

バイオハイブリッドによる 光収穫系の拡張

公募A班 出羽 毅久

光合成生物の光収穫系は多様性に富んでいる。電荷分離反応を担う反応中心複合体の基本構造がおおよそ1種類(詳細にはI型とII型)であることを考えると、光収穫系の多様性は対照的である。光合成生物は反応中心複合体を基幹共通部品とし、それぞれの生育環境(光の波長や強度など)に適応するように光収穫系を発達させてきている。これは、光収穫系を変化させる(環境に適応させる)ことは容易であるということである。と言うことは、人工的に光収穫系に手を加えて、その性能を向上させることも難しい事ではなさそうである。

光収穫系の設計上の基本原理は、(1) 多くの色素を用いて、太陽光の幅広い波長領域のエネルギーを吸収し、(2) 色素間で励起エネルギー移動を超高速(サブピコ秒から数ピコ秒)で行い、反応中心複合体に向かって集光することである(強光下での光収穫系による光保護作用についてはここでは除外する)。紅色光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* (*Rps.*) *acidophila* 10050 の光収穫系複合体(Light-harvesting 2 complex: 以下 LH2)の構造を図Aに示す。二種類の光合成色素(27個のバクテリオクロフィル *a* と9個のロドピングルコシド)がポリペプチド鎖(LH2 α と LH2 β)に結合し、9回対称のリング状構造を形成している。バクテリオクロフィル *a* は LH2 内で2種類の分子集合系を形成し、それぞれの吸収極大波長から B800 と B850 と呼ぶ。図Bに LH2 の吸収スペクトルを示す。500 nm 前後に吸収帯をもつロドピングルコシド(Car)で吸収されたエネルギーは B800 および B850 に、さらに B800 から B850 にエネルギー移動する。LH2 はこのようにサブピコ秒で駆動する超高速エネルギー移動系を形成している。

LH2 の吸収スペクトルには吸収強度の弱い領域(620-750 nm)がある。この波長領域の太陽光強度は十分にあるので、人工的に LH2 を改変することで利用することを考えた。発想は非常にシンプルで、この波長領域に吸収・蛍光帯を有する人工色素を結合させたバイオハイブリッド体を作成し、人工色素が“外部アンテナ”として働くかを試みた。外部アンテナとなる色素として、Alexa Fluor 647 (以下 Alexa647) を用いた。Alexa647 の吸収・蛍光スペクトルを図B中に示す。蛍光の長波長側の裾野が B850 のエキシトンバンドと B800 の吸収帯に向かって重なっている。Alexa647 を LH2 α の N 末端側と C 末端側のリジン側鎖に結合したところ、440 fs - 23 ps で B800 と B850 に~90%の効率でエネルギー移動することが分かった。また速い速度成分(440 fs, 4.1 ps)は B800 を経由することが分かった。

エネルギー移動のダイナミクスは多成分指数関数であることから、Alexa647 の結合位置や環境の不均一性を反映している。そこで、Alexa647 の結合位置を B800 側に固定するために、反応性アミノ酸側鎖のシステインを B800 側(図A中の太矢印部分: LH2 β の N 末端領域)に導入した変異体 LH2 を用いた。興味深いことに、エネルギー移動ダイナミクスは単一指数関数となり、10 ps の時定数で Alexa647 から B800 へエネルギー移動していることが分かった²⁾。B800 から B850 へは天然系と同様に 770 fs でエネルギー移動する。エネルギー移動距離を Förster 機構により見積もった(図C)。B800 からは 19 Å、B850 からは 22 Å となった。Alexa647 の結合位置および LH2 の疎水性領域には界面活性剤が多数結合している事などを考えると、設計通りの位置に Alexa647 を配置させ、外部アンテナとして駆動できる事が分かった。

このように、人工的に「少々」手を加えるだけで光収穫系複合体を機能拡張することができた。多様性に富む天然の光収穫系は、人為的な改変にも寛容なようである。しかし、このようなバイオハイブリッド体でも設計(予想)通りにならないことが多い。「より高速でより高効率」のはずが、真逆になることもある。「寛容な光収穫系」でも私たちにはまだ見せていない姿(原理)がありそうである。

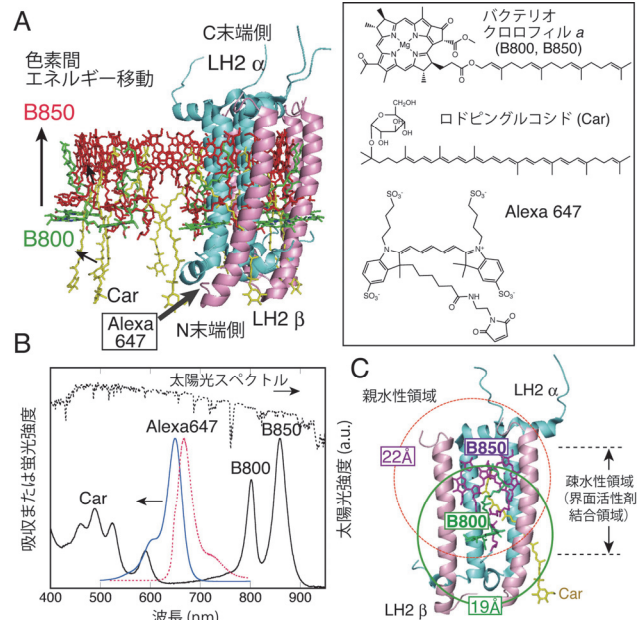


図. 光収穫系複合体 LH2 (*Rps. acidophila* 10050) と色素の構造(A)、吸収・蛍光スペクトル(B)、Alexa647 とアクセプター(B800, B850)間の距離 (C)。

- 1) Yoneda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 13121 (2015).
- 2) Yoneda, et al., *Photosynth. Res.*, 143, 115 (2020).