

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ВАЛЕНТНЫХ ОБЛАСТЕЙ КЛАСТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦИТОХРОМОВ *f* И *c*

© 2004 Т.А. Романова<sup>1,2</sup>, П.О. Краснов<sup>2</sup>, А.А. Кузубов<sup>2</sup>, П.В. Аврамов<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Институт вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 25 июля 2002 г.

С доработки — 5 февраля 2003 г.

Квантовохимическим полуэмпирическим методом ZINDO1 проведен сравнительный анализ плотности состояний валентных областей гемов и кластеров цитохромов *f* и *c*. Показано, что молекулярные орбитали данных структур сформированы *p*-орбиталями атомов азота и углерода порфиринового кольца, которые делают одинаковые вклады. При расчете систем с отрицательными зарядами добавленные электроны более чем наполовину распределяются в порфириновых частях молекул. Энергии молекулярных орбиталей валентных областей соответствующих кластеров и гемов практически совпадают. В железопорфирине, геме *f* и кластере цитохрома *f* нижняя вакантная молекулярная орбиталь дважды вырождена. В геме *c* и кластере цитохрома *c* из-за несимметричности ближайшего аминокислотного окружения и заместителей в порфириновом кольце данное вырождение снимается.

**Ключевые слова:** гем, гемопротейны, электронная структура, электронный транспорт, ZINDO1.

Основные функции железа в биологических системах — транспорт кислорода и участие в цепи переноса электрона. В этих случаях железо входит в структуру гема, который тесно связан с молекулой белка [ 1 ].

В общем смысле основу гема представляет металлопорфирин — комплекс тетрапиррольного макроцикла (порфирина) с металлом. Спектры поглощения растворов порфиринов в видимой области при комнатной температуре состоят из четырех основных полос небольшой интенсивности ( $\epsilon_{\max} \sim 10^3\text{—}10^4$  л/моль·см), которые традиционно нумеруют римскими цифрами, начиная с длинноволновой полосы [ 2 ]. Вблизи границы видимой и УФ областей у всех порфиринов имеется очень интенсивная полоса ( $\epsilon_{\max} \sim 10^5$  л/моль·см), которую называют полосой Soret. Появление атома металла в центре порфиринового кольца приводит к сужению полосы Soret и обеднению видимого спектра: вместо четырех полос наблюдаются две (I, II) [ 2 ]. В результате исследований поляризованной флуоресценции [ 3 ] и квантовохимических расчетов [ 4, 5 ] установлено, что полоса I металлокомплексов соответствует электронному  $\pi\pi^*$ -переходу на двукратно вырожденную нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. При введении заместителей в различные положения порфиринового кольца общий тип спектра поглощения сохраняется. Наибольшее влияние замещение оказывает на интенсивность полос I и III у порфиринов и полосы I у металлокомплексов, что в первую очередь связано с изменением симметрии молекул. Таким образом, влияние заместителей на электронную структуру гема существенно, а следовательно, им не стоит пренебрегать.