

多酶级联系统中电子传递耦合效应对关键中间体生成速率的影响

翟亚东¹ 焦守峰¹ 王斌^{2,3}

1. 淮北职业技术学院应用化工产业学院; 2. 铜陵学院电气工程学院; 3. 配位化学国家重点实验室

摘要: 多酶级联系统通过多个酶反应单位的顺序协同作用, 实现复杂底物的高效转化, 其中电子传递过程在不同反应步骤之间起着关键桥梁作用。电子传递效率及其与酶催化过程的耦合关系, 直接影响体系反应通量分配和关键中间体的生成行为。本文以典型多酶级联系统为研究对象, 结合动力学模型分析与实验表征方法, 系统探讨电子传递耦合效应对关键中间体生成速率的影响机制。研究表明, 电子传递耦合强度对中间体生成速率具有显著调控作用, 其影响呈现由电子供给受限、速率协同增强到下游反应受控的阶段性特征。在适度耦合条件下, 电子传递与酶催化速率实现有效匹配, 可显著提高关键中间体的生成效率并降低其瞬态积累风险。研究结论为多酶级联系统的理性设计和性能优化提供了重要参考, 对生物催化与多酶工程体系的高效构建具有一定理论意义和应用价值。

关键词: 多酶级联系统; 电子传递; 耦合效应; 关键中间体; 生成速率

多酶级联系统作为生物催化与生物合成过程中的核心组织形式, 在天然代谢网络与人工酶工程体系中广泛存在。该类系统通过空间或功能上相互关联的多个酶反应单元, 实现底物在不同反应步骤之间的高效转化, 从而在整体上显著提高反应选择性、降低副反应发生概率并增强体系的稳态运行能力。近年来, 随着合成生物学、多酶催化与生物电化学技术的快速发展, 多酶级联系统在精细化学品合成、生物能源转化以及环境催化等领域展现出重要应用潜力。然而, 与单酶体系相比, 多酶级联系统的反应动力学行为更加复杂, 其中关键中间体的生成与消耗速率往往受到多重耦合因素的共同影响, 成为制约体系整体效率的重要瓶颈。

在多酶级联系统中, 电子传递过程是连接不同反应步骤的关键枢纽。大量研究表明, 氧化还原型多酶反应中, 中间体的生成速率不仅取决于单一酶的催化常数, 还与电子在不同酶活性中心之间的传递效率密切相关。电子传递过程通常通过辅因子、电子载体或直接的酶间相互作用来实现, 其速率和方向性将直接影响反应通量的分配方式。当电子传递与底物转化过程之间形成有效耦合时, 体系可表现出明显的协同增强效应; 反之, 若耦合不匹配, 则可能导致中间体积累、电子泄漏甚至反应路径偏移。因此, 从系统层面深入

理解电子传递耦合效应对关键中间体生成速率的调控机制, 对于多酶级联系统的理性设计具有重要理论意义和现实价值。

尽管已有研究从单酶动力学或单步电子转移角度对相关过程进行了分析, 但针对多酶级联系统中电子传递与中间体生成之间的整体耦合关系, 系统性研究仍相对不足。尤其是在多酶级联反应中, 不同酶反应速率常数、电子传递路径长度以及电子载体再生效率之间存在复杂的相互制约关系, 这些因素共同塑造了关键中间体的时序生成特征和稳态浓度分布。基于此, 本文围绕多酶级联系统中电子传递耦合效应展开研究, 重点分析电子传递效率变化对关键中间体生成速率的影响机制, 并通过构建动力学模型与实验验证相结合的方式, 揭示耦合强度调控中间体生成行为的内在规律。

1 多酶级联系统与电子传递耦合机制

1.1 多酶级联系统的结构特征与反应模式

多酶级联系统通常由两个及以上具有顺序反应关系的酶单元构成, 各酶通过共享底物、中间体或电子载体实现功能衔接。从结构层面看, 该类系统可分为自由扩散型与空间组装型两类, 前者依赖溶液中中间体和电子载体的扩散完成反应衔接, 后者则通过人工支架或蛋白复合体结构缩短反应距离, 以提高反应效率。无论采用何种组织形式, 其核心特征在于反应步

基金项目: 南京大学配位化学国家重点实验室项目, 项目名称: 可见光催化碳硼烷 B(9)-NO₂转化反应, 编号 SKLCC2413, 项目负责人: 王斌; 安徽省自然科学基金项目, 项目名称: 铜基催化在碳硼烷硼药开发中的应用研究, 编号 2024AH051842, 项目负责人: 王斌; 安徽省重大项目酶催化合成反应研究, 编号: 2025AHGXZK20094。

骤之间并非简单串联,而是通过多种物理和化学过程形成动态耦合网络。

在多酶级联系统中,关键中间体往往处于瞬态状态,其生成速率和消耗速率在时间尺度上高度敏感。由于中间体本身可能具有较高反应活性或不稳定性,其在体系中的累积水平需要被严格控制。电子传递过程在这一调控中发挥着桥梁作用,一方面为后续反应步骤提供还原力或氧化能力,另一方面通过影响前后反应的速率匹配关系,间接决定中间体的生成窗口。当电子传递速率与酶催化速率实现良好匹配时,中间体可在低浓度下被迅速转化,从而维持体系的高效运行。

1.2 电子传递过程的耦合特性

电子传递在多酶级联系统中通常表现出明显的耦合特征,其本质是多个电子转移事件在时间和空间上的协同发生。电子从供体酶活性中心转移至受体酶活性中心的过程,往往需要借助辅因子或电子媒介完成,这些媒介的再生速率将直接影响整体电子流通量。当电子传递速度过慢时,供体酶反应可能受限于电子释放步骤,导致上游反应减缓;而当电子传递过快且下游反应能力不足时,则可能引发电子积累或非特异性反应。

耦合效应的形成源于电子传递与底物转化过程在能量和动力学层面的相互依赖关系。电子传递不仅改变反应物的氧化还原状态,还会影响酶构象变化和反应活性中心的可及性。因此,在多酶级联系统中,电子传递并非独立过程,而是与酶催化反应形成紧密耦合。通过调控电子传递路径和速率,可以在系统层面实现对关键中间体生成速率的精准调节。

2 电子传递耦合对关键中间体生成速率的影响分析

2.1 动力学模型与参数设定

为定量分析电子传递耦合效应对关键中间体生成速率的影响,本文构建了基于常微分方程的多酶级联系统动力学模型。模型假设体系由三个顺序反应步骤构成,其中第一步生成目标中间体,第二步和第三步负责其进一步转化。电子传递过程通过独立的速率常数引入模型,用以描述电子从供体酶向受体酶转移的效率。在参数设定上,分别考虑不同电子传递速率与酶催化速率组合情形,以模拟耦合强度变化对体系行为的影响。

模型计算结果显示,当电子传递速率处于较低水平时,关键中间体生成速率明显受限,其峰值生成速率与稳态浓度均较低。这一现象表明,电子供给不足将直接限制上游反应的进行,从而抑制中间体形成。

随着电子传递速率的提高,中间体生成速率呈现非线性增长趋势,说明电子传递与酶催化之间存在显著协同效应。然而,当电子传递速率超过某一阈值后,中间体生成速率的提升趋于平缓,体系逐渐转为受下游反应步骤控制。

2.2 耦合强度变化对中间体生成行为的影响

进一步分析表明,电子传递耦合强度对关键中间体生成行为具有双重调控作用。在弱耦合条件下,电子传递成为限制步骤,中间体生成主要受电子供给控制;在中等耦合条件下,电子传递与酶催化速率实现较好匹配,中间体生成速率达到最优水平;而在强耦合条件下,体系整体速率逐渐受下游反应步骤约束,中间体生成速率不再随电子传递增强而显著提高。

值得注意的是,在强耦合情形下,尽管中间体生成速率未明显提升,但中间体的瞬态积累水平显著降低,表明高效电子传递有助于维持反应通量的平衡。这一结果说明,电子传递耦合不仅影响中间体的生成速率,还对其稳态浓度分布产生重要影响。通过合理调控耦合强度,可以在提高反应效率的同时降低潜在的副反应风险。

3 实验验证与讨论

3.1 多酶级联系统的实验构建与表征

为验证模型预测结果,本文构建了以氧化还原反应为核心的多酶级联系统实验模型。通过调节电子载体浓度与供受体酶比例,实现对电子传递耦合强度的可控调节。实验过程中采用光谱分析与色谱检测手段,对关键中间体的生成速率与浓度变化进行实时监测。结果表明,实验数据与模型预测趋势具有良好一致性,验证了电子传递耦合效应在调控中间体生成速率方面的关键作用。

实验结果进一步显示,在中等电子传递耦合条件下,体系表现出最高的中间体生成效率,同时整体反应稳定性较好。这一现象与理论分析中提出的最优耦合区间相吻合,说明多酶级联系统中存在可通过工程手段加以利用的性能优化窗口。相比之下,在电子传递不足或过度耦合条件下,体系效率和稳定性均有所下降,强调了精细调控的重要性。

3.2 结果讨论与工程启示

综合理论分析与实验验证结果可以看出,电子传递耦合效应在多酶级联系统中扮演着核心调控角色。通过合理设计电子传递路径和耦合强度,不仅可以显著提高关键中间体的生成速率,还能够优化体系整体反应通量分配。这一认识对于多酶催化体系的工程化应用具有重要启示意义。在实际应用中,应避免单纯

追求电子传递速率的最大化, 而应从系统整体出发, 综合考虑各反应步骤之间的速率匹配关系。此外, 研究表明, 通过调控电子传递耦合效应, 可以在不改变酶本身结构的情况下实现对反应性能的有效提升, 为多酶级联系统的理性设计提供了一条可行路径。未来研究可进一步结合空间组装策略和动态调控手段, 探索更高层次的耦合调控机制, 以实现复杂生物合成过程的高效可控运行。

4 结论

本文围绕多酶级联系统中电子传递耦合效应对关键中间体生成速率的影响展开系统研究, 从反应机理、动力学特征及实验验证等层面对相关问题进行了综合分析。研究表明, 在多酶级联系统中, 电子传递并非独立于酶催化过程之外的附属环节, 而是通过与各级反应步骤形成紧密耦合关系, 深刻影响体系反应通量分配和关键中间体的生成行为。电子传递效率的变化会显著改变中间体的生成速率及其稳态分布特征, 是决定多酶级联系统整体性能的重要控制因素。

进一步分析发现, 电子传递耦合效应对中间体生成速率具有明显的阶段性特征。在电子传递受限条件下, 中间体生成主要受到电子供给不足的约束; 随着耦合强度的提升, 电子传递与酶催化速率逐步匹配, 中间体生成速率显著提高并达到相对最优状态; 当电子传递过度增强时, 体系整体反应逐渐受下游步骤限制, 中间体生成速率趋于饱和, 但其瞬态积累水平明显降低, 有利于维持体系运行的稳定性。该结果表明, 多酶级联

系统中并不存在单纯追求电子传递速率最大化的最优策略, 而应注重不同反应环节之间的协同匹配。

综上所述, 合理调控电子传递耦合强度是优化多酶级联系统性能、提高关键中间体生成效率的重要途径。本文的研究为多酶体系的理性设计和工程优化提供了理论依据和实践启示, 对复杂生物催化过程的高效构建与调控具有一定参考价值。

参考文献:

- [1] 郭华, 张蕾, 董旭, 等. 固定化多酶级联反应器 [J]. 化学进展, 2020, 32(04): 392-405.
- [2] 王金丹, 张光亚. 多酶共固定化的研究进展 [J]. 生物工程学报, 2015, 31(04): 469-480.
- [3] 田晓春, 吴雪娥, 赵峰, 等. 电化学联用技术研究微生物的胞外电子传递机制 [J]. 化学进展, 2018, 30(08): 1222-1227.
- [4] 刘利丹, 肖勇, 吴义诚, 等. 微生物电化学系统电子中介体 [J]. 化学进展, 2014, 26(11): 1859-1866.
- [5] 卢娜, 周顺桂, 倪晋仁. 微生物燃料电池的产电机理 [J]. 化学进展, 2008, (Z2): 1233-1240.
- [6] 苏红, 韩业君. 亲电微生物及其催化的 CO₂ 固定和合成 [J]. 化学进展, 2019, 31(Z1): 433-441.
- [7] 陈立香, 李祎顿, 田晓春, 等. 革兰氏阳性电活性菌的电子传递及其应用 [J]. 化学进展, 2020, 32(10): 1557-1563.
- [8] 冯旭东, 李春. 酶的改造及其催化工程应用 [J]. 化学进展, 2015, 27(11): 1649-1657.