科 学 通 报
第 39 卷 第 2 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 1 月

竹红菌甲素电子光谱新探讨*

王大辉 张志义
(中国科学院生物物理研究所,北京 100101)

关键词 竹红菌甲素、质子传递、互变异构化

竹细菌甲素(HypcerellinA,简称 HA),是从我国天然资源中提取的有效光敏色素,已应用于临床治疗皮肤顽症[1,2]. 它是一种苝醌类衍生物(分子式 $C_{30}H_{26}O_{10}$). 作为外源醌,它有可能发展成为抗癌药物[3]. 对它的电子光谱研究已有若干报道[4-6],但仍有很多问题有待进一步探讨. 本文进一步研究了不同 HA 溶液在可见光区的电子光谱特征,提出了不同溶液中 HA 分子内氢键改变导致 HA 分子在溶液中结构的变化,进而阐述了质子传递的异构化机制.

1 材 料 和 方 法

1.1 试剂

竹红菌甲素由云南微生物研究所精制提供,二甲基亚砜(DMSO)为美国 Beker 公司产品(光谱纯),N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯仿、丙酮、苯、乙醇、氢氧化钠均为国产分析纯试剂,并经过预先测试,在可见光区无本底吸收和荧光.

1.2 紫外可见光谱测试

用日立 U-3200 紫外可见分光光度计,在可见光区测吸收光谱.

1.3 荧光光谱测试

用日立 850 荧光分光光度计,狭缝宽度 $E_x=5$, $E_m=5$,用 $E_x=480$nm 激发.

2 结 果 与 讨 论

HA 在可见光区的吸收光谱依使用的溶剂而改变. 在中性的弱极性有机溶液和含水(30%,V/V)有机溶液中(如 DMSO+H_2O),以及高浓度强极性有机溶液中(如 DMF)中,有三个吸收带(I_a, II_a 和 III_a). 而在碱性的含水有机溶液及低浓度强极性纯有机溶液(如 DMF, DMSO)中呈现四个吸收带(I_a, II_a, III_a 和 IV_a)(吸收值均大于 0.2),其中 I_a 带在该溶液条件下又分为两个吸收峰,其中红侧吸收峰较强,蓝侧的较弱,结果见表 1. 在其它溶液条件下 I_a 带不分裂. 更有趣的是,在强极性有机溶液中(DMF),当 HA 浓度由 5×10^{-4}mol/L 降低到 1×10^{-6}mol/L 以下,或者 HA 溶液 pH 值由中性变为碱性时,吸收峰 I_a 逐渐变为双峰,与此同时,II_a(峰值 545nm)逐渐变成 IV_a(峰值分别为 620 和 635nm),并且峰位变化具有相似的等吸光点(表 1,图 1 和图 2). 显然,这样大的峰位变化预示 HA 分子结构的改变. 而后者 pH 值改变引起的吸收峰位置的改变表明系统酸碱平衡发生了变化,而前者是由于溶液中 HA 浓度不同引起分子的激发态结构改变[7]. 二者虽反映了不同的机理,但它们都有共同的作用,即伴随峰位 II_a 至 IV_a 的变化,分子内氢键发生断裂或削弱. 文献[7]和本文荧光谱的结果表明,在强极性(DMF)溶液中,激发单重态 HA 与溶剂分子(DMF)之间有偶极-偶极相互作用(2.6×4186.8J/mol),相应的荧光发射峰红移至 III_e(640nm). 粘度实验观察到等发射点,说明 HA 激

1993-05-06 收稿,1993-08-17 收修改稿.
* 国家自然科学基金资助项目.

表 1　HA 溶液中可见光谱数据(20℃)[a)]

溶液	吸收峰 (nm) 浓度(mol/L)								荧光峰 (nm) 浓度 (mol/L)			
	5×10^{-4}				1×10^{-6}				1×10^{-5}	1×10^{-3}	1×10^{-6}	$+OH^-$
	I_a	I_a	II_a	IV_a	I_a	I_a	II_a	IV_a	I_e	I_e	II_e	
HA/DMF	476	545	585		(460,480)	545	585	620	603	655	640	667
HA/DMSO	475	545	585		(460,480)	545	585	620	607	660	643	670
HA/氯仿	466	545	582		460	545	585		607			/
HA/丙酮	466	542	575		468	542	575		603			665
HA/苯	468	545	580		468	545	580		612			/
HA/乙醇	468	545	580		460	540	580		603			665
HA/丙酮$+H_2O$	465	541	581		465	541	581		607			663
HA/DMF$+H_2O$	476	545	580		466	550	585		603			667
HA/乙醇$+OH^-$	(460,476)	545	585	635	(460,476)	545	585	635	603			665
HA/DMF$+OH^-$	(460,480)	550	585	635	(460,480)	550	585	635	601			667
HA/DMF+AC	475	543	583		475	543	583		601			/

a)(1)含水溶液中加 H_2O 30%(V/V),(2)碱性条件(OH^-)为溶液中加入 NaOH,将溶液调正到 pH7.5－8.0,(3)溶液加 AC 者为 pH6.0.

发态单体经扩散控制过程与基态溶剂分子形成了激基复合物[7]. 由于在浓度低于 5×10^{-6} mol/L 的稀溶液(DMF)中,它的形成与浓度无关,其吸收峰也有相应的红移,因而有些文献认为是"静态猝灭"或"溶剂化激发分子"[8,9]. 可以预料,这一分子间的偶极－偶极作用会导致分

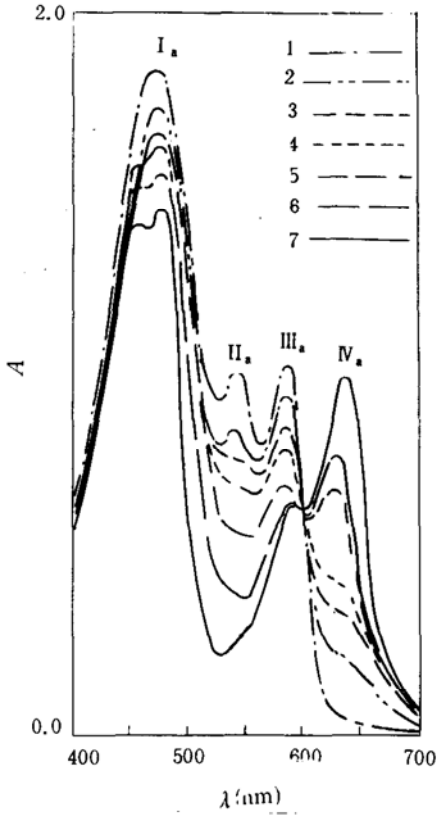

图 1　HA/乙醇(1×10^{-5}mol/L)溶液中吸收光谱随 pH 值的变化

溶液 pH 值:1——6.5; 2——6.6; 3——6.7; 4——6.8; 5——6.9; 6——7.1; 7——14.0



图 2　不同浓度 HA/DMF 溶液中的吸收光谱

1——1×10^{-6}(纵坐标 0.4); 2——1×10^{-5}(纵坐标 1.0); 3——1×10^{-4}(纵坐标 1.2); 4——5×10^{-4}(纵坐标 1.5)

子内酚羟基和醌羰基之间氢键断裂或削弱. 而碱性条件下形成了氧负离子，显然与分子内氢键断裂有关. 吸收带Ⅱa与Ⅳa相应的能量差的计算值为6.7×4186.8J/mol，恰好等于氢键的键能，因而Ⅱa带与氢键形成的相应结构有关，而Ⅱa带消失，Ⅳa带生成指示分子内氢键断裂. 为了进一步证实这一判据，在含水的DMF溶液中，质子给体溶剂中以及酸性溶液中(pH6.0)重复上述实验，均得到完全一致的结果，即吸收谱的Ⅳa带由于加入水、酸、质子给体试剂(乙醇)以及加弱极性溶剂氯仿于DMF稀溶液中，都使Ⅳa带蓝移为Ⅱa带. 这种变化是可逆的，加入碱或在上述氯仿和DMF的混合溶液中增加极性溶剂DMF的比例可使Ⅱa带再度消失，而Ⅳa带恢复. 显然，碱性条件下酚羟基解离不利于分子内氢键形成，而提供质子则使分子内氢键恢复.

Ⅲa带是醌羰基与苝环相互作用产生的n-π^*跃迁. 因为象羰基那样的生色团产生的谱带，当分子结构变化时在短波方向引进另外的谱带，$n-\pi^*$跃迁产生的谱带经常留在原谱带位置上. 短波谱带的形成是由于形成了氢键，降低了n轨道能量的缘故[10]. 这一理论与本实验结果完全一致，从而进一步证明Ⅱa带标志着分子内氢键的形成和Ⅲa带的归属. 在中性非极性和弱极性溶剂中，不存在与溶剂形成分子间氢键，只能形成分子内氢键[11]，因而吸收光谱与HA在高浓度强极性有机溶液及其含水有机溶液中的情况相同，即有Ⅱa带而没有Ⅳa带. 致于高浓度强极性(DMF)溶液和它的含水溶液中是否存在HA分子间氢键以及HA与水形成的分子间氢键还没有足够的实验证据.

Ⅰa带为苝醌大π共轭体系的π-π^*跃迁，因而在可见光区蓝侧有强吸收峰，众所周知，互变异构体存在时，其吸收光谱随着溶液浓度和pH值而改变[8]. 实验结果表明，在强极性(DMF)低浓度溶液中和碱性条件下都出现Ⅳa吸收带，同时Ⅰa带分为两个峰，这表明有两种互变异构体. Ⅰa带中的较长波长的吸收峰(480nm)吸收较强，是反式异构体的特征，而短波方向的吸收峰(460nm)吸收较弱，为顺式异构体特征峰[10,12]. 这与上述Ⅳa带存在时分子内氢键断裂相一致. 因为只有当分子内氢键断裂时(或削弱)方能观察到两种互变异构体，当Ⅱa带出现时Ⅳa带消失，同时Ⅰa带变为单峰. 出现Ⅱa带表明分子内氢键形成，这使分子内质子传递加快，从而使异构化的速率也随之增高，于是两种互变异构体被“平均化”，因而Ⅰa带变成单吸收峰. 从图1和图2可以看出HA互变异构化也是随着溶液浓度和它的pH值的变化而逐步改变. 在强极性高浓度DMF溶液中，在不同浓度的弱极性有机溶液中以及中性含水体系中，由于有分子内氢键存在，发生快速 互变异构化，使其Ⅰa带呈现单峰，相反，在低浓度强极性DMF(DMSO)中以及在碱性条件下，氢键断裂，互变异构化减弱或消失，Ⅰa带呈现两个吸收峰，这与文献报道和核磁共振提供的结果一致[13].

参 考 文 献

[1] 万象仪、陈远腾，科学通报，1980，**25**(24)：1148—1149.

[2] Chen, W. S., Chen, Y. T., Wan, X. Y. *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1981, **38**: 1880—1885.

[3] Wagner, J. R., Van Lier, J. E., Johnston, L. J. *et al.*, *Photochem. Photobiol.*, 1990, **52**: 333-343.

[4] 蒋丽金，科学通报，1990，**35**(21)：1068—1616.

[5] 第五振军、蒋丽金、张曼华，中国科学，B辑，1989，(2)：113—120.

[6] 刘景瑶、张曼华、安静宜，感光科学与光化学，1986，**1**：36—41.

[7] 王大辉、张志义、张过江等，科学通报，1993，**38**(11)：1032—1036.

[8] 黄量、于德泉编著，紫外光谱在有机化学中的应用，科学出版社，1988，255—281.

[9] J. K. K. 罗哈吉-慕克吉著，丁革非等译，光化学基础，科学出版社，1991，123—134.

[10] R. M. 西尔弗斯坦等著，姚海文等译，有机化合物光谱鉴定，科学出版社，1982，206—220.

[11] 陈国珍等编著，紫外可见分光光度法在若干方面的应用，原子能出版社，北京，1983，309—315.

[12] 谈天编，谱学方法在有机化学中的应用，高等教育出版社，北京，1985，27.

[13] 第五振军、蒋丽金、张曼华等，科学通报，1989，**34**(14)：1073—1076.