

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^{*}

罗国添 刘海洋 黄锦汪 彭小彬 计亮年

(中山大学化学系, 广州 510275)

关键词 氨基酸尾式卟啉锌配合物, 氨基酸酯, 手性识别

分类号 O 614. 241

在蛋白质的生物合成中, 氨酰 t-RNA 合成酶对氨基酸表现出极为专一的选择性识别. 对氨基酸及其衍生物的分子识别研究是仿生化学领域的重要课题^[1]. 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此领域的研究热点之一^[2, 3]. 最近, 合成了手性苏氨酸尾式卟啉锌配合物, 发现它们对 *L*-, *D*-苯丙氨酸乙酯表现出手性分子识别 (图 1).

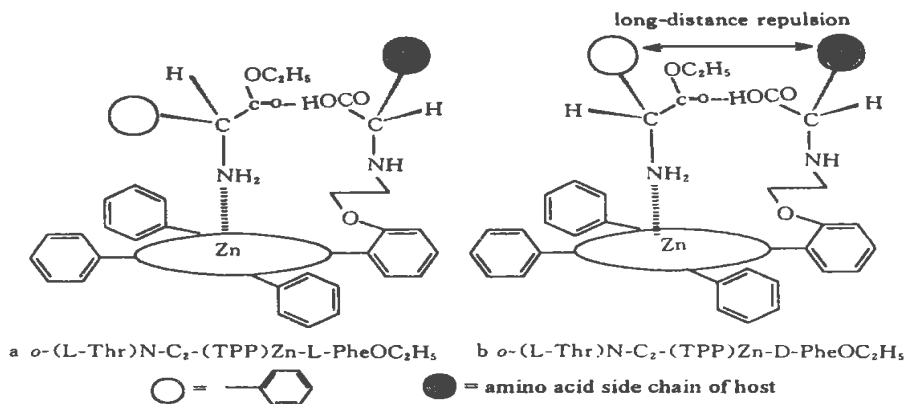


图 1 *o*-(*L*-Thr)*N*-C₂-(TPP)Zn 对苯丙氨酸乙酯的手性识别模式

Fig. 1 Recognition mode of phenylalanine ethyl esters by *L*-threonine tailed zinc porphyrin

甘氨酸尾式卟啉 *o*-GlyN-C₂-(TPP) 和手性苏氨酸尾式卟啉 *o*-ThrN-C₂-(TPP) 由 5-[*o*-(1-溴乙氧基苯基)]-10, 15, 20-三苯基卟啉与 *D*-, *L*-苏氨酸在一定条件下直接反应制得, 其锌配合物按常规方法制备. 自由卟啉和锌配合物都经 EA FAB-MS IR UV-Vis 和 ¹H NMR 表征. 为了考察手性苏氨酸卟啉锌配合物 [*o*-ThrN-C₂-(TPP)Zn] 对氨基酸酯的分子识别功能, 我们应用光谱滴定法在氯仿中分别测定了它们与 *D*-, *L*-苯丙氨酸乙酯的结合常数 (表 1). 从表 1 可以看出, 手性苏氨酸尾式卟啉锌配合物对 *D*-, *L*-苯丙氨酸乙酯表现出对映选择性识别. 当 *o*-ThrN-C₂-(TPP)Zn 的氨基酸为 *L* 型时, 配合物对 *L* 型苯丙氨酸乙酯的

国家自然科学基金 (29371033) 马灿安教育基金资助项目

收稿日期: 1997-05-20 罗国添, 男, 33 岁, 讲师, 江西赣南师范学院访问学者

结合常数约为 *D* 型苯丙氨酸乙酯的两倍, 即对 *L*-, *D* 苯丙氨酸乙酯表现出约 2: 1 的对映选择性; 当 *o*-ThrN-C₂-(TPP) Zn 的氨基酸为 *D* 型时, 情况正好相反. 可认为 *o*-ThrN-C₂-(TPP) Zn 对苯丙氨酸乙酯的对映选择性识别是由于“远程排斥作用”所导致的. 这种识别模式如图 1.

L 型氨基酸尾式锌卟啉 *o*-(*L*-Thr)N-C₂-(TPP) Zn 与苯丙氨酸乙酯结合时, 客体分子(苯丙氨酸乙酯)的氨基和羰基同时与主

体分子(尾式卟啉锌配合物)的中心金属离子锌(II)和尾端的羟基形成配位键和氢键, 这种“两点”结合作用固定了苯丙氨酸乙酯的方向; 当苯丙氨酸乙酯为 *L* 型时, 主体分子尾端氨基酸侧链基团与苯丙氨酸乙酯的苯基处于反式位置, 立体排斥小, 结合常数大(图 1, a); 当苯丙氨酸乙酯为 *D* 型时, 主体分子尾端氨基酸侧链基团与苯丙氨酸乙酯的苯基处于顺式位置, 立体排斥大, 故结合常数小(图 1, b). *D* 型氨基酸尾式锌卟啉 *o*-(*D*-Thr)N-C₂-(TPP) Zn 与苯丙氨酸乙酯结合时, 情况正好相反. 甘氨酸尾式卟啉锌配合物 *o*-GlyN-C₂-(TPP) Zn 与苯丙氨酸乙酯的结合常数数据(表 1)为此模式提供了旁证, 由于甘氨酸无手性, 不存在侧链位阻基团, 因此, 与 *o*-ThrN-C₂-(TPP) Zn 相比, *o*-GlyN-C₂-(TPP) Zn 对苯丙氨酸乙酯结合常数大, 但不表现手性识别. 其它氨基酸尾式卟啉锌配合物对氨基酸酯的手性识别及有关识别模式的研究仍在继续之中.

参 考 文 献

- 1 Mizutani T, Ema T, Yoshida T, et al. Recognition of α -amino acid esters by zinc porphyrin derivative via coordination and hydrogen bonding interaction: Evidence for two-point fixation from thermodynamic and induced circular dichroism spectroscopic studies. *Inorg Chem*, 1993, 32: 2072
- 2 Kurado Y, Kato Y, Higashioji T, et al. Chiral amino acid recognition by a porphyrin-based artificial receptor. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 10950
- 3 Crossley M J, Mackey L G, Try A C. Enantioselective recognition of histamine and lysine esters by porphyrin chiral clefts and detection of amino acid conformations in the bound state. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 1925

Chiral Molecular Recognition of Amino Acid Esters by Amino Acid Tailed Zinc Porphyrin

Luo Guotian Liu Haiyang Huang Jinwang Peng Xiaobin Ji Liangnian*

Abstract Chiral threonine tailed porphyrin were synthesized. Zinc complexes derived exhibited significant chiral recognition toward phenylalanine ethyl esters. Possible recognition mode was also suggested.

Keywords amino acid tailed zinc porphyrin, amino acid ester, chiral molecular recognition

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275

表 1 *o*-AAN-C₂-(TPP) Zn 与 *D*-, *L* 苯丙氨酸乙酯的结合常数 (氯仿, 298 K, $\lambda = 560.7 \text{ nm}$)

Tab. 1 Binding constants of *L*-, *D*-phenylalanine ethyl esters and *o*-AAN-C₂-(TPP) Zn

主体分子	K / M^{-1}		$\frac{K_{\text{al}}}{K_{\text{ad}}}$
	K_{al}	K_{ad}	
<i>o</i> -(<i>L</i> -Thr)N-C ₂ -(TPP) Zn	7 953	4 270	1.86
<i>o</i> -(<i>D</i> -Thr)N-C ₂ -(TPP) Zn	4 518	8 071	0.56
<i>o</i> -GlyN-C ₂ -(TPP) Zn	10 233	10 471	0.98