

## 光合成初期過程への超分子化学からのアプローチ シアノバクテリアにおける PSII 反応中心の励起遷移の考察

○鈴木 哲<sup>1</sup>・梅崎雅人<sup>2</sup>・沢井裕佑<sup>2</sup>・小野 慎<sup>3</sup>・錦織広昌<sup>4</sup>

<sup>1</sup>信州大学名誉教授(〒448-0039 刈谷市原崎町 4-203)

<sup>2</sup>富山大学和漢医薬学総合研究所(〒930-0194 富山市杉谷 2630)

<sup>3</sup>富山大学大学院理工学研究部(〒930-8555 富山市五福 3190)

<sup>4</sup>信州大学工学部(〒380-8553 長野市若里 4-17-1)

発表者らはこれまでに、PS II 型反応中心に位置するスペシャルペア (SP) の構造最適化計算を行い、P680 および P870 の特性吸収を再現できる最適化幾何構造を見出すことに成功した。しかしながら、これら SP の可視光による光励起により電荷分離が起こる過程は、エネルギーおよび励起電子状態の考察からその可能性が低いことを報告した。

PDB 構造データを参照すると、紅色光合成細菌やシアノバクテリアの PS II 型反応中心における構成分子の配置は、それぞれの構成分子種はすべて異なるにもかかわらず相似な配置(超分子構造)をとっていると考えことができ、SP はその構成要素の一部となっているに過ぎない。光合成初期過程の機構解明には、分子レベルだけではなく超分子化学からの視点が不可避であることを示唆していると考えられる。

本報告では、分子化学から超分子化学へ踏み出す第一歩として、シアノバクテリアにおける PS II 型反応中心を取り上げ、クロロフィル *a* (Chl *a*) から構成されている SP とアクセサリクロロフィル 2 分子を含む四量体 ((Chl *a*)<sub>4</sub>) の電子状態を超分子化学系として考察する計算手法の開発を目指した。

【方法論と計算方法】 発表者らはこれまでに、UHF 近似半経験的分子軌道法を用いて、SP についてすべての置換基(演算負荷の軽減のために Phytyl 基は Ethyl 基で置換した)を正確に考慮した構造最適化計算を行い、SP のモデル化に成功している。この手法を四量体にまで拡張して適用することはかなり困難で、いまだ成功していない。構造最適化計算に基づいて反応中心を構成する複合体の構造を求める正統的なアプローチに代わる手法として、PDB 構造データを利用することが考えられる。この手法の大きな問題点は、水素原子を付加しなければ計算の初期構造にはならないことである。この手法とフル構造最適化との中間的な手法として、PDB 構造データから Chl *a* の相互配置を記述する Z-Matrix データを求め、あらかじめ構造最適化した Chl *a* 単量体を連結して四量体の複合構造を作成することが考えられる。本報告では、上記の2種類の手法を用いて、四量体の励起遷移エネルギーおよび遷移確率を計算した。

UHF 近似半経験的電子状態計算には Scigress MO Compact Pro. V1.0.6 を採用した。また.ent ファイルの .dat ファイルへの変換および水素付加には Winmostar を使用した。

【結果と考察】 上記の考えられる二つの手法を折衷した方法を用いて、シアノバクテリアの PS II 型反応中心を構成する (Chl *a*)<sub>4</sub> 四量体のモデル化を試みた。その結果の

代表的な構造を用いたUHF近似MO-S計算の結果を図1に示した。

この結果を既報のP680に対応するPS II型SPの励起遷移スペクトルの計算結果と比較すると、二つの計算結果はいずれもP680の特性吸収に帰属することのできる強い吸収遷移を660 nm領域に有している。しかしながら、四量体の結果は、二量体にはなかった560 nm領域に660 nm領域の遷移と同等な遷移強度をもつ新しい遷移が出現しており、単量体や二量体には存在しなかった新しい遷移が出現していることが分かる。

この新たに出現した553 nm遷移の性格を明らかにするために、この遷移に対するDifference Density表示を図2に示した。この表示を見ると、553 nm励起によりSPによる光励起を経由せずにアクセサリクロロフィルが単独に励起されると解釈することができる。図3を見ると、P680の特性吸収に対応する660 nm遷移はSP内の遷移として存在している。超分子化学からのアプローチは、光合成初期過程に新しい描像をもたらす可能性を示唆している。

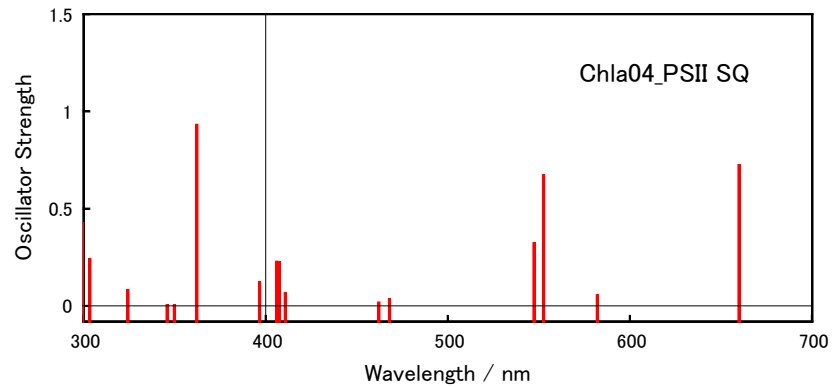


図1 (Chl a)<sub>4</sub> 四量体の励起遷移スペクトル

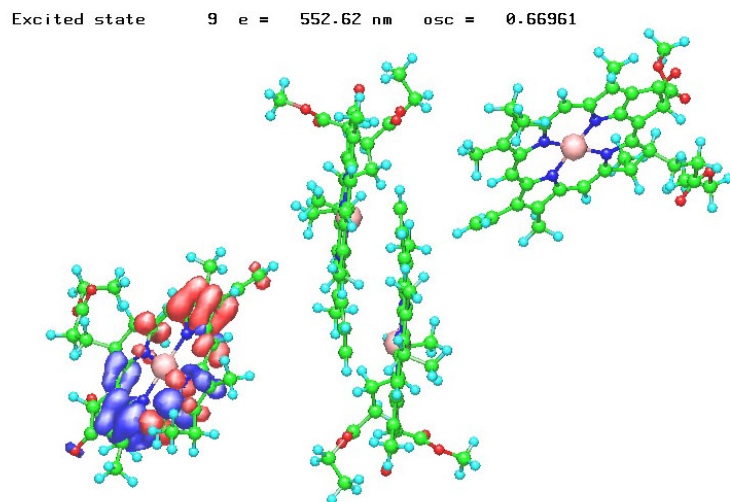


図2 553 nm 遷移の Difference Density 表示

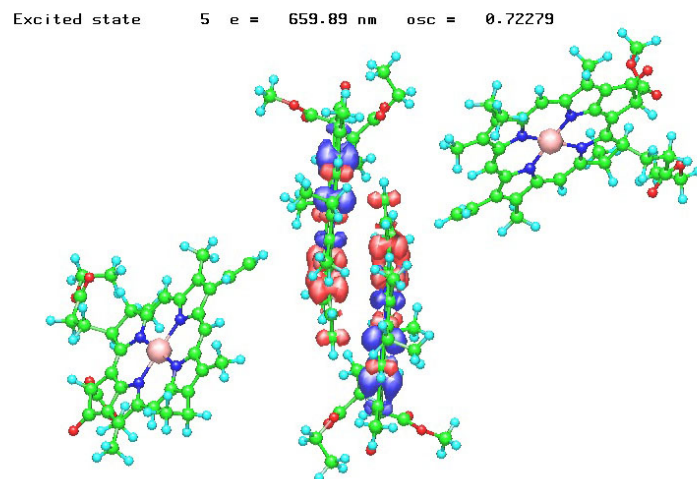


図3 660 nm 遷移の Difference Density 表示