

錯体物性研究部門

正岡重行(准教授)(2011年2月1日~2019年3月31日)*)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- 鉄5核錯体への化学修飾による酸素発生過電圧の低減
- 近赤外光を駆動力とする光誘起プロトン共役電子移動反応の開発
- 段階的錯形成法を駆使した異種金属錯体の系統的合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 当グループでこれまでに開発された高い酸素発生能を有する鉄5核錯体 (**Fe₅-H**) に対し、化学修飾を施し、より穏和な(低過電圧)条件で反応が進行する触媒の開発に取り組んだ。より具体的には、金属錯体の構成要素である多座配位子に対し、電子供与性のメチル (**Me**) 基或いは電子吸引性のプロモ (**Br**) 基を導入した新規鉄5核錯体(以下それぞれ **Fe₅-Me** 及び **Fe₅-Br** と呼称)を開発した。**Fe₅-Me** においては、置換基導入に伴い鉄イオンの電子密度が増大し、錯体の酸化電位が **Fe₅-H** と比較して低電位側にシフトした。それに伴い、酸素発生の鍵中間体である4電子酸化種がより穏和な条件で生成し、その結果、酸素発生過電圧が低減できることが見出された。**Fe₅-Br** においては、電子吸引性置換基の影響で錯体の酸化還元電位は **Fe₅-H** よりも高電位側にシフトした。しかしながら、**Fe₅-H** ならびに **Fe₅-Me** においては4電子酸化体の生成が酸素発生に必須であったのに対し、**Fe₅-Br** では3電子酸化体が **water-coupled electron transfer** を起こすことで酸素発生反応が進行し、過電圧も小さくなることが明らかになった。すなわち、**Fe₅-Br** においては、高酸化状態を経由せずに触媒反応が進行することで、反応の過電圧が低減された。以上本研究では、過電圧を低減するための2つの戦略を提唱することに成功した。
- 光誘起型のプロトン共役電子移動は、逆電子移動を抑制することができるため、光-化学エネルギー変換を効率的に行うために重要な反応であると考えられている。本研究では、このような光誘起プロトン共役電子移動を近赤外光を用いて駆動することに初めて成功した。近赤外光は太陽光エネルギーの約半分を占めるエネルギー源であるためにその効率的利用を行うことは極めて重要な研究対象である。このような反応系を構築するために、①近赤外光領域に強い吸収能を持ち、②良好な電子移動能を示し、③プロトン受容サイトを有する歪んだフタロシアニン化合物 (**1**) に着目した。**1**、トリエチルアミン、水、アスコルビン酸ナトリウムを含む溶液に対し、近赤外光を照射したところ、光誘起プロトン共役電子移動反応が進行し、**1-H^{-•}** が生成することが明らかになった。また得られた **1-H^{-•}** の溶液を大気下に開放することで **1** へと可逆的に変換されることも示され、このサイクルは複数回繰り返すことが可能であった。すなわち、本反応系は非常に高い安定性を持つことが判明した。また、反応メカニズムに関しても、過渡吸収分光測定ならびに速度論的同位体効果によって知見を得、反応系中に含まれる種々の化合物が果たす役割についても明らかにした。
- 本研究では、3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**Hbpp**) と複数種類の金属イオンを段階的に錯形成することで様々な異種金属多核錯体を系統的かつ選択的に合成する手法の開発を目指し研究を行った。具体的な戦略は以下の通りである。まず、第1段階として比較的配位子交換速度が遅い金属イオンと **Hbpp** 配位子との反応により単核錯体を合成する。そして得られた単核錯体を配位子交換速度が速い金属イオンと反応させる。その結果、金属イオンのスクランプリ

ングが抑制され、望みの金属イオン配置を有する異種金属多核錯体のみが得られることとなる。第一の金属イオンとしては Ru イオンを選択した。

Ru イオンと 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole とを反応させたところ 2 種類の単核錯体, *fac*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ ならびに *mer*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ が得られた。そこで、それぞれの単核錯体と各種第一遷移金属イオンとの反応について検討した。その結果、*fac*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ を用いた場合には異種金属 5 核錯体が、*mer*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ を用いた場合には、異種金属 4 核錯体がそれぞれ得られることが明らかになった。得られた錯体の金属イオン配置については単結晶 X 線解析により明らかにし、段階的に錯形成が進行していることならびに錯形成中に金属イオンのスクランプリングが起きていないことが確認された。すなわち、多様な核数・金属イオン種を有する金属錯体を自在に合成するための手段が確立されたと言える。

B-1) 学術論文

T. ENOMOTO, M. KONDO and S. MASAOKA, “Proton-Coupled Electron Transfer Induced by Near-Infrared Light,” *Chem. –Asian J.* **14**, 2806–2809 (2019). (Selected as a Very Important Paper (VIP))

R. KUWANO, M. YOKOGI, K. SAKAI, S. MASAOKA, T. MIURA and S. WON, “Room-Temperature Benzylic Alkylation of Benzylic Carbonates: Improvement of Palladium Catalyst and Mechanistic Study,” *Org. Process Res. Dev.* **23**, 1568–1579 (2019).

V. K. K. PRANEETH, M. KONDO, M. OKAMURA, T. AKAI, H. IZU and S. MASAOKA, “Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation: Substituents Provide Two Routes to Control Onset Potentials,” *Chem. Sci.* **10**, 4628–4639 (2019).

Y. LIWEI, Y. TAKAGI, T. NAKAMURA, T. SAKATA, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA, S. MASAOKA and T. YOKOYAMA, “Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **123**, 603–611 (2019).

B-3) 総説, 著書

榎本孝文, 正岡重行, 「近赤外光を駆動力とする光誘起電子移動反応」, *化学と工業* **72(1)**, 25 (2019).

B-4) 招待講演

S. MASAOKA, “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis,” The 69th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, S4: Coordination Chemistry Unveiled in Homogeneous Solutions, Nagoya University, Nagoya, September 2019.

S. MASAOKA, “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis,” QSCC, Nagoya, September 2019.

S. MASAOKA, “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis,” Functional Molecules for Energy Conversion, Catalysis and Nanotechnology, HeKKSaGOn in Heidelberg, Heidelberg (Germany), September 2019.

正岡重行, 「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 関西学院大学, 三田, 2019年8月.

正岡重行, 「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 近畿大学総合理工学研究科, 東大阪, 2019年7月.

正岡重行, 「5つの金属イオンが織り成す触媒機能」, 第4回固体化学フォーラム, 岡崎, 2019年6月.

S. MASAOKA, “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis,” 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC15), Nara (Japan), June 2019.

正岡重行,「人工光合成への挑戦～植物に学ぶ触媒デザイン～」, 2019年度ゴールド・メダル賞記念講演会, 日本プレスセンター, 東京, 2019年5月.

正岡重行,「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 第29回平塚シンポジウム「元素の多様性と物質科学」, 神奈川大学湘南ひらつかキャンパス, 平塚, 2019年3月.

正岡重行,「金属錯体を触媒とする光化学的／電気化学的小分子変換」, 第16回ささかけ領域会議, 愛媛大学理学部大会議室, 松山, 2019年2月.

B-6) 受賞, 表彰

友田美紗, 第9回CSJ 化学フェスタ 2019 優秀ポスター発表賞 (2019).

伊豆 仁, 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC15), Elsevier Best Poster Prize (2019).

正岡重行, 第25回ゴールド・メダル賞 (2019).

S. K. LEE, 第1回SOKENDAI 賞 (2018).

P. 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).

P. 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).

S. K. 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).

P. 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).

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

P. 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).

S. K. 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 (2018–2019).
日本化学会東海支部代議員 (2017–2019).
錯体化学会副事務局長 (2015–2019).
錯体化学会理事 (2015–2017).
錯体化学会ホームページ委員 (2013–2019).
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「錯体化学を基盤とした階層構造制御と機能発現」所内対応 (2019).
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連動」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

関西学院大学大学院理工学研究科, 集中講義「化学特殊講義 XIII」, 2019年8月.

B-9) 学位授与

榎本孝文, 「Development of Photochemical Systems Based on Photoinduced Electron Transfer」, 2019年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「多核クラスター錯体を用いた小分子変換のための学理創出」, 正岡重行 (2019年–2023年).

第50回(2019年度)三菱財団自然科学研究一般助成, 「金属錯体を触媒とするC1化合物の多電子酸化還元」, 正岡重行 (2019年–2020年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「多核金属錯体への高次非対称性の導入による電子・プロトン移動能の精密制御」, 近藤美欧 (2019年–2020年).

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製」, 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製」, 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」, 近藤美欧 (2019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。2019年は, a) 鉄5核錯体への化学修飾による酸素発生過電圧の低減, b) 近赤外光を駆動力とする光誘起プロトン共役電子移動反応の開発, c) 段階的錯形成法を駆使した異種金属錯体の系統的合成に関する研究を並行して実施し, それぞれ重要な知見を得た。今後は, a) に関しては, 反応の低過電圧化を利用した光駆動型酸素発生反応系の開発に取り組みたいと考えている。b) 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。c) では, 得られた異種金属多核錯体の物性を精査し, 新たな機能性分子の創出を目指したい。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。

*) 2019年4月1日大阪大学大学院工学研究科教授