



光化学系 II の水分解反応 における移動現象論

名古屋大学 理学研究科 嶋田 友一郎

私が大学で化学工学の講義を受けたとき、反応や分離プロセスといった単位操作ごとの物質、熱やエネルギーの収支を把握することが大切であったことを記憶しています。そこで、その収支を地球に当てはめると、外部(宇宙空間)から供給されるエネルギーは太陽光のみであり、物質については供給されていません。そのため、「持続可能な地球環境の構築には太陽光エネルギーを利用した物質変換を循環の過程に取り入れることが必要不可欠です。」などと、このニュースレターに目を通していただいている皆様へは主張をする必要もないと思うのですが、現在の地球環境の創成や生命の維持に重要な役割を果たし、そのエネルギーサイクルの最も初期過程を担う光合成による水分解反応のメカニズムは、どこまで解明されたのでしょうか。

植物やシアノバクテリアなどが行う水分解反応は、光化学系 II 複合体(PSII)の Mn クラスタを触媒中心としています。その反応は、光誘起電子移動反応により生じた酸化力を基に Kok サイクルと呼ばれる 5 つの中間状態($S_0 \sim S_4$ 状態)を経由して 2 分子の水から 4 つのプロトンと 1 分子の酸素を生成します。近年、X 線結晶構造解析から Mn クラスタと周囲のアミノ酸残基、多くの水分子を含んだ S_1 状態(最も安定な状態)の PSII の構造が高分解能にて明らかにされ、最近では、短寿命な S_4 状態以外の各中間状態の構造も解明されつつあります。そして、各構造のスナップショットの間を埋めるように Kok サイクルの遷移過程

における水分子の取込みやプロトン・酸素の放出の順序についての証拠が、種々の分光測定および時間分解解析によって示されています。このように書くと PSII の水分解反応機構は、概ね解明されているように思えますが、PSII のどの水分子が基質となるのか、どの経路により生成物が放出されるのかの特定には至ってなく、そのメカニズムについての議論は続いています。

タンパク質の構造と機能の相関を明らかにする上で変異体を用いた実験系は有用なツールとなり、水分子やプロトン移動経路の候補とされる 4 つの経路(図 1)上のアミノ酸残基についても多くの変異体が生産され解析されてきました。経路①は、 $S_2 \rightarrow S_3$ 遷移のプロトン移動に利用されることが、D1-N298 変異体の赤外分光解析から明確に示され、経路②④は、その経路上のアミノ酸残基の変異体の多くで酸素放出速度の低下を示したことから $S_3 \rightarrow (S_4) \rightarrow S_0$ 遷移(2 プロトン移動・酸素放出・水分子取込み)に関与することが示唆されています。一方、経路③については理論計算から $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移のプロトン移動に利用されることが提案されているものの実験的な証拠は得られていない状況です。光合成生物による水分解反応について物質の収支は既に明らかですが、タンパク質内の移動現象論には、まだ議論の余地がありそうです。

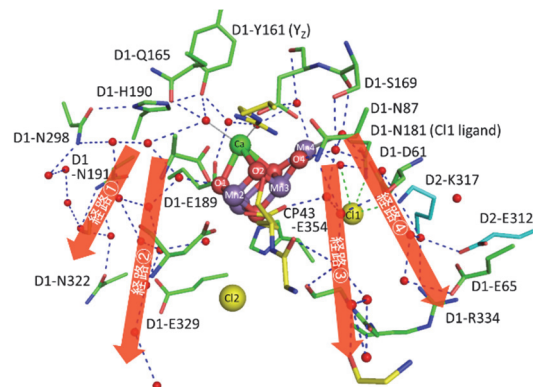


図 1 Mn クラスタ周辺の水素結合ネットワーク