研　究　助　成　報　告　書（　中間　・　終了　）　No.1

整　理　番　号	2025－Ｊ－014	報 告 者 氏 名	長尾　匡憲

研究課題名
星型高分子を用いた CO2 光還元反応の触媒環境設計

<代表研究者>　機関名：九州大学　　職名：助教　　氏名：長尾 匡憲

<共同研究者>　機関名：　　職名：　　氏名：
機関名：　　職名：　　氏名：
機関名：　　職名：　　氏名：
機関名：　　職名：　　氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究の目的は鉄ポルフィリンを中心にもつ星型高分子を合成し、CO_2 光還元反応の効率を向上させるための分子設計指針の確立である。また CO_2 光還元の研究では有機溶媒を用いたものが多く報告されているが、本研究ではより環境負荷の少ない溶媒として完全な水系反応を行った。本研究期間内で実施した内容として、まず星型ポルフィリンポリマーの合成を行った。リビングラジカル重合の一種である RAFT 重合により、ポリエチレングルコールメタクリレート (PEGMA) およびメチルメタクリレート (MMA) から成る星型高分子を合成した。ポルフィリンに鉄を配位させることで分子中心に FeTPP をもつ高分子が作製できた。この高分子は両親媒性を示し、THF にも水溶液にも単分子的に溶解した。水中に溶かしたとき、疎水性の MMA を内部に、PEGMA を外側に向けた高分子ミセル形態をとっていると想定した。このミセル構造内の疎水性を変えるため、モノマー組成比 (7:3 or 4:6) や量体数 (50 or 100) を変えて合成した。ナイルレッドの蛍光シフトからミセル内部の疎水度を評価したところ、MMA 比率が多いほど疎水度が高く、また量体数には依存しないことがわかった。続いて可視光照射による CO_2 の光還元を行った。光増感剤として水溶性のルテニウム錯体 ($Ru(ppy)_3Cl_2$) 、そして電子ドナーとして安価なアスコルビン酸ナトリウム (ビタミン C) を使用した。PEGMA:MMA = 4:6 の 100 量体は水中で時間とともに凝集したが、それ以外の高分子では CO の発生が認められた。FeTPP 濃度が 10 μM、$Ru(bpy)_3Cl_2$ が 40 μM の条件では、PEGMA:MMA = 7:3、量体数が 50 のポリマーが最も高い TOF ($22\ h^{-1}$) を示した。量体数が大きいと Ru と FeTPP コアの衝突が妨げられると考察した。またミセル内部の疎水度に関しては、疎水度が高いほうが水中の CO_2 を濃縮できると期待していたが、実際には逆の結果となった。今回重合した疎水性モノマーは MMA だけであったが、ブチルメタクリレートなど様々な疎水性モノマーを検討することで CO_2 の濃縮効果も見られるかもしれない。これらの結果を踏まえて本研究助成では、①両親媒性かつ鉄ポルフィリンを中心にもつ星型高分子によって水中で CO_2 光還元反応を実施し、②高分子鎖を形成する親水性モノマー・疎水性モノマーの組成によって CO2 光還元反応に影響することを明らかにした、ことが主要な成果である。今後、異なる疎水性モノマーの検討やプロトンドナーとして機能しうるフェノール類やピリジン、イミダゾールなどを共重合することによって高分子内部におけるプロトン供与速度の調節にも取り組んでいきたい。

主な対外的成果：国内学会発表　－　口頭発表：4 件、ポスター発表：5 件

＜研究発表（口頭、ポスター、誌上別）＞

口頭発表：

2026.01.26　九州脱炭素研究会　第 17 回ワークショップ　「CO_2 の光還元にむけた合成高分子の設計」

2026.05.12　第 75 回　高分子学会年次大会　3J02　「電子移動の効率化によって CO_2 光還元を促進する星型高分子の設計」

2026.09.02　第 75 回　高分子討論会　1l10b「光触媒反応の設計に向けた制御高分子の開発」

2026.09.16　化学工学会　第 57 回秋季大会　M315　「電子移動の効率化によって CO_2 の光還元反応を促進する星型合成高分子の設計」

ポスター発表：

2025.12.　令和 7 年度　九州支部高分子若手会　冬の講演会　「CO_2 の光還元を促進する星型高分子の設計」

2026.03.19　化学工学会　第 91 回年会　PE372　「CO_2 光還元反応を促進する星型高分子の設計」

2026.06.26　令和 8 年度　九州支部高分子若手会　夏の講演会　「電子移動の効率化によって CO_2 の光還元を促進する星型高分子の設計」

2026.06.27　第 63 回化学関連支部合同九州大会　「CO_2 の光還元反応を促進する星型高分子の設計」

2026.09.15　化学工学会　第 57 回秋季大会　PA225　「制御高分子による CO_2 光還元反応場の開発」

＜研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）＞

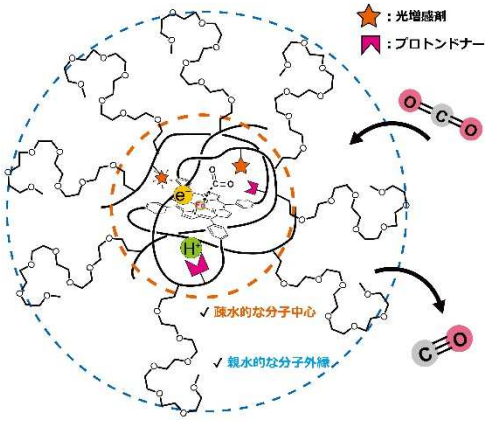
【研究の目的】

近年、炭素循環型社会の実現のために CO_2 を別の分子に転換する技術が求められている。例えば CO_2 が 2 電子還元された CO はそれに続くフィッシャー・トロプシュ法により、燃料として使用可能な炭化水素類に変換できる。還元手法のなかでも電気化学的手法は電気の生成に別途エネルギーを必要とするため、太陽光（なかでも可視光）を用いた光還元反応が注目されている。この光還元反応の効率を向上させるための材料の高度化の指針として以下の 3 つが挙げられる。下記の指針に沿って設計された触媒材料は高度な機能をもつ環境材料であるといえる。

(i) 可視光による光還元反応には通常、高い還元電位を得るために光増感剤と呼ばれる分子が用いられる。この増感剤から CO_2 の還元触媒分子への速やかな電子移動速度の向上が望まれる。

(ii) 鉄ポルフィリンの周囲にプロトンドナーを配置することで、CO_2 分子からの速やかな脱水反応が達成される。

(iii) CO_2 の光還元反応は DMF やアセトニトリルなどの有機溶媒中で行われている場合が圧倒的に多い。しかしグリーンケミストリーの観点から水を溶媒とした反応系の確立が望まれる。



本研究では上記の指針のうち、(i) および (iii) の指針達成に着手した。CO_2 の還元触媒である鉄ポルフィリン、およびその周囲の反応環境を形成する合成高分子を複合させる。合成高分子のなかでも星型高分子は 1 分子が占める体積あたりに高い分子鎖密度を示す。分子直径が 10 nm 以下となる星型高分子の中心にポルフィリンを配置することにより、ポルフィリンユニット周囲を高分子が溶媒のように覆う環境を作り出す（図）。さらにポリエチレングリコール（PEG）のような水溶性の側鎖を提示することで、水に溶解しつつもポルフィリン周囲は疎水的な環境をもつ触媒分子が合成できる。CO_2 光還元には一般的にイリジウムやルテニウムのような金属錯体が光増感剤として使用されており、これらは疎水性であるため 1 分子ミセルのように内側に保持される。鉄ポルフィリンは水中で酸素を介した 2 量体を形成し触媒能を失いやすいが、本研究の材料は溶媒分子による被覆および他の高分子との会合からポルフィリンを保護することができるため、単なる水溶性の付与以上の効果を示す。本研究の分子設計は天然高分子であるタンパク質（とくに酵素）がもつ活性中心の設計から着想を得ており、高次な機能性高分子であるタンパク質を合成高分子で模倣しようとする試みの 1 つである。

【研究の結果と考察】

1. 高分子の合成

水中での CO_2 光還元を達成すべく、FeTPP を中心にもつ両親媒性星型高分子を合成した。疎水性環境および高分子鎖が水系での CO_2 還元能に与える影響を調べるため、PEGMA と MMA の比率および重合度の異なるポリマーを作製した。テトラフェニルポルフィリンの 4 方向にトリチオカルボナートの RAFT 剤を修飾し、PEGMA : MMA = 7 : 3 または 4 : 6 のモノマー比、一本鎖当たり 50 量体または 100 量体設計で重合を行った。^{1}H NMR から求めた TPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$), TPP-4(PEGMA$_{18}$-MMA$_{26}$), TPP-4(PEGMA$_{70}$-MMA$_{27}$) および TPP-4(PEGMA$_{36}$-MMA$_{56}$) のモノマー転化率は 91%, 86%, 86%および 78%であった。精製後の NMR から、PEGMA : MMA = 32 : 14、18 : 26、70 : 26、36 : 56 という組成が確認された (図 1)。合成したポリマーを UV/vis 測定で評価した。CO_2 還元反応の溶媒にそろえ、水中で測定した。TPP-4(PEGMA$_{36}$-MMA$_{56}$) は水に溶けにくかったため測定できなかった。他 3 種類のポリマー においてはいずれも 420 nm に非常に強い吸収極大がみられ、500 ~ 670 nm にいくつか弱い吸収極大がみられた。これはポルフィリン由来の特徴的なスペクトル Soret 帯および Q 帯に対応する (図 2)。このピーク形状は、ポルフィリンへの鉄配位によって変化した。

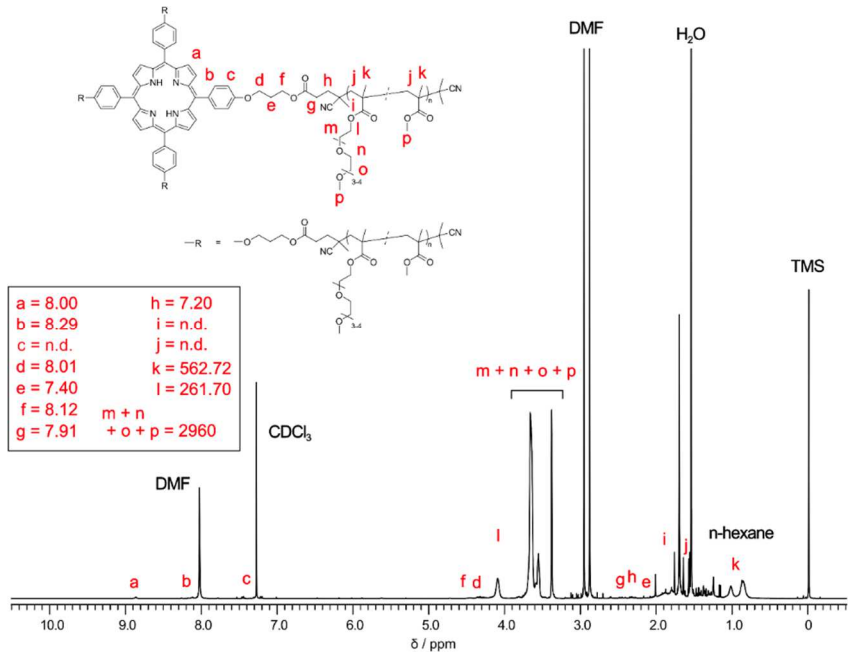


図 1. ^{1}H NMR spectrum of TPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$) (400 MHz, $CDCl_3$) および

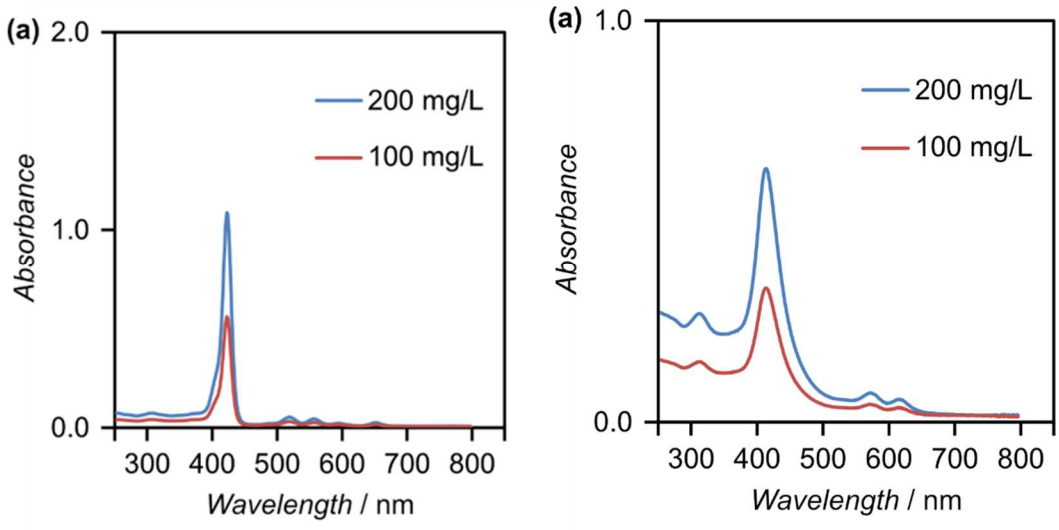


図 2. UV/vis spectra of TPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$) and FeTPP -4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$). Solvent: H_2O.

2. 水中における高分子内部の疎水性評価

各ポリマーの疎水性の違いを Nile Red を用いた蛍光実験によって評価した。CO_2 還元反応の溶媒にそろえ、100 mM $NaHCO_3$aq で測定した。Nile Red の最大蛍光波長（$\lambda_{max,em}$）は、FeTPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$) および FeTPP-4(PEGMA$_{70}$-MMA$_{27}$) ではそれぞれ 629 nm および 628 nm であったのに対し、FeTPP-4(PEGMA$_{18}$-MMA$_{26}$) および FeTPP-4(PEGMA$_{36}$-MMA$_{56}$) ではそれぞれ 609 nm および 610 nm へと短波長シフトした。これらの結果は、ポリマーの重合度にかかわらず MMA の共重合比が高いほど、水溶液中での折りたたみによってその内部により強固な疎水性環境を形成していることを示している。さらに、Nile Red の $\lambda_{max,em}$ に基づき、既報の溶媒パラメータとの比較から各ポリマー内部の微小環境の極性を評価した。その結果、FeTPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$) および FeTPP-4(PEGMA$_{70}$-MMA$_{27}$) は EtOH (誘電率 24.3) と同等の極性環境であり、FeTPP-4(PEGMA$_{18}$-MMA$_{26}$) および FeTPP-4(PEGMA$_{36}$-MMA$_{56}$) は MeCN (誘電率 20.7) と同等の極性環境であることが確認された。

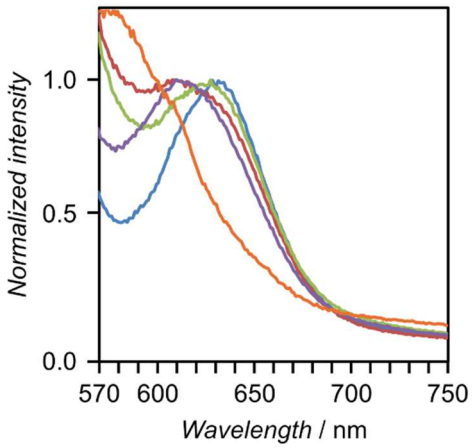


図 3. Normalized fluorescence spectra of FeTPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$) (blue, $\lambda_{max,em}$ = 629 nm), FeTPP-4(PEGMA$_{18}$-MMA$_{26}$) (red, $\lambda_{max,em}$ = 609 nm), FeTPP-4(PEGMA$_{70}$-MMA$_{27}$) (green, $\lambda_{max,em}$ = 628 nm), FeTPP-4(PEGMA$_{36}$-MMA$_{56}$) (purple, $\lambda_{max,em}$ = 610 nm) and FeTPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$) alone in the absence of Nile Red (orange) in 100 mM $NaHCO_3$aq. Polymer concentrations were 0.53–1.53 μM and Nile Red concentration was 1.5 μM.

3. 水中における CO_2 光還元実験

作製したポリマーを用いて CO_2 光還元実験を行った。触媒濃度を 10 μM に固定し、$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 濃度が 40 または 500 μM にて実験を行った。10 mL クリンプバイアルにポリマー、$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (40, 500 μM)、アスコルビン酸ナトリウム (100 mM)、$NaHCO_3$ (100 mM) および Milli-Q (5 mL) を加えた。クリンプバイアルをゴムキャップで密閉した後、反応溶液に CO_2を 30 min バブリングした。光還元実験は、ゴム栓付きの密閉ヘッドスペースバイアル内 (25°C) で、磁気攪拌を行いながら実施し、LED 光（λ = 440 nm）を照射して反応を開始した。20 min 毎に生成気体のサンプリングを行い、Shimadzu GC-2014 ガスクロマトグラフィーを用いて分析した。熱伝導度検出器（TCD）により H_2および CO を検出した。キャリアガスには Ar を使用した。

各濃度で反応の経時変化を追跡したところ、FeTPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$), FeTPP-4(PEGMA$_{18}$-MMA$_{26}$), FeTPP-4(PEGMA$_{70}$-MMA$_{27}$) および FeTPP-4(PEGMA$_{36}$-MMA$_{56}$) のいずれも CO 発生量が一定時間後にほぼ飽和に達する傾向が見られた。このことから、反応の進行に伴って触媒の活性が徐々に低下し、触媒が部分的に失活していると考えられる。FeTPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$), FeTPP-4(PEGMA$_{18}$-MMA$_{26}$), FeTPP-4(PEGMA$_{70}$-MMA$_{27}$) および FeTPP-4(PEGMA$_{36}$-MMA$_{56}$) の CO 選択性はそれぞれ 92, 95, 94, 93 %と 90%以上であった。当初の予想では疎水性環境の強いポリマーほど FeTPP コアへの CO_2 濃縮が促進され、CO 選択性が向上すると予想していたが、本系においてはポリマーの疎水性環境の違いが CO 選択性に明確な差を与えないことを示した。反応終了後の CO 発生量はそれぞれ 1.74, 1.09, 1.18, 0.45 μmol、TOF は 22, 15, 11, 9.4 h^{-1} であった。これらのうち、FeTPP-4(PEGMA$_{32}$-MMA$_{14}$) を用いた条件で最も高い CO 発生量および TOF が得られた。これらの結果から、同じ重合度でもより親水的である方が $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ との衝突に有利であったと考えられる。また同じ疎水性環境であるとき、重合度が大きいと高分子鎖の立体障害によって親水性の $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ との衝突が起こりにくかったと考えた。$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ が 500 μM のとき、それぞれのポリマーの CO 選択性はそれぞれ 91, 94, 90 %と 90%以上であり、反応終了後の CO 発生量はそれぞれ 2.07, 1.99, 2.55 μmol、TOF は 21, 23, 24 h^{-1} と各ポリマーで同等の活性が得られた。これより $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ を高濃度にするとポリマーの疎水性環境の違いが $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ との衝突頻度に与える影響が小さくなること、すなわち $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ から触媒への電子移動が律速段階ではなくなることを示唆している。以上より、触媒活性は$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 低濃度下ではポリマー鎖の疎水性や立体障害による $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ から触媒への電子移動効率に支配されるものの、$[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 高濃度下ではその律速が解消されることが明らかとなった。