

PYP のプロトン移動反応についての理論研究

(名大院理¹, 分子研²) ○神谷 基司¹, 齊藤 真司², 大峯 巖¹

紅色光合成細菌 *Halorhodospira Halophila* の持つ Photoactive Yellow Protein (PYP) は負の走光性の受容タンパク質と考えられている。PYP は発色団である *p*-クマル酸が青色光を吸収によって異性化し、図 1 に示した光サイクルを通じて「光」をタンパク質全体に渡る構造変化という「生体シグナル」に変換している。この PYP が行う光サイクルでは、発色団の光異性化という局所的な構造変化が大域的な構造変化に一意的に結び付けられている。本研究では分子動力学(MD)計算や Quantum Mechanical / Molecular Mechanical (QM/MM)法による計算

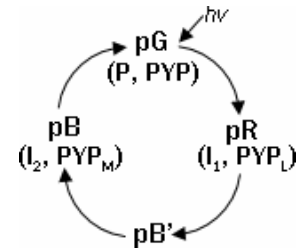


図 1: PYP の光サイクル

を通じて PYP の光異性化によってなぜ大域的な構造変化が誘起されるのか、特に光異性によって引き起こされるプロトン移動反応(図 1 中 pR→pB'に対応)についての詳細な解析を行った。

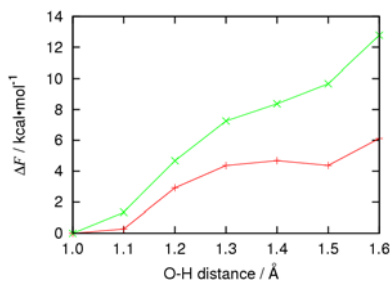


図 2:プロトン移動反応による自由エネルギー変化; pG(緑), pR(赤)

PYP の光サイクル中、光異性化に続いて発色団と直接水素結合している Glu46 の側鎖から発色団へのプロトン移動反応が起こることが知られている。QM/MM 法を用いてこのプロトン移動反応による自由エネルギー変化を計算したところ、光異性化直後には非常に起こりにくい反応であることがわかった(図 2 赤)。この結果は、Glu46 周辺の疎水的な

環境がプロトン移動反応によって生じる Glu46 アニオンを好まないことに起因する。そこで、プロトン移動反応によって生じる Glu46 アニオンを安定化できるような構造変化を探索した結果、Glu46 に水分子が配位した準安定な構造を見出すことができた。この構造においては、タンパク質内部に侵入した水分子や Arg 残基によって Glu46 アニオンが安定化されている様子がみられた(図 3)。この構造では、発色団周辺では水分子の侵入等による変化があるものの、二次構造には大きな変化は見られな

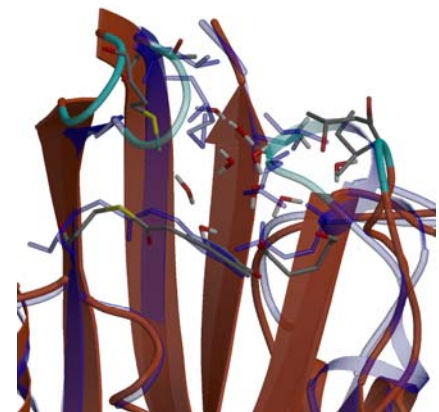


図 3:発色団付近の構造。青(半透明)は pR に相当する状態。赤は水侵入後の構造

った。また、図 4 に示したように、一連の構造変化による α 炭素の位置の変化は非常に局所的である。プロトン移動や水の侵入等の構造変化に伴う自由エネルギー変化の

解析等については当日報告を行う。

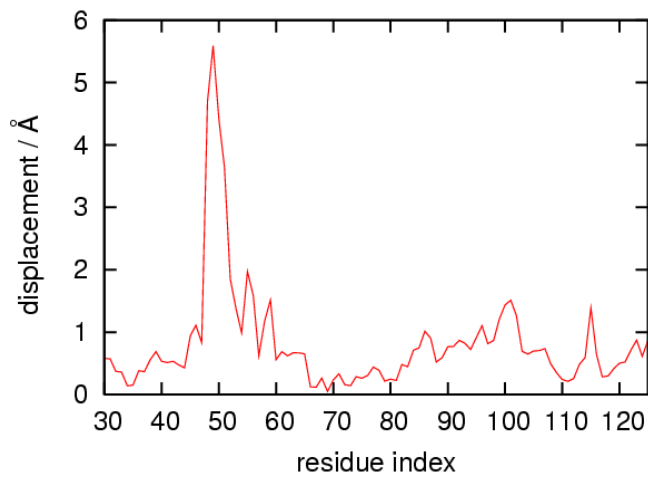


図 4:pR と水の侵入後の構造での α 炭素の位置変化。横軸は残基番号、縦軸は二つの構造を **rmsd** が最小になるように重ねたときの α 炭素間距離。