

## Newsletter

文部科学省 共同利用・共同研究拠点 触媒科学計測共同研究拠点 大阪公立大学 人工光合成研究センター

大阪公立大学 人工光合成研究センター 発行責任者:天尾 豊(センター所長) 編集責任者:松原 康郎・藤井 律子



### 光合成研究における新しい潮流 - クライオ電子顕微鏡法と

人工的に生成した光合成蛋白質 -

去る 2024 年 9 月 27 日に、光合成を構成する部品の一つである光捕集系蛋白質(LHC)を人工的に作り出し、その立体構造が天然の LHC を上手く再現できていることをクライオ電子顕微鏡法 (以下、

クライオ電顕法)で確認したという結果が PNAS Nexus に報告されました。論文の筆頭著者でもあり、当センター所属の大学院生でもあった関 荘一郎 JSPS 研究員 (現阪大蛋白研)にお話を伺いました。



#### クライオ電顕法とは?

クライオ電顕法とは、極低温で凍結させた試料を電子顕微鏡で観察し、得られた多数の画像をコンピュータによって解析し再構築することによって、目的の蛋白質の立体構造を原子レベルで得る方法です。これまで、その様な事ができるのは、X線結晶構造解析法(XRC法)だけでしたが、XRC法では、目的の蛋白質のみが含まれる純粋な結晶を作成する必要があり、甚大な労力と手間がかかっていました。近年のコンピュータの処理能力の飛躍的な向上により、クライオ電顕法による原子位置の決定精度がXRC法に次ぐ水準にまで改善され、構造決定に掛る労力と手間が大幅に削減できることから、新しい構造解析法として注目されています。

人工的に生成した光合成アンテナとは? もともと人工的に LHC を調製する方法は 1990 年代にある程度確立されていましたが、XRC での構造解析は困難で、天然物と比べてどの程度再現できているかを確認することは夢のまた夢でした。一方、クライオ電顕法が発展したことで、その構造解析に手が届くようになったのですが、まだまだ問題がありました。植物の葉っぱの中では、LHC は 3 つで 1 つのおにぎりの様な形状(三量体)となっていますが、クライオ電顕法の制限としてこの三量体しか構造解析できないこと、また人工 的な調製法ではその三量体がほとんど取れないことが問題となっていました。そこで今回の研究では試料調製法を改良して、三量体を効率良く人工的に生成することで、必要な試料の量を確保することに成功しました。結果として、人工的に調製した LHC 三量体の構造を捉えることができました。この「人工的に生体に近い姿を再現できる」調製法と「少量の試料でも原子レベルで構造が見られる」クライオ電顕法の組み合わせは、光合成研究の新しい潮流になるのではないかと思っています。

当センターでの研究生活を振り返ってみて 昨年度、大阪市立大学で博士号を取得しました が、高校時代には、まさか光合成に関連した蛋 白質の構造解析をすることになるとは思っても いませんでした。大学入試の頃に、父親の仕事 の影響で光合成について学びたいと思ったこと がきっかけで、理学部化学科に入学しました。 修士課程の時には、人工光合成研究拠点で採択 された共同研究に携わったところから研究者人 生が始まった気がします。これからは、このク ライオ電顕法を武器に世界を渡り歩いていきた いと思っています。

### Ø

#### 拠点構成員が注目している論文等

#### 1. Nat. Commun. 2023, 14, 6524.

ポリアミドは高い安定性と市販品に含まれる材料の影響から、その変換手法の開発が進んでいない。そのポリアミドの変換手法の一つである水素化分解に対する金属種の効果について詳細に検討している。特に、ルテニウムと白金に焦点を当て生成物分布の違いを各種キャラクタリゼーションや DFT 計算を含めた解析により、これらの反応機構に関する知見を与えており、今後の触媒開発の一助となると言える。 (喜多 祐介/ 触媒化学)

#### 2. Appl. Catal. B 2024, 342, 123449.

Ag/CuO@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光触媒を用いた、水を電子源とした紫外光照射による CO<sub>2</sub> 還元は、CH<sub>4</sub> 生成選択性が 92.8%に達した。CH<sub>4</sub> 生成には還元時に多量の励起電子が必要であるため、励起電子と正孔の再結合が起こる光触媒では選択性を高めるのが困難だが、CuOとSの共有結合性によりへテロ接合間の電荷移動が向上し、高い CH<sub>4</sub> 選択性に寄与した。

(赤柄 誠人 / 光触媒科学)





# Newsletter

Joint Usage/Research Center for Catalysis Research Center for Artificial Photosynthesis at Osaka Metropolitan University

Chief editor: Yutaka Amao Editors: Yasuo Matsubara, Ritsuko Fujii



#### A New Trend in Photosynthesis Research

On September 27, 2024, PNAS Nexus reported the results of cryo-electron microscopy (cryo-EM) of an artificially produced light-harvesting protein (LHC), one of the components of photosynthesis, and its threedimensional structure successfully reproduced that of the natural LHC. We interviewed Dr. Soichiro Seki (now at Osaka University) who is the first author of the paper and was a graduate student at the Center.

#### What is cryo-EM?

Cryo-EM is a method of obtaining the threedimensional structure of a target protein at the atomic level by observing a sample frozen at a cryogenic temperature with an electron microscope and analyzing and reconstructing many images obtained by a computer. Until now, only the X-ray crystallography (XRC) method has been able to do this, but the XRC method requires the preparation of crystals containing only the protein of interest, which is a very laborintensive and time-consuming process. Recent advances in computer processing power have improved the accuracy of atomic position determination by cryo-EM to a level second only to the XRC method, and this method is attracting attention as a new structural analysis method because it can significantly reduce the labor and time required for structure determination.

#### Artificially prepared photosynthetic antenna

Although the method of artificially preparing LHC was established to some extent in the 1990s, it was difficult for XRC to analyze the structure and confirm how well it reproduced the natural product. On the other hand, the development of cryo-electron microscopy made it possible to examine its structure, but there were still some problems. In the leaf of a plant, the LHC is in the shape of three pieces of rice balls (trimer), where the limitation of cryo-EM is that only this trimer can be analyzed, and the trimer is hard to obtain using known preparation methods. In this study, we improved the sample preparation method to obtain the necessary amount of the trimer. As a result, we could capture the structure of the artificially prepared LHC trimer. "Combining this preparation method that can reproduce a biological-like appearance and the cryo-EM method that allows us to see the structure at the atomic level even with a small amount of sample will be a new trend in photosynthesis research," Dr. Seki emphasized.

#### Reflecting on my scientific journey at the Center

He received a Ph.D. degree at Osaka City University last year. "In high school, I never thought I would end up doing structural analysis of proteins involved in photosynthesis," he said. His father's work sparked his interest in photosynthesis as he approached university entrance exams, guiding him towards the Chemistry Department in the Faculty of Science. Dr. Seki said, "I believe my career as a researcher began when I participated in a joint research project by the Center during my master's program. Moving forward, I aim to utilize the cryo-EM method as my primary tool for global scientific exploration."



#### **Literature and People That Are of Interest to the ReCAP Members**

#### 1. Nat. Commun. 2023, 14, 6524.

The development of methods for converting polyamides has not progressed due to their high stability and the influence of materials contained in commercial products. The effect of metal species on hydrogenolysis was investigated. characterizations and DFT calculations were conducted to analyze the differences in product distribution between Ru/CeO<sub>2</sub> and  $Pt/CeO_2$ , providing insight into the reaction mechanisms, which will be useful for future catalyst development. (Yusuke Kita / Catalytic Chemistry)

#### 2. Appl. Catal. B 2024, 342, 123449.

Ag/CuO@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> photocatalyst achieved to reduce CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> with 92.8% selectivity under UV light irradiation with water as an electron source. In general, high selectivity in the reduction CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> is difficult on photocatalyst which occurred to recombine excited electrons and holes because the reaction requires many excited electrons. The covalent bond between CuO and S improved the charge transfer to between the heterojunction, contributing to high CH<sub>4</sub> selectivity.

(Masato Akatsuka / Photocatalysis)

| 名前name                    | 職位Position   | 研究キーワードResearch Interests   | 連絡先Contact information | 2025年3月時点<br>外部リンクExternal link           |
|---------------------------|--|---|------------------------|---|
| 右則mame                    | 規則型POSITION  | 研究ヤーケード Research Interests  | 建裕元Contact information | グトログ ソ グ External IIIIK                   |
| 天尾 豊<br>Yutaka AMAO       | 教授<br>Professor                                    | 生体触媒/biocatalyst<br>二酸化炭素利用/CO <sub>2</sub> utilization/<br>光触媒/Photocatalyst<br>複合触媒/Hybrid catalyst   | amao@omu.ac.jp         | https://www.omu.ac.jp/orp/biocatalyst/    |
| 山田 裕介<br>Yusuke YAMADA    | 教授<br>Professor                                    | 触媒化学/Catalytic Chemistry<br>錯体化学/Coordination chemistry<br>ナノ粒子化学/Nanoparticles chemistry   | ymd@omu.ac.jp          | https://www.omu.ac.jp/eng/yamada_lab/     |
| 藤井 律子<br>Ritsuko FUJII    | 准教授<br>Associate Professor                         | 光合成色素-タンパク質複合体<br>/Photosyntheticpigment-protein complex<br>エネルギー移動/Energy transfer   | ritsuko@omu.ac.jp      | https://www.omu.ac.jp/orp/fujii-group/    |
| 松原 康郎<br>Yasuo MATSUBARA  | 准教授<br>Associate Professor                         | ヒドリド移動/hydride transfer<br>ionic liquid/イオン液体<br>電気化学/electrochemistry<br>熱力学/thermodynamics  | yasuo@omu.ac.jp        | https://www.omu.ac.jp/orp/chem-rxn-field/ |
| 田村 正純<br>Masazumi TAMURA  | 准教授<br>Associate Professor                         | 不均一系触媒/Heterogeneous catalyst<br>バイオマス変換/Biomass conversion<br>二酸化炭素変換/CO₂ transformation<br>プラスチック変換/Plastic conversion<br>反応機構/Reaction mechanism | mtamura@omu.ac.jp      | https://www.omu.ac.jp/eng/tamura-lab/     |
| 中薗 孝志<br>Takashi NAKAZONO | 特任講師<br>Specially Appointed<br>Lecturer            | 分子触媒/Molecular catalyst<br>光化学反応/Photochemical reaction   | nakazono@omu.ac.jp     | https://www.omu.ac.jp/eng/yamada_lab/     |
| 喜多祐介<br>Yusuke KITA       | 特任講師<br>Specially Appointed<br>Lecturer            | 不均一系触媒/Heterogeneous catalyst<br>バイオマス変換/biomass conversion<br>CO₂利用/CO₂ utilization  | ykita@omu.ac.jp        | https://www.omu.ac.jp/eng/tamura-lab/     |
| 陳 鵬茹<br>Pengru CHEN       | 特任助教<br>Specially Appointed<br>Assistant Professor | バイオマス変換/Biomass conversion<br>不均一系触媒/Heterogeneous catalyst<br>水素化/Hydrogenation  | chenpr@omu.ac.jp       | https://www.omu.ac.jp/eng/tamura-lab/     |