

乳酸钴配合物与牛血清蛋白相互作用的研究

林海彬^{1,2} 汪庆祥¹ 周朝晖^{*2}

(¹漳州师范学院化学与环境科学系,漳州 363000)

(²厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

摘要: 合成和表征了系列乳酸钴配合物,测定二水二乳酸钴配合物的结构,配合物中乳酸的羟基和羧基配位键平均键长分别为 0.206 0(2) nm 和 0.206 8(2) nm。当 [Co(Hlact)₂(H₂O)₂] (2) 或 [Co(Hlact)₂(phen)]·2H₂O (4) 配合物与牛血清白蛋白(BSA=Bovine Serum Albumin)相互作用后,红外光谱显示乳酸或邻菲咯啉的特征吸收消失,钴离子与 BSA 出现新的配位,初步推定乳酸或邻菲咯啉配体被 BSA 中的强配体所取代。

关键词: 钴离子; 乳酸; 邻菲咯啉; 牛血清白蛋白

中图分类号: O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)07-1239-06

Syntheses of a Series of Lactato Cobalt Complexes and Their Interaction with Bovine Serum Albumin

LIN Hai-Bin^{1,2} WANG Qing-Xiang¹ ZHOU Zhao-Hui^{*2}

(¹Department of Chemistry, Zhangzhou Teachers' College, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

(²Department of Chemistry and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: A series of lactate cobalt complexes are synthesized and characterized by spectral and structural analyses, including [Co(Hlact)₂(H₂O)₂]·H₂O (1), [Co(Hlact)₂(H₂O)₂] (2), [Co(Hlact)(phen)(H₂O)₂]Cl (3) and [Co(Hlact)₂(phen)]·2H₂O (4) (Lactic acid=H₂lact; 1,10-phenanthroline=phen). Their interactions with Bovine Serum Albumin (BSA) are investigated with infra-red spectra. CCDC: 819899.

Key words: cobalt; lactic acid; phenanthroline; bovine serum albumin (BSA)

0 引言

近年来,随着分子生物学和生物无机化学的快速发展,人们从细胞层次、基因层次及分子层次上逐步认识到金属离子在生物体内的重要生物功能,如生物电子传递、生物化学事件的调控、酶活性中心等,认识到金属离子在生物学和医学中起着非常重要的作用^[1-4]。

而乳酸主要来源于糖的代谢,机体中所有的组

织都有糖酵解产生乳酸的能力^[5],它广泛存在于人体、动物及微生物代谢之中,在人和哺乳动物体内起着调节肌肉活动和抗疲劳的作用^[6-8]。关于乳酸的配合物合成已有不少报道^[9-12],但关于钴-乳酸体系的配合物与 BSA 相互作用的研究尚未见报道。本文合成和表征了系列乳酸配合物 [Co(Hlact)₂(H₂O)₂]·H₂O (1), [Co(Hlact)₂(H₂O)₂] (2), [Co(Hlact)(phen)(H₂O)₂]Cl (3) 和 [Co(Hlact)₂(phen)]·2H₂O (4) (乳酸=H₂lact; 1,10-邻菲咯啉=phen),并对配合物 2 和 4 与 BSA 的相互

收稿日期:2011-01-05。收修改稿日期:2011-03-02。

国家自然科学基金(No.20805041)和国家重点基础研究发展计划(No.2010CB126504)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhzhou@xmu.edu.cn, Tel:0592-2181646

作用进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

(±)乳酸(C.P., 汕头市西陇化工厂有限公司); 氢氧化钠(A.R., 上海久亿化学试剂有限公司); 六水合氯化钴(C.P., 汕头市西陇化工厂有限公司); 牛血清白蛋白(A.R., 国药集团化学试剂有限公司); 磷酸氢二钾(A.R., 汕头市西陇化工厂有限公司); 邻菲咯啉(A.R., 汕头市西陇化工厂有限公司); 紫外可见光谱通过 Perkin Elmer UV3200 型紫外光谱仪测定; 红外光谱在 Nicolet FTIR360 型红外光谱仪测试; 单晶结构测定在 Bruker Apex CCD 单晶衍射仪上完成。

1.2 合成及表征

1.2.1 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) 的合成

将 20.0 mmol 乳酸溶解于 10 mL 的水溶液中, 溶液的 pH 值用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调至 6~7, 在搅拌下加至溶解于 20.0 mL 蒸馏水的六水合氯化钴(10.0 mmol)中, 反应物于室温下静置数天, 析出粉红色晶体。对配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) 进行元素分析及红外表征, 测定值: C, 25.4; H, 5.5%。理论值: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_9\text{Co}$: C, 25.3; H, 5.3%。IR(KBr, cm^{-1}): as(COO) 1 592vs; s(COO) 1 433s; s(Co-O) 759m, 673m, 562m。

1.2.2 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) 的合成

20.0 mmol 乳酸溶解于 10 mL 的水溶液中, 溶液的 pH 值用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调至 6~7, 在搅拌下加至溶解于 20.0 mL 蒸馏水的六水合氯化钴(10.0 mmol)中, 反应物在 80 °C 下恒温 20 min 后冷却, 于室温下静置数天, 析出粉红色晶体 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。对配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) 进行元素分析及红外表征, 测定值: C, 26.4; H, 5.5%。理论值: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Co}$: C, 26.6; H, 5.2%。IR (KBr, cm^{-1}): as(COO) 1 582vs; s(COO) 1 462m, 1 431s; s(Co-O) 769m, 680m, 559m。

1.2.3 $[\text{Co}(\text{Hlact})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (3) 的合成

10.0 mmol 乳酸溶解于 10 mL 的水溶液中, 溶液的 pH 值用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调至 6~7, 在搅拌下加至溶解于 20.0 mL 蒸馏水的六水合氯化钴(10.0 mmol)和 1,10-邻菲咯啉(10.0 mmol)中, 反应物搅拌后于室温下静置数天, 析出紫色晶体 $[\text{Co}(\text{Hlact})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ 。对配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (3) 进行元素分析及红外表征, 测定值: C,

45.4; H, 4.8; N, 7.1%。理论值: $\text{C}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_{17}\text{ClCo}$: C, 45.1; H, 4.3; N, 7.0%。IR (KBr, cm^{-1}): as(COO) 1 590vs; 1 524s; s(COO) 1 423s, 1 384m; $\delta_{\text{phen}}(\text{C-H})$ 850s; s(Co-O) 730s, 641w; s(Co-N) 602w。

1.2.4 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) 的合成

20.0 mmol 乳酸溶解于 10 mL 的水溶液中, 溶液的 pH 值用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调至 6~7, 在搅拌下加至溶解于 20.0 mL 蒸馏水的六水合氯化钴(10.0 mmol)和 1,10-邻菲咯啉(10.0 mmol)中, 反应物搅拌均匀后于室温下静置数天, 析出紫色晶体 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)。对配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) 进行元素分析及红外表征, 测定值: C, 47.9; H, 4.8; N, 6.4%。理论值: $\text{C}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_{22}\text{Co}$: C, 47.7; H, 4.9; N, 6.2%。IR (KBr, cm^{-1}): as(COO) 1 590vs; s(COO) 1 423s, 1 388s; $\delta_{\text{phen}}(\text{C-H})$ 851s; s(Co-O) 726m, 676w, 641w, 540w; s(Co-N) 602w。

1.2.5 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) 配合物与 BSA 相互作用的红外测定

取 0.305 g 的 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 固体溶于 pH=6.85 的磷酸缓冲溶液中, 加入 0.504 g BSA, 搅拌均匀后静置数天后析出少量紫红色固体, 过滤; 产物无水乙醇洗涤并烘干后用 KBr 压片, 由 Nicolet360 红外光谱仪进行测定。

1.2.6 $\text{Co}(\text{lact})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) 配合物与 BSA 相互作用的紫外吸收光谱测定

取 5.00 mL $2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 溶液分别与 0.1、0.5、1.0、3.0 mL 的 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{Lac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 然后用 pH=6.85 的磷酸缓冲溶液定容至 10 mL, 以磷酸缓冲溶液作参比溶液, 对各溶液的紫外吸收光度值进行测量。

1.2.7 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) 配合物与 BSA 相互作用的红外测定

取 0.254 g $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于 pH=6.85 的磷酸缓冲溶液后, 加入 0.386 g BSA, 搅拌均匀后静置数天后析出少量紫红色固体, 过滤; 产物无水乙醇洗涤并烘干后用 KBr 压片, 由 Nicolet360 光谱仪进行测定。

1.2.8 BSA 与 $[\text{Co}(\text{lact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) 配合物相互作用的紫外吸收光谱测定

取 2.00 mL $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Co}(\text{lact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液分别与 0.50、1.00、2.00 和 3.00 mL 的 $0.040 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 溶液相混合, 然后用 pH=6.85 的磷酸缓冲溶液定容至 25 mL, 以磷酸缓冲溶液作参比溶液,

分别对各溶液的紫外吸收光度值进行测量。

1.2.9 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) 配合物的结构表征

选取 $0.35 \text{ mm} \times 0.18 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$ 大小的 2 的晶体置于毛细管上用于单晶衍射实验, 使用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪 (Mo 靶 K 线, $\lambda = 0.7017 \text{ nm}$, 石墨单色器), 在 $2.24^\circ \sim 28.29^\circ$ 范围内收集 7904 个独立反射点, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的 7770 个反射点用于结构解析和最小二乘修正, 强度数据经 L_p 因子和经验吸收校正。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成及转换分析

配合物 (1)~(4) 的合成及转换如图 1 所示。据已报道的文献, 钴离子可以与邻菲罗啉或草酸配体形成 1:3 的配合物 $[\text{Co}(\text{L})_3]$ ($\text{L} = \text{phen}$ 或 ox ; 草酸 = H_2Ox)^[13-16], 因此, 本实验初步设想为通过改变钴离子与乳酸分子的物质的量之比, 从而得到不同结构的

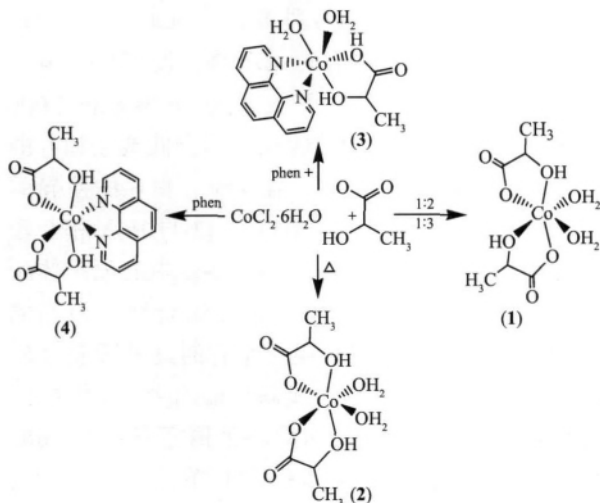


图 1 配合物(1)~(4)的合成及转换示意图

Fig.1 Syntheses and transformations of complexes (1)~(4)

钴离子-乳酸二元配合物。实验结果表明, 当钴离子与乳酸的物质的量之比不同时, 其晶体产物均为 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)^[11] (对析出的晶体进行 X-射线表征, 其晶胞数据均相同), 而无法得到 $\text{Co}(\text{Hlact})_3$ 配合物, 加热条件下的合成得到失去结晶水的配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)。如果溶液为钴离子-乳酸-邻菲罗啉体系时, 通过改变配体的物质的量之比, 可以得到 $[\text{Co}(\text{Hlact})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ (3) 和 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) 两种配合物^[12], 对析出的晶体进行 X-射线表征, 其晶胞数据与文献相同。

2.2 配合物 2 的 XRD 分析

配合物 2 的晶体结构如图 2 所示, 其晶体结构数据和键长键角数据如表 1 和表 2 所示。

CCDC: 819899。

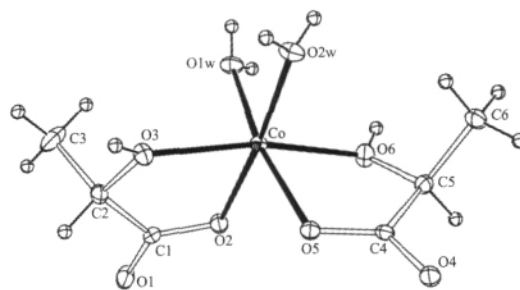


图 2 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 配合物的结构示意图

Fig.2 Perspective view of the molecular structure for $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

$[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 配合物的结果如图 2 所示, 虽然该配合物的中心金属离子和配体均和已报道的 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[11] 配合物一样, 它们之间只是相差 1 个结晶水分子, 但 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 配合物的空间构型以及 Co-O 键长与已报道的 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物的空间构型以及 Co-O 的键长不同, 两者互为几何异构体。在 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 1 配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) 的晶体结构数据

Table 1 Crystal data summaries of intensity data collection and structure refinement for complex (2)

Empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Co}$	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.791
Formula weight	273	Z	13
Crystal color	Carnation	$F(000)$	564
Crystal dimension / mm	$0.35 \times 0.18 \times 0.15$	Diffractionmeter	Bruker Apex CCD
Crystal system	Orthorhombic	Radiation	Mo K ($\lambda = 0.7017 \text{ nm}$)
a / nm	0.599 9(1)	GOF on F^2	0.964
b / nm	1.178 1(2)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.036 5, wR_2 = 0.090 9$
c / nm	1.4329(3)	R indices (all data)	$R_1 = 0.037 2, wR_2 = 0.091 5$
V / nm ³	1.0127(3)	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	1 209 and -482
Space group	$P2_12_12_1$		

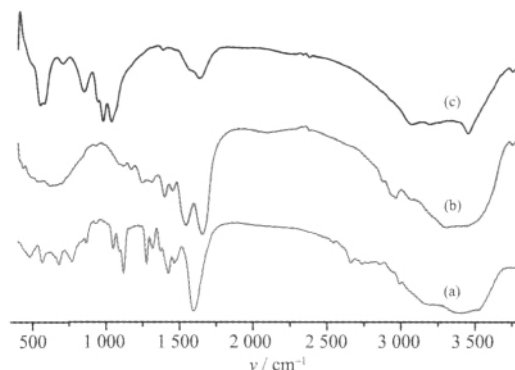
表 2 配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)与配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)的部分键长和键角对比
Table 2 Selected interatomic bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) in $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)

	$[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	$[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)
Co-O(2)	0.207 0(3)	0.205 5(2)
Co-O(3)	0.212 9(3)	0.206 9(2)
Co-O(5)	0.210 5(3)	0.208 1(2)
Co-O(6)	0.205 5(3)	0.205 2(2)
Co-O(1w)	0.206 1(3)	0.208 7(2)
Co-O(2w)	0.201 8(4)	0.204 9(2)
<hr/>		
O(2)-Co-O(3)	77.1(1)	76.88(7)
O(2)-Co-O(5)	95.7(1)	92.37(8)
O(2)-Co-O(6)	164.2(2)	92.00(8)
O(2)-Co-O(1w)	91.7(1)	87.73(8)
O(2)-Co-O(2w)	93.1(1)	174.33(8)
O(3)-Co-O(5)	91.2(1)	99.44(8)
O(3)-Co-O(6)	89.2(1)	167.95(8)
O(3)-Co-O(1w)	91.7(1)	91.28(9)
O(3)-Co-O(2w)	90.2(2)	98.36(8)
O(5)-Co-O(6)	76.4(1)	76.10(8)
O(5)-Co-O(1w)	172.6(2)	169.02(8)
O(5)-Co-O(2w)	88.2(2)	91.44(8)
O(6)-Co-O(1w)	96.4(2)	92.92(8)
O(6)-Co-O(2w)	100.2(2)	92.99(8)
O(2w)-Co-O(1w)	91.7(2)	89.33(9)

配合物中,参与配位的 2 个乳酸分子均为 *R* 构型;而在 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 配合物中,参与配位的 2 个乳酸分子分别为 *S,R* 构型,特别是加热条件下,导致了在 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 配合物中,2 个乳酸分子的羟基氧原子(O3 和 O6)分别在扭曲八面体的 2 个顶点,这是位阻最小的产物;而在 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配合物中,处在扭曲八面体的 2 个端点的 2 个氧原子分别来自 1 个乳酸分子的羟基氧原子(O23)和另 1 个乳酸分子的羧基氧原子(O11)。在配合物中,钴离子与参与配位的 6 个氧原子间的键长和构成的平面二面角间的键角也发生了一定程度的变化,具体如表 2 所示。

2.3 配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)与 BSA 相互作用的红外光谱表征

利用 Nicolet360 光谱仪对 BSA、配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)及 BSA 与配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)相混合后的析出物进行红外光谱表征,结果如图 3 所示。



(a) $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2); (b) BSA; (c) $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)+BSA

图 3 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)与 BSA 相互作用后析出物的红外光谱图

Fig.3 IR for the complex interaction between $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) and BSA

如图 3 所示,配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)(曲线 a)和 BSA(曲线 b)在 1600 cm^{-1} 左右均有较强烈的振动吸收峰,但对配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)与 BSA 相混合后的析出物进行红外光谱表征时,析出产物在 1600 cm^{-1} 左右的羧基振动吸收强度发生明显的减弱现象,同时与曲线 a 和 b 不同,曲线 c 在 1000 cm^{-1} 附近有一个较强的吸收峰。结合曲线 a 和 b 的特征,初步推测造成曲线 c 与曲线 a 和 b 的差异的原因当配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)与 BSA 相互作用后,配位水分子或乳酸配体被 BSA 中的强配体所取代,从而形成了新的 Co^{2+} -BSA 配合物,该新的 Co^{2+} -BSA 配合物在 1600 cm^{-1} 左右的红外吸收强度较弱;而当 Co^{2+} 与 BSA 形成新的配合物后,也导致了 BSA 中某些基团在 1200 cm^{-1} 附近的强吸收峰向左移动,同时吸收强度进一步增强。

2.4 配合物 $\text{Co}(\text{Hlact})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 BSA 相互作用的紫外光谱表征

以磷酸缓冲溶液为参比液,测得不同浓度的 $\text{Co}(\text{Hlact})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液与 BSA 相互作用后的紫外吸收光谱,其结果如图 4 所示。

由于 $\text{Co}(\text{Hlact})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物在波长约为 278 nm 区域,基本不发生紫外吸收,而 BSA 在该区域具有较强的紫外吸收能力。当 $\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 配合物溶液与 BSA 溶液相混合后,随着 $\text{Co}(\text{Hlact})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物溶液的加入量不断增大,BSA 溶液在该区域的紫外吸收强度逐渐减弱。结合 2.3 中的红外表征结果,初步推测为当配合物 $\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (2)与 BSA 相互作用后,BSA 中某些配位能力较强的有机配体可能取代了 Co^{2+} 周围的配位水分子或乳酸配

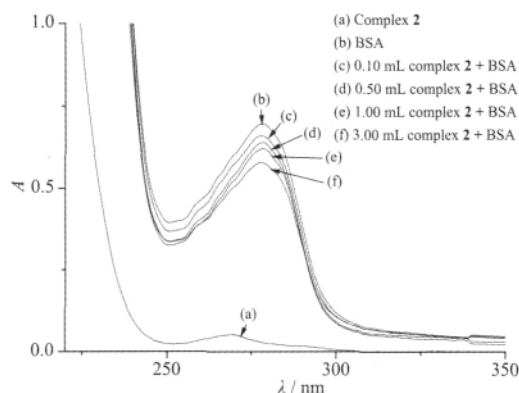


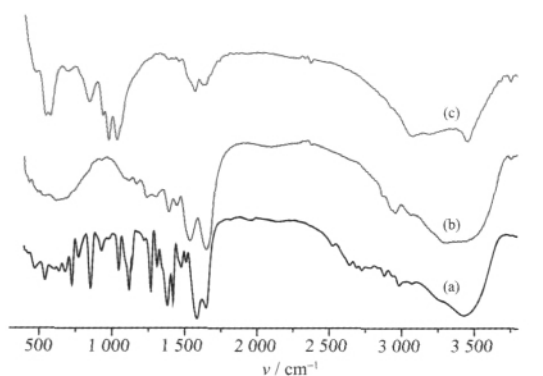
图 4 不同浓度的 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 与 BSA 的紫外吸收曲线

Fig.4 UV of BSA with different densities of $[\text{Co}(\text{Hlact})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

体,而 Co^{2+} 离子与 BSA 中的某些配体发生配位作用而形成的新的配合物的紫外吸收能力比 BSA 较弱,从而导致了随着 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) 溶液的加入量不断增大,混合液在波长约为 278 nm 区域的紫外吸收强度逐渐减弱。

2.5 配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)与 BSA 相互作用的红外光谱表征

利用 Nicolet360 光谱仪对 BSA,配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)及 BSA 与配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)相混合后的析出物进行红外光谱表征,结果如图 5 所示。



(a) $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) BSA; (c) $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{BSA}$

图 5 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)与 BSA 相互作用后析出物的红外光谱图

Fig.5 IR spectra for the interaction between $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) and BSA

如图 5 所示,配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) (曲线 a)和 BSA (曲线 b)相互作用后,其析出产物的红外谱图同配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)与 BSA 相混

合后的析出物的红外光谱基本相同。但与配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)不同,在曲线 a 中,配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)中邻菲络啉配体在 850 cm^{-1} 附近有较强的特征峰,但在配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)与 BSA 相互作用后析出物的红外光谱图中(曲线 c),该吸收峰却明显削弱或消失。该实验结果进一步验证了 2.3 中的推测,即当配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)和 BSA 相互作用后,配合物中的有机配体被 BSA 中某些强配体所取代,从而形成新的 Co^{2+} -BSA 配合物。

2.6 BSA 与 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)配合物相互作用的紫外光谱表征

以磷酸缓冲溶液为参比液,测得不同浓度的 BSA 溶液与 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)配合物相互作用后的紫外吸收光谱,其结果如图 6 所示。

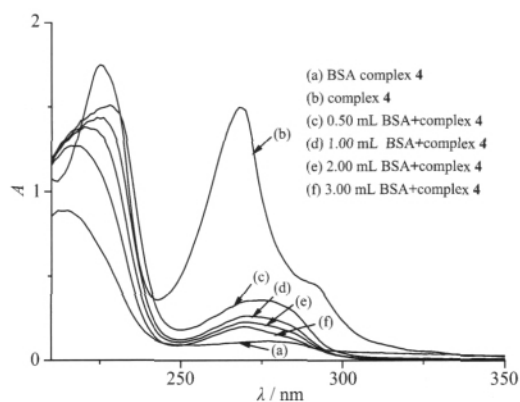


图 6 不同浓度的 BSA 与 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)的紫外吸收曲线

Fig.6 UV of $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with different densities of BSA

配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)在 278 nm 附近有很强的紫外吸收能力,而 BSA 在该区域也有较强的紫外吸收能力,但由于本步骤中所用的 BSA 的浓度较稀,在一定的浓度范围内,其在该区域的紫外吸收强度可忽略不计。根据图 6 所示,当一定浓度的 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)溶液中加入少量 BSA 后,混合液在 278 nm 附近的紫外吸收强度发生了显著的降低,而当随着 BSA 溶液的加入量不断增大,混合物在该区域的紫外吸收强度也逐渐减弱。结合 2.5 中的红外表征结果,初步推测为当配合物 $[\text{Co}(\text{Hlact})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)与 BSA 相互作用后,BSA 中某些配位能力较强的有机配体取代了 Co^{2+} 周围的邻菲络啉或乳酸配体,而 Co^{2+} 离子与 BSA 中的某些配体发生配位作用而形成的新的配合物的紫外吸收能力比

Co(Hlact)₂(phen)]·2H₂O (4)较弱,从而导致了随着 BSA 溶液的加入量不断增大,混合液在波长约为 278 nm 区域的紫外吸收强度逐渐减弱。

3 结 论

本文较详细地研究了配合物(1)~(4)的合成及转换结果。同时利用红外光谱和紫外光谱表征了配合物[Co(Hlact)₂(H₂O)₂] (2)和配合物[Co(Hlact)₂(phen)]·2H₂O (4)与 BSA 相互作用形式,结果表明:配合物[Co(Hlact)₂(H₂O)₂] (2)和配合物[Co(Hlact)₂(phen)]·2H₂O (4)与 BSA 相互作用后,均发生了原配合物中的配体(水分子、乳酸或邻菲咯啉)被 BSA 中强配体所取代的结果。目前虽然有不少关于配合物与 BSA 相互作用的文献报道^[17-25],但配合物中配体被 BSA 所取代的作用模式,尚未见报道。因此,该作用模式的发现,对进一步研究 BSA 与配合物相互作用形式有一定参考价值。

参考文献:

- [1] Baroni S, Mattu M, Vannini A, et al. *Eur. J. Biochem*, **2001**, **268**:6214-6220
- [2] Lin Y L, Lin S R, Wu T. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2004**,**319**(3):720-724
- [3] LIU Xue-Feng(刘雪峰), XIA Yong-Mei(夏咏梅), FANG Yun (方云), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**,**62** (16):1484-1488
- [4] YANG Pin(杨频), YANG Bin-Sheng(杨斌盛). *Prog. Biochem. Biophys (Shengwu Huaxue Shengwu Wuli Jinzhang)*, **1992**, **19**(2):110-112
- [5] FU Chun-Mei(付春梅), HE Cui-Lian(贺翠莲), LI Hong-Ying (李红英), et al. *Med. Recapitul.(Yixue Zongshu)*, **2005**,**11**(3): 249-251
- [6] GOU Jing(苟劲). *J. Chongqing Institute Technol.: Nat. Sci. Ed. (Chongqing Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban)*, **2002**,**16**(5):62-64
- [7] HAN De-Qiang(韩德强), DING Hong-Biao(丁宏标), QIAO Yu(乔宇). *Biotechnol. Bull.(Shengwu Jishu Tongbao)*, **2005**, **5**:35-38
- [8] ZHENG Chen-Mou(郑臣谋), LUO Yu-Ji(罗裕基), HUANG Kun-Yao(黄坤耀). *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni: Nat. Sci. Ed.(Zhongshan Daxue Xuebao)*, **1996**,**35**(2):1-4
- [9] Zhou H Z, Ye J J, Zhong H, et al. *Acta Cryst.*, **2002**,**E58**: m326-m327
- [10] Carballo R, Castieiras A, Balboa S, et al. *Polyhedron*, **2002**, **21**:2811-2818
- [11] Carballo R, Covelo B, Vázquez-López E M, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**,**628**:468-472
- [12] Covelo B, Carballo R, Vázquez-López E M, et al. *CrystEngComm*, **2006**,**8**:167-177
- [13] Okazaki H, Kushi Y, Yoneda H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**:4183-4189
- [14] Coronado E, Gimenez-Lopez M C, Gimenez-Saiz C, et al. *Polyhedron*, **2003**,**22**:2375-2380
- [15] Geraghty M, Mcann M, Devereux M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**,**293**:160-166
- [16] Burns M C, Tershansy M A, Ellsworth J M, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:10437-10439
- [17] YANG Chang-Ying(杨昌英), LIU Yi(刘义), ZHU Jun-Cheng (朱军成), et al. *Chin. J. Anal. Chem.(Fenxi Huaxue)*, **2008**, **36**(4):473-477
- [18] WANG Xing-Ming(王兴明), DONG Fa-Qin(董发勤), DING Li-Sheng(丁立生). *Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2005**,**4**:309-313
- [19] WANG Xing-Ming(王兴明), DONG Fa-Qin(董发勤), DING Li-Sheng(丁立生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(8):920-924
- [20] LIU Hai-Ping(刘海萍), WANG Xing-Ming(王兴明), DAI Ya-Tang(戴亚堂). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(9):1422-1426
- [21] HUANG Yu-Ting(黄钰婷), REN Xiang-Xiang(任祥祥), LIU Hai-Feng(刘海峰). *Chem. Res.(Huaxue Yanjiu)*, **2009**,**20**(2): 37-40
- [22] LIU Shao-Pu(刘绍璞), LIU Zhong-Fang(刘忠芳). *Chin. J. Anal. Chemi.(Fenxi Huaxue)*, **1996**,**24**(6):665-668
- [23] LI Hua-Cen(李华岑), GAO Jian-Hua(高建华). *Chin. J. Spectrosc. Lab.(Guangpu Shiyanshi)*, **2004**,**1**:112-114
- [24] FENG Su-Ling(冯素玲), SHI Hui-Miu(时惠敏), FAN Jing (樊静). *Chin. J. Anal. Chem.(Fenxi Huaxue)*, **2006**,**34**(8): 1157-1160
- [25] YU Ying(俞英), LIAO Jian(廖尖), HUANG Fa-De(黄发德). *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2002**,**6**:1067-1072