

7-甲氧基香豆素和5,6,7,8-四甲氧基香豆素结构和紫外光谱的理论研究

李佳怡, 李会吉*, 孙海杰*, 刘思哲, 王浩淼, 薛越珂, 刘梦垚, 蒋欣欣

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2023年11月13日; 录用日期: 2023年12月29日; 发布日期: 2024年1月8日

摘要

采用密度泛函理论方法系统地研究了7-甲氧基香豆素和5,6,7,8-四甲氧基香豆素。相对于7-甲氧基香豆素, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的C5、C6、C8上增加了吸电子基团甲氧基, 导致5,6,7,8-四甲氧基香豆素的甲氧基中O与取代基位置C5、C6、C7、C8的键长C5-O11、C6-O12、C7-O13和C8-O14的键长都变长, 且C5、C6、C8的电荷变为了正电荷。7-甲氧基香豆素在310 nm处峰和5,6,7,8-二甲氧基香豆素在312 nm处峰都是因为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电荷转移激发; 7-甲氧基香豆素在241 nm处峰和5,6,7,8-二甲氧基香豆素在244 nm处峰都是由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 局域激发; 7-甲氧基香豆素在197 nm处峰是由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 局域激发而5,6,7,8-二甲氧基香豆素在211 nm处峰不仅由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 局域激发还有 $n \rightarrow \pi^*$ 局域激发。

关键词

7-甲氧基香豆素, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素, 几何结构参数, 紫外光谱

Theoretical Study on Structure and UV Spectra of 7-Methoxycoumarin and 5,6,7,8-Tetramethoxycoumarin

Jiayi Li, Huiji Li*, Haijie Sun*, Sizhe Liu, Haomiao Wang, Yueke Xue, Mengyao Liu, Xinxin Jiang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: Nov. 13th, 2023; accepted: Dec. 29th, 2023; published: Jan. 8th, 2024

Abstract

7-methoxycoumarin and 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin were studied systematically by density

*通讯作者。

文章引用: 李佳怡, 李会吉, 孙海杰, 刘思哲, 王浩淼, 薛越珂, 刘梦垚, 蒋欣欣. 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素结构和紫外光谱的理论研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(1): 1-9. DOI: 10.12677/hjct.2024.141001

functional theory. Compared with 7-methoxycoumarin, C5, C6, and C8 of 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin increased the electron-absorbing group methoxy, the C5-O11, C6-O12, C7-O13, and C8-O14 bond lengths of O in the methoxy group of 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin and substituent's C5, C6, C7, C8, become longer, and the charges of C5, C6, and C8 become positive. The peak at 310 nm of 7-methoxycoumarin and the peak at 312 nm of 5,6,7,8-dimethoxycoumarin are both due to $\pi \rightarrow \pi^*$ charge transfer excitation. The peaks of 7-methoxycoumarin at 241 nm and 5,6,7,8-dimethoxycoumarin at 244 nm are both due to $\pi \rightarrow \pi^*$ local excitation. The peak at 197 nm of 7-methoxycoumarin is due to $\pi \rightarrow \pi^*$ local excitation while the peak at 211 nm of 5,6,7,8-dimethoxycoumarin is due not only to $\pi \rightarrow \pi^*$ local excitation but also to $n \rightarrow \pi^*$ local excitation.

Keywords

7-Methoxycoumarin, 5,6,7,8-Tetramethoxycoumarin, Geometric Structure Parameters, Ultraviolet Spectrum

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

香豆素类化合物及其衍生物广泛的存在于 800 多种的植物或微生物中, 种类高达 1000 多种, 具有多种生物活性, 如抗癌、抗菌、抗病毒、抗凝血、抗氧化、抗骨质疏松等, 其已经在医药和化妆品相关领域被普遍使用[1]。前人的研究表明, 香豆素类化合物及其衍生物具有的多种生物活性, 主要源于其杂环与生物各种活性位点的非共价相互作用, 即静电相互作用、范德华力和 π - π 作用等[2]。因此, 研究香豆素类化合物及其衍生物的抑菌活性、作用机制和构效关系具有重要意义。

7-甲氧基香豆素是一种常温条件下性质稳定的重要有机化工原料, 是高活性取代类香豆素化合物(如 6,7-二甲氧基香豆素、蛇床子素等)合成过程中的一种重要中间体, 作为香豆素类化合物的一种, 其自身同样具有一定的生物活性, 可以直接应用于医药、香料等多种精细化工行业, 具有较高的经济价值[3]。李在兴研究了 7-甲氧基香豆素的合成[3]。乌柏具有治疗跌打扭伤、痈疮、毒蛇咬伤及便秘等的功能[4] [5], 苦笋具有清热除烦、除湿、利水的功效, 主治热病烦渴、湿热黄疸、小便不利、脚气等症[6]。椿皮具有清热燥湿、收涩止带、止泻、止血, 用于治疗赤白带下、湿热泻痢、久泻久痢、便血、崩漏等症[7]。张永丽和漆淑华等人从中药材的乌柏中提取出 5,6,7,8-四甲氧基香豆素[4] [5], 卢辛甜等人从苦笋分离出 5,6,7,8-四甲氧基香豆素[6], 麦景标等人在椿皮中发现 5,6,7,8-四甲氧基香豆素[7]。而 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的微观结构、紫外光谱的构效关系仍需进一步研究。因此, 本文主要采用密度泛函理论方法研究 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的几何结构、电荷分析、紫外光谱与构效关系。

2. 计算方法

密度泛函理论(DFT)方法是研究多电子体系电子结构的量子力学的方法。本文采用 DFT 的 B3LYP/6-31G(d)方法对 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素进行初步几何结构优化, 找出了最优结构, 并进行频率分析, 确认没有虚频。首先对其几何结构参数、电荷进行分析, 然后, 基于含时密度泛函理论(TD-DFT), 利用 PBE1PBE/6-311+G(2d,p)方法获取了 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的重要的前线分子轨道能量, 并计算了在甲醇溶液中 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的紫外理论

光谱。甲醇溶剂通过 SMD 溶剂模型实现。以上计算皆借助于量子化学计算软件 Gaussian09 完成。最后通过 GaussView 和 Multiwfn 软件进一步采用空穴 - 电子分析方法全面考察电子激发特征。

3. 结果与讨论

3.1. 几何构型参数分析

7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素由 DFT 的 B3LYP/6-31G(d)方法而获得的最优几何结构, 见图 1, 它们的几何结构参数分别列于表 1 和表 2。由表 1 的数据可知, 7-甲氧基香豆素中 O1-C2 的键长长于 O1-C9 键长, C5-C6、C7-C8、C9-C10 的键长长于 C3-C4 的键长, 而 C5-C10、C6-C7、C8-C9 短于 C2-C3 和 C4-C10 的键长。由表 2 的数据可知, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中 O1-C2 的键长长于 O1-C9 键长, C5-C6、C7-C8、C9-C10 的键长长于 C3-C4 的键长, 而 C5-C10、C6-C7、C8-C9 短于 C2-C3 和 C4-C10 的键长。C5-O11、C6-O12、C7-O13 和 C8-O14 的键长比较发现, $C5-O11 < C7-O13 < C8-O14 < C6-O12$ 。

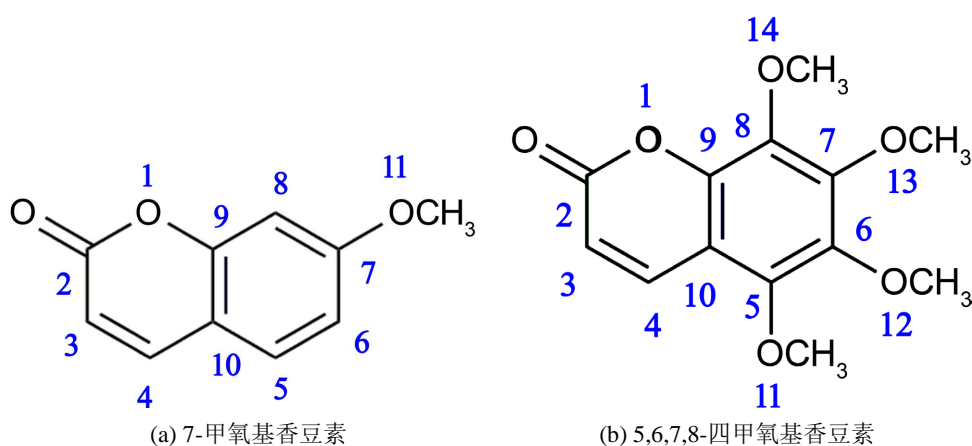


Figure 1. Geometric configuration of 7-methoxycoumarin and 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin
图 1. 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素几何构型

Table 1. Bond length data of 7-methoxycoumarin

表 1. 甲氧基香豆素的键长数据

键	键长	键	键长	键	键长
O1-C2	1.4005	C4-C10	1.4376	C7-O11	1.3581
O1-C9	1.3642	C5-C10	1.4038	C8-C9	1.3885
C2=O	1.2078	C5-C6	1.3882	C9-C10	1.4127
C2-C3	1.4581	C6-C7	1.4090		
C3-C4	1.3536	C7-C8	1.3995		

Table 2. Bond length data of 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin

表 2. 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的键长数据

键	键长	键	键长	键	键长
O1-C2	1.4019	C5-C10	1.4188	C5-O11	1.3623
O1-C9	1.3634	C5-C6	1.4012	C6-O12	1.3754

续表

C2=O	1.2081	C6-C7	1.4160	C7-O13	1.3690
C2-C3	1.4550	C7-C8	1.4004	C8-O14	1.3702
C3-C4	1.3542	C8-C9	1.4017		
C4-C10	1.4385	C9-C10	1.4046		

对比表 1 和表 2 数据可知, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中取代基 C5-O11、C6-O12、C7-O13 和 C8-O14 的键长均长于 7-甲氧基香豆素中取代基 C7-O11 的键长; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 O1-C2 的键长长于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 O1-C2 的键长; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 O1-C9 的键长短于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 O1-C9 的键长; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C2=O 的键长长于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C2=O 的键长; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C3-C4、C5-C6、C7-C8 的键长均长于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C3-C4、C5-C6、C7-C8 的键长; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C9-C10 的键长短于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C9-C10 的键长; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C4-C10、C5-C10、C6-C7、C8-C9 的键长均长于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C4-C10、C5-C10、C6-C7、C8-C9 的键长; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C2-C3 的键长短于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C2-C3 的键长。

7-甲氧基香豆素的 Mulliken 电荷数据列于表 3, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的 Mulliken 电荷数据列于表 4。对比表 3 和表 4 数据可知, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中取代基 O11、O12、O13 和 O14 的电荷相较于 7-甲氧基香豆素中取代基 O11 的电荷负电荷变多; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 O1 的电荷相较于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 O1 的电荷负电荷变多; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 O15 的电荷相较于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 O12 的电荷负电荷变多; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C2 的电荷相较于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C2 的电荷正电荷变少; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C3、C4 的电荷相较于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C3、C4 的电荷负电荷变少; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中母体中 C7、C9、C10 的电荷相较于 7-甲氧基香豆素中取代基母体中 C7、C9、C10 的电荷正电荷变少。

Table 3. Mulliken electric charge data of 7-methoxycoumarin

表 3. 7-甲氧基香豆素的 Mulliken 电荷数据

原子	电荷	原子	电荷	原子	电荷
O1	-0.522	C5	-0.208	C9	0.325
C2	0.595	C6	-0.195	O12 (氧双键)	-0.465
C3	-0.225	C7	0.390		
C4	-0.119	O11	-0.502		
C10	0.127	C8	-0.236		

Table 4. Mulliken electric charge data of 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin

表 4. 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的 Mulliken 电荷数据

原子	电荷	原子	电荷	原子	电荷
O1	-0.526	O11	-0.525	O14	-0.529
C2	0.594	C6	0.277	C9	0.270

续表

C3	-0.223	O12	-0.528	O15 (氧双键)	-0.469
C4	-0.104	C7	0.280		
C10	0.064	O13	-0.525		
C5	0.261	C8	0.274		

此外, 相对于 7-甲氧基香豆素, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的 C5、C6、C8 上增加了甲氧基基团, 而甲氧基是吸电子基团, 导致 5,6,7,8-四甲氧基香豆素 C5、C6、C8 的电荷变为了正电荷。

3.2. 分子轨道分析

7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的 HOMO-3、HOMO-2、HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1、LUMO+2、LUMO+3 前线分子轨道能级如图 2 所示, 7-甲氧基香豆素的 LUMO 分子轨道对应的能级为 -1.84 eV, HOMO 分子轨道对应的能级为 -6.51 eV, 所以 7-甲氧基香豆素的 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 为 4.67 eV。5,6,7,8-二甲氧基香豆素的 LUMO 分子轨道对应的能级为 -1.96 eV, HOMO 分子轨道对应的能级为 -6.46 eV, 所以 5,6,7,8-二甲氧基香豆素的 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 为 4.49 eV。与 7-甲氧基香豆素的 $\Delta E_{\text{H-L}}$ (4.67 eV) 对比, 5,6,7,8-二甲氧基香豆素的 $\Delta E_{\text{H-L}}$ (4.49 eV) 降低。紫外光谱的最大吸收峰与相关, $\Delta E_{\text{H-L}}$ 越低, 紫外光谱的波长越大。由此推出, 相对于 7-甲氧基香豆素, 5,6,7,8-二甲氧基香豆素的紫外光谱最大波长会发生红移。

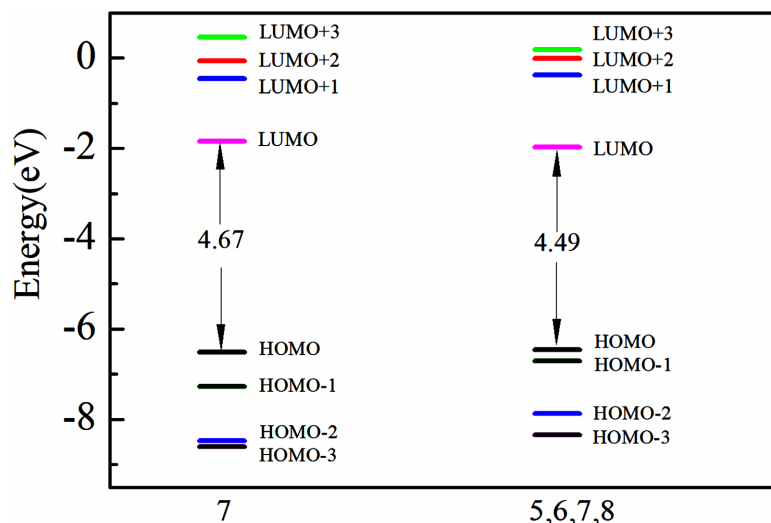


Figure 2. Frontier molecular orbital energy of 7-methoxycoumarin and 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin
图 2. 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的分子轨道能

3.3. 紫外光谱及构效分析

如图 3, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素在 312 nm 处的峰值相较于 7-甲氧基香豆素的 310 nm 处的峰发生了 2 nm 的红移; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素在 244 nm 处的峰值相较于 7-甲氧基香豆素的 241 nm 的峰发生了 3 nm 处的红移; 5,6,7,8-四甲氧基香豆素在 211 nm 处的峰值相较于 7-甲氧基香豆素的 197 nm 的峰发生了 14 nm 处的红移。可见, 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的紫外光谱数据情况, 与根据图 2 分子轨道数据推出的结论是一致的。

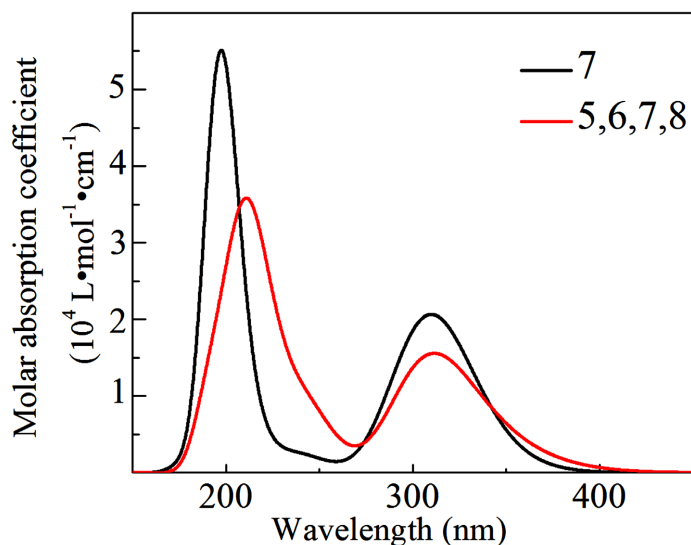


Figure 3. Comparison of ultraviolet spectra of 7-methoxycoumarin and 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin
图 3. 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的紫外光谱比较

利用 PBE1PBE/6-311+g(2d,p)方法得到的 7-甲氧基香豆素在甲醇溶液中的紫外光谱及跃迁贡献如图 4，紫外光谱的峰值分别位于 310 nm、241 nm、197 nm。利用空穴 - 电子分析方法全面考察 7-甲氧基香豆素电子激发特征。根据表 5，对于 7-甲氧基香豆素在 310 nm 处峰， $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁的贡献是 82.1%， D 指数为 1.574 Å 相对较大、 S_r 较大、 t 略负，结合图 5 中 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁的空穴 - 电子分布图，可知 310 nm 峰是由于 7 位上甲氧基中 O 与苯环形成 p- π 共轭到内酯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电荷转移激发。对于 241 nm 处峰， $S_0 \rightarrow S_3$ 跃迁贡献是 99.8%， D 指数很小、 S_r 为 0.78 Å 较大、 t 值为负，即空穴和电子分布没有明显分离，如图 5 所示。因此 241 nm 峰是整体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 局域激发。对于 197 nm 处峰， $S_0 \rightarrow S_8$ 跃迁的贡献是 67.1%，表 5 中 D 值为 0.59 Å 较小， S_r 指数较大且 t 值为负值，表明空穴电子分离不明显，结合空穴 - 电子分布图 5，可知 197 nm 处峰是因为 7 位上甲氧基中 O 和苯环形成的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 局域激发。

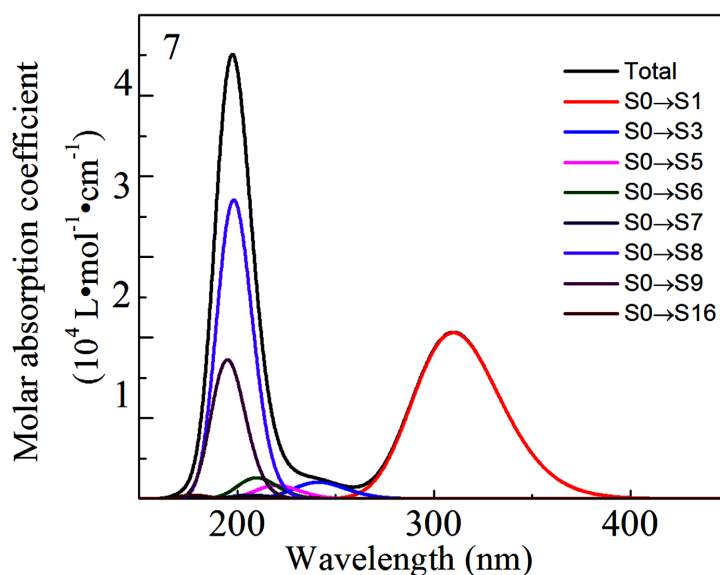


Figure 4. The UV spectra and transition contributions of 7-methoxycoumarin
图 4. 7-甲氧基香豆素的紫外光谱及跃迁贡献图

Table 5. Hole-electron distribution parameters of 7-methoxycoumarin
表 5. 7-甲氧基香豆素的空穴 - 电子分布参数

取代基位置	吸收峰(nm)	激发类型	贡献权重(%)	$D(\text{Å})$	Sr	$t(\text{Å})$
7	310	S0→S1	82.1	1.57	0.72	□ -0.56
	241	S0→S3	99.8	0.33	0.78	□ -1.33
	197	S0→S8	67.1	0.59	0.80	□ -1.17

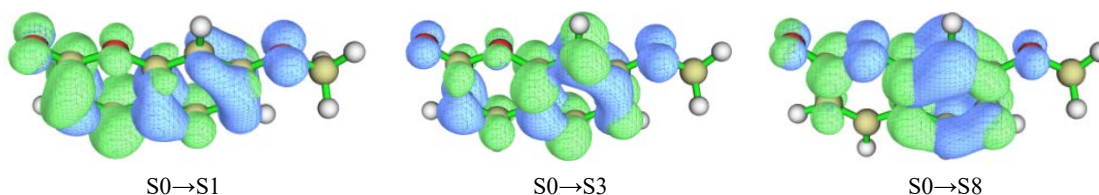


Figure 5. Hole-electron profile of 7-methoxycoumarin (isovalue = 0.002)
图 5. 7-甲氧基香豆素的空穴-电子分布图(isovalue = 0.002)

5,6,7,8-四甲氧基香豆素在甲醇溶液中的紫外光谱及跃迁贡献如图 6, 紫外光谱的峰值分别位于 312 nm、244 nm、211 nm。5,6,7,8-四甲氧基香豆素的空穴 - 电子分布参数列于表 6。相对于 7-甲氧基香豆素来说, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素(S0→S2)跃迁的贡献是 92.9%, D 指数相对较大、 Sr 指数大、 t 值为负, 说明空穴和电子没有显著分离, 再结合空穴 - 电子分布图 7, 可知 312 nm 峰是由于 6 和 7 位上甲氧基中 O 与苯环形成 p- π 共轭到内酯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电荷转移激发。

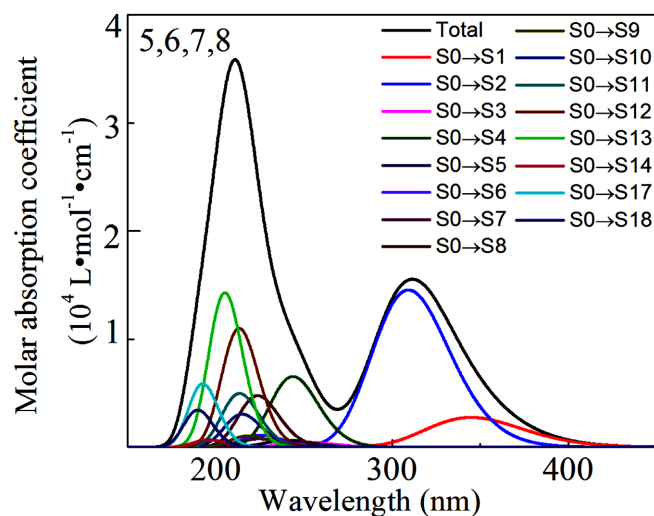


Figure 6. The UV spectra and transition contributions of 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin
图 6. 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的紫外光谱及跃迁贡献图

Table 6. Hole-electron distribution parameters of 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin
表 6. 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的空穴 - 电子分布参数

取代基位置	吸收峰(nm)	激发类型	贡献权重(%)	$D(\text{Å})$	Sr	$t(\text{Å})$
5,6,7,8	312	S0→S2	92.9	1.12	0.76	-0.90
	244	S0→S4	62.6	0.71	0.77	1.26

续表

211	S0→S12	29.9	1.34	0.51	1.05
	S0→S13	33.6	0.73	0.76	1.33

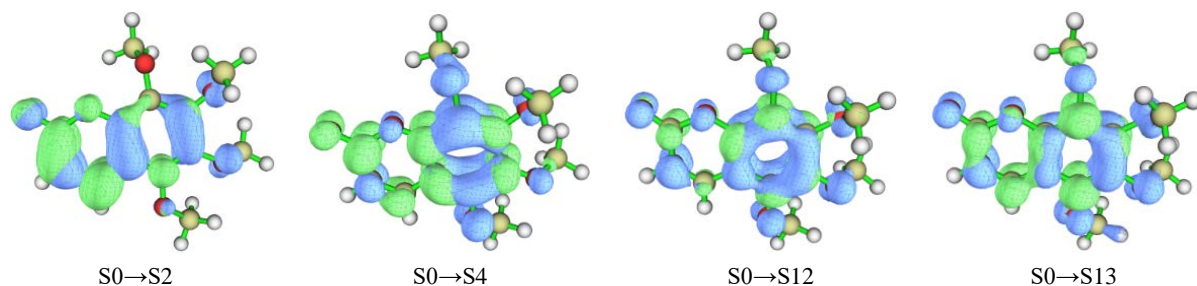


Figure 7. Hole-electron profile of 5,6,7,8-tetramethoxycoumarin (isovalue = 0.002)

图 7. 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的空穴 - 电子分布图(isovalue = 0.002)

5,6,7,8-四甲氧基香豆素 244 nm 峰红移 3 nm, 5,6,7,8(S0→S4)跃迁的贡献是 62.6%, D 指数小、 S_r 指数大、且 t 值为负, 再结合空穴 - 电子分布图 7, 可知 244 nm 处峰是因为发生在 5 位和 8 位上两个甲氧基的 O 与苯环形成的 p- π 共轭到苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 局域激发。

5,6,7,8-四甲氧基香豆素 211 nm 峰, 红移 14 nm, 5,6,7,8 (S0→S12)跃迁的贡献是 29.9%, 5,6,7,8 (S0→S13)跃迁的贡献是 33.6%。二者贡献相近, 所以对 S0→S12 和 S0→S13 跃迁都进行讨论。对于 S0→S12 跃迁, D 指数相对大些, S_r 较小, 对于 S0→S12 跃迁, D 指数较小、 S_r 指数又相对较大, 但是二者的 t 指数都为负值, 因此表明空穴和电子分布区域非常接近, 如图 7 所示。因此 211 nm 峰是由于 5 位和 6 位上甲氧基的 O 与苯环形成 p- π 共轭到苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 局域激发以及 7 位上甲氧基的 O 孤对电子的 $n \rightarrow \pi^*$ 局域激发。

4. 结论

通过系统地采用密度泛函理论方法研究 7-甲氧基香豆素和 5,6,7,8-四甲氧基香豆素得出下面的结论。相对于 7-甲氧基香豆素, 5,6,7,8-四甲氧基香豆素的 C5、C6、C8 上增加了甲氧基基团, 而甲氧基是吸电子基团, 导致 5,6,7,8-四甲氧基香豆素中取代基 C5-O11、C6-O12、C7-O13 和 C8-O14 的键长均变长, 并且 C5、C6、C8 的电荷变为了正电荷。相对于 7-甲氧基香豆素, 5,6,7,8-二甲氧基香豆素的紫外光谱波长会发生红移。5,6,7,8-二甲氧基香豆素在 312 nm 处因 6 和 7 位上甲氧基参与 p- π 共轭, 244 nm 处峰是因为 5 位和 8 位上甲氧基参与 p- π 共轭, 211 nm 是由于 5 位和 6 位上甲氧基参与 p- π 共轭, 以及 7 位上甲氧基的 O 孤对电子的 $n \rightarrow \pi^*$ 局域激发。

基金项目

郑州师范学院科研启动专项经费资助(2018); 河南省高等学校大学生创新创业训练计划项目(202312949018); 郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCZ2022017); 郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCY2023002)

参考文献

- [1] 王荣香, 宋佳, 孙博, 等. 香豆素类化合物功能及生物合成研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2022, 42(12): 79-90.
- [2] Ren, Q.C., Gao, C., Xu, Z., *et al.* (2018) Bis-Coumarin Derivatives and Their Biological Activities. *Current Topics in*

Medicinal Chemistry, **18**, 101-113. <https://doi.org/10.2174/1568026618666180221114515>

- [3] 李再兴. 7-甲氧基香豆素的合成[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [4] 张永丽, 潘其明, 张贵杰, 等. 山乌柏茎叶的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(17): 3738-3744.
- [5] 漆淑华, 吴大刚, 罗晓东. 桂林乌柏中的香豆素和鞣花酸类化合物[J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(4): 297-299.
- [6] 卢辛甜, 邵莉, 赵碧清, 等. 苦笋化学成分及其抗炎活性[J]. 中成药, 2019, 41(11): 2663-2667.
- [7] 麦景标, 冯俭, 谢玉, 等. 椿皮三氯甲烷部位化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(16): 113-115.