

Hypocrellin A 与二苄胺和 N-甲基苄胺的光化学反应*

陈永宽^a, 李聪^b, 台虹^c, 古昆^b, 汪汉卿^{a**}, 陈远藤^a

(a. 中国科学院兰州化学物理研究所, OSSO 国家重点实验室, 兰州 730000 ;

b. 云南大学应用化学系, 昆明 650091 ; c. 云南省第一人民医院检验科, 昆明 650032)

摘要: 为了探讨 Hypocrellin A (HA)与胺基衍生物反应的自由基形成机制,我们采用 ESR 谱分别研究了 HA 与二苄胺 (DBA)和 N-甲基苄胺 (NMBA)的光化学反应. 在含胺类物质和溶解氧的溶剂系统下,可见光照射 HA 激发成 HA* ,然后将溶解氧转变成¹O₂, ¹O₂ 诱导 DBA 或 NMBA 的氯仿溶液都能产生半醌自由基和氮氧自由基. 氮氧自由基的信号强度随光照时间的增加而减弱,而半醌自由基的信号强度随光照时间的增加而增强. 氮氧自由基的含量与光照产生的半醌自由基成反比. 在除氧条件下,光照含 HA 和 DBA 的氯仿溶液体系时,半醌自由基是主要的自由基. 结果表明,在有氧的氯仿溶液中,HA 诱导胺类物质生成 HA 半醌自由基.

关键词: Hypocrellin A ;二苄胺 ;N-甲基苄胺 ;光化学反应

中图分类号 :O644 文献标识码 :A

Photochemical Reactions of Hypocrellin A with Dibenzylamine and N-methylbenzylamine*

Chen Yongkuan^a, Li Cong^b, Tai Hong^c, Gu Kun^b, Wang Hanqing^{a**}, Chen Yuanteng^a

(a. State Key Laboratory of OSSO, Lanzhou Institute of Chemistry Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000 ;

b. Department of Application Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091 ;

c. Department of Clinical Laboratory, First Peoples Hospital of Yunnan Province, Kunming 650032)

Abstract In order to discuss the free radicals formation mechanism of Hypocrellin A (HA) with amino derivatives, the electron-spin resonance (ESR) spectroscopy was adopted to study the photochemistry on HA with dibenzyl amine (DBA) and N-methyl benzyl amine (NMBA), respectively. When HA with DBA or NMBA in chloroform solution was illuminated with visible light, singlet oxygen, semiquinone radical and oxynitride radical were formed depending on the condition of the solvent system containing the amino-substituted and solved oxygen. The signal intensity of oxynitride radical decreased with increasing the illumination time, and the signal intensity of semiquinone radical increased with increasing the illumination time. The oxynitride radical content was in inverse ratio with the semiquinone radical generated by being irradiated. In the aerobic system of chloroform solution containing DBA/HA, smiquinone radical was the main radical irradiated. The results indicated that HA induced amino derivatives into HA semiquinone radical.

Keywords Hypocrellin A, Diphenylamine, N-methylphenylamine, Photochemical reaction

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20262007) and the Natural Science Foundation of Yunnan province (2000C0106M).

** Corresponding author, Tel : 0931-8277621, E-mail : whqwt@ hotmail. com

Received 22 April 2003 ; in final form 21 July 2003.

1 引 言

Hypocrellin A (HA) 是一种新型的光敏性色素和光敏性药物^[1,2](图 1). 最早,它是从野生于中国云南西北部的真菌 *Hypocrella bambusae* (B. Et Br) sacs 中提取得到的. 在 80 年代早期已经报道了它的光敏作用^[3],并证明 HA 具有产生 $^1\text{O}_2$ 的作用. 同时,有人还观测到的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}^{\cdot-}$ 的产生,据推测,HA 对生物系统的损伤机理与上述作用有关^[4]. HA 的光敏作用是由于激发态氧与多种有机自由基之间相互作用而导致的. 半醌自由基负离子 ($\text{HA}^{\cdot-}$) 的衰减动力学研究也证实了这一点^[5]. 通过自身的光敏氧化反应,HA 能够产生不稳定的过氧化物,然后释放 $^1\text{O}_2$ 后转变成母体化合物 HA. 通过光物理和光化学的方法也证明 HA 与胺类化合物的氧激发态的转移作用^[6]和光氧化作用^[7]. HA 的类似物 Hypocrellin B (HB) 和二氢吡啶衍生物间的光化学反应的研究结果还表明,HB 的光动力学机理与它的物理化学特性有关^[7].

在本工作中,我们研究了 Hypocrellin A 和 N-甲基苄胺的光化学行为,以及可能的氧转换机理.

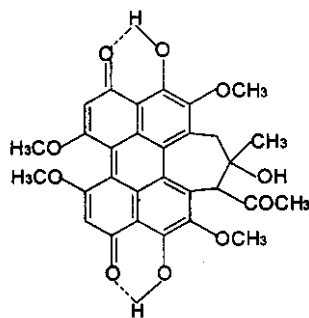


图 1 HA 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure

2 材料和方法

2.1 试剂

HA 是按照文献[8]提取分离的. *Hypocrella bambusae* 采集于中国云南省的丽江地区. 氯仿(分析纯,天津化学试剂厂);二苄胺(DBA)(分析纯,北京化学试剂厂);N-甲基苄胺(NMBA)(分析纯,日本东京化成公司);其他试剂均为分析纯,并且在使用前进行蒸馏.

2.2 仪器

光源采用 500 W 可见光灯. ESR 谱采用 Varian

E-115 核磁共振仪,工作参数为:微波功率 5 mW;微波频率 9.475 MHz;调制频率 100 kHz;调制幅度 1.0×10^{-4} 扫描范围 20 mT;时间常数 0.25;扫描时间 30 min;调制宽度 0.2 mT;增益 2.5×10^4 ;测量温度 20°C. 采用 ESR 检测的自旋捕捉方法确定单线态氧、半醌自由基和氮氧自由基.

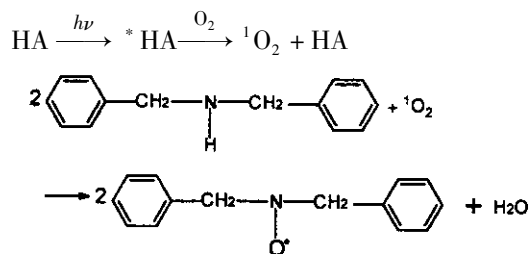
2.3 DBA/HA 和 NMBA/HA 溶液体系的制备

HA (0.01 mol) 溶解于 10 mL 新蒸馏过的氯仿中,然后与 1 mL 的 1 mol/L DBA 或 NMBA 氯仿溶液混合. 混合液分别为 DBA/HA 和 NMBA/HA.

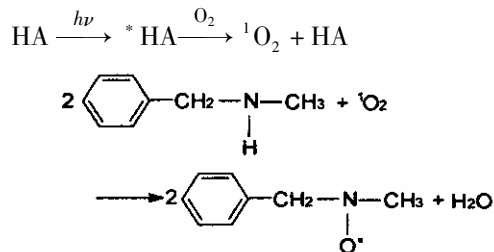
3 结果与讨论

采用 ESR 仪检测 DBA/HA 和 NMBA/HA 氯仿溶液中光敏作用产生的 $^1\text{O}_2$. 当光照含 DBA/HA 或 NMBA/HA 的饱和氧溶液时,分别得到 ESR 图谱(图 2). 光照 DBA/HA 的氯仿溶液 6 min,产生一个 ESR 的强信号,如图 2a 所示, $a_{\text{H}}(\text{CH}_2) = 0.9 \text{ mT}$, $a_{\text{N}} = 1.55 \text{ mT}$ 和 $g = 2.0056$.

这个强吸收可能就是氮氧自由基. 其可能的形成过程为:



当光照 NMBA/HA 的氯仿溶液 6 min,也产生一个 ESR 的强吸收,如图 2b 所示, $a_{\text{H}}(\text{CH}_2) = 0.9 \text{ mT}$, $a_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 1.2 \text{ mT}$, $a_{\text{N}} = 1.55 \text{ mT}$. 这个强吸收也可能是氮氧自由基. 其可能的形成过程为:



在有氧的 DBA/HA 氯仿溶液中,我们检测到氮氧自由基(peak3)和半醌自由基(peak7). 信号 peak3 的强度随光照时间的增加而减弱,而信号 peak7 的强度随光照时间的增加而增强如图 3. 这可能是由于溶液中的溶解氧,随光照时间的增加而逐渐减少所致. 相反,半醌自由基却是增加的. 有关

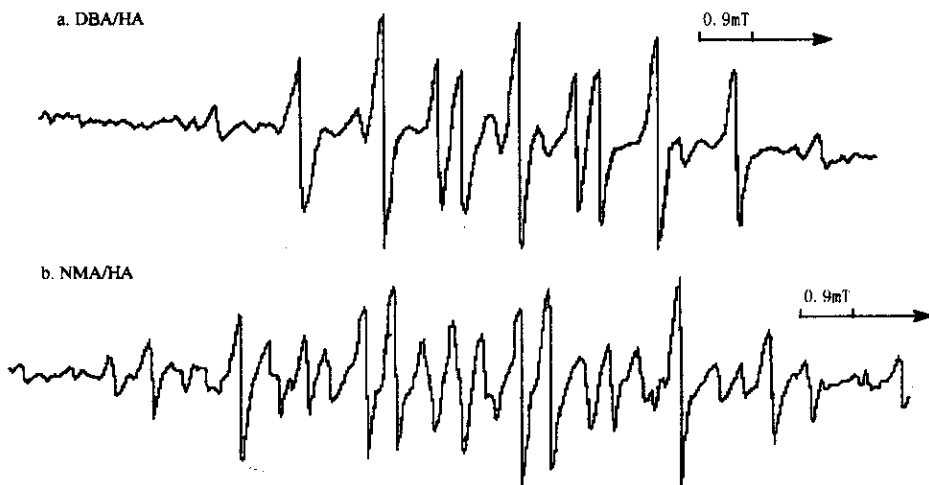


图 2 光照含氧 DBA/HA 和 NMA/HA 氯仿溶液产生氮氧自由基的 ESR 谱图
 Fig. 2 ESR spectrum of nitroxide radical produced by irradiation of an oxygenated chloroform solution of DBA/HA and NMBA/HA

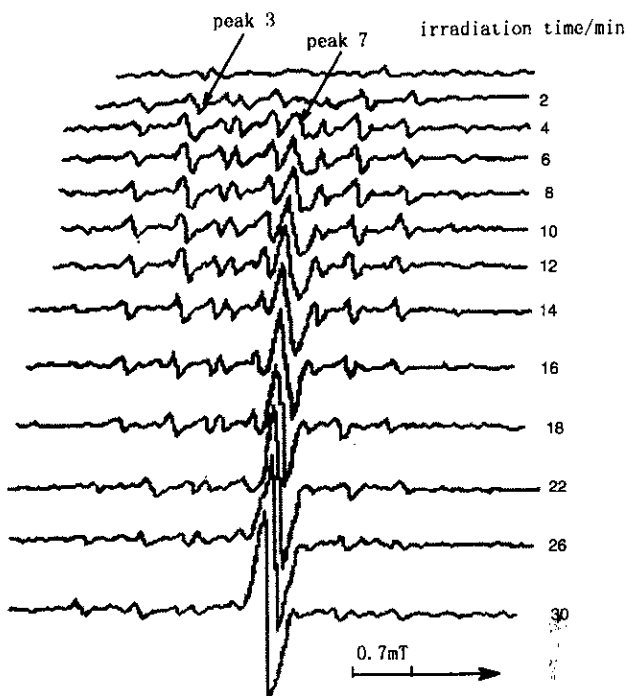


图 3 光照 DBA/HA 随时间变化的 ESR 谱图
 Fig. 3 ESR spectrum intensity during illumination of DBA/HA with time

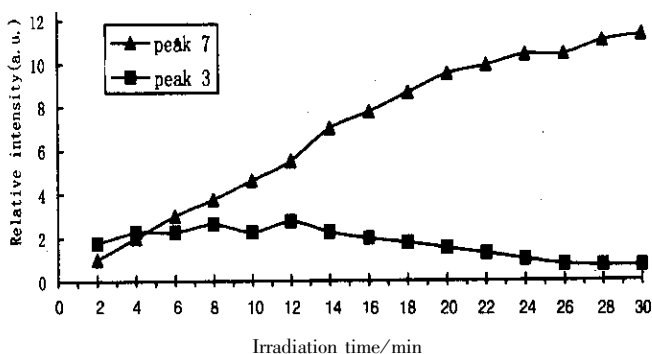


图 4 光照 DBA/HA 溶液 peak7 和 peak3 信号强度变化图
 Fig. 4 Signal intensity of peak 7 and peak 3 during illumination of solution of DBA/HA

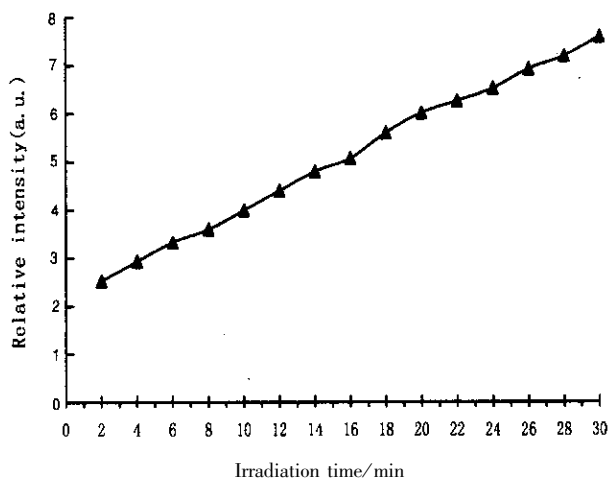


图 5 光照 DBA/HA 溶液 peak7 信号强度变化图
 Fig. 5 Signal intensity of peak 7 during illumination of DBA/HA

DBA/HA 的 peak3 和 peak7 强度随光照时间的变化见图 4.

在除氧条件下,在 DBA/HA 的氯仿溶液中,我们只检测到半醌自由基的信号(peak 7),而没有检测到氮氧自由基的信号图 5. 结果表明,在有氧存在下光激发 DBA/HA 可以产生氮氧自由基. 可能的过程

为：



用干燥氙气来除去溶解在溶液中的氧气 30 min 后,光照 NMBA/HA 的氯仿溶液后只检测到半醌自

由基的 ESR 强信号,结果如图 6 所示, $a_N = 1.55 \text{ mT}$, $g = 1.55 \text{ mT}$. 结果表明,在此条件下,并不产生氮氧自由基. 很显然,氧气在氮氧自由基的形成机理中起着非常重要的作用.

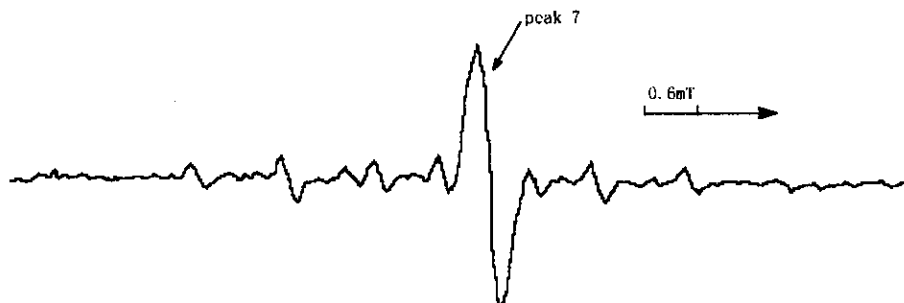


图 6 光照除氧 DBA/HA 氯仿溶液产生半醌自由基(peak 7)的 ESR 谱图

Fig. 6 ESR spectrum of semiquinone radical (peak 7) produced by irradiation of an oxygen-eliminated chloroform solution of DBA/HA

4 结 论

总之,HA 的分析实验数据表明,它是一个潜在的光敏活性物质. 在含胺类物质和溶解氧的溶剂系统中,光照下 HA 激发成 ${}^* \text{HA}$,然后将溶解氧转变成 ${}^1\text{O}_2$. 另一方面, ${}^1\text{O}_2$ 可以将胺类物质转变成氮氧自由基. 从图 5 可以得出这样的结论,氮氧自由基的信号强度随光照时间的增加而减弱,而半醌自由基的信号强度随光照时间的增加而增强. 氮氧自由基的含量与光照产生的半醌自由基成反比,这是因为溶解氧随光照时间增加而减少. 在除氧条件下,光照含 HA 和 DBA 的氯仿溶液体系时,半醌自由基是主要的自由基. 光照 20 min 后,随着 DBA 的转变,ESR 谱图中的自由基信号将逐渐消失. 这说明在 HA 的氯仿溶液体系中 DBA 诱导产生 HA 半醌自由基.

参 考 文 献

- [1] Diwu Z J. *Photochem. Photobiol.* ,1995 ,**61** :529
- [2] Dong C Y , Jia H T , Zhang L , Ma C M. *Chin. J. Biochem.* ,1987 ,**3** :468
- [3] Chen Y T , Wan X Y , Liu X X. *Acta Fungus Sinica.* , 1982 ,**1** :111
- [4] Zang L Y , Zhang Z Y. *Photochem. Photobiol.* ,1990 ,**52** : 611
- [5] Fu N W , Chu Y X , An J Y. *Acta Pharm. Sin.* ,1989 ,**10** : 371
- [6] Zhang W G , Weng M , Pang S Z , et al. *J. Photochem. Photobio. B : Biol.* ,1998 ,**44** :21
- [7] Wu T , Shen J Q , Song A M , et al. *J. Photochem. Photobio. B : Biol.* ,2000 ,**57** :14
- [8] An J Y , Zhao K H , Jiang L J. *Sciences in China B* ,1991 , **3** :233