

• 研究简报 •

丙酮三重态引发肽分子内电子转移的动态研究

宋钦华 徐业平

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

林维真 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 运用 KrF 激光光解瞬态吸收光谱、以丙酮为光敏剂研究了水溶液中色氨酸酪氨酸 (Trp-Tyr) 二肽的光化学过程, 观察到丙酮三重态引发肽分子内的电子转移, 由 $\text{Trp}/\text{N}^{\bullet}\text{-Tyr} \rightarrow \text{Trp-Tyr}/\text{O}^{\bullet}$ 自由基的生成过程。

关键词 肽, 丙酮三重态, 激光光解, 电子转移

在含芳香氨基酸残基的简单肽和蛋白质模型中, 有关 $\text{Trp}/\text{N}^{\bullet}\text{-Tyr} \rightarrow \text{Trp-Tyr}/\text{O}^{\bullet}$ 自由基的转变, 已有脉冲辐解详细研究的报道^[1], 实验证实, 这种转变是通过分子内的电子转移实现的^[2]。然而, 光敏剂激发态引发肽分子内的电子转移的研究还未见报道。本工作运用 KrF(248nm) 激光光解瞬态吸收光谱, 采取丙酮敏化的方法, 观察到二肽 (Trp-Tyr) 分子内的电子转移。

1 材料与 方法

色氨酸酪氨酸 (Trp-Tyr) 为 Sigma 公司产品, 未经进一步纯化直接使用。丙酮 (Ac)、磷酸钠盐为分析纯, 丙酮经一次重蒸馏、磷酸钠盐经一次重结晶后使用。所有溶液的配制及纯化均用三重蒸馏水。样品中均加入 pH 为 7.2 的磷酸盐缓冲溶液, 在实验前用高纯氮或高纯氧 (99.99%) 鼓泡 20min。

激光光解实验装置采用国产 KrF 准分子激光器作为激励光源, 波长为 248nm, 脉宽 20ns, 每脉冲最高能量 <50mJ, 信号由 HP54510B 300MHz 瞬态记录仪记录, 并转化为数字信号送入 PC-486 个人计算机进行处理。实验装置及数据处理详见文献 [3]。

2 结果与 讨论

图 1 是 Trp-Tyr/Ac 无氧水溶液体系的激光光解瞬态吸收光谱, 激光作用后 $0.1\mu\text{s}$ 的瞬态吸收谱在 460nm 有一最大吸收峰, 其衰减服从一级反应速率规律, 并且在体系通入氧气或加入 Mn^{2+} 后, 这一吸收峰基本消失, 推测为 $^3\text{Trp}^{\bullet}\text{-Tyr}$ 的瞬态吸收。 $1\mu\text{s}$ 时, 观察到最大吸收峰蓝移, 并在 330、530nm 各出现一强吸收峰。并 330、530nm 是 N 中心色氨酸自由基

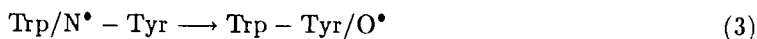
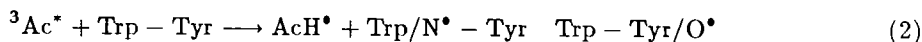
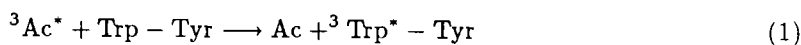
中国博士后科学基金资助项目

收稿日期: 初稿 1999-01-17, 修回 1999-04-22

(Trp/N[•]) 的特征吸收峰^[4]。随着时间的推移, 到 10 μs 时只剩下 410 nm 的吸收峰。410 nm 是酚氧自由基的吸收峰^[4], 因此, 体系在激光照射后 10 μs 生成了酚氧自由基。

前文^[5]运用 KrF 激光闪光光解瞬态吸收光谱, 以丙酮为光敏剂研究了水溶液中芳香氨基酸的光化学反应, 通过动力学分析和猝灭实验鉴别了光化学反应的瞬态产物, 获取了激发三重态的瞬态吸收光谱及动力学参数。在丙酮存在下, 色氨酸 (Trp) 和酪氨酸 (Tyr) 的水溶液光解, 观察到 Trp 激发三重态和 N 中心色氨酸自由基 (Trp/N[•])、酪氨酸的酚氧自由基 (Tyr/O[•]), 阐述了两者是丙酮三重态与 Trp、Tyr 分别通过三重态-三重态 (T-T) 激发能转移和电子转移生成; 苯丙氨酸 (Phe) 光解, 仅观察到丙酮三重态, 即丙酮三重态与 Phe 激发能转移和电子转移均不能发生的。同时进一步运用 Rehm-Weller 方程^[6]计算了丙酮三重态与芳香氨基酸及相关的肽之间电子转移反应的自由能变化, 计算结果印证了上述结论: 除苯丙氨酸不能自发地发生电子转移外, Trp 和 Tyr 及相关的肽都可自发地进行电子转移反应。含色氨酸或酪氨酸残基的肽 E_{ox} 更低^[7], 那么这种电子转移反应更易发生。

从上述实验现象和分析可以得到 Trp-Tyr/Ac 无氧水溶液体系光解过程,



从 410、460、530 nm 处的生成和衰减曲线 (图 1 中插图) 也可以观察到上述过程, 460、530 nm 先于 410 nm 达到最大吸收, 随后快速衰减, 而 410 nm 的生成和衰减都落后 460、530 nm。从这 3 个波长变化的时间上看, 3 μs 时已基本完成了 (3) 式的转变, 这么快的过程对本体系只可能发生在分子内。因此 Trp-Tyr/Ac 无氧水溶液体系在激光作用下, 发生了自由基因此 Trp/N[•]-Tyr 向 Trp-Tyr/O[•] 的转变, 并且这种转变是通过分子内的电子转移实现的。

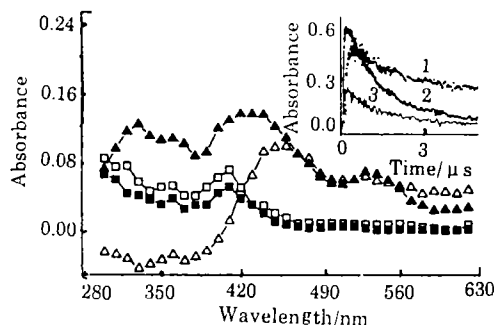


Fig.1 Transient absorption spectra from laser flash photolysis of $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Trp-Tyr aqueous solution containing 0.2 mol dm^{-3} Ac saturated with N_2 : $0.1 \mu s$ (Δ), $1 \mu s$ ($\blacktriangle$), $10 \mu s$ ($\square$), $20 \mu s$ ($\blacksquare$). Inset: Dependence on time of the absorbance at: 410 nm (1), 460 nm (2), 530 nm (3)

参 考 文 献

- 1 Bobrowski K, Holeman J, Poznanski J *et al.* J Phys Chem, 1992, 96:10036 and references cited therein
- 2 Faraggi M, De Felippis M R, Klapper M H. J Am Chem Soc, 1989, 111:5141
- 3 ZUO Z H, YAO S D, LUO J *et al.* J Photochem Photobiol, B: Biol, 1992, 15:215
- 4 Prutz W A, Land E I. Int J Radiat Biol, 1979, 36:513

- 5 宋钦华, 徐业平, 俞书勤. 中国科学 (B 辑), 1999, 29(6): (待发表)
- 6 Fox M A, Chanon M. Photoinduced Electron Transfer, Amsterdam:Elsevier, 1988
- 7 DeFelippis M R, Murthy C P, Broitman F *et al.* J Phys Chem, 1991, 95:3416

DYNAMIC STUDY ON TRIPLET ACETONE INDUCED INTRAMOLECULAR ELECTRON TRANSFER IN PEPTIDE CONTAINING TRYPTOPHAN AND TYROSINE

SONG Qinhu^a XU Yeping

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

LIN Weizhen YAO Side

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

ABSTRACT The photochemical reaction processes of triplet acetone with a peptide containing tryptophan and tyrosine residues(Trp-Tyr) were investigated in neutral aqueous solution using KrF (248nm) laser flash photolysis. Triplet acetone induced radical transformation: $\text{Trp}/\text{N}^{\bullet}\text{-Tyr} \rightarrow \text{Trp-Tyr}/\text{O}^{\bullet}$ was observed directly, and the transformation resulting from intramolecular electron transfer was suggested.

KEYWORDS Peptide, Triplet acetone, Laser flash photolysis, Electron transfer