

文章编号:1674-2869(2014)04-0012-05

双臂大环稀土配合物的合成及其生物活性

胡学雷^{1,2}, 孟美娜^{1,2}, 姜治平^{1,2}, 张道霞^{1,2}, 甘东东^{1,2}, 曾令康^{1,2}, 葛燕丽^{1,2}

[1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074]

摘要:为进一步发展新型 Robson 大环配合物体系,在三价铈离子的存在下,用 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚和三(3-氨基丙基)胺(trpn)通过[2+2]模板缩合反应直接合成了一个新型的双臂大环单核稀土铈配合物,通过物理方法对其进行了结构表征,用凝胶电泳实验和抗菌实验初步考察了配合物的生物活性.电喷雾质谱研究表明:配合物为[2+2]缩合反应生成的单核结构.凝胶电泳实验研究表明:标题配合物能将 DNA 切割成环状缺刻型 DNA,并以插入方式与相 DNA 结合;同时抑菌毒性实验证实了配合物对大肠杆菌也有一定的抑制作用.

关键词:稀土;大环配体;切割 DNA;抑菌

中图分类号:O641.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.04.003

0 引言

稀土配合物具有优异的光、电、磁性质,在许多方面有特殊用途,其理论研究对新材料、催化剂、新型药物等的开发有重要意义,已成为化学、材料学等学科发展的前沿课题之一^[1-2].含氮的大环配体具有环形空腔和多个氮原子配位点,对金属离子尤其是稀土离子具有超强的配位能力,并能与它们形成稳定的配合物.本课题组在双酚含氮大环稀土配合物的设计、合成、结构与性质研究方面作了大量的工作,获得了多个系列的单核、桥联双核、桥联四核稀土大环配合物并研究了其晶体结构、荧光性质及相关的生物活性^[3-10].为进一步发展新型的大环稀土配合物系列,本课题组近期用三足式有机胺(三氨基丙基胺 trpn)与 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚在高氯酸铈为模板的条件下通过[2+2]缩合反应合成了一个新型的双臂大环稀土铈配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (图 1, L 为失去两个酚氧氢离子的负二价双臂双酚大环配体),并通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和电喷雾质谱对其进行了表征,配合物对 DNA 有较明显的切割活性和对大肠杆菌均有一定的抑制作用.

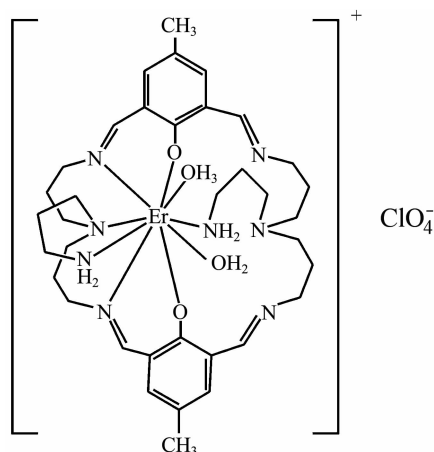


图 1 配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的化学结构

Fig. 1 The chemical structure of the complex $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

合成所用试剂均为分析纯;丙烯腈和 DMF 为蒸馏得到;活性二氧化锰用分析纯 MnCO_3 热分解制得;2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚和三氨基丙基胺(trpn)分别参照文献^[10]合成,物理参数与文献值一致;其它试剂均为分析纯.配合物的电子吸收光谱在 ShimadzuUV-2450PC 紫外分光光度计上测定;红外光谱在 Perk-ElmerFT-IR 光度计上测量(KBr 压片);电喷雾质谱(ES-MS)在 Fininigan

收稿日期:2014-02-28

基金项目:湖北省自然科学基金重点项目(2011CDA048)

作者简介:胡学雷(1967-),男,湖北黄冈人,教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:配位化学和药物合成.

LCQ 质谱仪测定,样品浓度约为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mmol/dm}^3$,样品稀溶液在针电压 +4.5 kV 下以 $5 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 喷雾,流动相为甲醇,收集正离子处理。

1.2 配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

称取 286.1 mg $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 82.4 mg 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚,溶解于 20 mL 无水甲醇中,转移到 100 mL 三口瓶中,在回流温度下滴加 94.5 mg trpn 的甲醇溶液,滴加完毕后回流 8 h,冷却至室温,过滤后用乙醚扩散,得到配合物黄色粉末 99.69 mg,收率为 44%。元素分析 $\text{C}_{36} \text{H}_{58} \text{ClN}_6 \text{O}_8 \text{Er}$: 实测值(计算值)/%: C, 47.68(47.75); H, 6.93(6.46); N, 8.87(9.28)。紫外可见光谱($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) [$\epsilon/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]: 268(39 700), 398(17 400); 红外光谱(cm^{-1}): 3 428(—OH), 1 653(=C=N—), 1 100(ClO_4^-)。

1.3 与 DNA 的相互作用

CT-DNA 溶液的配制:将 CT-DNA 用 pH 为 7.2 的 5 mmol/L Tris-HCl, 50 mmol/L NaCl 缓冲溶液溶解后,用紫外光谱测定 $A_{260}/A_{280} = 1.8$,说明该 CT-DNA 样品中不含蛋白质及苯酚。测定溶液在 260 nm 处的 A 值,通过 Lambert 定律 $A = \epsilon bc$ ($\epsilon = 6 600 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$),计算出 CT-DNA 的浓度。

1.3.1 紫外光谱 配合物用重蒸的 DMF 溶解,配成数量级为 10^{-5} 的溶液。以 Tris 缓冲溶液作为参照,向 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的配合物溶液和参照溶液中同时加入等量的 DNA 溶液,使 DNA 与配合物的浓度比值不断上升,直至饱和,放置一段时间测定配合物的紫外光谱。

1.3.2 荧光光谱 溴乙锭(EB)与 DNA 按等体积混合的复合物溶液,以 520 nm 为激发波长,扫描 EB-DNA 复合体系在 540~740 nm 范围的荧光光谱。逐渐减小配合物与 EB-DNA 复合物溶液的浓度比,室温下依次测量其荧光光谱。

荧光淬灭常数的计算根据公式^[11]

$$F_0/F = 1 + K[Q]$$

其中 F_0 为 EB-DNA 溶液的荧光强度; F 为配合物与 EB-DNA 混合后的荧光强度; K 为线性方程淬灭系数; $[Q]$ 为配合物的浓度。

1.4 对 DNA 的切割作用

1.4.1 溶液的配制 TAE 缓冲溶液, Tris-HCl 缓冲液,溴化乙锭染色液的配制,配合物溶液的制备均见参考文献[9]。

1.4.2 凝胶的制备 准确称取 0.5 g 琼脂糖粉加入到 100 mL 锥形瓶中,加入 1 mL TAE 缓冲溶

液和 50 mL 水,封好口后在微波炉中加热 5 min,琼脂糖完全溶解,冷却至 60 °C,加几滴 EB 溶液,使得溶液显淡红色,将液体倒入带梳子的水平槽中,室温放置 30 min 后,待胶冷却好,将水平槽放入电泳槽中。

1.4.3 时间、浓度对切割的影响 时间的影响:0 号试管中加入空白对照缓冲液,1~5 号中加入相同浓度的配合物,不同切割时间下观察切割效果。

浓度的影响:0 号试管中加入空白对照缓冲液,1~5 号中加入 1 μL DNA 和 10 μL 配合物溶液(浓度分别为 200、400、600、800 $\mu\text{mol/L}$)。

1.5 抑菌活性

实验菌株为金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。固体培养基为琼脂培养基。

将培养基分装,液体分装高度为试管高度的 1/4,固体分装体积为三角瓶的 1/2。将琼脂培养基在微波炉中加热至熔化,冷却至 50 °C 左右,将 20 mL 培养基均匀的铺在表面皿的表层,冷却凝固。将在液体培养基中扩大培养复苏的菌种接种到上述培养基中。把直径 6 mm 经高压蒸汽灭菌的滤纸片,分别投入已经配好的不同浓度的配合物溶液和对照样及 DMSO 溶液中,浸泡 2 min 后备用。取 20 μL 浓度为 105 cfu/mL 的菌液,均匀的倒入上述铺有培养基的表面皿中。把抑菌片置于该培养基中,在 37 °C 的电热恒温箱中培养 24 h,测量每个抑菌片上产生的透明抑菌圈直径。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

配合物在 DMF 中的电子吸收光谱处于 268 nm 的吸收峰归属为苯环上 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁;398 nm 处的吸收峰为含有 C=N 生色团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,表明原料 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚与三氨基丙基胺 trpn 中的羰基和氨基发生缩合形成 C=N 双键。配合物红外光谱在 1 680 cm^{-1} 附近没有出现原料 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚的 C=O 的吸收峰,而在 1 653 cm^{-1} 处有很强的 C=N 吸收峰,同样证实了 C=N 基团的形成;而在 1 100 cm^{-1} 处为游离的高氯酸根的特征吸收峰,表明配合物为离子型配合物。

2.2 电喷雾质谱

图 2 为配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的阳离子电喷雾质谱图,质谱峰的归属列于表 1。基峰质荷比为 $m/z = 803.2$,归属为配合物的分子离子峰

$[\text{Er}^{3+}\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, 系配合物失去阴离子 ClO_4^- 再结合一个甲醇分子形成; 处于 $m/z=413.6$ 质谱峰归属为基峰 $[\text{Er}^{3+}\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ 结合一个质谱系统内存在的微量的钠离子形成的二价碎片 $[\text{Er}^{3+}\text{Na}^+\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$ 产生; 在 $m/z=691.22$ 、 $m/z=676.28$ 和 $m/z=301.61$ 处的质谱峰分别归属为 $[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 和 $[(\text{H}^+)_2(\text{H}_2\text{L})]^{2+}$, 它是配合物失去稀土离子后的中性大环配体在结合钠离子、氢离子及不同数量的甲醇和水分子形成。配合物在质谱条件下有 $[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 和 $[(\text{H}^+)_2(\text{H}_2\text{L})]^{2+}$ 碎片峰的产生显示了二十八元大环配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比本课题组之前报道的二十四元大环配合物的稳定性稍差, 这是由于较大的环与较小的中心离子不匹配产生的。配合物

质谱图中没有观察到 $[2+3]$ 型配合物或穴醚配体的裂解碎片, 说明了 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚与三氨基丙基胺 trpn 在投料比为 1:1 时, 只发生了 $[2+2]$ 缩合, 结合元素分析结果, 推断配合物的结构为图 1 所示。

表 1 配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的电喷雾质谱数据

Table 1 The ES-MS spectroscopic data and assignments for the title complex $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

质荷比 (m/z)	相对丰度/%	归属
803.2	100	$[\text{Er}^{3+}\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$
691.22	97	$[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$
413.6	44	$[\text{Er}^{3+}\text{Na}^+\text{L}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$
676.28	30	$[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$
301.61	24	$[(\text{H}^+)_2(\text{H}_2\text{L})]^{2+}$

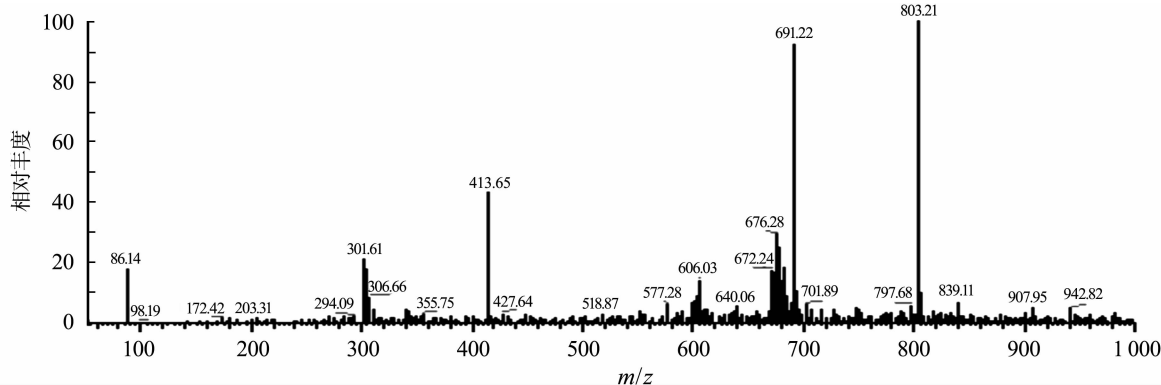


图 2 配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在甲醇溶液中的电喷雾质谱

Fig. 2 Positive-ion ES mass spectrum of the complex $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in methanol

2.3 配合物与 DNA 的相互作用

2.3.1 电子吸收光谱 图 3 是配合物与 DNA 相互作用的电子吸收光谱图。随 DNA 浓度增加, 配合物在 390~410 nm 处的吸收峰发生了减色效应和红移现象, 可以初步判断配合物以插入方式与 DNA 作用。减色可能的原因是配合物与 DNA 结合后, 其 π^* 空轨道与 DNA 碱基的 π 轨道发生偶合, 从而使 π^* 空轨道填充了电子, 发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的几率减少。

按文献[12]方程:

$$[\text{DNA}]/|\epsilon a - \epsilon f| = [\text{DNA}]/|\epsilon b - \epsilon f| + 1/Kb|\epsilon b - \epsilon f|$$

其中: $[\text{DNA}]$ 为 CT-DNA 的浓度; ϵa 为配合物与 CT-DNA 共存时的表观摩尔吸光系数; ϵf 为配合物单独存在时的摩尔吸光系数; ϵb 为与 DNA 结合的配合物的摩尔吸光系数。

以 $[\text{DNA}]/|\epsilon a - \epsilon f|$ 对 $[\text{DNA}]$ 作图, 可以得到结合常数 Kb 的值为 1.20×10^4 , 处在配合

物以插入方式结合 DNA 的结合常数 $10^4 \sim 10^6$ 之内。

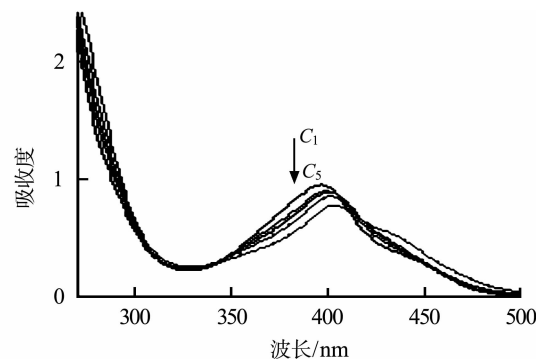


图 3 配合物随 DNA 浓度的增加的电子吸收光谱

Fig. 3 Absorbance spectra of complex in the absence and presence of increasing amounes of CT-DNA

注: CT-DNA 的浓度为 $C_1=0 \mu\text{mol/L}$, $C_2=10.98 \mu\text{mol/L}$, $C_3=21.43 \mu\text{mol/L}$, $C_4=40.91 \mu\text{mol/L}$, $C_5=75.00 \mu\text{mol/L}$ 。

2.3.2 荧光光谱 图 4 是配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 EB-DNA 体系相互作用的荧光光谱图, 随着配合物浓度的增大, EB-DNA 复合体系的荧

光强度有明显的淬灭,说明配合物可能取代了 EB-DNA 体系中部分的 EB 分子,导致体系荧光逐渐减弱,进而说明配合物与 DNA 的作用方式与 EB 和 DNA 结合方式类似,均为插入结合方式^[12].

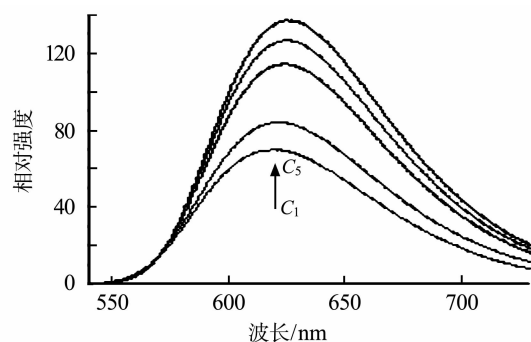


图4 配合物对 EB-DNA 体系的荧光淬灭图

Fig. 4 Fluorescence spectra of EB-DNA in the absence and presence of ternary complex. Arrows concentration of complex

注: $C_1 = 0 \mu\text{mol/L}$, $C_2 = 2.08 \mu\text{mol/L}$, $C_3 = 4.02 \mu\text{mol/L}$,
 $C_4 = 5.77 \mu\text{mol/L}$, $C_5 = 7.40 \mu\text{mol/L}$.

2.4 配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对 DNA 的切割作用

图5是在 pH 为 7.2、反应温度和时间分别为 37.5 °C 和 6 h 时,不同浓度配合物切割 DNA 凝胶电泳图.实验表明配合物能将 DNA 切割成环形缺刻,随着配合物浓度的增大,切割的活性变化不明显.配合物对 DNA 具有一定的切割活性.

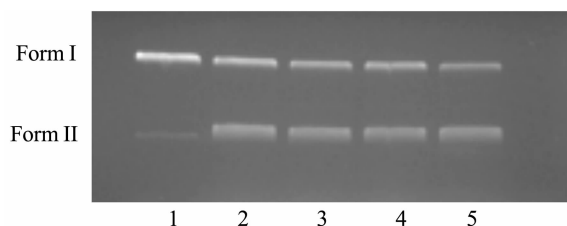


图5 不同浓度配合物切割 PBR322 DNA 的凝胶电泳图

Fig. 5 Agarose gel electrophoresis for the cleavage of PBR322 DNA by different concentrations of complex

注: Lane1 为 control; Lane2 为 $200 \mu\text{mol/L}$ 配合物+DNA, 6.0 h;
 Lane3 为 $400 \mu\text{mol/L}$ 配合物+DNA, 6.0 h;
 Lane4 为 $600 \mu\text{mol/L}$ 配合物+DNA, 6.0 h;
 Lane5 为 $800 \mu\text{mol/L}$ 配合物+DNA, 6.0 h.

2.5 配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的抑菌活性

图6为配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对大肠杆菌的抑制作用的效果图.浸泡配合物菌样滤片周围产生了明显比浸泡对照稀土盐较大的抑菌圈,配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对大肠杆菌的生长有抑制作用,并且相应的无机稀土盐的抑菌效果好,但配合物浓度增加对抑菌效果没有明显的影响.

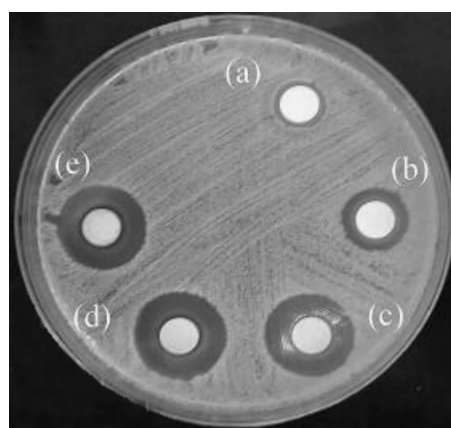


图6 配合物对大肠杆菌的抑制作用

Fig. 6 Effect on bacteriostasis of *E. coli* of complex

注: (a)空白样; (b)为对照硝酸铈溶液,质量浓度为 2 mg/mL;
 (c)、(d)、(e)分别为不同质量浓度 0.5 mg/mL, 1 mg/mL, 2 mg/mL
 的配合物溶液;大肠杆菌浓度为 105 cfu/mL.

3 结 语

采用模板法用二元醛和三元有机胺进行缩合反应一般会得到三维[2+3]型笼型配合物,其前提是投料比为 2:3 和所形成的穴醚配体与模板金属离子半径匹配.本实验用投料比为 1:1 的 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚和相对较长的三-(3-氨基丙基)胺(trpn)在相对较小的 Er^{3+} 离子存在下也能发生[2+2]模板缩合反应并合成了一个新型的悬臂大环稀土铈配合物 $[\text{ErL}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和电喷雾质谱对配合物进行了表征.标题配合物具有一定的 DNA 切割活性和对大肠杆菌也有一定的抑制作用.

致 谢

感谢湖北省科技厅的资助.

参考文献:

- [1] ALEXANDER V. Design and synthesis of macrocyclic and their complexes of lanthanides and actinides [J]. Chem Rev, 1995, 95(2): 273-342.
- [2] BÜNZLI J C G, PIGUET C. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies [J]. Chem Rev, 2002, 102(6): 1897-1928.
- [3] 胡学雷, 刘焕, 胡丹, 等. 置换反应合成稀土穴合物 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(专辑): 1-4.
 HU Xue-lei, LIU Huan, HU Dan, et al. The synthesis of Rare earth cryptates by replacement reaction [J]. China Journal of Rare Earths, 2005, 23(album): 1-4. (in Chinese)
- [4] HU X L, CHEN Z, QIU L, et al. Characterization, crystal structure and luminescence properties of a new

- europium(III) complex with the macrocyclic ligand derived from 2,6-Diformyl-4-Methylphenol and diethylenetriamine[J]. *J Rare Earths*, 2008, 26(6): 795-799.
- [5] 胡学雷, 邱立, 陈中, 等. 双酚大环配体硝酸铈三元配合物的合成、结构与荧光性质[J]. *化学学报*, 2008, 66(12): 1446-1450.
- HU Xue-lei, QIU Li, CHEN Zhong, et al. Synthesis, crystal structure and DNA cleavage of a new holmium(III) nitrate with a schiff-based macrocyclic ligand[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(12): 1446-1450. (in Chinese)
- [6] 张阳玲, 邱立, 曾慧玲, 等. 不对称大环配体硝酸钆(III)三元配合物的合成与表征[J]. *武汉工程大学学报*, 2008, 30(4): 39-41.
- ZHANG Yang-Ling, QIU Li, ZENG Hui-ling, et al. The Synthesis and characterization of a new asymmetric gadolinium(III) nitrate with a macrocyclic ligand[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2008, 30(4): 39-41. (in Chinese)
- [7] 胡学雷, 邱立, 高峰, 等. 异双核 Ag(I)Cu(I)穴合物的合成[J]. *武汉工程大学学报*, 2007, 29(2): 8-10.
- HU Xue-lei, QIU Li, GAO Feng, et al. The synthesis of a heterodinuclear (Cu(I), Ag(I)) cryptate[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2007, 29(2): 8-10. (in Chinese)
- [8] 王银平, 吴起峰, 夏雨佳, 等. Ho(III)希夫碱大环配合物的合成、晶体结构及其对 DNA 的切割活性研究[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(12): 2344-2348.
- WANG Yin-Ping, WU Qi-Feng, XIA Yu-Jia, et al. Synthesis, crystal structure and DNA cleavage of a new holmium(III) nitrate with a schiff-based macrocyclic ligand[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(12): 2344-2348. (in Chinese)
- [9] 胡学雷, 刘焕, 袁军, 等. 含吡啶基的多氮亚胺穴醚稀土配合物的合成与表征[J]. *稀土*, 2006, 27(1): 90-92.
- HU Xue-lei, LIU Huan, YUAN Jun, et al. Synthesis and characterization of Rare Earth Complexes containing pyridyl multiple nitrogen imine cryptate[J]. *Rare Earth*, 2006, 27(1): 90-92. (in Chinese)
- [10] 姜治平. 稀土大环配合物的合成及生物活性研究[D]. 武汉: 武汉工程大学化工与制药学院, 2011.
- JIANG Zhi-ping. Synthesis and biological activity of rare earth macrocyclic complexes [D]. Wuhan: School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, 2011. (in Chinese)
- [11] LEPECQ J B, PAOLETTI A. Fluorescent complex between ethidium bromide and nucleic acids[J]. *Journal of Molecular Biology*, 1967, 27: 87-106.
- [12] 杨频. 生物无机化学导论[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991: 155-156.
- YANG Pin. Introduction of inorganic chemistry [M]. Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press, 1991: 155-156. (in Chinese)

Synthesis and biological activities of new lanthanide complex with suspended-armed macrocyclic ligand

HU Xue-lei^{1,2}, MENG Mei-na^{1,2}, JIANG Zhi-ping^{1,2}, ZHANG Dao-xia^{1,2},
GAN Dong-dong^{1,2}, ZENG Ling-kang^{1,2}, GE Yan-li^{1,2}

[1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China]

Abstract: To develop new Robson macrocyclic complexes, a new suspended-armed macrocyclic erbium complex was synthesized by [2+2] condensation of 2,6- diformyl-4- methyl phenol and three (3- aminopropyl) amine (trpn) in the presence of erbium ion. The title complex was characterized by physical methods, and the biological activities of the complex were studied by agarose gel electrophoresis and antibacterial toxic experiment. The electrospray mass spectrum of the complex shows that the complex is a mononuclear complex which is derived from [2+2] condensation reaction. The study of agarose gel electrophoresis shows that the complex can cleave the pBR322 DNA into an open circular relaxed form, and the complex binds to DNA mainly in an intercalating mode. The results of antibacterial toxic experiment show that the title complexes have inhibiting effects on *escherichia coli*.

Key words: rare earth; macrocyclic complex; DNA cleavage; inhibition of *escherichia coli*

本文编辑:张瑞