

光合成の中核をなす「歪んだ椅子」構造の謎をついに解明 触媒活性の要因特定で人工光合成系の実現に重要な一歩

❖ 概要

高等植物や藻類の光合成では、太陽エネルギーを利用して水を酸素と水素イオンに分解します(図1)。この反応を行う光合成蛋白質 Photosystem II (PSII)^{注1)}中に埋め込まれた天然の触媒部位 Mn_4CaO_5 錯体^{注2)}は、錯体を構成するマンガン(Mn)と酸素(O)間の結合が数カ所で伸びており、結果として「歪んだ椅子」型構造をとっています(図2)。この歪んだ非対称性こそが水分解触媒活性をもたらすのに重要であることが知られています。この構造解明が進まないことが、効率的な人工光合成系^{注3)}の開発を阻害しておりました。

このたび、大阪大学理学研究科の石北 央 教授と、齊藤圭亮 助教の研究グループは、PSII 蛋白質分子に対して、**今年のノーベル化学賞受賞対象となった量子化学計算手法「QM/MM 法」**^{注4)}を行うことで、これまで、歪みの原因はCaが一つだけ含まれていることによると考えられていた定説を覆し、**歪みの直接の原因は「椅子」の「台座」部位に存在するCaではなく、そこから離れた「背もたれ」部位に一つだけ存在するMnであることを明らかにしました。**これにより、今後は**人工光合成系の開発が大きく加速**することが期待されます。

なお、石北 央 教授は今年のノーベル化学賞受賞者 Ariele Warshel 教授(南カリフォルニア大)のポスドク研究員として、2008年まで研究していました。

また、本研究成果は2013年10月2日(オランダ時間)にオランダの生化学専門誌「Biochimica et Biophysica Acta」のオンライン版で公開されました。

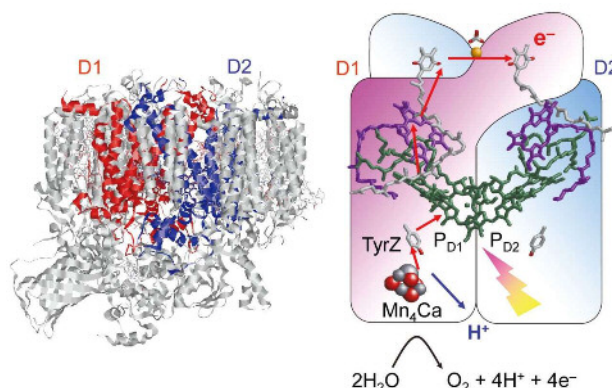


図1 光合成で水分解・酸素発生反応を行う PSII 蛋白質全体像(左)。蛋白質内に埋め込まれた触媒部位 Mn_4CaO_5 錯体および周辺の酸化還元活性部位(右)。

❖ 研究の背景

太陽光を利用した再生可能エネルギー生産を行う「人工光合成」分子の開発実現のためには、PSII 水分解反応機構の解明が求められています。実際に、PSII の Mn_4CaO_5 錯体をヒントに多くの Mn 錯体分子が合成されました。興味深いことに、全ての Mn-O 結合距離がそろった対称性構造をもつ錯体分子では水分解活性

がほとんどありませんが、いくつかの伸びた Mn-O 結合を持つ「歪んだ」構造の錯体分子では水分解活性があることが知られています。つまり、伸びた Mn-O 結合に起因する「歪み」の存在は水分解活性の有無を決める重要な要因と言えます。PSII の水分解反応では Ca を取り除くと水分解反応は途中で止まってしまうため、Ca の存在は重要であることがわかっています。そのこともあり、Ca は「歪み」の原因とも考えられていました。

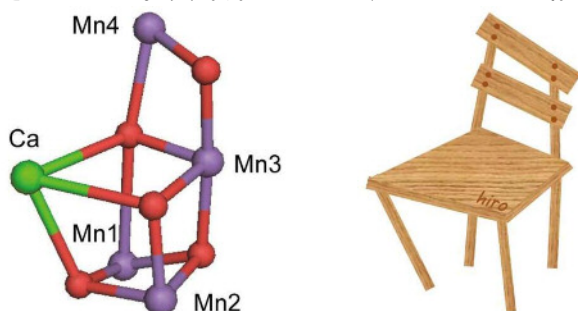


図2 PSII 蛋白質中の Mn_4CaO_5 錯体の構造(左)はしばしば「歪んだ椅子」構造(右)にたとえられます。

量子化学計算を用いると、原子間の結合距離を正しく求めることができます。蛋白質のような巨大分子をも取り扱える量子化学計算手法「QM/MM 法」を用いて、研究グループでは、PSII 蛋白質中で Ca を外した錯体の構造を計算しましたが、PSII 内の伸びた Mn-O 結合はほとんど変化しませんでした。一方、「歪んだ椅子」の「背もたれ」部位に1個だけ位置する Mn (Mn4) を除去すると、伸びていた Mn-O 結合は、通常の結合距離へ戻りました。このことから、PSII の Mn_4CaO_5 錯体に見られる伸びた Mn-O 結合、すなわち歪みの



原因は、「背もたれ」部位に1個だけ位置するMnであることが初めて実証されました。

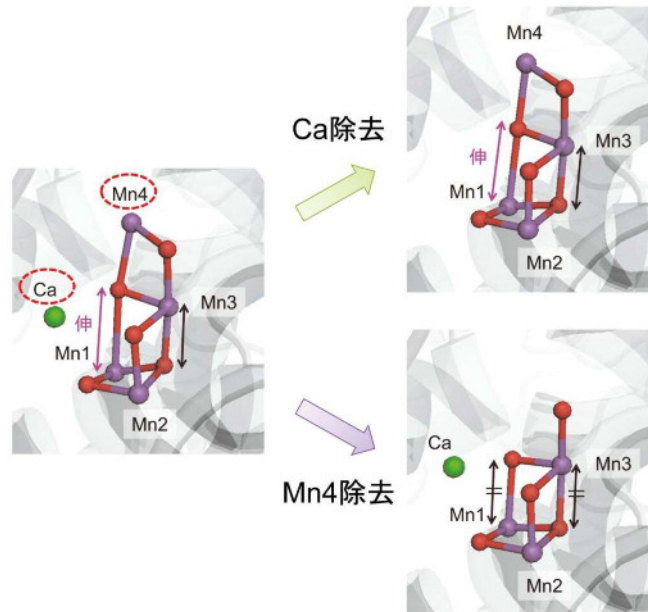


図3 金属イオン除去による Mn_4CaO_5 構造の変化 (Ca: 緑、Mn: 紫、O: 赤)。Caを除去してもMn1と隣接するOとの結合距離は伸びたままですが(上)、「歪んだ椅子」の「背もたれ」部位に存在するMn4を除去すると一般的な結合の長さに戻り、構造の歪みは解消します(下)。

❖ 本研究成果が社会に与える影響（本研究成果の意義）

水分解を目指す人工光合成系の意義は、生成物の酸素よりもむしろ、同時に生じる**水素イオン由来の水素を産み出す**ことにあります。水素は燃料水素電池に利用でき、必要なときにエネルギーを取り出すことができるからです。水分解活性の鍵「歪み」の原因を特定できたことにより、今後は**水素生成を目指した人工光合成系の開発が大きく加速**することが期待されます。

❖ 用語解説

- 注1) Photosystem II (PSII)・・・植物の葉緑体に含まれる膜蛋白質。光のエネルギーを利用して水を分解し、酸素と水素イオンを発生する。
- 注2) Mn_4CaO_5 錯体・・・PSIIにおいて水分解反応を触媒する部位。錯体とは複数の分子や原子の集合体のことで、しばしば金属を含み化学反応を触媒する機能を有する。
- 注3) 人工光合成・・・植物の光合成のように光エネルギーを利用し物質生産を行う技術および触媒のこと。エネルギー・環境問題の解決につながる画期的な技術として期待されている。
- 注4) QM/MM 法・・・Quantum Mechanics/ Molecular Mechanics 法の略。計算精度を持ち合わせた量子力学計算(QM)と計算速度を持ち合わせた分子力学計算(MM)を組み合わせることで、巨大分子を実用的な精度・速度で計算することができる。その開発には2013年ノーベル化学賞受賞者Arieh Warshel教授(南カリフォルニア大)、Michel Levitt教授(スタンフォード大)両名の貢献が大きい。

❖ 特記事項

論文掲載情報 Keisuke Saito and Hiroshi Ishikita, Biochim. Biophys. Acta (Bioenergetics) 1827 (2013) in press (doi: 10.1016/j.bbabi.2013.09.013) “Influence of the Ca^{2+} ion on the Mn_4Ca conformation and the H-bond network arrangement in Photosystem II”

❖ 本件に関する問い合わせ先

国立大学法人大阪大学大学院理学研究科 生物科学専攻
教授 石北 央 (いしきた ひろし)
Tel: 06-6850-5422 FAX: 06-6850-5423