

ТЕРМОДИНАМИКА РЕДОКС-РЕАКЦИЙ КИСЛОРОДОВЫДЕЛЯЮЩЕГО КОМПЛЕКСА ФОТОСИСТЕМЫ II

Беляева Н.Е., Ризниченко Г.Ю., Пащенко В.З., Шмитт Ф.-И., Рубин А.Б.

Биологический факультет Московского государственного университета, 119991, Москва ГСП-1, Ленинские горы, natalmurav@yandex.ru (495)939-0289

¹Technical University Berlin, Institute Chemistry, Max-Volmer-Laboratory of Biophysical Chemistry, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

В реакционном центре (РЦ) фотосистемы II (ФС II) под действием света происходит перенос электронов, источником которых являются молекулы воды [1]. В цианобактериях и высших растениях (водоросли, листья) процесс разложения воды сопровождается выделением кислорода. Кислородовыделяющий комплекс (КВК) РЦ ФС II можно рассматривать как эффективную «молекулярную машину» для использования излучения солнца в качестве источника энергии Гиббса. Термодинамические характеристики индуцированного светом в РЦ расщепления воды отличаются от свойств редокс системы H_2O/O_2+4H^+ в водном растворе, включающей высоко эндергоническую стадию, для запуска которой недостаточно энергии светового кванта. Энергетические уровни отдельных стадий КВК подстроены [1] специальным образом, делая возможным запуск световым квантом стадий расщепления молекулы H_2O . В состоянии адаптации образца к темноте переносчики (кофакторы) КВК достигают устойчивого низкоэнергетического уровня S_1 .

Модель ФС II [2] имитирует процессы в РЦ, происходящие под действием света после темновой адаптации. Модель учитывает, что донирование электрона от КВК на $P680^{+•}$ катион радикал, образование которого инициируется квантом света, происходит в редокс реакциях через промежуточный кофактор тирозин (Y_Z). Для циклов переходов S_i – состояний КВК ($i=1, 2, 3, 4$) справедливо [1] соотношение:

$$\Delta G^\circ(S_{i+1}/S_i) = \Delta G^\circ(P680^{+•}/P680) + \Delta G^\circ(P680Y_Z^{OX}S_i/P680^{+•}Y_ZS_i) + \Delta G^\circ(Y_ZS_{i+1}/Y_Z^{OX}S_i), \quad (1),$$

показывающее разность энергии Гиббса ΔG° для образования катион-радикала $P680^{+•}$, окисления Y_Z катион-радикалом $P680^{+•}$ и для переходов S_i – состояний КВК.

В модели ФС II [2] состояние $P680Y_ZS_1$ полагали начальным для образца, адаптированного к темноте. Для описания индуцированных светом реакций $P680Y_ZS_1 \leftrightarrow P680^{+•}Y_ZS_1 \rightarrow P680Y_Z^{OX}S_1 \leftrightarrow Y_ZS_2$ константы скорости и равновесия процесса донирования электрона на катион-радикал $P680^{+•}$ от КВК задавали в виде функций времени при явном включении параметров процессов (1). Без увеличения количества редокс состояний модели ФС II [2] достигнуто фитирование модели ФС II по данным выхода флуоресценции, вызываемой в образце 10 нс насыщающим импульсом [1, 3]. С помощью модели проведено сравнение параметров реакций переноса электрона в ФС II в различных фотосинтезирующих организмах, таких как листья, водоросли.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №11-04-01268-а, FCP14.512.11.0097.

[1] G. Renger Mechanism of light induced water splitting in Photosystem II of oxygen evolving photosynthetic organisms. *Biochimica et Biophysica Acta* 1817 (2012) 1164–1176

[2] N.E. Belyaeva, F.-J. Schmitt, V.Z. Paschenko, G.Yu. Riznichenko, A.B. Rubin G. Renger *BioSystems* V.103, №2, February 2011, pp. 188–195

[3] Steffen R, Eckert H-J, Kelly AA, Dörmann P G and Renger G (2005) *Biochemistry* 44: 3123–3132