

ВОЗБУЖДЁННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕМОГЛОБИНЕ ЧЕЛОВЕКА

Чайковский А.Ф., Лепешкевич С.В., Джагаров Б.М.

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

Гемоглобин Hb – нелинейная кооперативная аллостерическая система, которая в процессе реакции с молекулярным кислородом меняет конформацию и, как следствие, кислород-связывающие свойства. Для биофизики и биохимии гемоглобин является основной моделью для понимания связей строения белка с его функциями и динамикой процессов. Фотовозбуждение оксигемоглобина приводит к разрыву связи гемового железа с молекулярным кислородом, и мы получаем свободный O₂, который движется из белка наружу или вновь рекомбинирует с Fe.

В докладе будут представлены результаты применения нано-, пико- и фемтосекундной спектроскопии к изучению механизма и динамики фотодиссоциации гемоглобина человека. По сути, лазерная спектроскопия временного разрешения едва ли не единственный способ изучения кинетических параметров реакции Hb с O₂ в реальном масштабе времени.

В докладе основное внимание будет уделено детальному и критическому анализу двух основных известных в литературе подходов к описанию механизма и динамики фотоиндуцированных внутригемовых процессов в первые 20 пикосекунд после разрыва связи Fe–O₂ в гемоглобине человека.

Первый подход [1] предполагает, что фотодиссоциация происходит «мгновенно» (~десяток фемтосекунд), и все последующие спектральные изменения длительностью ~300 фс и 2-3 пс соответствуют сверхбыстрым стадиям геминальной рекомбинации образовавшегося дезоксигемоглобина с O₂. Спектральных проявлений короткоживущих электронных состояний HbO₂ авторы не предполагают.

Второй подход [2], развитый и обоснованный результатами многолетних исследований в нашей лаборатории, связывает наблюдаемые короткоживущие формы с возбужденными состояниями оксигемоглобина. 300-фемтосекундная форма есть поглощение HbO₂ в триплетном $\pi\pi^*$ -состоянии, а 2-3 пс – поглощение оксигемоглобина в «нагретом» основном состоянии. Собственно, фотодиссоциация оксигемоглобина происходит в триплетном $\pi\pi^*$ -состоянии, и, соответственно, дезоксиформа Hb появляется за ~300 фс.

В заключении доклада будет дан критический анализ двух предложенных механизмов и схем фотодиссоциации HbO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ Ф19МС-009).

Библиографические ссылки

1. Petrich J. W., Poyart C., Martin J. L. Photophysics and reactivity of heme proteins: a femtosecond absorption study of hemoglobin, myoglobin, and protoheme // Biochemistry. 1988. Vol. 27. P. 4049–4060.
2. Джагаров Б.М., Лепешкевич С.В., Панарин А.Ю. и др. Фотоиндуцированный разрыв связи Fe–O₂ в гемоглобине: квантовый выход диссоциации, возбужденные электронные состояния и релаксационные безызлучательные процессы // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. Вып. 7. С. 121–127.