

## ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ГИБРИДНЫЕ ПЛЕНКИ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

© 2017 г. Е.П. Лукашев, И.П. Олейников, П.П. Нокс, Н.Х. Сейфуллина,  
В.В. Горохов, А.Б. Рубин

Биологический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1/12

E-mail: gorokhgiceron149@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.17 г.

Исследованы эффекты воздействия ультрафиолетового излучения (до  $0,6 \text{ Дж/см}^2$ ) на спектры поглощения и перенос электрона в дегидратированных пленочных образцах фотосинтетических реакционных центров пурпурных бактерий *Rb. sphaeroides* и гибридных конструкций реакционных центров и квантовых точек, включающих в том числе стабилизаторы структуры белка – трегалозу, поливиниловый спирт и метилцеллюлозу. Ультрафиолетовое облучение приводило к частичной деструкции молекул бактериохлорофилла (феофитинизации) и каротиноида реакционного центра. Вместе с тем ультрафиолетовое облучение не отражалось существенно на переносе электрона между фотоактивным бактериохлорофиллом и хинонными акцепторами электрона. Внедрение реакционных центров в органические матрицы уменьшало феофитинизацию. Наиболее эффективной в снижении ультрафиолетового повреждения молекулы каротиноида была трегалоза. Гибридные пленки, содержащие дополнительно квантовые точки, были устойчивы к феофитинизации при ультрафиолетовом облучении, но на процессы деструкции каротиноида при воздействии ультрафиолетового излучения их присутствие не влияло. На характеристики самих квантовых точек (время жизни их флуоресценции) ультрафиолетовое облучение влияло незначительно.

*Ключевые слова:* фотосинтетический реакционный центр, квантовые точки, перенос электрона, ультрафиолет, трегалоза.

В настоящее время большое внимание исследователей сосредоточено на разработке новых эффективных способов трансформации световой энергии в электрическую, в том числе и с попытками использовать в этих целях природные фотопреобразующие биомакромолекулярные структуры. В частности, одним из подходов является изучение возможностей применения в этом направлении пигмент-белковых комплексов фотосинтетических реакционных центров (РЦ), характеризующихся 100%-й квантовой эффективностью первичного разделения зарядов. Оценки показывают, что при использовании таких природных электрических «генераторов» коэффициент полезного действия

фотопреобразователя на их основе может быть заметно выше, чем у полупроводниковых солнечных батарей или устройств, использующих органические красители [1]. Вместе с тем не весь солнечный свет поглощается РЦ с одинаковой эффективностью, что определяется спектральной локализацией основных полос поглощения пигментных кофакторов РЦ – порфириновых молекул и каротиноидов. Технологически улучшить светосбор можно, в частности, путем использования гибридных структур РЦ с флуоресцентными полупроводниковыми нанокристаллами – квантовыми точками (КТ), закрывающими при соответствующем подборе их характеристик «окна прозрачности» РЦ (т.е. выполняющими, таким образом, роль дополнительной светособирающей антенны). Достоинством КТ по сравнению с органическими флуорофорами является их высокая фотостабильность, широкий спектр поглощения и узкая полоса фотолюминесценции. Квантовый выход флуоресценции КТ достигает 70%, а их коэф-

Сокращения: РЦ – реакционный центр, КТ – квантовые точки, БХл – бактериохлорофилл, Р – фотоактивный бактериохлорофилл, УФ – ультрафиолетовый, ПВА – поливиниловый спирт, Р<sup>+</sup> – фотоокисленный бактериохлорофилл реакционного центра, Q<sub>A</sub> и Q<sub>B</sub> – первичный и вторичный хинонные акцепторы.

коэффициент экстинкции в десятки раз превышает коэффициенты экстинкции органических красителей [2,3].

Ранее мы продемонстрировали успешные примеры возможности создания работающих гибридных структур РЦ и КТ в растворе [4] и в липосомальных препаратах [5,6]. Вместе с тем при использовании нативных биоструктур в качестве компонента новых возможных технологических фототрансформирующих устройств актуальной становится задача достижения их высокой стабильности при продолжительном функционировании *in vitro*. Одним из подходов в решении данной задачи может являться использование дегидратированных пленочных препаратов РЦ, в том числе с включением их в различные стабилизирующие матрицы, типа полимерного геля или сахаридных стекол. В работе [6] мы провели исследования эффективности взаимодействия (эффективности переноса энергии) между различными квантовыми точками и РЦ пурпурных бактерий *Rb. sphaeroides* и условия продолжительной стабильности функционирования таких гибридных комплексов в пленочных препаратах. Было показано, что сухие пленки, содержащие РЦ и КТ и выдерживаемые при атмосферной влажности, судя по результатам измерения их спектральных характеристик, эффективности переноса энергии с КТ к РЦ, а также функциональной электрон-транспортной активности РЦ, способны сохранять «работоспособное» состояние по крайней мере несколько месяцев. Добавление дисахарида трегалозы в такие пленки позволяет придать им еще большую стабильность, что особенно выражено для пленок, выдерживаемых при низкой влажности. Продолжая эту тему, в настоящей работе мы исследовали эффекты воздействия ультрафиолетового излучения на структурные и функциональные свойства препаратов фотосинтетических РЦ пурпурных бактерий *Rb. sphaeroides* и гибридных конструкций РЦ + КТ в дегидратированных пленочных образцах, включающих в том числе стабилизаторы структуры белка – дисахарид трегалозу, поливиниловый спирт и метилцеллюлозу.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выделении мембранных комплексов РЦ клетки пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides* разрушали с помощью ультразвукового дезинтегратора. Отделяемые центрифугированием хроматофоры инкубировали в течение 30 мин при 4°C в 0,01 М натрий-фосфатном буфере, рН 7,0, содержащем 0,5% цвиттерион-

ного детергента лаурилдиметиламинооксида. Затем их центрифугировали при 144000 g в течение 90 мин при 4°C. Фракцию РЦ, содержащуюся в надосадочной жидкости, отделяли хроматографией на колонке с оксиапатитом [7]. Концентрация получаемых РЦ, суспендированных в 0,01 М натрий-фосфатном буфере, рН 7,0, содержащем 0,05 % лаурилдиметиламинооксида, составляла ~50 мкМ. Спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре Hitachi-557 (Hitachi Ltd., Япония). Фотореакции в образцах исследовали с помощью однолучевого дифференциального спектрофотометра (в Q<sub>x</sub>-полосе поглощения фотоактивного бактериохлорофилла (БХл) при 600 нм). В качестве источника светового возбуждения применяли Nd-YAG-лазер LS-2131M (LOTIS-ТП, Беларусь, 532 нм, 8 нс, 5 мДж). Электрон-транспортная активность препаратов РЦ *Rb. sphaeroides* в использовавшихся экспериментальных условиях отсутствия экзогенных доноров электрона для фотоокисляемого димера бактериохлорофилла (Р) заключалась в индуцируемом светом переносе одного электрона от Р в хинонную акцепторную часть РЦ и последующем его возвращении в темноте к фотоокисленному БХл РЦ (Р<sup>+</sup>).

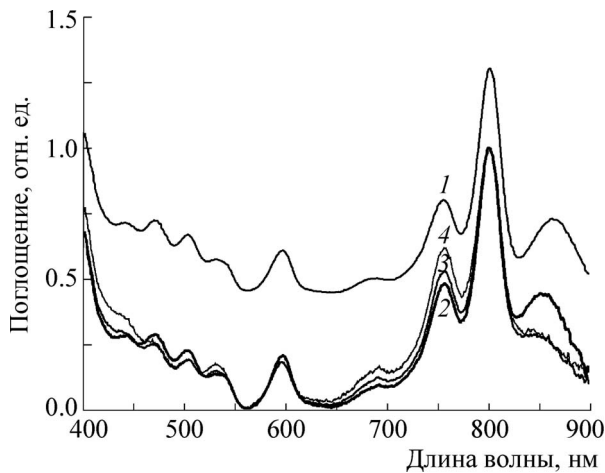
Измерения времени жизни флуоресценции КТ проводили на приборе Fluorolog-3 (HORIBA Jobin Yvon Inc., Франция). Анализ кинетики флуоресценции проводили в программе DAS-6 (Fluorescence Decay Analysis Software).

Препараты сухих пленок получали, нанося небольшое количество РЦ с добавками (КТ, трегалоза и др.) на предметное стекло, после чего высушивали препарат при комнатной температуре и пониженном давлении.

Для приготовления пленок использовали концентрированную суспензию РЦ (~100 мкМ) в буфере трис-НСl (10 мМ + 0,1% Na-холат, рН 8) и водный раствор квантовых точек CdSe/ZnS (20 мкМ), функционализированных гидрофильным полимерным покрытием с терминальными карбоксильными COOH-группами (Rusnanotech, Дубна, Россия), с максимумом люминесценции 580 нм.

При приготовлении пленок к 10 мкл РЦ или КТ добавляли 10 мкл H<sub>2</sub>O. Для получения пленки РЦ + КТ к 10 мкл РЦ добавляли 10 мкл КТ.

Для приготовления пленок с трегалозой к 10 мкл РЦ или КТ добавляли 10 мкл H<sub>2</sub>O и 10 мкл трегалозы (0,5 г/мл). Для получения пленки РЦ + КТ к 10 мкл РЦ добавляли 10 мкл КТ и 10 мкл трегалозы (0,5 г/мл).



**Рис. 1.** Спектры поглощения водно-буферной суспензии РЦ *Rb. sphaeroides* (1), обычной воздушно-сухой пленки РЦ до (2) и после УФ-облучения в течение 40 мин (3) и 100 мин (4). Спектры нормированы по поглощению при 800 нм.

Для приготовления пленок в метилцеллюлозе к 10 мкл РЦ или КТ добавляли 10 мкл  $H_2O$  и 20 мкл метилцеллюлозы (5%). При приготовлении пленок РЦ + КТ к 10 мкл РЦ добавляли 10 мкл КТ и 20 мкл метилцеллюлозы (5% по массе, водный раствор).

Исходный состав для приготовления пленок с поливиниловым спиртом (ПВА) был следующий: 10 мкл РЦ или КТ + 10 мкл  $H_2O$  + ПВА (15%), для пленок РЦ+КТ – 10 мкл РЦ + 10 мкл КТ + ПВА (15% по массе, водный раствор).

Облучение образцов проводили ртутной бактерицидной лампой БУВ-30, мощность излучения  $2 \text{ Вт/м}^2$ , на расстоянии 20 см от лампы в дробном режиме последовательно возрастающего времени экспозиции от 10 мин до 100 мин. Спектральное распределение энергии излучения бактерицидной лампы таково, что 80% энергии приходится на длину волны 254 нм, около 10% – на область ближнего ультрафиолетового (УФ) излучения.

После каждой дозы облучения проводили измерения спектров поглощения препаратов, кинетики темнового восстановления фотоокисленного БХл РЦ ( $P^+$ ), а также времени жизни флуоресценции КТ в образцах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

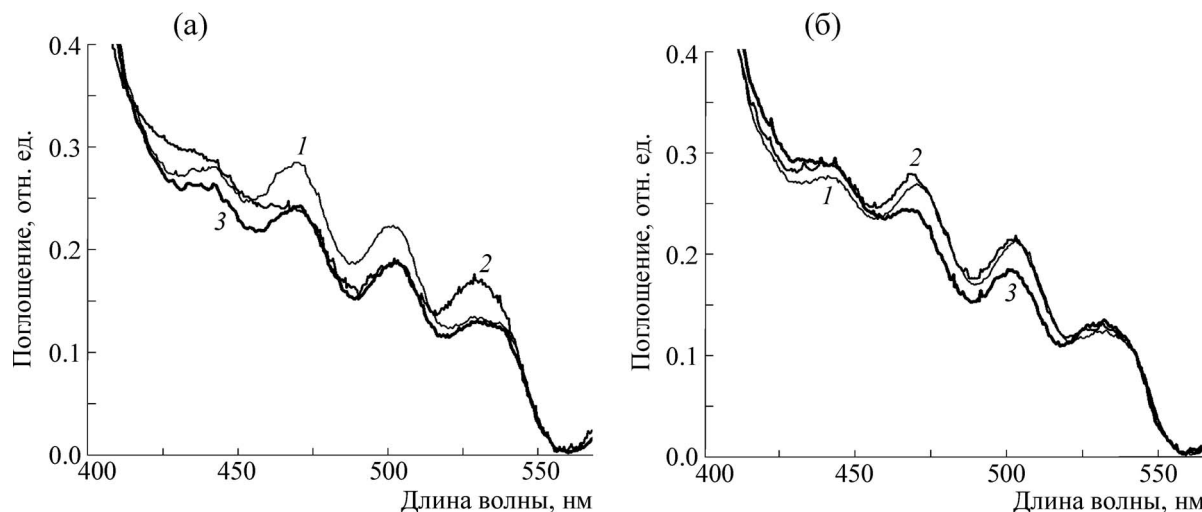
В спектре поглощения водно-буферной суспензии изолированных из фотосинтетических мембран реакционных центров *Rb. sphaeroides* наблюдается ряд полос, относящихся к связанным в структуре РЦ бактериохлорофиллу (600, 800 и 865 нм) и бактериофеофитину (540 и

760 нм). Также присутствуют полосы поглощения каротиноида с максимумами при  $\approx 440$ , 470 и 502 нм. РЦ *Rb. sphaeroides* содержат одну молекулу специфического каротиноида – сфероидена, локализованного вблизи бактериофеофитина неактивной (в отношении переноса электрона) ветви кофакторов РЦ. Каротиноиды в РЦ выполняют функцию дополнительного светосборщика, а также защищают от фотодеструкции, эффективно дезактивируя триплетные состояния порфиринов, возникающие при интенсивном освещении.

В области около 400 нм расположена серия перекрывающихся полос порфиринов РЦ (полоса Core). В спектре обычной воздушно-сухой пленки РЦ (рис. 1) существенных изменений по сравнению с суспензией РЦ не наблюдали, за исключением небольшого коротковолнового сдвига полосы поглощения фотоактивного димера БХл: 865 нм  $\rightarrow$  860 нм. Облучение приводит к двум основным спектральным эффектам. Во-первых, часть БХл РЦ, прежде всего – фотоактивного БХл, превращается в бактериофеофитин, теряя центральный атом магния, очевидно из-за изменений нативного белкового окружения. Это отчетливо видно по уменьшению по мере облучения основной полосы поглощения фотоактивного БХл Р при 860 нм и, наоборот, росту полосы поглощения бактериофеофитина при 760 нм. Во-вторых, происходит деградация каротиноида, что проявляется в уменьшении полос его поглощения.

Внедрение РЦ в органические матрицы снижало феофитинизацию препаратов, обусловленную УФ-облучением. Эффект снижения был приблизительно одинаковым для всех трех органических матриц. Это демонстрирует табл. 1, где приводится величина изменений в полосе 760 нм (величина феофитинизации) после облучения различными дозами УФ для разных образцов. В пленках, содержащих КТ, УФ-облучение практически не приводило к феофитинизации – во всех образцах (табл. 1). Можно предположить, что это обусловлено экранирующим эффектом КТ, связанным с тем, что размеры КТ близки к размерам РЦ. Вместе с тем на процессы деградации каротиноида в составе РЦ наличие или отсутствие КТ в пленках не влияло.

Интенсивная УФ-нагрузка приводила к деструкции части молекул каротиноидов в образцах, что проявлялось в снижении величины их поглощения, как это наблюдается при разрушении алифатических конъюгированных двойных связей [8]. Уже после 10 мин облучения обычной воздушно-сухой пленки РЦ амплитуда характерных полос поглощения сфероидена



**Рис. 2.** (а) – Спектры поглощения в каротиноидной области обычной воздушно-сухой пленки РЦ *Rb. sphaeroides* до облучения (1) и после облучения в течение 10 мин (2) и 100 мин (3); (б) – аналогичные спектры для пленки РЦ в трегалозе.

при  $\approx 470$  и  $502$  нм заметно снижалась, мало изменяясь в результате дальнейшего облучения вплоть до 100 мин (на изменения поглощения в самой коротковолновой полосе, при  $440$  нм, пленочных препаратов РЦ накладывается возрастающее светорассеяние). Это представлено на рис. 2а.

Возможно, наблюдаемые повреждения данного пигмента вызваны интенсивной миграцией энергии электронного возбуждения от порфиринов РЦ, от ароматических аминокислотных остатков белковых компонентов комплекса, а также появлением радикальных продуктов, индуцируемых УФ-излучением [9,10]. Известно, что каротиноиды чувствительны к деградации свободными радикалами [11]. Заключение РЦ в метилцеллюлозу не снижало эффекта деградации каротиноидов РЦ УФ-облучением. В ПВА степень деградации была меньше, а наиболее выраженный защитный эффект применительно к УФ-фотодеструкции сфероидена в РЦ был у трегалозы. Облучение УФ пленки РЦ в

трегалозе в течение 10 мин вообще не влияло на каротиноид. Даже после 100 мин облучения снижение амплитуды его полос поглощения было меньше, чем в обычной воздушно-сухой пленке (рис. 2б). В определенной мере механизм протекторного действия трегалозы связан, вероятно, с уменьшением повреждений активными формами кислорода – как в случае защитного эффекта трегалозы при УФ-облучении роговицы глаза [12]. В связи с этим отметим, что, как было показано нами ранее в работах [13,14], РЦ *Rb. sphaeroides* при интенсивном продолжительном освещении даже светом видимого диапазона генерируют и супероксидный радикал, и синглетный кислород.

Мы также исследовали влияние УФ-облучения на функциональные показатели образцов. Функциональная активность изолированных из мембран РЦ в отсутствие внешних доноров электрона заключается в индуцированном светом переносе электрона от фотоактивного бактериохлорофилла РЦ в систему хинонных ак-

**Таблица 1.** Изменения оптической плотности в полосе  $760$  нм в простых пленках РЦ *Rb. sphaeroides* без КТ и с КТ после облучения образцов различными дозами УФ по отношению к величине поглощения до облучения

Время облучения, мин	Доза УФ, Дж/см <sup>2</sup>	Пленки без КТ				Пленки с КТ			
		1	2	3	4	1	2	3	4
10	0,06	1,00	1,04	1,00	1,01	1,01	1,01	1,00	1,00
40	0,24	1,10	1,07	1,02	1,02	1,01	1,00	1,00	1,03
100	0,6	1,28	1,10	1,09	1,07	1,01	1,00	1,00	1,04

Примечание. 1 – Простые пленки РЦ, 2 – пленки РЦ в трегалозе, 3 – пленки РЦ в ПВА, 4 – пленки РЦ в метилцеллюлозе; величина поглощения пленки при  $760$  нм до облучения принималась за единицу.

**Таблица 2.** Разложение на экспоненты кинетики темнового восстановления фотоокисленного БХл РЦ *Rb. sphaeroides* от фотовосстановленных хинонных акцепторов в облучаемой УФ в течение различного времени воздушно-сухой пленке РЦ и необлучаемой закрытой от УФ пленке, выдерживаемой такое же время в камере для облучения

	Облучаемая пленка РЦ				Необлучаемая пленка РЦ			
	до облучения	10 мин	40 мин	100 мин	до облучения	10 мин	40 мин	100 мин
$\tau_1$	0,084	0,08	0,08	0,078	0,074	0,078	0,076	0,084
$A_1$	45	50	59	62	51	55	65	77
$\tau_2$	0,67	0,57	0,44	0,53	0,38	0,49	0,54	0,77
$A_2$	20	21	15	19	17	17	19	13
$\tau_3$	3,78	3,61	2,3	2,85	2,98	3,08	5,12	4,85
$A_3$	35	29	26	19	32	28	16	10

Примечание.  $\tau$  – Характерное время кинетического компонента, с,  $A$  – его амплитуда, %.

**Таблица 3.** Разложение на экспоненты кинетики темнового восстановления фотоокисленного БХл РЦ *Rb. sphaeroides* от фотовосстановленных хинонных акцепторов в облучаемой УФ в течение различного времени воздушно-сухой пленке РЦ в трегалозе и в суспензии РЦ в Na-P-буфере

	Пленка РЦ в трегалозе				Суспензия РЦ			
	до облучения	10 мин	40 мин	100 мин	до облучения	10 мин	40 мин	100 мин
$\tau_1$	0,24	0,15	0,092	0,082	0,24	0,16	0,17	0,17
$A_1$	40	57	74	87	14	36	30	33
$\tau_2$	3,1	2,7	1,94	1,44	1,54	1,5	1,6	1,6
$A_2$	60	43	23	13	86	64	70	67

Примечание.  $\tau$  – Характерное время кинетического компонента, с,  $A$  – его амплитуда, %.

цепторов (убихинонов) ( $Q_A$  и  $Q_B$ ). В последующий темновой период электрон возвращается назад к фотоокисленному БХл ( $P^+$ ). Характерное время темнового восстановления  $P^+$  от  $Q_A^-$  составляет в суспензии РЦ около 100 мс, от  $Q_B^-$  – около 1 с и более.

Как следует из данных табл. 2, высушивание, связанное с приготовлением пленки, само по себе приводит к блокированию прямого переноса электрона от  $Q_A^-$  к  $Q_B$  в части РЦ в образце, о чем свидетельствует наличие в кинетике темнового восстановления фотоокисленного бактериохлорофилла быстрого компонента  $\tau_1$  с временем около 80 мс (его амплитуда  $A_1$  – 45%), отражающего возвращение электрона к  $P^+$  от  $Q_A^-$ . УФ-облучение в исследованных дозах не влияет на стабилизацию электрона на  $Q_A$  – характерное время  $\tau_1$  темновой рекомбинации  $P^+$  и  $Q_A^-$  не меняется в ходе облучения. Также облучение не влияет на прямой перенос электрона от  $Q_A^-$  к  $Q_B$ . Об этом свидетельствует сходное уменьшение вклада медленных компонентов восстановления  $P^+$  от  $Q_B^-$  в облучаемой

пленке и в контрольной пленке, экранированной от УФ в ходе их совместной экспозиции в камере облучения. Это снижение эффективности переноса электрона от  $Q_A^-$  к  $Q_B$ , по-видимому, связано с дальнейшей дегидратацией образцов из-за нагревания во время облучения. УФ-облучение незначительно уменьшает время стабилизации электрона на  $Q_B$  (уменьшение значений  $\tau_2$  и  $\tau_3$  в ходе облучения), чего не наблюдается в контрольной пленке РЦ.

Наиболее медленной кинетикой темнового восстановления фотоокисленного БХл до облучения характеризовалась пленка РЦ в трегалозе (табл. 3). Среди пленочных препаратов она была наиболее близка к кинетике, регистрируемой в суспензии РЦ (табл. 3). Но по мере облучения скорость темнового восстановления фотоокисленного БХл в РЦ в пленке с трегалозой возрастала (эффективность прямого переноса электрона в системе  $Q_A^-$ – $Q_B$  снижалась, временная стабилизация электрона на хинонных акцепторах уменьшалась), приближаясь к таковым характеристикам обычной пленки РЦ.

Отметим, что, как видно из табл. 3, тенденция к уменьшению эффективности стабилизации электрона в хинонной акцепторной части РЦ в результате УФ-облучения наблюдается и в суспензии РЦ (сокращение значений  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , увеличение  $A_1$ ).

Внедрение РЦ в матрицы ПВА и метилцеллюлозы, добавление к приготовляемым из них пленкам квантовых точек мало влияло на общий характер наблюдаемых эффектов облучения по сравнению с обычными пленками (результаты не приводятся). Время стабилизации электрона на хинонных акцепторах после облучения не уменьшалось, эффективность прямого переноса от  $Q_A^-$  к  $Q_B$  снижалась, как и в обычных пленках.

Таким образом, как видно, УФ-облучение в использованных дозах выраженного негативного влияния на исследованные функциональные показатели пленочных образцов РЦ не оказывало. Соответственно, и эффекты внедрения РЦ в различные органические матрицы мало отражались на данных показателях.

Мы также измерили время жизни флуоресценции квантовых точек в исследуемых препаратах до и после их облучения УФ. Пленочные препараты самих КТ (без РЦ) – высушенная из буферного раствора пленка КТ и пленки КТ в ПВА и метилцеллюлозе – имели характерное время флуоресценции ( $\tau_{фл}$ ) до облучения 12–13 нс. Облучение вплоть до 100 мин незначительно увеличивало это  $\tau_{фл}$  – в пределах 1 нс. Аналогичные пленки, содержащие дополнительно РЦ, характеризовались  $\tau_{фл}$ , равным 7–8 нс. Сокращение  $\tau_{фл}$  в пленках КТ с РЦ связано, очевидно, с миграцией энергии от КТ к РЦ. УФ-облучение этих пленок также приводило к небольшому увеличению  $\tau_{фл}$  в пределах 1 нс. Вместе с тем  $\tau_{фл}$  самих квантовых точек в пленке с трегалозой увеличивалось до 15,5 нс, а в пленке КТ с трегалозой, содержащей РЦ, – до 9,5 нс. УФ-облучение в образцах с трегалозой также сопровождалось увеличением  $\tau_{фл}$  до 1 нс. Видно, что наличие в пленках трегалозы приводит к увеличению характерного времени флуоресценции и самих КТ, и гибридных образцов.

Ранее в работе [6] мы показали, что регистрируемое  $\tau_{фл}$  и в пленках самих КТ, и в гибридных пленках КТ + РЦ увеличивается в ходе последовательной дегидратации образцов, т.е. при увеличении жесткости структуры образцов. Также воздушно-сухие пленки самих КТ и гибридных препаратов имели меньшее  $\tau_{фл}$  по сравнению с пленками с трегалозы. Уве-

личение  $\tau_{фл}$  в пленках с трегалозой обусловлено, очевидно, модификацией динамического состояния препаратов данным дисахаридом. Динамика белков в водно-трегалозной матрице существенно определяется сеткой водородных связей, жесткость которой растет при понижении уровня гидратации [15]. Эта сетка «закрывает» белковую поверхность в окружающую матрицу растворителя и сопрягает внутренние степени свободы белка с его окружением [15]. При высушивании конформационная жесткость системы «белок – растворитель» увеличивается. Аналогичные явления, по-видимому, происходят и для полимерной поверхности КТ, несущей гидроксильные группы. Измерения с помощью инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием прямо указывают на более тесное сопряжение белка (большее подавление его внутренней динамики) с окружающим растворителем при высушивании водно-трегалозной матрицы [16]. Возможно, что дегидратация наших образцов в трегалозе сильнее стабилизирует их динамическую структуру, чем высушивание образцов без трегалозы. Это и проявляется в увеличении  $\tau_{фл}$ , регистрируемого в образцах с трегалозой. УФ-облучение всех препаратов сопровождается, по-видимому, их дальнейшей дегидратацией из-за нагревания, как это уже отмечалось выше. Соответственно, для всех образцов возрастает  $\tau_{фл}$ . Это время, однако, возвращается к исходным (до облучения) значениям после нескольких дней выдерживания образцов при атмосферной влажности, очевидно, в результате восстановления исходной степени гидратации воздушно-сухих пленок.

Можно заключить, что облучение УФ в дозах до 0,6 Дж/см<sup>2</sup> гибридных пленок фотосинтетических РЦ пурпурных бактерий и исследовавшихся квантовых точек в различных органических матрицах (метилцеллюлозе, ПВА, трегалозе) существенно не отражается на характеристиках функциональных показателей взаимодействия фотоактивного БХл с хинонными акцепторами электрона. Вместе с тем облучение приводило к частичной деструкции молекул БХл (феофитинизации) и каротиноида РЦ. Внедрение РЦ в органические матрицы уменьшало феофитинизацию. Наиболее эффективной в снижении УФ-повреждения молекулы каротиноида была трегалоза. Гибридные пленки, содержащие дополнительно КТ, были устойчивы к феофитинизации при УФ-облучении, но на процессы УФ-деструкции каротиноида их присутствие не влияло.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-01167офи\_м).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. Li, G. McConnell, and G. W. Brudvig, *Chem. Biol.* **17**, 434 (2010).
2. C. A. Leatherdale, W. K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619 (2002).
3. V. A. Oleynikov, A. V. Sukhanova, and I. R. Nabiev, *Russian Nanotechnologies* **2**, 160 (2007).
4. I. Nabiev, A. Rakovich, A. Sukhanova, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**, 7217 (2010).
5. V. E. Zagidullin, E. P. Lukashev, P. P. Knox, et al., *Biochemistry (Moscow)* **79**, 1183 (2014).
6. E. P. Lukashev, P. P. Knox, V. V. Gorokhov, et al., *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **164**, 73 (2016).
7. Н. И. Захарова и И. Ю. Чурбанова, *Биохимия* **65**, 181 (2000).
8. G. Zhang, B. Zhu, Y. Nakamura, et al., *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **72**, 2176 (2008).
9. G. Renger, P. Graber, and G. Doht, in *Biological effects of UV radiation* (Gesellschaft fur Strahlen und Umweltforschung, Munchen, 1982), p. 110–116.
10. A. G. Ivanov, E. Miskiewicz, A. K. Clarke, et al., *Photochem. Photobiol.* **72**, 772 (2000).
11. G. Chen and Z. Djuric, *FEBS Lett.* **505**, 151 (2001).
12. J. Čejková, Č. Čejka, T. Ardan, et al., *Histol. Histo-pathol.* **25**, 1403 (2010).
13. П. П. Нокс, Е. П. Лукашев, К. Н. Тимофеев и Н. Х. Сейфуллина, *Биохимия* **67**, 1085 (2002).
14. A. F. Uchoa, P. P. Knox, R. Turchielle, et al., *Eur. Biophys. J.* **37**, 843 (2008).
15. L. D'Alfonso, M. Collini, F. Cannone, et al., *Biophys. J.* **93**, 284 (2007).
16. S. Giuffrida, G. Cottone, and L. Cordone, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15415 (2004).

## Effects of Ultraviolet Irradiation on Hybrid Films of Photosynthetic Reaction Centers and Quantum Dots in Various Organic Matrices

E.P. Lukashev, I.P. Oleinikov, P.P. Knox, N.Kh. Seyfullina,  
V.V. Gorokhov, and A.B. Rubin

*Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, Leninskye Gory 1/12, Moscow, 119991 Russia*

The effects of ultraviolet radiation (to 0,6 J/cm<sup>2</sup>) on absorption spectra and electron transfer in dry films of the photosynthetic reaction centers from purple bacteria *Rb. sphaeroides* as well as hybrid films of reaction centers and quantum dots were investigated. The samples also included the protein stabilizers – trehalose, polyvinyl alcohol and methylcellulose. UV irradiation led to partial destruction of bacteriochlorophyll molecules (pheophytinization) and carotenoid molecule in a reaction center. At the same time, UV irradiation did not affect essentially the electron transfer between photoactive bacteriochlorophyll and quinone electron acceptors. Introduction of reaction centers in organic matrices reduced the pheophytinization. Trehalose was the most effective in decrease of ultraviolet damage of a carotenoid molecule. The hybrid films containing in addition quantum dots were resistant to pheophytinization at UV irradiation, but the presence of quantum dots did not influence processes of carotenoid destruction. UV irradiation had an insignificant effect on characteristics (lifetime of fluorescence) of the quantum dots.

*Keywords: photosynthetic reaction center, quantum dots, electron transfer, ultraviolet, trehalose*