

РАСЧЕТ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЗАРЯДОВ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ПЛАСТОЦИАНИНА В ОКИСЛЕННОЙ И ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМАХ

Золотарева Н.В., Коваленко И.Б.¹, Мамонов П.А.¹

Астраханский государственный университет
Химический факультет, кафедра аналитической и физической химии
Россия, 414000, г. Астрахань, Татищева, 20а, e-mail: zoloto.chem@gmail.com

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Биологический факультет, кафедра биофизики
Россия, 119992, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, тел.:(495) 939-02-89

Образование комплекса пластоцианина с цитохромом *f* (субъединица цитохромного *b₆f* комплекса) является важным элементом цепи фотосинтетического электронного транспорта в мембране тилакоидов хлоропластов. Перед нами была поставлена задача расчета парциальных зарядов активного центра пластоцианина в её окисленном и восстановленном состояниях, с целью дальнейшего использования в моделировании процесса комплексообразования методом молекулярной механики.

Для реализации поставленной задачи были выполнены квантово-механические расчеты активного центра в структуре белка, содержащего аминокислотные остатки координируемые ионом металла, претерпевающие окислительно-восстановительные переходы в процессе переноса заряда от цитохрома. Модель активного центра пластоцианина содержит ион меди в окружении четырех аминокислотных остатков (His37, Cys84, His87, Met92).

В результате расчетов установлено, что в процессе электронного переноса 60% электронной плотности локализуется на комплексообразователе пластоцианина, 6% плотности сконцентрировано на атоме серы (Cys84), на атомах имидазольных колец сконцентрировано 16% электронной плотности, а оставшаяся часть размазана по углеродному скелету данных аминокислот. Изменения произошли в структуре активного центра восстановленного пластоцианина, так увеличилась длина связи Cu...S (Met92) на 0,88Å от исходного значения в окисленной форме 2,9Å, увеличилось расстояние Cu...N на 0,09Å. Увеличение угла N-Cu-N на 7,5° от экспериментального значения, в восстановленной структуре пластоцианина не привело к изменению тетраэдрической формы кластера, что не противоречит имеющимся данным [1].

Расчеты проведены методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G*, в программе Firefly [2] на суперкомпьютере СКИФ “Чебышев”, НИВЦ МГУ им. Ломоносова. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-04-90834-мол_рф_нр).

Литература.

1. Kevin W. Penfield, et all. Electronic Structure and Bonding of the Blue Copper Site in plastocyanin. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 4519-4529.
2. Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G (<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>).