

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 長嶋 宏樹

論 文 題 目

Electron nuclear double resonance study on the structure and mechanisms of the photosynthetic water oxidation center

(電子核二重共鳴法による光合成水分解系の構造と機能の解明)

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

光合成バクテリアから高等植物に至る進化の過程において獲得した酸素発生機構は地球の大気環境を一変させ、現在の地球の生命活動の基盤となっている。光合成反応機構の解明は生物学のみならず物理、化学や地球科学においても重要な課題である。

光合成の反応は光エネルギーを化学エネルギーへの変換を行う光合成タンパク質複合体光化学系 I、II から成り、最終的な電子供与体として水を用いている。また両者の間の電子伝達は **Rieske**-シトクロム複合体が媒介する。光化学系 I、光化学系 II は高等植物やシアノバクテリア中に含まれ、それぞれ緑色光合成細菌と紅色光合成細菌の反応中心より進化したと考えられている。それぞれの光合成細菌でも **Rieske**-シトクロム複合体は電子移動の役割を担っている。これらの電子移動や酸化還元電位の調整はタンパク質の局所構造により制御されているが、酸素発生系マンガンクラスターや鉄硫黄クラスターの詳細な構造とメカニズムの関係は明らかではない。近年の X 線結晶構造解析により、光化学系 II の酸素発生系は 4 つの **Mn** と 1 つの **Ca** を含む金属クラスター構造であ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。また、**Rieske** 鉄硫黄クラスターは 2 つの鉄と 2 つの硫黄から成り、鉄に 2 つのシステインと 2 つのヒスチジンが配位する構造をもつ点で共通点はあるものの生物種や性質により様々な酸化還元電位と異なる機能を持つ。

申請者は電子スピン共鳴(**ESR**)法を用いて植物やシアノバクテリアの光化学系 II の基質である水の位置情報、および緑色光合成細菌の鉄硫黄 **Rieske** タンパク質の酸化還元電位の制御機構について調べた。

まず、申請者は電子核二重共鳴(**ENDOR**)法を用いて、マンガンクラスターに配位する 6 種のプロトンを検出した。そして、2 次的に生体膜を配向した試料を用いて、信号の帰属を行い、配置を明らかにした。さらに、生化学的処理により、マンガンクラスターから Ca^{2+} を除去した試料、 Ca^{2+} を Sr^{2+} に置換した試料を用いてマンガンクラスターの構造を調べ、マンガンクラスターが酸素発生機構における Ca^{2+} 近傍の水素結合ネットワークや電子移動反応を制御していることを明らかにした。また、メタノール添加、アンモニア添加によってメタノールやアンモニアの結合するサイトを特定し、マンガンクラスター近傍が受ける構造的影響を示し、近傍の水素結合ネットワークの重要性を明らかにした。

さらに、申請者は電子スピンエコー包絡線変調法(**ESEEM**)を用いて緑色硫黄細菌 **C. tepidum** の還元型 **Rieske** 鉄硫黄複合体の磁気構造を調べた。鉄硫黄クラスター近傍の 4 種類の窒素核の信号を検出し、ヒスチジン及びペプチドの窒素に同定した。そして磁気構造と分子構造を対応させ、酸化還元電位制御への影響を明らかにした。

得られた知見から申請者はマンガンクラスターおよび鉄硫黄クラスターの機能を明らかにした。これは金属クラスターの酸化還元メカニズムの解明のための重要な成果として評価される。また、参考論文はマンガンクラスターのマンガン上のスピン分布を実験的に決定した成果をまとめた研究であり、学問上高く評価されるものである。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十分な資格があるものと認められる。