

## · 快报 ·

# DNA 与 2- 甲基 -1,4- 萘醌三重态相互作用 生成阴、阳离子自由基的直接检测 \*

马建华 林维真 韩镇辉 姚思德 林念芸

(中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放研究实验室 上海 201800)

**关键词** DNA, 核苷酸, 2- 甲基 -1,4- 萘醌三重态, 自由基离子对, 瞬态吸收光谱, 电子转移氧化

**中图分类号** Q523, Q524, O644

文献 [1] 用激光光解瞬态吸收光谱研究了丙酮三重态与 DNA 4 种组分相互作用的原初过程, 获得了 DNA 4 种碱基及其核苷、核苷酸三重态的全套吸收光谱和动力学参数。同时, 首次鉴别了丙酮三重态电子转移氧化嘌呤碱及其衍生物生成其阳离子自由基的机理, 进而获取了丙酮三重态电子转移氧化 DNA 于鸟嘌呤的光谱学和动力学证据, 直接证实 DNA 与丙酮三重态相互作用的主要原初瞬态产物为以鸟嘌呤为端基的阳离子自由基<sup>[1]</sup>。在此基础上, 研究了一种内源性光核酸酶 (2- 甲基 -1,4- 萘醌, 即维生素 K<sub>3</sub>) 三重态与 DNA 及其组分相互作用的瞬态吸收光谱及动力学参数, 所获取的嘌呤组分阳离子自由基的瞬态吸收光谱与丙酮三重态电子转移氧化嘌呤组分十分相似<sup>[2,3]</sup>, 而嘧啶组分阳离子自由基的瞬态吸收光谱则与 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 的氧化产物相似<sup>[4]</sup>。2- 甲基 -1,4- 萘醌 (MQ) 三重态电子转移氧化 DNA 4 种组分生成的共同阴离子自由基则与文献 [5] 报道及用激光光解或脉冲辐解获取的瞬态吸收光谱相吻合。在此基础上获取的 DNA 阳离子自由基的瞬态吸收光谱恰好与鸟嘌呤阳离子自由基相似, 从而直接检测了 MQ 电子转移氧化 DNA 的主要原初瞬态产物为以鸟嘌呤为端基的 DNA 阳离子自由基 (DNA·G<sup>+</sup>), 并为光核酸酶三重态选择性切割 DNA 于鸟嘌呤提供了瞬态证据。与此同时, 又在解析复合谱的基础上分别获取了 DNA 及其组分阳离子自由基及 MQ 阴离子自由基的生成速率常数与 MQ 三重态的衰减速率常数, 它们协同一致地表明 MQ 三重态的衰减与 DNA 及其组分的阳离子自由基或 MQ 阴离子自由基的生成是同步的。从而, 为 MQ 三重态电子转移氧化 DNA 的三重态机理提供了动力学依据。此外, 电子转移氧化脱氧鸟苷酸的速率常数是其中最高的, 而氧化胸苷酸的速率常数却是最低的。动力学分析还表明电子转移氧化 DNA 的速率常数接近于氧化胸苷酸的速率常数, 据此推论, 当 MQ 与 DNA 作用时胸苷酸的电子转移氧化可能是其决速步骤。由于 MQ 是一种内源性物质, 因此, 对它的光敏氧化 DNA 组分的研究已有长久的历史<sup>[6]</sup>。一种倾向性的结论似乎认为 MQ 三重态氧化嘧啶组分的速率常数是最高<sup>[6]</sup>。本工作的动力学分析准确地判明这一结论是不符合事实的, 而且也与 4 种碱基的氧

\* 国家自然科学基金“九五”重点资助 (39830090), 中国科学院“九五”重点资助 (KJ952-S1-419)

收稿日期: 初稿 2000-06-06, 修回 2000-06-29

化电位顺序相抵触,即鸟嘌呤是最易被氧化的,因为它的电离电位是 4 种碱基中最低的。此外,由于 DNA 阳离子自由基是电离辐射、紫外光单光子或多光子电离 DNA 的共同原初瞬态产物,故此可以认为 MQ 三重态氧化 DNA 所产生的 DNA 阳离子自由基也模拟了电离辐射或紫外光电离 DNA 的原初瞬态产物。

### 参 考 文 献

- 1 Song Q H, Lin N Y, Yao S D, Prog Natural Sci, 2000, 10:81-90
- 2 Song Q H, Yao S D, Li H C *et al*, J Photochem Photobiol A Chem, 1996, 95:223-229
- 3 Li H C, Yao S D, Zuo Z H *et al*, J Photochem Photobiol B Biol, 1995, 28:65-70
- 4 Candeias L P, Steenken S. J Am Chem Soc, 1992, 114:699-704
- 5 Wagnet J R, van Lier J E, Johnston L J. Photochem Photobiol, 1990, 52:333-343
- 6 Cadet J, Vigny P. The Photochemistry of Nucleic Acids. In: Morrison H ed. Bioorganic Photochemistry, Vol 1, The photochemistry and the nucleic acids. New York: Wiley Interscience, 1990, 200-201

## DIRECT OBSERVATION OF RADICAL ION PAIR FROM INTERACTION OF DNA WITH TRIPLET 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE

MA Jianhua LIN Weizhen HAN Zhenhui YAO Side LIN Nianyun

(Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)

**ABSTRACT** The interaction of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (MQ) with nucleotides and DNA have been studied using KrF laser photolysis aimed at elucidation of the initial reaction mechanism. Laser spectroscopy demonstrates directly that the initial species from interaction of MQ with nucleotides are radical cations of nucleotides and MQ radical anion. Kinetic analysis indicates that formation of ion pair from interaction of any of nucleotides with MQ is synchronous with decay of triplet MQ, which has provided dynamic evidence for initiation of electron transfer from DNA bases to triplet MQ, while the oxidation of TMP with slowest rate could be the rate determining step during the interaction of triplet MQ with DNA. Moreover direct observation of stabilized DNA guanyl radical cation from interaction of MQ with DNA has provided initial evidence for selective cleavage of DNA at guanine moiety, which has simulated the major, initial species produced by the action of ionizing radiation or UV light on DNA.

**KEYWORDS** DNA, Nucleotide, 2-methyl-1,4-naphthoquinone triplet state, Radical ion pair, Transient absorption spectra, Electron transfer oxidation

**CLC** Q523, Q524, O644

Supported by National Science Foundation of China (39830090) and by the Research Foundation of Chinese Academy of Sciences (KJ952-A1-419)