

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：

- 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- プロトン濃度勾配を駆動力とする酸化反応活性種の創造
- 物質変換を利用した電気エネルギーの蓄積と放出

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 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、CO₂由来の金属 - CO錯体と求電子試薬との反応が可能となった。その結果、アルキル化剤存在下でのCO₂還元では触媒的にケトンが生成することを見出した。
- プロトン濃度に依存したアコ - ヒドロキソ - オキソ - 金属錯体の酸 - 塩基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、オキシルラジカルを配位子とする金属錯体の生成に成功した。また、錯体の酸化還元が溶液のプロトン濃度変化で制御しうることから、イオン交換膜で仕切った二つの溶液のプロトン濃度を制御することで酸化体と還元体を形成させ、外部回路を通じて金属錯体の酸化還元反応をおこすことで、中和反応で発生する自由エネルギー (中和熱) を直接、電流として取り出すことに初めて成功した。
- 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シ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. KOBAYASHI, H. OHTSU, T. WADA and K. TANAKA, "Ruthenium Pxy1 Radical Complex Containing o-Quinone Ligand Detected by ESR Measurements of Spin Trapping Technique," *Chem. Lett.* 868–869 (2002).

K. SHIREN and K. TANAKA, "Acid-Base Equilibrium of Aqua-Chromium-Dioxolene Complexes Aimed at Formation of Oxo-Chromium Complexes," *Inorg. Chem.* **41**, 5912–5917 (2002).

K. TANAKA and D. OYAMA, "Multi-Electron Reduction of CO₂ via Ru-CO₂, -C(O)OH, -CO, -CHO and -CH₂OH Species," *Coord. Chem. Rev.* **226**, 211–218 (2002).

T. NAGATA and K. TANAKA, "Synthesis of a 6-(2-Pyrrolyl)-2,2'-bipyridine Derivative and Its Ruthenium Complex," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 2469 (2002).

B-5) 受賞、表彰

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).

文部科学省、学術振興会等の役割等

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, 2001-).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員 (1997).

社団法人近畿化学協会評議員 (1999-2000).

NEDO技術委員 (2001-).

B-7) 他大学での講義、客員

北海道大学大学院理学研究科, 2000年6月.

京都大学大学院理学研究科連携併任教授, 1999年-2002年.

理化学研究所客員主任研究員, 1999年-2002年.

University of Strasbourg, France, Visiting Professor, 1999年.

名古屋大学工学研究科, 2001年.

静岡大学理学研究科, 2002年.

C) 研究活動の課題と展望

遷移金属上での一酸化炭素と求電子試薬との反応は有機合成の最も重要な素反応の一つである。二酸化炭素は金属- η^1 -CO₂錯体を形成させると速やかに金属-CO錯体に変換可能であるが、二酸化炭素還元条件下では金属-CO結合の還元的開裂が起こりCOが発生する。したがって、二酸化炭素を有機合成のC1源とするためにはCO₂由来の金属-CO結合を開裂させることなく求電子試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子をCO₂還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属-CO結合に架橋させることで金属-CO結合の還元的開裂の抑制とカルボニル基の還元的活性化が可能となる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CO₂還元反応で複数個の炭素-炭素結合生成が可能である。さらにCO₂の多電子還元反応は、貯蔵困難な電気エネルギーの貯蔵手段としても大きな期待がかけられる。

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オキソラジカル配位子を有する金属錯体の生成が可能となる。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ならびに酸化型オキソ金属錯体を触媒とする有機化合物の酸化反応への応用が期待される。