



## 光化学系 II 蛋白質の結晶構造に基づく水分解反応機構の理解を目指して

岡山大学 梅名 泰史

植物や藻類が行う光合成反応は、動物の食物となる炭水化物と共に、呼吸に必要な酸素ガスを与えてくれる。この酸素ガスの発生は、光化学系 II 蛋白質(PSII)による水分解反応に由来している。ちなみに、PSII の本来の役割は、光エネルギーから様々な化学反応に必要な電子を作り出す光合成の根幹の反応を行っている。

PSII の結晶構造は、2001 年にドイツから報告された好熱性シアノバクテリア由来の PSII が初めであった。その後、日本やイギリスからも結晶構造の報告が続き、これらの結晶構造から、サブユニット蛋白質や光化学反応で働く色素分子の配置が明らかになり、PSII で起こる反応を物理化学的に議論できるようになった。しかし、当時の分解能では、小さな水分子は見え、水分解反応中心の触媒金属クラスターの分子構造も不明瞭だった。そのため水分解反応は長らくブラックボックスとされていた。

最初の結晶構造から 10 年後、筆者らのグループは同じ好熱性シアノバクテリア由来 PSII の結晶を劇的に改良することに成功し、1.9 Å 分解能の高精度な結晶構造を報告した(Y.Umena, *et al*, 2011)。この PSII の結晶構造には 2000 個を超える水分子が見つかった。その多くは水素結合ネットワークを構成しており、構造の維持や、水分解で排出されるプロトンの輸送で働く、機能的な水分子であった。最大の成果は、水分解反応中心の構造を、4 個のマンガンと 1 個のカルシウムを 5 個の酸素が繋ぎ、歪んだ椅子の形をした  $Mn_4CaO_5$  クラスター (Mn クラスター) で

あると初めて明らかにしたことであった。この Mn クラスターには 4 つの水分子が結合しており、このいずれかが、酸素ガスとなる基質の水分子と考えられている。人類はようやく PSII における水分解・酸素発生を構造化学的に議論できるようになった。PSII における反応機構の理解は、無機触媒では難しい温和な条件で、光と水から電子を取り出す、人工光合成のエッセンスになると期待されている。

筆者は、さきがけ研究「光エネルギーと物質変換」において、Mn クラスターにおける電荷の偏りの研究を行っていた。遷移金属のマンガンは価数に応じて X 線吸収端波長がシフトすることに着目し、座標情報だけの結晶構造に電荷情報を盛り込んだ新しい分析手法の開発を行った。しかし、X 線による還元作用が最大の課題であった。当時、我々の結晶構造により PSII の全容が明らかになったが、放射光を使った結晶構造には X 線によるダメージの問題が指摘されていた。その後、フェムト秒の強力なパルス X 線である X 線自由電子レーザー (XFEL) を使った PSII の無損傷結晶構造が報告された(M. Suga, *et al*, 2015)。この Mn クラスターは本質的に同じ形であったが、わずかに縮んだ構造が示された。この無損傷構造と比較すると、数十 kGy 以下の低線量測定で得られた Mn クラスターの構造は、無損傷構造とほぼ同一であった事から、筆者の研究課題の糸口となった。

近年、XFEL を使ったポンプ・プローブ法による高速な時分割の結晶構造解析により、水が分解される直前の反応中間状態の構造変化が報告されるようになった(J.Kern, *et al*, 2018)。今後、結晶構造解析もより動的な分析が可能になるかもしれない。筆者も研究に工夫を加えて、構造変化と連動した電荷の変化を捉える研究へと進展させ、PSII の更なる反応機構の理解を目指している。