

**«Неизвестная» роль молекул воды в
реакционном центре пурпурных
бактерий**

Пищальников Р.Ю.

Першин С.М.

***Научный центр волновых
исследований ИОФ РАН, г. Москва***

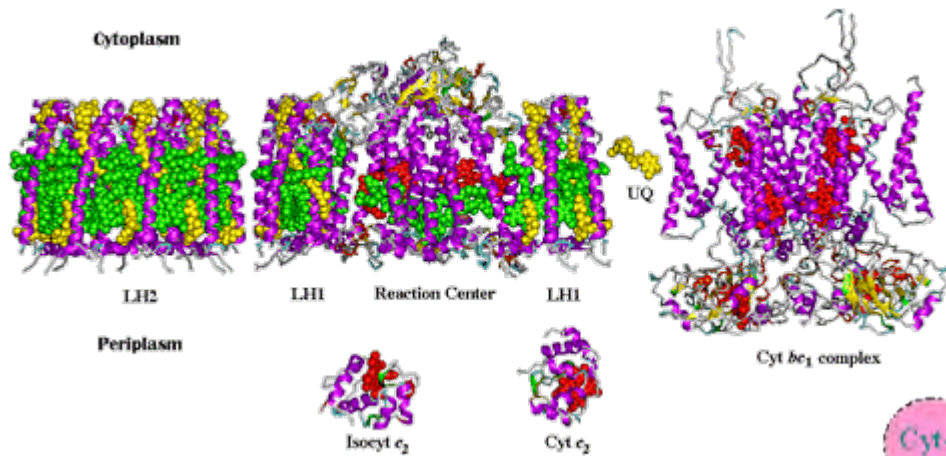
Мотивация

- В течении 30 лет обсуждается роль молекулы воды в первичных процессах фотосинтеза.
- Однако, её роль до конца остаётся не ясной.
- Предпринята попытка объяснения механизма переноса заряда с привлечением магнитных свойств орто изомера молекулы воды.

Содержание

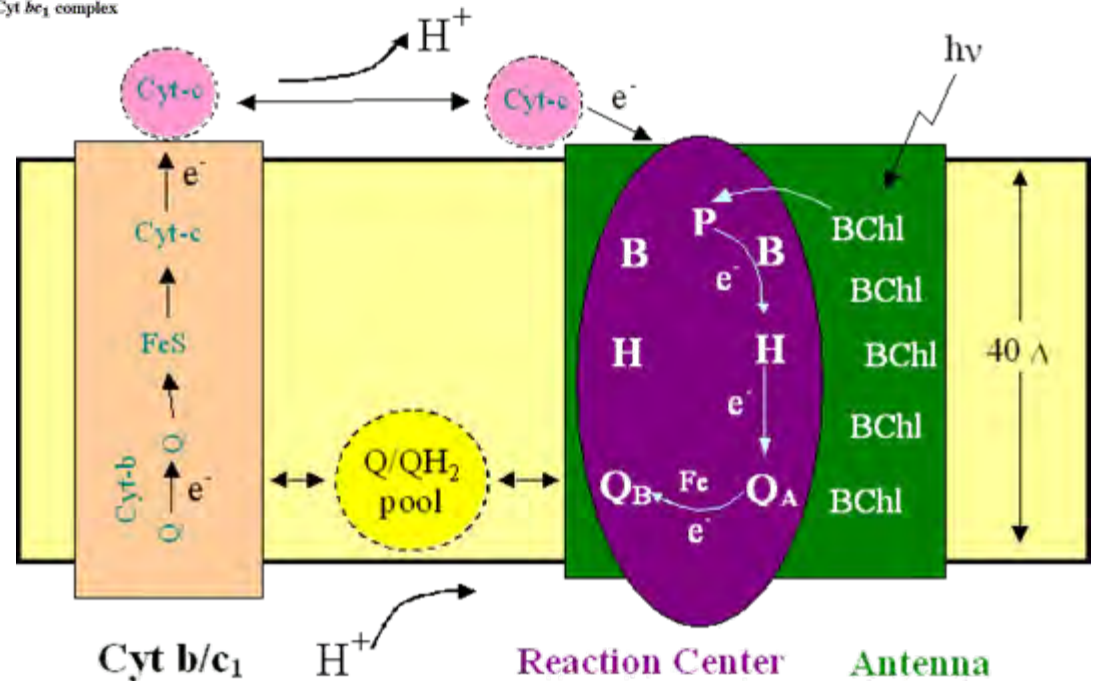
- Фотосинтез пурпурных бактерий
- Молекулы воды в реакционном центре пурпурных бактерий
- История формирования представлений о роле воды в работе реакционного центра: обзор основные работ.
- Гипотеза авторов.

Бактериальный фотосинтез: молекулярная структура.



Source: M. Brederode, TU Delft

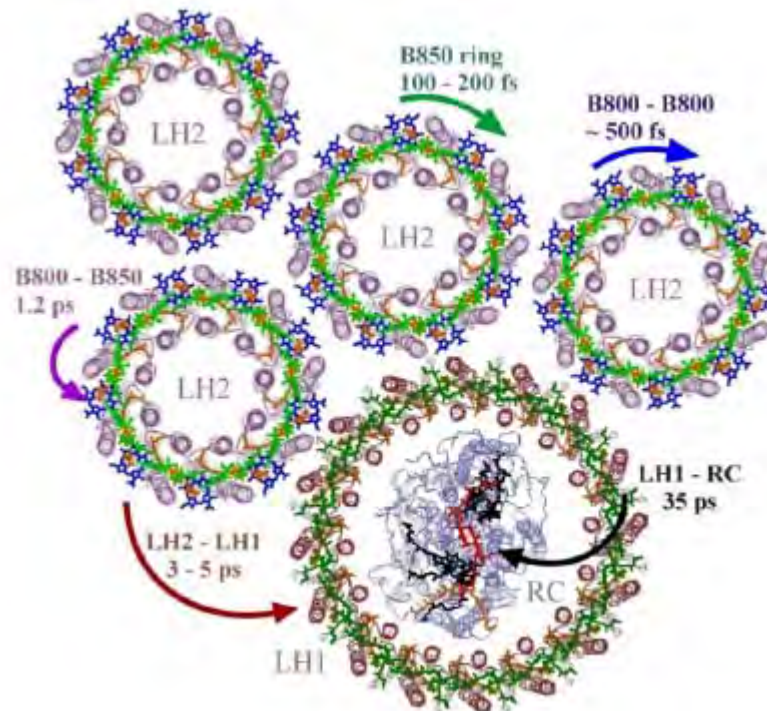
Процессы переноса
электрона и протона в
бактериальном
реакционном центре



Source: Holten, Washington University in St. Louis

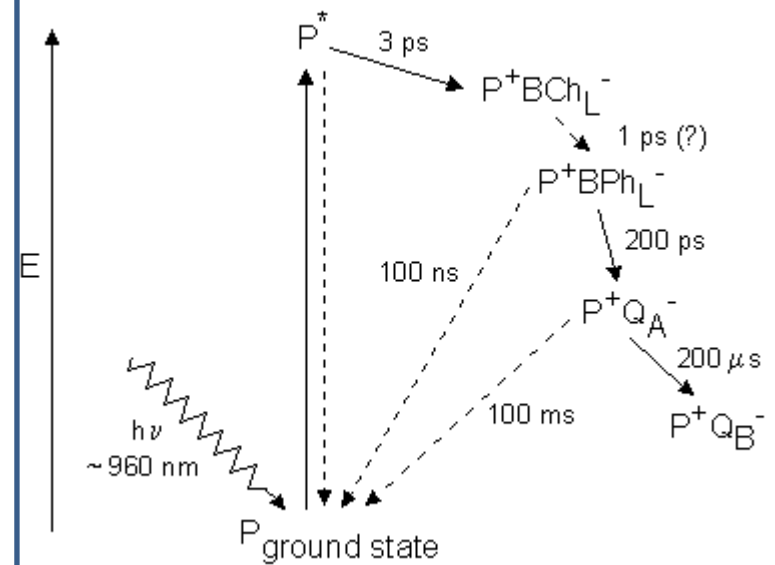
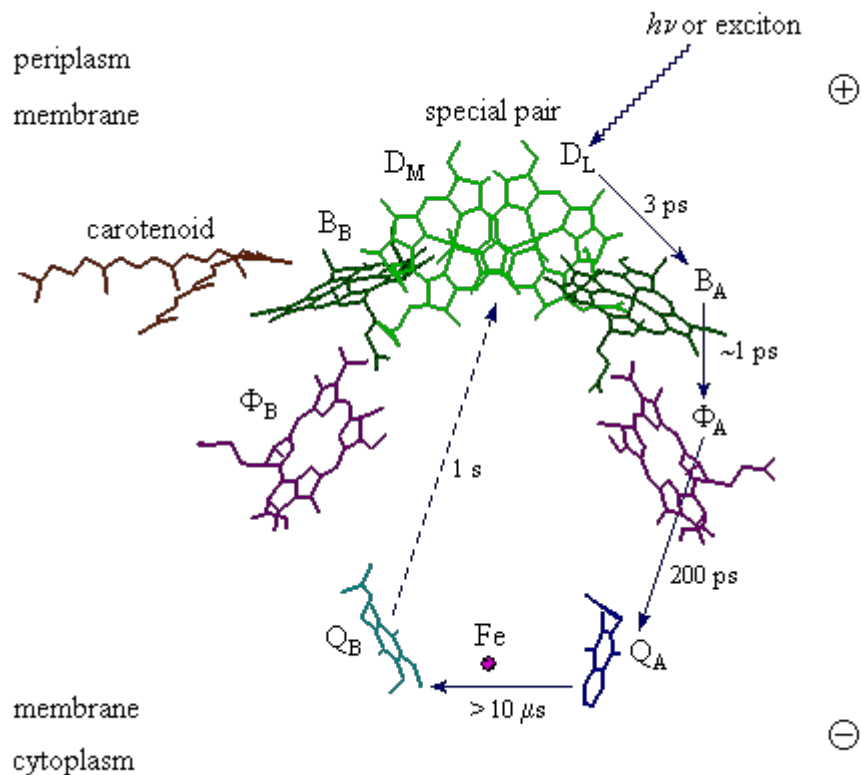
Бактериальный фотосинтез: перенос энергии.

Энергия электронного возбуждения мигрирует между LH2 и LH1 кольцами антенны и попадает в реакционный центр. На рисунке приведены характерные времена переноса энергии.

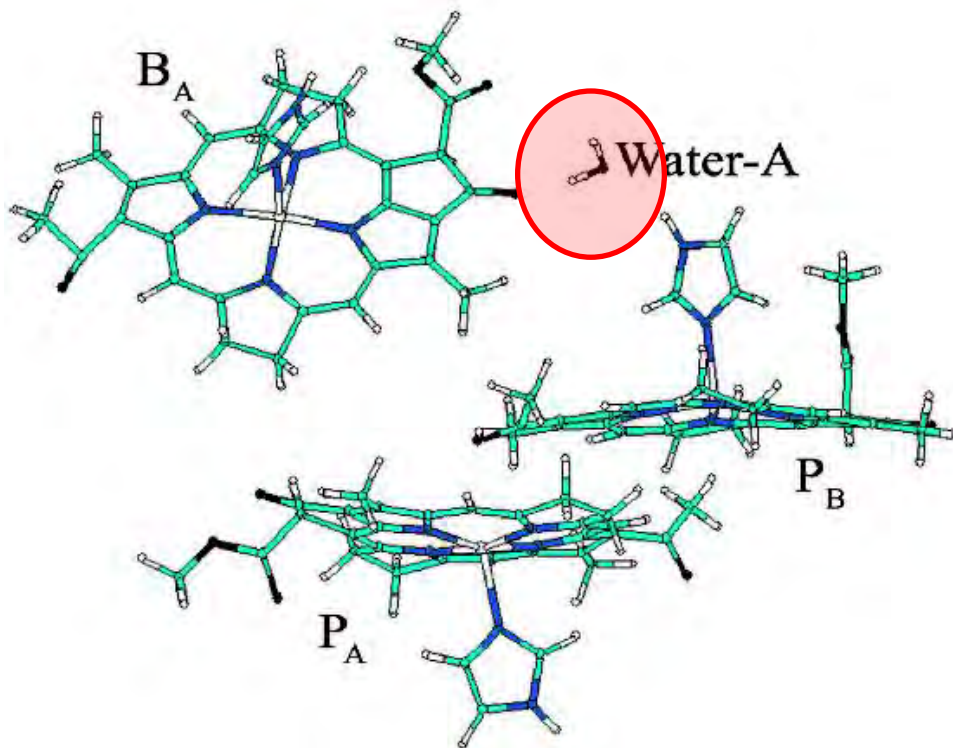
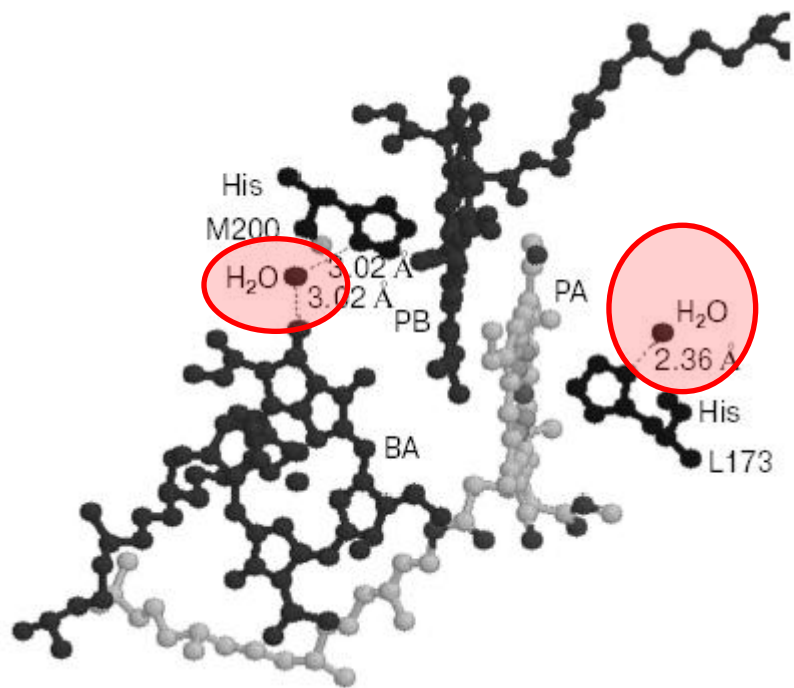


Mostly the Förster transfer mechanism is invoked, although sometimes it is argued that coherent energy transfer is the mechanism.

Бактериальный фотосинтез: разделение заряда.



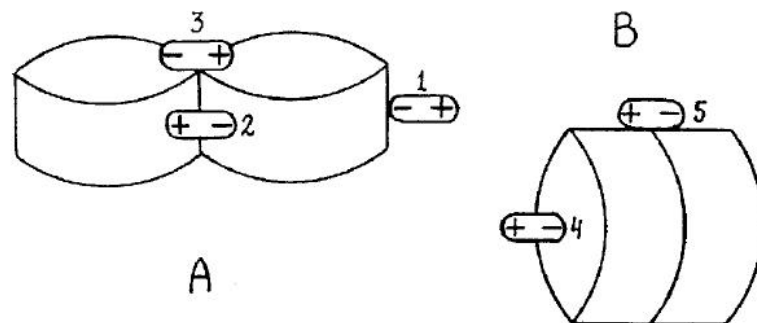
Молекула воды в реакционном центре пурпурных бактерий.



«Роль воды в стабилизации разделённых зарядов в
первичном акте фотосинтеза.»

М.Н. Фок, А.Ю. Борисов, *Молекулярная Биология*, 1981

Гипотеза о механизме
первичного разделения зарядов
разноимённых знаков в
реакционных центрах
фотосинтеза.



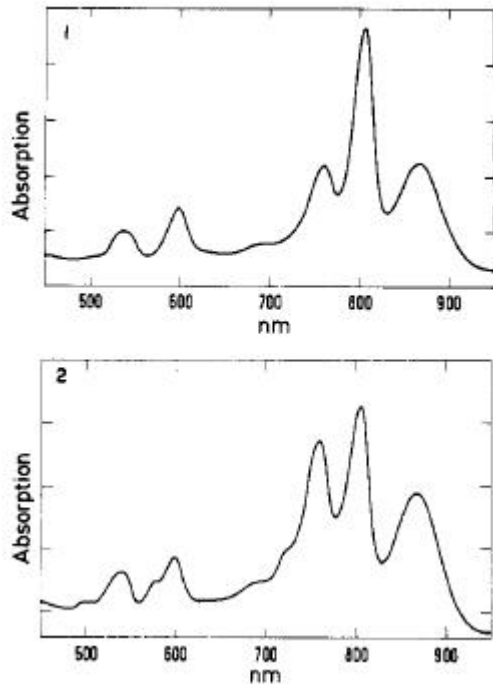
*Рис. Предложены модели
димера реакционного центра*

Переориентация дипольных моментов молекул воды,
находящихся в непосредственной близости от димеров P870, P700

$$W = \frac{dr}{\epsilon(l_0^2 + r^2)^{3/2}} \quad \text{for } \varphi = 90^\circ$$

$$W = \frac{2d l_0 r}{\epsilon(l^2 - \frac{1}{4}r^2)^2} \quad \text{for } \varphi = 0^\circ$$

“Proteic Events Following Charge Separation in the Bacterial Reaction Center - Resonance Raman-Spectroscopy.”
Bruno Robert and Marc Lutz, *Biochemistry*, 1988



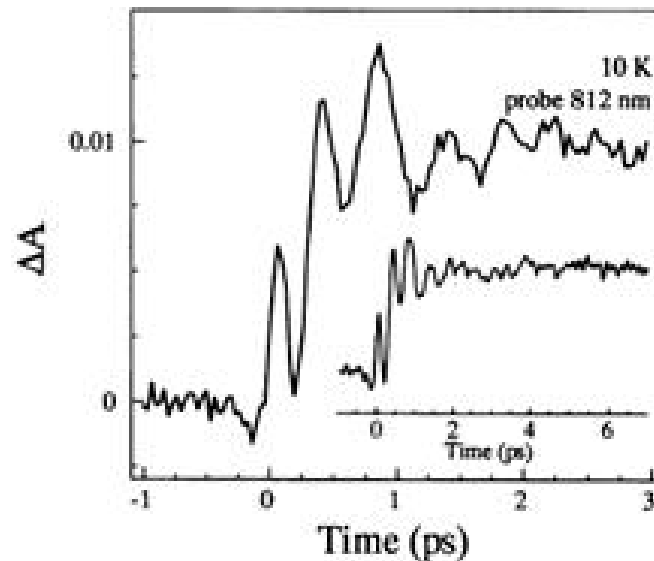
Спектры поглощения при комнатной температуре реакционного центра, выделенного из Rhb. *Sphaeroides* R26. (1) нативный, (2) обработанные борогидратом.

Гипотеза: молекула воды может быть связана с аминокислотным остатком (например M-208 Tyr), расположенным вблизи V_L . Водородная связь с V_L осуществляется через $9C=O$.

Vermeglio, A., & Paillotin, G. (1982) *Biochim. Biophys. Acta*, 681, 32-40

“Direct observation of vibrational coherence in bacterial reaction centers using femtosecond absorption spectroscopy.”

Marten H. Vos, Jean-Christophe Lambry, Steven J. Robles, Douglas C. Youvan, Jacques Breton, and Jean-Louis Martin, *PNAS*, **88**, 8885-8889

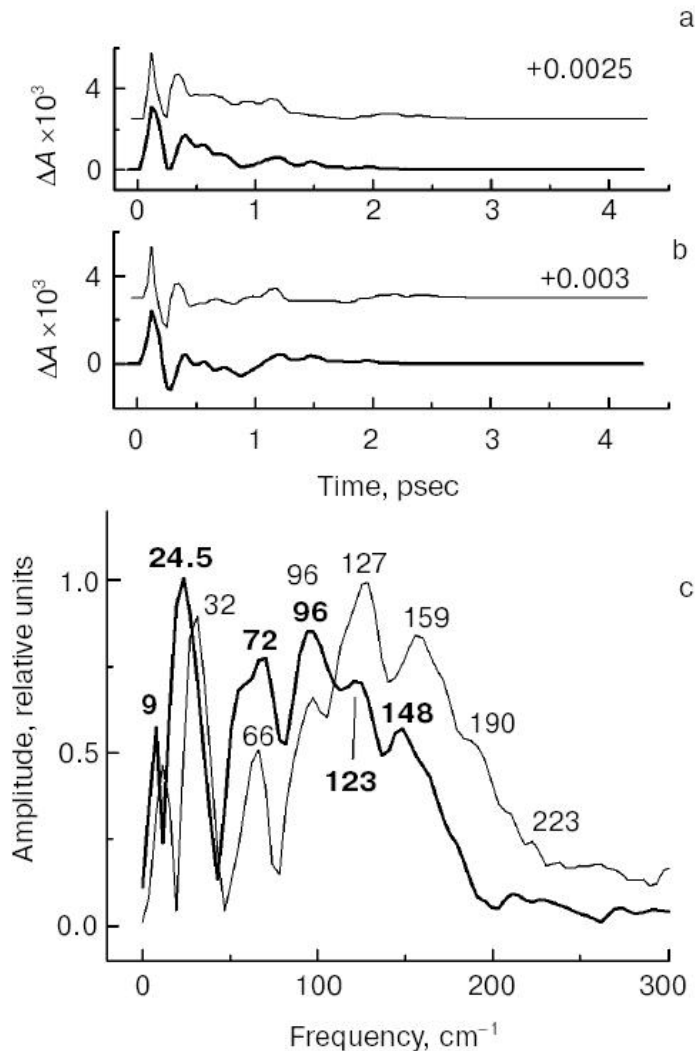


Кинетики, соответствующие первичным процессам в *Rhodobacter sphaeroides* R-26 модулируются колебаниями с периодом ≈ 700 fs в полосе 796 nm и ≈ 2 ps в полосе 930 nm.

Гипотеза: колебательный характер процесс разделения заряда определяется взаимодействием с низкоэнергетическими колебательными модами.

“Electron Transfer in Deuterated Reaction Centers of *Rhodobacter sphaeroides* at 90 K According to Femtosecond Spectroscopy Data.”

A. G. Yakovlev and V. A. Shuvalov, *Biochemistry*, 2003, pp. 603-610.



Кинетики с осциллирующей частью (а), (б) на частоте 1020 nm реакционного центра из *Rhodobacter sphaeroides* R-26 при температуре 90 K. Возбуждающий 25 fs импульс с частотой 870 nm. (с) Фурье спектр осциллирующей части. Жирная кривая - D₂O буфер, тонкая кривая - H₂O буфер.

Гипотеза: фемтосекундные колебания с частотой 32 cm⁻¹ - следствие вращения молекулы воды. Наличие в фурье спектре гармоник до 6 порядка.

Орто/пара переходы воды.

Fourier transformation modes from Yakovlev at all, cm-1	Energy of the H ₂ O ortho/para rotation levels, cm ⁻¹ (HITRAN)	Intensity (HITRAN)	Transitions
15	14.94371	8.68 10e ⁻²²	4 ₂₃ →3 ₃₁
30	30.56019	1.43 10e ⁻²¹	4 ₂₂ →3 ₃₁
69	69.19562	4,99E-20	4 ₁₃ →3 ₂₂
92	92.5299	1,01E-18	2 ₂₁ →1 ₁₀
122	121.90446	1,36E-18	6 ₁₆ →5 ₀₅
153	153.45389	8,87E-19	6 ₂₅ →5 ₁₄
191	192.12948	3,06E-22	4 ₃₁ →3 ₂₂
329	328,89858	5,23E-26	8 ₄₅ →7 ₃₄

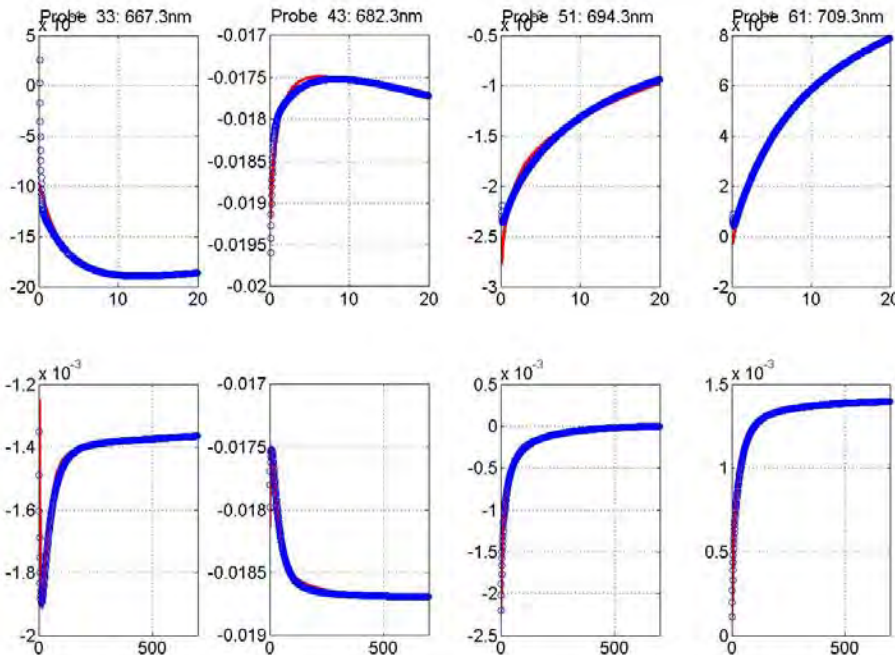
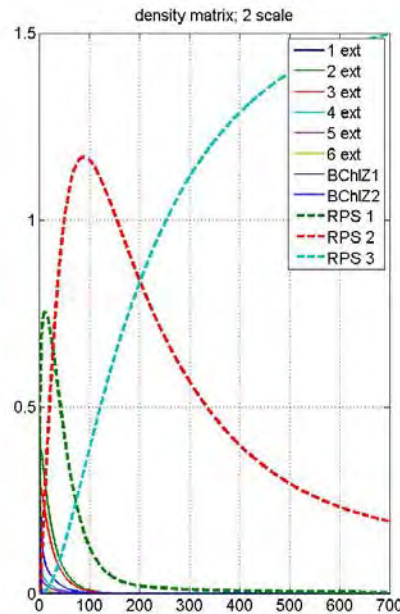
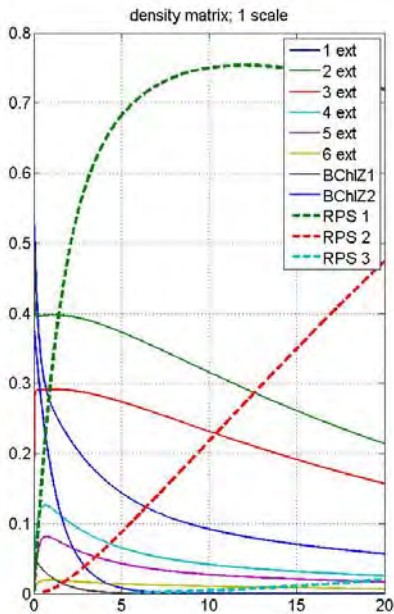
Пара переходы

Орто переходы

Орто/Пара молекулы воды как медиаторы процессов разделения заряда

Перспективы:

R. Pishchalnikov, M. Mueller, and A. Holzwarth. *Theoretical modelling of the optical properties and the exciton dynamics of the isolated PSII reaction centre.* **Photosynthesis Research 91, 141, 2007.**



-Пересмотреть существующую феноменологическую модель процессов разделения зарядов для РЦ ФС 2 высших растений.

-Построить модель процессов разделения зарядов для РЦ пурпурных бактерий с учётом Орто/Пара свойств молекул воды.

Благодарности

Всем сотрудникам отдела лазерной
спектроскопии НЦВИ ИОФ РАН и в
частности

Сергею М. Першину

И

Алексею Ф. Бункину