

2024 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

斎藤 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

小分子モノマー触媒 (*m*-MC) や中分子オリゴマー触媒 (*o*-MC)、半導体光触媒や電極触媒と多様なエネルギーを用いて、高度に酸(素)化され高度に安定な高分子炭素骨格や CO₂ を、還元的もしくは官能基変換的に新たなモノマー、オリゴマー、ポリマーへとアップサイクリングするための新しい触媒科学を創出する。

斎藤(触媒)グループ

様々な構造をもつ 13 種類の [6,6'-bis((2*R*-phosphino)methyl)-4,4'-2*X*-2,2'-bipyridyl] 配位子 (PNNP 配位子, *R* や *X* が改変置換基) をもつ Ir 錯体 [(PNNP)Ir 錯体: (*m*-MC)] の合成法を確立した。これら *m*-MC を用いた polyethylene terephthalate (PET) を含む 10 種類のポリエステル触媒的水素化による主鎖解重合を行ったところ、いずれのポリエステル水素化においても、そのモノマー単位をほぼ定量的に得る反応条件を得た。PNNP 配位子をもつ Ru 錯体で 4 種類のナイロンの水素化解重合を実現した。*m*-MC 触媒を用いる CO₂ 光水素化において世界で最も穏和な条件下、触媒回転数は 100,000 を超えた。水と TiO₂ を用いる PEG 誘導体の「C-H 結合のオレフィン類による選択的官能基化」に成功するとともに、疎水性ゲル触媒合成へと応用しその触媒活性を調べた。

内山(高分子)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制御ラジカル重合/高分子反応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、アクリレートの光制御ラジカル重合が可能となり、分子量 10 万を超える高分子量体の合成にも成功した。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、ポリアルリアルアルコール (PAOH) への変換が可能であった。特に、反応溶媒を適切に選択することで定量的な側鎖還元を達成した。さらに、ワンポットでの制御ラジカル重合/側鎖還元反応のカスケード化についても検討した。

杉本(表面物理)グループ

従来、界面分子系のラマン分光観測にはプラズモン共鳴や電子励起共鳴が必須とされてきたが、我々は液中固液界面の in-situ 電気化学非線形ラマン分光の高度化に向け、時空間集光非線形ラマン散乱現象の物理的考察を進めた。空間・時間的色むらが顕著な超広帯域白色レーザー (SC 光) をストークス光に用いることで、レイリー領域内で強く生じるバックグラウンド信号の低減に成功した。パルス波面が回転する Attosecond Lighthouse 現象が我々の白色パルスでも発現していることが示唆され、これを積極体に活用した新たな非線形計測方法論の開拓にも着手している。また、応用として、電気化学 CV 測定下での in-situ 界面非線形ラマン分光により、斎藤グループの電極を模した炭素-銅モデル電極基板において銅の酸化や炭素電極の剥離現象を高い再現性・信頼性でオペランド観測可能であることを示した。加えて、斎藤グループとの連携により、*m*-MC (Ir 錯体) 塗布 HOPG 電極を用いた電気化学反応評価と、ヘテロダイン検出第二高調波発生を組み合わせ、界面水の電気化学応答を捉えることに成功した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Taku Wakabayashi, Yohei Kametani, Eimi Tanahashi, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa,

Jieun Jung, Susumu Saito, “Ferrocenyl PNNP Ligands-Controlled Chromium Complex-Catalyzed Photocatalytic Reduction of CO₂ to Formic Acid”, *J. Am. Chem. Soc.* **146** (5 Sep 2024), 25963–25975 (2024).

DOI: 10.1021/jacs.4c03683.

- 2) Shogo Mori, Riku Hashimoto, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen, Susumu Saito, “Artificial photosynthesis directed toward organic synthesis”, *Nat. Commun.* **16** (27 Feb 2025), 1797 (2025). DOI: 10.1038/s41467-025-56374-z.

- 3) Zhongqiu Lin, Hikaru Saito, Hiromasa Sato, Toshiki Sugimoto, “Positive and negative impacts of interfacial hydrogen bonds on photocatalytic hydrogen evolution”, *J. Am. Chem. Soc.* **146** (5 July 2024), 22276–22283 (2024). [selected as journal cover]

DOI: 10.1021/jacs.4c04271

- 4) Hiromasa Sato, Toshiki Sugimoto, “Direct Operando Identification of Reactive Electron Species Driving Photocatalytic Hydrogen Evolution on Metal-loaded Oxides”, *J. Am. Chem. Soc.* **146** (27 August 2024), 24800–24807 (2024)

DOI: 10.1021/jacs.3c14558

- 5) Hiromasa Sato, Hikaru Saito, Taisuke Higashi and Toshiki Sugimoto, “Critical impacts of metal cocatalysts on oxidation kinetics and optimal reaction conditions of photocatalytic methane reforming”, *Chem. Commun.* **61** (19 Mar 2025), 5942-5945 (2025). [Selected as themed collection: 2025 Pioneering Investigators]

DOI/10.1039/D4CC06774F