



光合成という夢のある反応

東京大学 西尾俊哉

この度は執筆の機会をいただきましたこと、感謝申し上げます。私は今、光合成の水分解反応の触媒として働く $\text{Mn} \cdot \text{Ca}$ 錯体についての理論研究をしておりますが、私が光合成に初めて興味を持ったのは小学生の頃でした。当時地球温暖化について調べる理科の授業の中で、二酸化炭素を減らすための方法として光合成に注目したことを覚えています。植物の光合成をもっと大規模にした「人工光合成」さえできれば二酸化炭素の有効利用による地球温暖化問題の解決だけでなく食糧問題なども解決できるのではないかと。しかも、必要なのは太陽の光だけだなんて！と考えを巡らせていました。父には光合成に関する本をいくつか買ってもらった記憶もあります。当時はあまり本を読んでもあまり理解できなかった光合成の仕組みですが、光合成の反応には、光化学系 II (PSII) 内部で起こる水分解反応が含まれます。この水分解反応の触媒として働く $\text{Mn} \cdot \text{Ca}$ 錯体は水分解反応の過程で、暗所で安定な S_1 状態から S_2 、 S_3 状態へと酸化しながら遷移し、 $S_3 \rightarrow S_0$ の遷移で還元され、この間に酸素の発生が起こります。そして再び S_0 状態が酸化されて S_1 状態というサイクルで反応が進みます。 S_1 状態は $[\text{Mn1(III)Mn2(IV)Mn3(IV)Mn4(III)}]$ であるため、 S_2 状態には、歪んだ椅子の背板に存在する dangling Mn と呼ばれる Mn4 部位が酸化された open-cubane S_2 構造 $[\text{Mn1(III)Mn2(IV)Mn3(IV)Mn4(IV)}]$ と Mn1 部位が酸化された closed-cubane S_2 構造 $[\text{Mn1(IV)Mn2(IV)Mn3(IV)Mn4(III)}]$ の二種類が存在します。 $\text{Mn} \cdot \text{Ca}$ 錯体は electron paramagnetic resonance (EPR) 分光法による研究が盛んに行われています。 S_2 状態では EPR から $g = 2$ multiline と $g \sim 4$ という 2 つのシグナルが存在することが明らかになっていますが $g = 2$ multiline が open-cubane S_2 に対応することがわかっている一

方、 $g \sim 4$ のシグナルがどのような構造から生じるのかわかっていませんでした。Pantazis らの理論研究論文ではある構造で計算を行ったところあたかも再現されているように書かれていますが、Supporting Information を精読すると実際の計算値は $g = 2.9$ であり再現していません[1]。今までの多くの理論研究がタンパク質環境を無視した密度汎関数法 (DFT) による計算であったこともあります[1,2]。錯体だけなら dangling Mn4 の二つの配位水分子 W1, W2 は同等ですが、PSII 内では W1 には H^+ アクセプター D1-Asp61 が存在するのに対し、W2 には H^+ アクセプターが存在せず、大きな差があります。私たちはタンパク質環境下でこの $g \sim 4$ のシグナルの起源となる構造を様々なプロトン化状態を仮定し探索しました。その結果、closed-cubane S_2 で W1 が OH である状態のみ EPR の $g \sim 4$ のシグナルを再現しました[3]。なお、近年 DFT 計算で提案された open-cubane S_2 で錯体内 O4 部位が OH である構造[2]は、PSII 内では $g \sim 4$ のシグナルを再現しませんでした。この結果、closed-cubane S_2 の水分解への関与も含め光合成の機構解明に近づくものであるといえるでしょう。小学生のころの空想から興味を持った光合成という可能性に満ちた夢のある反応に現在素晴らしい環境の中で関わらせていただいていることに感謝しながら、まだまだ謎の多い光合成の機構解明に少しでも貢献できるように研究を行っていきたいと思います。

最後になりますが、普段からご指導いただいている石北央先生や斉藤圭亮先生、また EPR のシミュレーション等でお世話になりました名古屋大学の三野広幸先生に心よりお礼申し上げます。

[1] Pantazis et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 9935

[2] Corry, O'Malley. *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 10240

[3] Saito, Mino, Nishio, Ishikita. *PNAS Nexus* (2022) doi: 10.1093/pnasnexus/pgac221