

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H06444

研究課題名(和文)光化学的・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

研究課題名(英文)On-demand activation of metal complex catalysts by photochemical/electrochemical stimuli

研究代表者

正岡 重行(Masaoka, Shigeyuki)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：20404048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 64,300,000円

研究成果の概要(和文)：単純、安定かつ入手容易な分子を原料に、高付加価値分子を効率的に合成する手法の開発は、現在の高度文明化社会の維持ならびに将来的な発展に当たって重要である。しかしながら、一般的に反応性が低い単純分子の自在変換は現在の科学技術をもってしても極めて困難であると言わざるを得ない。そこで本研究は、光/電気化学刺激により金属錯体触媒を活性化し、生じた触媒活性種を活用した単純分子の変換のためのハイブリッド触媒系を構築することを目的とした。その結果、コバルト5核錯体を用いたC1化合物変換のためのハイブリッド触媒系の創出ならびにコバルト4核錯体を用いた高効率電気化学的酸素発生ハイブリッド触媒系の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の実施により得られたC1化合物変換のためのハイブリッド触媒系は、二酸化炭素還元/ギ酸脱水素化による持続可能な水素生成サイクルを達成した世界で初めての例を得ることに成功している。また、電解重合に基づくコバルト4核錯体を活用したハイブリッド触媒系の開発研究によっては、金属錯体と電荷伝達サイトをハイブリッドさせることで、既存の触媒システムの効率を飛躍的に向上可能であることが見出された。これらはいずれも、安定小分子を利用したエネルギーキャリア合成反応の開発に大きく貢献するものであり、今後の更なる発展によりエネルギー・環境問題の解決に資する要素技術となり得ることが強く期待される。

研究成果の概要(英文)：The development of the efficient synthesis methods of high-value-added molecules from simple, stable and readily available molecules is important for the maintenance and future development of the highly civilized society. However, it must be said that the conversion of simple molecules with generally low reactivity is extremely difficult even with current cutting-edge science and technology. In this study, we aimed to construct hybrid catalyst systems for the transformation of simple molecules by activating metal complex catalysts with photo/electrochemical stimulation and by utilizing the catalytically active species generated. As a result, a hybrid catalytic system for the conversion of C1 compounds was created using a pentanuclear cobalt complex, and a highly efficient electrochemical oxygen-evolution hybrid catalytic system using a tetranuclear cobalt complex was successfully developed.

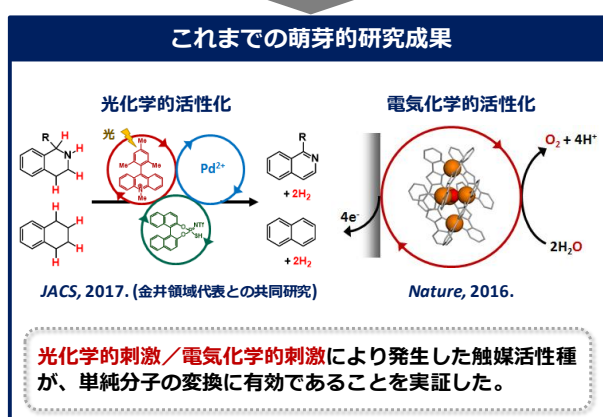
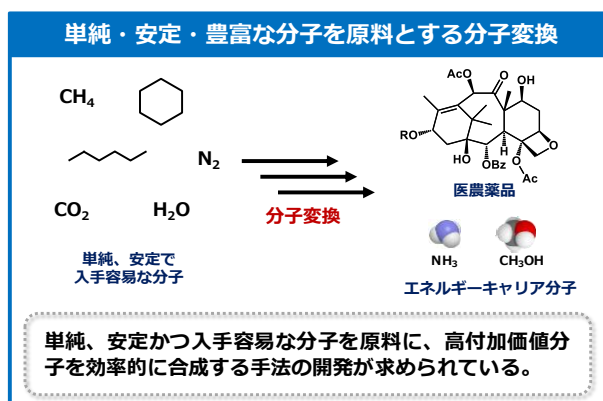
研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 小分子変換 光化学 電気化学

1. 研究開始当初の背景

産業革命に端を発する人類社会の急速な発展に伴い、医農薬品や化学エネルギー源(エネルギーキャリア)は我々の豊かな生活に不可欠な存在となった。これらの高付加価値分子を安定供給することは、現在の高度文明化社会の維持ならびに将来的な発展に当たって極めて重要である。そのために取り組むべき最優先課題は、単純、安定かつ入手容易な分子を原料に、高付加価値分子を効率的に合成する手法の開発である。しかしながら、一般的に反応性が低い単純分子の自在変換は現在の科学技術をもってしても極めて困難であると言わざるを得ない。

申請者はこれまでに、金属錯体を触媒とする安定小分子の変換反応について研究を行ってきた。その中で、光化学的な刺激により水の還元反応を進行させる白金錯体触媒 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7431-7434) や、電気化学的な刺激により水の酸化反応を高効率に進行させる鉄錯体触媒 (*Nature*, **2016**, *530*, 465-468) の開発に成功した。また、金井領域代表との共同研究による光駆動型ハイブリッド触媒の開発に関して報告した (*J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 2204-2207)。これらいずれの反応においても、光/電気化学的な刺激により発生した高活性な金属錯体種(触媒活性種)が反応の進行に大きな役割を果たすことが見出された。すなわち、これらの触媒活性種は、単純分子の変換に極めて有効な化学種であるといえる。以上の知見をもとに、光或いは電気化学刺激により金属錯体触媒を狙い通りに活性化し、生じた触媒活性種を活用した独創的なハイブリッド触媒系を構築することができれば、分子合成オンデマンドの実現に多大な貢献ができるのではないかと考えた。

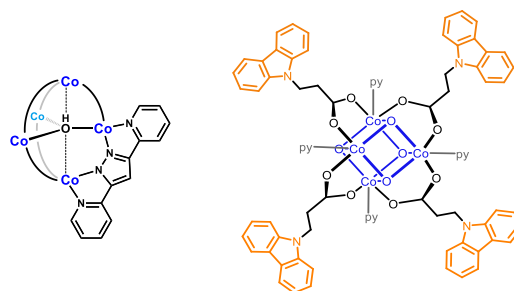


2. 研究の目的

本研究では、まず初めに光/電気化学的刺激により小分子由来の活性種を金属イオン上に自在に作り出す(オンデマンド活性化)手法の開拓に取り組むこととした。このオンデマンド活性化手法が開発された後は、生成した触媒活性種をハイブリッド触媒系に活用し、光/電気化学的刺激をトリガーとするハイブリッド触媒系の構築へと繋げる。ハイブリッド触媒系の構築に当たっては申請者らの研究グループの単独研究ならびに領域内での共同研究の両者を強力に推進し、新たな原理に基づく分子変換反応系を構築する。これらの研究により、安定な単純分子の自在変換を可能にする新たな触媒反応系の構築指針が確立され、高付加価値分子を効率的に生み出す分子合成オンデマンドの実現に貢献することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

上記の研究目的に基づき、まずは光/電気化学的刺激に応答可能な各種金属錯体の開発を試みた。研究対象としては、主に多電子酸化還元能を有することが期待できる多核金属錯体を用いることとした。たとえば、金属イオンと 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) からなる 5 核金属錯体(右図左)や、コバルトイオンとカルボン酸配位子から構成されるコバルトキューバン型 4 核錯体(右図右)などが対象である。これらの金属錯体に対し、光/電気化学的刺激応答性ユニットを外から加えるあるいは配位子部位に導入することによって、光/電気化学的刺激により小分子由来の活性種を金属イオン上に自在に作り出す方法論を得る。更に、得られた活性種を各種小分子変換反応に適用することにより、ハイブリッド触媒系の創成を行うことを計画した。



光/電気化学的刺激により小分子由来の活性種を金属イオン上に自在に作り出す方法論を得る。更に、得られた活性種を各種小分子変換反応に適用することにより、ハイブリッド触媒系の創成を行うことを計画した。

4. 研究成果

本申請研究の実施によって、いくつかのハイブリッド触媒系が得られた。ここではその中でも特に代表的な2つの成果、(1) **コバルト5核錯体を用いたC1化合物変換のためのハイブリッド触媒系の創出**、ならびに(2) **コバルト4核錯体を用いた高効率電気化学的酸素発生ハイブリッド触媒系の開発**についてその内容を詳述する。

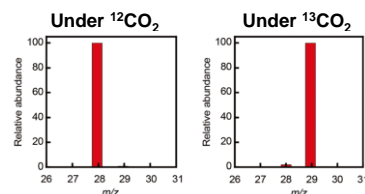
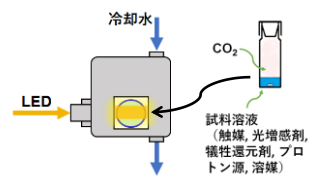
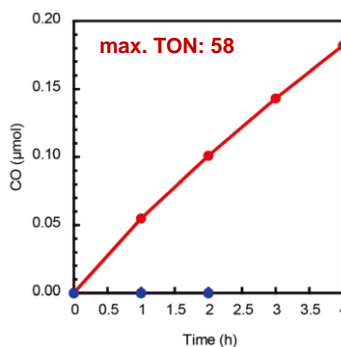
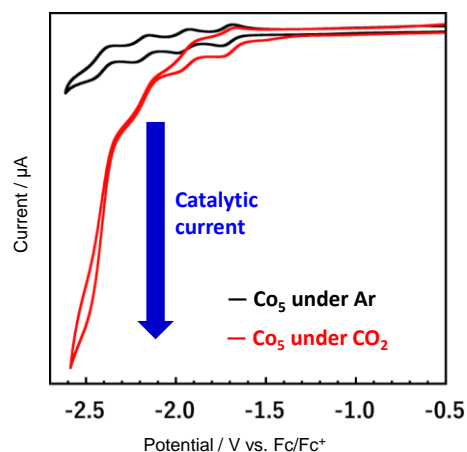
(1) コバルト5核錯体を用いたC1化合物変換のためのハイブリッド触媒系の創出

光合成における酸素発生錯体やニトロゲナーゼ、カーボンモノオキシドデヒドロゲナーゼなどの金属酵素において、多核金属錯体は多電子移動を必要とする小分子変換反応を触媒する活性中心として重要な役割を果たしている。したがって、人工的な小分子変換系の構築に当たっても、多核構造の利用は有用な戦略の一つになると期待される。小分子の変換には一般に多電子の移動と共有結合の解離・生成が必要となるため、これら2つの過程を促進する触媒の開発が求められる。当研究室では以前に、五つの鉄イオンと六つの有機配位子から成る鉄五核錯体 ($[\text{Fe}_5\text{O}(\text{bpp})_6]^{3+}$, Fe_5 , $\text{Hbpp} = 3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$) が水の四電子酸化を高効率で触媒することを見出した。この錯体においては、多核構造により優れた多電子移動能が、近接する配位不飽和部位の存在により迅速な O-O 結合形成反応が達成されている。この結果を受けて本研究では、この五核構造が小分子変換反応の触媒として有用な分子群になると考え、構成要素である金属イオンの置換がその触媒能に与える影響を調査することを目的として研究を行った。

まず、 Fe_5 の鉄イオンをコバルトイオンに置換した、コバルト五核錯体 ($[\text{Co}_5\text{OH}(\text{bpp})_6]^{3+}$, Co_5) の合成ならびに同定を行った。 Co_5 は酢酸コバルト四水和物と配位子 Hbpp をメタノール中、塩基の存在下において 40°C で加熱することで合成し、ESI-TOF-MS・元素分析・単結晶 X 線構造解析によって同定し、望みの五核錯体構造が得られていることを確認した。次に、アルゴン雰囲気下におけるサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、 Fe_5 では酸化側に4つ、還元側に1つの酸化還元波を示したのに対し、 Co_5 では酸化側に2つ、還元側に3つの酸化還元波を示した。このことから、 Co_5 は Fe_5 と比較してより多電子還元能に優れていることが示された。

以上の知見に基づき、 Co_5 の触媒能に関して調査を実施した。 CO_2 雰囲気下でのサイクリックボルタンメトリー測定の結果より、還元側において不可逆な電流値の増加(触媒電流)が観測され、 Co_5 の電気化学的 CO_2 還元能が示唆された(右図)。この結果を受けて定電位電解による触媒能の評価を行ったところ、 Co_5 存在下でのみ CO_2 還元反応の生成物である一酸化炭素(CO)やギ酸の形成が確認された。以上の結果から Co_5 は電気化学的 CO_2 還元に対する触媒として機能することが示された。

そこで次に、 Co_5 を用いた光化学的 CO_2 還元のためのハイブリッド触媒系の創出を検討した。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ($\text{Hppy} = 2\text{-phenylpyridine}$) を光増感剤、1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を犠牲還元剤、 Co_5 を触媒として含む *N,N*-dimethylacetamide/トリフルオロエタノール溶液に可視光(青色LED、420 nm)を照射することによって、 CO_2 還元生成物であるギ酸ならびに CO が生成物として生じることが示された(右図)。また、対照実験の結果から、 Co_5 、光増感剤、犠牲還元剤、 CO_2 、光のすべての要素が反応の進行に必要であることが示された。更に同位体ラベリング実験として、 $^{13}\text{CO}_2$ 雰囲気下で反応を行ったところ反応生成物として ^{13}CO が検出された。これらの結果から、 Co_5 が触媒として機能し、 CO_2 が基質として還元されることが明らかとなった。したがって、 Co_5 を用いることで光化学的 CO_2 還元ハイブリッド触媒系が得られることが判明した。また、このハイブリッド触媒系は、光化学的なギ酸を脱水素化による水素生成反応にも適用可能であることが見出された。以上の成果により、二酸化炭素還元/ギ酸脱水素化による持続可能な水素生成サイクルを達成した世界で初めての例を作り出すことに成功した。

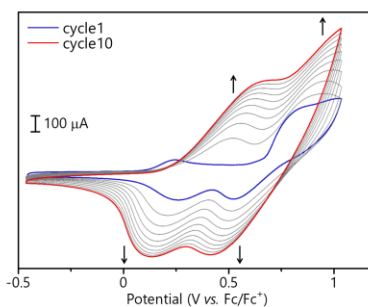
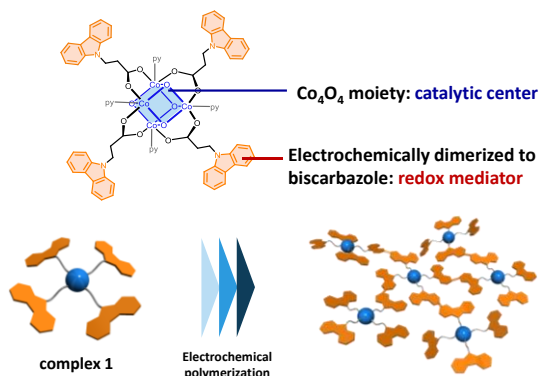


Condition: catalyst: Co_5 (30 μmol), PS: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (150 μmol), SD: BIH (0.1 M), H^+ source: TFE (2 M) solvent: DMA

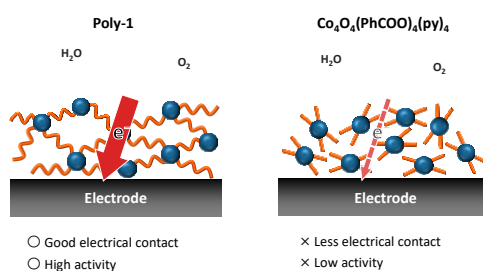
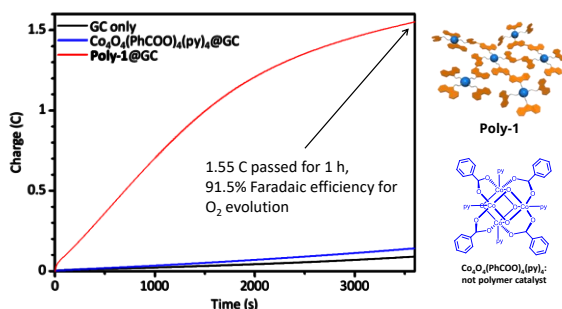
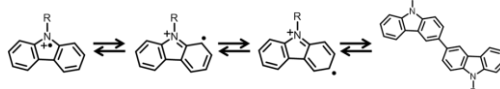
(2) コバルト4核錯体を用いた高効率電気化学的酸素発生ハイブリッド触媒系の開発

昨今の環境問題やエネルギー問題の観点から、持続可能な社会の実現のためのクリーンなエネルギー生産の需要が高まっている。中でも、水の酸化反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)は、地球上に豊富に存在する水を原料として、化学燃料などの生産に必要なプロトンや電子の供給源として利用できる反応であることから、極めて重要な反応である。天然においてこの反応は、光化学系 II と呼ばれるタンパク質が担っており、温和な条件での高効率な反応が実現していることが知られている。活性中心の酸素発生複合体(oxygen evolving complex: OEC)は、電荷やプロトン・基質である水を輸送するアミノ酸残基に囲まれており、このような複雑な構造が高効率な反応の鍵であると考えられる。一方、金属錯体を基盤とした水の酸化反応触媒系では、活性中心の構築や電極上への担持が主たる関心であり、OEC の周囲の環境を模倣した例は非常に少ない。そこで本研究では、酸素発生反応の高効率化を目的に、触媒活性中心の周囲の環境に着目した新たな酸素発生触媒システムの構築について研究を行った。

本研究では、電解重合によるコバルト4核錯体ポリマーを用いた電気化学的酸素発生に対するハイブリッド触媒系を開発した(右図)。まず、水の酸化反応を触媒することが報告されているキューバン型コバルト4核錯体を活性中心に、ホール輸送効果をもつカルバゾールを配位子に導入した金属錯体触媒モジュールを新規に設計・合成した。得られた錯体は単結晶 X 線構造解析ならびに元素分析により同定を行った。合成した錯体の電気化学特性を調査するためにサイクリックボルタンメトリー測定を実施したところ、カルバゾールが酸化された後から次第に電流値が増大していく挙動が観測され、電極上に堆積物が生じていることが明らかとなった(右図)。この堆積物について、紫外可視近赤外分光測定・走査電子顕微鏡測定・エネルギー分散型 X 線分析により詳細に調査したところ、酸化条件下でのカルバゾールの二量化によりコバルト錯体が電極表面上で重合していることを示唆する結果が得られた。また、赤外分光測定およびリン酸イオンとコバルトからなる無機物による対照実験から、生成したポリマーがもとのコバルト錯体の構造を維持していることが確認された。コバルト錯体ポリマーの電荷輸送能を調査するために、コバルト錯体ポリマーを生成させた電極を作用電極として用いた電気化学的インピーダンス測定を実施した。その結果、同じ活性中心の構造を持つポリマーでない錯体と比較して小さな電荷移動抵抗値が得られ、コバルト錯体ポリマーが高い電荷輸送能を持つことが判明した。引き続き、水の酸化反応に対する触媒能を調査するために、緩衝液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、中性条件で触媒反応を示す大幅な電流値の増加が観測された。同様の条件で定電位電解を実施し、気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、90%を超えるファラデー効率で酸素の発生が確認されたことから、コバルト錯体ポリマーが水の酸化反応を触媒することを明らかにした(右上図)。また、ポリマーでない錯体を担持させた対照実験から、重合したカルバゾールの存在が触媒反応に不可欠であることが判明し、金属錯体触媒へ電荷輸送能をもつ材料を導入することが触媒活性の向上に有効な手段であることを示すことができた(右図)。以上より、金属錯体と電荷伝達サイトとからなるハイブリッド触媒系の創出に成功し、高効率な酸素発生反応を達成した。



0.2 mM complex 1, 0.1 M TBAPF₆ in CH₂Cl₂, 100 mV s⁻¹. Electrodes: working, GC; auxiliary, Pt; reference, Ag/Ag⁺



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kosugi Kento, Imai Maho, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis and Electrocatalytic CO ₂ Reduction Activity of an Iron Porphyrin Complex Bearing a Hydroquinone Moiety	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 224 ~ 226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210734	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Koji, Sugawa Tsuyoshi, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki, Murahashi Tetsuro	4. 巻 51
2. 論文標題 Bridging coordination of acenaphthylene to a Pd ₃ chain or a Pd ₄ sheet cluster	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1901 ~ 1906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT04071E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kosugi Kento, Kashima Hina, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Copper(II) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: highly active copper-based molecular catalysts for electrochemical CO ₂ reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2975 ~ 2978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05880K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akai Takuya, Kondo Mio, Saga Yutaka, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Photochemical hydrogen production based on the HCOOH/CO ₂ cycle promoted by a pentanuclear cobalt complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3755 ~ 3758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC06445B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Shangxing, Iwami Hikaru, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrochemical Polymerization of a Carbazole Tethered Cobalt Phthalocyanine for Electrochemical Water Oxidation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 in press.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202200028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Taito, Saga Yutaka, Kosugi Kento, Iwami Hikaru, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Visible light-driven CO ₂ reduction with a Ru polypyridyl complex bearing an N-heterocyclic carbene moiety	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5229 ~ 5232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00657J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondo Mio, Tatewaki Hayato, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Design of molecular water oxidation catalysts with earth-abundant metal ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 6790 ~ 6831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CS01442G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kamakura Yoshinobu, Sakura Chinatsu, Saeki Akinori, Masaoka Shigeyuki, Fukui Akito, Kiriya Daisuke, Ogasawara Kazuyoshi, Yoshikawa Hirofumi, Tanaka Daisuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Photoconductive Coordination Polymer with a Lead-Sulfur Two-Dimensional Coordination Sheet Structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5436 ~ 5441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chinapang Pondchanok, Iwami Hikaru, Enomoto Takafumi, Akai Takuya, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Dirhodium-Based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12634 ~ 12643
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01279	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kosugi Kento, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Quick and Easy Method to Dramatically Improve the Electrochemical CO2 Reduction Activity of an Iron Porphyrin Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22070 ~ 22074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202110190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwami Hikaru, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Fabrication of a Function Integrated Water Oxidation Catalyst through the Electrochemical Polymerization of Ruthenium Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 52 ~ 58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202101363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwami Hikaru, Okamura Masaya, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Electrochemical Polymerization Provides a Function Integrated System for Water Oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5965 ~ 5969
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202015174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tasaki Masahiro, Okabe Yuki, Iwami Hikaru, Akatsuka Chiharu, Kosugi Kento, Negita Kohei, Kusaka Sinpei, Matsuda Ryotaro, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 in press
2. 論文標題 Modulation of Self Assembly Enhances the Catalytic Activity of Iron Porphyrin for CO ₂ Reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202006150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 53
2. 論文標題 Pentanuclear Scaffold: A Molecular Platform for Small-Molecule Conversions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 2140 ~ 2151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.0c00186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Vijayendran K. K. Praneeth, Mio Kondo, Masaya Okamura, Takuya Akai, Hitoshi Izu, Shigeyuki Masaoka	4. 巻 10
2. 論文標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation: Substituents Provide Two Routes to Control Onset Potentials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 4628-4639
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC00678H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sze Koon Lee, Mio Kondo, Masaya Okamura, Takafumi Enomoto, Go Nakamura, Shigeyuki Masaoka	4. 巻 140
2. 論文標題 Function-integrated Ru catalyst for photochemical CO ₂ reduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 16899-16903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b09933	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sze Koon Lee, Mio Kondo, Go Nakamura, Masaya Okamura, Shigeyuki Masaoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Low-overpotential CO ₂ reduction by phosphine-substituted Ru(II) polypyridyl complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 6915-6918
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cc02150c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takafumi Enomoto, Mio Kondo, Mizue Asada, Toshikazu Nakamura, Shigeyuki Masaoka	4. 巻 122
2. 論文標題 Near-IR Light-Induced Electron Transfer via Dynamic Quenching	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 11282-11287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b02591	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chinapang Pondchanok, Okamura Masaya, Itoh Takahiro, Kondo Mio, Masaoka Shigeyuki	4. 巻 54
2. 論文標題 Development of a framework catalyst for photocatalytic hydrogen evolution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1174 ~ 1177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC08013A	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 21件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Development of molecular catalysts for artificial photosynthesis, Shigeyuki Masaoka
3. 学会等名 SJTU and OU Joint Workshop on Organic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡重行
2. 発表標題 人工光合成への挑戦-空気や水から価値ある分子を~
3. 学会等名 第130回 分子科学フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡重行
2. 発表標題 金属錯体で創造する光合成反応触媒
3. 学会等名 カーボンニュートラル社会の実現に向けた触媒科学の挑戦, 大阪大学ICS-OTRI触媒科学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡重行
2. 発表標題 金属錯体の電子移動制御に立脚した触媒開発
3. 学会等名 早稲田大学講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 Chemical Approaches for Sustainable Development Goals (SDGs), Osaka University Anniversary Lecture Series1 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡重行
2. 発表標題 5つの金属イオンが織り成す革新機能
3. 学会等名 白鷺セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正岡 重行
2. 発表標題 小分子の多電子酸化 / 還元反応のための多核金属錯体触媒
3. 学会等名 新学術領域「ハイブリッド触媒」第4回公開シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 正岡 重行
2. 発表標題 金属錯体の電子移動制御に立脚した触媒開発
3. 学会等名 福岡大学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 10th Asia Photochemistry Conference (APC 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 The international symposium on Bioinorganic Chemistry 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 2018 Nankai International Conference on Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 The 3rd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 4th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 The 4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 American Chemical Society (ACS) Asia-Pacific International Chapters Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 The NANOTEC-IMS Joint Research Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 The 2nd Japan-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeyuki Masaoka
2. 発表標題 Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation
3. 学会等名 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 近藤 美欧, 正岡 重行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 224
3. 書名 高機能性金属錯体が拓く触媒科学	

1. 著者名 近藤 美欧, 正岡 重行	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 224
3. 書名 光エネルギー変換における分子触媒の新展開	

1. 著者名 近藤 美欧, 正岡 重行	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 564
3. 書名 生命金属ダイナミクス ~生体内における金属の挙動と制御~	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	近藤 美欧 (Kondo Mio)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	嵯峨 裕 (Saga Yutaka)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------