

## 正岡重行(准教授)(2011年2月1日着任)

### A-1) 専門領域：錯体化学

### A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体を触媒とする水の四電子酸化反応
- b) 安価な金属イオンを利用した水からの水素発生反応
- c) 金属錯体の界面集積化と機能開発

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ルテニウム単核錯体を触媒とする水の四電子酸化反応の触媒反応機構を、紫外可視吸収スペクトルの経時変化の特異値分解および DFT/TDDFT 計算を駆使して解明した。その結果、触媒の3電子酸化体を經由した機構で反応が進行していることが判明し、さらにその3電子酸化体が酸素-酸素結合生成に重要な役割を果たしていることが分かった。
- b) 有機配位子上にプロトン授受サイトを有する金属錯体触媒を合成し、水溶液中におけるプロトン授受プロセスを制御することにより、水溶液中、高い水素発生触媒能を有する鉄錯体を作りだすことに成功した。これまでに、水素発生触媒として有意な活性が認められている金属錯体は、白金、ロジウムなどの貴金属を用いたものが主であったため、将来の実用化を考えると、安価でクラーク数の高い元素を用いた本研究成果は大きな進歩であるといえる。
- c) 生体膜などの自然界のナノ構造体にならい、本来相互作用を示さないルテニウム二核錯体に、対イオンとして水にも油にもなじむ性質をもつ脂質陰イオンを導入した。その結果、世界で初めて、本来並ぶことのない2種のルテニウム錯体が脂質陰イオンによって規則的に配列させられた超分子ナノ構造体が構築できた。

### B-1) 学術論文

**K. YAMAUCHI, S. MASAOKA and K. SAKAI**, "Stability of Pt(II)-Based H<sub>2</sub>-Evolving Catalysts against H<sub>2</sub> in Aqueous Solution," *Dalton Trans.* **40**, 12447–12449 (2011).

**K. KOBAYASHI, M. ISHIKUBO, K. KANAIZUKA, K. KOSUGE, S. MASAOKA, K. SAKAI, K. NOZAKI and M. HAGA**, "Proton-Induced Tuning of Metal–Metal Communication in Rack-Type Dinuclear Ru Complexes Containing Benzimidazolyl Moieties," *Chem. –Eur. J.* **17**, 6954–6963 (2011).

**M. HIRAHARA, S. MASAOKA and K. SAKAI**, "Syntheses, Characterization, and Photochemical Properties of Amidate-Bridged Pt(bpy) Dimers Tethered to Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> Derivatives," *Dalton Trans.* **40**, 3967–3978 (2011).

**G. AJAYAKUMAR, M. KOBAYASHI, S. MASAOKA and K. SAKAI**, "Light-Induced Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water using Ru<sup>II</sup>Pt<sup>II</sup>-Based Molecular Devices: Effects of Introducing Additional Donor and/or Acceptor Sites," *Dalton Trans.* **40**, 3955–3966 (2011).

**M. OGAWA, G. AJAYAKUMAR, S. MASAOKA, H.-B. KRAATZ and K. SAKAI**, "Platinum(II)-Based Hydrogen-Evolving Catalysts Linked to Multipendant Viologen Acceptors: Experimental and DFT Indications for Bimolecular Pathways," *Chem. –Eur. J.* **17**, 1148–1162 (2011).

### B-3) 総説, 著書

正岡重行, 「水の四電子酸化とパラダイムシフト」, *化学と工業* **64**(11), 890 (2011).

正岡重行, 「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」, *化学経済* **9**, 65 (2011).

正岡重行, 「高効率水酸化のための金属錯体触媒」, *光触媒* **34**, 24–27 (2011).

吉田将己, 正岡重行, 酒井 健, 「ルテニウム単核錯体を触媒とする水からの酸素発生反応」, *有機合成化学協会誌* **69**, 370–378 (2011).

正岡重行, 「“いいとこ取り”で酸素発生」, *月刊「化学」* **66**(1), 61–62 (2011).

### B-4) 招待講演

正岡重行, 「人工光合成を志向した金属錯体化学」, 錯体化学若手の会中部東海地区勉強会, 名古屋工業大学, 2011年11月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする水の分解反応」, 第5回名古屋大学物質科学フロンティアセミナー, 名古屋大学, 2011年10月.

S. MASAOKA, “Oxygen Evolution from Water Catalyzed by Mononuclear Aquaruthenium Complexes,” 3rd Asian Conference of Coordination Chemistry (ACCC-3), New Delhi (India), October 2011.

正岡重行, 「高効率水酸化のための金属錯体触媒」, 光機能材料研究会第32回講演会, 東京大学駒場キャンパス, 2011年5月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする水の分解反応」, 日本化学会第91春季年会若い世代の特別講演会, 神奈川大学横浜キャンパス, 2011年3月. (震災のため講演会は中止)

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする水の分解反応」, 九州錯体化学懇談会第239回例会, 九州大学箱崎キャンパス, 2011年3月.

正岡重行, 「金属錯体触媒を用いた人工光合成への挑戦」, 第10回化学・材料研究セミナー, 九州大学箱崎キャンパス, 2011年1月.

### B-6) 受賞, 表彰

正岡重行, 若い世代の特別講演会講演賞 (2011).

正岡重行, 第53回錯体化学討論会ポスター賞 (2003).

正岡重行, 日本化学会第83回春季年会学生講演賞 (2003).

### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

錯体化学会若手部会事務局 (2006).

錯体化学会若手部会九州支部世話人 (2006–2010).

学会の組織委員等

錯体化学若手の会夏の学校2008主催 (2008).

分子情報科学若手セミナー主催 (2006).

### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究「光エネルギーと物質変換」領域, 「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」, 正岡重行 (2009年–2012年).

科研費若手研究(B), 「水の分解反応に対する非貴金属系高活性金属錯体触媒の創製」, 正岡重行 (2009年–2010年).

科学技術振興機構重点地域研究開発推進プログラム「シーズ発掘試験 A(発掘型)」,「有機 - 無機複合型超高活性酸素発生錯体触媒の創製」, 正岡重行 (2009年).

九州大学教育研究プログラム・研究拠点形成プロジェクト,「混合原子価2核錯体を用いた量子セルオートマトン材料の開発」, 正岡重行 (2009年).

(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金第29回環境助成研究,「鉄 - 硫黄系金属錯体を用いた安価高活性水素発生触媒の創成」, 正岡重行 (2008年-2009年).

(財)日産科学振興財団環境研究助成,「水の完全光分解を実現可能とする高活性酸素発生触媒の創成」, 正岡重行 (2008年).  
科研費若手研究(B),「高度に組織化された球状水素発生触媒の創製」, 正岡重行 (2006年-2007年).

科研費特別研究員奨励費,「ナノスケールのd- $\pi$  複合共役電子システムの構築と分子デバイスへの応用」, 正岡重行 (2002年-2003年).

### C) 研究活動の課題と展望

エネルギー問題の解決は,人類が直面している最重要課題の一つである。本研究グループの目的は,太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する次世代の科学技術「人工光合成」の達成に向けて,金属錯体化学の立場から貢献することである。具体的には,水を四電子酸化して電子を取り出す反応系の構築,可視光のエネルギーを用いて水などの小分子を効率良く活性化する手法の開拓,水中プロトンの活性化と反応性制御,水中ラジカル形成と反応性制御,水の光化学的活性化を促進するための特異反応場の構築,を主題として研究を進めている。以上の研究により構築された触媒システムの反応機構を詳細に解明し,新たな触媒設計へとフィードバックさせることを繰り返し,高機能触媒の創製を目指す。将来,人類がエネルギー問題から解放される社会の到来を夢見て,人工光合成研究の発展に専心している。