

环糊精体系中 4 种多环芳烃敏化丁二酮室温磷光

高春光¹ 谢剑炜^{* 2} 刘长松^{* 1} 许金钩²

¹(山西大学化学系,太原 030006) ²(厦门大学化学系,厦门 361005)

摘 要 对 β -环糊精(β -CD)溶液中 4 种多环芳烃 α -溴代萘(α -BrN)、 β -溴代萘(β -BrN)、菲、蒽敏化丁二酮(BIAC)的室温磷光(RTP)进行了研究, β -CD 能有效地增强敏化磷光强度,并从三重态能量、主客体分子几何尺寸大小等方面讨论了各种因素的影响。方法的线性动态范围上限受能量受体浓度的限制,其检出限达 10^{-8} mol/L。

关键词 敏化室温磷光,丁二酮,多环芳烃

1 引 言

敏化室温磷光法是 80 年代 Donkerbroek 等^[1,2]提出来的。普通胶束、反相胶束、环糊精等有序介质能显著增强敏化室温磷光(SRTP)信号^[3-6],这是因为有序介质能将能量给体和受体增溶在一较小的空间体积内,提高了能量给体和受体的有效浓度和碰撞几率,从而使 SRTP 强度提高几倍,甚至十几倍,检测限可达 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mol/L,本文详细讨论了 α -BrN、 β -BrN、菲、蒽在 β -CD 溶液中敏化 BIAC 的 SRTP,并考察了影响 SRTP 的各种因素。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Perkin Elmer LS-50B 型发光光度计;501 型超级恒温器(上海实验仪器厂); β -CD(上海化学试剂采购供应站,经重蒸水三次重结晶提纯); α -BrN(上海试剂一厂,经减压蒸馏提纯); β -BrN(国营上海试剂厂,用甲醇两次重结晶提纯);菲(Fluka 分装,HPLC 纯);蒽(Fulka,HPLC 纯);BIAC(E. Merck 进口分装,99+ %);甲醇(分析纯,西安化学试剂厂);水(二次亚沸蒸馏水);高纯氮气(99.999%,太原钢铁公司)。

2.2 实验方法

移取一定量的多环芳烃标准溶液(1×10^{-2} mol/L)和 BIAC 于 10 mL 比色管中,再加入 0.01 mol/L 的 β -CD 溶液 9.0 mL,用水定容,摇匀,放置 1 h 以后,移入 1 cm 石英液池中通 N_2 气 10 min,然后加盖置于 LS-50 型发光光度计样品室内,测量 BIAC 的 SRTP 信号。

3 结果与讨论

3.1 敏化丁二酮室温磷光

SRTP 是由于发生三重态-三重态能量转移而产生的,一般属于扩散控制的电子交换机制,有关机制在文献^[7]中有详细的讨论。通常产生敏化室温磷光有 3 个基本条件^[7,8]:(1)给体三重态能量高于受体的三重态能量,一般应大于 13 ~ 21 kJ/mol;(2)在给体激发条件下,受体无吸收;(3)受体的磷光量子产率高。表 1 列举各化合物的三重态能量值^[7]和激发波长值,基本满足上述条件,因而均能产生 BIAC 的 SRTP。

1997-12-30 收稿;1998-04-20 接受。

本文系国家自然科学基金(No. 29575204)及山西省教委基金资助课题。

* * 现在北京军事医学科学院毒物药物研究所,北京 100850。

表 1 各化合物三重态能量(ET:J/mol)及激发波长(λ_{ex} :nm)

Table 1 Triplet state energy and excitation wavelength of each compound

化合物 Compound	α -BrN α -Bromonaphthalene	β A-BrN β -Bromonaphthalene	菲 Phenanthrene	蒽 Chrysene	BIAC Biacetyl
ET	247	-	259	238	230
λ_{ex}	285	277	275	270	250

由图 1 和图 2 可见,蒽、菲、 α -BrN、 β -BrN 作为能量给体,SRTP 的强度(或效率)依次增加。这与

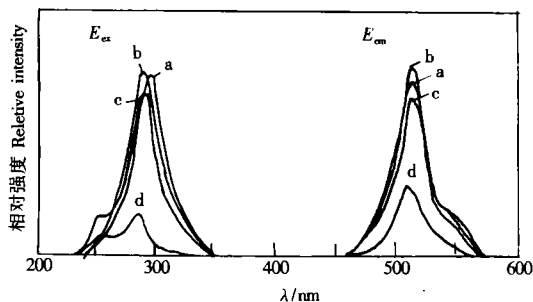


图 1 β -CD 溶液中 BIAC 的 SRTP 光谱,敏化剂为: α -BrN(a)、 β -BrN (b)、菲(c)和蒽(d)

Fig. 1 The sensitized room temperature phosphorescence (SRTP) spectra of BIAC sensitized by α -BrN (a), β -BrN (b), Phenanthrene (c), Chrysene(d) in β -CD solution

敏化剂浓度([sensitizer])均为 1×10^{-4} mol/L; [β -CD] = 9×10^{-3} mol/L; [BIAC] = 1×10^{-4} mol/L。

以下几点有关:(1) β -CD 溶液中,BIAC 的 SRTP 效率受给体被包络进环糊精空腔能力的影响。4 种多环

芳烃的分子尺寸大小次序为:蒽 > 菲 > α -BrN、 β -BrN,与环糊精形成包络物的能力依次增加,SRTP 依次增强。由于蒽环与环糊精包络时倾向于分子取向以赤道方向进行,因此 β -BrN 更易与环糊精形成稳定、紧密的包络物,有利于能量转移。(2)受到给体和受体三重态能量的影响。当给体与受体的三重态能量差小于 21 kJ/mol,会发生三重态受体向三重态给体的能量反转,如蒽会发生较强的能量反转(这点可由蒽具有较窄的线性动态范围所证实),导致较低的 SRTP 效率。(3)受内重原子效应影响。溴作为内重原子,增加了给体分子内系间窜跃速率,产生较高的分子三重态布居数。

3.2 β -CD 对敏化室温磷光的影响

β -CD 加入后,各体系的 SRTP 信号有显著的增强(如图 2)。它在体系中有以下几方面的作用:(1) β -CD 将能量给体和受体动态地包络在其空腔内,缩短了它们之间的距离,增加了能量转移的效率,并减少了环境对 RTP 的猝灭。(2) β -CD 必须同时将能量给体和受体包络,才能产生较强的 SRTP,并且正如 2.1 节所讨论的,对不同的能量给体, β -CD 包络能力不同,且包络物中不同的能量给体对所包络的能量受体具有不同的能量转移效率,这些都会影响到 SRTP 信号。(3)文献^[3]的结果表明,在 β -CD 溶液中 BIAC 的 SRTP 信号不如十二烷基硫酸钠(SDS)介质中的强,其检测限也高于 SDS 介质中的值,我们^[5]的实验结果也证实了这一点。本文认为这与局部浓度增加程度不同有关,在 SDS 介质中,BIAC 是增溶在胶团的头基/水界面附近^[10],

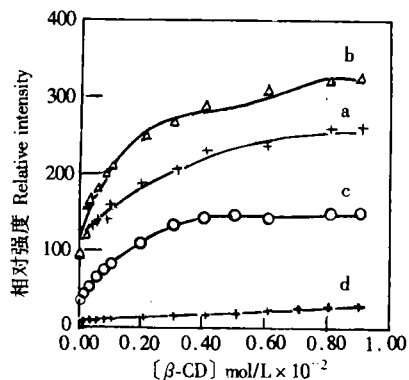


图 2 β -CD 浓度对 SRTP 强度的影响

Fig. 2 Influence of the β -CD concentration on SRTP intensity

敏化剂 (sensitizer): a. α -BrN, b. β -BrN, c. 菲 (Phenanthrene), d. 蒽 (Chrysene)。敏化剂浓度 [sensitizer] = 1×10^{-4} mol/L, [BIAC] = 1×10^{-4} mol/L。

产生较高的局部浓度,能显著提高三重态-三重态能量转移效率,而在 β -CD 溶液中由于其空腔对客体分子包络能力的限制,如包络比和包络常数,虽然形成包络物能缩短能量给体和受体的有效碰撞距离,但在增加有效浓度方面不如 SDS 介质有利。

3.3 能量给体的浓度效应

由图 3 可见,随能量给体浓度的增加,SRTP 显著增强,但在其浓度大于 1×10^{-4} mol/L 以后则 SRTP 开始趋于平缓下降,同时体系开始混浊。混浊无疑是由于包络物簇集体的产生,虽然这一过程为体系提供了附加的刚性化作用(如增加了体系的 RTP 寿命),但由于客体的竞争包络作用及微晶的析出作用,并不利于 RTP 的发射^[11]。实验中还发现,在能量受体 BIAC 浓度为 10^{-4} mol/L,能量给体的浓度小于 10^{-4} mol/L 时,SRTP 强度随给体浓度线性增强,但当给体浓度在 10^{-4} mol/L 附近及继续增大时,则 SRTP 强度下降,结合前文的实验结果^[5],可表明当能量给体为被分析物时,其动态线性范围的上限受能量受体的浓度所限制,这点也是以往文献所没有注意到的。

3.4 BIAC 用量的影响

如图 4 所示,BIAC 浓度大于 1×10^{-4} mol/L 以后对 SRTP 强度的影响趋于平缓,这与文献^[1]的结果一致。当浓度太大时,由于自猝灭等过程的发生,SRTP 信号会下降,也增加了背景信号。而当 BIAC 浓度小于 1×10^{-4} mol/L 时,寿命小于 $10 \mu\text{s}$ 的能量给体就不能灵敏地检测了^[9],且限制了分析能量给体时的线性动态范围的上限(见 3.3)。本文选择 1×10^{-4} mol/L 为 BIAC 的浓度。

3.5 分析应用

表 2 各体系分析特性参数

Table 2 Characteristics of analytical curve in each RTP system

	线性范围 (mol/L) Linear range	检出限 ^a (mol/L) Detection limit	相对标准偏差 % Relative standard deviation	相关系数 Correlation coefficient
α -BrN	$3.3 \times 10^{-7} \sim 8.3 \times 10^{-5}$	6.8×10^{-8}	2.0	0.996
β -BrN	$3.2 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-4}$	3.6×10^{-8}	1.4	0.996
菲 Phenanthrene	$3.5 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-5}$	3.9×10^{-8}	1.8	0.996
蒽 Chrysene	$3.7 \times 10^{-8} \sim 9.1 \times 10^{-7}$	3.2×10^{-8}	1.7	0.996

a: 以 11 次空白测定标准偏差的 3 倍除以工作曲线斜率(three times of the standard deviation of the blank, $n = 11$)。 [β -CD] = 9×10^{-3} mol/L, [BIAC] = 1×10^{-4} mol/L, $\lambda_{em} = 511$ nm。

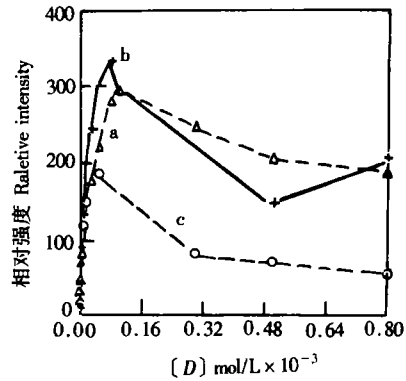


图 3 多环芳烃浓度与 SRTP 强度的关系
Fig.3 Influence of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration on SRTP intensity
敏化剂 (sensitizer): a. α -BrN, b. β -BrN, c. 菲 (phenanthrene)。 [β -CD] = 9×10^{-3} mol/L, [BIAC] = 1×10^{-4} mol/L。

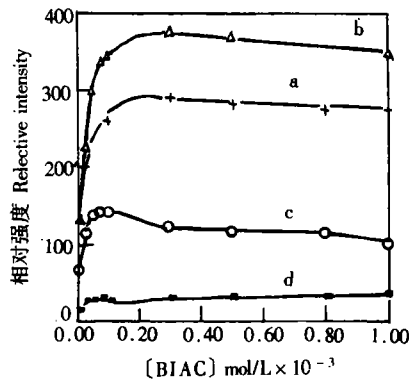


图 4 BIAC 浓度与 SRTP 强度的关系
Fig.4 Influence of BIAC concentration on SRTP intensity
敏化剂 (sensitizer): a. α -BrN, b. β -BrN, c. 菲 (Phenanthrene), d. 蒽 (Chrysene)。敏化剂浓度 [sensitizer] = 1×10^{-4} mol/L, [β -CD] = 9×10^{-3} mol/L, [BIAC] = 1×10^{-4} mol/L。

4 结 论

在 β -CD 溶液中,多环芳烃作为能量给体能敏化 BIAC 产生较强 SRTP,并具有良好的分析特性,但在分析应用时应注意以下几点:(1)能量给体分子应能被环糊精所包结;(2)能量返转会导线性动态范围变窄;(3)能量给体线性动态范围的上限受能量受体浓度的限制。

参 考 文 献

- 1 Donkerbroek J J, Elzas J J, Goojer C, Frei R W. *Talanta*, **1981**, 28:717
- 2 Donkerbroek J J, Gooijer C, Velthorst N H, Frei R W. *Anal. Chem.*, **1982**, 54:811 ~ 895
- 3 Deluccia F J, Cline love L J. *Anal. Chem.*, **1984**, 56(14), 2811
- 4 Deluccia F J, Cline love L J. *Talanta*, **1985**, 32(8A), 665
- 5 谢剑伟,许金钩,陈国珍. 高等学校化学学报, **1994**, 15:1301
- 6 谢剑伟,许金钩,陈国珍. 化学学报, **1995**, 53:952
- 7 Turro N J. 著,姚绍明译. 现代分子光化学. 北京:科学出版社, **1991**:361 ~ 400
- 8 陈国珍,黄贤智,许金钩,郑朱梓,王尊本. 荧光分析法(第二版). 北京:科学出版社, **1990**:578
- 9 Donkerbroek J J, Veltramp A C, Gooijer C, Velthorst N H, Frei R W. *Anal. Chem.*, **1983**, 55,1886
- 10 谢剑伟. 厦门大学博士学位论文. **1995**
- 11 谢剑伟,许金钩,陈国珍,刘长松. 中国科学(B辑), **1996**, 26(3):269

Sensitized Biacetyl Room Temperature Phosphorescence by Four Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in β -Cyclodextrin System

Gao Chunguang¹, Xie Jianwei², Liu Changsong^{*1}, Xu Jingou²

¹(Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006)

²(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract This paper reports the biacetyl room temperature phosphorescence(RTP) in β -cyclodextrin (β -CD) system, sensitized by the four polycyclic aromatic hydrocarbons such as α -bromonaphthalene, β -bromonaphthalene, phenanthrene and chrysene. In this system β -CD can enhance the RTP intensity. Several factors influencing the RTP, e. g., triplet state energy, the size of host and guest, are discussed. The upper limit of linear range of analytical curve is restricted by the concentration of acceptor. The detection limit is 10^{-8} mol/L.

Keywords Sensitized room temperature phosphorescence, biacetyl, polycyclic aromatic hydrocarbons

(Received 30 December 1997; accepted 20 April 1998)