

1B17

光合成蛋白質中におけるクロロフィル二量体上の電荷分布の起源

(京大生命科学系キャリアパス)

○齊藤圭亮, 石北央

【序】高等植物などの光合成反応に寄与している光化学系 I (PSI) および II (PSII) には、それぞれ、クロロフィル(Chl)二量体 P_A/P_B と P_{D1}/P_{D2} が存在している(図 1)。これらの二量体は光誘起電子移動において第一電子供与体として働き、電子移動が起こるとラジカルカチオン $[P_A/P_B]^{\bullet+}$ および $[P_{D1}/P_{D2}]^{\bullet+}$ が二量体上に生ずる。このときにおける二量体内の 2 つのクロロフィルへの正電荷の分布比は実験的に計測されており、 $P_A^{\bullet+}/P_B^{\bullet+}$ では 50/50~10/90 と P_B 側に多く分布し[1,2], $P_{D1}^{\bullet+}/P_{D2}^{\bullet+}$ では 70/30~80/20 と P_{D1} 側に正電荷が多く分布する[3,4]と報告されている。本研究[5]は PSI および PSII それぞれについて、二量体上の正電荷の分布比を決定している起源を明らかにすることを目的とする。

【計算手法】 全ての計算は X 線結晶解析で得られた PSI および PSII の蛋白質複合体の立体構造[6,7]を基にした。量子力学/分子力学(QM/MM)の手法を用いて $P_A^{\bullet+}/P_B^{\bullet+}$ と $P_{D1}^{\bullet+}/P_{D2}^{\bullet+}$ の正電荷分布比を求めた。ここで、Chl 二量体を QM 領域に、残りの全ての蛋白質と余因子を MM 領域とした。連続体モデルを用いた静電的計算により、Chl 単量体 P_A, P_B, P_{D1}, P_{D2} の酸化還元電位 E_m を求め、さらに、PSI と PSII の蛋白質複合体の中心部を構成する擬対称サブユニット対(PSI では PsaA/PsaB, PSII では D1/D2)内の各残基から単量体の E_m への寄与を算出した。

【結果】 QM/MM による $P_A^{\bullet+}/P_B^{\bullet+}$ と $P_{D1}^{\bullet+}/P_{D2}^{\bullet+}$ の正電荷分布比はそれぞれ、28/72 および 77/23 と計算され、実験値とよい一致を示した。計算された Chl 二量体上の分布比

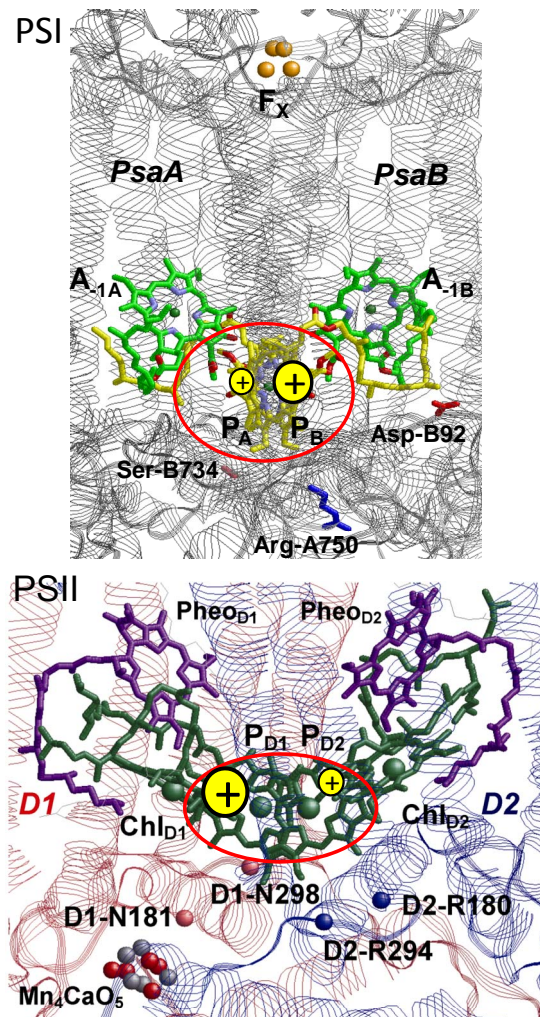


図 1: PSI(上)および PSII(下)における第一電子供与体のクロロフィル二量体 P_A/P_B と P_{D1}/P_{D2} [6,7]

は Chl 単量体の E_m の計算値と強く相関しており，単量体の E_m 間の差が大きいほど正電荷は片一方のクロロフィルに多く分布した．PSII においては蛋白質サブユニット D1/D2 の静電的性質の差が正電荷分布比に強く影響を与えているのに対し，PSI では PsaA/PsaB の静電的性質に差は少なくほとんど影響を与えていなかった．PSI においては(1)Chl 分子への水素結合の有無，(2) P_B は Chl a であるのに対し P_A はその光学異性体 Chl a' であること[図 2(a)]，が電荷分布比に強く影響していた．一方，PSII における P_{D1}/P_{D2} の分子構造の違い[図 2(b)]に起因する影響は D1/D2 からの影響に比べて小さかった．

【結論】 Chl 二量体上の正電荷分布比を決定している支配的要因は，PSI においては P_A/P_B 間の Chl 分子構造および水素結合の有無の違いであるが，PSII においては P_{D1}/P_{D2} を取り囲む蛋白質サブユニット D1/D2 の静電的性質の違いである．

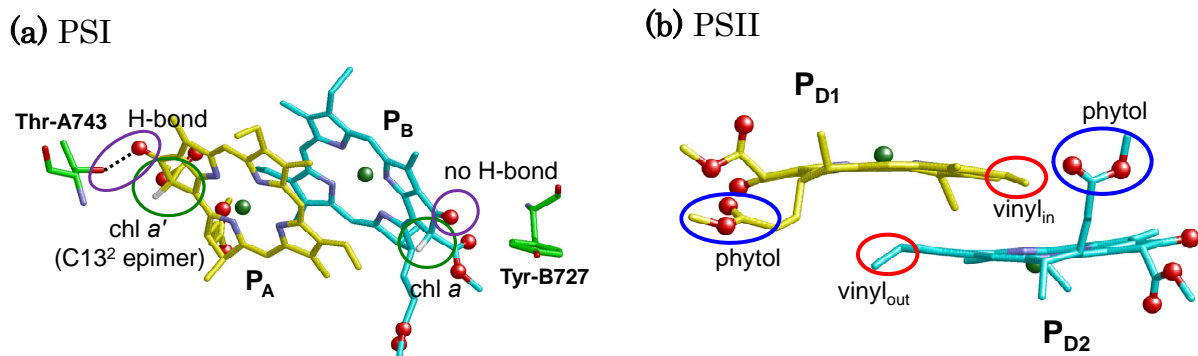


図 2: Chl にみられる構造の違い[6,7]. (a) PSI における P_A/P_B : P_A は Thr-A743 と水素結合しているが P_B はしていない(紫) ; P_A (Chl a')と P_B (Chl a)は $C13^2$ 光学異性体の関係にある(緑). (b) PSII における P_{D1}/P_{D2} : phytol 基(青)および vinyl 基(赤)の向きが P_{D1} と P_{D2} とで異なっている.

References:

- [1] A. N. Webber, W. Lupitz, Biochim. Biophys. Acta. 1507 (2001) 61.
- [2] M. Pantelidou, P. R. Chitnis et al., Biochemistry 43 (2004) 8380.
- [3] I. H. Davis, P. Heathcote et al., Biochim. Biophys. Acta. 1143 (1993) 183.
- [4] T. Okubo, T. Tomo et al., Biochemistry 46 (2007) 4390.
- [5] K. Saito, T. Ishida et al., J. Am. Chem. Soc. (2011), to be published.
- [6] P. Jordan, P. Fromme et al., Nature 411 (2001) 909.
- [7] Y. Umena, K. Kawakami et al., Nature 473 (2011) 55.