

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：

- a) 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- b) オキシシルおよびアミノラジカルによる新規酸化反応活性種の創造
- c) 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

- a) 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。
- b) 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。
- c) 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 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。
- d) 光化学的不斉水素化に成功。

B-1) 学術論文

T. FUKUSHIMA, E. FUJITA, J. T. MUCKERMAN, E. DOMITRY, T. WADA and K. TANAKA, “Photochemical Stereospecific Hydrogenation of a Ru Complex with an NAD⁺/NADH-Type Ligand,” *Inorg. Chem.* **48**, 11510–11512 (2009).

K. TANAKA, “Metal Catalyzed Reversible Conversion between Chemical and Electrical Energy Intended to Construct a Sustainable Society,” *Chem. Rec.* **9**, 169–186 (2009).

K. TANAKA, “Design and Synthesis of Metal Complex Catalysts towards Conversion between Chemical Energy and Electrical One,” *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **53**, 3–16 (2009).

B-3) 総説，著書

田中晃二, 「循環型エネルギー資源の開発を目指した金属錯体による二酸化炭素や水の多電子変換反応」*現代化学* **463**, 56–62 (2009).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, “Reversible conversion between CO₂ and CH₃OH through six-electron redox reaction aimed to construct a sustainable society,” Singapore International Chemical Conference 6, Singapore, December 2009.

K. TANAKA, “Reduction of Carbon Dioxide and Oxidation of Methanol through Six-Electron Redox Reactions Intended to Build a Sustainable Society,” The 2nd Asian International Conference on Coordination Chemistry, Nanjing (China), November 2009.

K. TANAKA, “Conversion between chemical and electrical energies aimed to construct sustainable society,” Taiwan University, May 2009.

K. TANAKA, “Photochemical multi-electron redox reactions intended to build a sustainable society,” The 59th Annual Meeting of Coordination Chemistry, Nagasaki University, September 2009.

K. TANAKA, “Multi-Electron Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Homogeneous Catalyst,” The First Chemical Sciences and Society Symposium, Kloster Seeon (Germany), July 2009.

K. TANAKA, “Approach to Metal Catalyzed Conversion between Carbon Dioxide and Methanol through Six-Electron Redox Reactions,” The 14th Jpan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Nagoya University, October 2009.

K. TANAKA, “Approach to Six-Electron Redox Reactions between CO₂ and CH₃OH Intended to Build a Sustainable Society,” Japan-Canada Joint Symposium of Coordination Spheres, Banff (Canada), July 2009.

K. TANAKA, “Metal Catalyzed Reversible Conversion between Chemical and Electrical Energy Intended to Build a Sustainable Society,” Pre-symposium of 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Tokyo, July 2009.

田中晃二, 「持続性社会を目指した錯体触媒による化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換反応の開発」日本化学会春季年会, 東京, 2009年3月.

B-6) 受賞, 表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞 (1999).

田中晃二, 錯体化学会賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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 (1990–2008).

錯体化学会会長 (2008–).

学会の組織委員等

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, 大学共同利用機関等の委員等

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 (2006–2010).

日本学術振興会学術センター・化学調査班委員 (2007–2010).

文部科学省理工系委員会委員 (2007–2010).

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–).

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).

競争的資金等の領域長等

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」研究代表者 (2000–2005).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長 (1992–1994).

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) 競争的資金

科学技術振興機構CREST 研究, 「化学エネルギー変換素子の構築」田中晃二 (2001年度–2005年度).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究, 「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年度–2008年度).

文部科学省科研費特別推進研究, 「金属錯体触媒による電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換反応の開発」田中晃二 (2008年度–2011年度).

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 -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結合の還元的開裂のために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CO₂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に酸化還元活性な配位子を導入し、プロトン解離で生じる負電荷を、その配位子に収容すると、酸素あるいは窒素原子上に不対スピンを有するオキシルまたはアミニルラジカル金属錯体が生成する。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。