

取代基对胺化合物联吡啶钌电致化学发光影响的研究

陈曦* 易长青 李梅金 李真 王小如

(厦门大学化学化工学院 现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

摘要 研究了苦豆子中主要生物碱槐定碱、苦参碱, 以及神经兴奋药物甲基安非他命、安非他命等化合物, 在碱性联吡啶钌[$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$] 水溶液(pH 9.0)中的电致化学发光(ECL)行为. 在玻碳电极上, 生物碱中的氨基氮于+1.30 V (vs. Ag/AgCl)左右被氧化为氮正自由基离子, 该自由基离子与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 反应生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而发光. 研究比较了取代基性质、氨基氮周围的三维空间结构对各生物碱 ECL 的影响, 并结合生物碱氨基氮的电离势和键角的计算, 对这些影响进行了解释.

关键词 电致化学发光, 联吡啶钌, 生物碱

Effect of Substituents of Amines on Electrochemiluminescence of Tri(2, 2'-bipyridine)ruthenium with Some Amines

CHEN, Xi* YI, Chang-Qing LI, Mei-Jin LI, Zhen WANG, Xiao-Ru

(The Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Electrochemiluminescences (ECLs) based on tris(2, 2'-bipyridine)ruthenium (II) [$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$] and some alkaloids or amines such as sophoridine, matrine, methamphetamine and amphetamine in phosphate buffer solution (pH 9.0) are studied. The light emission is mainly caused by the electro-oxidation reaction between amino group on the alkaloid compounds and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in a thin layer flow cell equipped with a glassy carbon disc electrode (22.1 mm²) at about the potential of +1.30 V (vs. Ag/AgCl). The luminescence wavelength of 610 nm confirms that ECL is caused by $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ back to its ground state. The effects of the nature and three-dimensional conformation of the substituents of these alkaloids on the ECL intensities are discussed. Ionization potentials and angle of C—N—C bond taken from calculation data further confirm the experimental results.

Keywords electrochemiluminescence, tris(2, 2'-bipyridine)ruthenium, alkaloids

由于联吡啶钌[$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$] 化合物具有良好的化学稳定性和光化学特性, 以及其电致化学发光(ECL)较高的检测灵敏度, 利用胺类化合物与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL, 进行氨基酸和含氮神经药物检测的应用研究, 正受到人们的普遍关注^[1~5]. 一般认为

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 是由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电氧化产物和氧化的氨基正自由基离子作用, 生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而产生^[3].

由于胺类化合物的化学结构对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 强度有很大的影响, Noffsinger 和 Danielson^[6] 曾

* E-mail: xichen@jingxian.xmu.edu.cn

Received January 28, 2002; revised March 25, 2002; accepted June 2, 2002.

国家自然科学基金(No. 29877022)资助项目.

在弱酸性体系中, 比较了伯、仲和叔型胺的 ECL 强度, 发现这三种类型的胺化合物, 其发光强度为叔型 > 仲型 > 伯型. 他们在研究不同取代基的影响时发现, 氨基 α -碳上存在有吸电子的取代基团时, 其发光强度减少, 相反地, 当取代基团为推电子时, 发光强度增加.

在研究一些不同生物碱的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -ECL 中, 我们发现在碱性水溶液中, 生物碱的 ECL 强度还与氨基 α -碳上氢原子的三维空间位置有关, 同时氨基 β -碳上的取代基团的性质, 也影响其发光行为. 结合量子计算结果, 本文考察了豆科植物苦豆子中分离出来的槐定碱、苦参碱, 以及一些具有神经兴奋作用生物碱如甲基安非他命、安非他命、可卡因和吗啡等化合物的 ECL, 研究了具有不同化学结构的生物碱中氨基氮原子的电离能与发光强度的关系, 解释了不同结构的取代基对生物碱的 ECL 强度产生差异

的原因.

1 实验

1.1 试剂

$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, N, N' -二甲基苯胺, 丙基胺, 二丙基胺和三丙基胺均购自 Aldrich 化学有限公司, 不需要提纯直接使用. 槐定碱 (SRI)、苦参碱 (MT)、脱氢苦参碱 (SC) 和羟基苦参碱 (SR) 购自中国中药生物制品研究所 (北京). 盐酸甲基安非他命 (MATP)、硫酸安非他命 (ATP)、磷酸可待因 (CDE)、盐酸可卡因 (CCE)、盐酸吗啡 (MPE) 和盐酸咖啡因 (CFE) 对照品均购自国家麻醉品实验室 (北京). 这些化合物的化学结构见图 1. 其它实验试剂为分析纯试剂. 实验用水为二次蒸馏水.

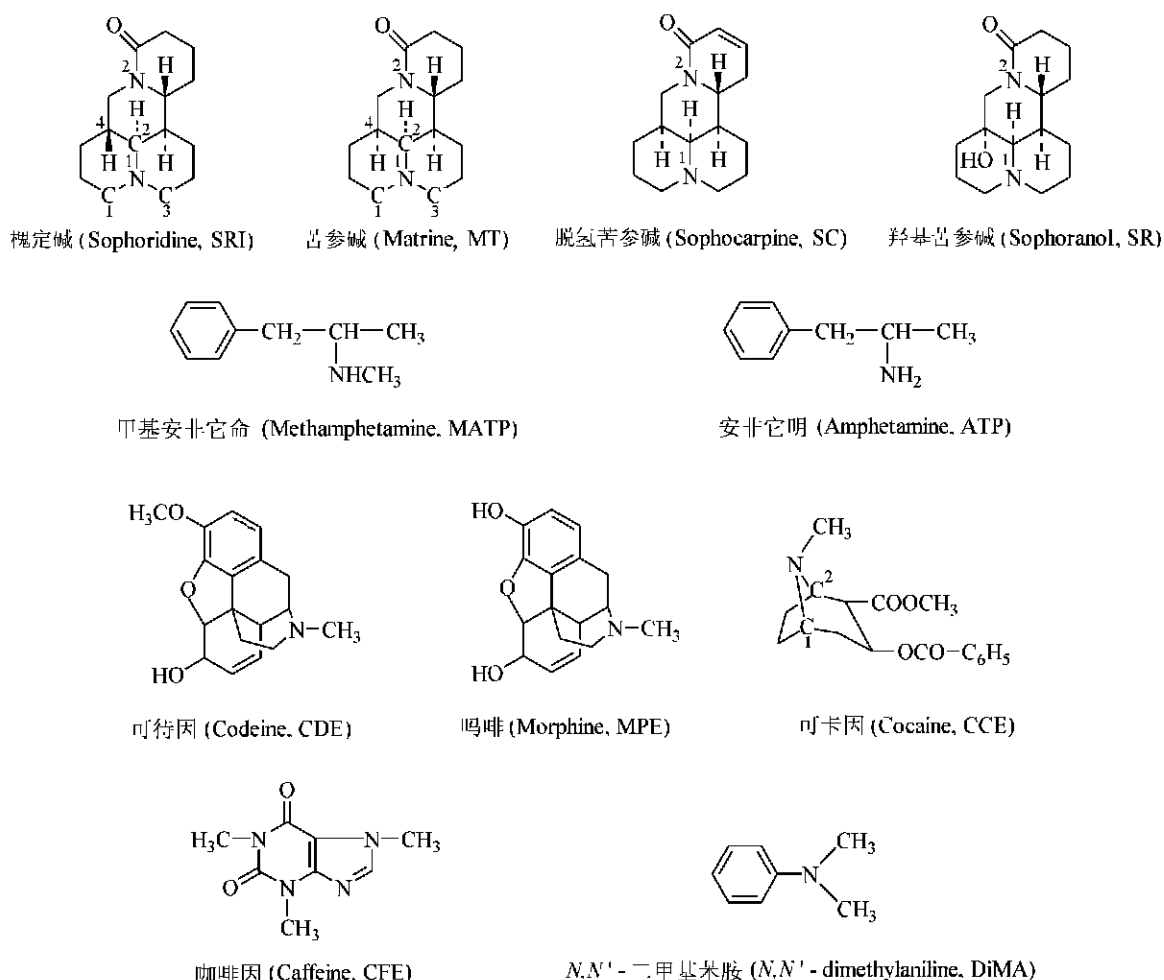


图 1 生物碱和胺化合物的化学结构

Figure 1 Chemical structures of alkaloids and amines

1.2 仪器

实验使用 75-4B 型快速极谱仪(厦门第二分析仪器厂)的三电极系统控制电解电压, 电解池本体由两块厚度分别为 1.0 cm 和 1.5 cm 的高压聚乙烯塑料组成, 其间用一片中间开有与玻碳电极直径相等的圆洞, 厚度为 50 μm 的特氟隆薄膜隔开, 电解池的内体积为 1.5 μL . 工作电极为玻碳圆盘 (22.1 mm^2), 流动液出口的不锈钢细管做为辅助电极, Ag/AgCl (饱和 KCl 溶液) 为参比电极. FIA 部分包括一台 HL-2 恒流泵(上海沪西分析仪器厂), 带有 20 μL 定量管的进样阀(7725i, Rheodyne, Cotati, CA, USA). 发光信号由光电倍增管(日本滨松, R464)转换后, 用 GD-1 型微光测量仪(西安瑞科电子设备有限公司)测量. 电压信号由色谱工作站(Echrom 98, 大连依立特科学有限公司)处理记录(图 2).

1.3 实验操作

用蒸馏水配置 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的槐定碱、苦参碱、脱氢苦参碱和羟基苦参碱对照品储备液, 盐酸甲基安非它明对照品储备液 $6.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫酸安非它明、磷酸可待因、盐酸可卡因、盐酸吗啡及盐酸咖啡因对照品储备液为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 使用时用蒸馏水稀释. 流动相使用 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液(pH 9.0), 流动相中加入 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 为支持电解质, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 控制流速为 1.0 mL/min. 样品经进样阀上注入后和流动相一起流过电解池原位电解发光, 光信号由微光测量仪放大后经色谱工作站记录处理.

循环伏安实验(CV)使用 Model AFRDE5 Bi-Potentiostat(Pine Instrument Company, USA)伏安仪, 于 10 mL 电解池中在静态溶液中进行. CV 实验使用 Ag/AgCl 为参比电极, 电位扫描速率为 50 mV/s.

为得到足够的发光灵敏度, 化合物的 ECL 光谱均使用薄层流动电解池, 并在静态溶液中进行. 将薄层流动电解池安装于荧光光度计(F-4500, Hitachi, Japan)样品暗盒内, 电解池的光窗靠近并对准光电倍增管的检测窗. 当发光物注入并随载液流经电极表面出现最大光信号时, 立即停止载液的流动, 进行光谱扫描, 扫描波长范围为 500 到 700 nm, 扫描速率为 1800 nm/min.

化合物中氮的电离势(IP)计算, 使用 Gaussian 98 软件^[6,7]并结合 B3LYP 方法^[8], 获得经过能量最小化的中性分子能量与氮原子失去一个电子后化合物的能量差. 化合物的立体结构用 Chem Draw3D 软件绘出, 经过能量最小优化后, 其各参数代入

Gaussian 98 程序计算出中性分子态的最低总能量 [$E_{\text{total}}(\text{中性分子})$] 以及氮原子电离后分子的最低总能量 [$E_{\text{total}}(\text{阳离子})$], 电离势的计算公式为: $\text{IP} = E_{\text{total}}(\text{阳离子}) - E_{\text{total}}(\text{中性分子})$.

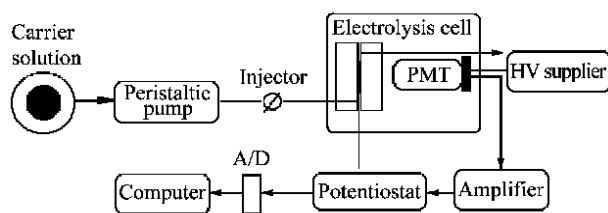


图 2 ECL 流动注射测定装置

Figure 2 ECL setup for flow injection analysis

Mobile phase: $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ phosphate buffer (pH 9.0) + $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ + $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$; flow rate: 1.0 mL/min. Applied potential: +1.50 V (vs. Ag/AgCl); potential of PMT: -850 V; sample volume: 20 μL

2 结果与讨论

2.1 循环伏安实验及施加电压对发光强度的影响

在磷酸缓冲溶液(pH 9.0)中, 循环伏安实验结果表明, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在 +1.25 V 处有一可逆的氧化还原峰, 该氧化峰是由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被氧化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 所致. 在碱性磷酸缓冲溶液中分别加入各种生物碱时, 其不可逆氧化峰电位分别为: SRI +1.28 V, MT +1.28 V, SC +1.26 V, SR +1.32 V, MATP +1.26 V, ATP +1.25 V, CDE +0.90 V 和 CCE 的 +1.10 V. 由于 SRI, MT, SC, SR, MATP 和 ATP 的氧化电位与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的氧化电位相近, 在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 磷酸缓冲溶液中分别加入以上 6 种生物碱后, 在 +1.30 V 处的氧化峰电流有明显的增加, 同时氧化峰的半峰宽略有增加(图 3), 这是由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与化合物的氧化峰相互叠加所造成的. 在流动检测系统中的电压影响实验结果表明, 当施加电压小于 +1.30 V 时, 观察不到生物碱与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL. 随着施加电压的增大, 体系的发光强度增加, 当施加电压大于 +1.60 V 时, 发光强度增加趋缓. 由于生物碱与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 过程在于它们的氧化自由基之间的反应, 生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$, 其自由基中间产物的电化学氧化生成, 是它们 ECL 产生的关键步骤. 实验结果表明, 由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 背景发光的存在, 过高的施加电压引起背景噪音的增加, 实验选用的施加电压为 +1.50 V (vs. Ag/AgCl).

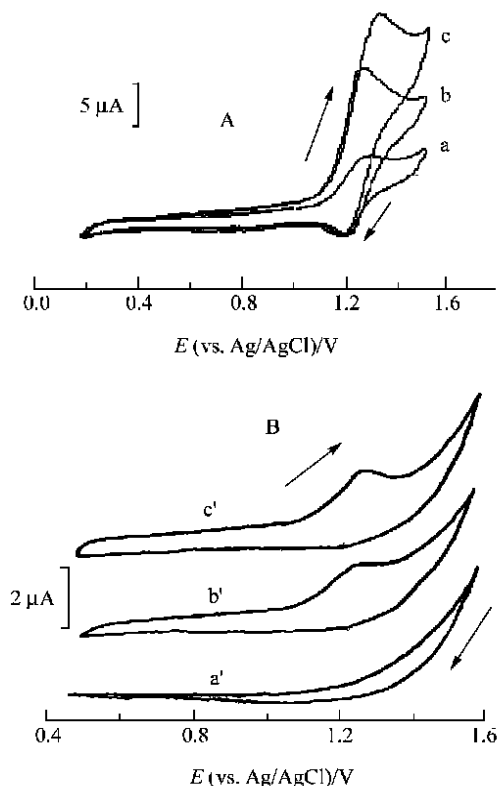


图3 SRI, MATP在磷酸缓冲溶液和联吡啶钉中的循环伏安图

Figure 3 Voltammetric response of CV experiment for SRI and MATP

a—basal solution + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$; b—basal solution + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ + $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MATP}$; c—basal solution + $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ + $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SRI}$; a'—basal solution; b'—basal solution + $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MATP}$; c'—basal solution + $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SRI}$.

Basal solution: $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ + $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$, pH 9.0, scan rate: $50 \text{ mV}/\text{s}$.

2.2 体系 pH 和支持电解质浓度的影响

胺或氨基酸与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 反应可以在较宽的 pH 范围内进行, Noffsinger 曾报道不同结构的脂肪胺发光的最佳 pH 在 4.5 到 6.5 之间^[9], 而测定氨基酸的 pH 为 9 左右^[10]. pH 对生物碱 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 实验结果显示, 当体系的 pH 小于 5.5 时, 几乎观察不到发光信号, 随 pH 值的增加, 发光强度增大, 同时本底发光强度也增加. 在 pH 9.0 时, 可以获得最大的发光强度. 同时信噪比最大. 实验选用 pH 为 9.0 的磷酸缓冲溶液.

由于支持电解质的种类和浓度影响反应物在电极的氧化效率, 从而影响其 ECL 的强度. Knight 等^[3] 曾发现在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 体系中, 支持电解质的种类影响吗啡、海洛因和可待因的 ECL. 它们在碳酸盐溶液

中发光强度很弱. 实验比较了相同 pH 缓冲溶液中, 使用带有不同阴离子的钾盐作为支持电解质时的发光强度的变化情况. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 在 KNO_3 为支持电解质体系中, 发光强度最强. 阴离子对 ECL 强度的影响次序为: $\text{NO}_3^- \approx \text{HPO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- \approx \text{F}^- > \text{CH}_3\text{O}^- \approx \text{Cl}^- > \text{Br}^-$. 实验发现虽然直接使用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲溶液, 也能得到较强的发光信号, 但与使用 KNO_3 为支持电解质相比较, 其本底噪音较大, 测定的重现性差. 实验结果表明使用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 可获得较强的发光信号, 并具有最佳的信噪比. 实验选用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 为支持电解质.

2.3 发光光谱和生物碱的发光强度比较

在所选用的磷酸缓冲介质中, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在施加电压为 +1.50 V 时, 有较弱的本底发光, 最大发光波长为 610 nm. 该本底发光是由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被氧化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 后, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与碱性水溶液中 OH^- 或其它不纯物质反应, 产生激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而发光^[11]. 当 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的碱性水溶液加入胺化合物后, 其发光强度均有不同程度的增强, 其最大发光波长保持不变(图 4). 发光强度的增加与生物碱的结构有紧密的关系, 实验结果表明, 发光增强的次序为 $\text{CDE} > \text{SRI} > \text{MT} > \text{SR} > \text{SC} > \text{MATP} >$

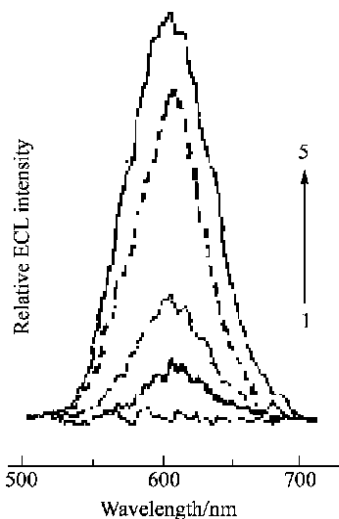


图4 胺化合物—联吡啶钉(II)体系 ECL 光谱

Figure 4 ECL emission spectra of amines and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

1— $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (applied potential: 0V); 2— $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (applied potential: +1.5 V); 3— $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{NH}$; 4— $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Methamphetamine}$; 5— $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(\text{bpy})_3^{2+} + 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Sophondine}$. Buffer solution: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ phosphate} + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH 9.0); applied potential: +1.5 V

ATP. 由于 MPE, CCE, CFE 的发光强度太弱, 实验无法获得其发光光谱.

对于氨基化合物, 由于氨基氮原子被氧化后形成的氮阳离子自由基 ($-N^{+\bullet}$) 的稳定性与其 α -碳上的取代基性质有很大的关系. 推电子基团的取代将减少 $-N^{+\bullet}$ 正电荷的量, 导致其稳定性增加, 寿命增长, 从而增加发光的强度. 相反地, 如果取代基为吸电子基团, 则减少 $-N^{+\bullet}$ 的寿命, 减少发光强度. 因此对伯、仲和叔型脂肪胺, 由于 α -碳上的氢被推电子的烷基取代的数目不同, 其 $-N^{+\bullet}$ 的稳定性依次为叔型 > 仲型 > 伯型, 其发光强度也为叔型 > 仲型 > 伯型^[12]. 实验发现仲胺型化合物 MATP 的 ECL 强度大约是伯胺型化合物 ATP 的七倍, 这是由于 MATP 中的胺基被甲基取代后, 由于甲基的推电子诱导效应, 使氮原子的电负性增强, 增加了 $-N^{+\bullet}$ 的稳定性, 使得 MATP 更容易与电极氧化产生的 $Ru(bpy)_3^{3+}$ 反应, 产生更多的 $Ru(bpy)_3^{2+*$ 激发态离子, 从而给出较强的发光信号, 利用计算获得它们的电离势 (IP) 数值表明, MATP 的 IP 值小于 ATP 的 IP (表 1). 通过对丙基胺、二丙基胺和三丙基胺的 IP 计算, 可以进一步发现叔型胺氮的一级电离势明显小于仲型和伯型胺, 三丙基胺的 ECL 强度分别是二丙基胺的 12 倍和 350 倍. 通过 MATP 的氨基氮的一级电离势计算还可以发现, 其数值大于三丙基胺的 ECL, 而比 ATP 的值小.

通过 SRI 和 SC 的 ECL 强度比较和 IP 计算可以看出, β -碳取代基的性质也影响化合物的发光, 但这

种影响比 α -碳取代的影响小. 对 SRI 的 β -碳取代了具有一定吸电子能力的 $-OH$ 基团^[13] 成为 SC 后, SC 的 N(1)IP 增加约 1.8%, 发光强度降低了 23% 左右 (表 1). 除取代基的性质影响生物碱的发光强度外, 氨基氮的周围基团的空间结构也会明显影响其发光强度. 比较 SRI 与 MT 的结构可知, MT 与 SRI 只是在 C(4) 上 H 的朝向不同, 但由于这种差别, 使得 MT N(1) 的 IP 增加约 1.4%, 发光强度降低 16%. 通过 SRI 和 MT 的 C(1)-N(1)-C(2) 和 C(3)-N(1)-C(2) 键角的计算, 发现 SRI 的 C(1)-N(1)-C(2) 和 C(3)-N(1)-C(2) 角度分别为 109.1° 和 114.9° , 而 MT 的对应键角分别为 91.1° 和 112.1° , MT 的 C(1)-N(1)-C(2) 和 C(3)-N(1)-C(2) 具有比 SRI 更大的扭曲. 对一般的胺化合物, 由于氮的非键孤电子的存在, 使得氮周围的结构呈三角锥形. 在氨基上的氮被氧化失去一个电子, 形成 $-N^{+\bullet}$ 后, 氮周围几何结构要趋向于三角平面结构, 如果周围取代基团结构影响这种平面构型的形成, 将增加氮的电离势, 影响 $-N^{+\bullet}$ 的稳定性, 从而导致发光强度的减少. MT 不同朝向的氢影响了 N(1) 的 $-N^{+\bullet}$ 生成, 增加了其 IP 值, 使得在相同的实验条件下, MT 的 ECL 强度减少. 进一步考察 CCE 的发光, 发现虽然该化合物具有叔胺型结构, 但其发光强度比伯胺型的 ATP 发光还要弱. CCE 中 C(1)-N-C(2) 的键角为 101.8° , 其刚性结构影响了 $-N^{+\bullet}$ 平面结构的形成, 减少了一个 $-N^{+\bullet}$ 的稳定性, 引起了 CCE 发光强度的明显减少.

表 1 生物碱与胺的电离势及 ECL 响应关系

Table 1 Comparison of ionization potentials and relative ECL responses of amine and alkaloids

化合物	ECL 强度/mV	IP/eV ^a	ECL 发光波长/nm	检测限/(mol·L ⁻¹)
SRI	760	7.05 N(1)	610	1.2×10^{-12}
MT	638	7.15 N(1)	610	3×10^{-12}
SC	582	7.18 N(1)	609	3.5×10^{-12}
SR	605	7.16 N(1)	608	4×10^{-12}
MATP	578	7.17	610	4×10^{-12}
ATP	80	8.21	608	5×10^{-10}
CDE	1540	6.67	612	1×10^{-13}
MPE	14	7.50	—	2×10^{-9}
CCE	3	8.35	—	5×10^{-6}
CFE	1	8.38	—	2×10^{-5}
C ₃ H ₇ NH ₂	5	8.30	—	5×10^{-6}
(C ₃ H ₇) ₂ NH	160	7.54	610	4×10^{-9}
(C ₃ H ₇) ₃ N	1360	6.84	608	6×10^{-13}

^a IP 值的计算利用 B3LYP/6-31 G(d) 方法. 各个生物碱分子中, 计算其中的 N(1) 原子的 IP. ECLs 实验条件为: $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲溶液 + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (pH 9.0), $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ru}(bpy)_3^{2+}$, 施加电压 +1.50 V (Ag/AgCl); ECL 强度实验选用各化合物浓度为 CCE, CFE, C₃H₇NH₂ $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它胺类化合物浓度为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

氨基与邻位基团的共轭效应会影响生物碱的 ECL 强度. 对咖啡因的 ECL 研究结果表明, 虽然咖啡因中的氨基是呈叔胺型结构, 但由于相联的两个碳为羰基和 $-C=C-$ 双键, 形成了共轭结构, 该结构造成 $-N^{+}$ 的不稳定. 实验结果表明, 咖啡因的 ECL 只有 MATP 强度的几万分之一. 同样对于 DiMA 化合物的 ECL, 由于 DiMA 中的氨基与苯环形成共轭大 π 键, 使得氮原子上的电子云密度大大降低, 也造成 $-N^{+}$ 的不稳定, 减弱了苯胺与 $Ru(bpy)_3^{3+}$ 的反应程度, 而得到比三甲基胺更弱的发光信号.

具有比氨基更低氧化电位的取代基也会影响化合物的 ECL. Greenway^[12] 曾报道可待因的 ECL 强度大约是吗啡的 8 倍, 实验结果表明吗啡中的 $-OH$ 被 $-OCH_3$ 取代生成可待因后, 发光强度提高了近 10 倍. 这可能是电氧化过程中, 吗啡中的 $-OH$ 先于氨基的氧化, 减少了 $-N^{+}$ 的生成, 不过这种影响因不同化合物的结构不同而有很大的差异, 在 SRI 和 SR 的 ECL 比较中可以发现, 虽然 SRI 的 β -碳上的 H 被羟基取代, 但 SR 的 IP 和 ECL 值只分别降低了 1.5% 和 20%.

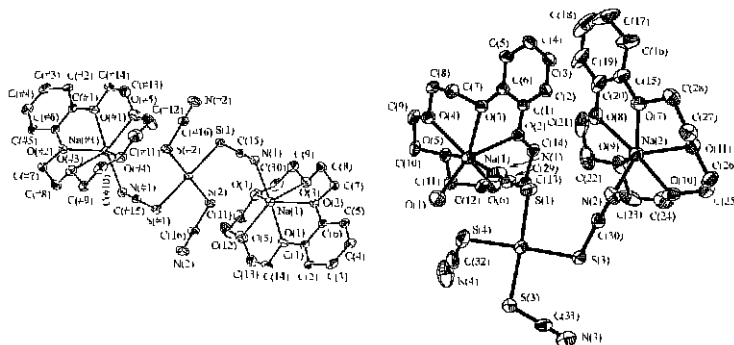
因此, 对于生物碱的 ECL, 其发光强度不仅在很大程度上受其 α -碳取代基性质的影响, 同时 β -碳取代基性质也一定程度地影响其发光行为, 同时化合物的空间立体结构、共轭结构以及先于氨基氧化的取代基团等都会影响生物碱电氧化后形成 $-N^{+}$ 的稳定性, 从而影响其发光. 通过相应化合物氨基氮的电离势计算, 可以有效地估计化合物的发光强度的大小.

References

- 1 He, L.; Cox, K. A.; Danielson, N. D. *Anal. Lett.* **1990**, 23, 3127.
- 2 Brune, S. N.; Bobbitt, D. R. *Talanta* **1991**, 38, 419.
- 3 Greenway, G. M.; Knight, A. W.; Knight, D. J. *Analyst* **1995**, 120, 2549.
- 4 Barnett, N. W.; Bowser, T. A.; Russell, D. J. *Anal. Proc.* **1995**, 32, 57.
- 5 Michel, P. E.; Fiaccabrino, G. C.; de Rooij, N. F.; Koudelka-Hep, M. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 392, 95.
- 6 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 7 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1989**, B37, 785.
- 8 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98 (Revision A.10)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.
- 9 Noffsinger, J. B.; Danielson, N. D. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 865.
- 10 Drune, S. N.; Bobbitt, D. R. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 166.
- 11 Yamashita, K.; Nishida, S. Y.; Hanima, Y.; Segawa, A. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 872.
- 12 Knight, A. W.; Greenway, G. M. *Analyst* **1996**, 121, 101R.

(A0201287 CHENG, B.; DONG, H. Z.)

**Synthesis and Structure of Benzo-15-Crown-5
Complexes with $\text{Na}_2[\text{M}(\text{SCN})_4]$ (M= Pd,
Pt)**

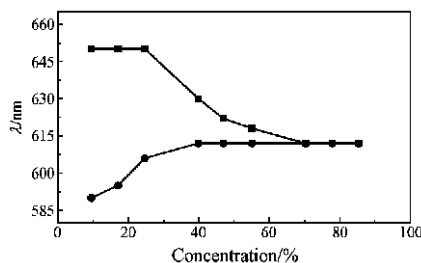


The novel benzo-15-crown-5 (B15-C-5) complexes, $[\text{Na}(\text{B15-C-5})]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ (**1**) and $\{[\text{Na}(\text{B15-C-5})][\text{Na}(\text{B15-C-5})(\text{H}_2\text{O})]\}[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ (**2**) had been synthesized and characterized by IR, elemental analysis, X-ray diffraction analysis. **1** is composed of two $[\text{Na}(\text{B15-C-5})]^+$ complex cations and one $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex anion. Complex cations and complex anion form neutral complex through Na—N interactions. **2** is made up of $[\text{Na}(\text{B15-C-5})]^+$ and $[\text{Na}(\text{B15-C-5})(\text{H}_2\text{O})]^+$ complex cations and one $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex anion. They also form neutral complex through Na—N interactions. Two molecules of $\{[\text{Na}(\text{B15-C-5})][\text{Na}(\text{B15-C-5})(\text{H}_2\text{O})]\}[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ form dimer structure through hydrogen bonds of H_2O and N atom of SCN group.

ZHANG, Zi-Hong; DOU, Jian-Min; LIU, Ying;
WANG, Da-Qi; YONG, Wei; ZHENG, Pei-Ju;
DU, Chen-Xia; ZHU, Yu

Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (9), 1649

**Study on the Mechanism of Color Changes of
Commassie Brilliant Blue G-250**

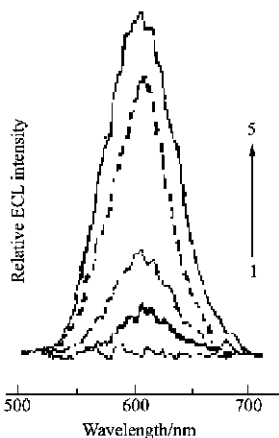


The mechanism of color changes of Commassie Brilliant Blue G-250 (CBBG) has been investigated by spectrometry. The influence of different experimental conditions on the absorption spectra of CBBG was inspected. It is found that CBBG forms aggregate by hydrophobic interaction in high phosphoric acid concentration. Due to the difference in the aggregative degree, CBBG shows color changes from blue to green to brown in the system.

CAO, Wen-Gen; JIAO, Qing-Cai; LIU, Qian;
CHEN, Lei

Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (9), 1656

**Effect of Substituents of Amines on Electro-
chemiluminescence of Tri(2,2'-bipyridine)-
ruthenium with Some Amines**



Electrochemiluminescence (ECL) based on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) and some alkaloids and amines is mainly caused by the electro-oxidation reaction between amino group on the compounds and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. The luminescence wavelength of 610 nm confirms that ECL is caused by $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ back to its ground state. The effects of substituent structure on the ECL of tri(2,2'-bipyridine)ruthenium with ophoidine, matrine, methamphetamine and amphetamine are studied.

CHEN, Xi; YI, Chang-Qing; LI, Mei-Jin; LI,
Zhen; WANG, Xiao-Ru

Acta Chimica Sinica **2002**, 60 (9), 1662