

化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した錯体触媒の設計と合成



田中 晃二（教授）

1969 年大阪大学卒 1971 年大阪大学大学院工学研究科
修士課程修了 大阪大学工学部助手、米国ジョージア大
学博士研究員、大阪大学工学部助教授を経て現職
TEL: 0564-59-5580
FAX: 0564-59-5582
電子メール: ktanaka@ims.ac.jp

太陽光、風力、波浪等の自然エネルギーを利用した発電に関しては実用的な段階に到達しつつあるが、非定常的な自然エネルギーから電力を定常的に供給することの難しさが、自然エネルギー利用の最大の問題点となっている。生体系では光合成による二酸化炭素固定による有機物生成で光エネルギーを化学エネルギーに変換し、必要に応じて有機物を酸化して生命活動に必要な自由エネルギーを獲得している。我々のグループでは生体系のエネルギー変換を範とするエネルギー変換の構築を目指して、金属錯体を触媒とする電気化学的な二酸化炭素還元と有機物の酸化反応の開発を行っている。エネルギー変換を目的とした二酸化炭素還元ならびに有機物の酸化反応では、それらの反応の平衡電位近傍に触媒となる金属錯体の酸化還元を設定することが望まれる。金属中心上に基質の配位サイトを設け、かつ特定の電位で中心金属の酸化あるいは還元を引き起こさせることは困難であるが、酸化還元能を有する配位子を導入することで金属錯体の酸化還元電位は比較的容易に制御することが可能である。以上の観点から、私たちのグループでは中心金属を反応場、配位子を電子貯蔵庫とする金属錯体触媒の開発を行い、二酸化炭素還元ならびに有機物の酸化反応による電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換を目指している。

二酸化炭素は配位的に不飽和な還元型の金属錯体とは容易に付加体を形成し、生成した金属 - CO₂ は速やかに金属 - CO に変換可能であるが、還元雰囲気下では中心金属に過剰の電子の蓄積が起こり、金属 - CO 結合の還元的切断により一酸化炭素を放出する。我々のグループでは二酸化炭素を一酸化炭素

として放出させるのではなく CO₂ 由来の金属 - CO 結合の炭素に配位子から直接電子を供給しうる触媒を用いて、より高次の還元生成物（有機化合物）への分子変換を目指している。

エネルギー変換を目的とした酸化反応の開発では新たな反応活性種としてアクア金属錯体から二つのプロトンを解離させて得られるオキシ基の酸素上にラジカル性を持たせたオキシルラジカル錯体を用いた研究を行っている。アクア金属錯体にプロトン解離に共役して可逆的な酸化還元を起こす配位子を導入すると、極めて高い効率でプロトン濃度勾配を直接電気エネルギーに変換することが可能である。また、その際オキシルラジカルを持つ錯体の生成が起こり、その酸化型は炭化水素からの脱水素反応および水の 4 電子酸化反応（酸素発生）も触媒することが明らかになりつつある。このような金属錯体上での水分子の酸塩基中和反応からの電気エネルギーへのエネルギー変換および、その酸化的活性化による有機化合物の酸化反応の開発は、現代社会が抱える資源・エネルギー・環境問題の緩和に大きな貢献をしようと期待される。また、二酸化炭素還元と有機物の酸化反応系を組み合わせることで自然エネルギーから化学エネルギーへの変換と化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換による次世代型エネルギー蓄積・放出システムの構築を目指している。

参考文献

- 1) H. Tannai, T. Koizumi, T. Wada and K. Tanaka, "Electrochemical and Photochemical Behavior of a Ruthenium(II) Complex Bearing Two Redox Sites as a Model for the NAD⁺/NADH Redox Couple," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 7112 (2007).
- 2) Y. Miyazato, T. Wada, J. Muckerman, E. Fujita and K. Tanaka, "Generation of Ru^{II}-Semiquinone-Anilino Radical through Deprotonation of Ru^{III}-Semiquinone-Anilido Complex," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 5728 (2007).
- 3) D. Polyansky, D. Cabelli, J. T. Muckerman, E. Fujita, T. Koizumi, T. Fukushima, T. Wada and K. Tanaka, "Photochemical and Radiolytic Production of an Organic Hydride Donor with a Ru^{II} Complex Containing an NAD⁺ Model Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 4169 (2007).

