

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
- 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
- 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

- 炭素 - 水素結合から CO₂ へのヒドリド供給によるギ酸生成。初めての再生可能有機ヒドリド試薬。
- Ru- アンミン錯体からのプロトン解離と共役した電子移動反応による Ru- アミノラジカル錯体生成と、その酸化体を活性種とする触媒的なアルコール酸化反応。
- NAD/NADH 型の酸化還元能を有する配位子を持つ単核 Ru 錯体の光誘起 2, 4, 6 電子還元反応。
- 水の 4 電子酸化反応による酸素発生の前段階としての酸素 - 酸素生成過程の検出に初めて成功。

B-1) 学術論文

T. TERATANI, T. KOIZUMI, T. YAMAMOTO, K. TANAKA and T. KANBARA, “Deprotonation/Protonation of Coordinated Secondary Thioamide Units of Pincer Ruthenium Complexes: Modulation of Voltammetric and Spectroscopic Characterization of the Pincer Complexes,” *Dalton Trans.* **40**, 1–8 (2011).

T. WADA, J. T. MUCKERMAN, E. FUJITA and K. TANAKA, “Substituents Dependent Capability of Bis(ruthenium-dioxolene-terpyridine) Complexes toward Water Oxidation,” *Dalton Trans.* **40**, 2225–2233 (2011).

H. OZAWA, T. HINI, H. OHTSU, T. WADA and K. TANAKA, “A New Type of Electrochemical Oxidation of Alcohols Mediated with a Ruthenium-Dioxolene-Amine Complex in Neutral Water,” *Inorg. Chim. Acta* **366**, 298–302 (2011).

S. K. PADHI and K. TANAKA, “Proton-Induced Dynamic Equilibrium between Cyclometalated Ruthenium rNHC (Remote N-Heterocyclic Carbene) Tautomers with an NAD⁺/NADH Function,” *Inorg. Chem.* **50**, 5321–5323 (2011).

S. K. PADHI and K. TANAKA, “Photo- and Electrochemical Redox Behavior of Cyclometalated Ru(II) Complexes Having a 3-Phenylbenzo[*b*][1,6]naphthyridine Ligand,” *Inorg. Chem.* **50**, 10718–10723 (2011).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, “Currents Status and Future Prospects of Coordination Chemistry, Water Oxidation by Dinuclear Ru Complexes,” Okazaki, January 2011.

K. TANAKA, “Catalytic Evolution of O₂ through Coupling of Two Oxo Group Generated by Activation of Water Molecules on Ru Dimers,” The 3rd Japan-Korea Joint Symposium on Transition Metal Complexes, Okinawa, February 2011.

K. TANAKA, “Ruthenium-Polypyridyl Complexes Aimed at Light-to-Chemical Energy Converter,” The 18th Annual Meeting for Korean Society of Photoscience & International Symposium on Artificial Photosynthesis, Sogang University, Seoul (Korea), June 2011.

K. TANAKA, “Photo-Induced Multi-Electron Transfer and Water Oxidation Aimed to Build a Sustainable Society,” France-Japan Coordination Chemistry Symposium, Rennes (France), June–July 2011.

K. TANAKA, “Metal Complexes Aimed at Energy Conversion from Solar to Chemical one, and from Chemical to Electrical one,” The 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi (India), October 2011.

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–).

日本化学会錯体・有機金属ディビジョン主査 (2006–2010).

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).

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).

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).

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

自然エネルギーの固定・貯蔵・輸送に引き続いた他のエネルギー形態へのエネルギー変換反応の開発は持続性社会の形成にとって、最も合理的なアプローチだと思われる。その実現にとって二酸化炭素の多電子還元による触媒的な有機物生成は、第一のステップである。二酸化炭素は金属と η^1 -CO₂付加体を形成すると、プロトン源存在下では速やかに金属-CO錯体を与える。一方、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、CO₂由来の金属-CO結合を開裂させることなくC1源として有機合成を行うためには、再生可能な求核試薬の開発が必要不可欠である。我々は、その観点からNAD/NADH型の酸化還元能を有する金属錯体の開発を行い、再生可能な有機ヒドリド試薬合成を行っている。

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。