

Effet de l'environnement sur la dynamique du chromophore de la protéine photo-active jaune

Martial Boggio-Pasqua

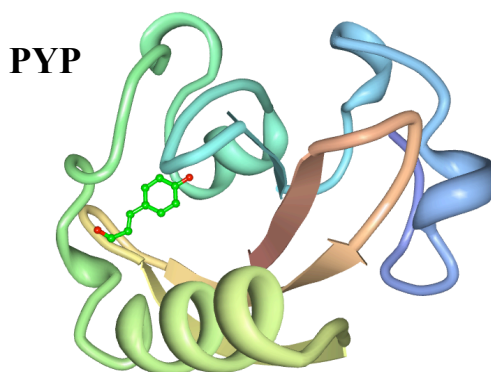
LCPQ-IRSAMC, CNRS et Université de Toulouse, 31062 Toulouse, France

E-mail: martial.boggio@irsamc.ups-tlse.fr

La protéine photo-active jaune (PYP, voir figure ci-dessous) est considérée comme le photorécepteur primaire de la bactérie *Halorhodospira halophila*. Sous l'effet de l'absorption d'un photon bleu, la PYP entre dans un photocycle impliquant plusieurs intermédiaires dans un laps de temps variant de quelques centaines de femtosecondes à quelques secondes. Ce photocycle conduit à la réponse à la photo-excitation qui se traduit par la mobilité de la bactérie afin d'échapper au rayonnement nocif.

En 2004, Groenhof et al. [1] ont étudié, en utilisant des simulations dynamiques QM/MM dans l'état excité, le mécanisme de la photo-isomérisation *trans-cis* du chromophore dans l'environnement de la protéine. En particulier, l'effet de cet environnement a été souligné montrant que cette photo-isomérisation était rendue favorable grâce à la stabilisation électrostatique de l'état excité du chromophore par la présence d'un groupe cationique guanidinium d'un acide aminé arginine situé juste au-dessus du groupe phénolate du chromophore. Cependant, des protéines mutantes, dans lesquelles l'arginine a été remplacée par un acide aminé neutre, peuvent toujours être photo-activées, mais avec un rendement plus faible et moins rapidement [2]. Ces découvertes indiquent que cette arginine est importante mais pas essentielle pour la photo-activation de la PYP [3]. Par ailleurs, des mesures de déclin de fluorescence résolu dans le temps de chromophores analogues dans l'eau indiquent que la désactivation de l'état excité en solution est très efficace [4].

Toutes ces études montrent, d'une part le rôle très important de l'environnement de la protéine, et d'autre part celui du solvant, sur le mécanisme de désactivation non-radiative du chromophore de la PYP. Dans cette présentation, nous regarderons plus spécifiquement les effets des liaisons hydrogène sur ce mécanisme pour un chromophore analogue. Nous montrerons comment des interactions spécifiques avec des molécules d'eau gouvernent le processus de photo-isomérisation du chromophore photo-excité [5]. Les résultats de calculs *ab initio* et de simulations de dynamique moléculaire QM/MM dans l'état excité du chromophore seront présentés.



- [1] Groenhof, G.; Bouxin-Cademartory, M.; Hess, B.; de Visser, S. P.; Berendsen, H. J. C.; Olivucci, M.; Mark, A. E.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4228–4233.
- [2] Takeshita K.; Imamoto, Y.; Kataoka, M.; Mihara, K.; Tokunaga, F.; Terazima, M. *Biophys. J.* **2002**, *83*, 1567–1577.
- [3] Groenhof, G.; Schäfer, L. V.; Boggio-Pasqua, M.; Grubmüller, H.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3250–3251.
- [4] Espagne, A.; Paik, D. H.; Changenet-Barret, P.; Plaza, P.; Martin, M. M.; Zewail, A. H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 780–787.
- [5] Boggio-Pasqua, M.; Robb, M. A.; Groenhof, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13580–13581.