錯体物性研究部門

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) 金属錯体を用いた電気化学的多電子酸化還元反応
- c) 金属錯体の規則配列による反応場構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水の四電子酸化反応を促進する金属錯体触媒の開発に取り組んだ。具体的には酸素発生触媒機能の向上を目的とし、プロトン共役電子移動・基質捕捉などの機能を付与した金属錯体の合成と機能評価を行った。その結果、プロトン共役電子移動部位の導入は酸素発生に伴う過電圧の低下に、基質捕捉サイトの導入は触媒反応速度の向上にそれぞれ有効であることを見出した。
- b) 種々の多電子酸化還元反応に対する金属錯体触媒の開発および機能評価を行った。具体的には、二酸化炭素の多電子還元、水の二電子還元(水素発生)、水の四電子酸化(酸素発生)を促進する金属錯体を合成、構造解析し、それらの触媒反応速度を電気化学的手法により算出した。その結果、いくつかの金属錯体が電極表面において極めて高い活性を有することが判明した。
- c) 自己集合作用を利用した金属錯体の規則配列と反応場構築を試みた。具体的には、高い対称性(D_{4h})を有するパドルフィール型二核錯体に、相補的な分子間アレーン-パーフルオロアレーン相互作用が可能な官能基を導入し、規則構造の構築を促した。その結果、パドルフィール錯体の軸位が細孔内に配置された多孔性フレームワーク構造を創り出すことに成功した。

B-1) 学術論文

M. YOSHIDA, M. KONDO, T. NAKAMURA, K. SAKAI and S. MASAOKA, "Three Distinct Redox States of an Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Complex," *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 11519–11523 (2014).

M. KAWAI, T. YAMAGUCHI, S. MASAOKA, F. TANI, T. KOHZUMA, L. CHIANG, T. STORR, K. MIEDA, T. OGURA, R. SZILAGYI and Y. SHIMAZAKI, "Influence of Ligand Flexibility on the Electronic Structure of Oxidized Ni^{III} Phenoxide Complexes," *Inorg. Chem.* **53**, 10195–10202 (2014).

G. NAKAMURA, M. OKAMURA, M. YOSHIDA, T. SUZUKI, H. D. TAKAGI, M. KONDO and S. MASAOKA, "Electrochemical Behavior of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with a Single Labile Ligand," *Inorg. Chem.* **53**, 7214–7226 (2014).

A. FUKATSU, M. KONDO, M. OKAMURA, M. YOSHIDA and S. MASAOKA, "Electrochemical Response of Metal Complexes in Homogeneous Solution under Photoirradiation," *Sci. Rep.* **4**, 5327 (2014).

T. NAGASHIMA, T. NAKABAYASHI, T. SUZUKI, K. KANAIZUKA, H. OZAWA, Y.-W. ZHONG, S. MASAOKA, K. SAKAI and M. HAGA, “Tuning of Metal–Metal Interactions in Mixed-Valence States of Cyclometalated Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bearing Tetrapyridylpyrazine or -Benzene,” *Organometallics* **33**, 4893–4904 (2014).

H. A. EL-GHAMRY, S. MASAOKA and K. SAKAI, “Hydrogen-Bonded Frameworks of Propylenediamine-*N,N'*-Diacetic Acid Pt(II) Complexes, Synthesis, Structural Characterization and Antitumor Activity,” *J. Coord. Chem.* **67**, 943–955 (2014).

B-3) 総説, 著書

吉田将己, 正岡重行, 「金属錯体を触媒とする水素および酸素発生反応」『CSJ カレントレビュー 15 次世代のバイオ水素エネルギー』日本化学会編, 化学同人, 100–108 (2014).

M. YOSHIDA and S. MASAOKA, “Cerium(IV)-Driven Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes,” *Res. Chem. Intermed.*, **40**, 3169–3182 (2014).

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする水の酸化反応」『化学工業』**65**, 194–199 (2014).

B-4) 招待講演

S. MASAOKA, “Artificial Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation,” 8th International Symposium on Nanomedicine (ISNM2014), Ehime University, Matsuyama (Japan), December 2014.

S. MASAOKA, “Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation,” 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji (Japan), November 2014.

正岡重行, 「人工光合成を志向した金属錯体化学」名古屋大学自然科学連携講義1講演会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年11月.

正岡重行, 「系外惑星環境での光合成について～分子科学の視点から～」若手連携研究会「低温度星まわりの生命居住可能惑星を想定した光合成特性の連携研究」国立天文台, 三鷹, 2014年11月.

正岡重行, 「OEC に倣う錯体設計と電気化学的機能評価」分野間連携ワークショップ「酸素発生型光合成：機構理解と新機能創出」蒲郡, 2014年10月.

正岡重行, 「金属錯体を利用した多電子酸化還元触媒の開発」分子研 TCCI 第5回研究会, 岡崎, 2014年10月.

S. MASAOKA, “Electrochemical evaluation of photochemical and catalytic properties of transition metal complexes,” Annual Meeting on Photochemistry 2014, Hokkaido University, Sapporo, October 2014.

S. MASAOKA, “Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation,” 2nd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, Chuo University, Tokyo, September 2014.

正岡重行, 「金属錯体を用いた多電子酸化還元反応」第47回有機金属若手の会夏の学校, 休暇村大久野島, 広島, 2014年9月.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes,” Symposium on Molecular Catalysis Toward Sustainable Energy, Nanyang Technological University, Singapore, July 2014.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes,” 41st International Conference on Coordination Chemistry, Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Singapore, July 2014.

正岡重行, 「金属錯体を用いた多電子酸化還元反応」第50回錯体化学若手の会近畿支部勉強会, 京都大学桂キャンパス, 京都, 2014年6月.

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes," Supramolecular Coordination Chemistry, Japan-Canada Joint Symposium in CSC2014, Vancouver Convention Centre, Vancouver (Canada), June 2014.

正岡重行, 「水から酸素を創り出す金属錯体の化学」第4回フォーラム「人工光合成」名古屋大学東山キャンパス, 名古屋, 2014年3月.

正岡重行, 「金属錯体を用いた多電子酸化還元反応」分子研研究会「金属クラスター錯体・高分子状金属錯体を舞台とした構造・機能化学の最前線」分子科学研究所, 岡崎, 2014年3月.

正岡重行, 「酸素発生型光合成への挑戦～機構理解と新機能創出～」若手研究者による分野間連携研究ワークショップ, 三谷温泉, 蒲郡, 2014年2月.

S. MASAOKA, "Development of Functional Metal Complexes for Artificial Photosynthesis," CU-IMS Faculty Exchange Meeting, Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan), February 2014.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする酸素発生反応」研究会「金属新機能場の開発を目指して」大阪大学基礎工学研究科, 豊中, 2014年2月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする多電子酸化還元反応」日本化学会東海支部先端科学セミナー, 豊田中央研究所, 長久手, 2014年1月.

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes," Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON), Centara Hotel and Convention Centre, Khon Kaen (Thailand), January 2014.

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes," Joint IMS-KU Workshop on Molecular Sciences towards Green Sustainability, Kasetsart University, Bangkok (Thailand), January 2014.

B-6) 受賞, 表彰

深津亜里紗, International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Excellent Poster Award (2014).

伊豆 仁, 第4回CSJ 化学フェスタ2014優秀ポスター発表賞 (2014).

伊東貴宏, CrystEngComm Poster Prize (2014).

伊東貴宏, 錯体化学会第64回討論会ポスター賞 (2014).

岡村将也, 錯体化学会第63回討論会学生講演賞 (2013).

中村 豪, 平成25年度(第4回)総合研究大学院大学学長賞 (2013).

吉田将己, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

中村 豪, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

岡村将也, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

村瀬雅和, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

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

- 錯体化学会ホームページ委員 (2013-).
- 錯体化学会若手部会九州支部世話人 (2006-2010).
- 錯体化学会若手部会事務局 (2006).

学会の組織委員等

- 総研大アジア冬の学校2013主催 (2013).
- 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).

学会誌編集委員

- 日本化学会「化学と工業」編集委員 (2013-).

B-8) 大学での講義，客員

- 名城大学理工学部，非常勤講師，2014年9月-.
- 名古屋大学大学院理学研究科，客員准教授，2013年4月-.

B-10) 競争的資金

- 科研費挑戦的萌芽研究，「異種金属多核錯体による革新的電気化学物質変換」正岡重行 (2014年-2016年).
- 自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト，「酸素発生型光合成への挑戦：機構理解と新機能創出」正岡重行 (2014年).
- 科研費若手研究(A)，「配位不飽和な自己集合性多核錯体を触媒とする多電子酸化還元反応」正岡重行 (2013年-2015年).
- 科研費新学術領域(公募研究)「水の酸化の超高効率化を目指した超分子錯体触媒の創製」正岡重行 (2013年-2014年).
- 自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト，「酸素発生型光合成への挑戦：機構理解と新機能創出」正岡重行 (2013年).
- 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).

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。そのために、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方法の開拓、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く。