

## ● 光合成の光エネルギー変換機構：電子とプロトンの絡み合い

A02 班 野口 巧

天然光合成による光エネルギー変換の主演は、言わずと知れた「電子」である。初学者向けの生物の教科書には、光合成は、光エネルギーを用いて「高エネルギー電子」を作り出し、それによって CO<sub>2</sub> から有機物を合成する、とある。「高エネルギー電子」とはやや怪しげな言葉だが、低い酸化還元電位を持つ物質上にある電子をうまく表現しているとも言える。光合成のもう一人の主演は「プロトン」である。電子は CO<sub>2</sub> までの長い道のりの途中で、逆の電荷を持つプロトンと結びついて、中間物質としての還元物（キノール、NADPH）に変換され、或いは、酸化物（水）から引き抜かれてプロトンを放出させる。その結果として生じる膜のプロトン濃度差によって、別の化学エネルギー、ATP が作られる。プロトンは、タンパク質中の電子移動をコントロールするときにも活躍する。例えば、光化学系 II に存在する 2 つのクロシン残基 Y<sub>Z</sub>、Y<sub>D</sub> は、酸化されると必ずプロトンを放出する。対称的に位置するこれらのクロシンの電子移動速度が 1000 倍以上も異なり、水分解系の電子受容体である Y<sub>Z</sub> の電子移動が優先的に起こるのは、このプロトンの移動距離が大きく異なることが第一の要因である。このように光合成は、水素原子の構成要素であるプロトン（陽子）と電子を上手く使って、エネルギー変換を成し遂げている。

概観すると一見簡単な光合成のエネルギー変換だが、その過程の各ステップに注目してみると、そのメカニズムは決して簡単ではない。特に、電子移動とプロトン移動が絡んだ物質変換の反応機構は極めて複雑であり、奥が深い。最も典型的な例は、電子伝達鎖の末端に位置する、水分解・酸素発生反応であろう。光合成の酸素発生が水分解によるものであり、それは光化学系 II に結合するマンガククラスターにおいて行われることは長い間知られていた。しかし、そのメカニズムを具体的に議論できるようになったのは、2011 年に沈・神谷のグループ（A01 班）によって、水分解系の高分解能構造が報告されてからである。この構造がトリガーとなって、水分解研究は急速に進んでいるが、そのメカニズムは未だ謎に包まれているといつてよい。また、光合成タンパク質には、太陽光強度の変動など、環境変化に応じて反応を制御する様々なしくみが備わっているが、それらの機構の多くは未だ解明されていない。

さて、A02 班では、こうした光合成の光エネルギー変換機構の謎を、結晶構造（A01 班）に基づく機能解

析の側面から研究する。光合成タンパク質における光誘起電子移動とそれに共役するプロトン移動反応および物質変換過程を対象にする。特に、水分解・酸素発生反応、キノン還元によるプロトン取り込みとキノン交換過程、および水分解を可能にする二量体クロロフィルの極めて高い酸化還元電位の発現機構を解明する。光はエネルギー源であると同時に、色素やタンパク質を破壊する有害物でもある。植物は、こうした光傷害への様々な防御機構を進化させてきた。励起三重項消光や循環的電子移動など、こうした防御機構のメカニズムを明らかにする。これらの目的を達成するため、プロトンや水素結合を直接的に観測することができ、X 線結晶構造解析と相補的な情報を与える赤外分光法など、様々な分光手法を用いて研究を行う。また、水分解系や電子伝達成分に直接相互作用する、あるいは近傍に存在するアミノ酸残基への変異導入や、金属イオンの置換など、タンパク質に摂動を加えることによって、それらの役割を特定する。

こうした研究を通して、天然光合成の電子移動、プロトン移動、および物質変換の機構を理解することにより、その知見を人工光合成系の設計に活かせるはずである。特に、天然光合成に特有な電子・プロトン移動の制御機構や光防御機構を人工系に取り込むことができれば、耐久性のある実用的な人工光合成系が構築できると考えている。

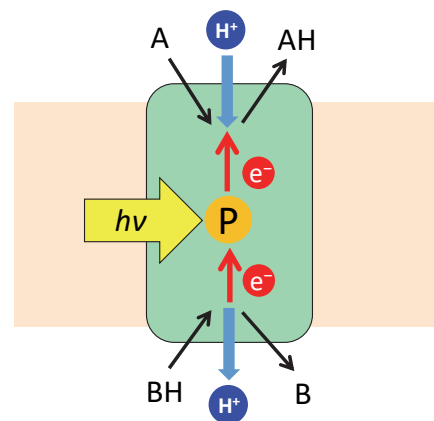


図 1. 天然光合成の光エネルギー変換：電子移動とプロトン移動のカップリング