

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) プロトン共役電子移動を利用した多電子移動反応
- 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の解明に取り組んだ。触媒と酸化剤の高速混合により得られる紫外可視吸収スペクトルの経時変化を特異値分解することにより、反応中間体と考えられる有意なスペクトル成分を得ることに成功した。その結果は、DFT/TDDFT 計算によるスペクトル予測とも一致した。以上より、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、水溶液中における電子・プロトン授受プロセスの制御を試みた。一例として、2電子2プロトンの授受が可能なルテニウム - アクア部位と、同じく2電子2プロトンの授受が可能な2,2'-ビイミダゾールを組み合わせたルテニウム錯体を合成することにより、水溶液中、電荷の増減を伴わない四電子移動反応を実現させることに成功した。このような多電子移動反応は、人工光合成などのエネルギー貯蔵技術に応用可能である。
- c) 金属錯体の界面配列に挑戦した。具体的には、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、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を構築することに成功した。

B-1) 学術論文

M. OKAMURA, M. YOSHIDA, R. KUGA, K. SAKAI, M. KONDO and S. MASAOKA, "A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-Electron Transfer Reactions," *Dalton Trans.* **41**, 13081–13089 (2012).

M. KOBAYASHI, S. MASAOKA and K. SAKAI, "Photoinduced Hydrogen Evolution from Water Based on a Z-Scheme Photosynthesis by a Simple Platinum(II) Terpyridine Derivative," *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 7431–7434 (2012).

M. KOBAYASHI, S. MASAOKA and K. SAKAI, "Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Electrochemical Properties, and H₂-Evolving Activity of a New [PtCl(terpyridine)]⁺ Derivative with Viologen-Like Redox Properties," *Dalton Trans.* **41**, 4903–4911 (2012).

H. A. E.-GHAMRY, K. SAKAI, S. MASAOKA, K. Y. E.-BARADIE and R. M. ISSA, "Preparation, Characterization, Biological Activity and 3D Molecular Modeling of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Ru(III) Complexes of Some Sulfadrag Schiff Bases," *Chin. J. Chem.* **30**, 881–890 (2012).

H. A. E.-GHAMRY, K. SAKAI, S. MASAOKA, K. Y. E.-BARADIE and R. M. ISSA, “Synthesis and Characterization of Self-Assembled Coordination Polymers of N-Diaminomethylene-4-(3-formyl-4-hydroxy-phenylazo)-benzenesulfonamide,” *J. Coord. Chem.* **65**, 780–794 (2012).

W.-W. YANG, Y.-W. ZHONG, S. YOSHIKAWA, J.-Y. SHAO, S. MASAOKA, K. SAKAI, J. YAO and M. HAGA, “Tuning of Redox Potentials by Introducing a Cyclometalated Bond to Bis-Tridentate Ruthenium(II) Complexes Bearing Bis(Nmethylbenzimidazolyl)benzene or -pyridine Ligands,” *Inorg. Chem.* **51**, 890–899 (2012).

A. KIMOTO, K. YAMAUCHI, M. YOSHIDA, S. MASAOKA and K. SAKAI, “Kinetics and DFT Studies on Water Oxidation by Ce^{4+} Catalyzed by $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$,” *Chem. Commun.* **48**, 239–241 (2012).

K. KUROIWA, M. YOSHIDA, S. MASAOKA, K. KANEKO, K. SAKAI and N. KIMIZUKA, “Self-Assembly of Tubular Microstructures from Mixed-Valence Metal Complexes and their Reversible Transformation via External Stimuli,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 656–659 (2012).

B-3) 総説, 著書

正岡重行, 「金属錯体を用いた水の酸化と人工光合成への挑戦」*化学工業* **63**, 646–652 (2012).

吉田将己, 正岡重行, 「錯体型人工光合成へ向けて! ——金属錯体触媒による酸素発生反応に新展開」*月刊「化学」* **67(6)**, 12–16 (2012).

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」第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋工業大学, 2012年11月.

正岡重行, 「植物から学べ! 人工光合成」分子科学研究所一般公開, 岡崎コンファレンスセンター, 2012年10月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする水の酸化反応」神奈川R&D推進協議会技術討論会, 旭硝子株式会社中央研究所, 2012年10月.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes,” Environmental Issues and Challenges: Toward Breakthrough by Bioinorganic Chemistry, 62nd JSCC Symposium, University of Toyama (Japan), September 2012.

S. MASAOKA, “A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-Electron Transfer Reactions,” Inorganic Photophysics and Photochemistry—Fundamentals and Applications: Dalton Discussion 13, University of Sheffield, Sheffield (U.K.), September 2012.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a “Non-Innocent” Oxidant,” 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Hilton Fukuoka Sea Hawk (Japan), August 2012.

正岡重行, 「ヘキサアザトリフェニレン(HAT)から学んだこと」エキゾチック分子集合体の新展開, 北海道大学学術交流会館, 2012年8月.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a “Non-Innocent” Oxidant,” 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2), Biopolis (Singapore), July 2012.

S. MASAOKA, "Reaction Mechanism and Activity Enhancement of Water Oxidation by Mononuclear Ruthenium Catalysts: Effect of Cerium(IV) Ion as a Non-Innocent Oxidant," 95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Calgary (Canada), May 2012.

S. MASAOKA, "Paradigm Shift in Water Oxidation," Workshop on Novel Catalytic Systems and Innovative Nanomaterials, Institute for Molecular Science (Japan), April 2012.

正岡重行, 「金属錯体を用いた水の酸化と人工光合成への挑戦」日本化学会第92春季年会特別企画講演, 慶応大学日吉キャンパス, 2012年3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92春季年会若い世代の特別講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012年3月.

正岡重行, 「錯体における光酸化還元的基础」第1回人工光合成基礎セミナー, 東京大学本郷キャンパス, 2012年3月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする酸素発生反応」大阪市立大学複合先端研究機構年次総会, 大阪市立大学, 2012年3月.

S. MASAOKA, "Chemistry of Transition Metal Complexes for Artificial Photosynthesis," The 4th Winter School of Asian-Core Program, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), February 2012.

正岡重行, 「人工光合成を志向した金属錯体化学」基生研・生理研・分子研・名工大 合同講演会, 岡崎コンファレンスセンター, 2012年1月.

B-6) 受賞, 表彰

近藤美欧, 第5回資生堂女性研究者サイエンスグラント (2012)

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

科学技術振興機構先導的物質変換領域, 「超分子クラスター触媒による水を電子源としたCO₂還元反応系の構築」近藤美欧 (2012年–2017年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「二次元反応場への金属錯体集積と水を基質とする革新的多電子物質変換」正岡重行 (2012年–2013年).

科研費若手研究(B), 「高効率触媒界面の構築を目指した錯体プラットフォームの開発」近藤美欧 (2012年–2013年).

第5回資生堂女性研究者サイエンスグラント,「界面電子移動プログラミングによる水の完全光分解系の構築」近藤美欧 (2012年-2013年).

学融合推進センター公募研究事業事業枠 女性研究者支援,「界面電子移動反応を利用した水の完全光分解システムの創成」近藤美欧 (2012年).

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- π 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。