

1,2-二苯基-2-苯胺基乙烯醇的合成、表征及其配合物抑菌活性研究

乔永锋, 彭永芳, 李汉书, 刘小妹
(昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650031)

摘要: 采用液相合成 1,2-二苯基-2-苯胺基乙烯醇, 通过 IR, ^1H -NMR 表征其结构, 进一步合成其 5 种金属配合物 ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$). 大肠杆菌的生物活性实验表明: 配合物对大肠杆菌的抑菌活性比配体强.

关键词: 1,2-二苯基-2-苯胺基乙烯醇; 配合物; 抑菌活性

中图分类号: O625.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2010)03-0089-02

Study on the Synthesis and Antibacterial Activities of 1,2-Diphenyl-2-Anilinovinyl Alcohol and its Complexes

QIAO Yong-feng, PENG Yong-fang, LI Han-shu, LIU Xiao-mei

(Chemical Science and Technology Department, Kunming University, Yunnan Kunming 650031, China)

Abstract: 1,2-diphenyl-2-anilinovinyl alcohol was synthesized in absolute ethanol and its structure was characterized by IR and ^1H -NMR. It was followed by synthesizing its complexes with the metals ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$). Based on the investigation of the antibacterial activities of the compound and its complexes, it was proved that most of the complexes displayed stronger antibacterial activity to *Escherichia coli* than the compound.

Key words: 1,2-diphenyl-2-anilinovinyl alcohol; complex; antibacterial activity

N 和 O 原子的外层电子中含有孤对电子, 在配位化学中, 可为金属离子空轨道提供电子, 这两种原子可用作配位原子, 参与形成各种类型的配合物^[1-2], 而 N 的供电子能力大于氧, 有更强的与过渡金属配位的能力. 席夫碱 (Schiff Base) 是分子中的亚胺基 ($-\text{CH}=\text{N}-$) 或甲亚胺基 ($-\text{CR}=\text{N}-$) 一类有机化合物, 席夫碱及其配合物因其独特的光、电磁等物理材料性能, 良好的配位化学性能及独特的抗菌、抗癌、除草等生理活性, 引起了人们广泛、系统、深入的理论与应用研究^[3-7]. 基于此, 本实验以苯偶姻为原料, 合成一种尚未报道的具有 N 和 O 两种配位原子的新配体, 通过 IR, ^1H -NMR 表征其结构, 进而考察了配体和配合物的抑菌活性.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器: Bruker-DRX500, ^1H -核磁共振仪; FTS-135 红外光谱仪, 美国 BIO-RAD 公司; X-4 显微熔点测定仪, 河南省巩义市予华仪器有限公司 (未校正温度).

试剂: 苯偶姻 (自制); 苯胺 (分析纯 AR); 无水乙醇 (分析纯); 二甲基亚砷.

1.2 配体的合成

向 50 mL 圆底烧瓶中加入苯胺 0.43 mL (9.42 mmol) 和一定量的苯偶姻, 加入 20 mL 无水乙醇, 并加入适量醋酸调 pH 为 5~6. 加热回流至微沸溶液, 继续加热有浅黄色固体产生, 并采用薄层色谱法跟踪反应物进程, 待苯胺消失, 结束反应. 冷却, 减压浓缩, 抽滤并用 95% 乙醇洗涤, 三氯甲烷和石油醚 (1:6) 重结晶, 抽滤干燥得淡黄色片状固体, 熔程为 99~100 $^{\circ}\text{C}$.

1.3 配合物的合成

取 0.287 g (0.001 mol) 席夫碱加入到适量无水乙醇中, 加热溶解. 将含有过量金属盐 (氯化铜、氯化锌、硫酸镍、氯化锰、硝酸钴) 的乙醇溶液分别逐滴加入, 回流 7~8 h, 放置冷却, 析出沉淀. 减压浓缩抽滤, 无水乙醇洗涤, 干燥得有色沉淀.

1.4 抑菌活性的研究

配制 1 L (LB) 培养基 (10 g 胰蛋白胍, 酵母提取物 5 g, 氯化钠 10 g). 然后用 5 mol/L 氢氧化钠调 pH 到 7. 在高压下蒸汽灭菌 30 min. 冷却倒板, 将培养好的大肠杆菌扩培. 用二甲基亚砷将配合物溶解, 采用纸碟法在不同质量浓度梯度下, 观察席夫碱及其配合物对大肠杆菌的抑菌活性, 用质量浓度为 10

收稿日期: 2010-03-15

基金项目: 昆明学院科研资助项目 (2009L014)

作者简介: 乔永锋 (1978—), 男, 河南郑州人, 讲师, 硕士, 主要从事有机合成和分析研究.

mg/mL 的青霉素溶液做参照.

2 讨论

2.1 TCL 跟踪反应进程

在合成过程中,体系本应发生亲核加成消除反应,如图 1,生成化合物 A.但在实际反应中,通过 TLC 跟踪反应,发现生成的新化合物可能为 A,B 和 C 这 3 种同分异构体.

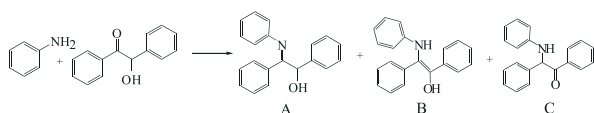


图1 合成配体实验的理论反应式

2.2 配体结构的鉴定

黄色固体结构分析数据如下: $^1\text{H-NMR}$, δ : 6.16 (s, 1H, NH), 8.04 (s, 1H, OH), 6.60 ~ 8.05 (m, 15H, ArH); IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3408, 3386 (N-H, O-H 伸缩振动); 3057, 3018 (ArH 伸缩振动); 1682 (C=C 伸缩振动); 1601, 1582, 1505, 1449 (苯环特征吸收); 753, 703 (单取代苯环 C-H 面外弯曲振动).

根据 TLC 可判断该反应生成了 3 种同分异构体,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图确定所得物质非 A,而 C 结构中共轭程度与苯偶姻(无色物质)相当,综合分析最终确定黄色物质以烯胺烯醇式存在,其结构式为 B.

2.3 配合物的抑菌活性

采用纸碟法测定席夫碱配体及配合物对大肠杆菌的抑菌性. PG (10 mg/mL) 作参比,5 种配合物用二甲亚砜做溶剂,按下表质量浓度配制溶液进行抑菌活性测试,具体数据见下表 1.

由表 1 中数据可以看出,5 种化合物对大肠杆菌有不同程度的抑菌活性,同时质量浓度不同,活性程度也不一样.与配体相比,配合物抑菌作用总体上相对增强,Co-L, Ni-L 抑菌能力略有下降.

3 实验结论

采用液相合成出一种新烯胺烯醇式席配体及其配合物.通过 IR, $^1\text{H-NMR}$ 对配体进行了结构表征,并对配体和配合物做了初步的抑菌活性实验.结果表明:该化合物以烯胺烯醇式存在.总体上讲,配

合物比配体对大肠杆菌的抑菌活性强,个别配合物抑菌能力较配体下降.

表 1 配体及其配合物的抑菌活性

配合物	质量浓度/(mg · mL ⁻¹)	抑菌直径/cm
青霉素	10.0	25
	0.1	8
配体	1.0	14
	10.0	11
	0.1	7
Cu-L	0.5	13
	1.0	7
	0.1	9
Zn-L	1.0	12
	10.0	7
	0.1	10
Mn-L	1.0	16
	10.0	18
	0.1	9
Ni-L	1.0	11
	10.0	10
	0.1	10
Co-L	1.0	9
	10.0	8
	0.1	10

[参考文献]

- [1] 台夕市,路文彪,谭民裕,等.水杨醛缩-2-氨基嘧啶合 Zn(II)配合物的合成与荧光性质研究[J].化学试剂,2007,29(9):553-554.
- [2] 贤景春,曹高娃,刘宗瑞,等.含 N,O 和 S 的 Schiff 碱配体与铜(II)、锌(II)配合物的合成及红外光谱研究[J].光谱实验室,1999,16(3):265-267.
- [3] 孟祥福,韩恩山,王秀艳,等. Schiff 碱及其配合物的应用进展[J].山西化工,2006,26(4):36-39.
- [4] 刘晓岚,刘永红,石尧成,等.席夫碱在有机合成中的应用研究[J].有机化学,2002,22(7):482-488.
- [5] 李德江,孙碧海,李斌.双席夫碱的合成与表征[J].合成化学,2003,11(1):4-8.
- [6] 郑允飞,陈文纳,李德昌. Schiff 碱及其配合物的应用研究进展[J].化工技术与开发,2004,33(4):26-29.
- [7] 叶勇,胡继明,曾云鸽. N- β -萘酚醛-D-氨基葡萄糖席夫碱金属配合物与 DNA 作用的谱学研究[J].无机化学学报,2000,16(6):951-958.

