



## 光化学系 II による水分解・ 酸素発生機構研究の歩み

岡山大学 中島芳樹

この度はこのような執筆の機会を頂きましたことを誠に感謝申し上げます。ここでは私が現在取り組んでいる研究内容についてその背景を交えつつご紹介させていただければと思います。

光合成における水分解・酸素発生反応はチラコイド膜上に存在する光化学系 II 複合体(PSII)が担っています。PSII には安定な水分子を酸素とプロトン及び電子へと分解するための触媒である Mn クラスタが備わっており、その詳細な原子構造は 2011 年に当時の沈先生・神谷先生のグループが非常に高い分解能で PSII の結晶構造を解析したことで初めて明らかになりました[1]。水分解の過程で PSII の構造は S 状態遷移と呼ばれるサイクルの中で、5 つの中間状態( $S_i$  state,  $i=0\sim 4$ )をとることが知られており、この時示された構造は  $S_1$  状態のもので、いわば反応開始点の構造でした。

我々の研究室では、水分解の過程で PSII の構造がどのように変化していくか確かめるために、X 線自由電子レーザーを用いたシリアルフェムト秒結晶構造解析(SFX)にポンプ・プローブ法を組み合わせた手法を利用し  $S_1$  以降の中間体構造の解析に取り組みました。この手法に使用可能な結晶として従来のサイズの 1/10 程度の結晶を極めて大量に作成しかつ品質を維持する必要があったのですが、最終的にこの条件を満たす手法を確立できたことで  $S_2$ ,  $S_3$  構造の解析に成功し[2, 3]、特に  $S_3$  構造において新たな酸素原子  $O_6$  が Mn クラスタを構成する  $O_5$  近傍に挿入されることが初めて示されました。

現在我々は、SFX 手法の利点を生かし  $S_1 \rightarrow S_2$ 、 $S_2 \rightarrow S_3$  遷移間で PSII の構造が徐々に変化する様子をとらえる時分割構造解析に取り組んでいます。また、 $S_3$  以降の中間状態の構造を解析し、分子状酸素の形成・

放出の際に起こる構造変化を明確にとらえることにも取り組んでいます。後者の場合、結晶内の PSII を高い比率で  $S_0$  状態にまで誘導するために活性が高く維持されている必要があります。しかし、溶液状態に比べ現在の結晶条件では水分子の移動を伴う  $S_2 \rightarrow S_3$  や  $S_3 \rightarrow (S_4 \rightarrow) S_0$  間の遷移効率が低下することが示されており[4]、このことは結晶品質の向上に重要な結晶化後脱水処理が、反応に重要な水分子の動きを制限することを示唆しています。加えて、従来条件の添加試薬が活性に影響する結果も得られています。この問題を解決するために様々な溶液条件下で PSII 活性を検討し、その結果をもとにした新規結晶処理条件が結晶品質に与える影響を確認し、高遷移効率・高品質を有する結晶化条件の確立を目指しています。また、我々の研究室ではクライオ電子顕微鏡を利用して溶液状態の PSII を用いた高分解能構造を報告しており[5]、この手法を発展させれば中間体の構造解析にも期待が持てます。ただし、X 線の場合と同様に測定時の強い電子線照射により構造が損傷を受ける問題も指摘されています。

PSII の水分解・酸素発生機構を明確にするにはまだ多くの障壁があります。研究の難しさに溜息をつくこともありますが、その後には必ず息を吸い込む必要があることに気づいて、自然の偉大さを再認識させられます。我々を生かしている巧妙なメカニズムを少しでも明らかにできるよう今後も研究を続けていきたいと考えています。

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **473**, 55-60 (2011).
- [2] M. Suga, F. Akita, M. Sugahara, M. Kubo, Y. Nakajima,.....S. Iwata, J.-R. Shen, *Nature*, **543**, 131-135 (2017).
- [3] M. Suga, F. Akita, K. Yamashita, Y. Nakajima,.....H. Ago, J.-R. Shen, *Science*, **366**, 334-338 (2019).
- [4] Y. Kato, S. Haniu, Y. Nakajima, F. Akita, J.-R. Shen, T. Noguchi, *J. Phys. Chem. B*, **124**, 121-127 (2020).
- [5] K. Kato, N. Miyazaki, T. Hamaguchi, Y. Nakajima, F. Akita, K. Yonekura, J.-R. Shen, *Commun. Biol.*, **4**, 382 (2021).