

исслед. Биол. науки. [Электронный ресурс]. – 2014. – № 4. – Режим доступа: http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000320. – Дата доступа: 03.06.2014.

ПРИРОДА НИЖНЕГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ СПЕЦПАРЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА *RHODOBACTER Sphaeroides* И ДИНАМИКА ПЕРВИЧНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА

Ивашин Н.В., Щупак Е.Е.

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларусь, Минск, Беларусь

Предположение о разделении заряда внутри спецпары P=P_AP_B (рис. 1) бактериального фотосинтетического реакционного центра *Rhodobacter Sphaeroides* (РЦПб) до переноса электрона (ПЭ) на вспомогательный бактериохлорофилл (В_A), расположенный в белковой субъединице L, высказывалось в ряде работ.

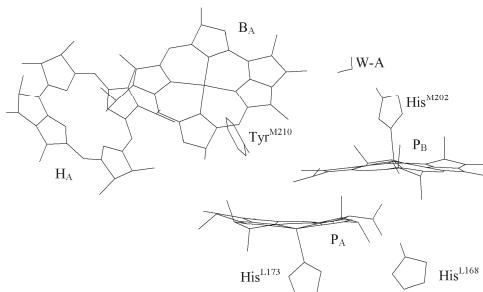


Рисунок 1 – Взаимное положение кофакторов P=P_AP_B, В_A и H_A в активной (L) ветви переносчиков электрона в РЦПб *Rhodobacter Sphaeroides* по данным рентгеноструктурного анализа

Так, анализ сечений комбинационного рассеяния мономерного бактериохлорофилла и спецпары указывает на то, что возбужденное состояние P* вовлечено в очень быструю электронную релаксацию. Данные Штарк-спектроскопии свидетельствуют о наличии в состоянии P* вклада возбуждения, соответствующего разделению заряда внутри спецпары. Транзиентные спектры поглощения выявили спектральные изменения в

длинноволновой и видимой областях до ПЭ на B_A и появления полосы поглощения B_A^- [1, 2]. Вместе с тем приведенные выше данные носят предположительный характер и требуют теоретического обоснования, а также выяснения степени и механизма разделения заряда между двумя одинаковыми с химической точки зрения молекулами бактериохлорофилла.

В данной работе приведены результаты молекулярного моделирования структуры и колебательных состояний спецпары РЦПб в основном и нижнем синглетном возбужденном состояниях. На основе анализа этих данных предложен механизм разделения заряда между макроциклами спецпары. Показано, что оно играет определяющую роль в обеспечении направленного ПЭ с использованием кофакторов белковой субъединицы L.

Проведенные расчеты методом DFT структуры спецпары в основном состоянии с использованием функционалов, учитывающих дисперсионные взаимодействия (DCP-B3LYP и wB97XD) показали, что только с учетом белкового окружения возможно корректное предсказание ее геометрии. Выбор соответствующей структурной модели проводился таким образом, чтобы добиться наилучшего соответствия с данными рентгеноструктурного анализа (в результате процедуры оптимизации геометрии), включая в расчетную модель наименьшее количество аминокислотных остатков. В результате приемлемое решение было найдено при включении в расчетную модель 17 аминокислотных остатков и ближайших к ним пептидных связей – всего 478 атомов белкового окружения.

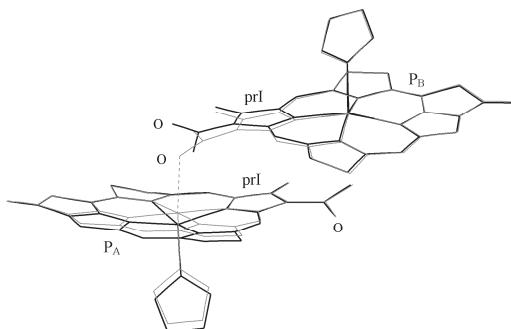


Рисунок 2 – Наложение макроциклов спецпары Р в основном состоянии (выделены) и в состоянии с разделением заряда $\text{P}_\text{A}^{\delta+}\text{P}_\text{B}^{\delta-}$ (все белковое окружение не показано, prI – пиррольное кольцо I, О – атом кислорода ацетильной группы)

Расчеты структуры Р в возбужденном синглетном состоянии проведены методом TDDFT/wB97XD/6-31g(d). Они выявили наличие двух состояний (P^* и $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$), отличающихся положением ацетильной группы пиррольного кольца I (pr I) макроцикла Р_B. При этом состояние $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$ является состоянием с частичным разделением заряда ($\delta=0.5$) и энергетически выгоднее на ~ 200 см⁻¹. В нем ацетильная группа Р_B развернута (рис. 2) таким образом, что ее атом кислорода образует координационную связь с атомом Mg макроцикла Р_A.

На основе расчета колебательных состояний Р и проведенного анализа ее спектра РКР показано, что после возбуждения Р происходит быстрая релаксационная динамика, сопровождающаяся трансформацией начального состояния P^* в состояние $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$ ($\delta\sim 0.5$). Она обусловлена наличием в ядерном волновом пакете на потенциальной поверхности состояния P^* нескольких неплоских колебаний с участием ацетильной группы макроцикла Р_B, которые способствуют дестабилизации нижней вакантной и верхней заполненной молекулярных орбиталей макроцикла Р_A и формированию состояния $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$.

Структурные изменения в исходном возбужденном состоянии P^* по сравнению с основным обусловлены его связывающим характером в области соприкосновения пиррольных колец Р_A и Р_B, что способствует сближению макроциклов на величину ~ 0.13 Å. Переход из состояния P^* именно в состояние $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$ связан с тем, что ацетильная группа Р_A вовлечена в межмолекулярную водородную связь с аминокислотным остатком His^{L168}. и по этой причине она и связанное с ней пиррольное кольцо практически не вовлечены в структурные преобразования.

Проведенные расчеты электронных матричных элементов Н₁₂ реакции ПЭ показали, что значение Н₁₂ для ПЭ со специпарами в состоянии $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$ на В_A значительно больше, чем на его структурный аналог В_B, расположенный в симметричной и неактивной М-субъединице РЦПБ. Это обстоятельство, а также то, что состояние $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$ по сравнению с P^* энергетически более выгодно, способствуют преимущественной направленности переноса электрона в РЦПБ *Rhodobacter Sphaeroides* с участием кофакторов, расположенных в его L-субъединице.

Литература

1. Cohen Stuart T.A., Grondelle R. Multipulse spectroscopy on the wild-type and YM210W Bacterial Reaction Centre uncovers a new intermediate state in the special pair excited state // Chem. Phys. Lett. –2009. – V. 474. – P. 352–356.

2. Khatyop R.A., Khmelnitskiy A.Yu., Khristin A.M., Fufina T.Yu., Vasileva L.G., Shuvalov V.A. Primary charge separation within P870* in wild type and heterodimer mutants in femtosecond time domain // Biochimica et Biophysica Acta. – 2012. – V. 1817. – P. 1392–1398.

ХАРАКТЕР НЕПЛОСКОСТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ МАКРОЦИКЛА NH ТАУТОМЕРОВ КОРРОЛА

Кленицкий Д.В., Крук Н.Н.

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь, e-mail: krukmikalai@yahoo.com*

В последние два десятилетия исследование корролов получило новый импульс в силу развития новых эффективных методов их синтеза. Как известно, в макроцикле корролов отсутствует один из атомов углерода в мезо-положении, вследствие чего два пиррольных фрагмента соединены непосредственно C_a-C_a связью. Это приводит к изменению контура π-сопряжения и характера альтернирования связей в макроцикле. В результате молекула свободного основания коррола содержит в ядре три протона, а не два, как молекулы свободных оснований порфиринов. Расстояние между протонами, присоединенными к атомам азота на противоположных пиррольных кольцах, оказывается близким к сумме их Ван-дер-Ваальсовских радиусов, что приводит к нарушению плоскостности макроцикла. Вместе с тем, уменьшение расстояния между парой соседних пиррольного и пирроленинового колец создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая является фактором, способствующим планаризации макроцикла.

В основе анализа неплоскостных искажений лежит расчет величины отклонений Δz атомов от средней плоскости макроцикла, которая определяется как плоскость с наименьшим среднеквадратичным отклонением скелетных атомов макроцикла. Для корролов выбор средней плоскости макроцикла затруднен, так как из-за асимметрии молекулы не все атомы макроцикла эквивалентны. Кроме этого, средняя плоскость макроцикла должна быть одной и той же для двух NH таутомеров, т.е. должна оставаться инвариантной при NH таутомеризации. В результате проведенного анализа молекулярной структуры двух NH таутомеров (T1 и T2) 5,10-метизил-15-2,6-дихлоропirimидинил-коррола (AB₂ коррола), полученной в