

• 快报 •

光诱导 4- 硝基喹啉氧化物与甲硫氨酸 衍生物的电子转移

徐业平 宋钦华 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

王文锋 姚思德

(中国科学院上海原子核研究所辐射化学开放实验室 上海 201800)

摘要 利用纳秒级激光光解瞬态吸收光谱装置,研究了 4- 硝基喹啉氧化物 (4NQO) 与含硫氨基酸及其肽的光化学反应。水溶液中的 4NQO 被 248nm 激光激发,生成 4NQO 三重态,并在 410nm 和 590nm 观察到它的特征吸收, 4NQO 激发三重态能被甲硫氨酸及其肽猝灭,其过程是电子转移反应,生成 4NQO 的加氢自由基和甲硫氨酸及其肽抽氢自由基。

关键词 4- 硝基喹啉氧化物, 激光光解, 电子转移, 激发三重态

4- 硝基喹啉氧化物 (4NQO) 是很强的致癌物,在水溶液中通过电子转移反应损伤 DNA^[1]。Seki 等^[2]运用 355nm 激光研究了 4NQO 与色氨酸 (Trp)、酪氨酸 (Tyr) 等衍生物的光化学反应,结果发现 Trp 和 Tyr 能有效地猝灭 4NQO 的三重态。甲硫氨酸 (Met) 是生物体内必需氨基酸之一,容易发生氧化还原反应,导致酶的失活和机体的损伤,并伴随蛋白质构型的改变^[3,4]。4NQO 与甲硫氨酸及其肽的光敏化反应至今未见文献报道。本工作研究了在中性溶液中,甲硫氨酸及其肽与 4NQO 在 248nm 激光作用下的光化学反应。

1 材料 与 方法

4NQO、Met、L- 甲硫氨酸甲酯 (Met-Me)、甲硫氨酰甲硫氨酸 (Met-Met)、甲硫氨酰甘氨酸 (Met-Gly) 和丙氨酰甲硫氨酸 (Ala-Met) 均为 Sigma 公司产品,未经进一步纯化直接使用。所有溶液用三重蒸馏水配制。实验在室温、中性溶液中进行,样品在实验前用高纯氮 N₂(99.99%) 鼓泡 20min,除去溶液中的氧。

激光光解装置采用国产 KrF 准分子激光器作为激励光源,波长为 248nm,脉冲宽度 20ns,单脉冲能量 20~30mJ。实验方法与实验装置详见文献 [4]。

2 结果 与 讨论

用 248nm 激光脉冲辐照 4NQO 和 Met 的中性无氧水溶液,其瞬态吸收光谱见图 1。激光作用后立刻检测到 410nm 和 590nm 两个吸收峰,与文献报道的用 355nm 激光光解 4NQO 水

溶液产生的结果一致。410nm、590nm 的吸收峰是源于 4NQO 激发三重态 ($^T4NQO^*$)^[2,3]。随着 410nm、590nm 瞬态吸收的衰减, 450nm 处出现新的吸收峰, 这与 4NQO 的加氢自由基 ($4NQO^{\bullet}H$) 的瞬态吸收谱一致^[2,3], 因此, 光解过程中产生了 $4NQO^{\bullet}H$ 。另外在接近 300nm 处吸收增强。这是由 Met 产生的阳离子 $>CH-S^{\bullet+}-CH_3$ 经脱质子后产生的 α -烷基自由基 ($>C^{\bullet}-S-CH_3$), 其特征吸收为 300nm 左右^[5,6]。从图 1 中插图可分别观察到 $>C^{\bullet}-S-CH_3$ 的生成 (320nm) 和 $^T4NQO^*$ 的衰减 (590nm)。在 4NQO 分别与 Met-Me、Met-Met、Met-Gly、Ala-Met 的体系中也观察到上述现象。

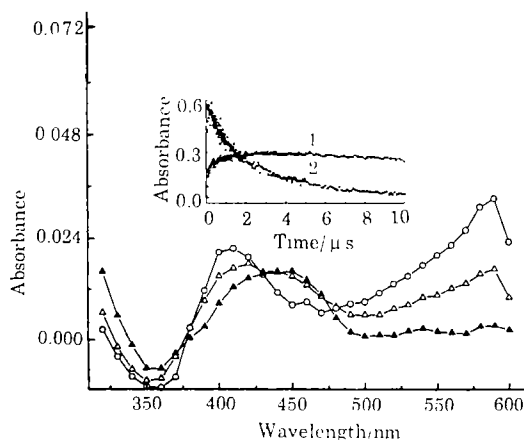
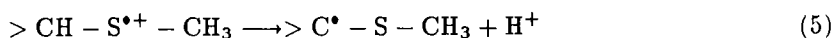
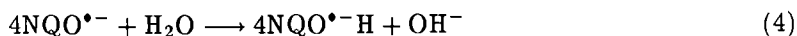
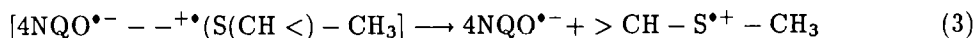
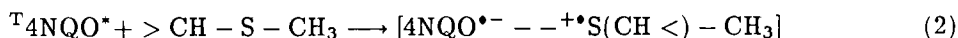


Fig.1 Transient absorption spectra from laser flash photolysis of $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ Met aqueous solution containing $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 4NQO saturated with N_2 : 0.1 μs ($\circ$), 10 μs ($\triangle$), 20 μs ($\square$).

Inset: Dependence on time of the absorbance at: 320nm(1), 590nm(2)

从上述实验现象和分析可知, 在 248nm 激光作用下, 甲硫氨酸及衍生物与 4NQO 发生了以下化学反应: 4NQO 吸收一个 248nm 的光子, 产生跃迁, 经迅速的系间窜跃 (ISC) 至三重态, 形成 $^T4NQO^*$ 。 $^T4NQO^*$ 与 Met 及衍生物发生电子转移反应, 生成电子转移络合物。络合物进一步分解, 生成 4NQO 的阴离子自由基 ($4NQO^{\bullet-}$)、含硫的阳离子自由基 ($>CH-S^{\bullet+}-CH_3$)。 $4NQO^{\bullet-}$ 与水分子反应生成 $4NQO^{\bullet}H$, $>CH-S^{\bullet+}-CH_3$ 脱质子生成 α -烷基自由基, $>C^{\bullet}-S-CH_3$ 。实验分别观察到 $4NQO^{\bullet}H$ 和 $>C^{\bullet}-S-CH_3$ 的生成过程。因此, 4NQO 和 Met 及其肽的中性水溶液在 248nm 激光作用下, 4NQO 激发三重态与甲硫氨酸及衍生物产生了电子转移反应。



参 考 文 献

- Okano T, Uekama K. Chem Pharm Bull, 1967, 15:1812
- Kasama K, Takematsu A, Yamamoto S *et al.* J Phys Chem, 1984, 88:4918
- Seki H, Takamatsu A, Arai S. J Phys Chem, 1987, 91:176
- ZUO Z H, YAO S D, LUO J *et al.* J Photochem Photobiol, B: Biol, 1992, 15:215

5 Hiller K O, Masloch B, Hug, J Am Chem Soc, 1981, **103**:2734

6 Bobrowski K, Holcman J. J Phys Chem, 1989, **93**:6381

LASER INDUCED REACTION OF ELECTRON TRANSFER FROM METHIONINE AND ITS DIPEPTIDES TO TRIPLET 4-NITROQUINOLINE 1-OXIDE

XU Yeping SONG Qinhua MA Xingxiao

(*Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

WANG Wenfeng YAO Side

(*Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

ABSTRACT Photochemical reactions of 4-nitroquinoline 1-oxide (4NQO) with D-methionine (Met) and its dipeptides have been studied by using 248nm laser flash photolysis technique. Triplet state of 4NQO can be quenched by Met and its dipeptides, and produce radicals via electron transfer between triplet excited state of 4NQO and Met-containing compounds.

KEYWORDS 4NQO, Laser flash photolysis, Electron transfer,
Excited triplet state