研究通讯

竹红菌乙素羟基取代物半醌自由基的特点*

苝醌中羟基的位置在它的光动力作用中发挥关键性的作用. 本文用 ESR, UV-vis 和 NMR 研究了作用机理. 竹红菌乙素是 4,9-苝醌的衍生物, 简称 HB. 在分子中醌羰基的迫位 3-和 10-位带有两个羟基, 分别和羰基形成很强的氢键. HB 的 11-位甲氧基去甲基后得到相应的羟基取代物, 简称 HB(11-OH). 研究结果表明 11-位取代的羟基引起其半醌负离子自由基与氧反应活性的根本改变. 已证明 HB 有经受可逆的氧化还原生成半醌负离子自由基 $HB^{\cdot-}$ 和各种活泼态氧($O_2^{\cdot-}$, OH·)的能力, 但 HB(11-OH) 却失去了氧化还原的可逆性. 光诱导产生的 $HB^{\cdot-}$ 和氧反应后生成起始的 HB 和 $O_2^{\cdot-}$, 而 $HB^{\cdot-}$(11-OH) 和氧反应后生成相应的共轭碱 HB(11-O^-). 为研究这种性质上差别的原因, 测定了 HB 和 HB(11-OH) 的氧化还原电位、酸性解离常数和 ^1H 核磁共振谱. 结果表明, HB 和 HB(11-OH) 的单电子还原电位分别为 0.55V 和 0.56V vs Ag/AgCl, 由于这两个值非常接近, 因而不可能造成它们性质上的差别. 在酸性解离常数的测定中, HB 的相应的 pK_a 为 pK_1 9.0 和 pK_2 10.2, HB(11-OH) 的相应的 pK_a 为 $pK_1$5.8, $pK_2$8.4 和 $pK_3$11.0. 这个结果表明 HB(11-OH) 分子中有一个羟基质子是具较强酸性的. 由于 3,10-位羟基和迫位的羰基形成强的氢键, 它们的解离比 11-位羟基更为困难, 因此推断 11-位羟基具较强的酸性. ^1H 核磁共振谱支持了以上推断. 11-位羟基的化学位移 (δ7.2) 比 3-和 10-位 (δ16.4 和 δ15.1) 处于更高场. 机理的研究表明, 在含氧溶液中光诱导产生的 $HB^{\cdot-}$(11-OH) 和 O_2 进行电子转移产生了 $O_2^{\cdot-}$ 和起始的 HB(11-OH), 但由于 11-位上的羟基的较强酸性, 和体系内的 $O_2^{\cdot-}$ 立即发生反应, 这种反应导致了 HB(11-OH) 的相应的共轭碱 HB(11-O^-) 的生成. HB(11-O^-) 不再具有光动力活性. 虽然 HB(11-OH)能够光敏产生 $^1O_2$ 和 $O_2^{\cdot-}$, 但在还原性物质存在的光照体系中, 由于存在上述反应而产生的 HB(11-O^-) 极易发生进一步的光氧化而迅速褪色, 致使 HB(11-OH) 丧失全部的光动力作用能力. 而在 HB 中, 由于羟基都处于羰基的迫位, 和羰基形成的强的氢键有效地增加了羟基质子的抗还原能力, 因而保证了 HB 作为光敏剂的高度稳定性.

安静仪 姜 颖 蒋丽金

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

* 国家自然科学基金资助项目.

华北陆台北缘东段"小壳化石"的研究

近年来, 华北陆台北缘发现了分布近2000km长"小壳化石带"的报道[1], 在我国北方地学界引起了激烈的争论. 尽管古生物学家对其是否可称为小壳, 或是否化石还有不同意见. 但是, 这一尚存争议的"成果"却在新一轮地质填图工作中加以引用. 已经给区域地质和区域大地构造等方面的研究工作造成了混乱.