

# 基于密度泛函理论研究白花丹素分子的光谱与激发态性质

杨康涛<sup>1</sup>, 陈翰冰<sup>1</sup>, 王英达<sup>1</sup>, 刘金华<sup>1</sup>, 王淇漫<sup>2</sup>, 徐林轩<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>牡丹江医科大学生命科学学院, 黑龙江 牡丹江

<sup>2</sup>牡丹江医科大学药学院, 黑龙江 牡丹江

<sup>3</sup>牡丹江医科大学医学影像学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2026年1月31日; 录用日期: 2026年2月27日; 发布日期: 2026年3月12日

## 摘要

白花丹素, 即5-羟基-2-甲基-1,4-萘醌, 具有抗菌、抗真菌、抗动脉粥样硬化和抗肿瘤等作用, 是传统民间药材白花丹(拉丁学名: *Plumbago zeylanica* L.)中含量最丰富的核心生物活性成分。本文基于密度泛函理论, 得到了白花丹素稳定的分子结构, 理论计算得到的红外光谱与实验的红外峰数据具有较好的一致性。运用简正振动分析方法, 获得各振动模式的势能分布, 对摩尔吸收系数大于 $300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的9个振动模式做出了归属指认。采用含时密度泛函理论, 计算得到紫外-可见光吸收光谱图, 在100~450 nm范围内存在5个明显吸收峰, 并揭示出其源于7个主要电子跃迁。通过对跃迁相关的10个分子轨道进行可视化分析, 结合分子轨道的波函数等值面图, 阐明了这些激发态的电子结构特征。该工作可为阐释白花丹素的光谱学行为及其潜在药理作用机制提供理论依据。

## 关键词

白花丹素, 密度泛函理论, 红外光谱, 紫外光谱, 激发态性质

# Study on the Spectral and Excited-State Properties of Plumbagin Based on Density Functional Theory

Kangtao Yang<sup>1</sup>, Hanbing Chen<sup>1</sup>, Yingda Wang,<sup>1</sup> Jinhua Liu<sup>1</sup>, Qiman Wang<sup>2</sup>, Linxuan Xu<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Life Sciences, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang Heilongjiang

<sup>2</sup>College of Pharmacy, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang Heilongjiang

<sup>3</sup>College of Medical Imaging, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: January 31, 2026; accepted: February 27, 2026; published: March 12, 2026

\*通讯作者。

文章引用: 杨康涛, 陈翰冰, 王英达, 刘金华, 王淇漫, 徐林轩. 基于密度泛函理论研究白花丹素分子的光谱与激发态性质[J]. 有机化学研究, 2026, 14(1): 54-64. DOI: 10.12677/jocr.2026.141005

## Abstract

Plumbagin, 5-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone, possesses antibacterial, antifungal, anti-atherosclerotic, and antitumor activities, and is the most abundant core bioactive component in the traditional folk medicinal herb *Plumbago zeylanica* L.. Based on density functional theory, this paper obtained the stable molecular structure of plumbagin, and the theoretically calculated infrared spectrum showed good consistency with the experimental infrared peak data. Using normal mode analysis, the potential energy distribution of each vibrational mode was obtained, and nine vibrational modes with molar absorptivity greater than  $300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  were assigned and identified. By employing time-dependent density functional theory, the ultraviolet-visible absorption spectrum was calculated, revealing five distinct absorption peaks in the range of 100~450 nm, which originated from seven main electronic transitions. Through visual analysis of the 10 molecular orbitals related to the transitions, combined with the isosurface of the molecular orbital wave functions, the electronic structural characteristics of these excited states were elucidated. This work provides a theoretical basis for elucidating the spectroscopic behavior and potential pharmacological mechanisms of plumbagin.

## Keywords

Plumbagin, Density Functional Theory, Infrared Spectroscopy, Ultraviolet Spectroscopy, Excited-State Properties

Copyright © 2026 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

白花丹(*Plumbago zeylanica* L.)广泛分布于中国贵州南部、四川南部、云南、广东、广西、福建和台湾地区,以及南亚和东南亚地区,是中国和东南亚国家用于治疗风湿关节炎、肝炎、跌打损伤等疾病的传统民间药材。研究人员已从植物白花丹中分离出萘醌类[1]、香豆素类[2]、有机酸类[3]、甾体类[4]、酚类[5]等多种化学成分。其中,含量最丰富的核心生物活性成分是白花丹素(Plumbagin, 5-羟基-2-甲基-1,4-萘醌),因其具有抗菌[6]、抗真菌[7]、抗动脉粥样硬化[8]和抗肿瘤[9]等广泛的生物活性及药理作用而受到广泛关注。而且,近年来基于纳米材料的白花丹素药物递送平台已成为研究热点。Kumar 等人[10]发现,聚乙二醇化脂质体可为白花丹素提供递送平台,具有延长血浆半衰期的效果,从而显示出更好的抗肿瘤疗效。Qiao 等人[11]开发了一种装载白花丹素分子的 pH 响应性骨靶向药物递送系统,用于治疗乳腺癌骨转移。然而,有研究表明,白花丹素的细胞毒性在长期给药过程中会引起心脏毒性不良反应,限制了其临床应用[12]-[14]。但是,也有研究指出,白花丹素与过渡金属、碱土金属或稀土金属形成的复合物可显著增强其生物活性,同时降低对正常细胞的毒性[15]-[23]。

基于上述背景,本研究聚焦于白花丹素的光谱与激发态性质,基于密度泛函理论对白花丹素的基态分子结构和振动频率开展计算,通过模拟光谱与实验的对比来验证分子结构的正确性。通过波函数分析等方法,对振动模式做出归属指认。继而采用含时密度泛函理论方法研究了白花丹素分子的电子光谱和前 50 个激发态的激发特性。该工作为理解白花丹素的光物理性质、光化学反应活性及其与生物大分子可能的相互作用提供了重要的理论依据,有助于进一步阐释其多样化的药理作用机制。

## 2. 计算方法

本工作中, 对白花丹素分子的几何优化和振动频率是在 M06-2X [24]/def2-TZVP [25] [26] 级别下计算完成的。然后, 采用双杂化泛函 PBE0 [27] [28], 结合 def2-TZVP [25] [26] 基组, 对白花丹素分子的前 50 个激发态进行计算, SMD (Solvation Model based on Density) 溶剂模型设置为乙醇。

根据计算结果, 使用 Multiwfn 波函数分析工具 [29] 绘制了红外光谱图和紫外 - 可见光吸收光谱图。通过 veda 软件 [30] 对摩尔吸收系数大于  $300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  的 9 个振动模式做出了归属指认。查看分子轨道波函数等值面, 以及开展进一步的激发态分析, 也都是基于 Multiwfn 波函数分析工具 [29] 完成的。

## 3. 结果与讨论

白花丹素的形态呈现为橙色晶体或结晶粉末, 分子式为  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$ , 相对分子质量为 188.18。基于密度泛函理论方法对白花丹素分子进行几何优化, 得到的最稳定分子构象如图 1 所示, 并在表 1 中列出了其详细的分子结构参数。其中, 白花丹素分子内的二面角均接近于  $0^\circ$  或  $180^\circ$ , 表明白花丹素分子是平面结构; C2 原子上连接着甲基, 键长  $R[\text{C}2-\text{C}15]$  为  $1.4911 \text{ \AA}$ ; 分子中的两个羰基的键长  $R[\text{C}3-\text{O}11]$  和  $R[\text{C}3-\text{O}12]$  分别为  $1.2088 \text{ \AA}$  和  $1.2257 \text{ \AA}$ ; C7 原子连接的羟基中的氢原子(H16)向附近的羰基靠近, 键角  $A[\text{C}7-\text{O}13-\text{H}16]$  为  $107.8466^\circ$ 。

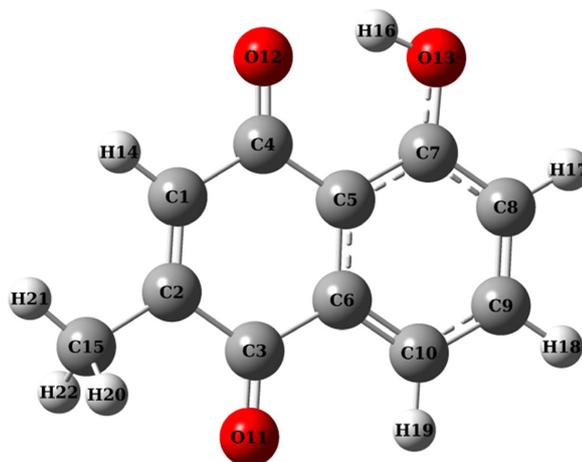


Figure 1. Optimized molecular structure of plumbagin  
图 1. 优化后的白花丹素分子结构

Table 1. Molecular structure parameters of plumbagin

表 1. 白花丹素的分子结构参数

键长 $R$	值( $\text{\AA}$ )	键角 $A$	值( $^\circ$ )	二面角 $D$	值( $^\circ$ )
C1C2	1.3356	C2C1C4	123.1711	C4C1C2C3	0.0001
C1C4	1.4743	C2C1H14	121.8711	C4C1C2C15	180.0002
C1H14	1.0840	C4C1H14	114.9577	H14C1C2C3	180
C2C3	1.4976	C1C2C3	119.8143	H14C1C2C15	0
C2C15	1.4911	C1C2C15	124.0843	C2C1C4C5	-0.0004
C3C6	1.4917	C3C2C15	116.1014	C2C1C4O12	-180.0003

续表

C3O11	1.2088	C2C3C6	118.3995	H14C1C4C5	179.9997
C4C5	1.4674	C2C3O11	119.8139	H14C1C4O12	-0.0002
C4O12	1.2257	C6C3O11	121.7867	C1C2C3C6	0.0003
C5C6	1.4041	C1C4C5	118.4408	C1C2C3O11	-179.9997
C5C7	1.4030	C1C4O12	119.4870	C15C2C3C6	-179.9997
C6C10	1.3793	C5C4O12	122.0721	C15C2C3O11	0.0002
C7C8	1.3997	C4C5C6	120.1172	C1C2C15H20	-121.5758
C7O13	1.3335	C4C5C7	120.4438	C1C2C15H21	-0.0002
C8C9	1.3781	C6C5C7	119.4389	C1C2C15H22	121.5755
C8H17	1.0817	C3C6C5	120.0570	C3C2C15H20	58.4242
C9C10	1.3955	C3C6C10	119.0643	C3C2C15H21	-180.0001
C9H18	1.0823	C5C6C10	120.8787	C3C2C15H22	-58.4245
C10H19	1.0809	C5C7C8	119.2760	C2C3C6C5	-0.0005
O13H16	0.9804	C5C7O13	122.6750	C2C3C6C10	179.9994
C15H20	1.0909	C8C7O13	118.0490	O11C3C6C5	179.9995
C15H21	1.0876	C7C8C9	120.2358	O11C3C6C10	-0.0006
C15H22	1.0909	C7C8H17	118.0334	C1C4C5C6	0.0002
		C9C8H17	121.7309	C1C4C5C7	-179.9995
		C8C9C10	121.0104	O12C4C5C6	180.0001
		C8C9H18	119.3404	O12C4C5C7	0.0004
		C10C9H18	119.6492	C4C5C6C3	0.0003
		C6C10C9	119.1603	C4C5C6C10	180.0004
		C6C10H19	119.1744	C7C5C6C3	180
		C9C10H19	121.6653	C7C5C6C10	0
		C7O13H16	107.8466	C4C5C7C8	179.9996
		C2C15H20	110.0611	C4C5C7O13	-0.0004
		C2C15H21	111.0775	C6C5C7C8	-0.0001
		C2C15H22	110.0611	C6C5C7O13	-180
		H20C15H21	109.6082	C3C6C10C9	-179.9999
		H20C15H22	106.3098	C3C6C10H19	0.0001
		H21C15H22	109.6082	C5C6C10C9	0.0001

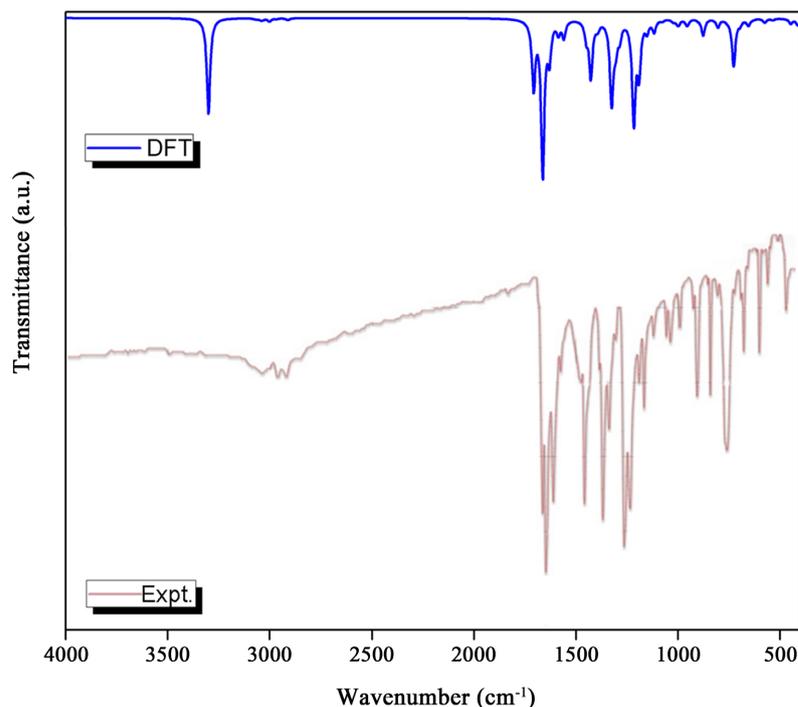
续表

C5C6C10H19	-180
C5C7C8C9	0.0001
C5C7C8H17	-179.9999
O13C7C8C9	-180
O13C7C8H17	0.0001
C5C7O13H16	0
C8C7O13H16	-180
C7C8C9C10	0
C7C8C9H18	180
H17C8C9C10	180
H17C8C9H18	0
C8C9C10C6	-0.0001
C8C9C10H19	-180
H18C9C10C6	179.9999
H18C9C10H19	0

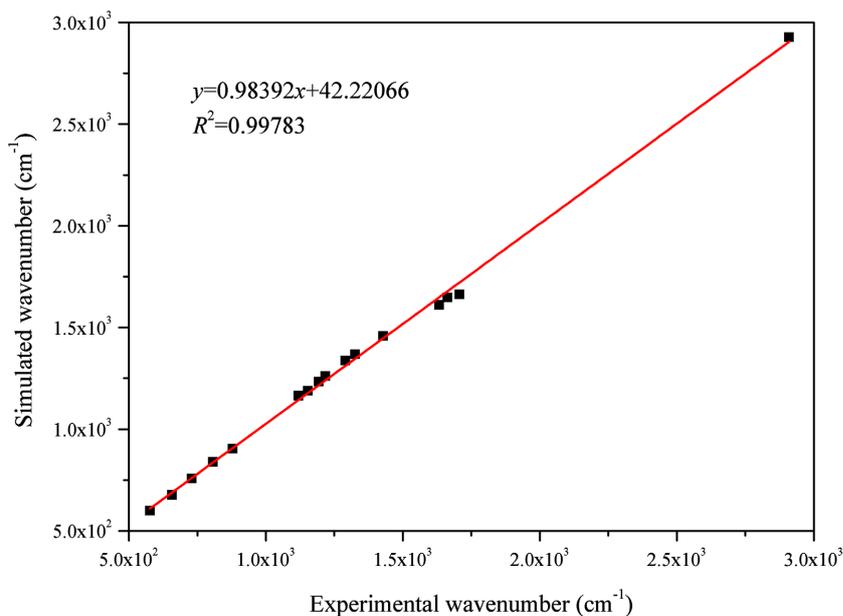
为了进一步验证分子结构的合理性,在与几何优化相同的计算级别下,对白花丹素分子的频率进行计算,计算结果收敛,共得到 60 个振动模式,没有虚频。用校正因子 0.946 [31]对所有频率进行校正后,模拟了白花丹素在气相条件下 4000~400  $\text{cm}^{-1}$  范围内的红外光谱。同时,从中国科学院上海有机化学研究所的数据库中检索了白花丹素的实验光谱[32]。如图 2 所示,将计算所得的红外光谱与实验红外光谱绘制在同一坐标系下。通过对比可以看出,理论计算得到的红外光谱在小于 1500  $\text{cm}^{-1}$  区域,特征峰呈现出红移现象;在 2000~1500  $\text{cm}^{-1}$  区域内,特征峰发生蓝移;而在大于 2000  $\text{cm}^{-1}$  的高波数区域,理论光谱在 3298  $\text{cm}^{-1}$  处有一个较强的特征峰,而实验光谱在该区域内呈现为一个宽峰。但是,整体看来,二者的特征吸收峰吻合度仍然是较高的。图 3 给出了理论光谱和实验光谱中主要特征峰对应波数的线性回归拟合关系曲线,得到线性方程为  $y=0.98392x-42.22066$ ,线性系数为 0.99783,线性关系良好。红外光谱图中的谱带频率、强度以及形状都与分子结构密切相关[33],模拟光谱的数据与数据库中的实验数据具有较好的一致性,进一步说明本文的分子结构及理论模型是合理且可靠的。

实验光谱因受到仪器精度和倍频叠加效应的限制,部分振动信息难以获取。而理论光谱基于孤立的气相分子模型,虽未充分考虑分子之间的弱相互作用,但是对于鉴别不同基团的振动信息是相对简单且可靠的。本研究运用简正振动分析方法,获得各振动模式的势能分布,对摩尔吸收系数大于 300  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  的 9 个振动模式做出了归属指认。如表 2 所示,列出了白花丹素分子红外光谱的 9 个主要振动模式的频率、摩尔吸收系数、以及振动归属。在 1707  $\text{cm}^{-1}$ 、1663  $\text{cm}^{-1}$  和 1633  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰的主要贡献都来自于羰基的伸缩振动,相对于实验谱峰分别蓝移了 44  $\text{cm}^{-1}$ 、15  $\text{cm}^{-1}$  和 22  $\text{cm}^{-1}$ 。在 1428  $\text{cm}^{-1}$ 、1326  $\text{cm}^{-1}$ 、1218  $\text{cm}^{-1}$  和 1194  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰相对于实验值分别红移了 30  $\text{cm}^{-1}$ 、42  $\text{cm}^{-1}$ 、44  $\text{cm}^{-1}$  和 40  $\text{cm}^{-1}$ ,这些振动模式涉及碳碳键的伸缩振动以及各类面内弯曲振动,反映了分子骨架与官能团的复杂耦

合振动行为。在  $730\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于 H16-O13-C7-C5 的面外弯曲振动。在  $3298\text{ cm}^{-1}$  处特征峰归属于羟基 O13-H16 的伸缩振动，理论模拟的光谱只考虑了气相环境下的单分子，而在实验条件下分子与分子之间以及分子与溶剂分子之间会形成广泛且复杂的氢键，这会削弱羟基 O-H 键的强度使伸缩振动频率红移，并导致谱峰宽化，这是理论与实验光谱在大于  $2000\text{ cm}^{-1}$  的高波数区域呈现差异的主要原因。



**Figure 2.** Comparison of calculated and experimentally measured infrared spectra of plumbagin  
**图 2.** 白花丹素计算所得与实验测得的红外光谱对比



**Figure 3.** Linear fitting of main characteristic peaks in theoretical and experimental spectra  
**图 3.** 理论与实验光谱主要特征峰的线性回归拟合

**Table 2.** Frequency, molar absorption coefficient, and assignment of the infrared peaks of plumbagin  
**表 2.** 白花丹素分子红外峰的频率、摩尔吸收系数、以及振动归属

实验频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )	计算频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )	校正后频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )	摩尔吸收系数 ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )		振动模式的归属指认
无	3486	3298	750.17	$\nu$ (99%)	O13-H16
1663	1806	1707	591.6393	$\nu$ (87%)	O11-C3
1648	1758	1663	1266.4162	$\nu$ (65%)	C1-C2, O12-C4
1611	1725	1633	409.6516	$\nu$ (-81%)	C1-C2, O12-C4
1458	1510	1428	490.7408	$\nu$ (-14%)	O13-C7
				$\nu$ (10%)	C1-C4, C3-C6, C4-C5, C5-C7, C6-C10
				$\delta$ (24%)	H14-C1-C4, H18-C9-C10, H17-C8-C9
1368	1402	1326	708.5518	$\nu$ (51%)	C1-C4, C3-C6, C4-C5, C5-C7, C6-C10
				$\delta$ (-12%)	H16-O13-C7
1262	1287	1218	865.7765	$\nu$ (31%)	C1-C4, C3-C6, C5-C7, C6-C10, C7-C8
				$\delta$ (16%)	H19-C10-C9
1234	1262	1194	528.3991	$\nu$ (-10%)	C1-C4, C3-C6, C4-C5, C7-C8
				$\nu$ (11%)	C1-C4, C3-C6, C5-C7, C6-C10, C7-C8
				$\delta$ (-14%)	H16-O13-C7
				$\delta$ (34%)	H14-C1-C4, H18-C9-C10, H17-C8-C9
758	771	730	380.1421	$\tau$ (-73%)	H16-O13-C7-C5

注:  $\nu$ -伸缩振动,  $\delta$ -面内弯曲振动,  $\tau$ -面外弯曲振动; 不同相位的振动贡献以正负号表示。

为探究白花丹素分子的电子跃迁和能量转移等激发态性质, 本工作基于含时密度泛函理论, 以乙醇为溶剂计算了白花丹素分子的前 50 个激发态。图 4 是根据计算结果绘制而成的白花丹素分子理论紫外光谱, 左纵轴表示摩尔吸收系数, 右纵轴表示各个激发态的振子强度, 图中的“Total”曲线为各电子跃迁吸收谱线经归一化后叠加得到的总谱, 彩色曲线则表示振子强度高于 0.12 的激发态经高斯展宽后对总谱的贡献。其中  $s_0$  表示基态,  $s_x$  表示第  $x$  个激发态, 图中可以看出, 白花丹素分子在 100-450 nm 范围内存在 5 个明显的吸收峰, 它们主要源于从  $s_0$  至  $s_2$ 、 $s_5$ 、 $s_{11}$ 、 $s_{13}$ 、 $s_{17}$ 、 $s_{24}$  和  $s_{43}$  的 7 个电子跃迁。真空紫外区有 2 个吸收峰, 最强吸收峰位于 168.3 nm 处, 主要源于  $s_0$ ~ $s_{24}$  激发的贡献; 位于 144.2 nm 的吸收峰归属于  $s_0$ ~ $s_{43}$  激发的贡献。近紫外区存在 2 个吸收峰, 位于 203.4 nm 吸收峰强度仅次于最强峰, 它由  $s_0$ ~ $s_{13}$ 、 $s_0$ ~ $s_{11}$  和  $s_0$ ~ $s_{17}$  激发共同贡献; 位于 264.6 nm 的吸收峰基本完全由  $s_0$ ~ $s_5$  激发贡献。此外, 由  $s_0$ ~ $s_2$  激发贡献形成的弱宽峰位于 406.8 nm 处, 已延伸至可见光区。

通过解析计算结果, 我们对 7 个激发态做了进一步分析, 如表 3 所示。其中,  $s_0$ ~ $s_2$  激发主要是电子从第 49 号轨道(HOMO)向第 50 号轨道(LUMO)跃迁产生的, 贡献率为 97.6%。 $s_0$ ~ $s_5$  激发, 94.9%来自于第 45 号轨道(HOMO-4)向第 50 号轨道(LUMO)跃迁的贡献。 $s_0$ ~ $s_{11}$  激发主要包含 3 个跃迁成分, 第 44 号轨道(HOMO-5)向第 50 号轨道(LUMO)的跃迁贡献最大, 占 63.0%; 同时伴随第 47 号轨道(HOMO-2)向第 51 号轨道(LUMO+1)的跃迁, 贡献 24.3%; 以及第 49 号轨道(HOMO)向第 52 号轨道(LUMO+2)的跃迁, 贡献

8.5%。s0-s13 激发是振子强度较大的激发态之一( $f=0.5645$ )，其跃迁具有混合特征，贡献最大的是第 47 号轨道(HOMO-2)向第 51 号轨道(LUMO+1)的跃迁，占 51.0%；其次是第 44 号轨道(HOMO-5)向第 50 号轨道(LUMO)的跃迁，占 32.1%；此外第 49 号轨道(HOMO)向第 52 号轨道(LUMO+2)的跃迁贡献了 11.2%。s0-s17 激发的主导跃迁非常明确，83.5%的贡献来自第 47 号轨道(HOMO-2)向第 52 号轨道(LUMO+2)的跃迁，同时包含少量第 49 号轨道(HOMO)向第 53 号轨道(LUMO+3)的跃迁占 10.7%。s0-s24 激发拥有所有激发态中最高的振子强度( $f=0.7609$ )，表明其对应的吸收峰非常强。其 67.8%贡献源于第 49 号轨道(HOMO)向第 53 号轨道(LUMO+3)的跃迁；该激发态还包含一个独特的第 39 号轨道(HOMO-10)向第 50 号轨道(LUMO)的跃迁，贡献率达 19.2%，这在其他激发态中较为少见。s0-s43 激发处于更高能量区域，其主要贡献 58.1%来自于第 45 号轨道(HOMO-4)向第 53 号轨道(LUMO+3)的跃迁；14.9%贡献来自于第 44 号轨道(HOMO-5)向第 52 号轨道(LUMO+2)的跃迁；6.8%贡献来自于第 35 号轨道(HOMO-14)第 50 号轨道(LUMO)的跃迁。

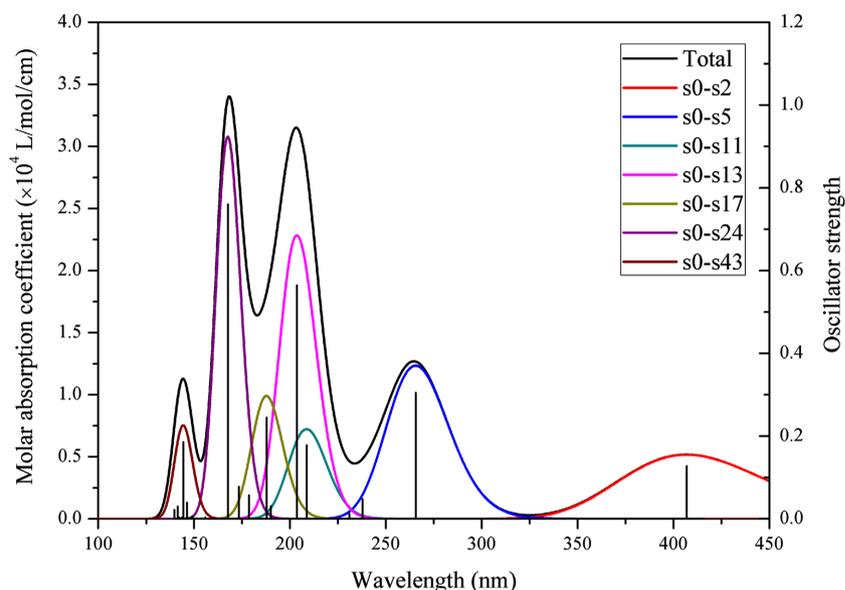


Figure 4. Theoretical ultraviolet spectrum of plumbagin  
图 4. 白花丹素分子理论紫外光谱

Table 3. Analysis of excited states of plumbagin  
表 3. 白花丹素分子激发态分析表

激发态	激发能(eV)	波长(nm)	振子强度 $f$	轨道跃迁	贡献权重	轨道跃迁
s2	3.0467	406.95	0.1278	H→L	97.6%	$n\rightarrow\pi^*$
s5	4.6685	265.58	0.3052	H-4→L	94.9%	$n\rightarrow\pi^*$
s11	5.9407	208.70	0.1787	H-5→L	63.0%	$n\rightarrow\pi^*$
				H-2→L+1	24.3%	$\pi\rightarrow\pi^*$
				H→L+2	8.5%	$n\rightarrow\pi^*$
s13	6.0884	203.64	0.5645	H-2→L+1	51.0%	$\pi\rightarrow\pi^*$
				H-5→L	32.1%	$n\rightarrow\pi^*$
				H→L+2	11.2%	$n\rightarrow\pi^*$
s17	6.6026	187.78	0.2449	H-2→L+2	83.5%	$\pi\rightarrow\pi^*$
				H→L+3	10.7%	$n\rightarrow\pi^*$

续表

s24	7.3983	167.58	0.7609	H→L+3 H-10→L H-2→L+2	67.8% 19.2% 6.7%	$n\rightarrow\pi^*$ $\sigma\rightarrow\pi^*$ $\pi\rightarrow\pi^*$
s43	8.5913	144.31	0.1862	H-4→L+3 H-5→L+2 H-14→L	58.1% 14.9% 6.8%	$n\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$

注：H 表示最高占据分子轨道(HOMO)，L 表示最低未占据分子轨道(LUMO)。

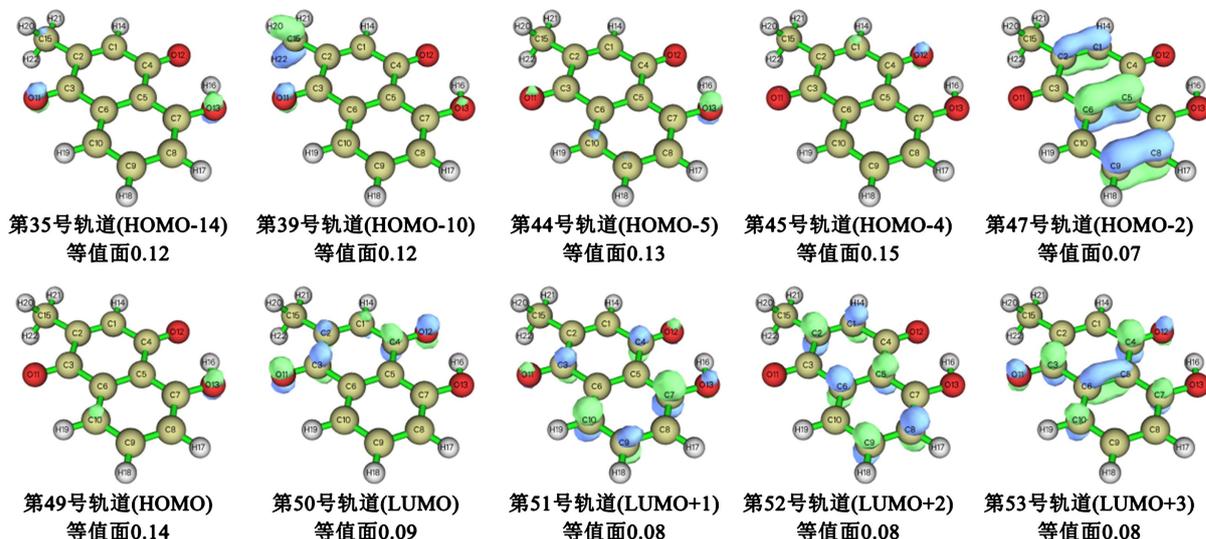


Figure 5. Isosurface of molecular orbital wave function  
图 5. 分子轨道波函数等值面图

上述跃迁共涉及 10 个分子轨道，图 5 分别绘制了分子轨道波函数等值面图，用于解析它们的电子结构特征。其中，波函数正相位以绿色表示，负相位以蓝色表示。通过调整合适的等值面范围，分析可知，第 35、44、45、49 号轨道呈现  $n$  轨道特征，第 39 号轨道为  $\sigma$  轨道，第 47 号轨道为  $\pi$  轨道，第 50、51、52、53 号轨道则均表现出  $\pi^*$  反键轨道特征。基于上述轨道特征与表 3 数据，对各激发态的电子跃迁归属进行如下指认：除 s0~s2 与 s0~s5 激发为典型的  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁(贡献均 > 94%)外，其余激发态均显示出不同程度的混合特征。其中 s0~s11 与 s0~s13 均包含显著的  $n\rightarrow\pi^*$  与  $\pi\rightarrow\pi^*$  成分，但主导类型不同，前者  $n\rightarrow\pi^*$  占 71.5%，后者  $\pi\rightarrow\pi^*$  占 51.0%。s0~s17 则以  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁为主(83.5%)。值得注意的是，s0~s24 在  $n\rightarrow\pi^*$  主导的同时，含有一定比例的  $\sigma\rightarrow\pi^*$  特征，这在所分析的激发态中较为独特。s0~s43 则主要表现为  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁(79.8%)。以上结果表明白花丹素的紫外-可见吸收主要源于  $n\rightarrow\pi^*$  和  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁，且不同激发态在跃迁类型与混合程度上具有明显差异。

#### 4. 总结

本研究采用密度泛函理论和含时密度泛函理论，系统计算并分析了白花丹素的分子结构、振动光谱与紫外-可见吸收光谱，阐明了其电子激发态性质。主要结论如下：

(1) 分子结构与红外光谱：几何优化得到了白花丹素稳定的平面分子构型。在 M06-2X/def2-TZVP 计算水平下，理论红外光谱与实验数据整体吻合良好(线性相关系数  $R^2 = 0.99783$ )。通过简正振动分析，指认了 9 个主要红外特征峰的振动模式归属。理论与实验光谱在高波数区域的差异主要源于气相计算模型

未能充分体现实验中分子间氢键的影响。

(2) 紫外 - 可见吸收光谱与电子跃迁: 计算与分析结果表明白花丹素分子在 100~450 nm 范围内存在 5 个明显的吸收峰, 来源于 7 个主要的电子激发态(s2、s5、s11、s13、s17、s24、s43)。最强吸收峰(s0~s24) 位于 168.3 nm, 而位于 406.8 nm 的弱吸收峰(s0~s2)则已延伸至可见光区。

(3) 激发态的电子结构特征: 通过对关键分子轨道的可视化分析, 阐明了各激发态的电子跃迁本质。s0~s2 和 s0~s5 为典型的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁, 而 s0~s11、s0~s13、s0~s17、s0~s24 和 s0~s43 则表现出不同程度的混合特征, 主要包含  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  两种跃迁类型, 其中 s0~s17 以  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁为主导, s0~s24 则在  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁中混合了独特的  $\sigma \rightarrow \pi^*$  成分。这表明白花丹素分子丰富的光谱行为源于其分子内  $n$  轨道、 $\pi$  轨道及  $\sigma$  轨道之间复杂的电子耦合与跃迁。

综上所述, 本研究通过理论计算成功再现并深入解读了白花丹素的振动与电子光谱, 从电子结构层面揭示了其紫外 - 可见吸收特征的物理起源。该工作为理解白花丹素的光物理性质、光化学反应活性及其与生物大分子可能的光相互作用提供了重要的理论依据, 有助于进一步阐释其多样化的药理作用机制。

## 基金项目

黑龙江省 2024 年大学生创新训练计划项目(S202410229050); 牡丹江医科大学第十五届大学生科研项目(2025156)。

## 参考文献

- [1] Jetty, A., Subhakar, C., Rajagopal, D., Jetty, M., Subramanyam, M. and Marthanda Murthy, M. (2010) Antimicrobial Activities of Neo- and 1-Epineo-Isoshinanolones from *Plumbago zeylanica* Roots. *Pharmaceutical Biology*, **48**, 1007-1011. <https://doi.org/10.3109/13880200903433760>
- [2] Lin, L., Yang, L. and Chou, C. (2003) Cytotoxic Naphthoquinones and Plumbagic Acid Glucosides from *Plumbago zeylanica*. *Phytochemistry*, **62**, 619-622. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(02\)00519-8](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(02)00519-8)
- [3] Tang, X.G., Wang, C., Ma, X.C., Zhang, H.L., Huo, X.K., Zhang, B.J. and Zhong, M. (2016) Chemical Constituents of the Aerial Parts from *Plumbago zeylanica*. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, **39**, 1541-1544.
- [4] Nguyen, A.T., Malonne, H., Duez, P., Vanhaelen-Fastre, R., Vanhaelen, M. and Fontaine, J. (2004) Cytotoxic constituents from *Plumbago zeylanica*. *Fitoterapia*, **75**, 500-504. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2004.03.009>
- [5] 王培红, 周健. 白花丹中酚类成分及其抗氧化活性研究[J]. 中草药, 2019, 50(22): 5419-5423.
- [6] Kaewbumrung, S. and Panichayupakaranant, P. (2014) Antibacterial Activity of Plumbagin Derivative-Rich *Plumbago indica* Root Extracts and Chemical Stability. *Natural Product Research*, **28**, 835-837. <https://doi.org/10.1080/14786419.2013.879585>
- [7] Gwee, P.S., Khoo, K.S., Ong, H.C. and Sit, N.W. (2014) Bioactivity-Guided Isolation and Structural Characterization of the Antifungal Compound, Plumbagin, from *nepenthes Gracilis*. *Pharmaceutical Biology*, **52**, 1526-1531. <https://doi.org/10.3109/13880209.2014.902083>
- [8] Sharma, I., Gusain, D. and Dixit, V.P. (1991) Hypolipidaemic and Antiatherosclerotic Effects of Plumbagin in Rabbits. *Indian Journal of Physiology and Pharmacology*, **35**, 10-14.
- [9] Joo, M.K., Park, J., Kim, S.H., Yoo, H.S., Lee, B.J., Chun, H.J., et al. (2015) Antitumorigenic Effect of Plumbagin by Induction of SH2-Containing Protein Tyrosine Phosphatase 1 in Human Gastric Cancer Cells. *International Journal of Oncology*, **46**, 2380-2388. <https://doi.org/10.3892/ijo.2015.2935>
- [10] Sunil Kumar, M.R., Kiran Aithal, B., Udupa, N., Sreenivasulu Reddy, M., Raakesh, V., Murthy, R.S.R., et al. (2011) Formulation of Plumbagin Loaded Long Circulating Pegylated Liposomes: *in Vivo* Evaluation in C57BL/6J Mice Bearing B16F1 Melanoma. *Drug Delivery*, **18**, 511-522. <https://doi.org/10.3109/10717544.2011.595840>
- [11] Qiao, H., Cui, Z., Yang, S., Ji, D., Wang, Y., Yang, Y., et al. (2017) Targeting Osteocytes to Attenuate Early Breast Cancer Bone Metastasis by Theranostic Upconversion Nanoparticles with Responsive Plumbagin Release. *ACS Nano*, **11**, 7259-7273. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03197>
- [12] Thakor, N. and Janathia, B. (2022) Plumbagin: A Potential Candidate for Future Research and Development. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, **23**, 1800-1812. <https://doi.org/10.2174/1389201023666211230113146>
- [13] Minow, R.A., Benjamin, R.S. and Gottlieb, J.A. (1975) Adriamycin (NSC 123127) Cardiomyopathy. An Overview with

- Determination of Risk Factors. *Cancer Chemotherapy Reports*, **6**, 195-201.
- [14] Singh, K., Naidoo, Y. and Baijnath, H. (2017) A Comprehensive Review on the Genus *Plumbago* with Focus on *Plumbago Auriculata* (Plumbaginaceae). *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, **15**, 199-215. <https://doi.org/10.21010/ajtcam.v15i1.21>
- [15] 谭明雄, 陈振锋, 王恒山, 梁宏, 秦三海, 杨斌, 刘华钢. 白花丹素 Cu(II),Co(II)金属配合物的合成、表征及抗肿瘤活性研究[C]//中国化学会. 第四届全国化学生物学学术会议暨国际化学与生物/医学交叉研讨会论文集. 武汉, 2005: 143.  
[https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=iwDheDcO5w5QZAJATx1GojDDa0qcPneGx3biG2SJDdE1-BuDScjM3LG9imbE2Vh2RmxuYOPxWn\\_dg2v2Xe5DJj666ln41lBuYsZrvcEeZJVFC2Jj-ickW-e9kWgghA\\_YUpYo7dytXDzdnexKzjOb1Jf0Stf5vq\\_AL8sImtkeJcJzSioViM5Lw=&uniplatform=NZKPT&language=CHS](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=iwDheDcO5w5QZAJATx1GojDDa0qcPneGx3biG2SJDdE1-BuDScjM3LG9imbE2Vh2RmxuYOPxWn_dg2v2Xe5DJj666ln41lBuYsZrvcEeZJVFC2Jj-ickW-e9kWgghA_YUpYo7dytXDzdnexKzjOb1Jf0Stf5vq_AL8sImtkeJcJzSioViM5Lw=&uniplatform=NZKPT&language=CHS)
- [16] 谭明雄. 中药白花丹活性成分白花丹素金属配合物的合成、抗肿瘤活性及与 DNA 作用研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2008.
- [17] 陈振锋, 彭艳, 谭明雄, 刘延成, 王恒山, 梁宏. 基于中药活性成分的金属基抗肿瘤药物前期研究[J]. *化学进展*, 2009, 21(5): 929-933.
- [18] 蔡放, 江仁望. 天然产物的金属铜配合物研究进展[J]. *亚太传统医药*, 2011, 7(6): 163-168.
- [19] 顾运琼, 梁伟江, 罗旭健, 周能, 谭明雄. 白花丹素钼(III)配合物与牛血清白蛋白相互作用的光谱学研究[J]. *化学研究*, 2013, 24(6): 605-610.
- [20] Gou, Y., Zhang, Z., Qi, J., Liang, S., Zhou, Z., Yang, F., *et al.* (2015) Folate-Functionalized Human Serum Albumin Carrier for Anticancer Copper(II) Complexes Derived from Natural Plumbagin. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **153**, 13-22. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.09.004>
- [21] 申文英, 顾运琼, 谭明雄. 白花丹素钼(III)配合物的合成、抗肿瘤活性及与牛血清白蛋白作用研究[J]. *玉林师范学院学报*, 2017, 38(2): 42-47.
- [22] Zhang, H., Lu, X., Wu, J., Ou, M., Chen, N., Liang, H., *et al.* (2024) Discovery of Mitochondrion-Targeting Copper(II)-Plumbagin and -Bipyridine Complexes as Chemodynamic Therapy Agents with Enhanced Antitumor Activity. *Dalton Transactions*, **53**, 3244-3253. <https://doi.org/10.1039/d3dt03806h>
- [23] Sharma, H., Kumar, K., Choudhary, C., Mishra, P.K. and Vaidya, B. (2014) Development and Characterization of Metal Oxide Nanoparticles for the Delivery of Anticancer Drug. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, **44**, 672-679. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.978980>
- [24] Zhao, Y. and Truhlar, D.G. (2008) The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, **120**, 215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [25] Weigend, F. and Ahlrichs, R. (2005) Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**, 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- [26] Andrae, D., Häußermann, U., Dolg, M., Stoll, H. and Preuß, H. (1990) Energy-Adjusted *ab initio* Pseudopotentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theoretica chimica acta*, **77**, 123-141. <https://doi.org/10.1007/bf01114537>
- [27] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. and Krieg, H. (2010) A Consistent and Accurate *ab initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, Article No. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- [28] Perdew, J.P., Ernzerhof, M. and Burke, K. (1996) Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations. *The Journal of Chemical Physics*, **105**, 9982-9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>
- [29] Lu, T. and Chen, F. (2011) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [30] Jamróz, M.H. (2004) Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4 Program. Warsaw.
- [31] Alecu, I.M., Zheng, J., Zhao, Y. and Truhlar, D.G. (2010) Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **6**, 2872-2887. <https://doi.org/10.1021/ct100326h>
- [32] 中国科学院上海有机化学研究所. 化学专业数据库[DB/OL]. <https://organchem.csdb.cn>, 2025-12-24.
- [33] Brown, T.L. (1958) Infrared Intensities and Molecular Structure. *Chemical Reviews*, **58**, 581-608. <https://doi.org/10.1021/cr50021a005>