

微細構造解析プラットフォームにおける利用成果

光触媒型過酸化水素製造に向けた高分子半導体の形態制御

大阪大学

白石康浩, 平井隆之

【目 的】

これまでの研究成果 (Y. Shiraishi, S. Ichikawa, T. et al. *Nat. Mater.*, **18**, 985 (2019); Y. Shiraishi, S. Ichikawa, T. et al. *Commun. Chem.*, **3**, 169 (2020)) により、絶縁体として知られるレゾルシノールホルムアルデヒド (RF) 樹脂を独自の高温水熱法により合成することにより有機高分子半導体となることを見出し、本樹脂が太陽光照射下、水と酸素から過酸化水素を高効率で生成する光触媒となることを見出している。活性向上には、活性点となる表面の精密制御を行う必要がある。調製した樹脂触媒を傾斜させて観察を行うことにより、樹脂触媒の3次元的な形状評価を行う

【成 果】

水にレゾルシノールとホルムアルデヒド、THFに溶解させたP3HTを加え、酸触媒存在下で高温水熱処理することにより、RF/P3HT-x [x (wt%) = P3HT/resorcinol x 100] 触媒を合成した。P3HTをドーブしたRF樹脂は、前述論文のようにドーブなしの樹脂と同様に、綺麗な球形粒子であることを傾斜観察により確認した (図1)。サイズは約3~5 $\mu\text{m}$ であり、P3HTをドーブした場合にも形状および表面状態の変化はないことが分かった。この粒子を純水に懸濁させ酸素流通下でソーラーシミュレータにより光照射を行うと、太陽エネルギー変換効率約1%の非常に高い活性で過酸化水素を生成することが分かった。この効率はドーブなしの樹脂の変換効率 (0.7%) を上回っており、導電性高分子であるP3HTのドーブが高活性の発現に重要であることが分かった。

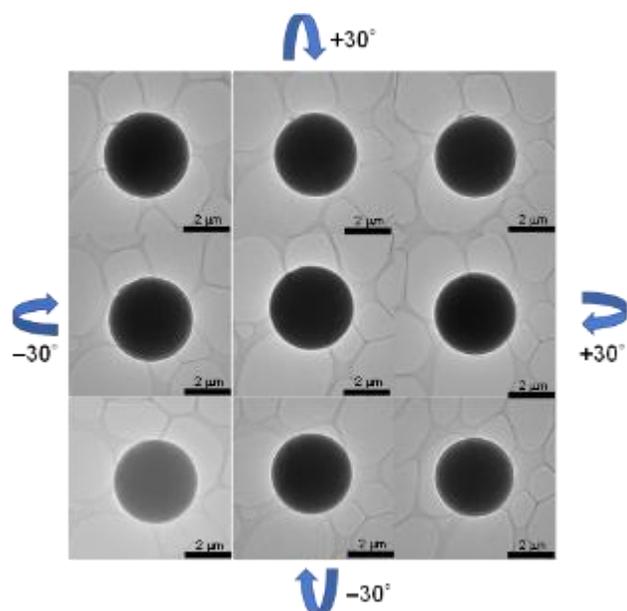


図1 P3HT1をドーブしたRF粒子の傾斜TEM観察 (図中のバーのサイズは2 $\mu\text{m}$ )

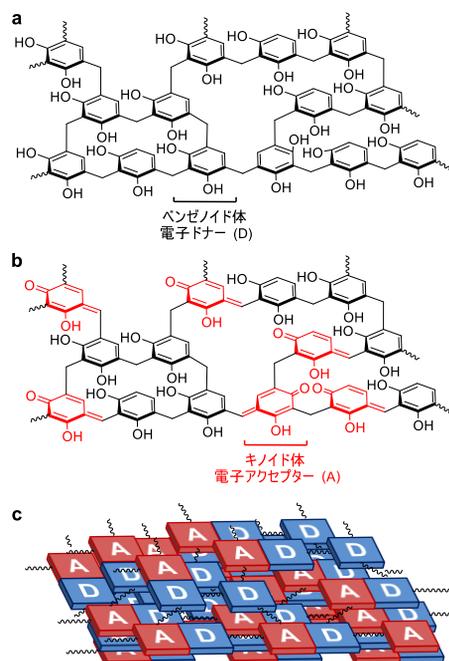


図2 (a)低温・常圧合成した絶縁体RF樹脂の基本骨格構造、高温水熱合成した半導体RF樹脂の(b)基本骨格構造および(c)積層構造

微細構造解析プラットフォームにおける利用成果

酸化リン酸を担う複合体のクライオ電子顕微鏡による構造機能解析

京都産業大学

横山謙, 佐伯詩織, 中野敦樹

【目的】

酸化リン酸は生体を支える ATPを作る重要な反応である。呼吸を司る呼吸鎖複合体によって作り出されるプロトン駆動力により、ATP合成酵素が ADPをリン酸して ATPが合成される。ATP合成酵素は、回転触媒機構によって、プロトン駆動力と ATP合成反応をエネルギー共役させる。FoF1 型と V型の ATP 合成酵素に大別されるが、今回の研究では、V型の ATP合成酵素のクライオ電顕による動的構造解析を行った。

好気性細菌 *Thermus thermophilus* (*T. thermophilus*, *Tth*) 由来 VoV1 の V1 部分は、ABopen, ABsemi, ABclosedの3つのAB 2量体から成るA3B3と中心のDF軸からなり、ATPの加水分解でDFを回転させる。1分子回転観察実験から、回転することはわかっていたが、その仕組みは明らかになっていなかった。昨年度までの研究により、回転に伴う3つの構造状態を決定し、これらを繋ぎ合わせることで、触媒中の分子の動きを再現することができた。しかし、3つの触媒部位のうち2つにADPが結合しており、ADP障害になっていると考えられる。回転中間体の構造を明らかにするため、ADP障害になりにくい変異体 *Tth* VoV1 (TSSA) を用い、ATP待ち条件、触媒待ち条件での中間体構造を、クライオ電子顕微鏡を用いた単粒子解析により決定した。

【成果】

ATP  $\gamma$ S飽和条件下で *Tth* VoV1の構造解析を行ったところ、ATP加水分解待ちのVoV1, V1EGの10種類の構造を決定した。また、低ATP濃度条件下により得られたATP結合待ち構造も解析した。これらの構造から、これまでに提唱されてきたV-ATPaseの回転触媒機構とは異なるメカニズムを示唆することができた(下図)。

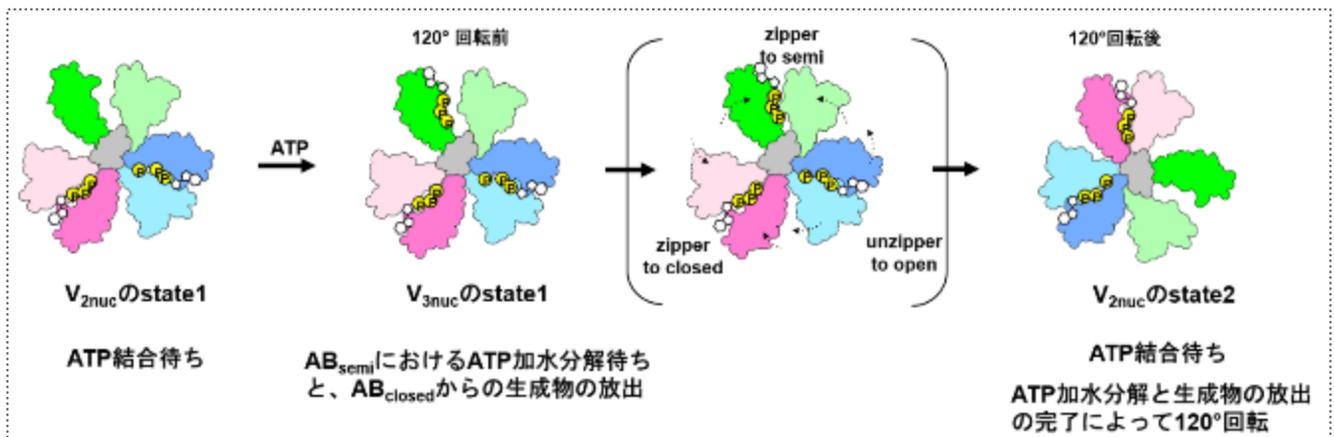


図1 ATP合成酵素のクライオ研研による動的構造解析から提唱された従来と異なる回転触媒機構