**Влияние химических модификаций на механизмы релаксации электронно-возбужденного хромофора желтого фотоактивного белка**

***Чемеков М.С.***

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:*[*maksim.chemekov@chemistry.msu.ru*](mailto:maksim.chemekov@chemistry.msu.ru)

Молекулы на основе депротонированного пара-гидроксициннаматного фрагмента широко распространены в природе, в том числе служат в качестве УФ-фильтров в листьях растений и в качестве биохромофора в желтом фотоактивном белке. Фотофизическое поведение этих хромофоров сосредоточено вокруг быстрой фотоизомеризации E → Z, которая вызывает конформационные изменения в белке. В эксперименте при переходе в S1(ππ\*) состояние наблюдается два пути релаксации: электронная эмиссия во всем диапазоне длин волн возбуждения (370–480 нм) и фотоизомеризация E → Z при возбуждении в синей части полосы (370–430 нм) [1]. Целью данной работы является изучение влияния химических модификаций на механизм и кинетику внутренней релаксации хромофора из первого синглетного электронно-возбужденного состояния.

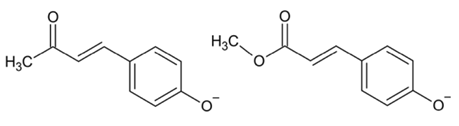


Рис. 1. Рассматриваемые в работе пара-гидроксициннаматные анионы

В данной работе построены сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координат внутримолекулярного вращения вокруг одинарной и двойной связи в состоянии S1 с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2. Модифицированная теория активированного комплекса применялась для оценки времени жизни возбужденного состояния на основе энергетических барьеров, расположенных вдоль путей реакции. Соответствующие статистические суммы вычисляются на основе уровней энергии, найденных как численные решения одномерного уравнения Шредингера для внутримолекулярного вращения с использованием матричного метода Нумерова, а также вариационного метода для случая периодического потенциала.

Показано, что замена кетоновой функциональной группы на сложноэфирную группу влияет на высоту энергетического барьера, что отражается на механизме релаксации электронно-возбужденного хромофора. Установлено, что в обоих случаях после прохождения барьера, связанного с вращением вокруг двойной связи, существенным становится вклад второй координаты, связанной с пирамидализацией системы. Для оценки времени жизни возбужденного состояния нужно учитывать не только барьеры, но и константы внутримолекулярного вращения, зависящие от выбора функциональной группы.

*Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*

**Литература**

1. Ashworth E.K., Coughlan N.J.A., Hopkins W.S., Bieske E.J., Bull J.N. Excited-State Barrier Controls E → Z Photoisomerization in p‑Hydroxycinnamate Biochromophores // J. Phys. Chem. Lett. 2022. Vol. 13. P. 9028-9034.