

Сверхбыстрые процессы в химии и биологии

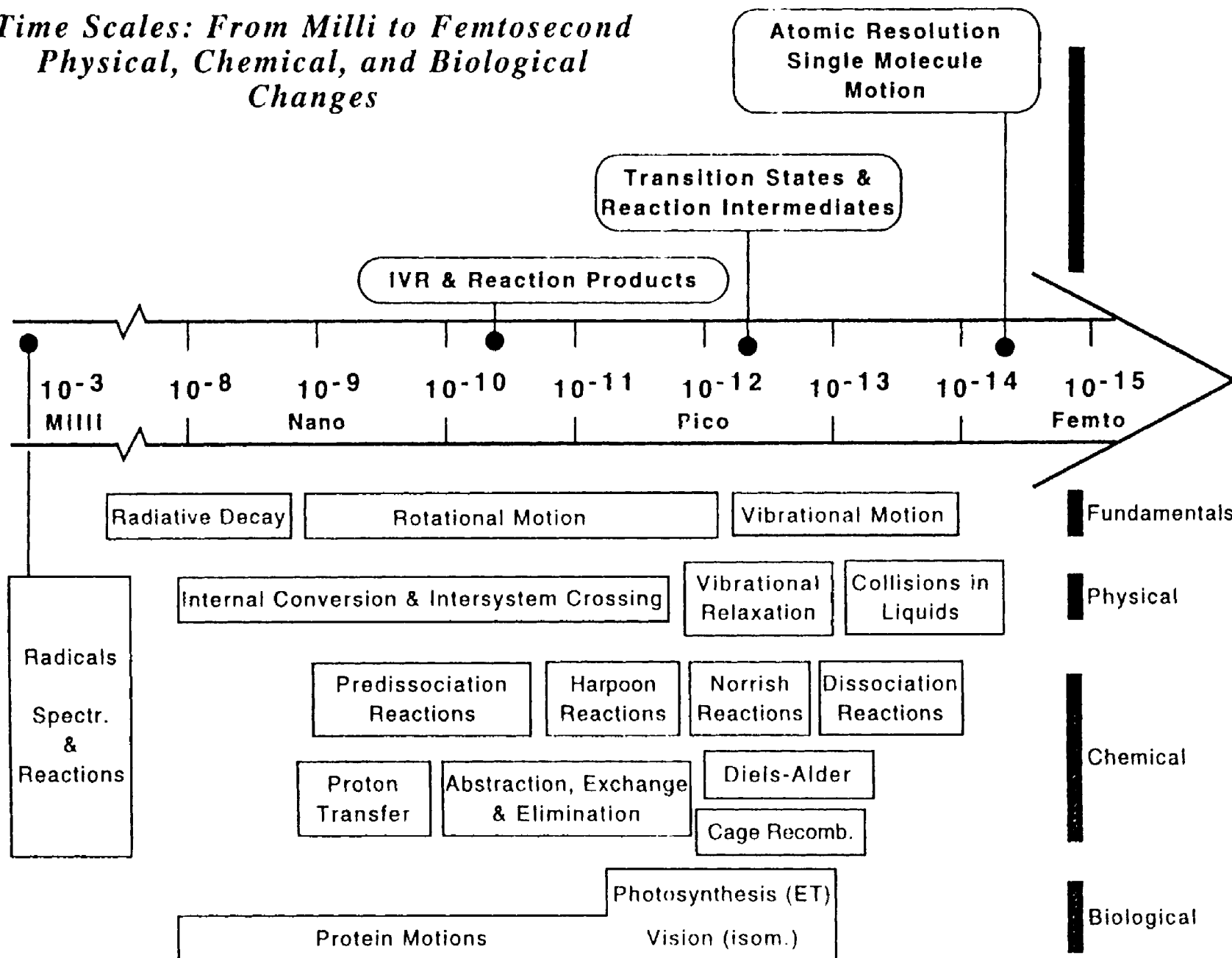
В. Еремин

Химический факультет МГУ

Масштабы физики, химии и биологии

	Диапазон времен, с	Диапазон расстояний, м	Диапазон энергий, эВ
Физика	$10^{-35} - 10^{18}$ (> 50 порядков)	$10^{-18} - 10^{26}$ (> 40 порядков)	до 10^{20}
Химия	$10^{-14} - 10^{13}$ (27 порядков)	$10^{-10} - 10^2$ (12 порядков)	$10^{-3} - 10^1$
Биология	$10^{-13} - 10^{10}$ (23 порядка)	$10^{-6} - 10^2$ (8 порядков)	?

*Time Scales: From Milli to Femtosecond
Physical, Chemical, and Biological
Changes*

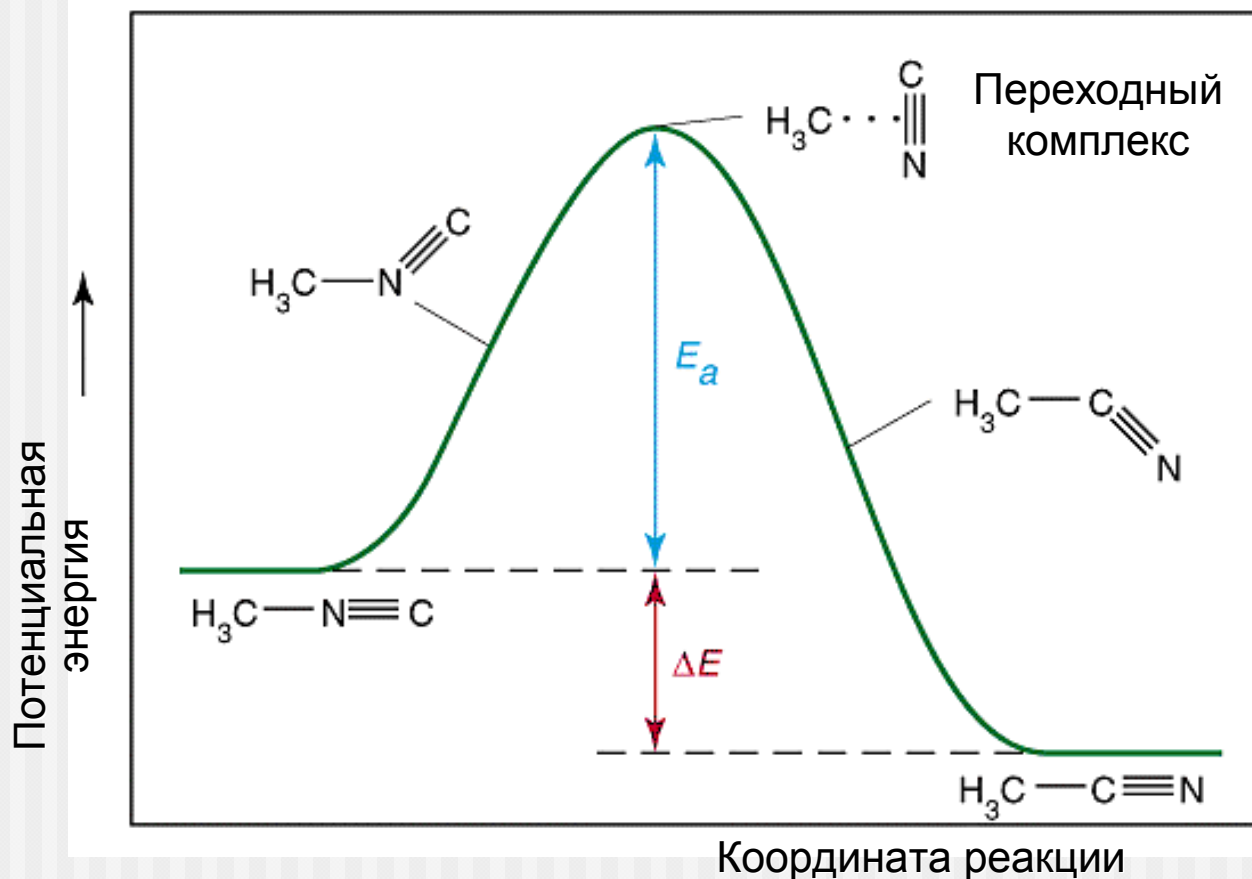


Элементарные и сложные реакции

- **элементарная реакция** – единичный акт образования и/или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса (один максимум на энергетической кривой).
- **сложная реакция** – совокупность двух или более элементарных реакций

Энергетическая кривая

Сечение полной поверхности потенциальной энергии ядер вдоль пути наименьшей энергии

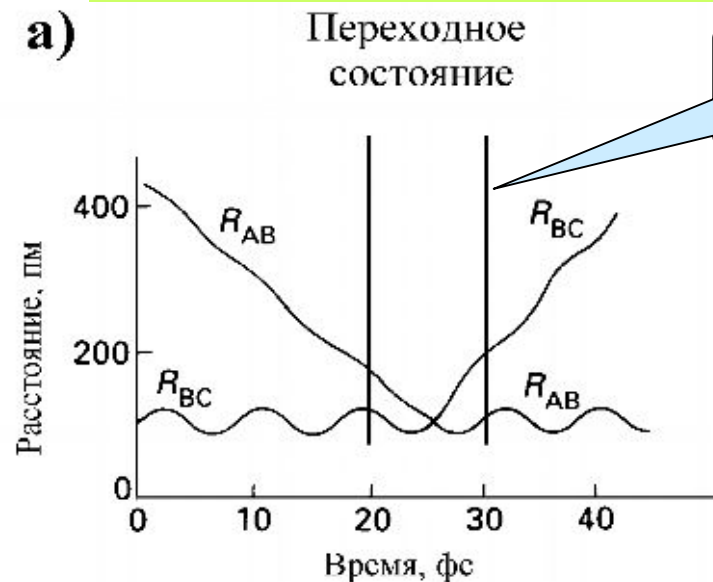


Переходное состояние – конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам.

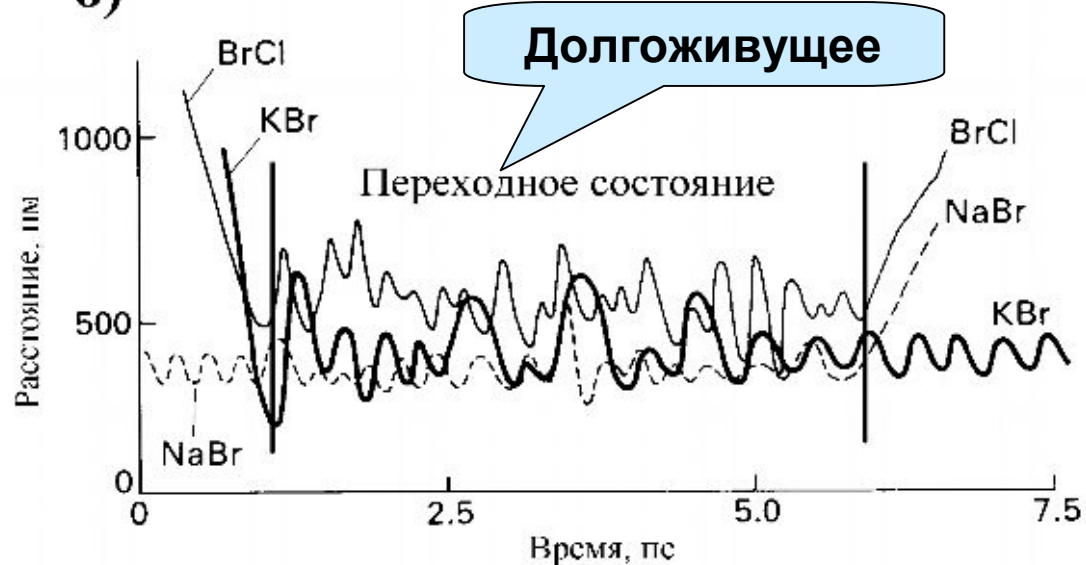
Переходные состояния



а)



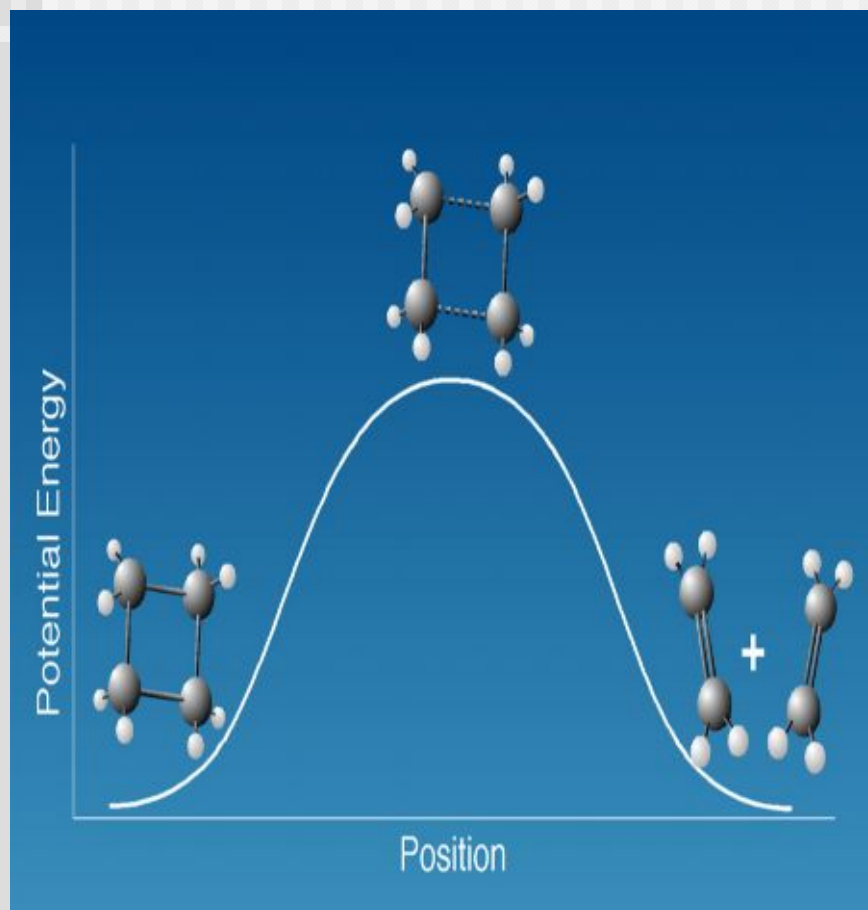
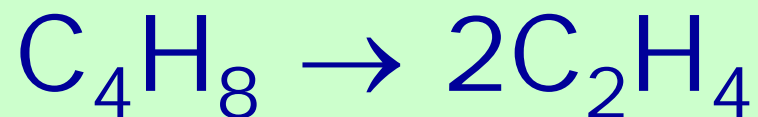
б)



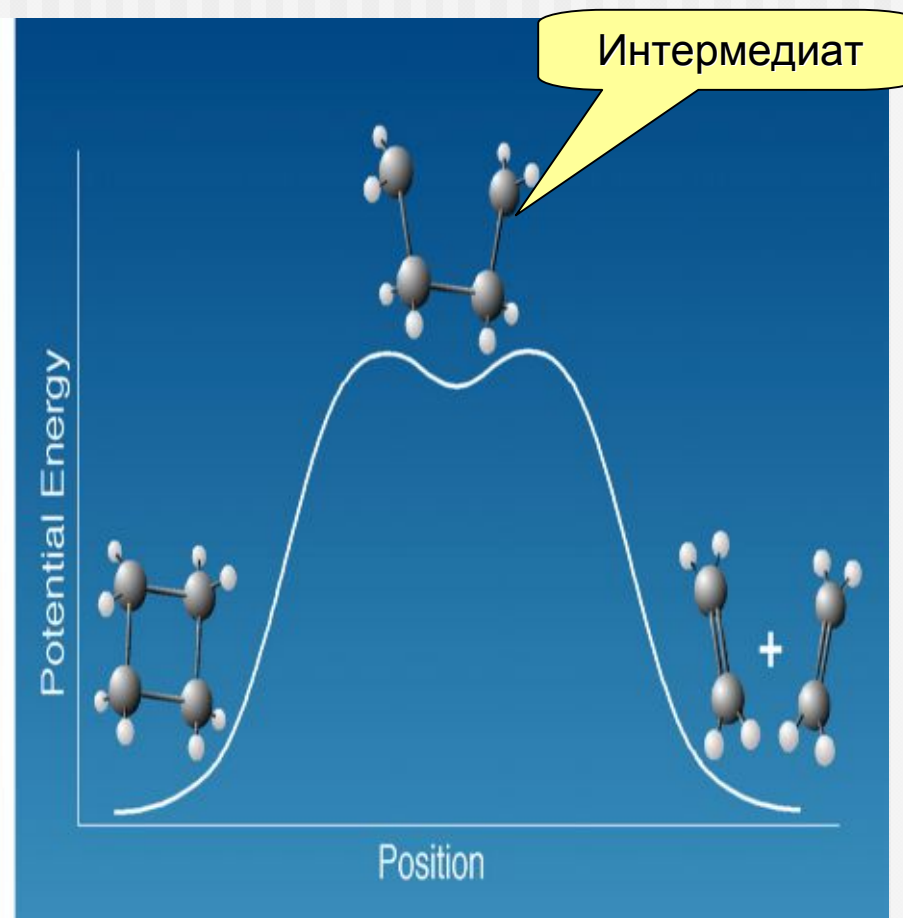
Примеры элементарных химических реакций

- $\text{ICN} = \text{I} + \text{CN}$ 200 фс
- $\text{C}_4\text{H}_8 = 2\text{C}_2\text{H}_4$ 700 фс
- $\text{H} + \text{CO}_2 = \text{HO} + \text{CO}$ 1000 фс
- $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2 = \text{C}_2\text{F}_4 + \text{I} + \text{I}$ 200 фс
20 000 фс

Разложение циклобутана



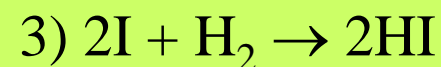
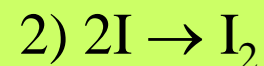
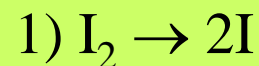
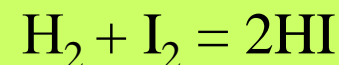
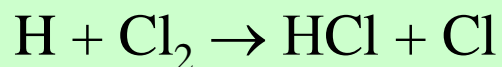
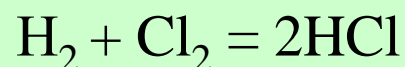
Концертный механизм
(одна стадия)



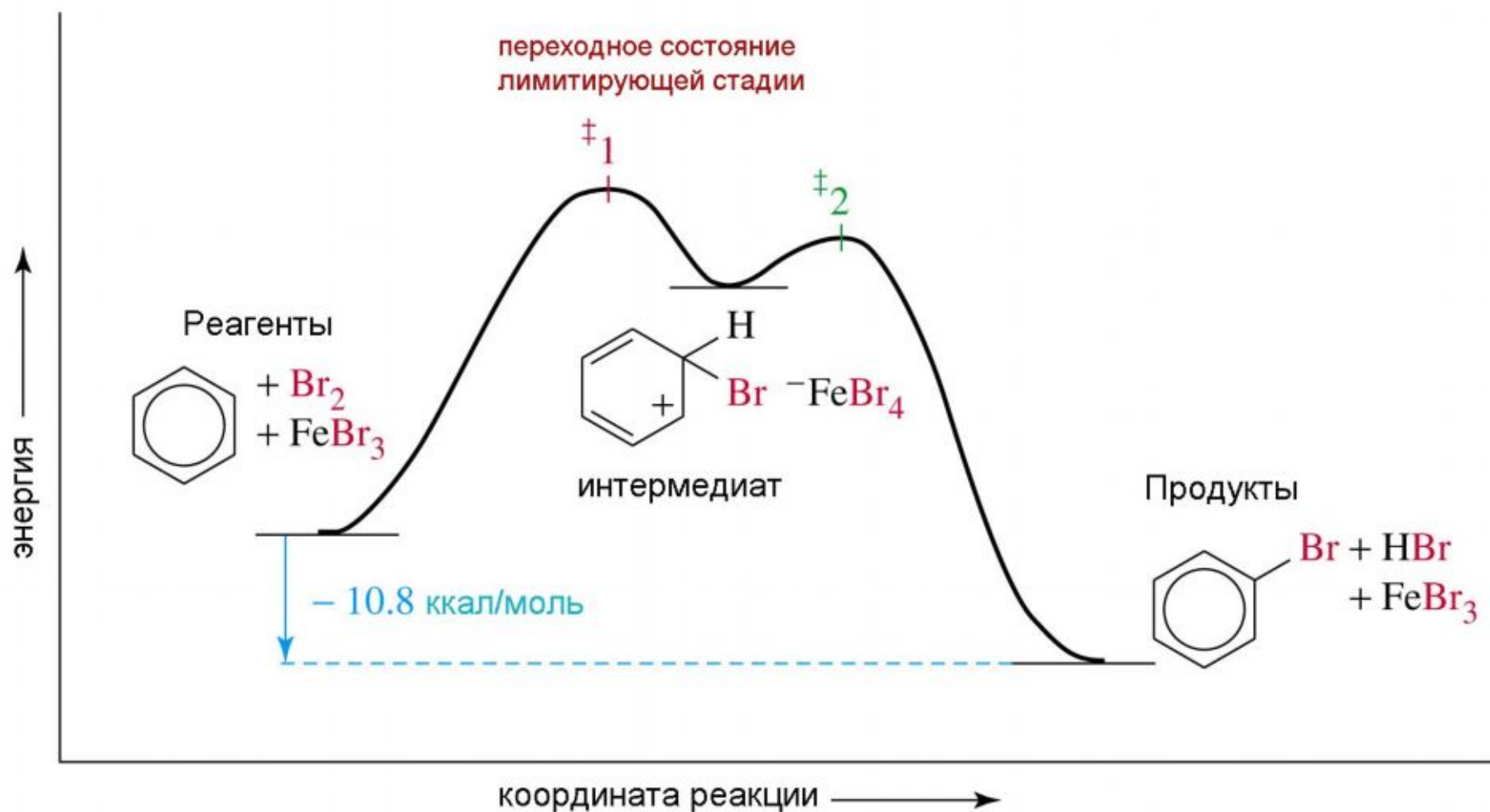
Последовательный механизм
(две стадии)

Механизм реакции

- **Механизм химической реакции** – совокупность элементарных реакций, которые протекают в реакционной системе и реализуют превращение исходных веществ (реагентов) в продукты



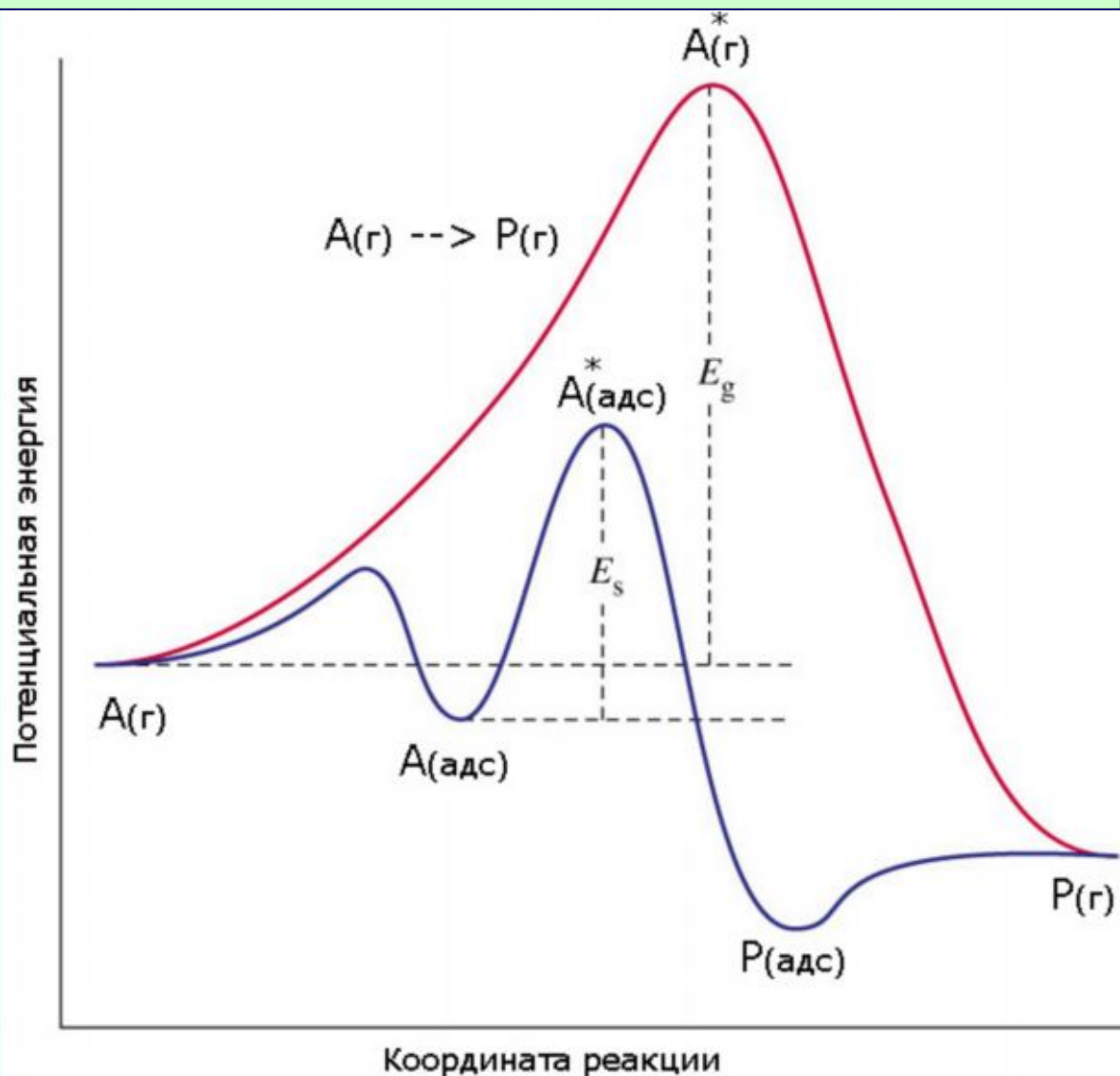
Пример сложной реакции. Бромирование бензола



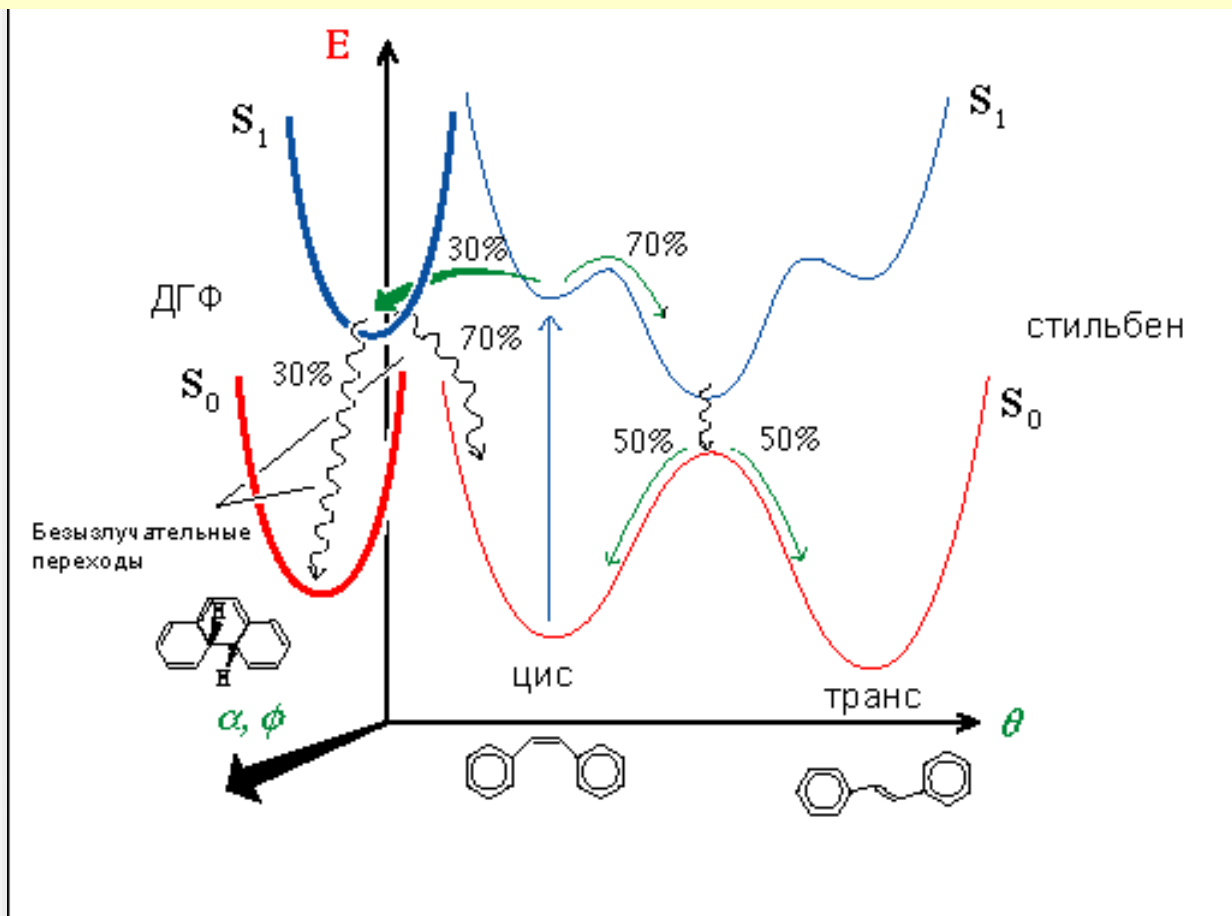
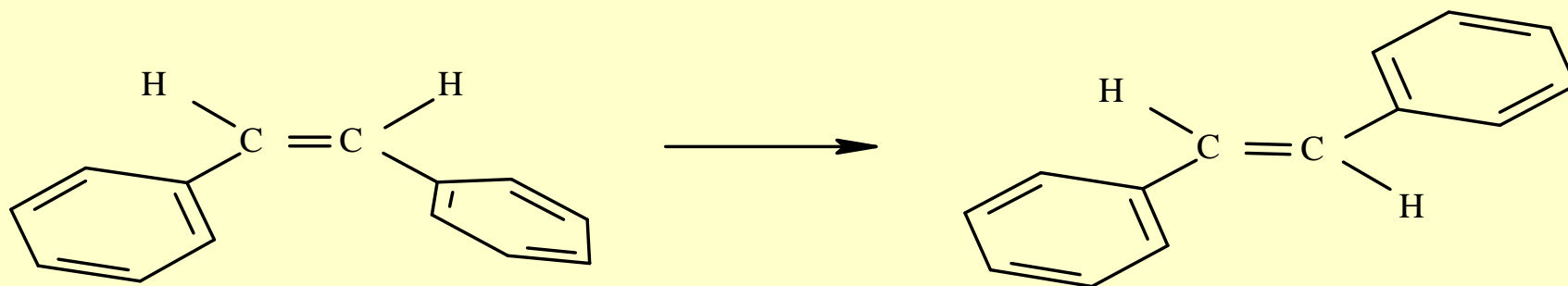
Гетерогенный катализ – трехстадийная реакция

Основные стадии:

- 1) **адсорбция** вещества на поверхности;
- 2) **реакция** на поверхности;
- 3) **десорбция** продуктов с поверхности.



Изомеризация цис-стильбена

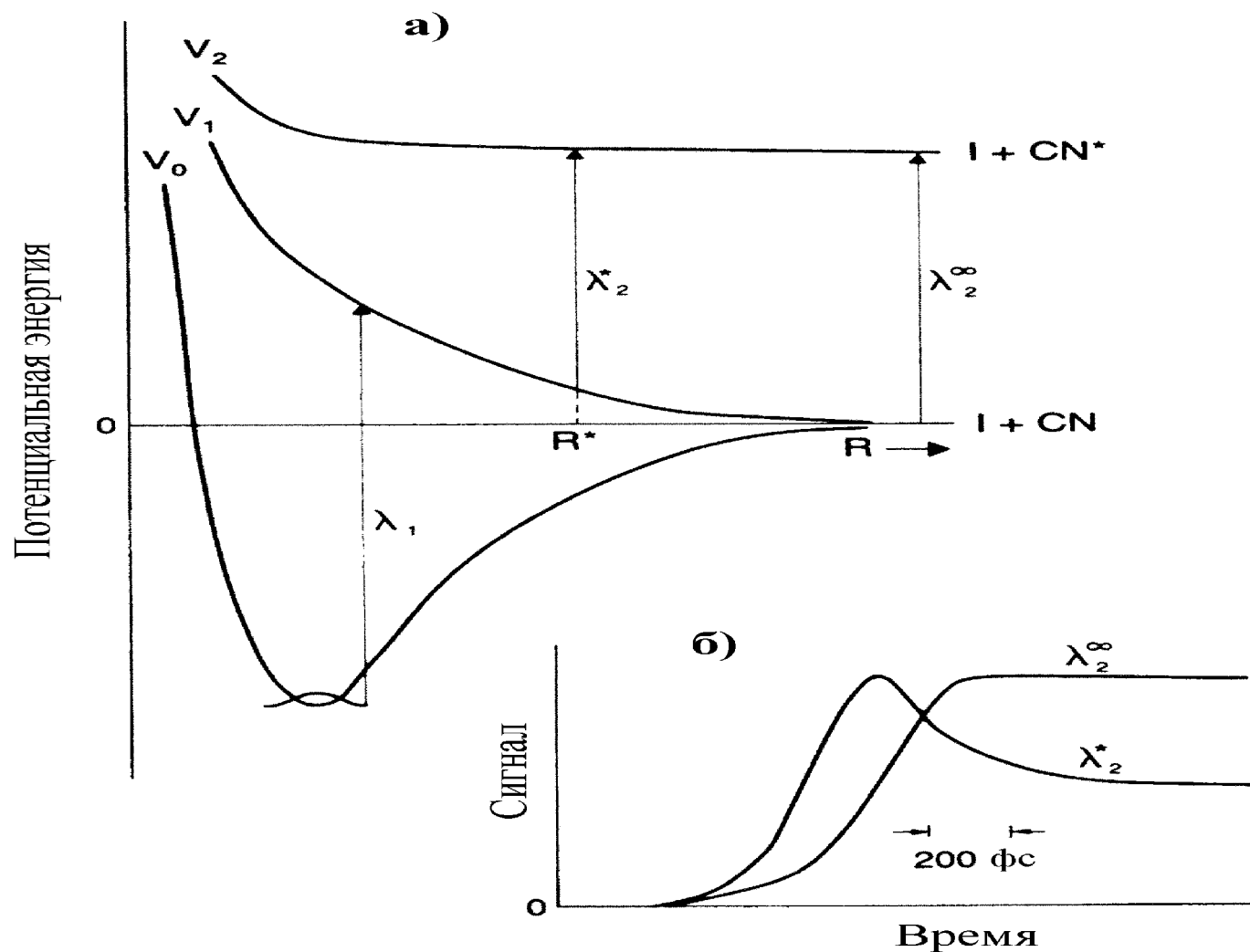


Динамика галопа

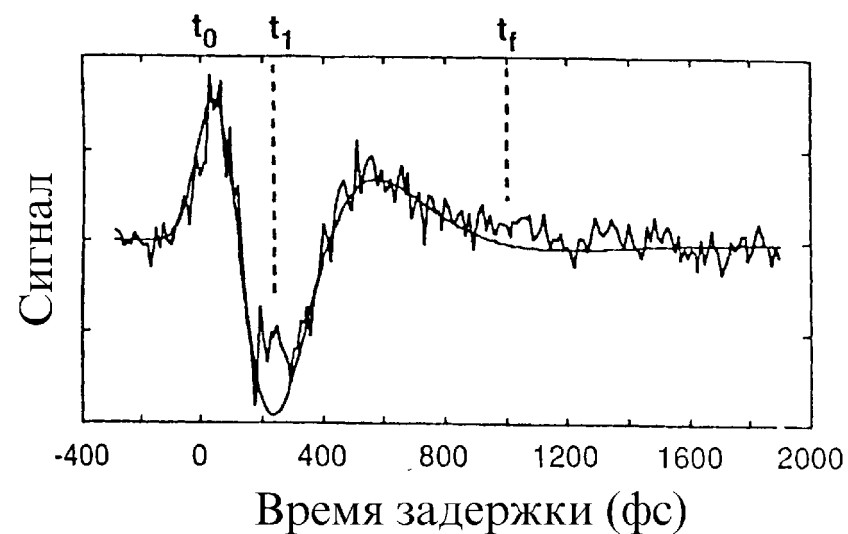
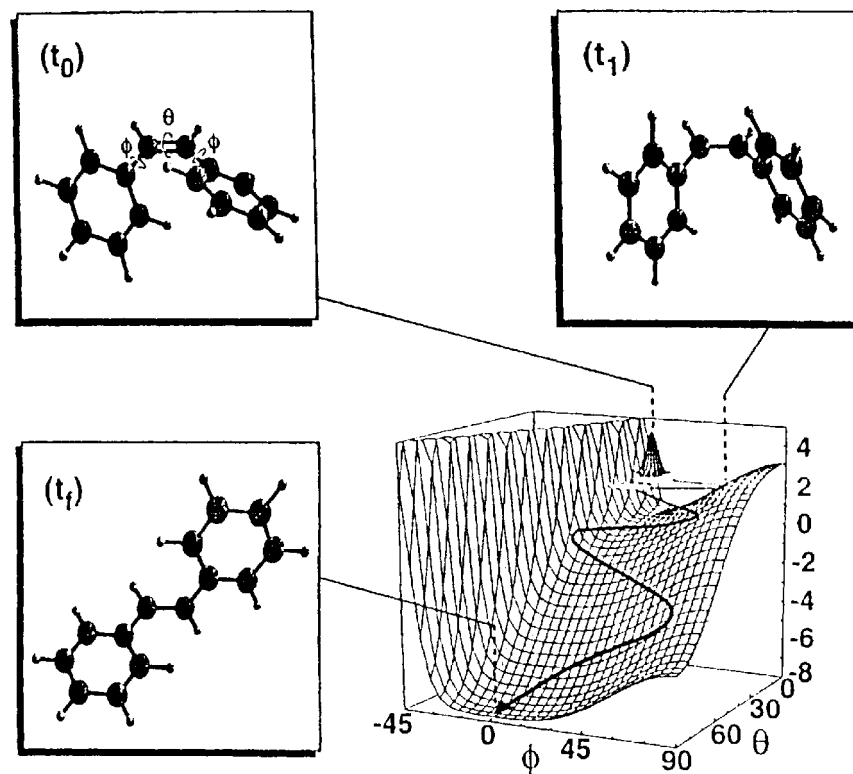
Цена вопроса - \$ 25 000



Два фс импульса – накачка и зондирование



Динамика изомеризации стильбена



Фотосинтетическое устройство

Это – наноструктура, состоящая из нескольких сотен пигментов (бактериохлорофиллов и каротиноидов), погруженных в белковое окружение. Она:

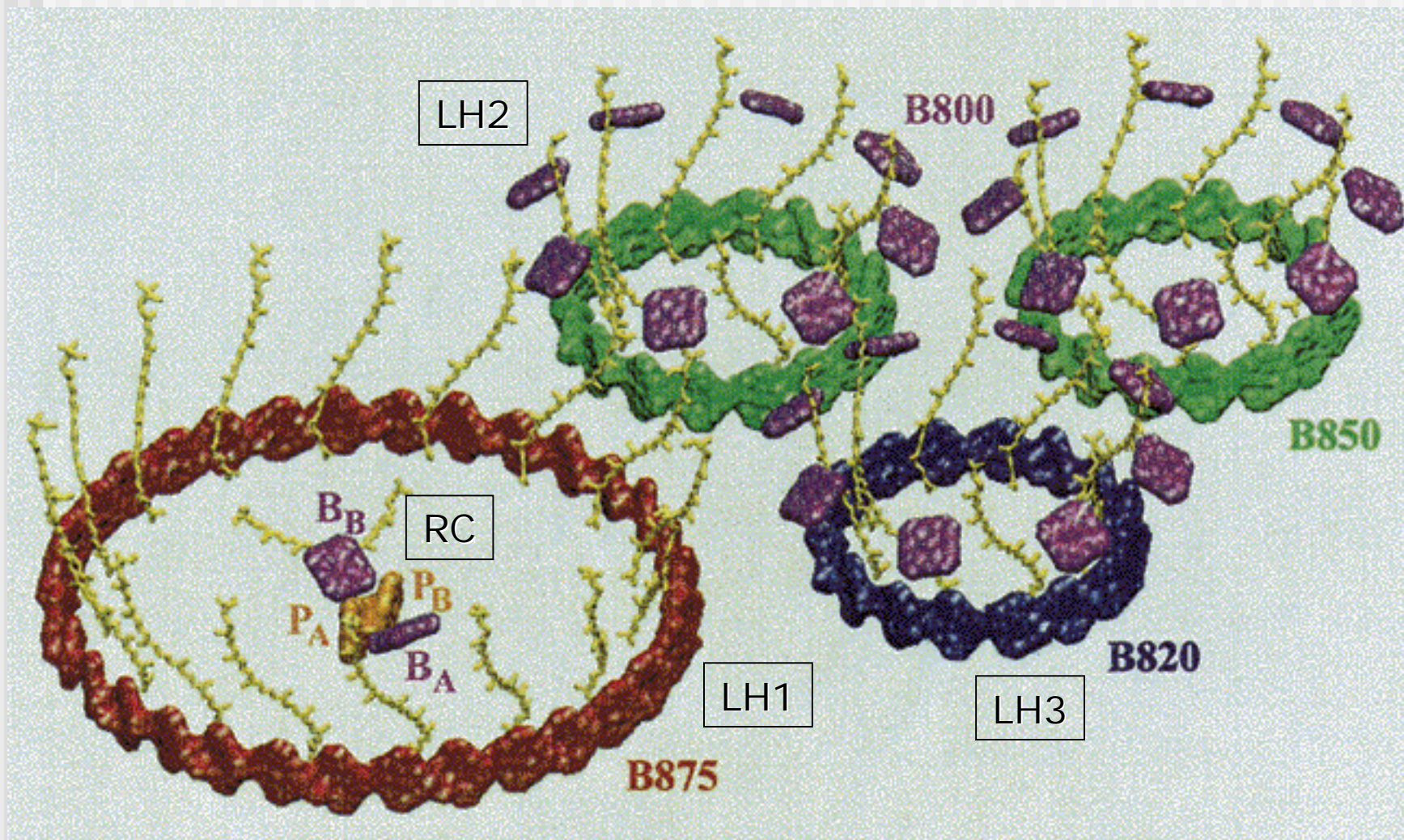
- 1) поглощает свет, энергия которого переходит в электронную энергию;
- 2) направляет электронную энергию к реакционному центру, где
- 3) происходит разделение зарядов и создается электрический потенциал.

Общее время процесса ~ 100 пс,
Эффективность ~ 95%

Структура ФСУ (для пурпурных бактерий)

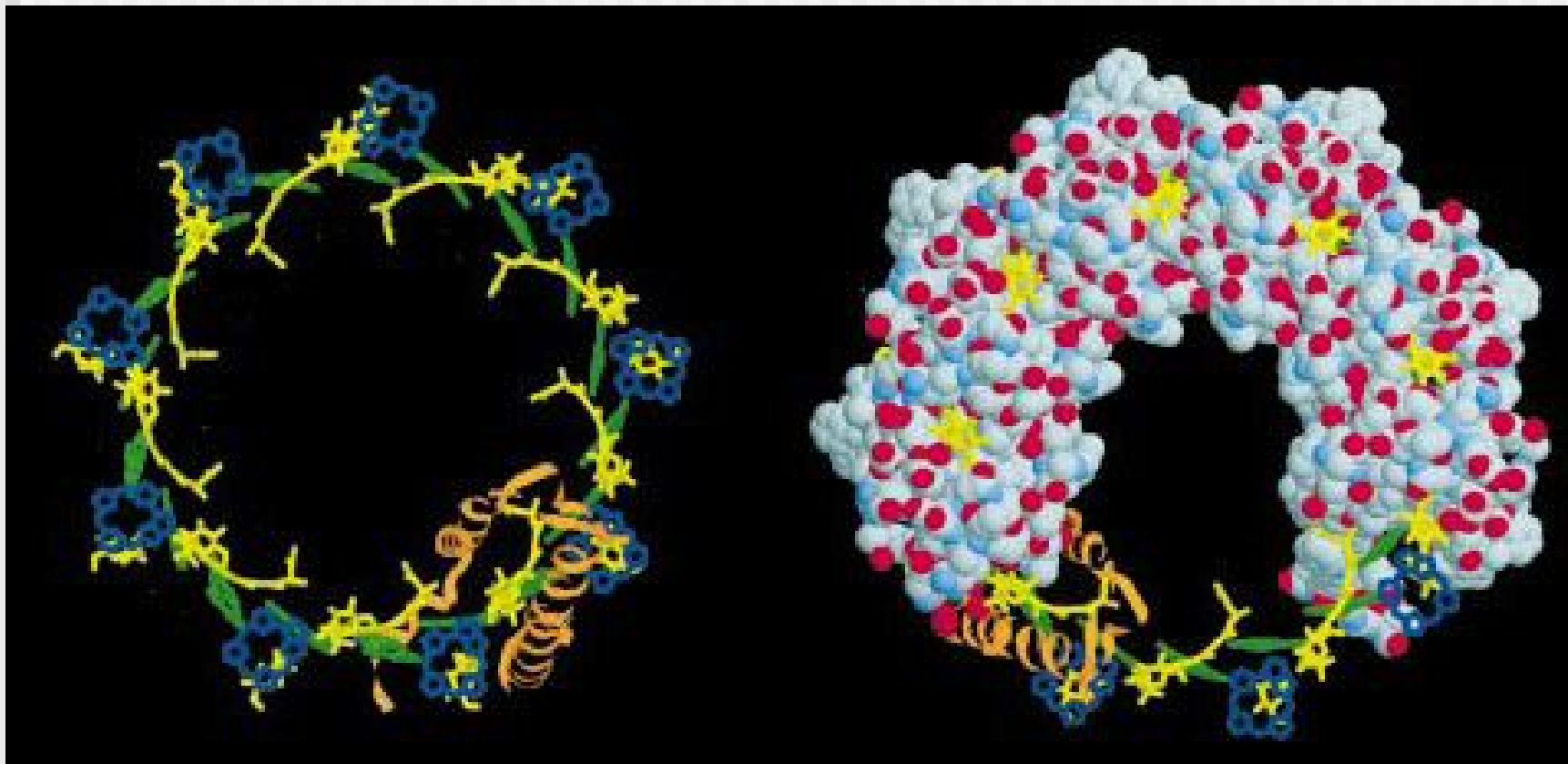
- Реакционный центр (RC)
- Светособирающая антенна LH1
- Светособирающая антенна LH2
- (Светособирающая антенна LH3)

Минимальное ФСУ



Структура антенны LH2 из *Rps. acidophila*

Циклическая структура, 9 субъединиц



Вид сверху (параллельно мембране)

Структура субъединицы

Состав:

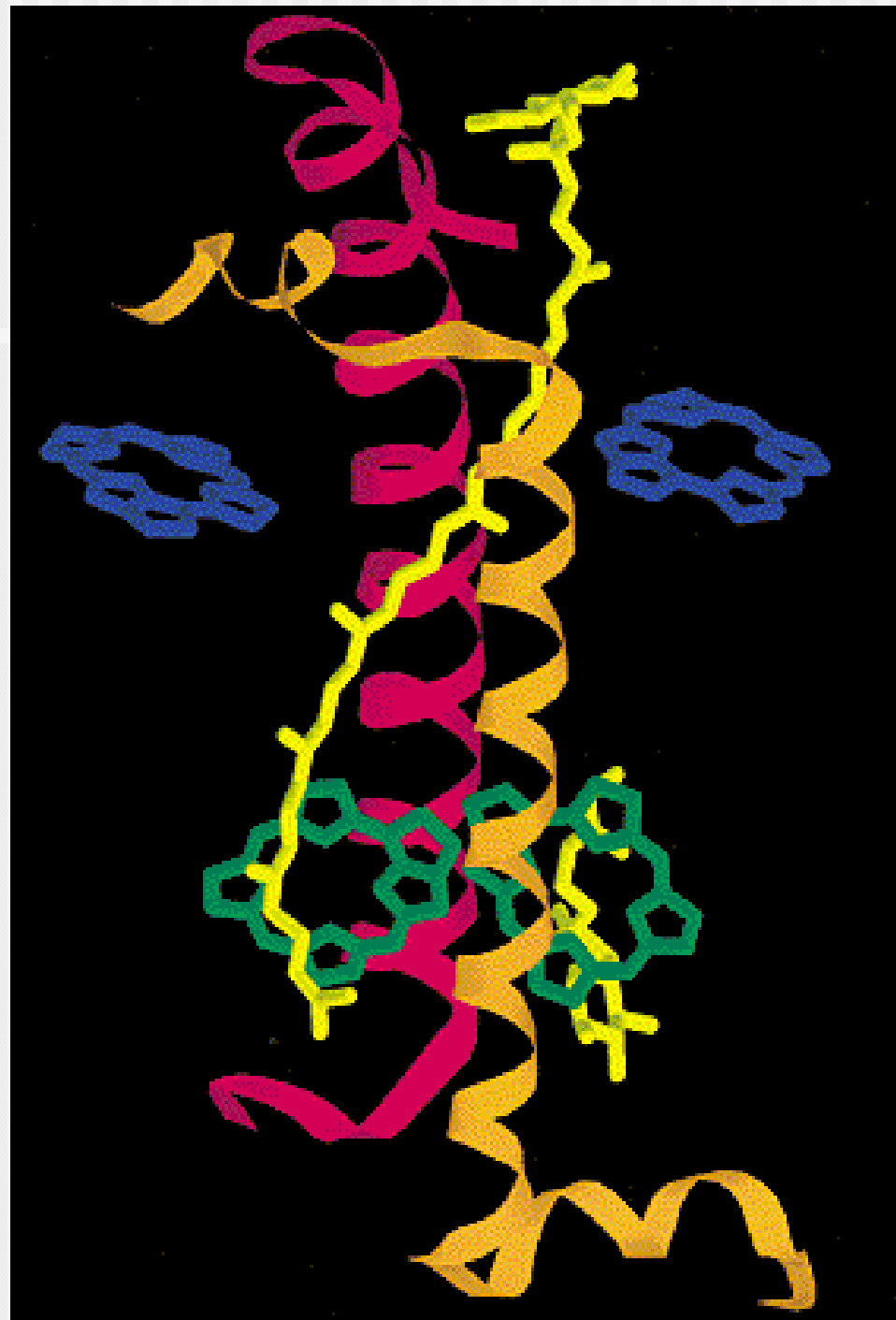
полипептид α

полипептид β

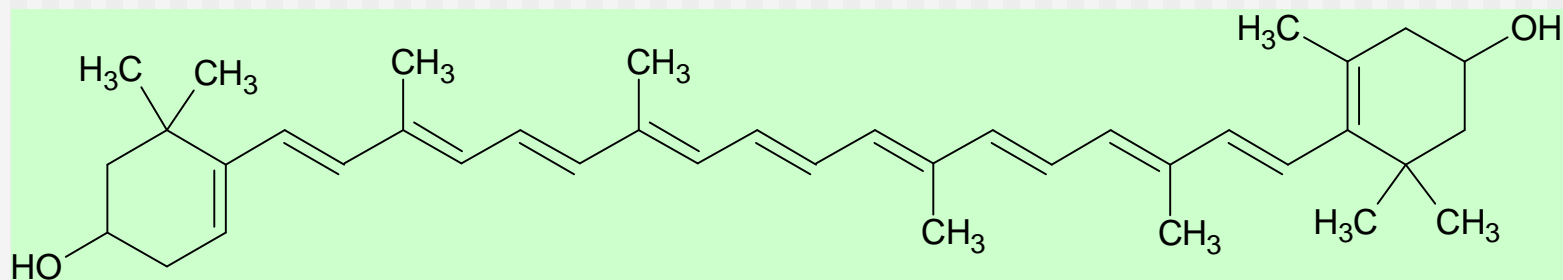
два хлорофилла B850

один хлорофилл B800

два каротиноида



Функции и свойства каротиноидов



- Поглощение света и передача энергии возбуждения на хлорофиллы
- (Фото)защитная функция
- Структурная функция - стабилизация пигментно-белкового комплекса

Перенос энергии между хлорофиллами

- B800 – B800 в LH2. Слабое взаимодействие, $t \sim 500-1000$ фс.
- B800 – B850 в LH2. Слабое взаимодействие, $t \sim 1000$ фс.
- B850 – B850 в LH2 и LH1. Сильное взаимодействие, $t \sim 100$ фс. Возбуждение охватывает в среднем 4 хлорофилла.
- LH2 – LH1. Слабое взаимодействие, $t \sim 3-5$ пс.
- LH1 – RC. Слабое взаимодействие, $t \sim 35$ пс. ЛИМИТИРУЮЩАЯ стадия.

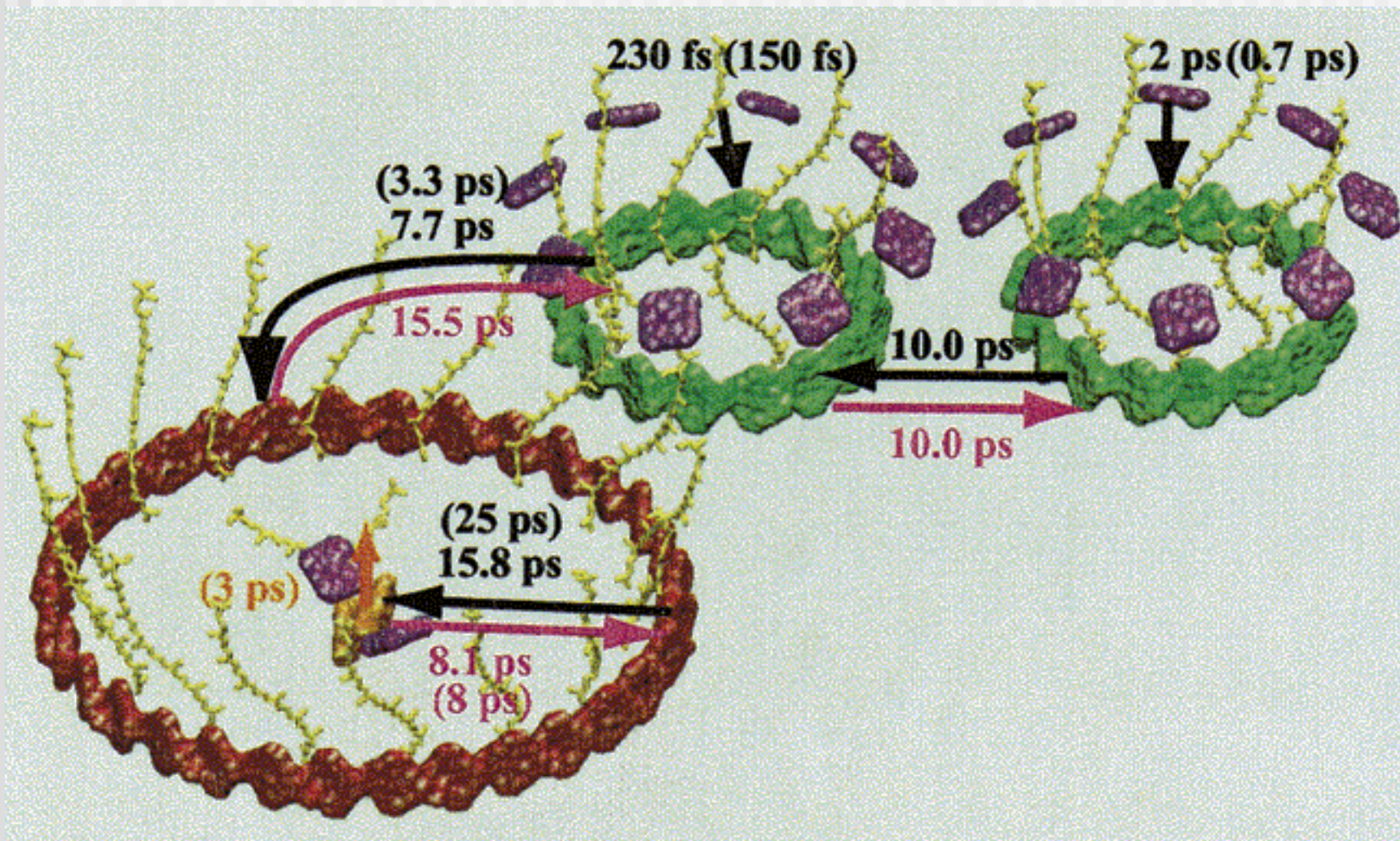
Почему и зачем так долго происходит перенос LH1 – RC?

- Энергия связи мала из-за большого размера RC. Большой размер RC необходим для осуществления его функций.
- Окисленный донор P^+ в RC очень активен, поэтому при малом расстоянии RC-LH1 донор P^+ будет окислять хлорофиллы антенны LH1, что приведет к тушению переноса энергии в антенне.

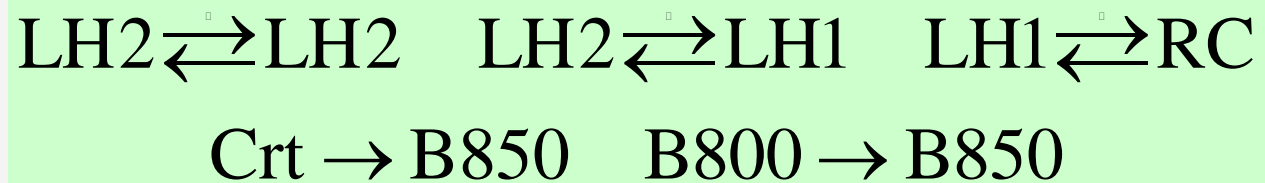
Следовательно, расстояние RC-LH1 должно быть достаточно большим, чтобы избежать побочного окисления, но не слишком большим, чтобы вероятность переноса энергии была не мала.

- Наибольшая эффективность переноса энергии от LH1 к RC достигается при кольцевой организации антенны и сильном взаимодействии между хлорофиллами внутри антенны.

Перенос энергии в ФСУ пурпурных бактерий



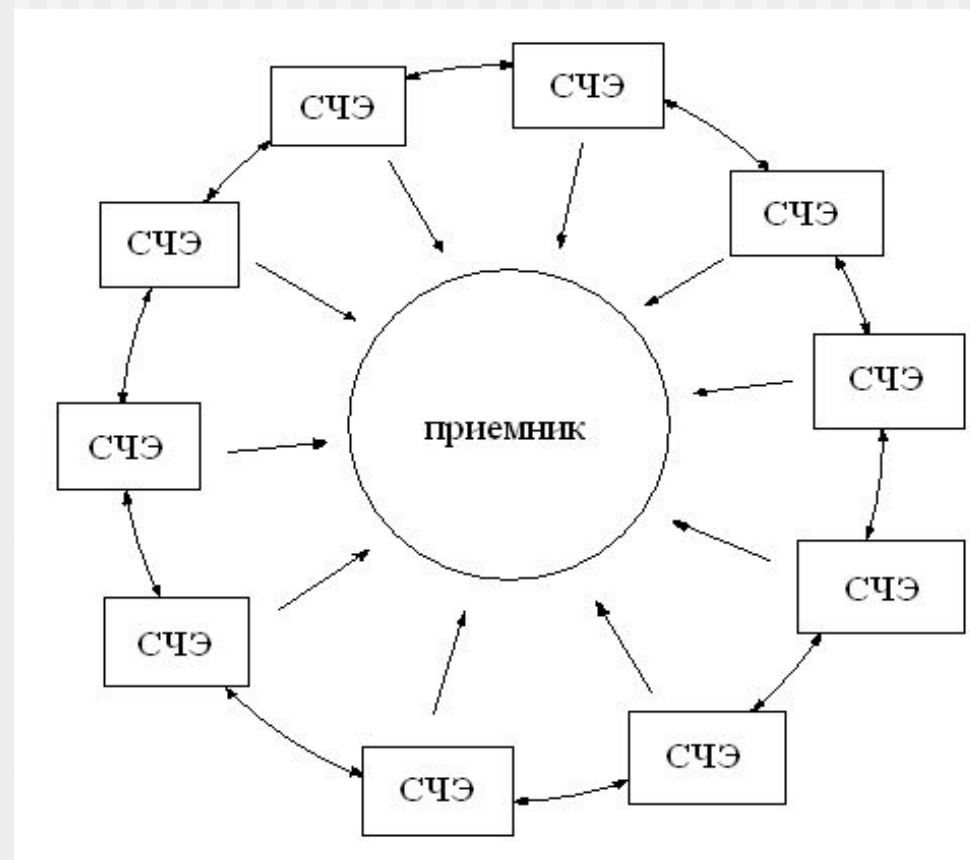
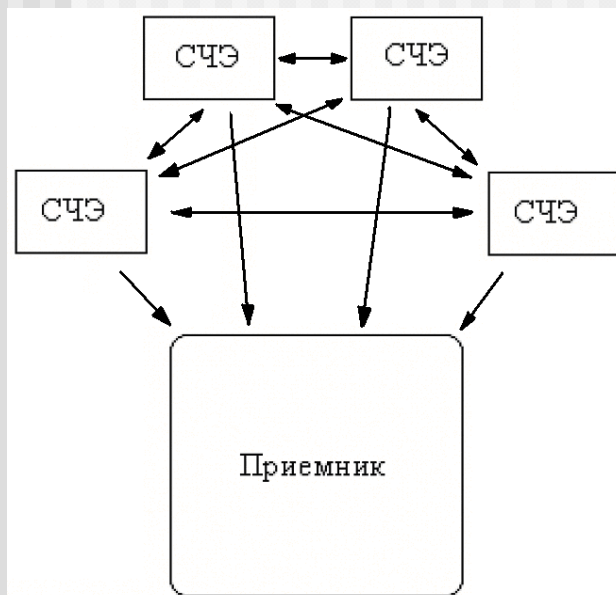
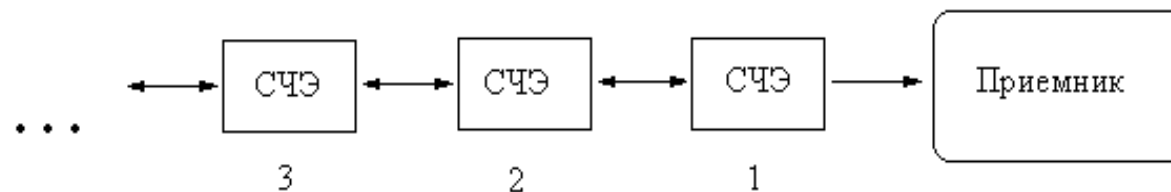
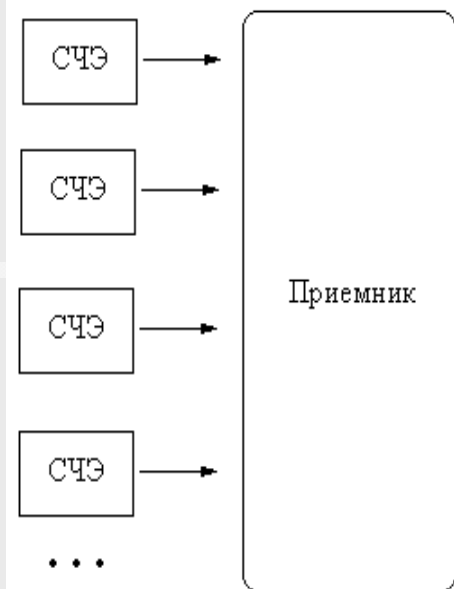
Роль обратимости



Crt и B800 играют роль **собирателей энергии**, остальные хлорофиллы в LH2 и LH1 – **резервуар**, в котором хранится энергия возбуждения.

Если бы обратимости не было, RC в «закрытом» катионном состоянии мог бы перегреться при поступлении энергии от антенн.

Типы архитектур

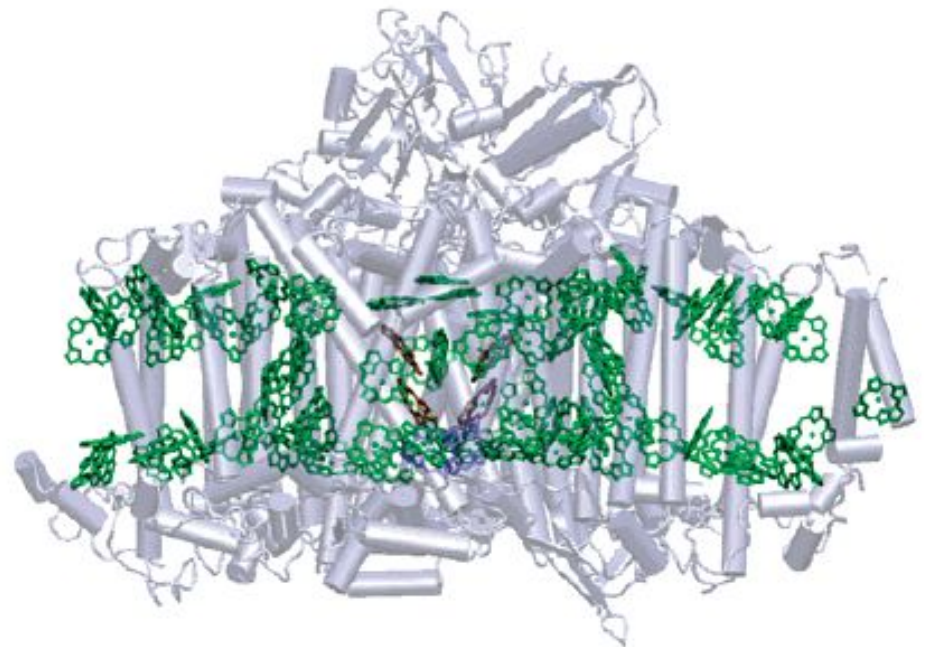
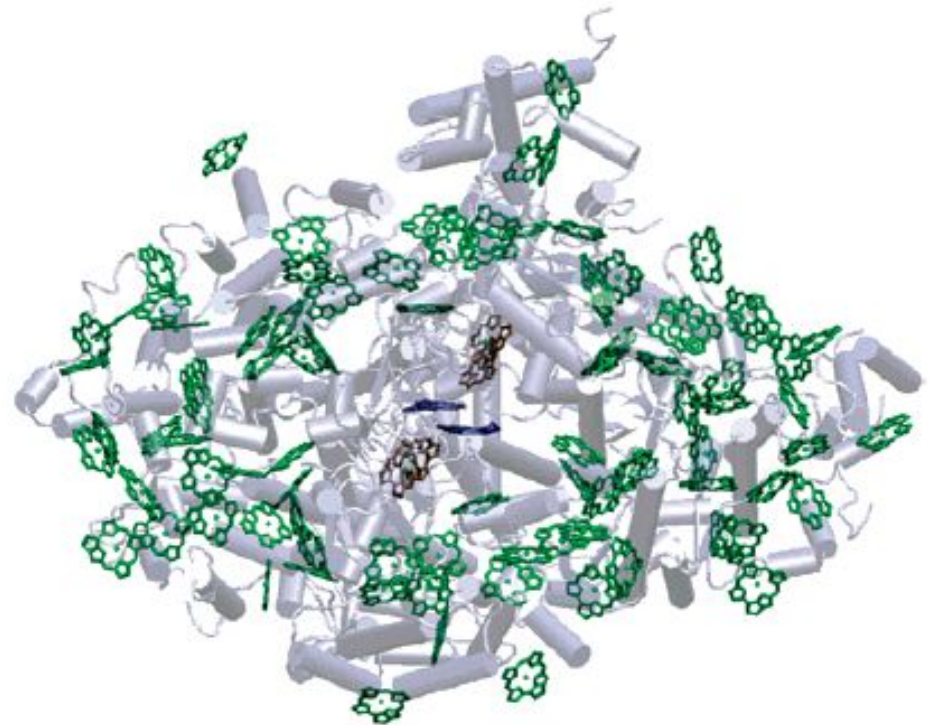


ФСУ циано- бактерий

96 хлорофиллов,
окружающих РЦ.

Обеспечивает:

- 1) Оптимальность
(высокий выход)
- 2) Робастность
(устойчивость)
- 3) Правильную
скорость
переноса
энергии



Белковое окружение

- Структурная роль
- Термостат
(поглощает избыток энергии из антенны)
- Направляющая роль
(обеспечивает нужное направление переноса энергии)

Коротко о главном

1. Все химические и биохимические процессы состоят из **элементарных реакций** образования и разрыва химических связей. Элементарные реакции характеризуются максимумом на энергетической кривой. Времена элементарных стадий варьируются в широких пределах – от 10^{-11} до 10^{-14} с.
2. Для изучения динамики элементарных процессов используют спектроскопию сверхвысокого (фс) временного разрешения, основанную на двухимпульсной схеме **«накачка – зондирование»**.
3. В биологических системах к элементарным процессам относят также **перенос энергии** между возбужденными молекулами, который составляет основу фотохимического преобразования световой энергии.
4. Фотосинтетические устройства – это природные наноконплексы, состоящие из **фотоантенн и реакционного центра**, погруженных в белковую среду. Фотоантенны служат резервуаром энергии, а в реакционном центре под действием этой энергии происходят химические реакции.