

«Механизм преобразования солнечной энергии в фотосинтетических пигмент-белковых комплексах фотосистем 1 и 2: роль низкоэнергетических состояний хлорофилла и динамики белка в первичном разделении зарядов»

Надточенко В.А., Черепанов Д.А., Шелаев И.В., Титов А.А., Сырчина М.С., Даутов Р.А.

Природные фотосинтетические аппараты состоят из антенных комплексов, которые собирают солнечную энергию, и реакционных центров, которые преобразуют энергию в стабильную пространственно-разделенную ион-радикальную пару зарядов. При кислородном фотосинтезе разделение зарядов происходит в реакционных центрах (РЦ) фотосистемы 1 (ФС1) и фотосистемы 2 (ФС2). ФС2 является единственным известным природным ферментом, который использует солнечную энергию для окисления воды, продуктом которого является молекулярный кислород. В основе фотосинтеза лежат два сверхбыстрых процесса: передача энергии возбуждения в светособирающей антенне и разделение заряда в реакционном центре. Фундаментальные физические принципы, такие как делокализация возбужденного состояния в ансамбле пигментов, подбарьерное туннелирование электрона и электрон-фононное сопряжение, определяют скорость, эффективность и векторную направленность процесса разделения заряда.

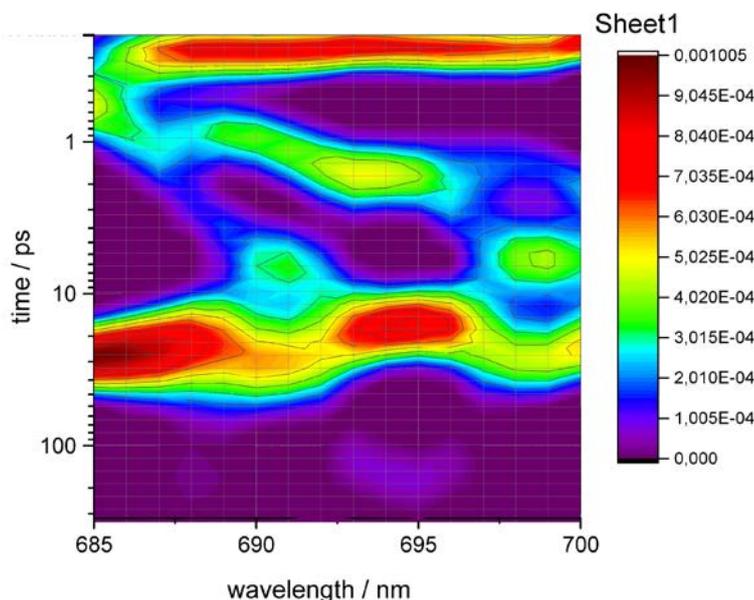


Рис. 1 Спектрограмма распределения кинетических компонент в области полосы поглощения хлорофилла Q_y , полученная с помощью программы CONTIN для ФС1 из цианобактерии *Synechocystis sp.* PCC 6803, максимум возбуждающего импульса 720 нм.

В рамках выполнения работ по проекту было проведено измерение и количественный анализ оптических изменений в ФС1 и ФС2 из цианобактерий *Synechocystis sp.* PCC 6803, *Spirulina* и *Synechococcus* во временном диапазоне 0.1-500 пс с целью определить и детально характеризовать стадии реакции, непосредственно связанные с образованием первичной ион-радикальной пары. Изучались (1) перенос электрона между первичными донорами а акцепторами электрона, (2) нарушение симметрии в локализации электрона между ветвями А и В под действием реакционного поля диэлектрического окружения, (3) определение параметров электрон-фононного взаимодействия в реакционном центре, (4) определение кинетических констант экситон-экситонного взаимодействия между светособирающей антенной и реакционным центром в ФС1. Полученные данные позволяют определить кинетические параметры основных каналов миграции возбуждения в фотосинтетическом комплексе: от основной части молекул хлорофилла антенны в РЦ к димеру P_{700} , от основной части молекул хлорофилла антенны к длинноволновым формам хлорофилла, и от длинноволновой фракции хлорофилла антенны в РЦ. Динамика наблюдаемых

спектральных изменений является существенно гетерогенной, характерные результаты представлены на Рис. 1 для препаратов ФС1 из *Synechocystis sp.* PCC 6803.

С целью выяснения механизма первичного разделения зарядов были проведены измерения динамики оптического поглощения препаратов ФС2 из *Synechocystis sp.* PCC 6803 при возбуждении в красной области на длине волны 710 нм. Оптические изменения были проанализированы с помощью глобального кинетического анализа, который позволил определить три главных процесса с характерными временами 1 пс, 19 пс и 230 пс. Эти кинетические компоненты были приписаны первичной реакции разделения зарядов между P_{680} и Chl_{D1} (1 пс), переносу электрона от Chl_{D1} на $Pheo_{D1}$ (19 пс) и восстановлению анионом $Pheo_{D1}$ хинона Q_A (230 пс).

Одна из фундаментальных проблем биофизики заключается в том, можно ли рассматривать белок как однородную диэлектрическую среду, физические свойства которой подобны свойствам полярных жидкостей, или же статические и динамические свойства белкового матрикса задаются его уникальной высокоупорядоченной молекулярной структурой и напоминают свойства кристаллов и аморфных твердых тел. Для выяснения механизма электрон-фононного сопряжения в реакционных центрах ФС1 в текущем году был проведен анализ температурных зависимостей реакций переноса электрона в комплексах ФС1, выделенных из мутанта *rubA* цианобактерии *Synechococcus sp.* PCC 7002 при температурах от 5 К до 300 К с шагом 10 К. Полученные из анализа экспериментальных данных температурные зависимости времен и амплитуд двух компонент реакций рекомбинации $P_{700}^+A_{1A}^- \rightarrow P_{700}A_{1A}$ и $P_{700}^+A_{1B}^- \rightarrow P_{700}A_{1B}$ показаны на Рис. 2 А и В соответственно.

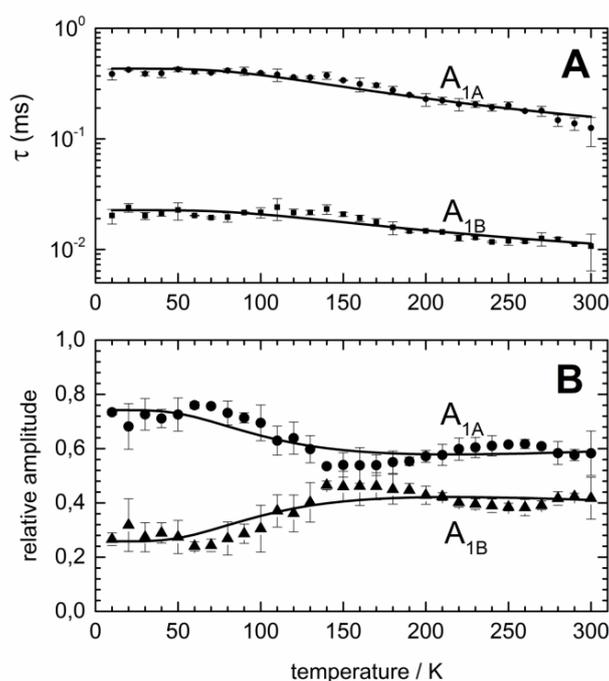


Рис. 2. Температурные зависимости характерного времени (А) и амплитуды (В) двух кинетических компонент рекомбинации заряда $P_{700}^+A_{1A}^- \rightarrow P_{700}A_{1A}$ и $P_{700}^+A_{1B}^- \rightarrow P_{700}A_{1B}$ в ФС1, лишенной железо-серных кластеров. Сплошные линии представляют теоретические кривые, вычисленные по уравнению (2) с параметрами, приведенными в Табл. 1.

Полученные результаты показывают, что динамика поляризации белкового гидрофобного ядра РЦ ФС1 напоминает свойства твердых тел и более адекватно характеризуется квантовыми колебательными модами (фононами), поэтому анализ процессов переноса электрона в белковом матриксе должен проводиться в рамках квантовой теории. В частности, широко распространенные эмпирические модели «однородного белка» Мозера-Даттона и туннелирования по «выделенным путям» Бератана-Онучика-Грея переоценивают величину факторов Франка-Кондона и как следствие – предполагают меньшую величину электронного сопряжения кофакторов по сравнению с квантовой моделью.