



## PRESS RELEASE

本資料は、岡山大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、京都大学記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブ、兵庫県政記者クラブ、西播磨県民局記者クラブ、中播磨県民局記者クラブに配布しています。

平成29年2月16日  
岡山大学  
京都大学  
理化学研究所  
高輝度光科学研究センター

報道解禁：平成29年2月21日（火）午前1時（新聞は21日朝刊より）

# 光合成における水分解反応の機構の核心に迫る成果 光化学系Ⅱ複合体が酸素分子を発生する直前の立体構造を解明 —人工光合成触媒開発の糸口に—

岡山大学異分野基礎科学研究所の菅倫寛助教、秋田総理助教、沈建仁教授、理化学研究所放射光科学総合研究センターの菅原道泰特別研究員、久保稔専任研究員、京都大学大学院医学研究科の岩田想教授（同センターグループディレクター）らの共同研究グループは、X線自由電子レーザー（XFEL）施設 SACLA<sup>[1]</sup> を用いて、光化学系Ⅱ複合体が光合成の水分解反応において酸素分子を発生させる直前の状態の立体構造を捉えることに成功し、酸素分子の生成部位を特定しました。本研究成果は、日本時間2月21日（火）（英国時間：20日午後4時）、英国の科学雑誌「Nature」に掲載されます。

本研究成果は、光合成における水分解反応の機構の核心に迫る成果で、太陽光エネルギーを利用して水分解反応を人工的に行う「人工光合成」のための触媒創成に重要な基礎を提供するものです。人工光合成による太陽光エネルギーの高効率変換は、エネルギー問題、環境問題、食糧問題の解決に重要な貢献ができると期待されています。

## <業績・背景>

本学異分野基礎科学研究所の菅助教、秋田助教、沈教授は、理化学研究所放射光科学総合研究センターの菅原特別研究員、久保専任研究員、京都大学大学院医学研究科の岩田教授（同センターグループディレクター）らと共同で、X線自由電子レーザー施設 SACLA を用いて、光化学系Ⅱ複合体（PSII）が光合成の水分解反応において酸素分子を発生させる直前の状態の立体構造を 2.35 Å 分解能<sup>[2]</sup>（1 Å は 1000 億分の 1 メートル）で決定し、PSII の中にある酸素発生中心とよばれる触媒部分において、水分子が導かれて酸素分子へと変換される仕組みを明らかにしました。

太陽から降り注ぐ光のエネルギーを利用して、植物が水と大気中の二酸化炭素から炭水化物を合成し、酸素分子を放出する反応は光合成として知られています。PSII とよばれるタンパク質は光のエネルギーを利用して、水分子を酸素と水素イオン（プロトン）と電子へと分解して酸素分子を発生させる、いわば“光合成の始まり”を担っています。沈教授らのグループはこれまでに、PSII の高品質な結晶を得て放射光施設 SPring-8 の強力な X 線を用いて 1.90 Å 分解能という高い精度で立体構造を解析し、水分子を分解する触媒の立体



## PRESS RELEASE

構造の正体は  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタで、“ゆがんだイス” のようなかたちをしていることを明らかにしています。さらに、X線自由電子レーザー施設 SACLA において、フェムト秒（1 フェムト秒は  $10^{15}$  分の 1 秒で、光が約  $3 \mu\text{m}$  走る時間）の強力な X 線パルスを利用して結晶を解析することで、X 線の損傷を受けていない、天然状態の触媒の正確な立体構造を  $1.95 \text{ \AA}$  分解能で明らかにしています。

しかし、これらの立体構造はいずれも水分子を分解する反応の「始まり」の状態であり、水分子が分解される仕組みは「始まり」の状態をもとに推測するしかありませんでした。そこで研究グループは、PSII の小さな結晶へ二発の閃光を当てることで、この反応の「途中」の状態を捉えることを試みました。 PSII に二発の閃光を照射すると、水を分解する反応サイクルが  $S_3$  状態とよばれる「途中」の状態に進みます。そこに SACLA の X 線自由電子レーザーを当てて、反応の「途中」状態に相当する立体構造を  $2.35 \text{ \AA}$  分解能で解析しました。 その際、X 線自由電子レーザーの照射ポイントへの結晶の供給は理研が中心となって開発した「グリースマトリックス法」[3]により行いました。これにより“ゆがんだイス”である触媒の中に新たな水分子が取り込まれる様子を捉えることに成功し（図 1、2）、二つの水分子から酸素分子が発生する反応機構を世界で初めて明らかにしました（図 3）。

### <見込まれる成果>

PSII にある“ゆがんだイス”のかたちをした触媒は、周期的な五つの中間状態を経て、極めて高い効率で水分解反応を行っています。本研究は、水分解反応の「始まり」の状態では  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  クラスタの触媒が、反応の「途中」の状態において水分子を取り込むことで反応中間体の一つへと変化することを明らかにしました。

本研究の成果により、これまで謎であった、二つの水分子が分解され、一つの酸素分子が形成される触媒反応の基本原理が明らかとなりました。これは、太陽の光エネルギーを利用して水分解反応を人工的に実現する触媒の構造基盤に関する情報を提供したことになります。この反応を模倣する「人工光合成」が実現すれば、太陽の光エネルギーを利用して水から電子と水素イオンを取り出し、有用な化学物質を高効率・低コストで作り出すことが可能となります。このような夢の「人工光合成」の技術は、私たちを悩ませるエネルギー問題、環境問題、食糧問題を解決する重要なものであると期待されています。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金「特別推進研究」（課題番号：JP24000018）、「若手研究 A」（課題番号：JP16H06162）、「新学術領域公募研究」（課題番号：JP15H01642）、文部科学省 X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）等の助成を受け実施しました。



## PRESS RELEASE

<論文情報等>

論文名:

"Light-induced structural changes and the site of O=O bond formation in PSII caught by XFEL"

「X線自由電子レーザーで捉えた光化学系 II 複合体の光励起による構造変化と O=O 結合の形成サイト」

雑誌名: *Nature*

著者: Michihiro Suga, Fusamichi Akita, Michihiro Sugahara, Minoru Kubo, Yoshiki Nakajima, Takanori Nakane, Keitaro Yamashita, Makoto Nakabayashi, Yasufumi Umena, Takahiro Yamane, Takamitsu Nakano, Mamoru Suzuki, Tetsuya Masuda, Shigeyuki Inoue, Tetsunari Kimura, Takashi Nomura, Shinichiro Yonekura, Long-Jiang Yu, Tomohiro Sakamoto, Taiki Motomura, Jing-Hua Chen, Yuki Kato, Takumi Noguchi, Kensuke Tono, Yasumasa Joti, Takashi Kameshima, Takaki Hatsui, Eriko Nango, Rie Tanaka, Hisashi Naitow, Yoshinori Matsuura, Ayumi Yamashita, Masaki Yamamoto, Osamu Nureki, Makina Yabashi, Tetsuya Ishikawa, So Iwata, and Jian-Ren Shen

DOI: 10.1038/nature21400

<お問い合わせ>

岡山大学 異分野基礎科学研究所

助教 菅 倫寛 (すが みちひろ)

(電話番号) 086-251-8630

(FAX番号) 086-251-8502

同上

教授 沈 建仁 (しん けんじん)

(電話番号) 086-251-8502

(FAX番号) 086-251-8502



JASRI



## PRESS RELEASE

### <用語解説>

#### [1] X線自由電子レーザー (XFEL) 施設 SACLA

理化学研究所と高輝度光科学研究センターが共同で建設した日本で初めての XFEL (X-ray Free-Electron Laser) 施設。2006 年度から 5 年間の計画で建設・整備を進めた国家基幹技術の一つ。2011 年 3 月に完成し、SPRING-8 Angstrom Compact free electron Laser の頭文字を取って SACLA と命名された。2011 年 6 月に最初の X 線レーザーを発振、2012 年 3 月から共用運転が開始された。0.1 ナノメートル以下という世界最短波長の X 線レーザーを発振する能力を有する。詳細は <http://xfel.riken.jp/>

#### [2] 分解能

結晶に X 線を当てて得られた回折写真のデータが、どこまで立体構造を細かく区別できる品質であるかを表す。そして回折写真のデータを解析して得られた立体構造の精度を表す指標にもなる。一般のデジタル画像の解像度に相当する。この値が小さいほど精度が良い、信頼性の高い立体構造であることを意味する。

#### [3] グリースマトリックス法

各種機械の潤滑剤として広く利用されているグリースに結晶を混ぜ込むことで、サンプルインジェクターからゆっくりとサンプルを押し出す方法。本手法によりサンプル消費量の大幅な低減を可能にした。詳細は 2014 年 11 月 11 日プレスリリース「連続フェムト秒結晶構造解析のための結晶供給手法を開発」を参照。

[http://www.riken.jp/pr/press/2014/20141111\\_1/](http://www.riken.jp/pr/press/2014/20141111_1/)



OKAYAMA  
UNIVERSITY



KYOTO UNIVERSITY  
FOUNDED 1897



RIKEN  
Since 1917

JASRI



## PRESS RELEASE

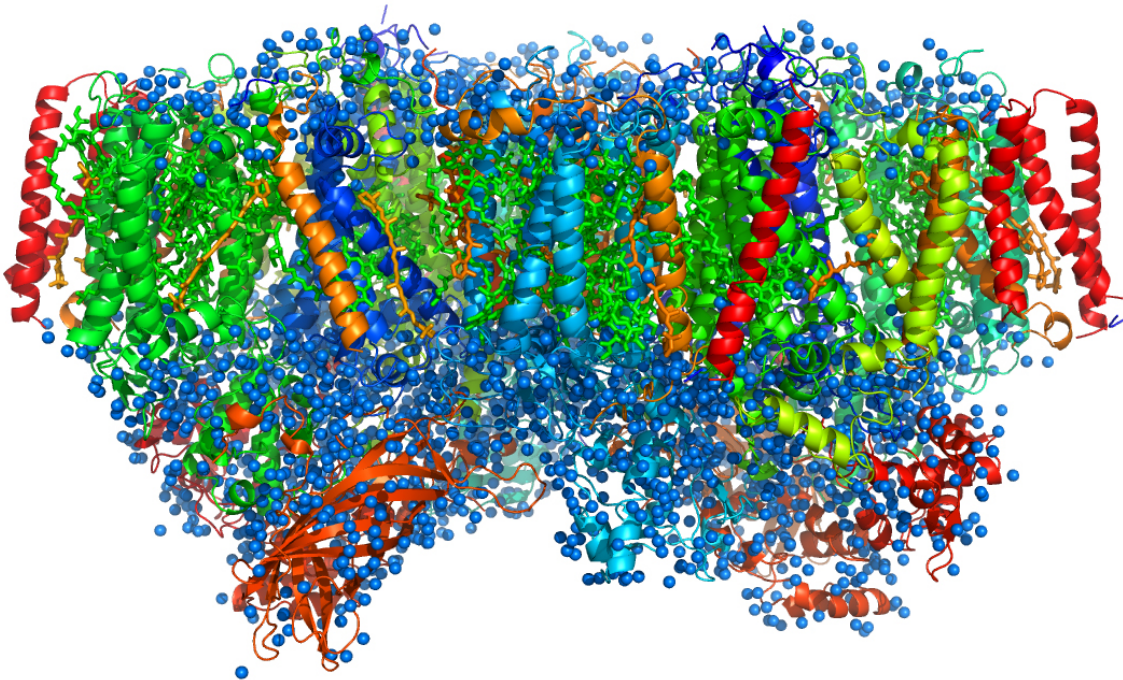


図 1. PSII の全体構造。全 20 個のタンパク質からなる膜タンパク質複合体の二つが集合して一つの構造をとる。青色の球は水分子を表す。

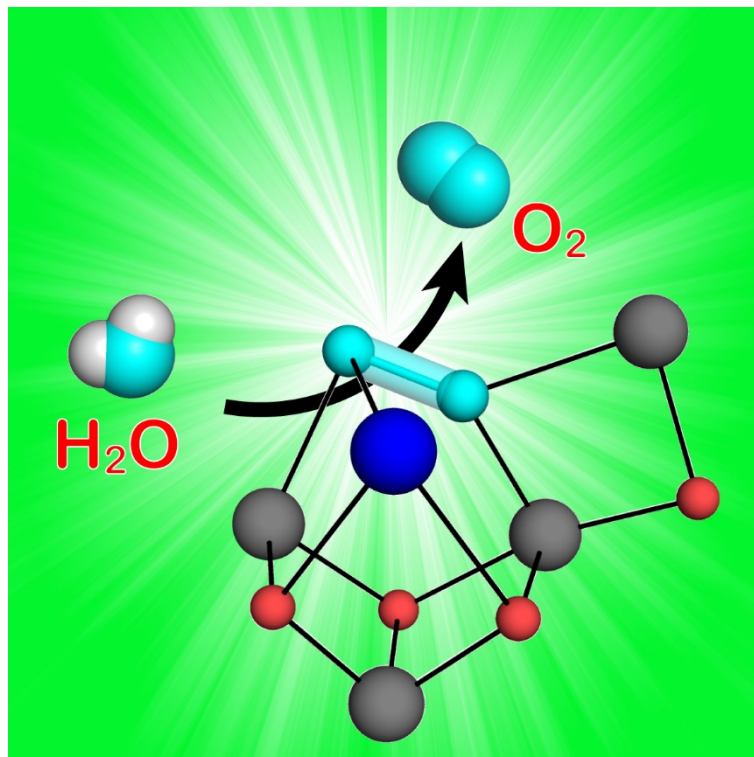


図 2. 今回 SACLA の X 線自由電子レーザーで解析した光化学系 II 複合体 (PSII) に含まれる水分解触媒の立体構造。“ゆがんだイス”のかたちをした触媒に水分子が取り込まれた瞬間を捉えている。水色の部分が今回明らかにされた酸素分子が発生する部分。



OKAYAMA  
UNIVERSITY



KYOTO UNIVERSITY  
FOUNDED 1897



RIKEN  
Since 1917

JASRI

SPring-8



**PRESS RELEASE**

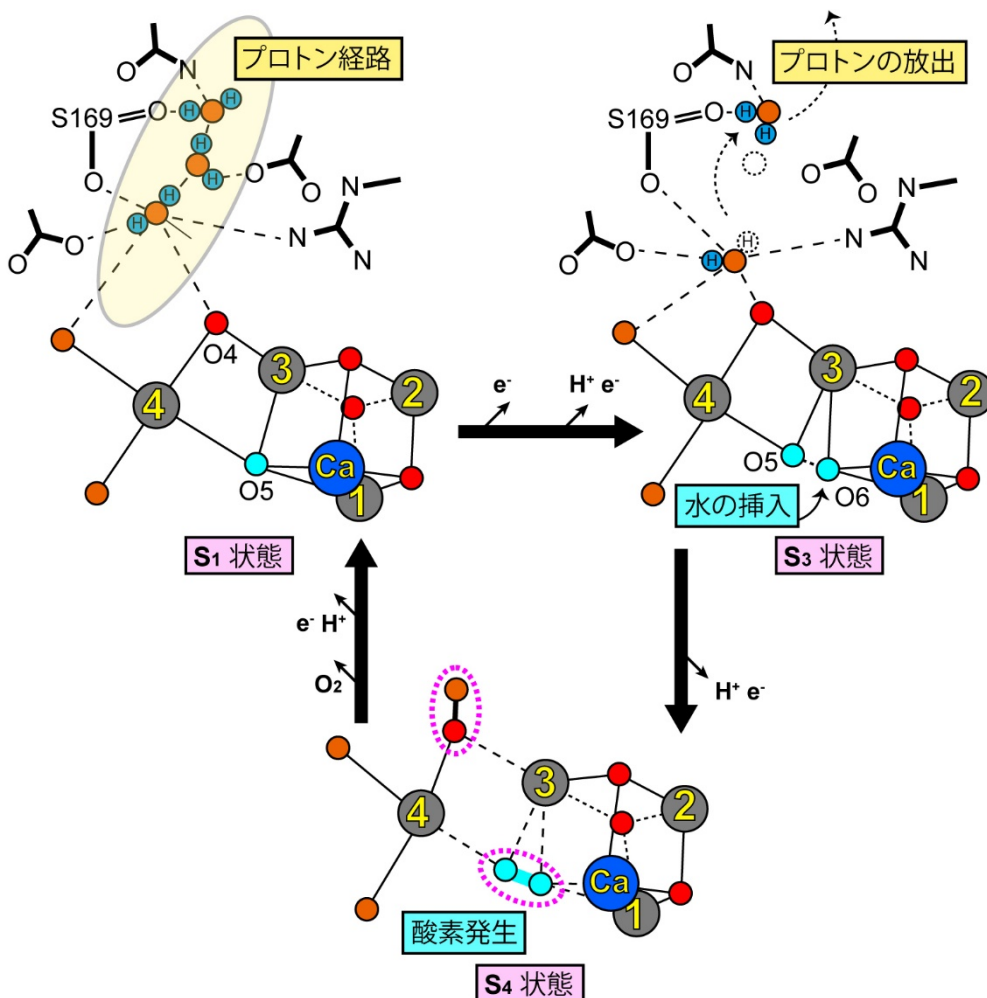


図 3. 本研究の結果から考えられる水分解・酸素発生の反応機構。水分解反応は S<sub>1</sub>→S<sub>2</sub>→S<sub>3</sub>→(S<sub>4</sub>)→S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> の順に進み、図中では S<sub>1</sub>, S<sub>3</sub> と S<sub>4</sub> 状態のみを示している。酸素分子は S<sub>3</sub>→(S<sub>4</sub>)→S<sub>0</sub> の状態変化の時に生成される。これまでは反応開始時の S<sub>1</sub> 状態の構造のみが解析されていたが、今回は酸素分子が形成される直前の S<sub>3</sub> 状態の構造が解析され、S<sub>1</sub> 状態との構造の違いが明らかになった。また、図中の「プロトン経路」は、水分解反応に伴って放出される水素イオン（プロトン）の放出経路を示している。