

解説

光合成における酸素発生の反応機構

庄司光男¹, 磯部 寛², 重田育照¹, 中嶋隆人³, 山口 兆⁴

¹筑波大学

²岡山大学

³理化学研究所

⁴大阪大学

Photosystems are natural energy conversion systems evolved for over 2,700 million years. Among the photosystems, photosystem II (PSII) catalyzes the light-driven water decomposition reaction with the production of O₂, protons and electrons to reduce plastoquinone. The reaction is important not only for understanding natural photosynthesis but also for creating efficient artificial photosynthesis. In this review, PSII catalytic intermediate states and their reaction mechanisms elucidated by experimental and theoretical approaches are introduced mainly following the development of the X-ray crystallography. For the O₂ formation mechanism, two representative mechanisms, acid-base and radical coupling, are explained. Finally, we discuss the geometrical and electronic structures of inorganic model complex in comparison with those of the native catalytic center in PSII.

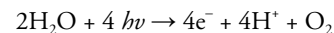
oxygen-evolving complex (OEC) / water splitting reaction / quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) / density functional theory

1.

光合成

植物, 藻類, シアノバクテリアは光合成を行っており, 効率的に光エネルギーを化学エネルギーに変換している. 光合成は光を直接利用している反応系: 光化学反応 (明反応) と, 二酸化炭素から糖を合成する反応系: 炭素固定反応 (暗反応) の2つに分けられる. 前者の光化学反応は細胞内の葉緑体チラコイド膜上で行われている. 光化学反応を構成するのは光化学系 II (PSII), シトクロム *b₆f* 複合体, 光化学系 I (PSI), ATP 合成酵素などの蛋白質複合体群である. PSII では光子を色素分子 (アンテナ分子, スペシャルペア) で吸収し, 反応中心クロロフィルから電子がプラストキノンに放出される. 反応中心クロロフィルには正電荷が残り, 電荷分離状態が形成される. 正電荷は Tyr 残基 (Y_Z) を一時的に酸化し, 次に Mn と Ca で構成される特殊な Mn クラスター (酸素発生中心) が酸化される. シトクロム *b₆f* 複合体は PSII からプラストキノンを介して電子を受け取り, プロトン濃度勾配を作る. PSI でも光吸収が行われ, 電子はフェレドキシンに移動する. フェレドキシンは還元物質 NADPH (還

元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸) の生成に寄与する. プロトン濃度勾配は ATP 合成のエネルギー源となる. このように光化学反応では光吸収から一連の化学反応が進行する. PSII における水分分解反応は



で記述される. 水分子が非常に安定であることから予想されるように, 本反応には非常に強い酸化力が必要である. 特に, 反応途中で生成してしまう可能性の有る H₂O₂ などは生体内では強い毒であるため, このような副生成物を極力生成させないで効率的に反応を起こさせる仕組みが PSII には必要である¹⁾.

今日では効率的なエネルギー変換やクリーンエネルギー (環境にも経済的にも優れた) の技術革新の創成が急務となっている. 生命が 27 億年以上の時をかけて進化・最適化させてきた光エネルギー変換技術は PSII に全て刻まれている. そのため, PSII の仕組み解明は, 生化学的重要性に留まらず, 人工光合成などすぐに社会に役に立つ分野に対しても根本的解決法や有益な設計指針を与えてくれるため, 極めて重要だと考

The Reaction Mechanisms of O₂ Formation in Photosynthesis

Mitsuo SHOJI¹, Hiroshi ISOBE², Yasuteru SHIGETA¹, Takahito NAKAJIMA³ and Kizashi YAMAGUCHI⁴

¹University of Tsukuba

²Okayama University

³RIKEN R-CCS

⁴Osaka University

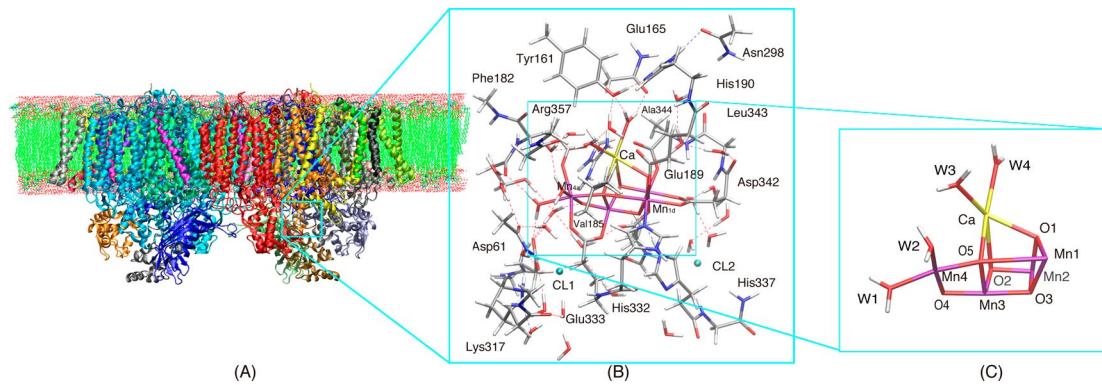


図 1

(A) 光化学系 II (PSII) の全体構造. チラコイド膜上に PSII は存在し, 上方がストロマ側, 下方がルーメン側. ルーメン側がチラコイド内部であり, Mn クラスターもこちら側に存在し, プロトンが貯められる. (B) 触媒反応中心近傍拡大図. (C) Mn クラスター (Mn_4CaO_5 骨格) 拡大図. “ゆがんだ椅子” を横から見ており, Ca, O5, Mn3, O2 が椅子の座面, Mn4, O4, Mn3, O5 が背もたれに相当する.

えられている.

本解説では PSII の水分解反応 = 酸素発生に関わる重要なトピックスについて記述した. 反応機構は未だ全て明らかになっているわけではなく, 現在も多くの研究がなされているため全ての研究を網羅することはできないが, 本分野における重要な研究についてまとめた.

2. 光化学系 II (PSII) の反応中心構造

PSII の原子分解能構造は 2011 年に梅名, 川上, 沈, 神谷らにより 1.9 Å 分解能で明らかになった²⁾. それにより反応中心の Mn クラスター (= 酸素発生中心, OEC) 骨格は Mn_4CaO_5 であることが明らかになった (図 1). それ以前は 3 Å 分解能であり, Mn クラスター骨格は Mn_4CaO_4 と帰属されていた³⁾. 周辺の水分子も見えていなかったため, 梅名らの研究で劇的に PSII 研究が進展した.

明らかになった PSII の Mn クラスター (Mn_4CaO_5) では酸素原子が 1 つ増え, O5 が導入された. 正確には以前の O4 が O5 に名前が変わり, 図 1C の O4 が新しく導入された. 大変興味深いことに, O5 原子周りの Mn-O 距離 (2.4 ~ 2.6 Å) は通常 Mn-O 距離 (1.8 ~ 2.0 Å) より長く, クラスター骨格がゆがんでいるように見える. そのため, Mn クラスターはゆがんだ椅子型構造と表現された. これには重要な意味がある. つまり, 不安定構造に容易に変化でき, 通常高い活性化エネルギーが必要な化学反応において高い活性が期待できる. さらに, Ca (Mn よりもイオン半径が大きい) を含むことやキューバン骨格だけでなく水分子の配位を多く持つ Mn4 (ダンダリング Mn) が存在す

ることは, 効率的な水分解反応のために何か特別な理由 (役割) が有るのではないと思われる.

発表されたクラスター骨格に関しては放射線損傷と O5 の帰属が度々議論になった. 確かに, Mn-O 距離が 2.1 Å と少し長い点や, 結晶構造の O5 は Mn1, Mn4, Mn3 からそれぞれ 2.6, 2.4, 2.5 Å の距離に在り, 宙に浮いたような位置に存在していたのは奇妙であった.

放射線損傷は, 結晶構造解析において高輝度の光 (放射光) が蛋白質結晶に照射されることで, 結晶水がイオン化されて生成する電子 (水和電子) や OH ラジカル, さらに連鎖して生成する酸素活性種の生成により引き起こされるとされている. 活性中心の Mn 原子は特に還元され易いため, 構造変化を受けたり壊されてしまっている可能性が有る. そのため, より還元された状態 (S_2) になってしまっているという説や結晶構造は安定な状態 (酸化数) になっていないという解釈が理論計算から提唱された⁴⁾.

これらの問題は菅らによる自由電子レーザー (XFEL) を用いた単結晶構造解析により根本的に解消された⁵⁾. 放射線損傷の時間スケールはピコ秒オーダーであり, パルス幅が数フェムト秒である XFEL では損傷を受けるよりも前に測定がなされるため, 損傷が無い構造が得られると考えられている (Diffraction before Destruction). シトクロム c 酸化酵素 (CcO) においても SACLA (SPRing-8 Angstrom Compact free electron LAser) による XFEL により, 酸化型 CcO の無損傷 (放射線損傷最小) の構造を得ることができている⁶⁾. PSII の無損傷構造は Mn-O 距離が 0.2 Å 程度短くなるだけで, 依然としてゆがんだ椅子型構造になっていることが報告された⁵⁾. O5 については依然とし

て結合が長いこと (Mn1, Mn4, Mn3 からそれぞれ, 2.7, 2.3, 2.2 Å の距離), oxo (O²⁻) ではなく OH⁻ になっているのではないかという解釈が成り立つ。

2017年には田中らにより, 放射光でもX線損傷をほとんど受けていない高分解能構造が報告されている⁷⁾。本構造はXFEL構造よりもさらに「無損傷」であり, さらにPSIIの2個のモノマーに存在するMnクラスターの差異も見えてきている。このようにMnクラスターの構造は着実に解明が進んでおり, 現在では極めて正確な結晶構造データを利用できるようになっている。

3. Kok-Joliot サイクル

PSIIにおける反応サイクルは1970年頃にKokとJoliotにより提案されたS状態遷移モデルが良く当てはまる(図2)。光による酸化をMnクラスターが4回受けることで1サイクルする機構であり, S₀からS₄までの状態を経由する。S₄状態は分光学的に捕捉されない仮想状態であるため, 括弧付きで示されている。Sの添字の数字が大きくなるにつれてMnクラスターの酸化数は1つずつ大きくなる。暗所で安定な状態はS₁であるため, 頂上のS₁から出発し, 右回りに1ステップずつ進む。S状態遷移の時間スケールや共役する脱プロトン化の挙動は時系列解析により正確に計測されている⁸⁾。そのため, 図2のようにSサイクルの外周に電子とプロトン移動も記載したモデルの方がより分かり易い。つまり, プロトンと電子はMnクラスターから順番に交互に取られていくようになっている^{9), 10)}。

PSIIは光吸収して電荷分離状態を形成し, まず始めにD1-Tyr161 (Yz) 残基を酸化する(アミノ酸残基番

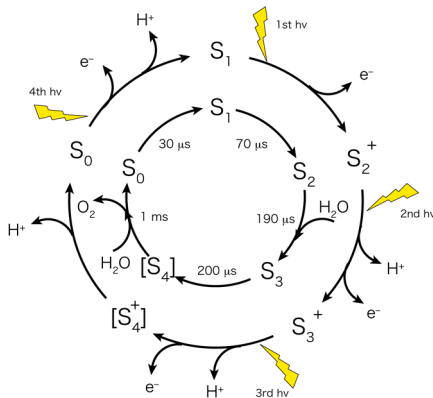


図2 Kok-Joliot サイクル。4つの光吸収とS状態遷移反応を表す。外側に共役するプロトン放出と電子移動過程も示している。酸素生成と放出はS₃→S₀過程に起こるとされている。

号は梅名らのシアノバクテリア由来のものを示す)。その後, YzはMnクラスターを1電子ずつ酸化する。少し不思議な点はS₁→S₂遷移では一電子酸化のみが起こり, 脱プロトン化は起こらない(観測されない)ことである。その後のS状態遷移(S₂→S₃, およびS₃→S₀)では, まず始めにMnクラスター近傍のプロトンが脱プロトン化されて, その後でMnクラスターからYzに電子移動が起こる順番になっていることが分かっている。これはYzが初めに酸化されることで電荷が正味1減ることになるので, それによる静電相互作用(電位)の変化によりMnクラスター近傍の脱プロトン化過程が電子移動よりも前に起こるという解釈がされている。ただし, Yzの酸化直後は低障壁水素結合を形成しているHis190にYzのプロトンが移動し, Yzラジカルが生成すると考えられる。Yzが還元されれば, Yzは再びプロトン化されて元に戻る。

S₁→S₂遷移では一電子酸化のみが起こるため, S₂, S₃, (S₄)では電荷が1つ多く溜まることになる。このことを反映し, 右肩に+を付けている。問題となるのは, 反応に用いる2つの水分子がどの段階でMnクラスターに挿入されるかである。図2では水分子挿入時期をS₂→S₃, S₃→S₀に1つずつとしたが, S₃→S₀に2分子入るという説も有り, 現時点ではどちらが正しいのかはまだ明確でない。

4. S₁状態のMnの酸化数(形式電荷)

S₁状態におけるMnの酸化数は(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4)の順番で(III, IV, IV, III)とされている。Mnに対する配位距離から考えてもこれが最も自然であると考える。これはhigh oxidation state paradigm (HOSP)に相当するのであるが, (III, IV, III, II)とするlow oxidation state paradigm (LOSP)説も存在する。PaceらによればMn X線分光法からは現在でもLOSPが妥当で

S state	LOSP	HOSP
S ₀	III, III, III, II	III, IV, III, III
S ₁	III, IV, III, II	III, IV, IV, III
S ₂	III, IV, III, III	III, IV, IV, IV (IV, IV, IV, III)
S ₃	III, IV, III, IV	IV, IV, IV, IV

図3 Mn酸化数変化(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4)。LOSPとHOSPのMn酸化数帰属の違い。全酸化数が偶数(2)ずれるのはESRで正確に最安定スピン状態が測定できるためである(S₁はS₁=0もしくはS₁=1が最安定)。

あると結論づけている¹¹⁾。LOSPに従えば、S状態遷移によりMn2とMn4の酸化数が増加していく(図3)。一方HOSPではMn1, Mn3, Mn4の酸化数がIIIからIVに1つ増加し、Mn2はIVで変わらない。多くの実験ではHOSPを支持する結果となっているが、今でもLOSPは度々話題となる説である。

5. EXAFSによるMn-Mn距離変化

Mnクラスター構造の変化は、高分解能結晶構造が解明される前からEXAFSにより重原子間距離変化が観測されていた。これらの実験だけでは全体構造を決定的に構築できるわけではないのだが、かなり有益な情報を提供してきたことは間違いない。EXAFSから、S₁状態で短いMn-Mn距離(2.7 Å)が3本、長いMn-Mn距離(3.3 Å)が1本ずつ存在することが分かっていた。短いMn-Mn距離はMn1-Mn2, Mn2-Mn3, Mn3-Mn4に、長いMn-Mn距離はMn1-Mn3に相当している。S₂状態では短いMn-Mn距離(2.74 Å)が3本、長いMn-Mn距離(3.30 Å)が1本存在し、ほとんど変化が見られない。一方、S₃状態は最も大きく変化し、その帰属は1つに決まらない。2.75 Å 2本, 2.79 Å 1本, 3.26 Å 1本とするか(S3_fitA), 2.72 Å 2本, 2.82 Å 2本とする(S3_fitB)解釈が存在する¹²⁾。もしもS₃状態でクラスター構造が変化しないならば、ヤーンテラー軸を持つMn(III)が無くなり、全てMn(IV)になるだけであるので、Mn-Mn距離は単純に短くなるだけである。しかしながら両帰属ともそうはなっていないことは、S₃状態で酸化数変化だけではなく、何らかのクラスター構造変化が起きていることが示唆される。

6. S₃状態の構造

2014年にFrommeらにより、5.5 Å分解能ではあるが、S₃構造の解析結果が最初に発表された¹³⁾。彼女はPSIIの微結晶をノズルから垂らし、レーザーパルス光を2回照射した後に、シリアルフェムト秒X線レーザー(SFX)を用いて回折像を得ている。その結果、Mn4サイトがキューバンから伸びる方向に動き、基質水分子が結合した可能性が有ることを指摘した。また、Mnクラスター骨格の大きな構造変化のみならず、Mn4周辺の蛋白質(CD loop, AB loop)も移動する結果となった。一方、2014年のYachandraらBerkeleyのグループは5.2 Å分解能で、2フラッシュ後(S₃)と3フラッシュ後(S₄)の構造を報告した¹⁴⁾。彼らの結

論は全く逆であり、3フラッシュ初期(250 μs)まではO-O結合など大きな構造変化が見られないという結果であった。2016年に同Berkeleyグループは2.25 Åの高分解能で2フラッシュ後(S₃状態)の構造を報告した¹⁵⁾。このときもMn4サイトが少し動くという結果になった。2017年に沈グループの菅らはSACLAのXFELを用いてS₃構造を2.35 Å分解能で解き、O5サイト近傍に酸素原子(O6)が挿入されることを報告した¹⁶⁾。本結果は従来からの理論結果とおおむね一致するが、S₃状態ですでにO-O結合ができている(O-O結合距離が1.5 Å)という結果に関しては異なっている。しかしながら、S₂→S₃で水分子(O原子)がクラスターに入ってくることを初めて捕らえた結果であり、S₃構造解明における非常に大きな進展がなされたことは確かである。

7. 理論研究:S₂→S₃遷移反応

理論研究では主に密度汎関数法(DFT)を用いてMnサイトの電子状態が解析されてきている。量子古典混合法(QM/MM法)ではMnクラスター周辺の蛋白質環境を古典力場で取り扱うことで、PSII蛋白質を考慮した全体の計算ができるようになっている。

S₃状態についてはSiegbahnによるモデルと、Coxによる磁気共鳴分光法の解析により、Mn1サイトにOHが挿入されるという報告が2014年になされている¹⁷⁾。我々も理論計算を行っていたが、確かに、Mn1にOHが配位した構造は計算上極めて安定であることは確認できた。そこで我々は水分子がどのように挿入されるのかについてQM/MM法でより詳しく理論研究を進めた。Siegbahnの説ではS₂状態ですでにMn1サイト近傍に水分子が存在し、S₃状態で水が挿入するという機構¹⁸⁾になっていたが、色々理論的に検討してみた結果、Caに配位している水(W3)がMn1もしくはMn4に配位する変化を経由し、最終的にMn1サイトのOH化がなされる2つの経路を見つけた¹⁹⁾。素反応の反応障壁を検査すると、Mn4サイトに挿入された方がより安定であった。Mn1サイトに水を挿入する経路はO5を経由してプロトンを移動させる必要が有るが、その反応障壁はより高くなることが明らかとなった¹⁹⁾。

一方Caponeらは、O4に水素結合している水が脱プロトン化を伴いながらMn4に配位し、W1がW2位へ、W2がO5位へ、O5がMn1側に移動していくことでS₃でMn1にOH挿入がなされる機構を計算科学的に示した²⁰⁾。この説はS₃状態への変化初期にO4

周辺の水分子が無くなることや O4 から始まる水素結合経路の存在, Mn4 の位置が動くという SFX 結晶構造解析の結果とも整合しているようにも思える. Brudvig らは, この Mn4 周りの水分子が回転する機構をメリーゴーランドに見立てて, carousel 機構と呼んでいる²¹⁾. Pantazis らも, メタノールが O4 近傍に水素結合し, Mn クラスターのスピンの状態に影響をおよぼすために, O(4) 側から水が挿入する機構を指摘している²²⁾.

8. 理論研究: S₃ → S₁ 反応 (O-O 結合形成)

O-O 結合形成の反応機構については, これまでに非常に多くの説が提案されてきた. しかしながら, O-O 結合形成という観点からすると, (1) ラジカルカップリング機構と (2) 酸塩基機構の 2 つに分類される (図 4). 両機構の違いの 1 つは O-O 結合形成時のプロトンの有無である. 電子状態的な説明では, ラジカルカップリングは 2 つの O_{oxo} が σ 結合を形成する機構であり, 酸塩基機構は電子の受け手となる酸である O_{oxo} と電子を与える塩基である hydroxo (OH) が結合する機構である. Mn(V)=O は Mn(IV)-O・ と同じで電子配置のみが異なるだけで等価である. ラジカルカップリングは O-O 結合形成時の障壁が酸塩基よりも低い, 初めに H を取るエネルギーが必要であるから, トータルでどちらが有利であるかは必ずしも自明ではない. しかしながら oxo が 2 つ生成される状況であればラジカルカップリングは酸塩基機構に比べてずっと起こりやすい (反応障壁が低い). ラジカルカップリングを早くから提唱してきて有名なのが Siegbahn であり, 要約すると図 5 のようなサイクルになる¹⁸⁾.

一方で, 酸塩基説に則れば, OH は多く存在するし, O_{oxo} も O5, O4, OW2 が有り得るため, 様々な組み合わせが考えられる. 代表的な反応経路を図 6 にまとめた. 酸塩基説は Mn クラスター骨格を大きく壊

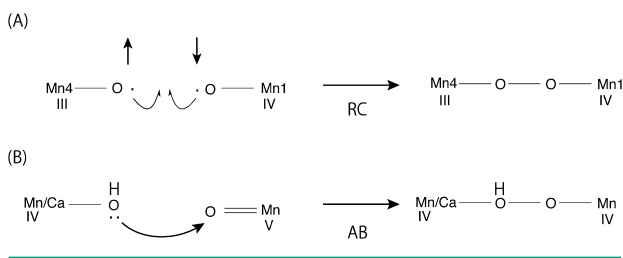


図 4 O-O 結合形成の反応機構. (A) ラジカルカップリング (RC), (B) 酸塩基 (AB) 機構.

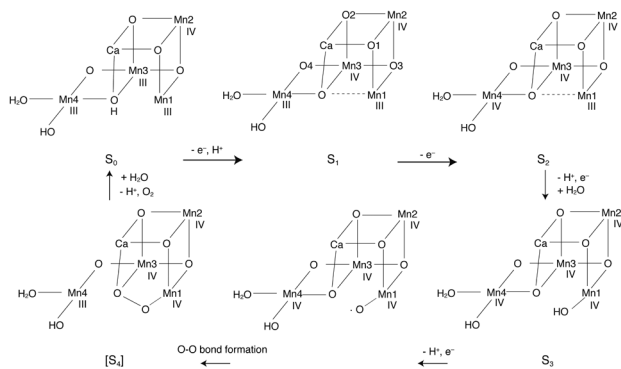


図 5 ラジカルカップリング機構における S 状態変化.

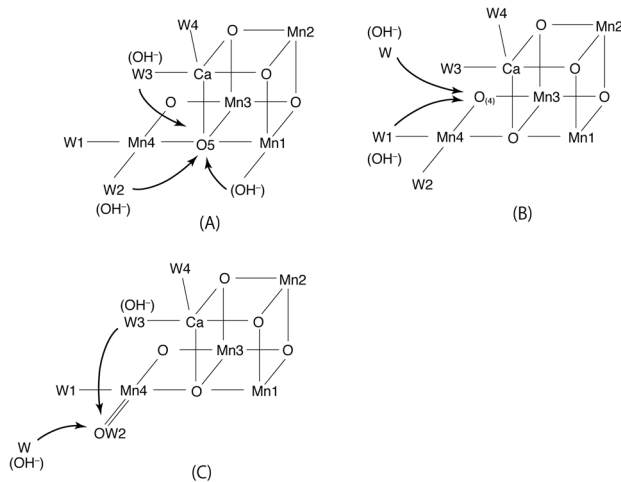


図 6 酸塩基機構で可能な O-O 結合形成可能な 2 つの酸素. (A) - (C) は求核攻撃を受ける酸素原子で分類している.

さず, 活性な oxo ラジカルを多く作らないために反応を制御し易いため, O-O 結合に必要な高い反応障壁を下げる事ができる仕組みが存在するならば十分有り得る機構である.

これらは非常に大まかな説明であるので, より詳細を詰めていくと幾つもの理論的検討課題が依然として残されている²³⁾. 磯部らは, S₃ 状態に他の準安定構造が存在することを指摘しており, そのような状態を経由する反応経路の方が, 近年の様々な実験結果を上手く説明できるようにも思われる²⁴⁾. ただ, XFEL の利用により S₃ 構造を直接観測することができるようになってきたのもここ 2, 3 年でであり, 更なる技術進歩により, より正確に中間状態 (S₃, S₄) の構造が解明される日が来るのも, これまでの進歩の速さから推測するとそう遠くないのかもしれないとも思えてくる. 今後の理論・実験双方の進展が期待される.

9. 錯体での Mn クラスターの構築

天然系の光合成のみならず、人工光合成も近年大変注目されている。例として、PSII の Mn クラスターを模倣した錯体について紹介する。構造モデル錯体は構造、物性が天然系に比べて格段に正確に決定できるため、合成できれば極めて貴重な結果を得ることができると見なせる。

$[\text{Mn}_3\text{CaO}_4]$ キュバン骨格については Kanady らや Mukherjee らにより $[\text{Mn}(\text{IV})_3\text{CaO}_4]$ 骨格を持つモデル錯体が合成された^{25), 26)}。Mukherjee らの錯体は $S_T = 9/2$ であり、Mn 間に働く強磁性的相互作用が支配的になっている。Mn-Mn 距離は 2.73, 2.76 と 2.86 Å であり、PSII Mn クラスターで見られる短い方の Mn-Mn 距離に近い、良いモデル錯体と言える。

2015 年には Zhang らにより、 $\text{Mn}[\text{Mn}_3\text{CaO}_4]$ 骨格を持つ、つまり初めて Mn4 を保有する構造モデル錯体 ($[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{Bu}^i\text{COO})_8(\text{Py})(\text{Bu}^i\text{COOH})_2]$) (Zhang 錯体) が報告された²⁷⁾。酸素発生に関しては連続して利用することができないものの、天然系と非常に多くの類似点が存在することが報告された。つまり、安定状態は $\text{Mn}(\text{III})_2\text{Mn}(\text{IV})_2$ の形式電荷状態であり、4 つの酸化状態 (S_0, S_1, S_2, S_3) を電気化学的に取りうること、 S_1 状態で $S_T = 1$ 、 S_2 状態で $g = 2$ と $g = 4.9$ の EPR シグナルを示す ($S_T = 1/2$ と $S_T \geq 3/2$) ことなど、天然系に極めて類似した性質を持っていることが示された。そのため、我々はより詳しい電子状態解析を実施してみた^{28), 29)}。

まず、安定な電荷状態であるが、(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) の順番で Zhang 錯体は S_1 で (III, IV, IV, III)、 S_2 で (III, IV, IV, IV) と (IV, IV, IV, III) の 2 つ ($S_2\text{-R}$ と $S_2\text{-L}$)、 S_3 で (IV, IV, IV, IV) となり、天然系 (PSII-OEC) と完全に一致する結果が得られた。最安定非制限スピン状態は S_1 で ($\uparrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow$)、 $S_2\text{-R}$ で ($\uparrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow$)、 $S_2\text{-L}$ で ($\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow$)、 S_3 で ($\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow$) であり、PSII とは $S_2\text{-R}$ 以外で同じになった。 $S_2\text{-R}$ で異なる理由は、Zhang 錯体の Mn1-O5, Mn4-O5 距離はそれぞれ 1.8, 2.4 Å と短くなっており、Mn1-Mn4 間に反強磁性的相互作用が強く働くことが主な原因であった。また S_2 状態で得られる $S_2\text{-R}$ と $S_2\text{-L}$ の 2 つの状態については、PSII-OEC で見られる O5 の大きな構造変化に比べると Zhang 錯体では非常に限られていた。これらの原因として、Zhang 錯体では O4 が無いために、Mn1-Mn4 距離が近くなってしまっていることが挙げられる。実際、計算モデルを構

築し、Zhang 錯体に O4 を導入してみると、Mn1-Mn4 距離は 3.7 Å から 4.7 Å に伸び、PSII-OEC の 4.9 Å と非常に近くなることが分かった。O4 が無い Zhang 錯体は、2004 年の Baber らによる PSII 構造 (London 構造)³⁾ と同一骨格になっているので、London 構造に対するモデル錯体と言った方が適切なのかもしれない。

これらモデル錯体による研究は天然系を精密に評価していく際に非常に参考になるため、モデル錯体の合成は極めて重要である。また自由に配位子を変化させたりすることがさらに可能になれば、反応機構に対しても実験的に明確に解明できる可能性が有るため、今後の発展が期待される。

10. まとめ

本稿では光合成光化学系 II における酸素発生の反応機構に関連する最近の研究についてまとめた。反応機構を説明するためには結晶構造、電荷状態、構造変化についての代表的研究を解説する必要があると思われ、歴史的順序で概説した。現在、人工光合成分野は盛んに研究されている。そのため、モデル錯体との高い類似性を説明するのが重要と思われ、蛋白質ではないモデル錯体での話題を最終節に選んだ。

光合成研究は現在極めてホットで、本当に注目されていると思う。その源流は、やはり 2011 年の梅名らによって、高分解能結晶構造が決定され、活性中心の分子構造基盤が構築されたことが大変大きい。その後も引き続き菅、沈らにより無損傷構造や S_3 構造が発表されるなど、日本の研究者により革新的研究進展がなされてきていることは賞賛すべきことである。今後も光合成分野は科学研究分野の最先端技術が集結し、劇的に進展していくと予想される。また人工光合成分野や実用化・事業化の発展も期待される。近年の研究進展 (特に人工光合成) については井上らによるブルーボックスが大変参考になる³⁰⁾。このように光合成分野では劇的な研究の進展がなされているため、当分目が離せなさそうである。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、JSPS 科研費 (24000018, 17H04866, 18H05154) の助成を受けました。また、それらの計算機資源には、筑波大学 CCS 学際共同利用、分子科学研究所、HPCI から御支援頂きました。深く感謝致します。

文 献

- 1) 杉浦美羽ら編 (2015) 光合成のエネルギー変換と物質変換, 化学同人, 京都.
- 2) Umena, Y. *et al.* (2011) *Nature* **473**, 55-60. DOI: 10.1038/nature09913.
- 3) Ferreira, K. N. *et al.* (2004) *Science* **303**, 1831-1838. DOI: 10.1126/science.1093087.
- 4) Kurashige, Y. *et al.* (2013) *Nat. Chem.* **5**, 660-666. DOI: 10.1038/nchem.1677.
- 5) Suga, M. *et al.* (2014) *Nature* **517**, 99-103. DOI: 10.1038/nature13991.
- 6) Hirata, K. *et al.* (2014) *Nat. Methods* **11**, 734-736. DOI: 10.1038/nmeth.2962.
- 7) Tanaka, A. *et al.* (2017) *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 1718-1721. DOI: 10.1021/jacs.6b09666.
- 8) Noguchi, T. (2015) *Biochem. Biophys. Acta* **1847**, 35-45. DOI: 10.1016/j.bbabi.2014.06.009.
- 9) Dau, H., Hauman, M. (2007) *Biochem. Biophys. Acta* **1767**, 472-483. DOI: 10.1016/j.bbabi.2007.02.022.
- 10) Grundmeier, A., Dau, H. (2012) *Biochem. Biophys. Acta* **1817**, 88-105. DOI: 10.1016/j.bbabi.2011.07.004.
- 11) Catt, P. *et al.* (2011) *J. Photochem. Photobiol. B* **104**, 80-93. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2011.02.008.
- 12) Lohmiller, T. *et al.* (2015) *J. Phys. Chem. B* **119**, 13742-13754. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03559.
- 13) Kupitz, C. *et al.* (2014) *Nature* **513**, 261-265. DOI: 10.1038/nature13453.
- 14) Kern, J. *et al.* (2014) *Nat. Commun.* **5**, 4371. DOI: 10.1038/ncomms5371.
- 15) Young, I. D. *et al.* (2016) *Nature* **540**, 453-457. DOI: 10.1038/nature20161.
- 16) Suga, M. *et al.* (2017) *Nature* **543**, 131-135. DOI: 10.1038/nature21400.
- 17) Cox, N. *et al.* (2014) *Science* **345**, 804-808. DOI: 10.1126/science.1254910.
- 18) Siegbahn, P. E. M. (2009) *Acc. Chem. Res.* **42**, 1871-1880. DOI: 10.1021/ar900117k.
- 19) Shoji, M. *et al.* (2015) *Chem. Phys. Lett.* **626**, 172-179. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.07.039.
- 20) Capone, M. *et al.* (2016) *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 592-596. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02851.
- 21) Askerka, M. *et al.* (2015) *Biochemistry* **54**, 5783-5786. DOI: 10.1021/acs.biochem.5b00974.
- 22) Retegan, M., Pantazis, D. A. (2016) *Chem. Sci.* **7**, 6463-6476. DOI: 10.1039/c6sc02340a.
- 23) Shoji, M. *et al.* (2017) *Faraday Discuss.* **198**, 83-106. DOI: 10.1039/c6fd00230g.
- 24) Isobe, H. *et al.* (2016) *Inorg. Chem.* **55**, 502-511. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02471.
- 25) Kanady, J. S. *et al.* (2011) *Science* **333**, 733-736. DOI: 10.1126/science.1206036.
- 26) Mukherjee, S. *et al.* (2012) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 2257-2262. DOI: 10.1073/pnas.1115290109.
- 27) Zhang, C. *et al.* (2015) *Science* **348**, 690-693. DOI: 10.1126/science.aaa6550.
- 28) Shoji, M. *et al.* (2015) *Chem. Phys. Lett.* **640**, 23-30. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.10.006.
- 29) Shoji, M. *et al.* (2016) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 11330-11340. DOI: 10.1039/c5cp07226c.
- 30) 井上晴夫監修 (2016) 夢の新エネルギー「人工光合成とは何か」(日本化学協会編), pp. 240, ブルーバックス, 講談社, 東京.



庄司光男

庄司光男 (しょうじ みつお)

筑波大学計算科学研究センター助教
2007年大阪大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了, 博士(理学). 10年より現職.
研究内容: QM/MM法を用いた酵素反応機構の解明
連絡先: 〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1
E-mail: mshoji@ccs.tsukuba.ac.jp
URL: <http://www2.ccs.tsukuba.ac.jp/people/mshoji/index.html>



磯部 寛

磯部 寛 (いそべ ひろし)

岡山大学異分野基礎科学研究所特任准教授
2003年大阪大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了, 博士(理学). 16年より現職.
研究内容: 量子化学, 生物無機化学, 計算化学
連絡先: 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1
E-mail: h-isobe@cc.okayama-u.ac.jp



重田育照

重田育照 (しげた やすてる)

筑波大学計算科学研究センター教授
2000年大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了, 博士(理学). 14年より現職.
研究内容: 第一原理計算, および分子動力学計算を用いた様々な蛋白質機能の理論解析
連絡先: 〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1
E-mail: sigeta@ccs.tsukuba.ac.jp
URL: http://www2.ccs.tsukuba.ac.jp/people/shigetaka/shigetaka_personal_e/Message.html



中嶋隆人

中嶋隆人 (なかじま たかひと)

理化学研究所計算科学研究センター
1996年京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻研究指導認定退学, 博士(工学). 2010年より現職.
研究内容: 量子化学, 理論分子科学
連絡先: 〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町 7-1-26
E-mail: nakajima@riken.jp
URL: <http://www.r-ccs.riken.jp/jp/overview/lab/cmsrt.html>



山口 兆

山口 兆 (やまぐち きざし)

大阪大学名誉教授
1992年大阪大学理学部教授, 2007年大阪大学名誉教授.
研究内容: 電子状態理論, 化学反応理論, 分子物性理論
連絡先: 〒567-0047 大阪府吹田市美穂ヶ丘 8-1
E-mail: yama@chem.sci.osaka-u.ac.jp