

HOW ELECTRON MOVES
IN THE PROTEIN

K. V. SHAITAN

The modern ideas in the theory of electron transport in proteins are considered. The low temperature limit for the reaction rate and protein structural motifs in electron transfer are discussed. In describing mechanisms of electron tunneling in the protein, electron-vibration and electron-conformational interactions are introduced.

Рассматриваются современные представления в области теории переноса электрона в белках. Обсуждается низкотемпературный предел скорости реакций и роль структуры среды. Вводятся представления об электронно-колебательном и электронно-конформационном взаимодействиях в белках применительно к процессу туннелирования электрона.

© Шайтан К.В., 1999

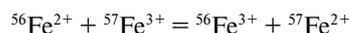
КАКИМ ОБРАЗОМ ЭЛЕКТРОН
ДВИЖЕТСЯ ПО БЕЛКУ

К. В. ШАЙТАН

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

В биологических системах множество функционально значимых процессов происходит за счет реакций переноса электрона. В этой связи достаточно упомянуть, например, дыхание и фотосинтез. С точки зрения химии межмолекулярный перенос электрона есть не что иное, как окислительно-восстановительная реакция. Простейшим примером такой реакции является окисление–восстановление ионов железа в водном растворе:



Для большей наглядности мы взяли разные изотопы железа. В водном растворе данная реакция происходит при столкновении соответствующих гидратированных ионов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (рис. 1).

Окислительно-восстановительные реакции с участием белков в отличие от простых реакций в растворе имеют некоторые особенности. Химические группы, изменяющие степень окисления в ходе реакции, упрятаны обычно внутрь белковой глобулы,

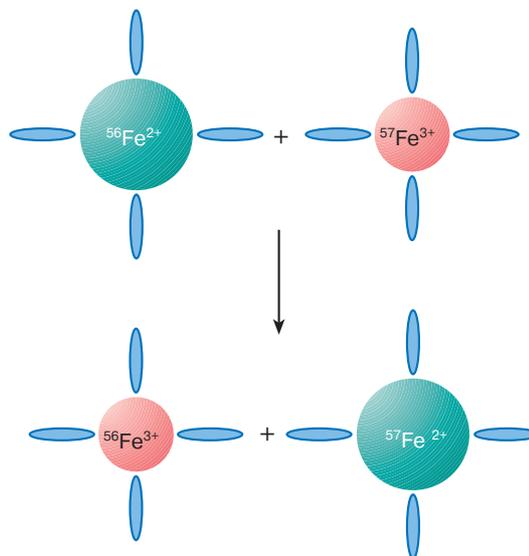


Рис. 1. Схема реакции окисления–восстановления ионов железа, сольватированных диполями молекул воды в растворе. Обратите внимание на изменение радиусов ионов железа и перестройку их гидратных оболочек

и даже непосредственный контакт между глобулами не гарантирует контакта соответствующих донорно-акцепторных групп. Аналогично если донор и акцептор электрона находятся внутри одной белковой глобулы на расстоянии порядка 10 \AA (как, например, в белке реакционного центра фотосинтезирующих бактерий), то ввиду ограниченной подвижности этих групп непосредственный контакт между ними также оказывается невозможным. Однако окислительно-восстановительные реакции в белках часто идут с очень большими скоростями вплоть до 10^{12} с^{-1} , что сравнимо с частотой атомных колебаний. Встречаются и медленные процессы с характерными временами порядка секунд и более. Иными словами, белковая среда не является непреодолимым препятствием для переноса электрона (хотя и является диэлектриком), а выполняет определенную регулирующую функцию. Возникает вопрос: а каким образом электрон преодолевает в ходе окислительно-восстановительной реакции участок белковой глобулы (а также и биомембраны) толщиной в 10 \AA и более?

ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ГИПОТЕЗА

Около 40 лет назад на обсуждаемую проблему обратил внимание известный венгерский биофизик А. Сент-Дьёрдьи. Тогда казалось странным, что реакции переноса электрона широко распространены в биологических системах, хотя и белки и биомембраны являются отличными диэлектриками. Металлических проволочек в этих системах также не наблюдалось. Была выдвинута наглядная гипотеза об участии в реакциях переноса электрона цепочек углеродных атомов с сопряженными кратными связями типа $-C=C-C=C-$

Такие структуры обладают полупроводниковыми свойствами. Кроме того, структуры такого типа хорошо известны в биохимии. Достаточно вспомнить хотя бы β -каротин. Согласно полупроводниковой гипотезе, донор и акцептор электрона должны быть соединены в белке сопряженной молекулярной цепочкой, обладающей полупроводниковыми свойствами и обеспечивающей перенос электрона на значительное по молекулярным масштабам расстояние. Интересно, что столь простая гипотеза была сначала категорически опровергнута более поздними экспериментами, а затем (как это часто бывает в науке) отдельные элементы ее появились в современных теориях.

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЦИТОХРОМА *c*

Полупроводниковая гипотеза в ее простейшем варианте вступила в противоречие как со структурными, так и с кинетическими данными по переносу электрона в белках. Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие каких-либо полупроводниковых мостиков между донорно-акцепторными парами в белках. В то же время в 1967 году Девольт и Чан

в широко известной работе по окислению гема в цитохроме *c* фотоокисленным димером хлорофилла (точнее, бактериохлорофилла, который отличается от первого наличием определенных боковых заместителей) в белке реакционного центра фотосинтезирующих бактерий показали, что скорость данной реакции имеет конечный (ненулевой) низкотемпературный предел. Этот результат окончательно разрушил полупроводниковую гипотезу. Дело в том, что проводимость полупроводника обусловлена активационным забросом электронов из валентной зоны в зону проводимости, которая отделена от первой конечным энергетическим зазором ϵ . Вероятность заселения состояний с избыточной энергией ϵ при температуре T (измеряемой по абсолютной шкале) пропорциональна больцмановскому фактору $e^{-\epsilon/k_B T}$ (здесь $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана). При температурах T , близких к абсолютному нулю, показатель экспоненты стремится к минус бесконечности, а сама экспонента и проводимость полупроводника быстро стремятся к нулю.

На рис. 2 показана характерная двухфазная температурная зависимость скорости окисления цитохрома *c*, построенная в так называемых аррениусовских координатах. По оси ординат отложен логарифм скорости реакции, по оси абсцисс $1/T$. Наклонный прямолинейный участок при относительно высоких температурах представляет собой типичную зависимость от температуры скорости химической реакции и характеризуется энергией активации ϵ_a : $\ln k_r \sim -\epsilon_a/kT + \text{const}$. Однако при низких температурах, близких к абсолютному нулю, скорость реакции переноса электрона не обращается в нуль, а выходит на конечный предел k_0 . Этот результат однозначно показал, что перенос электрона в данной ситуации имеет туннельный характер.

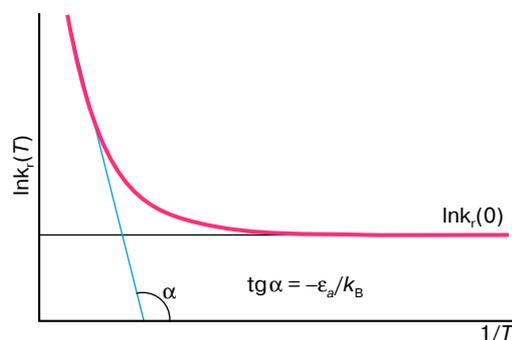


Рис. 2. Схематическое изображение температурной зависимости скорости окисления цитохрома *c* в аррениусовских координатах. Показан способ определения энергии активации и низкотемпературный предел скорости реакции

ПРОХОЖДЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР

Как известно, молекулы представляют собой связанные состояния частиц — электронов и атомных ядер. Почему частицы в этом связанном состоянии не разбегаются неограниченно далеко? Ответ на этот вопрос с точки зрения классической механики элементарен. Напомним, что полная энергия молекулы при отсутствии внешних сил постоянно и является суммой кинетической и потенциальной энергии. В простейшем случае одной степени свободы мы можем записать:

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(x),$$

где m — масса, v — скорость, x — координата частицы, $U(x)$ — потенциальная энергия. Кинетическая энергия $mv^2/2$ пропорциональна квадрату скорости и поэтому не может быть отрицательной. Следовательно, движение возможно лишь в тех областях пространства, где $E \geq U(x)$ (рис. 3). На рис. 3 изображены три типичные ситуации, возникающие при различных энергиях для характерного профиля потенциальной энергии $U(x)$, часто встречающегося в молекулярных задачах. Величина $U(x)$ состоит из потенциальной ямы, которая отделена потенциальным барьером высотой ϵ от области свободного движения, где потенциальная энергия практически

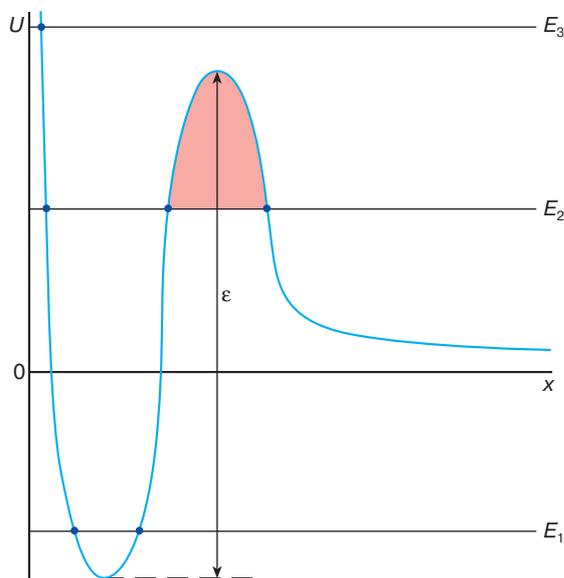


Рис. 3. Характерный профиль потенциальной энергии молекулярной системы. Темными кружками отмечены классические точки поворота при соответствующих полных значениях энергии. Красным выделена классически запрещенная область для движения при энергии E_2 . Показана также энергия активации ϵ , необходимая для преодоления барьера

не зависит от x . Значение потенциальной энергии в этой области, отвечающей большому удалению частиц друг от друга, обычно выбирают равным нулю.

В соответствии с приведенным неравенством при низких, отрицательных значениях полной энергии (случай E_1) движение происходит только в ограниченной области потенциальной ямы между точками поворота (или точками пересечения уровня энергии с потенциальной кривой). При положительных значениях полной энергии, но меньших, чем значение потенциальной энергии в области потенциального барьера (случай E_2), движение может происходить в двух областях: в области потенциальной ямы между соответствующими точками поворота, а также в неограниченной области правее точки поворота, соответствующей столкновению налетающей частицы с потенциальным барьером. Принципиально важно, что область барьера между правой и средней точками поворота недоступна для движения частицы, которая не может самостоятельно, без затраты энергии от внешних источников перейти из одной разрешенной для движения области в другую. Преодоление барьера становится возможным при энергиях больших, чем значение максимальной потенциальной энергии в области барьера (случай E_3). Описанная картина универсальна и может быть применена к самым разным системам и частицам.

Для большинства физико-химических процессов, происходящих в том числе и в биологических системах, характерны именно переходы через потенциальные барьеры, происходящие при движении молекулярных частиц и их фрагментов. При этом происходят распад или перегруппировка молекулярной системы, сопровождаемая переходом частиц из одной потенциальной ямы в другую. С точки зрения классической механики процесс, связанный с переходом через барьер, возможен лишь при энергии системы выше энергии активации (высоты барьера на рис. 3). Температурная зависимость скорости такой реакции описывается хорошо известной и уже упоминавшейся формулой Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right).$$

Предэкспоненциальный множитель A по порядку величины обычно близок к частоте столкновений с барьером. При температурах, близких к абсолютному нулю, это выражение пренебрежимо мало. Откуда же берется конечный низкотемпературный предел на рис. 2?

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ

Описанная картина движения практически никогда не противоречит эксперименту для частиц с массой порядка 100 а.е.м. или более. Однако даже для таких относительно тяжелых молекулярных частиц, как молекулы воды и окиси углерода, становятся

заметны, особенно при низких температурах, квантовые поправки. Что касается ядер водорода (протонов), и особенно электронов, то их поведение практически невозможно понять в рамках классической механики. Наглядно это проявляется на примере прохождения частиц через потенциальный барьер. В классическом случае при энергии E_2 (см. рис. 3) движение под барьером невозможно, так как должно выполняться условие $v^2 \geq 0$. Однако в квантово-механической теории (более точно описывающей движение по сравнению с классической механикой) у частицы не существует состояний, для которых одновременно определены координата и скорость. Более точно это утверждение формулируется принципом неопределенности Гейзенберга

$$m \cdot \Delta v \cdot \Delta x \geq \hbar,$$

где Δv и Δx — неопределенности в значениях скорости и координаты, $\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-27}$ эрг · с — постоянная Планка. Так как постоянная Планка с точки зрения макроскопических явлений пренебрежимо мала, то принцип неопределенности для частиц с достаточно большой массой не играет практической роли. Однако для частиц с массой порядка 10^{-24} г (масса протона) и особенно 10^{-27} г (масса электрона) значения неопределенностей Δv и Δx становятся сравнимыми со средними значениями этих величин и результаты классического описания движения теряют смысл. Согласно квантовой механике, частица может оказаться в классически запрещенной области и, более того, проникнуть через эту подбарьерную область из одной ямы в другую. Это явление называется туннельным эффектом. Вероятность туннельного эффекта (прозрачность барьера) или вероятность туннелирования частицы под барьером за одно столкновение с ним определяется известной формулой Гамова

$$T = \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m\epsilon l}}{\hbar}\right),$$

где m — масса частицы, l — ширина барьера, ϵ — разность между высотой барьера и полной энергией частицы. Для макроскопических частиц, например массой 1 г при высоте барьера 1 эрг и его длине 1 см, вероятность туннелирования столь ничтожна, что даже если частица будет сталкиваться с барьером 10^{15} раз в секунду (порядка частоты колебаний электрона в атоме), то за время жизни Вселенной вероятность туннельного прохождения барьера будет исчезающе мала.

Однако для частиц с массой 10^{-27} г при высотах барьера порядка 1 эВ, длинах барьера 1 Å прозрачность потенциального барьера становится порядка 1. Не следует думать, что туннельный эффект есть некая экзотика в каких-то весьма специфических явлениях. Туннельным эффектом определяется множество самых привычных событий: радиоактивный распад, фотосинтез, работа различных радиоэлектронных устройств и т.д. Вполне возможно, что

даже возникновение жизни, согласно одной из гипотез (В.И. Гольданский), связано с туннельным эффектом. Речь идет об образовании в межзвездном пространстве сложных молекул вплоть до пептидов. Эти химические реакции происходят с участием простейших молекул типа водорода, аммиака, метана, воды и формальдегида при температуре, близкой к абсолютному нулю, и идут с небольшими, но конечными скоростями исключительно за счет туннельного эффекта.

РЕАКЦИИ ТУННЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА

Вернемся к обсуждению температурной зависимости скорости реакции окисления цитохрома c (см. рис. 2). Выход скорости реакции на плато при низких температурах свидетельствует в пользу туннельного механизма межмолекулярного переноса электрона по белку. Понятно, что при конечной температуре вклад в скорость реакции дают как туннельная, так и активационная составляющие:

$$k_r = A \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{k_B T}\right) + B \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m\epsilon l}}{\hbar}\right).$$

Здесь B — частотный фактор (величина порядка частоты столкновения с барьером туннелирующей частицы). Читатель может подумать, что в этой формуле есть опечатка, так как в духе проведенных рассуждений о прохождении частицы через барьер величина ϵ должна быть как раз порядка высоты барьера, отсчитанного от нижнего энергетического уровня, и можно было бы положить $\epsilon = \epsilon_a$. Именно так и сделали первые интерпретаторы обсуждаемой температурной зависимости и получили совершенно неразумный с физической точки зрения результат для параметров электронного потенциального барьера. В самом деле, величину энергии активации легко определить по наклону высокотемпературного участка зависимости $\ln k_r(1/T)$ на рис. 2, которая составляет примерно 0,1 эВ. Можно ли эту величину соотнести с потенциальным барьером для туннелирования электрона? Ответ на этот вопрос отрицательный. Дело в том, что характерные энергии отрыва электрона от порфириновых молекул (окисляющаяся группа в цитохроме c — гем является железопорфирином) составляют порядка 6–7 эВ. Энергия избыточного электрона в белковой среде определяется средством пептидов к электрону или энергией, выделяющейся при присоединении к ним электрона, что составляет порядка 1 эВ. Тем самым потенциальный барьер для туннелирования электрона никак не может быть меньше 5–6 эВ (рис. 4). Вероятность набрать такую энергию за счет тепловых флуктуаций при комнатных температурах порядка e^{-200} крайне мала. Мы приходим к выводу, что *перенос электрона с донора на акцептор в белковой среде даже при комнатных температурах носит туннельный характер*. Какова же природа энергии

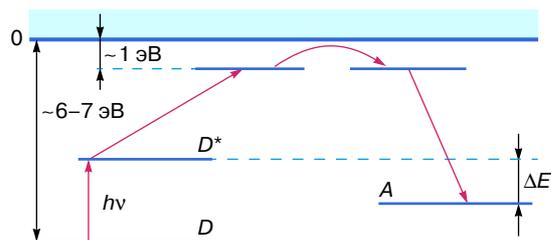


Рис. 4. Схема уровней энергии электрона: на молекуле донора в основном D - и возбужденном D^* -состояниях, на анионной форме акцептора A и промежуточных белковых группах. За 0 принята энергия электрона в вакууме. Стрелками показана последовательность переходов при возбуждении донора и последующем туннелировании электрона через белковую среду на акцептор. Показаны также характерные значения потенциалов ионизации порфириновых групп и энергии сродства к электрону органических молекул. ΔE – тепловой эффект реакции переноса электрона с возбужденного D^* на акцептор

активации при электронном транспорте? Это может показаться парадоксальным, но энергия активации туннелирования электронов связана с движением атомных ядер.

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Влияние движения атомных ядер на перенос электрона проще всего проиллюстрировать на уже упоминавшемся примере реакции окисления–восстановления ионов железа в водном растворе (см. рис. 1). Ионы железа существуют в растворе в виде аквакомплексов. При окислении иона двухвалентного железа его радиус уменьшается на $0,14 \text{ \AA}$ и гидратная оболочка на такое же расстояние прижимается к ядру. При восстановлении иона трехвалентного железа наблюдается обратная картина (см. рис. 1). На рис. 5 схематически изображены кривые потенциальной энергии молекулы в поле двух- и трехвалентного иона железа. Положения минимумов потенциальных функций отвечают равновесным расстояниям $\text{Fe}-\text{OH}_2$, определяемым суммами ионных радиусов железа в различных степенях окисления и ван-дер-ваальсовым радиусом кислорода воды. Диполи воды колеблются около положений равновесия с амплитудами, определяемыми энергией, сосредоточенной на связи $\text{Fe}-\text{OH}_2$. На этом примере четко видно, что изменение зарядового (электронного) состояния молекулы тесно сопряжено (происходит одновременно) с изменением функции потенциальной энергии для движения (колебания) ядер. Наиболее заметным при этом является изменение положений равновесия между атомами. Иными словами, при изменении электронного состояния молекулярной системы изменяются и характеристики колебательного движения ядер. Это называется электронно-колебательным

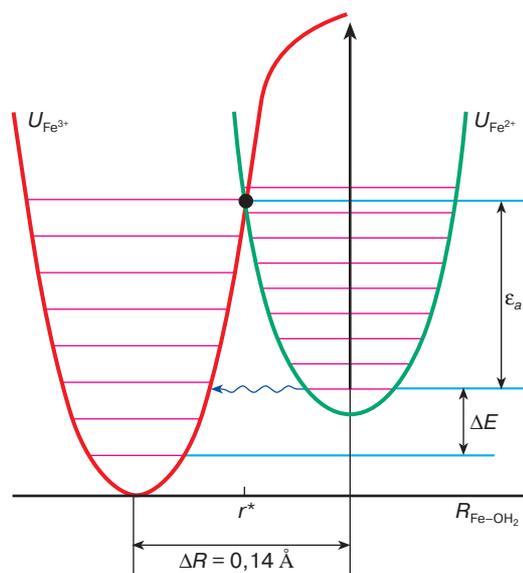


Рис. 5. Схема, поясняющая природу электронно-колебательного взаимодействия при окислении–восстановлении ионов железа в растворе. По оси абсцисс отложено расстояние между ядрами кислорода в молекуле воды и ядрами железа. Для каждого зарядового состояния характерен свой потенциал взаимодействия с водой. Изменение положения минимума потенциальной энергии определяется изменением радиуса иона железа при окислении или восстановлении. Показаны также колебательные уровни энергии, точка пересечения потенциальных кривых r^* , энергия активации для перестройки гидратной оболочки ϵ_a , тепловой эффект реакции ΔE , стрелкой показаны энергетические потери в ходе реакции окисления иона двухвалентного железа при неизменной структуре его гидратной оболочки, волнистой стрелкой показано туннелирование молекулы воды, обеспечивающее конечную скорость реакции при низких температурах

взаимодействием, а весь процесс изменения электронного состояния молекулы, сопровождаемый перестройкой ядерной колебательной подсистемы, – электронно-колебательным переходом.

Как же происходит перестройка ядерной колебательной подсистемы в момент туннелирования электрона? При окислении, например, иона Fe^{2+} потенциальная энергия диполей воды изменяется скачком (переход на рис. 5 происходит вертикально, без изменения положений ядер), так как характерное время перестройки электронной конфигурации примерно на три порядка меньше, чем время перестройки ядерной подсистемы. Представим себе, что в момент переноса электрона от иона Fe^{2+} гидратная оболочка имела равновесную конфигурацию, то есть расстояние между ионом и диполем воды соответствовало минимуму потенциальной энергии для данного иона. В этом случае образование иона Fe^{3+} требует дополнительных затрат энергии, что видно

на рис. 5. Набрать такую энергию за счет тепловых флуктуаций маловероятно, реакция не пойдет. Однако если расстояние между диполем воды и ионом железа будет равно r^* , что соответствует точке пересечения потенциальных кривых (рис. 5), то в момент переноса электрона не потребуется энергетических затрат и реакция станет возможной. Чтобы достичь точки r^* , молекула воды должна обладать дополнительной энергией ϵ_a (см. рис. 5). Вероятность этого при температуре T пропорциональна фактору Больцмана. Именно эта энергия ϵ_a и является энергией активации для перестройки ядерной конфигурации при туннелировании электрона и определяет аррениусовскую часть температурной зависимости скорости реакции. Что происходит при низких температурах, когда фактор $e^{-\epsilon/k_B T}$ пренебрежимо мал и ядерная конфигурация не может классическим образом преодолеть барьер ϵ_a ? В этом случае перестройка ядерной конфигурации идет за счет туннельного эффекта (для ядер).

С точки зрения классической механики амплитуда движения ядер стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю. Квантовая механика дает более точный результат. Энергия частицы в потенциальной яме не может быть меньше определенной величины, называемой энергией нулевых колебаний. Кроме того, движение ядер не ограничено точками поворота, ядра могут проникать с определенной вероятностью в классически запрещенные области и достигать при этом точки пересечения уровня энергии с другой потенциальной кривой (см. рис. 5). Вероятность эта быстро убывает по мере удаления от точки поворота, но для не слишком тяжелых ядер остается заметной величиной на расстояниях, обеспечивающих переход на другую потенциальную кривую без дополнительных энергетических затрат.

Таким образом, низкотемпературное плато на рис. 2 для скорости окисления цитохрома *c* возникает, когда процесс переноса электрона или окислительно-восстановительная реакция идут по туннельному механизму как по электронным, так и по ядерным степеням свободы. При более высоких температурах, на аррениусовском участке температурной зависимости процесс идет туннельным образом по электронной степени свободы, а ядерная конфигурация перестраивается классически, путем преодоления потенциального барьера за счет тепловых флуктуаций.

РОЛЬ БЕЛКОВОЙ ГЛОБУЛЫ В ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОНА

Изложенные представления о туннельном переносе электрона при окислительно-восстановительных процессах в значительной степени универсальны и могут быть применены к широкому классу систем, включая растворы, твердые тела (в том чис-

ле стекла), белки и их комплексы. Имеется ли в белках некая специфика в организации туннелирования электрона по сравнению с более примитивными по структурной организации системами. Ответ современной науки однозначный — да, имеется. В настоящее время речь идет о структурном туннелировании и электронно-конформационных взаимодействиях. Рассмотрим кратко основы этих представлений на примере цепи переноса электрона в белке реакционного центра фотосинтезирующих бактерий. Этот белок оказался замечательным объектом для изучения тонких физических закономерностей функционирования биомакромолекул. Его интенсивно изучают уже более 30 лет. Новый поворот в проблеме туннельного электронного транспорта возник около 10 лет назад, когда удалось закристаллизовать нерастворимый в воде белок реакционного центра (РЦ) пурпурных бактерий и определить с помощью рентгеноструктурного анализа его пространственную структуру.

На рис. 6 приведены примерное геометрическое расположение и обозначения групп РЦ, принимающих непосредственное участие в цепи переноса электрона. Видно, что имеются две практически симметричные ветви пигментных групп L и M. Основные события развиваются вдоль ветви L. Цепь

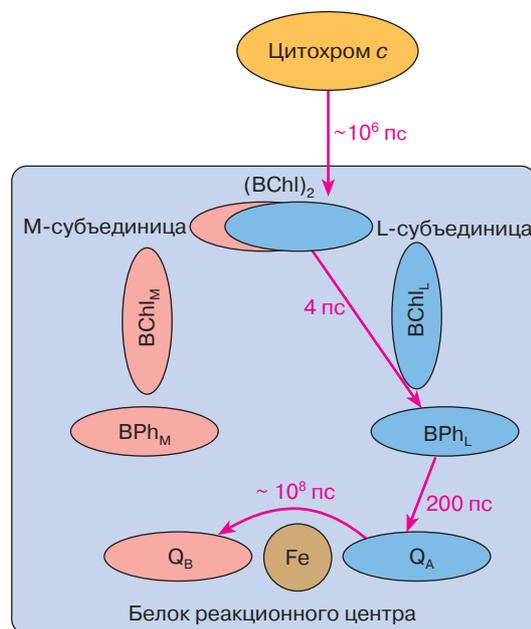


Рис. 6. Схема расположения и названия порфириновых и хинонных групп, участвующих в переносе электрона в белке реакционного центра пурпурных бактерий. Выделены L- и M-ветви, а также негемовое железо, координирующее хиноны и аминокислотные остатки. Показан путь и характерные времена переноса электрона, включая окисление цитохрома с катионом $(BChl)_2$, образующимся в результате разделения зарядов в РЦ

последовательных превращений выглядит следующим образом. За счет поглощения квантов света происходит возбуждение димера бактериохлорофилла (BChl)₂. Электрон с возбужденного уровня (BChl)₂ за очень короткое время порядка 4 пс (1 пикосекунда = 10⁻¹² с) туннелирует на молекулу бактериофеофетина (BPh_L), которая отличается от BChl отсутствием в порфириновом кольце иона магния. Столь высокая скорость разделения зарядов в РЦ необходима для обеспечения практически 100%-ного использования энергии поглощенного кванта. Дело в том, что за время порядка нескольких сот пикосекунд энергия электронного возбуждения хлорофилла деградирует в тепло. Сверхбыстрое разделение зарядов на первой стадии позволяет избежать непроизводительных потерь энергии. Далее за время порядка 200 пс электрон туннелирует на молекулу Q_A, которая называется также первичным акцептором и представляет собой хинон с боковым углеводородным “хвостом”. На следующей стадии происходит перенос электрона на вторичный акцептор Q_B той же химической природы, что и Q_A.

СТРУКТУРНОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ

Взглянув на рис. 6, читатель, возможно, удивится. Зачем электрону идти на Q_B по столь длинному пути – ведь есть более короткий путь по точно такой же ветви М. Мы ничего не сказали и о мономере бактериохлорофилла, расположенном между димером и бактериофеофетином. Зачем он нужен, если электрон на нем не задерживается? К сожалению, современная наука пока не может ответить на эти вопросы во всех деталях. Количественные расчеты динамики квантовых переходов в таких сложных системах даже на самых мощных суперкомпьютерах ограничены, во-первых, одноэлектронным приближением, и, во-вторых, задача количественного описания взаимодействия движения атомных ядер и электронов представляется все еще очень сложной.

Что касается мономерного хлорофилла BChl, то его роль состоит в организации так называемого виртуального π-мостика между димером (BChl)₂ и феофетином BPh_L. Слово “виртуальный” означает, что реального переноса с локализацией электрона на бактериохлорофилле и образованием аниона последнего не происходит, так как уровень энергии избыточного электрона на мономере примерно на величину $\delta E \cong 0,1$ эВ выше, чем энергия возбужденного димера. Но присутствие мономера дает вклад в вероятность туннелирования на феофетин. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, для энергии и времени электрон в процессе перехода оказывается на орбитали аниона BChl в течение короткого времени $\tau \approx \hbar/\delta E$, что составляет порядка 10⁻¹⁵ с. Несмотря на столь незначительный временной интервал, роль BChl оказывается весьма значительной. Диаметр этой плоской циклической структуры составляет ~10 Å. Система сопряженных

двойных связей и неподеленные электронные пары на атомах азота образуют подвижную систему π-электронов. В этом случае избыточный электрон, протуннелировав от возбужденного (BChl)₂ до ближайшей атомной группировки BChl, практически мгновенно и без затухания окажется на противоположной стороне кольца, ближайшей к феофетину. Таким образом, общая длина барьера для туннелирования электрона между димером (BChl)₂ и феофетином (BPh_L) сокращается практически на длину делокализации π-электронов в мономерном BChl. Это существенно, так как вероятность туннельного переноса экспоненциально убывает с увеличением расстояния. Конечно, мы нарисовали очень упрощенную картину влияния π-мостиков на скорость туннельного транспорта. В более детальной теории скорость переноса электрона зависит как от туннельных факторов, так и от взаимного расположения уровней энергии, а также деталей распределения электронной плотности в молекулах-переносчиках.

Изложенные идеи о роли виртуальных мостиковых групп в процессе внутрибелкового электронного транспорта позволяют понять и причину функционирования только L-ветви в белке РЦ (рис. 6). Как считают, это обусловлено большей концентрацией ароматических аминокислотных остатков в окружении пигментов в L-субъединице. То есть, несмотря на кажущуюся симметричность L- и M-ветвей, первая имеет значительное предпочтение с точки зрения организации белкового микроокружения, обеспечивающего достаточное количество виртуальных π-мостиков. Эти группы образуют в структуре белка как бы тропу, вдоль которой туннелирование электрона идет значительно эффективнее, чем по другим возможным путям. В какой-то мере эти представления о структурном туннелировании чисто внешне похожи на упомянутую в начале статьи раннюю гипотезу о полупроводниковых проволочках, соединяющих донорно-акцепторные группы.

ЭЛЕКТРОННО-КОНФОРМАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В настоящее время имеется большой экспериментальный материал, указывающий на важную роль конформационной динамики белковой глобулы в организации процессов электронного транспорта. Под конформационной динамикой (или подвижностью) понимаются относительные смещения белковых групп с амплитудами, заметно превышающими амплитуды валентных колебаний атомов. Изменение характеристик валентных колебаний с характерными временами порядка 0,1 пс и амплитудами до 0,1 Å происходит непосредственно в акте изменения электронного состояния групп, что обуславливалось выше в связи с электронно-колебательным взаимодействием. В белках же имеется еще один уровень организации атомных движений –

конформационные движения с амплитудами порядка 1 Å. Эти движения характеризуются временами (релаксации) от сотен до миллионов пикосекунд. Времена релаксации конформационных движений в отличие от случая валентных колебаний резко увеличиваются при понижении температуры. Так как белковая глобула имеет очень маленький свободный объем и средние расстояния между атомами не превышают 0,1 Å, то конформационные движения происходят мелкими случайными шажками. Общая же амплитуда движения групп составляет от долей до нескольких ангстрем. Такой характер движения называется ограниченной диффузией.

Роль конформационных движений также пока неизвестна во всех деталях. С одной стороны, спонтанные тепловые движения белковых групп по конформационным степеням свободы способствуют выходу системы в реакционно-способную конфигурацию. Так, например, для реакций туннельного переноса электрона важно устроить хорошее перекрытие электронных орбиталей между участниками процесса. Для порфиринов форма участвующих в реакции электронных орбиталей напоминает цветок со многими лепестками. Понятно, что эффективное перекрытие в этом случае происходит при настройке за счет конформационных движений и определенной взаимной ориентации порфириновых циклов. С другой стороны, после акта переноса электрона появляются новые заряженные центры и изменяется баланс электростатических сил в молекуле белка. Это приводит и к изменению равновесных положений молекулярных групп, то есть к определенному изменению пространственной структуры белка или конформационному переходу. В новой конформации микроокружение отдельных групп в принципе может существенно измениться и как следствие – изменится и их реакционная способность. Это происходит, например, с первичным и вторичным акцепторами в белке РЦ фотосинтезирующих бактерий. Тем самым создаются предпо-

сылки для регуляции и управления в цепи последовательных реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перенос электрона в белках с точки зрения физики является одним из простейших функционально значимых процессов. На этом примере можно четко проследить, каким образом происходит переход от структурно неорганизованных химических превращений, например в растворах, к согласованному последовательным стадиям, свойственным биологическим системам. Важно, что природа не использует при этом никаких новых взаимодействий, а организует процесс за счет определенного отбора молекулярных структур. Однако предстоит еще много сделать, прежде чем физические механизмы внутрибелковых процессов станут предсказуемыми и понятными во всех деталях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сент-Дьёрды А. Биоэлектроника. М.: Мир, 1971. 80 с.
2. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1977. 336 с.
3. Волькенштейн М.В. Биофизика. М.: Наука, 1988. 591 с.
4. Скулачев В.П. Эволюция биологических механизмов запасаения энергии // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 11–19.
5. Рубин А.Б. Биофизика. М.: Высш. шк., 1987. Т. 1. 320 с.; Т. 2. 303 с.
6. Шайтан К.В. // Молекуляр. биология. 1992. Т. 26. С. 264–284; 1994. Т. 28. С. 670–678.

* * *

Константин Вольдемарович Шайтан, доктор физико-математических наук, профессор кафедры биофизики биологического факультета МГУ. Область научных интересов – динамика биомолекулярных систем и теория элементарного акта функциональных процессов. Автор свыше 100 научных статей и двух монографий.