

## 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 中村 伸

論 文 題 目 Molecular mechanisms of proton-coupled electron transfer and water oxidation in photosystem II

(光化学系 II におけるプロトン共役電子移動および水分解反応の分子機構)

### 論文審査担当者

主査 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 Ph.D. 岡本 祐幸

委員 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士 (工学) 内橋 貴之

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

委員 名古屋大学大学院理学研究科 准教授 博士 (理学) 榎 互介

## 論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

植物および藻類が行う光合成による光エネルギー変換過程は、光吸収により生じたクロロフィルの励起状態からの電荷分離と、それに続く一連の電子移動反応により行われる。この電子伝達鎖の末端電子供与体として働く水分子の酸化分解は、光化学系 II タンパク質 (PS II) に結合する Mn クラスタにおいて行われる。また、PS II では、対称的な電子伝達成分の配置にも拘らず、非対称的な電子移動が起こり、それが水分解反応の高い量子効率の一因となっている。しかし、Mn クラスタにおける水分解反応の反応機構、および PS II 中での非対称的な電子移動の原因については、その詳細は不明であった。これらの問題を解く鍵は、電子移動に共役するプロトン移動にある。申請者は、光誘起フーリエ変換赤外 (FTIR) 差分光測定と量子化学計算を用い、水分子およびアミノ酸側鎖の水素結合構造およびプロトン移動に注目して、光合成水分解反応とそれに関与する電子移動の分子機構を調べた。

申請者はまず、Mn クラスタの直接的な電子受容体であり、光酸化に伴うプロトン解離を示すチロシン Y<sub>Z</sub> と、それと対称的な位置に存在するチロシン Y<sub>D</sub> について、それらの電子移動速度の顕著な違いの要因を調べた。これらのチロシンの光酸化による FTIR 差スペクトルと量子化学計算から、Y<sub>Z</sub> のプロトンは水素結合を介して隣接するヒスチジン側鎖に移動するが、Y<sub>D</sub> のプロトンは水素結合ネットワークを介してタンパク質外に放出されることが示された。この結果から、プロトン移動距離の大きな違いが、Y<sub>Z</sub> および Y<sub>D</sub> の電子移動速度の違いを引き起こすことが明らかとなった。

申請者は次に、quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) 計算による基準振動解析を用い、水分解反応における Mn クラスタ近傍の水分子ネットワークの役割を調べた。その結果、複数の水分子に非局在化した同位相 OH 伸縮振動の存在が示され、それを用いた迅速なプロトン移動の可能性が提唱された。また、Mn クラスタのアミノ酸配位子の QM/MM 計算により、カルボキシル配位子を介した電荷移動によって、水分子が活性化される機構が示された。さらに、Mn クラスタに水素結合するヒスチジン側鎖のプロトン化構造を偏光全反射赤外分光測定と QM/MM 計算により調べ、このヒスチジンが、反応サイクルを通じて常にカチオン型として存在し、Mn クラスタの酸化還元電位を高い電位に保持することによって、水の酸化を可能にする機能を持つことを示した。

以上の結果から、申請者は、光合成水分解反応に関与する電子・プロトン移動において、水分子およびアミノ酸側鎖の水素結合ネットワークおよびプロトン化構造が、反応を制御する重要な役割を持つと結論づけた。

申請者が本研究によって得た知見は、他の手法では得られない独自なものであり、光合成水分解反応の分子機構解明に大きく貢献しており、高く評価される。また、参考論文は、水分解の駆動力を与えるクロロフィルの電位制御機構に関する論文、および申請者の研究をまとめた総説であり、いずれも価値のあるものである。よって申請者は、博士 (理学) を授与されるに相応しいと認められる。