


藤森科学技術振興財団  
研究実施概要報告書

(西暦) 2023年 2月 10日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関	北海道大学
職名	助教
氏名	石田洋平



【提出書類】

- (1) 研究実施概要報告書（本紙）  
添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料
- (2) 収支報告書  
添付書類：助成金を充当した経費の領収書  
領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者確認署名

#### (1) テーマ

自然を模倣した高次分子集合構造を有する人工光合成モデルの構築

#### (2) 本研究の期間

(西暦) 2022年4月～2023年2月

#### (3) 本研究の目的

植物・光合成微生物が約27億年以上の時間をかけて地球上の二酸化炭素を光合成により固定してきた結果としての化石資源を人類は産業革命以降、極めて短期間に自身の活動の為のエネルギー源として、いわば「食いつぶし型」、「自然採取型」の消費を続けている。その結果、地球規模でのエネルギー危機への懸念と同時に二酸化炭素の大量排出による気候変動への懸念が深刻な状況になりつつある。人工光合成は、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する最も有望な方法としてその実現が渴望されている。

天然植物の光合成は理想的な化学反応の一つであり、タンパク質が色素を適切に配列・配向させることで極めて効率良く可視光を捕集し光エネルギー変換反応を実現している。また、タンパク質の柔軟性に起因し、光捕集・伝達を担う部位と物質変換反応を担う反応中心部とは互いに近接しながらも異なる空間的な配置を取っている。このような高次構造を人工的に再現するのは現状極めて困難だが、申請者独自の静電的な化学反応場を利用した分子集合体構造制御技術により従来困難だった複数の光化学過程を高効率に共役可能な人工光合成モデルの構築を目指した。

#### (4) 本研究の概要

光合成細菌中では適切な性質を持ったクロロフィルなどの色素がタンパク質によって適切に配列、配向されることで高効率な光エネルギー移動反応・電子移動反応を達成しており、このような精密な分子集合体構造の制御がなければ光密度の薄い太陽光下では二酸化炭素還元などは進行しない。光合成系の模倣をはじめとした高効率な光化学反応系を人工的に構築するためには生体でタンパク質が行なっているような柔軟かつ高次の分子集合体制御が必須であり、申請者はこれまで、独自の「静電場（静電的な相互作用を与える反応場）を利用した分子レベルでの構造制御」とそこから生まれる機能を研究してきた。静電的な相互作用に基づく柔軟性により、従来の分子間の共有結合や強固な固定化に由来する技術とは異なり様々な後続の光エネルギー変換技術への連結が可能である。様々な後続の有用光物質変換反応、特に二酸化炭素還元触媒をターゲットとし柔軟に共役させることで、光捕集による大幅な効率向上や、多電子利用により従来合成できなかった高エネルギー物質へと変換する。無尽蔵に存在する太陽光を利用した二酸化炭素の光資源化を加速させるとともに、太陽光エネルギーを自在に利用・変換可能としエネルギー・環境・資源等の問題解決に資する技術へと展開する。

## (5) 本研究の内容及び成果、考察

### ① 二次元分子集合体のための有機分子合成、二次元分子集合体の制御

アニオン性ナノシート上に静電的に吸着・配列が可能な色素類の合成を行い、その配列構造を制御した(図1)。合成した色素をアニオン性粘土鉱物上に吸着させると、ナノシートの有するアニオン電荷量をほぼ100%中和するまで単分子的に会合せず高密度配列可能であることを吸収スペクトルにより確認した。また、発光スペクトル測定から単分子的な発光を示すことが明らかとなった。

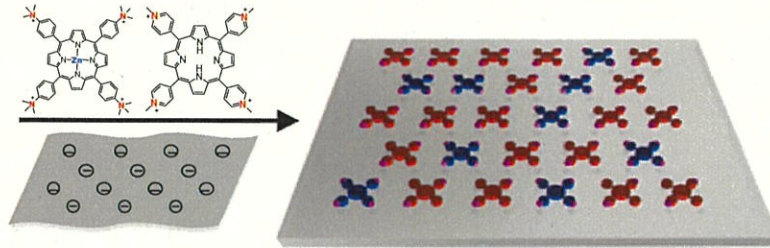


図1. 二次元分子配列制御の概念

また、分子集合体構造の電子顕微鏡観察を行った。ナノシートの水分散液と、Pt (PtTMPyP) と Pd (PdTMPyP) が配位した2種類のテトラキス(1-メチルピリジニウム-4-イル)ポルフィリンを1:1 (mol/mol)の割合で混合して調製した(Pt+PdTMPyP)。電子顕微鏡(ADF-STEM)定の前に、粘土鉱物ナノシート上のPtマーカーとPdマーカーのADF-STEMコントラストの違いを評価するために、マルチスライスADF-STEM画像シミュレーションを行った。PtマーカーとPdマーカーの強度比がおよそ2であり、PtとPdの原子マーカーを直感的に識別可能であることを確認した。

図2は、PtTMPyP-、PdTMPyP-、およびPt+PdTMPyP-粘土集合体について、加速電圧80kV、入射電流 $\sim 30$  pA ( $\sim 3.5 \times 10^4 e^-/\text{\AA}^2$ )でADF-STEM観察を行った結果を示す。試料はカーボン膜の細孔に水平に堆積していた(図2a)。PtTMPyP-およびPdTMPyP-粘土の高倍率ADF-STEM画像(図2b、c)には、PtおよびPdマーカーに対応する明所と粘土鉱物ナノシートの周期的コントラストが見られた。一方、原子番号30のZnが配位したポルフィリンでは明確な輝点が見られず、コントラストは粘土鉱物ナノシートのそれとほぼ同じであった。したがって、Zn ( $Z = 30$ )よりも小さい原子番号の元素は、比較的厚い粘土鉱物ナノシートのADF-STEMマーカーとして適さないことがわかった。

2種の色素を混合した試料を観察すると(図2d)、2種類の異なる強度の輝点が観察された。ヒストグラムから得られた分類によると、図2eに示すように、PtTMPyP(赤)とPdTMPyP(青)のよく混ざった分布が初めて原子スケールで可視化された。画像のどの領域でも、例えば $6 \times 6 \text{ nm}^2$ 、約15分子を含むPt: Pdの比率が約1:1で観察され、2種分子が相分離することなくよく混ざった分布であった。一般に色素は固体表面で偏析しやすいが、多重静電相互作用による強いホスト-ゲスト相互作用により、均一な空間分布が観察されたと考えられる。図2f-hは、図2eの白枠領域の1回目から3回目までの連続したADF-STEMイメージングを示す。マーカーの凝集、移動、脱落がなく、安定した観察が繰り返しのスキャンが可能であった。図2i-jは、図2fの黄色い枠で囲まれた領域で示された輝点の各組み合わせの代表的な強度プロファイルを示す。粘土鉱物ナノシートのコントラストを差し引いたPtとPdの強度は、それぞれ図2iで $7.8 \times 10^4$ と $3.7 \times 10^4$ 、図2jで $7.0 \times 10^4$ と $3.9 \times 10^4$ であり、シミュレーションで得られた強度比の2とほぼ一致した。なお、明るいスポットと暗いスポットのコントラストは、繰り返しスキャンしても明らかな変化が見られないことから、得られたコントラストはマーカーの原子番号に起因し、分子運動による点滅などの疑似効果にはよらないことが分かる。したがって、原子番号が十

分に異なる Pt ( $Z = 78$ ) と Pd ( $Z = 46$ ) の金属原子マーカーと ADF コントラストを組み合わせることで、ADF-STEM による空間分子分布の同時イメージングが可能であることを初めて示した。本項の内容は、論文 Mixed Metal-Atom Markers Enable Simultaneous Imaging of Spatial Distribution in Two-Dimensional Heterogeneous Molecular Assembly by Scanning Transmission Electron Microscopy, *ACS Meas. Sci. Au* 2022 として発表した。

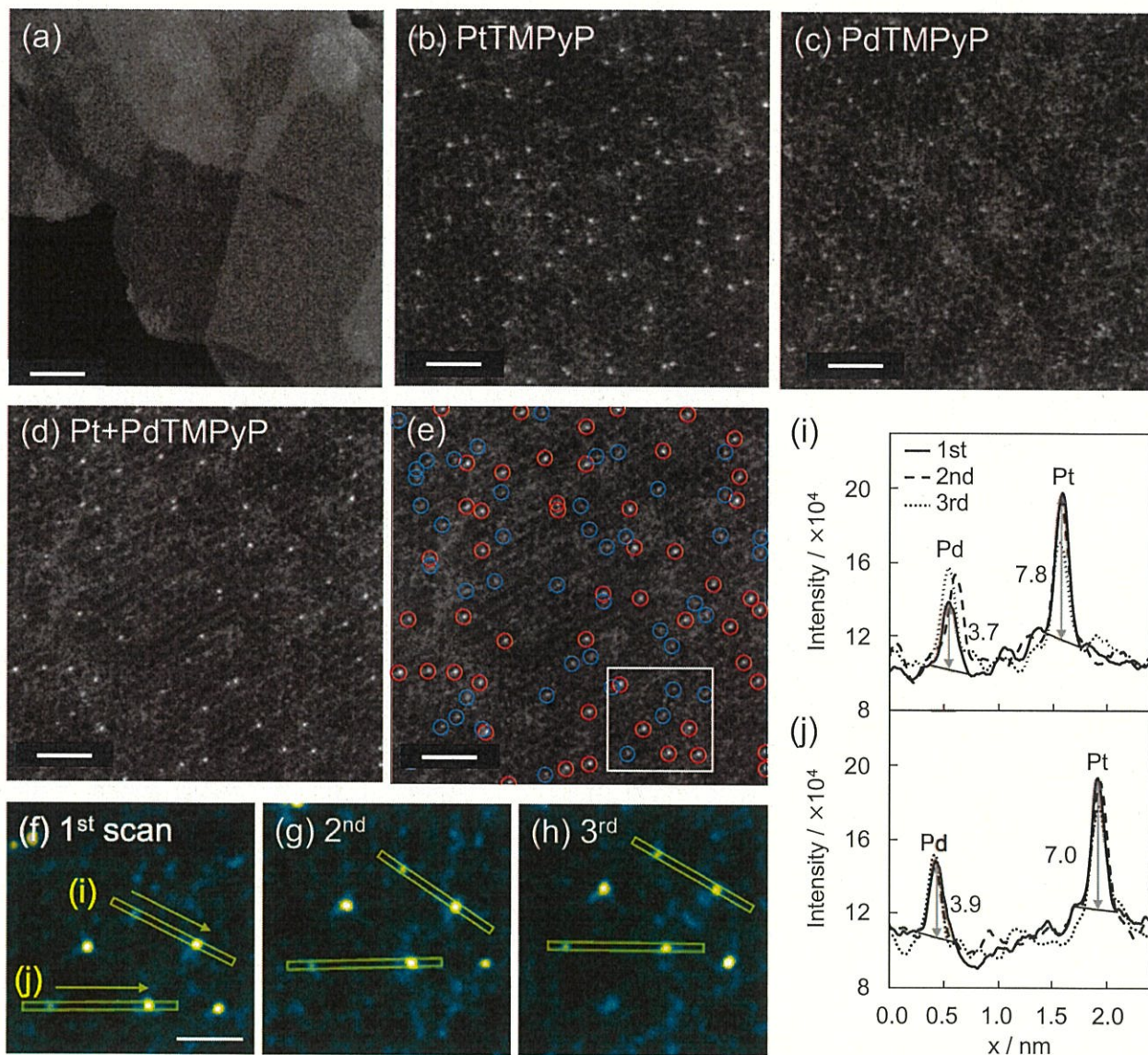


図2. (a) ナノシートの低倍率像、(b) PtTMPyP-, (c) PdTMPyP-, (d) Pt+PdTMPyP-ナノシートのADF-STEM像。(e)は(d)中の Pt と Pd マーカーの分布をそれぞれ赤と青の丸で示している。(f-h) 3回繰り返しスキャンで得られた(e)の白枠領域の拡大像。(i, j) (f)の黄色枠の領域の1回目(実線)、2回目(破線)、3回目(点線)の強度プロファイル。スケールバー:(a)は50 nm、(b-e)は2 nm、(f-h)は1 nm。

## ② 3次元分子集合体のための金属クラスター合成、3次元分子集合体の制御

金属クラスター表面で有機化学反応により表面特性を制御する手法を開発し、特にほぼ完全にカチオン化された金クラスター化合物の合成に成功した(図3)。まず、4-pyridineethanethiol (4-PyET)を用い金原子25個で構成される安定組成のクラスター化合物 $[\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}]^+$ を合成した。得られたクラスターは、コア電荷-1の $\text{Au}_{25}$ クラスターの特徴的な吸収スペクトル(400、

450、560、670、780 nm)を示した。エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS、Negative-mode)測定の結果、 $[\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}]^{-}$ のピークのみを観測し、目的物の合成を確認した。次に、合成したクラスター表面のメンシュトキン反応(ピリジル基のメチル化)により、表面のカチオン電荷数を段階的に制御した。 $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}$  (1 mg、 $0.13 \mu\text{mol}$ )をDMF (1 mL)に溶解させ、メチル化剤として硫酸ジメチル( $27 \mu\text{L}$ 、 $240 \mu\text{mol}$ )を加え反応させた。ESI-MS測定から、段階的な反応の進行が確認され、ほぼ半数の表面置換基がカチオン化されたクラスター： $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_9(\text{4-PyET-CH}_3)_9$ の新規合成に成功した(図3)。その表面に対しアニオン性分子を配列した構造を作成し、質量分析でその存在を確認した。

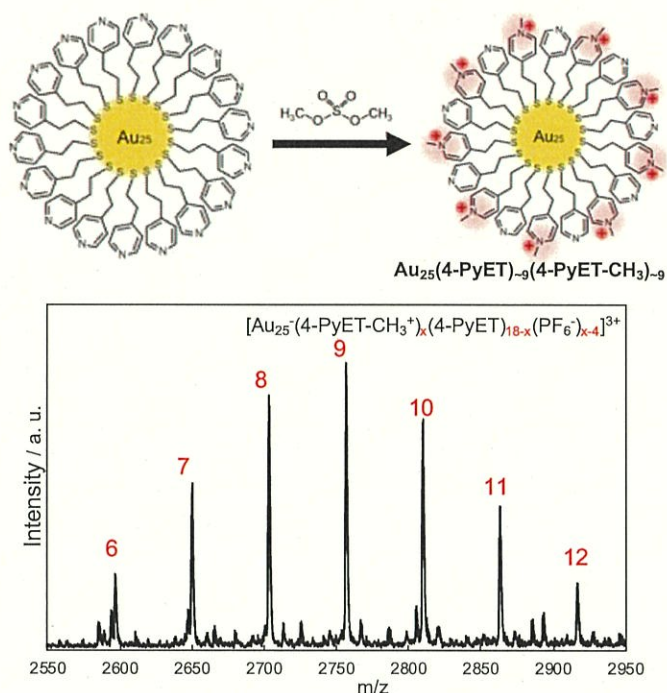


図3. 分子性 $\text{Au}_{25}$ クラスター ( $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_9(\text{4-PyET-CH}_3)_9$ ) の合成と質量分析による評価

#### (6) 本研究の成果の公表先

1. Akita, I.; **Ishida, Y.**\*; Yonezawa, T. "Mixed Metal-Atom Markers Enable Simultaneous Imaging of Spatial Distribution in Two-Dimensional Heterogeneous Molecular Assembly by Scanning Transmission Electron Microscopy" *ACS Meas. Sci. Au* **2022**, *2*, 542–546

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。