

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 538.958

DOI: 10.17223/00213411/68/12/8

Фотодинамика переноса протона в молекуле 5,6,7,8-тетрагидробиоптерина*В.А. Помогаев^{1,2}, А.А. Буглак², В.Г. Кубенко², А.И. Кононов²¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*² *Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства 5,6,7,8-тетрагидробиоптерина (ТГБП) исследованы с использованием методов гибридной квантово-классической молекулярной динамики различных электронных состояний. Проанализирована лактам-лактимная таутомерия с переносом протона между атомами азота и кислорода пиримидинового кольца ТГБП. На основе траекторий квантово-классической молекулярной динамики были получены интегральные фотостатические оптические спектры ТГБП. Для моделирования фотодиссипации хромофоров применялись методы неадиабатической молекулярной динамики и расчеты электронных возбуждений с использованием смешанных исходных состояний с противонаправленным спином. Вероятностный характер этих процессов обеспечивался стохастической функцией метода наименьшего числа переключений при прыжках между поверхностями. Поиск конических пересечений потенциальных энергетических поверхностей состояний электронно-возбужденного ТГБП проведен для оптимизированной молекулы в основном и переходном состояниях. Получены фотостатические оптические спектры и траектории фотодинамической диссоциации.

Ключевые слова: фотохимия, квантово-классическая динамика, неадиабатика, фотодинамика птерина, тетрагидробиоптерин.

Введение

Стремительное развитие радиационной терапии и медицинских диагностических технологий, базирующихся на использовании фотоиндуцированных процессов, в частности, генерируемых и экспериментально регистрируемых сверхбыстрых (до фемтосекунд) фотопреобразований, потребовало разработки соответствующих теоретических моделей. Фотодинамические интерпретации и предсказания эволюции молекулярной структуры в возбужденных электронных состояниях базируются на компьютерной реализации неадиабатической квантовой механики и гибридных квантово-классических расчетных методов моделирования фотохимических преобразований.

Птерины являются биологическими коферментами и широко представлены среди живых организмов. В последние годы фотохимия птеринов привлекает значительный интерес исследователей в силу своего большого значения для фоторецепции у цианобактерий [1], работы ДНК-фотолиаза и криптохромов [2] высших растений и животных, а также для процесса меланогенеза у человека [3]. В целом физико-химические исследования птеринов последних лет суммированы нами в недавнем обзоре [4].

Молекула 5,6,7,8-тетрагидробиоптерина (ТГБП) играет ключевую роль в обмене ароматических аминокислот и оксида азота NO [5]. В ряде каталитических реакций ТГБП подвергается окислению, депротонированию, дальнейшему окислению и последующему депротонированию, что приводит к образованию хиноидного дигидробиоптерина, который затем подвергается таутомеризации с образованием дигидробиоптерина [6]. Данные процессы рассмотрены в недавней статье с применением методов квантовой химии [7].

Лактам-лактимная таутомерия (рис. 1) хорошо известна у птеринов и во многом обуславливает их уникальные физико-химические свойства и биологическую активность [8]. Так, достаточно подробно исследована таутомерия птеринов в основном электронном состоянии, в том числе с привлечением методов квантовой химии [9]. Однако до сих пор не исследована таутомерия и перенос протона у птеринов, в том числе и ТГБП, в возбужденном состоянии. Данная работа призвана восполнить данный пробел в наших знаниях о фотохимии птеридинов.

* Работа выполнена в рамках государственной программы поддержки университетов «Приоритет-2030» (проект номер НУ 2.0.4.25 МЛ).