

VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱及其钆配合物表征和抑菌活性*

Characterization and Antimicrobial Activities of VB₆-Phenylalanine Schiff Base and Its Complex with Gadolinium

李冬青, 周 盛

LI Dong-qing, ZHO U Sheng

(玉林师范学院化学与生物系, 广西玉林 537000)

(Department of Chemistry and Biology, Yulin Normal University, Yulin, Guangxi, 537000, China)

摘要: 以苯丙氨酸和 VB₆ 为原料, 合成 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱配体及其钆配合物, 用红外光谱、紫外光谱和荧光光谱对希夫碱和配合物进行表征, 并进行抑菌活性试验。结果表明, VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱及其钆配合物具有较强的荧光和抑菌活性, 并且配合物的荧光主要是配体发光而不是钆的发光。

关键词: 希夫碱 VB₆ 氨基酸 配合物

中图分类号: O623.54 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)01-0073-03

Abstract The schiff base ligand VB₆-phenylalanine was prepared by the condensation reaction of VB₆ with phenylalanine, and its gadolinium complex was further synthesized. The ligand and its complex were analyzed and characterized by IR, UV-vis and fluorescent spectroscopy. Their antimicrobial activities were investigated. The results showed that the ligand and its gadolinium complex had strong fluorescent emission and antimicrobial activities. The fluorescent of complex may be assigned to intraligand emission.

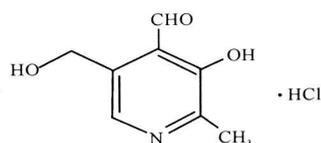
Key words schiff base, VB₆, amino acid, complex

近年来,含氮杂环化合物中不断涌现出一些具有划时代意义的新颖药剂^[1-3],从而引起了人们的浓厚兴趣,成为农药领域开发的热点之一。到目前为止,尽管前人在氨基酸希夫碱金属配合物的研究方面做了不少工作^[4-7],但是对吡哆醛缩氨基酸希夫碱及其配合物的研究很少,而且对该类希夫碱配体及其配合物的生物活性研究尚未见报道。我们用 VB₆ 与 L-苯丙氨酸合成 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱配体及其钆的配合物。用红外光谱、紫外光谱和荧光光谱手段对配体和配合物进行表征,并进行抑菌性试验。结果表明,VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱钆配合物具有较强的荧光和抑菌能力。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

VB₆ 盐酸盐(吡哆醛盐酸盐),化学式为 C₈H₁₄NO₃·HCl,结构式为



L-苯丙氨酸(国药集团化学试剂有限公司出品, BR),硝酸钆(AR),无水乙醇(AR),甲醇(AR),氢氧化钠(AR)。

BS210S 电子分析天平; HJ-3 恒温磁力搅拌器; TENSOR 27 傅立叶变换红外园二色振动光谱仪(德国 Bruker 出品), Varian Cary 300 紫外分光光度计; Shimadzu RF-5301PC 荧光分光光度计。

收稿日期: 2008-07-21

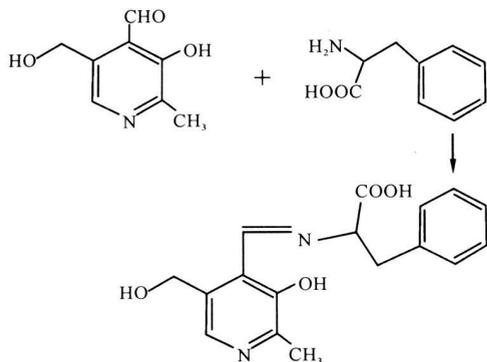
修回日期: 2008-11-25

作者简介: 李冬青(1955-),女,副教授,主要从事化学本科教学及科研工作。

* 广西教育厅科研项目(桂教科研[2005]47号)资助。

1.2 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱的合成

将 L-苯丙氨酸 0.0330g (0.2mmol) 和氢氧化钠 (NaOH) 0.0160g (0.4mmol) 溶于适量新蒸的甲醇, 逐滴将溶有同样摩尔量 VB₆ 盐酸盐的甲醇 (新蒸) 溶液加入到上述溶液中, 溶液立即变为黄色, 继续搅拌 30min, 将溶液置于冰箱内冷却过夜, 有黄色沉淀析出, 过滤, 沉淀用无水乙醇洗涤几次, 得固体 VB₆ 缩 L-苯丙氨酸配体, 真空干燥保存。合成原理如下:



1.3 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱钆配合物的合成

按配体的合成方法, 待反应液在常温下搅拌 30min 后, 加入同样摩尔量的 Gd(NO₃)₃·3H₂O 的甲醇溶液, 继续搅拌 1h, 置于冰箱内冷却过夜, 有黄色沉淀析出, 过滤, 沉淀用甲醇洗涤几次, 得固体 VB₆ 缩 L-苯丙氨酸希夫碱钆的配合物

1.4 红外光谱测定

采用 Bruker TENSOR 27 傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片), 在光波 4000~400cm⁻¹ 内测定希夫碱配体及配合物的红外光谱, 比较其主要吸收基团的红外吸收频率的变化。

1.5 紫外光谱测定

用 Varian Cary 300 紫外可见分光光度计在光波 200~800nm 内测定希夫碱配体及配合物的紫外光谱

1.6 荧光光谱测定

使用 SHIMADZU RF-5301PC 荧光分光光度计, 分别选择波长为 321nm 和 331nm 的光波作为激发光, 在波长 200~650nm 内测定配体和配合物的荧光激发光谱

1.7 抑菌活性试验

参照文献 [8], 以不同质量的配体和配合物对土壤微生物进行抑菌活性试验。用活菌平板计数法进行菌落计数。细菌培养用牛肉膏蛋白胨培养基。将牛肉膏蛋白胨培养液分别和一定质量的 5 种供试药品混合, 使药品在培养液中的质量浓度 (测试样) 分别为 0.1g·L⁻¹、0.2g·L⁻¹、0.5g·L⁻¹、1.0g·L⁻¹、2.5g·L⁻¹, 混合物倒入灭菌后的培养皿中, 每皿大约 15ml, 摇匀, 待凝固后, 取合适稀释度的菌悬液 0.1ml 于培养皿中, 用无菌刮刀涂布均匀, 32℃ 恒温箱培养 24h, 与不加药品的培养基作空白对照, 进行活菌平板菌落计数, 重复 2 次取平均值, 根据空白对照和含药品后的生长菌落数, 计算菌落抑制率 (EB, %)

EB = [(对照生长菌落数 - 含药品的生长菌落数) / 对照生长菌落数] × 100%

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

配体和配合物的红外光谱 (见图 1 和图 2) 显示配体在 1624.47cm⁻¹ 处有窄而较强的明显的 C=N 特征吸收峰, 表明有氨基酸希夫碱形成; 配体在 1587.51cm⁻¹ 和 1503.59cm⁻¹ 处的吸收峰, 是吡啶环与苯环的骨架振动所致, 1412.67cm⁻¹ 归属于 COO⁻ 的吸收。由于配体的羟基能与相邻 C=N 中氮原子形成分子内氢键, 故使 ν(O-H) 在 3444.52cm⁻¹ 处形成宽峰

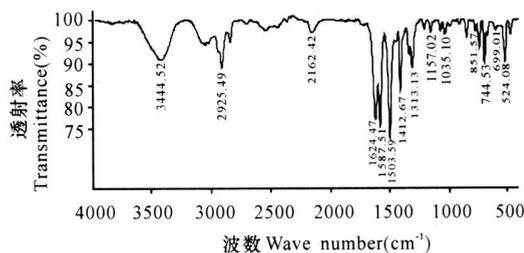


图 1 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of VB₆-phenylalanine Schiff base

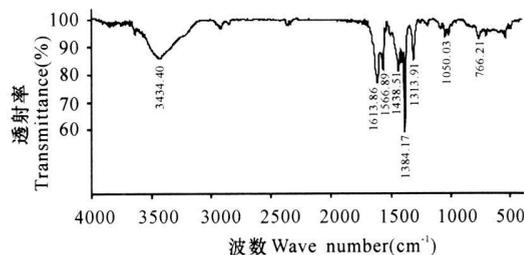


图 2 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱钆配合物的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of the complex of VB₆-phenylalanine with gadolinium

由图 1 和图 2 可以看出, 配合物的红外光谱与配体不同, 配体在 1624.47cm⁻¹ 处的 C=N 伸缩振动带 ν(C=N) 移至 1613.86cm⁻¹, 红移了 10.61cm⁻¹, 说明配体中 C=N 上的氮原子与稀土金属离子发生了配位作用, 形成 Gd-N 键。配体中的羟基伸缩振动峰 ν(O-H) 在 3444.52cm⁻¹ 处, 而配合物中此峰红移至 3434.40cm⁻¹ 处, 红移了 10.12cm⁻¹,

说明配体中的氧原子可能参加配位,形成了新的化合物

2.2 紫外光谱分析

从 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱配体及其配合物的紫外光谱(图 3和图 4)可以看出,在 209.00nm 处的吸收峰为苯环和吡啶环的 E 带(乙烯型谱带)吸收,是封闭的共轭体系的 $\pi - \pi^*$ 电子跃迁所产生的较强的吸收谱带;在 246.50nm 的吸收峰为苯环和吡啶环的 B 带(苯型谱带)吸收,是封闭的共轭体系的 $\pi - \pi^*$ 电子跃迁所产生的强度较弱的吸收谱带;311.50nm 吸收峰可能是 C=N 键与芳环形成的较大的共轭体系 $\pi - \pi^*$ 电子跃迁 形成配合物之后,209.00nm 处的吸收峰消失,246.50nm 和 311.50nm 处的吸收峰均发生了红移,吸收带位置的改变,可推测希夫碱的 C=N 键上的 N 原子和吡啶环上的 N 原子均与金属离子发生了配位

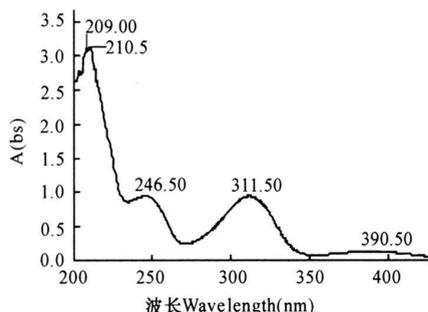


图 3 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱的紫外光谱

Fig. 3 UV spectrum of VB₆-phenylalanine schiff base

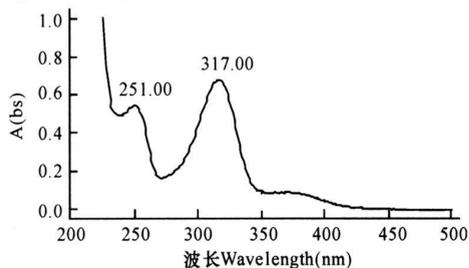


图 4 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱钆配合物的紫外光谱

Fig. 4 UV spectrum of the complex of VB₆-phenylalanine schiff base gadolinium

2.3 荧光光谱分析

配体和配合物的荧光谱图(图 5和图 6)显示,虽然大部分稀土金属都能发光,但由于 Gd³⁺ 为 4f⁷ 半充满的稳定结构,最低激发态能级太高,一般都在配体的三重态能级之上,所发出的光波波长在红外波段范围,我们肉眼观察不到,所以通常称其为不能发光。而在 331nm 的光激发下,配合物发出最大波长为 389nm 蓝光。与配体的发射(配体的最大发射在 382nm)非常相近,由此可以推断这个带状发光光谱主要是由配体的跃迁发射产生的,配合物的

荧光是配体发光而不是钆的发光

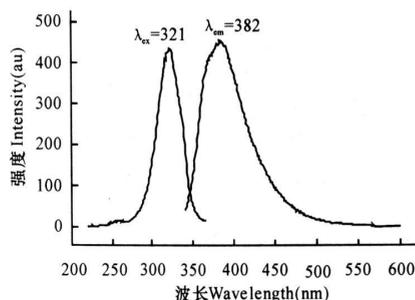


图 5 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱的激发光谱和发射光谱

Fig. 5 The excited and emission spectrum of VB₆-phenylalanine schiff base

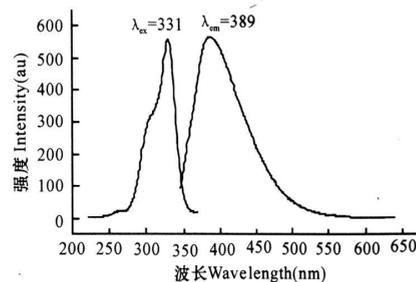


图 6 VB₆ 缩苯丙氨酸希夫碱钆配合物的激发光谱和发射光谱

Fig. 6 The excited and emission spectrum of the complex of VB₆-phenylalanine schiff base with gadolinium

2.4 抑菌活性分析

配体和配合物抑菌活性实验结果如表 1 所示。

表 1 不同浓度配体和配合物对土壤微生物的平板活菌计数及抑菌率

Table 1 The number of living bacteria and antibacterial rate of the complex with different concentration

浓度 Content (g ⁻¹ L ⁻¹)	配体 Ligand		配合物 Complex	
	Cfu	EB(%)	Cfu	EB(%)
0	287		287	
0.1	98	65.8	89	69
0.2	87	70.0	76	73.5
0.5	0	100	0	100
1.0	0	100	0	100
2.5	0	100	0	100

Cfu是菌落形成单位。 Cfu is Community forming unit.

从表 1 中药品质量浓度梯度看,5种浓度对土壤微生物均有明显的抑菌效果,而且抑菌作用随质量浓度增大而增强;在浓度较低时,配合物的抑菌能力比配体的稍强,浓度达 0.5 g⁻¹ L⁻¹以后,配体和配合物 24h 后对土壤微生物的菌落抑制率均为 100%,48h 后极少有菌落生成,但是菌落抑制率仍可以达到 98%,说明配体和配合物均有比较强的抑菌能力。

(下转第 81页 Continue on page 81)

续表 1

Continued table 1

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 M. W.	所在流份 The fraction
34	(z)-9-二十三烯 (z)-9-tricosene	C ₂₃ H ₄₆	322	5-8
35	二十二烷 Docosane	C ₂₂ H ₄₆	310	5-8
36	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282	5-9
37	2-甲基十八烷 2-methyl-octadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	5-8
38	雪松醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	5-9
39	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	9
40	十四烷酸乙酯 Tetradecanoic acid ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	2-3
41	4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-八氢-4b, 8-二甲基-2-异丙基菲 4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-octahydro-4b, 8-dimethyl-2-isopropylphenanthrene	C ₁₉ H ₂₈	256	1

3 结论

本文首次采用硅胶柱层析对长柱十大功劳化学成分中的油状成分进行分离,所得流份分别用 GC-MS-DS进行分析鉴定,共检出 50 个成分,鉴定了 41

个成分,占检出成分的 82%。这些成分主要为脂肪烃类和脂肪酸酯类化合物,均为首次从该植物中分离鉴定。本文分析结果为合理开发和利用该植物资源提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 应俊生. 中国植物志 [M]. 第 29 卷. 北京: 科学技术出版社, 2001: 223-224.
- [2] 张虹. 四川省十大功劳属药用植物的地理分布 [J]. 西南农业大学学报, 1998, 20(6): 635-638.
- [3] 何开家, 刘布鸣, 卢文杰. 长柱十大功劳的化学成分研究 (1) [J]. 华西药学杂志, 2008, 23(2): 172-173.
- [4] 王筠默. 中药十大功劳的研究 [J]. 中医药研究, 2002, 18(5): 45.
- [5] 顾关云. 十大功劳属植物化学成分与生物活性 [J]. 国外医药: 植物分册, 2005, 20(5): 185-190.
- [6] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典 [S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 58.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 75 页 Continue from page 75)

3 结论

本文以苯丙氨酸和 V_{B6} 为原料, 合成 V_{B6} 缩苯丙氨酸希夫碱配体及其钆配合物。用红外光谱、紫外光谱和荧光光谱对希夫碱和配合物进行表征, 并进行了抑菌活性试验。由红外光谱图和紫外谱图可推测 V_{B6} 缩苯丙氨酸希夫碱及其钆配合物已经合成。由荧光光谱推断配合物的荧光主要是配体发光而不是钆的发光。抑菌实验证实了 V_{B6} 缩苯丙氨酸希夫碱及其配合物具有较强的抗菌活性, 因此, 开展 V_{B6} 与氨基酸配体及配合物的合成与应用研究是一项很有意义的工作, 在开发新型抗菌药物方面有广阔的前景。

参考文献:

- [1] 金桂玉, 侯震, 任军, 等. 1-芳酰基-4-菊酰基氨基硫脲类化合物的合成及生物活性 [J]. 有机化学, 1997, 17(4): 349-353.
- [2] 何水祥, 陈军利, 杨锐, 等. 水杨醛水杨酰脲及其稀土配

合物的合成、波谱研究及生物活性 [J]. 有机化学, 2003, 23(12): 1387-1392.

- [3] 徐存进. 钕(钐)水杨醛邻菲罗啉配合物的合成及光致发光性能 [J]. 中国稀土学报, 2006, 24(3): 361.
- [4] 姚克敏, 李冬成, 沈联芳, 等. 镧系与邻氨基苯甲酸型 Schiff 碱配合物的合成、表征及催化活性 [J]. 化学学报, 1993, 51(7): 677-682.
- [5] 钟国清, 奕绍荣. 非天然氨基酸水杨醛席夫碱铜配合物的合成与表征 [J]. 合成化学, 2002, 10(1): 6-30.
- [6] 李冬成, 姚克敏, 曹壮大华. 稀土元素与 3,4-二羟基苯甲醛缩邻氨基苯甲酸配合物的合成和表征 [J]. 应用化学, 1993, 10(3): 8-11.
- [7] 鲁桂, 姚克敏, 张肇英. 镧系与直链系 组氨酸 Schiff 碱配合物合成、波谱与生物活性 [J]. 应用化学, 2001, 18(1): 1-4.
- [8] 陈芳, 胡珍珠, 石鹤, 等. 稀土与 L-亮氨酸、咪唑三元配合物的合成及抑菌作用研究 [J]. 稀有金属, 2005, 29(3): 311-314.

(责任编辑: 邓大玉)