

光合成細菌の光合成中心で生じる

プロトン移動の理論的解析

(名大院理¹・京大²) ○兼子 祐¹・林 重彦²・斉藤 真司¹・大峯 巖¹

【序】

酵素反応は「プロトン移動」「電子移動」「ラジカル移動」を基本の柱としている。本研究はプロトン移動と電子移動が複雑にカップルした反応を触媒する酵素として、紅色細菌 *sphaeroides* の光化学系複合体に内在する反応中心に着目し、そのプロトン移動のメカニズムの解明を目的とした。

反応中心では Quinone の還元反応が生じる。この Quinone の還元反応は、光励起によって反応中心に内在する Bchl_a (バクテリオクロロフィル A) 二量体から長距離電子移動を経てもたらされる電子と、細胞質から反応中心内部を通る長距離プロトン移動によってもたらされるプロトンによって生じる。この長距離プロトン移動は単一のプロトンが移動するような単純な反応ではなく、幾つかのプロトンが連鎖的に移動するといった複雑なプロセスを辿る。そのため、長距離プロトン移動を生じさせるためにはプロトンの通り道が必須であり、なおかつプロトンが Quinone へ効率良く一方向に移動しなければならない。

現在までのポイントミュレーション等の実験による研究結果から、幾つかのアミノ酸残基がプロトン移動に強く関係し、プロトン移動の通り道として利用されている事が示唆されている^{1), 2)}。しかしプロトン移動の通り道となるアミノ酸残基は複数のプロトン状態を持ち、実験的にも各々の残基のプロトン状態は決定されていない。そのため、プロトン移動のメカニズムを理解するためには実験では解析できない電子、原子レベ

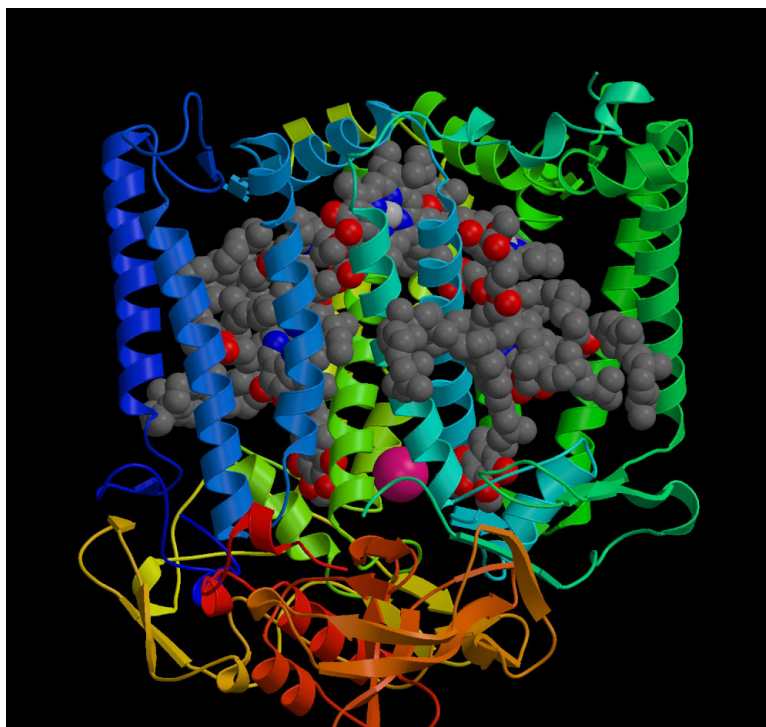


図 反応中心のX線構造 (PDB code 1AIG)

ルで詳細に議論できるアプローチが必要となる。そこで、本研究ではプロトン移動過

程で生じる共有結合の生成消滅を正しく記述するために、電子状態を考慮した量子化学計算と分子動力学法を組み合わせた QM/MM 法を用い、プロトン移動経路の探索とその解析を進めた。

【方法と結果】

量子化学計算プログラム GAMESS に、分子動力学プログラム AMBER の force field を組み合わせて QM/MM 計算のプログラムを作成した。システムが大きいため並列計算を可能にし計算効率を上げた。反応中心の構造として、PDB code 1AIG の X 線構造を使用した。プロトン移動する際に通り道となる酸性残基と塩基性残基のうち、プロトン状態が不明なもの (ASP-L210、ASP-M17、HIS-H126、HIS-H128) がある。プロトン移動の解析を進めるうえで通り道となる残基のプロトン状態を明らかにしなければならない。そこでそれぞれのプロトン状態を組み合わせて複数の状態を作成した。また、X 線構造で観測されてい無いが構造上プロトン移動するためには、上記の残基周辺に水が必要だと考えられた。この水が無いと上記のアミノ酸残基のプロトン状態によっては構造が不安定になり、プロトン移動の通り道が見いだせなかった。そこで、水を一分子から三分子まで加えた状態も作成した。これらの構造について QM/MM 法にてそれぞれ構造最適化を行い、プロトン移動可能な経路を探索した。その結果、経路付近には酸性残基が集中しているために、それぞれの酸性残基にプロトン化している経路が多く得られた。得られた構造をもとに、プロトン移動反応のポテンシャルエネルギー面を見積もった。得られたポテンシャルエネルギーから、どの状態がプロトン移動反応に大きく寄与するのかを推測した。

【参考文献】

- (1) M. L. Paddock, P. Adelroth, C. Chang, E. C. Abresch, G. Feher. and M. Y. Okamura *Biochemistry* 40 6893-6902 (2001)
- (2) Eliane Navedryk, Jacques Breton, Melvin Y. Okamura, and Mark L. Paddock *Biochemistry* 40 13826-13832 (2001)