
生物物理所在人工设计光驱动二氧化碳还原酶方面获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/2751.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

生物物理所在人工设计光驱动二氧化碳还原酶方面获进展。11月5日，《自然-化学》(Nature Chemistry)期刊发表了中国科学院生物物理研究所王江云课题组题为A genetically encoded photosensitizer protein facilitates the rational design of a miniature photocatalytic CO₂ reducing enzyme 的研究文章。文中报道了该课题组设计的一种可以基因编码的光敏蛋白质，成功模拟了天然光合作用系统吸收光能，催化二氧化碳还原的功能。

近年来，如何将太阳能转换为化学能已经成为化学及生物学研究领域的重点问题。植物的光合作用系统作为一种天然的解决方案，因其清洁、自组装、可持续和高效的光致电荷分离效率等优势受到广泛关注。目前，如何利用和模拟光合作用的高光合效率来驱动具有挑战性的化学转化是目前的研究热点。然而，影响该领域发展的技术挑战及研究难点在于：1、天然光合作用系统由复杂的膜蛋白亚基和多种辅酶组成，这给研究和实际应用带来了不便；2、光合系统中产生的还原分子NAD(P)H由于还原力较低不能直接用于还原CO₂；3、相比化学小分子催化剂，天然光合作用系统的二氧化碳还原效率相对低下。为解决这些问题，王江云课题组多年来一直致力于应用合成生物学方法，开发基因编码的人工光合作用系统，使其兼具天然光系统和化学小分子催化剂的优势。这种人工设计的光合蛋白质不仅可以为研究挑战性的化学转化提供新思路，也为进化具有非天然光催化活性的人工生命体提供研究基础。

该研究组的前期研究发现，仅有约27kD的荧光蛋白具有改造为类似天然光系统的光合蛋白质的潜能。首先，研究发现荧光蛋白受光激发后，其发色团可以生成具有高还原活性的物种，这种中间体可以高效率地向位于蛋白质beta折叠桶外的电子受体传递电子。另一方面，应用基因密码子扩展技术，可以特异性地插入非天然氨基酸取代原组成发色团的酪氨酸。这使得研究人员可以理性设计荧光蛋白的荧光发色团化学结构，优化其吸收光谱、激发态寿命、自由基还原电势等一系列光化学性质(Angew. Chem. Intl. Ed. 2012, 51, 10261-5; Angew. Chem. Intl. Ed. 2013, 52, 4805-9; J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 13094-7; J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 7270-3)。

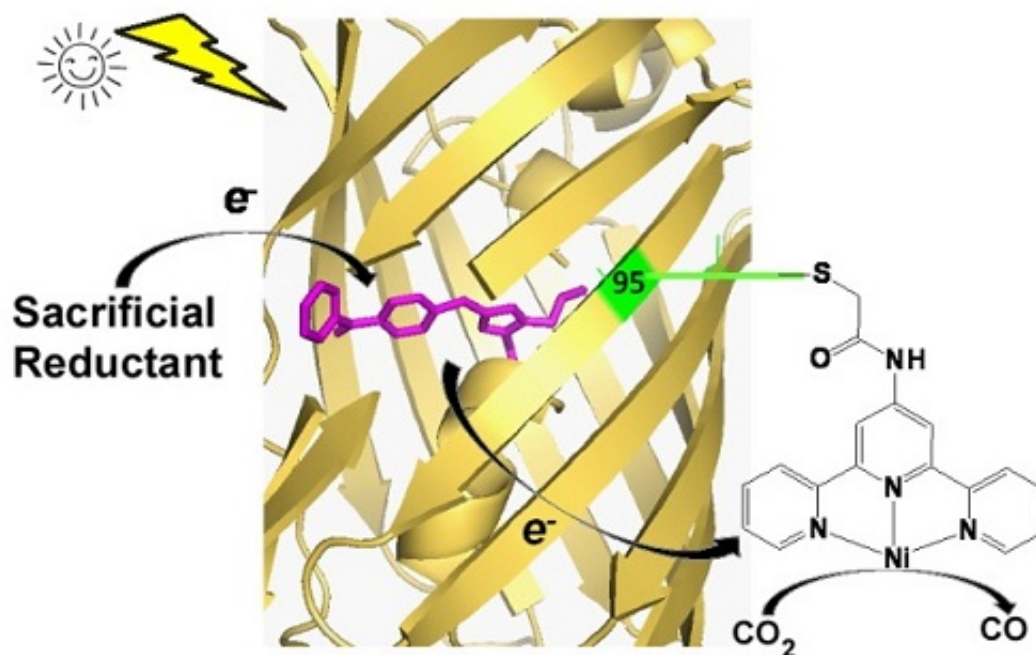
设计基于荧光蛋白突变体的高效二氧化碳光还原蛋白质的核心问题在于如何延长其发色团受激发后所生成的还原性中间态的寿命，降低它的还原电势。在该文中，研究团队选择了一种带有二苯甲酮取代基的酪氨酸类似物(BpA)来改造发色团。二苯甲酮是一种有机光催化中常用的光敏剂。当它受到一定波长的光照射时，其激发态以近100%的效率系间穿越为寿命较长的三重态。这种三重态进而和牺牲还原剂反应生成高活性的自由基态，催化下游氧化还原反应。基于密码子扩展方法插入BpA改造荧光蛋白的发色团后，其新生成的光敏蛋白(PSP)保留了这种特性。瞬态吸收光谱的研究表明，受光激发后，BpA组成的新发色团可以几乎全部转化为三重态；在有和生物相关

牺牲还原剂的存在下，三重态中间体快速氧化牺牲还原剂从而生成自由基态。该自由基被蛋白质骨架保护，因此在没有氧气存在的条件下可以稳定存在10分钟以上。晶体结构衍射显示，PSP处于自由基状态时其发色团呈现出更加扩展的共平面构象，这与紫外-可见吸收光谱检测得到的红移吸收结果一致。另一方面，合成的含有BpA发色团小分子的电化学分析表明，所生成的自由基态具有接近-1.5V的还原电势。这不仅满足了还原CO₂的需求，也低于已知的天然生物还原剂。

在获得该光敏蛋白后，研究人员进一步应用化学生物学方法在PSP蛋白表面特定位点引入了一种小分子CO₂电化学还原催化剂三联吡啶镍配合物。这种杂合蛋白质具有在光照条件下还原二氧化碳生成一氧化碳的活性，光量子产率为2.6%，高于大部分已报道的CO₂光还原催化剂。这说明基于蛋白质自组装特性所带来的电子传递优化和活性的提高。该光敏蛋白催化剂具有以下优势：1、无重金属；2、可以很容易地引入各种生物体；3、通过合理的设计或定向进化有显著的扩展能力。因此，PSP能够潜在地光敏化多种挑战性的化学转化，涉及的领域多样，诸如太阳能转化、光生物学、环境修复和工业生物学等。

该研究获得国家重点研发计划(2017YFA0503704, 2016YFA0501502)、自然科学基金委(21750003, 91527302, U1632133, 31628004, 21473237, 31628004)、中科院前沿项目(QYZDB-SSW-SMC032, 15PTCY0020, ZVSM201811092)等的资助。

文章链接



生物物理所在人工设计光驱动二氧化碳还原酶方面获进展

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发