

## 【基盤研究(S)】

生物系 (生物学)



### 研究課題名 光合成・光化学系 II 複合体の原子分解能における酸素発生機構の解明

大阪市立大学・複合先端研究機構・教授 かみや のぶお  
神谷 信夫

研究分野：構造生物化学

キーワード：X線結晶構造解析、光合成、水分解酸素発生、酵素反応、人工光合成

#### 【研究の背景・目的】

地球の豊かな生物界は太陽光の恵みによって維持されている。らん藻や植物は一連の光合成反応により水と二酸化炭素から炭水化物をつくりだし、同時に酸素を大気中に放出している。この炭水化物は植物体を構成し、動物は植物を食べて生きている。また酸素は我々人類を含めたすべての好氣的生物の生存に不可欠である。現在の物質文明を支える化石燃料も、光合成により繁殖した太古の植物が化石化したものである。このように光合成は我々にとって最も重要なもののひとつである。また現在では化石燃料の枯渇を目前にして、人工光合成により 21 世紀の持続可能な社会を実現しようとする機運が高まっている。

光化学系 II 複合体 (以後 PSII) は、一連の光合成反応の中でも最初に太陽光を吸収し、水を分解して電子とプロトン、酸素分子を発生させている。PSII は 20 種類ものサブユニットが会合した膜タンパク質であり、その総分子量は 700kDa にも及ぶ。これまで PSII の結晶構造は 3.8–2.9 Å の分解能で報告されていたが、水分解・酸素発生中心として働く  $Mn_4Ca$  クラスターの構造は不確かで、PSII を取り巻いて酸素発生に関与する水の構造もまったく不明であった。我々は昨年、PSII の結晶の質を飛躍的に向上させ、SPring-8 の構造生物学関連ビームラインを利用して PSII の結晶構造を 1.9 Å の分解能で解析することに成功した。その結果、 $Mn_4Ca$  クラスターは 5 個の金属原子が 5 個の酸素原子により結びつけられて「歪んだ椅子」の形をしており、酸素発生に直接関係する 4 個の水分子を配位していることが明らかになった (図 1)。

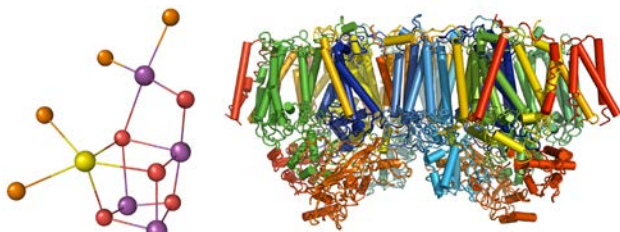


図 1  $Mn_4Ca$  クラスターと PSII ダイマー

この成果は世界的に非常に高く評価され、サイエンス誌により 2011 年の 10 大ブレイクスルーの一つに選ばれた。

PSII の酸素発生機構は、 $Mn_4Ca$  クラスターが 5 つの酸化状態 ( $S_i (i = 0 - 4)$ ) をとり一連の反応を繰り返す Kok サイクルモデルにより説明されている。今回の構造はその S1 状態に対応する。本研究では Kok サイクルの S0 状態と S2 状態の結晶構造解析を 2.0 Å 以上の原子分解能で行い、酸素発生機構の詳細を解明して、人工光合成の実現に向けた突破口を切り拓くことを目的とする。

#### 【研究の方法】

$Mn_4Ca$  クラスターの S0 状態を反映している可能性のある PSII のヨウ素置換体、除草剤複合体、PsbM 欠失変異体の結晶構造解析を原子分解能で行うとともに、Mn 原子の X 線還元を 1% 以下に低減してインタクトな酸化状態を明らかにする。また大強度フェムト秒レーザーの多光子吸収を利用して S2 状態を実現し、その原子分解能の結晶構造解析を行う。

#### 【期待される成果と意義】

我々は  $Mn_4Ca$  クラスターの 5 個の金属イオンを結ぶ 5 個の酸素原子の内の一つは水酸化物イオンであり、これと、 $Mn_4Ca$  クラスターに直接配位している 4 個の水の内の一つから酸素分子が形成されるものと予想している。本研究から得られる成果はこの予想をより確かなものとして、今後人工光合成を実現するために不可欠となる光誘起の水分解・酸素発生「触媒」を開発する際のアイデアの元となる点で極めて大きな意義を持っている。

#### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R., Kamiya, N., Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å, *Nature*, 473(7345), 55-60 (2011).
- Kamiya, N. and Shen, J.-R., Crystal Structure of oxygen-evolving photosystem II from *Thermosynechococcus vulcanus* at 3.7 Å resolution, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 100, 98-103(2003).

#### 【研究期間と研究経費】

平成 24 年度–28 年度  
167,400 千円

#### 【ホームページ等】

<http://www.ocarina.osaka-cu.ac.jp>  
[nkamiya@sci.osaka-cu.ac.jp](mailto:nkamiya@sci.osaka-cu.ac.jp)