ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 63, № 8 ФИЗИКА 2020

УДК 543.4:547.963.4 DOI: 10.17223/00213411/63/8/59

Б.М. ДЖАГАРОВ, С.В. ЛЕПЕШКЕВИЧ, А.Ф. ЧАЙКОВСКИЙ

МЕХАНИЗМ И ДИНАМИКА ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАЗРЫВА СВЯЗИ $Fe–O_2$ В ОКСИГЕМОГЛОБИНЕ [*]

Рассмотрены некоторые темы время-разрешенных исследований гемоглобина человека: возбужденные электронные состояния и релаксационные процессы, квантовый выход и диссоциирующее электронное состояние, геминальные стадии и выход молекулярного кислорода O_2 из белковой матрицы в раствор.

Ключевые слова: *гемоглобин человека, фотодиссоциация, молекулярный кислород, возбужденные электронные состояния, релаксационные безызлучательные процессы.*

Настоящая работа носит в значительной степени обзорный характер и ставит своей целью представить картину внутригемового преобразования энергии возбуждения в оксигемоглобине с последующим объяснением механизма и динамики диссоциации оксигемоглобина, т.е. индуцированного светом разрыва связи $Fe–O_2$.

Гем *b* (комплекс протопорфирина IX с ионом Fe) и очень близкие к нему по строению гемы *a*, *c* и *d* являются важнейшими функциональными группами различных гембелков ферментативной и неферментативной природы, которые участвуют в фундаментальных биологических процессах и реакциях, таких, как связывание, перенос, хранение и активация молекулярного кислорода, транспорт электронов, многочисленные окислительно-восстановительные реакции [1].

Изучение динамики процессов с участием гембелков требует знания спектрально-кинетических характеристик возбужденных состояний гема. Однако молекулы гемов, как и все Fe-порфирины, не обладают собственной люминесценцией даже при низких температурах, по крайней мере квантовый выход люминесценции (флуоресценция и фосфоресценция) $< 10^{-6}$. Применение абсорбционной спектроскопии пикосекундного и фемтосекундного временного разрешения позволяет в принципе регистрировать спектры поглощения гема в возбужденных электронных состояниях и отслеживать их эволюцию.

Особое место в таких исследованиях занимает изучение фотодиссоциации комплексов транспортных белков гемоглобина (Hb) и миоглобина (Mb) с лигандом O_2 [2–10]. В результате этого процесса разрывается связь Fe – лиганд и внутри белковой глобулы появляется свободная молекула лиганда. Несмотря на то, что в реальных физиологических условиях разрыв этой связи носит тепловой характер, применение лазерной кинетической спектроскопии оказывается здесь эффективным и плодотворным, так как фотоиндуцированная диссоциация с помощью ультракоротких лазерных импульсов позволяет в фиксированный момент времени разорвать связь, например $Fe–O_2$, и далее исследовать реакцию повторной ассоциации O_2 с белком. При этом, однако, возникают принципиальные трудности при интерпретации полученных результатов. В первую очередь, это касается однозначного отнесения обнаруженных нестационарных спектров к поглощению света в определенном электронном состоянии. Действительно, после акта фотовозбуждения молекула O_2 с определенной вероятностью отрывается от гема, и в исследуемой системе могут «сосуществовать» нестационарные формы окси- и дезоксиформ гемоглобина (соответственно HbO_2 и Hb), спектры поглощения которых сильно перекрываются и претерпевают сложную эволюцию, вызванную конформационными изменениями собственно гема и белка [2–4].

После фотодиссоциации свободная молекула O_2 движется диффузионным образом внутри белковой глобулы, последовательно преодолевая ряд барьеров, возникающих из-за структурной организации белка. Значительная часть молекул O_2 не может преодолеть эти барьеры и повторно рекомбинирует с белком, т.е. восстанавливается связь $Fe–O_2$. Установлено, что квантовая эффективность выхода O_2 из белка существенно меньше единицы (см., например, [7]), что обусловлено эффективной рекомбинацией O_2 из внутренних областей (геминальная рекомбинация), которая и

[*] Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Ф19МС-009).

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725