

**Влияние структуры и гетерогенности активного центра светочувствительных белков родопсинов на динамику фотоизомеризации хромофорной группы и на образование нереакционноспособных состояний**

**Научный руководитель – Боченкова Анастасия Владимировна**

*Кусочек Павел Александрович*

*Сотрудник*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра физической химии, Москва, Россия

*E-mail: paul\_kus@mail.ru*

Родопсины – фоточувствительные белки, содержащие протонированное основание Шиффа ретиналя (ПОШР) в качестве хромофорной группы. Полностью-*транс* конфигурация наблюдается в клетках бактерий и изомеризуется в *13-цис* форму, а в клетках животных *11-цис* форма фотоизомеризуется в полностью-*транс* ПОШР. Высокая скорость фотоизомеризации достигается разными путями в различных родопсинах. Но даже в таких высокоэффективных белках как родопсины наблюдаются нереакционноспособные состояния, не приводящие к фотоизомеризации ПОШР. В представленной работе мы изучаем, как белковое окружение влияет на динамику прямой и обратной реакций фотоизомеризации ПОШР и на образование нереакционноспособных состояний в бактериальных и животных родопсинах.

При помощи многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений (ХМСQDPT2) и метода потенциалов эффективных фрагментов (EFP) нами рассчитаны электронно-колебательные спектры полностью-*транс* и *13-цис* ПОШР в активном центре бактериального родопсина KR2 и бактериородопсина до и после фотоизомеризации, соответственно. Аналогичный расчет был сделан для *11-цис* и полностью-*транс* изомеров ПОШР в родопсине быка. Обнаружено изменение активности и специфичности колебательных мод полиеновой цепи ПОШР в различных белковых окружениях. В родопсине KR2 и бактериородопсине валентные колебания полиеновой цепи ретиналя локализованы на связи  $C_{13}=C_{14}$ , при этом в зрительном родопсине быка аналогичная колебательная мода сосредоточена на связи  $C_{11}=C_{12}$ . Также в KR2 родопсине становятся активными внеплоскостные колебания атомов водорода (НООР) при связи  $C_{13}=C_{14}$ , а в животном родопсине - при связи  $C_{11}=C_{12}$ , что в совокупности с локализацией колебательных мод на данных связях способствует реакции фотоизомеризации. Установлена селективность протекания обратных реакций в микробиальных родопсинах. Таким образом, белковое окружение в рассматриваемых родопсинах селективно изменяет специфичность и активность колебательных мод, что обеспечивает протекание реакции фотоизомеризации по определенной двойной связи.

При помощи метадинамики и квантово-химических расчетов были найдены потенциальные нереакционноспособные конформеры родопсина KR2.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01091, <https://rscf.ru/project/23-73-01091/> 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.