

**ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

1981

ТОМ 257 № 3

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

Г.И. ЛИХТЕНШТЕЙН, А.И. КОТЕЛЬНИКОВ, А.В. КУЛИКОВ

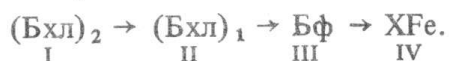
О СТРОЕНИИ И МЕХАНИЗМЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ
РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ

(Представлено академиком А.А. Красновским 21 VIII 1980)

Превращение световой энергии в химическую осуществляется в реакционных центрах (р.ц.) — своеобразных фотоферментах, локализованных в мембранах фотобактерий и хлоропластах растений. Первая и наиболее принципиальная стадия работы р.ц. состоит в переносе электрона от фотовозбужденной молекулы хлорофилла (донора) Д к первичному акцептору A_1 с получением стабильных фоторазделенных зарядов D^+ и A_1^- и с запасанием энергии 0,5 эВ. Важным условием такой стабилизации является низкая скорость рекомбинации зарядов, т.е. реакции между сильным окислителем D^+ и сильным восстановителем A_1^- . Согласно экспериментальным данным для модельных систем в растворах реакции рекомбинации в диффузионных парах осуществляются с громадными скоростями, близкими к значениям $K_{рек} = 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ (1).

Для биологических систем наблюдались значения на 7–8 порядков меньшие. Поэтому в работе (2) было сделано предположение о том, что в момент завершения акта фоторазделения D^+ и A_1^- уже не находятся в непосредственной близости друг от друга, а разделены в пространстве. Перенос электрона, как предполагалось, осуществляется по туннельному механизму через барьер, приблизительно, треугольной формы, причем после перехода в прямом направлении электрон опускается на более низкий энергетический уровень. В таком случае при переходе в прямом направлении возбужденный электрон должен пройти меньшее расстояние, чем в обратном. Предположение о туннельном механизме в значительной мере подтвердилось в последующих исследованиях. В частности, для бактериальных и растительных фотосистем было показано наличие температурно-независимого процесса рекомбинации зарядов, что указывало на туннельный механизм рекомбинации (3). В работе (4) методом э.п.р. было установлено, что в реакционных центрах расстояние между донором (димер бактериохлорофилла, $(Bchl)_2$) и первичным акцептором (комплекс железа с хиноном, XFe) составляет около 35 Å. Эти результаты, а также данные по обнаружению промежуточного акцептора бактериофеофитина Бф позволили построить схему строения р.ц. (5).

В последние годы появились новые данные о наличии спин-спинового (4–8) и электростатического взаимодействия между компонентами р.ц., а также о включении в цепь переноса еще одного промежуточного акцептора — молекулы бактериохлорофилла $(Bchl)_1$ (8). Анализ этих данных позволяет построить более детальную схему строения и функционирования р.ц., приводящего к переносу электрона в следующей последовательности:



Для количественного анализа результатов по обменному взаимодействию можно рассмотреть данные для модельных систем. На рис. 1 изображена зависимость эффективных констант скоростей обмена ($K_{об}$) от расстояния между обменивающимися центрами. Величины $K_{об}$ были получены методом э.п.р., измерением статической восприимчивости и измерением констант скоростей тушения фосфоресценции вследствие обменного триплет-триплетного переноса (т.т.п.) или интеркомбинационной конверсии (9–12). Как видно из рисунка, все данные укладываются

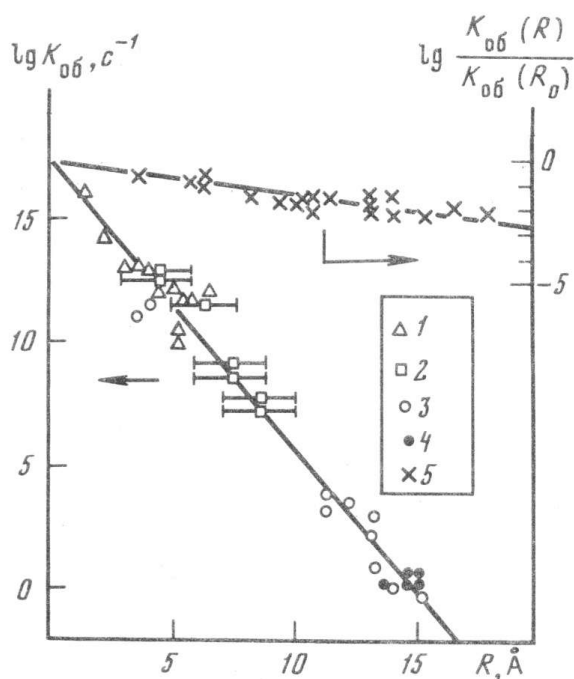


Рис. 1. Зависимость эффективной константы обменного взаимодействия $K_{об}$ от расстояния R между взаимодействующими центрами. 1 – значения обменного интеграла ($K_{об} = J$) для спинного обмена между нитроксильными радикалами, находящимися в структуре кристаллической решетки (⁹), стр. 19, 226, 228), 2 – значения обменного интеграла ($K_{об} = J$) для спинного внутримолекулярного обмена между нитроксильными радикалами и парамагнитными ионами (¹⁰), 3 – значения константы скорости обменного триплет-триплетного переноса энергии $K_T(K_{об} = K_T)$ (¹¹), 4 – значения константы скорости обменной дезактивации триплетных возбужденных состояний парамагнитными ионами $K_T(K_{об} = K_T)$ (¹¹), 5 – значения обменного интеграла ($K_{об} = J$) для спинного обмена в бирадикалах (¹²) с сопряженными мостиками. В 3 и 4 в качестве R брались перреновские радиусы тушения триплетных состояний, а в качестве констант тушения – e/τ фосф

ваются в две приближенные зависимости: зависимость 1 для систем с непроводящей средой (насыщенные связи внутри молекул, вступающих в обменное взаимодействие, и в молекулах растворителя) и зависимость 2 для систем, где центры отделены проводящими мостиками (сопряженные связи). Количественно обе зависимости описываются уравнением

$$(1) \quad K_{об} = 10^{17} e^{-2R/L},$$

где $L = 0,7$ или $6,5 \text{ Å}$.

Для непроводящих систем обмен затухает, приблизительно, в 10 раз на 1 Å , для проводящих сред эффективность затухания почти в 9 раз меньше. Уравнение (1) может быть использовано для оценки расстояния между центрами из величин обменного взаимодействия.

На рис. 2 показаны зависимости квадратов интегралов перекрытия S^2 от расстояния между атомами R . Согласно теории (¹³) скорость переноса электронов K_n пропорциональна S^2 . Интересно отметить, что характер затухания S^2 и $K_{об}$ от R аналогичен. Для данных по триплет-триплетному переносу этот результат представляется разумным, поскольку обменно-резонансный перенос возбуждения можно представить как одновременный процесс переноса возбужденного электрона с донора на акцептор и невозбужденного – с акцептора на донор. Так как возбужденные орбитали делокализованы в пространстве больше, чем невозбужденные, скорость переноса определяется более медленным переносом невозбужденного электрона. Таким образом, данные по обмену можно рассматривать как меру чисто электронного процесса, а величину $\beta = K_n/K_{об}$ – как количественную меру эффектов реорганизации ядерного окружения.

В работе (¹⁴) сообщалось о том, что в бактериальной системе при температурах ниже 10 K наблюдается расщепление сигнала э.п.р. промежуточного анион-радикала Bf^- в результате спин-спинового взаимодействия с восстановленным первичным акцептором XFe^- . Если предположить, что это расщепление в 60 Э полностью обусловлено диполь-дипольным взаимодействием, то оценка по соответствующей формуле для непроводящей среды дает величину расстояния между Bf и

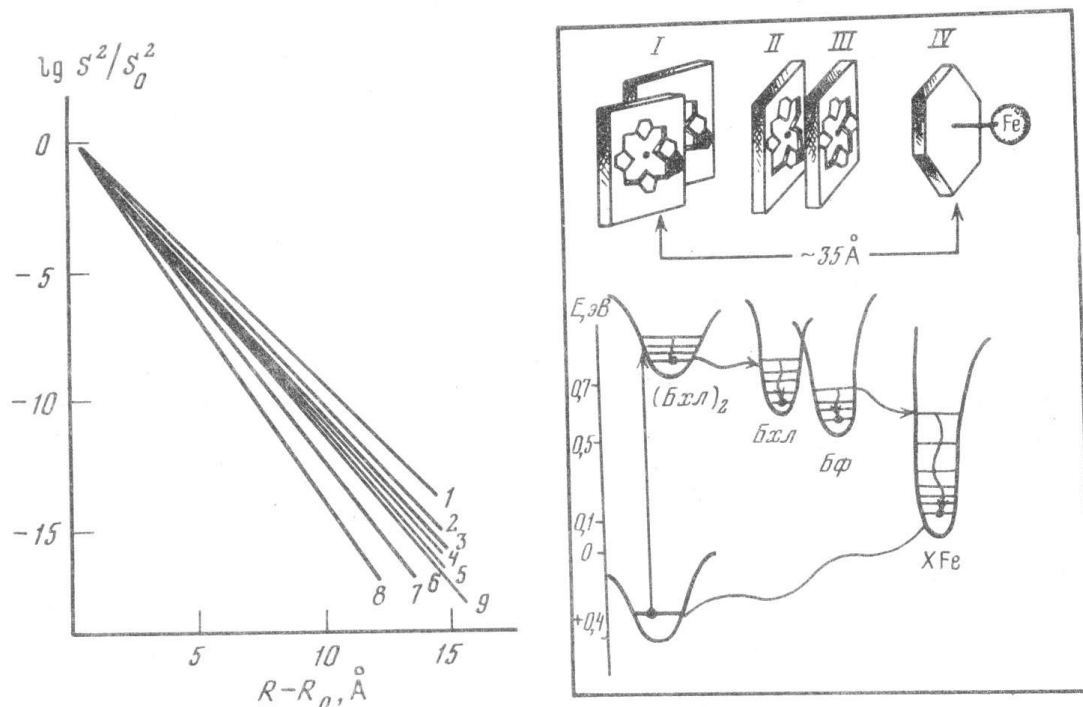


Рис. 2. Зависимость значений $\lg S^2/S_0^2$ от расстояния R между атомами для различных пар атомов. Построено по данным работы ⁽¹³⁾. $S(R)$ — интеграл перекрытия на расстоянии R . В скобках приведены электронные конфигурации атомов. 1 — $C(^1D)-C(^1D)$, $H-C(^1D)$; 2 — $C(^3P)-C(^3P)$; 3 — $C(^3P)-N(^2D)$; 4 — $H-C(^3P)$; 5 — $H-N(^2D)$, $N(^2D)-N(^2D)$, $N(^2D)-O(^3P)$; 6 — $C(^3P)-N(^4S)$, $C(^3P)-O(^3P)$; 7 — $H-O(^3P)$; 8 — $N(^4S)-N(^4S)$, $O(^3P)-O(^3P)$, $N(^4S)-O(^3P)$; 9 — зависимость $K_{об}(R)/K_{об}(R_0)$ от расстояния между центрами (из рис. 1)

Рис. 3. Схема пространственного расположения и энергетических уровней донора, промежуточных акцепторов и первичного акцептора реакционного центра фотосинтезирующих бактерий

XFe (r_{III-IV}) = 7,5 Å. Однако, как показано в работе ⁽⁶⁾, опыты по влиянию магнитного поля на скорость рекомбинации $(BxL)_2^+$ и Bf^- в отсутствие и присутствии атома Fe позволили сделать заключение о наличии обменного взаимодействия между Bf^- и XFe с величиной $J = 10 \text{ Э} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Согласно калибровочной зависимости на рис. 1 это соответствует расстоянию между центрами, разделенными непроводящей средой $r_{III-IV} = 8,5 + 1 \text{ Å}$. С другой стороны, поправка на вклад обменного взаимодействия в D увеличивает величину $r_{III-IV} = 8 \text{ Å}$. Таким образом, две независимые оценки привели к близким величинам расстояний. Интересно отметить, что по данным фото- и циркулярного дихроизма r_{I-II} и $r_{II-III} < 13 \text{ Å}$ ⁽⁸⁾ (расстояние между центрами хромофоров).

Изучая влияние магнитного поля на выход флуоресценции в клетках *Rhodospseudomonas spheroides*, авторы работы ⁽⁷⁾ пришли к заключению о наличии спин-спинового обменного взаимодействия между $(BxL)_2^+$ и Bf^- с величиной $J = 80 \text{ Э} = 1,2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Это соответствует толщине непроводящего слоя $r_{I-III} = 8 \pm 1 \text{ Å}$. В других микроорганизмах обменное взаимодействие не было обнаружено, следовательно, величина $J < 5 \text{ Э} = 8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $r_{I-III} > 9 \text{ Å}$. Учитывая, что в разных методах отсчет расстояния производится от различных участков молекул, можно считать, что полученные значения расстояний хорошо согласуются друг с другом. Если принять эти значения как достоверные и учесть данные работы ⁽⁸⁾, в которой оценены значения расстояния между плоскостями молекул BxL_1 и Bf $r_{II-III} \approx 4 \text{ Å}$, и принять для расстояния между $(BxL)_2$ и XFe $r_{I-IV} = 35 \text{ Å}$ ⁽⁴⁾, то можно постро-

ить схему расположения компонент р.ц., принимающих участие в переносе электрона (рис. 3). При построении схемы учтено, что суммарное расстояние $r_{I-III} + r_{III-IV}$, соответствующее переносу через непроводящую среду, меньше $r_{I-IV} = 35 \text{ \AA}$. По-видимому, часть своего пути электрон проходит по проводящей среде через сопряженную систему молекул хлорофилла и хинона. Такое чередование проводящих и непроводящих участков, по-видимому, является оптимальным для проведения быстрого процесса в прямом направлении, когда электрон делает несколько коротких туннельных прыжков, и медленного обратного процесса. В последнем случае реагенты разделяет широкий барьер. Следует отметить, однако, что наличие проводящих участков, по-видимому, оказывает квантово-механическое содействие и обратному переносу. В противном случае обратный перенос через непроводящий барьер шириной $35 \text{ \AA}$ должен был бы осуществляться с ничтожной скоростью.

Представляется интересным сопоставить значение констант скоростей обмена и электронного переноса между центрами и оценить значение величины β , которая эффективно характеризует замедление скорости переноса электрона из-за медленности процессов реорганизации среды. По данным работы ⁽¹⁵⁾, константа скорости переноса электрона $K_{II}^{I-III} = 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $K_{II}^{III-I} = 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $K_{II}^{III-IV} = 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Этим значениям соответствуют следующие величины β : $\beta^{I-III} = 1,25 \cdot 10^2$, $\beta^{III-I} = 0,12$ и $\beta^{III-IV} = 10$. Значения $\beta > 1$ для прямого переноса можно объяснить тем, что перенос электрона осуществляется между возбужденными орбиталями, которые характеризуются большей делокализацией в пространстве по сравнению с основным состоянием. Так как значение β^{III-IV} велико, то можно заключить, что перенос электрона с Бф на XFe не требует заметной динамической адаптации ядерного окружения. Об этом свидетельствует также возможность быстрого переноса электрона с Бф⁻ на A₁ при очень низких температурах. Приведенные выше значения β можно сопоставить со значениями β для модельных комплексов. Как показал анализ экспериментальных констант скоростей в диффузионных парах K_{II} и теоретически ожидаемых величин $K_{об}$ для комплексов с проводящими лигандами, величина $\beta \approx 10^{-6}$ почти на 5 порядков меньше, чем для биологических систем.

Таким образом, в реакционных центрах сочетаются следующие факторы, существенные для эффективного запасаания световой энергии в химическую: 1) высокий квантовый выход первичного акта переноса, 2) чередование проводящих и непроводящих зон, расположенных на оптимальном расстоянии друг от друга, 3) минимальная реорганизация среды после переноса для каждого компонента цепи, 4) наличие оптимальной внутримолекулярной подвижности ⁽⁵⁾, способствующей динамической адаптации среды при фоторазделении зарядов.

Отделение института химической физики
Академии наук СССР, Черноголовка Московской обл.

Поступило
27 XI 1980

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А.К. Чибисов, Молекулярная фотоника, Л., "Наука", 1970, стр. 231.
- ² Г.И. Лихтенштейн, Л.А. Сырцова и др., XII Международн. бот. конгр., тез. докл., Л., "Наука", 1975, стр. 429.
- ³ J.D. McElroy, D.C. Mauzerall, D. Feher, Biochim. et biophys. acta, v. 333, 261 (1974).
- ⁴ А.В. Куликов, В.Р. Богатыренко и др., Биофизика, т. 24, 178 (1979).
- ⁵ G.I. Likhtenstein, A.I. Kotelnikov et al., Intern. J. Quant. Chem., v. 16, 419 (1979).
- ⁶ N.J. Werner, K. Schultze, A. Weller, Biochim. et biophys. acta, v. 502, 255 (1978).
- ⁷ Е.И. Алфилов, В.М. Возняк, А.П. Казанцев, Биофизика, т. 25, 498 (1980).
- ⁸ V.A. Schuvalov, A.A. Asadov, Biochim. et biophys. acta, v. 545, 296 (1979).
- ⁹ Ю.Н. Молин, К.М. Салихов, К.И. Замаев, Спиновый обмен, Новосибирск, "Наука", 1977.
- ¹⁰ S.S. Eaton, G.R. Eaton, Coord. Chem. Rev., v. 26, 207 (1978).
- ¹¹ В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов и др., Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, Л., "Наука", 1977.
- ¹² В.Н. Пармон, А.И. Кокорин, Т.М. Жидомиров, Стабильные бирадикалы, М., "Наука", 1980.
- ¹³ В.М. Бердников, Г.А. Богданчиков, ЖФХ, т. 43, 273 (1979).
- ¹⁴ D.M. Tiede, R.C. Prince et al., FEBS Lett., v. 65, 301 (1976).
- ¹⁵ R.J. Cogdell, T.G. Moughar, W.W. Parson, Biochim. et biophys. acta, v. 408, 189 (1975).