分子化合物^[3-5].苯并咪唑作为许多酶的活性中心功能基,参与了很多重要的生物化学反应,它在多酚氧化酶、超氧化物歧化酶和碳酸酐水解酶中,参与金属离子的配位,对它们的生物功能起着重要的作用,可用于模拟天然超氧化物歧化酶(SOD)的活性部位研究生物活性^[6].几十年来对它们的合成及应用研究从未间断,许多含苯并咪唑的配体和配合物被设计合成出来^[7-12].人们开始研究过渡金属配合物的性能以及结构与性能之间关系.具有特殊的生物活性的过渡金属苯并咪唑类配合物,将成为化学生物学研究中一个重要的新的生长点^[6,13,14].

我们设计并合成了以 2-苯并咪唑吡啶为配体的镍配合物,并得到其晶体结构,具有这种配体的镍配合物的晶体结构未见文献报导.并用共振光散射光谱研究了配合物与 DNA 的作用,共振光散射光谱是近年来一种新的研究小分子与生物大分子作用的技术.用共振光散射光谱研究 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 DNA 的作用未见有文献报道,通过研究表明金属配合物与 DNA 分子间存在着相互作用.为金属配合物在生物体内的酶学操作和药理作用提供了初步的理论依据.

1 实验部分

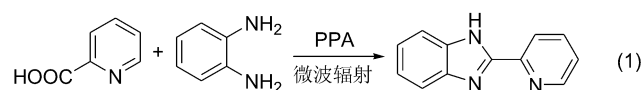
1.1 试剂和仪器

所有化学药品全部为市售分析纯试剂,使用前未经进一步纯化.鱼精 DNA 为上海伯奥生物科技有限公司产品,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 $6600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,冰箱保存备用.化合物的 C, H 和 N 元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪.红外光谱(KBr 压片)使用 Perkin-Elmer FT IR 光谱仪在 $40000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定.配体和配合物的紫外吸收光谱在岛津 UV-265 型紫外可见光谱仪上测定,波长范围是 $200 \sim 700 \text{ nm}$,所采用的溶剂是分析纯的 DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺),溶液浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,配体是用微电脑微波化学反应器 LWMC-201(南京陵江科技)合成,共振光散射光谱研究是在 F-4500 荧光光谱仪(美国 Dell)上完成, pH 值在 PHS3-C 型酸度计(上海雷磁)上测定.核磁共振光谱用 AVANCE-400 NMR 核磁共振光谱

仪测定.

1.2 配体 2-苯并咪唑吡啶的合成

配体的合成方法参照文献[8] (Eq. 1).在瓷坩埚(30 mL)中加入 1.09 g (0.01 mol)邻苯二胺和 1.23 g (0.01 mol)甲酸吡啶(皮卡林酸),将其研碎混合均匀,再加入约 4 mL 多聚磷酸(PPA),放入微波炉内,先在低功率下辐射 2 min,待反应物充分溶于多聚磷酸后,再在较高功率下间歇辐射 1~7 min,然后将墨绿色的反应液冷却至室温后倾入 100 mL 冰水中,有豆腐花样沉淀析出,抽滤,滤饼用 NaOH 溶液洗至 $\text{pH} = 12 \sim 13$,再抽滤,洗涤,干燥,所得粉红色初产品用甲醇重结晶,得到亮白色晶体^[8].¹H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 7.20~7.27 (m, 2H, ArH), 7.49~7.55 (m, 1H, PyH), 7.55~7.72 (m, 2H, ArH), 7.96~8.03 (m, 1H, PyH), 8.33 (d, $J = 7.93 \text{ Hz}$, 1H, PyH), 8.73 (d, $J = 4.27 \text{ Hz}$, 1H, PyH). Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$: C 73.83, H 4.65, N 21.52; found C 73.97, H 4.39, N 21.33.



将 0.001 mol (0.19 g) 2-苯并咪唑吡啶与 0.001 mol (0.37 g) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液混合,部分溶解呈宝蓝色,控制温度在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,磁力搅拌加热回流 $20 \sim 30 \text{ min}$ 后,完全溶解,再加入 0.001 mol NaClO_4 (0.14 g)的甲醇溶液(液体总体积不超过 40 mL),继续反应 $14 \sim 16 \text{ h}$ 后,无明显的变化,将反应物静置冷却 1 h,过滤得到宝蓝色液体,将滤液保存在三角瓶中,放置数天后有蓝紫色菱形状晶体析出. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 元素分析理论值: C 50.20, H 3.37, N 14.67; 实测值: C 50.03, H 3.26, N 14.43. 用配位滴定法测量了配合物中镍元素的含量为 6.79%,理论值为 6.81%.

1.3 晶体结构的测定

选取一颗大小为 $0.50 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm} \times 0.24 \text{ mm}$ 的紫色晶体进行晶体结构的测定.在 Bruker Smart Apex(II) X 射线单晶衍射上,采用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$)射线,在 $1.75^\circ < \theta < 26.0^\circ$ 范围内,共收集衍射点 14619 个,其中独立衍射点 7686 个, $I > 2\sigma(I)$ 的 5671 个用于结构解析和修正, h : $-14 \sim 14$, k : $-14 \sim 14$, l : $-18 \sim 18$.所得晶体属于三斜晶系,晶体的空间群为 $P\bar{1}$,晶体学参数为 $a = 1.20076(5) \text{ nm}$, $b = 1.22545(5) \text{ nm}$, $c = 1.49077(5) \text{ nm}$, $\alpha = 88.2430(10)^\circ$, $\beta = 71.7970(10)^\circ$, $\gamma = 72.544(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1.98306(13) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.442 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 884$,吸收系数 $\mu = 0.689 \text{ mm}^{-1}$,结构由直接法解出,结构解析和结构优化使用

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)程序完成. 非 H 原子经各向异性温度因子修正, H 原子坐标由理论计算确定, 最终偏离因子 $R_1=0.0601$, $wR_2=0.1797$. CCDC: 696381.

1.4 镍(II)配合物与 DNA 的相互作用的共振散射光谱研究实验

(1) 参考文献[15, 16]于荧光比色皿中加入 1 mL, 5.0×10^{-5} mol/L 的 DNA 溶液, 1.0 mL Tris-HCl 缓冲溶液 (pH=7.03), 逐次加入一定体积的配合物溶液, 使配合物对 DNA 的浓度逐渐提高. 用二次亚沸蒸馏水稀释至一定体积后摇匀. 放置 5 min 后, 将混合液于荧光分光光度计上以 $\lambda_{em}=\lambda_{ex}$ ($\Delta\lambda=0$ nm)方式进行同步扫描, 记录共振瑞利散射光谱. (2) 研究钠离子强度对配合物-DNA 复合体系共振散射光谱影响时, 在一定的 pH 下用 Tris-HCl 缓冲液中固定 DNA 的浓度, 慢慢增加 NaCl 浓度进行测定. (3) pH 值对配合物-DNA 复合体系共振光散射光谱影响时, 以 Tris-HCl 缓冲液调节体系的 pH 值, 测定不同酸度下的 RRS 强度. 以上共振散射光谱测定的激发和发射狭缝宽度均为 5 nm, 扫描电压 700 V, 扫描速度 120 nm/min.

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 UV-265 型岛津紫外可见光谱仪上测得, 所采用的溶剂是分析纯的 DMF, 配成 1×10^{-5} mol·L⁻¹ 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 311 nm 处有吸收, 同时在 322 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.

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 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[19], 1112.12 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为配合物中游离的 ClO₄⁻.

2.2 晶体结构

配合物的分子结构见图 1, 某些键长与键角的数据列于表 1 中. 结构分析表明, 晶胞中含有 2 个化学式量的分子 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 每个分子由一个配位正离子 $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_3]^{2+}$, 2 个 ClO₄⁻, 1 个结晶水分子组成, 其中每个晶胞中每个中心金属离子与三个配体的

咪唑 N 和吡啶 N 原子配位, 配合物以 Ni(II)离子为中心形成配位多面体, 其中 N(2), N(1), N(4), N(8)构成配位多面体的赤道平面, N(5), N(7)构成配位多面体的轴向位置, 从表 1 数据可知, 吡啶氮原子与 Ni²⁺之间的距离为 0.2120(3) nm [Ni(1)—N(5)], 0.2123(3) nm [Ni(1)—N(2)] 和 0.2128(3) nm [Ni(1)—N(8)], Ni²⁺与苯并咪唑氮原子的距离与文献[14]报道的基本一致: Ni(1)—N(7)为 0.2072(3) nm; Ni(1)—N(1)为 0.2080(3) nm; Ni(1)—N(4)为 0.2083(3) nm. 苯并咪唑失去 H⁺带负电荷的氮离子供电子能力要强于吡啶基氮原子, 因此其与金属离子的键长要小于吡啶氮原子与金属离子的键长. 位于轴向位置的 N(5)与处于赤道位置的 N(1), N(2), N(4)和 N(8)键角分别为 94.31(12)° [N(1)—Ni(1)—N(5)], 92.51(13)° [N(5)—Ni(1)—N(8)], 91.96(12)° [N(5)—Ni(1)—N(2)]和 78.57(12)° [N(4)—Ni(1)—N(5)], 前三个角接近 90°, 后一个角偏离 90°, 位于轴向位置的 N(7)与处于赤道位置的 N(1), N(2), N(4)和 N(8)的键角分别为 90.32(11)° [N(7)—Ni(1)—N(1)], 96.79(12)° [N(7)—Ni(1)—N(2)], 97.71(11)° [N(7)—Ni(1)—N(4)], 79.03(12)° [N(7)—Ni(1)—N(8)], 键角情况与 N(5)相似. 三对位于对角位置的氮原子键角大小为 170.16(12)° [N(1)—Ni(1)—N(4)], 170.76(12)° [N(7)—Ni(1)—N(5)], 173.38(11)° [N(2)—Ni(1)—N(8)]; 比较接近 180°. 因此由以上数据可看出金属离子的配位几何构型为畸变八面体构型. 晶体结构数据表明, 配合物中还存在氢键的作用, 数据见表 2. 配体中苯并咪唑环上的亚胺基 NH [N(3)—H(3B), N(6)—H(6A), N(9)—H(9B)]与游离的高氯酸根中的氧原子形成了氢键, 其中 N(6)—H(6A)以双齿的形式与一个高氯酸根中的两个氧原子形成两个氢键, 氢键距离分别为 N(6)—H(6A)⋯O(2) 0.3226(7) nm, N(6)—H(6A)⋯O(3) 3.122(6) nm, 比另两个氢键 N(3)—

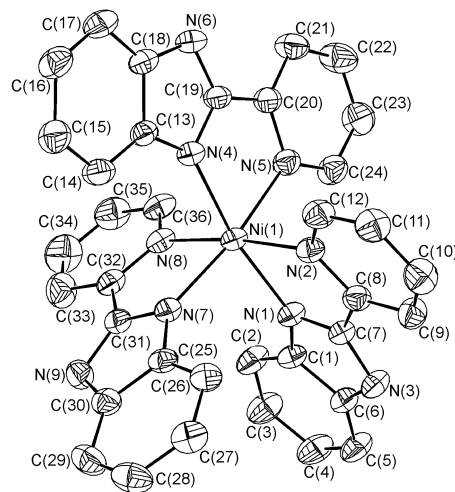


图 1 配位正离子的结构图

Figure 1 Structure of the cationic complex

表1 配合物的部分键长(nm)和键角(°)

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

Ni(1)—N(7)	0.2072(3)	Ni(1)—N(1)	0.2080(3)
Ni(1)—N(4)	0.2083(3)	Ni(1)—N(5)	0.2120(3)
Ni(1)—N(2)	0.2123(3)	Ni(1)—N(8)	0.2128(3)
N(7)—Ni(1)—N(1)	90.32(11)	N(7)—Ni(1)—N(4)	97.71(11)
N(1)—Ni(1)—N(4)	170.16(12)	N(7)—Ni(1)—N(5)	170.76(12)
N(1)—Ni(1)—N(5)	94.31(12)	N(4)—Ni(1)—N(5)	78.57(12)
N(7)—Ni(1)—N(2)	96.79(12)	N(1)—Ni(1)—N(2)	78.71(11)
N(4)—Ni(1)—N(2)	94.61(11)	N(5)—Ni(1)—N(2)	91.96(12)
N(7)—Ni(1)—N(8)	79.03(12)	N(1)—Ni(1)—N(8)	96.08(11)
N(4)—Ni(1)—N(8)	91.05(11)	N(5)—Ni(1)—N(8)	92.51(13)
N(2)—Ni(1)—N(8)	173.38(11)		

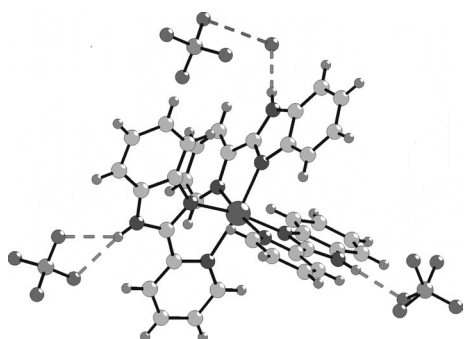


图2 配合物的氢键结构单元

Figure 2 Building block of H-bonding structure of the complex

表2 配合物的氢键数据[nm and (°)]

Table 2 Hydrogen bonds in the complex [nm and (°)]

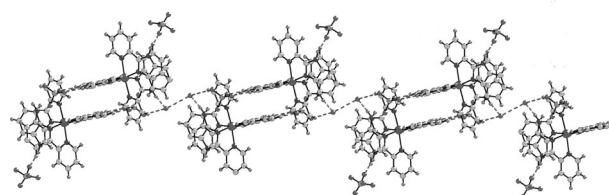
D—H...A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠DHA
N(3)—H(3B)...O(6)#1	0.086	0.203	0.855(7)	160.2
N(6)—H(6A)...O(2)	0.086	0.254	0.3226(7)	137.1
N(6)—H(6A)...O(3)	0.086	0.228	0.3122(6)	165.5
N(9)—H(9B)...O(10)	0.086	0.197	0.2807(6)	164.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+1, -y+2, -z+1$.

H(3B)...O(6)#1 0.2855(7) nm, N(9)—H(9B)...O(10) 0.2807(6) nm 的距离要长些, 说明氢键要弱些. 同时分子间存在明显的苯并咪唑芳环的 π - π 堆积作用(图3), 同一方向上, 两个较近的苯并咪唑芳环的面心距离为 0.3883 nm, 垂直距离为 0.3489 nm. 分子间通过 π - π 堆积作用形成了二聚体, 然后通过氢键结合组成了一维的链状结构.

2.3 共振瑞利散射光谱(RRS)研究

Pasternack 等^[18]于 1993 年提出了共振散射法技术并用于核酸的测定. 近年来, 利用共振散射光谱研究小分子与生物大分子如核酸^[19]、蛋白质^[20,21]之间的相互作用以及某些药物的测定^[22,23]备受关注.

图3 靠氢键和 π - π 堆积作用形成的配合物结构Figure 3 Complex structure formed by hydrogen bonds and π - π stacking

2.3.1 镍(II)配合物与鱼精 DNA 体系的光谱性质

按实验方法得到镍(II)配合物与鱼精 DNA 反应体系的 RRS 光谱(图 4), 由图可以看出单独镍(II)配合物的 RRS 信号(曲线 6)和鱼精 DNA 的 RRS 信号(曲线 7)比较弱小, 但当与鱼精 DNA 反应后引起 RRS 信号强度增强, 以 285 nm 处的增强更为明显, 且峰形发生了改变, 体系在 465 nm 左右有新的吸收峰, 随着配合物浓度的增大, RRS 强度增加(见曲线 1~5). 单独的配合物的 RRS 光谱位于 285 和 400 nm 处, 加入 DNA 后由于镍(II)配合物与鱼精 DNA 发生了作用形成了复合物, 因此在 465 nm 处出现了新的吸收峰, 而且形成的复合物的浓度随着配合物的浓度增大而增大, 依据文献^[23, 24]研究表明, RRS 强度与散射粒子的浓度成正比, 因此 RRS 信号增强. 配合物的晶体结构表明, 配合物分子中存在着多个氢键作用, 这种氢键作用力能对 RRS 光谱产生增强的作用, 随配合物浓度的增大, 通过氢键结合的配合物的分子体积增大, 分子量增大. 因此, 随配合物浓度的增大 RRS 信号强度增强.

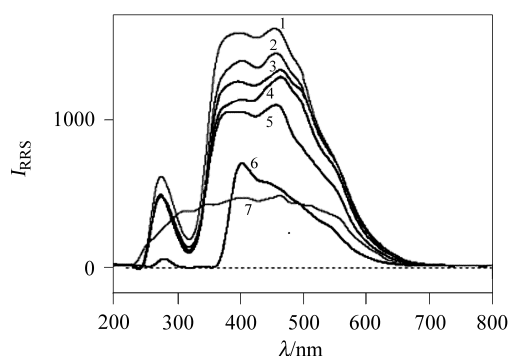


图4 不同配合物浓度下体系的 RRS 强度

Figure 4 RRS intensity in different complex concentration

1~5: [DNA]/[complex]=1.3, 1.1, 0.9, 0.7, 0.5, 6: complex, 7: DNA, pH=7.03

2.3.2 离子强度的影响

以 NaCl 控制体系的离子强度, 由图 5 可以看出, 离子的浓度对镍(II)配合物-DNA 体系的 RRS 强度有影响, 当 NaCl 浓度小于 2.0×10^{-4} mol/L 时, 对测定的 RRS 强

度影响不大, 继续增大 NaCl 浓度, 体系的 RRS 信号强度逐渐减小. 当 Na^+ 浓度达到一定程度时, 体系的 RRS 信号强度不再发生改变. 依据文献[25, 26]研究表明, 由于 NaCl 对 DNA 有竞争结合作用, 加入 Na^+ 后, Na^+ 以静电引力的方式与 DNA 上的负电荷的磷酸基相互作用, 将导致配合物与 DNA 的结合能力降低. 因此 NaCl 的加入屏蔽了配合物与 DNA 的电荷, 使体系的 RRS 信号强度减小, 且随 NaCl 的浓度增大, 这种作用是增强的, 使得体系的 RRS 信号强度逐渐减小.

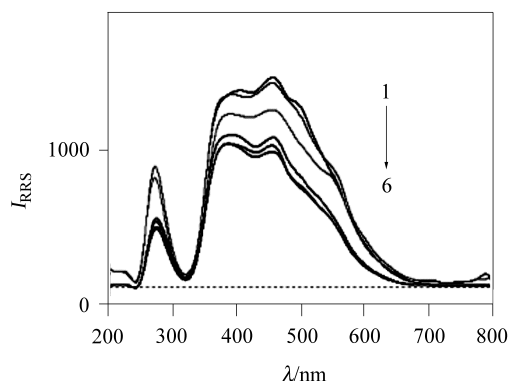


图 5 不同 NaCl 浓度的体系 RRS 信号强度

Figure 5 RRS intensity in different NaCl concentration

[complex] = 7.5×10^{-5} mol/L, [DNA] = 12×10^{-6} mol/L, 1→6: [Na^+] = 0.0×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 4.0×10^{-4} , 6.0×10^{-4} , 8.0×10^{-4} and 10.0×10^{-4} mol/L. pH = 7.011

2.3.3 pH 值的影响

按实验方法, 以 Tris-HCl 缓冲液控制体系的酸碱度测定了各 pH 值下的 RRS 强度, 其结果如图 6 所示, 酸性环境下信号高, 中性次之, 碱性条件下的信号最弱. 体系在酸性的环境下的 RRS 信号相对于其它的要高, 这可能是体系在酸性的条件下, 配离子中含 N 配体可能

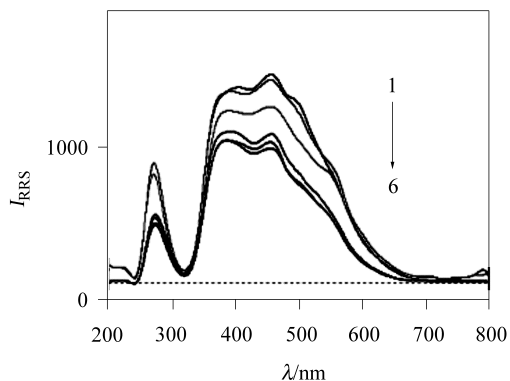


图 6 不同 pH 下的配合物-DNA 复合体系的 RRS 强度

Figure 6 RRS intensity of complexes-DNA complex system in various pH

[complex] = 7.5×10^{-5} mol/L, [DNA] = 8×10^{-6} mol/L, 1: pH = 5.4, 2: pH = 7.2, 3: pH = 9.0

被 H^+ 质子化, 有利于配合物与 DNA 的结合, 形成复合物的浓度增大因此信号增强. 而在碱性溶液条件下, 金属离子与 OH^- 结合, 随 pH 值的升高, 最终成为沉淀物, 这种效应减弱了配合物与 DNA 的结合, 因此信号很弱.

3 结论

合成了 2-苯并咪唑吡啶镍配合物并得到了晶体结构, 配合物晶体属于三斜晶系, 配合物中存在氢键的作用及苯并咪唑芳环的 π - π 堆积作用. 用共振瑞利散射研究了配合物与 DNA 的作用, 配合物与鱼精 DNA 反应后形成复合产物引起 RRS 信号强度增强并出现新的 RRS 光谱.

References

- Li, H.-P.; Zhu, Y.-L. *J. Guangdong Univ. Technol.* **1996**, *13*, 52 (in Chinese). (李海鹏, 朱有兰, 广东工学院学报, **1996**, *13*, 52.)
- Xiang, S.-F.; Yao, G.-Q. *Middle Inorganic Chemistry*, Beijing University Press, Beijing, **2003**, p. 11 (in Chinese). (项斯芬, 姚光庆编著, 中级无机化学, 北京大学出版社, 北京, **2003**, p. 11.)
- Chen, C.-L.; Su, C.-Y.; Kang, B.-S. *J. Zhongshan Univ.* **2002**, *41*(5), 40 (in Chinese). (陈春龙, 苏成勇, 康北笙, 中山大学学报, **2002**, *41*(5), 40.)
- Yang, X.-P.; Su, C.-Y.; Kang, B.; Yang, X.-P.; Kang, B.-S.; Feng, X.-L.; Xiao, W.-L.; Liu, H.-Q. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *19*, 3253
- Su, C.-Y.; Yang, X.-P.; Kang, B.-S.; Mak, T. C. W. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1725.
- Zhu, L.; Liao, Z.-R.; Wang, Z.-M.; Yan, C.-H. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2002**, *18*, 731 (in Chinese). (朱莉, 廖展如, 王哲明, 严纯华, 无机化学学报, **2002**, *18*, 731.)
- Bei, F.-L.; Chen, H.-Q.; Yang, X.-J.; Lu, L.-D.; Wang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 300 (in Chinese). (卑凤利, 陈海群, 杨绪杰, 陆路德, 汪信, 有机化学, **2004**, *24*, 300.)
- Lu, J.; Ge, H.-G.; Bai, Y.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, *22*, 782 (in Chinese). (路军, 葛红光, 白银娟, 有机化学, **2002**, *22*, 782.)
- Dai, G.-Y.; Liu, D.-L.; Wang, S.-H.; Liu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 315 (in Chinese). (戴桂元, 刘德龙, 王苏慧, 刘蕴, 有机化学, **2004**, *24*, 315.)
- Song, L.-Q.; Xu, X.-L.; Tan, G.-Z. *Fine Chem.* **2000**, *17*, 256 (in Chinese). (宋林青, 徐贤伦, 谭干祖, 精细化工, **2000**, *17*, 256.)
- Wang, L.-Y.; Gao, Y.; Yang, B.-Q.; Shi, Z. *Chem. J. Chin.*

- Univ.* **2005**, 26, 2241 (in Chinese).
(王陆瑶, 高勇, 杨秉勤, 史真, 高等学校化学学报, **2005**, 26, 2241.)
- 12 Wang, L.-Y.; Li, X.-J.; Chen, B.; Shi, Z. *Chin. J. Appl. Chem.* **2005**, 22, 586 (in Chinese).
(王陆瑶, 李小娟, 陈邦, 史真, 应用化学, **2005**, 22, 586.)
- 13 Zhu, L.; Liao, Z.-R.; Long, Y.-F.; Liu, S.-L.; Zhang, X.; Tian, L. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, 20, 399 (in Chinese).
(朱莉, 廖展如, 龙云飞, 刘胜利, 张馨, 田莉, 无机化学学报, **2004**, 20, 399.)
- 14 Qin, S.-D.; Feng, S.-S.; Zhang, H.-M.; Zhu, M.-L.; Yang, P. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1155 (in Chinese).
(覃事栋, 冯思思, 张红梅, 朱苗力, 杨频, 化学学报, **2005**, 63, 1155.)
- 15 Liu, C.; Chen, X.-T.; Li, S.-Q.; Chen, X.-M. *Chin. J. Anal. Chem.* **2002**, 30, 1218 (in Chinese).
(刘晨, 陈献桃, 李松青, 陈小明, 分析化学, **2002**, 30, 1218.)
- 16 Wang, X.-X.; Shen, H.-X.; Hao, Y.-M. *Chin. J. Anal. Chem.* **2000**, 28, 1388 (in Chinese).
(王小霞, 沈含熙, 郝永梅, 分析化学, **2000**, 28, 1388.)
- 17 Huang, D.-R.; Wang, R.-Q. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Chemical Industry Press, Beijing, **1991**, p. 248 (in Chinese).
(黄德如, 汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱(第三版), 化学工业出版社, 北京, **1991**, p. 248.)
- 18 Pasternack, R. F.; Bustamante, C.; Collings, P. J.; Gianetto, A.; Gibbs, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5393.
- 19 Huang, C.-Z.; Li, K.-A.; Tong, S.-Y. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 514.
- 20 Jiang, Z.-L.; Zou, J.-M.; Wang, L.-S.; Qin, A.-M. *Chin. J. Anal. Chem.* **2003**, 31, 70 (in Chinese).
(将治良, 邹节明, 王力生, 覃爱苗, 分析化学, **2003**, 31, 70.)
- 21 Chen, Y.-H.; Liu, Z.-F.; Hu, X.-L.; Liu, S.-P. *Chin. J. Anal. Chem.* **2005**, 33, 802 (in Chinese).
(陈粤华, 刘忠芳, 胡小莉, 刘绍璞, 分析化学, **2005**, 33, 802.)
- 22 Hu, X.-L.; Liu, S.-P.; Luo, H.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 435 (in Chinese).
(胡小莉, 刘绍璞, 罗红群, 化学学报, **2003**, 61, 435.)
- 23 Wang, F.; Liu, Z.-F.; Liu, S.-P. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1991 (in Chinese).
(王芬, 刘忠芳, 刘绍璞, 化学学报, **2005**, 63, 1991.)
- 24 Liu, S.-P.; Yang, R.; Luo, H.-Q.; Liu, Z.-F.; Shi, Y. *Chin. J. Anal. Chem.* **2005**, 33, 1125 (in Chinese).
(刘绍璞, 杨睿, 罗红群, 刘忠芳, 石燕, 分析化学, **2005**, 33, 1125.)
- 25 Wu, H.-L.; Li, W.-Y.; He, X.-W. *Chin. J. Anal. Chem.* **2003**, 31, 989 (in Chinese).
(吴会灵, 李文友, 何锡文, 分析化学, **2003**, 31, 989.)
- 26 Li, A.-Z.; Ding, M.; Yu, H.-Y.; Zhang, J.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1992**, 8, 207 (in Chinese).
(李安之, 丁玫, 于海鹰, 章江英, 物理化学学报, **1992**, 8, 207.)

(A0809192 Zhao, C.)