

## Моделирование вертикальных электронных спектров биологических хромофоров в различном окружении.

***Бравая К.Б., Боченкова А.В., Грановский А.А., Немухин А.В.***

*аспирант*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

[\*Kbravaya@gmail.com\*](mailto:Kbravaya@gmail.com)

Расчет энергий вертикальных электронных переходов биологических хромофоров в газовой фазе, растворе и белке представляет интерес в связи с исследованием влияния окружения на фотоабсорбционные свойства хромофоров, а также с предсказанием и направленной регуляцией их оптических характеристик при модификации белкового окружения.

В настоящей работе предложена методика расчета энергии S0-S1 вертикального перехода биохромофоров, основанная на методе многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (MCQDPT2) [1]. Для набора биохромофоров в газовой фазе показано, что данная методология, использующая построение серии эффективных гамильтонианов большой размерности (aug-MCQDPT2), позволяет воспроизводить экспериментальное значение длин волн максимума поглощения в пределах 15 нм.

Предложенная техника расчета была также расширена на моделирование электронных спектров в растворе и белковой матрице. На примере двух биохромофоров, связанных с процессами возрастного ухудшения зрения, было исследовано влияние растворителя на смещение максимума полосы поглощения при переходе из газовой фазы к раствору. Учет эффекта растворителя на энергию S0-S1 перехода кинуренина и аргпиримидина был выполнен в рамках метода потенциала эффективных фрагментов (EFP), позволяющего учитывать поляризацию волновой функции квантовой части, представленной хромофорной группой, потенциалом окружения. Полученные на уровне теории aug-MCQDPT2 оценки максимумов полосы поглощения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показано также, что молекула кинуренина характеризуется различными равновесными геометрическими конфигурациями в газовой фазе и в растворе, что приводит к высокой чувствительности положения полосы максимума поглощения к локальному окружению хромофора. В то же время показано, что энергия вертикального S0-S1 перехода аргпиримидина в различных протонированных формах практически не изменяется при переходе от изолированного состояния к раствору.

Моделирование электронного спектра в белковой матрице было выполнено для хромофорной группы 11-cis ретиналя, ответственной за фоторецепторные функции белка родопсина. В модельную систему включалась вся молекула родопсина, состоящая из ~ 5000 атомов. Для геометрической оптимизации использовался комбинированный метод квантовой и молекулярной механики в варианте механического внедрения. Расчет энергий S0-S1 переходов проводился в рамках подхода EFP. Использование техники aug-MCQDPT2 позволило получить значение максимума поглощения 515 нм, в то время как экспериментальному значению максимума полосы поглощения родопсина соответствует длина волны 498 нм. Показано, что суммарный гипсохромный сдвиг полосы поглощения при переходе от газовой фазы к белку обусловлен двумя факторами, действующими в противоположных направлениях: влиянием противоиона на положительно заряженную хромофорную группу 11-cis ретиналя и влиянием поля, создаваемого белковой матрицей.

1. H. Nakano, J. Chem. Phys. **99**, 7983 (1993)