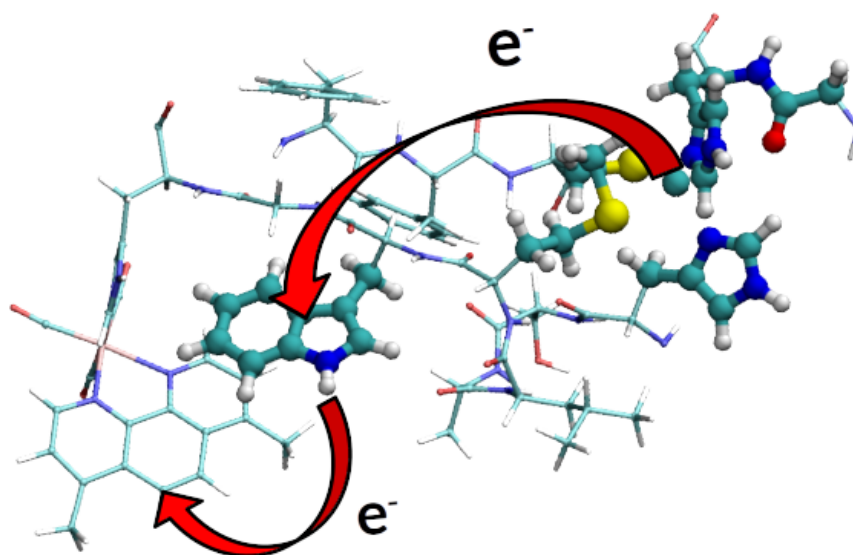


Konformační analýza malých donor-akceptorových komplexů: modelování proteinového fotokatalyzátoru

Velký cíl dnešní doby představuje nalezení systému, který by byl schopen umělé fotosyntézy s dostatečnou efektivitou za účelem získávání energie ze slunečního záření či záchytu CO_2 a jeho následné redukce. Zásadní roli zde hraje rychlá separace excitovaného elektronu a vzniklé díry po excitaci a doba života excitovaných stavů. Velmi dobrou inspiraci v tomto směru nabízí příroda, kde přenos elektronu plní významnou roli od fotosyntézy až po dýchací řetězec. V proteinech je elektron typicky přenašen mezi kovovými centry na vzdálenosti 10 - 20 Å a je usnadněn přítomností aromatických amino kyselin na elektronových drahách. Pomocí mutací v proteinu (záměny amino kyselin) lze vytvořit i umělé dráhy pro přenos elektronu (viz 1) a studovat vliv změn na jeho průběh. [1] Separované náboje lze následně využít k oxidačně-redukčním reakcím v katalytických centrech.

Pro studium charakteristik přenosu elektronu však proteiny představují příliš komplexní systémy, a proto byly syntetizovány malé donor-akceptorové komplexy inspirované uspořádáním donoru a akceptoru elektronu ve studovaných azurinových proteinech. Po excitaci byla u těchto komplexů zaznamenávána časově rozlišená infračervená spektra, která poskytují informaci o dobách života excitovaných stavů, ale na jejichž základě nelze vysvětlit rozdíly v přenosu elektronu pro jednotlivé komplexy. V interpretaci naměřených výsledků dokáží ale pomocí molekulární simulace, jež poskytují vhled do uspořádání molekul. Kvantově-chemické výpočty navíc umožňují odhadnout parametry pro stanovení rychlosti přenosu elektronu z Marcusovy teorie. Tyto veličiny však závisí na uspořádání molekuly (její konformaci) i uspořádání okolí, které se budou studovat v rámci projektu.

Vyzkoušíte si tedy hledání stabilních konformací pro vybraný rheniový donor-akceptorový komplex a v případě zájmu i modelování časového vývoje systému pomocí klasické dynamiky. U stanovených struktur lze určit korelace mezi geometrickým uspořádáním (nebo elektrostatickým působením částí systému) a teoreticky určenými parametry ovlivňujícími rychlost přenosu elektronu, přičemž získané poznatky by dále mohly posunout návrh nových donor-akceptorových komplexů pro umělou fotosyntézu. Možnou variantou je i vyhodnocování časově rozlišených infračervených spekter ve spolupráci s kolegy z Heyrovského ústavu. V případě zájmu mi pište na adresu filip.sebesta@mff.cuni.cz a můžeme probrat podrobnosti.



Obrázek 1: Přenos elektronu v modifikovaném azurinovém proteinu

Reference

- [1] Stanislav Záliš, Jan Heyda, Filip Šebesta, Jay R. Winkler, Harry B. Gray, and Antonín Vlček. Photoinduced hole hopping through tryptophans in proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(11):e2024627118, 2021.