



人工光合成の補助電池としてのロドプシン

自然科学研究機構 分子科学研究所
古谷 祐詞

天然の光合成では、光化学系 I と II の連携により、水を電子源として、還元力となる NADPH を合成するという Z スキームが完成しています。さらに、その際にプロトン濃度勾配を形成し、生体エネルギー通貨とも呼ばれる ATP を合成しています。人工光合成の研究者からは前半部分の特に光化学系 II の水の酸化反応を担う Mn クラスターに注目が集まっています。人工光合成を実現するには最も重要な反応であるので、光化学系 II を凌駕するような光触媒系が実現することを願っています。

しかしながら、天然の光合成では、光エネルギーを還元力に変換するだけでなく、電気化学ポテンシャルに変換することでもエネルギーを得ています。これは細胞サイズ、葉緑体サイズの微小な電池とみることができます。しかも、電圧を掛けて充電するのではなく、太陽光発電とセットになっています。生物には実はもっとシンプルな太陽電池が存在します。それが微生物型ロドプシンと呼ばれる一群のタンパク質です。

光を吸収する発色団としてレチナール分子を結合し、7 本の α ヘリックスが脂質二重膜を貫通した構造をもち、分子量は 40,000 程度です。光化学系 II は多くのサブユニットからなり、クロロフィルやカロテノイドなど多数の発色団を結合しており、非常に複雑で巨大な構造であるのと対照的です。光を吸収すると all-*trans* 型から 13-*cis* 型へとレチナールが光異性化し、このわずかな構造変化がタンパク質のイオンポンプ機構を駆動します。

プロトンを輸送するバクテリオロドプシン、塩化物イオンを輸送するハロロドプシンは 1970 年代から研究されており、その分子機構の詳細が様々な手法により研究され

ています。2000 年代には、様々な生物のメタゲノム解析により、海洋の細菌からも見つかってきました。地球表面の多くを占める海洋からも見つかってきたことから、生態系において、光化学系から獲得する光エネルギーだけでなく、ロドプシンから得る光エネルギーも無視できないのではないかと多くの研究者の注目を集めました。さらに 2013 年にはナトリウムイオンをポンプするロドプシンも見つかり、他にも未知の機能を持ったロドプシンが存在しないだろうかとか新たな生物のゲノム解析がなされた際には注目されるタンパク質分子となりました。

人工光合成の補助電池として使うためには、プロトンや塩化物イオン、ナトリウムイオンなどの濃度勾配を電気もしくは物質に変換するしくみが必要です。生物では ATP 合成酵素がプロトンの濃度勾配を利用して、水車のようにプロトンの流れで酵素を回転させて、ADP を ATP に変換しています。ATP は生物にとっては利用価値のある物質ですが、工業的には利用が難しい物質です。遺伝子工学の技術を駆使するなどして、アルコールやアルカンなど工業的に有用な分子を合成する既存の酵素を、電気化学ポテンシャルで駆動するようなタンパク質に改造するような研究も進めてみても良いのではないのでしょうか？もしくは触媒開発を行う研究者にはイオン濃度勾配を利用する触媒の開発にも取り組んでいただければと思うところです。

耐熱性の高いロドプシンも見つかっており、人工光合成の補助電池として活躍する日がいつか来るのではないかと密かに楽しみにしております。

<参考文献>

- 1, O. P. Ernst et al., *Chem. Rev.* 114, 126-163 (2014)
- 2, A. Kaneko et al., *Biophys. Rev.* 9, 861-876 (2017)