

基于密度泛函理论的维生素C紫外光谱与激发性质的计算

林 艳¹, 苏俊宏^{1*}, 唐延林², 杨 丹³

1. 西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710021

2. 贵州大学物理学院, 贵州 贵阳 550025

3. 喀什大学数学与统计学院, 新疆 喀什 844008

摘 要 维生素C为酸性己糖衍生物,有L-型(抗坏血酸(AA))和D-型(脱氢抗坏血酸(DHA))两种异构体,DHA是AA的第一个稳定氧化产物,是AA的可逆氧化形式,因此,对AA的任何性质或度量的讨论都将涉及同一体系中DHA的性质。紫外光谱是电子跃迁难易程度和几率的直观体现,理论计算方法与分子模型的构建不合理,都将导致对维生素C的最大吸收峰产生误判,从而无法准确的表征维生素C的激发性质。因此,为准确探究维生素C的抗氧化机理,在液相环境中,基于密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函(TD-DFT)理论,分别采用pbepbe/6-311++g(2d,2p)方法和B3LYP/6-311++g(2d,2p)方法,计算并分析了维生素C的抗坏血酸和脱氢抗坏血酸分子的结构、紫外光谱及电子激发特征。结果表明:pbepbe/6-311++g(2d,2p)是计算AA紫外吸收光谱更精确的方法;DHA比AA的环状结构发生了显著的平面扭曲。紫外光谱分析可知,基态跃迁到S1,S2,S3,S4,S14和S18激发态为AA产生紫外光谱的主要原因,AA位于200.1715 nm处的吸收峰包含 $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ 电子跃迁,266.9248 nm处的吸收峰包含 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁。基态跃迁到S6,S9,S12,S13,S15,S16,S17,S19和S20激发态为DHA产生紫外光谱的主要原因,DHA的最强吸收峰位于181.0248 nm处,具有 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁特征,231.34639 nm处微弱的吸收峰指认为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,282.4668 nm处的吸收峰主要对应 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁;通过空穴-电子分布及其衍生量的分析,可定性地对AA吸收峰起主要作用的7个激发态的特征及对DHA吸收峰起主要作用的9个激发态的特征进行详细的指认。其中对AA紫外光谱起主要贡献的S4,S13和S14激发态与对DHA紫外光谱起主要贡献的S6,S9,S17和S20激发态电荷转移较明显,空穴的质心和电子质心的中心分离较明显,可以指认为电荷转移激发,而其他激发态的电子与空穴分离程度很低,指认为局域激发。

关键词 抗坏血酸;脱氢抗坏血酸;密度泛函理论;紫外光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0304-06

引 言

维生素C(Vitamin C)为酸性己糖衍生物,有L-型(抗坏血酸(AA))和D-型(脱氢抗坏血酸(DHA))两种异构体,DHA是AA的第一个稳定氧化产物,是AA的可逆氧化形式,因此,对AA的任何性质或度量的讨论都将涉及同一体系中DHA的性质。早在1970年,文献[1]通过实验验证AA水溶液在200~350 nm的紫外光谱是C=C双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生的。而在理论计算方面,文献[2]在气相和水相环境中,用B3LYP方法计算左旋抗坏血酸的紫外光谱吸收

峰分别为238和247 nm;据文献[3]报道,AA的最强吸收峰位于265 nm处。DHA和AA结构的相似与差异性,决定了DHA特有的生化活性,二者吸收光谱的差异是测定维生素C衍生物的基础。文献[4]依据AA的结构模型,计算了去氢抗坏血酸的几何构型和振动光谱,并对其特征吸收峰振动归属进行了详细指认;文献[3]表明,DHA的最强吸收峰位于185 nm处,与AA不同的是,DHA在220 nm以上的吸收峰强度很弱。

前期计算的紫外光谱^[2]特征吸收峰无法准确的表征维生素C的激发性质。因此,为准确的探究维生素C的抗氧化机理,本文以抗坏血酸和脱氢抗坏血酸为研究对象^[5],提出了

收稿日期:2020-12-27,修订日期:2021-03-30

基金项目:国家自然科学基金项目(11864006)资助

作者简介:林 艳,1986年生,西安工业大学光电工程学院博士研究生 e-mail:572442382@qq.com

* 通讯作者 e-mail:sujhong@126.com

一种计算 AA 和 DHA 紫外-可见吸收光谱更精确的方法，并详细分析了 AA 和 DHA 的紫外光谱、电子激发态转移过程及其分子性质，从而为维生素 C 的生物活性和药物构象关系的相关实验研究提供有益的理论支撑。

1 计算及分析方法

紫外光谱是电子跃迁难易程度和几率的直观体现，电子跃迁是分子发光的机理的核心。本文采用空穴-电子分布及其衍生量研究维生素 C 的电子激发特征，相关参数 D , S_r , H , t 的表达式如式(1)–式(4)

$$D_{\text{index}} = \sqrt{(D_X)^2 + (D_Y)^2 + (D_Z)^2} \quad (1)$$

$$S_r(r) = \sqrt{\rho^{\text{hole}}(r)\rho^{\text{ele}}(r)} \quad (2)$$

$$H = (|\sigma_{\text{ele}}| + |\sigma_{\text{hole}}|)/2 \quad (3)$$

$$t = D - H_{\text{CT}} \quad (4)$$

式中相关量的含义见文献[6-7]，根据式(1)–式(4)可定性表征分子激发特征，从而确定电子跃迁类型及电子转移过程。本文在液相(水)环境中，利用 Gaussian 09 软件包，密度泛函理论^[8](DFT)，分别用 pbepbe^[9]、B3LYP^[10]方法，在 6-311++g(2d, 2p)基组水平上优化了 AA 和 DHA 的几何构型，频率分析无虚频，表明优化的结果是稳定构型，并在同样的基组水平上运用含时密度泛函(TD-DFT)理论^[11]，计算了 AA 和 DHA 的紫外光谱，并利用 Multiwfn 波函数软件包^[12]详细分析了 AA 和 DHA 的紫外光谱特征和激发态性质。

2 结果与讨论

2.1 分子几何结构

分别用 pbepbe 和 B3LYP 方法，在 6-311++g(2d, 2p)基组水平上优化的 AA 和 DHA 几何构型如图 1 所示，频率分析无虚频，表明优化的结构是局域能量极小值的稳定构型。

图 1 表明，AA 的羰基和烯二醇基相邻，使得 AA 具有特有的酸性和还原性，而 DHA 具有三个相邻的羰基，在一

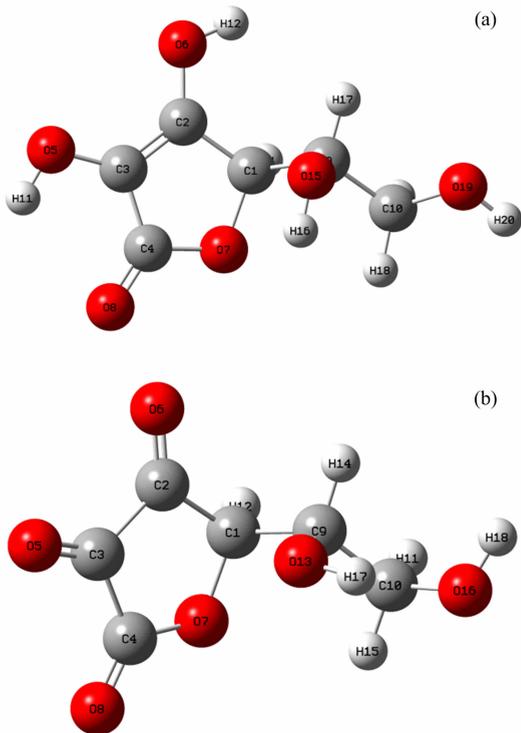


图 1 维生素 C 的几何构型

(a): 抗坏血酸(AA); (b): 脱氢抗坏血酸(DHA)

Fig. 1 Geometries of Vitamin C

(a): Ascorbic acid (AA); (b): Dehydroascorbic acid (DHA)

定条件下，AA 的 C2 和 C3 位上两个相邻的烯醇式羟基极易解离或被氧化，从而转化为 DHA。

维生素 C 的主要化学键长和二面角如表 1 所示，计算得到的结构参数和文献[4]报道的一致。AA 和 DHA 环状结构的主要二面角参数表明，DHA 二面角大小比 AA 二面角大小偏离平面的幅度更明显，说明 DHA 比 AA 的环状结构发生了显著的平面扭曲，DHA 的共轭效应减弱，稳定性降低。

表 1 维生素 C 的主要化学键长和二面角

Table 1 Main bond distances and dihedral angles of Vitamin C

Ascorbic acid	Calculated value	Dehydroascorbic acid	Calculated value	
	Bond distances/Å		Bond distances/Å	
C1—C2	1.505 038 4	C1—C2	1.519 383 7	
C2=C3	1.353 442 8	C2—C3	1.535 651 2	
C3—C4	1.452 115 5	C3—C4	1.533 890 7	
C3—O5	1.358 055 4	C3=O5	1.195 070 6	
C2—O6	1.346 495 4	C2=O6	1.198 299 1	
C4—O7	1.382 030 9	C4—O7	1.345 285 0	
C4=O8	1.222 717 7	C4=O8	1.197 030 5	
	Dihedral angles/(°)		Dihedral angles/(°)	
C1—C2=C3—C4	-0.641 605 3	C1—C2—C3—C4	-5.075 871 6	
C1—C2=C3—O5	179.908 349 9	C1—C2—C3=O5	175.125 753 6	
C4—C1—C2—O6	-179.952 551 4	C4—C1—C2=O6	-177.028 595 0	
C2=C3—C4—O7	0.149 072 9	C2—C3—C4—O7	-0.741 296 4	
C2=C3—C4—O8	-179.377 339 9	C2—C3—C4=O8	-178.374 471 6	

2.2 维生素 C 的紫外光谱

分别使用 pbepbe/6-311++g(2d, 2p)和 B3LYP/6-311++g(2d, 2p)基组水平, 计算的 AA 紫外光谱(图 2)和 DHA 紫外光谱(图 3)表明: 使用 pbepbe/6-311++g(2d, 2p)基组水平得到的 AA 紫外光谱最大吸收峰位于 266.924 8 nm 处, 仅比实验测量值^[1, 3]红移约 1.924 8 nm; 使用 B3LYP/6-311++g(2d, 2p)基组水平得到的 DHA 紫外光谱值最大吸收峰位于 181.024 8 nm 处, 与文献[3]报道的实验数据吻合较好, 最大吸收峰蓝移约 4 nm。

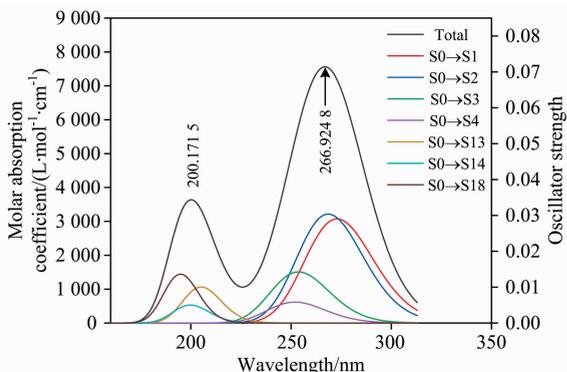


图 2 AA 理论计算的紫外光谱

Fig. 2 Computational ultraviolet spectrum of AA

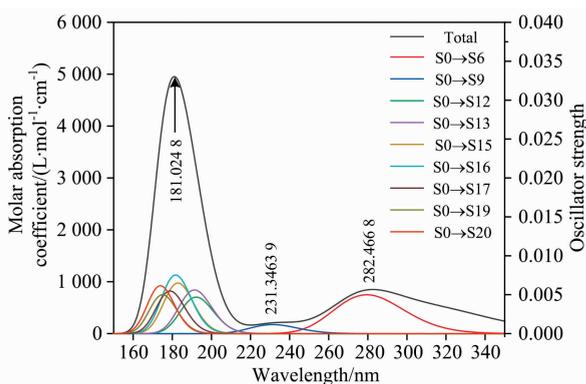


图 3 DHA 理论计算的紫外光谱

Fig. 3 Computational ultraviolet spectrum of DHA

图中的黑色曲线(Total)为维生素 C 各个电子跃迁的吸收曲线归一化之后, 然后再把所有跃迁曲线的 Y 值相加所得到的总的曲线, 彩色曲线是将振子强度大于某个阈值的跃迁进行高斯函数展宽后得到的曲线, 其中 S_0 表示基态, S_x 表示第 x 个激发态。

图 2 表明, AA 的紫外光谱吸收峰分别位于 200.171 5 和 266.924 8 nm 处。其中, 对 200.171 5 nm 处吸收峰其主要贡献的激发态包括 25%的 $S_0 \rightarrow S_{13}$ 、15%的 $S_0 \rightarrow S_{14}$ 和 33%的 $S_0 \rightarrow S_{18}$ 的激发态, 该吸收峰不仅包含 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁, 还包含 $n \rightarrow \sigma^*$ 的电子跃迁; 266.924 8 nm 处的最强吸收峰主要包含 38%的 $S_0 \rightarrow S_1$ 、42%的 $S_0 \rightarrow S_2$ 、14%的 $S_0 \rightarrow S_3$ 和 5%的 $S_0 \rightarrow S_4$ 的电子跃迁, 该吸收峰具有 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁特征。

图 3 表明, DHA 的紫外吸收峰分别位于 181.024 8, 231.346 39 和 282.466 8 nm 处。其中, 最强吸收峰位于 181.024 8 nm 处, 主要包含 5%的 $S_0 \rightarrow S_{12}$ 、7%的 $S_0 \rightarrow S_{13}$ 、19%的 $S_0 \rightarrow S_{15}$ 、23%的 $S_0 \rightarrow S_{16}$ 、16%的 $S_0 \rightarrow S_{17}$ 、11%的 $S_0 \rightarrow S_{19}$ 和 11%的 $S_0 \rightarrow S_{20}$ 的电子跃迁, 该吸收峰对应 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁特征。

在 231.346 39 nm 处有一个微弱的吸收峰, 主要对应 83%的 $S_0 \rightarrow S_9$ 的跃迁, 归属于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 282.466 8 nm 处的吸收峰主要对应 87%的 $S_0 \rightarrow S_6$ 跃迁, 指认为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

2.3 维生素 C 的电子激发特征

研究^[6-7]表明: D , S_r , H 和 t 是衡量电子激发模式的定量指标, 常被作为指认电子激发类型的重要判据。计算得到的维生素 C 主要吸收峰对应激发态的 D , S_r , H , t 指数如表 2 所示。

表 2 维生素 C 的激发态指数

Table 2 Excited states index of Vitamin C

Excited state	$D/\text{\AA}$	S_r	$H/\text{\AA}$	$T/\text{\AA}$
AA				
$S_0 \rightarrow S_1$	2.009	0.556 04	2.713	-0.084
$S_0 \rightarrow S_2$	1.798	0.578 16	2.758	-0.318
$S_0 \rightarrow S_3$	0.51	0.552 16	2.658	-1.183
$S_0 \rightarrow S_4$	2.489	0.377 81	1.993	1.323
$S_0 \rightarrow S_{13}$	2.379	0.457 04	2.437	0.790
$S_0 \rightarrow S_{14}$	2.612	0.380 08	2.897	0.957
$S_0 \rightarrow S_{18}$	0.689	0.563 29	2.720	-0.782
DHA				
$S_0 \rightarrow S_6$	2.222	0.383 37	2.023	0.943
$S_0 \rightarrow S_9$	3.07	0.275 91	1.811	1.868
$S_0 \rightarrow S_{12}$	0.582	0.661 1	2.913	-1.403
$S_0 \rightarrow S_{13}$	0.827	0.630 49	2.989	-1.258
$S_0 \rightarrow S_{15}$	1.203	0.487 48	3.045	-1.161
$S_0 \rightarrow S_{16}$	1.357	0.503 54	3.015	-0.952
$S_0 \rightarrow S_{17}$	2.848	0.476 73	2.239	1.257
$S_0 \rightarrow S_{19}$	1.409	0.429 55	3.169	-0.469
$S_0 \rightarrow S_{20}$	2.249	0.299 82	3.124	0.370

如图 4、图 5 所示, 利用空穴-电子分布图, 空穴、电子分布的平滑化描述图(Chole-Cele 图), 可以直观地考察激发态电子的去向及激发类型。图中绿色代表电子分布, 蓝色代表空穴分布, 电子跃迁可以认为是从空穴区域跃迁到电子区域。

结合表 2 和图 4 可知, AA 的 D 指数较大的是基态到 S_4 , S_{13} 和 S_{14} 的 3 个激发态, 空穴-电子分布图表明, 基态到 S_4 , S_{13} 和 S_{14} 的电子和空穴分布于不同区域, 空穴和电子分离明显, 因此指认为电荷转移激发; 基态到 S_1 和 S_2 的空穴-电子分布范围在环上有交叉, 空穴和电子分离不明显, 因此, 将基态到 S_1 和 S_2 指认为局域激发。Chole-Cele 分布图表明基态到 S_4 , S_{13} 和 S_{14} 蓝色和绿色等值面的中心(分别对应空穴和电子的质心位置)离得比较远, 而其他激发态的蓝色和绿色等值面中心距离都很近, 只能是局域激发。

S_r 指数表明, 激发态 1, 2, 3 和 18 的 S_r 指数相对较大, 由空穴-电子图可知, 主要因为这 4 种激发在环状结构上的高度局域的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发所致。虽然 $S_0 \rightarrow S_{14}$ 的激发区域主要发生在环状结构上, 但由于空穴-电子等值面中心距离较远, 表现出 $n \rightarrow \sigma^*$ 电荷转移激发特征, 因此 S_r 较小。

结合 H 指数和空穴-电子图可知: S_4 和 S_{13} 激发态的电子跃迁涉及的原子和基团较集中, 使得激发态的电子云往中心聚集得更紧密, 因此 H 指数较小。 t 指数表明, 激发态 S_4 , S_{13} 和 S_{14} 的 t 指数为正值, 表明空穴和电子分离较为明显, 因此把激发态 S_4 , S_{13} 和 S_{14} 指认为电荷转移激发; 其他 t 为负值对应的激发态, 说明电子与空穴分离程度很低。

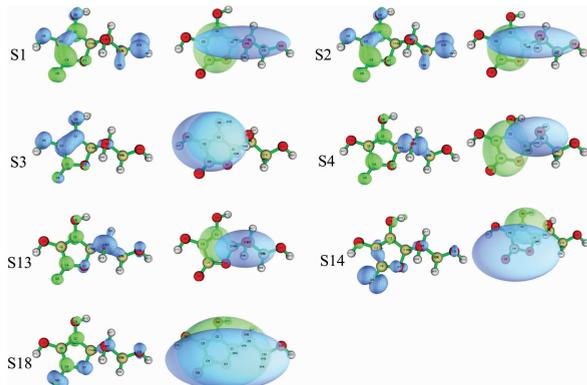


图 4 AA 的空穴-电子、Chole-Cele 示意图

第一列和第三列: 空穴-电子图, 第二列和第四列: Chole-Cele 图

Fig. 4 Electron-hole, Chole-Cele distributions of AA

The first and third columns: hole-electron distributions;

The second and fourth columns: Chole-Cele distributions

对 AA 吸收峰起主要作用的 7 个激发态的特征进行指认如下: 激发态 S_1 , S_2 和 S_3 : $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 局域激发; 激发态 S_4 和 S_{13} : $n \rightarrow \pi^*$ 电荷转移激发; 激发态 S_{14} : $n \rightarrow \sigma^*$ 电荷转移激发; 激发态 S_{18} : $n \rightarrow \pi^*$ 局域激发, 伴随微弱的 $n \rightarrow \sigma^*$ 局域激发。

同理结合表 2 和图 5, DHA 的激发态 S_6 , S_9 , S_{17} 和 S_{20} 的 D 指数都较大, 且 Chole-Cele 图上蓝色等值面(空穴的质心)和绿色等值面(电子的质心)的中心分离较明显, 可以指认为电荷转移激发, 而其他激发态的蓝色和绿色等值面中心距离都很近, 因此指认为局域激发。

S_r 指数表明, 激发态 S_{12} 和 S_{13} 的 S_r 指数相对较大, 结合空穴-电子图可知, 这是由于 S_{12} 和 S_{13} 激发在环状结构上高度局域的 $n \rightarrow \pi^*$ 激发所致。 S_{19} 的 S_r 指数偏小, 这是因为 S_{19} 的电子-空穴分布高度局域在环状结构上, 因此 S_r 指数重叠的区域也主要集中在环状结构上, 激发主要体现的是 $n \rightarrow \sigma^*$ 局域激发特征。

结合 H 指数与空穴-电子图表明: 激发态 S_6 , S_9 和 S_{17} 激发态的空穴-电子在原子和基团上的覆盖率不高, 导致这 3 个激发态的 H 值相对较小; 而其他激发态的空穴-电子分布覆盖的原子或基团更广, 从而 H 值较高。 t 指数表明, 激发态 S_6 , S_9 , S_{17} 和 S_{20} 的 t 指数为正值, 表明空穴和电子分离较为明显, 因此指认为电荷转移激发。

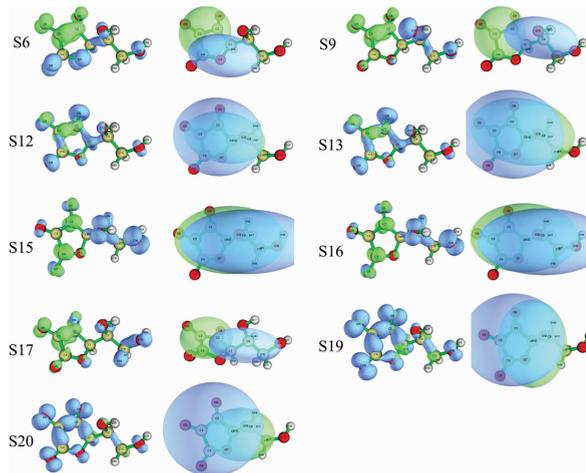


图 5 DHA 的空穴-电子、Chole-Cele 示意图

第一列和第三列: 空穴-电子图; 第二列和第四列: Chole-Cele 图

Fig. 5 Electron-hole, Chole-Cele distributions of DHA

The first and third columns: hole-electron distributions;

The second and fourth columns: Chole-Cele distributions

对 DHA 吸收峰起主要作用的 9 个激发态的特征进行指认如下: 激发态 S_6 , S_9 , S_{17} : $n \rightarrow \pi^*$ 电荷转移激发; 激发态 S_{12} , S_{13} , S_{15} 和 S_{16} : $n \rightarrow \pi^*$ 局域激发; 激发态 S_{19} : $n \rightarrow \sigma^*$ 局域激发, 并伴随微弱的 $n \rightarrow \pi^*$ 局域激发; 激发态 S_{20} : $n \rightarrow \sigma^*$ 电荷转移激发。

3 结 论

在液相环境(水)中, 分别使用 pbepbe/6-311++g(2d, 2p)方法和 B3LYP/6-311++g(2d, 2p)方法, 优化了维生素 C 的 AA 和 DHA 分子结构, 并对其紫外光谱和电子激发特征进行系统的分析, 结果表明:

(1) pbepbe/6-311++g(2d, 2p)是计算维生素 C 的 AA 紫外吸收光谱更精确的方法;

(2) 二面角参数表明 DHA 比 AA 的环状结构发生了显著的平面扭曲;

(3) 基态跃迁到 S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_{14} 和 S_{18} 激发态为 AA 产生紫外光谱的主要原因。对 AA 位于 200.171 5 nm 处的吸收峰起主要作用的是 25% $S_0 \rightarrow S_{13}$ 、15%的 $S_0 \rightarrow S_{14}$ 和 33%的 $S_0 \rightarrow S_{18}$ 的跃迁, 该吸收峰包含 $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ 电子跃迁, 266.924 8 nm 处的吸收峰对应 38%的 $S_0 \rightarrow S_1$ 、42%的 $S_0 \rightarrow S_2$ 、14%的 $S_0 \rightarrow S_3$ 和 5%的 $S_0 \rightarrow S_4$ 的跃迁, 该吸收峰属于 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁;

(4) 基态跃迁到 S_6 , S_9 , S_{12} , S_{13} , S_{15} , S_{16} , S_{17} , S_{19} 和 S_{20} 激发态为 DHA 产生紫外光谱的主要原因。DHA 的最强吸收峰位于 181.024 8 nm 处, 主要包含 5%的 $S_0 \rightarrow S_{12}$ 、7%的 $S_0 \rightarrow S_{13}$ 、19%的 $S_0 \rightarrow S_{15}$ 、23%的 $S_0 \rightarrow S_{16}$ 、16%的 $S_0 \rightarrow S_{17}$ 、11%的 $S_0 \rightarrow S_{19}$ 和 11%的 $S_0 \rightarrow S_{20}$ 的跃迁, 该吸收峰具有 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁特征, 231.346 39 nm 处微弱的吸收峰主要对应 83%的 $S_0 \rightarrow S_9$ 的跃迁, 归属于 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 282.466 8 nm 处的吸收峰主要对应 87%的

S0→S6 跃迁, 归属于 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁;

(5)通过空穴-电子分布及其衍生量的分析, 将 AA 紫外光谱起主要贡献的 S4, S13, S14 激发态与 DHA 紫外光谱起

主要贡献的 S6, S9, S17 和 S20 指认为电荷转移激发, 而其他激发态的电子与空穴分离程度很低, 指认为局域激发。

References

- [1] Ogata Y, Kosugi Y. *Tetrahedron*, 1970, 26(20): 4711.
- [2] Dabbagh H A, Azami F, Farrokhpour H, et al. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2014, 59(3): 2588.
- [3] Deutsch J C. *Journal of Chromatography A*, 2000, 881(1-2): 299.
- [4] LIU Jing-li, GUO Yong, XUE Ying, et al(刘靖丽, 郭勇, 薛英, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2009, 30(1): 100.
- [5] Kim S, Chen J, Cheng T, et al. *Nucleic Acids Res.*, 2019 Jan. 8; 47(D1): D1102.
- [6] PENG Jie, ZHANG Si-jie, WANG Ke, et al(彭婕, 张嗣杰, 王苛, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2020, 69(2): 023101.
- [7] Le Bahers T, Adamo C, Ciofini I. *Journal of Chemical Theory & Computation*, 2011, 7(8): 2498.
- [8] Gross E K U, Kohn W. *Advances in Quantum Chemistry*, 1990, 21(22): 255.
- [9] Jaffe J E, Lin Z, Hess A C. *Physical Review B*, 1998, 57(19): 11834.
- [10] Becke A D. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648.
- [11] Stratmann R E, Scuseria G E, Frisch M J. *The Journal of Chemical Physics*, 1998, 109(19): 8218.
- [12] Lu T, Chen F. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580.

Ultraviolet Spectrum and Excitation Properties Calculations of Vitamin C Based on Density Functional Theory

LIN Yan¹, SU Jun-hong^{1*}, TANG Yan-lin², YANG Dan³

1. Department of Photoelectric Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China

2. College of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China

3. College of Mathematics and Statistics, Kashi University, Kashi 844008, China

Abstract Vitamin C is an acidic hexose derivative, which has two isomers of L-type (ascorbic acid (AA)) and D-type (dehydroascorbic acid (DHA)). DHA is the first stable oxidation product of AA and is the reversible oxidized form of AA. Therefore, any discussion of the nature and measurement of AA will involve the nature of DHA in the same system. The ultraviolet spectrum is a visual representation of how easy and difficult the electron transition is. Unreasonable theoretical calculation method and molecular model construction will lead to misjudgment of the maximum absorption peak of vitamin C, and thus can not accurately characterize the excitation properties of vitamin C. In order to accurately explore the antioxidant mechanism of vitamin C, based on density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT), the molecular structure, ultraviolet spectrum and electron excitation characteristics of ascorbic acid (AA) and dehydroascorbic acid (DHA) of vitamin C were calculated and analyzed at the level of pbepbe/6-311++g(2d,2p) and B3LYP/6-311++g(2d, 2p) in liquid phase environment in this paper. The results showed that the pbepbe/6-311++g(2d, 2p) method is the more accurate method to calculate the ultraviolet absorption spectrum of AA. Compared with AA, the ring structure of DHA has a significant plane distortion than AA. According to the analysis of the spectral contribution shows that the ground state transition to S1, S2, S3, S4, S14, S18 excited state is the main reason for AA ultraviolet spectrum, the absorption peak of AA at 200.171 5 nm contains the electronic excitations of $n\rightarrow\pi^*$ and $n\rightarrow\sigma^*$ electronic transitions, the absorption peak at 266.924 8 nm contains $n\rightarrow\pi^*$ and $\pi\rightarrow\pi^*$ transitions. The reason for the ultraviolet spectrum of DHA is mainly due to the ground state transition to S6, S9, S12, S13, S15, S16, S17, S19, S20 excited state, the strongest absorption peak of DHA is located at 181.024 8 nm, which has the transition characteristics of $n\rightarrow\sigma^*$ and $n\rightarrow\pi^*$. The weak absorption peak at 231.346 39 nm refers to the $n\rightarrow\pi^*$ transition, and the absorption peak at 282.466 8 nm mainly corresponds to the $n\rightarrow\pi^*$ transition. By analysing the hole-electron distribution and its derivatives, it is possible to qualitatively identify the characteristics of the 7 excited states that play a major role in the AA absorption peak and the 9 excited states that make major contributions in the DHA absorption peak. Among them, the S4, S13, S14 excited states that make major contributions to the AA ultraviolet spectrum and the S6, S9,

S17, S20 excited states that make major contributions to the DHA ultraviolet spectrum have obvious charge transfer, the centroid center of the hole and the center of the electron centroid are separated, which can be referred to as the charge transfer excitation, the separation of electrons and holes in other excited states is very small, which can be referred to as local excitation.

Keywords Ascorbic acid; Dehydroascorbic acid; Density functional theory; Ultraviolet spectrum

(Received Dec. 27, 2020; accepted Mar. 30, 2021)

* Corresponding author