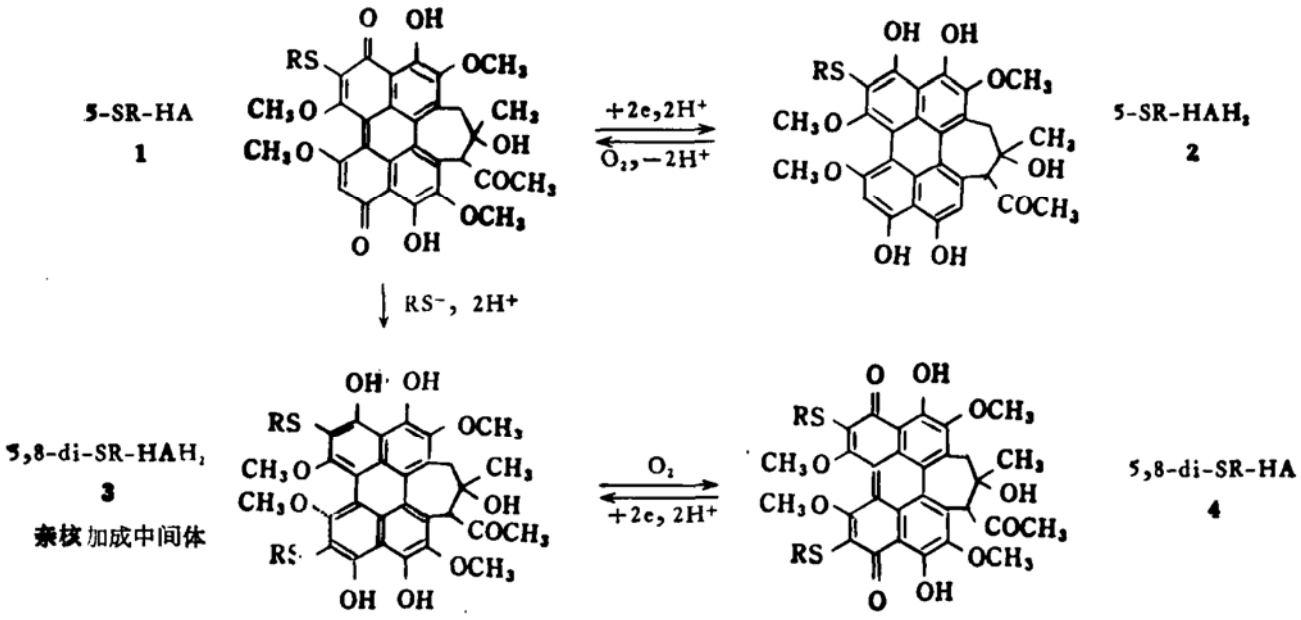
竹红菌甲素及衍生物的电子转移还原和亲核加成反应*

安静仪　蒋丽金　赵开弘

（中国科学院感光化学研究所，北京 100101）

关键词　竹红菌甲素、5-SC_2H_4OH-甲素、还原、亲核加成

竹红菌甲素（简称 HA）是苝醌衍生物．我们曾报道了在半胱氨酸为电子给体时光诱导的甲素净的两个电子还原而生成的亚稳态产物 HAH_2 的结构、ESR 谱和吸收光谱[1]．我们还报道了光敏化的半胱氨酸对甲素亲核加成中形成的中间体 5-$SCH_2CH(COOH)NH_2$-HAH_2 的吸收光谱[2]．在此基础上，我们用巯基乙醇为电子给体和亲核试剂，研究了合成的 5-SR-HA（**1**，R — —C_2H_4OH，以下同）的还原和亲核加成反应．本文中我们证明了这两个反应在碱性溶液中同时存在，反应式如下[1]：



证明了以上两个反应是相互独立的不同过程，其中 5-SR-HA 的还原占主要地位．

一、实　验

用文献[3]的方法合成 **1**．N-benzyl-1，4-dihyclro-nicotin-amide（BNAH）由邓刚合成．光解及主要的仪器同文献[1]和[2]．5，8-di-SR-HA（**4**）产率测定用板层析方法[3]．

本文 1990 年 9 月 29 日收到．1991 年 2 月 28 日收到修改稿．

* 国家自然科学基金资助项目．

1）碱性溶液中酚羟基处于一元或多元解离状态．

二、结果与讨论

1. 反应体系中吸收光谱的变化和产物产率分析 为了在较短的时间内观察到体系的吸收光谱的全部变化，采用了低浓度 5-SR-HA 和较高浓度的 RSH. 将 1 和 RSH 的混合物溶液除氧，用胶塞密封. 5min 后，测吸收光谱随时间的变化，如图 1 所示. 5-SR-HA 在 pH 12.8 的混合溶液中的 λ_{max} 为 492，600（肩峰），646 nm. 随反应时间延长，以上吸收有规律地下降而相应地在 512nm 的吸收增强. 30min 后，512 nm 出现了一个新的吸收峰，肩峰 484nm. 三个等吸收点出现在 422，508 和 541nm. 以上去氧的反应了的溶液接触空气后立即和氧反应. 512 nm 的吸收峰消失，溶液光谱向长波移动. 经板层析分离后得到 5，8-di-SR-HA (4) 约 30%，回收 5-SR-HA (1) 为 70%. 它表明，在去氧溶液中得到的以 512nm 为主要吸收，肩峰在 484nm 的物种是亚稳态的中间体，它在惰性气体中稳定而和氧发生反应得到产物. 由于它的吸收光谱特征和可逆的氧化还原性质和 5-$SCH_2CH(COOH)NH_2$-HAH_2[2] 相似，还由于它的相应的氧化产物是 5，8-di-SR-HA，因此推断该中间体为 5，8-di-SR-HAH_2 (3). 这一推断得到吸收光谱的证实. 以 BNAH 为还原剂光还原合成的 5，8-di-SR-HA，得到了亚稳态的还原产物 5，8-di-SR-HAH_2，它的吸收出现在 512，484nm（肩峰），和在上述体系中观察到的吸收光谱相同.

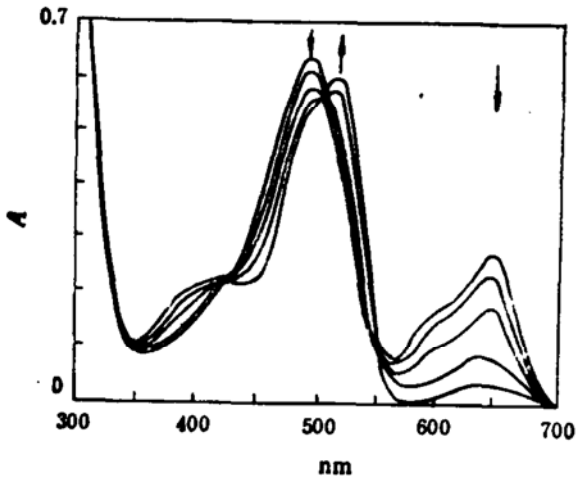


图 1 5-SR-HA (3×10^{-4}mol/L) 和 HOC_6H_4SH (6×10^{-4}mol/L) 在去氧的 CH_3OH-buffer pH12.8 (1:1V/V) 溶液中，吸收光谱随时间的变化 (5，10，15，20，25 min)

我们注意到 5，8-di-SR-HA 的产率. 在去氧溶液中无论采用 BNAH 光还原 5，8-di-SR-HA 还是用 Zn 热化学还原，从 5，8-di-SR-HA 到 5，8-di-SR-HAH_2 的吸收光谱的变化都可被完全观察到. 空气进入后 5，8-di-SR-HAH_2 定量地被氧化回 5，8-di-SR-HA，因而又观察到吸收光谱的复原. 这说明由于可逆的电子返回，由 5，8-di-SR-HAH_2 到 5，8-di-SR-HA 的产率为 100%. 但在我们的体系中，虽然在光谱上观察到一个完全的变化，但实际上只得到 30%产物. 这说明除了 RS^- 对5-SR-HA 的亲核性加成反应外，还存在 5-SR-HA 的还原反应，而且有理由推断这个还原产物的吸收光谱和 5，8-di-SR-HAH_2 的光谱相同. 对5-SR-HA 的还原光谱的研究和 ESR 检测证实了以上推断.

2. 5-SR-HA 还原的吸收光谱 用 BNAH 为电子给体用光诱导的方法可实现由 5-SR-HA (1) 到 5-SR-HAH_2 (2) 的净的两个电子还原. 在吸收光谱随光照时间的变化中，新出现的最大吸收 512，484nm（肩峰）和等吸收点 422，508 和 541nm 几乎与图 1 所示完全相同（图略去）. 5-SR-HA 的还原光谱和图 1 所示在光谱变化上的一致性解释了为什么当 RSH 对 5-SR-HA 的还原和对 5-SR-HA 的亲核加成共存时还能观察到等吸收点. 它还表明了 8-位上取代的-SR 对 5-SR-HAH_2 的吸收光谱几乎没有影响.

实际上我们还观察到 HAH_2，5-SR-HAH_2 和 5，8-di-SR-HAH_2 的可见吸收光谱都是几乎相同的. 它说明 5-位和 8-位上的-SR 取代基对 HAH_2 的吸收光谱几乎没有影响. 这

是我们观察到的甲素及衍生物还原产物的重要的光谱特征之一. 利用这个特点可以解释光反应和热反应中甲素及其衍生物的还原及亲核加成中共存的亚稳态中间体的吸收光谱.

3. ESR 谱的测定 ESR 的测定表明 5-SR-HA 的还原是占主导地位的反应. 我们曾用 BNAH 为电子给体光诱导还原乙素(HB),观察到 $HB^{\cdot}$ 的 ESR 精细结构和王志军等用电化学及计算机模拟的结果相同[4]. 相似地,在去氧的 CH_3CN/pH11.3 buffer (1:1V/V) 溶液中用 BNAH 为电子给体,观察到光诱导产生的 5-SR-HA· 和 5,8-di-SR-$HA^{\cdot}$ 的 ESR 精细结构,分别如图 2(a)、(b) 所示(没有进行图谱解析). 在上述溶液中 5-SR-HA 和 RSH 反应产生的 ESR 精细结构如图 2(c) 所示. 图 2(c) 明显地是图 2(a) 和 (b) 的加合,其中 5-SR-$HA^{\cdot}$ 的精细结构对图 2(c) 的贡献是主要的,而 5,8-di-SR-$HA^{\cdot}$ 对混合物的精细结构仅

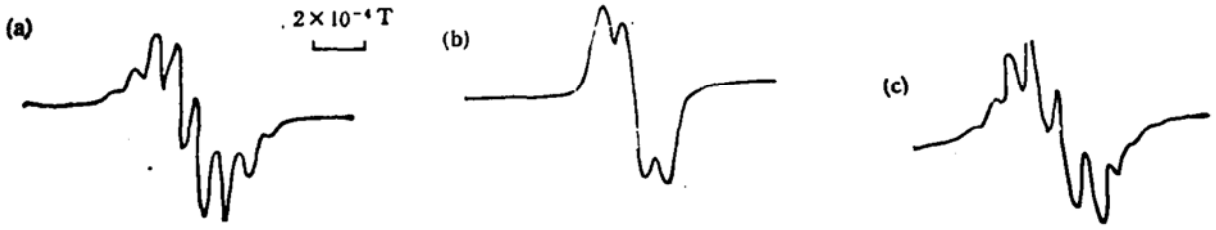


图 2 还原剂存在下5-SR-HA (1×10^{-3}mol/L) 和 5,8-di-SR-HA (1×10^{-3}mol/L) 在去氧的乙腈-buffer pH 11.3 (1:1,V/V) 的溶液中的 ESR 精细结构

(a) 5-SR-HA 溶液在 BNAH 存在下光照 10s; (b) 5,8-di-SR-HA 溶液在 BNAH 存在下光照 10s; (c) 5-SR-HA 和巯基乙醇的混合溶液反应 1h 后.

SW 25G, MA 0.16, MP 1mw, GA 2×10^3, TC 0.128

有很小的贡献. 5-SR-$HA^{\cdot}$ 主要来自 RSH 单电子还原 5-SR-HA (1), 还来源于 5-SR-HA (1) 和 5-SR-HAH_2 (2) 之间的平衡. 这种平衡在其他醌类化学中已被很好地证明了. 相似地, 5,8-di-SR-$HA^{\cdot}$ 来自于 5,8-di-SR-HAH_2 (3) 和体系内醌的平衡. 因此, 在充 Ar 时上述体系中 5-SR-HA 的还原是主要的,而巯基乙醇对 5-SR-HA 的亲核加成是次要的.

4. 氧对 5,8-di-SR-HA 产率的影响 在充 O_2 或充 Ar 等不同条件下 5,8-di-SR-HA 的产率列于表 1 中. 用氧气代替氩气时, 亲核取代产物产率提高的事实说明亲核取代产物的生成与还原过程无关. 它经由了 RS^{-} 直接对 5-SR-HA 的亲核加成生成的中间体 5, 8-di-

表 1 O_2(或 Ar) 存在时,亲核加成产物的产率比较 (CH_3OH/pH 11.3 buffer, 1:1, V/V)

母体化合物	亲核试剂	反应类型	时间	条件	产 物	产 率
5-SR-HA[a]	HOC_2H_4SH	热化学	5h	O_2	5,8-di-SR-HA	36%
			5h	Ar	5,8-di-SR-HA	14%
5-SR-HA[a]	HOC_2H_4SH	光反应	2min	O_2	5,8-di-SR-HA	45%
				Ar	5,8-di-SR-HA	22%
HA[b]	NH_2, COOH, $CHCH_3SH$	光反应	1min	O_2	5-SCH_2CH(NH$_2$)-HA (COOH)	0.29*
				Ar	同上	0.21*

a) [5-SR-HA] 5×10^{-4}mol/L, [$HSCH_2CH_2OH$] 1×10^{-2}mol/L;

b) [HA]: 1×10^{-3}mol/L, [半胱氨酸] 8×10^{-3}mol/L.

* 量子数率,测法见文献[2].

SR-HAH$_2$(3)，这个中间体与5-SR-HA 本身的还原没有任何关联。虽然5-SR-HA(1)的还原和 RS^- 对5-SR-HA 的亲核加成同时发生而且它们的吸收光谱具有相同的变化，但这两个反应是彼此独立的。以上结果可推广到竹红菌素及衍生物。

参 考 文 献

[1] 安静仪等，中国科学，B辑，1991，3：233.
[2] 安静仪等，科学通报，36(1991)，10：748.
[3] 安静仪等，科学通报 34(1989)，7：514.
[4] 王志军等，科学通报，36(1991)，24：1866.