

## 解説

## 光合成アンテナにおける(バクテリア)クロロフィルの エステル鎖の構造と機能<sup>‡</sup>

<sup>1</sup>立命館大学総合理工学院生命科学部応用化学科, <sup>2</sup>立命館大学総合理工学院薬学部薬学科  
溝口 正<sup>1\*</sup>・民秋 均<sup>2</sup>

### 1. はじめに

植物や細菌の行う光合成では、クロロフィルやカロテノイドなどの光合成色素がタンパク質組織体を反応場とする見事な光捕集アンテナと反応中心を構築し、現存する系で最高の光電変換効率を実現している。これらの光合成生物では、生体が生存する環境下で最も効率よくエネルギー獲得できるように、自発的な光合成能の最適化がなされている。特に光捕集を担うアンテナ系色素タンパク質複合体では、多彩で巧みな調節機構が発現している(図1)<sup>1</sup>)。これらの光合成器官の多くは、脂質分子が作り出す細胞膜内在性の疎水性膜タンパク質であり、配位結合や疎水性相互作用などの非共有結合に基づく色素類の見事な固定化と配置が成されている<sup>2</sup>)。光合成諸反応の実現には、これらの色素類の「精密な分子構造」とその配置が必須であり、更に色素類はタンパク質による変調を受けることで多様な機能発現を可能としている。本稿では、光合成細菌が生産する光収獲性クロロフィル色素(脱金属体であ

るフェオフィチン色素は取り扱わない)の17位上のエステル鎖の微細構造(色素に特徴的である発色団に影響しない疎水性部位)に焦点を絞り、著者らの最近の研究結果を中心に、その構造と機能について紹介する。

### 2. (バクテリア)クロロフィルの構造とエステル鎖の多様性

典型的なクロロフィル色素の分子構造を図2に示す。酸素発生型生物に特徴的に見られるクロロフィル(Chl)-a (図2(a))、酸素非発生型生物で見られるバクテリオクロロフィル(BChl)-a (図2(b))を例としてあげた。これらの色素の特徴的なテトラピロール発色団のπ電子系は太線でマークした(図2(c)にエーテル中での電子吸収スペクトルを示す)。本稿で注目する17位上の長鎖エステル基(図中Rで示した)は、π共役系と直接結合していない。そのため、エステル鎖の種類・構造による色素の光特性(電子吸収・蛍光発光スペクトルなど)への影響はほとんど見られず、これまであまり注目されてこなかった。

17位上の長鎖エステル基は、クロロフィル色素の分子量比で約1/3~1/4を占める非常に巨大な置換基であり、生物種により様々な構造がこれまでに確認・報告されている<sup>3</sup>)。炭素数が20(C20)のイソプレノイド型フィチル基が結合しているプロピオネート型エステル(17-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOR; R = phytyl etc.)が一般的である。緑色硫黄細菌(例えばBChl-c)やヘリオバクテリア(BChl-g)では、C15のファルネシル基が結合している。緑色非硫黄細菌(BChl-c)では、単純な直鎖型ステアリル基(C18)などが結合したものも存在する。また、褐

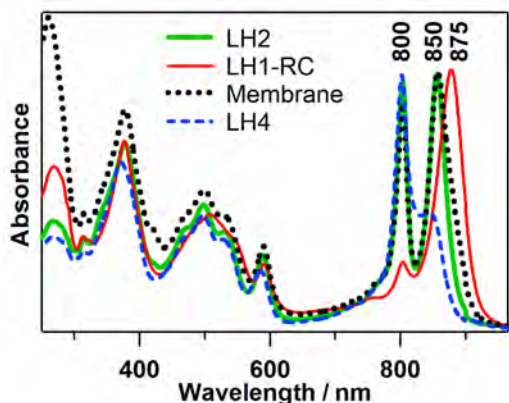


図1 *Rhodospseudomonas* sp. Rits 由来の色素タンパク質複合体の電子吸収スペクトル (Tris-Buffer中)

<sup>‡</sup> 解説特集「光合成研究 —化学からのアプローチ—」

\* 連絡先 E-mail: tmizo@se.ritsumei.ac.jp

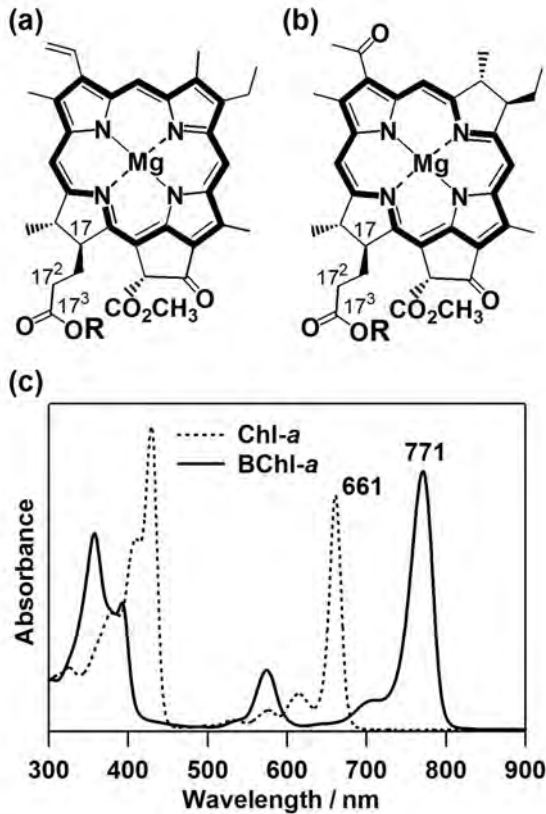


図2 (a) Chl-a および(b) BChl-a の分子構造と(c)その電子吸収スペクトル(ジエチルエーテル中)

藻や珪藻類に特有の大部分のChl-cでは、長鎖エステル基が欠落したアクリル酸残基を持つ(後述)。

長鎖エステル基は、クロロフィル生合成の最終段階でエステル化されて導入され、成熟型のクロロフィル色素となる<sup>4)</sup>。光合成タンパクへの固定化に「アンカー」として機能しているものと考えられ、その結果として見事な光捕集アンテナや反応中心が構築される。図3に紅色細菌の周辺アンテナ色素タンパク質複合体(LH2)のサブユニット構造を示す<sup>5)</sup>。ここでは、BChl-aのphytyl(Phy)鎖が、 $\alpha$ - $\beta$ -ペプチドに巻きつくように配向し、BChl-a分子を見事に固定化している様子が見て取れる。しかし、これらの色素タンパク質複合体のX線結晶構造解析では、エステル鎖の構造はその電子密度が低くて案外見えていないことが多い点に注意する必要がある。

*Rhodospirillum (Rsp.) rubrum*は、Phy鎖の代わりにゲラニルゲラニル(GG)鎖が結合したBChl-a<sub>GG</sub>をアンテナ色素として持つ(反応中心のBPhe-aはPhyエステル体であるが)。興味深いことにこの種では、周辺アンテナ(=LH2)は合成されない。分子生物学的研究からLH2-ペプチドとBChl-a<sub>GG</sub>の組み合わせは、複合体を安定に

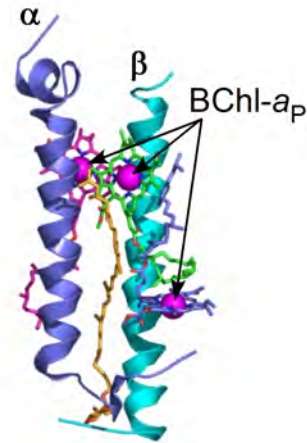


図3 LH2のサブユニット構造(PDB-ID = 1FKWよりPymolで作図)

形成できないことが報告されている<sup>6)</sup>。エステル鎖の剛直性、フレキシビリティが光合成器官の形成に影響を及ぼすことが予見される。そこで、エステル鎖の生合成時に見られる微細構造が異なる前駆体に注目することとした。

### 3. エステル鎖の生合成と命名法

#### 3-1. エステル鎖の生合成(研究がよく進んでいるChl-aを例にとり)

図4(a)に提案されているエステル鎖の生合成経路を示す<sup>4)</sup>。暗所で生育させた黄化葉に光照射した際に起こる緑化過程(greening)で、生合成の前駆体であるChl-a<sub>GG</sub>、Chl-a<sub>DHGG</sub>、Chl-a<sub>THGG</sub>の蓄積が見られる<sup>7)</sup>。暗所で生育させた黄化葉中には、クロロフィルも光化学系も存在しない。ここでは、クロロフィルの前駆体であるプロトクロロフィリド(PChlide)-aだけが存在している。これに光照射すると、PChlide-aがクロロフィリド(Chlide)-aに酵素的に変換される<sup>8)</sup>。その後、Chlide-aの17-プロピオン酸残基はGG-diphosphateとクロロフィルシンターゼによりエステル化され、GG鎖中の3個の二重結合が位置選択的な還元を受けることで(触媒酵素ChlP)、順次、ジヒドロゲラニルゲラニル(DHGG)、テトラヒドロゲラニルゲラニル(THGG)、Phy鎖へと導かれる<sup>9)</sup>。この逆パターンの反応様式、つまり位置選択的な還元後にChlide-aへのエステル化が起こるのか、また両方の反応様式が競争的に起こるのかはまだ不明である。酸素非発生源生物で見られるBChl-aやBChl-bの場合でも、上記のChl-aの生合成系と同様な経路をたどると考えられてきた<sup>4,10)</sup>。しか

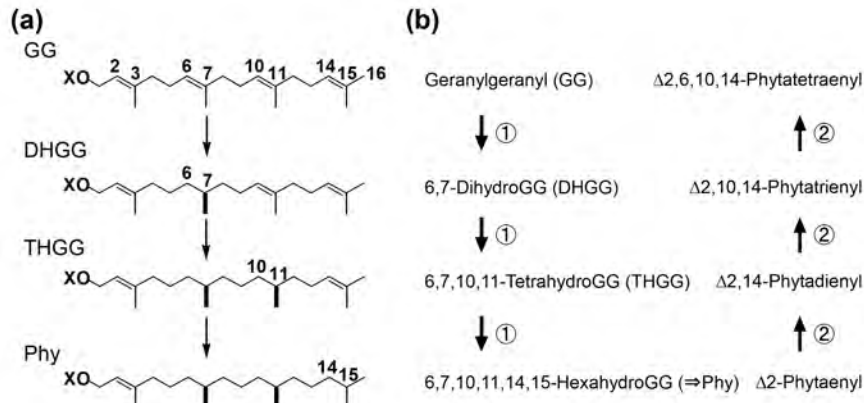


図4 (a) 提案されているエステル鎖の生合成経路と(b) その命名法。図中XはdiphosphateまたはChlide-a

し、生合成前駆体であるBChl-*a*<sub>DHGG</sub>、BChl-*a*<sub>THGG</sub>の分子構造はごく最近まで同定されていなかった。

### 3-2. エステル鎖の命名法

エステル鎖の生合成前駆体には2種類の命名法が考えられる(図4(b))。その①: 4個の二重結合を持つGGを基準とした場合、一つの二重結合が還元されるとDHGG、更に一つ還元されるとTHGGとなる。また、還元を受ける位置を、図4(a)のGGに示すナンバリングに従い表記する(例えば6,7-DihydroGG)。その②: 逆にphytyl(=phytaenyl)を基準とすると、二つの水素原子が脱水素されるとphytadienyl、更に二個ずつ順次脱水素されるとphytatrienyl、phytatetraenyl(=GG)となる。脱水素された結果生じる二重結合の位置を、図4(a)のGGに示すナンバリングに従い表記する(例えばΔ2,10,14-phytatrienyl)。本稿では、前者①の命名法を用いることとし、一般的に広く使われているphytyl(Phy)基は、hexahydrogeranylgeranyl基の代わりに用いることとした。

## 4. 紅色光合成細菌における17位エステル鎖

### 4-1. BChl-a

*Rhodospseudomonas* sp. Rits 及び *Rhodobacter* (*Rba.*) *sphaeroides* 2.4.1の逆相HPLCクロマトグラムを図5に示す。紅色細菌における前駆体(BChl-*a*<sub>GG</sub>、BChl-*a*<sub>DHGG</sub>、BChl-*a*<sub>THGG</sub>)の蓄積は、Phyエステル体に対するマイナー成分としてShioiらをはじめ古くから知られていた<sup>10)</sup>。先行していたChl-*a*<sub>X</sub>(X=GG, DHGG, THGG)の研究結果を受け、これらの前駆体のエステル鎖の構造もChl-*a*<sub>X</sub>のもの(図4)と同じであると考えられ、その構造を決定しようとする試みは行われてこなかった。こ

れは、構造解析でき得るだけの試料調製の困難さによっていた。近年、著者らは、*Rhodospseudomonas* (*Rps.*) *palustris*種の一部に、これらの前駆体が50%近く蓄積するところを見出した<sup>11)</sup>。興味深いことにこれらの種は、培養時の光照度に応答して周辺アンテナの構造そのものを改変するものでもあった。

### 4-2. 構造解析

エステル鎖の構造解析は質量分析で容易に行える。エステル鎖が解離したフラグメントピークの利用も有効である。例えば、BChl-*a*<sub>DHGG</sub>(Mw=906.5)とBChl-*a*<sub>GG</sub>(Mw=904.5)では、分子量の違いが2.0Daあるが、これらには共通のバクテリオクロロフィリド(BChlide)-*a*

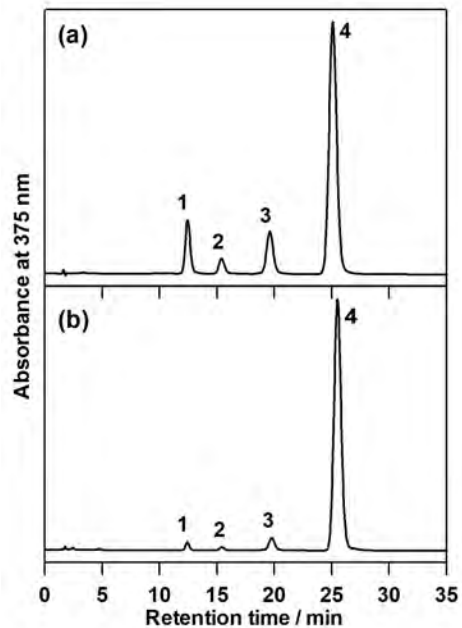


図5 (a) *Rhodospseudomonas* sp. Rits及び(b) *Rba. sphaeroides* 2.4.1のHPLCクロマトグラム

ピーク1~4は溶出順にBChl-*a*<sub>GG</sub>、BChl-*a*<sub>DHGG</sub>、BChl-*a*<sub>THGG</sub>、BChl-*a*<sub>p</sub>

のフラグメントピーク(632.3)が観測され、2.0Daの分子量の違いがエステル鎖に由来することが確認できる。しかし、質量分析からは、エステル鎖中に存在する二重結合の位置を一義的に確定することは極めて困難である(過去になされた構造解析は、エステル鎖を加水分解後、GC-MSによるフラグメンテーションおよび標品との比較によるものがほとんどであった<sup>12)</sup>。

エステル鎖中の二重結合の位置決定までの構造解析はNMRに頼らざるを得ない。<sup>1</sup>H-NMR (100 μg以下程度の試料でも十分に解析可能) だけでは、二重結合の位置を同定するのは困難であり(構造に依存する)、<sup>13</sup>C-NMR (3-5 mg程度の試料が必要)を組み合わせることが必須となる。この解析の際には、エステル鎖の両末端(構造が大きく異なる)、枝分かれメチル基、オレフィン部が解析の重要な足がかりとなる。この手法により、緑色硫黄細菌中の一次電子受容体であるChl-*a*<sub>THGG</sub><sup>13)</sup>や*Acaryochloris marina*の主要クロロフィルであるChl-*d*<sub>P</sub><sup>14)</sup>などが決定されてきた。著者らも同様に、図5に示した*Rhodospseudomonas* sp. Ritsから十分な量のBChl-*a*<sub>DHGG</sub>(ピーク2)およびBChl-*a*<sub>THGG</sub>(ピーク3)を単離・精製し、構造を決定することに成功した<sup>11)</sup>。決定された構造は、図4で予期されたChl-*a*<sub>X</sub>のエステル鎖と同一であり、酸素発生型生物(Chl-*a*)と酸素非発

生型生物(BChl-*a*)の両者において、エステル鎖の生合成経路が同一であることがうかがわれた。

### 4-3. BChl-*b*

*Blastochloris* (*Blc.*) *viridis* DSM133及び*Halorhodospira* (*Hlr.*) *halochloris* DSM1059の逆相HPLCクロマトグラムを図6に示す。BChl-*b*でも特殊なエステル鎖の存在が報告され、化学誘導法によるエステル鎖の加水分解後のGC-MS解析に基づきΔ2,10-型のTHGG鎖と帰属されていた<sup>15)</sup>。NMRを用いた著者らの構造解析でも、確かにΔ2,10-型のTHGG鎖であることが確認された<sup>16)</sup>。主成分のBChl-*b*<sub>THGG</sub>(ピーク3)に加え、BChl-*b*<sub>GG</sub>(ピーク1)およびBChl-*b*<sub>DHGG</sub>(ピーク2)の蓄積が確認されたが(Phyエステル体は検出されなかった)、このBChl-*b*<sub>DHGG</sub>の構造は存在比が小さいので未確定である。しかし通常は、*Blc. viridis*をはじめBChl-*b*<sub>P</sub>を主要色素として蓄積する株では、前駆体の蓄積はほとんど見られなかった(図6(b)挿入図)。

### 4-4. HPLCを用いた17位エステル鎖の精密同定

エステル鎖中の二重結合の位置のみが異なるクロロフィルのHPLCによる精密分析の結果を図7に、3-Ac-Chl-*a*<sub>THGG</sub>(Δ2,14型)と3-Ac-Chl-*a*<sub>THGG</sub>(Δ2,10型)のco-chromatographyを例に示す。二つの二重結合の位置のみが異なるTHGGエステル体は、以下のように調製した。*Rhodospseudomonas* sp. Ritsより単離したBChl-*a*<sub>THGG</sub>のDDQ酸化から3-Ac-Chl-*a*<sub>THGG</sub>(Δ2,14型)を、*Hlr. Halochloris* 由来 BChl-*b*<sub>THGG</sub>の異性化から3-Ac-Chl-*a*<sub>THGG</sub>(Δ2,10型)を合成した。Co-chromatography分析の

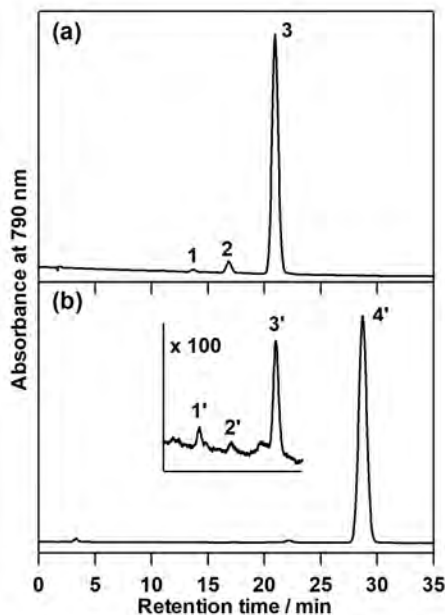


図6 (a) *Hlr. halochloris* DSM1059 および(b) *Blc. viridis* DSM133のHPLCクロマトグラム

ピーク1(1')はBChl-*b*<sub>GG</sub>、ピーク2(2')はBChl-*b*<sub>DHGG</sub>、ピーク3(3')はBChl-*b*<sub>THGG</sub>、ピーク4(4')はBChl-*b*<sub>P</sub>。

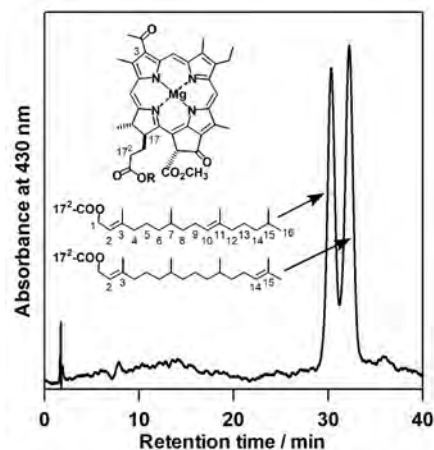


図7 異なるエステル鎖を持つクロロフィルのco-chromatography(3-Ac-Chl-*a*<sub>THGG</sub>)

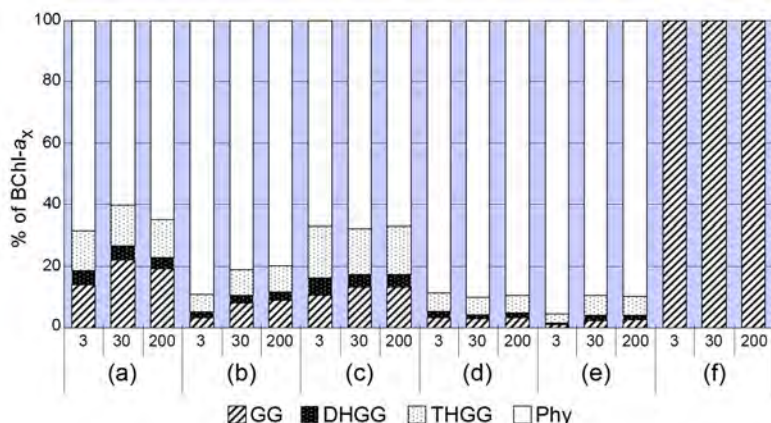


図8 紅色細菌における前駆体蓄積量の光照度依存性 (3, 30, 200  $\mu\text{E}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )  
 (a) *Rhodospseudomonas* sp. Rits, (b) *Rps. palustris* CGA009, (c) *Rps. palustris* Morita,  
 (d) *Rps. palustris* DSM123, (e) *Rba. sphaeroides* 2.4.1, (f) *Rsp. rubrum* S1.

結果、エステル鎖における微細構造の違いが(10位か14位のどちらかに二重結合があるのかだけで)、HPLC分析により明瞭に識別できることが確認された。

## 5. 紅色光合成細菌におけるエステル鎖生合成前駆体の組成と分布

### 5-1. 照度変化に伴うBChl-a\_xの組成変化

*Rps. palustris*の一種では、培養時の光照度に応答し周辺アンテナ器官の構造を変化させる(図1: LH2→LH4など)。そこで*Rps. palustris*種を中心に、培養時の光照度(3, 30, 200  $\mu\text{E}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )によるBChl-a\_x生合成前駆体の蓄積状況を詳細に検証した。図8にその結果を示す。培養時の光照度の増加とともに前駆体蓄積量の増加傾向が確認された<sup>17)</sup>。これは、高照度下にさらされた生物の光障害ストレスによるものと考えられるが詳細は不明である。

### 5-2. 色素タンパク質複合体におけるBChl-a\_xの組成

種々の光照度で生育した*Rps. palustris*株より各光合成器官を単離・精製し、その前駆体組成を解析した。その結果、前駆体は周辺アンテナ(LH2/LH4)よりもコアアンテナ(LH1-RC)に多く蓄積することが確認された(図9)。Phyエステル体が周辺アンテナに蓄積しやすいとも言える(図3参照)。この結果は、*Rsp. rubrum*におけるアンテナ色素としてのBChl-a<sub>GG</sub>の蓄積と周辺アンテナを形成しない事実とも矛盾しないと思われる。エステル鎖の剛直性が前駆体の光合成器官における局在化を引き起こしている可能性が考えられた。同時に、前駆体は光合成系で実際に機能している(代謝産

物ではなく)クロロフィル色素であることも初めて確認された。

## 6. 長鎖エステル鎖を持たない特異なクロロフィル(Chl-c類)

17位上に長鎖エステル基を持たないクロロフィル類も自然界に存在する<sup>18)</sup>。図10(a)に褐藻や珪藻類に含まれるChl-cの分子構造を示す。Chl-cは、ポルフィリン骨格を有し、17位に遊離のアクリル酸残基(17-CH=CH-COOH)が結合しているのが特徴である(一般的なクロロフィル類はプロピオネート型エステル: 図

2)。また、周辺側鎖の種類に従いChl-c<sub>1</sub> (R<sup>7</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、Chl-c<sub>2</sub> (R<sup>7</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CHCH<sub>2</sub>)、Chl-c<sub>3</sub> (R<sup>7</sup>=CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sup>8</sup>=CHCH<sub>2</sub>)に大別される。Chl-c<sub>1</sub>とChl-c<sub>2</sub>は、すべてのクロロフィルの生合成前駆体であるPChlide-aとその8-vinyl類縁体(8-vinyl-PChlide-a) (図10(b))の関係に対応するため、そのモデル色素とみなすこともできる。一部のChl-cでは、長鎖エステルが結合したのも確認されている(*Emiliania huxleyi*におけるChl-c<sub>2</sub>-MGDG)<sup>19)</sup>。こういったChl-c類縁体を含める

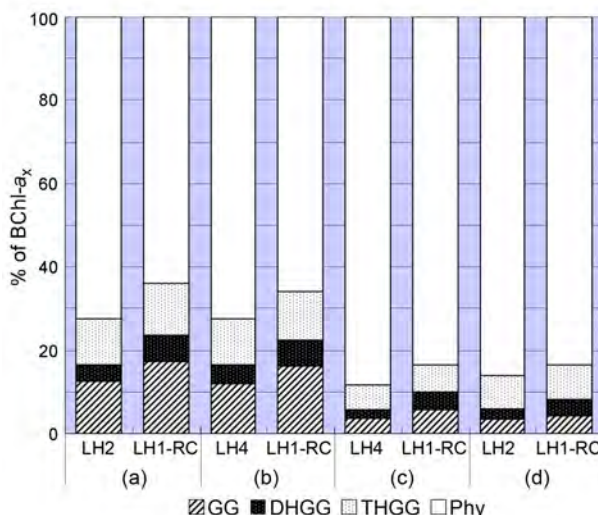


図9 *Rps. palustris*種由来色素タンパク質複合体における前駆体蓄積量  
 (a) 通常光 (30  $\mu\text{E}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 培養の *Rhodospseudomonas* sp. Rits, (b) 低照度 (3  $\mu\text{E}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 培養の *Rhodospseudomonas* sp. Rits, (c) 低照度 (3  $\mu\text{E}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 培養の *Rps. palustris* CGA009, (d) 低照度 (3  $\mu\text{E}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 培養の *Rps. palustris* DSM123.

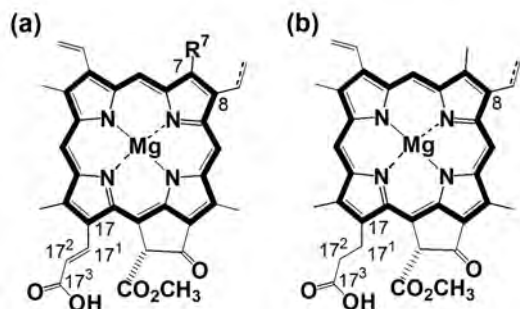


図10 (a) Chl-*c* と (b) PChlide-*a* の分子構造

とこれまでに約11種類が報告されている。Chl-*c* 類は、フコキサンチン-クロロフィル*a/c*タンパク質複合体 (FCP) に代表されるように、アンテナ系色素として機能していると考えられている (主要クロロフィルはChl-*a<sub>P</sub>*)。Chl-*c*含有アンテナ器官については、その色素組成 (FCPではフコキサンチン:Chl-*a*:Chl-*c*=4:4:1と考えられている)、生化学的純度(会合度)、三次元構造など未解明な点が多く残されている<sup>20)</sup>。

クロロフィル類の特徴的な性質である大きな蛍光発光量子収率へのエステル鎖の影響を検証した(表1)。長鎖エステルを持たないChl-*c*を例にとり、その17<sup>4</sup>位にPhy基をエステル化させたモデル色素を合成した(Chl-*c*-Phy)。その結果、エステル化により蛍光発光量子収率は大幅に減少することが確認された(一方エステル化によって色素に特徴的な発色団の吸収にはほとんど影響を認められなかった<sup>21)</sup>)。

## 7. 緑色光合成細菌の17位エステル鎖

### 7-1. エステル鎖長の異なるBChl-*c*の*in-vivo*合成とその自己集積への影響

光合成タンパクが器官形成に大きく関与しない緑色細菌の膜外アンテナ系クロロゾームを対象に、エステル鎖の疎水性相互作用に基づく構造安定化への寄与を検証した。*Chlorobium tepidum* 株は光収獲性クロロ

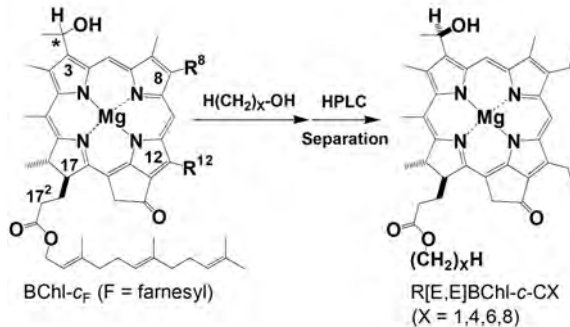


図11 エステル鎖長の異なるBChl-*c*-CX (X=1, 4, 6, 8)の*in-vivo*合成 (R8、R12にはメチル化度の異なる同族体が存在)

フィルとしてBChl-*c<sub>F</sub>*を有す(図11(左))。17<sup>4</sup>位にC15の炭化水素であるfarnesyl基が主成分として結合している。培養時に、適当なアルコールの懸濁液を培地に添加すると、一部のBChlide-*c*は添加アルコールをその17<sup>4</sup>位にエステル化させる<sup>22)</sup>。これにより、C1~C8までの鎖長の異なる直鎖状のエステル鎖を有すBChl-*c*誘導体(BChl-*c*-CX)を合成し、擬似クロロゾームとしての自己会合体をTriton X-100含有水溶液中(C9~10の炭化水素鎖を有すミセル構造体)で調製した<sup>23)</sup>。時間経過とともに、エステル鎖の短いBChl-*c*-C1とBChl-*c*-C4は析出が顕著に見られた(図12)。これに対し、C8以上の炭化水素鎖を有すものは数週間以上安定に水溶液中に分散していることが確認された。これらの結果から、ミセル構造体中に内包されたBChl-*c*分子は、17位上のエステル鎖を外側に向けた(クロリン部位は内側)いわゆる逆ミセル型自己会合体構造<sup>3)</sup>を形成することで、Triton X-100 分子の炭化水素鎖との疎水性相互作用も加わり、安定化されたものと考えられた。

## 8. おわりに

今回取り上げた光収獲性クロロフィル類の17位上に結合した長鎖エステルには、多彩で多様な構造と機能

表1 Chls-*c*およびそのフィチルエステル誘導体 (Chls-*c*-Phy) の吸収、蛍光発光特性(テトラヒドロフラン中)

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$		$\lambda_{\text{em}}^a / \text{nm}$	Quantum yield <sup>a</sup> / %
	Soret	Q		
Chl- <i>c</i> <sub>1</sub>	454.6	585.0	632.8	27
Chl- <i>c</i> <sub>2</sub>	458.4	588.0	634.2	23
Chl- <i>c</i> <sub>1</sub> -Phy	456.8	585.6	633.2	8
Chl- <i>c</i> <sub>2</sub> -Phy	460.4	588.8	634.8	7

<sup>a</sup> Soret帯で励起。

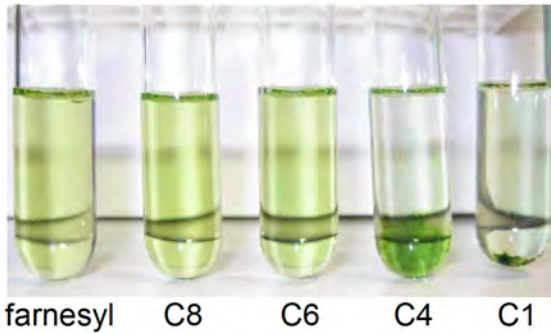


図12 BChl-*c*-CX(X=1, 4, 6, 8)と BChl-*c<sub>F</sub>* のミセル中での自己会合体の安定性

が見られ、いくつかの細菌類ではその構造は培養時の光照度に応答性を示すことが確認された。種々の光照度下で生育した紅色細菌より単離・精製したアンテナ色素タンパク質複合体中に、構造の異なる長鎖エステル体の結合が確認され、これらのエステル体が機能性クロロフィル色素であることも確認された。また、エステル鎖の構造的な多様性から、その生合成経路も従来考えられてきたような画一的なものではなく、種により独自に進化、発展させている可能性が予見された。HPLCを用いた精密な構造解析法も確立しつつある。今後、様々な光合成生物についての網羅的なデータの蓄積を行うことで「環境変化に自発的に適応するアンテナ系の自然戦略」の一端が解明できるのではと期待する。

## 謝辞

本稿で紹介した我々の研究の遂行に日々弛まぬ努力を共有して下さっている共同研究者の方々にこの場を借りてお礼申し上げる：原田二郎博士(久留米大学)、大岡宏造博士(大阪大学)、伊佐治恵・木村ゆうき・渡部和幸・吉田沙耶佳・永井千尋各君(立命館大学)。

Received November 3, 2009, Accepted November 27, 2009,  
Published December 31, 2009

## 参考文献

- Hayashi, H., Miyao, M., and Morita, S. (1982) Absorption and fluorescence spectra of light-harvesting bacteriochlorophyll-protein complexes from *Rhodospseudomonas palustris* in near-infrared region, *J. Bacteriol.* 91, 1017-1027.

- Cogdell, R. J., Gall, A., and Köhler, 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.
- Tamiaki, H., Shibata, R., and Mizoguchi, T. (2007) The 17-propionate function of (bacterio)chlorophylls: biological implication of their long esterifying chains in photosynthetic systems, *Photochem. Photobiol.* 83, 152-162.
- Rüdiger, W. (2003) The last steps of chlorophyll biosynthesis, in *The Porphyrin Handbook* (Kadish, K. M., Smith, K. M., and Guilard, R., Eds.), vol. 13, pp. 71-108, Academic Press, San Diego, CA.
- McDermott, G., Prince, S. M., Freer, A. A., Nawthornthwaite-Lawless, A. M., Papiz, M. Z., Cogdell, R. J., and Isaacs, N. W. (1995) Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria, *Nature* 374, 517-521.
- Addlesee, H. A., and Hunter, C. N. (2002) *Rhodospirillum rubrum* possesses a variant of the *bchP* gene, encoding geranylgeranyl-bacteriopheophytin reductase, *J. Bacteriol.* 184, 1578-1586.
- Hooper, J. K., White, R. A., Marks, D. B., and Gabriel, J. L. (1994) Biogenesis of thylakoid membranes with emphasis on the process in *Chlamydomonas*, *Photosynth. Res.* 39, 15-31.
- Masuda, T., and Fujita, Y. (2008) Regulation and evolution of chlorophyll metabolism, *Photochem. Photobiol. Sci.* 7, 1131-1149.
- Addlesee, H. A., Gibson, C. D., Jensen, P. E., and Hunter, C. N. (1996) Cloning, sequencing and functional assignment of the chlorophyll biosynthesis gene, *chlP*, of *Synechocystis* sp. PCC6803, *FEBS Lett.* 389, 126-130.
- Shioi, Y., and Sasa, T. (1983) Terminal steps of bacteriochlorophyll *a* phytol formation in purple photosynthetic bacteria, *J. Bacteriol.* 158, 340-343.
- Mizoguchi, T., Harada, J., and Tamiaki, H. (2006) Structural determination of dihydro- and tetrahydrogeranylgeranyl groups at the 17-propionate of bacteriochlorophylls-*a*, *FEBS Lett.* 580, 6644-6648.
- Schoch, S., and Schäfer, W. (1978) Tetrahydrogeranylgeraniol, a precursor of phytol in the biosynthesis of chlorophyll *a* - localization of the double bonds, *Z. Naturforsch.* 33c, 408-412.
- Kobayashi, M., Oh-oka, H., Akutsu, S., Akiyama, M., Tominaga, K., Kise, H., Nishida, F., Watanabe, T., Amesz, J., Koizumi, M., Ishida, N., and Kano, H. (2000) The primary electron acceptor of green sulfur bacteria, bacteriochlorophyll 663, is chlorophyll *a* esterified with  $\Delta$ 2,6-phytadienol, *Photosynth. Res.* 63, 269-280.
- Miyashita, H., Adachi, K., Kurano, N., Ikemoto, H., Chihara, M., and Miyachi, S. (1997) Pigment composition of a novel oxygenic photosynthetic

- prokaryote containing chlorophyll *d* as the major chlorophyll, *Plant Cell Physiol.* 38, 274-281.
15. Steiner, R., Schäfer, W., Blos, I., Wieschhoff, H., and Scheer, H. (1981)  $\Delta$ 2,10-Phytadienol as esterifying alcohol of bacteriochlorophyll *b* from *Ectothiorhodospira halochloris*, *Z. Naturforsch.* 36c, 417-420.
  16. Mizoguchi, T., Isaji, M., Harada, J., Watabe, K., and Tamiaki, H. (2009) Structural determination of the  $\Delta$ 2,10-phytadienyl substituent in the 17-propionate of bacteriochlorophyll-*b* from *Halorhodospira halochloris*, *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 13, 41-50.
  17. Harada, J., Mizoguchi, T., Yoshida, S., Isaji, M., Ohoka, H., and Tamiaki, H. (2008) Composition and localization of bacteriochlorophyll *a* intermediates in the purple photosynthetic bacterium *Rhodospseudomonas* sp. Rits, *Photosynth. Res.* 95, 213-221.
  18. Zapata, M., Garrido, J. L., and Jeffery, S. W. (2006) Chlorophyll *c* pigments: current status, in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications* (Grimm, B., Porra, R. J., Rüdiger, W., and Scheer, H., Eds.), pp. 39-53, Springer, The Netherlands.
  19. Garrido, J. L., Otero, J., Maestro, M. A., and Zapata, M. (2000) The main nonpolar chlorophyll *c* from *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae) is a chlorophyll *c*<sub>2</sub>-monogalactosyldiacylglyceride ester: a mass spectrometry study, *J. Phycol.* 36, 497-505.
  20. Büchel, C. (2003) Fucoxanthin-chlorophyll proteins in diatoms: 18 and 19 kDa subunits assemble into different oligomeric states, *Biochemistry* 42, 13027-13034.
  21. Mizoguchi, T., Nagai, C., Kunieda, M., Kimura, Y., Okamura, A., and Tamiaki, H. (2009) Stereochemical determination of the unique acrylate moiety at the 17-position in chlorophylls-*c* from a diatom *Chaetoseros calcitrans* and its effect upon electronic absorption properties, *Org. Biomol. Chem.* 7, 2120-2126.
  22. Larsen, K. L., Miller, M., and Cox, R. P. (1995) Incorporation of exogenous long-chain alcohols into bacteriochlorophyll *c* homologs by *Chloroflexus aurantiacus*, *Arch. Microbiol.* 163, 119-123.
  23. Mizoguchi, T., and Tamiaki, H. (2007) The effect of esterifying chains at the 17-propionate of bacteriochlorophylls-*c* on their self-assembly, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80, 2196-2202.

## The Structure and Function of Long Esterifying Chains on (Bacterio)chlorophylls in Photosynthetic Antenna Systems

Tadashi Mizoguchi<sup>1,\*</sup> and Hitoshi Tamiaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry and <sup>2</sup>Department of Pharmacy, Institute of Science and Engineering, Ritsumeikan University