

三种黄酮类化合物荧光光谱的量子化学研究

苏 宇¹, 廖显威^{2*}, 刘 珊², 邓嘉莉²

1 川北医学院化学教研室, 四川 南充 637007

2 四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都 610066

摘 要 采用量子化学半经验方法 PM3 对三种黄酮类化合物的荧光光谱进行了理论研究。对各化合物优化后的构型作了振动分析, 均未出现虚频率。在此基础上, 采用单激发组态相互作用方法(CIS) 计算荧光光谱, 所有计算结果与实验值基本吻合。

主题词 黄酮; 荧光光谱; 量子化学; CIS

中图分类号: O641.12 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-0593(2006)06-1084-04

引 言

黄酮类化合物是植物界分布较广的一大类多酚类物质, 常以游离或糖苷形式存在于植物体内, 具有广泛的生物活性。大量研究表明, 黄酮类化合物有着优良的清除自由基、抗氧化以及抗突变、抑制肿瘤生长、抗病毒、抗菌、抗过敏等药理作用, 对治疗和预防心脑血管疾病以及保肝护肝、抵抗癌症、延缓衰老、消炎镇痛等有重要意义, 是一类具较高药物价值和开发前景的植物成分, 对黄酮类化合物的研究是目前天

然药物研究的热点之一^[1,2]。

黄酮类化合物的药理和药效作用与自身的结构紧密相关, 不同的黄酮类化合物结构上的差异可能导致药物作用途径和效果不同, 因此, 了解黄酮类化合物的结构对于筛选黄酮类药物、寻找新药的先导化合物十分必要。黄酮类化合物的结构鉴定常用的方法之一是解析样品在甲醇溶液和甲醇溶液中加入各种诊断试剂后的 UV 光谱^[3]。

我们采用量子化学半经验方法 PM3 对黄酮、高良姜素、山萘酚等物种化合物(其结构式见图 1) 的 UV 光谱进行了理论计算, 包括构型优化、振动分析和荧光光谱计算, 为研究

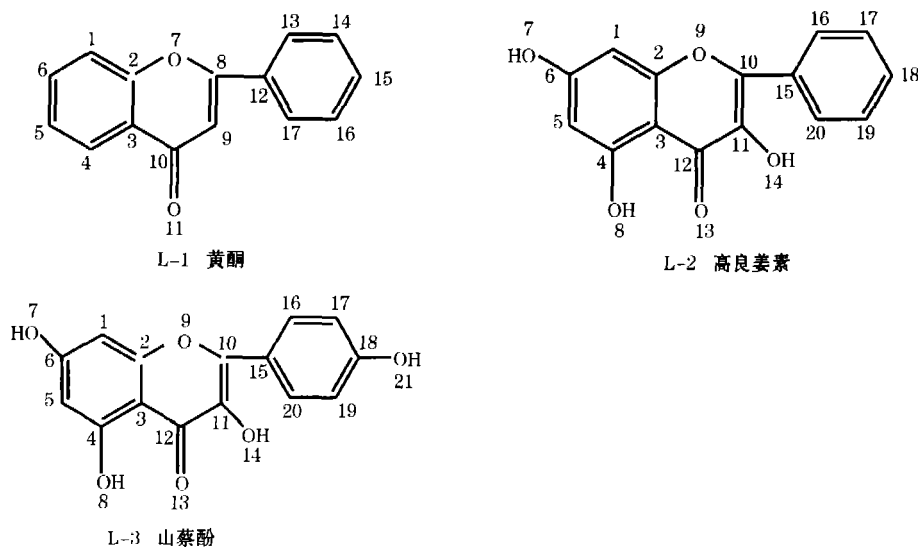


Fig 1 Structural formula of the three compounds

收稿日期: 2005-08-08, 修订日期: 2005-11-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20134020)和四川省教育厅重点科研项目(2003A086)资助

作者简介: 苏 宇, 女, 1958 年生, 川北医学院化学教研室副教授 * 通讯联系人

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

黄酮化合物分子结构提供了一种新的研究方法。

1 量子化学计算原理和研究方法

黄酮化合物的药理和药效作用与其荧光光谱有密切关系。荧光产生的机理可简单表述为

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

即电子从第一激发单重态跃迁回基态所产生的降级辐射。本文采用 PM3 方法对三种化合物进行几何构型全参数优化,对优化后的构型进行振动分析,在此基础上利用单激发组态相互作用方法(CIS)计算电子光谱。

限于作者现有的计算条件,在计算电子光谱时,最多选

用 20 个高占据轨道和 20 个低占据轨道,加上参考态(以基态为参考态)共 801 个组态(简记为 20×20)。经过 CIS 方法计算,求得基态到各激发态的垂直跃迁能及相应的振动强度,此即电子光谱的理论计算值。

2 结果与讨论

2.1 几何构型

黄酮化合物的结构特点是分子具有苯环结构,且具有较大的离域键。表 1 和表 2 分别列出了三种化合物的能量参数和构型参数。

Table 1 Total energy, heat of formation, and convergent gradient of the three compounds

Compounds	Total energy/(kJ·mol ⁻¹)	Heat of formation/(kJ·mol ⁻¹)	Convergent gradient/(kJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻¹)
L-1	-242 612 605	-7 875	0 004 18
L-2	-327595 692	-570 741	0 004 18
L-3	-355 926 218	-761 191	0 004 18

Table 2 Some structural parameters of the three compounds

Compounds	Bond length/Å	Bond angles/(°)	Torsion angles/(°)
L-1	C ₂ -O ₇ =1.380	∠C ₂ -O ₇ -C ₈ =117.386	∠C ₁ -C ₂ -O ₇ -C ₈ =179.721
	C ₈ =C ₉ =1.353	∠C ₃ -C ₁₀ -C ₉ =113.975	∠C ₄ -C ₃ -C ₁₀ -O ₁₁ =0.167
	C ₁₀ =O ₁₁ =1.220	∠C ₉ -C ₁₀ -O ₁₁ =122.482	∠O ₇ -C ₈ -C ₁₂ -C ₁₃ =5.363
	C ₈ -C ₁₂ =1.474	∠C ₈ -C ₁₂ -C ₁₃ =122.372	∠O ₇ -C ₈ -C ₁₂ -C ₁₇ =-174.836
	C ₁₂ -C ₁₃ =1.400		
L-2	C ₆ -O ₇ =1.361	∠C ₂ -O ₉ -C ₁₀ =118.965	∠C ₁ -C ₂ -O ₉ -C ₁₀ =179.406
	C ₂ -O ₉ =1.371	∠C ₃ -C ₁₂ -C ₁₁ =114.932	∠C ₄ -C ₃ -C ₁₂ -O ₁₃ =-0.160
	C ₁₀ =C ₁₁ =1.369	∠C ₁₁ -C ₁₂ -O ₁₃ =122.803	∠O ₉ -C ₁₀ -C ₁₅ -C ₁₆ =14.648
	C ₁₂ =O ₁₃ =1.235	∠C ₁₀ -C ₁₅ -C ₁₆ =121.805	∠O ₉ -C ₁₀ -C ₁₅ -C ₂₀ =-165.524
	C ₁₀ -C ₁₅ =1.471		
L-3	C ₆ -O ₇ =1.361	∠C ₂ -O ₉ -C ₁₀ =118.986	∠C ₁ -C ₂ -O ₉ -C ₁₀ =179.365
	C ₂ -O ₉ =1.371	∠C ₃ -C ₁₂ -C ₁₁ =114.939	∠C ₄ -C ₃ -C ₁₂ -O ₁₃ =-0.190
	C ₁₀ =C ₁₁ =1.370	∠C ₁₁ -C ₁₂ -O ₁₃ =122.837	∠O ₉ -C ₁₀ -C ₁₅ -C ₁₆ =14.506
	C ₁₂ =O ₁₃ =1.235	∠C ₁₀ -C ₁₅ -C ₁₆ =121.770	∠O ₉ -C ₁₀ -C ₁₅ -C ₂₀ =-165.677
	C ₁₀ -C ₁₅ =1.469	∠C ₁₇ -C ₁₈ -O ₂₁ =116.216	∠C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₈ -O ₂₁ =179.790
	C ₁₅ -C ₁₆ =1.403		∠C ₂₀ -C ₁₉ -C ₁₈ -O ₂₁ =-179.917
	C ₁₇ -C ₁₈ =1.403		
	C ₁₈ -O ₂₁ =1.365		

由表 2 数据可见: 化合物 L-2, L-3 中的 C₁₂=O₁₃ 的键长约为 1.235 Å, 比正常的 C=O 双键 1.220 Å 长, 说明羰基上的电子发生了部分离域。而 L-2, L-3 中的 C₁₀=C₁₁ 的键长均为 1.370 Å, 比正常的键 1.340 Å 长, 表明它们也发生部分离域。在三种化合物中含氧六元环同苯环所组成的二面角如下: 在 L-1 中, ∠C₁-C₂-O₇-C₈=179.721°, ∠C₄-C₃-C₁₀-O₁₁=0.167°; 在 L-2 中, ∠C₁-C₂-O₉-C₁₀=179.406°, ∠C₄-C₃-C₁₂-O₁₃=-0.160°; 在 L-3 中, ∠C₁-C₂-O₉-C₁₀=179.365°, ∠C₄-C₃-C₁₂-O₁₃=-0.190°, 表明在这三种化合物中, 含氧六元环同苯环处于

同一平面。另外, 从表 2 可知, 在 L-1 中, 含氧六元环与右侧苯环有大约 5° 的偏转。在 L-2, L-3 中含氧六元环与左侧苯环仍然处于同一平面, 但由于 11 位上取代基-OH 的引入, 产生的空间位阻使右侧的苯环偏转增大, 偏转角度由 5° 增大到大约 14°。

2.2 振动分析

判断分子是否处于稳定构型的一个重要方法是看它的振动光谱是否出现虚频率^[4], 对上述三种化合物进行振动分析, 其振动光谱均未出现虚频率, 说明构型优化基本合理。

表 3 列出了三种化合物分子的振动光谱数据, 给出了每

个分子三个最小振动频率和强度。

Table 3 Vibrational analyses of the three compounds

Compounds	Frequency/ cm^{-1}						Intensity/ ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)					
L-1	11.63	44.04	93.58	0.066	2.0	644.0	1.000	4.0				
L-2	28.34	42.64	67.39	0.001	7.0	250.0	0.144	0.0				
L-3	27.85	37.04	66.98	0.183	2.0	074.4	0.097	4.0				

2.3 前线分子轨道能量

有机分子的电子光谱(包括荧光光谱)与前线区域轨道能

量,特别是 HOMO 与 LUMO 之间的能级差 ΔE 有很大关系。

表 4 列出了这三种分子的前线区域轨道能量。其中 FOMO, TOMO, SOMO, HOMO 分别表示第四、第三、次高、最高占有轨道, LUMO, SUMO, TUMO, FUMO 分别表示最低、次低、第三、第四空轨道。由表 4 可以看出 3 种化合物均含离域 π 键, HOMO 与 LOMO 的能级差 ΔE 较小,离域 π 电子容易激发,如果完全忽略电子交换积分 K_{ij} 和库仑积分 J_{ij} ,则可由 ΔE 值估算从 HOMO 到 LUMO 的垂直跃迁能^[9]。

Table 4 FMO energy of the three compounds (eV)

Compounds	FOMO	TOMO	SOMO	HOMO	LUMO	SUMO	TUMO	FUMO	ΔE
L-1	-10.173	-10.133	-9.756	-9.299	-0.901	-3.373	0.031	0.051	8.398
L-2	-9.923	-9.750	-9.545	-8.907	-1.055	-0.502	0.037	0.262	7.852
L-3	-10.082	-9.709	-9.411	-8.735	-1.027	-0.484	0.048	0.162	7.708

2.4 荧光光谱

采用单激发组态相互作用(CIS)方法,分别取 20 个占有轨道、20 个未占有轨道,加上参考态(基态即为参考态)共计 801 个组态,计算了这三种化合物的电子光谱,结果见表 5。

所得结果与实验值^[6]基本一致。在 L-2, L-3 中,随着取代基-OH 的引入,共轭体系增大, HOMO 与 LUMO 的 ΔE 减小,谱线发生红移,与实验结果吻合。

Table 5 Electronic spectra of the three compounds

Compounds	HOMO	LUMO	Transition component	Coefficient	$\lambda_{\text{nm}}(\text{cal})$	$\lambda_{\text{nm}}(\text{exp})$
L-1	(41)	(42)	(41) $\rightarrow$ (42)	0.414 3	322.9	297 ^[6]
L-2	(50)	(51)	(50) $\rightarrow$ (51)	0.562 5	360.7	359 ^[6]
L-3	(53)	(54)	(53) $\rightarrow$ (54)	0.573 4	368.3	367 ^[6]

4 结 论

黄酮类化合物一般均有共轭 π 键,因其结构不同,其共轭程度有差异。共轭 π 键的大小,对其荧光光谱有较大的影

响。通过对其荧光光谱的研究,可进一步推测或确定其结构。用量子化学半经验方法处理的结果与实验值基本吻合。由于理论值是以理想气体分子模型计算所得,而实验值却与实验条件有关,故产生一定的误差是允许的。

参 考 文 献

- [1] LIU Peng, CHEN Rong-feng, CHANG Jun-biao, et al(刘 澎, 陈荣峰, 常俊标, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(11): 1671.
- [2] LIAO Xian-wei, LIANG Xiao-qin, WANG Ying, et al(廖显威, 梁晓琴, 王 莹, 等). Journal of Sichuan Normal University(Natural Science)(四川师范大学学报·自然科学版), 2002, 25(6): 632.
- [3] GAO Jiu-ming(高锦明). Phytochemistry(植物化学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 175.
- [4] Hehre W J, Radom L, Pople J A. Ab Initio Molecular Orbital Theory. New York: John Wiley & Sons, 1986. 227.
- [5] XU Guang-xian, LI Le-min, WANG De-min(徐光宪, 黎乐民, 王德民). Fundamental Principle of Quantum Chemistry and Ab Initio Calculation Method(量子化学基本原理与从头计算法·中册). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1985. 786.
- [6] Phytochemistry Research Group of Shanghai Institute of Medical Material, Chinese Academy of Sciences(Editing and Translating)(中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译). The Identification Manual of Flavonoid Compounds(黄酮体化合物鉴定手册). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1981.

Quantum Chemistry Study on Fluorescence Spectra of Three Flavonoid Compounds

SU Yu¹, LIAO Xian-wei^{2*}, LIU Shan², DENG Jia-li²

1. Teaching and Research Group of Chemistry, Northern Sichuan Medical College, Nanchong 637007, China

2. Department of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China

Abstract A theoretical study on three flavonoid compounds by semiempirical method is presented in the present paper. Their geometric configurations were optimized by the semiempirical method RHF/PM3. For all the optimal configurations, there is no imaginary frequency in vibrational analyses. On this basis, the electronic spectra were calculated by CIS method. All the calculated results are basically consistent with experimental values.

Keywords Flavonoid; Fluorescence spectra; Quantum chemistry; CIS

(Received Aug. 8, 2005; accepted Nov. 18, 2005)

* Corresponding author