

水杨酸的光电离和光激发机理

朱慧¹ 王玫² 程伶俐¹ 朱融融¹ 孙晓宇¹
姚思德¹ 吴庆生² 汪世龙^{1,*}

(¹ 同济大学生命科学与技术学院, 上海 200092; ² 同济大学化学系, 上海 200092)

摘要: 水杨酸(SA)是阿司匹林的主要有效成分, 具有多种医疗、美容疗效和抗癌作用. 本研究运用激光闪光光解瞬态吸收技术, 考察了在 266 nm 激光的激励条件下水杨酸的光物理和光化学行为. 实验结果表明, 在 266 nm 的激光作用下 SA 可发生单光子电离, 量子产率为 0.21, 光致电离效率较高. 在细胞含氧体系中, 由 SA 光电离生成的水合电子易与 O₂ 结合生成超氧阴离子自由基, 有可能杀灭癌细胞. SA 光电离产生的阳离子自由基可以脱质子生成中性自由基, 测得其 pK_a 是 2.95. 用 SO₄^{•-} 自由基氧化 SA, 获得了具有 390 nm 特征吸收的 SA^{+•}, 测得 SO₄^{•-} 氧化 SA 的反应速率常数为 2.28×10⁹ dm³·mol⁻¹·s⁻¹, 进一步验证了 SA 光电离反应机理. 同时发现 SA 可能受 266 nm 激光激发生成激发三线态(³SA*), 转而有可能生成单线态氧(¹O₂*). 这些结果为水杨酸作为一种潜在的抗肿瘤药物提供了依据.

关键词: 水杨酸; 激光光解; 光电离; 量子产率; 抗癌机理

中图分类号: O641

Photoionization and Photoexcitation Mechanisms of Salicylic Acid

ZHU Hui¹ WANG Mei² CHENG Ling-Li¹ ZHU Rong-Rong¹ SUN Xiao-Yu¹
YAO Si-De¹ WU Qing-Sheng² WANG Shi-Long^{1,*}

(¹School of Life Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China; ²Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: Salicylic acid (SA), the active ingredient of aspirin, is effective in various medical treatments such as cosmetology and anticancer therapy. We investigated the photophysical and photochemical behavior of SA using 266 nm laser flash photolysis. Results demonstrate that SA can be photoionized and photoexcited by 266 nm photons to give SA^{+•} and ³SA*. SA is highly photosensitive and can be photoionized *via* a monophotonic process with a quantum yield of 0.21. Under the aerobic conditions we find that in cells, hydrated electrons easily combine with oxygen to generate O₂^{•-}, which can kill cancer cells. SA^{+•} can be converted into neutral radicals by deprotonation and its pK_a value is 2.95. SA also can be oxidized by SO₄^{•-} and the rate constant is 2.28×10⁹ dm³·mol⁻¹·s⁻¹, which further confirms the photoionization ability of SA. In addition, SA can be excited to ³SA*, which then generates ¹O₂*. This research provides introductory theory for the potential of SA to be used as an anticancer drug.

Key Words: Salicylic acid; Laser flash photolysis; Photoionization; Quantum yield; Anticancer mechanism

水杨酸即邻羟基苯甲酸, 是一种白色的结晶粉 肤美容效果, 被广泛应用于化妆品行业的添加剂. 在
状物, 是重要的精细化工原料, 因具有一些优异的皮肤 医药工业中, 水杨酸是一种用途极广的消毒防腐剂,

Received: May 26, 2009; Revised: August 21, 2009; Published on Web: November 13, 2009.

*Corresponding author. Email: wsl@mail.tongji.edu.cn; Tel: +86-21-65982595.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50673078) and Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (08ZZ21).

国家自然科学基金(50673078)和上海市教委科技创新项目(08ZZ21)资助

作为医药中间体,它可用于合成多种药物,如水杨酸衍生物阿司匹林几乎成了医生手中的万能药.阿司匹林被吸收后,其主要成分乙酰水杨酸(ASA)迅速转化为活性代谢物 SA 而起作用^[1],临床上常用于治疗头痛、风湿痛、风湿性关节炎、痛风症等.小剂量的阿司匹林具有抗血小板聚集的作用,广泛用于防治动脉粥样硬化、心肌梗死、冠心病、脑血管及其他栓塞性疾病^[2,3].近年来,研究表明 ASA、SA 类的抗炎药物表现出抗癌性质,能够阻止肿瘤和癌症的发生^[4-6],因此对水杨酸分子的物理化学性质及其与分子结构的关系研究具有重要意义.本文应用激光光解技术,研究了水杨酸光电离、光激发的机理以及微观动力学的过程,试图通过对 SA 的光化学和光物理特性的深入研究,解释 SA 的特殊医学治疗效应,同时也为 SA 新用途开发提供理论指导.

1 实验部分

1.1 实验试剂

水杨酸为分析纯试剂,从上海凌峰化学试剂有限公司购入,经高效液相色谱检测为单纯峰,未经纯化直接使用;叔丁醇为国产分析纯试剂,使用前经蒸馏纯化;高氯酸、氢氧化钠和磷酸盐均为分析纯试剂,用于调节溶液的 pH 值;乙腈为色谱纯,从 SIGMA 公司(美国)购入;所有的水溶液均用 Millipore 纯水配制;实验鼓泡所用 N₂、N₂O 和 O₂ 均为 99.99% 的高纯气体.

1.2 实验仪器

实验使用纳秒级激光光解装置、可控流量通气仪(同济大学生命科学与技术学院研制)、激光能量计(EPM1000, COHERENT, 美国)、紫外-可见分光光度计(Cary 50 Probe, VARIAN, 美国)、电子分析天平(AL204, Mettler Toledo, 瑞士)、pH 计(Delta320, Mettler Toledo, 瑞士)、超声清洗仪(DL-360D, 上海之信仪器公司)、超纯水器(Milli-Q, Millipore, 美国)等.

1.3 实验方法

激光光解采用 YAG(钕铝石榴石)固体激光器作为激励光源,波长为 266 nm,脉宽为 3 ns,单脉冲平均能量为 30 mJ.氙灯作为全光谱分析检测光源.分析光与激光成垂直方向透过 1 cm 石英样品池,经单色仪分光后由 R955 光电倍增管转化为电信号,反馈补偿后由安捷伦 1 G 高速数字示波器记录,数据转至计算机后用自编软件进行处理.

根据实验需要,样品在实验前用 99.99%(体积

分数)的氮气除氧,或通以高纯氧化亚氮配合添加分析纯叔丁醇以清除水合电子,或通以高纯氧气鼓泡 20 min 饱和.所有实验均在室温下进行(约 20 °C).

2 结果和讨论

2.1 SA 激光光解及瞬态产物分析

紫外可见波段吸收扫描显示稳态 SA 在波长为 266 nm 处有一定吸收值,故可用 266 nm 激光作为 SA 的激发光源. N₂ 饱和的 5.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ SA 水溶液,在 266 nm 激光光解后得到不同时刻的瞬态吸收光谱(图 1).从图 1 中可以看出,SA 水溶液在 266 nm 激光作用后,谱图在 390 nm、440 nm 和 500–700 nm 区域出现特征吸收峰,其中 500 nm 后的吸收峰衰减很快.

在通入电子清除剂 N₂O 及添加叔丁醇以清除可能生成的羟基自由基后,500 nm 区域的瞬态吸收明显消失(图 2),具有水合电子(e_{aq}⁻)的特征吸收,因此可判定为水合电子的吸收峰. e_{aq}⁻ 的生成是 SA 在 266 nm 激光的作用下发生光电离的最有力证据^[7-9].实验数据表明 e_{aq}⁻ 表观衰减速率与 SA 溶液浓度成良好线性关系,即 SA 浓度越大, e_{aq}⁻ 衰减越快.说明 e_{aq}⁻ 在猝灭过程中与 SA 发生了反应,电子加成生成 SA 阴离子自由基,其吸收范围在 330–500 nm. 通入 N₂O 及叔丁醇后, e_{aq}⁻ 被清除,造成该区域瞬态吸收有较明显的减少.

在通 O₂ 和 N₂O 混合气体后,350–490 nm 范围的瞬态吸收较 N₂O 饱和溶液中的吸收有明显下降(图 2),推测在水溶液体系中,SA 受 266 nm 激光作

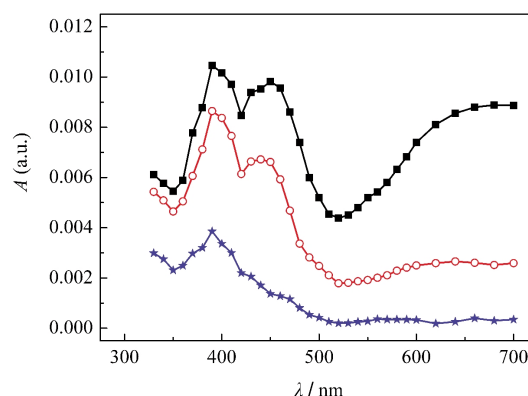


图 1 SA 激光光解后不同时刻的瞬态吸收谱
Fig.1 Transient absorption spectra of SA after photolysis at different time

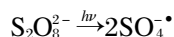
The spectra were recorded at 0.1 μs (■), 0.2 μs (○), 5.0 μs (★) following 266 nm laser pulse excitation of N₂-saturated aqueous solution containing 5.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ SA.

用后产生了激发三线态,其特征吸收也在这一波长范围内.

不管何种饱和溶液中,390 nm 区域均存在明显的瞬态吸收(图 2),为 SA 阳离子自由基的特征吸收峰^[10].

2.2 SA 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应的研究

配制 N_2 饱和的 SA 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合水溶液, SA 为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 266 nm 吸光度 OD 满足下列公式: $[\text{OD}_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} / (\text{OD}_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} + \text{OD}_{\text{SA}})] \geq 95\%$. 在此条件下绝大部分 266 nm 激光能量将被过硫酸根吸收^[11], 首先分解为氧化性很强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 该自由基再去氧化 SA, 生成单一的 SA 氧化产物. 机理可表示如下^[12,13]:



该二元体系激光光解后得到不同时刻的瞬态吸收光谱图(图 3). 440–550 nm 区域为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 宽吸收峰, 其中特征吸收在 460 nm 处. 390 nm 为 SA 氧化产物, 结合后文分析其为 SA 中性自由基(pH=4)^[14].

考察 390 nm 和 480 nm 处的瞬态物种的生成和衰减过程(图 4), 可以看出, 480 nm 处的瞬态粒子瞬间生成后即快速衰减. 利用减谱技术从 390 nm 的瞬态粒子的动力学曲线中扣除 480 nm 瞬态粒子的影响, 得到 390 nm 处瞬态粒子的净动力学曲线. 减谱过程应用专门的数据分析软件, 所得谱图表示为 $390 \text{ nm} - P \times 480 \text{ nm}$ (P 值为硫酸根阴离子在 390 和 480 nm 处于激光脉冲的瞬间、近似零时刻的吸光度比值). 净动力学曲线包含两个明显的过程, 首

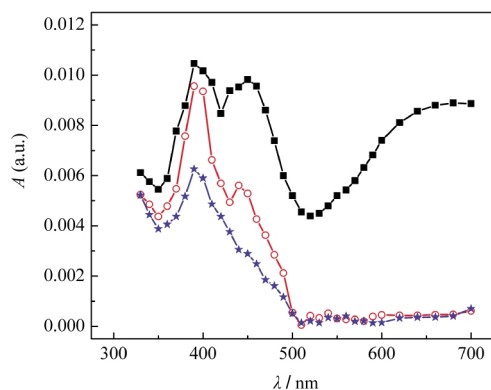


图 2 不同饱和溶液中 SA 激光光解后的瞬态吸收谱
Fig.2 Transient absorption spectra of SA recorded at different saturated solutions

The spectra were recorded at 0.1 μs following 266 nm laser pulse excitation of N_2 -saturated (■), N_2O -saturated (○) and of O_2 -saturated (★) aqueous solution containing $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA.

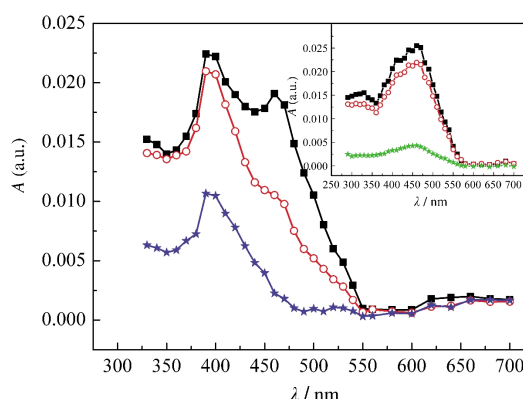


图 3 过硫酸钾与 SA 激光光解后不同时刻的瞬态吸收谱
Fig.3 Transient absorption spectra of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and SA after laser photolysis

The spectra were recorded at 0.1 μs (■), 0.2 μs (○), 5.0 μs (★) following 266 nm laser pulse excitation of N_2 -saturated aqueous solution containing $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA. Inset shows the spectra recorded at 0.1 μs (■), 0.5 μs (○), 5.0 μs (★) of N_2 -saturated aqueous solution containing $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

先是一个生成的过程, 然后有一个缓慢衰减的过程. 由图 4 可以清楚地看到 SA^{\cdot} 的生成伴随着 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的衰减.

固定二元体系中 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度不变, 改变 SA 的浓度, 发现 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的衰减随 SA 浓度的增加而加快. 计算不同浓度下 390 nm 处经减谱处理后获得的 SA^{\cdot} 的表观生成速率常数, 以及相应浓度下

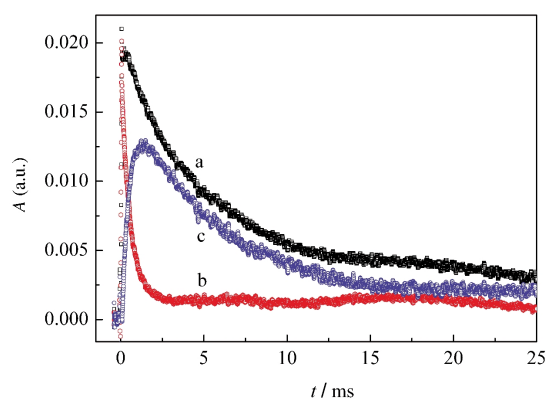


图 4 过硫酸钾与 SA 激光光解后在 390 nm (a)、480 nm (b) 和 390 nm - P x 480 nm (c) 处的时间分辨吸收曲线
Fig.4 Absorption-time profiles of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and SA at 390 nm (a), 480 nm (b), and 390 nm - P x 480 nm (c) after laser photolysis

N_2 -saturated aqueous solution containing $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA excited by 266 nm laser pulse. 390 nm - P x 480 nm represents the set up and decay curve of SA obtained by subtract 480 nm from 390 nm. P , a coefficient in the special software for laser flash photolysis, means the absorbance (OD) ratio between 390 nm and 480 nm at nearly 0 μs following 266 nm laser pulse.

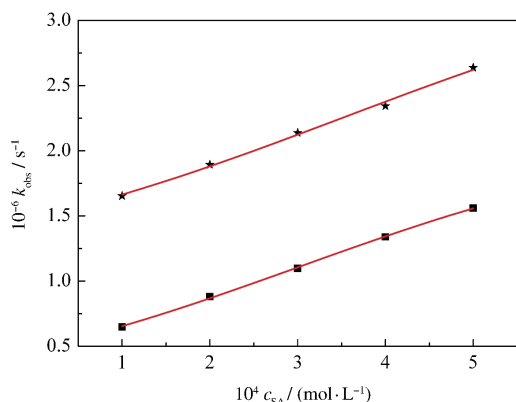


图5 SA*表观生成速率常数(★)和SO₄*的表观衰减速率常数(■)对SA浓度的关系图

Fig.5 Dependence of the SA* (★) formation rate constant and the SO₄* (■) apparent decay rate constant with concentration of SA

N₂-saturated aqueous solution containing 5.0×10⁻² mol·L⁻¹ K₂S₂O₈ with 1.0×10⁻⁴, 2.0×10⁻⁴, 3.0×10⁻⁴, 4.0×10⁻⁴ and 5.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ SA excited by 266 nm laser pulse

480 nm 处 SO₄* 的表观衰减速率常数, 分别对 SA 浓度作图(图 5), 两条拟合直线的斜率即为 SA* 的生成速率常数和 SO₄* 的衰减速率常数, 分别为 2.28×10⁹ 和 2.42×10⁹ dm³·mol⁻¹·s⁻¹. 在实验误差范围内认为两者速率常数一致, 即这两种物种的生成和衰减是同步的, 进一步说明了 SO₄* 确实氧化了 SA 生成了 SA*^[7].

2.3 SA* 脱质子过程的 pK_a 测定

配制不同 pH 值的 O₂ 饱和 SA 水溶液, 在相同

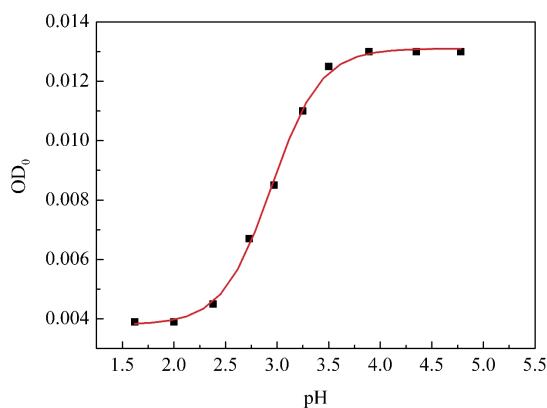


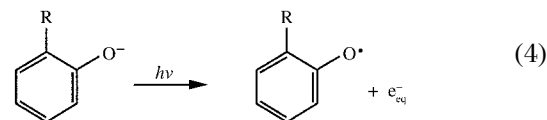
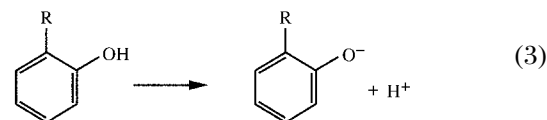
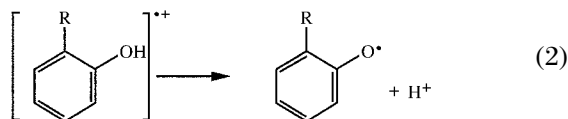
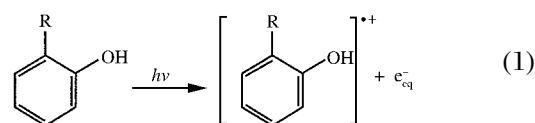
图6 SA 激光光解后在 390 nm 处的 OD₀ 值与 pH 值的关系曲线

Fig.6 The OD₀ values of SA vs pH values at 390 nm after laser photolysis

The OD₀ values of the O₂-saturated aqueous solution containing 5.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ SA at different pH at 390 nm after 266 nm laser photolysis. OD₀ means the maximal OD value at nearly 0 μs following 266 nm laser pulse.

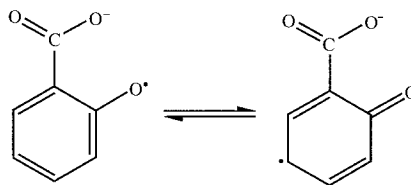
的激光强度下得到 390 nm 处近似零时刻的最大吸收值 OD₀. 以 OD₀ 对溶液的 pH 值作图(图 6), 转折点的中点对应的 pH 值为 2.95, 即推测 SA* 脱质子生成中性自由基的 pK_a 值为 2.95.

对于具有酚类结构的化合物, 基态分子酚羟基上解离质子和质子化形式始终处于电离平衡, 因此考察水杨酸这一分子体系, 在 266 nm 激光作用下可能具有两种光电离反应, 一种是基态分子在激光的作用下直接发生光电离, 另一种是基态分子解离生成的酚氧阴离子在激光的作用下发生光电离, 反应机理及相关电离平衡式如下所示:

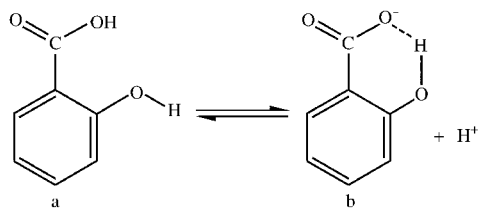


在 pH 较低时, 电离过程(3)受到抑制, 基态形式占优势, 经激光作用后酚氧自由基主要通过 (1)、(2) 两个方程式生成, 即基态在激光的作用下先电离生成阳离子自由基, 再经过脱质子过程转化为酚氧中性自由基.

随着 pH 的增加, 解离过程(3)会增加, 同时过程(1)受抑制, 酚氧阴离子浓度逐渐增加, 激光作用后经过反应过程(4)生成酚氧自由基, 并在溶液中可能形成其共振形式:



大部分酚类化合物基态的 pK_a 在 7.15–10 范围, 由文献可知水杨酸的 pK_a 为 2.98, 而自然状态下的 5×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的 SA 水溶液 pH 在 4 左右, 因此水溶液中 SA 主要以共轭碱 b 的形式存在, 形成分子内氢键, 见下式.



随着 pH 的增加,水杨酸在不同 pH 下的紫外-可见吸收谱(图 7)的吸收峰发生明显的蓝移,证实了在碱性条件下 SA 以上述共轭碱 b 的形式存在.这样,在 SA 水溶液条件下,假如不刻意调节 pH,则 SA 以共轭碱 b 的形式存在,所以在上述式(1)的 SA 激光光解及瞬态产物分析研究中记录到的 SA 光电离瞬态产物实际上是 SA^{\bullet} ,而非 $SA^{+\bullet}$.同样 $SO_4^{\bullet-}$ 氧化 SA 生成的也是 SA^{\bullet} .

由于羧基的电离电位高于酚羟基,所以羧基比羟基要难以发生光电离,当然也不能排除少量的光电离行为是发生在羧基处,需要另外设计实验验证.

2.4 SA 光电离的类型和量子产额

改变激光入射强度 I ,测定 SA 水溶液经激光照射后近似零时刻时水合电子在 680 nm 处的最大吸收值 OD_0 .以不同的 OD_0 值对相应的 I 值作图(图 8),两者呈很好的线性关系,由此确定 SA 光电离为单光子电离^[15].

用已知量子产额 Φ 的 KI 做参比,配制浓度为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 水溶液,其在 266 nm 波长的吸光度值与 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SA 水溶液的相同.分别测定 SA 和 KI 光电离产生的水合电子在 680

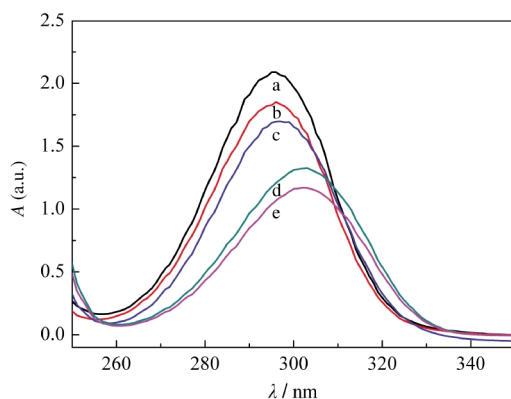


图 7 不同 pH 值下 SA 水溶液的紫外吸收谱
Fig.7 UV spectra of SA aqueous solution in different pH

SA aqueous solution

The pH values in SA aqueous solution are 11 (a), 7 (b), 4 (c), 2 (d) and 1 (e), respectively. To avoid the curves overlap, the concentrations of SA in different pH values are slightly different.

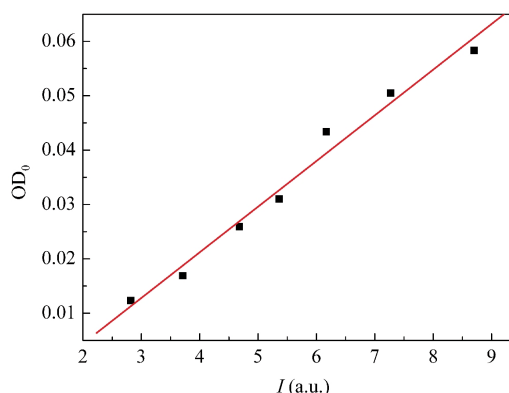


图 8 SA 水溶液在氮气气氛下激光光解后在 680 nm 处的 OD_0 值与激光强度 I 的关系

Fig.8 The dependence of the OD_0 values with the corresponding laser intensity I at 680 nm after 266 nm laser photolysis of the N_2 -saturated SA aqueous solution

N_2 -saturated aqueous solution containing $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA

nm 处 OD_0 值和对应的激光能量,并分别以不同的 OD_0 值对相应的激光强度作图,可得两条直线.根据量子产额计算公式 $\Phi_e = k_e \varepsilon_{KI} \Phi_{KI} / (k_{KI} \varepsilon_e)$,其中, k 为斜率, ε 是摩尔吸光系数,下标 e 代表测量值,求得 SA 光电离的量子产额为 0.21^[16].

2.5 SA 激发态的考察

配制 N_2 饱和的 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA 纯乙腈溶液,激光光解得到其瞬态吸收光谱(图 9).在这一体系中 SA 既被光电离也被光激发,光电离生成 SA 阳离子自由基和溶剂化电子,后者被乙腈溶液清除,所以只能观察到 SA 阳离子自由基. SA 被光激发生成

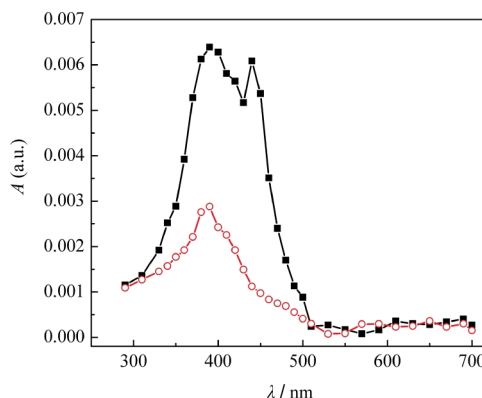


图 9 SA 乙腈溶液分别在不同气氛下激光光解后的瞬态吸收谱

Fig.9 Transient absorption spectra of SA in acetonitrile recorded at different saturated solutions

The spectra were recorded at 0.1 μs following 266 nm laser pulse excitation of N_2 -saturated (\blacksquare) and O_2 -saturated (\circ) acetonitrile containing $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA.

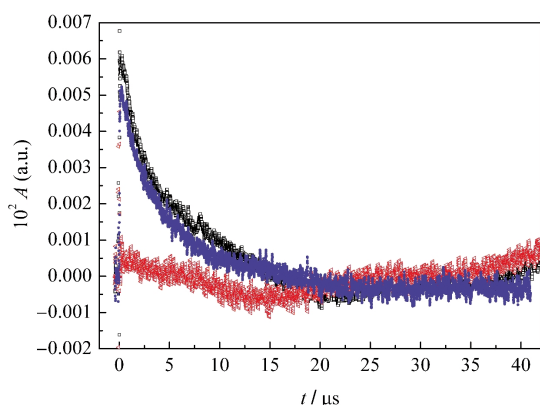


图 10 SA 乙腈溶液分别在 N_2 气氛(a)、 O_2 气氛(b)下激光光解和 N_2 - O_2 (c)减谱得到的 440 nm 处时间分辨吸收曲线
Fig.10 Absorption-time profiles of SA recorded of N_2 -saturated (a), O_2 -saturated (b) and N_2 - O_2 (c) acetonitrile solution at 440 nm

Transient absorption curves of SA were recorded following 266 nm laser pulse excitation of N_2 -saturated (a), O_2 -saturated (b), and N_2 - O_2 (c) acetonitrile solution containing $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA at 440 nm.

激发单线态, 经系间窜跃生成其激发三线态, 其瞬态吸收与 SA 阳离子自由基重叠. 当通 O_2 饱和后, 340 nm 至 500 nm 吸收均有明显下降, 以 440 nm 处下降最为明显, N_2 气氛下的吸收峰完全消失, 剩余的吸收值为 SA 阳离子自由基吸收. 吸收值的减少是因为激发态被 O_2 猝灭^[7].

分析 440 nm 处动力学特征, 利用减谱技术, 从氮气气氛下 440 nm 动力学曲线中扣除此处氧气

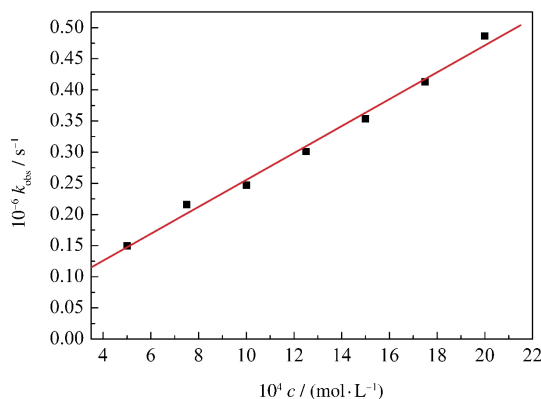


图 11 SA 激发三线态表现衰减速率常数对 SA 浓度的关系图

Fig.11 The apparent decay rate constants of the excited triplet state of SA at different concentrations of SA acetonitrile solution

The apparent rate constants for the decay of the excited triplet state of SA are obtained by subtract transient absorption curves of SA recorded for O_2 -saturated acetonitrile solution from N_2 -saturated acetonitrile solution at 440 nm.

氛下的动力学贡献, 得到一个单纯的激发态衰减曲线(图 10).

$^3SA^*$ 的寿命随其浓度的增大而缩短, 表明 $^3SA^*$ 能被基态的 SA 有效地猝灭. 配制一系列梯度浓度的 SA 乙腈溶液, 用同样的处理方法得到不同浓度下的单纯 SA 激发态衰减曲线. 对其衰减曲线进行动力学拟合, 读取一系列表观衰减速率常数 k_{obs} , 以 k_{obs} 对相应的 SA 的浓度作图, 拟合得到一条直线(图 11). 拟合直线的斜率 k 即为 $^3SA^*$ 的自猝灭速率常数, 纵截距为 $^3SA^*$ 的自衰减速率常数, 分别为 3.93×10^8 和 $2.16 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[18].

3 结论

激光光解实验表明, SA 在 266 nm 激光作用下发生了单光子电离, 并伴随有光激发. 光电离生成的 SA^* 自由基的特征吸收峰在 390 nm 处. SA^* 脱质子生成中性自由基, 其 $pK_a=2.95$. 单光子电离的量子产率为 0.21. 可以预测在氧气存在的条件下, SA 光电离产生的水合电子会与 O_2 结合生成超氧阴离子自由基 $O_2^{\cdot-}$, SA 光激发并经由激发能转移会生成单线态氧. O_2^* 和 $^1O_2^*$ 均是杀灭癌症细胞最强的活性物质^[19,20], 从光化学和光物理反应途径解释了 SA 的可能抗癌机理.

References

- Zhou, Y. W.; Chen, L.; Lan, C. X. *West China Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2008**, *23*(5): 572 [周燕文, 陈丽, 兰聪贤. 华西药学杂志, **2008**, *23*(5): 572]
- Ammar, H. O.; Ghorab, M.; El-Nahas, S. A.; Kamel, R. *Int. J. Pharm.*, **2006**, *327*: 81
- Kapetanovic, I. M.; Bauer, K. S.; Tessier, D. M.; Lindeblad, M. O.; Zakharov, A. D.; Lubet, R.; Lyubimov, A. *Chem. Biol. Interact.*, **2009**, *179*: 233
- Hsu, C. S.; Li, Y. B. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2002**, *293*: 705
- Spitz, G. A.; Furtado, C. M.; Mauro, S.; Zancan, P. *Biochem. Pharmacol.*, **2009**, *77*: 46
- Jiang, M. C.; Liao, C. F.; Lee, P. H. *Chem. Biol. Interact.*, **2002**, *282*: 671
- Zhao, P.; Wang, M.; Zhang, S. P.; Shao, S. C.; Sun, X. Y.; Yao, S. D.; Wang, S. L. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2008**, *38*(7): 618 [赵萍, 王玫, 张淑萍, 邵思常, 孙晓宇, 姚思德, 汪世龙. 中国科学 B 辑: 化学, **2008**, *38*(7): 618]
- Lu, C. Y.; Han, Z. H.; Cai, X. C.; Chen, Y. L.; Yao, S. D. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2000**, *30*(5): 428 [陆长元, 韩镇辉, 蔡喜臣, 陈雨玲, 姚思德. 中国科学 B 辑: 化学, **2000**, *30*(5): 428]

- 9 Fang, H. J.; Dong, W. B.; Zhang, R. X.; Hou, H. Q. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2006**, **22**(6): 761 [房豪杰, 董文博, 张仁熙, 侯惠奇. 物理化学学报, **2006**, **22**(6): 761]
- 10 Chu, G. S.; Song, Q. H.; Wang, Z. Y.; Ge, X. W.; Zhang, Z. C.; Wang, W. F.; Yao, S. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16**(3): 232 [储高升, 宋钦华, 王忠义, 葛学武, 张志成, 王文峰, 姚思德. 物理化学学报, **2000**, **16**(3): 232]
- 11 Cheng, L. L.; Zhao, P.; Wang, M.; Zhu, H.; Zhu, R. R.; Sun, X. Y.; Wang, S. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(1): 25 [程伶俐, 赵萍, 王玫, 朱慧, 朱融融, 孙晓宇, 汪世龙. 物理化学学报, **2009**, **25**(1): 25]
- 12 Lu, C. Y.; Liu, Y. Y. *Biochim. Biophys. Acta*, **2002**, **1571**: 71
- 13 Lu, C. Y.; Wang, W. F.; Lin, W. Z.; Han, Z. H.; Yao, S. D.; Lin, N. Y. *J. Photochem. Photobiol. B*, **1999**, **52**: 111
- 14 Fu, H. Y.; Wu, G. Z.; Long, D. W.; Liu, Y. D.; Wang, W. F.; Yao, S. D. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, **64**(6): 483 [付海英, 吴国忠, 龙德武, 刘耀东, 王文峰, 姚思德. 化学学报, **2006**, **64**(6): 483]
- 15 Song, Q. H.; Li, Q. X.; Sun, H. H.; Xu, Y. P.; Chen, C. X.; Yu, S. Q.; Ma, X. X.; Yao, S. D.; Lin, N. Y. *Prog. Nat. Sci.*, **2000**, **10**(2): 173 [宋钦华, 李全新, 孙海虹, 徐业平, 陈从香, 俞书勤, 马兴孝, 姚思德, 林念芸. 自然科学进展, **2000**, **10**(2): 173]
- 16 Lu, C. Y.; Wang, W. F.; Lin, W. Z.; Han, Z. H.; Pan, J. X.; Yao, S. D.; Lin, N. Y. *J. Photochem. Photobiol. B*, **1999**, **49**: 61
- 17 Cheng, L. L.; Wang, M.; Zhao, P.; Zhu, H.; Zhu, R. R.; Sun, X. Y.; Yao, S. D.; Wang, S. L. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2009**, **73**: 268
- 18 Gao, Y. H.; Chen, J. F.; Zhuang, X. J.; Wang, J. T.; Pan, Y.; Zhang, L. M.; Yu, S. Q. *Chem. Phys.*, **2007**, **334**: 224
- 19 Wang, S. L.; Sun, X. Y.; Zhang, C. J.; Wang, M.; Li, M. Z.; Liu, S. H.; Ni, Y. M.; Yao, S. D. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2002**, **32**(3): 278 [汪世龙, 孙晓宇, 张超杰, 王玫, 李文哲, 刘仕娟, 倪亚明, 姚思德. 中国科学 B 辑: 化学, **2002**, **32**(3): 278]
- 20 Sun, X. Y.; Zhang, C. J.; Wang, M.; Wang, S. L.; Ni, Y. M.; Yao, S. D. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2002**, **32**(2): 148 [孙晓宇, 张超杰, 王玫, 汪世龙, 倪亚明, 姚思德. 中国科学 B 辑: 化学, **2002**, **32**(2): 148]