

# 丹参酮II A及丹参酮II A-Cu(II)配合物的 分子结构和电子吸收光谱研究

石晶<sup>1</sup>, 宋毅<sup>2</sup>, 张昌华<sup>1</sup>, 彭金凤<sup>1</sup>, 李萍<sup>1\*</sup>

1 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065

2 四川大学华西医院药剂科, 四川 成都 610041

**摘要** 用ICCD瞬态光谱探测系统,检测了乙醇溶剂中丹参酮II A及其与Cu(II)形成的配合物的紫外-可见吸收光谱。采取密度泛函(DFT)方法优化几何构型,获得了丹参酮II A及丹参酮II A-Cu(II)配合物的稳定几何结构。在此基础上,运用含时密度泛函(TD-DFT)方法,计算了丹参酮II A及丹参酮II A-Cu(II)配合物的气相和乙醇溶剂(PCM)中的电子吸收光谱。结果表明,乙醇溶剂效应使丹参酮II A的吸收光谱红移,配合物的吸收光谱蓝移。计算得到的溶液相丹参酮II A及丹参酮II A-Cu(II)配合物电子吸收光谱与实验测量光谱符合较好。本文首次测量和计算得到了丹参酮II A与Cu(II)形成的配合物的电子吸收光谱。

**关键词** 丹参酮II A-Cu(II)配合物; 电子吸收光谱; ICCD; TD-DFT

中图分类号: O433.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2668-04

## 引言

丹参酮II A(Tanshinone II A, 简称Tan II A)化合物是桔红色针状结晶,其化学名为1,6,6-三甲基-6,7,8,9-四氢菲并[1,2-b]呋喃-10,11-二酮,分子式为C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>,是中药丹参治疗冠心病的主要有效脂溶性成分之一<sup>[1]</sup>。最近发现Tan II A还是一种天然抗氧化剂,能够抑制Fenton反应和脂质的氧化<sup>[2]</sup>。有研究报道脊髓损伤后血清中的Cu(II)会快速增加,从而加速人体内的氧化反应,产生过量的自由基,促进脂质过氧化反应的发生。丹参能够降低脊髓损伤后血清中Cu(II)的含量,从而有效抑制脂质过氧化反应的发生<sup>[3]</sup>。而Tan II A是丹参主要活性成分之一,从中可能起到重要作用。就我们所知,还未见有关于Tan II A与Cu(II)相互作用的研究报道,故本文采用ICCD瞬态光谱探测系统并结合量子化学计算,研究了Tan II A及Tan II A-Cu(II)配合物的分子结构和电子吸收光谱。研究结果对了解Tan II A及Tan II A与Cu(II)之间的相互作用是非常有意义的。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和方法

收稿日期: 2010-11-22, 修订日期: 2011-02-20

基金项目: 教育部高等学校博士点基金项目(20070610050)资助

作者简介: 石晶,女,1985年生,四川大学原子与分子物理研究所硕士研究生 e-mail: jane4024@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: lpscun@163.com

分子的紫外-可见吸收光谱,即电子吸收光谱,可以反映分子的电子结构。研究分子的电子光谱是研究分子微观结构的有效手段。

实验采用ICCD瞬态光谱探测系统拍摄光谱。该系统主要由增强型光谱探测器ICCD(P+Max 1024RB 美国 Princeton Instruments), Spectra-Pro-275 光谱仪(美国 Acton Research Corp.)和氙灯光源室组成。实验中所用丹参酮II A、无水乙醇和CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O均为分析纯,所用水为去离子水。

实验时,从氙灯光源室发出的波长为200~500 nm的连续光经样品池被待测样品吸收后,进入光谱仪分光然后被ICCD光谱探测器“多道”同时采集,再由软件分析处理后得到吸收光谱图。样品池为1 cm×1 cm×5 cm可透过紫外光的石英比色皿。为了测出较宽范围的吸收光谱,光栅选用150 g·mm<sup>-1</sup>,中心波长设定为330 nm,一次拍摄光谱范围大于300 nm,整个测量系统光谱分辨率为0.2 nm。实验环境温度18℃。

### 1.2 计算方法

本文采用Gaussian 03<sup>[4]</sup>程序包中的密度泛函理论B3LYP方法,在6-31+G(d,p)基组水平上优化Tan II A分子的基态结构。对于Tan II A-Cu(II)配合物,使用混合基组,即元素C, H, O用6-31+G(d,p)基组,元素Cu使用

LanL2DZ 赝势基组进行优化。LanL2DZ 基组考虑了原子实电子的相对论效应, 常用在金属配合物分子计算中<sup>[5]</sup>。优化得丹参酮 II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物的基态结构, 在同一水平上计算其振动频率, 无虚频存在, 说明计算所得的结构是稳定的。在优化结构的基础上, 采用含时密度泛函(TD-DFT)方法, 分别计算 Tan II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物的气相和在乙醇溶剂中的分子激发态电子跃迁, 再由 SWizard 程序<sup>[6,7]</sup>处理计算结果获得两分子气相和溶液相电子吸收光谱。密度泛函理论(DFT)考虑了电子自旋相关效应, 计算精度较高, 常被用于对大分子的研究, 如对一些药物分子进行构型、能量及光谱计算等<sup>[8]</sup>。本文的计算在四川大学物理学科高性能计算平台上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Tan II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物实验吸收光谱

配制浓度为  $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Tan II A 乙醇溶液进行实验, 图 1(a) 是样品溶液的吸收光谱, 测得的吸收峰位于 220.4, 267.0, 340.8 和 449.6 nm。所测结果与文献[9]给出的 Tan II A 乙醇溶液吸收峰值 223, 268, 344 和 457 nm 非常吻合。再将 2 mL 浓度为  $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Tan II A 乙醇溶液与 2 mL 浓度为  $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸铜水溶液混合, Tan II A 与 Cu(II) 的摩尔比为 1:1。待充分反应后所测其可见-紫外吸收光谱见图 1(b), 其光谱吸收峰为 232.4 和 285.2, 375.2 和 448.8 nm。比较两不同的光谱结果可知,

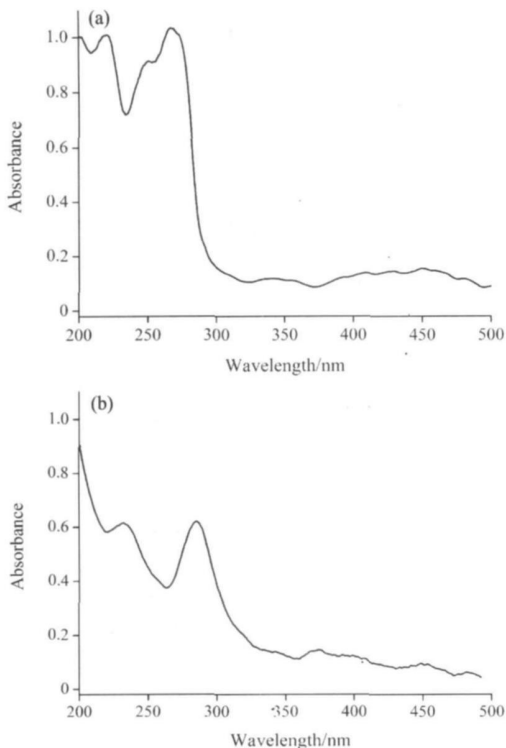


Fig 1 UV-Vis absorption spectra

(a): Spectrum of Tan II A in ethanol;

(b): Spectrum of Tan II A-Cu(II) complex

Tan II A 与 Cu(II) 确实发生了反应, 且由本文理论计算证实, Tan II A 可与 Cu(II) 形成配合物 Tan II A-Cu(II)。

### 2.2 Tan II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物分子结构

图 2 所示为计算得到的 Tan II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物的分子结构。对 Tan II A 与 Cu(II) 的配合计算了各种可能的配合形式, 经振动频率分析确认, 只有 Tan II A 分子的邻位羰基与 Cu(II) 结合能形成稳定的结构。Tan II A 分子中羰基具有吸附正离子 Cu(II) 的能力, 羰基中的氧原子给 Cu(II) 传递了电子, 结合成键。因此邻位羰基成为一个配位点。

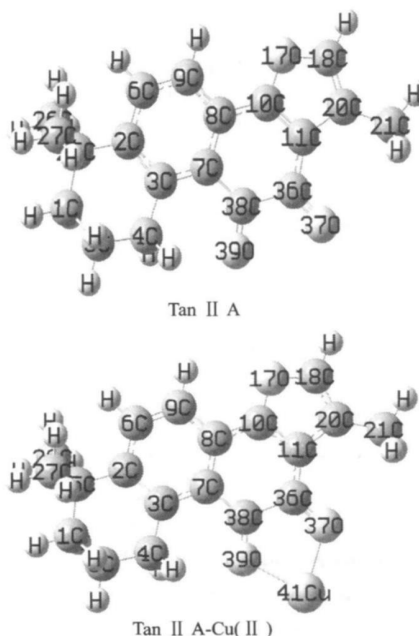


Fig 2 Structures of Tan II A and Tan II A-Cu(II) complex

### 2.3 Tan II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物理论吸收光谱

图 3 给出了丹参酮 II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物的溶液相和气相理论吸收光谱, 图中还给出了相应的实验结果作比较。结果显示添加乙醇溶剂计算(PCM-B3LYP)得到的丹参酮 II A 及配合物电子吸收光谱主要吸收峰与实验所测光谱更接近。

由图 3 可见, Tan II A 及 Tan II A-Cu(II) 配合物在气相和乙醇溶剂中所对应的的光谱有明显差异。这是溶剂效应使得 Tan II A 的吸收峰均发生不同程度的红移, 而 Tan II A-Cu(II) 配合物的吸收峰则都有不同程度的蓝移。分子电子吸收光谱有以下性质<sup>[10]</sup>: 在分子的  $\pi-\pi^*$  跃迁中, 激发态比基态有更大的极性, 分子的电子能级差在极性溶剂中略有减小, 使得分子  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收会发生红移; 而具有非键电子的分子能够与有氢键的溶剂相互作用, 使得分子  $n-\pi^*$  跃迁吸收发生蓝移。根据这一性质判断, 由于乙醇是极性溶剂, Tan II A 分子受乙醇溶剂的影响吸收峰发生了红移, 说明 Tan II A 在波段 200~500 nm 的吸收主要为  $\pi-\pi^*$  跃迁; 而 Tan II A-Cu(II) 配合物中由于含有 Cu(II), 使非键电子增多, 同时乙醇分子间的羟基之间会形成氢键, 所以乙醇溶剂的影响

使 Tan II A-Cu(II) 配合物的吸收峰在波段 200~ 500 nm 发生了蓝移, 则说明在配合物该波段的吸收主要为  $n-\pi^*$  跃迁。

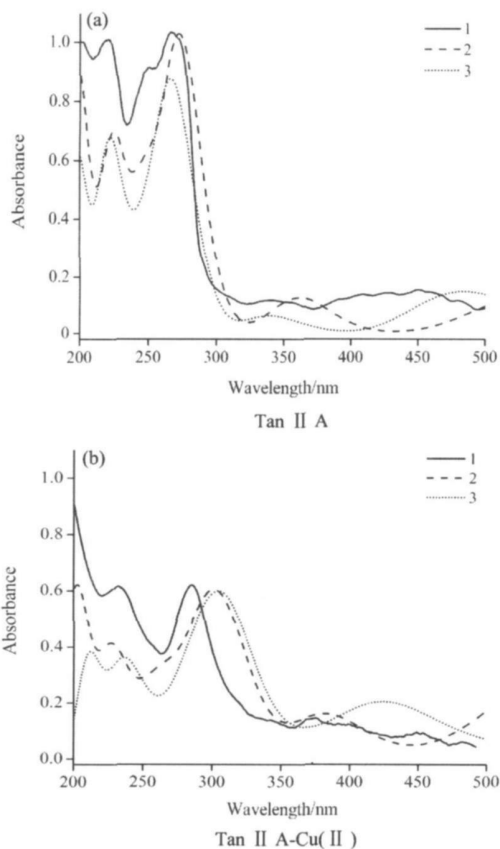


Fig 3 Theoretical and experimental absorption spectra of Tan II A and Tan II A-Cu(II) complex

1: Experimental spectra; 2: Calculated by PCM-B3LYP;  
3: Calculated by B3LYP

表 1 和表 2 分别列出了计算中加溶剂效应前后 Tan II A 及 Tan II A-Cu(II) 变化较明显的分子键长。由表 1 可见, 键长  $R(C_7, C_{38})$  和  $R(C_{11}, C_{36})$  变化最大, 说明乙醇溶剂对 Tan II A 分子的影响主要在含有邻位羰基的环上。由表 2 可见, 键长  $R(O_{37}, C_{U41})$  变化的值最大, 这说明溶剂效应对 Tan II A-Cu(II) 中此键的影响较大, 也说明 Tan II A 分子与 Cu(II) 之间的结合相对较弱。从 Tan II A 及其与 Cu(II) 的配合物在加溶剂前后的电子吸收光谱比较可看出, 在 300~ 500 nm 间光谱变化最明显, 故受溶剂效应影响较大的 300~ 500 nm 间吸收带主要是由含有羰基的六元环产生。

### 3 结论

通过理论和实验研究, 得出以下主要结论: Tan II A 的

邻位羰基与 Cu(II) 能结合成键形成稳定的 Tan II A-Cu(II) 配合物, 实验测得该配合物在 200~ 500 nm 范围有光吸收, 吸收峰分别为 232.4, 285.2, 375.2 和 448.8 nm; 溶剂效应使 Tan II A 的吸收峰发生了红移, Tan II A-Cu(II) 配合物的吸收峰则发生了蓝移; Tan II A 分子在波段 200~ 500 nm 的光吸收主要为  $\pi-\pi^*$  跃迁, 而由于铜离子影响, Tan II A-Cu(II) 配合物在该波段的光吸收主要为  $n-\pi^*$  跃迁。

Table 1 Optimized bond lengths ( $\text{\AA}$ ) of Tan II A in gaseous phase and in ethanol

键名	气相	溶液相	差值
$R(C_2, C_3)$	1.419 7	1.420 8	0.001 1
$R(C_6, C_9)$	1.388 6	1.390 8	0.002 2
$R(C_6, H_{12})$	1.085 7	1.087 4	0.001 7
$R(C_7, C_8)$	1.421 1	1.422 6	0.001 5
$R(C_7, C_{38})$	1.501 1	1.491 6	-0.009 5
$R(C_8, C_9)$	1.395	1.393 9	-0.001 1
$R(C_9, H_{16})$	1.085 5	1.088 1	0.002 6
$R(C_{10}, C_{11})$	1.374 9	1.377 9	0.003 0
$R(C_{10}, H_{17})$	1.352 2	1.348 5	-0.003 7
$R(C_{11}, C_{20})$	1.445 4	1.447 9	0.002 5
$R(C_{11}, C_{36})$	1.450 1	1.440 4	-0.009 7
$R(O_{17}, C_{18})$	1.383	1.386 6	0.003 6
$R(C_{18}, H_{19})$	1.079 7	1.084 0	0.004 3
$R(C_{36}, O_{37})$	1.220 6	1.227 9	0.007 3
$R(C_{38}, O_{39})$	1.218 8	1.224 0	0.005 2

Table 2 Optimized bond lengths ( $\text{\AA}$ ) of Tan II A-Cu(II) in gaseous phase and in ethanol

键名	气相	溶液相	差值
$R(C_2, C_3)$	1.455 2	1.443 4	0.011 8
$R(C_2, C_6)$	1.414 4	1.410 5	0.003 0
$R(C_2, C_{25})$	1.517 9	1.528 8	-0.010 9
$R(C_3, C_4)$	1.508 4	1.511 8	-0.003 4
$R(C_3, C_7)$	1.412 5	1.408 3	0.004 2
$R(C_6, H_{12})$	1.083 5	1.086 2	-0.002 7
$R(C_7, C_8)$	1.446 9	1.442 5	0.004 4
$R(C_8, C_9)$	1.410 9	1.408 9	0.002 0
$R(C_9, H_{16})$	1.085 1	1.088 3	-0.003 2
$R(C_{11}, C_{20})$	1.417 1	1.408 0	0.009 1
$R(C_{25}, C_{27})$	1.568 4	1.556 2	0.012 2
$R(C_{36}, C_{38})$	1.566 8	1.556 5	0.010 3
$R(O_{37}, C_{U41})$	2.079 2	2.098 0	-0.018 8

本文报道了丹参酮 II A 与 Cu(II) 形成的配合物的实验和理论电子吸收光谱, 这为研究丹参酮 II A 的性质提供了新的信息。

### References

- [1] Wang Xihong, Morris-Natschke S L, LEE, Kuohsiung. Journal of Medicinal Research Reviews, 2007, 27(1): 133.  
[2] SUN Zhong-wei, ZHANG Lan, ZHU Shu-jia, et al(孙中伟, 张蓝, 竺淑佳, 等). Journal of Neuroscience Bulletin(神经科学通报), 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2010, 26(1): 8.

- [ 3 ] LIU Sh+qing, WANG Gang, TAO Hai-ying, et al(刘世清, 王 钢, 陶海鹰, 等). Journal of Chinese Traditional Medical Traumatology & Orthopedics(中国中医骨伤科杂志), 2001, 9(3): 13.
- [ 4 ] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [ 5 ] Liu Baoyu, Liu Zheng, Han Guocheng, et al. Journal of Molecular Structure, 2010, 975: 194.
- [ 6 ] Gorelsky S I. SWizard program. <http://www.sg-cjem.net/>, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
- [ 7 ] Gorelsky S I. Lever A B P, J. Organomet. Chem., 2001, 67: 187.
- [ 8 ] Ping Xiaofan, Guo Yong, Zhu Hua, et al. Journal of Theoretical & Computational Chemistry, 2009, 8(2): 203.
- [ 9 ] XU Ren sheng(徐任生). T anshinone Biology & A pplication(丹参生物学及其应用). Shanghai: Science Press(上海: 科学出版社), 1991. 87.
- [ 10 ] Crewell C J. Spectral Analysis of Organic Compounds(有机化合物的光谱分析). T ranslated by ZHOU Dai-ling, LI Guang-ying, XU Xin-long(周黛玲, 李广瑛, 徐新隆, 译). Shanghai: Science Technology Press(上海: 科学技术出版社), 1985. 27.

## Investigation on the Molecular Structures and Electronic Absorption Spectra of Tanshinone II A and Tanshinone II A-Cu( II ) Complex

SHI Jing<sup>1</sup>, SONG Yi<sup>2</sup>, ZHANG Chang-hua<sup>1</sup>, PENG Jin-feng<sup>1</sup>, LI Ping<sup>1\*</sup>

1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

2. Medicament Section of West China Hospital, Sichuan University, Chengdu 610041, China

**Abstract** Using an intensified spectroscopic detector CCD, the UV-Vis absorption spectra of tanshinone II A and Tanshinone II A-Cu(II) complex were acquired. The stable geometric structures of Tanshinone II A and Tanshinone II A-Cu(II) complex were obtained by using density functional theory method. Based on the optimized geometric structures, the electronic absorption spectra of Tanshinone II A and Tanshinone II A-Cu(II) complex in gas phase and in ethanol solution were calculated by using time-dependent density functional theory. Results show that the solvent effect induces the red shift of spectrum for Tanshinone II A and the blue shift of spectrum for Tanshinone II A-Cu(II) complex. The calculated absorption spectra including the solvent effect are in good agreement with the experimental results. The present work first measured and computed the electronic absorption spectra of Tanshinone II A-Cu(II) complex.

**Keywords** Tanshinone II A-Cu(II) complex; Electronic absorption spectrum; ICCD; TD-DFT

(Received Nov. 22, 2010; accepted Mar. 10, 2011)

\* Corresponding author