

# 磷酰化甲硫氨酸水溶液的脉冲辐解研究

储高升 姚思德<sup>1</sup> 张曼维 张志成

(中国科学技术大学应用化学系辐射化学教研室, 合肥 230026)

<sup>1</sup>(中国科学院辐射化学开放研究实验室, 上海原子核研究所, 上海 201800)

甲硫氨酸(Met)能快速清除·OH 自由基而具有辐射保护作用, 磷酰化基团在生物大分子中的作用越来越受到重视。为研究磷酰化甲硫氨酸受·OH 自由基氧化的影响, 合成了N-二异丙基磷酰化甲硫氨酸(NDM), 用纳秒级脉冲辐解动态吸收光谱技术, 研究了在不同pH条件下·OH氧化的过程。与甲硫氨酸水溶液的脉冲辐解结果相比较, NDM清除·OH的效果更为显著。

对N<sub>2</sub>O饱和的NDM水溶液进行脉冲辐解, 发现在480 nm附近有一吸收带, 这是·OH进攻NDM中的硫原子形成的含硫三电子键NDM<sup>+</sup><sub>2</sub>·[S]自由基, 其形成为准一级反应, 速率常数为5.95×10<sup>8</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, τ为25 μs。pH值对NDM的辐解过程有很大影响, 随pH增大, 480 nm的吸收带减弱, 相应瞬态粒子的稳定性也降低, 至pH 10时, 该吸收带已消失。据pH滴定曲线测得, NDM<sup>+</sup><sub>2</sub>·[S]的pKa为4.7, 这与Killer报道Met<sup>+</sup><sub>2</sub>·[S]的pKa 1.7不同。甲硫氨酸水溶液脉冲辐解的结果表明, pH≥3时, Met<sup>+</sup><sub>2</sub>·[S]的瞬态吸收完全消失, 测得pH<3时的表观形成速率常数与Killer报道一致。通常认为, 酸性时氨基是质子化的, ·OH主要进攻S原分形成含硫三电子键, 中性或碱性时, 氨基N原子上的孤对电子向含硫三电子键的S原子发生分子内电子转移, 形成立体上有利的五元环结构, 脱羧产生还原性很强的α-氨基自由基。在氨基上引入具有吸电子性能的磷酰化基团, 降低了N原子的还原电势, 同时, 也由于N-二异丙基磷酰基体积较大, 在空间上阻碍了五元环形成, 所以, 与Met<sup>+</sup><sub>2</sub>·[S]相比, NDM<sup>+</sup><sub>2</sub>·[S]的稳定性增加, 导致pKa值增大。用还原性的甲基紫精(MV<sup>2+</sup>)测定了α-氨基自由基的产额, 在600 nm处观察到MV<sup>+</sup>·自由基的极强吸收, 计算表明, 在pH为6.8和7.4时, NDM和Met辐解产生α-氨基自由基的产额分别为2.3和4.8。

该课题为国家自然科学基金资助项目

辐射研究与辐射工艺学报

季刊 1983年创刊

1995年 第13卷 第4期

JOURNAL OF RADIATION RESEARCH

AND RADIATION PROCESSING

(Quarterly Started in 1983)

1995 Vol.13 No.4

编辑 <辐射研究与辐射工艺学报>编委会

上海 800-204 信箱 邮编 201800

主编 林念芸

主办 中国科学院上海原子核研究所

(上海 800-204 信箱)

出版 上海科学技术出版社

(上海瑞金二路 450 号)

印刷 中国科学院上海分院印刷所

订购处 全国各地邮局

发行 上海市邮局报刊发行局

Edited by Editorial Committee of J. Radiat. Res. Radiat. Proces. (P. O. Box 800-204, Shanghai 201800, China)

Chief Editor Lin Nianyun

Sponsored by Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica

Published by Shanghai Scientific & Technical Publishers (450 Ruijin Er Road, Shanghai, China)

Printed by The Printing House of Shanghai Branch of Academia Sinica

国内统一刊号: CN 31-1258/TL

国内邮发代号: 4-403

定价: 5.00 元 出版日期: 1995 年 11 月

公开发行人