

分解・劣化・安定化の精密材料科学  
2022 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

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

### 触媒(斎藤)グループ

様々な(PNNP)Ir 錯体の合成に成功した。中分子オリゴマー錯体 *o*-MC へと展開できる小分子モノマー錯体 *m*-MC としての(PNNP)Ir 錯体も 3 種類合成できた。主鎖にエステル基を複数もつ PET や PBS などのポリエステル類の触媒的水素化に(PNNP)Ir 錯体を用いたところ主鎖の解重合が進行した。PBS の解重合はもっとも効果的に進行し、相当するジオールモノマーユニットが 80%程度の収率で得られた。水と TiO<sub>2</sub> を用いる THF や THP など小分子エーテル類の C-H 結合のオレフィン類による活性化と官能基化にも成功した。この知見をもとにポリエーテルである PEG の C-H 結合のオレフィン類による官能基化を行いアップサイクリングポリマーを得た。研究の鍵となる半導体表面上の界面水について杉本と議論し共著で執筆した「TiO<sub>2</sub> 表面に接する界面水と光を用いる有機合成反応」に関わる総説論文<sup>1)</sup>が発刊された。

### 高分子(内山)グループ

斎藤グループが合成した 2 つの水酸基を有する(PNNP)Ir 錯体を開始剤として用い、バレロラクトンの開環重合を行うことで、ポリマーの中心に(PNNP)Ir 錯体を 1 つ有するポリバレロラクトンの合成を達成した。また、(PNNP)Ir 錯体を用いたポリマーの精密合成/高分子反応カスケードに向けて、(PNNP)Ir 錯体を用いたアクリレートモノマーRAFT 重合を検討した。光照射下、(PNNP)Ir 錯体と RAFT 試薬としてトリチオカーボネートを組み合わせるとリビングラジカル重合が進行し、分子量の制御が可能であった。

### 表面物理(杉本)グループ

現有のレーザー分光システムに新たに電気化学反応システムを融合させて、高次非線形分光法の基礎要素となる第二高調波発生に立脚した電気化学界面オペランド観測を実施した。システム構築のモデル系として金電極による水電解反応に着目し、水素・酸素の発生電位近傍において、電極及び界面電気二重層の変化に起因する非線形信号を捉えることに成功した。また、電極への有機分子の吸着及び電気化学的脱離(剥離)に起因する信号変化を捉えることに成功した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) Miho Yamauchi, Hikaru Saito, Toshiki Sugimoto, Shogo Mori, Susumu Saito, “Sustainable Organic Synthesis Promoted on Titanium Dioxide using Coordinated Water and Renewable Energies/Resources”, *Coord. Chem. Rev.*, **472** (1 Dec 2022), 214773 (2022), doi: 10.1016/j.ccr.2022.214773.
- 2) Naoki Noto, Susumu Saito, “Arylamines as More Strongly Reducing Organic Photoredox Catalysts than *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>]", *ACS Catal.*, **12**(24), 15400–15415 (2022). Doi: 10.1021/acscatal.2c05034
- 3) Naoki Noto, Akira Yada, Takeshi Yanai, Susumu Saito, “Machine Learning Classification for Predicting Catalytic Activity of Organic Photosensitizers in Nickel(II) Salt-Promoted Phenol Synthesis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (6 Mar 2023), e202219107 (2023). Doi: 10.1002/anie.202219107