

橋本 秀樹

大阪市立大学複合先端研究機構・教授

光合成初期反応のナノ空間光機能制御

## § 1 研究実施体制

(1)「大阪市立大学」グループ(研究機関別)

① 研究代表者:橋本 秀樹 (大阪市立大学複合先端研究機構, 教授)

② 研究項目

- ・光合成色素蛋白複合体の超高分解能画像を取得するために原子間力顕微鏡装置のさらなる性能最適化を継続する。
- ・原子間力顕微鏡と定常顕微分光計測との融合を実現する。
- ・様々なポリエン共役鎖長を持つカロテノイドを再構築した人工の LH1 アンテナ色素蛋白複合体を調製し, Stark 分光, フェムト秒時間分解吸収分光を用いた分光計測を行う。
- ・光合成色素カロテノイド, バクテリオクロロフィルとアンテナ系色素蛋白複合体のコヒーレント分光計測と時間分解レーザー分光計測を行い, データ解析と学術論文の投稿を行う。
- ・時間分解顕微分光計測装置の性能を改良する。
- ・光電変換機能を持つ光合成蛋白質/色素ナノ構造の構築とその機能解析。

(2)「東北大学」グループ(研究機関別)

① 主たる共同研究者:吉澤 雅幸 (東北大学大学院理学研究科, 教授)

② 研究項目

- ・光合成色素蛋白ナノ組織体の構造およびフォノンがエネルギー移動に果たす役割の解明
- ・振動状態を測定するための現有フェムト秒ラマン分光装置の改良による高精度化
- ・波長可変ラマン励起光を発生させる光パラメトリック増幅器の設計
- ・カロテノイドの超高速緩和過程およびエネルギー移動過程の研究

## § 2 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(橋本グループ関連)

### 1. 光合成アンテナ系色素タンパク複合体配列の高分解能 AFM 観察と再構成膜の顕微分光

紅色光合成細菌 *Blc. viridis* から LH1-RC コア複合体を、*Rps. acidophila* から LH2 複合体を単離し、これら色素タンパク複合体を脂質二重層膜に任意の割合で組み込んだ光合成再構成膜(人工光合成膜)を構築した。人工光合成膜は、コア複合体と LH2 複合体の比率を変化させたものを作製し、それぞれに関して AFM 観察した。得られた AFM イメージを、LOG 変換(ラプラシアン-ガウシアン変換)により最適化し、フーリエ変換することで、色素タンパク複合体の配列構造(局所構造)を明らかにした。色素タンパク複合体が三角格子および正方格子またはジグザグ構造をとる様子を観察できた。作製した人工光合成膜の定常顕微蛍光測定を行い、LH2 から LH1 へのエネルギー移動を観測した。さらに、ミラノ工科大学の Cerullo 博士、Polli 博士と共同で、人工光合成膜のフェムト秒時間分解顕微分光計測を行い、LH2 から LH1 へのエネルギー移動の実空間・実時間計測が可能となった。今後、実験データを完備すると同時に、色素タンパク複合体の配列様式が明らかになったメソスコピックな系(人工光合成膜中)における励起エネルギー移動を説明するモデルを構築し、実験結果の解析を行う予定である。

### 2. $\beta$ -カロテンにおける電子状態間の相関とコヒーレント分子振動ダイナミクスの関係の解明 <sup>5,6,26)</sup>

近年、単一分子における電子準位間のカップリングや、複数の分子間における励起エネルギー移動を調べる際の有用な分光手法として、二次元分光法が注目を集めている。信号の検出方法としては、ヘテロダイナミックフロンティア型が広く用いられているが、この方法はローカルオシレータ(LO)光を含め 4 方向からの光パルスを試料に照射する必要があるため、装置全体について非常に高い安定性が要求される。一方、ヘテロダイナミックポンプ・プローブ型は、これまで当該グループが実績をあげてきた四光波混合測定装置を拡張することにより、比較的簡便な方法で二次元分光計測が実現できるものと期待される。そのため本年度は、この手法を用いて、代表的な光合成色素である $\beta$ -カロテンにおける電子状態間の相関とコヒーレント分子振動ダイナミクスの関係を調べた。その結果、電子状態とコヒーレント分子振動の時間発展を同時測定することに成功した。また、電子状態間のカップリングを取り入れた理論計算を行うためのプログラムを作成し、様々な状況を仮定したシミュレーションを行った。

### 3. 100 フェムト秒時間分解分光による光合成励起エネルギー移動の観察 <sup>1-4,7,8,25,28)</sup>

100 フェムト秒ポンプ・プローブ分光計測を用いて、海藻類から光合成細菌に至るまでの幅広い種について、その超高速励起エネルギー移動メカニズムを明らかにした。海藻類の光合成アンテナ系については、結合するカルボニルカロテノイドにおいて発現する、分子内電荷移動状態の存在が、効率的な光捕集及びエネルギー伝達を行うために必要不可欠であることが明らかになった。光合成細菌に関しては、結合するカロテノイドを系統的に変化させた菌体を用い、カロテノイドとバクテリオクロフィル間の相互エネルギー移動を詳細にわたり明らかにした。また、発現環境を制御

し、特殊なアンテナ系であるLH3複合体を用い、古くから盛んに研究されている光合成アンテナ系における2つのリング間における励起エネルギー移動を調べた(図1)。その結果、リング間におけるエネルギー移動は、弱結合極限下で記述されるフェルスター速度式で定量的に説明できることを示した。

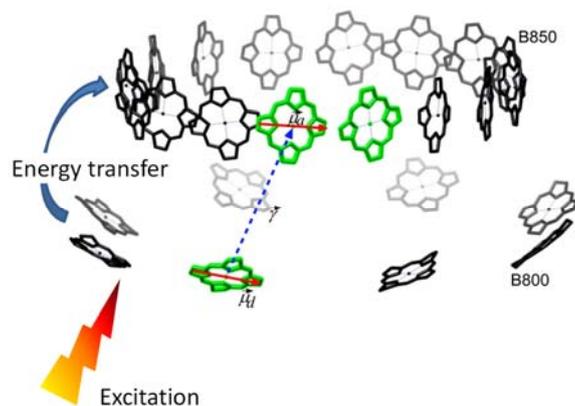


図1 光合成細菌 LH2 アンテナ系の色素配列と励起エネルギー移動

#### 4. デバイス動作と分光の融合技術の開発と有機半導体デバイスへの適用<sup>10,11)</sup>

カロテノイド分子を中心とした光合成化合物群を太陽光発電に応用するに際しては、デバイス動作時におけるキャリアの振る舞いを明らかにする必要がある。そのためには、デバイス動作と分光技術を融合させた手法が有効であると着想し、実際に開発を行った。その手法の有効性を確かめるために、カロテノイドの類似物かつ半導体デバイスとしての利用が盛んな $\pi$ 共役ポリマーのダイオードおよび太陽電池に対して、実際にその手法を適用した。結果として、ダイオード動作で消費されるポリマー分子の電子構造並びに生成されるキャリアの電子状態を解明し、さらには太陽電池動作に寄与する光キャリアの電子状態を直接プローブすることに成功した。これらの結果を過渡吸収実験と組み合わせることで、光励起及び素子動作で消費される電子状態の違いを明確にすることが出来た。

#### 5. 新規な光合成アンテナの探索及び積極活用

##### ① 共役二重結合数 12 のカロテノイドを主として結合する新規 LH2 アンテナタンパク質の精製

昨年度我々は、共役二重結合数( $n$ )13のカロテノイドを結合するLH1アンテナタンパク質において、従来より信じられてきたカロテノイド→バクテリオクロロフィルへのエネルギー伝達に加えて、バクテリオクロロフィル→カロテノイドといういわば「逆」エネルギー伝達が超高速で行われている事を初めて明らかにし、物議をかもした。これはカロテノイドの励起状態のエネルギーに関係すると考えられるため、共役二重結合数の異なるカロテノイドについての系統的な追跡を行うべきであると考えた。しかしながら、単一のカロテノイドを結合する天然のアンテナ複合体は、 $n=9, 10, 11$ のみが既知であり、 $n=12$ は報告例がなかった。そこで我々は、近年天然から単離され、共役二重結合数 12

のカロテノイドを主として蓄積することが発表された紅色光合成細菌 *Roseospira goensis* DSM 18985 を大量培養し、LH2を単離する事に初めて成功した。この LH2 複合体の色素組成を分析した所、80%以上が n=12 のカロテノイドであったため、これを用いてフェムト秒時間分解吸収分光を行い、「逆」エネルギー伝達の挙動について更に知見を深めることに成功した。

## ② オキナワモズク盤状体からの FCP アンテナタンパク質の単離精製及び色素組成の決定<sup>19,20)</sup>

褐藻類であるオキナワモズクを単藻培養した盤状体より、フコキサンチン-クロロフィル a/c タンパクを単離精製する手法を完成させ、論文発表した。これは、陸上植物型のアンテナに比べるとクロロフィル b の代わりにクロロフィル c をアンテナクロロフィルとして含むアンテナであり、海洋に広く分布するがあまり知られていない。また、クロロフィル c がカルボキシル基を持つ有機酸であるため、その色素組成、特にクロロフィル a/c 比を正確に決める手法が確立されていなかったが、<sup>1</sup>H-NMR を利用する事により、この手法を確立する事に成功した。これらの基礎的な手法の確立を経て、超高速時間分解分光を行い、フコキサンチン、クロロフィル c からクロロフィル a へのエネルギー伝達機構を解明する手がかりを得た。

## 6. 光合成アンテナ系色素タンパク複合体に結合したカロテノイドの Stark 分光<sup>29)</sup>

紅色光合成細菌 *Phaeospirillum molischianum* DSM120 由来の周辺アンテナ複合体 LH3 および LH2 に結合したカロテノイドに Stark 分光を適用した。これら二種類では、カロテノイド分子周辺の環境の違いがあると考えられる。Stark 分光により得られたスペクトルの解析に際し、LH1 に用いてきたような従来の方法を適用できなかつた。そこで、得られたスペクトルを複数のガウス関数型の成分に分解した。分解に際し、二重結合及び単結合の伸縮振動モードという二種類の成分を考慮した。この解析方法により、LH2 及び LH3 内でのカロテノイドが示す非線型光学パラメータの値の違いが明確になった。また、2種類の伸縮振動モードの示す Stark 効果の大きさに違いが見られるという興味深い結果を得た。

## 7. カロテノイドとカロテノイド欠損型 *Rsp. rubrum* サブユニットとの再会合による LH1 複合体の調製、構造、機能:3,4-ジヒドロアンヒドロロドビブリンとカロテノイド欠損型 *Rsp. rubrum* サブユニットとの再会合<sup>27)</sup>

これまでに分子構造の異なる4種類のカロテノイド(スピロキサンチン、アンヒドロロドビブリン、ロドピン、スフィロイデン)を用いて、光合成細菌 *Rsp. rubrum* のカロテノイド欠損型 LH1 サブユニットと会合させ、LH1 複合体を再会合させる試みを報告した。使用したカロテノイドは、由来する細菌の種類は異なるものの、いずれも天然の LH1 複合体から抽出単離されたものである。それによると、大部分のカロテノイド(スピロキサンチン、アンヒドロロドビブリン、スフィロイデン)では、LH1 複合体の BChl a の Q<sub>y</sub> 吸収体は通常 883(4) nm に極大を有するが、水酸基をもつロドピンを用いた場合のみ、LH1 複合体の BChl a の Q<sub>y</sub> 吸収体は 881 nm に極大をもつことが示された。この 3 nm の極大吸収の短波長シフトは、僅かではあるが、ロドピン水酸基と BChl a の特殊な相互作用による

ものと考察された。そのことについて、更なる知見を得るため、ロドピンの1位の水酸基がメトキシ基である 3,4-ジヒドロアンヒドロロドビブリンをグラムスケールで化学合成し、*Rsp. rubrum* のカロテノイド欠損型 LH1 サブユニットと会合させ、LH1 複合体を再会合させることを検討した。3,4-ジヒドロアンヒドロロドビブリンの純粋な *all-trans* 体を用いて、LH1 複合体の再会合を検討した。分光器の精度の確認、再会合の条件検討等を精査し、3,4-ジヒドロアンヒドロロドビブリンを用いる LH1 複合体は 883 nm に吸収極大をもつことを明らかにした。このことは水酸基を保護することにより BChl *a* の相互作用がほぼ消失したことを意味しており、ロドピン水酸基と BChl *a* が近傍にあることを裏付ける結果である。また、3,4-ジヒドロアンヒドロロドビブリンの *all-trans* 体と 5-*cis* 体 (5-*cis*5'-*cis* 体と 5-*cis*5'-*trans* 体=2:1) の等量混合物を用いて *Rsp. rubrum* のカロテノイド欠損型 LH1 サブユニットと会合させると、興味深いことに *all-trans* 体が 80% の選択性で取り込まれることを確認した。

#### 8. Solar 燃料生成のための触媒開発に向けて <sup>17,18,22-24,35,36)</sup>

硫黄架橋三核ロジウム、イリジウム錯体は、二酸化炭素の電解還元触媒として知られている。同様の骨格構造をもつ様々な金属錯体を合成し、その酸化還元電位をチューニングしたより効率的な触媒開発のため、N-ヘテロ環カルベン (NHC) を組み込んだ水硫化物配位子をもつ単核白金錯体を合成した。さらに、この水硫化物錯体を用いて、硫化物三重架橋三核錯体の合成を行い、その構造解析を明らかにした。この三核錯体のサイクリックボルタモグラム (CV) を二酸化炭素存在下で測定したが、大きな触媒電流は観測されなかった。その他、水を完全分解するための酸化触媒の開発に関しても種々検討した。

#### 9. 光電変換機能を持つ光合成蛋白質/色素ナノ構造の構築とその機能解析

以下の項目にポイントを置いて、光合成蛋白質色素複合体の2次元配列試料調製と配向を制御した基板への組織化とその機能評価を行った。そして、光合成で認められている高効率な太陽光エネルギー変換機能を持つアンテナ系蛋白質色素複合体の人工的な構築とその機能原理を探索した。

##### ① 光合成細菌の反応中心(RC)を含むアンテナ系蛋白質色素複合体(RC-LH1-His)の配向を制御した基板上での組織化 <sup>34)</sup>

N 末端および C 末端に His-tag 基をもつ RC-LH1-His を光合成細菌から分子生物学的手法を用いて発現させて、金電極系への配向を制御した色素複合体の組織化に成功した。その確認は光電流応答ならびに導電性 AFM の整流特性から行った。得られた成果の一部を学術論文にまとめた。

##### ② 光合成細菌のアンテナ系蛋白質色素複合体(LH2, RC-LH1)の脂質二分子膜中での組織化と光エネルギー移動能の検討 <sup>11)</sup>

リポソーム膜中に導入した光合成蛋白質/色素複合体の LH2 および RC-LH1 と予め基板上に化学修飾して固定化した脂質二分子膜と膜融合を行い、基板上での光合成色素複合体の LH2

から RC-LH1 への光エネルギー移動の確認と単分子膜の形成を AFM 観察などから確認した。興味深いことに、基板と脂質二分子膜層間に空隙を作成することによって、効率の良い光エネルギー移動を示す LH2 および RC-LH1 複合体の自己組織化が認められた。得られた成果の一部を学術論文で報告した。

③ 光合成細菌よりも安定な植物のアンテナ系蛋白質色素複合体(LHCII)を用いた基板上への組織化と光電変換機能評価<sup>40)</sup>

ほうれん草から単離精製した LHCII を諸種の電極上に組織化し、RC を含まない LHCII の光電変換機能をはじめて見出した。得られた成果の一部を学術論文にまとめた。

④ 光合成細菌のアンテナ系蛋白質モデルペプチドを用いた諸種の色素複合体の電極基板上での2次元組織化とその光電変換機能評価<sup>12,13,21)</sup>

基板上で配向制御が可能な諸種の RC ならびに LH2 モデルペプチドを化学合成ならびに遺伝子工学的手法で新たに合成し、金電極基板上でのモデルペプチド/光合成色素複合体の脂質二分子膜を用いた2次元組織化を行った。その色素複合体の光電流応答はモデルペプチド分子と色素分子の分子配向とそれらの分子複合体の組み合わせに大きく依存することがわかった。得られた成果の一部を学術論文で報告した。

(吉澤グループ関連)

1. 共鳴フェムト秒誘導ラマン分光(FSRS)による光合成初期過程の研究<sup>39)</sup>

フェムト秒誘導ラマン分光により再会合 LH1(Spx)およびスピリロキサンチン(Spx)溶液の振動状態を観測した。特に、LH1 中で明瞭に観測される Car S\*状態に着目した。図2は、Car S<sub>2</sub> 励起後の測定結果から、励起状態それぞれのラマン信号を求めたものである。Hot S<sub>1</sub> から S<sub>1</sub> への振動緩和による ν<sub>1</sub> モード(C=C 伸縮、1770cm<sup>-1</sup> 付近)の高周波数シフトは、LH1 および溶液中で共通に観測された。しかし、S\*に同定されている寿命約 5 ps の信号には差があり、LH1 中と溶液中では異なる状態にあることが明らかとなった。LH1 中の S\*は、1274、1350 cm<sup>-1</sup> にピークを持ち、三重項励起状態 T<sub>1</sub> とほぼ同じである。しかし、溶液中の S\*<sub>sol</sub> には対応する信号がない。S\*は LH1 に特徴的な状態であり、光合成初期過程で重要な役割をもつことを示している。

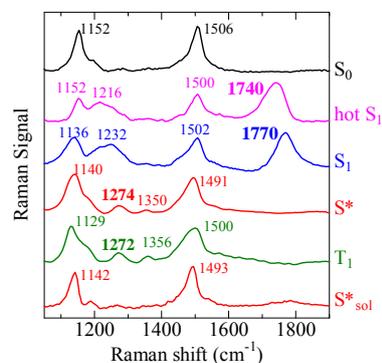


図2 各励起状態のラマン信号

2. 前駆励起光を用いた光合成初期過程における光障害保護機構の研究<sup>31)</sup>

光合成初期過程では光障害保護作用も重要である。これまでに明らかにされた保護作用は、BChl の三重項状態から Car T<sub>1</sub> へのエネルギー移動である。我々は、LH1(Spx)において BChl を

前駆励起光で励起した場合に、Car 中の緩和過程が変化して  $S^*$ を通した  $T_1$  生成効率が高まることを見出した。この過程は Car から BChl への余分なエネルギー移動を初期過程において防ぐものであり、新たに発見された光障害保護作用である。

### 3. 波長可変励起光による再会合 LH1 のエネルギー移動効率の評価<sup>32)</sup>

波長可変励起光により Car  $S_2$  準位と BChl  $Q_x$  準位を選択的に励起してエネルギー移動効率を比較する手法を開発した。高い精度を得るため、励起光のスペクトル形状およびビーム形状から励起状態数を正確に見積もった。試料としては、カロテノイドとしてスフェロイデン(共役長  $n=10$ )を再会合した複合体 LH1(Sph)と、バクテリオクロロフィルの中心金属を Mg から Zn とした複合体(LH1(ZnSph))を用いている。特に、BChl から Car への逆向きのエネルギー移動と、効率が小さい Car  $S_1 \rightarrow$  BChl  $Q_y$  のエネルギー移動に着目して評価を進めている。

### 4. フェムト秒誘導ラマン分光法(FSRS)の数値シミュレーションとデータ解析法の最適化

振動緩和を含む多準位系モデルの密度行列を数値シミュレーションし、FSRS 実験結果と比較した。振動励起状態は信号の反転として観測され、共鳴非共鳴および Stokes Anti-Stokes 信号の比較により明確に区別できることが示され、 $\beta$ -カロテンの hot  $S_1$  状態に応用された。また、ラマン励起遅延時間依存性の Global Fitting が、ラマン信号の識別に有効であることが明らかにされた。さらに、コヒーレント振動の精密測定への FSRS の応用が提案された。

### 5. フェムト秒白色プローブ光の最適化

可視から近赤外の幅広い波長域の各測定中心波長において、白色光プローブ光のチャープ特性を最適化するための回折格子用いた分散補償光学系を開発した。これにより時間分解能の向上と測定時間の短縮が可能となった。

### § 3 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H. A. Frank, and H. Hashimoto, “Ultrafast Excited State Dynamics of Fucoxanthin: Excitation Energy Dependent Intramolecular Charge Transfer Dynamics”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10762-10770 (2011).  
DOI: 10.1039/c0cp02568b
2. D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H.A. Frank, and H. Hashimoto, “Ultrafast S<sub>1</sub> and ICT state dynamics of a marine carotenoid probed by femtosecond one- and two-photon pump-probe spectroscopy”, *J. Lumin.*, **131**, 515-518 (2011). DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.09.018
3. D. Kosumi, S. Maruta, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H.A. Frank, and H. Hashimoto, “Excitation Energy Dependence of the S<sub>1</sub> and ICT State Dynamics in Marine Carotenoid Studied by Femtosecond One- and Two-Photon Pump-Probe Spectroscopy”, *Ultrafast Phenomena XVII, Oxford University Press*, 562-564 (2011).
4. T. Kusumoto, D. Kosumi, C. Uragami, H. A. Frank, R. R. Birge, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Femtosecond Transient Absorption Spectroscopic Study on a Carbonyl-Containing Carotenoid Analogue 2-(all-*trans*-Retinylidene)-indan-1,3-dione”, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 2110-2119 (2011). DOI: 10.1021/jp111313f
5. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Strongly coherent coupling of vibronic oscillations in spheroidene”, *Physics Procedia*, **13**, 74-77 (2011). DOI:10.1016/j.phpro.2011.02.018
6. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. Fujii, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Strongly Coupled Vibronic Modes Investigated by Means of Four-wave Mixing Spectroscopy”, *Ultrafast Phenomena XVII, Oxford University Press*, 502-504 (2011).
7. S. Maruta, D. Kosumi, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “The dependence of excitation energy transfer pathways on conjugation length of carotenoids in purple bacterial photosynthetic antennae”, *Phys. Stat. Sol.*

- (B), **248**, 403-407 (2011). DOI: 10.1002/pssb.201000687
8. S. Maruta, D. Kosumi, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Unusual enhancement of triplet carotenoid formation in pigment-protein complexes as revealed by femtosecond pump-probe spectroscopy", *Physics Procedia*, **13**, 58-61, 2011. DOI:10.1016/j.phpro.2011.02.014
  9. K. Kanemoto, M. Yasui, T. Higuchi, D. Kosumi, I. Akai, T. Karasawa, and H. Hashimoto, "Spectroscopic investigation of excitons, photocarriers and bias-induced carriers in regioregular poly(3-alkylthiophene)." *Phys. Rev. B*, **83**, 205203 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.205203
  10. K. Kanemoto, M. Yasui, D. Kosumi, M. Sugisaki, T. Karasawa and H. Hashimoto, "Morphology dependent exciton formation in regioregular poly(3-alkyl)thiophenes" *Phys. Stat. Sol. (C)*, **8**, 88-91 (2011). DOI: 10.1002/pssc.201000681
  11. A. Sumino, T. Dewa, T. Takeuchi, R. Sugiura, N. Sasaki, N. Misawa, R. Tero, T. Urisu, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, H. Hashimoto, M. Nango, "Construction and Structural Analysis of Tethered Lipid Bilayer Containing Photosynthetic Antenna Proteins for Functional Analysis", *Biomacromolecules*, **12**, 2850-2858 (2011). DOI: org/10.1021/bm200585y
  12. S. Sakai, A. Hiro, A. Sumino, T. Mizuno, T. Tanaka, H. Hashimoto, T. Dewa, M. Nango, "Reconstitution and Organization of Photosynthetic Antenna Protein Complex Bearing Functional Hydrophilic Domains", *Chem. Lett.*, **40**, 1280-1282 (2011). DOI:10.1246/cl.2011.1280
  13. S. Sakai, A. Hiro, M. Kondo, T. Mizuno, T. Tanaka, T. Dewa, M. Nango, "Overexpression of *Rhodobacter sphaeroides* PufX-bearing maltose-binding protein and its effect on the stability of reconstituted light-harvesting core antenna complex", *Photosynthesis Res.* **111**, 63-69 (2011). DOI: 10.1007/s11120-011-9673-x
  14. D. Uchiyama, H. Hoshino, K. Otomo, T. Kato, K. Onda, A. Watanabe, H. Oikawa, S. Fujiyoshi, M. Matsushita, M. Nango, N. Watanabe, A. Sumino, T. Dewa, "Single-protein study of photoresistance of pigment-protein complex in lipid bilayer", *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 135-137 (2011). DOI: 10.1016/j.cplett.2011.06.019

15. D. Uchiyama, H. Oikawa, K. Otomo, M. Nango, T. Dewa, S. Fujiyoshia, M. Matsushita “Reconstitution of bacterial photosynthetic unit in lipid bilayer studied by single-molecule spectroscopy at 5 K”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 11615-11619 (2011). DOI: 10.1039/c1cp20172g
16. A.E. Jailaubekov, M. Vengris, S.-H. Song, T. Kusumoto, H. Hashimoto, and D.S. Larsen, “Deconstructing the Excited-State Dynamics of  $\beta$ -Carotene in Solution”, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 3905-3916 (2011). DOI: 10.1021/jp1082906
17. T. Shibata, H. Hashimoto, I. Kinoshita, S. Yano, and T. Nishioka, “Unprecedented diastereoselective generation of chiral-at-metal, half sandwich Ir(III) and Rh(III) complexes *via* anomeric isomerism on “sugar-coated” N-heterocyclic carbene ligands”, *Dalton Trans.*, **40**, 4826-4829 (2011). DOI: 10.1039/C0DT01634A
18. T. Shibata, S. Ito, M. Doe, R. Tanaka, H. Hashimoto, I. Kinoshita, S. Yano, and T. Nishioka, “Dynamic behaviour attributed to chiral carbohydrate substituents of N-heterocyclic carbene ligands in square planar nickel complexes”, *Dalton Trans.*, **40**, 6778-6784 (2011). DOI: 10.1039/C0DT01833C
19. R. Fujii, M. Kita, M. Doe, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, T. Mizoguchi, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “The pigment stoichiometry in a chlorophyll *a/c* type photosynthetic antenna”, *Photosynth. Res.*, **111**, 165-172 (2012). DOI: 10.1007/s11120-011-9698-1
20. R. Fujii, M. Kita, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, R. J. Cogdell and H. Hashimoto, “Isolation and purification of the major photosynthetic antenna, fucoxanthin-Chl *a/c* protein, from cultured discoid germilings of the brown Alga, *Cladosiphonokamuranus* TOKIDA (Okinawa Mozuku)”, *Photosynth. Res.*, **111**, 157-163 (2012). DOI: 10.1007/s11120-011-9688-3
21. T. Ochiai, M. Nagata, K. Shimoyama, T. Kato, T. Asaoka, M. Kondo, T. Dewa, K. Yamashita, A. Kashiwada, S. Futaki, H. Hashimoto, M. Nango, “Two-Dimensional Molecular Assembly of Bacteriochlorophyll *a* Derivatives Using Synthetic Poly(Ethylene Glycol)-Linked Light-Harvesting Model Polypeptides on a Gold Electrode Modified with Supported Lipid Bilayers”, *ACS Macro Lett.*, **1**, 28-22

- (2012). DOI: [org/10.1021/mz200048m](https://doi.org/10.1021/mz200048m)
22. N. Kuwamura, Dr. K. Kitano, M. Hirotsu, T. Nishioka, Y. Teki, R. Santo, A. Ichimura, H. Hashimoto, L.J. Wright, and I. Kinoshita, "Redox-Controlled, Reversible Rearrangement of a Tris(2-pyridylthio)methyl Ligand on Nickel to an Isomer with an "N,S-Confused" 2-Pyridylthiolate Arm", *Chemistry - A European Journal*, **17**, 10707-10714 (2011). DOI: [10.1002/chem.201100875](https://doi.org/10.1002/chem.201100875)
23. R. Takada, M. Hirotsu, T. Nishioka, H. Hashimoto, and I. Kinoshita, "Sulfur-Bridged Ta-M (M = Mo, Cr) Multinuclear Complexes Bearing a Four-Electron-Reduced Dinitrogen Ligand", *Organometallics*, **30**, 4232-4235 (2011). DOI: [10.1021/om200596v](https://doi.org/10.1021/om200596v)
24. Y. Yoshida, R. Miyamoto, A. Nakato, R. Santo, N. Kuwamura, K. Gobo, T. Nishioka, M. Hirotsu, A. Ichimura, H. Hashimoto and I. Kinoshita, "Preparation and Structural Features of Cu(I)Cu(II) Coordination Polymers Obtained by Using Tripodal Complexes as Bridging Ligands", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 84, No. 6, (2011), 600-611. DOI: [10.1246/bcsj.20100361](https://doi.org/10.1246/bcsj.20100361)
25. S. Maruta, D. Kosumi, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R.J. Cogdell, H. Hashimoto, "Excited State Dynamics of Spirilloxanthin in Solution and Bound to LH1-RC", *Carotenoid Science*, **16**, 45-49 (2011).
26. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. Fujii, H. Hashimoto, "Excitation of Coherent Vibronic Oscillations in Carotenoid Molecules by Means of Four-Wave Mixing Spectroscopy: Intermolecular Coupling", *Carotenoid Science*, **16**, 50-56 (2011).
27. M. Yamamoto, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, T. Horibe, Y. Nishisaka, R. Fujii, M. Nango, H. Hashimoto, "Re-Association of 3,4-Dihydroanhydrorhodovibrin into LH1 Subunits Isolated from *Rhodospirillum rubrum*", *Carotenoid Science*, **16**, 69-72 (2012).
28. D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, M. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H.A. Frank, H. Hashimoto, "Excitation Energy Dependent Excited State Dynamics of Fucoxanthin", *Carotenoid Science*, **16**, 73-77 (2011).

29. T. Horibe, D. Kosumi, R. Fujii, P. Qian, C. N. Hunter and H. Hashimoto, "Stark spectroscopy of carotenoids bound to the LH3 antenna complexes from a purple photosynthetic bacterium *Phaeospirillum molischianum*", *Carotenoid Science*, **16**, 57-61 (2011).
30. S. Ikenaka, C. Uragami, T. Kusumoto, R. Fujii, T. Nishioka, H. Hashimoto, and I. Kinoshita, "The absorption spectrum of  $\beta$ -carotene cation radical promoted with metal complexes", *Carotenoid Science*, **16**, 39-44 (2011).
31. R. Nakamura, K. Nakagawa, M. Nango, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Formation Mechanism of Dark Excited State (S\*) of Carotenoid in Light-Harvesting Complex", *Carotenoid Science*, **16**, in press (2011).
32. T. Yoshioka, R. Nakamura, K. Nakagawa, M. Nango, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Excitation Energy Transfer in the Zn-Bacteriochlorophyll Containing LH1 Complex", *Carotenoid Science*, **16**, in press (2011).
33. A.W. Roszak, V. Moulisova, A.D.P. Reksodipuro, A.T. Gardiner, R. Fujii, H. Hashimoto, N.W. Isaacs and R.J. Cogdell, "New Insights into the Structure of the Reaction Centre from *Blastochloris viridis*: Evolution in the Laboratory", *Biochem. J.*, **442**, 27-37 (2012). DOI: 10.1042/BJ20111540
34. M. Kondo, K. Iida, T. Dewa, H. Tanaka, T. Ogawa, S. Nagashima, K.V.P. Nagashima, K. Shimada, H. Hashimoto, A.T. Gardiner, R.J. Cogdell, and M. Nango, "Photocurrent and Electronic Activities of Oriented-His-tagged Photosynthetic Light-Harvesting/Reaction Centre Core Complexes Assembled onto a Gold Electrode", *Biomacromolecules*, **13**, 432-438 (2012). DOI: 10.1021/bm201457s
35. Y. Maeda, H. Hashimoto and T. Nishioka, "Synthesis and Reactivity of a Platinum(II) Complex with Hydrosulfido Ligands Induced by a Chelated N-Heterocyclic Carbene Ligand", *Chem. Lett.*, **41**, 145-147 (2012). DOI: 10.1246/cl.2012.145
36. M. Hirotsu, Y. Shimizu, N. Kuwamura, R. Tanaka, I. Kinoshita, R. Takada, Y. Teki, and H. Hashimoto, "Anion-Controlled Assembly of Four Manganese Ions: Structural, Magnetic, and Electrochemical Properties of Tetramanganese

Complexes Stabilized by Xanthene-Bridged Schiff Base Ligands”, *Inorg. Chem.*, **51**, 766-768 (2012). DOI: 10.1021/ic202287k

37. T. Horibe, K. Nakagawa, T. Kusumoto, R. Fujii, R. J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto, “Polarization angle dependence of Stark absorption spectra of spirilloxanthin bound to the reconstituted LH1 complexes using LH1-subunits isolated from the purple photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum*”, *Acta Biochim. Polon.*, in press (2012).
38. C. Uragami, E. Yamashita, A. Gall, B. Robert, and H. Hashimoto, “Application of resonance Raman microscopy to *in vivo* carotenoid”, *Acta Biochim. Polon.*, in press (2012).
39. M. Yoshizawa, R. Nakamura, O. Yoshimatsu, K. Abe, S. Sakai, K. Nakagawa, R. Fujii, M. Nango and H. Hashimoto, “Femtosecond stimulated Raman spectroscopy of the dark S<sub>1</sub> excited state of carotenoid in photosynthetic light harvesting complex”, *Acta Biochim. Polon.*, in press (2012).
40. M. Nagata, M. Amano, T. Joke, K. Fuji, A. Okuda, M. Kondo, S. Ishigure, T. Dewa, K. Iida, F. Secundo, Y. Amao, H. Hashimoto, and M. Nango, “Immobilization and Photocurrent Activity of a Light-Harvesting Antenna Complex II, LHCII Isolated from a Plant on Electrodes”, *ACS Macro Lett.*, in press (2012).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)