

[研究简报]

# N-(1-萘基)氨基乙酸的激发态分子内电荷转移和电子转移

马丽花 温珍昌 孙向英 江云宝

(厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

关键词 激发态诱导效应; 分子内电荷转移和电子转移; 氨基酸; N-(1-萘基)氨基乙酸; 荧光光谱  
中图分类号 O 657.3 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2000)09-1377-03

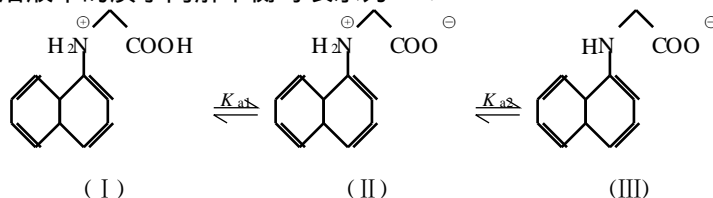
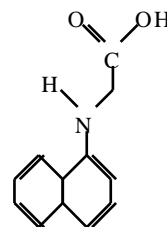
氨基酸是蛋白质的基本结构单位, 水溶液中基态氨基酸分子以内盐形式存在<sup>[1]</sup>。由于质子化氨基的正诱导效应, 羧基的离解常数显著提高, 如氨基乙酸的羧基离解常数( $4.57 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )<sup>[1]</sup>是乙酸( $1.74 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )<sup>[2]</sup>的 263 倍; 同时内盐结构亦使氨基酸和肽链具有分子内电偶极, 后者已在肽链上电荷转移过程的调控中发挥重要作用<sup>[3,4]</sup>。激发态氨基酸或肽的诱导效应和电偶极性质的研究尚未见报道, 其主要原因可能是难有合适的激发方式和研究方法。然而相关研究应予重视, 因为研究结果将可能为生物酶活性的调节提供一种新的途径。我们设计将荧光团连接于氨基酸分子的氨基上, 以便同时实现光激发和荧光光谱研究。为此, 合成了 N-(1-萘基)氨基乙酸(NAA), 并通过 pH 荧光滴定法研究了其光激发态的诱导效应。

## 1 实验部分

NAA 按文献[5]方法由 1-氨基萘和氯乙酸在 NaOH 溶液中回流得到。溶液酸碱度由盐酸和 NaOH 溶液调节。所用水为 KMnO<sub>4</sub> 存在下重蒸馏的二次去离子水。校正荧光光谱在日立 F-4500 荧光光谱仪上测绘, 光谱仪激发和发射单色器的狭缝均为 2.5 nm, 扫描速率为 240 nm/min, 激发波长为 320 nm。通过积分荧光光谱的峰面积算得相对荧光强度。pH 在 Orion Model-828 pH 计上测得。

## 2 结果与讨论

图 1 为 NAA (结构见右式) 在 pH 1.5~12.5 的水溶液中的部分荧光光谱。由图 1 可见, 虽然 NAA 荧光光谱的峰位置(445 nm)不随溶液 pH 变化, 但其荧光强度与 pH 具有明显的相关性, 表明溶液中发光物种并未改变, 而只是其浓度随溶液 pH 变化。显然这是由于荧光体的基态和/或激发态酸碱离解平衡的移动所致。图 2 示出了 NAA 的相对荧光强度-pH 曲线。“Ω”型曲线显示两个突跃, 分别位于 pH 4.1 和 11.6, 对应 NAA 的激发态离解常数  $pK_{a1}^*$  和  $pK_{a2}^*$ 。已知基态 NAA 在水溶液中的质子离解平衡可表示为<sup>[1,5]</sup>:



并且基态  $pK_{a1}$  和  $pK_{a2}$  分别为 2.64, 10.83 (30% 乙醇水溶液)<sup>[5]</sup>。可见激发态的离解常数均小于基态的离解常数, 后者分别是前者的 29 倍和 5 倍。

由于式 (1) 分子 I 中的羧基远离荧光团,  $pK_{a1}^*$  显著低于  $pK_{a1}$  表明 I 中的铵离子对羧基的激发态正

收稿日期: 1999-12-16

基金项目: 教育部优秀青年教师基金、留学回国人员基金及德国洪堡基金资助

联系人简介: 江云宝 (1963 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事光谱分析研究

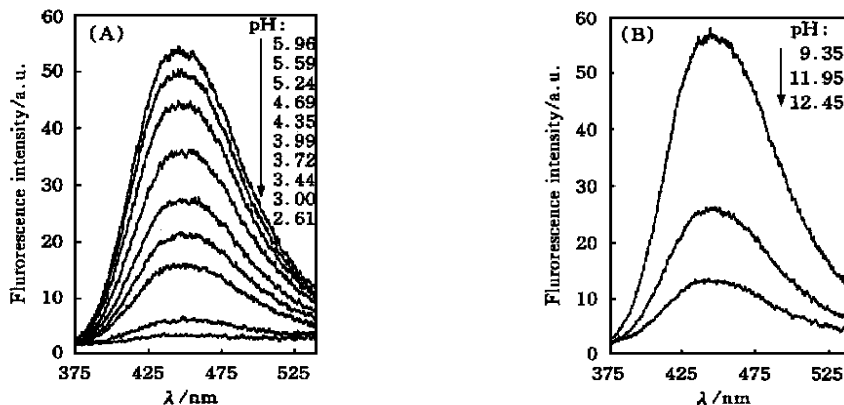


Fig 1 Fluorescence spectra of NAA in aqueous solutions of varying pH

诱导效应远低于基态。显然这是由于 I 中铵离子与萘环荧光基团直接相连，光激发后发生萘环向铵离子的电荷转移(CT)<sup>[6]</sup>，导致氮原子上电荷密度提高从而增强了对质子的亲和力。后者可由  $pK_{a2}^*$  低于  $pK_{a2}$  的实验事实所证实<sup>[6]</sup>。

有意义的是，激发态 CT 所引起的直接相连基团的  $K_a$  降低效应远小于 CT 导致的诱导效应减小所引起的“远程”功能团的  $K_a$  降低 ( $K_{a2}^*/K_{a2}=5$ ,  $K_{a1}^*/K_{a1}=29$ )。这一结果似表明光激发态氨基酸分子中的“远程”调控特性，应可对肽乃至蛋白质和酶的结构和性质的光控制的设计具有启发意义。

由图 2 和基态及激发态离解常数可知，NAA 在 pH 6~10 之间以两性离子(II)存在，此时荧光强度高且与溶液 pH 无关，表明两性离子(II)应为发光物种。铵离子(I)中的荧光猝灭可能是由于质子与萘胺激发态的( $H^+ \dots \pi^*$ )作用所致<sup>[7]</sup>。

阴离子(III)中的荧光猝灭原则上可由氨基向萘环和/或羧基阴离子与萘环之间的光诱导电子转移(Photo-induced electron transfer, PET)<sup>[8]</sup>引起。已经知道，NAA 的类似物 1-(N-甲基氨基)萘(1-MAN)的荧光量子产率随溶剂极性提高<sup>[9]</sup>，如正己烷中 1-MAN 的荧光量子产率为 0.58，乙醚中为 0.81，乙腈中为 0.92。因此，可以认为水溶液中离子(III)的荧光猝灭不是由于氨基向萘环的激发态 PET，而是羧基阴离子与萘环之间的 PET 作用所致。无疑，这一结果将为设计新的以羧基为 pH 受体的光诱导电子转移 pH 荧光传感体系<sup>[8]</sup>提供理论依据。

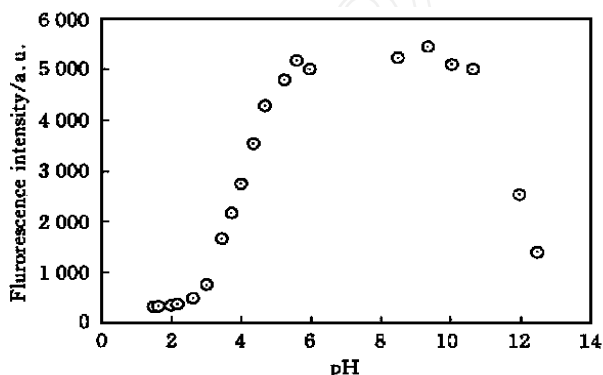


Fig 2 pH titration curve of NAA fluorescence intensity

## 参 考 文 献

- 1 SHEN Tong(沈同), WANG Jing-Yan(王镜岩). Biochemistry(生物化学)[M], Beijing: Higher Education Press, 1989: 88—94
- 2 XING Qi-Yi(邢其毅), XU Rui-Qiu(徐瑞秋), ZHOU Zheng(周政). Fundamental Organic Chemistry(基础有机化学)[M], Beijing: Higher Education Press, 1980: 418—420
- 3 Galoppini E., Fox M. A. J. Am. Chem. Soc [J], 1996, **118**: 2 299—2 300
- 4 Fox M. A., Galoppini E. J. Am. Chem. Soc [J], 1997, **119**: 5 277—5 285
- 5 CHEN Rong-Ti(陈荣梯), ZHANG Yun-Wen(张蕴文). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 1959, **25**: 371—376
- 6 Schulman S. G.; Ed: Wehry E. L.. Modern Fluorescence Spectroscopy, Vol 2[M], New York: Plenum Press, 1976: 239—275
- 7 Tsutsumi K., Shizuka H. Z. Phys. Chem., N. F. [J], 1978, **111**: 129—142
- 8 de Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Gunnlaugsson T. et al. Advances in Supramolecular Chemistry[M], Greenwich (CT, USA): JAI Press Inc., 1997: 1—53
- 9 R ükert I. Ph. D. Thesis, Göttingen University [D], Göttingen: Cuvillier Verlag Göttingen, 1998: 113—114

## Intramolecular Charge Transfer and Electron Transfer in *N*-(1-Naphthyl)aminoacetic Acid in Aqueous Solution

MA Li-Hua, WEN Zhen-Chang, SUN Xiang-Ying, JIANG Yun-Bao\*

*Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)*

**Abstract** pH titration of the fluorescence of *N*-(1-naphthyl)aminoacetic acid (NAA) was performed in aqueous solution over pH range of 1.5–12.5. Despite no shift in the fluorescence maximum wavelength, the titration curve showed an  $\Omega$ -shaped profile with increasing pH with two inflection points at pH 4.1 and pH 11.5, respectively. These values correspond to the excited-state  $pK_a^*$ 's of carboxylic group and ammonium cation, respectively, which are both higher than those of the corresponding ground-state  $pK_a$ 's of 2.64 and 11.83, of which the former changes more. The substantial weakening of the proton dissociation of carboxylic group in the excited state should be indicative of the decrease in the inductive + *I*-effect of the ammonium cation at the  $\beta$ -position due to the excited-state intramolecular charge transfer from naphthalene moiety to ammonium. The latter was also confirmed by the slight increase in the excited-state  $pK_{a2}^*$ . The fact that the increase in  $pK_{a1}^*$  is larger than that in  $pK_{a2}^*$  suggests that the effect of the intramolecular charge transfer on the involved moiety be weaker than that on a remote moiety in the same species. This could be taken into consideration for designing means of tuning the structures and properties of peptide and protein *via* photo-excitation. It was identified that the NAA zwitterion (II) was the emissive species. The fluorescence quenching at high pH was assumed to be due to the photo-induced intramolecular electron transfer between carboxylate anion and the excited naphthalene moiety. The present case represents an example in which both intramolecular charge transfer and electron transfer occur to shape the pH titration profile.

**Keywords** Excited-state inductive effect; Intramolecular charge/electron transfer; Amino acid; *N*-(1-naphthyl)aminoacetic acid; Fluorescence (Ed: K, G)

### 《中国无机分析化学文摘》2001 年征订启事

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准, 1984 年创刊, 公开发刊(刊号 ISSN 1003-5249/CN 11-1835/06)。本刊以文摘、简介及题录等形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300 余种及各种会议论文集、新标准、新书目等, 年收录文献 3000 条左右。栏目分为: 一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等 12 大类。为便于读者检索, 每期附有按被测元素及阴离子编排的索引。读者对象: 冶金、有色金属、地质机械、半导体材料、宇航、核技术、化工、建材、环保、食品工业、药物、医学、商品检验等部门的科研人员、分析工作者及有关高等院校师生。

本刊是了解国内无机分析动态的窗口; 是检索国内无机分析化学文献的理想工具; 是普及推广新技术的阵地; 是分析工作者的得力助手。

本刊 2001 年出版四期(季刊)及 2001 年年度主题与作者索引一本, 激光照排, 胶版印刷, 16 开, 每期 110 页, 定价 12.00 元, 全年订费为 60.00 元(包括邮费在内)。2001 年仍由编辑部发行。欲订者请向编辑部索取订单, 并汇款至: 北京西直门外文兴街 1 号, 北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部。邮政编码: 100044; 电话: (010) 68333666-3430。

《中国无机分析化学文摘》编辑部

2000 年 7 月 22 日