

研究の概要

植物や藻類の葉緑体に存在する光化学系 II と光化学系 I は太陽光のエネルギーを駆動力として光化学反応を行い、地球上全ての好気生物の生命活動を支えています。しかしながら、光化学系 II と光化学系 I が機能を発揮する構造基盤については不明な点が多く残されています。

この研究では、X 線自由電子レーザー施設を用いて光化学系 II の放射線損傷の無い構造を決定して、水分解反応の解明に大きく貢献しました。また植物の光化学系 I と光捕集アンテナ I の超複合体の構造を正確に決定して、光捕集およびエネルギー伝達の経路における構造基盤を明らかにしました。

本研究成果は、生物が高効率で光エネルギーを化学エネルギーへと変換する光合成の仕組みを明らかにしただけでなく、人工光合成を可能とする触媒や高効率に光を変換するデバイスのモデルテンプレートにもなり得ると期待されます。

(1) 研究の背景

- ・光化学系 II の立体構造は放射光施設を用いて高い解像度で結晶構造解析されていましたが、放射線損傷により正確に構造が決定できないために反応機構を議論するのに問題がありました。
- ・植物の光化学系 I の立体構造は解像度の低いものしかなく、高い効率で光を利用する仕組みへの理解が妨げられていました。

(2) 研究の内容

X 線自由電子レーザー施設を用いた光化学系 II 複合体の立体構造と機能に関する研究

光化学系 II は太陽の光エネルギーを利用して水分子を電子とプロトンと酸素分子へと分解する酵素です。この酵素の触媒する水分解反応の詳細なメカニズムの理解は再生可能でクリーンなエネルギーを作り出す人工光合成研究への応用に繋がると期待されます。この光化学系 II はこれまでに放射光によって 1.9Å の解像度で構造解析され、触媒部分がゆがんだイスのような構造をしていることが分かっていたが X 線吸収微細構造や理論計算の結果と比べると Mn と Mn の距離が 0.1~0.2Å 長くなっていました。これは放射光によって決定した結晶構造が放射線損傷の影響をうけているため、反応機構を議論するのに大きな問題となっていました。そこでこの研究では X 線自由電子レーザー-SACLA の発する超高輝度極短パルスを用いて“壊れる前にデータを記録する手法”を光化学系 II の結晶に応用することで放射線

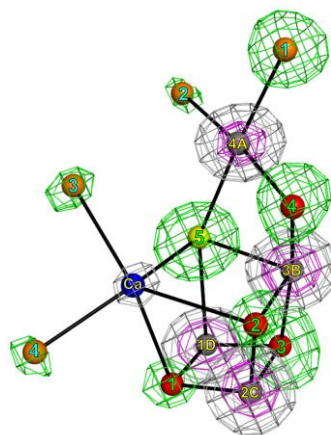


図 1. X 線自由電子レーザーを用いて決定した光化学系 II の触媒中心の立体構造。

損傷の問題を克服し、1.95Å の高い解像度で光化学系 II の構造を正確に決定しました (図 1)。この構造から水分解反応の開始状態では触媒部分を構成する 4 つの Mn の価数は Mn1D が+3、Mn2C が+4、Mn3B が+4、Mn4A が+3 であること、水分解反応における基質分子 O5 の化学種は OH⁻であることが明らかとなり、水分解反応機構を提唱しました。この研究内容は学術的な重要性から *Nature* 誌に発表されています。今後、反応機構の全貌を解明するには反応中間体における無損傷構造解析や理論計算による検証を行う必要がありますが、この研究により明らかにされた水分解反応機構の構造基盤は水分解する人工触媒をデザインするための設計図として役立つと期待されます。

植物の光化学系 I と光捕集アンテナ I の超複合体の立体構造と機能に関する研究

光化学系 I は太陽の光エネルギーを利用して NADP⁺を NADPH へと還元することで糖を合成するのに必要な還元力を作り出しています。植物の光化学系 I は光捕集アンテナ I と会合して光化学系 I-光捕集アンテナ I 超複合体を形成し、100%に近いエネルギーの伝達および変換の効率を実現しています。これまで植物の光化学系 I の立体構造は解像度の低いものしかなく、光エネルギーの高効率利用の仕組みへの理解は限られていました。そこでこの研究では高輝度放射光を活用して解像度 2.8 Å の回折データを得て、つづく構造解析では超複体内のサブユニットを平均化する工夫により電子密度を大幅に改善させてその構造を原子レベルで決定しました。(図 2) これにより光化学系 I における全ての集光性色素の位置と向きを正確に決定して、光エネルギーの捕集および伝達の経路にお



図 2. 原子レベルの解像度で決定した植物光化学系 I の立体構造。

ける構造基盤を明らかにし、光化学系 I の光阻害に対する防御機構を提唱しました。この研究内容はインパクトの高さから構造生物学分野の日本の研究としては 10 年ぶりに *Science* 誌の表紙に掲載されました。分光学的研究や理論計算による検証が今後の課題ですが、この研究により明らかにされた光化学系 I の高い効率での光エネルギー利用原理は太陽光発電の効率の向上や人工光合成の研究への応用などにもつながると期待されます。