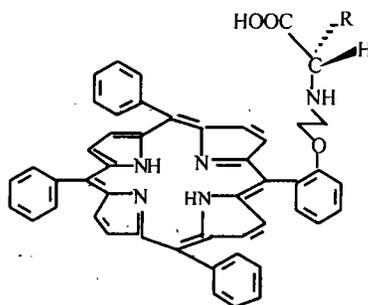


新型氨基酸尾式卟啉及其锌配合物的合成与表征

罗国添* 李 蕾 练 萍 郭国瑞
(赣南师范学院化学化工系, 赣州 341000)

关键词: 氨基酸 卟啉 配合物 合成 表征
分类号: O614.24*1 O629.71

金属卟啉配合物作为主体分子对氨基酸酯及其衍生物的分子识别研究是当今卟啉仿生化学的重要课题^[1-6]。这一领域的研究成果在生物传感器的研制, 癌症的诊断和治疗, 模拟含卟啉生物大分子的功能以及在生物大分子构象和类型的识别研究中具有潜在的应用价值^[7]。氨基酸是弱的电子授体, 将其连接在卟啉分子中可以改变卟啉配体的受授性质, 同时氨基酸尾式卟啉更接近天然卟啉。另外, 氨基酸是蛋白质的主要组成部分, 在蛋白质的生物合成过程中, 对氨基酸及其衍生物的识别是关键的一步。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。最近, 我们首次合成了一类新型手性氨基酸尾式卟啉 (*o*-AA-NC₂-OTPP) (结构见图 1) 及其锌配合物, 尚未见文献报道, 并用元素分析, IR, UV-Vis 和质谱进行了结构表征。



R = H; CH₃; CH₃CH(OH); C₆H₅CH₂;
AA = Gly; Ala; Thr, Phe

图 1 氨基酸尾式卟啉的结构

Fig. 1 Structure of amino acid tailed porphyrin
(*o*-AA-NC₂-OTPP)

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer 204 型元素分析仪; ZAB-MS 质谱仪 (FAB 源); Shimadzu MPS-2000 紫外可见光度计; Nicolet AVATAR 360 FT-IR 光谱仪。

5-[邻-(2-溴乙氧基)苯基]-10, 15, 20-三苯基卟啉参照文献^[8]方法合成, 并经元素分析、红外光谱和质谱所证实; 锌的测定采用 EDTA 滴定法; 氨基酸为生化试剂; Si-G 为层析纯; 其它试剂均为分析纯。

1.2 氨基酸尾式卟啉 (*o*-AA-NC₂-OTPP) 及其锌配合物的合成

收稿日期: 2000-03-27。收修改稿日期: 2000-05-29。

江西省教委自然科学基金资助课题 (No. 9701231)。

* 通讯联系人。

第一作者: 罗国添, 男, 36 岁, 副教授; 研究方向: 精细有机合成及生物无机化学。

将 2.5mmol *L*- 或 *D*- 氨基酸溶于 20.0mL DMF 中, 加入无水碳酸钾 4.0g, 室温下搅拌 3 小时, 得黄色澄清溶液, 再加入 0.30mmol 5-[邻-(2-溴乙氧基)苯基]-10, 15, 20-三苯基卟啉 (已溶于 20mL DMF 中) 和 2.0mL 氢氧化钠干燥过的三乙胺, 装上无水氯化钙干燥管, 于室温下避光搅拌约 48 小时, 用薄层层析监测反应过程。反应基本完成后, 将反应混合物倒入饱和食盐水中, 用氯仿萃取, 真空干燥, 得粗产物。用硅胶 G 柱层析, 氯仿作洗脱剂, 再用氯仿-乙醇重结晶, 得纯 *o*-AA-NC₂-OTPP, 产率为 10% ~ 15%。锌卟啉配合物按文献^[9]方法制备。我们利用这一方法合成了 *L*-/*D*- 苏氨酸、*L*-/*D*- 苯丙氨酸、*L*-/*D*- 丙氨酸和甘氨酸尾式卟啉及其锌配合物。

2 结果与讨论

2.1 元素分析及质谱

氨基酸尾式卟啉及其锌配合物的元素分析结果见表 1。FAB-MS 准分子离子峰为(实测/计算): *o*-Ala-NC₂-OTPP: 745/746; *o*-Ala-NC₂-OTPP · Zn: 808/809; *o*-Thr-NC₂-OTPP: 775/776, *o*-Thr-NC₂-OTPP · Zn: 839/839; *o*-Phe-NC₂-OTPP: 821/822, *o*-Phe-NC₂-OTPP · Zn: 884/885; *o*-Gly-NC₂-OTPP: 731/732, *o*-Gly-NC₂-OTPP · Zn: 794/795。这些数据表明, 所合成的产物是目标化合物。

表 1 氨基酸尾式卟啉配体及其锌配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis Data of Amino Acid Tailed Porphyrin and their Zinc Complexes(cal.)

compound	molecular	C%	H%	N%	Zn%
<i>o</i> -Ala-NC ₂ -OTPP	C ₄₉ H ₃₉ N ₅ O ₃	79.00(78.91)	6.40(6.62)	9.50(9.39)	
<i>o</i> -Thr-NC ₂ -OTPP	C ₅₀ H ₄₁ N ₅ O ₄	77.30(77.40)	5.03(5.33)	8.92(9.03)	
<i>o</i> -Phe-NC ₂ -OTPP	C ₅₅ H ₄₃ N ₅ O ₃	80.51(80.37)	5.18(5.27)	8.40(8.52)	
<i>o</i> -Gly-NC ₂ -OTPP	C ₄₈ H ₃₇ N ₅ O ₃	78.63(78.78)	5.00(5.10)	9.40(9.57)	
<i>o</i> -Ala-NC ₂ -OTPP · Zn	C ₄₉ H ₃₇ N ₅ O ₃ Zn	72.85(72.73)	4.40(4.61)	8.43(8.65)	8.30(8.08)
<i>o</i> -Thr-NC ₂ -OTPP · Zn	C ₅₀ H ₃₉ N ₅ O ₄ Zn	71.40(71.56)	4.50(4.68)	8.21(8.34)	7.60(7.79)
<i>o</i> -Phe-NC ₂ -OTPP · Zn	C ₅₅ H ₄₁ N ₅ O ₃ Zn	74.75(74.61)	4.40(4.67)	7.85(7.91)	7.51(7.39)
<i>o</i> -Gly-NC ₂ -OTPP · Zn	C ₄₈ H ₃₅ N ₅ O ₃ Zn	72.60(72.50)	4.20(4.44)	8.60(8.81)	8.05(8.22)

由上表可以看出, 新型氨基酸尾式卟啉及其锌配合物的实验值与计算值基本吻合。

2.2 紫外光谱

氨基酸尾式卟啉及其锌配合物在氯仿溶液中的紫外-可见光谱数据列于表 2。

表 2 氨基酸尾式卟啉及其锌配合物的紫外-可见光谱

Table 2 UV-Vis Spectra of Amino Acid Tailed Porphyrin and their Zinc Complexes(CHCl₃, 298K)

compound	UV-Vis, λ/nm(lg(ε/(L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹)))				
	soret	Q			
TPP	417.9(5.36)	514.9(4.01)	549.5(4.40)	590.1(4.38)	646.9(3.80)
<i>o</i> -Ala-NC ₂ -OTPP	414.5(5.20)	517.2(4.10)	553.6(4.32)	606.7(4.26)	643.5(3.21)
<i>o</i> -Thr-NC ₂ -OTPP	415.8(5.66)	518.3(4.26)	541.7(4.46)	590.8(4.51)	642.7(3.90)
<i>o</i> -Phe-NC ₂ -OTPP	416.9(5.33)	514.1(4.23)	549.3(4.26)	590.5(3.81)	644.9(3.01)
<i>o</i> -Gly-NC ₂ -OTPP	417.5(5.41)	515.9(4.12)	551.5(4.02)	587.5(4.15)	645.5(3.16)
ZnTPP	418.3(5.09)		547.1(4.23)	582.9(4.26)	
<i>o</i> -Ala-NC ₂ -OTPP · Zn	419.7(5.06)		557.1(4.25)	600.9(4.03)	
<i>o</i> -Thr-NC ₂ -OTPP · Zn	418.9(5.30)		556.9(4.41)	600.7(4.11)	
<i>o</i> -Phe-NC ₂ -OTPP · Zn	420.1(5.14)		554.9(4.14)	601.3(3.73)	
<i>o</i> -Gly-NC ₂ -OTPP · Zn	418.5(5.31)		558.3(3.98)	601.1(4.06)	

由表 2 可知,与锌四苯基卟啉 ZnTPP 相比, *o*-AA-NC₂-OTPP · Zn 的 Q 带显示 8 ~ 12nm 的红移, Soret 带红移不明显;而与四苯基卟啉 TPP 相比,自由卟啉 *o*-AA-NC₂-OTPP 的紫外-可见光谱并没有表现出明显的红移。显然, *o*-AA-NC₂-OTPP · Zn 的 Q 带的红移与金属锌的配位作用密切相关^[10]。这也是形成锌卟啉的主要特征^[11]。

2.3 红外光谱

氨基酸尾式卟啉及其锌配合物的红外光谱数据见表 3。

表 3 氨基酸尾式卟啉及其锌配合物的红外光谱数据

Table 3 Infrared Spectra Data of Amino Acid Tailed Porphyrin and these Zinc Complexes (KBr, cm⁻¹)

compound	$\nu_{\text{N-H}}(\text{amino acid})$	$\nu_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}(\text{phenyl})$	$\nu_{\text{C=N}}(\text{pyrrole})$	$\delta_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$
<i>o</i> -AlaNC ₂ -OTPP	3413. 8s	3340. 8s	3203. 3s	1725. 8s	1592. 1s	1340. 1s	980. 8m
<i>o</i> -AlaNC ₂ -OTPP · Zn	3416. 3s		3200. 3s	1726. 3s	1595. 9s	1337. 2s	
<i>o</i> -Thr-NC ₂ -OTPP	3420. 5s	3335. 2s	3204. 1s	1727. 3m	1594. 0s	1340. 3s	978. 9m
<i>o</i> -Thr-NC ₂ -OTPP · Zn	3423. 6s		3203. 2s	1728. 3m	1593. 5s	1338. 2s	
<i>o</i> -Phe-NC ₂ -OTPP	3425. 1s	3345. 1s	3201. 1s	1734. 2m	1594. 8s	1336. 3s	979. 1m
<i>o</i> -Phe-NC ₂ -OTPP · Zn	3427. 9s		3202. 5s	1736. 2m	1596. 2s	1341. 6s	
<i>o</i> -Gly-NC ₂ -OTPP	3412. 4s	3342. 3s	3201. 9s	1725. 8m	1593. 1s	1340. 9s	981. 3m
<i>o</i> -Gly-NC ₂ -OTPP · Zn	3415. 1s		3203. 4s	1726. 6m	1596. 3s	1341. 0s	

从表 2 可以看出, 3200cm⁻¹、1730cm⁻¹ 附近有强吸收表明产物中存在羧酸键, 归属于 $\nu_{\text{O-H}}$ 、 $\nu_{\text{C=O}}$ 伸缩振动; 与配体的红外光谱数据比较, 3340cm⁻¹ 和 980cm⁻¹ 附近处的吸收峰消失, 表明锌已与卟啉环中的氮原子配位^[12]; $\nu_{\text{C=O}}$ 在配合物形成前后位移不明显, 表明氨基酸的羧基未与锌配位^[13]。

有关它们对氨基酸酯的分子识别功能研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Tadashi Mitutani et al *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 2072.
- [2] Yasuhisan Kurado et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 10950.
- [3] Maxwell J. Croshey et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 1925.
- [4] LUO Guo-Tian(罗国添), LIU Hai-Yang(刘海洋), HUANG Jin-Wang(黄锦汪) et al *Zhongshan Daxue Xuebao (Acta Naturae Universitatis Sunyatseni)*, **1997**, **36**, 125.
- [5] LIU Yu(刘育), LI Bin(厉斌), LI Zi-Yun(李自运) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Univ.)*, **1998**, **19**(9), 1440
- [6] Askew B., Ballester P., Buhr C. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 1082.
- [7] LIU Hai-Yang(刘海洋), HUANG Jin-Wang(黄锦汪), LUO Guo-Tian(罗国添) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**(1), 1.
- [8] JI Liang-Nian(计亮年), QIN Xia(覃夏), HUANG Jin-Wang(黄锦汪) et al *Zhongshan Daxue Xuebao (Acta Naturae Universitatis Sunyatseni)*, **1993**, **32**(2), 1.
- [9] Smith K. M. *Porphyrin and Metalloporphyrins*, Amsterdam: Elsevier, **1975**, 884.
- [10] LIU Hai-Yang(刘海洋), HUANG Jin-Wang(黄锦汪), JI Liang-Nian(计亮年) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Univ.)*, **1998**, **19**(4), 511.
- [11] WANG Jing-Qiu(王静秋), JIA Mi-Ying(贾密英), YANG Ai-Qun(杨爱群) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1994**, **10**(2), 139.
- [12] JI Sheng-Fu(季生福), JI Wei-Jie(季伟捷), JI Liang-Nian(计亮年) et al *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*

(*Spectroscopy and Spectral Analysis*), **1996**, **16**(3), 43.

[13] NI Chun-Lin(倪春林), WANG Jing-Qiu(王静秋), JIA Mi-Ying(贾密英) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **1997**, **13**(1), 115.

The Synthesis and Characterization of New Amino Acid Tailed Porphyrin and their Zinc Complexes

LUO Guo-Tian* LI Lei LIAN Ping GUO Guo-Rui

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Gannan Teachers' College, Ganzhou 341000*)

The amino acid tailed porphyrin and their zinc complexes were firstly synthesized. They were characterized by FAB-MS, IR, UV-Vis, elemental analysis and chemical analysis.

Keywords: amino acid porphyrin complex synthesis
characterization