

## ルテニウム錯体上でのNO還元反応に関する理論的研究

(九大先導研<sup>1</sup>・京大 ESICB<sup>2</sup>・長崎大院工<sup>3</sup>)○鈴木達也<sup>1</sup>・塩田淑仁<sup>1</sup>・P. K. Sajith<sup>1</sup>・田中宏昌<sup>2</sup>・有川康弘<sup>3</sup>・吉澤一成<sup>1,2</sup>

## Theoretical study of NO reduction on dinuclear ruthenium complex

(IMCE, Kyushu Univ.<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, Nagasaki Univ.<sup>3</sup>)○Tatsuya Suzuki<sup>1</sup>, Yoshihito Shiota<sup>1</sup>, P. K. Sajith<sup>1</sup>, Hiromasa Tanaka<sup>2</sup>,Yasuhiro Arikawa<sup>3</sup>, Kazunari Yoshizawa<sup>1,2</sup>

【序】一酸化窒素(NO)は錯体化学・環境・生理機能等に関わる分子として知られる。特に、配位子としてのNOは中心金属との電子の授受に応じて直線型(NO<sup>+</sup>)や屈曲型(NO<sup>•</sup>, NO<sup>-</sup>)への変化など特徴的な挙動がみられ、その金属錯体や金属酵素の反応について興味を持たれている。また、NOの還元反応(2NO + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O)はNO<sub>x</sub>の分解や窒素循環に直接関係する重要な反応である。自然界では、細菌性のNO還元酵素(NOR)がこの反応を促進し、窒素循環における脱窒過程の一部を担っている。近年、このNORの反応メカニズムの解明や人工触媒の開発を目的としたモデル錯体の研究が行われている。有川らは図1に示す二核Ru錯体を用いて、常温でNO還元サイクルを段階的に達成した。[1,2] しかし、この反応には強酸であるHBF<sub>4</sub>が必須であり、その理由については明らかになっていない。本研究では量子化学計算を用いて、このNO還元反応における強酸の役割とその反応メカニズムについて検討した。

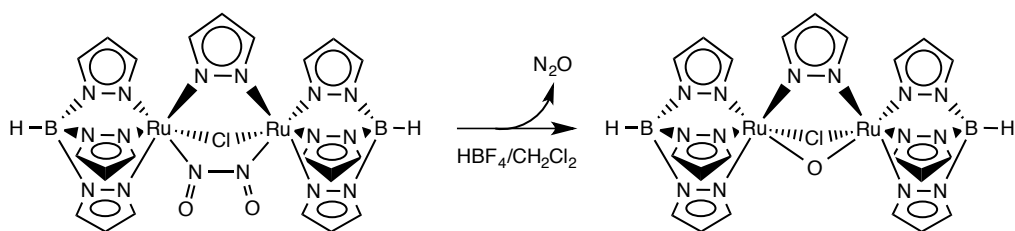


図1. Ru錯体上でのNO還元過程

【計算方法】密度汎関数の B3LYP 法を用いて安定構造と遷移状態の構造最適化を行った。基底関数には Ru 原子に対して SDD 基底を、それ以外の原子に対して D95\*\* 基底を用いた。スピン多重度は閉殻一重項、開殻一重項、三重項を考慮した。実験はジクロロメタン中で行われていたので、溶媒効果も考慮に含めた。全ての計算にプログラムとして Gaussian09 を用いた。

## 【結果と考察】

|強酸の役割| 強酸により生成するプロトン付加体が反応に関与すると仮定し、図 2 に示すプロトンなし(**A**)・1 付加体(**B**)・2 付加体(**C**)の 3 つのモデル錯体を用いて検討を行った。プロトン付加により、錯体の基底状態が一重項状態から三重項状態に変化した。これは中心金属である 2 つの Ru から  $\text{N}_2\text{O}_2$  配位子に電子が移動し、 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$  の電子状態を安定化することを示す。さらにこの電子状態の変化に伴い、N-N 結合が 1.849 Å(**A**)から 1.317 Å(**B**)、1.270 Å(**C**)と強くなり、Ru-N 結合が 1.891 Å(**A**)から 2.083 Å(**B**)、2.103 Å(**C**)と弱まった。

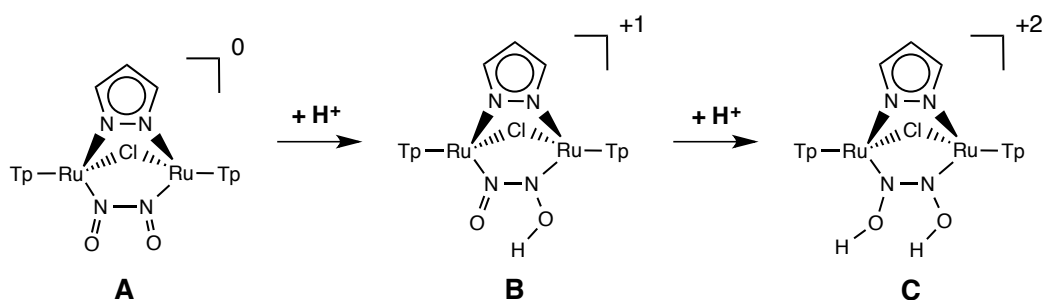


図 2. Ru錯体上でのNO還元過程

|反応メカニズム| 量子化学計算の結果、この反応は(1)結合異性化、(2)N-O 結合の開裂、(3) $\text{N}_2\text{O}$  の脱離の 3 ステップからなることが分かった。律速は(1)結合異性化過程であり、強固な Ru-N 結合の切断に由来すると考えられる。プロトン付加によって Ru-N 結合が活性化したので、活性化エネルギーが 40.1 kcal/mol(**A**)から 30.2 kcal/mol(**B**)、17.6 kcal/mol(**C**)に低下した。一方、(2)N-O 結合の開裂過程と(3)  $\text{N}_2\text{O}$  の脱離過程についてはプロトン未付加体モデルでその活性化エネルギーは十分低く、プロトン付加は必ずしも必要ではないことがわかった。

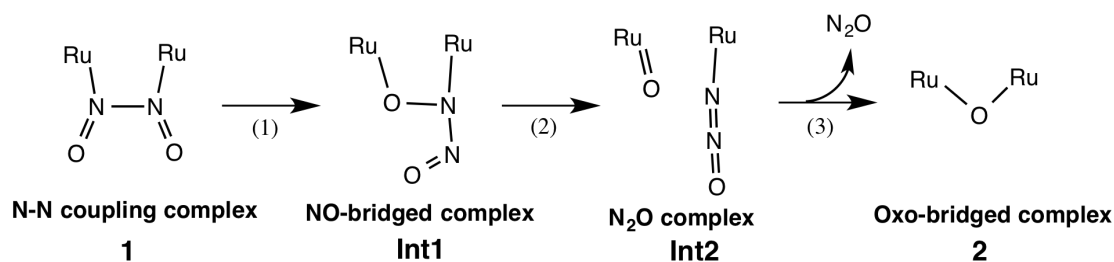


図 3.モデル A における NO 還元反応の機構

## 【参考文献】

- [1] Arikawa, Y.; Asayama, T.; Moriguchi, Y.; Agari, S.; Onishi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14160-14161.
- [2] Arikawa, Y.; Matsumoto, N.; Asayama, T.; Umakoshi, K.; Onishi, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2148-2150.