

研究成果報告書

(国立情報学研究所民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		第8族遷移金属二核ユニットによる NO 還元サイクル			
研究テーマ (欧文) AZ		NO Reduction Cycle on Dinuclear Metal Complexes of Group 8			
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓)ア리카ワ	名)ヤスヒロ	研究期間 B	2008 ~ 2010 年
	漢字 CB	有川	康弘	報告年度 Y	2010
	ローマ字 CZ	Arikawa	Yasuhiro	研究機関名	長崎大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		長崎大学大学院生産科学研究科助教			
概要 EA (600 字 ~ 800 字程度にまとめてください)					
<p>NO(一酸化窒素)還元酵素は、地球上に存在する窒素循環サイクルにおける脱窒過程に含まれている金属酵素であり、2つの NO 分子から 2 電子および 2 つのプロトンにより、N<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub>O へと触媒的に変換する還元酵素である。この還元サイクルの機能を人工的に再現することを目的に研究を行っている。この還元サイクルにおいて、鍵となる 2 つの NO 分子による N-N カップリング二核ルテニウム錯体 1 を単離した。この N-N カップリング錯体 1 を使って NO 還元サイクルを達成するには、3つのステップが必要である。①ジカチオン性ジニトロシル錯体 2 から還元反応による N-N カップリング錯体 1 の生成、②N-N カップリング錯体 1 からオキソ架橋二核錯体 3 の生成を伴った N<sub>2</sub>O 分子の脱離、③オキソ架橋二核錯体 3 にプロトンおよび NO との反応によるジカチオン性ジニトロシル錯体 2 の再生である。各ステップについて調査し、①および②はすでに成功している。そこで、③の反応について調査を行った。</p> <p>オキソ架橋二核錯体 3 に HBF<sub>4</sub> を反応させることにより、ヒドロキソ架橋二核錯体 4 を単離した。<sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、プロトン化により反磁性から常磁性に変化していることが分かった。また、単結晶 X 線構造解析によりその構造を同定しており、Ru-O 間距離により、架橋酸素上にプロトン化していることが確認された。次に、ヒドロキソ架橋二核錯体 4 に HBF<sub>4</sub> を反応させ、アクア架橋錯体 5 の形成を行った。単離には至らなかったものの、系中においてアクア架橋が生成していることを、FAB-MS スペクトルで確認できた。そこで、その系中において発生させたアクア架橋錯体 5 を NO ガスと反応させたところ、ジカチオン性ジニトロシル錯体 2 が再生された。</p> <p>これにより、2NO+2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>→N<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O という還元サイクルを達成し、NO 還元酵素が行っている機能を再現することに成功した。</p>					
キーワード FA	一酸化窒素	還元サイクル	N-N カップリング	ルテニウム	

(以下は記入しないでください)

助成財団コード TA						研究課題番号 AA							
研究機関番号 AC						シート番号							

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい）									
雑誌	論文標題 GB								
	著者名GA		雑誌名GC						
	ページGF	~	発行年GE					巻号 GD	
雑誌	論文標題 GB								
	著者名GA		雑誌名GC						
	ページGF	~	発行年GE					巻号 GD	
雑誌	論文標題 GB								
	著者名GA		雑誌名GC						
	ページGF	~	発行年GE					巻号 GD	
図書	著者名HA								
	書名HC								
	出版者HB		発行年HD					総ページ HE	
図書	著者名HA								
	書名HC								
	出版者HB		発行年HD					総ページ HE	

欧文概要EZ

The global nitrogen cycle has been a topic of great interest, where significant reactions have been performed by some metalloenzymes. The bacterial nitric oxide reductase (NOR) is a component of this cycle, particularly in the denitrification processes of anaerobic bacteria. NORs catalyze the reduction of NO to N<sub>2</sub>O with the consumption of 2 electrons and 2 protons (NO reduction cycle; 2NO + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O). In this cycle, N-N coupling of two NO ligands on transition metals is thought to be key intermediate.

N-N coupling of NO ligands on dinuclear ruthenium complex **1** has been found. Interestingly, the N-N bond of **1** was cleaved by chemical oxidation, affording dicationic dinitrosyl complex **2**, and reformed by chemical reduction, showing reversibility of the N-N bond. Moreover, treatment of **1** with the protic acid afforded oxido-bridged dinuclear ruthenium complex **3** with evolution of N<sub>2</sub>O, indicating NOR activity. In connection with this, we report here double protonation of **3** and subsequent treatment with NO, affording **2**. This indicates completion of NO reduction cycle on dinuclear ruthenium complex.

Treatment of the oxido-bridged dinuclear ruthenium complex **3** with 1 equiv of HBF<sub>4</sub> in diethyl ether gave hydroxido-bridged dinuclear ruthenium complex **4**. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of **4** indicates paramagnetism, although the NMR spectra of **3** show diamagnetic nature. Finally, the structure of **4** was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. Additional protonation of **4** should give aqua-bridged dinuclear ruthenium **5**. Isolation of **5** was failed, probably because of easy deprotonation. However, its formation in the reaction mixture was detected by FAB-MS spectroscopy. Thus, after treatment of **4** with HBF<sub>4</sub>, the reaction mixture was exposed to NO to give **2**.

This success leads to completion of NO reduction cycle on dinuclear ruthenium complex.