

手性和生物光谱

王 渭

(中国科学院高能物理研究所)

圆二色谱和磁圆二色谱是一种特殊的吸收谱,它们是研究生物分子结构和功能的重要工具。本文简要地介绍圆二色谱和磁圆二色谱以及 BSRF 3B1B 生物光谱实验站的基本情况。

一、手征性

手征性(Chirality)简称手性,是物质结构的重要特征之一,即具有不能重叠的三维镜像对映异构体。以宏观物体为例,我们的左手和右手互为三维镜像对映体,但不能重叠,脚亦如此,因此手和脚都具有手性。对于生物分子和药物分子,往往都是由许多原子和原子团组成的具有空间结构的大分子,因此对同一种分子而言,就可能出现它们的分子式完全相同,但其中原子或原子团在空间的排列方式不同,即它们的构型(Configuration)不同,也就是分子的空间结构不同;若组成分子的原子基团由于围绕共价单键的不同形式的旋转而形成不同的空间排布,则称它们的构象(Conformation)不同。构型和构象都表征着分子的空间结构(形象地说就是分子的形状),但它们有着本质的区别,构型的改变必始自化学键的断裂和重组,即手性要改变;而构象的改变不破坏化学键,仅通过原子基团环绕单键旋转即可实现,分子的手性也不变。

手性分子的识别一般是困难的。比方说,脚和鞋都是手性物体,水是非手性物体,我们把脚放到水中,左、右脚不会有任何不同的感觉,但左脚穿左鞋,感觉舒服,右脚穿左鞋,则很不舒服了,这说明手性物体(鞋)能够识别手性物体(脚)。手性分子都具有光学活性,亦称为旋光性,即偏振光通过它时偏振面会发生旋转,因此识别手性分子需要借助空间不对称的偏振光。

许多有机物和络合物都具有手性,它们的对映异构体的物理化学性质(熔点、沸点、旋光

度、溶解度、分子式等)几乎完全相同,但旋光方向相反,生理作用更是大不相同,见表 1。

表 1

名 称	对映异构体的生理或药理作用	
氯霉素	抗菌作用强(D型)	无效(L型)
尼古丁	几乎无毒(D型)	剧毒(L型)
谷氨酸钠	无味(D型)	味精(L型)
肾上腺素	D型升压效力比L型大20倍	
巴比妥酸盐	抑制剂(S型)	惊厥剂(R型)
propranolol	心得安(S型)	避孕药(R型)

生物基础分子都具有手性,也都具有光学活性。在对生物分子手性的研究中,发现了令人惊异且至今不解的对称性破缺现象。那就是在自然界中,氨基酸有L型和D型两种对映异构体,天然糖也有L型和D型两种糖。但在生物体中,组成蛋白质的20种氨基酸,除最简单的甘氨酸不具有手性外,其余大都是L型的;而生物体核酸中的糖环则大都是D型的,生物体中这种对称性破缺现象和生命起源的关系,生物分子的手性和生物遗传的关系,生物体中不断发现的D型氨基酸和L型糖又隐藏着什么秘密?这些科学前沿的研究课题都吸引着我们把光生物学和生物光谱学的研究向更深入的领域发展。

二、圆二色谱和磁圆二色谱

当单色左旋与右旋圆偏振光通过手性样品时,该样品对左、右旋圆偏振光的吸收是不同的,这叫做圆二色性(Circular Dichroism),通常用

$$\Delta A_{CD}(\lambda) = A_L(\lambda) - A_D(\lambda)$$

来表示,式中 $A_L(\lambda)$ 和 $A_D(\lambda)$ 分别是样品对左旋与右旋圆偏振光的吸收系数,其差值 $\Delta A_{CD}(\lambda)$ 即为圆二色值,按波长扫描就得到了

波段,可方便地获得样品的 CD 和 MCD 谱.因此,同步辐射 MCD 实验站只有在 200nm 以下开展工作,方显出同步辐射的优越性.若能达到 140nm 甚至 120nm,这就要解决真空紫外光的获取和检测等一系列技术问题.为了充分利用真空紫外光,减少空气吸收,样品室要能方便地抽到低真空状态.

三、实验站主要装置和实验方法

磁圆二色谱实验站主要由光束线、单色器、光弹调制器、加磁场样品室、光电倍增管、微弱信号放大器、锁相放大器和计算机等设备组成,3B1B 结构框图如图 1.

同步辐射线偏振光经单色器单色化后,由光弹调制器 PEM 利用光弹效应,将线偏振光调制为高频振荡的左旋和右旋圆偏振光,再照射到处于磁场中的样品上,由于磁圆二色性,样品对左旋和右旋圆偏振光的吸收不同,这个吸收的差值信号由光电倍增管、微弱信号放大器和锁相放大器等一系列电子学设备处理,就获得了磁圆二色信号,对不同波长,样品的磁圆二色值也不同,计算机控制单色器对波长扫描,即可得到磁圆二色谱.

目前我们 BSRF 3B1B 生物光谱实验站只是一台圆二色谱仪,我们正努力在九五期间将其发展为磁圆二色谱仪.近两年来,我们和北

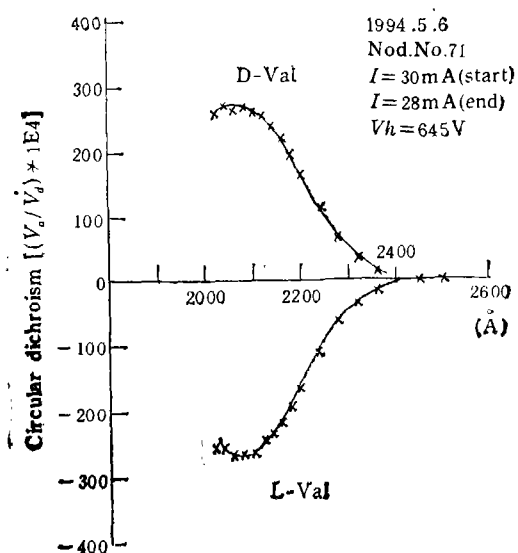


图 2 D-及 L-缬氨酸的 CD 曲线

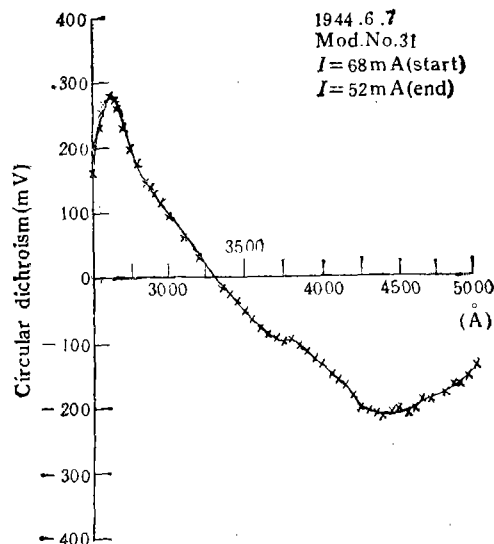


图 3 活性捕光色素 LHC-2 的 CD 谱

京农业大学、北京天文馆、中科院植物所等单位,在该站已测量了 10 多种手性生物和药物样品的 CD 谱(图 2),并首次在国内利用同步辐射光,成功地获取了具有生物活性的捕光色素 LHC-2 的 CD 谱(图 3).

四、国内外发展概况、趋势和需求

我们有关同步辐射生物光谱的研究在国内处于领先地位.合肥 NSRL 和台湾新竹 SRRRC 目前尚未建立同步辐射 CD 谱和 MCD 谱的实验站.在国际上我们则落后十几年,美国 NSLS 早在八十年代初就已开展了同步辐射 MCD 谱的实验研究,并且已拓展到同步辐射的 X 波段,而且多是利用同步辐射的时间结构,同时开展时间分辨荧光寿命等多方面的研究工

表 2

装置名称	开展 SR CD 谱和 MCD 谱的简况	波段 (nm)
中国北京 BSRF	CD	170—500
合肥 NSRL	无	
新竹 SRRRC	无	
美国 BNL NSLS	CD, MCD	140—600
	时间分辨荧光寿命	220—600
Aladdin	CD	
SURFII	CD	
日本 KEK	MCD	5—83
欧洲 ESRF	无	

