
Transfert d'électrons ultrarapides dans les cryptochromes : effet de l'ATP et du pH

Fabien Cailliez*^{†1} and Aurélien De La Lande¹

¹Laboratoire de Chimie Physique D'Orsay (LCPO) – CNRS : UMR8000, Université Paris XI - Paris Sud – Bâtiments 349/350 avenue Georges CLEMENCEAU 91405 ORSAY CEDEX, France

Résumé

Les cryptochromes sont des flavoprotéines impliquées dans la croissance des plantes ou dans la régulation des cycles biologiques de certains animaux. Elles pourraient également être à l'origine de la capacité de certaines espèces à s'orienter dans le champ magnétique terrestre. L'irradiation des cryptochromes par une lumière bleue induit un transfert d'électron à longue distance depuis le résidu tryptophane W324 vers un cofacteur Flavine Adénine Dinucléotide (FAD) ancré dans la protéine. Ce transfert se déroule à l'échelle de la centaine de picosecondes grâce à la présence de deux résidus tryptophane intermédiaires (W400 et W377) qui servent de relais.

Des expériences récentes ont montré que l'efficacité du transfert est grandement améliorée lors de l'ajout d'ATP, lequel se fixe à proximité du FAD. De plus la fixation de l'ATP modifie l'effet du pH sur la photoréduction. L'hypothèse avancée pour expliquer ce dernier point est que l'ATP influe sur le pKa d'un acide aspartique (D396) situé à proximité de W400 et de la flavine, et dont l'état de protonation modulerait le mécanisme de transfert d'électron.

Afin de rationaliser ces résultats expérimentaux, nous avons entrepris l'étude théorique du transfert d'électrons dans le cryptochrome d'*Arabidopsis Thaliana* en fonction de l'état de protonation de D396 et de la présence d'ATP. Des simulations de dynamique moléculaire classiques ont tout d'abord été réalisées pour identifier l'effet de la coordination de l'ATP et/ou de la déprotonation de D396 sur la dynamique du centre photoréactionnel. Les vitesses de transfert d'électrons dans les différents cas ont par ailleurs été évaluées via des calculs TD-DFT. Nos calculs indiquent que la protonation de D396 et la présence d'ATP permettent de rendre le transfert d'électron depuis W400 vers FAD compétitif par rapport aux autres voies de relaxation, fournissant une interprétation aux données expérimentales.

Mots-Clés: dynamique moléculaire, TDDFT, protéine, transfert d'électrons

*Intervenant

[†]Auteur correspondant: fabien.cailliez@u-psud.fr