

チトクロム*f*からプラストシアニンへの電子移動

(*京大院理) ○城塚 達也*, 西岡 宏任*, 安藤 耕司*

青色銅タンパク質は素早く電子移動を起こす金属酵素である。その一種であるプラストシアニン (Pc) はチトクロム*f* (Cf) から P700⁺へと電子を伝達する、光合成の中で重要な役割を果たすタンパク質である。Pcの活性部位周りの構造は図1に示すようにひずんでおり、システイン、ヒスチジン、メチオニン (Cys, His, Met) の3種の残基からなる。Cfはチトクロム *b6f* の可溶性 N 末端部分で、膜複合体と C 末端で結合している。また、図1に示すようにその可溶性部分は非定型の *c* タイプチトクロムであり、N 末端の Tyr 残基がへムに軸配位している。

X 線結晶構造解析から Pc の構造は酸化状態と還元状態でかなり似ていることが分かっている。これは典型的な無機化合物では Cu(I) と Cu(II) はそれぞれ4面体と正方構造をとることと対照的である。この小さな構造変化は活性部位が再配置エネルギーを減少させることで電子移動 (ET) を促進していると示唆する。よって、再配置エネルギーの活性部位周りにある残基の位置依存性は ET におけるそれらの役割を明らかにする。[1]

例えば、Cfから Pc へと電子が流れるとき、これらは過渡複合体 (Cf/Pc) を形成するが、これは ET の遷移状態である。溶媒にさらされている His 残基は Tyr 残基に非常に接近している。これからこの His 残基が ET のメカニズムにおいて非常に重要であることが分かる。

以上の背景から、本研究の目的はチトクロム *f* からプラストシアニンへの電子移動の第一原理量子化学的手法を用いた解析である。[2, 3] 特に、Pcの活性部位に存在する残基の役割に着目し、先行研究との関連を調べる。[1]

まず、構造最適化をした構造を図2に示す。溶液中の Pc に比べ複合体の Pc では Met 残基が約 0.2-0.3 Å Cu 原子からの距離が短くなっている。この結合距離は植物やシアノバクテリアから得られた溶液中の Pc における値、2.7-3.2 Å、と比べてもかなり短い。これは実験結果と一致する。[4,5]他の残基も少しずつ構造変化しているため、これらの構造変化が電子移動に影響していると考えられる。

参考文献

- [1] Koji Ando, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, No. 17, p. 175101, 2010.
 [2] Hirotaka Nishioka and Koji Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, pp. 7043–7059, 2011.
 [3] Hirotaka Nishioka and Koji Ando, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 134, pp. 204109, 2011.
 [4] Irene Diaz-Moreno, Sofia Diaz-Moreno, Gloria Subias, Miguel De la Rosa, and Antonio Diaz-Quintana, *Photosynthesis Research*, Vol. 90, pp. 23–28, 2006.
 [5] Irene Diaz-Moreno, Antonio Diaz-Quintana, Sofia Diaz-Moreno, Gloria Subias, and Miguel A. De la Rosa, *FEBS Letters*, Vol. 580, No. 26, pp. 6187–6194, 2006.

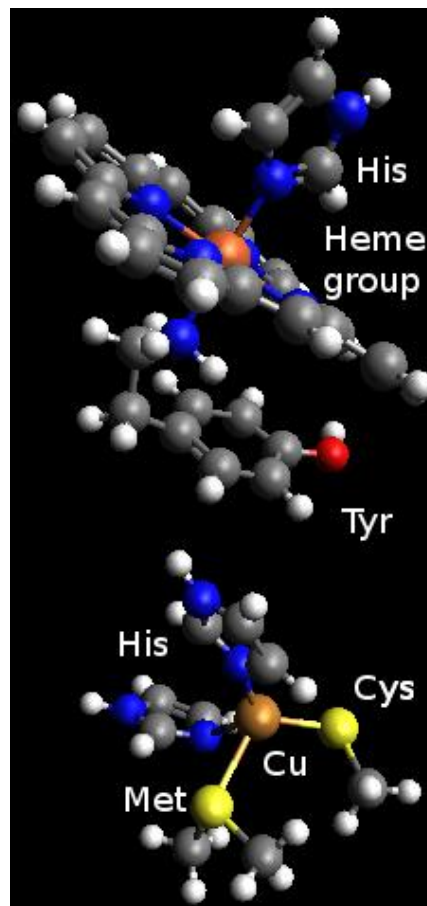


図1. Pc と Cf の過渡的複合体の活性部位の構造。

表 1. Pc の活性部位周りの構造。表中の値は銅原子と窒素または硫黄原子との距離を Å 単位で表す。Solution と Complex はそれぞれ溶液中と Pc/Cf 過渡的複合体での値を示す。Cu の I と II は銅原子の酸化状態を表す。初期構造として PDB code: 1PLC (ポプラから得られた) と 2PCF (spinach Pc, Brassica rapa Cf から得られた) を Solution と Complex に用いた。Nostoc sp. PCC 7119 から得られた溶液と複合体中の X 線構造解析による実験値も載せている [4, 5]

Ligand	Cu	Solution	Complex	Solution (X-ray)	Complex (X-ray)
His37	I	1.96	2.06	1.96	2.12
His37	II	1.98	2.13	2.08	2.04
His87	I	1.97	1.96	2.11	2.15
His87	II	2.00	2.03	1.99	2.08
Cys84	I	2.18	2.19	2.20	2.21
Cys84	II	2.20	2.26	2.12	2.13
Met92	I	2.70	2.50	N/A	2.58
Met92	II	2.70	2.42	N/A	2.59