

科学研究費助成事業「新学術領域研究（研究領域提案型）」 研究概要
〔令和4年度事後評価用〕

令和4年6月30日現在

機関番号：15301
領域設定期間：平成29年度～令和3年度
領域番号：4906
研究領域名（和文）光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光－物質変換系の創製
研究領域名（英文）Creation of novel light energy conversion system through elucidation of the molecular mechanism of photosynthesis and its artificial design in terms of time and space
領域代表者
沈 建仁（SHEN Jian-Ren）
岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授
研究者番号：60261161
交付決定額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,146,100,000円

研究成果の概要

本領域研究の目標は、天然光合成の作動原理を最先端の実験・理論技術で解明し、それをモデルとした人工光合成系の開発を進めることであった。研究実施の結果、天然光合成においては、PSIIによる水分解反応の S_2 、 S_3 中間体の構造を解析し、水分解反応の機構を解明した。各種光合成生物由来光化学系－光捕集アンテナタンパク質超分子複合体の構造をクライオ電子顕微鏡で解析し、光エネルギーの高効率収集・伝達の機構を解明した。天然光合成におけるアンテナ色素の構造をモデルとした人工色素分子を合成し、光捕集の人工装置の製作に成功した。人工光合成系では、太陽光スペクトル中の可視光を有効に利用して水を電子源として水素を生成あるいは CO_2 を還元再資源化できる新たな無機半導体および分子系光触媒を多数開発し、天然光合成を模倣したZスキーム機構などに導入することで、効率向上のみならず生成物の多様化などを実現した。また、最先端計測・理論技術を用いた天然・人工光合成研究において、紅色光合成細菌のカロテノイド欠損突然変異株（G9+株）から単離したLHI複合体に、高等植物由来のカロテノイド β -アポ-8'-カロテナルを再構成することに成功し、 β -アポ-8'-カロテナルのred-form S1/ICT励起状態を介して、92%を超える高効率でB880 BChl *a*への励起エネルギー移動が行われていることを明らかにした。

本領域は合計955報（重複なし889報）の原著論文を発表し、そのうち多数のNature, Science等国際一流誌の論文を含んでいる。成果の多くは光エネルギーの高効率利用やクリーンで再生可能エネルギーの獲得に重要な意味を持っており、環境問題・エネルギー問題の解決やカーボンニュートラル社会の実現に資するものであり、そのため、本研究の目標は予想以上に達成できたと言える。

研究分野：物理、化学、生物

キーワード：光合成、水分解、二酸化炭素還元、光エネルギー、化学合成、錯体、半導体、超高速分光、量子力学計算

1. 研究開始当初の背景

地球上ほぼすべての生物の生存を支えているのは、植物や各種藻類が行う光合成である。光合成によって、太陽光エネルギーは生物が利用可能な化学エネルギーに変換され、水が分解され、酸素が放出されることになる。人類が利用している石油・石炭等の化石エネルギーも太古の昔の光合成産物が蓄積し、変換されたものであり、近年の石油・石炭の大量消費により二酸化炭素が過剰に放出され、地球温暖化を引き起こしているのは周知の事実である。

光合成において、光エネルギーを吸収し、化学エネルギーへ変換する最初の反応は光化学系 II (PSII) による水分解・酸素発生反応である。本研究開始時、PSII の結晶構造は 1.9 Å 分解能で解析され、水分解の触媒である Mn_4CaO_5 の構造が明らかになっていた (Umena et al. Nature, 2011) (図 1)。また、水分解反応の中間状態の一つ、 S_3 状態の構造も X 線自由電子レーザーにより解析されていた (Suga et al. 2017)。しかし、他の中間状態の構造は解明されておらず、水分解反応の詳細な機構は不明であった。また、天然光合成における光捕集や伝達の機構は分子レベルでは解明されていなかった。一方、人工光合成系の開発では、多くの成果が上がっていたが、多くの人工触媒の原理や、実用化する光による水分解触媒、二酸化炭素触媒はまだ開発されていなかった。そして実験技術・理論解析技術にも大きな進展が見られていたが、これらの技術を用いた、天然光合成と人工光合成を繋ぐ研究は世界でほとんど見られていなかった。

2. 研究の目的

本研究領域の目的は、植物などが行う天然光合成の作動原理を原子レベルで解明し、その原理を利用して、太陽光エネルギーの高効率変換・有用物質生産を目指した人工光合成システムの開発を行うことである。そのためには、生物学、生物物理学、分子生物学、化学（無機、有機、合成、錯体、理論など）、先端光物理学、及び工学分野の研究者を結集し、実験と理論研究を融合させ、天然光合成における可視光を利用した水分解、光エネルギーの高効率捕集・伝達システムの詳細な分子機構を解明し、それらの応用によって高効率な光エネルギー捕集、水分解、水素生成や二酸化炭素還元のための人工光合成装置を開発する。これらの研究によって、クリーンで再生可能なエネルギー源の創出を目指し、社会が直面するエネルギー問題、環境問題の解決に貢献する。

上記目的実現のためには、生物学・生物物理学・分子生物学・化学・理論化学・先端光物理学・工学など、異分野間の本質的な融合を促し、最先端かつ独創的な理論・計測科学を「共通言語・ツール」として導入することにより、生物と化学領域の間における本質的な相互理解を促し、未だかつてない「本質的かつ生産的な」生物-化学融合領域を創成し、その英知を結集し目的を共有して強力な共同研究を推し進めることが必要である (図 2)。人工光合成により太陽光エネルギーを利用して水から水素エネルギーを取り出したり、二酸化炭素を固定したりすることができれば、二酸化炭素の放出を伴わない、あるいは空気中の二酸化炭素を有用物質に変換することで減らしたりすることが可能で、地球温暖化問題やエネルギー問題の解決やカーボンニュートラル社会の実現に重要な解決策を提供することが期待される。

3. 研究の方法

上記目的を達成するため、本研究領域は A: 天然光合成系の機構解明; B: 先端理論・計測技術による天然・人工光合成に共通の機構の解明; C: 人工光合成系の開発という 3 班を組織し (図 1)、それぞれに計 7 つの計画班を設置し、研究を行った。また、第 1 期 31 名、第 2 期 38 名の公募班 (うち 3 名は途中で辞退) を設置し、計画班ではカバーできない領域の研究を行った。各班の研究は先端物理計測から量子力学計算、化学合成や化学反応のメカニズム、そして生物学におけるタンパク質の精製と構造・機能解析までをカバーし、さらに班間の異分野融合研究を積極的に推進するなどして、真に複合領域の研究であると言える。これらの研究に用いられた方法は様々な物理計測法、量子力学計算法、化学合成法、化学反応を追跡するための分光・構造等解析法、及び生物からタンパク質を取り出し、その構造・機能を研究する方法が含まれる。以下に本研究で得られた主な成果を記す。

4. 研究の成果

本領域の成果は天然光合成の機構解明、人工光合成系の開発、先端計測技術・理論計算技術による天然光合成及び人工光合成系の原理解明等多岐にわたり、5 年間で合計 955 報 (重複なし 889 報) の原著論文を發表したことから成果の多さが伺える。發表した論文のうち、多数の Nature, Science 等国際一流誌の論文を含んでおり、これらの成果は関連分野に多大なインパクトを与え、光エネルギーの高効率利用やクリーンで再生可能エネルギーの獲得に重要な意味を

光化学系 II 二量体 (左) と水分解触媒 Mn_4CaO_5 (右) の構造

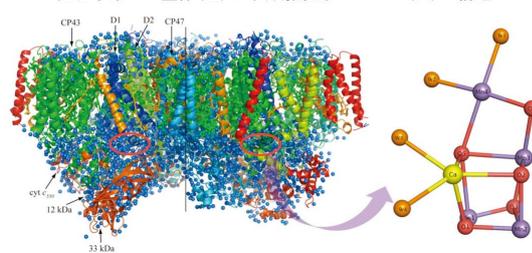


図 1. 光化学系 II の結晶構造と水分解触媒 Mn_4CaO_5 クラスターの構造

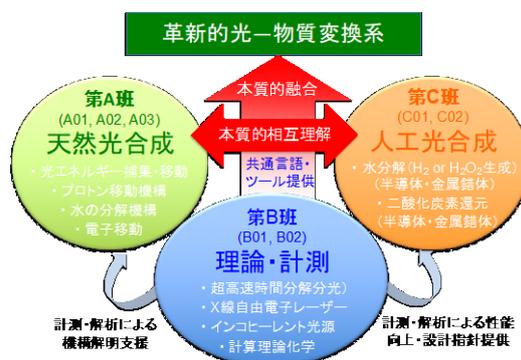


図 2. 本研究領域の目的と連携体制

持っており、環境問題・エネルギー問題の解決やカーボンニュートラル社会の実現に資するものである。このため、本研究の目標は予想以上に達成できたと言える。以下に本研究の主要な成果を記す。

(1) PSII 水分解反応機構の解明

天然光合成における PSII による水分解反応について、1 閃光及び 2 閃光照射により作り出された S_2 , S_3 中間状態の構造を、室温で閃光照射し、直ちに低温でトラップし、X 線自由電子レーザーで構造解析する手法を用いることで、 S_2 状態では新たな酸素原子 O6 の挿入が確認できず、 S_3 状態への遷移にのみ O6 の挿入が確認され (図 3)、O5 との間でオキシル/オキソ酸素種を形成し、酸素分子を形成するメカニズムを解明した (Suga et al. Science 2019)。

(2) 各種光化学系—光捕集アンテナ系超分子複合体の構造解析

X 線結晶構造解析法により、紅色硫黄細菌由来 LH1-RC (Yu et al. Nature 2018), 珪藻由来アンテナタンパク質 FCP (Wang et al. Science 2019) の構造を、また、クライオ電子顕微鏡により珪藻 PSII-FCPII (Pi et al. Science 2019; Nagao et al. Nat. Plants 2019, Nagao et al. Nat. Commun. 2022), PSI-FCPI (Nagao et al. Nat. Commun. 2020; Xu et al. Nat. Commun. 2020), 緑色硫黄細菌の FM0-RC (Chen et al. Science 2020), 高等植物由来循環的電子伝達系で働いている PSI-NHD (Shen et al. Nature 2022), PSII アセンブリー中間体 (Huang et al. PNAS 2021; Nat. Commun. 2021) 等の構造を解析し、光合成における光エネルギーの捕集・伝達、及び光合成細菌から酸素発生型光合成生物への進化について重要な知見を与えた。

(3) 光捕集アンテナ系構築原理の解明とその人工モデル創製

新たに開発した「ケージドクロロフィル」分子を利用して、光照射によって集積性のケージドクロロフィル分子を徐々に供給するシステムを世界に先駆けて開発し、直接的にチューブ状構造の色素集積体を形成することに成功し、緑色細菌由来アンテナ (クロロゾーム) の動的構築過程を解明した (Matsubara & Tamiaki JACS 2019) (図 4)。また、クロロゾームの人工アンテナモデル系の創製にも成功した (Matsubara & Tamiaki J. Photochem. Photobiol. C 2020)。

(4) 天然及び人工光合成系の動作機構の解明と自然を越える光捕集系の構築

フェムト秒～サブミリ秒拡散反射時間分解分光計測装置を構築し、得られたデータに対して天然光合成研究で蓄積したグローバル解析のノウハウを駆使することにより、半導体光触媒のキャリアダイナミクス解明とオペランド解析を達成した (Miyasato et al. Chem. Phys. Letters 2018, Miyasato et al., J. Photochem. Photobiol. A 2018, Miyasato et al. Chem. Phys. Letters X 2019, Miyasato et al. J. Photochem. Photobiol. A 2020)。また、この計測により、紅色光合成細菌の LH1 複合体における新たなエネルギー散逸過程 (光保護機能) を見出した (Uragami et al. J. Photochem. Photobiol. A 2020)。クロロフィル色素 (Ch1) 誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の解明とヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上に成功した (Duan et al. Commun. Chem. 2021)。紅色光合成細菌のカロテノイド欠損突然変異株 (G9+株) から単離した LH1 複合体に、高等植物由来のカロテノイドを再構成することに成功し、カロテノイドの S1/ICT 励起状態を介して B880 BCh1 a へ、自然の摂理を越える高効率でエネルギー伝達を行っていることを見出した (Yukihira et al. Commun. Chem. 投稿審査中)。

(5) 人工光合成光触媒・分子触媒の動作機構の解明

金属錯体分子の光反応についてフェムト秒 X 線溶液散乱法を用いることで、電子系の光励起後に原子が動き始め、平衡構造へと進行する際の反応経路を 3 分子系では初めて可視化することに成功した (Kim et al. Nature 2020) (図 5)。CO₂ 光還元機能を持つ Re 錯体の金属周りの局所構造を時間分解 XAFS 測定により配位子の構造変化を時間分解 IR 測定で決定し、量子化学計算を用いて励起状態における構造全体の最適化を行い、励起状態構



図 3. 天然光合成の水分解反応における S_1 状態から S_3 状態への遷移に伴う構造変化

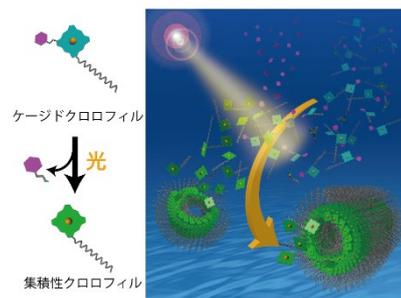


図 4. ケージドクロロフィルによるクロロゾーム型チューブ状構造の色素集積体形成

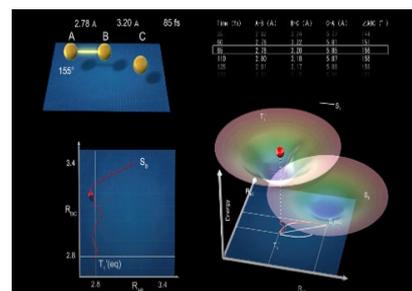


図 5. 金属錯体分子の光反応における 3 分子系の原子の反応経路

造を可視化した(Shimoda et al. *Inorg. Chem.* 2021, Kawagawa et al. *Chem. Sci.* 2021)。また、ハイブリッド光触媒材料における担持銀ナノ粒子の局所構造解析(Shibata et al. *Solar RRL* 2020)や、ハイブリッド光触媒材料における CoAl_2O_4 スピネル担持金属における局所構造解析を行った(Kanazawa et al. *ACS Catal.* 2020)。さらに、光電極触媒の in situ 測定や、光反応タンパク質の反応中間体構造の可視化等を目指した新規装置開発を行った(Umena et al. *Appl. Sci.* 2020)。

(6) 人工光合成：水の分解による水素および過酸化水素生成

新たな設計指針に基づいた可視光水分解用光触媒を多数開発(Abe et al. *JACS* 2020, 2021)するとともに、半導体-分子ハイブリッド型高効率水素生成系(Abe, Ishitani et al. *JACS* 2019)などを構築した。世界最小クラスの O_2 生成過電圧を有する触媒(Yagi et al. *Energy Environ. Sci.* 2021)等とともに、高付加価値の H_2O_2 をほぼ100%の選択性で生成できる系(Inoue et al. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019)等を開発した。天然光合成に範を得て設計された分子系、光合成のPSIIを適用した系なども構築し、さらには天然光合成系酸素生成触媒の進化過程に対して新たな仮説を提唱するにも至った(Sayama et al. *iScience* 2020) (図6)。

(7) 人工光合成：水を電子源とする二酸化炭素の還元再資源化

従来は実現が困難であった水を電子源とする可視光 CO_2 還元系を多数構築し、 $(\text{CuGa})_{0.5}\text{ZnS}_2$ などの CO や HCHO 生成が可能な系に加え、 CH_4 生成に活性を示すRh-Ru共担持 $\text{NaTaO}_3:\text{Sr}$ 光触媒など、 CO_2 還元生成物の多様化を達成した(Kudo et al. *JACS* 2022)。さらに、高度に設計した金属錯体による高効率かつ高安定な CO_2 還元用色素増感分子光カソードの開発(Ishitani et al. *Chem. Sci.* 2022) (図7)や、生体触媒をハイブリッド化した CO_2 還元系なども開発し、水を電子源とする CO_2 の人工還元系の開発に大きな成果をもたらした。

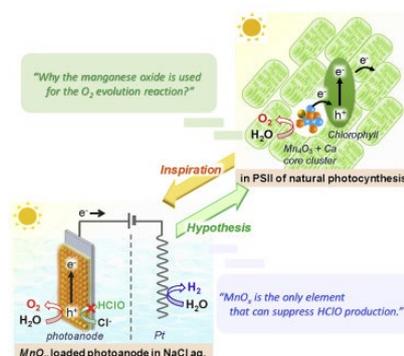


図6. 天然光合成系における酸素発生触媒の進化の仮説

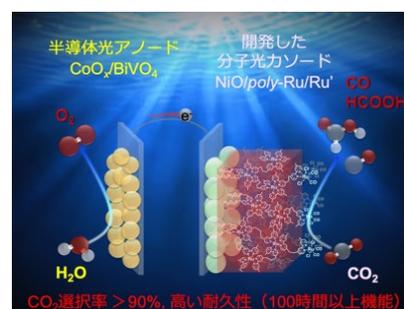


図7. 金属錯体による高効率かつ高安定な CO_2 還元系の構築

5. 主な発表論文等 (受賞等を含む)

- (1) Shen L., Tang K., Wang W., Wang C., Wu H., Mao Z., An S., Chang S., Kuang T., *Shen J.-R., *Han G., Zhang X., (2021) Architecture of the chloroplast PSI-NDH supercomplex in *Hordeum vulgare*, *Nature* 601, 649–654.
- (2) Chen J.-H., Wu H., Xu C., Liu X.-C., Huang Z., Chang S., Wang W., Han G., Kuang T., Shen J.-R., Zhang X. (2020) Architecture of the photosynthetic complex from a green sulfur bacterium. *Science* 370, eabb6350.
- (3) Kato K., Nagao R., Jiang T.-Y., Ueno Y., Yokono M., Chan S. K., Watanabe M., Ikeuchi M., *Shen J.-R., Akimoto S., Miyazaki N., Akita F. (2019) Structure of a cyanobacterial photosystem I tetramer revealed by cryo-electron microscopy. *Nat. Comm.* 10, 4929.
- (4) Suga M., Akita F., Yamashita K., Nakajima Y., Ueno G., Li H., Yamane T., Hirata K., Umena Y., Yonekura S., Yu L.-J., Murakami H., Nomura T., Kimura T., Kubo M., Baba S., Kumasaka T., Tono K., Yabashi M., Isobe H., Yamaguchi K., Yamamoto M., Ago H., Shen J.-R. (2019) An open-cubane oxyl/oxo mechanism for O=O bond formation in PSII revealed by XFEL. *Science* 366, 334–338.
- (5) Pi X., Zhao S., Wang W., Liu D., Xu C., Han G., *Kuang T., Sui S.-F., Shen J.-R. (2019) The pigment-protein network of a diatom photosystem II-light harvesting antenna supercomplex. *Science* 365, eaax4406.
- (6) Wang W., Yu L.-J., Xu C., Tomizaki T., Zhao S., Umena Y., Chen X., Qin X., Xin Y., Suga M., Han G., Kuang T., Shen J.-R. (2019) Structural basis for blue-green light-harvesting and energy dissipation in diatoms. *Science* 363, eaav0365.
- (7) Yu L.-J., Suga M., Wang-Otomo Z.-Y., Shen J.-R. (2018) Structure of photosynthetic LH1-RC supercomplex at 1.9 Å resolution. *Nature* 556, 209–213.
- (8) Sakamoto H., Shimizu T., Nagao R., Noguchi T. (2017) Monitoring the reaction process during the $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$ transition in photosynthetic water oxidation using time-resolve infrared spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 2022–2029.
- (9) Matsubara S., Tamiaki H. (2019) Phototriggered dynamic and biomimetic growth of chlorosomal self-aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 1207–1211.

- (10) Kim, J.G., Nozawa, S., Kim, H., Choi, E.H., Sato, T., Kim, T.W., Kim, K.H., Ki, H., Kim, J., Choi, M., Lee, Y., Heo, J., Oang, K.Y., Ichiyangi, K., Fukaya, R., Lee, J.H., Park, J., Eom, I., Chun, S.H., Kim, S., Kim, M., Katayama, T., Togashi, T., Owada, S., Yabashi, M., Lee, S.J., Lee, S., Ahn, C.W., Ahn, D.-S., Moon, J., Choi, S., Kim, J., Joo, T., Kim, J., Adachi, S.-I., Ihee, H. (2020) Mapping the emergence of molecular vibrations mediating bond formation. *Nature* 582, 520–524.
- (11) Ogawa, K., Suzuki, H., Zhong, C., Sakamoto, R., Tomita, O., Saeki, A., Kageyama, H., Abe, R. (2021) Layered perovskite oxyiodide with narrow bandgap and long lifetime carriers for water splitting photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 143, 8446–8453.
- (12) Nakada, A., Kato, D., Nelson, R., Takahira, H., Yabuuchi, M., Higashi, M., Suzuki, H., Kirsanova, M., Kakudou, N., Tassel, C., Yamamoto, T., Brown, M. C., Dronskowski, R., Saeki, A., Abakumov, A., Kageyama, H., Abe, R. (2021) Conduction band control of oxyhalides with a triple-fluorite layer for visible light photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 143, 2491–2499.
- (13) Tanahashi Y., Takahashi K., Tsubonouchi Y., Nozawa S., Adachi S., Hirahara M., Mohamed A. E., Zahran N. Z., Saito K., Yui T., Yagi M. (2021) Mechanism of H⁺ dissociation-induced O-O bond formation via intramolecular coupling of vicinal hydroxo ligands on ruthenium(III) centers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 118, e2113910118.
- (14) Yoshino S., Iwase A., Yamaguchi Y., Suzuki T. M., Morikawa T., Kudo A. (2022) Photocatalytic CO₂ reduction using water as an electron donor under visible light irradiation by Z-scheme and photoelectrochemical systems over (CuGa)_{0.5}ZnS₂ in the presence of basic additives. *J. Am. Chem. Soc.* 144, 2323–2332.
- (15) Yamazaki Y., Miyaji M., Ishitani O. (2022) Utilization of low-concentration CO₂ with molecular catalysts assisted by CO₂-capturing ability of catalysts, additives, or reaction media. *J. Am. Chem. Soc.* 144, 6640–6660.
- (16) Kawakami, T., Yu, L.-J., Liang, T., Okazaki, K., Madigan, M. T., Kimura, Y., Wang-Otomo, Z.-Y. (2021) Crystal structure of a photosynthetic LH1-RC in complex with its electron donor HiPIP. *Nat. Commun.* 12, 1104.
- (17) Tamura H., Saito K., Ishikita H. (2020) Acquirement of water-splitting ability and alteration of charge-separation mechanism in photosynthetic reaction centers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 117 16373–16382.
- (18) Hamaguchi T., Kawakami K., Shinzawa-Itoh K., Inoue-Kashino N., Itoh S., Ifuku K., Yamashita E., Maeda K., Yonekura K., Kashino Y. (2021) Structure of the far-red light utilizing photosystem I of *Acaryochloris marina*. *Nat Commun.* 12, 2333.
- (19) Kato K., Shinoda T., Nagao R., Akimoto S., Suzuki T., Dohmae N., Chen M., Allakhverdiev S. I., Shen J.-R., Akita F., Miyazaki N., Tomo T. (2021) Structural basis for the adaptation and function of chlorophyll f in photosystem I. *Nat. Commun.* 11, 238.
- (20) Kawakami K., Hamaguchi T., Hirose Y., Kosumi D., Miyata M., Kamiya N., Yonekura K. (2022) Core and rod structures of a thermophilic cyanobacterial light-harvesting phycobilisome. *Nat. Commun.* 13, 3389.
- (21) Jimbo H., Izuhara T., Hihara Y., Hisabori T., Nishiyama Y. (2019) Light-inducible expression of translation factor EF-Tu during acclimation to strong light enhances the repair of photosystem II. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 116, 21268–21273.
- (22) Masai, H., Yokoyama, T., Miyagishi, V. H., Liu, M., Tachibana, Y., Fujihara, T., Tsuji, Y., Terao, J. (2020) Insulated conjugated bimetallopolymer with sigmoidal response by dual self-controlling system as a biomimetic material. *Nat. Commun.* 11, 408.
- (23) Shiraishi Y., Matsumoto M., Ichikawa S., Tanaka S., Hirai, T. (2021) Polythiophene-doped resorcinol-formaldehyde resin photocatalysts for solar-to-hydrogen peroxide energy conversion. *J. Am. Chem. Soc.* 143, 12590–12599.

主な受賞

日本植物学会学術賞 (2017)、グレゴリー・アミノフ賞、紫綬褒章 (2020)、日本植物生理学会賞 (2021) (沈 建仁)

ポーターメダル (2018, 井上 晴夫)

光化学協会賞 (2019, 阿部 竜)

日本学術振興会賞、日本学士院学術奨励賞 (2020)、日本錯体化学会賞 (2021) (石崎 章仁)

文部科学大臣表彰 科学技術賞 (研究部門) (2020, 工藤 昭彦)

クラリベイト・アナリティクスの高被引用論文著者 (2018, 工藤 昭彦 ; 2021, 沈 建仁)

ホームページ等

<http://photoenergy-conv.net/index.html>