



光合成水分解・酸素発生反応機構の解明

研究者所属・職名：異分野基礎科学研究所・教授

ふりがな しん けんじん

氏名：沈 建仁

主な採択課題：

- [特別推進研究「光合成系IIにおける水分解反応の学理解明」\(2012-2017\)](#)
- [新学術領域研究\(研究領域提案型\)「高分解能・時間分解構造解析による水分解反応の機構解明」\(2017-2021\)](#)

分野：生物物理学、構造生物学

キーワード：光合成、水分解、酸素発生、膜タンパク質、構造解析、時間分解

課題

●なぜこの研究をおこなったのか？（研究の背景・目的）

光合成は、地球上ほぼすべての生物の生命活動を支えている。光合成では、太陽由来の光エネルギーを利用して二酸化炭素と水から有機物を合成し、同時に酸素を放出している。得られた有機物は他の生物のエネルギー源となり、酸素は大気中に放出され、好気生物の生存を支えている。光合成において、最初に起こるのは、光エネルギーを利用した水分解・酸素発生反応で、この反応によって水が電子、水素イオンに分解され、光エネルギーが「化学」エネルギーに変換されると同時に、分子状酸素が形成される。

光合成の水分解・酸素発生反応は光化学系II(PSII)と呼ばれるタンパク質複合体によって触媒される。PSIIが巨大な膜タンパク質複合体であるため、その良質な結晶を作製することが困難で、詳細な構造が長年不明で、水分解反応の機構も不明のままであった。

●研究するにあたっての苦労や工夫（研究の手法）

PSIIの良質な結晶を作製するため、膨大な結晶化条件をスクリーニングする必要があり、大量のタンパク質試料と時間が必要であった。また、X線自由電子レーザー(XFEL)を利用した時間分解構造解析の実験では、大量の微結晶試料が必要で、1回の実験に使用したタンパク質の量は、約1,500 Lの培養液から細胞を集める必要があり、その培養・タンパク質調整に膨大な労力と時間が必要であった。

光合成水分解・酸素発生反応機構の解明

研究成果

私たちは、好熱性シアノバクテリアである *Thermosynechococcus vulcanus* より良質な PSII 試料を調製し、その高品質な結晶を作製した。この結晶を用いて、大型放射光施設 SPring-8 の強い X 線を用いて X 線回折データを収集し、PSII の構造を 1.9 Å 分解能で解析した。得られた構造は PSII の二量体で、タンパク質数 70 個、総分子量 700 kDa のものであった (図 1)。この構造から、PSII に結合している水分解・酸素発生触媒中心の構造が明らかになり、それがゆがんだ椅子型で、 Mn_4CaO_5 という化学組成を持っていることが明らかになった (図 1 右)。

水分解反応は 4 電子反応であるため、「S 状態遷移」と呼ばれるモデルに従って進行し、触媒の構造が $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow (S_4) \rightarrow S_0$ の順に変化することが知られている。そのうち、 S_1 状態は光未照射で最も安定な状態であり、 S_3 は酸素が形成される直前の状態である。上記で解析された構造は、触媒が S_1 状態にあるものであるため、この構造のみから反応の詳細な機構を解明することはできない。そこで私たちは、XFEL 施設 SACLA を利用して、フェムト秒の X 線パルスである XFEL を用いたポンプ・プローブ時間分解構造解析実験を行い、 S_1 状態から 1 もしくは 2 閃光照射で励起される S_2 、 S_3 状態の構造を解析し、 $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ 遷移における Mn_4CaO_5 クラスターの構造変化を解析した。その結果、遷移に伴う一連の構造変化を観察でき、その中で特に S_3 状態において、 Mn_4CaO_5 クラスター中の O5 というオキソ酸素原子の近傍に新たな酸素原子 (水分子) O6 が挿入され、O5 と O6 の間で分子状酸素を形成することが可能であることが判明した (図 2)。さらに O5-O6 の距離が 1.9 Å であり、両者の間でオキシルオキソ/オキソカップリングにより酸素分子を形成するメカニズムが示された。

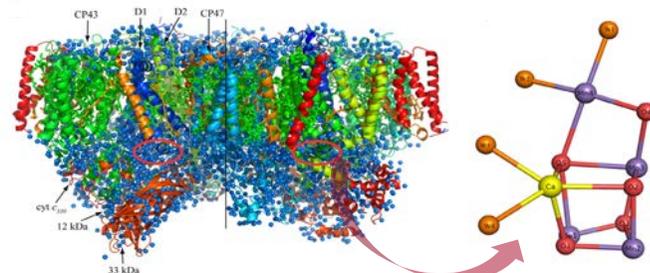


図 1. 光化学系 II 複合体 (PSII) の結晶構造。右図は、PSII 中に結合している Mn_4CaO_5 クラスターの構造。

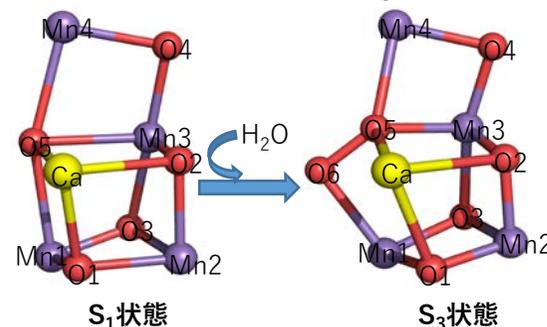


図 2. S_1 状態から S_3 状態への遷移に伴う Mn_4CaO_5 クラスターの構造変化。O6 の挿入が確認された。

今後の展望

光合成の水分解・酸素発生反応のメカニズムは、光合成反応を理解する上で重要なだけでなく、太陽光を利用した水分解反応の人工触媒の開発 (人工光合成) にも重要な知見を提供するものと期待されている。太陽光を利用した水分解の高効率人工触媒が開発できれば、再生可能でクリーンな水素エネルギーの獲得につながり、エネルギー問題、環境問題の解決や持続可能な社会の実現に貢献できると期待されている。