

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) ルテニウム単核錯体を利用した電気化学・光化学的 CO₂ 還元触媒の開発
- b) 分子性触媒モジュールの自己集合によるフレームワーク触媒の開発
- c) 近赤外光を駆動力とする光誘起電子移動反応系の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ルテニウムイオンを有する金属錯体を対象とし、二酸化炭素（CO₂）還元触媒の開発に取り組んだ。具体的には、ルテニウムポリピリジル単核錯体に対しホスフィン配位子を導入した錯体（**RuP**）を用いた触媒開発を行った。導入したリン原子の *trans* 影響により、金属－基質間の電子的相互作用に大きな変化が得られた。この *trans* 影響により、**RuP** はホスフィン配位子を持たない錯体と比較して小さな過電圧で電気化学的 CO₂ 還元反応を触媒することが可能であった。また、**RuP** は可視域に metal-to-ligand charge transfer (MLCT) に由来する強い吸収帯を有していた。そこで可視光を駆動力とする光化学的 CO₂ 還元反応についても検討を行ったところ、**RuP** が光増感剤・触媒能を併せ持つ機能統合型触媒として機能することが明らかとなった。またその触媒回転頻度・触媒回転数・生成物選択性は既存の機能統合型 CO₂ 還元触媒と比較して十分に高いものであった。
- b) 触媒活性点と分子間相互作用サイトを有する分子性触媒モジュールを非共有結合性相互作用により自己集積させることでフレームワーク触媒の構築を行った。水素発生触媒能と高い対称性とを併せ持つバドルホイール型二核錯体に対し、分子間相互作用サイトとしてナフタルイミド部位を導入した分子性触媒モジュールを開発し、モジュールの自己集合により反応場を有するフレームワーク材料の構築に成功した。更にこのフレームワークの触媒能について評価を行ったところ、高い耐久性を有し、簡便な分離操作により再利用可能な光水素発生触媒として機能することが判明した。また、触媒モジュールならびにフレームワーク触媒の物性測定からその触媒反応機構に関しても明らかにした。
- c) 近赤外域に強い吸収帯を有する歪んだフタロシアニン誘導体を用い、近赤外光を駆動力とする電子移動反応の開発に取り組んだ。まず、フタロシアニン骨格中に電子吸引性のクロロ基を導入することで HOMO のエネルギー準位が低下し、光安定性の高い色素となることが明らかとなった。このクロロ基導入型フタロシアニンに対し犠牲還元剤の存在下、近赤外光を照射したところ、光誘起電子移動（Photoinduced electron transfer, PET）反応が進行し一電子還元体であるラジカルアニオンが生成することが判明した。また、得られたラジカルアニオンは高い安定性を有していた。本研究で得られた反応系は、近赤外光を駆動力とする dynamic quenching 機構による PET 反応の初めての例である。

B-1) 学術論文

S. K. LEE, M. KONDO, M. OKAMURA, T. ENOMOTO, G. NAKAMURA and S. MASAOKA, "Function-Integrated Ru Catalyst for Photochemical CO₂ Reduction," *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16899–16903 (2018).

R.-Z. LIAO, S. MASAOKA and P. E. M. SIEGBAHN, “Metal Oxidation States for the O–O Bond Formation in the Water Oxidation Catalyzed by a Pentanuclear Iron Complex,” *ACS Catal.* **8**, 11671–11678 (2018).

T. NAKAMURA, M. ASADA, M. YOSHIDA, M. KONDO and S. MASAOKA, “Possibility of Dielectric Material: Magnetic Resonance Study of Oxo-Bridged Dinuclear Ruthenium Mixed-Valence Complex,” *ChemistrySelect* **3**, 10526–10531 (2018).

S. K. LEE, M. KONDO, G. NAKAMURA, M. OKAMURA and S. MASAOKA, “Low-Overpotential CO₂ Reduction by Phosphine-Substituted Ru(II) Polypyridyl Complex,” *Chem. Commun.* **54**, 6915–6918 (2018).

T. ENOMOTO, M. KONDO, M. ASADA, T. NAKAMURA and S. MASAOKA, “Near-IR Light-Induced Electron Transfer via Dynamic Quenching,” *J. Phys. Chem. C* **122**, 11282–11287 (2018).

T. WAKAKI, K. SAKAI, T. ENOMOTO, M. KONDO, S. MASAOKA, K. OISAKI and M. KANAI, “C(sp³)-H Cyanation Promoted by Visible-Light Photoredox/Phosphate Hybrid Catalysis,” *Chem. –Eur. J.* **24**, 8051–8055 (2018).

P. CHINAPANG, M. OKAMURA, T. ITOH, M. KONDO and S. MASAOKA, “Development of a Framework Catalyst for Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *Chem. Commun.* **54**, 1174–1177 (2018). (Selected as a Back Cover Picture)

B-3) 総説, 著書

A. FUKATSU, M. KONDO and S. MASAOKA, “Electrochemical Measurements of Molecular Compounds in Homogeneous Solution under Photoirradiation,” *Coord. Chem. Rev.* **374**, 416–429 (2018). (Special Issue of 43rd International Conference on Coordination Chemistry)

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

S. MASAOKA, “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis,” 10th Asia Photochemistry Conference (APC 2018), Taipei (Taiwan), December 2018.

S. MASAOKA, “Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation,” 9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, UTown, Stephen Riady Centre, Singapore, December 2018.

S. MASAOKA, “Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation,” The International Symposium on Bioinorganic Chemistry 2018, Okazaki Conference Center, Okazaki, November 2018.

S. MASAOKA, “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis,” 2018 Nankai International Conference on Advanced Materials, Nankai University, Tianjin (China), November 2018.* (Keynote)

正岡重行, 「人工光合成への挑戦～同志社大学で育んだ化学と絆～」, 同志社大学理工学部機能分子・生命化学科 10 周年記念講演会, 同志社大学今出川キャンパス寒梅館, 京都, 2018 年 10 月.

正岡重行, 「金属錯体の電子移動制御に立脚した小分子変換」, 金井研究室コロキウム, 東京大学薬学部, 東京, 2018 年 9 月.

正岡重行, 「金属錯体の内側に閉じ込められた水素イオン」, 第 4 回機能化学研究会, かんぽの宿有馬, 神戸, 2018 年 8 月.

S. MASAOKA, “Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation,” The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), Sendai (Japan), August 2018.* (Keynote)

正岡重行, 「合成がつなぐ人類の未来～次世代エネルギー開発と地球外生命探査～」, 湘南国際村アカデミア連続講演会「カフェ・インテグラル」, 神奈川韓国会館 7 階, 横浜, 2018 年 6 月.

S. MASAOKA, “Water Oxidation: High Five Iron,” 大阪大学 CSC 特別講義, 大阪大学吹田キャンパス, 吹田, 2018 年 6 月.

正岡重行,「5つの金属イオンが織り成す触媒機能」,平成30年度触媒学会ファインケミカルズ合成触媒セミナー,首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス,東京,2018年5月.

S. MASAOKA, “Pentamuclear Iron Catalysts for Water Oxidation,” The 3rd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, University of St Andrews, St Andrews (U.K.), April 2018.

正岡重行,「金属錯体による電気／光化学的小分子変換反応」,日本化学会第98春季年会ATP「人工光合成分野における触媒化学的アプローチ」,日本大学理工学部船橋キャンパス,船橋,2018年3月.

正岡重行,「5つの金属イオンが織り成す革新機能」,高分子学会九州支部フォーラム,崇城大学,熊本,2018年2月.

正岡重行,「光化学的刺激／電気化学的刺激による金属錯体触媒のオンデマンド活性化」,新学術領域「ハイブリッド触媒」第1回公開シンポジウム,名古屋大学ES総合館ESホール,名古屋,2018年1月.

正岡重行,「太陽系外惑星において起こり得る光合成反応の分子科学的考察」,ABC若手ワークショップ,国立天文台,三鷹,2018年1月.

B-5) 特許出願

特願 2018-157577,「有機化合物の酸化物の製造方法」,相田冬樹,正岡重行,岡村将也(JXTG エネルギー(株),自然科学研究機構),2018年.

B-6) 受賞,表彰

Sze Koon LEE, 第1回SOKENDAI賞(2018).

Pondchanok CHINAPANG, 物理科学研究科学科長賞(2018).

榎本孝文, 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校 2018」優秀ポスター賞(2018).

近藤美欧, 第7回自然科学研究機構若手研究者賞(2018).

Pondchanok CHINAPANG, 日本化学会第98春季年会(2018)学生講演賞(2018).

近藤美欧, 日本化学会第6回女性化学者奨励賞(2018).

Sze Koon LEE, 4th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, Chemistry Letters Young Award(2017).

伊豆 仁, 第50回酸化反応討論会ポスター賞(2017).

Pondchanok CHINAPANG, 錯体化学会第67回討論会ポスター賞(2017).

榎本孝文, 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校 2017」優秀ポスター賞(2017).

近藤美欧, 第19回守田科学研究奨励賞(2017).

Pondchanok CHINAPANG, Energy & Environmental Science Outstanding Student Presentation Award(2017).

Pondchanok CHINAPANG, International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Excellent Poster Award(2017).

伊豆 仁, International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Excellent Poster Award(2017).

正岡重行, 平成28年度日本学術振興会賞(2016).

岡村将也, 正岡重行, 近藤美欧, 第5回ネイチャー・インダストリー・アワード特別賞(2016).

榎本孝文, Dalton Transactions Prize(2016).

榎本孝文, 錯体化学会第66回討論会ポスター賞(2016).

榎本孝文, 日本化学会東海支部長賞 (2016).

Sze Koon LEE, The Winter School of Asian-Core Program, Poster Award (2016).

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特別講演証 (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

日本化学会東海支部役員候補者選考委員会委員 (2018-).

日本化学会東海支部代議員 (2017-).

錯体化学会副事務局長 (2015-).

錯体化学会理事 (2015-2017).

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

分子研研究会「刺激と応答——金属錯体は何を結ぶか」所内対応 (2018).

分子研研究会「Cutting-Edge Researches in Coordination Chemistry and Photochemistry」主催 (2017).

アジア連携分子研研究会「日中合同若手学際シンポジウム～配位化学を基盤とした次世代複合材料」主催 (2017).

分子研研究会「触媒反応であるタンパク質反応を分子科学的観点から捉える」所内対応 (2017).

分子研研究会「金属錯体の情報制御と機能運動」主催 (2017).

分子研研究会「金属錯体の非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質創成科学」所内対応 (2016).

日本化学会 CSJ 化学フェスタ実行委員 (2013-2016).

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 (2013–2017).

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」, 2018年度後期.

大阪大学大学院応用化学専攻, 集中講義「CSC 特別講義」, 2018年6月.

B-9) 学位授与

Sze Koon LEE, 「Development of Metal-Complex Based Catalysts for Electro- and Photo- Chemical CO₂ Reduction」, 2018年9月, 博士(理学).

Pondchanok CHINAPANG, 「Design and Construction of Framework Catalysts for Hydrogen Evolution」, 2018年3月, 博士(理学).

深津重里紗, 「Studies on Electrochemical Responses of Molecular Compounds in Homogeneous Solution under Photoirradiation」, 2018年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究(計画研究), 「光化学的刺激／電気化学的刺激による金属錯体触媒のオンデマンド活性化」, 正岡重行 (2017年–2021年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「アシンメトリック金属イオン集積に立脚した新奇機能性分子群の創製」, 近藤美欧 (2017年–2018年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「結晶性ホストへの戦略的機能統合による革新的触媒システムの構築」, 近藤美欧 (2017年–2019年).
徳山科学技術振興財団研究助成, 「多核異種金属錯体のオンデマンド合成による高効率な二酸化炭素還元触媒系の創出」, 近藤美欧 (2016年–2017年).

科研費基盤研究(B), 「クラスター錯体によるエネルギーキャリアのテーラーメイド合成」, 正岡重行 (2016年–2018年).

科研費研究活動スタート支援, 「多核錯体への柔軟なプロトン移動能の導入と水の酸化反応への影響」, 岡村将也 (2016年–2017年).

科研費新学術領域研究(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).

科研費新学術領域研究(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③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).

B-11) 産学連携

JXTG エネルギー (株),「五核鉄錯体を利用した酸素酸化反応」, 正岡重行 (2018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、主に金属錯体を対象とした基礎研究を進めている。2018年は、a) ルテニウム単核錯体を利用した電気化学・光化学的CO₂還元触媒の開発、b) 分子性触媒モジュールの自己集合によるフレームワーク触媒の開発、c) 近赤外光を駆動力とする光誘起電子移動反応系の開発を並行して推進し、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、CO₂還元反応のみならず、安定小分子の効率的変換を可能とする高活性な触媒の創出に取り組みたい。b) については、様々な構造・反応性を有する分子モジュールを用いて種々のフレームワークを開発し、特異な反応場が触媒機能に与える影響について追究したい。c) では、近赤外光を駆動力とする新たな反応の開発に向けて研究を展開し、近赤外光を利用した物質変換系の構築を目指す予定である。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の確立へと繋げていく所存である。