

2023 年度年次報告書
分解・劣化・安定化の精密材料科学
2022 年度採択研究代表者

齋藤 進

名古屋大学 学際統合物質科学研究機構
教授

高酸化炭素物質の化学的アップサイクリング触媒の開拓

主たる共同研究者:

内山 峰人 (名古屋大学 大学院工学研究科 講師)

杉本 敏樹 (自然科学研究機構 分子科学研究所 准教授)

研究成果の概要

触媒(斎藤)グループ

①ビニル基を一つ、②二つもつ、③HO 基を二つもつ[κ^4 -6,6'-bis((dicyclohexylphosphino)methyl)-2,2'-bipyridyl]IrCl(H) ((PNNP))Ir 錯体、*m*-MC)の大量合成法を確立した。*m*-MC を用いた polyethylene terephthalate (PET)の触媒的水素化による主鎖の解重合でモノマー単位を 80%以上の収率で得た。③の *m*-MC をポリエステルに事前に組み込むことで溶媒を必要としない、H₂と熱を外部刺激とする自己分解性水素化解重合に成功した。高分子担持 *m*-MC 触媒を用いる CO₂ 光水素化が世界で最も穏和な条件下で進行した。水と TiO₂を用いる polyethylene glycol (PEG)の「C-H 結合のオレフィン類による官能基化」によって高分子量の疎水性ゲルを合成した。

高分子(内山)グループ

斎藤グループの合成した *m*-MC を重合触媒および還元触媒として用いたリビングラジカル重合/アップサイクリングのカスケード化によるポリマーの精密合成および高機能化を実施した。*m*-MC を光増感剤として用い、Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)試薬と組み合わせることで、アクリレートやメタクリレート、アクリルアミドなどの制御ラジカル重合が進行し、分子量と末端構造の制御されたポリマーの合成を達成した。さらに、同一 *m*-MC を水素加圧下、ポリアクリレートに作用させることで、側鎖の還元反応が進行し、poly(allyl alcohol) (PAOH) への変換が可能であった。

表面物理(杉本)グループ

従来のラマン分光法では界面分子系の観測にはプラズモン共鳴や電子励起共鳴が必須だったためラマン観測可能な分子系や物質系が極めて限られていた。そこで当グループでは、溶液による光の吸収ロスがほとんど無視できる 1000 nm 近傍の波長の 3 つのフェムト秒光パルスの時間波形と照射タイミングを精密に制御・最適化した独自の三次非線形ラマン分光スキームを開発した。これにより、水溶液中に埋没したモデル電極系(単分子膜修飾電極系や炭素材料電極系)のサブナノメートル界面に対する高感度なラマンスペクトルを計測することに成功した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Kamada, K. Jung, J. Yamada, C. Wakabayashi, T. Sekizawa, K. Sato, S. Morikawa, T. Fukuzumi, S. Saito, S. Photocatalytic CO₂ Reduction Using an Osmium Complex as a Panchromatic Self-Photosensitized Catalyst: Utilization of Blue, Green and Red light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**(22), e202403886 (2024).
DOI:10.1002/anie.202403886.
- 2) Grømer, B. Saito, S. Hydrogenation of CO₂ to MeOH Catalyzed by Highly Robust (PNNP)Ir Complexes Activated by Alkali Bases in Alcohol, *Inorg. Chem.*, **62**(34), 14116–14123 (2023).
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02412.
- 3) Mori, S. Sakurai, S. Naka, H. Saito, S. Metal-loaded Semiconductor-photocatalysis of Alcohols for Selective Organic Synthesis: A Personal Account, *Synlett(Invited Special Issue dedicated to Prof. Hisashi Yamamoto)*, **34**(20), 2361–2373 (2023).
DOI: 10.1055/a-2124-4037.
- 4) Hashiba, Y. Mori, S. Huang, I. Morioka, Y. Naka, H. Saito, S. N-Methylation of Twenty Different

α -Amino Acid Motifs Using Methanol under Metal-loaded Titanium Dioxide Photocatalysis, *Asian J. Org. Chem.* (Invited Special Collection on the occasion of Keiji Maruoka's 70th birthday), **12**(8), e202300230 (2023).

DOI: 10.1002/ajoc.202300230.

- 5) Imai, M. Uchiyama, M. Kamigaito, M. Synthesis of Degradable Polymers via 1,5-Shift Radical Isomerization Polymerization of Vinyl Ether Derivatives with a Cleavable Bond, *Polym. J.*, **56**, 359-368 (2024).

DOI: 10.1038/s41428-023-00869-3.

- 6) Saito, H. Sato, H. Higashi, T. Sugimoto, T. Beyond Reduction Cocatalysts: Critical Role of Metal Cocatalysts in Photocatalytic Oxidation of Methane with Water, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e2023060 (2023).

DOI:10.1002/anie.202306058.