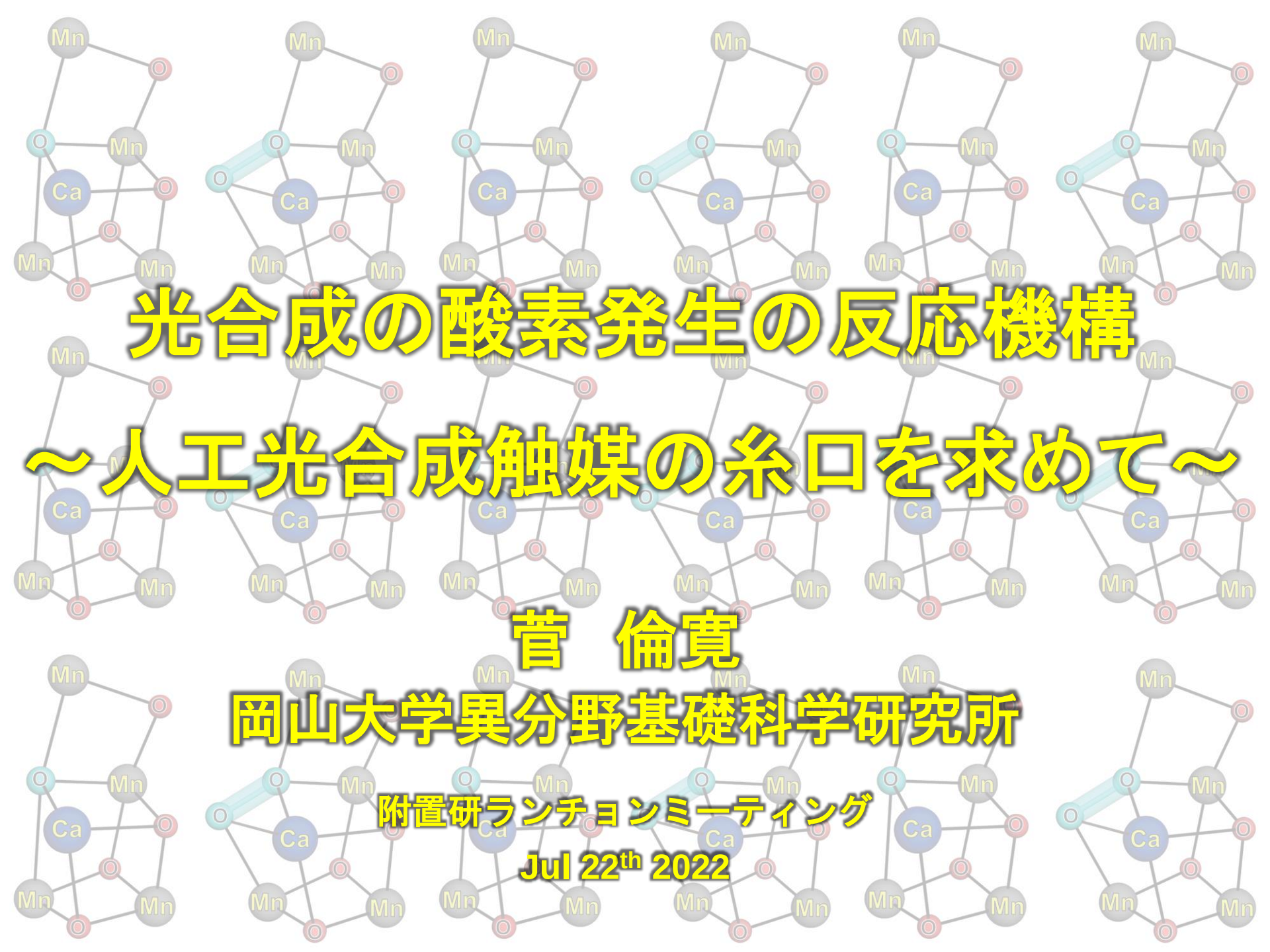


The background of the slide is a repeating pattern of a Mn-Ca-O cluster. Each cluster consists of a central Calcium (Ca) atom (blue circle) coordinated by four Manganese (Mn) atoms (grey circles) and five Oxygen (O) atoms (red circles). The clusters are arranged in a grid-like fashion, with some clusters slightly offset from others.

光合成の酸素発生反応機構

～人工光合成触媒の糸口を求めて～

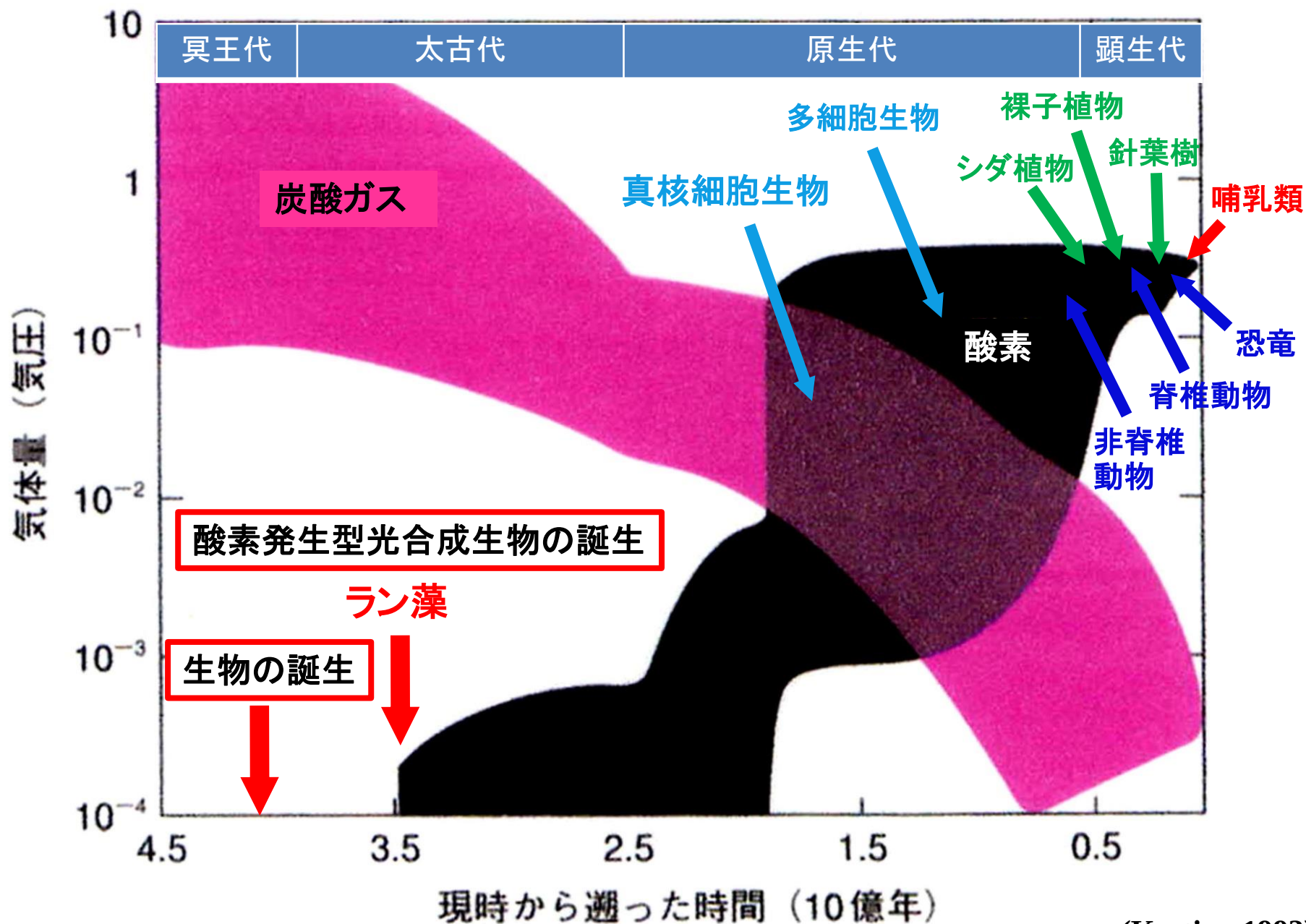
菅 倫寛

岡山大学異分野基礎科学研究所

附置研ランチョンミーティング

Jul 22th 2022

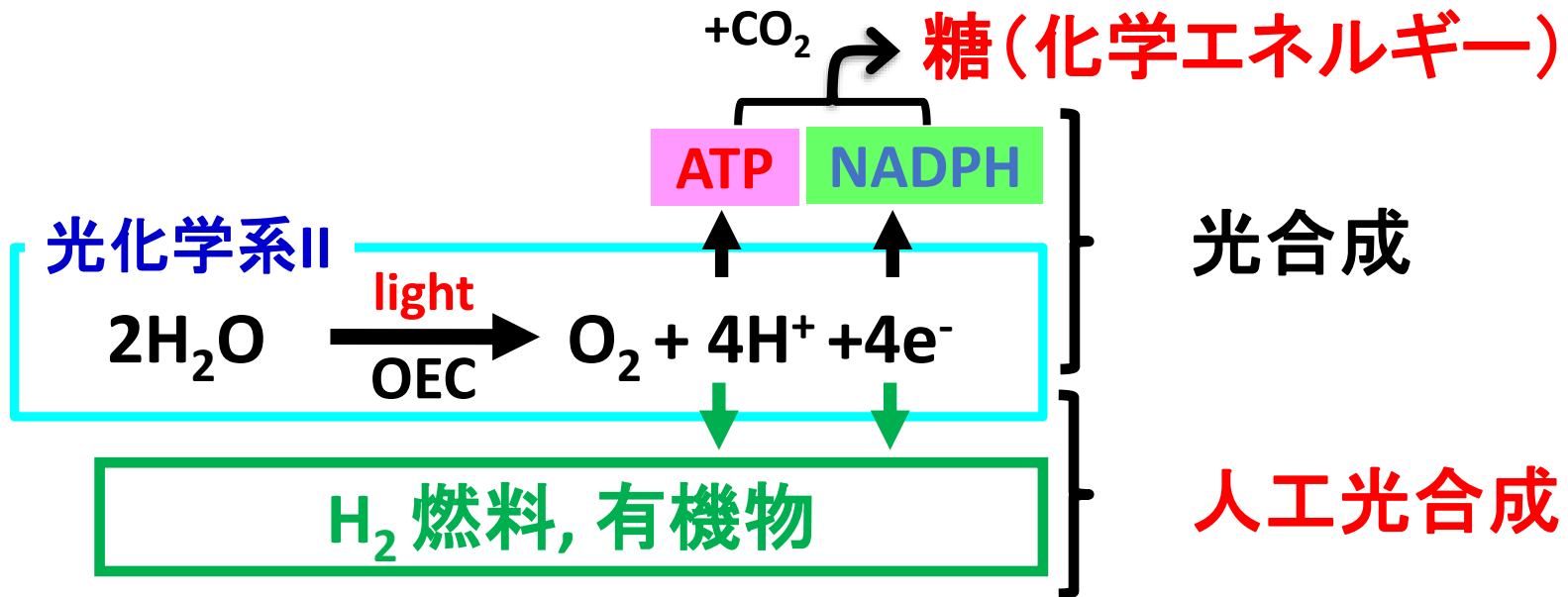
光合成で発生する酸素が生物の進化を牽引した



(Kasting 1993)

光合成は光エネルギーを生物に有用な形へと変換するプロセス

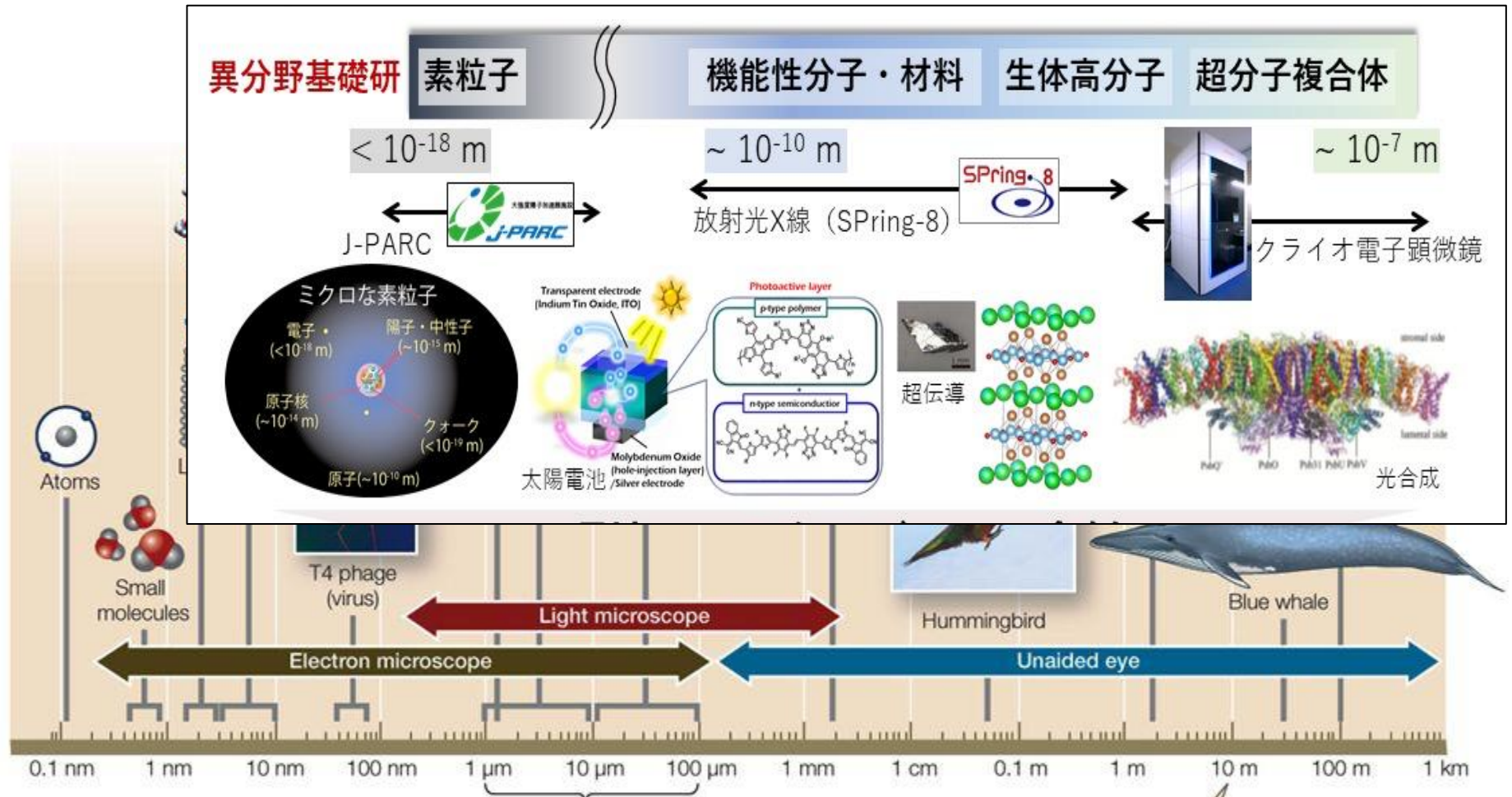
生物は高効率で安価、温和な条件で反応を触媒する仕組みを持つ



光化学系IIの構造はクリーンな代替エネルギー技術のカギを握っている



生物のスケール(と異分野基礎研が取り扱うスケール)



光化学系IIなどの蛋白質は可視光の波長よりも小さく、X線や電子線を用いて構造解析する必要がある

タンパク質の立体構造解析の流れ

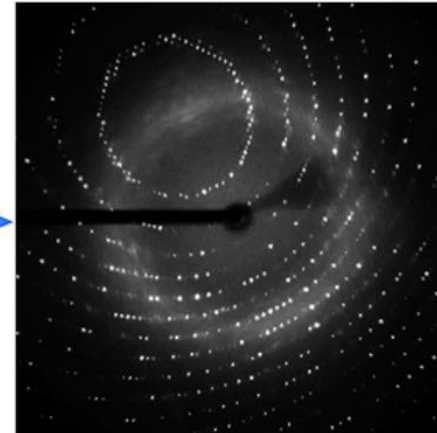
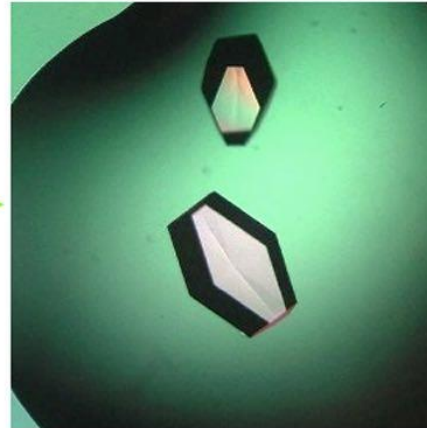
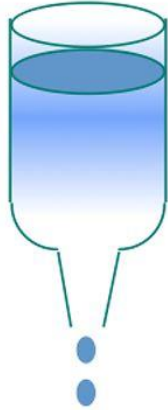
クライオ電顕

培養 (微生物)

タンパク質精製

結晶化

X線照射

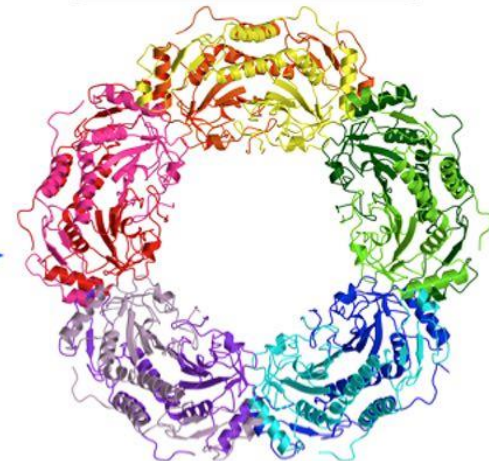
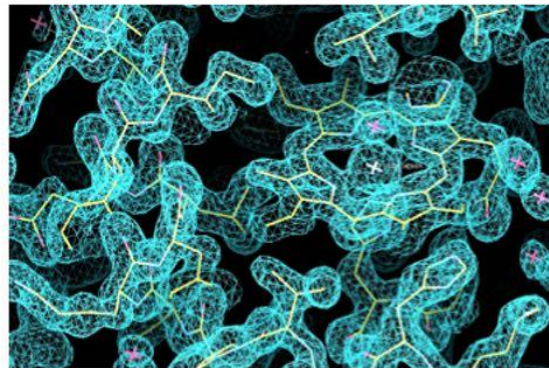
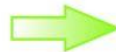
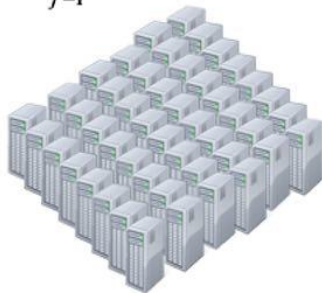


コンピュータ

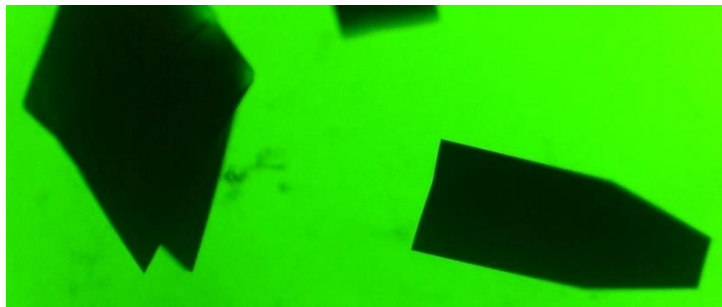
電子密度図

構造決定

$$I(h\ k\ l) = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} |F(h\ k\ l)|^2 \frac{L}{V^2} A$$
$$F(h\ k\ l) = \sum_{j=1}^n f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$



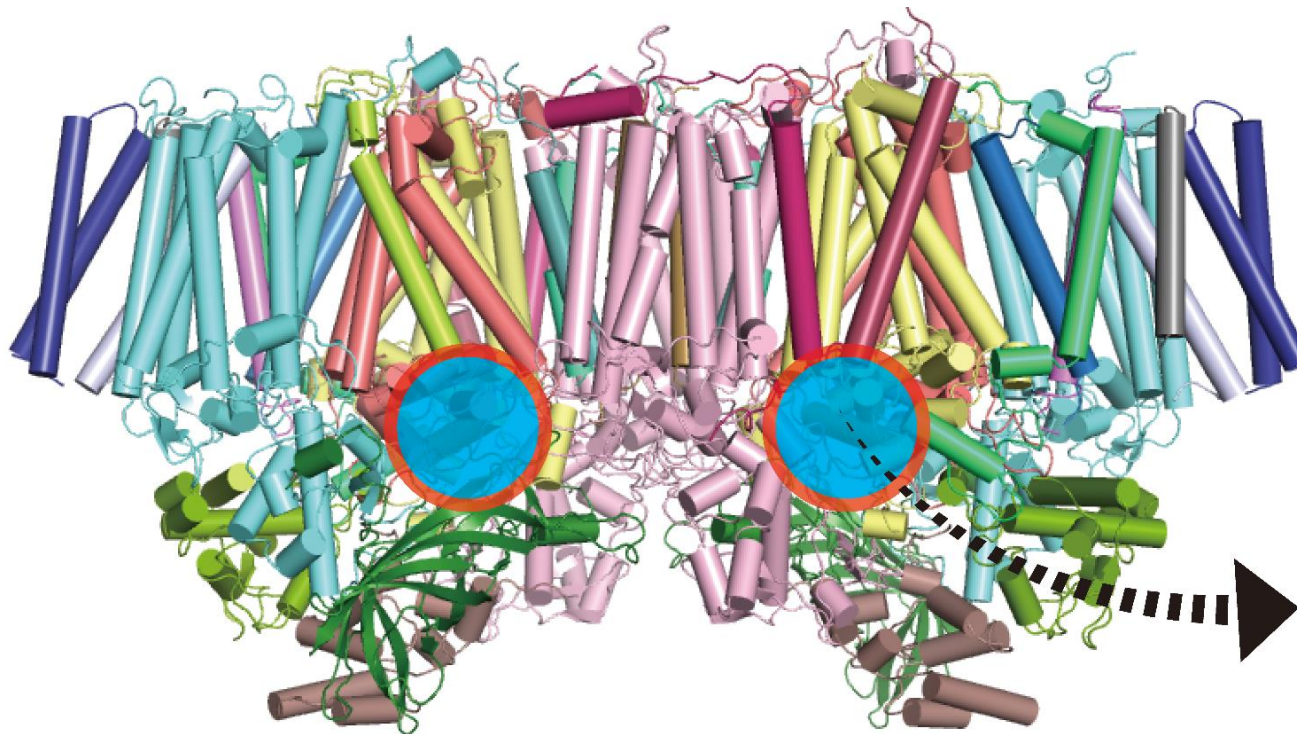
光化学系IIの結晶



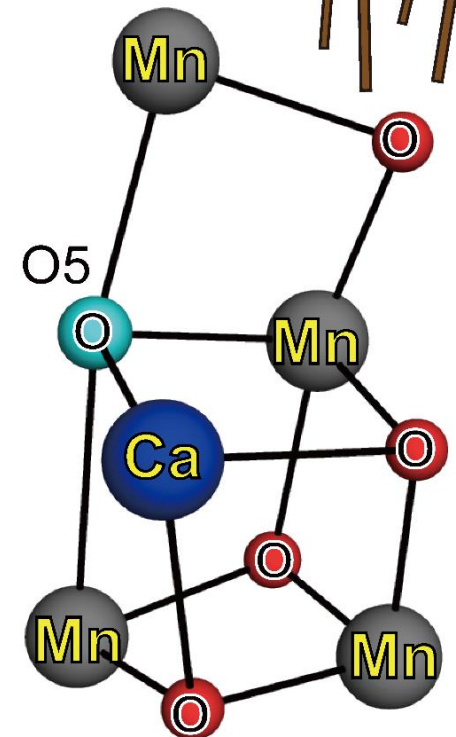
放射光施設 SPring-8 兵庫県



光化学系IIの全体構造と酸素を形成する触媒の部分(2011年に発見)



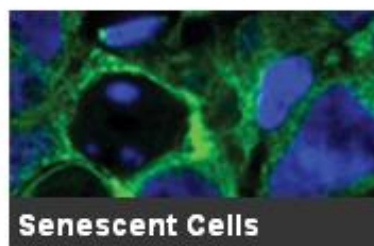
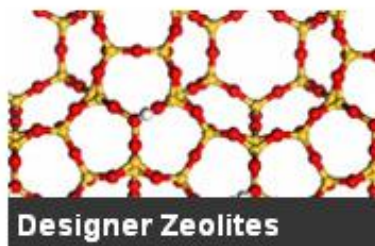
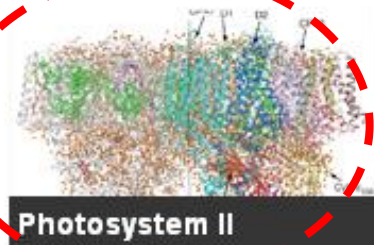
ゆがんだ
イス



サイエンス誌・2011年10大発見に選出

Science, Breakthrough of the Year 2011 (Science 2011, 334, 1630)

This year's runners-up for Breakthrough of the Year highlight exciting developments in medicine, the history of the universe, human ancestry, and more.



Treat yourself this holiday season! Get a year of *Science* and AAAS membership, plus two bonus gifts, at a **special rate**. [Join today!](#)

「2011年科学10大発見」…サイエンス誌

Tweet 65

B! 17

f おすすめ 33

おすすめ

チ

◆サイエンス誌の「2011年科学10大発見」

- 1 エイズウイルス(HIV)予防薬の臨床試験
- 2 小惑星探査機「はやぶさ」ミッション成功
- 3 化石の遺伝情報で人類起源に新知見
- 4 光合成に関与するたんぱく質構造解明
- 5 宇宙創成期の組成を示す水素ガス雲
- 6 ヒト腸内微生物の生息条件解明
- 7 有望なマラリアのワクチンの開発
- 8 太陽系の常識を超える天体の発見
- 9 ゼオライトの製造技術進歩
- 10 老化細胞を除く抗加齢研究

(2011年12月23日19時45分 読売新聞)

➡ 最新主要ニュース8本 : YOMIURI ONLINE トップ

今週のPR情報



【中性脂肪】2ヶ月で20%低下!?

10.5秒に1本売れている、日本初の「EPA」特保、ニ、臨床試験では1日1本2ヶ月続けると平均20%中性脂肪

サイエンス誌の評価 (*Science*, 2011, 334, 1630)

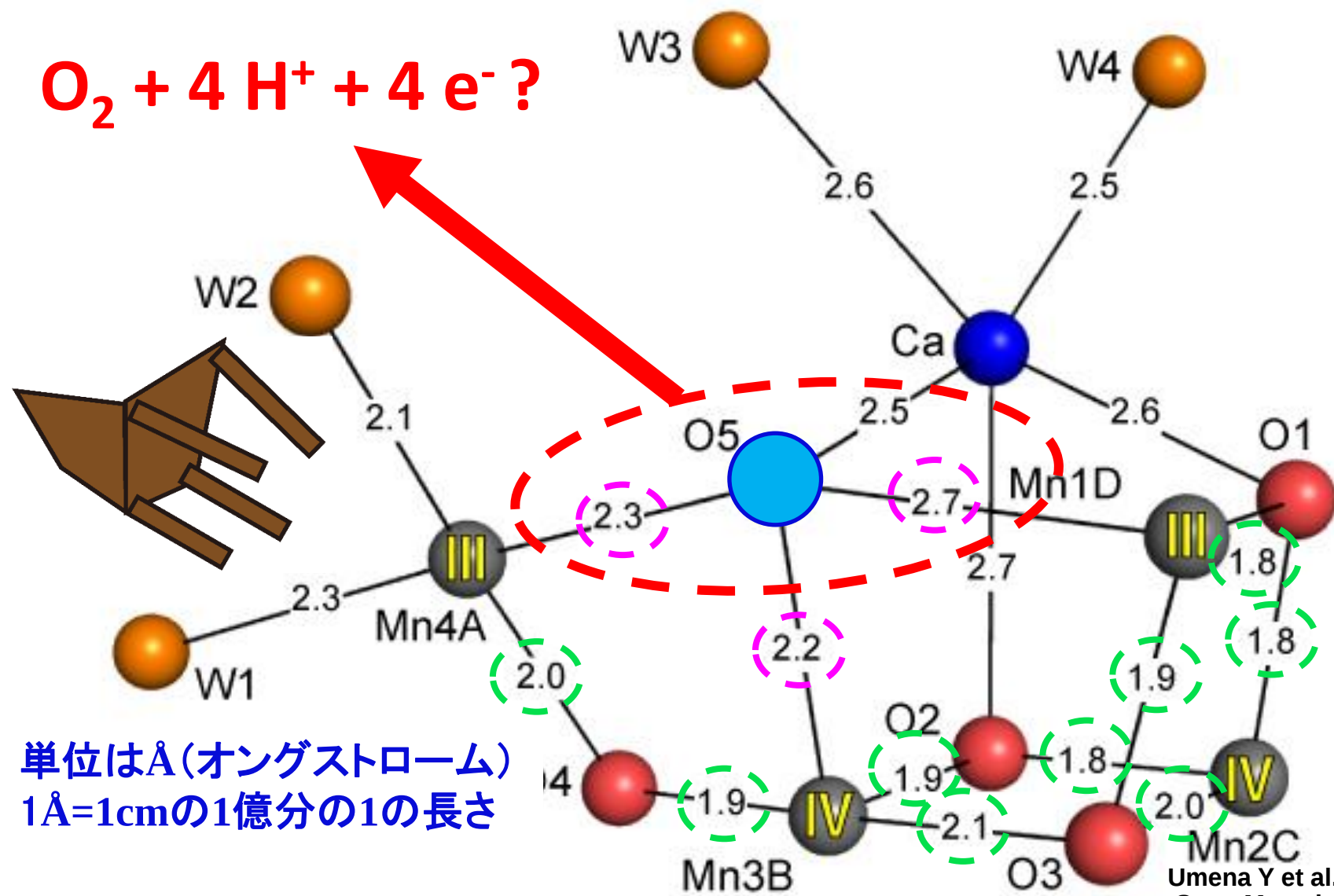
This structure isn't just essential for life; it may also hold the key to a source of clean energy.

この構造は単に生命の本質であるだけでなく、
クリーンエネルギー源のカギとなるかもしれない。

PSII's structure offers a window into a catalyst that is essential not only for past and present life on Earth but also perhaps for the future of civilization.

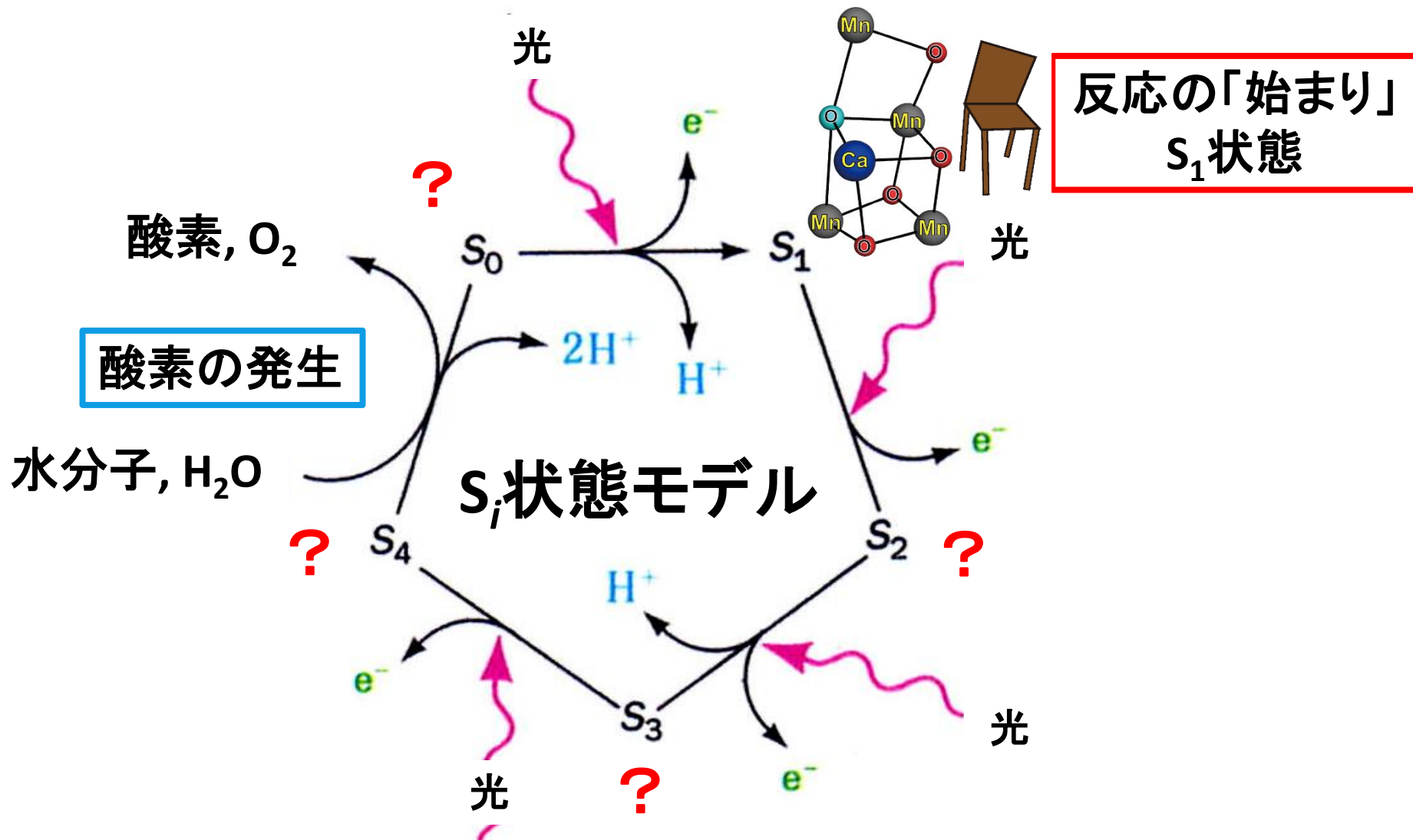
PSII(光化学系II)の構造は地球上の過去、現在の生命だけでなく、将来の文明社会にも不可欠な触媒への展望を開いた。

ゆがんだ触媒部分の特徴と構造から推察される反応機構



Umena Y et al. *Nature* (2011)
Suga M et al. *Nature* (2015)

光化学系IIで酸素が形成される反応機構



触媒は温和な条件下で、光を吸収して少しずつ形を変え
(10億分の1cm程度)酸素を形成する力を蓄える

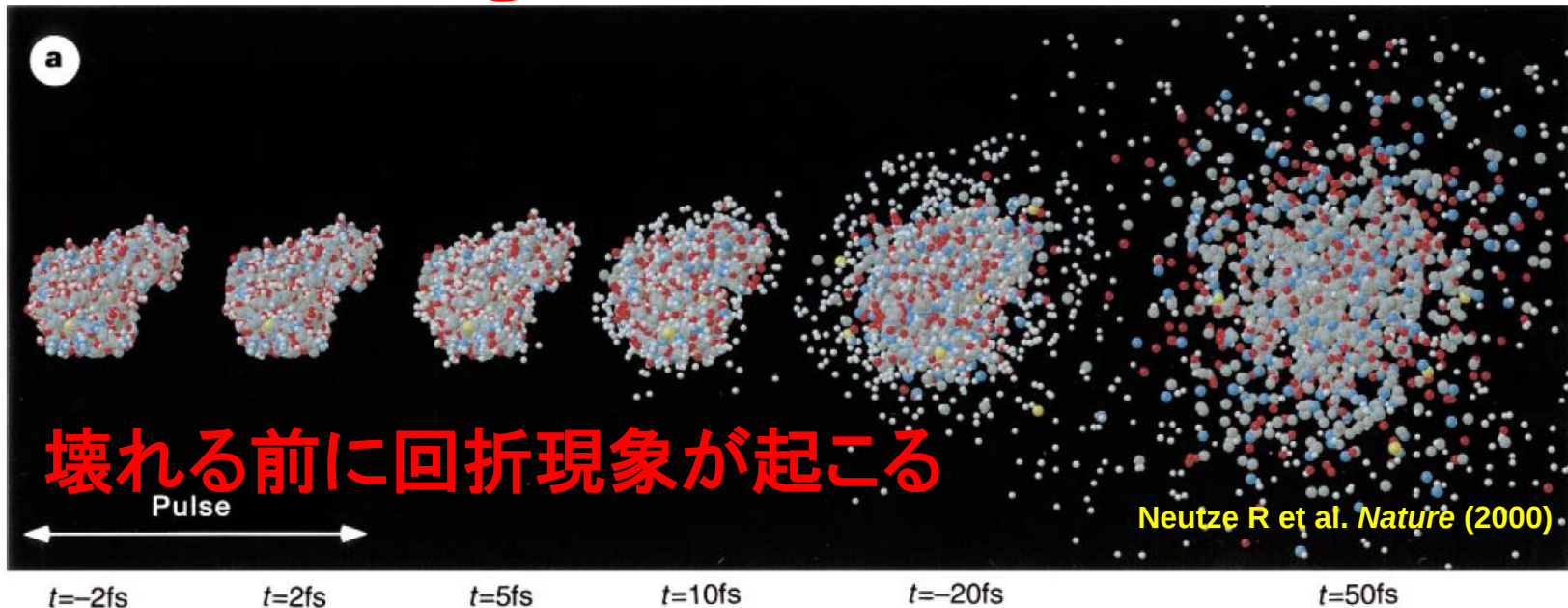
触媒構造の僅かな変化を検出するため量子ビームの技術(X線自由電子レーザー, XFEL)を使用

XFEL施設SACLA, 兵庫県
2012年供用開始

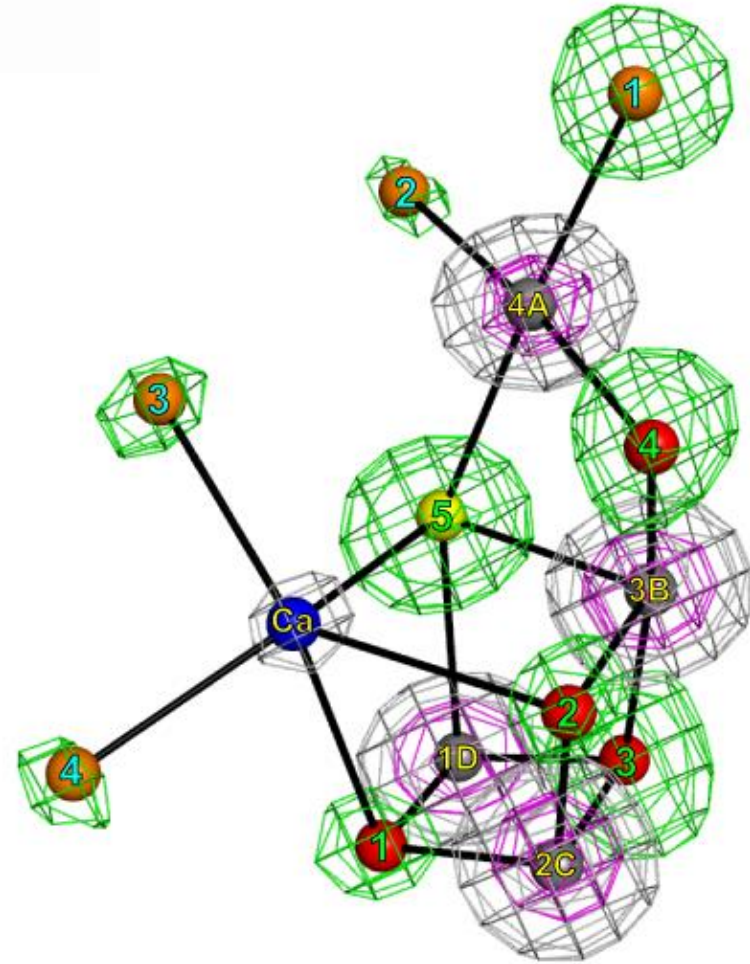
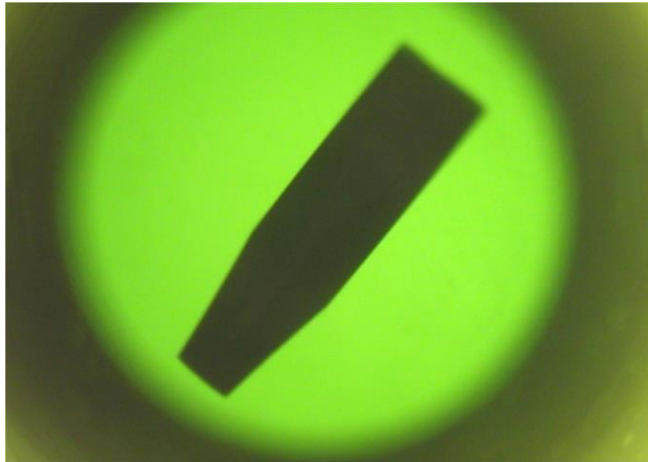


SACLAのレーザーX線の1パルス
発光時間 **10フェムト秒**
X線の量 3.5×10^{10} 個

X線による生体試料の損傷は光電効果によって発生する光電子がさらに水と反応して生成するラジカルなどによって起こる(ピコ秒単位)



量子ビームXFELの技術を用いて 放射線損傷の無い酸素発生触媒の形を決定

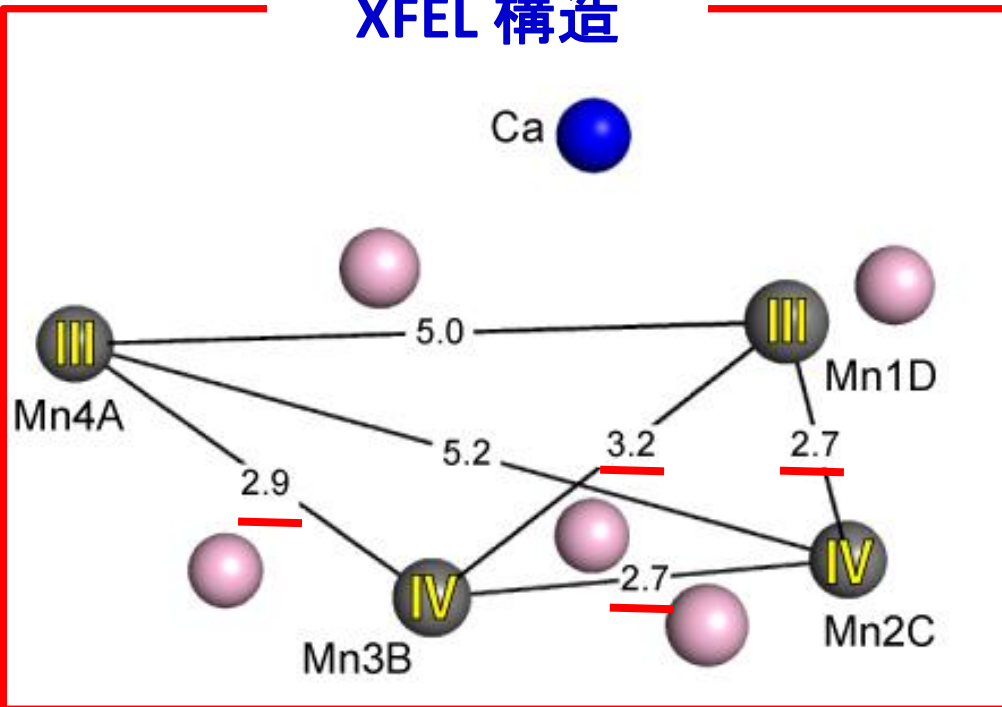


Suga M et al. *Nature* (2015)

光化学系IIを1.95 Åの高い解像度で解析 (2015年)

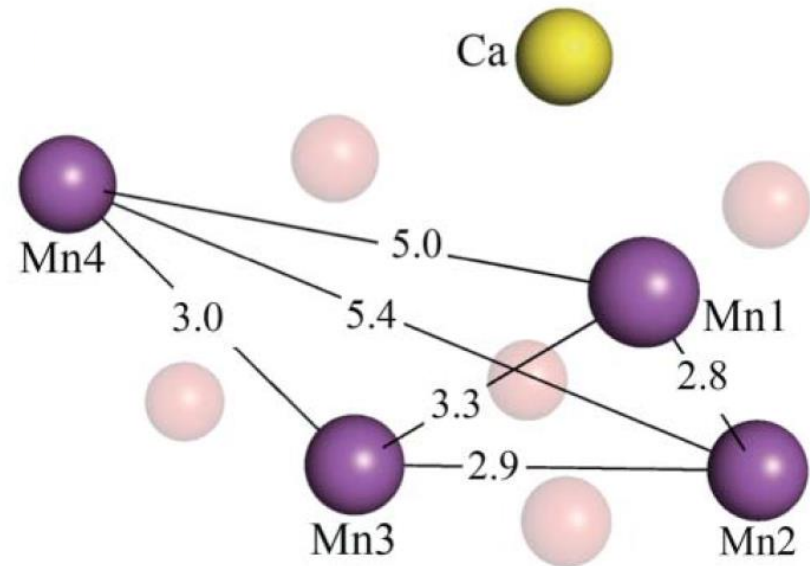
放射線損傷のない触媒構造からわかったこと:
触媒の全体的な形は同じであるが、原子間の距離がわずかに変化

XFEL 構造



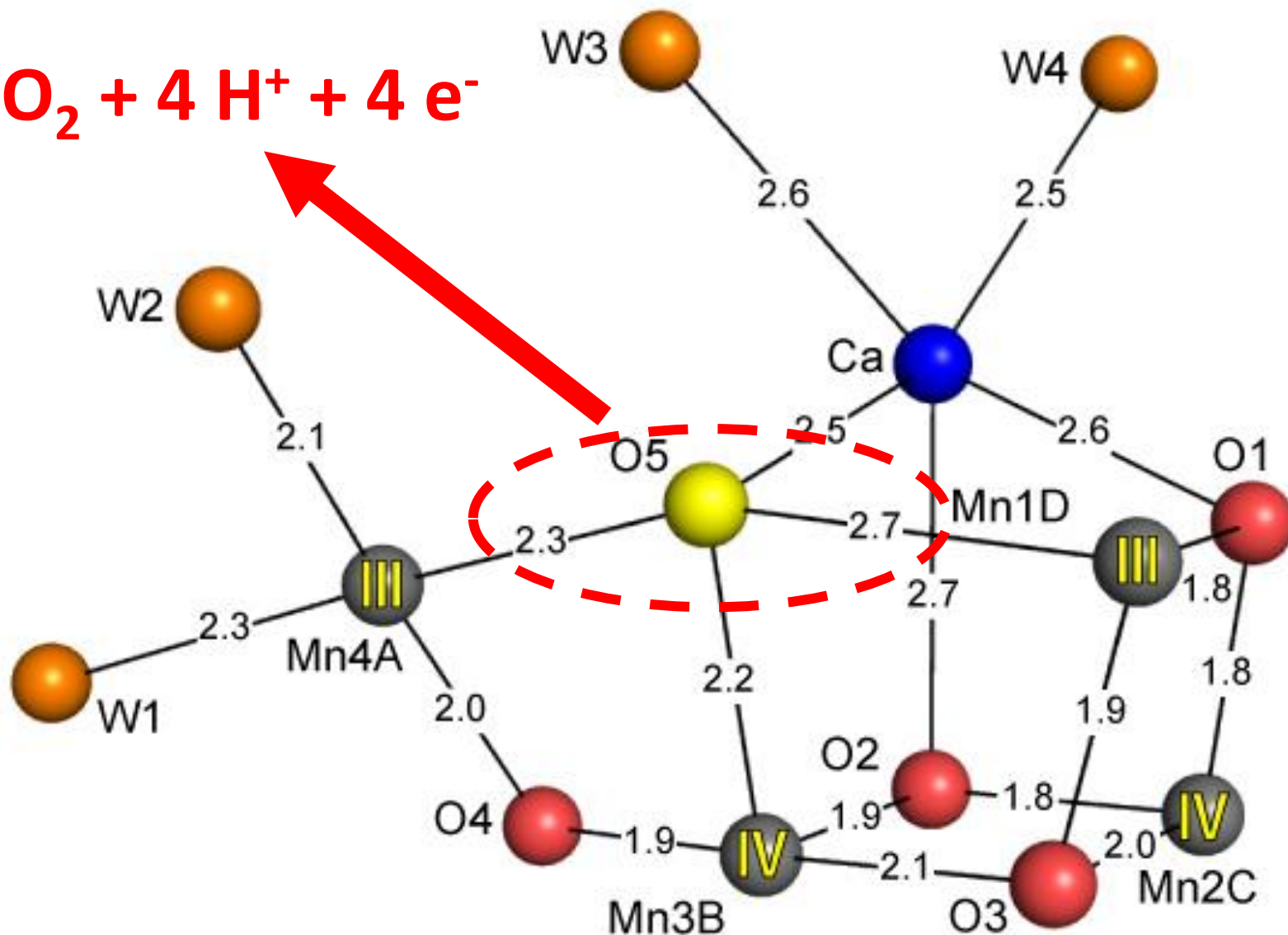
Suga M et al. *Nature* (2015)

放射光構造



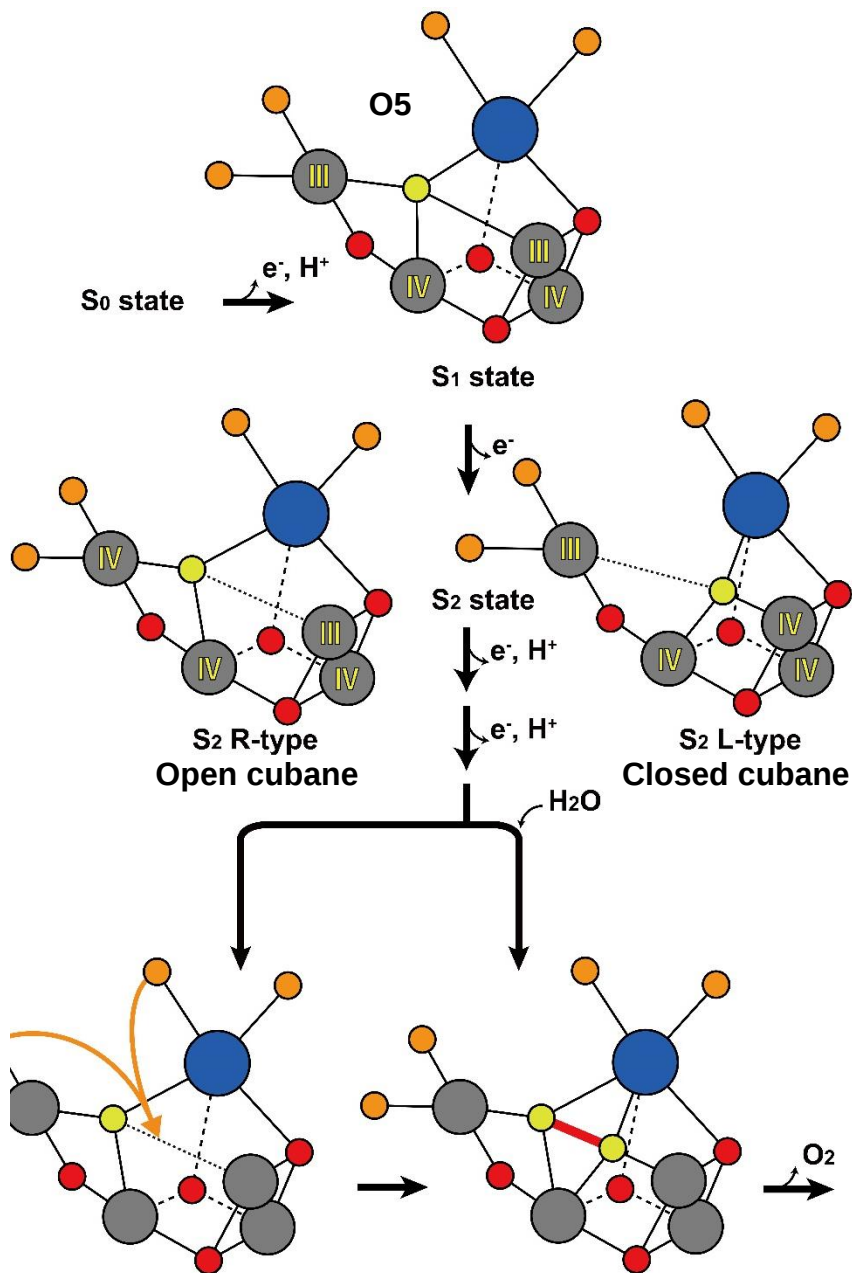
全てのマンガンとマンガンの距離は放射光で解析
された触媒の構造よりも0.1-0.2 Å短い

これは水分解の反応部位ではないか？



正確な構造から見えてきた触媒の特異な性質

考えられる反応機構



Suga M et al. Nature (2015)

O5とMnの距離が長い事からO5が酸素分子の材料(基質)となる反応機構が考えられた

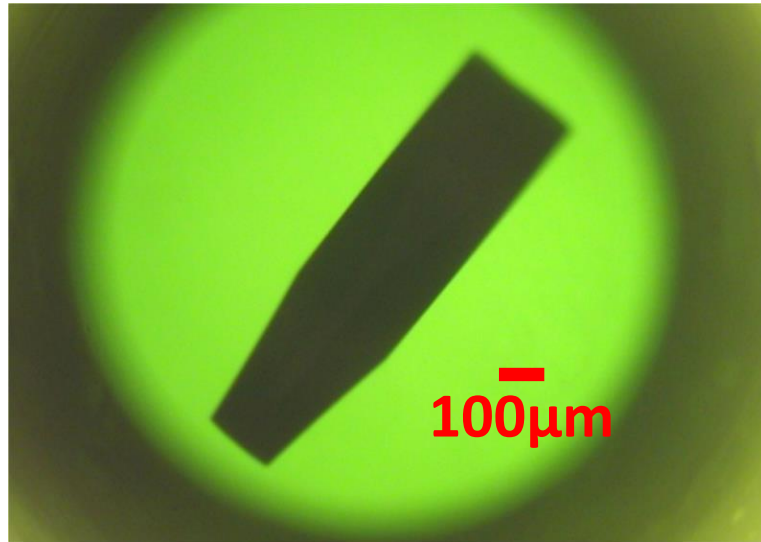
そのような反応機構が本当に機能するのか？

O5の周りには十分なスペースがないが、もうひとつの水分子はどのようにして供給されるのか？

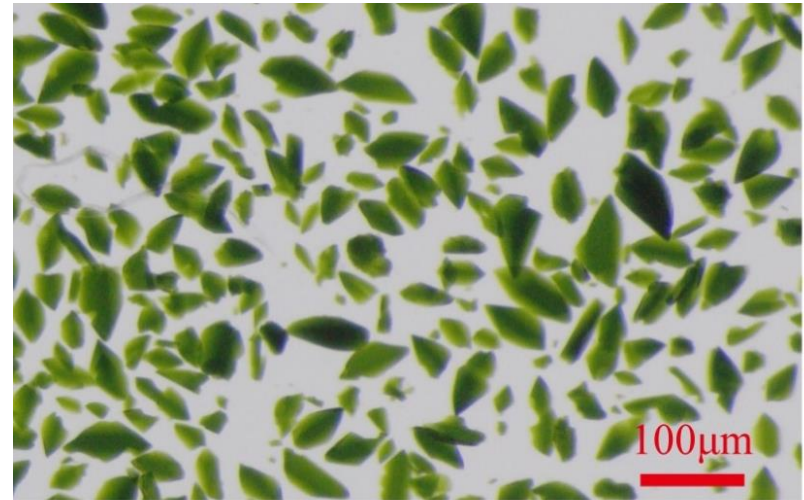
反応中間体の構造がなく、これらの問いに答えることができなかった

酸素を形成する反応の「途中」を捉えるために

2015年に用いた結晶

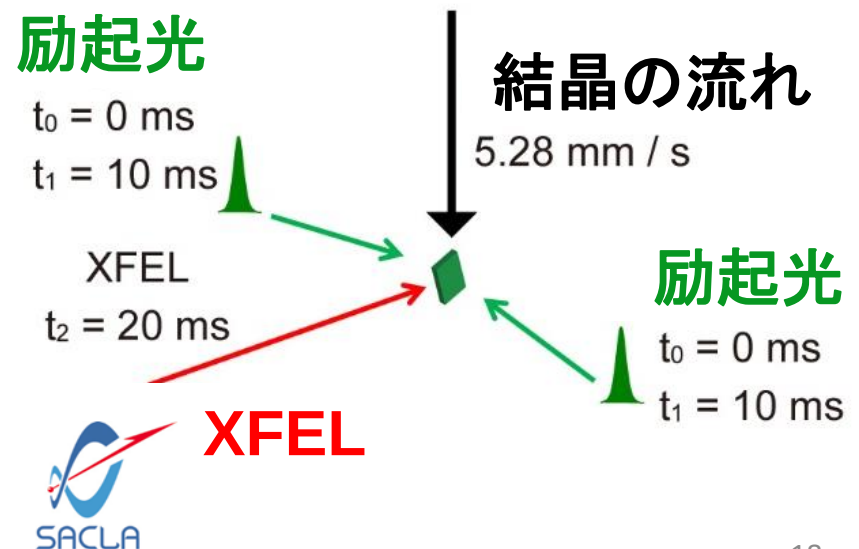


2017年に用いた結晶

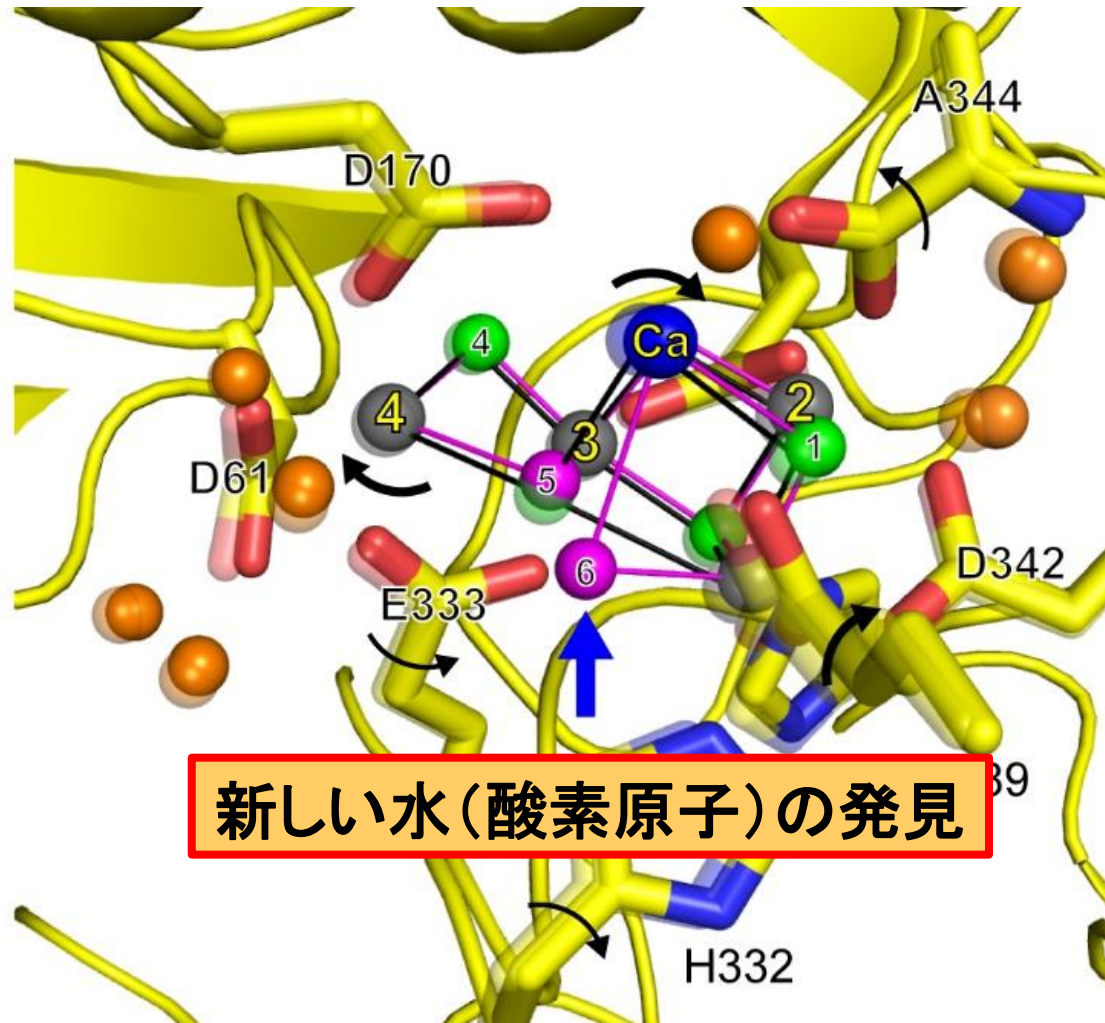


① 小さい光化学系IIの結晶に励起光を2発当て酸素形成の「直前」まで進ませた

② XFELをあてて立体構造を解析した



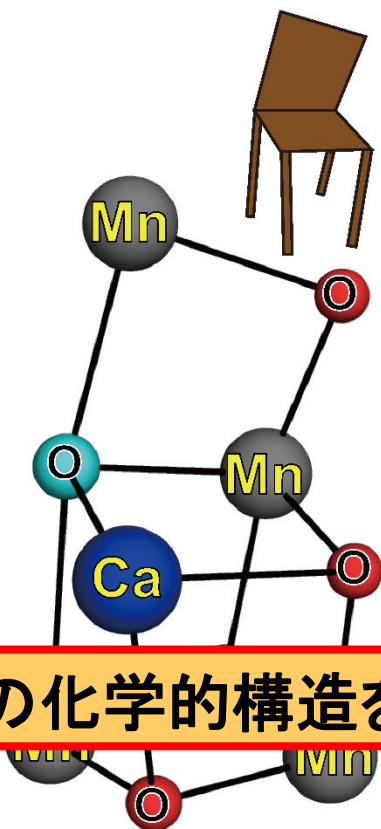
酸素発生の触媒構造の変化(2017年)



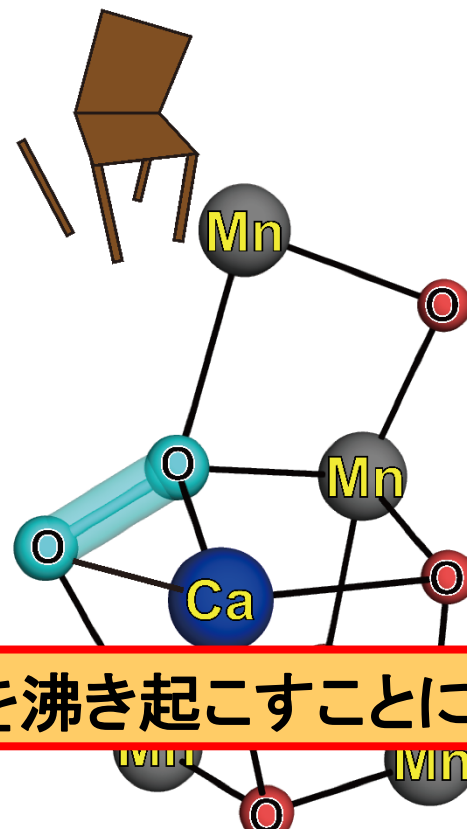
新しい水(酸素原子)の発見

ゆがんだイス型の触媒のかたちの変化(2017年)

反応の「始まり」の状態
 S_1 状態
 Mn_4CaO_5 クラスター



反応の「途中」の状態
(酸素が発生する直前)
 S_3 状態
 Mn_4CaO_6 クラスター

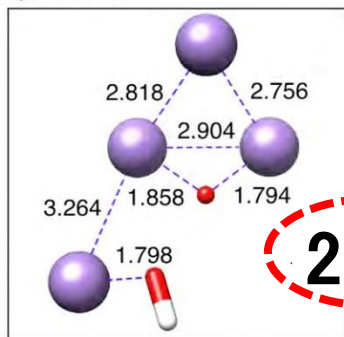


O5とO6の化学的構造を巡る活発な議論を沸き起こすことになった。

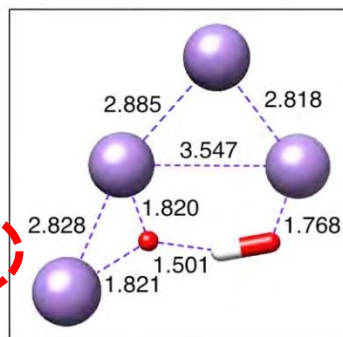
2017年の解析ではO5とO6との距離とその化学的な性質が不明であり, 4つの可能性があった。

Hydroxo/oxo: -O/OH-

hydroxo-oxo



H_{bridged}(closed)
[H₂O, HO⁻, H₂O, HO⁻]
(4444) 7{↑↑↑↑}

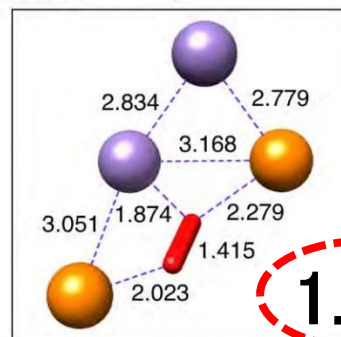


H(open)
[H₂O, HO⁻, H₂O, HO⁻]
(4444) 7{↑↑↑↑}

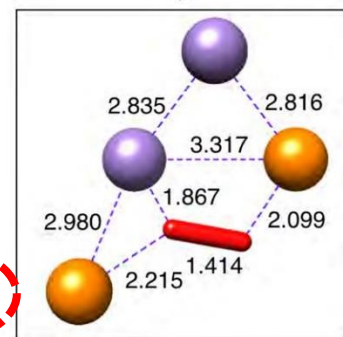
2.3Å

Peroxo: -O-O-

peroxo



P(closed)
[H₂O, H₂O, H₂O, O₂²⁻]
(3443) 7{↑↑↑↑}

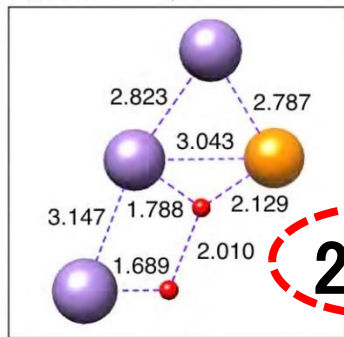


P(open)
[H₂O, H₂O, H₂O, O₂²⁻]
(3443) 7{↑↑↑↑}

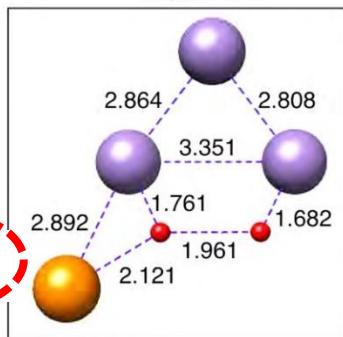
1.4Å

Oxyl/oxo: -O/O

oxyl-oxo



O*(closed)
[H₂O, H₂O, H₂O, O⁻]
(4443) 13{↑↑↑↑...↓}

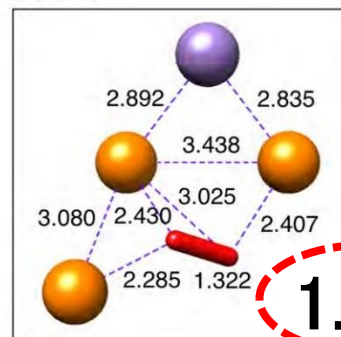


O*(open)
[H₂O, H₂O, H₂O, O⁻]
(3444) 13{↑↑↑↑...↓}

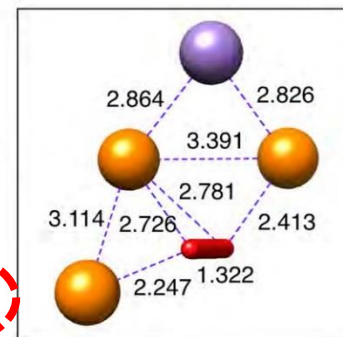
2.0Å

Superoxo: O=O-

superoxo



S_S
[H₂O, H₂O, H₂O, O₂⁻]
(3343) 1{↓↑↓↑...↓}



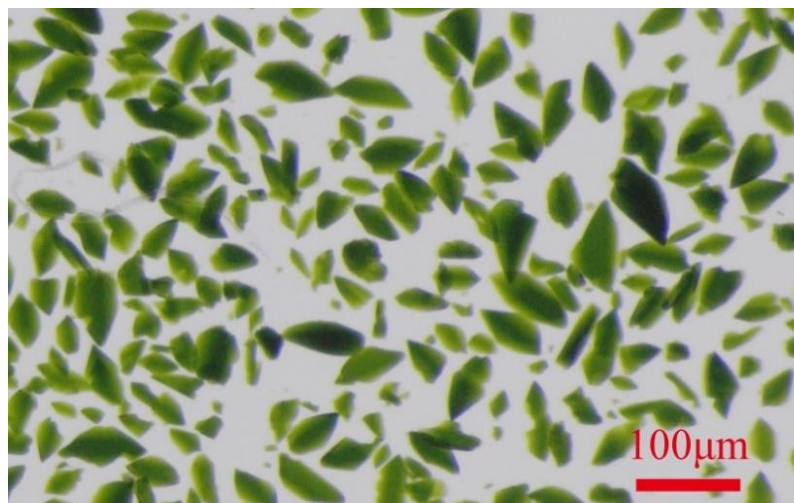
S_T
[H₂O, H₂O, H₂O, O₂⁻]
(3343) 3{↓↑↓↑...↑}

1.3Å

1Å(オングストローム)=1cmの1億分の1の長さ

固定ターゲット無損傷タンパク質結晶構造解析法の利用

2017年の方法



励起光

$t_0 = 0$ ms
 $t_1 = 10$ ms

XFEL
 $t_2 = 20$ ms

XFEL

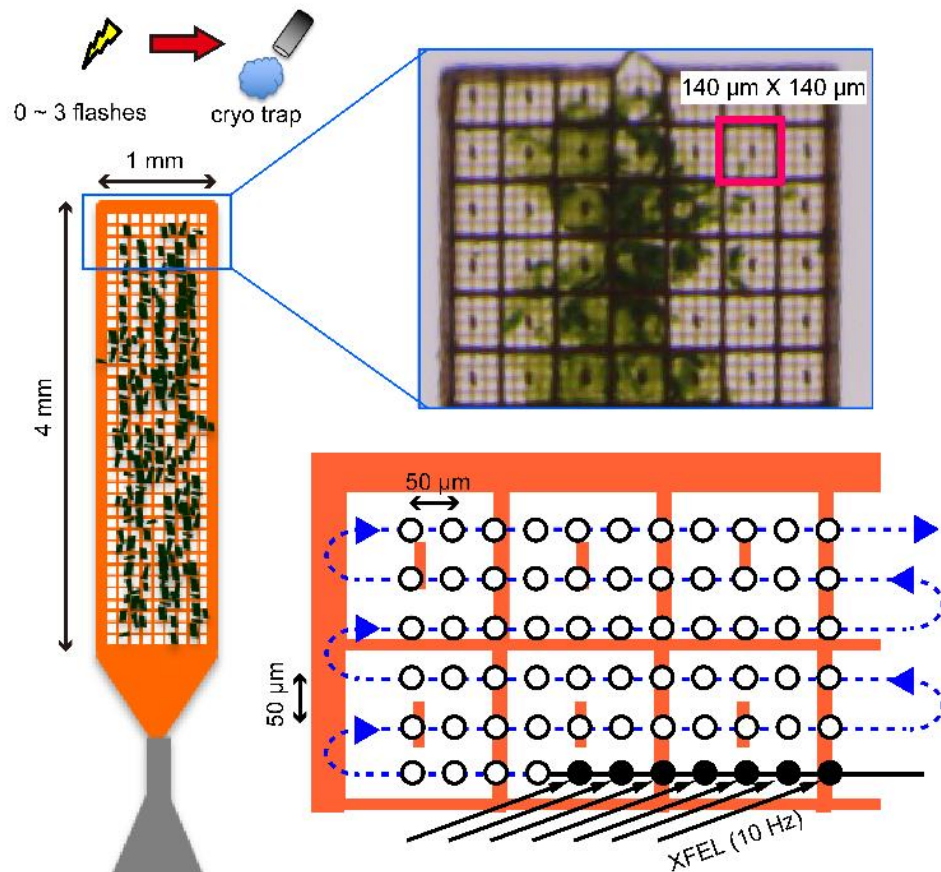
結晶の流れ

5.28 mm / s

励起光

$t_0 = 0$ ms
 $t_1 = 10$ ms

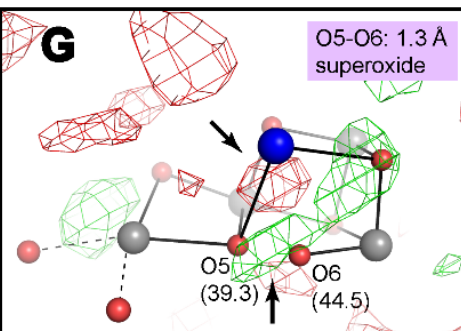
2019年の方法



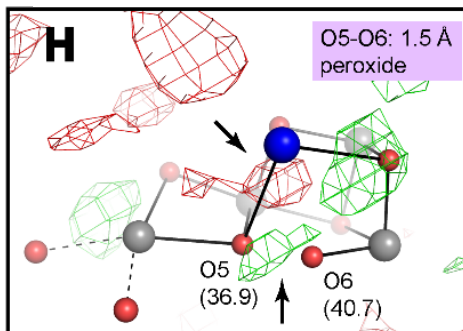
解像度が2.15Åに改善し，詳細な比較ができた

明らかとなった酸素原子O5とO6の距離および化学的性質

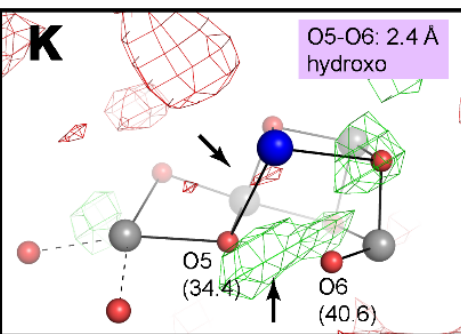
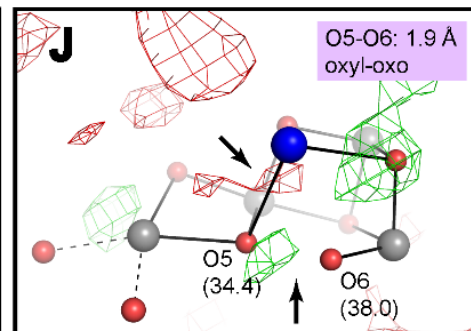
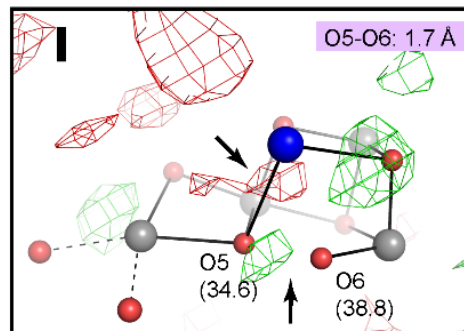
Superoxo: $\text{O}=\text{O}^-$
1.3 Å



Peroxo: $-\text{O}-\text{O}-$
1.5 Å



Oxyl/oxo: $-\text{O}/\text{O}$
1.9 Å

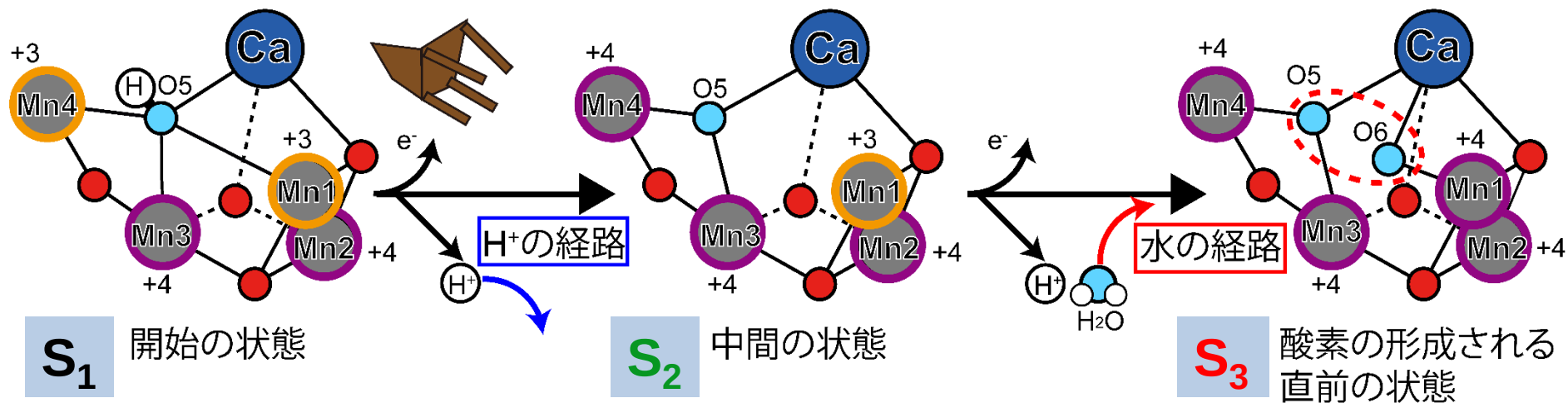


赤色と緑色のケージは解析のエラーを表す。
O5とO6の距離を1.9Åとした時にエラーが
最も小さいことが判明し、O5とO6の化学的
な性質が世界で初めて明らかになった。

Hydroxo/oxo: $-\text{O}/\text{OH}^-$
2.4 Å

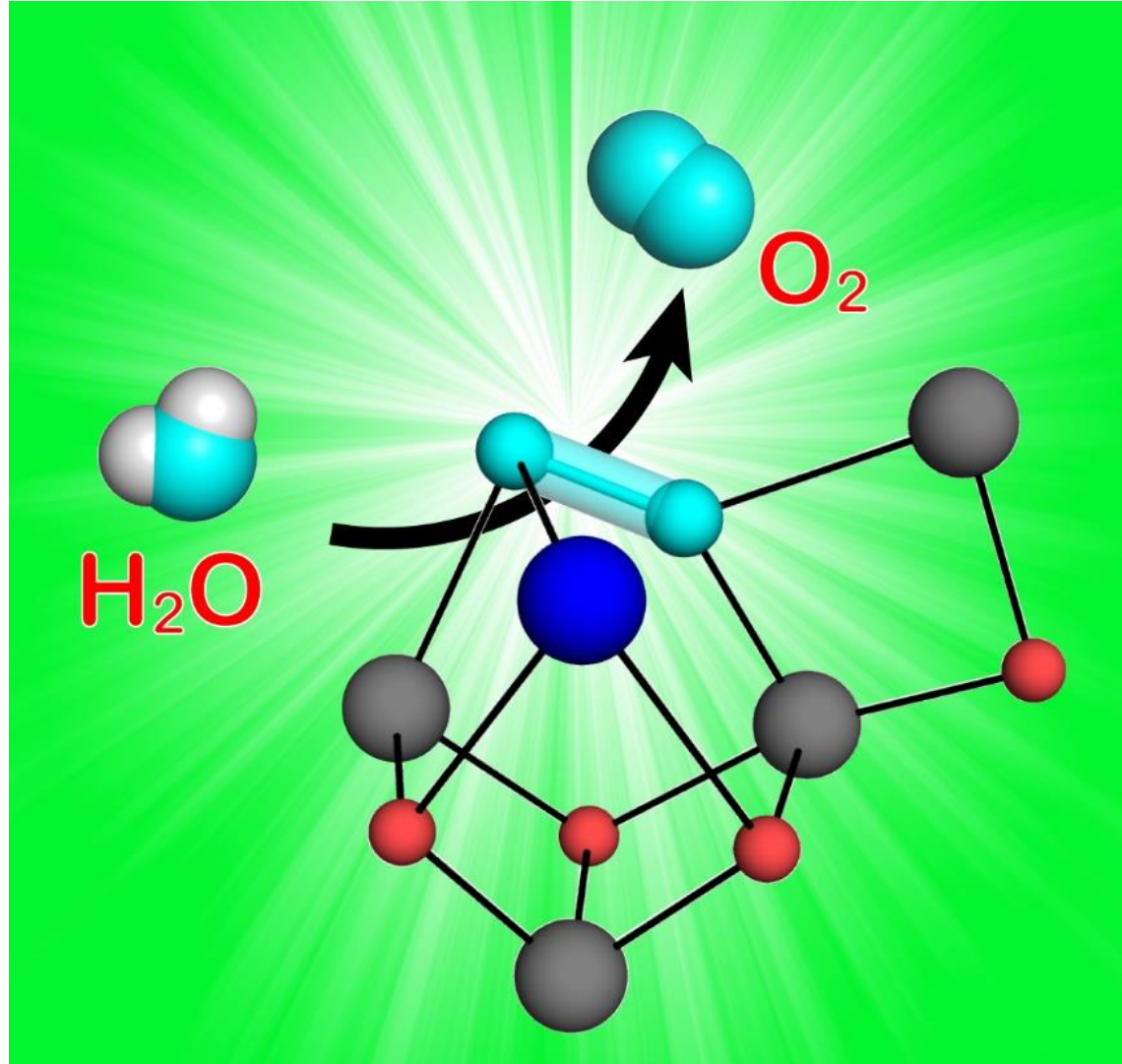
1Å(オングストローム)=1cmの1億分の1の長さ

酸素形成の反応における触媒構造の変化



酸素分子を形成するふたつの酸素原子O5とO6の化学構造、および水を運び入れるための経路が明らかになった。

光合成の酸素形成反応の道筋が明らかに



生物の生存を支える水分解触媒