

Sm(III)(BCB)₃与DNA的相互作用机理

黎泓波^{1,2}, 王兴明¹, 阮开敏¹, 王素琴³, 康明¹, 拓宏桂², 丁立生⁴

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳, 621010;

2. 龙岩学院 化学与材料学院, 福建 龙岩, 364000;

3. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083;

4. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都, 610041)

摘要: 以中性红(NR)作探针, 利用光谱法研究钐(III)与灿烂甲酚蓝(BCB)形成的配合物 Sm(III)(BCB)₃与鲑鱼精脱氧核糖核酸(DNA)的相互作用。研究表明: Sm(III)(BCB)₃与鲑鱼精 DNA 结合比 $n(\text{Sm(III)(BCB)}_3):n(\text{DNA})=4:1$, 其结合常数为 $2.30 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。Sm(III)(BCB)₃与鲑鱼精 DNA 之间的作用方式主要为沟槽作用方式, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 都有利于 Sm(III)(BCB)₃-DNA 超分子复合物的形成, 但主要影响因素是 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

关键词: 灿烂甲酚蓝; 中性红; DNA; 作用方式

中图分类号: O614.33; O629.74

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)02-0239-07

Mechanism of interaction between Sm(III)(BCB)₃ and DNA

LI Hong-bo^{1,2}, WANG Xing-ming¹, RUAN Kai-min¹, WANG Su-qin³, KANG Ming¹,
TA Hong-gui², DING Li-sheng⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China;

2. College of Chemistry and Materials, Longyan University, Longyan 364000, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

4. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The interaction of Sm(III)(BCB)₃ complex with Herring Sperm DNA was studied by spectrometry using neutral red(NR) as a probe. The results show that the binary complex binding ratio of $n(\text{Sm(III)(BCB)}_3):n(\text{DNA})$ is 4:1, and the binding constant of Sm(III)(BCB)₃ complex interacting with DNA is $2.30 \times 10^5 \text{ L/mol}$. The groove binding is the major mode for interaction between Sm(III)(BCB)₃ complex and Herring Sperm DNA. $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ are all advantageous to formation of Sm(III)(BCB)₃-DNA supramolecular complex, but the main influencing factor is $\Delta_r S_m^\ominus$.

Key words: brilliant cresyl blue; neutral red(NR); DNA; action mode

稀土元素在农业和生物医学方面有着广泛应用,其生物效应日益受到科学工作者的关注。人体摄入高剂量的稀土元素会患多种疾病。实验表明,稀土能抑制自由基产生,在一定浓度下有预防肿瘤发生的趋势^[1]。

DNA与金属配合物及小分子药物的相互作用研究是近年来很活跃的前沿研究领域之一。Fe[EDTA]^{2-[2]}, Cu(phen)₂^{2+[3]}, 水溶性金属卟啉, 二茂铁^[4]和 [Nd₂(bbimp)(CH₃COO)(CH₃CH₂O)₂(CH₃CH₂OH)](ClO₄)₂^[5]

收稿日期: 2007-06-09; 修回日期: 2007-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30572254)

通信作者: 王兴明(1955-), 男, 四川广汉人, 教授, 从事生物无机化学研究; 电话: 13547133962; E-mail: xmwang_xkd@126.com

等具有识别或断裂 DNA 的功能, 但人们对稀土配合物的研究较少。稀土金属形成配合物后可以降低它的毒性而且使药物具有稀土功能的独特性。钐除了可用于制备发光材料和磁性材料外, 还具有重要的生物功能, 如用硝酸钐溶液浸种, 可使白术种子的发芽率和活力指数增加, 用硝酸钐溶液喷施白术植株叶面, 使其叶绿素含量增加等。钐离子(Sm^{3+})能与灿烂甲酚蓝(BCB)形成配合物 Sm(III)(BCB)_3 , 在此, 本文作者研究稀土配合物 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 之间的相互作用, 希望为设计合成具有广阔应用前景的抗病毒、抗肿瘤稀土类配合物药物提供一定的实验及理论研究信息。

1 实验

1.1 仪器

仪器为: UV-3400 分光光度计(日本日立公司制造); RF-540 荧光仪(日本岛津公司制造); pH-2C 型酸度计(成都方舟科技开发公司制造); 超级恒温水浴槽(丹麦 Heto-Holten A/S 公司制造)。

1.2 原料与试剂

原料和试剂为: 鲑鱼精 DNA (Sigma 公司生产, 进口分装); 灿烂甲酚蓝(BCB, 中国医药集团上海化学试剂公司生产); 中性红(NR, 上海三爱思试剂有限公司生产); Sm_2O_3 (北京方正稀土科技研究所有限公司生产, 99.99%); 三羟甲基氨基甲烷(天津市科密欧化学试剂开发中心生产); Tris-HCl 缓冲溶液; 其他试剂, 均为分析纯; 水, 为二次蒸馏水。

1.3 配制 SmCl_3 溶液

用浓盐酸溶解 Sm_2O_3 , 经小火蒸发掉水和过量的盐酸至白色粉末状, 加 Tris-HCl 缓冲溶液配制成一定浓度的 SmCl_3 溶液。

1.4 紫外-可见光谱法

在一系列 10 mL 比色管中, 分别加入一定量的 BCB, Sm(III) , DNA 和 BCB-Sm(III)-DNA 溶液(4 种溶液均分别用系列 Tris-HCl 缓冲溶液配制), 以相应 Tris-HCl 缓冲溶液定容, 摇匀, 放置 5 min, 以试剂空白为参比, 扫描吸收光谱, 选定适当的 pH 值缓冲溶液。

在 1 cm 比色皿中加入 3.50 mL BCB 溶液, 用 Sm(III) 溶液进行滴定, 或在比色皿中加入 3.50 mL BCB-Sm(III) , 用 DNA 溶液进行滴定(各种溶液均用 pH=7.00 的 Tris-HCl 缓冲溶液配制), 摇匀, 放置 5 min,

以试剂空白为参比, 扫描吸收光谱或测定吸光度。滴定时每次加入体积为 20 μL 溶液, 因此, 可忽略体积效应的影响(下同)。

1.5 荧光光度法

在 1 cm 比色皿中, 加入 3.50 mL BCB-Sm(III) 溶液或 NR 溶液, 用 DNA 溶液进行滴定, 摇匀, 放置 5 min, 扫描荧光光谱或测定荧光强度。激发和发射光谱扫描狭缝宽度均为 5.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱

2.1.1 吸收光谱与结合比

灿烂甲酚蓝(BCB)的分子结构如图 1 所示。

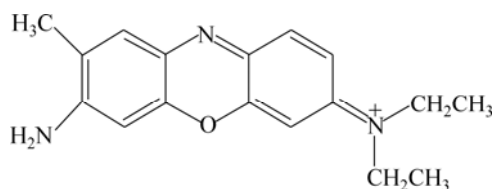
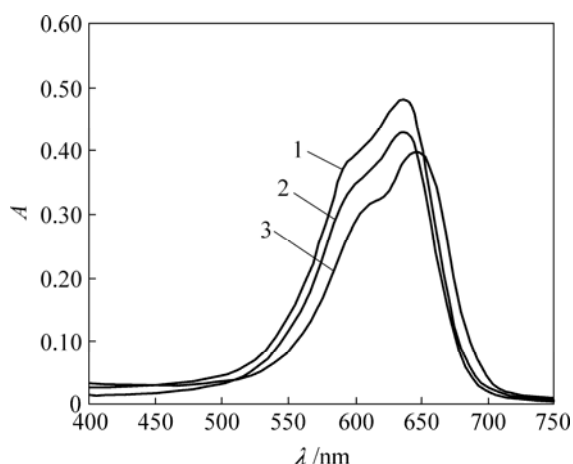


图 1 灿烂甲酚蓝的分子结构

Fig.1 Structure of brilliant cresyl blue

在一系列 pH 值的 Tris-HCl 缓冲溶液中(温度为 30 $^{\circ}\text{C}$), 扫描 BCB, BCB-Sm(III) 和 BCB-Sm(III)-DNA 的电子吸收光谱, 发现 BCB 能与 Sm(III) 形成配合物, 此配合物能与 DNA 发生较强的作用。通过对光谱图的分析, 选定 pH=7.00 的 Tris-HCl 缓冲溶液作为研究 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 作用的介质环境。扫描 pH=7.00 的 Tris-HCl 缓冲溶液中 BCB, BCB-Sm(III) 和 BCB-Sm(III)-DNA 的电子吸收光谱, 结果如图 2 所示。由灿烂甲酚蓝与 Sm(III) 作用的吸收光谱, 发现在 640 nm 处 Sm(III) 对灿烂甲酚蓝有减色效应, 同时在 685 nm 附近有等色点, 说明灿烂甲酚蓝与 Sm(III) 之间发生了配位作用, 形成了新的配合物。

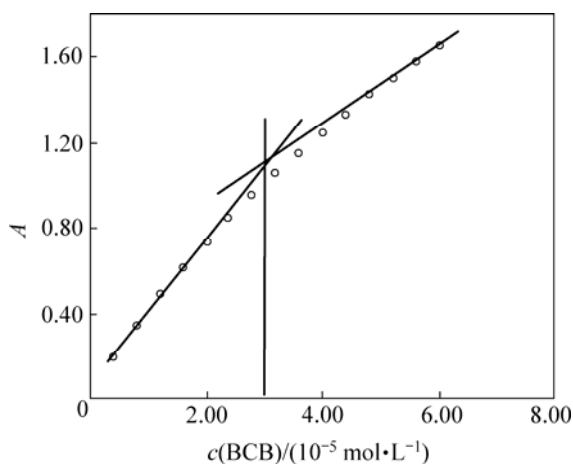
固定 Sm(III) 的浓度, 改变 BCB 的浓度, 在 638 nm 处测定吸光度(温度为 30 $^{\circ}\text{C}$), 结果如图 3 所示。即实验测得 BCB 与 Sm(III) 的结合比^[6] $n(\text{BCB}): n(\text{Sm(III)})=3:1$ 。根据 Beer 定律, Sm(III)(BCB)_3 溶液的吸光度可表达为 $A=\epsilon bc$ (式中: ϵ 为 Sm(III)(BCB)_3 的摩尔吸光系数; c 为 Sm(III)(BCB)_3 的浓度, 即结合形成此复合物的 Sm(III) 的浓度; b 为比色皿的厚度)。计算求得 Sm(III)(BCB)_3 的表观摩尔吸光系数 $\epsilon=3.31\times 10^4$ L/(mol·cm)。



$c(\text{DNA})=2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $c(\text{BCB})=2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{Sm(III)})=4.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=7.00$; $30 \text{ }^\circ\text{C}$
 1—BCB; 2—BCB-Sm(III); 3—BCB-Sm(III)-DNA

图2 电子吸收光谱

Fig.2 Electron absorption spectra



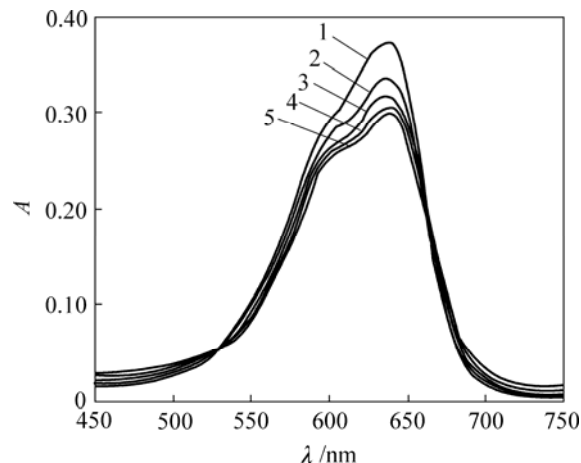
$c(\text{Sm(III)})=1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=7.00$; $30 \text{ }^\circ\text{C}$

图3 摩尔比法测定 BCB 与 Sm(III) 的结合比

Fig.3 Mensuration of binding ratio of BCB and Sm(III) by molar ratio method

在 $\text{pH}=7.00$ 的 Tris-HCl 缓冲溶液中, 扫描 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 作用的吸收光谱(温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$), 发现在 636 nm 处 DNA 对 Sm(III)(BCB)_3 有减色效应, 同时, 在 522 nm 和 657 nm 附近有 2 个等色点, 结果如图 4 所示。说明 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 之间发生了作用, 形成了新的复合物^[7]。增色、减色效应和等色点是 DNA 特有的与其双螺旋结构密切相关的光谱性质^[8]。吸收光谱的变化规律是 Sm(III)(BCB)_3 配合物与 DNA 双螺旋沟槽中的碱基发生范德华和氢键作用的缘故。同时, Sm(III)(BCB)_3 的正电荷中和了 DNA 槽

内的磷酸基团所带的负电荷使得磷酸生色团内陷, 两者的共同作用降低了 Sm(III)(BCB)_3 -DNA 体系对紫外-可见光的吸收。



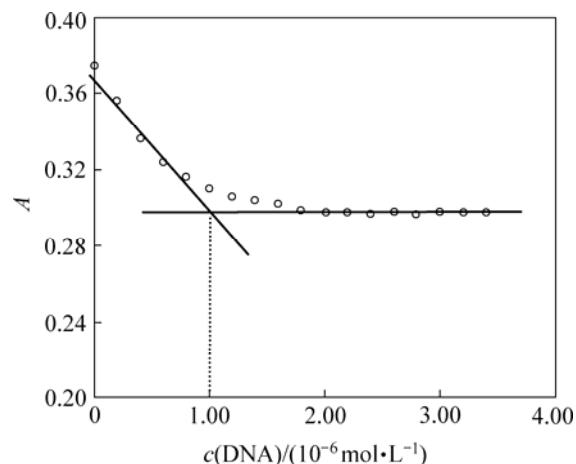
$c(\text{Sm(III)(BCB)}_3)=1.40 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $c(\text{DNA})=7.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $\text{pH}=7.00$; $30 \text{ }^\circ\text{C}$

$V(\text{DNA})/\mu\text{L}$: 1—0; 2—20; 3—40; 4—60; 5—80

图4 30 °C时 DNA 对 Sm(III)(BCB)_3 的电子吸收光谱的影响

Fig.4 Influence of DNA to electron absorption spectra of Sm(III)(BCB)_3 at $30 \text{ }^\circ\text{C}$

固定 Sm(III)(BCB)_3 的浓度, 改变 DNA 的浓度, 在 636 nm 处测定吸光度, 结果如图 5 所示。即实验测得 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 的结合比 $n(\text{Sm(III)(BCB)}_3):n(\text{DNA})=4:1$ 。根据 Beer 定律, Sm(III)(BCB)_3 -DNA 溶液中的吸光度可表达为 $A=\epsilon bc$ (式中: ϵ 为 Sm(III)(BCB)_3 -DNA 的摩尔吸光系数; c 为 Sm(III)(BCB)_3 -DNA 的浓度, 即结合形成此复合物的 DNA 的浓度; b 为比色皿的厚度)。计算求得 Sm(III)(BCB)_3 -DNA



$c(\text{Sm(III)(BCB)}_3)=4.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=7.00$; $30 \text{ }^\circ\text{C}$

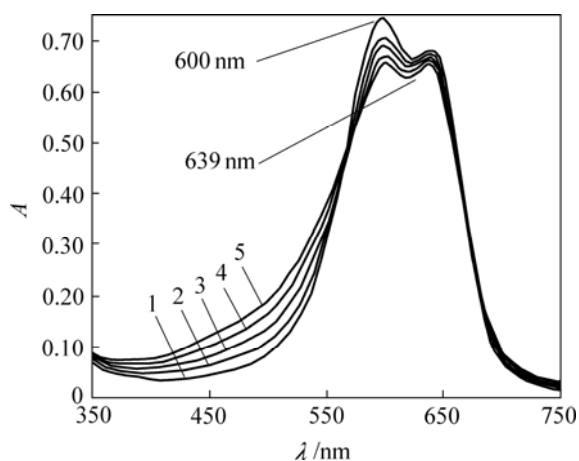
图5 摩尔比法测定 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 的结合比

Fig.5 Mensuration of binding ratio of Sm(III)(BCB)_3 and DNA by molar ratio method

的表观摩尔吸光系数 $\varepsilon=3.10 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

2.1.2 温度对 Sm(III)(BCB)_3 -DNA 的相互作用的影响

在 35°C 和 $\text{pH}=7.00$ 的 Tris-HCl 缓冲溶液中, 扫描 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 作用的吸收光谱, 结果如图 6 所示。可见, Sm(III)(BCB)_3 配合物有 2 个较强的吸收峰。这是因为温度升高, Sm(III)(BCB)_3 配合物中电子吸收能量, 向高能态跃迁, 使得 Sm(III)(BCB)_3 在 30°C 时的肩峰突变(见图 4), 随着 DNA 的加入, Sm(III)(BCB)_3 特征峰的吸收光度下降, 同时, 在 $\lambda=565 \text{ nm}$ 和 670 nm 处出现了 2 个等色点, 与 30°C 时两者作用的紫外光谱图有所不同, 2 个等色点整体向长波方向移动, 这也是体系吸收能量向长波方向移动的缘故。由此说明温度升高将改变 Sm(III)(BCB)_3 配合物中的电子分布, 从而引起 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 的作用有新的表现。



$c(\text{Sm(III)(BCB)}_3)=4.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; $c(\text{DNA})=7.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $\text{pH}=7.00$; 35°C

$V(\text{DNA})/\mu\text{L}$: 1—0; 2—20; 3—40; 4—60; 5—80

图 6 35°C 时 DNA 对 Sm(III)(BCB)_3 的电子吸收光谱的影响

Fig.6 Influence of DNA to electron absorption spectra of Sm(III)(BCB)_3 at 35°C

2.1.3 双倒数法测定 Sm(III)(BCB)_3 和 DNA 的结合常数

当温度为 30°C 时, 固定 Sm(III)(BCB)_3 浓度, 改变 DNA 浓度, 在 559 nm 处测定吸光度。根据双倒数公式^[9]:

$$1/(A_0-A)=1/A_0+1/(K \times A_0 \times c(\text{DNA})) \quad (1)$$

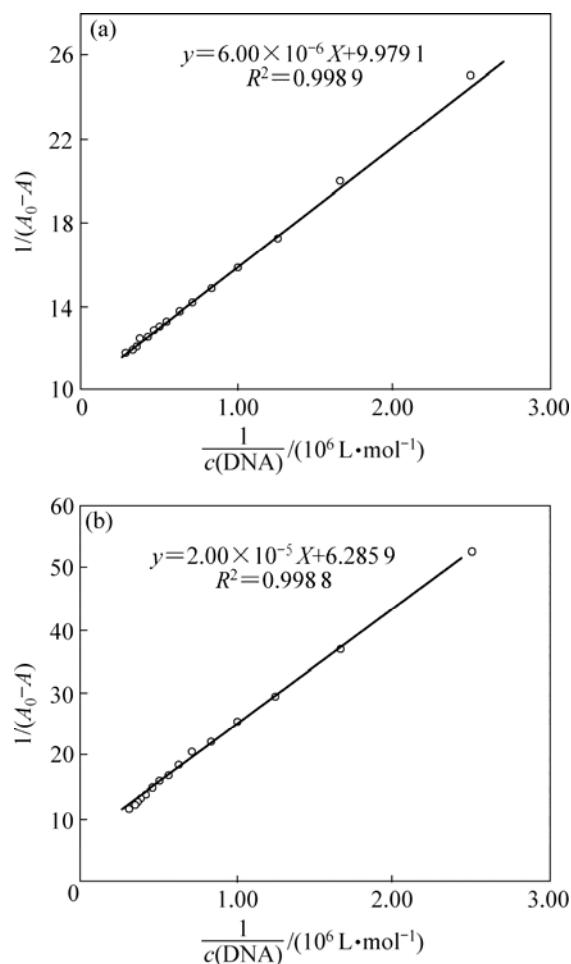
式中: A_0 和 A 分别为加入 DNA 前、后 Sm(III)(BCB)_3 配合物的吸光度; K 为结合常数。计算得到结合常数 $K=2.30 \times 10^5 \text{ L}/\text{mol}$ 。按照同样步骤测定 35°C 时体系吸

光度, 所示得结合常数 $K=6.52 \times 10^4 \text{ L}/\text{mol}$, 实验结果如图 7 所示, 根据热力学方程计算反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

$$\lg K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / (2.303RT) + \Delta_r S_m^\ominus / (2.303R) \quad (2)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (3)$$

通过计算求得 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 相互作用的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $-2.83 \times 10^3 \text{ J}/\text{mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 为 $83.12 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, 35°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $-2.84 \times 10^4 \text{ J}/\text{mol}$ 。由于 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 根据热力学函数理论, 推测 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 都是 Sm(III)(BCB)_3 与 DNA 的相互作用的驱动力^[10], 但主要为 $\Delta_r S_m^\ominus$ 所驱动。



(a) 30°C 体系; (b) 35°C 体系

$c(\text{Sm(BCB)}_3)=4.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=7.00$

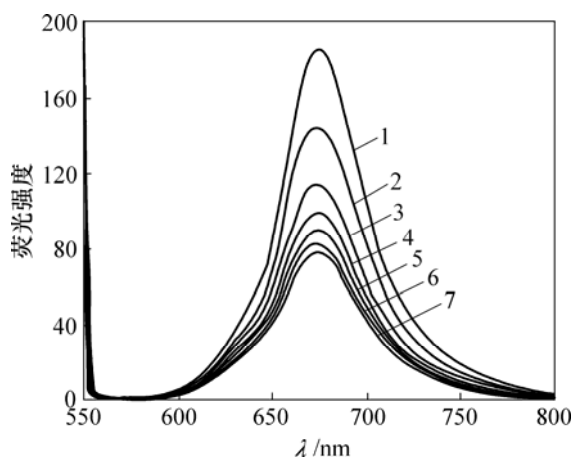
图 7 双倒数法测定 Sm(III)(BCB)_3 和 DNA 的结合常数

Fig.7 Mensuration of binding constant of Sm(III)(BCB)_3 and DNA by double reciprocal method

2.2 荧光光谱研究

2.2.1 荧光光度法研究 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 的相互作用

在 Sm(III)(BCB)₃ 的缓冲溶液中, 改变 DNA 的浓度, 扫描荧光光谱, 结果如图 8 所示。可见, 随着 DNA 的加入, 溶液的荧光特征峰降低, 同时, 在 600 nm 附近出现了 1 个等荧光强度点, 这些现象表明 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 可能发生了沟槽作用。



$c(\text{Sm(III)(BCB)}_3) = 4.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; $c(\text{DNA}) = 7.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 $\text{pH} = 7.00$; $35 \text{ }^\circ\text{C}$
 $V(\text{DNA})/\mu\text{L}$: 1—0; 2—20; 3—40; 4—60; 5—80;
 6—100; 7—120

图 8 DNA 对 Sm(III)(BCB)₃ 的荧光光谱的影响

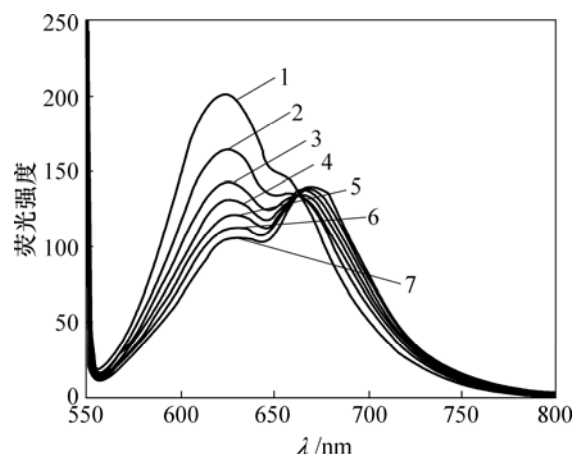
Fig.8 Influence of DNA to fluorescence spectra of Sm(III)(BCB)₃

2.2.2 中性红探针研究 Sm(III)(BCB)₃ 配合物与 DNA 的相互作用

固定 NR-DNA 的浓度, 改变 Sm(III)(BCB)₃ 的浓度, 扫描体系的荧光光谱, 结果如图 9 所示。由文献 [11] 可知 NR 与 DNA 作用是嵌插作用。由图 9 可见, 特征峰的荧光强度下降, 并且峰伴随着红移了 10 nm, 在 663 nm 附近出现了等荧光强度点, 与图 8 相比较, 在 675 nm 处荧光增强是由于 Sm(III)(BCB)₃ 配合物自身浓度变化产生的, 而 626 nm 荧光强度下降是由于 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 的沟区磷酸基团作用, 使 DNA 结构变形, 把部分 NR 挤出, 同时减小了电子跃迁能级。

2.2.3 Scatchard 法研究 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 的作用方式

以 NR 为荧光探针研究配合物 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 的作用方式, 因为 NR 能嵌入到双螺旋 DNA 链的碱基对之间, 使荧光强度改变。在 NR-DNA 体系中滴加 Sm(III)(BCB)₃ 引起荧光强度变化, 因此, 利用



$c(\text{DNA}) = 1.50 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; $c(\text{NR}) = 9.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;
 $c(\text{Sm(III)(BCB)}_3) = 1.35 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7.00$; $35 \text{ }^\circ\text{C}$
 $V(\text{Sm(III)(BCB)}_3)/\mu\text{L}$: 1—0; 2—20; 3—40; 4—60;
 5—80; 6—100; 7—120

图 9 Sm(III)(BCB)₃ 对 DNA-NR 体系的荧光光谱的影响

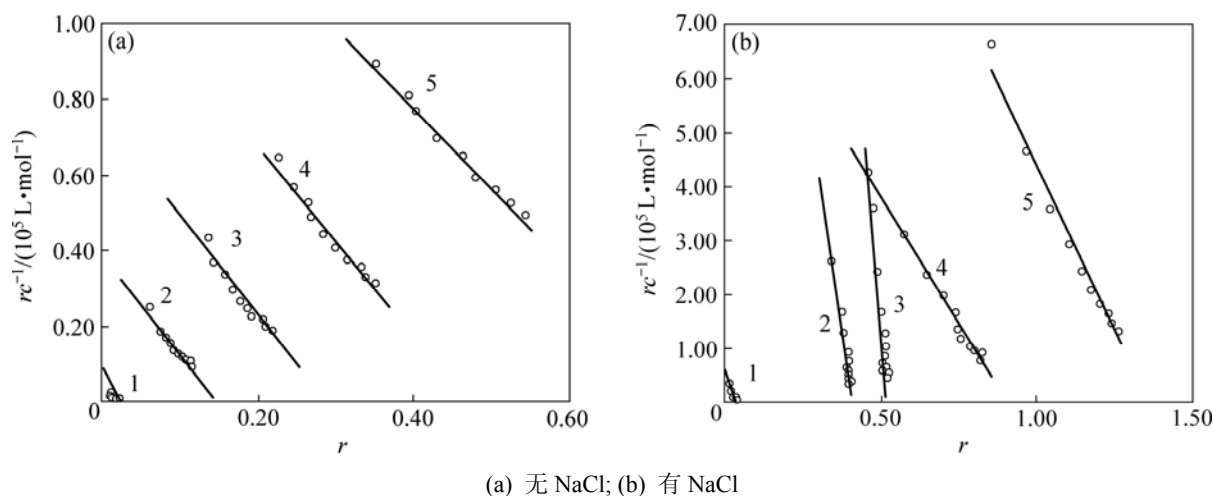
Fig.9 Influence of Sm(III)(BCB)₃ to fluorescence spectra of DNA-NR

NR 存在下 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 作用的 Scatchard 图可判别配合物与 DNA 的作用方式。通过实验研究溶液中存在和不存在 NaCl 2 组实验进行对照, 结果如图 10 所示。NR 与 DNA 作用的特点可用 Scatchard 方程阐述^[12]:

$$r/c = K(n-r) \quad (4)$$

式中: r 为每个核苷酸结合 NR 的分子数; c 为 NR 游离浓度; n 为每个核苷酸上的成键位点数; K 为单个位点固有的结合常数。以 r/c 对 r 作图, 得一直线。若该直线与不存在 Sm(III)(BCB)₃ 时 NR 与 DNA 作用的 Scatchard 图有相同的 n 值, 则该物质与 DNA 的作用方式为嵌插方式; 若有相同的 K 值, 则该物质与 DNA 的作用为非嵌插方式; 若 K 和 n 均不同, 则该物质与 DNA 的作用为混合方式。

2 组对照实验 K 值和 n 值的变化表明(见表 1), 在不存在 NaCl 的溶液中, Sm(III)(BCB)₃ 无论在高浓度还是在低浓度时, 其 K 值基本接近, 表明其与 DNA 之间的作用为非嵌插作用模式, 可能认为是由于 Sm(III)(BCB)₃ 在 DNA 沟内与 DNA 发生作用。同时, 在有 NaCl 的溶液中, 离子强度的增加改变了 Sm(III)(BCB)₃-NR-DNA 体系的结合常数 K 和结合数 n , 说明 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 间确实存在一定的非嵌插作用。这是因为 Na⁺ 离子在 DNA 的磷酸基附近形



(a) 无 NaCl; (b) 有 NaCl
 $c(\text{NR})=3.50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (每次 10 μL); $c(\text{DNA})=2.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=7.00$; 35°C
 $c(\text{Sm(III)(BCB)}_3)/c(\text{DNA})$: 1—0; 2—0.30; 3—0.60; 4—0.90; 5—1.20

图 10 Sm(III)(BCB)₃ 与 NR-DNA 体系相互作用的 Scatchard 图

Fig.10 Scatchard plots of interaction between Sm(III)(BCB)₃ and NR-DNA

表 1 Sm(III)(BCB)₃ 与鲱鱼精 DNA 的相互作用的 Scatchard 方程

Table 1 Scatchard equation of interaction between Sm(III)(BCB)₃ and DNA

图 10 中的曲线	$c(\text{Sm(III)(BCB)}_3)/c(\text{DNA})$	$c(\text{NaCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Scatchard 方程	$K/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	n
1	0	0.5	$5.19 \times 10^4 \sim 1.51 \times 10^6 X$	1.51×10^6	0.034
	0	0	$3.21 \times 10^3 \sim 7.70 \times 10^5 X$	7.70×10^5	0.004
2	0.30	0.5	$1.61 \times 10^6 \sim 3.90 \times 10^6 X$	3.90×10^6	0.413
	0.30	0	$4.04 \times 10^4 \sim 2.80 \times 10^5 X$	2.80×10^5	0.144
3	0.60	0.5	$3.59 \times 10^6 \sim 6.85 \times 10^6 X$	6.85×10^6	0.524
	0.60	0	$7.74 \times 10^4 \sim 2.77 \times 10^5 X$	2.77×10^5	0.279
4	0.90	0.5	$8.58 \times 10^5 \sim 9.53 \times 10^5 X$	9.53×10^5	0.899
	0.90	0	$1.21 \times 10^5 \sim 2.61 \times 10^5 X$	2.61×10^5	0.463
5	1.20	0.5	$1.70 \times 10^6 \sim 1.27 \times 10^6 X$	1.27×10^6	1.345
	1.20	0	$1.62 \times 10^5 \sim 2.09 \times 10^5 X$	2.09×10^5	0.773

成了阳离子氛, 削弱了 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 的静电作用, 使得沟槽作用占主导成分。

3 结论

a. Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 相互作用的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $-2.83 \times 10^3 \text{ J/mol}$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 为 $83.12 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, 35°C 时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $-2.84 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

b. 根据热力学函数理论, 推测 Sm(III)(BCB)₃ 与

DNA 的相互作用的驱动力主要为 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。同时计算了 30°C 时 Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 的结合常数 K 为 $2.30 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。

c. 由于 Sm(III)(BCB)₃ 配合物为八面体结构, 该配合物空间体积较大, 且环外氮原子带正电荷, 可与 DNA 骨架上带负电荷的磷酸基团作用。因此, Sm(III)(BCB)₃ 与 DNA 不是嵌插方式作用, 而是以沟槽作用方式为主, 静电作用方式为辅。

d. 实验表明, 由于 Sm(III)(BCB)₂ 配合物可与 DNA 发生作用, 可以推测 Sm(III)(BCB)₂ 配合物具有

一定的生物活性, 可能存在潜在的抗病毒、抗肿瘤功能。

参考文献:

- [1] 杨 频, 魏春英. 稀土与细胞、器官、组织的作用及其生理效应[J]. 化学通报, 1996, 59(7): 14–17.
YANG Pin, WEI Chun-Ying. The interaction and physiological effect of between Rare earth and cell, apparatus, organise[J]. Huaxuetongbao, 1996, 59(7): 14–17.
- [2] Dervan P B. Design of sequence-specific DNA-binding molecules[J]. Science, 1986, 232: 464–471.
- [3] Sigman D S, Mazumder A, Perrin D M. Nuclease activity of 1,10-phenanthroline-copper in study of protein-DNA interaction[J]. Chem Rev, 1993, 93: 2295–2316.
- [4] 郭茂林, 杨 频. 金属有机配合物对 DNA 的断链作用[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(7): 1014–1015.
GUO Mao-lin, YANG Pin. DNA cleavage by organometallic complex[J]. Chem J Chi Univ, 1995, 16(7): 1014–1015.
- [5] 周春琼, 邓先和, 刘 刚, 等. Nd(III)与Hbbimp配合物的合成及其与 DNA 的作用研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(9): 1608–1612.
ZHOU Chun-qiong, DENG Xian-he, LIU Gang, et al. Synthesis of the Nd(III) and Hbbimp complex and interaction between the complex and DNA[J]. Chem J Chi Univ, 2004, 25(9): 1608–1612.
- [6] 王兴明, 黎泓波, 刘海萍, 等. 甲基百里酚蓝-钐(III)配合物与鲑鱼精 DNA 的相互作用[J]. 化学学报, 2006, 64(20): 2115–2119.
WANG Xing-ming, LI Hong-bo, LIU Hai-ping, et al. Interaction between Sm(III)(MTB)₂ metal complex and herring sperm DNA[J]. Acta Chim Sinica, 2006, 64(20): 2115–2119.
- [7] 高恩君, 刘祁涛. 配合物 [Pd(L)(trp)]Cl·5H₂O (L=phen, 5-NO₂phen)的合成、抗癌活性及其与 DNA 作用研究[J]. 化学学报, 2002, 60(4): 674–680.
GAO En-jun, LIU Qi-tao. Study on the synthesis, anti-cancer activity and the interaction with DNA of compounds [Pd(L)(trp)]Cl·5H₂O(L=phen, 5-NO₂phen)[J]. Acta Chim Sinica, 2002, 60(4): 674–680.
- [8] 杨 频, 周春琼. 两种新稀土双核配合物的合成、表征及其对磷酸二酯键模型物(BDNPP)和 DNA 的作用研究[J]. 化学学报, 2003, 61(9): 1455–1460.
YANG Pin, ZHOU Chun-qiong. Synthesis and characterization of two new rare-earth complexes and their research for cleaving an activated phosphate diester BDNPP and DNA[J]. Acta Chim Sinica, 2003, 61(9): 1455–1460.
- [9] Purcell M, Neault J F, Riahi T. Interaction of taxol with human serum albumin[J]. Biochem Biophys Acta, 2000, 1478(1): 61–63.
- [10] Ross D P, Sabramanian S. Thermodynamics of protein association reactions-forced contributing to stability[J]. Biochemistry, 1981, 20: 3096–3102.
- [11] 曹 瑛, 李一峻, 何锡文. 中性红作为 DNA 作用方式光谱探针的研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(5): 709–712.
CAO Ying, LI Yi-jun, HE Xi-wen. Studies on neutral red as interacting mode spectroscopic probe of DNA[J]. Chem J Chi Univ, 1999, 20(5): 709–712.
- [12] Lepecq J B, Paoletti C A. Fluorescent complex between ethidium bromide and nucleic acid: physical-chemical characterization[J]. J Mol Biol, 1967, 27: 87–106.