

手性苏氨酸卟啉锌配合物的圆二色谱*

彭小彬

(华南理工大学应用化学系, 广州 510641)

梁世强

(仲凯农业技术学院基础部, 广州 510225)

关键词: 手性氨基酸, 锌卟啉配合物, CD 光谱

作为重要的生物配体和强生色团, 卟啉化合物已经用于血红蛋白模型^[1]、电子转移功能^[2]和分子识别及催化研究^[3, 4]等仿生化学研究. 如何应用多肽的二级结构合成具有高效生物活性的仿生化合物是在这些研究领域进一步发展的关键. 圆二色谱 (Circular Dichroism, CD 光谱) 已经广泛用于研究手性化合物的结构. 在生物体中, 血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素 c 和 chlorophyll 聚集体等在 Soret 区表现出圆二色性, 在这些生物分子中, 蛋白链是与卟啉单元相连的. 虽然卟啉在 Soret 区有强的电子吸收谱带, 但是卟啉单元在 Soret 区并不表现出圆二色性, 而且蛋白质在 Soret 区既没有电子吸收光谱, 也没有 CD 光谱, 因此卟啉类生物大分子的 CD 光谱研究引起了人们很大的兴趣^[5-7]. 氨基酸是生物体系中非常重要的组成部分, 而且氨基酸具有手性中心. 为了研究生物体系中卟啉类化合

物的 CD 光谱的起源以及更好地对生物体系中的卟啉结构和功能进行模拟, 我们按已报导的方法合成了手性苏氨酸卟啉锌配合物 (Thr-COTPPZn), 本文着重研究了手性苏氨酸卟啉锌配合物的 CD 光谱.

1 实验

1.1 试剂

手性苏氨酸卟啉锌配合物 (L-Thr-COTPPZn, D-Thr-COTPPZn) 按已报导的方法合成^[8], 其结构如图 1 所示. 正丙胺 (C. P., Fluka 公司产品), 使用前进行精制. 方法如下: 将正丙胺与粒状 KOH 一起回流四小时, 然后蒸馏, 收集 47 ~ 48 °C 的馏分, 再用苄酮钠干燥. 氯仿 (A. R., 上海化学试剂一厂) 直接使用.

1.2 实验仪器及测试

CD 光谱是在 JASCO-715 型 CD 光谱仪上测定的, 扫描速度为 50 nm · min⁻¹, 谱带宽度 (Band width) 为 1.0 nm, 石英杯厚度为 2 mm, 所有的 CD 光谱都过去噪音处理, 所用的溶剂是 CHCl₃. 手性苏氨酸卟啉锌配合物的 CD 光谱滴定是在室温下, 在厚度为 2 mm、直径为 20 mm 的石英杯中, 往 0.50 cm³ 浓度为 2.2 × 10⁻⁵ ~ 8.5 × 10⁻⁵ mol · dm⁻³ 的手性苏氨酸卟啉锌配合物的氯仿溶液中, 不断加入正丙胺的氯仿溶液, 测定不同浓度的正丙胺溶液体系的 CD 光谱, 当体系中的正丙胺大大过量时 (99% 以上的卟啉已形成加合物), 所加正丙胺溶液

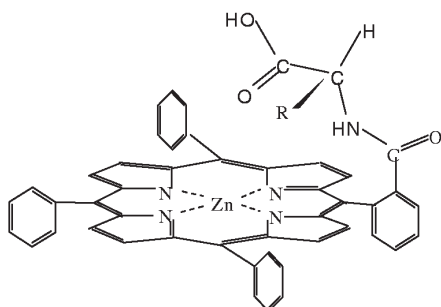


图 1 手性苏氨酸卟啉锌配合物的结构

Fig. 1 The structure of chiral threonine modified porphyrinatozinc (II)

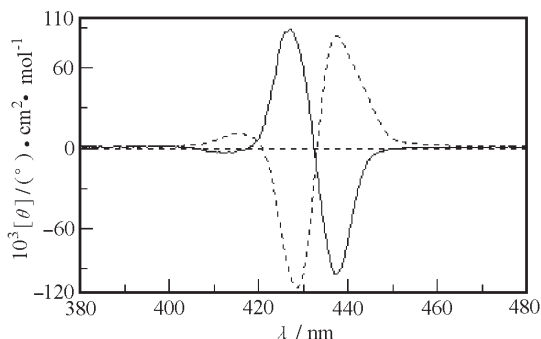


图2 手性苏氨酸卟啉锌配合物的 CD 光谱

Fig. 2 The CD spectrum of D-Thr-COTPPZn (solid) and L-Thr-COTPPZn (dashed)

The concentration of Thr-COTPPZn is $8.02 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (chloroform, room temperature)

的体积小于 0.05 cm^3 .

2 结果与讨论

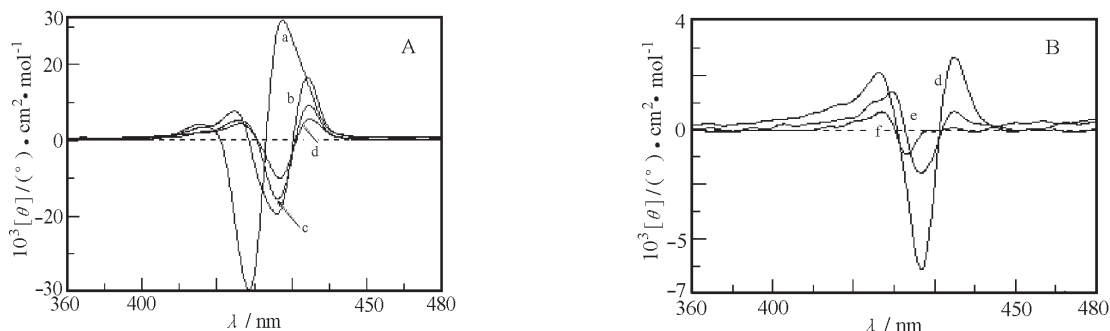
2.1 CD 光谱

合成的以羰基相连的手性苏氨酸卟啉锌配合物在 Soret 区都表现出分裂的 CD 光谱, 如图 2 所示.

从图 2 可知, 手性苏氨酸卟啉锌配合物的 CD 光谱有如下两个特征: (1) 手性苏氨酸卟啉锌配合物在 Soret 区表现出分裂的 CD 光谱; (2) 手性苏氨酸卟啉锌配合物的 CD 光谱由氨基酸残基的构型决定. 当氨基酸残基是 L- 构型时, CD 光谱在长波处表现出正的 Cotton 效应, 在短波处表现出负的 Cotton 效应; 当氨基酸残基是 D- 构型时, CD 光谱在长波处表现出负的 Cotton 效应, 在短波处表现出正的 Cotton 效应.

当卟啉环上存在其它手性生色团时, 这种生色团只有与卟啉单元存在相互作用, 并且生色团的电跃迁偶极矩与卟啉单元的电跃迁偶极矩能有效地耦合时, 卟啉化合物在 Soret 区才会表现出分裂的 CD 光谱. 一般来说, 手性基团接在四苯基类卟啉的苯环对位上的手性单卟啉在 Soret 区都不会表现出 CD 光谱, 以柔性碳链相连的手性苏氨酸残基接在苯环邻位上的手性苏氨酸单卟啉在 Soret 区也没有明显的 CD 光谱^[7]. 这是由于卟啉大环的构象不固定, 与手性碳原子相连的生色团不能与卟啉大环耦合. 手性苏氨酸卟啉锌配合物的 CD 光谱表明: 手性卟啉的氨基酸残基和卟啉单元的构象是相对固定的. 致使手性苏氨酸的构象相对固定的作用力是卟啉平面与氨基酸残基之间的分子内相互作用. 合成的 Thr-COTPPZn 的 CD 光谱的符号与手性苏氨酸的手性有直接的关系. 虽然由于卟啉平面的对称性, 卟啉单元在 Soret 区没有 CD 光谱, 但是卟啉单元在 Soret 区有很强电子吸收, 而且氨基酸在 Soret 区既没有电子吸收光谱也没有 CD 光谱, 表明手性苏氨酸卟啉锌配合物的 CD 光谱与卟啉单元以及手性苏氨酸残基都有关系. 手性化合物强的、分裂的 CD 光谱需要两个生色团之间的电跃迁或磁跃迁偶极距产生耦合^[9, 10]. 卟啉环是一个生色团, 氨基酸残基上的生色团只有羰基. 因此可以得出结论: Thr-COTPPZn 在 Soret 区的 CD 光谱是氨基酸残基上的羰基与卟啉单元之间的耦合产生的.

虽然卟啉环是一个相对刚性的大环, 但是卟啉大环存在着多种构象^[11], 卟啉大环可能发生变形、

图3 正丙胺滴定 L-Thr-COTPPZn 的 CD 谱(CHCl₃, 室温)Fig. 3 The CD spectrum of titration of L-Thr-COTPPZn with *n*-propylamine

[L-Thr-COTPPZn] = $1.32 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, [*n*-propylamine] / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$): (a) 0, (b) 1.664×10^{-4} , (c) 5.048×10^{-4} , (d) 1.224×10^{-3} , (e) 6.684×10^{-3} , (f) 1.562×10^{-2}

扭曲或皱折. 如果卟啉大环本身的变形、扭曲或皱折是任意的, 卟啉与其它分子相互作用或分子内存在相互作用时, 分子内的相互作用力或分子间的相互作用力都可能使得卟啉存在一些优先构象. 在手性苏氨酸卟啉锌配合物中, 由于锌原子与卟啉大环的四个吡咯氮原子配位, 卟啉大环可能发生的变形、扭曲或皱折受到限制, 卟啉平面与氨基酸残基之间的分子内相互作用都能使氨基酸残基的构象得到固定. 这种分子内相互作用是 Thr-COTPPZn 在 Soret 区产生 CD 光谱的起因.

2.2 CD 光谱滴定

CD 光谱滴定实验也证实了以上的结论. 将正丙胺滴加到手性氨基酸卟啉锌配合物溶液中时, 体系的 CD 光谱发生变化. 图 3 是用正丙胺滴定 L-Thr-COTPPZn 时 CD 光谱的变化情况. 从图中可以看出, 随着正丙胺浓度的增大, L-Thr-COTPPZn 的 CD 光谱逐渐减弱. 当正丙胺的浓度达到某一范围时, 体系的 CD 光谱出现了两个 Cotton 效应. 令人惊奇的是, 当正丙胺大大过量时, CD 光谱发生反转, 但 CD 光谱强度大大减弱.

众所周知, 胺类化合物很容易与锌配位形成配合物. 正丙胺的氨基与锌卟啉形成配位键的能力比氨基酸残基与手性苏氨酸卟啉配合物的分子内相互作用要强很多. 而且, 锌卟啉一般是形成五配位的配合物, 当正丙胺与锌配位之后, 氨基酸残基与手性苏氨酸卟啉配合物的分子内相互作用减小, 氨基酸残基的羧基与卟啉平面的距离增大, Soret 区电跃迁偶极矩极化角度增大, 羧基与卟啉单元跃迁矩之间的耦合减弱. 因此, CD 光谱减弱.

卟啉的 CD 光谱在 Soret 区的形状对卟啉环上的取代基特别是对能够导致卟啉 Soret 区电跃迁偶极矩的极化方向改变的构象的变化很敏感. 在用正丙胺滴定 L-Thr-COTPPZn 时的 CD 光谱在 Soret 区具有两个正的 Cotton 效应表明, 卟啉 Soret 区的两个电跃迁偶极矩极化后的夹角在 $45 \sim 75^\circ$ 之间^[12], 当正丙胺大大过量时, 手性苏氨酸卟啉的 CD 光谱发生了反转. 正丙胺与锌原子配位不可能改变手性苏氨酸残基的构型, 使卟啉 CD 光谱发生反转的原因是什么呢?

卟啉化合物的 CD 光谱强度的大小和 Cotton 效应的符号与这些手性卟啉分子表现出的分子内相互

作用的大小和种类有关. Thr-COTPPZn 中氨基酸残基上的羟基与卟啉中心锌原子之间的配位作用为吸引作用. 因为氨基酸卟啉锌配合物分子内存在着上述相互作用, 而且氨基酸残基是通过相对刚性的羰基连接在苯环上的, 所以在这些力的作用下卟啉大环会产生一定的变形. 当手性苏氨酸卟啉锌配合物与正丙胺配位后, 苏氨酸残基不能继续与卟啉环上的锌原子配位, 氨基酸残基与卟啉大环之间表现为排斥力. 此时, 卟啉大环变形的方向与分子内相互作用表现为吸引力, 卟啉大环变形的方向相反, 因此 Cotton 效应发生反转. 由于此时分子内的排斥作用比手性苏氨酸卟啉的分子内吸引作用小很多, 因此 CD 光谱的强度也小很多.

综上所述, 氨基酸残基上羰基与卟啉单元之间的耦合是手性氨基酸卟啉配合物在 Soret 区具有分裂的 CD 光谱的根源. 氨基酸残基与卟啉单元的分子内相互作用是产生这种耦合作用的前提.

References

- 1 Collman J P, Gange R R, Reed C A, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, **97**: 1427
- 2 McIntosh A R, Siemiarzuck A, Bolton J R, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**: 7215
- 3 Groves J T, Myers R S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**: 5791
- 4 Nishino N, Mihara H, Hasegawa R, *et al.* *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**: 692
- 5 Mizutani T, Ema T, Yoshida T, *et al.* *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**: 3558
- 6 Matile S, Berova N, Nakanishi K, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 5198
- 7 Liu H Y, Huang J W, Ji L N, *et al.* *Chem. Commun.*, **1997**: 1575
- 8 Peng X B, Huang J W, Ji L N, *et al.* *Acta Scien. Natu. Univ. Sunyatseni*, **1998**, **37**(4): 130
[彭小彬, 黄锦汪, 计亮年等, 中山大学学报(自然科学版) (*Zhongshan Daxue Xuebao*), **1998**, **37**(4): 130]
- 9 Stephen M S. *Molecular Optical Activity & the Chiral Discriminations*. London: Cambridge University Press. **1982**
- 10 Harada N and Nakanishi K. *Circular Dichroic Spectroscopy; Excitation Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1st Edn., **1983**
- 11 Song X Z, Jentzen W, Jaquinod L. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**: 2117
- 12 Hsu M C, Woody R W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, **93**: 3515

CD Spectrum of Chiral Threonine Modified Porphyrinatozinc (II)

Peng Xiao-Bin

(*Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641*)

Liang Shi-Qiang

(*Zhongkai College of Agricultural Technology, Guangzhou 510225*)

Abstract The synthesized chiral amino acid modified porphyrinatozinc(II) exhibited characterized CD spectrum in Soret region. The coupling between the carbonyl group of the amino acid residue and the porphyrin unit is the origin of the CD spectrum. The premise of the above coupling is the intramolecular interaction between the amino acid residue and the porphyrin unit.

Keywords: Chiral amino acid, Porphyrinatozinc(II), CD spectrum