

複数の分子が織りなす安定・高効率な生体光反応

(東工大生命理工・JST さきがけ) ○近藤 徹

Efficient and robust photoreaction regulated by multiple molecules in pigment protein complexes

(Dept. of Life Sci. Tech., Tokyo Tech., JST-PRESTO) ○Toru Kondo

Biological system achieves high-efficiency, robustness, and multi-functionality. The function is mediated by functional molecules embedded in a protein. While the molecular properties are important to drive the system, I emphasize here that the protein serving as a scaffold gives more essential advantages as the following: First, the protein has inhomogeneous molecular binding sites, offering different physical properties even for the same type of molecule. Second, molecular arrangements are highly optimized within the protein. Third is the structural flexibility, leading to robustness and allowing response to environmental perturbations. Thus, by tuning the protein scaffold, the system can obtain a variety of functions with only few types of molecules. A lot of studies using spectroscopies, structural analyses, and theoretical approaches, revealed arrangements and inhomogeneous properties of molecules in proteins. However, the structural flexibility and dynamics of proteins remain poorly understood, because the structural change is so small and often stochastic that it is averaged out and hence not observed by conventional ensemble measurements. To overcome the limitation, I apply the single-molecule spectroscopy. In this talk, I will discuss how the protein dynamics contribute to the photochemical reaction in photosynthetic protein complexes, based on the fluorescence fluctuation, cryogenic spectrum, and time-resolved signal observed at the single-molecule level. *Keywords* : *Single-molecule spectroscopy; Protein dynamics; Photosynthesis; Photochemical reaction*

高効率で安定な光電変換反応を実現するにはどうすればよいだろうか？これは光デバイスを開発する際の共通議題である。反応効率を高いレベルで維持するだけであれば、硬い構造基盤に最適な配置で機能分子を結合すればよい。しかしそれでも、光吸収・光エネルギー輸送・光電変換などの機能に特化した素子を複数組み合わせる必要がある。ここでさらに、入力信号となる光の強度が揺らいでも反応が一定の割合で生じる、という安定性（機能的なロバスト性）まで考慮しようとする、フィードバック制御機構が必要となり系はより複雑になる。このような系を人工的に設計するのは難しく、構築するには多大なコストを伴う。一方、生体光合成系は、タンパク質と数種類の機能分子を組み合わせるだけでこれを実現している。

光合成タンパク質にはクロロフィル (Chl) やカロテノイド (Car) などの色素分子が複数結合し (図 1)、反応を媒介する。しかし、機能発現にとって本質的に重要なのは結合分子よりもむしろ土台となるタンパク質である。特に以下の3つの性質が鍵を握る。1つ目は「不均一な媒質特性」であり、分子結合サイト毎にリガンドとなるアミノ酸分子の種類や配置が最適化され、全く同じ Chl 分子でも異なる物性（エネルギー準位や酸化還元電位など）を示す。これにより、光吸収・光エネルギー輸送・光電変換などの複数機能を、基本的には Chl 分子だけで達成できる。2つ目は「分子配置

の自由度」であり、3 次元的な分子位置や配向が最適化されている。3 つ目は「構造の柔軟性」であり、pH 変化などの外部刺激でタンパク質構造が変化する。分子結合サイトの構造も歪み、Chl や Car の分子特性や相対配置が変化することで、新たな機能が発現する。各サイトの歪み方は不均一であり、分子物性は個別に調整されるため、より複雑な応答が可能となる。生体系は、このようなタンパク質の特性を活かし、たった数種類の部品だけで多機能化に成功している。一方で、その制御機構は解明されておらず、人工系に応用できるまでには至っていない。

タンパク質の3つの特徴のうち「不均一な媒質特性」や「分子配置の自由度」については、分光測定や構造解析、それらを基にした理論計算などから明らかになりつつある。一方で、「構造の柔軟性」に関しては、分子動力学 (MD) 計算などを用いた理論研究が進む中、実験検証の例がほとんどない。通常の光学測定では数兆～数京 ($10^{12} \sim 10^{16}$) 個の粒子を一度に観測するため、不規則かつ微小な構造変化は平均化されて観測できない。そこで、タンパク質1粒子の分光解析が威力を発揮する(図1)¹⁾。本講演では、1分子・1タンパク質レベルで測定した蛍光揺らぎ^{2),3)}、極低温スペクトル⁴⁾、時間分解信号^{5),6)}などの解析結果を基に、光合成光捕集アンテナや反応中心などの光受容性タンパク質(図1)における生体光反応とタンパク質構造ダイナミクスの相関関係について議論する。

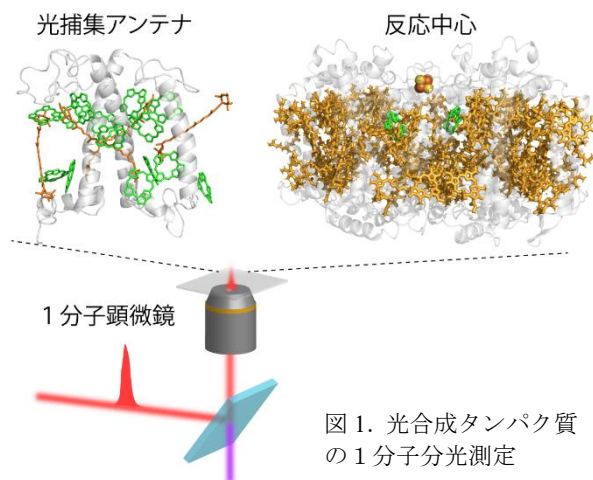


図1. 光合成タンパク質の1分子分光測定

- 1) Kondo, T., et al., *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 860-898.
- 2) Kondo, T., et al., *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 772-778.
- 3) Kondo, T., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 11247-11252.
- 4) Kondo, T., et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3980-3986.
- 5) Moya, R., et al., *Opt. Express* **2021**, *29*, 28246-28246.
- 6) Moya, R., et al., *Nat. Chem.* **2022**, <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00841-9>.