

# 研究快报

## 电子传递促进的 ATP 水解\*

吴也凡 曾定 林国栋 洪亮 蔡启瑞

(厦门大学生物系, 厦门 361005) (厦门大学化学系, 厦门 361005)

**关键词** ATP, 电子传递, 水解

铁蛋白在结合 MgATP 时, MgATP 基本上不水解, 只有在与钼铁蛋白结合并传递电子给钼铁蛋白时, MgATP 才酶促水解为 MgADP 和 Pi (磷酸根), 电子传递和 ATP 的水解是两个快速的偶联过程<sup>[1]</sup>.  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{-2}$  为铁蛋白活性中心的化学模拟物. 在化学模拟体系研究 ATP 的水解与电子传递的偶联关系, 不仅有助于深入理解固氮酶反应中的电子传递机理, 而且也有助于解决许多生理过程的能量转换、传递和贮存机制方面的问题.

<sup>31</sup>P-NMR 在 VARIAN FT-80A 型波谱仪上测试, 采用质子宽带去偶技术, 以 D<sub>2</sub>O 作锁场信号, 用 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 为外标. 用修改的 Bagginski 钼蓝法测 Pi<sup>[2]</sup>.

在不同水含量的 DMF-H<sub>2</sub>O 介质中, 在 48h 内,  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{-2}$  与 ATP 的络合, 在无电子传递时没有促进 ATP 的水解. 在需要能量驱动的生化体系中, 许多电子传递过程都同 ATP 中的磷酐键的水解断裂相偶合. 用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂, 在  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{-2}$  (13mmol/L)-ATP(6.5mmol/L) 体系中, 当 DMF-H<sub>2</sub>O 介质中的水含量不同时, 电子传递对 ATP 水解的促进情况如图 1 所示. 在 DMF-H<sub>2</sub>O 体积比 (v/v) 为 4:1 介质中, 随着电子从络合物中的输出, 没有促进 ATP 的水解. 随着介质中水含量的增加, 在输出电子的过程中, ATP 的水解量也随之增大.  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{-2}$  原子簇

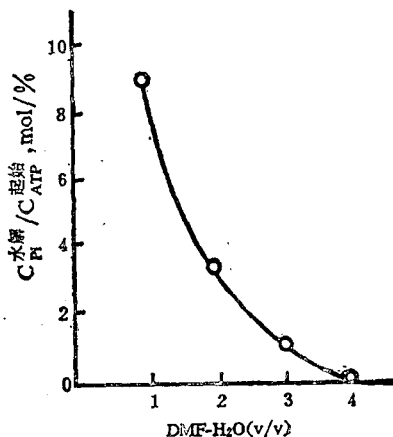
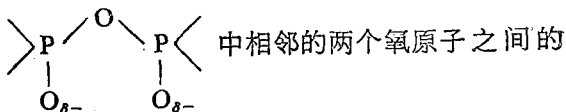


图 1 在不同体积比的 DMF-H<sub>2</sub>O 介质中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{-2}$ -ATP 络合物时的 ATP 水解曲线

中相邻的两个铁之间的间距约为 2.7 Å, 其中的铁是配位未饱和的. ATP 是亲铁的, 其中的



间距约为 2.9 Å, 在电子效应和几何构型上允许 ATP 中的磷酐键上的二个氧原子与原子簇中对角线上的两个铁整合, 形成桥键双配位络合方式. 此外, 还允许 ATP 以端基磷酸根与原子簇中的铁络合. 当 ATP 以桥键双配位方式络合时, 其中的磷酐键受到的极化作用比端基络合的大, 随着电子从络合物中的输出, 很可能只

\* 国家自然科学基金资助项目.

## 腺苷酸化合物与固氮酶组分结合的化学模拟\*

吴也凡 曾定 林国栋 洪亮 蔡启瑞

(厦门大学生物系, 厦门 361005) (厦门大学化学系, 厦门 361005)

**关键词** 腺苷酸化合物, 原子簇, 络合

固氮酶是由钼铁蛋白和铁蛋白组成的复合物, 它们的活性中心分别由钼铁硫原子簇和  $Fe_4S_4^*$  原子簇所组成。MgATP 除了与铁蛋白结合外, 是否还能与钼铁蛋白结合, 长期以来由于存在着相互矛盾的实验结果, 而未能定论<sup>[1]</sup>。在双立方烷  $[Mo_2Fe_6S_8(SPh)_9]^{-3}$  原子簇中, 钼已配位饱和, 而其中的铁是配位未饱和的, 有可能与 ATP 等腺苷酸化合物中的磷酸根部分络合。  $MoFe_3S_4^*$  簇酪具有和铁蛋白活性中心  $Fe_4S_4^*$  原子簇相似的几何结构。Mo 置换了  $Fe_4S_4^*$  中的一个铁后, 其  $MoFe_3S_4^*$  簇酪中的铁的表现氧化态有所上升, 即由  $Fe_4S_4^*$  (指  $[Fe_4S_4(SPh)_4]^{-2}$ ) 中的 +2.5 价上升到 +2.67 价。  $MoFe_3S_4^*$  簇酪中的铁与  $Fe_4S_4^*$  原子簇中的铁具有相似的配位环境。在化学模拟体系中研究腺苷酸化合物与  $MoFe_3S_4^*$  的络合, 有助

有桥键双配位络合物种才发生 ATP 的水解, 而端基络合物种则不发生水解。  $^{31}P$ -NMR 测试表明, 在没有发生水解的 DMF- $D_2O$  (v/v 为 4:1) 介质中, 络合物中 ATP 的  $\alpha$ -和  $\beta$ - $^{31}P$  谱峰分别往低磁场方向移动了 3.2 和 7.9ppm, 而  $\gamma$ - $^{31}P$  谱峰趋于消失。这可能是由于 ATP 的  $\gamma$ - $PO_4$  端基络合和解络都非常迅速, 半衰期过短, 从而导致其谱峰加宽并被基底噪声所掩盖。在此介质中, ATP 可能主要以其  $\gamma$ - $PO_4$  与原子簇形成端基配位络合, 因而随着电子从络合物中的输出, 没有促进 ATP 的水解。DMF 具有比  $H_2O$  稍强的配位能力, 由于溶剂的竞争络合, ATP 与  $Fe_4S_4^*$  的络合方式以及络合程度都与介质中的水含量有关。在 DMF- $D_2O$  (v/v

于对固氮酶反应中 ATP 的作用机制的了解。

$^{31}P$ -NMR 在 VARIAN FT-80A 型波谱仪上测试。IR 测试在 NICOLET 5DX-FTIR 红外光谱仪上进行。

DMF 具有和蛋白质中的酰胺键相近的结构。在 DMF- $D_2O$  (v/v 为 3:2) 介质中,  $[Mo_2Fe_6S_8(SPh)_9]^{-3}$  与 ATP 的络合, 使得 ATP 的  $\alpha$ -和  $\beta$ - $^{31}P$  谱峰分别往低磁场方向移动了 10ppm (半峰宽 600Hz) 和 8ppm (半峰宽 560Hz), 而  $\gamma$ - $^{31}P$  谱峰趋于消失。由于 ATP 的  $\gamma$ - $PO_4$  端基络合和解络都非常迅速, 半衰期过短, 从而导致  $\gamma$ - $^{31}P$  谱峰被基底噪声所掩盖, ADP 与  $[Mo_2Fe_6S_8(SPh)_9]^{-3}$  的络合, 其  $\alpha$ - $^{31}P$  谱峰往低磁场方向移动 16ppm (半峰宽 320

\* 国家自然科学基金资助项目。

为 3:2) 介质中, 络合物中 ATP 的可分辨的  $\alpha$ -、 $\beta$ -和  $\gamma$ - $^{31}P$  谱峰分别往低磁场方向移动了 13.2, 8.3 和 28.3ppm, 此外还包络了一些不易辨认的  $^{31}P$  谱峰。这表明在此介质中, 存在着多种络合方式。除了端基络合外, 还含有桥键双配位络合方式。随着介质中水含量的增加, 桥键双配位络合物种的数目也随之增多, 因而在电子传递的过程中, ATP 的水解量也随之增大。

### 参 考 文 献

- 1 Wu Yehuan et al. *Pure & Appl Chem*, 1988; 60: 1291
- 2 Baginski G S et al. *Clin Chim Acta*, 1967; 51:155

[本文于1991年5月17日收到, 7月13日修回]