



Title	Theoretical investigation of the electronic asymmetry of the special pair in the photosynthetic type-II reaction center.
Author(s)	山崎, 秀樹
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49727
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	やま さき ひで き 山 崎 秀 樹
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 2 2 5 6 4 号
学位授与年月日	平成 20 年 12 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Theoretical investigation of the electronic asymmetry of the special pair in the photosynthetic type-II reaction center. (光合成反応中心スペシャルペアの電子非対称性に関する理論解析)
論文審査委員	(主査) 教 授 中村 春木 (副査) 教 授 鈴木晋一郎 教 授 奥村 光隆 准教授 大岡 宏造

論 文 内 容 の 要 旨

光合成は太陽光を生化学エネルギーに変換するという生命にとって必須の過程である。その中で重要な電荷分離過程は、反応中心 (RC) と呼ばれる膜蛋白中で起こる。X 線結晶解析の結果から反応中心の 3 次元構造が明らかになっている。RC の膜貫通部位は 5 回膜貫通ヘリックスをもつ二つのサブユニット (L, M) からなり、その中に色素が擬 2 回対称に配置されている。興味深いことに、色素の配置や蛋白質構造はほぼ 2 回対称にも関わらず、電荷分離はクロロフィルのダイマーであるスペシャルペア(SP)を電子供与体として、L 側の色素群のみを利用して、非対称に極めて高効率に起こる。この電子移動のメカニズムの解明は完全にはなされておらず、色素の電子状態の詳細な解明が望まれている。

電子核二重共鳴法により紅色光合成細菌 *Rhodobacter(Rb.) sphaeroides* 由来 RC のスペシャルペアカチオンラジカン (SP⁺) のスピン密度分布は、SP の L 側サブユニットと相互作用するクロロフィル SP_L と SP_M にそれぞれ 67 : 33 の割合で非対称に存在していることが知られている。また紅色細菌 *Rhodospseudomonas (Rh.) viridis*、光化学系 II 酸素発生系を持つ藍藻 *Thermosynechococcus (T.) elongatus* などタイプ 2 RC で同様の非対称性が確認されている。本研究では、SP⁺の電子非対称性について量子化学計算とバイオインフォマティクスを用いて研究を行った。

Rb. sphaeroides 由来の SP⁺のスピン分布を密度汎関数法を用いて計算した。蛋白質環境は一樣連続体や点電荷によってモデル化した。その結果スピン分布の非対称性は SP の構造に起因し、蛋白質の効果によりそれが増強されていることが分かった。また、蛋白質の効果により実験値を再現することができた。構造による非対称性の起源を調べるために、クロロフィル分子の様々な側鎖を水素原子に置換したモデルを作成しスピン密度を計算した。その結果メチルエステル(Mes)基とフィチル(Phyt)基の配向の L, M 差がスピン密度の非対称性の起源であった。これらの結果から、SP の Mes 基、Phyt 基の配向の L, M 差に起因して電子非対称性が生じ、蛋白質環境の極性効果がそれを増強していることが明らかとなった。

次に Mes, Phyt 基の配向の L, M 差について *Rb. sphaeroides* に加え他のタイプ 2 RC の *Rh. viridis*, *T. tepidum*, *T. elongatus* の X 線構造 14 個について調査し、*Rb. sphaeroides* で得られた上記知見の一般性を検証した。その結果、配向の L, M 差はその他の種でも少数の例外を除きタイプ 2 RC で共通であった。さらに構造アライメントによりその周囲のアミノ酸残基を 4 種のタイプ 2 RC で調査した。その結果 4 種の RC はよく重なり、Mes,

Phyt 基近傍のアミノ酸もよく重なった。さらにその周囲のアミノ酸は Mes, Phyt 基とファンデルワールス相互作用や極性相互作用をすることによりその配向を制御していることが見て取れた。18種のタイプ2RCの配列アラインメントからその周囲のアミノ酸は少数の例外を除き物理化学的性質が同じアミノ酸で保存されていることが確認された。以上から、電子非対称性の起源は Mes, Phyt 基の配向の L, M 差で、その配向は周囲の保存されたアミノ酸により制御されていることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

申請者は、光合成反応中心 (RC) スペシャルペアの電子非対称性の化学的および生物物理的要因の解明を目的として、紅色光合成細菌および光化学系II酸素発生系を持つ藍藻などのタイプ2型光合成RCのスペシャルペア・カチオンラジカル (SP⁺) に対して量子化学計算を実施し、SP⁺のスピン密度分布に着目して、その詳細な非対称性の解析を行った。

X線結晶解析の結果から種々のタイプ2型RCの3次元構造が明らかになっており、その生体膜貫通部位は5回膜貫通ヘリックスをもつ二つのサブユニット (L, M) からなり、その中に色素が擬2回対称に配置されていることがわかっている。興味深いことに、色素の配置や蛋白質構造は、ほぼ2回対称であるにも関わらず、電荷分離はクロロフィルのダイマーであるスペシャルペア(SP)を電子供与体として、L側の色素群のみを利用し、非対称に極めて高効率に起こる。この電子移動の非対称性が何に起因しているかというメカニズムは不明であった。また、電子核二重共鳴法により得られた紅色光合成細菌*Rhodobacter (Rb.) sphaeroides*由来RCのSP⁺のスピン密度分布は、SPのL側およびM側サブユニットとそれぞれ相互作用するクロロフィルSP_LとSP_Mに 67:33 の割合で非対称的に存在していることが知られており、紅色細菌*Rhodospseudomonas (Rh.) viridis*や光化学系II酸素発生系を持つ藍藻*Thermosynechococcus (T.) elongatus* などタイプ2RCでも同様の非対称性が確認されている。

申請者は、まず*Rb. Sphaeroides*由来RCのSP⁺のスピン分布を、蛋白質環境を分極連続体近似や点電荷モデルを用いて取り入れた密度汎関数法により計算し、特に、クロロフィル分子側鎖の構造依存性に注目して解析した。その結果、これまで全く知られていなかった、メチルエステル基およびフィチル基の側鎖構造の差異が、SP⁺のスピン分布の非対称性の原因であることを証明した。また、この側鎖構造の非対称性は、*Rb. Sphaeroides*由来RCだけでなく、他のタイプ2RCにも観測されることをバイオインフォマティクスのアプローチによって見出し、蛋白質とSPとの相互作用がこれら側鎖構造を決定しているという一般的な現象を示した。さらに、蛋白質環境の影響について、*Rb. Sphaeroides*由来RCのアミノ酸置換体のモデルを作成し、それらアミノ酸置換体におけるSP⁺のスピン分布を計算したところ、実験値を良く説明する結果も得た。

これらの研究は、従来、その原因が蛋白質場の影響とのみ曖昧に説明されてきたRCにおける電子移動の非対称性の構造的要因を合理的に説明し、光合成メカニズムのさらに詳細な解明にも寄与するものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認める。