

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 浅田 瑞枝

論 文 題 目 Structure of the manganese intermediates of photosynthetic oxygen evolving complex revealed by PELDOR
 (パルス電子-電子二重共鳴 (PELDOR) 法を用いた光合成酸素発生系 Mn 中間体の構造解析)

論文審査担当者

主 査	名古屋大学大学院理学研究科	准教授	博士(理学)	三野 広幸
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教授	理学博士	神山 勉
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教授	理学博士	野口 巧
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教授	理学博士	伊藤 正行
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	准教授	博士(理学)	倭 剛久

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

植物やシアノバクテリアがもつ光化学系Ⅱは、光合成において酸素発生反応を担うタンパク質複合体である。光合成酸素発生機構は地球上の生命活動の根幹をなす反応であり、その反応機構の解明は生物学のみならず物理、化学においても重要な課題である。酸素発生反応過程では、光化学系Ⅱの酸素発生系と呼ばれる部分が触媒として働き、水を分解する。近年の X 線結晶構造解析により、酸素発生系は 4 つの Mn と 1 つの Ca を含む金属クラスター構造を有することがわかっている。しかし、結晶構造からだけでは、酸素発生メカニズムを明らかにすることはできない。

光化学系Ⅱタンパク質はマンガン錯体を自ら合成した後、酵素反応の反応場を構築している。光化学系Ⅱは進化の過程で洗練され最適化された構造をもつと考えられる。しかし、Mn と Ca からなる錯体構造を選択した理由や、錯体と協調して働くアミノ酸の役割などは不明である。そのため金属の電子状態や周辺タンパク質の役割を原子レベルで解明する必要がある。

まず、申請者は電子常磁性共鳴(EPR)測定法的一种であるパルス電子-電子二重共鳴(PELDOR)法を用いて以下の事柄を明らかにした。酸素発生反応において、Mn クラスターは 5 つの中間酸化状態(S_0 - S_4)をとる。 S_2 状態では 1 つの Mn^{3+} イオン、3 つの Mn^{4+} イオンからなると考えられている。申請者は、PELDOR 法を用いて S_2 状態 Mn クラスターと光化学系Ⅱ内の安定なチロシンラジカル $Y_D\cdot$ 間の磁気双極子相互作用を測定し、 $Y_D\cdot$ と Mn クラスターそれぞれの原子位置と電子スピン密度分布から、X 線結晶構造における各 Mn イオンの価数とマンガン間の磁氣的交換相互作用の符号を明らかにした。

さらに、申請者は以下の事柄を明らかにした。酸素発生系を除去した光化学系Ⅱは酸素発生活性が失活するが、光化学系Ⅱに Mn^{2+} を加え光照射すると、Mn クラスターが形成され、活性が回復する。この反応メカニズムは不明であった。初期暗状態では、1 つの Mn^{2+} が特異的に結合するサイトが存在することがわかっている。申請者は、特異的な Mn^{2+} 結合サイトの位置を同定するため、 Mn^{2+} と安定なラジカル分子 $Y_D\cdot$ 間の PELDOR 測定を行った。実験結果を X 線結晶構造と比較することにより Mn^{2+} の結合サイトが光化学系Ⅱの D1 タンパク質内に位置することを示し、結合サイトを構成しているアミノ酸を同定した。

得られた知見から Mn クラスター分子の磁氣的構造、および光活性化による Mn クラスター分子の構造形成の初期過程が明らかになった。これは、酸素発生反応メカニズム解明のための重要な成果として評価される。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認められる。