

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ ХРОМОФОРА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА DREIKLANG

Поляков И.В., Григоренко Б.Л., Немухин А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991,
Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3

Одним из перспективных вариантов флуоресцентных и фотопереключаемых белковых маркеров является Dreiklang [1], который флуоресцирует зелёным светом (максимум 515нм), выключается интенсивным облучением синим светом (максимум 405нм), и может быть реактивирован термически или с помощью ультрафиолетового облучения (максимум 365нм). Предполагается [1], что такое фотофизическое поведение обусловлено присоединением и отщеплением молекулы воды от хромофора этого флуоресцентного белка, что было подтверждено также и теоретическими работами, и показано, что важнейшим этапом фотопревращений является перенос электрона с ближайшего остатка Tyr203 на хромофор [2].

В рамках настоящей работы мы применили комбинированный метод квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) для описания молекулярной системы, моделирующей белок Dreiklang, а также ряд кластерных квантовых моделей. В качестве стартовых координат тяжёлых атомов модельной системы была использована структура PDB ID 3ST2. КМ/ММ расчёты проводились с помощью программы NWChem, используя приближение M06-L/6-31G*//AMBER99, квантовая подсистема включала в себя 155 атомов. Молекулярные кластеры рассчитывались в программе Firefly, используя методы CASSCF(16/12)/6-31G* для поиска стационарных точек и XMCQDPT2//CASSCF(16/12)/6-31G* для расчёта энергий вертикальных переходов.

Нами была установлена полная схема фотопревращений и структура интермедиата X, имеющего максимум полосы поглощений 450нм (эксп.)/ 444 нм (расчёт). При поглощении синего света в состоянии S_0 и попадании системы в состояние с переносом заряда (CT) с боковой цепи остатка Tyr203 на хромофор, происходит перенос протонов с Tyr203 через молекулу воды w на атом N2 хромофора. В результате этого через коническое пересечение поверхностей состояний CT/ S_0 система релаксирует в основное состояние в район интермедиата X, который, по сути, представляет собой структуру катионного хромофора и аниона Tyr203, который и служит далее хорошим акцептором протона, в результате чего происходит присоединение гидроксила к атому C1 хромофора с низким барьером.

Работа была выполнена в рамках проекта РФФ №22-13-00012 с использованием оборудования ЦКП НИВЦ МГУ имени М.В. Ломоносова и ЦКП МСЦ РАН.

Литература

1. *Brakemann T. et al.* A Reversibly Photoswitchable GFP-Like Protein with Fluorescence Excitation Decoupled from Switching // *Nat. Biotechnol.* **29**, 2011. 942-947.
2. *Tirthendu S. et al.* Interplay between Locally Excited and Charge Transfer States Governs the Photoswitching Mechanism in the Fluorescent Protein Dreiklang // *J. Phys. Chem.* **125**, 2021, 757-770.