四种黄酮类化合物荧光光谱的量子化学研究

廖显威[1], 苏　宇[2], 刘　珊[1], 邓嘉莉[1]

1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都　610066
2. 川北医学院化学教研室, 四川 南充　637007

摘　要　采用量子化学半经验方法 RHF/PM3 对四种黄酮类化合物的荧光光谱进行了理论研究。首先, 采用能量梯度法对各化合物的构型进行了优化。所得结果表明, 在 4 个化合物中, 左侧两个六元环均在同一个平面内, 而右侧苯环平面与该平面有大小不等的扭转角。对 4 个优化构型进行振动分析, 均未出现虚频率, 说明所得构型基本合理。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。

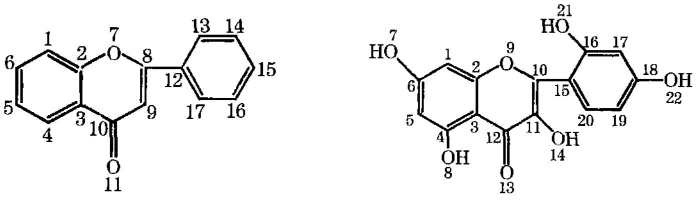
主题词　黄酮; 荧光光谱; 量子化学; CIS
中图分类号: O631.2, TN383.1　　文献标识码: A　　文章编号: 1000-0593(2006)08-1526-04

引　言

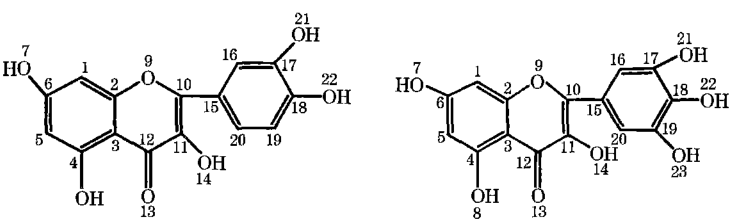
黄酮化合物是植物界分布较广的一大类多酚类物质, 常以游离或糖苷形式存在于植物体内, 具有广泛的生物活性。大量研究表明, 黄酮类化合物有着优良的清除自由基、抗氧化以及抗突变、抑制肿瘤生长、抗病毒、抗菌、抗过敏等药理作用, 对治疗和预防心脑血管疾病以及保肝护肝、抵抗癌症、延缓衰老、消炎镇痛等有重要意义, 是一类具较高药物价值和开发前景的植物成分, 对黄酮化合物的研究是目前天然药物研究的热点之一[1, 2]。

黄酮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、桑色素、槲



L-1黄酮　　L-2桑色素



L-3槲皮素　　L-4杨梅素

Fig 1　Structural formulas of the four compounds

收稿日期: 2005-06-01, 修订日期: 2005-08-28
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: 廖显威, 1947 年生, 四川师范大学化学与材料科学学院教授

皮素、杨梅素等物种化合物(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

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 方法对四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 分别列出了四种化合物的能量参数和构型参数。

Table 1　Some structural parameters of the four compounds

Compounds	Bond length/ Å	Bond angles/ (°)	Torsion angles/ (°)
L-1	$C_2-O_7=1.380$	$\angle C_2-O7-C_8=117.386$	$\angle C_1-C_2-O7-C_8=179.721$
	$C_8=C_9=1.353$	$\angle C_3-C_{10}-C_9=113.975$	$\angle C_4-C_3-C_{10}-O_{11}=0.167$
	$C_{10}=O_{11}=1.220$	$\angle C_9-C_{10}-O_{11}=122.482$	$\angle O7-C_8-C_{12}-C_{13}=5.363$
	$C_8-C_{12}=1.474$	$\angle C_8-C_{12}-C_{13}=122.372$	$\angle O7-C_8-C_{12}-C_{17}=-174.836$
	$C_{12}-C_{13}=1.400$		
L-2	$C_6-O7=1.360$	$\angle C_2-O9-C_{10}=119.249$	$\angle C1-C_2-O9-C_{10}=-176.768$
	$C_2-O9=1.374$	$\angle C_3-C_{12}-C_{11}=115.051$	$\angle C_4-C_3-C_{12}-O_{13}=-0.575$
	$C_{10}=C_{11}=1.369$	$\angle C_{11}-C_{12}-O_{13}=122.890$	$\angle O9-C_{10}-C_{15}-C_{16}=-18.905$
	$C_{12}=O_{13}=1.234$	$\angle C_{10}-C_{15}-C_{16}=123.854$	$\angle O9-C_{10}-C_{15}-C_20=161.765$
	$C_{10}-C_{15}=1.466$	$\angle C_{15}-C_{16}-O_{21}=124.968$	$\angle C_{10}-C_{15}-C_{16}-O_{21}=-0.616$
	$C_{15}-C_{16}=1.414$	$\angle C_{17}-C_{18}-O_{22}=122.830$	$\angle C_{16}-C_{17}-C_{18}-O_{22}=-179.674$
	$C_{16}-C_{17}=1.403$		
	$C_{16}-O_{21}=1.361$		
	$C_{18}-O_{22}=1.363$		
L-3	$C_6-O7=1.361$	$\angle C_2-O9-C_{10}=118.987$	$\angle C1-C_2-O_9-C_{10}=179.387$
	$C_2-O9=1.371$	$\angle C_3-C_{12}-C_{11}=114.942$	$\angle C_4-C_3-C_{12}-O_{13}=-0.135$
	$C_{10}=C_{11}=1.369$	$\angle C_{11}-C_{12}-O_{13}=122.803$	$\angle O9-C_{10}-C_{15}-C_{16}=14.512$
	$C_{12}=O_{13}=1.235$	$\angle C_{10}-C_{15}-C_{16}=121.474$	$\angle O9-C_{10}-C_{15}-C_20=-165.645$
	$C_{10}-C_{15}=1.470$	$\angle C_{16}-C_{17}-021=122.675$	$\angle C_{15}-C_{16}-C_{17}-O_{21}=179.994$
	$C_{15}-C_{16}=1.402$	$\angle C_{17}-C_{18}-O_{22}=117.613$	$\angle C_{16}-C_{17}-C_{18}-O_{22}=179.783$
	$C_{17}-C_{18}=1.417$		
	$C_{17}-O_{21}=1.369$		
	$C_{18}-O_{22}=1.365$		
L-4	$C_6-O7=1.360$	$\angle C_2-O_9-C_{10}=118.986$	$\angle C1-C_2-O9-C_{10}=179.366$
	$C_2-O_9=1.371$	$\angle C_3-C_{12}-C_{11}=114.938$	$\angle C_4-C_3-C_{12}-O_{13}=-0.150$
	$C_{10}=C_{11}=1.369$	$\angle C_{11}-C_{12}-O_{13}=122.761$	$\angle O9-C_{10}-C_{15}-C_{16}=15.331$
	$C_{12}=O_{13}=1.235$	$\angle C_{10}-C_{15}-C_{16}=121.490$	$\angle O_9-C_{10}-C_{15}-C_20=-164.825$
	$C_{10}-C_{15}=1.472$	$\angle C_{16}-C_{17}-0_{21}=122.268$	$\angle C_{15}-C_{16}-C_{17}-O_{21}=179.990$
	$C_{15}-C_{16}=1.400$	$\angle C_{17}-C_{18}-O_{22}=117.307$	$\angle C_{16}-C_{17}-C_{18}-O_{22}=179.707$
	$C_{17}-C_{18}=1.415$	$\angle C_{18}-C_{19}-O_{23}=116.818$	$\angle C_{17}-C_{18}-C_{19}-O_{23}=-179.692$
	$C_{17}-O_{21}=1.368$		
	$C_{18}-O_{22}=1.366$		
	$C_{19}-O_{23}=1.374$		

Table 2 Total energy, heat of formation and convergent gradient of the four 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	-384 254.225	-949.128	0.004 18
L-3	-384 238.491	-933.394	0.004 18
L-4	-412 560.265	-1 115.094	0.004 18

由表1数据可见：化合物L-2，L-3，L-4中的 $C_{12}═O_{13}$ 的键长约为1.235 Å，比正常的C═O双键1.220 Å长，说明羰基上电子发生了部分离域。而L-2，L-3，L-4中的 $C_{10}═C_{11}$ 的键长均为1.369 Å，比正常的C═C键1.340 Å长，表明它们也发生部分离域。注意4种化合物中的含氧六元环同苯环所组成的二面角：在L-1中，$\angle C_1—C_2—O_7—C_8 = 179.721°$，$\angle C_4—C_3—C_{10}—O11 = 0.167°$；在L-2中，$\angle C_1—C_2—O_9—C_{10} = -176.768°$，$\angle C_4—C_3—C_{12}—O_{13} = -0.575°$；在L-3中，$\angle C_1—C_2—O_9—C_{10} = 179.387°$，$\angle C_4—C_3—C_{12}—O_{13} = -0.135°$；在L-4中，$\angle C_1—C_2—O_9—C_{10} = 179.366°$，$\angle C_4—C_3—C_{12}—O_{13} = -0.150°$，表明含氧六元环同苯环基本上处于同一平面。在L-1中，含氧六元环与右侧苯环有大约5°的偏转。从表1数据可知，在L-2，L-3，L-4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°增大到大约在14°～18°。

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]，对上述四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列出了四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 four compounds

Compounds	Frequency/cm^{-1}			Intensity/(km·mol^{-1})		
L-1	11.63	44.04	93.58	0.066 2	0.644 0	1.000 4
L-2	28.95	39.24	70.86	0.048 3	0.062 2	0.061 3
L-3	21.52	36.07	66.12	0.035 2	0.033 8	0.127 6
L-4	18.59	35.71	66.46	0.019 3	0.002 2	0.295 4

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列出了这四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4种化合物均含离域π键，HOMO与LUMO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[5]。

Table 4 FMO' energy of the four 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	-9.862	-9.673	-9.502	-8.697	-1.126	-0.593	-0.105	0.249	7.571
L-3	-9.795	-9.677	-9.308	-8.666	-1.086	-0.535	-0.007	0.141	7.580
L-4	-9.784	-9.415	-9.400	-8.668	-1.144	-0.583	-0.037	0.112	7.524

2.4 荧光光谱

采用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，计算了这四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，L-4中，由于羟基—OH的引入，相比于黄酮，共轭体系均有不同程度的增大，故使HOMO-LUMO之间的能级差ΔE减小，谱线发生红移。

Table 5 Electronic spectra of the four compounds

Compounds	HOMO	LUMO	Transition component	Coefficient	λ/nm(cal)	λ/nm(exp)
L-1	(41)	(42)	(41) → (42)	0.414 3	322.9	297[6]
L-2	(56)	(57)	(56) → (57)	0.558 7	377.4	370[6]
L-3	(56)	(57)	(56) → (57)	0.556 2	374.7	370[6]
L-4	(59)	(60)	(59) → (60)	0.533 8	374.5	374[6]

3 结果与讨论

黄酮类化合物具有较大的共轭π键，其几何构型与其荧光光谱之间存在着一定的关系，研究其荧光光谱将有利于推测和确定其空间结构。本文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(刘 澎，陈荣峰，常俊标). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(11): 1671.

[2] LIAO Xian-wei, LIANG Xiao-qin(廖显威，梁晓琴). 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 Jin-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 Intio* 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 Science(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 Four Flavonoid Compounds

LIAO Xian-wei[1], SU Yu[2], LIU Shan[1], DENG Jia-li[1]

1. Department of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China
2. Teaching and Research Group of Chemistry, Northern Sichuan Medical College, Nanchong 637007, China

Abstract The semi-empirical method PHF/PM3 of quantum chemistry was used for studying the fluorescence spectra of four flavonoid compounds. Firstly, the geometries of these four compounds were optimized by energy gradient method. The results show that in these four copmounds, the two six-membered rings on the left are in the same plane, but these are different torsion angles between this plane and the benzene-ring plane on the right. Secondly, vibrational analyses were performed for the four optimized configurations. There is no imaginary frequency in vibrational analyses. This indicates that the optimized configurations are essentially reasonable. Finally, 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 Jun. 1, 2005; accepted Aug. 28, 2005)