



Title	極限環境に生息する紅色光合成細菌由来LH1-RC複合体の構造と機能
Author(s)	木村, 行宏; Kimura, Yukihiro; 谷, 一寿 他
Citation	低温科学, 83, 9-22
Issue Date	2025-03-29
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.83.9
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94823
Type	departmental bulletin paper
File Information	02_p009-022_LT83.pdf



極限環境に生息する紅色光合成細菌由来 LH1-RC 複合体の構造と機能

木村 行宏¹⁾, 谷 一寿²⁾, 大友 征宇³⁾

2024 年 12 月 1 日受付, 2024 年 12 月 24 日受理

紅色光合成細菌は酸素発生を伴わない原始の光合成生物であり、酸素発生型光合成生物が利用しない低エネルギーの近赤外光を吸収して、光—物質変換を営んでいる。その中心的な役割を担うのが光捕集1反応中心 (LH1-RC) 複合体である。構造および機能的に比較的シンプルであり、さまざまな極限環境に生息する種が存在するため、光合成タンパク質の構造機能相関を調べる上で非常に魅力的なツールである。本稿では、極限環境で生息する紅色光合成細菌の中から好熱性紅色細菌、好塩性紅色細菌、低エネルギーを利用する紅色細菌に焦点を絞り、ここ10年ほどで明らかになってきたLH1-RCの構造と機能について紹介する。

Structure and function of the LH1-RC complexes from purple phototrophic bacteria living in extreme environments

Yukihiro Kimura¹, Kazutoshi Tani², Seiu Otomo³

Purple photosynthetic bacteria are ancient phototrophs that do not evolve oxygen. These organisms absorb low-energy near-infrared (NIR) light—unused by oxygen-evolving phototrophs—and convert the NIR light energy into chemical energy, which is necessary for carbon assimilation. The key protein of purple bacterial photosynthesis is a light-harvesting 1–reaction center (LH1-RC) complex. Purple bacteria are relatively simple in their structures and functions and can survive under various extreme environments. Therefore, they serve as an excellent model for studying the structure-function relationships of photosynthetic proteins. Here, we focus on thermophilic, halophilic, and low-energy-utilizing species among purple photosynthetic bacteria living in extreme environments, and introduce the structure–function relationships of the LH1-RC complexes, which have been revealed in the last decade.

キーワード：紅色光合成細菌, 光捕集 1 反応中心複合体, 好熱性, 好塩性, 近赤外光

Purple phototrophic bacteria, Light-harvesting 1–reaction center complex, Thermophilic, Halophilic, Near-infrared light

1. はじめに

原始の光合成生物である紅色光合成細菌の中には、さ

まざまな極限環境（温度、塩濃度、pHなど）に生息する種が報告されている (Madigan 2003)。このような極限環境光合成生物が備える光合成タンパク質の構造と機能を明らか

連絡先

木村 行宏

神戸大学大学院農学研究科

〒 657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1

Tel: 078-803-5819

Email: ykimura@people.kobe-u.ac.jp

1) 神戸大学大学院農学研究科

Department of Agrobioscience, Graduate School of Agriculture,
Kobe University, Kobe, Japan

2) 筑波大学計算科学研究センター

Center for Computer Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba,
Japan

3) 茨城大学大学院理工学研究科

Faculty of Science, Ibaraki University, Mito, Japan

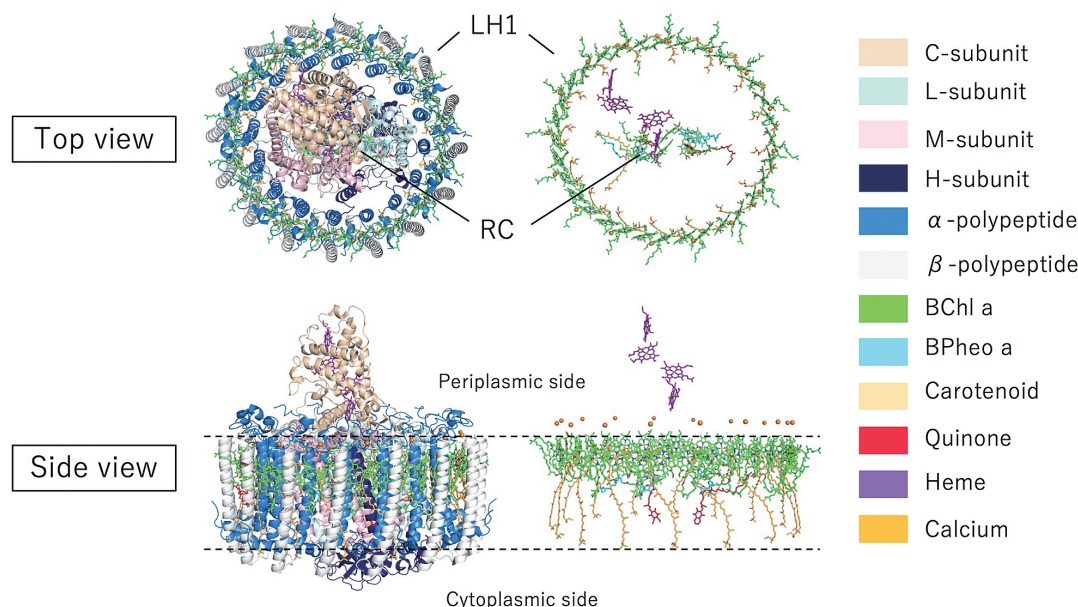


図1: *Tch. tepidum*由来LH1-RC複合体の立体構造(PDB: 5Y5S). 左図は全体構造, 右図は補欠分子族のみを示している.

にすることは, 光合成生物の環境適応戦略を理解し, それらを活用する上で極めて重要である. 本稿では, 極限環境に生息する紅色光合成細菌の中でも好熱性紅色細菌, 好塩性紅色細菌, 低エネルギーを利用する紅色細菌に焦点を絞り, 光合成反応の中心的役割を担う光捕集1反応中心(LH1-RC: Light-Harvesting 1-Reaction Center) 複合体が有する構造と機能について最新の研究報告も交えて解説する.

2. LH1-RCの構造

光合成反応においてキノンが電子伝達を担うII型反応中心の詳細な構造は, 紅色非硫黄光合成細菌*Blastochloris (Blc.) viridis*について初めて報告され (Deisenhofer et al. 1985), これらの業績に対して1988年にノーベル化学賞が授与された. その後, より本質的な光合成反応機構の理解のためにLH1を保持したRC (LH1-RC) 複合体の立体構造解明が精力的に進められた. 2003年に4.8 Åの分解能で報告された*Rhodospseudomonas (Rps.) palustris* LH1-RCの構造情報に留まっていたが (Roszak et al. 2003), 2014年に好熱性の紅色硫黄光合成細菌*Thermochromatium (Tch.) tepidum*由来LH1-RCのX線結晶構造が3.0 Åの分解能で解かれ (Niwa et al. 2014), その後1.9 Åの原子分解能で構造の詳細が明らかにされた (Yu et al. 2018). 近年, クライオ電子顕微鏡 (CryoEM) による構造解析技術が飛躍的な進歩を遂げ, これまでX線結晶構造解析では困難であった

種々の紅色光合成細菌についてもLH1-RCの詳細な立体構造が明らかにされている (Kimura et al. 2023; Liu et al. 2024; Swainsbury et al. 2023).

表1は代表的な紅色光合成細菌のLH1-RC複合体に関する構造情報をまとめたものである. 紅色硫黄細菌の*Chromatiaceae*に属する*Tch. tepidum*, *Trv. frisius*, *Alc. tepidum*および*Alc. vinosum*では, 16対の $\alpha\beta$ -サブユニットから成る閉環型のLH1構造をとっている (図1). 各サブユニットには2分子のBChl *a*が結合しており, 32分子のBChl *a*がLH1のペリプラズム側に円状に配列している. また, カロテノイドやキノンなどの補欠分子族を結合している. 一方, *Halorhodospiraceae*に属する*Halorhodospira (Hlr.) halophila*では16対の $\alpha\beta$ -サブユニットから成る閉環型のLH1構造を有しているが, 各サブユニットにはペリプラズム側のBChl *a* 2量体に加え, サイトプラズム側に2サブユニット当たり1分子のBChl *a*が結合している (Tani et al. 2025a). BChl *b*を含む*Hlr. halochloris*では16対の $\alpha\beta\gamma$ -サブユニットと1対の $\alpha\beta$ -サブユニットから成る閉環型のLH1構造を有している (Qi et al. 2024). 各サブユニットにはペリプラズム側のBChl *b* 2量体 (B1020) に加え, サイトプラズム側にBChl *b*単量体が2分子 (B820およびB800) 結合している. 紅色硫黄細菌のRC複合体は4つのヘムを含むC-サブユニットとH-, L-, M-サブユニットから構成されている (図1).

一方, 紅色非硫黄細菌のLH1-RCはより多様性に富んでいる. *Rhodobacter*属では14対のLH1 $\alpha\beta$ -サブユニット

表1 代表的な紅色光合成細菌由来LH1-RC複合体の構造情報

種	分解能 (Å)	LH1 BChl	LH1 サブユニット	LH1 形状	RC サブユニット	PDB ID	
紅色硫黄細菌	<i>Tch. tepidum</i> ^(a)	1.90	16(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	C, H, L, M	5Y5S
	<i>Trv. frisius</i> ^(b)	2.82	16(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	C, H, L, M	7C9R
	<i>Alc. tepidum</i> ^(c)	2.81	16(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	C, H, L, M	7VRJ
	<i>Alc. vinosum</i> ^(d)	2.24	16(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	C, H, L, M	8WDU
	<i>Hlr. halophila</i> ^(e)	2.64	16(BChl <i>a</i>) ₂ 8(BChl <i>a</i>) 1(Extra BChl <i>a</i>)	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	C, H, L, M	8Z83
	<i>Hlr. halochloris</i> ^(f)	2.42	17(BChl <i>b</i>) ₂ 32(BChl <i>b</i>)	$\alpha_{17}\beta_{17}\gamma_{16}$ Protein G Protein Q	閉環型	C, H, L, M	8K5O
紅色非硫黄細菌	<i>Rba. sphaeroides</i> IL106 monomer ^(g)	2.94	14(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{14}\beta_{14}$ PufX ProteinU	開環型	H, L, M	7F0L
	<i>Rba. sphaeroides</i> IL106 dimer ^(h)	2.75	28(BChl <i>a</i>) ₂	2 $\alpha_{14}\beta_{14}$ 2 PufX ProteinU	開環型	H, L, M	7VY2
	<i>Rba. sphaeroides</i> PufX R53L monomer ⁽ⁱ⁾	2.5	14(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{14}\beta_{14}$ PufX ProteinU	開環型	H, L, M	7PIL
	<i>Rba. sphaeroides</i> DBCΩG dimer ^(j)	2.9	28(BChl <i>a</i>) ₂	2 $\alpha_{14}\beta_{14}$ 2 PufX 2 ProteinU	開環型	H, L, M	7PQD
	<i>Rba. sphaeroides</i> 2.4.1 monomer ^(k)	2.79	14(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{14}\beta_{14}$ PufX ProteinU	開環型	H, L, M	7VNY
	<i>Rba. sphaeroides</i> 2.4.1 dimer ^(k)	2.74	28(BChl <i>a</i>) ₂	2 $\alpha_{14}\beta_{14}$ 2 PufX 2 ProteinU	開環型	H, L, M	7VOR
	<i>Rps. palustris</i> ^(l)	2.65	14(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{14}\beta_{14}$ Protein W	開環型	H, L, M	6Z5S
	<i>Rps. palustris</i> ^(l)	2.80	16(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	H, L, M	6Z5R
	<i>Rsp. rubrum</i> ^(m)	2.76	16(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	H, L, M	7EQD
	<i>Rsp. rubrum</i> ⁽ⁿ⁾	2.5	16(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{16}\beta_{16}$	閉環型	H, L, M	7OY8
<i>Rpi. globiformis</i> ^(o)	2.24	17(BChl <i>a</i>) ₂	$\alpha_{17}\beta_{17}\gamma_{11}$	閉環型	C, H, L, M	7XXF	
<i>Blc. viridis</i> ^(p)	2.87	17(BChl <i>b</i>) ₂	$\alpha_{17}\beta_{17}\gamma_{16}$	閉環型	C, H, L, M	6ET5	
<i>Blc. tepida</i> ^(q)	2.21	17(BChl <i>b</i>) ₂	$\alpha_{17}\beta_{17}\gamma_{16}$	閉環型	C, H, L, M	9J2F	

^(a)(Yu et al. 2018), ^(b)(Tani et al. 2020), ^(c)(Tani et al. 2022c), ^(d)(Tani et al. 2024), ^(e)(Tani et al. 2025a), ^(f)(Qi et al. 2024), ^(g)(Tani et al. 2021b), ^(h)(Tani et al. 2022a),

⁽ⁱ⁾(Qian et al. 2021c), ^(j)(Qian et al. 2021a), ^(k)(Cao et al. 2022), ^(l)(Swainsbury et al. 2021), ^(m)(Tani et al. 2021a), ⁽ⁿ⁾(Qian et al. 2021b), ^(o)(Tani et al. 2022b),

^(p)(Qian et al. 2018), ^(q)(Kimura et al. 2025)

からなる開環したC字型LH1構造を有し、開口部にはPufXおよび新規に見出されたProtein-U (PufY) が存在している (Cao et al. 2022; Qian et al. 2021c; Tani et al. 2021b). 各サブユニットには2分子のBChl *a*が結合しており、LH1-RCあたり28分子のBChl *a*を含む。また、C字型のLH1-RCが2量化したS字型の構造も報告されている (Cao et al. 2022; Qian et al. 2021a; Tani et al. 2022a). 2003年に4.8 Å分解能で構造が解かれた*Rps. palustris* LH1-RCにおいては分解能が2.65 Åに向上し (Swainsbury et al. 2021), 14対のLH1 $\alpha\beta$ -サブユ

ニットで構成される開環型LH1構造をとること、およびその開口部付近にProtein Wが存在することが示された。興味深いことにProtein W欠損株ではLH1が閉環型の構造を示す (Swainsbury et al. 2021). 一方、*Rsp. rubrum*ではLH1は16対の $\alpha\beta$ -サブユニットのみで構成される閉環構造を持つ (Qian et al. 2021b; Tani et al. 2021a). 上記のBChl *a*型紅色非硫黄細菌はRC C-サブユニットおよびLH1 γ -ポリペプチドを持たないが、好酸性の*Rpi. globiformis*は例外的で、これらのタンパク質が確認された唯一の種である (Tani et al.

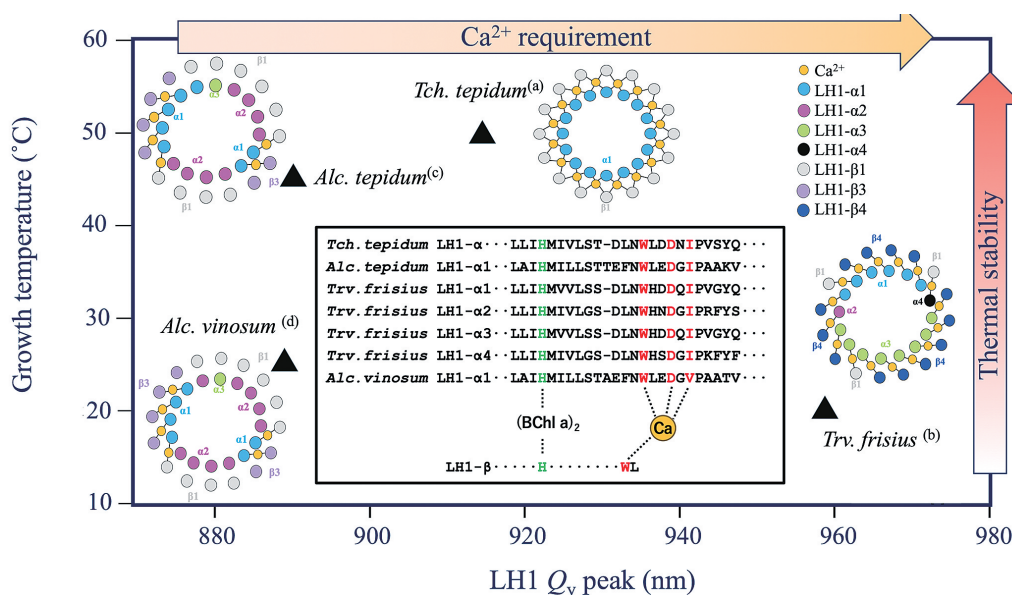


図2：紅色硫黄細菌Chromatiaceae由来LH1-RC複合体におけるLH1ポリペプチド発現パターンの多様性とCa²⁺結合力。(a) (Yu et al. 2018), (b) (Tani et al. 2020), (c) (Tani et al. 2022c), (d) (Tani et al. 2024)。

2022b). LH1は17対のαβサブユニットと11個のγサブユニットから構成され、RCにおいてもH, L, Mに加えてCサブユニットを有している。また、BChl *b*を有する*Blc. viridis* (Qian et al. 2018)および*Blc. tepida* (Kimura et al. 2025)では、*Hlr. halochloris*と同様、16対のαβγ-サブユニットと1対のαβ-サブユニットから成る閉環型のLH1構造を有している。各サブユニットはペリプラズム側に2分子のBChl *b*を結合しており、LH1あたり34分子のBChl *b*を含んでいる。RCはC, H, L, Mサブユニットにより構成されている。

3. 好熱性紅色光合成細菌のLH1-RC

3.1 *Thermochromatium tepidum*

*Tch. tepidum*は米国イエローストーン国立公園のMammoth Hot Springsより単離された好熱性紅色光合成細菌である (Madigan 1984)。至適生育温度を48–50°C (最高58°C) に示し、紅色細菌の中でも最も耐熱性に優れ、LH1-RC立体構造解析のターゲットとして注目されていた。*Tch. tepidum*のRCについては高純度試料の結晶化により高分解能で3次元X線結晶構造が決定された (Katayama et al. 1994; Kobayashi and Nozawa 1993; Nogi et al. 2000; Nozawa et al. 1987)。一方、LH1-RCについても試料調製方法の確立ならびに結晶化・計測技術の改良により、*Tch. tepidum*由来LH1-RCの詳細な立体構造が解明された (Niwa et al. 2014; Suzuki et al. 2007; Yu et al. 2018)。*Tch. tepidum*由来LH1-RC

の生化学的および物理化学的解析結果から、その吸収特性や構造安定性にはCa²⁺の密接な関与が報告されており (Fathir et al. 1998; Kimura et al. 2008; Kimura et al. 2009; Ma et al. 2009; Ma et al. 2008; Suzuki et al. 2007)、高分解能X線結晶構造解析により実際にその存在が証明された。LH1は16対のαβサブユニットから成るが、各サブユニットあたり1つのCa²⁺がLH1のC末端部位に結合しており、その結合サイトはα-ポリペプチドのAsp側鎖、TrpおよびIle主鎖、β-ポリペプチドのTrp主鎖、2つの水分子により構成されている (Yu et al. 2018)。LH1のα-ポリペプチドおよびβ-ポリペプチドの集合体はそれぞれ内側および外側のLH1リングを形成しており、Ca²⁺は2つのリングを連結させるバインダーとして機能することにより、LH1-RCの構造安定性を高めていることが判明した。*Tch. tepidum* LH1-RCのCa²⁺は*in vivo*で生合成的にSr²⁺と置換することや*in vitro*で生化学的にSr²⁺またはBa²⁺と置換することが可能であり、LH1 Q_yバンドが888 nmにブルーシフトし、耐熱性が低下することが報告されている (Kimura et al. 2008; Kimura et al. 2009)。Sr²⁺ (Ba²⁺) 置換型LH1-RCのX線結晶構造から、Sr²⁺ (Ba²⁺) はLH1のC末端部位に結合するが、その結合部位はCa²⁺とは僅かに異なっており、LH1 α-ポリペプチド間のみを連結していることが判明した (Yu et al. 2016)。すなわち、Sr²⁺ (Ba²⁺) 置換体ではLH1 α-ポリペプチドおよびβ-ポリペプチド間の連結が消失しており、このことが耐熱性の低下や吸収特性の変化に影響していると考えられる。

3.2 *Allochrochromatium tepidum*

*Alc. tepidum*はニュージーランドの硫黄泉から単離された好熱性紅色硫黄細菌で、44℃～45℃に至適生育温度を示す (Madigan et al. 2022). この温度は好熱性の*Tch. tepidum*よりも僅かに低いが、常温性の*Alc. vinosum* (30℃～35℃)よりも有意に高い。また、16S rRNA解析より*Alc. tepidum*は*Tch. tepidum*の類縁種であることから、その耐熱化機構とCa²⁺の関連性が動機となり、研究が進められた (Kimura et al. 2017). *Alc. tepidum*と*Tch. tepidum*の光合成生育、LH1の吸収特性 (Q_y バンド位置)、LH1-RCの熱耐性 (熱変性温度)におけるCa²⁺除去の影響を詳細に比較した結果、*Tch. tepidum*ではCa²⁺の効果が支配的であったのに対し、*Alc. tepidum*では限定的であった。さらに等温滴定熱量分析および誘導結合プラズマ発光分析より見積もられた*Alc. tepidum* LH1-RCに結合するCa²⁺の数はそれぞれ5.3個および4.2個であった。*Tch. tepidum* LH1-RCの16個と比較すると著しく少ないことから、*Alc. tepidum*のCa²⁺要求量は*Tch. tepidum*よりも有意に低く、*Alc. tepidum* LH1-RCあたり4～6個のCa²⁺が結合していることが示唆された (Kimura et al. 2017).

近年、*Alc. tepidum* LH1-RCのCryoEM構造が明らかにされた (Tani et al. 2022c). 16対のαβサブユニットから成るLH1リング構造は*Tch. tepidum*と類似していたが、*Tch. tepidum* LH1では16個のCa²⁺が存在するのに対して (Yu et al. 2018), *Alc. tepidum* LH1では僅か6個のCa²⁺しか結合していないことが証明された。*Alc. tepidum*のゲノムにはLH1のα-およびβ-ポリペプチドをコードする複数の遺伝子が存在し (Madigan et al. 2022), このうちα-ポリペプチドの3種類 (α1, α2, α3), β-ポリペプチドの2種類 (β1, β3)について発現が確認された (Tani et al. 2022c). CryoEM構造の電子密度から、*Alc. tepidum* LH1ではα1を含むαβ-ポリペプチド (α1β1またはα1β3)に6個のCaイオンが結合しており、各Ca²⁺はα1-Trp, α1-Asp, α1-Ileおよびβ1-Trpまたはβ3-Trpに配位していることが明らかになった (図2). 一方、これらのアミノ酸残基はα2-またはα3-ポリペプチドには存在せず、他のαβペア (α2β1, α2β3, α3β1)ではCa²⁺を結合する能力が無いことも判明した。さらに、これまでCa²⁺依存的な挙動を示すことが報告された紅色硫黄細菌についてLH1ポリペプチドのアミノ酸配列を比較した結果、LH1 C末端領域にα-WxxDxIおよびβ-Wxを含むCa²⁺結合モチーフの存在が明らかにされた (図2) (Tani et al. 2022c). 同様のモチーフは近縁の常温菌*Alc. vinosum*でも見出されていたが、*Alc. vinosum* LH1-RCはCa²⁺依存的な特性変化を示さなかったことからCa²⁺を含んでいないと考えられていた (Kimura et

al. 2017). しかしながら、高分解能のCryoEM構造解析の結果、*Alc. vinosum*のLH1-RCにも*Alc. tepidum*と同じ6ヶ所のサイトにCa²⁺の電子密度が観測され、再検証の結果、極めて僅かではあるがCa²⁺依存的な吸収特性や耐熱性の変化が確認された (Tani et al. 2024). これまでに構造が解かれた4つの紅色硫黄細菌全てのLH1-RC複合体においてCa²⁺の存在およびCa²⁺結合モチーフ (α-WxxDxI/Vおよびβ-Wx)の保存が確認されたことから、Ca²⁺が*Chromatiaceae*に属する紅色硫黄細菌のLH1-RCの吸収特性や構造安定性を制御する必須の因子である可能性が提唱されており (図2) (Madigan et al. 2024), 現在も系統的な解析が進められている。

3.3 *Blastochloris tepida*

*Blc. tepida*は温泉の微生物マットから単離された好熱性の紅色非硫黄細菌である。至適生育温度を42℃ (<47℃)に示し (Madigan et al. 2019; Resnick and Madigan 1989), 主要色素としてBChl *b*を有する。*Tch. tepidum*や*Alc. tepidum*と異なり、その吸収特性や構造安定性はCa²⁺非依存的であることが知られている (Seto et al. 2020). *Blc. tepida* LH1-RC耐熱化のメカニズムを明らかにするため、生化学的および分光学的アプローチにより常温性の類縁菌である*Blc. viridis* LH1-RCとの比較研究が行われた (Seto et al. 2020). その結果、カロテノイドの組成に顕著な差異が見られ、*Blc. viridis*はニューロスポレン類 (86.3 mol%) が主成分であったのに対し、*Blc. tepida*ではニューロスポレン類 (52.8 mol%) とリコペン類 (47.2 mol%) が同程度含まれていることが判明した。しかしながら、26℃で培養した*Blc. tepida*細胞のLH1-RCはニューロスポレン類が主体であり、熱安定性が低下した。また、*Blc. viridis*においても培養温度の昇温に伴ってリコペンの含有率が上昇し、熱安定性が向上した。これらの結果より、*Blastochloris*種のLH1-RC耐熱化にリコペン類が関与していることが示唆された (Seto et al. 2020).

より詳細な耐熱化機構を解明するために*Blc. tepida* LH1-RCのCryoEM構造解析が進められ、その構造が2.21 Åの高分解能で報告された (Kimura et al. 2025). 既に構造が解かれている*Blc. viridis* LH1-RCとの詳細な比較により、LH1内およびLH1とRC間の相互作用について有意な差が見られた (表2). 第一に、*Blc. tepida*ではLH1内において3.5 Å以内で静電的あるいは疎水的な相互作用をしているペアの数が623対あり、*Blc. viridis*の576対を大きく上回った。特に、*Blc. tepida*のα—α間、α—β間相互作用の数は*Blc. viridis*よりも有意に多かったことから、*Blc. tepida* LH1複合体は内側

表2 *Blc. tepida*および*Blc. viridis*由来LH1-RCにおけるLH1内またはLH1とRC間の相互作用

相互作用ペア		相互作用ペアの数 (3.5 Å 以内)	
		<i>Blc. tepida</i> LH1-RC (PDB: 9J2F)	<i>Blc. viridis</i> LH1-RC (PDB: 6ET5)
LH1 内	LH1- α LH1- α	147	80
	LH1- α LH1- β	281	239
	LH1- α LH1- γ	1	24
	LH1- β LH1- β	34	49
	LH1- β LH1- γ	160	184
	LH1- γ LH1- γ	0	0
計		623	576
LH1 – RC 間	LH1- α RC-C	3	4
	LH1- α (β) RC-H	28 (6)	31 (2)
	LH1- α RC-L	9	9
	LH1- α RC-M	16	8
	計	65	54

の α -リング内および α -リングと β -リング間をより強固に連結させることにより, *Blc. viridis* LH1よりもコンパクトな構造体を形成していると言える. また, LH1とRC間の相互作用ペアにおいても, *Blc. viridis*の54対であるのに対し, *Blc. tepida*では65対存在し, 特にM-サブユニット-LH1間においてより密接な複合体を形成していた. さらに*Blc. tepida*のC-サブユニットにはC-Asp166, C-Asn167, LH1 α -Ser42および3つの水分子によって配位される Mg^{2+} が存在し, CサブユニットとLH1 α -ポリペプチドのバインダーとして機能している. *Blc. viridis* LH1-RCには上記 Mg^{2+} とその結合サイトは存在しないことから, 好熱種のLH1-RC複合体の構造安定性を高める要因である可能性が高い. 3Vソフトウェアによるシミュレーション (Voss and Gerstein 2010)の結果, LH1リングの溶媒接触面積/体積は*Blc. tepida*で $0.278 (\text{\AA}^{-1})$ となり, *Blc. viridis*の $0.340 (\text{\AA}^{-1})$ よりも有意に低い値を示した. 以上の結果から, *Blc. tepida*のLH1-RC複合体は, LH1内およびLH1とRC間の密接な相互作用により形成されるコンパクトでアクセスしにくい構造体が耐熱化に重要な因子であることが示された (Kimura et al. 2025). 先行研究において, *Blc. tepida* LH1-RCにおけるカロテノイドと耐熱性の関連性について報告したが (Seto et al. 2020), 今回の高分解能 ($2.21\text{\AA}$) データでもニューロスボレン類とリコペン類を厳密に区別することは困難であった. 従って, リコペン類によるLH1-RCの耐熱化機構の解明にはさらなる高分解能の構造情報が必要である.

4. 好塩性紅色細菌のLH1-RC

4.1 *Halorhodospira halochloris*

*Hlr. halochloris*はエジプトの温暖な高アルカリ性のソーダ湖から単離された*Halorhodospiraceae*に属する好塩性の紅色硫黄細菌である (Imhoff and Truper 1977). *Hlr. halochloris*は, $47\text{--}50^\circ\text{C}$, pH 8–9, 14–27% (w/v) ($2.4\text{--}4.6\text{M}$)のNaCl濃度で生育し, 好塩性, 好熱性, 好アルカリ性を示す3重好極限性を備えた希少種である. さらに, *Hlr. halochloris*のLH1-RCはBChl *b*で光捕集系が構築されており, そのLH1 Q_y 吸収ピークは現存する光合成生物の中で最も長波長の1016 nmであることが知られている (Kimura et al. 2023). 2章で述べた通り, 最近*Hlr. halochloris* LH1-RCのCryoEM構造が報告され, LH1は $\alpha\beta\gamma$ -サブユニットの16量体と $\alpha\beta$ -サブユニットから成る3重リングであり, 各サブユニットのC末端側にBChl *b* 2量体 (B1020), N末端側に2種類のBChl *b*単量体 (B820およびB800) を結合していること, カロテノイドはLH1リングにリコペン1分子のみが含まれること, 新規の膜貫通ヘリックスProtein GおよびProtein Qの存在が明らかにされている (Qi et al. 2024).

5.4で後述のように, *Hlr. halochloris* LH1-RCの吸収バンドは塩濃度あるいはpHの低下により960 nm付近にブルーシフトし (図3Aおよび3B), 構造安定性が著しく低下する (Kimura et al. 2022; Kimura et al. 2021a). すなわち, LH1 Q_y バンド位置はLH1-RC複合体の構造安定性を反映するパラメータであり, BChlの周辺環境の性質に大きく依存

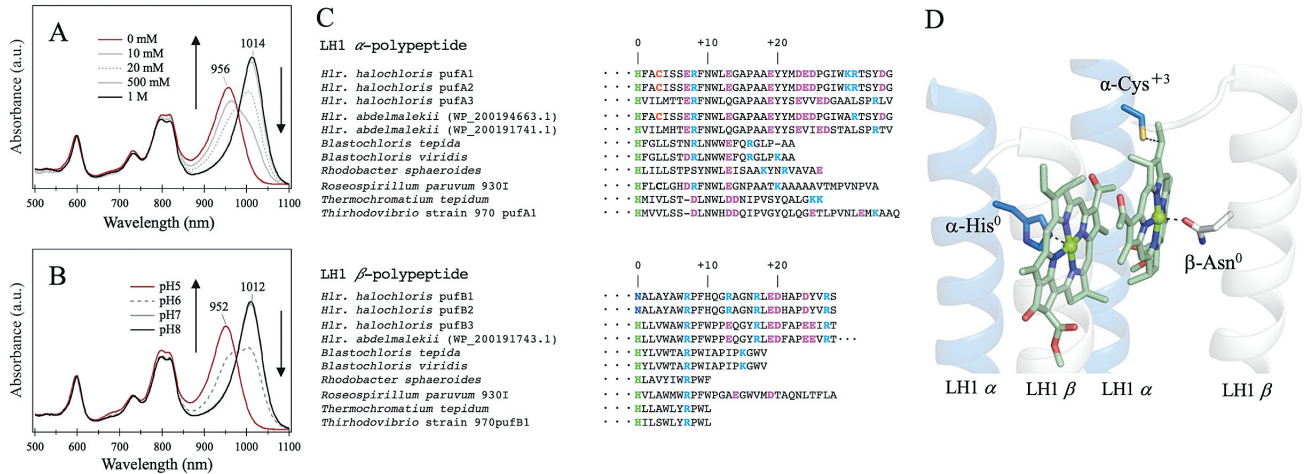


図3: *Hlr. halochloris* LH1-RCのpH8におけるNaCl濃度依存的なスペクトル変化(A)および200 mM NaCl存在下におけるpH依存的なスペクトル変化(B)。(C) 代表的な紅色光合成細菌由来LH1 α -および β -ポリペプチドのアミノ酸配列。BChlのHis軸配位子(緑)に対してアラインされている。(D) *Hlr. halochloris* LH1-RC (PDB: 8K5O)より得られたCys⁺³とBChl bの相互作用。

する。BChlに影響を及ぼす可能性のあるLH1ポリペプチドのC末端部位およびRCのCサブユニットに着目し、これらのアミノ酸組成を他の紅色細菌と比較した結果、*Hlr. halochloris*のLH1 α , β -polypeptideの塩基性残基に対する酸性残基の割合は、非好塩性の紅色細菌と比較して有意に高い値を示した(図3C)(Kimura et al. 2022)。一般的に好塩性タンパク質表面の豊富な酸性残基による負電荷は、高塩濃度での溶解性と柔軟性を向上させることが知られている(Elcock and McCammon 1998; Fukuchi et al. 2003; Lanyi 1974; Mevarech et al. 2000)。従って、高濃度の塩の存在は*Hlr. halochloris*のLH1-RC複合体表面の過剰な負電荷を安定化し、正常な機能を保持するために必要であると考えられる。対照的に、これらの静電的反発は、低塩濃度下におけるタンパク質不安定化の主要因であると考えられており(Elcock and McCammon 1998), *Hlr. halochloris* LH1-RC複合体の塩濃度依存的な不安定化と一致する。

一方、好塩性タンパク質表面の高い負電荷近傍の水分子が「水和殻」を形成することによりタンパク質の構造維持に寄与していることが報告されている(Britton et al. 2006; Mevarech et al. 2000; Richard et al. 2000)。 *Hlr. halochloris* LH1-RCが水和殻を形成しているとすれば、低pHにおけるLH1-RCの顕著な不安定化は、表面の酸性残基の部分的プロトン化による水和殻の消失による可能性がある。このような水和殻は、好熱菌である*Tch. tepidum* LH1-RCの高分解能(1.9 Å) X線結晶構造解析においても確認されているが(Yu et al. 2018), 最近報告された*Hlr. halochloris* LH1-RCのCryoEM構造(2.4 Å分解能)からは水分子に関する情報は

得られなかった(Qi et al. 2024)。従って、*Hlr. halochloris* LH1-RCに関する上記の仮説を証明するには、水和殻の情報も含めたより高分解能のLH1-RC立体構造を明らかにする必要がある。

4.2 *Halorhodospira halophila*

Hlr. halophila (BN9622株)は、pH10.7で塩分濃度が35%を超えるリビア砂漠の超塩湖から単離された極度の好塩性かつ好アルカリ性を示す紅色硫黄細菌である(Imhoff et al. 1978; Imhoff et al. 2022)。長らく純粋なLH1-RCの単離が困難であり、その詳細な特性解析は報告されていなかったが、その理由が最近のCryoEM解析により判明した。すなわち、*Hlr. halophila*の光合成膜の中には、LH1-RCに加えて、LH1リングの内部にLH2リングが組み込まれたLH1-LH2という新規のタンパク質複合体が含まれており、これが高純度LH1-RCの精製を困難にしていた。LH1-RC(Tani et al. 2025a)およびLH1-LH2(Tani et al. 2025b)を画像解析により分離し、それぞれの構造を決定することに成功した。ここではLH1-RCについて紹介する。*Hlr. halophila*由来LH1-RCは2.64 Åの分解能で構造が解明され、LH1複合体は α 1 β 1サブユニットと α 2 β 2サブユニットが交互に配列したリング状の16サブユニットから構成されている。各LH1サブユニットにはC末端側にBChl a 2量体が結合しているが、さらにN末端側に2サブユニット毎にBChl a単量体が結合している。RCはC, M, L, Hサブユニットで構成されており、LH1に取り囲まれた構造をとっている。*Hlr. halophila*も高度の好塩性細菌であり、RCのCサブユ

ニットには塩基性アミノ酸と比べて酸性アミノ酸が豊富に含まれているが, その中でも比較的疎水性の高い領域に水溶性の電子伝達タンパク質であるHiPIP (High-potential iron-sulfur protein) の疎水性領域が相互作用することによりLH1-RC-HiPIP複合体を形成していることがCryoEM構造解析 (2.44 Å) により明らかにされた (Tani et al. 2025a). 大部分のLH1-RCがHiPIPと複合体を形成しており, HiPIPからCサブユニットへの電子伝達が電子トンネリングにより進行している可能性が提唱された. 同様な電子トンネリング機構は好熱菌*Tch. tepidum*においても報告されている (Kawakami et al. 2021). 従って, このような効率的な長距離型の光合成電子伝達機構は, 光合成細菌が極限環境で生き抜くための生存戦略の1つであると考えられる.

5. 低エネルギーを利用する紅色細菌

2章で述べた通り, 紅色光合成細菌のLH1は28–34分子のBChlがO字型あるいはC字型に配列した集合体を形成することにより, BChl *a*型LH1-RC複合体では865 nm–960 nm, BChl *b*型LH1-RC複合体では1000 nm–1020 nmの近赤外光利用を可能にしている (Kimura et al. 2023). 特に後者の存在は希少であり, *Blastochloris*属 (Hiraishi 1997; Resnick and Madigan 1989) や*Halorhodospira*属 (Imhoff and Truper 1977, 1981) は既知の光合成生物の中で最も低いエネルギーで光一物質変換を営んでいる. 一方, ほとんどの紅色細菌はBChl *a*で光捕集系が構築されており, 典型的なものでは880 nm付近にLH1吸収バンドを示す (Cogdell et al. 2006; Kimura et al. 2023; Reimers et al. 2016). しかしながら, BChl *a*型LH1-RCの中でも900 nmより長波長の近赤外光を利用する種が知られており, *Roseospirillum (Rss.) parvum* 930I (Tuschak et al. 2004), *Tch. tepidum* (Madigan 1984, 2003), および *Trv. frisius* (Methner et al. 2023; Permentier et al. 2001; Rücker et al. 2012) がそれぞれ909, 915, 963 nmにLH1の吸収極大を示す. *Rss. parvum* 930I では, LH1のBChl *a*近傍に存在するCysが大きな長波長シフトの要因であると考えられている (Tuschak et al. 2004). 一方, *Tch. tepidum* および *Trv. frisius* では Ca^{2+} がLH1の長波長シフトに密接に関与している (Imanishi et al. 2019; Kimura et al. 2008). Ca^{2+} 除去によりLH1吸収バンドは一般的な紅色細菌と同じ880 nm付近までブルーシフトするが, Ca^{2+} を再添加することにより可逆的に元の吸収バンドまでレッドシフトする. さらに*Alc. tepidum* (Kimura et al. 2017) や*Alc. vinosum* (Tani et al. 2024) も程度は小さいがこのような Ca^{2+} によるシフトが観測されることから, *Chromatiaceae*の紅色硫黄細菌は Ca^{2+} 結

合によりLH1の吸収波長を巧みに制御し, 生息環境に適応した近赤外光エネルギーを利用できるような戦略をとってきたことが推測される. これまで報告されたBChl *a*あるいはBChl *b*型LH1-RCの吸収特性を制御する因子を以下にまとめる.

5.1 色素–タンパク質間相互作用

紅色細菌のLH1複合体では, BChl分子のC3アセチルC=OとLH1- α およびLH1- β に保存されているTrp残基との間に特異的な水素結合が形成されており, その相互作用の強度がLH1複合体の近赤外光吸収特性を高度に制御していることが知られている (Callahan and Cotton 1987; Cotton and Vanduyne 1981; Imanishi et al. 2019; Kimura et al. 2012; Kimura et al. 2017; Kimura et al. 2023; Sturgis et al. 1997; Sturgis and Robert 1997). 355nm励起によるLH1-RCの共鳴ラマンスペクトルでは1640–1620 cm^{-1} にC3アセチル基のC=O伸縮振動バンド, 1685–1640 cm^{-1} にC13ケト基のC=O伸縮振動バンドが観測されるが, BChlとLH1- α/β のTrp残基との水素結合が強いほど, C3アセチルC=O伸縮振動バンドは低波数シフトし, LH1 Q_y バンドは長波長シフトする. BChl *a*あるいはBChl *b*を含む系について, 一部の例外を除いてLH1 Q_y 吸収バンドのシフト量 $\Delta\text{LH1-}Q_y$ とC3アセチルC=O伸縮振動バンドのシフト量 $\Delta\text{C3-acetyl vC=O}$ には直線的な相関があることが判明した (Kimura et al. 2023). 特にBChl *a*型LH1-RCの中で最も長波長側にLH1 Q_y バンドを示す*Trv. frisius*では, α -Trp47と隣接するHis48がBChl *a*のC3アセチル基と強く水素結合していることがCryo-EM構造解析により明らかにされた (Tani et al. 2020). また, BChl *b*を有する*Blc. tepida*および*Blc. viridis*についても隣接する2つのTrp残基 (α -Trp47および α -Trp48) がBChl *a*のC3アセチル基と強力な水素結合ネットワークを形成していることが判明した (Kimura et al. 2025; Kimura et al. 2021b; Qian et al. 2018).

密度汎関数法 (DFT) を用いたBChlおよびChl化合物の Q_y 吸収遷移エネルギー計算によれば, BChl分子の Q_y 遷移双極子モーメントに沿ったC3位近傍の正電荷は, 最高占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギー差を減少させる (Saito et al. 2020). 従って, Trp側鎖との水素結合によってBChlのC3位にもたらされた正電荷がLH1 Q_y バンドの長波長シフトに密接に関与していると考えられる. 唯一の例外は3重好極限性を示すBChl *b*型の*Hlr. halochloris* (Kimura et al. 2022) であり, この種では水素結合以外の要因がLH1 Q_y 遷移エネルギーを支配的に制御していると思われる (5.4参照).

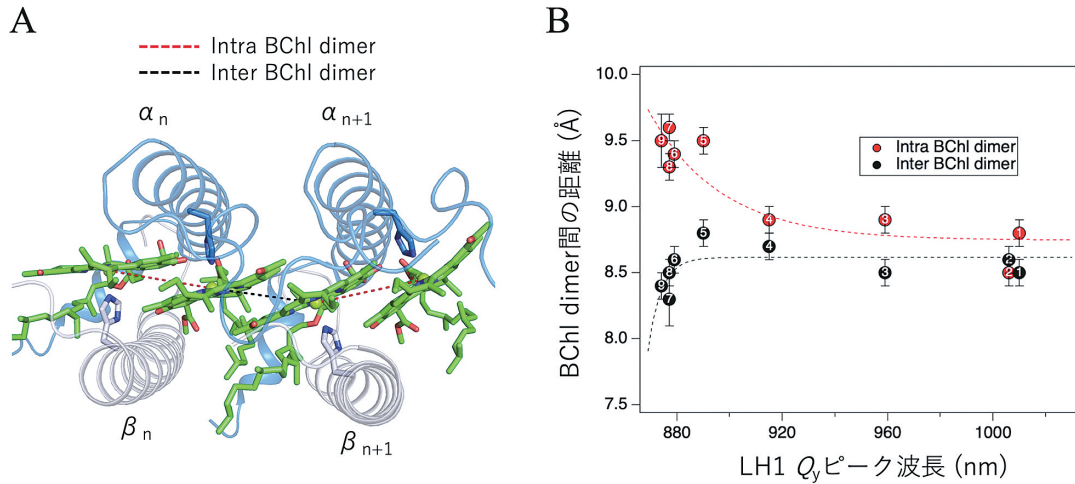


図4 : (A) *Tch. tepidum* LH1複合体 (PDB: 5Y5S) におけるIntra BChl dimer間距離 (赤の点線) およびInter BChl dimer間距離 (黒の点線). (B) 構造情報が得られている紅色光合成細菌のLH1 Q_y ピークに対するIntra BChl dimer間距離 (赤丸) およびInter BChl dimer間距離 (黒丸) のプロット. 1: *Blc. viridis* (PDB: 6ET5), 2: *Blc. tepida* (PDB: 9J2F), 3: *Trv. frisius* (PDB: 7C9R), 4: *Tch. tepidum* (PDB: 5Y5S), 5: *Alc. tepidum* (PDB: 7VRJ), 6: *Rps. palustris* (PDB: 6Z5R), 7: *Rps. palustris* (PDB: 6Z5S), 8: *Rsp. rubrum* (PDB: 7EQD), 9: *Rba. sphaeroides* (PDB: 7FOL).

5.2 励起子相互作用

BChl a の Q_y バンドは760 nmにピークを示すが, LH1 α -または β -polypeptideとの結合により780 nmに, $\alpha\beta$ -subunitの形成により820 nmに, 14–17個の $\alpha\beta$ -subunitが円状に配列したLH1複合体を形成することにより860–970 nmにレッドシフトする (Kimura et al. 2023; Wang et al. 2003). これらのBChl分子は, 部分的にクロリン環を重ね合わせるようにBChlのリングを形成しているため, LH1 Q_y の遷移エネルギーには励起子相互作用が大きく寄与することが知られており, その強度はLH環内に円形に配列された隣接するBChl分子間の遷移双極子モーメントに依存する. (Cogdell et al. 2006; Fujimoto et al. 2024; Reimers et al. 2016). 図4Aに示すように, LH1のBChlには2種類の隣接するペア (Intra BChl dimerとInter BChl dimer) が存在する. 前者では, α_n -ポリペプチドに結合したBChl a と, β_n -ポリペプチドに結合したBChl a が相互作用して, Intra BChl dimerを形成している (赤破線). また, 後者では α_n -ポリペプチドに結合したBChl a と β_{n+1} -ポリペプチドに結合したBChl a が相互作用してInter BChl dimerを形成する (黒破線). 図4Bは, LH1-RC構造が報告された紅色細菌のLH1 Q_y ピークに対して, Intra BChl dimerおよびInter BChl dimer間距離をプロットした図である. Q_y バンドのレッドシフトに伴ってIntra BChl dimerの距離は有意に減少, Inter BChl dimerの距離は僅かに増大しており, ほぼ一定の値に収束する傾向を示している. これらの結果は, LH1環内においてIntra BChl dimerとInter BChl dimerを介したより均一な分子配列が強い励起

子相互作用を生じ, HOMO—LUMO間のエネルギー差が減少する方向に作用した結果, LH1の低エネルギー近赤外光の吸収を可能になることを示唆している.

5.3 LH1複合体の構造的揺らぎ

LH1 BChlの Q_y 吸収特性は周辺タンパク質の環境によっても特徴づけられる (Monshouwer et al. 1995; vanGrondelle et al. 1997; Vanmourik et al. 1992). *Blc. viridis*由来のLH1複合体は16対の $\alpha\beta$ -ポリペプチドと1対の $\alpha\beta$ -ポリペプチドにより構成されている (Qian et al. 2018). 興味深いことに, *Blc. viridis*のLH1 γ_{1-4} -サブユニットの欠損株より得られたLH1-RCではLH1の Q_y バンドが1018 nmから972 nmにブルーシフトし, γ_1 -または γ_4 -サブユニットの再結合により完全または部分的に Q_y バンドが回復した (Namoon et al. 2022). これらの結果は, γ -サブユニットの結合によるLH1リング構造の揺らぎの減少, すなわちLH1構造のかたさがLH1 Q_y バンドのレッドシフトに密接に関連していることを支持するものである (Hitchcock et al. 2023; Namoon et al. 2022). また, *Tch. tepidum* (Kimura et al. 2008) および*Trv. frisius* (Imanishi et al. 2019) は Ca^{2+} 除去により顕著なブルーシフトおよび熱耐性の低下を示す. Ca^{2+} はLH1ポリペプチドのC末端側に結合しているため, Ca^{2+} が欠如した状態では構造的な揺らぎが生じている可能性が高い. 従って, これらの種では Ca^{2+} 結合によるLH1複合体の構造的揺らぎの減少がLH1 Q_y バンドの長波長シフトに寄与していると考えられる. さらに, *Tch. tepidum*のX線結晶構造 (Yu et al. 2018)

では1.9 Åの高分解能にも関わらず, LH1 α -ポリペプチドのC末端部位はdisorderにより観測されなかったが, *Trv. frisius* LH1-RCのCryoEM構造 (Tani et al. 2020) では2.82 Åの分解能でもLH1 α -ポリペプチドC末端ドメインの電子密度が明確に観測された. 以上の結果は, *Trv. frisius*では*Tch. tepidum*よりもBChl a 結合部位に近いLH1 C末端部位の構造的な揺らぎが少なく, 分子運動が制限されていることを示唆しており, LH1の構造的な剛性が*Trv. frisius* LH1- Q_y バンドの異常なレッドシフトを可能にする要因のひとつであると考えられている (Kimura et al. 2023).

5.4 BChl近傍の電荷の効果

BChl b を含む好塩性紅色硫黄光合成細菌*Hlr. halochloris*のLH1-RCはpH8および1 MのNaCl存在下においては, LH1 Q_y バンドを1010–1020 nmに示すが, pHあるいはNaCl濃度の低下に伴って950–960 nmにブルーシフトすることが知られている (Kimura et al. 2021a). これらのpHあるいは塩濃度依存的なスペクトル変化は可逆的であるが塩の種類には依存しないことから, *Chromatiaceae*の紅色硫黄細菌が示す Ca^{2+} 特異的な変化とは異なる2つの要因が提唱された (Kimura et al. 2021a; Madigan et al. 2024).

第1の要因として, ほとんどの紅色光合成細菌ではLH1 α -BChlおよび β -BChlの軸配位子はヒスチジンであるが, *Hlr. halochloris*ではLH1 β -BChlの軸配位子がAsn側鎖のアミド酸素である点である (図3D). 高等植物の集光性タンパク質LHCIにおいて, 軸配位子がAsnであるLhca3およびLhca4の吸収バンドが長波長シフトすることが報告されている (Morosinotto et al. 2003; Qin et al. 2015). 従って, *Hlr. halochloris* LH1 Q_y バンドの異常な長波長シフトにAsnが関与している可能性がある (Kimura et al. 2021a).

第2の要因はLH1 α -BChl b の軸配位子 α -His⁰近傍に局在するLH1 α -Cys⁺³の電荷である (Kimura et al. 2021a; Tsukatani et al. 2019; Tuschak et al. 2004). ほとんどの紅色細菌 (*Rss. parvum*を除く) では, この位置にはLeuやValなどの非極性アミノ酸が存在している (図3C). また, Cysは周辺タンパク質の環境に応じてpKa値を変化させることが知られている (pKa=2.9 ~ 9.8) (Awoonor-Williams and Rowley 2016). 従って, このCysのチオール残基がpHによってBChl周辺の電荷分布を変化させ, LH1 Q_y 吸収バンドがシフトする分子機構が提唱された (Kimura et al. 2021a). 高pH条件下においては α -Cys⁺³側鎖はチオレートアニオンとして存在し, LH1 Q_y バンドの異常なレッドシフトに寄与しているが, 低pH条件下においては α -Cys⁺³側鎖はチオールとして存在し, LH1 Q_y バンドをブルーシフトさせていると考え

られる. 高塩濃度環境下では, チオレートアニオンがカチオンと相互作用し, 低pHにおいてもカチオンがチオレートのプロトン化を阻害するため, 長波長シフトした状態を維持できると考えられる. 一方, 低塩濃度環境下ではカチオンが制限されるため, α -Cys⁺³チオレートのプロトン化が起りやすく, LH1 Q_y バンドのブルーシフトが起りやすくなる. BChlおよびChl類縁体のDFT計算によれば (Saito et al. 2020), BChl分子の Q_x 遷移双極子モーメントに沿った負電荷の局在がLUMOよりもHOMOのエネルギーを不安定化させ, HOMO–LUMO間エネルギー差の減少により Q_y 吸収バンドのレッドシフトが観測される. 実際に最近報告された*Hlr. halochloris*由来LH1-RCのCryoEM構造 (PDB: 8K5O) では, 推定のキノゲートを除く全てのLH1 $\alpha\beta\gamma$ サブユニットにおいて α -Cys⁺³側鎖がBChl b のC8ビニル基から3.2Åの位置に局在していた (図3D). したがって, pHや塩濃度によって α -Cys⁺³チオール基の荷電状態が変化し, C8ビニル基の二重結合を介してBChl b のHOMOおよびLUMOのエネルギー順位を変化させることにより, pHまたは塩濃度依存的なスペクトルシフトを生じさせる機構の存在が示唆された. 今後, 更なる詳細については, 構造生物学および計算科学的知見に基づいて検討していく必要がある.

6. おわりに

CryoEM構造解析の飛躍的な進展により, ここ10年間でさまざまな紅色光合成細菌のLH1-RCに関する有益な情報が蓄積され, 構造に基づく本質的な機能の理解が可能になってきた. 本稿で紹介したものはその一部に過ぎないが, 今後もさまざまな極限環境に適応した紅色細菌について研究が進展していくと思われる. 集積された構造と機能に関する知見は新たな研究フェーズへの展開につながるものと期待されるが, その一つが近赤外光の資源化である. 紅色細菌が備える近赤外光を吸収できるLH1の集光システム, エネルギー勾配を遡ってLH1からRCへエネルギーを伝達するUphillエネルギー移動のメカニズム, そして得られた還元力を効率的に伝達するキノン輸送機構の解明により, 紅色細菌の光合成システムを模倣した近赤外応答型人工光合成への展開が可能になる. 従って, 紅色光合成細菌は未利用のエネルギー資源である近赤外光の有効活用を実現する上で非常に魅力的な研究ツールであると言える.

謝辞

本稿で紹介した紅色光合成細菌は南イリノイ大学の Michael T. Madigan 教授から提供されたものである。また、多くの共同研究者や学生の協力を得て円滑に研究を進めることができた。関係者各位に深く感謝する次第である。本研究の一部は JSPS 科研費 (20H05101, 22K06111, 22K06144, 24H02084) および国立研究開発法人日本医療研究開発機構 (AMED) 創薬等ライフサイエンス研究支援基盤事業 創薬等先端技術基盤プラットフォーム (BINDS) の課題番号 (JP21am0101116, JP21am0101118, JP23ama121004) の支援を受けたものである。

参考文献

Awoonor-Williams, E. and Rowley, C.N. (2016) Evaluation of methods for the calculation of the pKa of cysteine residues in proteins. *J. Chem. Theory: Comput.* 12: 4662-4673.

Britton, K.L., Baker, P.J., Fisher, M., Ruzhenikov, S., Gilmour, D.J., Bonete, M.J., et al. (2006) Analysis of protein solvent interactions in glucose dehydrogenase from the extreme halophile *Haloferax mediterranei*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103: 4846-4851.

Callahan, P.M. and Cotton, T.M. (1987) Assignment of bacteriochlorophyll a ligation state from absorption and resonance Raman spectra. *J. Am. Chem. Soc.* 109: 7001-7007.

Cao, P., Bracun, L., Yamagata, A., Christianson, B.M., Negami, T., Zou, B., et al. (2022) Structural basis for the assembly and quinone transport mechanisms of the dimeric photosynthetic RC-LH1 supercomplex. *Nat. Commun.* 13: 1977.

Cogdell, R.J., Gall, A. and Kohler, J. (2006) The architecture and function of the light-harvesting apparatus of purple bacteria: from single molecules to in vivo membranes. *Quart. Rev. Biophys.* 39: 227-324.

Cotton, T.M. and Vanduyne, R.P. (1981) Characterization of bacteriochlorophyll interactions in vitro by resonance Raman spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 103: 6020-6026.

Deisenhofer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R. and Michel, H. (1985) Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction center of *Rhodospseudomonas viridis* at 3 Å resolution. *Nature* 318: 618-624.

Elcock, A.H. and McCammon, J.A. (1998) Electrostatic contributions to the stability of halophilic proteins. *J. Mol. Biol.* 280: 731-748.

Fathir, I., Ashikaga, M., Tanaka, K., Katano, T., Nirasawa, T., Kobayashi, M., et al. (1998) Biochemical and spectral characterization of the core light harvesting complex 1 (LH1) from the thermophilic purple sulfur bacterium *Chromatium tepidum*. *Photosynth Res* 58: 193-202.

Fujimoto, K.J., Tsuji, R., Wang-Otomo, Z.Y. and Yanai, T. (2024) Prominent Role of Charge Transfer in the Spectral Tuning of Photosynthetic Light-Harvesting I Complex. *ACS Phys. Chem. Au* 4: 499-509.

Fukuchi, S., Yoshimune, K., Wakayama, M., Moriguchi, M. and Nishikawa, K. (2003) Unique amino acid composition of proteins in halophilic bacteria. *J. Mol. Biol.* 327: 347-357.

Hiraishi, A. (1997) Transfer of the bacteriochlorophyll *b*-containing phototrophic bacteria *Rhodospseudomonas viridis* and *Rhodospseudomonas sulfoviridis* to the genus *Blastochloris* gen. nov. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 47: 217-219.

Hitchcock, A., Swainsbury, D.J.K. and Hunter, C.N. (2023) Photosynthesis in the near infrared: the gamma subunit of *Blastochloris viridis* LH1 red-shifts absorption beyond 1000 nm. *Biochem. J.* 480: 455-460.

Imanishi, M., Takenouchi, M., Takaichi, S., Nakagawa, S., Saga, Y., Takenaka, S., et al. (2019) A dual role for Ca²⁺ in expanding the spectral diversity and stability of light-harvesting 1 reaction center photocomplexes of purple phototrophic bacteria. *Biochemistry* 58: 2844-2852.

Imhoff, J.F., Hashwa, F. and Trüper, H.G. (1978) Isolation of extremely halophilic phototrophic bacteria from the alkaline Wadi Natrun. *Egypt. Arch. Hydrobiol.* 84: 381-388.

Imhoff, J.F., Kyndt, J.A. and Meyer, T.E. (2022) Genomic Comparison, Phylogeny and Taxonomic Reevaluation of the *Ectothiorhodospiraceae* and Description of *Halorhodospiraceae* fam. nov. and *Halochlorospira* gen. nov. *Microorganisms*. 10: 295.

Imhoff, J.F. and Truper, H.G. (1977) *Ectothiorhodospira halochloris* sp. nov., a new extremely halophilic phototropic bacterium containing bacteriochlorophyll *b*. *Arch. Microbiol.* 114: 115-121.

Imhoff, J.F. and Truper, H.G. (1981) *Ectothiorhodospira abdelmalekii* sp. nov. a new halophilic and alkaliphilic phototropic bacterium. *Zbl. Bakt. Mik. Hyg. I C* 2: 228-234.

Katayama, N., Kobayashi, M., Motojima, F., Inaka, K., Nozawa, T. and Miki, K. (1994) Preliminary X-ray crystallographic studies of photosynthetic reaction center from a thermophilic sulfur bacterium, *Chromatium tepidum*. *FEBS Lett.* 348: 158-

- 160.
- Kawakami, T., Yu, L.J., Liang, T., Okazaki, K., Madigan, M.T., Kimura, Y., et al. (2021) Crystal structure of a photosynthetic LH1–RC in complex with its electron donor HiPIP. *Nat. Commun.* 12: 1104.
- Kimura, Y., Hirano, Y., Yu, L.J., Suzuki, H., Kobayashi, M. and Wang, Z.Y. (2008) Calcium ions are involved in the unusual red shift of the light-harvesting 1 Q_y transition of the core complex in thermophilic purple sulfur bacterium *Thermochromatium tepidum*. *J. Biol. Chem.* 283: 13867–13873.
- Kimura, Y., Inada, Y., Numata, T., Arikawa, T., Li, Y., Zhang, J.P., et al. (2012) Metal cations modulate the bacteriochlorophyll-protein interaction in the light-harvesting 1 core complex from *Thermochromatium tepidum*. *Biochim. Biophys. Acta* 1817: 1022–1029.
- Kimura, Y., Kanno, R., Mori, K., Matsuda, Y., Seto, R., Takenaka, S., et al. (2025) The thermal-stable LH1–RC complex of a hot spring purple bacterium powers photosynthesis with extremely low-energy near-infrared light. *Biochemistry*. 64: 170–179.
- Kimura, Y., Lyu, S., Okoshi, A., Okazaki, K., Nakamura, N., Ohashi, A., et al. (2017) Effects of calcium ions on the thermostability and spectroscopic properties of the LH1–RC complex from a new thermophilic purple bacterium *Allochromatium tepidum*. *J. Phys. Chem. B* 121: 5025–5032.
- Kimura, Y., Nakata, K., Nojima, S., Takenaka, S., Madigan, M.T. and Wang-Otomo, Z.Y. (2022) Salt- and pH-dependent thermal stability of photocomplexes from extremophilic bacteriochlorophyll *b*-containing *Halorhodospira* species. *Microorganisms* 10: 959.
- Kimura, Y., Nojima, S., Nakata, K., Yamashita, T., Wang, X.P., Takenaka, S., et al. (2021a) Electrostatic charge controls the lowest LH1 Q_y transition energy in the triply extremophilic purple phototrophic bacterium, *Halorhodospira halochloris*. *Biochim. Biophys. Acta* 1862: 148473.
- Kimura, Y., Tani, K., Madigan, M.T. and Wang-Otomo, Z.Y. (2023) Advances in the spectroscopic and structural characterization of core light-harvesting complexes from purple phototrophic bacteria. *J. Phys. Chem. B* 127: 6–17.
- Kimura, Y., Yamashita, T., Seto, R., Imanishi, M., Honda, M., Nakagawa, S., et al. (2021b) Circular dichroism and resonance Raman spectroscopies of bacteriochlorophyll *b*-containing LH1–RC complexes. *Photosynth. Res.* 148: 77–86.
- Kimura, Y., Yu, L.J., Hirano, Y., Suzuki, H. and Wang, Z.Y. (2009) Calcium ions are required for the enhanced thermal stability of the light-harvesting-reaction center core complex from thermophilic purple sulfur bacterium *Thermochromatium tepidum*. *J. Biol. Chem.* 284: 93–99.
- Kobayashi, M. and Nozawa, T. (1993) Purification and crystallization of the reaction-center from the thermophilic purple sulfur bacterium *Chromatium tepidum*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66: 3834–3836.
- Lanyi, J.K. (1974) Salt-dependent properties of proteins from extremely halophilic bacteria. *Bacteriol. Rev.* 38: 272–290.
- Liu, L.N., Bracun, L. and Li, M. (2024) Structural diversity and modularity of photosynthetic RC-LH1 complexes. *Trends Microbiol.* 32: 38–52.
- Ma, F., Kimura, Y., Yu, L.J., Wang, P., Ai, X.C., Wang, Z.Y., et al. (2009) Specific Ca^{2+} -binding motif in the LH1 complex from photosynthetic bacterium *Thermochromatium tepidum* as revealed by optical spectroscopy and structural modeling. *FEBS J.* 276: 1739–1749.
- Ma, F., Kimura, Y., Zhao, X.H., Wu, Y.S., Wang, P., Fu, L.M., et al. (2008) Excitation dynamics of two spectral forms of the core complexes from photosynthetic bacterium *Thermochromatium tepidum*. *Biophys. J.* 95: 3349–3357.
- Madigan, M.T. (1984) A novel photosynthetic purple bacterium isolated from a Yellowstone hot spring. *Science* 225: 313–315.
- Madigan, M.T. (2003) Anoxygenic phototrophic bacteria from extreme environments. *Photosynth. Res.* 76: 157–171.
- Madigan, M.T., Absher, J.N., Mayers, J.E., Asao, M., Jung, D.O., Bender, K.S., et al. (2022) *Allochromatium tepidum*, sp. nov., a hot spring species of purple sulfur bacteria. *Arch. Microbiol.* 204: 115.
- Madigan, M.T., Resnick, S.M., Kempner, M.L., Dohnalkova, A.C., Takaichi, S., Wang-Otomo, Z.Y., et al. (2019) *Blastochloris tepida*, sp. nov., a thermophilic species of the bacteriochlorophyll *b*-containing genus *Blastochloris*. *Arch. Microbiol.* 201: 1351–1359.
- Madigan, M.T., Sattley, W.M., Kimura, Y. and Wang-Otomo, Z.Y. (2024) Calcium and the ecology of photosynthesis in purple sulfur bacteria. *Environ. Microbiol.* 26: e16591.
- Methner, A., Kuzyk, S.B., Petersen, J., Bauer, S., Brinkmann, H., Sicha, K., et al. (2023) *Thiorhodovibrio frisius* and *Trv. litoralis* spp. nov., two novel members from a clade of fastidious purple sulfur bacteria that exhibit unique red-shifted Light-harvesting capabilities. *Microorganisms* 11: 2394.

- Mevarech, M., Frolow, F. and Gloss, L.M. (2000) Halophilic enzymes: proteins with a grain of salt. *Biophys. Chem.* 86: 155-164.
- Monshouwer, R., Visschers, R.W., Vanmourik, F., Freiberg, A. and Vangrondelle, R. (1995) Low-temperature absorption and site-selected fluorescence of the light-harvesting antenna of *Rhodospseudomonas viridis* - evidence for heterogeneity. *Biochim. Biophys. Acta* 1229: 373-380.
- Morosinotto, T., Breton, J., Bassi, R. and Croce, R. (2003) The nature of a chlorophyll ligand in Lhca proteins determines the far red fluorescence emission typical of photosystem I. *J. Biol. Chem.* 278: 49223-49229.
- Namoon, D., Rudling, N.M. and Canniffe, D.P. (2022) The role of the gamma subunit in the photosystem of the lowest-energy phototrophs. *Biochem. J.* 479: 2449-2463.
- Niwa, S., Yu, L.J., Takeda, K., Hirano, Y., Kawakami, T., Wang-Otomo, Z.Y., et al. (2014) Structure of the LH1-RC complex from *Thermochromatium tepidum* at 3.0 Å. *Nature* 508: 228-232.
- Nogi, T., Fathir, I., Kobayashi, M., Nozawa, T. and Miki, K. (2000) Crystal structures of photosynthetic reaction center and high-potential iron-sulfur protein from *Thermochromatium tepidum*: Thermostability and electron transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 97: 13561-13566.
- Nozawa, T., Trost, J.T., Fukada, T., Hatano, M., Mcmanus, J.D. and Blankenship, R.E. (1987) Properties of the reaction center of the thermophilic purple photosynthetic bacterium *Chromatium tepidum*. *Biochim. Biophys. Acta* 894: 468-476.
- Permentier, H.P., Neerken, S., Overmann, J. and Ames, J. (2001) A bacteriochlorophyll a antenna complex from purple bacteria absorbing at 963 nm. *Biochemistry* 40: 5573-5578.
- Qi, C.H., Wang, G.L., Wang, F.F., Wang, J., Wang, X.P., Zou, M.J., et al. (2024) Structural insights into the unusual core photocomplex from a triply extremophilic purple bacterium, *Halorhodospira halochloris*. *J. Integr. plant Biol.* 66:2262-2272.
- Qian, P., Croll, T.I., Hitchcock, A., Jackson, P.J., Salisbury, J.H., Castro-Hartmann, P., et al. (2021a) Cryo-EM structure of the dimeric *Rhodobacter sphaeroides* RC-LH1 core complex at 2.9 Å: the structural basis for dimerisation. *Biochem. J.* 478: 3923-3937.
- Qian, P., Croll, T.I., Swainsbury, D.J.K., Castro-Hartmann, P., Moriarty, N.W., Sader, K., et al. (2021b) Cryo-EM structure of the *Rhodospirillum rubrum* RC-LH1 complex at 2.5 Å. *Biochem. J.* 478: 3253-3263.
- Qian, P., Siebert, C.A., Wang, P.Y., Canniffe, D.P. and Hunter, C.N. (2018) Cryo-EM structure of the *Blastochloris viridis* LH1-RC complex at 2.9 Å. *Nature* 556: 203-208.
- Qian, P., Swainsbury, D.J.K., Croll, T.I., Salisbury, J.H., Martin, E.C., Jackson, P.J., et al. (2021c) Cryo-EM structure of the monomeric *Rhodobacter sphaeroides* RC-LH1 core complex at 2.5 Å. *Biochem. J.* 478: 3775-3790.
- Qin, X.C., Suga, M., Kuang, T.Y. and Shen, J.R. (2015) Structural basis for energy transfer pathways in the plant PSI-LHCI supercomplex. *Science* 348: 989-995.
- Reimers, J.R., Biczysko, M., Bruce, D., Coker, D.F., Frankcombe, T.J., Hashimoto, H., et al. (2016) Challenges facing an understanding of the nature of low-energy excited states in photosynthesis. *Biochim. Biophys. Acta* 1857: 1627-1640.
- Resnick, S.M. and Madigan, M.T. (1989) Isolation and characterization of a mildly thermophilic nonsulfur purple bacterium containing bacteriochlorophyll b. *FEMS Microbiol. Lett.* 65: 165-170.
- Richard, S.B., Madern, D., Garcin, E. and Zaccari, G. (2000) Halophilic adaptation: Novel solvent protein interactions observed in the 2.9 and 2.6 Å resolution structures of the wild type and a mutant of malate dehydrogenase from *Haloarcula marismortui*. *Biochemistry* 39: 992-1000.
- Roszak, A.W., Howard, T.D., Southall, J., Gardiner, A.T., Law, C.J., Isaacs, N.W., et al. (2003) Crystal structure of the RC-LH1 core complex from *Rhodospseudomonas palustris*. *Science* 302: 1969-1972.
- Rücker, O., Köhler, A., Behammer, B., Sichau, K. and Overmann, J. (2012) Puf operon sequences and inferred structures of light-harvesting complexes of three closely related *Chromatiaceae* exhibiting different absorption characteristics. *Arch. Microbiol.* 194: 123-134.
- Saito, K., Mitsuhashi, K. and Ishikita, H. (2020) Dependence of the chlorophyll wavelength on the orientation of a charged group: Why does the accessory chlorophyll have a low site energy in photosystem II? *J. Photochem. Photobiol. A* 402: 112799.
- Seto, R., Takaichi, S., Kurihara, T., Kishi, R., Honda, M., Takenaka, S., et al. (2020) Lycopene-family carotenoids confer thermostability on photocomplexes from a new thermophilic purple bacterium. *Biochemistry* 59: 2351-2358.
- Sturgis, J.N., Olsen, J.D., Robert, B. and Hunter, C.N. (1997)

- Functions of conserved tryptophan residues of the core light-harvesting complex of *Rhodobacter sphaeroides*. *Biochemistry* 36: 2772-2778.
- Sturgis, J.N. and Robert, B. (1997) Pigment binding-site and electronic properties in light-harvesting proteins of purple bacteria. *J. Phys. Chem. B* 101: 7227-7231.
- Suzuki, H., Hirano, Y., Kimura, Y., Takaichi, S., Kobayashi, M., Miki, K., et al. (2007) Purification, characterization and crystallization of the core complex from thermophilic purple sulfur bacterium *Thermochromatium tepidum*. *Biochim. Biophys. Acta* 1767: 1057-1063.
- Swainsbury, D.J.K., Qian, P., Hitchcock, A. and Hunter, C.N. (2023) The structure and assembly of reaction centre-light-harvesting 1 complexes in photosynthetic bacteria. *Biosci. Rep.* 43 : BSR20220089.
- Swainsbury, D.J.K., Qian, P., Jackson, P.J., Faries, K.M., Niedzwiedzki, D.M., Martin, E.C., et al. (2021) Structures of *Rhodopseudomonas palustris* RC-LH1 complexes with open or closed quinone channels. *Sci. Adv.* 7: eabe2631.
- Tani, K., Kanno, R., Harada, A., Kobayashi, Y., Minamino, A., Takenaka, S., et al. (2024) High-resolution structure and biochemical properties of the LH1–RC photocomplex from the model purple sulfur bacterium, *Allochromatium vinosum*. *Commun. Biol.* 7: 176.
- Tani, K., Kanno, R., Ji, X.C., Hall, M., Yu, L.J., Kimura, Y., et al. (2021a) Cryo-EM Structure of the Photosynthetic LH1–RC Complex from *Rhodospirillum rubrum*. *Biochemistry* 60: 2483-2491.
- Tani, K., Kanno, R., Kikuchi, R., Kawamura, S., Nagashima, K.V.P., Hall, M., et al. (2022a) Asymmetric structure of the native *Rhodobacter sphaeroides* dimeric LH1–RC complex. *Nat. Commun.* 13: 1904.
- Tani, K., Kanno, R., Kurosawa, K., Takaichi, S., Nagashima, K.V.P., Hall, M., et al. (2022b) An LH1–RC photocomplex from an extremophilic phototroph provides insight into origins of two photosynthesis proteins. *Commun. Biol.* 5: 1197.
- Tani, K., Kanno, R., Makino, Y., Hall, M., Takenouchi, M., Imanishi, M., et al. (2020) Cryo-EM structure of a Ca^{2+} -bound photosynthetic LH1–RC complex containing multiple $\alpha\beta$ -polypeptides. *Nat. Commun.* 11: 4955.
- Tani, K., Kanno, R., Nagashima, K.V.P., Kawakami, M., Hiwatashi, N., Nakata, K., et al. (2025a) A Native LH1–RC–HiPIP Supercomplex from an Extremophilic Phototroph. *Commun. Biol.* 8: 42.
- Tani, K., Kobayashi, K., Hosogi, N., Ji, X.C., Nagashima, S., Nagashima, K.V.P., et al. (2022c) A Ca^{2+} -binding motif underlies the unusual properties of certain photosynthetic bacterial core light-harvesting complexes. *J. Biol. Chem.* 298: 101967.
- Tani, K., Nagashima, K.V.P., Kanno, R., Kawamura, S., Kikuchi, R., Hall, M., et al. (2021b) A previously unrecognized membrane protein in the *Rhodobacter sphaeroides* LH1–RC photocomplex. *Nat. Commun.* 12: 6300.
- Tani, K., Nagashima, K.V.P., Kojima, R., Kondo, M., Kanno, R., Satoh, I., et al. (2025b) A Distinct Double-Ring LH1–LH2 Photocomplex from an Extremophilic Phototroph. *Nat. Commun.* 16: 1410.
- Tsukatani, Y., Hirose, Y., Harada, J., Yonekawa, C. and Tamiaki, H. (2019) Unusual features in the photosynthetic machinery of *Halorhodospira halochloris* DSM 1059 revealed by complete genome sequencing. *Photosynth. Res.* 140: 311-319.
- Tuschak, C., Beatty, J.T. and Overmann, J. (2004) Photosynthesis genes and LH1 proteins of *Roseospirillum parvum* 930I, a purple non-sulfur bacterium with unusual spectral properties. *Photosynth. Res.* 81: 181-199.
- vanGrondelle, R., Monshouwer, R. and Valkunas, L. (1997) Photosynthetic light-harvesting. *Pure Appl. Chem.* 69: 1211-1218.
- Vanmourik, F., Visschers, R.W. and Vangrondelle, R. (1992) Energy transfer and aggregate size effects in the inhomogeneously broadened core light-harvesting complex of *Rhodobacter sphaeroides*. *Chem. Phys. Lett.* 193: 1-7.
- Voss, N.R. and Gerstein, M. (2010) 3V: cavity, channel and cleft volume calculator and extractor. *Nucleic Acids Res.* 38: W555-W562.
- Wang, Z.Y., Shimonaga, M., Suzuki, H., Kobayashi, M. and Nozawa, T. (2003) Purification and characterization of the polypeptides of core light-harvesting complexes from purple sulfur bacteria. *Photosynth. Res.* 78: 133-141.
- Yu, L.J., Kawakami, T., Kimura, Y. and Wang-Otomo, Z.Y. (2016) Structural basis for the unusual Q_y red-shift and enhanced thermostability of the LH1 complex from *Thermochromatium tepidum*. *Biochemistry* 55: 6495-6504.
- Yu, L.J., Suga, M., Wang-Otomo, Z.Y. and Shen, J.R. (2018) Structure of photosynthetic LH1–RC supercomplex at 1.9 Å resolution. *Nature* 556: 209-213.