

● 天然光合成の酸素発生機構

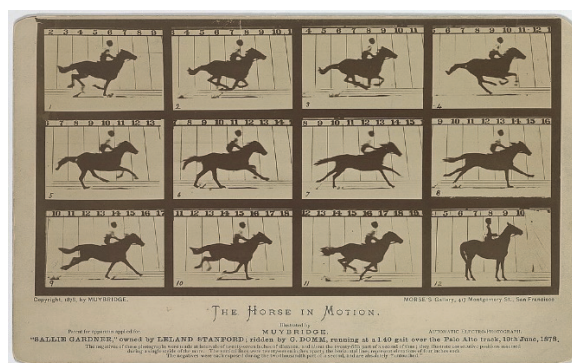
研究協力者 菅 倫寛

私は岡山大学異分野基礎科学研究所の菅倫寛と申します。本領域代表の沈建仁教授と共同で研究室を運営しております。私たちの研究室は天然光合成の機構解明、とりわけ光化学系 II の酸素発生・水分解反応機構の解明に注力して研究を進めています。「革新的光物質変換」の関係者におきましては、本領域代表らによる光化学系 II の水分解反応に関連する研究成果についてはよくご存じのことと存じます。そこで研究について別の視点からご紹介したいと思います。

私たちの研究室ではさまざまな光合成生物を育てており、生化学的手法を用いて光化学系 II の試料を精製することで実験に使用します。光化学系 II の試料は光を受けると損傷を受けるので、真っ暗な状態、もしくは僅かな緑色光の存在下で精製を行います。X線結晶構造解析の実験では高純度かつ大量の試料が必要であり、特に X 線自由電子レーザーを用いた実験には 1 回の実験のために 10 g の精製試料が必要になります。10 g という合成系の方は大したことないと思われるかもしれませんが、この量の試料を取得するには約 10,000 L (浴槽 50 杯に相当) のシアノバクテリアを培養する必要があります。そうして重労働のうちに得られた貴重な光化学系 II の試料は結晶化され、回折実験に使用されます。シリアルフェムト秒構造解析では 30 Hz で発振される X 線自由レーザーに対し、結晶サンプルは連続的に供給されます。多くのサンプルは垂れ流されて廃棄されますが、偶然結晶が X 線自由電子レーザーと干渉すれば回折写真が得られます。このようにして約 10 万枚の写真を取得できれば、1 つの構造を解析することができます。ここまで聞くと、まさに「ブラックラボ」をイメージされるかもしれません。しかし、これらの実験は総勢 20 名以上のメンバーによってシフト分けされており、きわめてホワイトです。

上記で「1 つの構造を解析する」と述べましたが、これはどのようなことを意味しているのでしょうか？光化学系 II の水分解反応では、マンガクラスターの触媒部分が S 状態と呼ばれる 5 つの周期的な中間体状態をとって進行することが知られています。これまで、反応の開始状態に相当する S₁ 状態を解析し¹⁾、酸素が発生する直前の中間体状態である S₃ 状態を構造解析しました²⁾。これらの解析から S₁ 状態ではマンガクラスターは Mn₄CaO₅ の組成の歪んだイソのような形をしており、O₅ と呼ばれる酸素原子が特殊な環境にあることが判明しました。そして 2011 年の結晶構造から予測されていた O₅ の酸素形成の基質としての役割に一層注目が集まりました。さ

らに S₃ 状態の解析から、この O₅ の近傍に酸素原子 O₆ が挿入されることが判明し、O₅ と O₆ が酸素形成を行う反応機構が現実味を帯びてきました。最近では高分解能で解析を行い、O₅ と O₆ の化学構造はオキソ・オキシルであり、これらのカップリングによって酸素形成されることを発表しています³⁾。これら S 状態の構造は上述した「1 つの構造」の例ですが、これだけでは反応機構を解明できない、と考えています。



The horse in motion と呼ばれる写真をご存知でしょうか。19 世紀中ごろまでは、馬が走行する際に 4 本の脚が完全に地面から離れる瞬間が存在するか、不明でした。これは馬の動きが速すぎて人間の目では完全に捉えることができなかつたためです。エドワード・マイブリッジは露光時間の短い写真を撮り、これを証明しました。まさに単純明快で、連続写真には 4 本の脚が離れる瞬間が捉えられています。

光化学系 II の水分解反応機構も同じで、S 状態が遷移する途中にさまざまなイベントが、異なるタイミングで起こることが知られています。巨大な膜タンパク質である光化学系 II で起こる一連のイベントも X 線自由電子レーザーでストロボ撮影することができれば、マイブリッジのような動画撮影ができると考えられます。この解析技術を用いれば、酸素形成に使われる水分子はどこから供給されるのか、プロトンの排出経路はどこか、などといった疑問を明らかにすることができるかもしれません。また、分子状酸素が形成される瞬間を観ることができれば、とてもエキサイティングだと思います。本領域が盛り上がるように精一杯尽力しますのでどうぞよろしくお願いいたします。

- 1) Suga et al. *Nature*, **515**, 99-103, 2015.
- 2) Suga et al. *Nature*, **543**, 131-135, 2017.
- 3) Suga et al. *Science*, **366**, 334-338, 2019.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター
 第 3 巻・第 8 号 (通算第 32 号) 令和 2 年 8 月 1 日発行
 発行責任者：沈 建仁 (岡山大学 異分野基礎科学研究所)
 編集責任者：八木政行 (新潟大学 自然科学系)
<http://photoenergy-conv.net/>