

第9回 バイオダイナミクス研究会

2023年8月31日（木）13:00 講義棟 201号室

光合成の酸素分子形成の分子機構

岡山大学 異分野基礎科学研究所

菅 倫寛

植物や藻類が行う光合成では、光のエネルギーを利用して水分子から水素イオンと電子を取り出して、副産物の酸素分子が発生する。地球上に最も多く存在する、安定な水分子を分解することのできる酵素である光化学系 II が出現したのは生物史の中でたった一度だけである。私は、構造生物学を基軸とした研究を行い、この酵素の働きを解き明かすことに取り組んでいる。光化学系 II は触媒を僅かに変化させて、 S_i サイクル ($i=0-4$) と呼ばれる 5 つの周期的な酸化状態を経て、溶液中で起こりにくい反応を進める。この触媒の実体は高分解能の結晶構造から Mn_4CaO_5 の組成を持つ金属クラスターであり、歪んだイスのような形をしていて、中心には特殊な酸素原子 O5 が存在する (図)。

分子機構を理解するには触媒の僅かな構造変化と放射線損傷による構造変化を区別する必要がある。X線自由レーザーを用いて放射線損傷のない、反応開始 S_1 状態の構造を解析した。構造では Mn イオン同士の距離が短くなって放射線損傷がないことが示唆されたが、酸素原子 O5 の特殊性は放射光の結晶構造と共通していた。分子機構の理解には反応の中間体が必要であるので、結晶に閃光を当てて S_2 , S_3 状態に遷移させて X線自由電子レーザーを照射して構造解析した。その結果、 S_3 状態では Mn_4CaO_5 クラスターとリガンドのアミノ酸が構造変化して O5 の近傍に酸素原子 O6 が挿入された。これは O5 と O6 の 2 つ原子が基質となり、酸素分子を形成する分子機構を支持する。

酸素発生反応では、基質の水分子を触媒へ運びこむチャンネルや、プロトンを排出するためのチャンネルが触媒の酸化還元電位に応じて協調的に機能する。これらの複雑な仕組みを紐解くため、上述の S_2 , S_3 状態の構造に加えて、 $S_1 \rightarrow S_2$ 状態、 $S_2 \rightarrow S_3$ 状態遷移においてピコ秒～ミリ秒で発生する構造変化を詳細に解析した。

その結果、電子の移動や化学結合形成の瞬間に、巨大なタンパク質内部では水分子・補因子・アミノ酸側鎖が一過的に協調して構造変化することを確認した。とりわけ、酸素原子 O6 が触媒に取り込まれるときの一過的な立体構造や、触媒の酸化とプロトン排出の構造カップリングが明らかになった。講演ではこれまでの研究経緯と最新の知見を紹介する。

このセミナーは集中講義「生命科学特別講義」(8/30 - 31)の一環として開催されます。履修者は聴講してください。

主催：バイオダイナミクス研究センター

世話人：生体分子生合成分野 水島恒裕

