

[通 讯]

光声量热法测定辅酶 B₁₂ 的光解量子产率*

傅少伟 罗来斌¹ 陈慧兰¹ 吴宗森 张淑仪

(南京大学声学研究所, 近代声学国家重点实验室, 南京 210093;

¹ 南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 辅酶 B₁₂, 光解, 量子产率, 光声量热

时间可分辨的光声量热法 (Time-resolved photoacoustic calorimetry, 简称 PAC) 是研究脉冲激光诱发的快速光化学和光生物化学反应过程动力学和热力学信息的一种有效方法^[1-5]. 本文采用压电陶瓷圆管同时作为样品池和换能器组成的 PAC 探测系统^[6], 以波长 $\lambda=355$ nm 的脉冲激光 (脉冲宽度 8 ns, 脉冲重复频率 10 Hz) 为光源激发辅酶 B₁₂ 甲醇溶液, 研究其光解量子产率, 获得了满意的结果.

1 实验

被测溶液注入两端用石英玻璃封口的压电陶瓷圆管腔, 激光束透过石英窗照射溶液 (如图 1 所示). 为标定被测样品的非辐射放热量, 利用能在极短的时间内 (<1 ns) 将所吸收的光能全部以热的形式释放出来的二茂铁 (ferrocene) 甲醇溶液作为参比溶液. 在 355 nm 的脉冲光照射下, 参比溶液和样品溶液的光吸收率应相同 (此处 $A=0.18\pm 0.02$). 在测量和更换溶液的整个实验过程中, 光路及系统元件应保持不变. 测量是在溶液充分除氧的缓慢流动状态下进行.

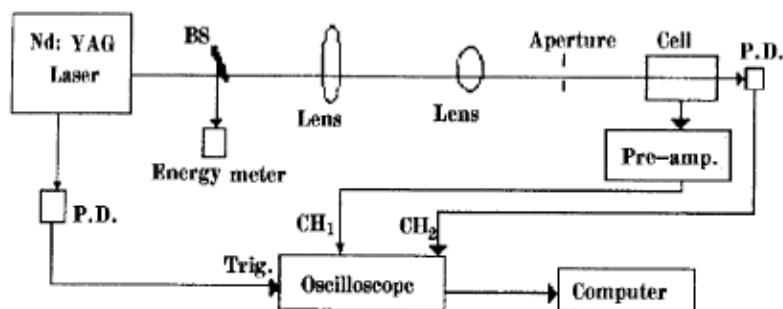


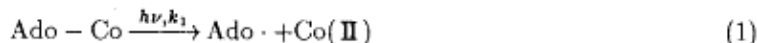
图 1 液体中光声信号检测的实验框图

Fig.1 Experimental set-up for photoacoustic measurements of liquids

1996-09-17 收到初稿, 1996-12-18 收到修改稿. 联系人: 张淑仪. * 国家自然科学基金资助项目

2 结果

辅酶 B₁₂(5'-deoxyadenosylcobalamin, AdoCbl) 是与新陈代谢以及 DNA 合成有关的一系列酶反应的天然辅因子, 对光很敏感, 在其光解过程中, 钴-碳键的均裂产生一个钴(II)化合物和一个自由基



已有的研究表明^[7], 辅酶 B₁₂ 在室温下的光解速率为 10^8 - $10^9 \cdot \text{s}^{-1}$, 产生的自由基寿命比所用的换能器的响应时间长(这里, 响应频率 $\tilde{\nu}=2\text{MHz}$). 图 2 是参比溶液和样品溶液在某一激发光能下的光声信号. 这里假定反应的分子体积变化 ΔV_R 对光声信号的贡献较非辐射热量 ΔH 的贡献小, 可忽略不计. 因此, 辅酶 B₁₂ 吸收 355 nm 的光能后释放出的非辐射热量 ΔH_{obsd} 与 Co-C 键断裂的反应焓变化 ΔH_R 和量子产率 Φ 的关系由式(2)给出

$$\Delta H_{\text{obsd}} = 337.0 - \Delta H_R \Phi \quad (2)$$

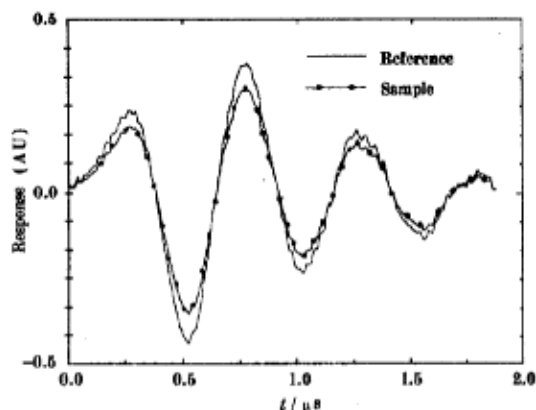


图 2 光声响应实验波形

Fig.2 Experimental waveforms of photoacoustic signals

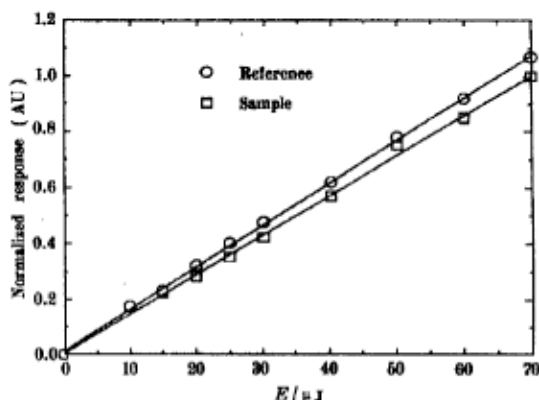


图 3 响应幅度与激发光能的关系

Fig.3 Plots of response vs. exciting pulse energies

在不同的入射光能量 E 照射下, 两种溶液在相同条件下进行测量, 所得到的光声响应振幅分别与光能进行归一化的结果如图 3 所示. 因为参比溶液在极短的时间内将所吸收的光能全部以热的形式释放出来, 因此, 样品的 ΔH_{obsd} 可以表示为

$$\Delta H_{\text{obsd}} = 337.0(a_R/a_S) \quad (3)$$

此处 a_R, a_S 分别是样品溶液和参比溶液的响应对 E 所划直线的斜率, 由此计算得到 $\Delta H_{\text{obsd}}=311.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因为 Co-C 键能是 $125.6\pm 8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由式(2)得到辅酶 B₁₂ 甲醇溶液中的光解量子产率 $\Phi=0.20\pm 0.05$, 数值与 Chen 等用光学法在水溶液中测量得到的结果 (0.20 ± 0.03) 相近^[7].

参 考 文 献

- 1 Peters K S, Snyder G J. *Science*, 1988, 241:1053

- 2 Braslavsky S E, Heibel G E. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**:1381
- 3 Churio M S, Angermund K P, Braslavsky S E. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:1776
- 4 Van Brederode M E, Gensch T, Hoff W D, et al., *Biophys. J.*, **1995**, **68**:1101
- 5 Fu S W, Wu Z S, Gan C M, et al., *Chinese Phys. Lett.*, **1996**, **13**:313
- 6 Fu S W, Wu Z S, Zhang X R, et al., *IEEE Ultras. Sym. Proc.*, **1995**, 859
- 7 Chen E, Chance M R. *J. Biolog. Chem.*, **1990**, **265**:12987

Photoacoustic Investigation of Photolysis of Coenzyme B₁₂

Fu Shaowei Luo Laibin¹ Chen Huilan¹ Wu Zongsen Zhang Shuyi

(Laboratory of Modern Acoustics and Institute of Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093;

¹Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A photoacoustic detection system consisted of a piezoelectric cylindrical tube transducer is applied to measure the photolysis of Coenzyme B₁₂ (5'-deoxyadenosylcobalamin, AdoCbl) in methanol to obtain the quantum yield, Φ . The value of 0.20 ± 0.05 is in agreement with that obtained in aqueous solution by other authors with an optical method.

Keywords: Coenzyme B₁₂, Photolysis, Quantum yield, Photoacoustic calorimetry

关于举行第九届全国电化学会议征文的通知

第九届全国电化学会议将于是 1997 年 10 月 19 日~ 10 月 24 日在山东省泰安市山东矿业学院举行。会议由北京大学、北京师范大学、北京科技大学承办, 山东矿业学院协办。热烈欢迎各高等院校、研究所特别是各厂、矿、企业从事电化学研究和应用的人员参加。

一、征文内容:

电化学基础与方法, 化学电源, 电沉积与表面处理, 金属腐蚀与保护, 生物电化学与有机电化学, 电分析与传感器。

二、征文要求:

欲参加会议者请先提交一页(最多不超过二页)论文详细摘要。为便于编辑, 统一规定用 B5 纸, 并尽可能采用激光打印, 上、下各空 25mm, 左右各空 15mm。投稿者在投稿时需同时邮寄审稿费 35 元/页。待作者的论文摘要被通知是否录用时, 将附上审稿费的财务收据。如论文摘要不符合上述要求或不交审稿费者, 将不予受理。

三、征文截止日期: 1997 年 4 月 30 日

会议期间欢迎国内外厂商进行产品展销, 有意者可与联系人接洽。

征文及审稿费请寄北京 北京大学化学与分子工程学院 联系人: 刘忠范教授

邮编: 100871; 电话: 010-62751494; 传真: 010-62751708

第九届全国电化学会议筹备组

1996.11.8