

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		分光電気化学法による光合成光化学系 II 内および系外への電子伝達機構の解明			
研究テーマ (欧文) AZ		Electron transfer mechanism of the acceptor side of photosystem II as revealed by spectroelectrochemistry			
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓) カトウ	名) ユウキ	研究期間 B	2012 ~ 2014 年
	漢字 CB	加藤	祐樹	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	Kato	Yuki	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(物理系)・助教			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめて下さい。) 光合成光化学系 II 複合体は、光誘起電荷分離を引き起こし、水分解して獲得した電子を機能分子を経て系外へ効率よく伝達している。奇妙なことに、系の末端では同じプラストキノン 2 分子が鉄原子(非ヘム鉄)をまたぐようにして電子伝達を行っているが、2 分子の酸化還元電位の差異およびその差異を生み出す要因など不明な点が多い。とくに一つ目のプラストキノン Q_A の酸化還元電位は、水分解を担うマンガングラスターが損傷すると 150 mV もプラスにシフトすることが知られており、Q_B への電子伝達が阻害され、系外に電子を伝達しないとされているが、その制御機構は不明である。そこで、本研究課題では、赤外分光電気化学法を確立し、酸化還元電位を実測することで、系 II 末端における電子伝達機構の解明を目指して研究をすすめた。まず、作製した薄層電解セルの有用性を検証すべく、非ヘム鉄の電位を計測し、さらにマンガングラスターの損傷による電位の変動を調べることにより、系 II 末端の分子の電位制御機構を追求した。その結果、通常では酸化還元電位は $+468 \pm 3$ mV であり、従来の文献値に近い上に誤差が非常に抑えられた測定に成功した。さらに、マンガングラスターを損傷させると $+486 \pm 4$ mV と 18 mV 程度しかシフトしないことを明らかにした。したがって、マンガングラスターの損傷による系 II 末端分子におよぼす影響は、蛋白質を介しているものの、2 通りのパスが考えられる。つぎに、この確立した FTIR 分光電気化学計測系を Q_B に適用したところ、+50 mV から +200 mV の範囲で可逆的な酸化還元反応を観測することに初めて成功した。現在、このデータの再現性を確認しながら、酸化還元電位の高精度での決定に取り組んでいる。さらに、マンガングラスターの変動によるシフトの有無を調べることで、系 II 末端での電子伝達機構が明らかになることが期待できる。					
キーワード FA	光合成	電子伝達	分光電気化学	FTIR	

(以下は記入しないで下さい。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい。）									
雑誌	論文標題 _{GB}	Long-range Interaction between the Mn ₄ CaO ₅ Cluster and the Non-heme Iron Center in Photosystem II as Revealed by FTIR Spectroelectrochemistry							
	著者名 _{GA}	Yuki Kato, Takumi Noguchi	雑誌名 _{GC}	Biochemistry					
	ページ _{GF}	4914~4923	発行年 _{GE}	2	0	1	4	巻号 _{GD}	53
雑誌	論文標題 _{GB}								
	著者名 _{GA}		雑誌名 _{GC}						
	ページ _{GF}	~	発行年 _{GE}					巻号 _{GD}	
雑誌	論文標題 _{GB}								
	著者名 _{GA}		雑誌名 _{GC}						
	ページ _{GF}	~	発行年 _{GE}					巻号 _{GD}	
図書	著者名 _{HA}								
	書名 _{HC}								
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}	
図書	著者名 _{HA}								
	書名 _{HC}								
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}	

欧文概要 EZ

It is known that inactivation of the Mn₄CaO₅ cluster, the catalytic center of water oxidation in photosystem II (PSII), induces a positive shift of the redox potential (E_m) of the primary quinone electron acceptor Q_A by ~+150 mV, resulting in suppression of the electron transfer from Q_A to the secondary quinone acceptor Q_B. Although this $E_m(Q_A^-/Q_A)$ shift has been argued in relevance to photoprotection of PSII, its molecular mechanism is still enigmatic from a structural viewpoint because Q_A is ~40 Å distant from the Mn₄CaO₅ cluster. In this work, we have investigated the influence of Mn depletion on the E_m of the non-heme iron, which is located between Q_A and Q_B, and its surrounding structure. Electrochemical measurements in combination with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy revealed that Mn depletion shifts the $E_m(Fe^{2+}/Fe^{3+})$ by +18 mV, which is ~8 times smaller than the shift of the $E_m(Q_A^-/Q_A)$. Comparison of the Fe²⁺/Fe³⁺ FTIR difference spectra between intact and Mn-depleted PSII samples showed that Mn depletion altered the pK_a's of a His ligand to the non-heme iron, most probably D1-His215 interacting Q_B, and a carboxylate group, possibly D1-Glu244, coupled with the non-heme iron. It was further shown that Mn depletion influences the C≡N vibration of bromoxynil bound to the Q_B site, indicative of the modification of the Q_B binding site.