

藻胆色素与半胱氨酸残基的结合*

程凌江 蒋丽金 马金石

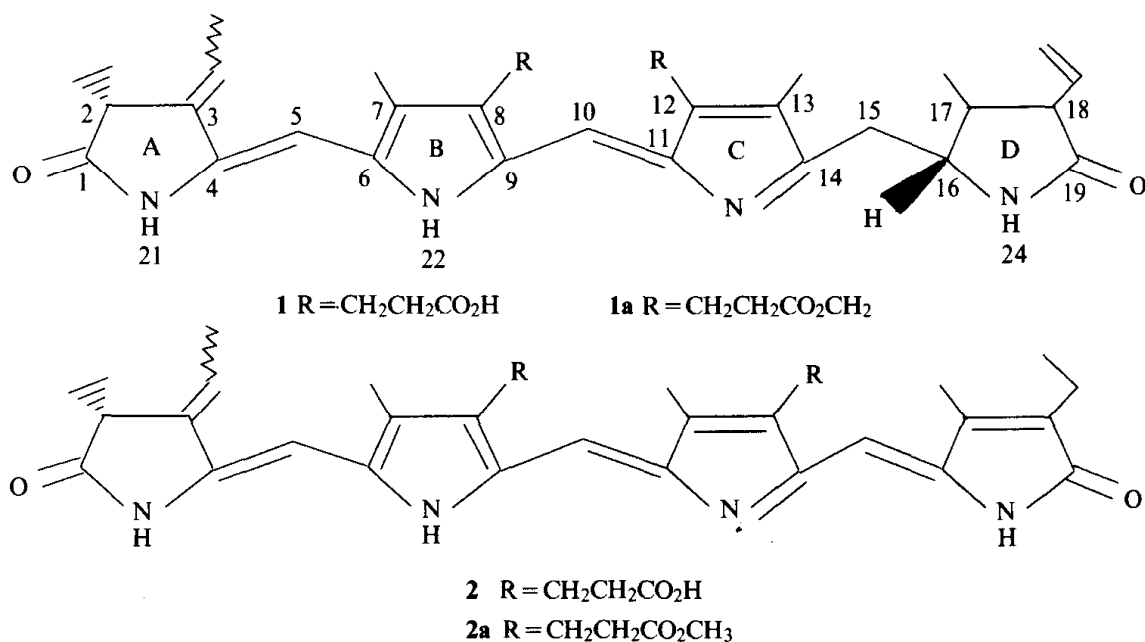
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘 要

本文对藻胆色素与半胱氨酸残基的结合反应进行了试验, 通过藻红胆素二甲酯、藻蓝胆素二甲酯分别与半胱氨酸甲酯、谷胱甘肽(还原型)二甲酯的反应得到了一些与藻胆蛋白上发色团具有相同共价结构的化合物. 这些化合物与其他胆色素类化合物不同的是有很强的荧光发射和圆二色效应. 化合物的圆二色效应分析表明, 藻胆色素与半胱氨酸甲酯、谷胱甘肽(还原型)二甲酯反应时得到的产量较大的异构体与藻胆蛋白上的发色团具有相同的立体结构.

关键词: 藻胆色素, 半胱氨酸残基, 生物合成, 立体化学, 分子内氢键

藻胆蛋白是藻类光合作用的辅助色素. 在藻胆蛋白中, 起吸光作用的是与多肽链以共价键结合的开链四吡咯发色团, 通称藻胆色素. 藻红胆素(1)和藻蓝胆素(2)是最常见两种藻胆色素.



本文 1990 年 10 月 22 日收到, 1991 年 3 月 28 日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目, 并得到北京市中关村地区联合分析测试中心基金资助.

藻胆色素与多肽链结合的常见方式是其 3' 位与半胱氨酸残基中的巯基以硫醚键的形式结合. 在藻胆蛋白的生物合成过程中, 藻胆色素的合成与脱辅蛋白的合成是分别独立地进行的, 它们结合的化学反应是藻胆蛋白生物合成中的最后一个化学反应^[1-4]. 简单的巯基化合物与 **1a, 2a** 及其 A 环的模型化合物的加成反应已有报道^[5-8], 并且分离、鉴定了 β -巯基乙醇与 **1a, 2a** 的加成产物^[7,8]. 本文的工作是文献[7,8]的进一步深化, 报道 **1a, 2a** 与半胱氨酸残基的加成反应, 并对产物的化学结构和立体化学进行探讨.

一、实 验

UV-vis 用 HP-8451A 型仪测定. IR 用 Perkin-Elmer 983G 型测定, KBr 压片. ¹H NMR 用 Varian XL-400 或 XL-200 型测定, 溶剂 CDCl₃, 内标 TMS. MS 用 ZAB-HS 色质联用仪, FAB 离子源. 圆二色谱用日立 J-20 型测定. 荧光光谱用日立 850 型测定. 均在室温下进行常规测试. 硅胶 G 为青岛海洋化工厂; 谷胱甘肽(还原型)为上海生物化学研究所; 其他均为北京化工厂生产.

1. 半胱氨酸甲酯(3)和谷胱甘肽(还原型)二甲酯(4) 依次文献[9,10]方法合成 **1a, 2a** 按文献[11]提取.

2. 2a 与 3 的反应 将 46 mg **2a** 溶于 70 ml 甲醇, 通氩气 20 min 后加入 680 mg **3** 和 2 ml 浓氨水. 在氩气保护下暗处室温搅拌 11h. 混合物中加入氯仿 100 ml, 水洗 (4 × 200 ml) 并干燥后减压旋转蒸发至干. 硅胶薄层色谱分离提纯, 展开剂: 四氯化碳: 乙酸乙酯: 甲醇 = 6:5:1. 主要产物为两条蓝带和一条红带. 用甲醇处理过的硅胶板纯化一次. 蓝带为加成物 (2R, 3R, 3'S) 和 (2R, 3R, 3'R)-3-氢-3'-半胱氨酸硫基藻蓝胆素三甲酯 (**5a, b**, $R_f = 0.33, 0.38$, 产率分别为 2%, 9%); 红带为副产物 3,4,5-三氢-3'-半胱氨酸硫基藻蓝胆素三甲酯 (**6**, $R_f = 0.67$, 产率 1%).

5: UV-vis: $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 276, 348, 580 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3\text{-Zn(OAc)}_2) = 360, 655 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3\text{-AcOH}) = 350, 616 \text{ nm}$. IR: $\nu_{\max}(\text{KBr}) = 3397(\text{NH}), 2931(\text{CH}), 1729, 1695, 1677(\text{CO}), 1450, 1445, 1435, 1170\text{cm}^{-1}$. MS: $m/z(\text{FAB}) = 780(\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}), 749(\text{M}^+), 646(\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{H}), 614(\text{M}^+ - 3), 529(\text{M}^+ - 3 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3), 492(\text{M}^+ - 3 - \text{D 环}), 418(\text{M}^+ - 3 - \text{D 环} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)$. ¹H NMR: $\delta(\text{CDCl}_3)$ **5a**: 1.071 (t, $J = 7\text{Hz}$, 3H, 18-CH₃), 1.421 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 3H, 2-CH₃), 1.642 (d, $J = 6.6\text{Hz}$, 3H, 3'-CH₃), 2.052, 2.098, 2.120, 2.128 (11H, 7, 13, 17-CH₃, 18-CH₂), 2.563 (t, $J = 7\text{Hz}$, 4H, α -CH₂), 2.318 (m, 1H, 2-H), 2.932 (m, 6H, β -H, β_1 -H), 3.150 (m, 2H, 3-H, 3'-H), 3.680, 3.724 (s, 9H, CO₂CH₃), 4.150 (m, 1H, α_1 -H), 5.900 (s, 2H, 5, 15-H), 6.869 (s, 1H, 10-H); **5b**: 1.110 (t, $J = 7\text{Hz}$, 3H, 18-CH₃), 1.347 (d, $J = 8.2\text{Hz}$, 3H, 2-CH₃), 1.931 (d, $J = 5.6\text{Hz}$, 3H, 3'-CH₃), 2.042 — 2.137 (m, 11H, 7, 13, 17-CH₃, 18-CH₂), 2.568 (t, $J = 7\text{Hz}$, 4H, α -CH₂), 2.316 (m, 1H, 2-H), 2.926 (m, 4H, β -CH₂), 2.960 (d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H, β_1 -CH₂), 3.138 — 3.306 (m, 2H, 3, 3'-H), 3.690, 3.787 (s, 9H, CO₂CH₃), 4.116 (m, 1H, α_1 -H), 6.000 (s, 2H, 5, 15-H), 6.690 (s, 1H, 10-H); CD(CHCl₃) $\lambda(\Delta\epsilon_{\max})$ **5a**: 348 (+76.3), 590 (-98.6); **5b**: 348 (-27.5), 590 (+30.9).

6: UV-vis: $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 328, 570 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3\text{-Zn(OAc)}_2) = 340, 580, 634 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3\text{-AcOH}) = 328, 592 \text{ nm}$. IR: $\nu_{\max}(\text{KBr}) = 3387(\text{NH}), 2949, 2850(\text{CH}), 1739,$

1705, 1695, 1680(CO). MS: m/z (FAB) = 752 ($M^+ + H$), 616($M^+ - 3$), 495($M^+ - 3 - D$ 环 + H), 420($M^+ - 3 - D$ 环- $CH_2CO_2CH_3$). 1H NMR: δ ($CDCl_3$) = 1.136, 1.197 (t, $J=7$ Hz, 3H, 18'- CH_3), 1.651 (m, 6H, 2, 3'- CH_3), 2.093 ~ 2.197 (m, 11H, 7, 13, 17- CH_3 , 18- CH_2), 2.663 (m, 5H, α -H, 2-H), 2.886 — 3.078 (m, 6H, β , β_1 -H), 3.180 — 3.402 (m, 2H, 3, 3'-H), 3.685, 3.644, 3.771 (S, 9H, CO_2CH_3), 3.794 — 4.100 (m, 2H, 4-H, α_1 -H), 2.397, 2.425 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, 5-H), 5.816 (s, 2H, 10, 15-H).

3. 1a 与 3 的反应 将 100 mg **1a** 用 200 ml 甲醇溶解, 通氩气 20 min 后加入 1.2 g 3, 4 ml 浓氨水. 在氩气保护下暗处搅拌 18 h. 反应体系中加入氯仿 200 ml, 水洗(4 × 500 ml)并干燥后, 减压旋转蒸发至干. 硅胶薄层分离纯化, 展开剂: 四氯化碳: 乙酸乙酯: 甲醇 = 100:100:15. 主要得三条带: 两条红带和一条黄带. 红带为加成物(2R, 3R, 3'S, 16R)和(2R, 3R, 3'R, 16R)-3-氢-3'-半胱氨酸硫基藻红胆素三甲酯(**7a, b**; $R_f=0.23, 0.26$, 产率 1% 和 7%). 黄带 $R_f=0.65$, 量痕量, 未提纯鉴定.

7: UV-vis: λ_{max} ($CHCl_3$) = 300, 508 nm; λ_{max} ($CHCl_3$ -Zn(OAc)₂) = 320, 542, 586 nm; λ_{max} ($CHCl_3$ -AcOH) = 306, 542 nm. IR: ν_{max} (KBr) = 3380 (NH), 2950, 2921, 2850 (CH), 1745, 1726, 1694 (CO), 1445 (C—O), 1421 (C—S), 1415 (C—N). MS: m/z (FAB) = 749 (M^+), m/z (FD) = 750 ($M^+ + H$). 1H NMR: δ ($CDCl_3$) **7a**: 1.379 (d, $J=8$ Hz, 3H, 2- CH_3), 1.411 (d, $J=7$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 2.019, 2.046, 1.990 (S, 9H, 7, 13, 17- CH_3), 2.326 (m, 2H, 15-H), 2.543 (t, $J=6.9$ Hz, 4H, α -H), 2.643 (m, 1H, 2-H), 2.916 (m, 6H, β , β_1 -H), 3.178 — 3.236 (m, 2H, 3, 3'-H), 3.645, 3.673, 3.714 (S, 9H, CO_2CH_3), 4.313 (m, 2H, α_1 -H, 16-H), 5.370 (dd, $J=11.2$ Hz, 2.2Hz, 1H, H_x), 5.693 (S, 1H, 5H), 6.204 (dd, $J=18$ Hz, 2.2Hz, 1H, H_B), 6.378 (dd, $J=18$ Hz, 11.2 Hz, 1H, H_A), 6.702 (S, 1H, 10-H); **7b**: 1.384 (d, $J=7.6$ Hz, 3H, 2- CH_3), 1.397 (d, $J=7.2$ Hz, 3H, 3'- CH_3), 2.035, 2.057, 1.993 (S, 9H, 7, 13, 17- CH_3), 2.329 (m, 2H, 15-H), 2.549 (t, $J=6.8$ Hz, 4H, α -H), 2.642 (m, 1H, 2-H), 2.920 (t, $J=6.8$ Hz, 4H, β -H), 3.013 (d, $J=4.3$ Hz, 2H, β_1 -H), 3.180 — 3.281 (m, 2H, 3, 3'-H), 3.649, 3.670, 3.678 (S, 9H, CO_2CH_3), 4.318 (m, 2H, α_1 -H, 16-H), 5.379 (dd, $J=11.4$ Hz, 2Hz, 1H, H_x), 5.720 (S, 1H, 5-H), 6.217 (dd, $J=17.4$ Hz, 2Hz, 1H, H_B), 6.382 (dd, $J=17.4$ Hz, 11.4 Hz, 1H, H_A), 6.738 (S, 1H, 10-H). CD($CHCl_3$) λ ($\Delta\epsilon_{max}$) **7a**: 295 (+30.3), 495 (−16.2); **7b**: 294 (−17.1), 495 (+18.4).

4. 2a 与 4 的反应 将 40 mg **2a** 溶于 70 ml 甲醇, 通氩气 20 min 后加入 4.2 g 和 10 ml 浓氨水. 在氩气保护下, 暗室温浴(温度 50°C)搅拌 1.5 h. 反应混合物倒入 200 ml 氯仿中, 用水洗(4 × 200 ml)并干燥后, 减压旋转蒸发至干. 硅胶薄层分离并纯化, 展开剂: 四氯化碳: 乙酸乙酯: 甲醇 = 3:3:1. 主要产物为四条蓝带, 其中 R_f 值较小的两条带鉴定为加成物(2R, 3R, 3'R)和(2R, 3R, 3'S)-3-氢-3'-谷胱甘肽硫基藻蓝胆素四甲酯(**8a, b**, $R_f=0.31, 0.36$, 产率 **8a** 5%, **8b** 未计算); R_f 值较少的带可能是(2R, 3'R)和(2R, 3'S)-23-氢-3'-谷胱甘肽硫基藻蓝胆素四甲酯($R_f=0.41, 0.48$)^[12].

8: UV-vis: λ_{max} ($CHCl_3$) = 278, 348, 580 nm; λ_{max} ($CHCl_3$ -Zn(OAc)₂) = 344, 645 nm; λ_{max} ($CHCl_3$ -AcOH) = 352, 614 nm. IR: ν_{max} (KBr) = 3380 (NH), 2920, 2860 (CH), 1740, 1730, 1615 (CO). MS: m/z (FAB) = 950 ($M^+ + H$). 1H NMR: δ ($CDCl_3$) **8a**: 1.089 (t, $J=6.8$ Hz, 3H, 18'- CH_3), 1.305 (d, $J=7.1$ Hz, 3H, 2- CH_3), 1.448 (d, 3H,

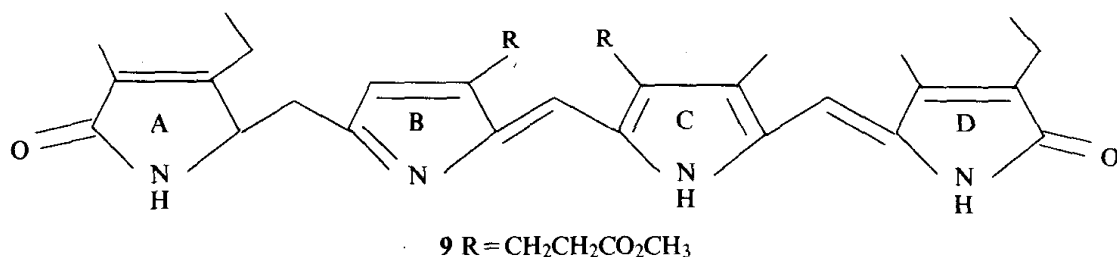
3'-CH₃), 2.024, 2.058 2.078 (s, 9H, 7, 13, 17-CH₃), 2.109 (q, $J=6.8$ Hz, 2H, 18-CH₂), 2.146 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, β_2 -H), 2.541 (t, $J=6.8$ Hz, 4H, α -H), 2.492 (m, 3H, 2-H, r_2 -H), 2.940 (m, 6H, β_1 , β -H), 2.980 (m, 2H, 3, 3'-H), 3.674, 3.695 (s, 12H, CO₂CH₃), 4.454—4.768 (m, 4H, α_1 , α_2 , α_3 -H), 5.989 (s, 2H, 5, 15-H), 6.864 (s, 1H, 10-H); 8b: 1.063, 1.247, 1.439 (m, 9H, 2, 3, 18'-CH₃), 1.981—2.197 (13H, 7, 13, 17-CH₃, 18-CH₂, β_2 -H), 2.589 (4H, α -H), 2.317 (3H, 2-H, r_2 -H), 2.977 (8H, β_1 , β -H, 3, 3'-H), 3.661, 3.671, 3.688 (s, 12H, CO₂CH₃), 4.657 (4H, α_1 , α_2 , α_3 -H), 6.012 (2H, 5, 15-H), 6.877 (1H, 10-H). CD(CHCl₃) $\lambda_{\max}$ ($\Delta\epsilon_{\max}$) 8a: 342 (-419.6), 590 (+248); 8b: 347 (+500), 580 (-300).

$R_f=0.41$ 化合物: UV-vis: $\lambda_{\max}$ (CHCl₃) = 368, 600 nm. MS: m/z (FAB) = 950 ($M^+ + H$). CD(CHCl₃): $\lambda_{\max}$ ($\Delta\epsilon_{\max}$) = 342 (+89), 636 (-70.2).

二、结果和讨论

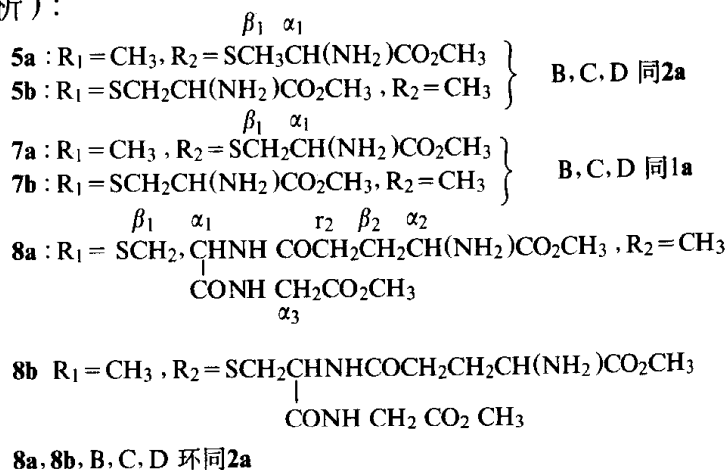
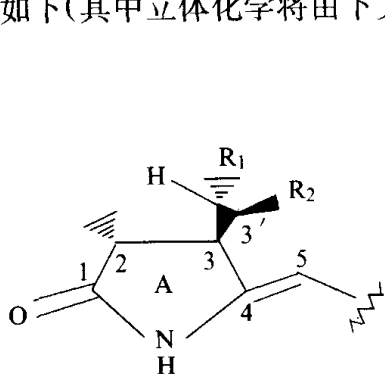
1. UV-vis 在反应前, 2a 在氯仿中 $\lambda_{\max}=272, 366, 604$ nm; 而它与 3, 4 的加成物 5, 8 在氯仿中的 UV-vis 相同, $\lambda_{\max}=278, 348, 580$ nm. 这说明 5, 8 具有相同的共轭骨架. 由于它们的主要吸收峰相对于 2a 的相应吸收峰紫移约 20 nm, 所以 5, 8 的共轭骨架比 2a 减少了一个双键. 同样, 1a 在氯仿中 $\lambda_{\max}=320, 534$ nm, 而与 3 反应的产物 7 在氯仿中 $\lambda_{\max}=300, 508$ nm, 相对于 1a, 7 的吸收峰也紫移了约 20 nm; 这也表明, 7 的共轭骨架比 1a 少了一个双键. 由此可见, 1a 和 2a 与 3 或 4 的加成反应发生在 1a 和 2a 的共轭骨架的一端. 根据发生反应的条件以及 1a 和 2a 的结构可以推断, 1a 和 2a 的加成反应的部位是 3-C 和 3'-C 之间的双键.

2a 与 3 反应的副产物 6 在氯仿中 $\lambda_{\max}=328, 570$ nm, 与 2a 相比 $\lambda_{\max}$ 紫移近 40 nm; 这表明 6 的共轭骨架比 2a 少了两个双键. 比较 6 和异中胆紫素二甲酯(9)^[13] 在氯仿中的 UV-vis 和它们的络合物的 UV-vis, 其数据几乎完全一致. 比较 9 与 2a 的共轭骨架可知 6 与 9 的 B, C, D 环是完全一致的, 它们间的差别仅在 A 环上.

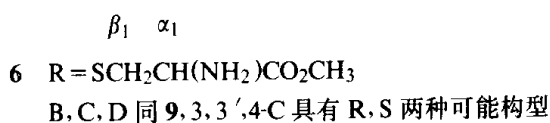
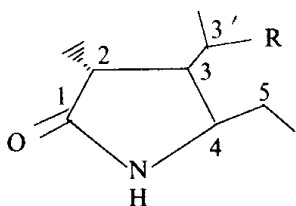


2. 质谱 质谱分析表明 7 的分子量是 749, 为 1a 与 3 的分子量之和; 5 和 8 的分子量分别为 749 和 949; 它们分别为 2a 与 3 和 2a 与 4 的分子量之和. 质谱分更进一步地证实了 1a 和 2a 与 3 或 4 的反应是加成反应为主的反应. 6 的分子量是 751, 是 2a 与 3 的分子量之和再加上两个氢原子. 比较 5 和 6 的 FAB 质谱的部分碎片离子(参见实验部分); 其裂分规律十分相似. 从此可以推断, 生成 6 的加成反应与生成 5 的加成反应发生在 2a 上的相同部位. 即如果生成 5 的加成反应发生在 2a 的 3-C 与 3'-C 之间的双键上, 则生成 6 的加成反应也发生在该双键上.

3. ^1H NMR 与 **1a** 和 **2a** 的 ^1H NMR(详细数据见文献[7,17])相比化合物 **5—8** 的 ^1H NMR (数据见实验部分)的共同特征是 $3\text{-}^1\text{H}$ 的 δ 值变化了. 反应前 **1a** 和 **2a** 的 A 环上 3-C 与 $3\text{-}^1\text{C}$ 之间是双键, $\delta_{3\text{-}^1\text{H}} = 6.3\text{—}6.6\text{ ppm}$. 当 **1a** 和 **2a** 与半胱氨酸残基上的硫基发生加成反应后, 由于加成反应在 3-C 和 $3\text{-}^1\text{C}$ 之间的双键上, 双键变成了单键, 因此, 反应后产物 **5—8** 的 $\delta_{3\text{-}^1\text{H}}$ 向高场移至 $3.0\text{—}3.4\text{ ppm}$. 除了 2-H 的 δ 略移向高场, 产物中可以找到 3-H 的信号(这些变化也是由于加成反应的发生)外, 其他氢的信号分别对应于 **1a** 或 **2a** 和 **3** 或 **4** 的相应的氢, 并且反应前后的变化不大. 结合 UV-vis, 质谱和 ^1H NMR 数据分析, 主要产物的化学结构如下(其中立体化学将由下文分析):



1a 和 **2a** 与 **3** 发生加成反应后的产物均有三个,其中两个主要产物是 **5** 和 **7** 的两个差向异构体,另一个是加成产物被还原后得到的副产物(还原剂可能是过量的巯基化合物). 在 **2a** 与 **3** 反应的副产物 **6** 的 ¹H NMR(见实验部分)中,除了上述的 $\delta_{3\text{-H}}$ 的变化外,还可见亚甲基桥上氢的 δ 值和积分值的变化,即桥双键氢信号($\delta = 5.816$ ppm)的积分总值为 2H(全谱相对值);另一氢的信号向高场移至 ~ 2.4 ppm 处,积分为 2H. 这表明 **2a** 的三个桥双键中,有一个被还原了. 结合 UV-vis 数据分析,被还原的是 4-C 与 5-C 之间的双键. 其中,新增的 4-H 位移 $\delta_{4\text{-H}} = 3.794$ ppm. 综上所述,**6** 的结构如下:



1a 与 **3** 的反应的黄色副产物量很少,未提纯和鉴定. 但从 **3** 与 **1a** 和 **2a** 的反应条件,产物的颜色变化, R_f 值等的变化可以推断,**1a** 与 **3** 反应的副产物可能具有与 **6** 十分类似的结构,即具有 **7** 中的 4-C 与 5-C 之间的双键被还原后的尿胆素类结构.

4. 荧光光谱 化合物 5—8 在氯仿溶液中都有较强的荧光发射. 表 1 是用相对法测得的 5, 7, 8 在氯仿溶液中的荧光量子产率, 标准物质是罗丹明 B ($\Phi_f = 0.95^{[14]}$). 从表 1 可知, 3'-C 上的硫取代基是较大的物质, 荧光较强. 当形成络合物以后, 化合物 5, 7, 8 的荧光都很强; 而向氯仿溶液中滴加冰乙酸后, 荧光都变得很弱. 可见, 5, 7, 8 在氯仿溶液中均可形成较强的分子内氢键而增加了分子的刚性. 分子模型的分析表明, 这类分子内氢键以 3'-C 上取代基上的

NH 与 D 环上 C=O 之间的氢键为主. 当化合物形成锌络合物以后, 荧光都很强; 此时的分子刚性主要与色素和锌离子之间的配位作用有关. 向氯仿溶液中滴加冰乙酸时, 由于乙酸的作用, 分子内氢键被破坏, 所以荧光强度显著下降.

自由的藻胆色素如 **1**, **2**, **1a**, **2a** 等, 在溶液中没有如上所述的分子内氢键存在, 所以, 室温下它们的溶液几乎测不到荧光发射. 从天然藻胆蛋白断裂而得到的色肽, 虽然分子中有羧基、氨基等易形成氢键的基团存在, 但由于它们只溶于水和水溶液, 而水与色肽分子间氢键的形成大大降低了存在分子内氢键的分子的浓度, 所以, 文献 [15] 中没有色肽荧光的报道.

表 1 化合物 **5**, **7**, **8** 的荧光量子产率

溶 剂	5	7	8
CHCl ₃	0.0095 (629 nm)	0.13 (560 nm)	0.15 (629 nm)
CHCl ₃ ·Zn(OAc) ₂	0.14 (642 nm)	0.65 (607 nm)	0.19 (642 nm)
CHCl ₃ ·AcOH	0.0041 (628 nm)	0.027 (567 nm)	0.012 (628 nm)

5. 圆二色谱和立体化学 化合物 **1a** 和 **2a** 上分别含有两个和一个不对称碳原子, 文献 [16, 17] 已确定了它们的绝对构型为 R 型. 它们分别与半胱氨酸残基上的巯基发生加成反应后, 四吡咯骨架上增加了 3-C 和 3'-C 两个不对称碳原子. 依据文献 [16], 3-C 上的取代基与 2-C 上的取代基互为反式构型, 2-C 为 R, 则 3-C 也是 R 型. 3'-C 的构型存在 R 和 S 两种构型. 由于反应试剂 **3** 和 **4** 均为 L-氨基酸组成, 因此, 所产生的加成产物中两个差向异构体的产量不等, 其中一个产物的量远大于另一个产物量.

加成产物 **5**, **7**, **8** 在氯仿溶液中均有较强的圆二色效应. 从圆二色谱数据 (参见实验部分) 看, 其 $\Delta\epsilon_{\max}$ 值比已报道的线型四吡咯类化合物的 $\Delta\epsilon_{\max}$ 值^[15] 大几十倍. 所以, 我们认为引起 **5**, **7**, **8** 的强圆二色效应的根源是它们在氯仿溶液中的强分子内氢键. 与荧光类似, 3'-C 上硫取代基较大的化合物的圆二色效应较强.

为了寻找化合物 **5**, **7**, **8** 的立体化学与圆二色效应之间的关系, 我们借助于分子模型对 **5**, **7**, **8** 的构型和构象进行了分析. **5**, **7**, **8** 的 A 环上 3'-C 只有一种比较稳定的构象, 即 3'-C 上的 C—H 键处于指向 2-CH₃ 的方向, 所以 3'-C 的构型决定了 3'-CH₃ 和 3'-硫取代基的伸展方向 (图 1).

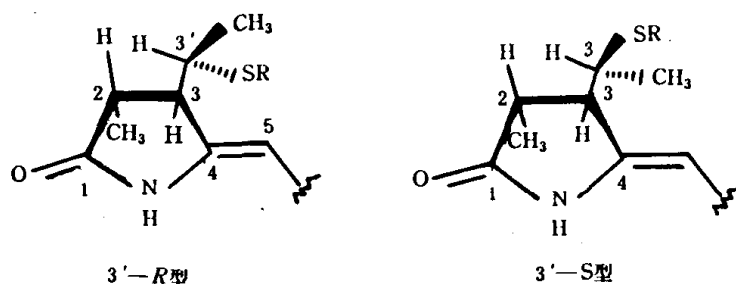


图 1 A 环上取代基的构型和构象

在氯仿溶液中, 对化合物的光谱性质产生影响的主要氢键形式是 3'-硫取代基上 NH 与 D 环上羰基之间的氢键. 由于 **5**, **7**, **8** 上 3'-硫取代基的氨基酸或肽链均比较短, 所以取代基上 NH 与 D 环上羰基之间的氢键的方向就是硫取代基的伸展方向 (图 2). 3'-硫取代基与 D 环之间

的分子内氢键形成之后,四吡咯骨架为螺旋构象;其中,3'-C 构型为 R 的化合物对应于正手螺旋(*p*-螺旋),3'-C 构型为 S 的化合物对应于反手螺旋(*M*-螺旋)(图 2)。

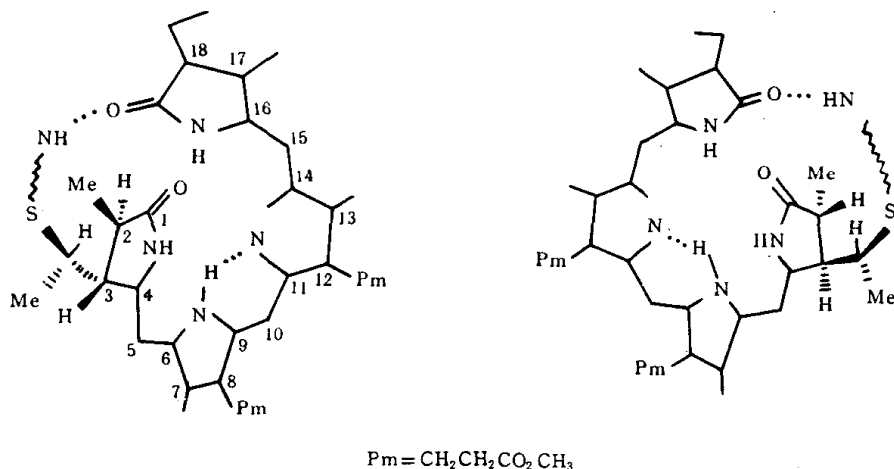


图 2 5, 7, 8 的分子内氢键及其螺旋构象

理论计算^[18]表明对于线型四吡咯化合物,当分子呈 *p*-螺旋构象时,其圆二色效应为:可见区为 +CE,紫外区为 +CE;当分子呈 *M*-螺旋构象时,其圆二色效应为:可见区 -CE,紫外区 +CE. 从上面的分析可知 5, 7, 8 的构型与圆二色效应的对应关系是:圆二色效应为可见区 +CE,紫外区 -CE 的化合物的构型是(2R, 3R, 3'R)或(2R, 3R, 3'R, 16R);圆二色效应为可见区 -CE 紫外区 +CE 的化合物的构型是(2R, 3R, 3'S)或(2R, 3R, 3'S, 16R). 根据这个结果,5, 7, 8 中得量大的异构体的构型是(2R, 3R, 3'R)或(2R, 3R, 3'R, 16R)。

三、结 论

本工作更进一步证明了 A 环带乙叉基的藻胆色素(1, 2)是藻胆蛋白生物合成的中间体;藻胆色素与半胱氨酸残基的结合是合成藻胆蛋白的步骤之一. 从上面的讨论可知,藻胆色素 1a 和 2a 与含半胱氨酸残基的化合物 3 和 4 反应后生成的化合物 5, 7, 8 具有与藻胆蛋白上发色团相同的化学结构. 圆二色谱和立体化学分析表明,5, 7, 8 的两个差向异构体中,主要异构体的构型与藻胆蛋白上发色团的构型完全一致在用乙硫醇与 2a 反应时,产物具有与蛋白上发色团相同的化学结构,但两个差向异构体中(2R, 3R, 3'S)的量大于(2R, 3R, 3'R)的量^[6]. 所以,5, 7, 8 中异构体(2R, 3R, 3'R)和(2R, 3R, 3'R, 16R)为主要产物可能与 L-半胱氨酸的 α -C 的构型有关. 用 1 或 2 与脱辅藻蓝蛋白作用时,所得到的发色团分别类似于二氢胆紫素和中胆绿素,这是 1 或 2 与蛋白上巯基加成后,2-C 与 3-C 之间的单键被氧化成为双键后引起的^[19]. 本工作中的 2a 与 3 反应的副产物 6 是 5 的 4-C 与 5-C 之间的双键被还原成单键后得到的. 两种结果可能与反应体系中氧化剂(如 O_2)和还原剂(巯基)的浓度有关. 这类氧化-还原现象可能是藻体内 1 和 2 变成其他藻胆色素(如藻尿胆素、藻胆紫素)的途径之一,即藻细胞内环境的调节可能会引起藻胆色素之间的相互转化。

参 考 文 献

[1] Troxler, R. F. & Bogorad, L., *Plant Physiol.*, **41**(1966), 491—499.

- [2] Troxler, R. F. & Brown, S. B., *Biochim. Biophys. Acta.*, **215**(1970), 503 — 511 .
- [3] Beale, S. I., *Top Photosynth.*, **5**(1984), 133 — 215.
- [4] Bryant, D. A. et al., *FEBS Microbiol. Lett.*, **29**(1985), 343 — 349.
- [5] Klein, G. & Rüdiger, W., *Liebigs Ann. Chem.*, 1978, 267 — 279.
- [6] Klein, G. & Rüdiger, W., *Z. Naturforsch.*, **34c**(1979), 192 — 195.
- [7] 易国良、蒋丽金、马金石, 化学学报, **49**(1991), 94 — 97.
- [8] 易国良、蒋丽金、马金石, 科学通报, **34**(1989), 1706 — 1709.
- [9] Porter, L. J. et al., *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 118 — 126.
- [10] 渡边利郎等, 特许公报, 1968, 昭 43 — 20166.
- [11] 马金石等, 生物化学与生物物理进展, 1986, 6 :23 — 26.
- [12] 程凌江等, 科学通报, **37**(1992), 待发表.
- [13] Cheng, L. J. et al., *Photochem. Photobiol.*, **52**(1990), 1071 — 1076.
- [14] 杨苍珍等, 生物化学与生物物理进展, 1988, 5 :200 — 203.
- [15] a) Lagarias, J. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(1979), 5030 — 5038 ; b) Bishop, J. E. et al., *ibid.*, **109**(1987), 875 — 881.
- [16] Gossauer, A., *Tetrahedron*, **39**(1983), 1933 — 1941.
- [17] Gossauer, A. & Weller, J. — P., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(1978), 5928 — 5933.
- [18] a) Wagnieer, G. & Blauer, G., *ibid.*, **98**(1976), 7806; b) Pasternak, R. & Wagniere, G., *ibid.*, **101**(1979), 1662 — 1667.
- [19] Arciero, D. M. et al., *J. Biol. Chem.*, **263**(1988), 18343 — 18363.