

1P097

時間分解 EPR 法による PSII 反応中心に生成する初期電荷分離構造の解析

(神戸大院・理¹・名古屋大院・理²・静岡大院・理³)

○見延玲奈¹・長谷川将司¹・片桐秀輔³・酒井貴弘²・長嶋宏樹²・立川貴士¹・
三野 広幸²・小堀康博¹

Time resolved EPR study on the orientation of the primary charge-separated state of
the PSII reaction center

(Kobe University¹, Nagoya University², Shizuoka University³)

○Minobe Reina¹, Hasegawa Masashi¹, Katagiri Shusuke³, Sakai Takahiro²,
Nagashima Hiroki², Tachikawa takashi¹, Mino Hiroyuki², Kobori Yasuhiro¹

【序論】光合成は二酸化炭素と水から糖と酸素を生成する化学反応であり、生命活動を支える重要な役割を果たしているが、水を高いエネルギー変換効率で分解することから、反応機構に対する特に高い関心が持たれている。近年、植物の PSII の X 線構造結晶が 1.9 Å の分解能で得られ[1]、PSII の反応初期過程の解明に大きな期待が寄せられているが、いまだその解明には至っていない。PSII 反応中心の光反応初期において、アクセサリクロロフィル (Chl_{D1}) の励起一重項状態を経由した電荷分離過程によってフェオフィチン (Pheo_{D1}) に電子が伝達され、P_{D1}P_{D2} スペシャルペアの P_{D1}

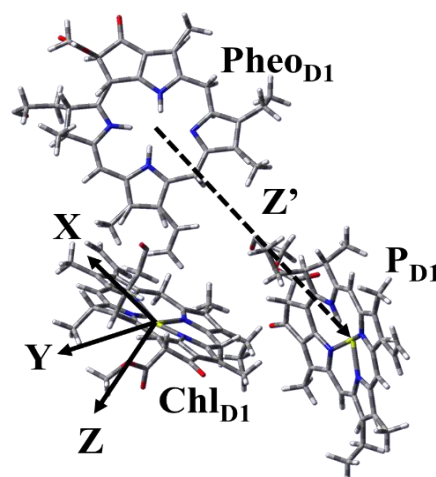


Figure 1. PSII 反応中心の X 線構造の一部(PDBID : 3WU2)

部位に正孔が生じた光電荷分離状態 (P_{D1}⁺・Pheo_{D1}⁻) が生成することが示唆されている。その後、Pheo_{D1} は D₁ 側のキノン A (Q_A) へと電子を流しさらに D₂ 側のキノン B (Q_B) へと段階的に電子が移動する。光合成において電子伝達が行われる PSII 反応中心からキノンを除去したものを試料として用いることで、後続への電子移動が抑制され、光電荷分離状態と電荷再結合過程の観測が可能となる。本研究では、PSII 反応中心における初期電荷分離状態と再結合による励起三重項状態の立体配置を決定することを目的として、時間分解電子スピン共鳴(TREPR)測定を行った。

【実験】ホウレン草から精製した PSII 膜断片標本を可溶化し、イオン交換クロマトグラフィーにかけてキノン分子を除去した PSII RC 標本を EPR 測定チューブに入

れ、脱気をせずにそのまま TREPR 測定に用いた。測定温度は 77 K で行い、励起光源には Nd:YAG laser 第二高調波(波長:532 nm, パルス幅:5 ns)を用いた。

【結果と考察】 Figure 2 に実験から得られた TREPR スペクトルを示す。キノン分子を除去した PSII 反応中心では光励起された Chl_{D1} から始まる段階的な電子伝達反応が Pheo_{D1} で抑制され、 Chl_{D1} からのホール移動によって生じた $\text{P}_{\text{D1}}^{+\cdot}$ と $\text{Pheo}_{\text{D1}}^{-\cdot}$ で構成される電荷分離状態が生成する。このラジカル対の一重項状態と三重項状態との重ね合わせによるラジカル対機構を経て、 Chl_{D1} 励起三重項に再結合することが知られている。レーザー照射後 $0.8 \mu\text{s}$ のスペクトルでは A/E/E/A/A/E の信号が見られた。このスペクトル幅の広い信号は、ラジカル対の一重項(S)状態と T_0 三重項状態の混合(S- T_0 混合)を経て再結合過程により生成した励起三重項 Chl_{D1} に帰属される。また、早い時間領域においてもラジカル対に由来する信号は観測されなかった。スペクトル解析の結果、 $^3\text{Chl}_{\text{D1}}^*$ のゼロ磁場分裂テンソル主軸方向の各成分(X,Y,Z)の三重項生成収量には異方性が見られた。以上のことは、初期電荷分離状態の S- T_0 の変換効率に異方性が存在することを示している。得られたスペクトルと各磁場における径時変化について、確率 Liouville 方程式を用いて、S- T_0 mixing における g テンソルや核結合定数の異方性を考慮した一重項前駆体モデル[2]に基づきシミュレーションを行い、初期電荷分離状態と三重項 Chl の立体配向を得た。シミュレーションの結果、PSII の X 線構造とは異なっており、キノン分子を除去した PSII RC 標本では三分子の立体配置が天然型の PSII とは異なっていることが示唆された。

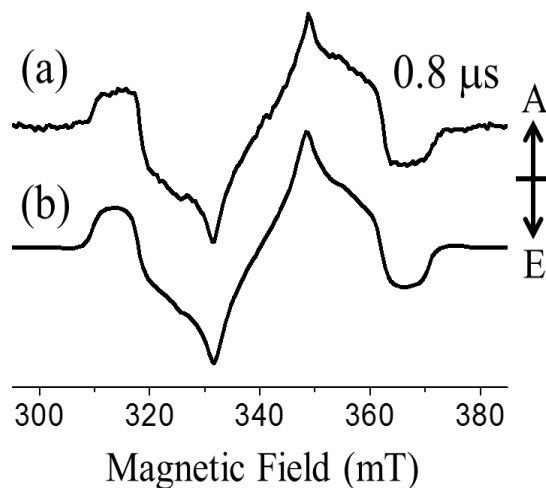


Figure 2. TREPR スペクトル(a)とシミュレーションスペクトル(b)

[1] Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J.; Kamiya, N. *Nature*, **2011**, *473*, 55–60.

[2] Kobori, Y.; Ponomarenko, N.; Norris, J. R. Jr. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 8078–8088.