



Universiteit
Leiden
The Netherlands

A semisynthetic peptide-metalloporphyrin responsive matrix for artificial photosynthesis

Sun, Z.

Citation

Sun, Z. (2019, November 20). *A semisynthetic peptide-metalloporphyrin responsive matrix for artificial photosynthesis*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/80689>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/80689>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/80689> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Sun, Z.

Title: A semisynthetic peptide-metalloporphyrin responsive matrix for artificial photosynthesis

Issue Date: 2019-11-20

总结

自然界中光合作用拥有复杂的过程，它以不同形式存在于各种组织中。在低光条件下，光能几乎可以 100% 通过叶绿素传递到光合反应中心。高产率的自然光合作用启发了许多科研工作者建立一个可以转化光能， CO_2 和 H_2O 为化学燃料的人工光合作用体系。在本论文工作主要集中在构建人工捕光系统来探索手性响应矩阵的形成及作用机理，并验证捕获的光能是否可以几乎 100% 地传递到电子受体。第一章总体介绍了本论文的半人工光合捕光系统，这个人工光合捕光系统是衍生于 *Chlorobaculum tepidum* 中底盘结构中的 CsmA 蛋白质。

在第 2 章中，改性于 CsmA 的蛋白质 tCsmA 通过离析手段被成功地制备成支架来连接色素分子 ZnPP。光化学性质如摩尔消光系数和 tCsmA-ZnPP 络合物的化学计量也在本章测出。结构信息由 cryo-EM 获得，并通过 LD 和 CD 光谱以及 SEC 来验证。结果表明，该配合物由一个有序四聚体单元组装成周期性延伸的 7_2 螺旋体结构。ZnPP 受强偶极-偶极耦合作用影响下垂直于肽螺旋的长轴取向。并且几乎 100% 捕获的光能可以转移到单价阳离子自由基甲基紫精中。与单体 ZnPP 相比，在有受体情况下复合物激发的能量转移速率从纳秒级别提升到皮秒级别，这与自然界中的光捕获系统相当。

第 3 章详细研究了 tCsmA-ZnPP 复合物的自组装机制。透析缓冲液的 pH，蛋白质的净电荷， α -螺旋肽结构和配体结合等对于 tCsmA 和 ZnPP 的自组装起着重要作用。蛋白质的疏水作用，盐桥或偶极-偶极相互作用驱使络合物形成有序的手性矩阵。此外，通过 cryo-EM 观察到少量与自然体系里底盘类似的结构。这种底盘结构的形成可能是由于原来的旋螺结构扭转成反平行肽链，然后通过盐桥的形成，这种结构下与组氨酸配位的 ZnPP 以二聚体阵列形式排列。

在第 4 章中讨论了通过单粒子分析解决了 tCsmA-ZnPP 复合物自组螺旋的三维结构。在螺旋结构中，两股 tCsmA 蛋白质支架扭曲并形成疏水核心，将与组氨酸的咪唑基团连接的 ZnPP 嵌入到中心。螺旋由 tCsmA 的反平行链构成，单体在每条链内以头尾方式组织。在这种情况下，ZnPP 相互作用并形成四聚体单元。带电氨基酸残基位于螺旋的外侧并形成盐桥

以稳定形成纤维束。而在底盘结构中，ZnPP 显示出与蛋白质支架垂直的取向。

在第 5 章中探讨了大肠杆菌中的蛋白质表达来制备多肽。没有大的融合标签，tCsmA 会迅速降解。使用 TRX 标签可以提高稳定性，但样品会沉淀，难以进行下一步纯化。使用 MBP 标签，可以获得了可溶性的 tCsmA-MBP 复合体。虽然 SEC 可以在 6M 盐酸胍的帮助下分离 tCsmA 和 MBP，但是 tCsmA 已经变性，所以在透析过程中只能得到一小部分 tCsmA。不过这些工作为 tCsmA 的后续工作比如用于 NMR 研究的样品的同位素标记奠定了基础。