

3Ca-1

酸素発生系 S-state 変換過程における Cl^- の役割

小野高明・井上頼直・*河盛阿佐子・**A.W.Rutherford・**P.Mathis

(理研・太陽光科学,*関学・理,**CEN-Saclay)

Cl^- は光合成酸素発生反応に必須の陰イオンであり、 Cl^- を除去すると酸素発生は起こらなくなる。本研究では S 状態変換過程における Cl^- の機能を明らかにするため、 Cl^- を除去した時、又は他の陰イオンに置換した場合生じる S_2 状態の性質を EPR、及び熱発光測定により調べた。EPR 測定は直接 Mn の酸化状態の情報を得ることが出来、熱発光測定は S_2 , S_3 上に安定化した正電荷の性質を知ることが出来る。その結果、 Cl^- が存在しないと、 S_2 の性質及び、多核 Mn の構造が変化している事を見出した。実験は Triton-系 2 膜断片を用い、 Cl^- は SO_4^{2-} の添加により除去した。

[結果]

(1) Cl^- を除いた系 2 膜では、200 K の連続光照射 (S_2 状態が蓄積) によっても、EPR-multiline signal が生じなかったが、 $g=4.1$ signal は影響を受けなかった。 Cl^- を再添加して、光照射すると、系 2 膜は再び multiline signal を示すようになった。一方、正常な系 2 膜を 200 K 照射すると、30℃ 付近に S_2Q_8 に由来する熱発光 (B-band) が見られたが、 Cl^- を除いた膜では発光温度は高温側に移動し、42℃ 付近にシャープな発光帯が見られた。 Cl^- を再添加して光照射すると、再び正常な B-band (S_2Q_8) が見られた。

(2) Cl^- を除いた系 2 膜では、室温下の閃光照射によっても multiline signal は生じなかった。しかし、閃光照射した直後、系 2 膜へ Cl^- を再添加すると暗所で multiline signal が再生した。一方、 Cl^- が無い条件下の閃光照射により生じる 42℃ 付近の熱発光は、閃光照射した直後、系 2 膜へ暗所で Cl^- を再添加する事により正常な B-band (S_2Q_8) に変換した。

(3) 正常な系 2 膜では、閃光照射による multiline signal の強度は閃光回数に依存して 4 周期で振動したが、 Cl^- が無い条件下で閃光照射を行った後 Cl^- を添加することによって再生した multiline signal の強度は 1 発目以降、閃光回数に依存した振動現象を示さなかった。一方、正常な系 2 膜の熱発光 (B-band) の強度は閃光回数に依存した 4 周期振動を示したが、 Cl^- を除いた時見られた高温に現れる熱発光の強度は 1 発目以降、閃光回数による振動現象を示さなかった。

(4) Cl^- を他の 1 価の陰イオンに置換すると、酸素発生活性は F^- , $\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{I}^- \rightarrow \text{NO}_3^- > \text{Br}^-$, Cl^- の序列に従って阻害された。200 K で連続光照射すると、 Br^- 置換した系 2 膜は multiline signal を示したが、他の陰イオンで置換した膜は signal を示さなかった。しかし、 $g=4.1$ signal は、陰イオン置換したすべての系 2 膜においてその強度が正常な系 2 膜より減少する事はなかった。一方、 Br^- , I^- 置換した系 2 膜は閃光照射により正常な B-band (S_2Q_8) を示した (I^- 置換では強度が下がっていた) が、他の陰イオンで置換した系 2 膜では F^- , $\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{NO}_3^- > (\text{I}^-)$, Br^- , Cl^- の序列に従って熱発光温度が高温側に移動した。しかし、閃光照射直後に Cl^- を再添加すると正常な B-band が回復した。

[結論]

Cl^- を除いた系 2 膜を閃光で照射すると、Mn の酸化反応は正常な系 2 膜と同じように進行するが、生じた S_2 状態に対応する多核 Mn の構造は正常な S_2 と異なっている。その為、 S_2 は異常な酸化還元電位を示し、もはや S_2 から S_3 への変換反応を行えなくなる。 Br^- は Cl^- と機能的に同じ役割を果たす事が出来るが、他の 1 価の陰イオンは正常な S_2 状態に対応する、多核 Mn の構造を保持することが出来ず、結果として酸素発生が阻害される。