科学通报
第41卷 第3期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年2月

竹红菌乙素的光物理性质及外部重原子效应*

胡义镇 蒋丽金
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

关键词 竹红菌乙素 激发单重态 三重态 重原子效应

竹红菌素是我国特有的一类高效光疗药物,包括竹红菌甲素(HA)和乙素(HB). 了解HA和HB的光物理性质对揭示其光疗机制有着非常重要的意义. 目前对HA的光物理性质有了一定程度的了解[1],但对HB的激发单重态和三重态性质还知之甚少. 本文通过吸收光谱和荧光光谱测定了HB的激发单重态的一系列性质,通过外部重原子效应首次求得了HB的三重态能量和三重态量子产率,并求得了HB的系间窜越、内转换及荧光发射的速率常数.

1 实验

HA从竹红菌中提取而得,用丙酮重结晶两次后使用. HB由HA在碱性条件下脱水而得,并用^{1}H-核磁共振谱、质谱、红外光谱和紫外-可见吸收光谱鉴定[2]. 所用的苯、碘代正丙烷均由市售产品进一步纯化而得. 9, 10-二苯基蒽(9, 10-DPA)购于Aldrich公司. 荧光光谱用Perkin Elmer LS-5型荧光光谱仪测定,吸收光谱用HP 8451A型分光光度计测定,荧光寿命用HORIBA NAES-1100型时间分辨荧光光谱仪测定. 单重态氧($^1O_2$)量子产率(Φ_Δ)的测定采用文献[3]中的方法,以9, 10-DPA作$^1O_2$捕获剂,$^1O_2$的产生通过9, 10-DPA的374 nm吸收峰强度随光照时间的变化来监测.

2 结果和讨论

2.1 激发单重态性质

表1列出了HB在苯溶液中的最大吸收峰(λ_{max}^{abs})和荧光发射峰(λ_{max}^{flu})的位置. 与HA相似[4],HB在可见部分出现3个吸收峰:466, 548和580 nm. 466 nm的吸收峰源于大共轭体系的$\pi\pi^*$跃迁,而548 nm和580 nm吸收峰是由HB分子内质子传递而产生的[4]. 3个吸收峰的摩尔消光系数(ε)见表1. 表1还分别列出了HB的激发单重态能量(E_S)、荧光寿命(τ_S)和荧光量子产率(Φ_f). 与HA相比,HB的荧光发射峰(628 nm)比HA的荧光发射峰(614 nm)明显红移,且荧光量子产率明显降低($(\Phi_f^{HA})=0.14$)[1]. X射线晶体衍射证明,HB分子与HA分子在结构上有着明显的差异[5],HB分子的平面性比HA差,且HB分子中的醌羰基只有一端能与迫位的酚羟基形成分子内氢键,这可能是造成HB的Φ_f低于Φ_f^{HA}的主要原因.

1995-01-03收稿,1995-09-10收修改稿
*国家自然科学基金资助项目

表 1 苯溶液中 HB 单重态的光物理数据

λ_{max}^{abs}/nm	(lgε)		λ_{max}^{flu}/nm	E_S/kJ·mol^{-1}	Φ_f	τ_S/ns
466 (4.35)	548 (4.08)	580 (3.96)	628	199.58	0.06	1.0

2.2 外部重原子效应: $CH_3CH_2CH_2I$ 对 HB 荧光的猝灭及三重态能量

当体系中存在重原子(如 I, Br 等)时, $^1S^* \rightarrow {}^1T$ 的系间窜越过程可被加速, 这往往反映在重原子对发色团荧光猝灭和对三重态量子产率的增加上[6]. HB 苯溶液 (1×10^{-5} mol/L) 中逐步加入 $CH_3CH_2CH_2I$ 时, 观察到 HB 的荧光不断被猝灭, 其猝灭过程符合 Stern-Volmer 行为, 典型的 Stern-Volmer 曲线见图 1. 从图 1 中求得苯溶液中 Stern-Volmer 常数 $K_{SV}=1.54\ M^{-1}$, HB 在苯中 $\tau_S=1.0$ ns, 因此求得 $CH_3CH_2CH_2I$ 对 HB 荧光猝灭的双分子速度常数为 $\kappa_q=1.54\times10^9\ M^{-1}\cdot s^{-1}$. 由于 $CH_3CH_2CH_2I$ 的激发单重态能量及三重态能量均大大高于 HB 的 E_S, 且它不容易给出电子[7], 因此碘代正丙烷对 HB 的荧光猝灭不可能是通过能量转移或电子转移机制进行的, 我们认为它是通过加速 HB 的 $^1S^* \rightarrow {}^1T$ 的系间窜越过程, 从而导致对 HB 的荧光猝灭的.

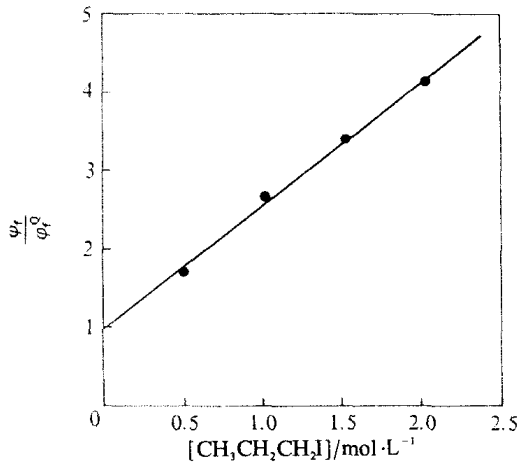


图 1 苯溶液中 $CH_3CH_2CH_2I$ 对 HB 的荧光猝灭曲线
[HB] = 1×10^{-5} mol/L

von Dreeskamp 等人[7]曾研究了 $CH_3CH_2CH_2I$ 对一系列多核芳香化合物和杂环化合物的荧光猝灭行为, 并证明荧光猝灭的双分子速度常数 κ_q 随 ΔE 的增加呈指数降低, 其中 ΔE 表示 E_S 与三重态能量 E_T 之间的差值. $CH_3CH_2CH_3I$ 对 HB 的荧光猝灭速度常数 $\kappa_q=1.54\times10^9\ M^{-1}\cdot s^{-1}$, 对应的 $\Delta E=18.8$ kJ/mol[7]. HB 的 E_S 为 199.58 kJ/mol, 因此 E_T 为 180.75 kJ/mol.

2.3 重原子对 HB 三重态量子产率的影响及三重态量子产率的确定

HB 是一种很好的单重态氧($^1O_2$)敏化剂[8]. 苯溶液中, 基态氧对 HB 的荧光没有猝灭, 可以认为 $^1O_2$ 是通过 HB 的三重态与基态氧之间的能量转移而产生的, 因此通过单重态氧量子产率随重原子浓度的变化可以探知重原子对 HB 三重态的影响. 本文采用文献[3]中的方法, 用 9, 10-DPA 作 $^1O_2$ 捕获剂, 通过 9, 10-DPA 在 374 nm 处吸光度随光照时间的变化来监测 $^1O_2$ 的产生. 图 2 所示为氧饱和的 HB (3×10^{-5} mol/L)、9, 10-DPA (1.5×10^{-4} mol/L) 的苯溶液中和氧饱和的 HB (3×10^{-5} mol/L)、9, 10-DPA (1.5×10^{-4} mol/L)、$CH_3CH_2CH_2I$ (2.045 mol/L) 的苯溶液中 9, 10-DPA 在 374 nm 处吸光度随光照时间的变化曲线. 图 2 表明, 重原子的存在使得 $^1O_2$ 的量子产率 (Φ_O) 明显增加. 从图 2 中求得, 在 $CH_3CH_2CH_2I$ (2.045 mol/L) 存在下单重态氧量子产率 (Φ_O^0) 是无重原子时 (Φ_O) 的 1.234 倍(注: 以光照 1.5 min 时吸光度变化计算, 此时 9, 10-DPA 浓度变化在 10% 以内), 即 $\Phi_O^0/\Phi_O=1.234$. 以上结果进一步说明 $CH_3CH_2CH_2I$ 对 HB 的荧光猝灭是通过加速 $^1S^* \rightarrow {}^1T$ 的系间窜越过程而进行的. 在我们的实验条件下, 可以合理地假设 HB 的三重态转变成单重态氧的效率 (n) 不随 $CH_3CH_2CH_2I$

的加入而变化，则

$$\frac{\Phi_O^Q}{\Phi_O}=\frac{n\cdot\Phi_T^Q}{n\cdot\Phi_T}=\frac{\Phi_T^Q}{\Phi_T}, \quad (1)$$

其中 Φ_T^Q 和 Φ_T 分别表示重原子存在下和无重原子时 HB 的三重态量子产率. 通过改变 $CH_3CH_2CH_2I$ 的浓度，可求出一系列的 Φ_T^Q/Φ_T 值，结果见表 2. 表 2 进一步说明随着重原子浓度的增加，$^1S^*\rightarrow{}^1T$ 的系间窜越过程逐渐被加速，三重态量子产率不断增大.

表 2　不同 $CH_3CH_2CH_2I$ 浓度下 Φ_T^Q/Φ_T 值

$[CH_3CH_2CH_2I]$/mol·L^{-1}	0	0.511	1.022	1.534	2.045
Φ_T^Q/Φ_T	1	1.130	1.173	1.209	1.234

Medinger 等[9] 通过研究重原子对荧光的猝灭和对三重态量子产率的增加推导出计算三重态量子产率的公式:

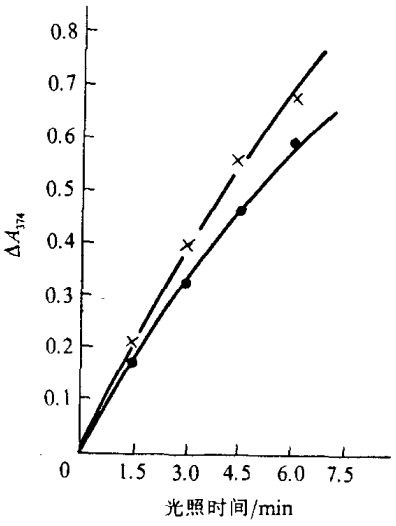


图 2　吸光度随光照时间的变化曲线
×为氧饱和的 HB (3×10^{-5} mol/L)、9, 10-DPA (1.5×10^{-4} mol/L) 苯溶液中 374 nm 处吸光度随光照时间的变化曲线; ● 为与 × 相对，但加入了 2.045 mol/L 的 $CH_3CH_2CH_2I$

$$\Phi_T=\frac{\frac{\Phi_f}{\Phi_f^Q}-1}{\frac{[T]^Q}{[T]}\times\frac{\Phi_f}{\Phi_f^Q}-1}, \quad (2)$$

其中$[T]^Q$ 和[T] 分别表示重原子存在下和无重原子时的三重态浓度. 由于实验过程中各样品在激发波长处的吸光度相同(本实验用 436 nm 作激发波长)，因此$[T]^Q/[T]=\Phi_T^Q/\Phi_T$, 所以 (2) 式变换为:

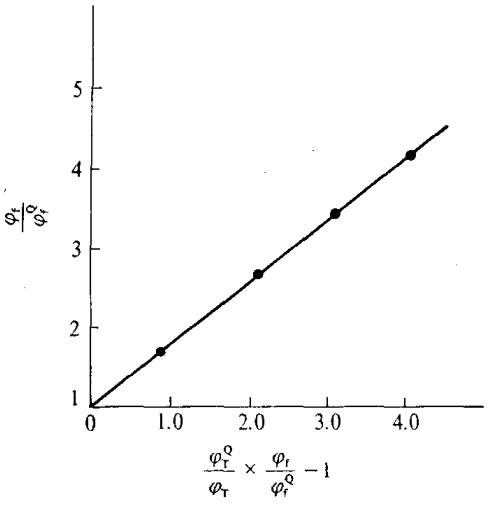


图 3　HB 苯溶液中，不同 $CH_3CH_2CH_2I$ 浓度下相对荧光量子产率与相对三重态量子产率的相关图

$$\Phi_T=\frac{\frac{\Phi_f}{\Phi_f^Q}-1}{\frac{\Phi_T^Q}{\Phi_T}\times\frac{\Phi_f}{\Phi_f^Q}-1}. \quad (3)$$

以不同 $CH_3CH_2CH_2I$ 浓度下的 Φ_f/Φ_f^Q 对 (3) 式中的分母部分作图，结果见图 3. 图 3 中的直线斜率即为 Φ_T, 求得 HB 的 $\Phi_T=0.77$.

2.4　荧光发射、系间窜越及内转换速度常数的估算

根据文献[6], 内转换的量子产率 $\Phi_{IC}=1-\Phi_f-\Phi_T$, 求得 HB 的 Φ_{IC} 为 0.17. HB 的荧光发射、系间窜越和内转换速率常数 (κ_f, κ_{IC} 和 κ_{ST}) 可通过下列公式计算:

$$\Phi_f=\kappa_f\cdot\tau_S, \quad (4)$$

$$\Phi_T = \kappa_{ST} \cdot \tau_S, \tag{5}$$

$$\Phi_{IC} = \kappa_{IC} \cdot \tau_S, \tag{6}$$

$\Phi_f, \Phi_T, \Phi_{IC}$ 及 τ_S 均已知，求得 HB 的 $\kappa_f = 6 \times 10^7\ s^{-1}$, $\kappa_{IC} = 1.7 \times 10^8\ s^{-1}$, $\kappa_{ST} = 7.7 \times 10^8\ s^{-1}$.

总之，本文通过吸收光谱、荧光光谱和外部重原子效应，确定了 HB 的激发单重态和三重态的一系列光物理性质．这些光物理数据的确定为研究竹红菌素及其衍生物的光物理、光化学性质提供了有效的方法和依据．

参 考 文 献

1 Hu Y Z, An J Y, Jiang L J. Studies of the triplet state properties of hypocrellin A by nanosecond flash photolysis. J Photochem Photobiol. A: Chem, 1994, 78(3): 247

2 赵开弘，蒋丽金．竹红菌甲素在碱性和中性溶液中的结构变化．有机化学，1989, 9(3): 252～254

3 Hu Y Z, An J Y, Jiang L J. Studies on the chelation of hypocrellin A with aluminium ion and the photodynamic action of the resulting complex. J Photochem Photobiol. B: Biol, 1994, 22(3): 219

4 Diwu Z J, Jiang L J, Zhang M H. Electronic spectra of hypocrellin A, B and their derivatives. Sci Sin Series B, 1989, 33(1): 18

5 梁 丽，竺西珏，张曼华．竹红菌乙素晶体和分子结构．科学通报，1987, 32(1): 56

6 Turro N J. Modern Molecular photochemistry. New York: Benjamin/Cummings, 1979

7 Von Dreeskamp, Koch H E, Zander M. Schweratom-induzierte fluoreszenzlöschung und termschema von mehrkernigen aromatischen kohlenwa-sserstoffen und heterocyclen. Ber Bunsenges Phys Chem, 1974, 78: 1 328

8 陈 申，张曼华，蒋丽金．竹红菌乙素产生 $^1O_2$ 作用和它所敏化的油酸甲酯光氧化反应研究．科学通报，1990, 35(9): 676

9 Medinger T, Wilkinson F. Mechanism of fluorescence quenching in solution. Trans Faraday Soc, 1965, 61: 620