

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授) (1990 年 3 月 16 日着任)

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
- 水およびアミン配位子の酸化的活性化による新規酸化反応活性種の創造
- 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反応系の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 二酸化炭素由来の Ru-CO 結合のカルボニル炭素に連続して二つのヒドリド供給が可能な Ru 錯体の合成に成功した。
- Ru- アンミン錯体からのプロトン解離による Ru- アミノラジカル錯体の生成を証明し、アミノラジカル錯体を活性種とするアルコール酸化反応を見出した。
- 電気化学的に 2 電子 1 プロトンの酸化還元反応が可能な配位子の合成により、単核の Ru 錯体の 2, 4, 6 電子移動を伴う光化学的多電子酸化還元反応が可能となった。

B-1) 学術論文

H. OHTSU, S. TAKAISHI, K. IMAMURA, A. ISHII, K. TANAKA, M. HASEGAWA and M. YAMASITA, “Remarkable Functions of Long-Chain Alkyl Groups in Halogen-Bridged Nickel(III) Nanowire Complexes,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 4425–4428 (2007).

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**, 7112–7115 (2007).

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**, 5728–5730 (2007).

D. POLYANSKY, D. CABELLI, J. 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**, 4169–4172 (2007).

H. TANNAI, T. KOIZUMI and K. TANAKA, “Palladium(II) Complexes Bearing the Terpyridine-Type Tridentate Ligand with Benzo[*b*]-1,5-naphthyridin-2-yl groups,” *Inorg. Chim. Acta* **360**, 3075–3082 (2007).

K. TSUTSUI, T. KOIZUMI, K. TANAKA and H. HAYASHI, “Anion-Dependent Selective Formation of Intermolecular Non-Covalent Bonds,” *J. Mol. Struct.* **829**, 168–175 (2007).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, “Oxidation of Alcohols Aimed at Power Generation from Chemical Energy in Homogeneous Reactions,” 233rd ACS National Meeting, Chicago (U.S.A.), March 2007.

K. TANAKA, “Ru–oxyl and –aminyl Radical Complexes Generated through the acid-base equilibrium of Ru–aqua and –amine Complexes,” Seminar at Brookhaven National Laboratory, New York (U.S.A.), March 2007.

K. TANAKA, “Generation of Ru–Oxyl and –aminyl Radical Complexes Aimed at Energy Converter from Chemical energy to Electrical One,” Japan-US Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space, Northwestern University, Chicago (U.S.A.), June 2007.

K. TANAKA, “Photochemical and Electrochemical Behavior of Ruthenium(II) Complexes having the Function of Biological NAD⁺/NADH Redox Couple,” The First Asian Conference of Coordination Chemistry, Okazaki Conference Center, July–August 2007.

K. TANAKA, “Oxidation of Alcohols Catalyzed by Ru-aminyl Radical Complexes Aimed at Energy Converter,” Bioinorganic and Organometallic Perspectives in Activation of Small Molecules, Okazaki Conference Center, November 2007.

田中晃二, 「エネルギーサイクルと人工光合成とについて」知財フェスタ in 大阪, 高津ガーデン, 2007年11月.

田中晃二, 「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による還元的炭素 - 水素結合生成と酸化的開裂反応」九州大学大学院理学研究科セミナー, 2007年3月.

田中晃二, 「持続可能な社会の構築を目指した金属錯体による化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換」錯体化学若手の会, 京都大学, 2007年12月.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1999).

B-7) 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 (1990–1993).

錯体化学会事務局長 (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 (2000–2005).

学会の組織委員

第30回錯体化学国際会議事務局長 (1990–1994).

第8回生物無機化学国際会議組織委員 (1995–1997).

第1回アジア錯体会議計画委員 (2006–2007).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術会議連携会員 (2006–).

日本化学会錯体・有機金属ディビジョン主査 (2006–).

日本学術振興会学術センター・化学調査班委員 (2007–).

研究員等審査会専門委員 (1995–1996).

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992–1994, 2003–).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長 (1992–1994).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1996–1997, 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 (1999–2006).

NEDO 技術委員 (2001–2002).

その他

総合研究大学院大学先導科学研究科構造分子科学専攻長 (2005–2008).

B-10) 外部獲得資金

戦略的創造研究推進事業 CREST, 「化学エネルギー変換素子の構築」田中晃二 (2001年度–2005年度).

基盤研究 (A), 「電気エネルギー貯蔵のための二酸化炭素の多電子還元反応」田中晃二 (2005年度–2007年度).

特定領域研究, 「化学エネルギー変換のための新規酸化反応活性種の創造」田中晃二 (2007年–2008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核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 - CO_2 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 CO_2 由来の金属 - CO 結合を開裂させることなく各種の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 CO_2 還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属 - CO 結合へのヒドリドの供給により、金属 - CO 結合の還元を目指している。さらに CO_2 の多電子還元反応は、電気エネルギーから化学エネルギーへの変換手段としても大きな期待がかけられる。

アコおよびアミノ金属錯体からのプロトン解離で生じる負電荷を用いて配位子の還元反応を引き起こさせると、オキシルおよびアミニルラジカルを有する金属錯体の生成が可能となる。それらの金属錯体を触媒とする有機化合物の酸化反応を行うことで、化学エネルギーから電気エネルギーへのエネルギー変換を目指している。