

二核ルテニウム錯体を用いた亜硝酸還元の理論的研究

¹九州大先導研, ²九州大院・工, ³大同大・教養, ⁴長崎大院・工
○江木晃人¹, 池田京², 田中宏昌³, 塩田淑仁¹, 有川康弘⁴, 吉澤一成¹

Theoretical study on the reduction of nitrite to ammonia on a diruthenium complex

○Akihito Egi¹, Kei Ikeda², Hiromasa Tanaka³, Yoshihito Shiota¹,
Yasuhiro Arikawa⁴, Kazunari Yoshizawa¹

¹IMCE, Kyushu Univ., Japan

²Graduate School of Engineering, Kyushu Univ., Japan

³School of Liberal Arts and Sciences, Daido Univ., Japan

⁴Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ., Japan

【Abstract】 In the nature nitrogen cycle, reduction of nitrite (NO_2^-) to ammonia (NH_3) is achieved by a heme protein called cytochrome *c* nitrite reductase (CcNiR). CcNiR catalyzes a direct reduction of nitrite to ammonia using seven protons and six electrons ($\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) under ambient conditions, but its detailed reaction mechanism is still unclear. Very recently Arikawa and co-workers have reported a stepwise reduction of nitrite on a diruthenium platform $\{(\text{TpRu})_2(\mu\text{-pz})\}$ ($\text{Tp} = \text{HB}(\text{pyrazol-1-yl})_3$) in Fig. 2. They demonstrated the transformation of a nitrito-bridged complex **1** to a nitrido (N_3^-) complex **2** via a nitrosyl (NO)-bridged complex **3** at room temperature in the presence of a proton source (HBF_4) and an electron source (Cp^*Fe). The nitrido group of **2** can be converted to ammonia by the reaction with HBF_4 . In the present study, we performed theoretical calculations to propose a plausible mechanism of the reduction of **1** to **2** via **3**.

【序論】 亜硝酸イオン (NO_2^-) をアンモニア (NH_3) に還元するプロセスは、自然界の窒素サイクルにおいて重要である。ヘムタンパク質であるシトクロム *c* 亜硝酸レダクターゼ (CcNiR) は、亜硝酸イオンを直接アンモニアに変換する酵素である ($\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$)。詳細な反応機構は未だに不明であるものの、変換反応の初期段階では、亜硝酸イオンの1電子還元により一酸化窒素 (NO) が生成すると考えられている。実際に、ヘム鉄に結合したNOが分光学的に観測されている。¹

最近有川らは、鉄の同族元素であるルテニウムをコアとした二核錯体を用いて、プロトン化剤と還元剤の存在下、亜硝酸イオンを段階的にアンモニアへ変換するサイクルを構築した (Fig. 1)。²プロトン化剤と還元剤の当量を変えることで、亜硝酸錯体 **1** からニトリド錯体 **2** とニトロシル錯体 **3** を個別に単離した。また、錯体 **3** はプロトン化剤との反応により錯体 **2** に変換された。このルテニウム錯体による亜硝酸還元反応の機構を詳細に解析することで、酵素反応機構について有用な知見を得ることができる。本研究では、量子化学計算を用いて、亜硝酸錯体 **1** をニトリド錯体 **2** に還元する反応機構を詳細に検討した。具体的には、錯体 **1** の還元による錯体 **3** の生成と、錯体 **3** へのプロトン付加による錯体 **2** の生成について、反応経路のエネルギープロファイルを作成した。

【計算手法】 Gaussian16 プログラムを用いて密度汎関数計算を行った。汎関数に Grimme の分散力補正を取り込んだ B3LYP-D3 を、基底関数には SDD (Ru) および

D95** (その他) を採用した。プロトン化剤に HBF_4 、還元剤にデカメチルフェロセン (Cp^*_2Fe) を使い、各反応ステップの反応熱を計算した。構造最適化では反応溶媒 (CH_2Cl_2) の溶媒効果を PCM で取り込んだ。反応熱は 298 K での自由エネルギー ΔG_{298} で評価した。

【結果と考察】 亜硝酸イオンの一酸化窒素への還元 ($\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$) は、Fig.2(a) に示すように錯体 **1** の NO_2^- 配位子へのプロトン付加で始まる。 NO_2^- の 2 個の酸素原子のうち、Ru と結合した O1 へのプロトン付加がエネルギー的に有利であり、プロトン付加が還元を優先することがわかった。ニトロシル錯体 **3** の生成は発熱的に進行する。

次に、錯体 **3** のプロトン化によるニトリド錯体 **2** の生成について検討した。機構の詳細が不明なため、 μ -nitroxyl (μ -HNO) 基が配位した二核 Mo 錯体³ を参考として、 μ -HNO 中間体 **4** を経由する反応機構を検討した (Fig. 2(b))。プロトンが NO 配位子の酸素原子に付加するため、**3** から **4** が生成するには、配位様式の変換と分子内プロトン移動が必要である。プロトン付加が発熱的である一方で、生じた NOH 配位子の配位様式の変換が強い吸熱反応 ($\Delta G_{298} = 32.0 \text{ kcal/mol}$) であることがわかった。この結果は、**4** の室温での生成が困難であることを示唆している。

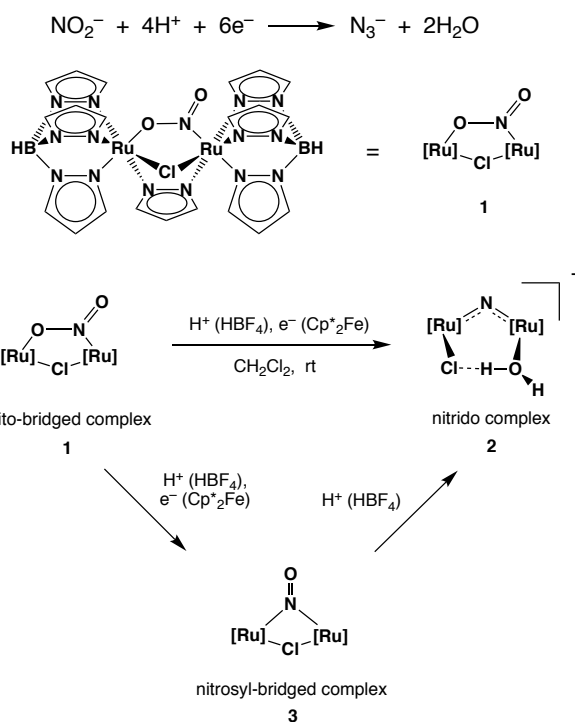
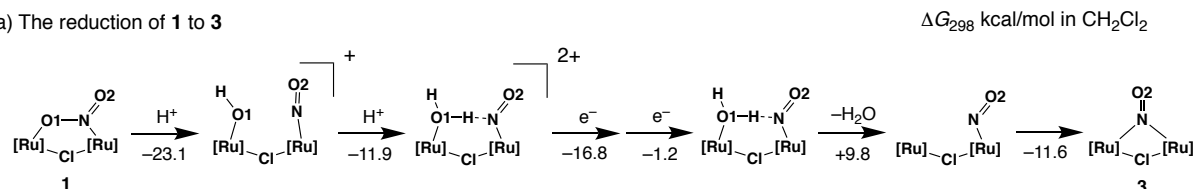


Fig. 1. Reduction of **1** to **2** via **3**.

(a) The reduction of **1** to **3**



(b) The reduction of **3** to **2**

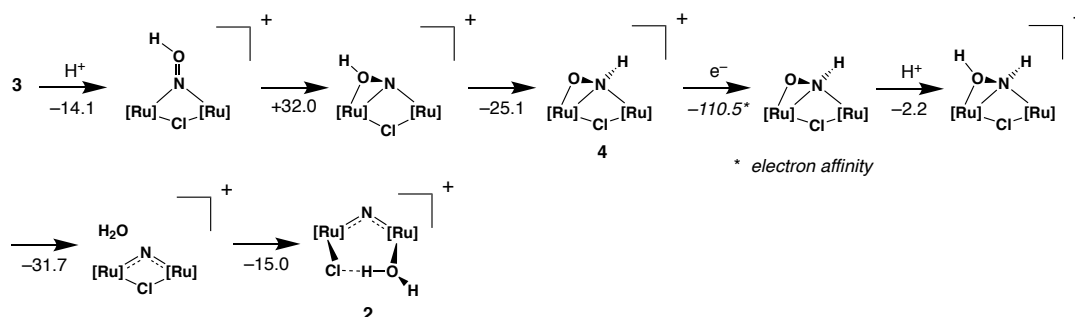


Fig. 2. A calculated reaction pathway for the transformation **1** to **2** via **3**.

【参考文献】

- [1] P. Stach *et al.* *J. Inorg. Biochem.* **79**, 381-385 (2000).
 [2] Y. Arikawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 842-847 (2018).
 [3] M. A. Alvarez *et al.* *Inorg. Chem.* **54**, 10536-10538 (2015).