

## ПРИРОДА НИЖНЕГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ СПЕЦПАРЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА *RHODOBACTER SPHAEROIDES* И ДИНАМИКА ПЕРВИЧНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА

**Ивашин Н.В., Щупак Е.Е.**

*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Предположение о разделении заряда внутри спецпары  $P=P_AP_B$  (рис. 1) бактериального фотосинтетического реакционного центра *Rhodobacter Sphaeroides* (РЦПб) до переноса электрона (ПЭ) на вспомогательный бактериохлорофилл ( $B_A$ ), расположенный в белковой субъединице L, высказывалось в ряде работ.

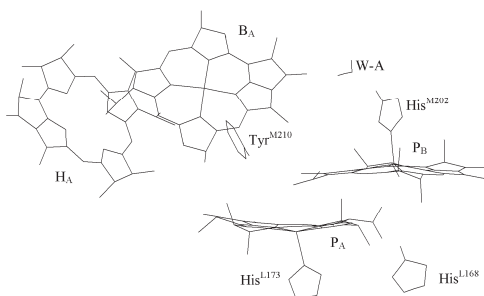


Рисунок 1 – Взаимное положение кофакторов  $P=P_AP_B$ ,  $B_A$  и  $H_A$  в активной (L) ветви переносчиков электрона в РЦПб *Rhodobacter Sphaeroides* по данным рентгеноструктурного анализа

Так, анализ сечений комбинационного рассеяния мономерного бактериохлорофилла и спецпары указывает на то, что возбужденное состояние  $P^*$  вовлечено в очень быструю электронную релаксацию. Данные Штарк-спектроскопии свидетельствуют о наличии в состоянии  $P^*$  вклада возбуждения, соответствующего разделению заряда внутри спецпары. Транзиентные спектры поглощения выявили спектральные изменения в

длинноволновой и видимой областях до ПЭ на  $V_A$  и появления полосы поглощения  $V_A^-$  [1, 2]. Вместе с тем приведенные выше данные носят предположительный характер и требуют теоретического обоснования, а также выяснения степени и механизма разделения заряда между двумя одинаковыми с химической точки зрения молекулами бактериохлорофилла.

В данной работе приведены результаты молекулярного моделирования структуры и колебательных состояний спецпары РЦПб в основном и нижнем синглетном возбужденном состояниях. На основе анализа этих данных предложен механизм разделения заряда между макроциклами спецпары. Показано, что оно играет определяющую роль в обеспечении направленного ПЭ с использованием кофакторов белковой субъединицы L.

Проведенные расчеты методом DFT структуры спецпары в основном состоянии с использованием функционалов, учитывающих дисперсионные взаимодействия (DCP-B3LYP и wB97XD) показали, что только с учетом белкового окружения возможно корректное предсказание ее геометрии. Выбор соответствующей структурной модели проводился таким образом, чтобы добиться наилучшего соответствия с данными рентгеноструктурного анализа (в результате процедуры оптимизации геометрии), включая в расчетную модель наименьшее количество аминокислотных остатков. В результате приемлемое решение было найдено при включении в расчетную модель 17 аминокислотных остатков и ближайших к ним пептидных связей – всего 478 атомов белкового окружения.

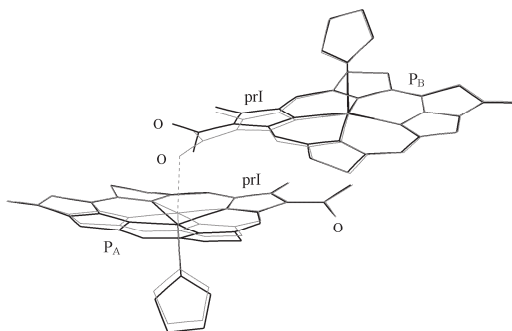


Рисунок 2 – Наложение макроциклов спецпары Р в основном состоянии (выделены) и в состоянии с разделением заряда  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$  (все белковое окружение не показано, prl – пиррольное кольцо I, O – атом кислорода ацетильной группы)

Расчеты структуры Р в возбужденном синглетном состоянии проведены методом TDDFT/wB97XD/6-31g(d). Они выявили наличие двух состояний ( $P^*$  и  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$ ), отличающихся положением ацетильной группы пиррольного кольца I (pg I) макроцикла Р<sub>В</sub>. При этом состояние  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$  является состоянием с частичным разделением заряда ( $\delta=0.5$ ) и энергетически выгоднее на  $\sim 200$  см<sup>-1</sup>. В нем ацетильная группа Р<sub>В</sub> развернута (рис. 2) таким образом, что ее атом кислорода образует координационную связь с атомом Mg макроцикла Р<sub>А</sub>.

На основе расчета колебательных состояний Р и проведенного анализа ее спектра РКР показано, что после возбуждения Р происходит быстрая релаксационная динамика, сопровождающаяся трансформацией начального состояния  $P^*$  в состояние  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$  ( $\delta \sim 0.5$ ). Она обусловлена наличием в ядерном волновом пакете на потенциальной поверхности состояния  $P^*$  нескольких неплоских колебаний с участием ацетильной группы макроцикла Р<sub>В</sub>, которые способствуют дестабилизации нижней вакантной и верхней заполненной молекулярных орбиталей макроцикла Р<sub>А</sub> и формированию состояния  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$ .

Структурные изменения в исходном возбужденном состоянии  $P^*$  по сравнению с основным обусловлены его связывающим характером в области соприкосновения пиррольных колец Р<sub>А</sub> и Р<sub>В</sub>, что способствует сближению макроциклов на величину  $\sim 0.13$  Å. Переход из состояния  $P^*$  именно в состояние  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$  связан с тем, что ацетильная группа Р<sub>А</sub> вовлечена в межмолекулярную водородную связь с аминокислотным остатком His<sup>L168</sup>, и по этой причине она и связанное с ней пиррольное кольцо практически не вовлечены в структурные преобразования.

Проведенные расчеты электронных матричных элементов  $H_{12}$  реакции ПЭ показали, что значение  $H_{12}$  для ПЭ со спецпары в состоянии  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$  на В<sub>А</sub> значительно больше, чем на его структурный аналог В<sub>В</sub>, расположенный в симметричной и неактивной М-субъединице РЦП6. Это обстоятельство, а также то, что состояние  $P_A^{\delta+}P_B^{\delta-}$  по сравнению с  $P^*$  энергетически более выгодно, способствуют преимущественной направленности переноса электрона в РЦП6 *Rhodobacter Sphaeroides* с участием кофакторов, расположенных в его L-субъединице.

### Литература

1. Cohen Stuart T.A., Grondelle R. Multipulse spectroscopy on the wild-type and YM210W Bacterial Reaction Centre uncovers a new intermediate state in the special pair excited state // Chem. Phys. Lett. –2009. – V. 474. – P. 352–356.

2. Khatypov R.A., Khmelnitskiy A.Yu., Khristin A.M., Fufina T.Yu., Vasilieva L.G., Shuvalov V.A. Primary charge separation within P870\* in wild type and heterodimer mutants in femtosecond time domain // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2012. – V. 1817. – P. 1392–1398.

## **ХАРАКТЕР НЕПЛОСКОСТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ МАКРОЦИКЛА NH ТАУТОМЕРОВ КОРРОЛА**

**Кленицкий Д.В., Крук Н.Н.**

*Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь, e-mail: krukmiikalai@yahoo.com*

В последние два десятилетия исследование корролов получило новый импульс в силу развития новых эффективных методов их синтеза. Как известно, в макроцикле корролов отсутствует один из атомов углерода в мезо-положении, вследствие чего два пиррольных фрагмента соединены непосредственно  $C_a$ - $C_a$  связью. Это приводит к изменению контура  $\pi$ -сопряжения и характера альтернирования связей в макроцикле. В результате молекула свободного основания коррола содержит в ядре три протона, а не два, как молекулы свободных оснований порфиринов. Расстояние между протонами, присоединенными к атомам азота на противоположных пиррольных кольцах, оказывается близким к сумме их Ван-дер-Ваальсовых радиусов, что приводит к нарушению плоскостности макроцикла. Вместе с тем, уменьшение расстояния между парой соседних пиррольного и пирроленинового колец создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая является фактором, способствующим планаризации макроцикла.

В основе анализа неплоскостных искажений лежит расчет величины отклонений  $\Delta z$  атомов от средней плоскости макроцикла, которая определяется как плоскость с наименьшим среднеквадратичным отклонением скелетных атомов макроцикла. Для корролов выбор средней плоскости макроцикла затруднен, так как из-за асимметрии молекулы не все атомы макроцикла эквивалентны. Кроме этого, средняя плоскость макроцикла должна быть одной и той же для двух NH таутомеров, т.е. должна оставаться инвариантной при NH таутомеризации. В результате проведенного анализа молекулярной структуры двух NH таутомеров (T1 и T2) 5,10-метил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррола (AB<sub>2</sub> коррола), полученной в