

## 錯体物性研究部門

### 田 中 晃 二 (教授)

#### A-1) 専門領域：錯体化学

#### A-2) 研究課題：

- a) 二酸化炭素由来の金属-CO結合の還元的活性化を利用した反応系の開発
- b) プロトン濃度勾配からの自由エネルギー変換反応の開発
- c) 金属錯体の酸化還元反応を利用した物質・エネルギー返還

#### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二酸化炭素由来の金属-カルボニル結合を切断(一酸化炭素発生)させることなく、還元的に活性化させる方法論の確立により、CO<sub>2</sub>とCOを同一条件下での活性化が可能となった。その結果、適当なアルキル化試薬存在下でのCO<sub>2</sub>還元が可能となり、1段階の反応でCO<sub>2</sub>をケトンに返還する反応を確立させた。
- b) プロトン濃度変化に依存して金属錯体上でアコ、ヒドロキソ、オキソ基の平衡反応を起こさせ、その平衡反応に配位子の酸化還元反応を共役させることにより、金属錯体の酸化還元反応を溶液のプロトン濃度変化のみで制御しうる反応系を構築させた。その結果、中和反応で放出される自由エネルギー(中和熱)の90%以上を電流として反応系外に取り出すことに成功した。この研究は酸塩基の中和反応で発生する自由エネルギーを熱を経由させることなく電気エネルギーに変換した初めて反応である。
- c) プロトン濃度に依存したアコ金属錯体とヒドロキソ金属錯体との可逆反応にチオレン配位子の酸化還元反応を共役させるとチオレン配位子のイオウ上に電子が蓄積され、酸素付加が起こることを見出した。この反応は物質の酸素酸化に対して基本的な概念を提供することが期待される。一方、近接した2つの金属錯体上でアコ、ヒドロキソおよびオキソ基の変換を行うと極めて良好な水の4電子酸化反応の触媒となることを見出した。

#### B-1) 学術論文

**K. TANAKA and T. MIZUKAWA**, "Selective Formation of Ketones by Electrochemical Reduciton of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Ruthenium Complexes," *App. Organometallic Chem.* **14**, 863 (2000).

**T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA**, "Oxidation of Hydrocarbons by Mono- and Dinuclear Ruthenium Quinone Complexes via Hydrogen Atom Abstraction," *Chem. Lett.* 910 (2000).

**T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA**, "Electrochemical Water-Oxidation to Dioxygen Catalyzed by Oxidized Form of Bis(ruthenium-hydroxo) Complex in H<sub>2</sub>O," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**, 1479 (2000).

**K. TSUGE, M. KURIHARA and K. TANAKA**, "Energy Conversion from Proton Gradient to Electricity Based on Characteristic Redox Behavior of an Aqua Ruthenium Complex with a Quinone Ligand," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 607 (2000).

**K. TANAKA**, "Electrochemical Activation of CO<sub>2</sub>," *Electrochemistry* **68**, 1101 (2000).

#### B-4) 招待講演

**K. TANAKA**, "Activation of Carbon Dioxide on Metal Complexes—Three Carbon–Carbon Bonds Formation in One-Step Reduction," New Horizons of Coordination Chemistry towards the 21st Century, Kusatsu (Japan), September 2000.

**K. TANAKA**, "Selective Formation of Ketones in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>," Pacificchem 2000, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### B-5) 受賞、表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞(1999).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員・委員

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員(1990-93).

錯体化学研究会事務局長(1990-).

科学技術振興事業団・戦略的基礎研究「分子複合系の構築と機能」の研究代表者(2000-).

##### 学会の組織委員

第30回錯体化学国際会議事務局長(1990-94).

第8回生物無機化学国際会議組織委員(1995-97).

##### 文部省・学振等の委員会委員

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992-94).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長(1992-94).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1996-97).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員(1997).

#### B-7) 他大学での講義、客員

北海道大学大学院理学研究科, 「二酸化炭素還元とエネルギー変換」, 2000年6月.

京都大学大学院理学研究科併任教授(1999-).

理化学研究所客員主任研究員(1999-).

University of Strasbourg, France, Visiting Professor (1999).

#### C) 研究活動の課題と展望

二酸化炭素は配位的不飽和な低原子価金属錯体と速やかに反応して付加体を形成する。特に、金属- $\eta^1$ -CO<sub>2</sub>錯体は容易に金属-CO錯体に変換可能であることから、二酸化炭素をC1源とする化学の発展は金属-CO錯体の還元的活性化の方法論の開発にかかっている。金属-CO錯体の金属中心を還元してカルボニル基の活性化を行うと金属-CO結合の還元的開裂(CO発生)が起こるが、還元型の配位子を直接CO基に結合させてカルボニル基の活性化を行うと金属-CO結合が開裂されずないことが明らかとなった。このような反応系では金属-COのカルボニル炭素に求電子試薬が付加し、1段のCO<sub>2</sub>還元反応で複数個の炭素-炭素結合生成が可能である。また、アコ金属錯体からのプロトン解離平衡に配位子の酸化還元反応を共役させると溶液のプロトン濃度で金属錯体の電子状態の制御が可能となる。その結果、プロトン濃度勾配から電気エネルギーへのエネルギー変換素子の開発、ならびにオキソ金属錯体を触媒とする各種の物質変換反応への応用が期待される。