

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) 多電子酸化還元反応を促進する金属錯体触媒の開発
- b) 金属錯体を対象とした光電気化学的挙動の評価
- 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) 水の四電子酸化による酸素発生反応を促進する金属錯体触媒の開発および機能改良に取り組んだ。具体的には、酸素発生反応の律速段階となりうる酸素-酸素結合生成過程を効率よく進めるため、金属錯体触媒の第二配位圏に適切な化学修飾を施し、酸素発生反応速度の飛躍的な向上に成功した。
- b) 溶存する金属錯体分子が光吸収に伴って引き起こす電子移動過程を理解するため、光照射下で電気化学測定が可能な光電気化学測定システムを開発した。また、開発した測定システムを用いて、CO₂還元能を持つ鉄ポルフィリンの測定を試みることにより、光照射が触媒反応中間体と与える影響を電気化学的に観測することに成功した。
- 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、反応活性点と高い対称性(D_{4h})を併せ持つパドルフィール型二核錯体に、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、自己集合を促すことで、反応活性点が細孔内に配置された多孔性フレームワークの構築に成功した。

B-1) 学術論文

N. NARITA, T. ENOMOTO, S. MASAOKA and N. KUSAKABE, "Titania May Produce Abiotic Oxygen Atmospheres on Habitable Exoplanets," *Sci. Rep.* **5**, 13977 (2015).

G. NAKAMURA, M. KONDO, M. CRISALLI, S. K. LEE, A. SHBATA, P. C. FORD and S. MASAOKA, "Syntheses and Properties of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with Nitrogen Oxides," *Dalton Trans.* **44**, 17189–17200 (2015).

T. ITOH, M. KONDO, H. SAKAMOTO, K. WAKABAYASHI, M. KANAIKE, K. ITAMI and S. MASAOKA, "Porous Frameworks Constructed by Non-Covalent Linking of Substitution-Inert Metal Complexes," *Dalton Trans.* **44**, 15334–15342 (2015).

A. FUKATSU, M. KONDO, Y. OKABE and S. MASAOKA, "Electrochemical Analysis of Iron Porphyrin-Catalyzed CO₂ Reduction under Photoirradiation," *J. Photochem. Photobiol., A* **313**, 143–148 (2015).

M. YOSHIDA, M. KONDO, S. TORII, K. SAKAI and S. MASAOKA, "Oxygen Evolution Catalysed by a Mononuclear Ruthenium Complex bearing Pendant -SO₃⁻ Groups," *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 7981–7984 (2015).

P. PANDIT, K. YAMAMOTO, T. NAKAMURA, K. NISHIMURA, Y. KURASHIGE, T. YANAI, G. NAKAMURA, S. MASAOKA, K. FURUKAWA, Y. YAKIYAMA, M. KAWANO and S. HIGASHIBAYASHI, "Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N–N linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives," *Chem. Sci.* **6**, 4160–4173 (2015).

T. KOSHIYAMA, N. KANDA, K. IWATA, M. HONJO, S. ASADA, T. HATAE, Y. TSUJI, M. YOSHIDA, M. OKAMURA, R. KUGA, S. MASAOKA and M. OHBA, "Regulation of Cerium(IV)-Driven O₂ Evolution Reaction using Composites of Liposome and Lipophilic Ruthenium Complexes," *Dalton Trans.* **44**, 15126–15129 (2015).

B-3) 総説, 著書

M. OKAMURA and S. MASAOKA, "Design of Mononuclear Ruthenium Catalysts for Low-Overpotential Water Oxidation," *Chem. –Asian J.* **10**, 306–315 (2015).

B-4) 招待講演

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Multinuclear Metal Complexes," Pacificchem 2015, Hilton Hawaiian Village, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Multinuclear Metal Complexes," Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2015), Makena Beach Resort, Wailea-Makena (U.S.A.), December 2015.

S. MASAOKA, "Possible photosynthetic reactions on habitable exoplanets," 12th German-Japanese Colloquium at the University of Kiel, Zoologisches Museum, University of Kiel, Kiel (Germany), December 2015.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts for Water Oxidation," 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fuzhou Yishan Hotel, Fuzhou (China), October 2015.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする多電子酸化還元反応」東京工業大学講演会, 東京工業大学, 大岡山, 2015年10月.

正岡重行, 「人工光合成を志向した金属錯体化学」第2回辰巳午会化学シンポジウム, 分子科学研究所, 岡崎, 2015年8月.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," Metals in Biology in Wako, Suzuki Umetaro Hall, RIKEN, Wako (Japan), June 2015.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," The Third China-Japan Joint Symposium on Inorganic and Nanomaterial Science, Tsinghua University, Beijing (China), June 2015.

正岡重行, 「多核金属錯体を触媒とする水の酸化反応」日本化学会年会中長期テーマシンポジウム「小分子変換の最前線——金属錯体・半導体光触媒によるエナジーイノベーション——」日本大学, 船橋, 2015年3月.

正岡重行, 「光合成・人工光合成・系外惑星の光合成～分子科学的考察に基づく光合成の一般化～」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」KKR ホテル, 熱海, 2015年3月.

正岡重行, 「多核金属錯体による多電子酸化還元反応」第2回東北大学研究会プログラム「金属錯体の固体物性最前線——金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して——」東北大学, 仙台, 2015年2月.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," Joint IMS-CU Workshop, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), January 2015.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON), KMUTT, Bangkok (Thailand), January 2015.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする酸素発生反応」分子研研究会「生物無機化学の最先端と今後の展望: 金属と生体分子の作用機序解明とモデル化および応用への展開」分子研, 岡崎, 2015年1月.

B-6) 受賞, 表彰

榎本孝文, 第27回配位化合物の光化学討論会ポスター賞 (2015).

榎本孝文, 2015年度総研大物理科学学生セミナー Adobe 賞 (2015).

榎本孝文, 伊豆 仁, 深津亜里紗, 2015年度総研大物理科学学生セミナー優秀発表賞 (2015).

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

錯体化学会副事務局長 (2015-).

錯体化学会理事 (2015-).

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

日本化学会第5回CSJ 化学フェスタ実行委員 (2015).

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

Scientific Reports, Nature Publishing Group, Editorial Board (2015–).

日本化学会「化学と工業」編集委員 (2013–).

その他

中高生向けワークショップ, とよた科学体験館, 「金属錯体(さくたい)のふしぎ～人工光合成への挑戦～」, 豊田 (2015.2).

B-8) 大学での講義, 客員

名城大学理工学部, 非常勤講師, 「錯体化学」2015年度後期.

東京工業大学理工学研究科, 非常勤講師, 「応化特別講義A」2015年10月21日.

名古屋大学大学院理学研究科, 客員准教授, 2013年4月–.

Sokendai Asian Winter School 2015, “Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation,” Okazaki (Japan), 2015年12月4日.

B-9) 学位授与

中村 豪, 「Synthesis and Redox Reactivity of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes」2015年3月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域(公募研究)「鉄五核触媒の分子構造制御に基づく低過電圧酸素発生」正岡重行 (2015年–2016年).

科研費若手研究(A)「反応性超分子フレームワーク: 反応場の構築と反応の可視化」近藤美欧 (2015年–2018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, 「光合成モジュールの人為的再構成によるサイボーグ植物の創出」正岡重行 (2015年).

自然科学研究機構新分野創成センター宇宙における生命研究分野プロジェクト, 「低温度星まわりの生命居住可能惑星において起こり得る光合成反応の分子科学的考察」正岡重行 (2015年).

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)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).

B-11) 産学連携

ライオン(株)研究開発本部寄付金,「金属錯体系電子移動反応触媒研究の発展を奨励する研究費」,正岡重行(2015年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の研究グループでは,太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換できる次世代科学技術「人工光合成」の達成に向けて,金属錯体を対象とした基礎研究を進めている。2015年は,a)多電子酸化還元反応を促進する金属錯体触媒の開発,b)金属錯体を対象とした光電気化学的挙動の評価,c)金属錯体の規則配列による反応場構築,を並行して推進し,それぞれ重要な研究成果を得ることができた。今後は,a)に関しては,水の四電子酸化反応に対する触媒機能の向上(反応速度上昇,過電圧低下等)に加え,多電子還元反応(CO₂還元,N₂還元等)に対する触媒の開発にも取り組みたい。b)では,我々が開発した光電気化学測定システムをより多様な光電子移動系,光触媒反応系に展開したいと考えている。c)では,2015年までに構築した反応性フレームワークの触媒機能評価を行い,特異な反応場が触媒機能に与える影響を調査する。以上の研究を推進し,錯体型人工光合成システムの創出に向けた学術基盤を確立したい。