

莽草酸 FTIR, FT Raman 光谱及 SERS 研究

虞丹尼, 周光明*, 黎 司, 杨大成

西南大学化学化工学院, 重庆 400715

摘 要 报道了莽草酸的 FTIR, 固态及饱和液态的 FT-Raman 光谱, 归属并分析了莽草酸分子内各基团的振动峰位及其相应基团在两种振动光谱中的振动峰位变化规律。利用表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱及表面吸附选择定律研究了莽草酸在以银粒子为活性基底表面的吸附状态及其不同浓度变化对其 SERS 的影响, 探讨了莽草酸在银粒子表面的吸附机理和规律。实验结果表明, 红外与拉曼光谱结合较为全面地解析了莽草酸的分子结构中各基团的振动情况; 获得了莽草酸在银粒子表面的最佳 SERS 效应的浓度范围, 莽草酸浓度小于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其 SERS 明显趋好; 根据 SERS 作用机制, 莽草酸的分子在银粒子表面的吸附主要是通过其羟基、羧基的电荷转移机制及其亚甲基、次甲基的电磁作用机制共同作用; 其环内双键没有明显 SERS 表明其未能在银粒子表面产生有效吸附。

关键词 莽草酸; 红外光谱; 拉曼光谱; 表面增强拉曼散射; 吸附

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)07-1559-05

引 言

自 2005 年 7 月以来, 禽流感在世界范围内惊现。目前治疗 H5N1 高致病性禽流感唯一证实有效的药物是瑞士罗氏有限公司研制的“达菲”, 其合成原料为我国盛产的莽草酸^[1-3], 广泛存在于木兰科常绿灌木莽草的干燥果实八角和微生物中^[1]。它可通过影响花生四烯酸代谢而抑制动、静脉血栓和脑血栓形成, 具有抗炎、镇痛作用; 是二恶霉素, 乙二醛酶抑制剂等抗肿瘤药物的合成原料^[4-6]。随着研究治疗禽流感药物的深入, 莽草酸将越来越受到关注。

傅里叶变换拉曼 (FT-Raman) 光谱具有分辨率高、非破坏性、无荧光干扰、只需微量样品等特点, 可与红外光谱一起作为物质结构信息的重要参考。表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱具有高灵敏度, 能将普通拉曼信号提高 7 个数量级^[7-9], 同时获得更为丰富的结构及界面信息。

已有报道用高效液相色谱 (HPLC) 将莽草酸从八角等植物中分离出来^[10-12], 但未见有拉曼光谱用于莽草酸的研究。本文对固、液莽草酸拉曼光谱各振动峰作了归属, 并以银胶

为基底获得了不同浓度、pH 值下的 SERS, 最后对莽草酸在基底上的吸附状态和机理作了推测, 以便为更好地研究莽草酸提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

RFS-100 型傅里叶变换拉曼光谱仪 (德国 Bruker 公司), Nd:YAG 激光光源 (1064 nm), 液氮冷却 Ge 检测器。固态时激光强度 50 mW, 扫描 100 次; 液态时激光强度 150 mW, 扫描 200 次; System spectrum GX (美国 Perkin Elmer 公司) 傅里叶变换红外仪, KBr 压片; 日立 H-600 型透射电镜表征银胶。莽草酸 (分析纯) 由成都地奥集团公司提供。

2.2 实验方法

SERS 基底按 Lee 和 Meisal 的方法^[13]制得, 图 1 显示银粒子平均粒径约 50 nm, 且大部成球形。配制 $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 莽草酸, 再分别稀释 10 至 10 000 倍。测得固样的红外, 拉曼光谱, $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 液样的拉曼光谱, 及各浓度的莽草酸与等体积的银胶吸附后的 SERS。

收稿日期: 2007-03-08, 修订日期: 2007-06-16

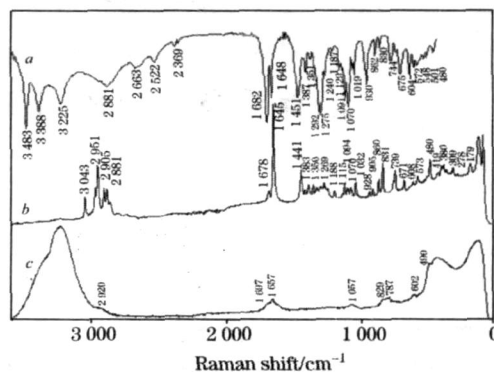
基金项目: 国家自然科学基金项目 (20475045), 重庆市自然科学基金项目 (2005BB5095), 西南大学高新技术培育基金项目 (XSGX05) 和西南大学青年基金项目 (2005008) 资助

作者简介: 虞丹尼, 女, 1983 年生, 西南大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: yudanni@swu.edu.cn

*通讯联系人 e-mail: gmzhou@swu.edu.cn



Fig 1 TEM of silver colloid

Fig 2 IR spectra a and Raman spectra of shikimic acid (b: solid; c: liquid 0.1 mol · L⁻¹)

3 结果与讨论

3.1 莽草酸的拉曼光谱与红外光谱

莽草酸的红外及固、液态拉曼光谱见图 2, 各振动峰的归属^[14-16]列于表 1。莽草酸的红外、拉曼光谱能相互对应: CH 变形振动(δ_{CH})分别在 1 186 和 1 187 cm⁻¹; CH₂ 摇摆峰(ρ_{CH_2})都在 1 070 cm⁻¹; C—C 伸缩在 671 和 675 cm⁻¹。但在高、低波段表现出较大差异: 红外对对称基团的振动较灵敏且反映全面, C=C 伸缩在 3 483, 3 388 cm⁻¹及 1 648 cm⁻¹都有很强峰; 拉曼只在 1 645 cm⁻¹有一强峰。400 cm⁻¹以下红外得不到信息; 而拉曼光谱反应了 CH 振动等信息。

环己烯的 C=C 伸缩在 1 639 cm⁻¹, 在环己烯的双键上只有 C=O 时, C=O 的伸缩在 1 663 cm⁻¹, 当环己烯双键上还存在其它基团如 CH₃ 时, 其红外、拉曼光谱就会因立体障碍而限制羰基和双键间的共轭, 引起 C=O 伸缩频率增加。在莽草酸的结构中, 因三个 OH 处在双键的邻、对位而只有较小立体障碍, 其红外、拉曼位移分别增加至 1 682 和 1 678 cm⁻¹。

0.1 mol · L⁻¹ 莽草酸的拉曼光谱图不如固态莽草酸的拉曼光谱全面反应其分子中各基团拉曼位移, 但仍与固态莽草酸的拉曼光谱一一对应: 608 cm⁻¹为 COO 变形峰; 1 057 cm⁻¹为 C—C 伸缩; 829 cm⁻¹为 C—O ...H 在分子平面外的弯曲; 490 cm⁻¹为 C—C—C—C 卷曲。

Table 1 Infrared, Raman and SERS spectral data (cm⁻¹) of shikimic acid and band assignments

Raman	Assignment	IR	Assignment	SERS	Assignment
3 043ms	CH str	3 483vs		1 539w	C=O str
2 951vs		3 388vs	C=O str	1 393m	
2 905s	OH sym str	3 225vs	CH str	1 406m	
1 678w	C=O str	2 881s		1 389m	δ_s (CH ₂)
1 645vs	C=C ring str	2 663m	OH sym str	1 329w	δ (CH)
1 441s		2 522m		1 273w	δ C—O ...H
1 408w		2 369w	CH str	1 067w	
1 383m	δ_s (CH ₂)	1 682vs	C=O str	1 072w	ρ (CH ₂)
1 350m		1 648s	C=C str, ring str	1 040m	
1 323w	δ (CH)	1 451vs		1 032m	
1 288w	δ C—O ...H	1 387ms	δ_{as} (CH ₂)	1 038m	C—C str
1 269m		1 351w	δ (CH)	926m	
1 240w	CH ₂ twi	1 292vs	δ C—O ...H	951m	
1 186m	δ (CH)	1 275vs	CH ₂ twi	949m	ρ (CH ₂)
1 115m	ω (CH ₂)	1 187s	δ (CH)	853w	YO—C ...O
1 094m		1 129m	ω (CH ₂)	793vs	
1 070m	ρ (CH ₂)	1 091s		737	C—CO str
1 032m	C—C str	1 070vs	ρ (CH ₂)	694w	C—C str
928w	ρ (CH ₂)	1 019 m	C—C str	665w	
905w	C—C str	930m	ρ (CH ₂)	600m	δ COO
860m	YO—C ...O	862w	YO—C ...O		
831s	YC—O ...H	830vw	YC—O ...H		
739s	C—CO str	744w	C—CO str		

续表 1

671m	C—C str	675m	C—C str
608vw	δCOO^-	604m	δCOO
573m	ρCOO	572w	ρCOO
480s	$\delta\text{C—C—C—C}$	548w	ρCOO
419w	δring	501vw	
394m		480vw	$\delta\text{C—C—C—C}$
380m	$\tau(\text{CH}_2)$		
357vw			
309m			
78vw	$\tau\text{C—C}$		
179m			
120s	Lattice modes		

Abbreviations: vs: very strong; s: strong; m: medium; w: weak; b: broad; sh: shoulder; str: stretching; δ : deformation; or in-plane bending; twi: twisting; τ : torsion; γ : out-of-plane bending; ω : wagging; ρ : rocking; subscript s: symmetric; subscript as: antisymmetric; ring structure of shikimic acid.

3.2 莽草酸的表面增强拉曼光谱

图 3 示出, 莽草酸浓度低于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其 SERS 明显趋好。其中显示了 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C—O} \cdots \text{H}$, COO^- , C—CO 等与银粒子表面的作用信息: 793 和 737 cm^{-1} 对应于

固态莽草酸拉曼光谱中 793 cm^{-1} C—CO 的伸缩; 1273 cm^{-1} 对应 $\text{C—O} \cdots \text{H}$ 变形; 853 cm^{-1} 对应 $\text{O—C} \cdots \text{O}$ 围绕分子面的卷曲等。

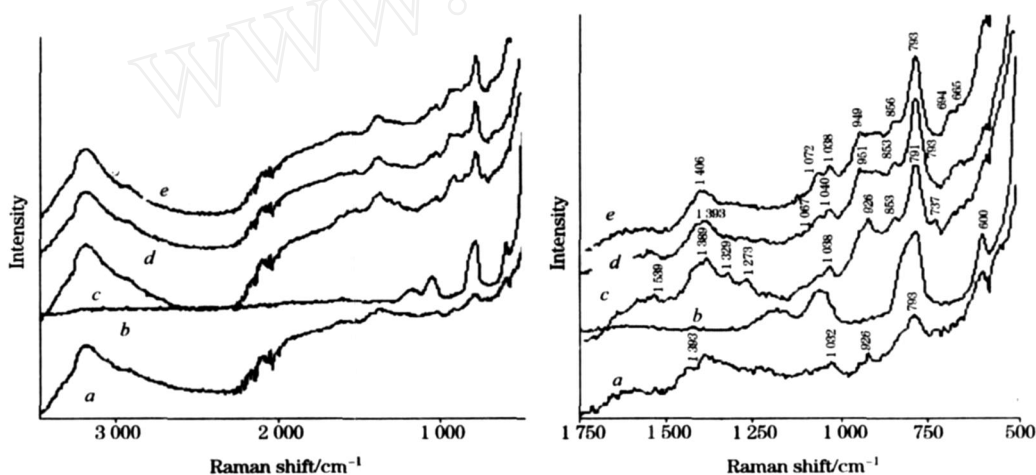


Fig 3 SERS spectra of shikimic acid with different concentration

$a \sim e: 1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1539 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩无对应的固态莽草酸振动拉曼位移。根据羰基的位移一般在 $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 范围, 吸收带也较强, 且无干扰。但羰基周围有苯环、双键、三键等供电子基团时, 其谱带在 $1550 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ [13]。在莽草酸结构式中, $\text{C}=\text{O}$ 直接与双键相连, 且六元环上另外还连三个羟基, 这一结构特点在固态莽草酸的拉曼光谱中未明显反映出来。

环己烯的拉曼位移在 1656 cm^{-1} [16], 各浓度莽草酸的 SERS 中都没有在该位移范围内出现明显谱带, 说明环上双键未能与银表面产生有效作用。推测原因, 可能因其环外羧基和羟基的空间位阻效应阻挡了双键与银表面的有效作用, 致使环上的双键未能显现 SERS 效应。

3.3 莽草酸在银胶中的吸附

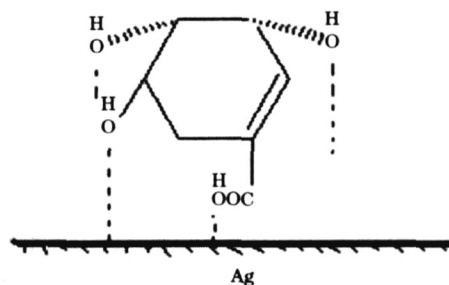


Fig 4 Adsorption of shikimic acid on silver surface

图 4 为莽草酸分子在银粒子上的吸附示意图。广为接受的 SERS 机理为电磁场和电荷转移两种理论。羧基被认为是 在银表面形成了金属键, 具有化学吸附的特征, 其增强为电

荷转移机制增强^[17-19]。在本文中尤其 793 cm^{-1} 处的强 SERS 峰表明 C—CO 与银的吸附作用十分有效。另外在莽草酸的不同浓度的 SERS 图中, 羟基也显示了较强 SERS, 853 cm^{-1} (O—C...O) 和 1 273 cm^{-1} (C—O...H) 都伴有羟基的参与作用。羟基的 SERS 机理与羧基类似, 符合化学吸附机理, 即负电荷的羟基与银粒子表面有电荷转移, 从而引起吸附产生 SERS 增强效应。

CH 和 CH_2 也有增强, 属于电磁场作用。莽草酸分子中的双键与银粒子因空间位阻作用使其未能有效吸附在银粒子表面, 而无明显 SERS。

4 总 结

本文利用红外、拉曼光谱解析了莽草酸分子中各基团的振动; 在其浓度低于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SERS 较好。根据 SERS 作用机理, 推测了莽草酸在银表面的吸附态即三个羟基和一个羧基以电荷转移与银粒子作用而获得 SERS, CH 和 CH_2 以电磁作用获得 SERS。环上 C=C 因空间位阻效应无明显 SERS。此研究可为进一步研究莽草酸在新型药物合成、开发及其与底物作用机制等方面提供十分有益的参考。

参 考 文 献

- [1] CHOU Guo-su(仇国苏). Chemistry Education(化学教育), 2006, 27: 1.
- [2] Charles Oo, Paul Snell, Joanne Barrett, et al. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 257: 297.
- [3] Cheryl Enger, Beth L Nordstrom, Bharat Thakrar, et al. Pharmacoepidemiology and Drug Safety, 2003, 13: 227.
- [4] MA Yi, SUN Jian-ning, XU Qir-ping(马 怡, 孙建宁, 徐秋萍). Acta Pharm. Sin. (药学报), 2000, 35(1): 1.
- [5] CHEN Mei-fang, LIU Yun, XU Qi-shou(陈梅芳, 刘 云, 徐琪寿). Amino Acids & Biotic Resources(氨基酸和生物资源), 2003, 25(2): 37.
- [6] Hidalgo M E, Fernandez E, Ponce M. Journal of Photochemistry and Photobiology B. Biology, 2002, 66: 213.
- [7] Chen K, Vo-Dinh K C, Yan F, et al. Analytica Chimica Acta, 2006, 569: 234.
- [8] Campion A, Kambhampati P J. Chem. Soc. Rev., 1998, 27(4): 241.
- [9] LUO Zhi-xun, FANG Yan(骆智训, 方 炎). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 358.
- [10] GAO Zhi-xi, ZHOU Guang-ming, HUANG Cheng, et al(高智席, 周光明, 黄 成, 等). Chin. J. Pharm. Anal. (药物分析杂志), 2005, 25(9): 1082.
- [11] GAO Hai-yan, WANG Shan-guang, HU Xiao-song(高海燕, 王善广, 胡小松). Industry of Food Fermentation(食品与发酵工业), 2004, 30(8): 96.
- [12] WANG Xiao-qiang, GUO Jian-ya, YANG Chun-shu(王晓强, 郭建亚, 杨春树). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2001, 26(7): 447.
- [13] Lee P C, Meisel D. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3391.
- [14] PAN Jia-lai(潘家来). Application of Laser Raman Spectroscopy in Organic Chemistry(激光拉曼光谱在有机化学中的应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1986. 63.
- [15] Amanda L, Jenkins R A, Larsen T B. Spectrochim. Acta Part A, 2005, 61: 1585.
- [16] Dollish R R, Fateley W G, Bentley F F. Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds, John Wiley, 1974. 62.
- [17] Stewart S, Fredericks P M. Spectrochim. Acta Part A, 1999, 55: 1641.
- [18] ZHU Zhi-liang, GAO Jun-ying, LI Feng-ting, et al(朱志良, 郜俊影, 李凤亭, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 68.
- [19] KE Wei-zhong, WU Jian-zhong(柯惟中, 吴斌中). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 551.

FTIR, FT-Raman and Surface Enhanced Raman Study of Shikimic Acid

YU Dai-ni, ZHOU Guang-ming*, LI Si, YANG Da-cheng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract The authors reported the FT-infrared, and FT-Raman spectra of shikimic acid in solid state and in saturated liquid state in the present article. The vibrational peaks of each group in the molecular structure of shikimic acid were obtained and assigned, and furthermore, the Raman and IR vibrational shifts of the corresponding groups in the molecular structure of shikimic acid were analyzed and speculated especially. As shikimic acid mixed with silver nanoparticle the SERS-active substrate, and was adsorbed on the surface of the silver nanoparticle, we also obtained the surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of shikimic acid at different concentrations from 1.0×10^{-1} to $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, further more the adsorption state and the adsorption characteristics of shikimic acid, adsorbed on the surface of the silver nanoparticle, were studied and speculated with the SERS method and the surface selective rule together. Strong Raman signals were detected in the experiments and each group's vibrations in the molecular structure of shikimic acid were resolved with the combination of FT-infrared and FT-Raman spectroscopy. From the experiment data, the ideal optimized concentrations range is lower than $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, among which we could obtain better SERS spectra. Still, the experimental results suggested that the groups in the molecule structure of shikimic acid, such as COO^- , OH^- , CH_2 and so on, can interact and be absorbed tightly with the surface of silver nanoparticle, and this interaction and absorption were mainly through the SERS charge transfer process mechanism of hydroxyl and carboxyl, and SERS electromagnetic process mechanism of methylene and hypomethyl together with the surface of silver nanoparticle. The vibrations of alkene's $\text{C}=\text{C}$ bond on the ring of cyclohexene in the molecule structure of shikimic showed no obvious enhancement in SERS spectra, which indicated that alkene's $\text{C}=\text{C}$ bond on the ring of cyclohexene in the molecule structure of shikimic acid had no effective interaction and adsorption on the surface of silver nanoparticle according to the surface selective rule.

Keywords Shikimic acid; FTIR; FT-Raman; SERS; Adsorption

(Received Mar. 8, 2007; accepted Jun. 16, 2007)

* Corresponding author