

新型手性氨基酸尾式卟啉锌配合物的合成*

彭小彬 黄锦汪 游长江 刘海洋 计亮年

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 在相转移催化剂存在的条件下, 由 5-(2-羧基苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉与 *D*-苏氨酸反应, 合成了一种新型的手性苏氨酸尾式卟啉 (*D*-Thr-TPP) 及其锌配合物 (*D*-Thr-TPPZn). 紫外-可见光度滴定法的初步研究发现: 以 *D*-Thr-TPPZn 作为主体分子, 加入客体分子 *L*-苯丙氨酸乙酯时, 主体分子的 556.3 nm 带发生蓝移, 最大蓝移至 552.5 nm, 596.5 nm 带基本不变. 看来, *D*-Thr-TPPZn 与氨基酸酯的结合可能是一种和以前报道的不同的结合模式.

关键词 手性氨基酸尾式卟啉, 氨基酸酯, 紫外-可见光谱滴定

分类号 O 614.241

分子识别是大部分生物化学现象的本质所在. 在蛋白质合成过程中, 关键是对氨基酸及其衍生物的分子识别. 酰胺转移 *t*-RNA 合成酶对氨基酸表现出极为专一的立体选择性识别. 以金属卟啉配合物作为主体分子对氨基酸酯的分子识别是近几年来分子识别领域的研究热点^[1].

在金属卟啉-氨基酸酯的分子识别研究中, 合成带有较好识别基团的卟啉非常重要. 金属卟啉对氨基酸酯的分子识别主要是依靠氢键、配位键和静电相互作用等共同作用以产生识别效果, 但是分子识别的模式很多, 其中完全依靠氢键也能够产生分子识别效果^[2]. 曾报道了一种通过柔韧碳氢链相连的手性氨基酸尾式卟啉锌配合物对氨基酸酯的手性识别^[3]. 为了考察尾端氨基酸在空间位置相对固定的条件下, 手性氨基酸尾式卟啉对氨基酸酯的识别行为, 合成了另一种刚性的手性氨基酸尾式卟啉 (图 1), 并初步观察了它与氨基酸酯的相互作用.

1 实验部分

在水中, 将 *D*-苏氨酸和等摩尔的 KOH 反应, 制成氨基酸钾盐, 干燥备用.

取 5-(2-羧基苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉 (*o*-TPP-CO₂H) 200 mg 于圆底烧瓶中, 加入 SOCl₂ 50 mL, 安装好回流装置, 恒温 85℃ 搅拌温和回流 12 h, 反应过程保持干燥, 用薄层层析监测反应, 反应基本完成后, 将 SOCl₂ 蒸干, 得 *o*-TPPCl 粗产品.

将 100 mL 干燥好的 DMF 加入盛有 *o*-TPPCl 粗产品的烧瓶中, 烧瓶中加入 15 mL 干燥的吡啶和 4 g 在 100℃ 下烘烤过 4 h 的无水 Na₂CO₃, 加入 *D*-苏氨酸钾 200 mg, 在相转移催化剂存在的条件下, 室温搅拌 72 h, 用薄层层析监测反应, 反应基本完成后, 在反

* 国家自然科学基金 (29771034), 广东省自然科学基金, 马灿安教育基金和南京大学配位化学国家重点实验室资助项目

收稿日期: 1998-06-15 彭小彬, 男, 30岁, 博士研究生, 讲师

应瓶中加入 100 mL CHCl_3 , 溶液用稀 HCl 洗涤 2 次, 用水洗涤 1 次, 用饱和 NaHCO_3 溶液洗涤 3 次后, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸去溶剂, 真空干燥得苏氨酸尾式卟啉 (D -Thr-TPP) 粗品。

用硅胶作为吸附剂, h (氯仿): h (乙醇) = 4: 1 为洗脱剂, 将粗产品进行柱分, 第 1 色带为未反应的 o -TPPCl, 第 2 色带为 o -TPPCO₂H, 第 3 色带为 D -Thr-TPP, 将第 3 带溶液蒸发, 真空干燥, 得纯品 45.7 mg, 总产率为 19.8%。

D -Thr-TPPZn 按文献 [4] 的方法合成。

2 结果与讨论

D -苏氨酸卟啉及其锌配合物的 ZAB-HS 的分子

离子峰, D -Thr-TPP (实测值 / 计算值) 为 759.1 / 759.8; D -Thr-TPPZn 为 823.2 / 823.2。红外光谱, $\nu(D\text{-Thr-TPP}) / \text{cm}^{-1}$: 3 392.4 (—OH), 3 314.4 (—NH), 1 708.5 ($\text{C}=\text{O}$), 1 636.6 ($\text{C}=\text{O}$, 共轭); $\nu(D\text{-Thr-TPPZn}) / \text{cm}^{-1}$: 3 404.8 (—OH), 3 349.8 (—NH), 1 709.7 ($\text{C}=\text{O}$), 1 635.6 ($\text{C}=\text{O}$, 共轭)。元素分析, $w\%$ (括号里为计算值): D -Thr-TPP ($\text{C}_{49}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{N}_5$), C 77.56(77.45), H 5.40(4.90), N 9.72(9.22); D -Thr-TPPZn ($\text{C}_{49}\text{H}_{65}\text{O}_4\text{N}_5\text{Zn}$) C 71.28(71.49), H 4.62(4.29), N 8.70(8.51)。紫外-可见光谱数据列于表 1。

表 1 D -苏氨酸尾式卟啉及其锌配合物的紫外-可见光谱数据

Tab. 1 Data of UV-Vis of D -Thr-TPP, D -Thr-TPPZn and D -Thr-TPPZn- L -PheOEt

化合物	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$				
	Soret 带	Q 带			
D -Thr-TPP	419.1	516.9	552.3	590.7	646.9
D -Thr-TPPZn	423.1		556.3	596.5	
D -Thr-TPPZn- L -PheOEt	423.1		552.5	596.2	

用紫外-可见光度滴定法在氯仿溶液中测定 D -Thr-TPPZn 和 L -苯丙氨酸乙酯的结合时发现, 与通过柔韧碳氢链相连的手性氨基酸尾式卟啉锌配合物不同, 当在 D -Thr-TPPZn 溶液中加入 L -苯丙氨酸乙酯时, 在 556.3 nm 带发生了蓝移, 556.3 nm 吸收峰最大移至 552.5 nm, 蓝移约 4 nm, 596.5 nm 吸收峰位置基本不变 (见表 1)。在以前报道的金属卟啉-氨基酸酯体系中, 主客体分子的结合通常是以金属卟啉的金属与氨基酸酯的氨基配位和卟啉环上的功能基团与氨基酸酯的羰基形成氢键进行的, 此时, 卟啉的 Soret 带和 Q 带会出现不同程度的红移。看来, D -Thr-TPPZn 和 L -苯丙氨酸乙酯的作用模式可能与以前文献所报道的金属卟啉和氨基酸酯的结合模式有所不同。

有关 D -Thr-TPPZn 对氨基酸酯的分子识别的详细系统研究正在进行中。

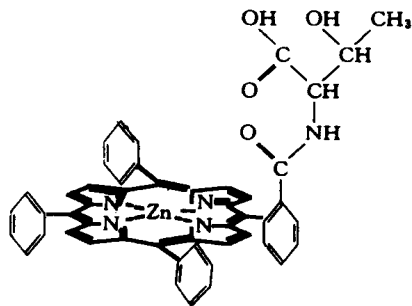


图 1 D -Thr-TPPZn 的结构

Fig. 1 The structure of D -Thr-TPPZn

参 考 文 献

- 1 Kuroda Y, Kato Y, Higashioji T, et al. Chiral amino acid recognition by a porphyrin-based artificial receptor. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 10905
- 2 Askew B, Ballester P, Buhner C, et al. Molecular recognition with convergent functional groups. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 1082
- 3 罗国添, 刘海洋, 黄锦汪, 等. 手性氨基酸尾式卟啉锌配合物对氨基酸酯的手性分子识别. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1997, 36 (4): 125
- 4 Smith K M. *Porphyrin and metalloporphyrins*. Amsterdam: Elsevier, 1975. 884

Synthesis and Characterization of Novel Amino Acid Tailed Porphyrinatozinc

Peng Xiaobin* Huang Jinwang You Changjiang Liu Haiyang Ji Liangnian

Abstract Using phase transfer catalyst, we have synthesized a kind of novel rigid chiral *D*-threonine tailed zinc porphyrin (*D*-Thr-TPPZn). The binding behavior between *D*-Thr-TPPZn and amino acid ester was investigated by UV-vis spectropic titration method. When *L*-phenylalanine ethyl ester was added to the solution of *D*-Thr-TPPZn, the peak of 556.3 nm blue-shifted, the maximal blue shift value is about 4 nm, and the absorption increases. The peak of 596.5 nm band is almost unchanged, but its absorption decreases slightly. It seems that the binding mode between *D*-Thr-TPPZn and amino acid esters is different from that reported before.

Keywords chiral tailed porphyrin, amino acid ester, UV-vis titration