

## 研究简报

动力学室温磷光法的初步研究<sup>1</sup>朱亚先<sup>1</sup> 张 勇<sup>2\*</sup> 袁东星<sup>2,3</sup> 黄贤智<sup>1</sup><sup>1</sup>厦门大学化学系 <sup>2</sup>厦门大学环境科学研究中心 <sup>3</sup>国家教委海洋生态环境开放研究实验室 厦门 361005

室温磷光(RTP)法作为一种新的测定痕量有机物和生化物质的高灵敏度和高选择性的测试手段,在生命科学、环境科学等方面有着广阔的应用前景.近十年来,该方法在我国倍受关注,得到迅速发展<sup>[1]</sup>.然而,动力学RTP法不论是作为分析方法,还是作为研究手段,国内外尚未见报道<sup>[2]</sup>.本文利用 $\alpha$ -溴代萘与 $\beta$ -环糊精形成RTP包络物的特殊性质,用动力学RTP法考察了不同脂肪醇存在下 $\alpha$ -BN与 $\beta$ -CD形成包络物的动力学行为.实验结果表明:1)该方法有可能成为一新的、快速简便的测定痕量有机物和生化物质的分析方法;2)该方法可为进一步研究主、客体包络物的形成机理<sup>[3]</sup>,不同添加物以及外部环境的变化对这一反应机理的影响(如:外加磁场效应对 $\alpha$ -BN与 $\beta$ -CD在有脂肪醇存在下形成包络物的影响<sup>[4]</sup>)提供一新的研究手段;3) $\alpha$ -BN有可能作为一种用动力学RTP法探测某些反应微环境极性的新的RTP探针.

## 1 实验部分

## 1.1 仪器与试剂

岛津RF-5000型荧光分光光度计.仪器的激发、发射狭缝宽度分别为10 nm, 2 nm, 激发波长为285.0 nm, 实验温度为室温.

脂肪醇(AR或CP)均经重蒸馏后备用, $\alpha$ -BN(CP)经减压蒸馏后配制成 $7.15 \times 10^{-3}$  mol/L甲醇溶液.实验用水均为二次去离子水.

## 1.2 实验方法

在一系列10 mL比色管中加入5 mL 0.01 mol/L的 $\beta$ -CD水溶液后,加入10  $\mu$ L不同的水溶性脂肪醇,在比色管中加入0.15 mL  $7.15 \times 10^{-3}$  mol/L  $\alpha$ -BN的甲醇溶液后,立即按下秒表计时,将比色管中的溶液混合均匀后转入自制石英液池中并置于自制液池架上于计时60秒时,在发射波长为525.0 nm时,记录所研究体系的时间扫描曲线.在考查水溶性脂肪醇与 $\alpha$ -BN的不同加入顺序对体系RTP动力学性质的影响时,在 $\beta$ -CD水溶液中先加入0.15 mL  $7.15 \times 10^{-3}$  mol/L  $\alpha$ -BN的甲醇溶液后再加入脂肪醇,其他操作同前.

## 2 结果与讨论

2.1  $\alpha$ -BN浓度对体系RTP动力学行为的影响

以前的研究结果表明<sup>[4]</sup>,所研究体系的RTP信号来自 $\alpha$ -BN与 $\beta$ -CD所形成的包络物.实

<sup>1</sup> 本文1997-12-11收到; 国家自然科学基金和厦门大学育苗基金资助项目

\* 联系人

验中发现, 有适量短碳链脂肪醇存在时, 该体系的 RTP 信号在反应初始阶段增强的速率与  $\alpha$ -BN 浓度有一定的线性关系(见图1). 将所得数据用 Slide 软件进行线性拟合, 用拟合曲线的斜率表示的不同  $\alpha$ -BN 浓度时体系的初始反应速率对  $\alpha$ -BN 浓度作图, 结果在  $3.58 \times 10^{-5} \sim 2.15 \times 10^{-4}$ 、 $2.15 \times 10^{-4} \sim 3.58 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内有两段斜率不同的线性关系存在. 这一实验结果为使动力学 RTP 法成为一种快速简便且可用于的测定痕量有机物和生物物质的分析方法作了有益的尝试.

## 2.2 同种脂肪醇与 $\alpha$ -BN 的加入顺序对体系 RTP 动力学行为的影响

在上述基础上, 考察了同一种脂肪醇与  $\alpha$ -BN 的加入顺序对体系 RTP 动力学行为的影响. 结果表明脂肪醇与  $\alpha$ -BN 的加入顺序对所研究体系 RTP 动力学行为影响显著(见图2, 3). 比较图2, 3可知在  $\beta$ -CD 水溶液中先加入  $\alpha$ -BN, 后加入不同量的正丁醇时, 所研究体系的初始速率几乎较先加脂肪醇的要小一半, 且随着脂肪醇用量的增加, 包络物生成的速率有下降的趋势(见图2). 根据包络物形成的驱动力不难理解, 先加  $\alpha$ -BN 时, 其初始速率较小的原因有二: (1) 先加  $\alpha$ -BN 时,  $\alpha$ -BN “感触”到的  $\beta$ -CD 空腔极性要较有脂肪醇的大些, 所以生成包络物的驱动力较小; (2)  $\alpha$ -BN 虽先进入  $\beta$ -CD 的空腔, 但生成包络物的驱动力促使  $\alpha$ -BN 与随后加入的正丁醇间发生竞争包络. 因此随着脂肪醇用量的增加, 体系的 RTP 在一定时间内会有一个下降的过程. 反过来, 上述这两点原因也可由先加脂肪醇的结果加以说明(见图3). 若在  $\beta$ -CD 水溶液中先加入脂肪醇, 脂肪醇的进入不仅取代了  $\beta$ -

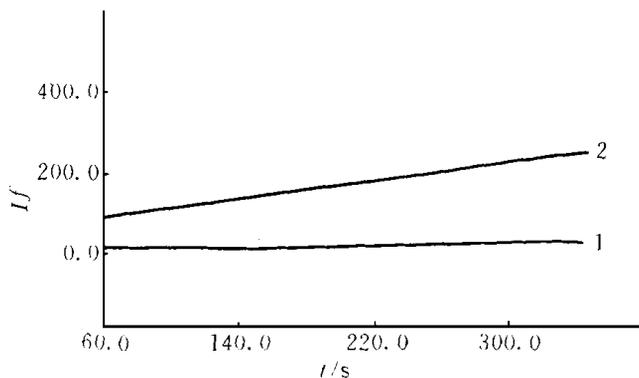


图1 1, 0.0 mol/L 和 2,  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L 的  $\alpha$ -BN 在 0.01 mol/L  $\beta$ -CD、正丁醇(0.2% v/v)水溶液中的 RTP 时间扫描曲线

Fig. 1 RTP time scan curve of 1, 0.01 mol/L and 2,  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L  $\alpha$ -BN in 0.01 mol/L  $\beta$ -CD and n-butyl (0.2% v/v) aqueous solution

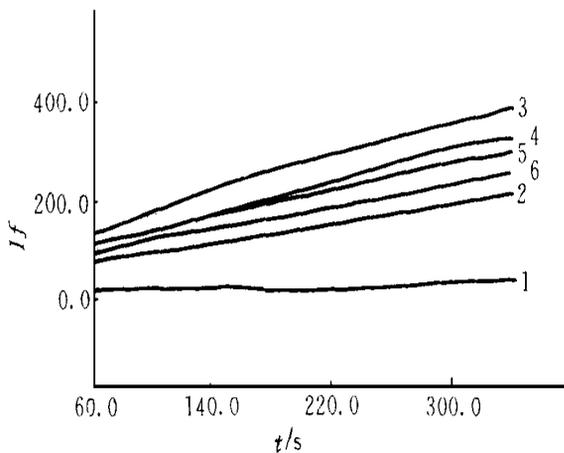


图2 在  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L  $\alpha$ -BN 和 0.01 mol/L  $\beta$ -CD 水溶液中加入不同量的正丁醇的 RTP 时间扫描曲线  
正丁醇的量(% v/v): 1, 0.0; 2, 0.1; 3, 0.2; 4, 0.4; 5, 0.6; 6, 0.8

Fig. 2 RTP time scan curve of  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L  $\alpha$ -BN in 0.01 mol/L  $\beta$ -CD aqueous solution with different amount of n-butyl

CD 空腔中的高能水使其整个分子的能量降低,同时又进一步使  $\beta$ -CD 空腔的微极性降低,更适合于  $\alpha$ -BN 的进入.因此先加入脂肪醇不仅使其生成包络物的初始速度加快,而且随着脂肪醇用量的增加,相同浓度  $\alpha$ -BN 生成包络物的速度增大.这表明动力学 RTP 法能够和已有的方法<sup>[5]</sup>一样很好地反映不同的客体分子及其加入顺序对包络物生成的影响,同时图3所示结果还表明,随着正丁醇用量的增加,所研究包络物的形成速度依次增大.即形成包络物时脂肪醇的“楔子”作用占主导地位.上述结果表明:动力学 RTP 法可用于进一步研究主、客体间包络物的形成机理,同时可用于研究不同添加物以及外部环境变化对包络反应机理的影响.

### 2.3 不同的脂肪醇对体系 RTP 动力学性质的影响

在考察脂肪醇、 $\alpha$ -BN 的加入顺序对体系 RTP 动力学性质的影响后,又考察了不同的脂肪醇对体系 RTP 动力学性质的影响.结果表明短碳链脂肪醇对体系 RTP 动力学性质影响显著(见图4).当用量相同时,随着脂肪醇极性从乙醇到正丁醇依次降低,体系的初始速率依次增加.顺序为:正丁醇 > 正丙醇 > 异丙醇 > 乙醇.这一结果表明:动力学 RTP 法的实验结果很好地反映了不同的脂肪醇的极性变化和对  $\beta$ -CD 空腔微极性的调节作用.同时正己醇、正辛醇、乙二醇、丙三醇对体系 RTP 动力学性质影响的实验结果表明从正己醇开始其对体系 RTP 动力学性质的影响显著降低.对于多元醇,其影响几乎完全消失.这一实验结果与脂肪醇对  $\beta$ -CD 空腔微极性的调节作用的“楔子”作用机理相符.对于多元醇,则因含有多个羟基而会使  $\beta$ -CD

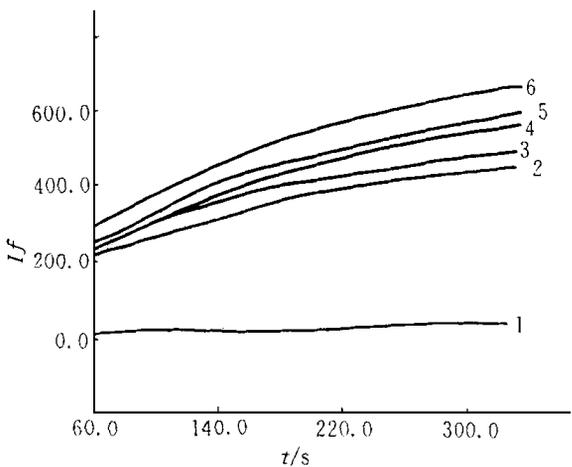


图3 在不同量的正丁醇和0.01 mol/L  $\beta$ -CD 水溶液中加入  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L  $\alpha$ -BN 的 RTP 时间扫描曲线  
正丁醇的量(% v/v): 1, 0.0; 2, 0.1; 3, 0.2; 4, 0.4; 5, 0.6; 6, 0.8

Fig. 3 RTP time scan curve of  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L  $\alpha$ -BN in 0.01 mol/L  $\beta$ -CD aqueous solution with different amount of n-butyl

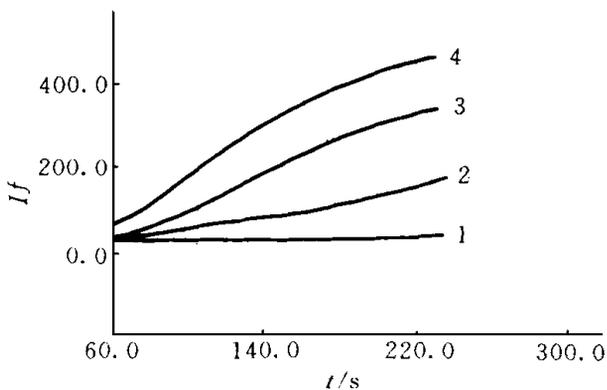


图4 在  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L  $\alpha$ -BN 和 0.01 mol/L  $\beta$ -CD 水溶液中加入不同的脂肪醇的 RTP 时间扫描曲线  
脂肪醇(0.2% v/v): 1, 乙醇; 2, 异丙醇; 3, 正丙醇; 4, 正丁醇

Fig. 4 RTP time scan curve of  $2.15 \times 10^{-4}$  mol/L  $\alpha$ -BN in 0.01 mol/L  $\beta$ -CD aqueous solution with different kinds of aliphatic alcohol

空腔的微环境极性增大,也不利于包络物的形成.上述这些实验结果与文献[5]所报导的用苊作为荧光探针研究脂肪醇对 $\beta$ -CD空腔微极性的影响的研究结果一致.因此,可以预料以 $\alpha$ -BN为探针的动力学RTP法有可能成为一新的研究添加物对 $\beta$ -CD空腔微环境影响的光谱探针方法.

## 参 考 文 献

- 1 刘长松,魏雁声,晋卫军等.室温磷光分析法在我国的发展.化学通报,1996,4:5~9
- 2 Turro N J, Bolt J D, Kuroda Y et al. A Study of the kinetic of halonaphthalenes with  $\beta$ -cyclodextrin via time correlated phosphorescence. Photochemistry and Photobiology, 1982, 35:69~72
- 3 杜新贞,张勇,黄贤智等.萘和正丁醇存在下 $\beta$ -环糊精诱导1-溴萘室温磷光的研究.高等学校化学学报,1996,17(3):381~382
- 4 张勇,黄贤智,许金钩等.磁场下脂肪醇- $\alpha$ -溴代萘- $\beta$ -环糊精三元包络物的室温磷光.高等学校化学学报,1994,15(2):181~184
- 5 江云宝,黄贤智.荧光光谱和吸收光谱脂肪醇与 $\beta$ -环糊精的相互作用.化学学报,1991,7(3):289~293

## Preliminary Study on Kinetic Room-Temperature Phosphorimetry

Zhu Yaxian<sup>1</sup> Zhang Yong<sup>2</sup> Yuan DongXing<sup>2</sup> Huang Xianzhi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005 <sup>2</sup>Environ. Sci. Res. Center, The Res. Lab. of SEDC of Marine Environ. Eco., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

### Abstract

A novel kinetic room-temperature phosphorimetry was established based on the formation of inclusion complexes between  $\alpha$ -bromonaphthalene and  $\beta$ -cyclodextrin. The experimental results showed that this method could be used as an analytical method and as a probe to study microenvironment polarity and reaction rate of this kind of reactions.

### Key words

Kinetic room-temperature phosphorimetry,  $\alpha$ -bromonaphthalene,  $\beta$ -cyclodextrin, Inclusion complex