

МЕХАНИЗМЫ РЕЗОНАНСНОГО ОТКЛИКА ФОТОАКТИВНЫХ БИОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Боченкова А.В., Безруков Д.С., Щербинин А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра физической химии

Хромофорные группы фотоактивных белков обуславливают чувствительность биологических систем к свету. Особый интерес представляют хромофоры класса арилиденовых производных, структурный мотив которых определяется наличием окисленной боковой цепи аминокислотного остатка тирозина. Флуоресцентные белки на основе этого класса хромофоров широко используются в настоящее время в качестве кодируемых флуоресцентных меток для визуализации различных внутриклеточных процессов. Однако облучение светом также приводит к их фотохимическим превращениям и фотодеструкции, детали механизмы которых еще неизвестны.

С помощью неэмпирических методов квантовой химии высокого уровня точности в работе исследованы механизмы резонансного фотоотклика анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка при фотовозбуждении в широком диапазоне энергий. Показано, что сверхбыстрая безызлучательная релаксация из первого возбужденного состояния проходит по двум конкурирующим неадиабатическим каналам, которые включают в себя внутреннюю конверсию через конические пересечения и колебательную автоэмиссию электронов. Впервые установлен механизм избирательного фотоотклика хромофора в условиях селективного возбуждения колебательных мод, участвующих во взаимном избирательном переносе энергии между электронной и ядерной подсистемами.

Впервые разработан общий теоретический подход к моделированию резонансных фотоэлектронных спектров анионов биологических хромофоров. Установлена ключевая роль одного из высоковозбужденных электронных состояний (возбужденного резонанса формы) хромофора зеленого флуоресцентного белка в фотоэлектронной эмиссии при облучении в УФ диапазоне. Показано, что дифтор- и диметоксизамещенные аналоги, обладающие флуоресцентными свойствами при связывании с определенными последовательностями РНК, являются более устойчивыми к фотоокислению.

Работа поддержана совместным грантом РФФИ и Королевского лондонского общества №16-53-10090 КО_a.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. A.V. Bochenkova, C.R.S. Mooney, M.A. Parkes, J.L. Woodhouse, L. Zhang, R. Lewin, J.M. Ward, H.C. Hailes, L.H. Andersen, H.H. Fielding. Mechanism of resonant electron emission from the deprotonated GFP chromophore and its biomimetics. *Chem. Science*, **2017**, DOI: 10.1039/C6SC05529J.
2. H.V. Kiefer, H.B. Pedersen, A.V. Bochenkova, L.H. Andersen. Decoupling electronic versus nuclear photoresponse of isolated GFP chromophores using short laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, **2016**, 117, 243004.
3. L.H. Andersen, A.V. Bochenkova, J. Houmoller, H.V. Kiefer, E. Lattouf, and M.H. Stockett. The PYP chromophore acts as a 'photoacid' in an isolated hydrogen bonded complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 9909–9913.
4. H.V. Kiefer, E. Lattouf, N.W. Persen, A.V. Bochenkova, L.H. Andersen. How far can a single hydrogen bond tune the spectral properties of the GFP chromophore? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 20056–20060.
5. R.B. Vegh, D.A. Bloch, A.S. Bommarius, M. Verkhovsky, S. Pletnev, H. Iwan, A.V. Bochenkova, K.M. Solntsev. Hidden photoinduced reactivity of the blue fluorescent protein mKalamal. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 12472–12485.
6. A.V. Bochenkova, B. Klaerke, D.B. Rahbek, J. Rajput, Y. Toker, L.H. Andersen. UV Excited-State Photoresponse of Biochromophore Negative Ions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9797–9801.
7. A.V. Bochenkova, L.H. Andersen. Ultrafast dual photoresponse of isolated biological chromophores: link to the photoinduced mode-specific non-adiabatic dynamics in proteins. *Faraday Discuss.*, **2013**, 163, 297–319.
8. Y. Toker, D.B. Rahbek, B. Klaerke, A.V. Bochenkova, L.H. Andersen. Direct and indirect electron emission from the Green Fluorescent Protein chromophore. *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 109, 128101.