

探索叶绿素诱导圆二色性起源的人造模型*

刘海洋¹⁾ 黄锦汪¹⁾ 彭 斌¹⁾ 田 瑛²⁾ 计亮年¹⁾

(1)中山大学化学系,广州 510275; 2)兰州大学应用有机化学国家重点实验室)

关键词 双卟啉,诱导圆二色性,叶绿素模型

分类号 O 611.6, O 614.241

圆二色(CD)谱是研究有机分子空间结构的有效手段.卟啉发色基团的结构是对称的,通常不显示光学活性.然而,人们很早就注意到在叶绿素、血红蛋白、肌红蛋白和细胞色素 C 等生物大分子中,其卟啉发色基团是光学活性的——即表现出诱导圆二色性(ICD)^[1].利用人工合成的模型化合物可以简化对这些生物分子 ICD 起源的研究.在光合作用系统中,光反应中心是靠蛋白质氨基酸残基间的氢键或水的氢键结合在一起的镁卟啉二聚体.最近,我们成功地合成了以 L-苯丙氨酸为桥基通过共价键连接在一起的卟啉二聚体(图 1).化合物 2 在 Soret 带表现出强的 ICD,它为探索叶绿素 ICD 的起源提供了一个很好的研究模型.

(1)化合物的合成与表征 利用 5-[*o*-(1-溴乙氧基)苯基]-10, 15, 20-三苯基卟啉与 L-苯丙氨酸在一定条件下直接反应制得自由卟啉二聚体 1,然后按照一般锌卟啉的制备方法制得其锌配合物 2.化合物的表征数据说明所合成的化合物与图 1 所示目标化合物相符:

1,元素分析 $k\%$ ($C_{101}N_9H_7O_4$), 实测值(理论值): C 81.55(82.06), H 5.38(5.08), N 8.63(8.53); FAB-MS 1479($M+2$)⁺; IR(KBr 压片): 3 318 cm^{-1} (吡咯 N-H), 1 735 cm^{-1} (C=O); $\lambda_{max}/nm(\lg\epsilon)$: 416.7(5.66), 514.9(4.26), 549.3(3.91), 589.1(3.81), 645.9(3.61); ¹H-NMR(90MHz, CDCl₃) δ /ppm: 5.22~5.29 2H, 6.05~6.40 3H(L-苯丙氨酸芳环质子), -2.38 2H, -2.96 2H(吡咯 N-H); 2,元素分析 $k\%$ ($C_{101}N_9H_7O_4Zn$), 实测值(理论值): C 75.17(75.60), H 4.59(4.43), N 8.48(7.86); FAB-MS 1 604($M+1$)⁺; IR(KBr 压片): 1 728 cm^{-1} (C=O); $\lambda_{max}/nm(\lg\epsilon)$: 418.7(6.10), 551.3(4.74),

图 1 L-苯丙氨酸桥联卟啉二聚体的结构

Fig. 1 The structure of porphyrin dimer covalently linked by L-phenylalanine

* 国家自然科学基金、广东省自然科学基金和马灿安教育基金资助项目

收稿日期: 1996-07-05 刘海洋,男,30岁,博士生,讲师.

596. 3(4. 15).

(2)化合物的 CD谱 1和 2的 CD谱通过 JASCO-20C型 CD谱仪测得(室温,氯仿溶剂). 1表现出弱的诱导 CD,而 2却表现出强的不对称型诱导 CD(410 nm, $\Delta\epsilon$ - 3.8; 430 nm, $\Delta\epsilon$ + 31.2). 氨基酸酯- 锌卟啉超分子体系中,氨基酸酯羰基的电、磁跃迁矩与卟啉 Soret 谱带电跃迁的偶合是导致 ICD的主要原因^[2]. 导致 2诱导 CD的机理可能包括立体位阻效应使 L-苯丙氨酸的羰基与两个卟啉环之间的相对位置得以固定,羰基的磁跃迁矩($n\pi^*$ 跃迁)和电跃迁矩($\pi\pi^*$ 跃迁)与卟啉 Soret 谱带电跃迁矩的偶合; L-苯丙氨酸苯环电跃迁矩与卟啉 Soret 谱带电跃迁矩的偶合; 2个卟啉环 Soret 谱带的手性激发态偶合; 卟啉周边大的手性取代基与锌卟啉环之间的立体相互作用引起卟啉环的不对称皱折. 1表现出弱的 ICD而 2却表现出强的 ICD的事实说明锌的配位对 2诱导 CD的产生具有重要贡献. 从 UV-Vis 看, 1的吸收峰位置与四苯基卟啉基本一致; 2的 Q 带位置与四苯基卟啉锌配合物相比却发生了显著红移,而且在 Soret 谱带长波一侧还观察到一个肩峰. 2在 UV-Vis 谱的变化是卟啉环发生皱折的表现^[3],可以推断,卟啉环的不对称皱折可能是导致 2诱导 CD的直接原因. 进一步的研究仍在继续之中.

参 考 文 献

- 1 Claude Houssier, Kenneth Sauer. Circular dichroism and magnetic circular dichroism of the chlorophyll and protochlorophyll pigments. *J Am Chem Soc*, 1970, 92 779
- 2 Tadashi Mizutani. Mechanism of induced circular dichroism of amino acid ester-porphyrin supramolecular systems. Implications to the origin of the circular dichroism of hemoprotein. *Inorg Chem*, 1994, 33 3558
- 3 Barkigia K M. Nonplanar porphyrins. X-ray structures of (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethyl- and - octamethyl- 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphinato) zinc(II). *J Am Chem Soc*, 1990, 112 8851

An Artificial Model for the Study of Induced Circular Dichroism of Chlorophyll

Liu Haiyang* Huang Jinwang Peng Bin Tian Xuan Ji Liangnian

Abstract A new porphyrin dimer **1** and its zinc complex **2** were prepared. Compound **2** exhibited strong unsymmetrical split induced circular dichroism (ICD) in the Soret absorption region and constructed a good model for the study of ICD of chlorophyll.

Keywords porphyrin dimer, induced circular dichroism, artificial model of chlorophyll

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275