

细菌视紫红质分支光循环研究的新起点——蓝膜

张国艳 李宝芳** 江 龙

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

在低 pH、严格去离子、原位变体等方法下对紫膜进行修饰得到一种产物即蓝膜。无论是化学修饰还是生物修饰得到的蓝膜其 Asp85 都是质子化的, 吸收峰最大值红移到约 600 nm。光激发蓝膜得到一个长寿命的 9-*cis* 光产物, 其吸收峰最大值约 490 nm。可见蓝膜的光循环和细菌视紫红质 (BR) 的分支光循环非常相似。用化学方法得到的蓝膜有两种形式, 即酸化和去离子化。由于去离子化蓝膜 (以后简称蓝膜) 不易发生聚集且以纯态形式存在, 所以金属阳离子和 BR 结合的位置及金属阳离子在颜色转变中所起的作用一直是人们争论的焦点。

Chang 等指出紫膜颜色上的变化是由于除去了其中一种乃至几种二价阳离子 (钙或镁离子的可能性最大)。关于金属阳离子和 BR 结合的位置, 目前主要有两种观点: 一种观点是口袋式, 即金属阳离子同 BR 内部某个特定位置结合, 并和 Tyr57、Tyr185 及 Asp85、Asp212 的质子化状态密切相关。通过分析不同金属离子的滴定曲线形状, Masahiro 等提出两个结合点的存在, 一个点和金属离子的结合力强但不会产生蓝移, 另一个点结合力较弱却决定着是否蓝移。金属离子同蛋白质之间极高的结合力是因为与高电负性的蛋白质原子 (如氧和氮) 的螯合作用而形成络合键。根据超导量子磁力测定和从头计算分子轨道理论, Pardo 等提出 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 位于 Asp85、Asp212、质子化席夫碱和三个水分子之间并形成一个八面体外壳 (图 1)。这种结构可以圆满地解释为什么在两个带负电基团 Asp85、Asp212 存在的情况下席夫碱

表面的酸性磷脂被换成中性磷脂时, 阳离子失去了作用, 如果移走大部分磷脂会大大降低阳离子和 BR 的亲合力。

最近的高分辨率 (<0.3 nm) 衍射实验在发色团附近没有观察到二价阳离子的事实使人提出一种设想, 既然发色团的平衡离子环境需要至少一种带正电的基团来满足电中性, 如果不是金属阳离子在起作用, 那么就是 Arg82 参与了质子的释放, 微调节发色团的静电环境。在对单光子、双光子光谱数据拟和的基础上, Kusnetzow 等提出了一种模型: Arg82 是发色团附近的主要平衡离子并和 BR_{LA} 中的 Asp85、Asp212 密切相关。一个水分子与发色团上的亚胺质子以氢键直接相连, 并调节着带负电的 Asp85、Asp212 与质子化席夫碱的关系 (图 2)。这个模型和 Luecke 等进行的衍射研究得到的结果非常一致。与 BR 发色团结合的平衡离子环境决定着结合点的电荷性质, 也对光化学异构体的组成起着重要作用, 所以对 Arg82 和 Asp85、Asp212 在光循环中位置的变化应做实验和理论上的进一步探讨。

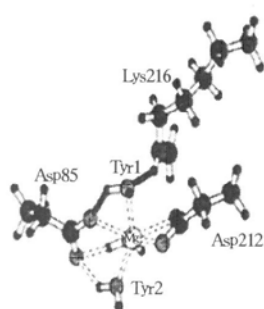


图 1 阳离子和 BR 结合位置的优化结构 (引自 Pardo 等)

保持质子化状态。另一种观点是表面式, 即阳离子位于膜表面非特定位置。对大的双季胺盐的模拟表明较大的有机离子是不可能位于蛋白质内部和靠近 Asp85 的。光谱位移的速度常数和阳离子的大小无关也证实了这种观点。Váro 等研究了溶液体相和表相 pH 和上述问题的关系。他们支持阳离子处于紫膜表面磷脂的非特定位置, 并通过和磷脂阴离子结合提高表相的 pH 来完成 Asp85 的质子化状态这一观点。只有当表相 pH 接近它的 pKa, Asp85 才会去质子化。当野生的 BR 中位于

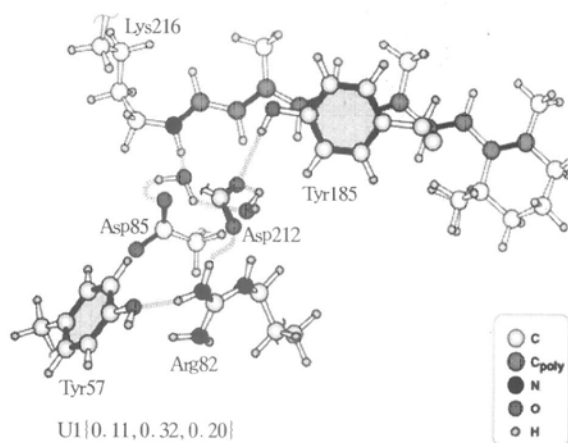


图 2 模型 U1

Arg82 和席夫碱氮原子相距 0.56 nm, 结合点呈中性。Asp85 是质子化席夫碱的主要平衡离子, Arg82、Asp212 作为蓝桥, 并由 Tyr57、Tyr185 进一步稳定 (引自 Kusnetzow 等)。

蓝膜可以作成干膜, 由于它具有极好的热和光化学稳定性, 且经红光照射后产生的物种具有长寿命的特点, 所以可望作成器件并用来进行信息存储。但是上述光致变色反应的量子效率很低 ($\Phi=1\%$), 这个问题还有待解决。蓝膜的光循环和以 O 态为起点的 BR 分支光循环的相似性, 使得其本身和利用它进行的对 BR 光学性质的进一步探讨都具有重要意义。

* 通讯联系人。

经费来源: 中国科学院重大创新方向性项目。

Tel: 010-82615871, E-mail: bfl@infoc3.icas.ac.cn

收稿日期: 2002-06-04, 接受日期: 2002-07-26