

錯体物性研究部門

田中 晃 二 (教授) (1990年3月16日 ~ 2012年3月31日)*)

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) 水の4電子酸化反応における酸素 - 酸素形成過程の機構解明。

B-1) 学術論文

B. COHEN, D. POLYANSKY, P. ACHORD, D. CABELLI, J. MUCKERMAN, K. TANAKA, R. THUMMEL, R. ZONG and E. FUJITA, "Steric Effects for Proton, Hydrogen-Atom, and Hydride Transfer Reactions with Geometric Isomers of NADH-Model Ruthenium Complexes," *Faraday Discuss.* **155**, 129–144 (2012).

T. WADA, H. OHTSU and K. TANAKA, "Catalytic Four-Electron Oxidation of Water via Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of Bis(ruthenium-bipyridine) Complex," *Chem. –Eur. J.* **18**, 2374–2381 (2012).

S. K. PADHI and K. TANAKA, "Photo- and Electrochemical Redox Behavior of Ru(II) Complexes Having Cyclometalated 3-Phenylbenzo[*b*][1,6]naphthyridine (phbn) Ligand," *Inorg. Chem.* **51**, 5386–5392 (2012).

H. OHTSU and K. TANAKA, "Drastic Difference in the Photo-Driven Hydrogenation Reactions of Ruthenium Complexes Containing NAD Model Ligands," *Chem. Commun.* **48**, 1796–1798 (2012).

K. TANAKA, H. ISOBE, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI, "Similarities of Artificial Photosystems by Ruthenium Oxo Complexes and Native Water Splitting Systems between Artificial and Native Water Splitting Systems," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 15560–15564 (2012).

S. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA, "Comparative Study of C^N and N^C Type Cyclometalated Ruthenium Complexes with an NAD⁺/NADH Function," *Inorg. Chem.* **51**, 8091–8102 (2012).

S. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA, "Photoisomerization and Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts," *Inorg. Chem.* **51**, 5386–5392 (2012).

H. OHTSU and K. TANAKA, "An Organic Hydride Transfer Reaction of a Ruthenium NAD Model Complex Leading to Carbon Dioxide Reduction," *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 9792–9795 (2012).

B-4) 招待講演

田中晃二, 「錯体触媒による水の酸化反応」光合成シンポジウム, 東京, 2011年2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-).

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).

経済産業省委託研究, 「ソーラー水素製造プロセス技術開発(革新的光触媒)」田中晃二 (2012年度-2014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。

金属アクア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、酸素原子上に不対スピンを有するオキシルラジカル金属錯体が生成する。オキシルラジカル金属錯体を經由する水および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。

*) 2012年3月31日退職

2012年4月1日京都大学物質-細胞統合システム拠点特任教授