

**БИОХИМИЯ, БИОФИЗИКА,
МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ**

УДК 577.3

**ДЕФОРМАЦИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ КАК МЕХАНИЗМ
СТАБИЛИЗАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ КОФАКТОРОВ
ПРИ ФОТОСИНТЕЗЕ**

© 2001 г. П. М. Красильников, В. З. Пащенко, П. П. Нокс, член-корреспондент РАН А. Б. Рубин

Поступило 27.09.2000 г.

Кофакторами фотосинтетических реакционных центров (РЦ) пурпурных бактерий являются: первичный донор электрона – димер молекул бактериохлорофилла (Р); мономерные молекулы бактериохлорофилла (Бхл) и бактериофеофетина (Бфф), а также хинонный акцептор Q_A , которые связаны водородными связями с белковыми субъединицами L и M. Эти пигмент-белковые взаимодействия играют ключевую роль в способности РЦ осуществлять электронный транспорт с эффективностью, близкой к 100% [1]. Существует ряд прямых и косвенных фактов, подтверждающих этот вывод. При изотопном замещении $H_2O \rightarrow D_2O$ скорости миграции энергии, разделения зарядов и переноса электрона в РЦ *Rhodobacter sphaeroides* уменьшаются в 2–3 раза [2–4], при этом эффективность фотосинтеза в системе кофакторов $P \rightarrow Bff \rightarrow Q_A$ снижается на 10–12%. В нативных РЦ формируется лишь одна водородная связь между гистидином L168 и ацетилкарбонильной группой P_L . Техника точечного мутагенеза позволяет реализовать любое возможное число водородных связей между Р и аминокислотными остатками. При этом в мутантных РЦ, отличающихся числом водородных связей между Р и белком, время разделения зарядов изменяется от 3.5 пс (1 водородная связь) до 50 пс (4 водородных связи) [5–7], уменьшается скорость рекомбинации зарядов $P^+Q_A^- \rightarrow PQ_A$ [7] и переноса электрона от цитохрома (Cyt): $P^+Cyt^{2+} \rightarrow PCyt^{3+}$ [8]. Таким образом, пигмент-белковые взаимодействия в РЦ, реализуемые посредством водородных связей, являются тонким механизмом, регулирующим эффективность первичных стадий фотосинтеза.

Считается, что белковые колебания в окрестности кофакторов и колебания собственно пигментов взаимосвязаны [9]. При этом первичным “посредником” во взаимодействии между нерав-

новесными состояниями кофакторов и средой являются протоны водно-белкового окружения. Известно, что время перестройки водородных связей составляет 10^{-13} – 10^{-12} с [11, 12]. Этого времени вполне достаточно на первичный отклик среды – сольватацию неравновесных состояний кофакторов, предшествующую фотосинтетическим процессам разделения зарядов и переноса электрона.

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу процесса деформации водородных связей в окрестности кофакторов фотосинтетических РЦ, вызываемой появлением возбужденного состояния, состояния с переносом заряда или ион-радикальных состояний. При возбуждении пигментной молекулы образуется диполь, база которого $d \sim 0.6 \text{ \AA}$, база диполя $P_L^- P_M^+$ – состояния с переносом заряда в димере Р – составляет 5–7 \AA , база состояния с разделенными зарядами $P^+Bff^- \sim 17 \text{ \AA}$. Поэтому в данной работе будет исследована реакция среды на появление в ней как диполя \vec{p}_0 , так и уединенного точечного заряда $\pm e$.

Оценим энергию, запасаемую при деформации водородных связей под действием электрического поля $\vec{E}(\vec{r})$ центрального заряда $\pm e$ или центрального диполя \vec{p}_0 . В молекуле белка водородные связи могут образовываться как с участием молекул воды, так и непосредственно между пептидными группами. Будем рассматривать модельную систему, в которой атом водорода расположен между двумя атомами кислорода, (O–H...O).

Электрическое поле $\vec{E}(\vec{r})$, действуя на эффективный заряд q , сосредоточенный на протоне, смещает его из начального положения равновесия и деформирует Н-связь. Для расчета энергии взаимодействия силового центра с зарядом q воспользуемся полярной системой координат, в начале которой находится диполь $p_0 = ed$, рис. 1. Со стороны диполя на заряд q действует сила $\vec{F} = \vec{F}_- + \vec{F}_+$, где \vec{F}_+ – сила взаимодействия заряда q с положи-