

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-13. 光生命科学
小項目	1-13-1. 光合成反応中心

#### 概要（200字以内）

酸素発生型光合成生物の場合、X線構造解析により機能分子の空間配置は分解能 2.5 Å（還元側の光化学系 I）、3.0 Å（酸化側の光化学系 II）で判明した（それぞれ 2001、2005 年）。今後さらに解像度を上げた計測が望まれる。コア機能分子群の電子エネルギー準位（レドックス電位）については、光化学系 I の P700 は 2004 年ごろ精密に決定されたが、光化学系 II の P680 は推定値があるのみで、信頼すべき測定値はない。こんごの計測により、酸素発生メカニズムの解明が望まれる。

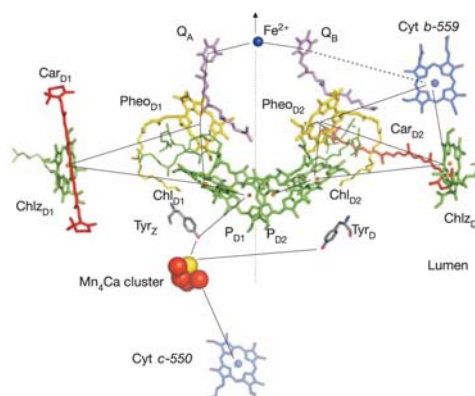


図 1. 分解能 3.0 Å で見たラン藻 *Th. elongatus* 系 II 反応中心の分子構築 (Loll 他, *Nature*, **438**).

#### 現状と最前線

##### ①機能分子の空間配置

タンパク質の結晶化と X 線結晶学により、反応中心を 1 種だけもつ光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* 反応中心の分子配置は 1980 年代にドイツの Deisenhofer、Huber、Michel が解析し、1988 年度ノーベル化学賞を受賞している。

ラン藻以上の酸素発生型生物も 90 年代の後半から同様な解析が行われてきた。2001 年、ベルリン工科大のグループが好熱性ラン藻 *Th. elongatus* の光化学系 I（PS I=還元側）を分解能 2.5 Å で解析することに成功し、一次電子供与体 P700 がクロロフィル（Chl）*a* と *a'* のヘテロダイマーであることを明らかにした。ちなみに Chl *a'* は、高速液体クロマトグラフィーなどにより光合成の 1 機能単位あたり 1 分子だけ検出されてきた分子で、その機能が最終的に、確定したことになる<sup>1)</sup>。

PS II（酸化側）については 21 世紀に入ってから構造解析が進み、やはりベルリン工科大のグループが 2005 年に同じ好熱性ラン藻の X 線データを分解能 3.0 Å で報じた（図 1）。従来 P680 と呼ばれてきた一次電子供与体は Chl *a* のややゆるいダイマーであること、酸素発生（水の酸化）を担うと思われるサイトは従来説の Mn<sub>4</sub> クラスターではなく Mn<sub>4</sub>Ca クラスターであることなどが新たに判明した。電子受容体のフェオフィチン *a* やキノン類、β-カロテン、昨日不明なシトクロム c-550 などの空間配置も明らかになっている。

②機能分子の電子エネルギー準位（レドックス電位）

数十段階のエネルギー・電子移動を経ながら総量子収率が1になるという驚異の効率を支える電子エネルギー相関には不明な部分が多い。たとえばP700の電位は従来、+350~+520 mV vs. SHEの範囲で報告値がバラついていた。しかし2004年ごろから分光電気化学法により±3 mVの計測が可能になって、正確な値が得られつつある。また、従来は見過ごされてきた生物種依存性も詳細に検討されようとしている。

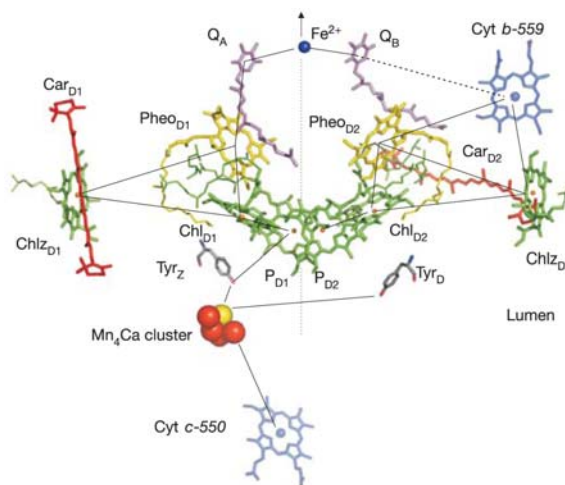


図1. 分解能 3.0 Å で見たラン藻 *Th. elongatus* 系 II 反応中心の分子構築 (Loll 他, *Nature*, **438**, 1040-44, 2005).

系 II 反応中心（図1）のコアをなす一次電子供与体のレドックス電位についてはまだ信頼できる測定値は存在しない。水から電子を奪う強烈な酸化力をもつはずだが、測定は水溶液系で行うため、溶媒自身の酸化に隠れて計測しがたい。酸素発生の過電圧が大きい電極の利用が必須だろう。系 II コアの最小ユニット（D<sub>1</sub>・D<sub>2</sub>ヘテロ複合体）に関する予備的な分光電気化学計測により、少なくとも一電子酸化で680 nmに吸光度現象を示す成分（いわゆるP680）のレドックス電位は400 mV vs. SHE 台にとどまり、水を酸化する能力はもたないと推定されている。こうした事情により、酸素発生の分子メカニズムはいまのところ完全なブラックボックスにとどまっているといつてよい。

1) 渡辺 正、仲村亮正、小林正美、現代化学、No. 374, 45-51 (2002).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (1) 分解能 2 Å 程度の X 線結晶構造解析（系 I・系 II とも）
  - (2) 系 I 反応中心 P700 のレドックス電位が生物種依存性を示す理由の解明
  - (3) 水の酸化にかかわる機能分子群のレドックス電位計測
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (4) 酸素発生の分子メカニズム解明
  - (5) 以上を総合的に模倣した人工的光エネルギー変換系の設計・試作

キーワード

反応中心 クロロフィル レドックス電位 酸素発生機構 X線結晶構造解析

(執筆: 渡辺 正)