

Unprecedented N-N coupling of NO ligands on dinuclear ruthenium complexes and their application to NO reduction cycle

生産科学研究科 環境科学専攻 助教 有川 康弘
(派遣期間：平成22年12月14日～平成22年12月20日)

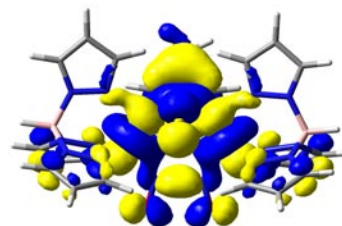
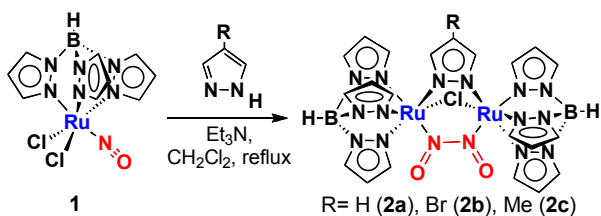
二核ルテニウム錯体上でのNO配位子の先例のないN-Nカップリング反応およびそれを用いたNO還元サイクルについて口頭発表を行った。

1. 国際会議の概要

本国際会議は、2010 環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM 2010)という名称であり、環太平洋化学会に属する科学者および技術者の間で、化学に関する情報の伝達交流を促進するため、これら科学者および技術者が一堂に会して、化学および工業化学の分野における最新の研究成果を発表討議する。

2. 発表内容と成果

・ハイドロトリスピラゾリルボラト(Tp)配位子を有するニトロシルルテニウム錯体 $\text{TpRuCl}_2(\text{NO})$ (**1**)を、 Et_3N 存在下ピラゾールと反応させることで、ピラゾラトおよびクロライド配位子で架橋された二核ルテニウム錯体 **2** を単離した。IR スペクトルにより、 $\nu(\text{NO})$ は原料錯体 **1** に比べて大きく低波数シフトしていた。興味深いことに錯体 **2** は、2つのNO分子がN-Nカップリングした珍しい構造をとっている。



DFT計算 HOMO for the calculated complex **2c**

る。X線構造解析の結果、そのN-N間距離は1.861(3) Åと異常な距離となっていた。しかし、DFT計算を行ったところ、そのN-N間に結合性相互作用の存在が確認された。

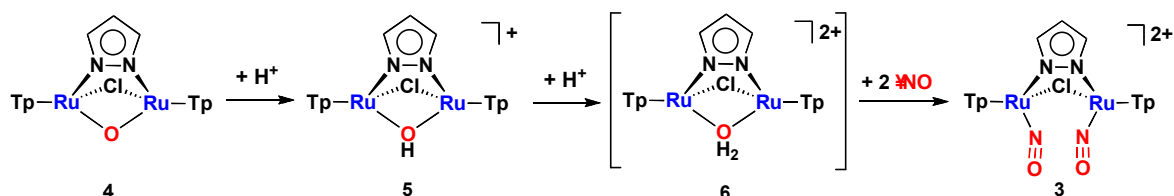
さらにN-Nカップリング錯体 **2** をもとに、図のような還元サイクルを達成することに成功した。

① N-Nカップリング錯体 **2** に AgBF_4 などの酸化剤と反応させると、N-N結合が切断されたジニトロシル錯体 **3** が単離された。この錯体についてもX線構造解析によりその構造を明らかにしたところ、N-N間距離は3.007(9) Åとなっており、もはや結合性相互作用は

見られなかった。また、IR スペクトルにおける $\nu(\text{NO})$ も大きく高波数シフトしており、直線型ニトロシルへと変化していた。また、この錯体 **3** に Zn を用いて還元させると、元の N-N カップリング錯体 **2** に戻った。CV により、2 電子分の可逆な酸化還元波を確認した。

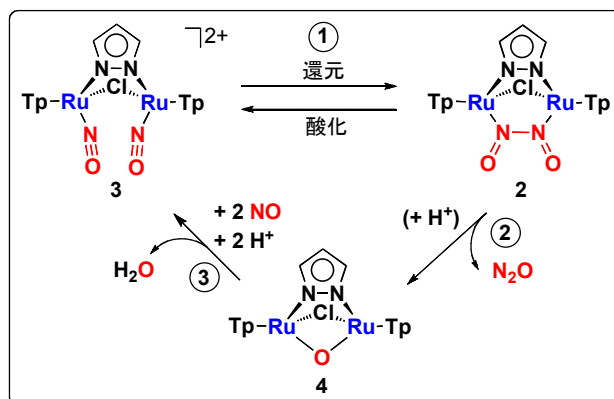
② N-N カップリング錯体 **2** にプロトンを作作用させると、酸化されたジニトロシル錯体 **3** とともに酸素架橋二核錯体 **4** が単離された。さらに、この反応において N_2O 分子の発生がガスクロマトグラフにより検出された。

③ 酸素架橋二核錯体 **4** に HBF_4 を反応させることにより、ヒドロキソ架橋二核錯体 **5** を単離した。この錯体にさらに HBF_4 を加え系中にアクア架橋二核錯体 **6** を発生させて、NO ガスと反応させることにより、ジニトロシル錯体 **3** が得られた。

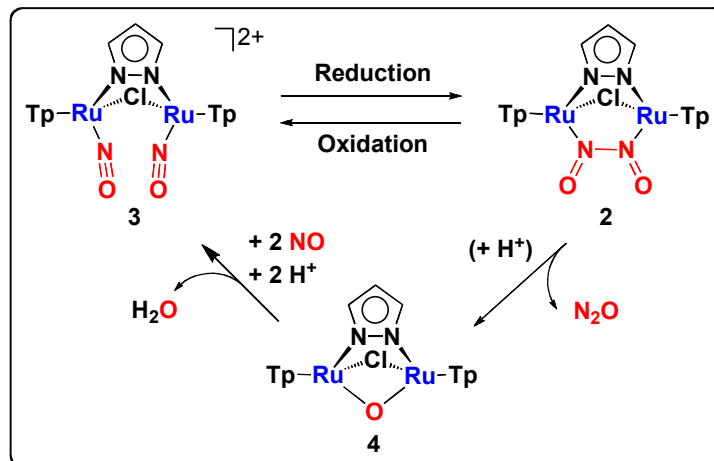
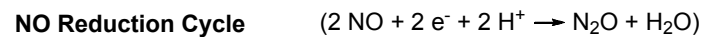


これらの反応により、 $2 \text{ NO} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ という還元サイクルを段階的に達成した。この還元サイクルは、バクテリア内に存在する一酸化窒素還元酵素が行っている機能と同じであり、そのサイクルを再現することに成功した。

NO 還元サイクル ($2 \text{ NO} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)



• Unprecedented N-N coupling of two nitrosyl ligands on dinuclear complexes was discovered. The N-N coupled complex $(\text{TpRu})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pz})\{\mu\text{-N(=O)-N(=O)-}\kappa^2\}$ ($\text{Tp} = \text{BH}(\text{pyrazol-1-yl})_3$) (**2**) was prepared from the reaction of $\text{TpRuCl}_2(\text{NO})$ (**1**) with pyrazole in the presence of Et_3N . Complex **2** was treated with AgBF_4 to give $[\{\text{TpRu}(\text{NO})\}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pz})](\text{BF}_4)_2$ (**3**). On the other hand, complex **3** was treated with Zn powder afforded complex **2**. Complex **2** was transformed into oxido-bridged dinuclear complex $(\text{TpRu})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pz})(\mu\text{-O})$ (**4**) (21% yield) besides **3** (43% yield), by treatment with HBF_4 in CH_2Cl_2 . Concomitantly, evolution of N_2O was gas-chromatographically detected. Complex **4** was protonated by HBF_4 to give hydroxido-bridged dinuclear complex $[(\text{TpRu})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pz})(\mu\text{-OH})]\text{BF}_4$ (**5**). Moreover, for **5**, additional protonation, followed by exposure to NO gas, reproduced complex **3**. It is noteworthy that these indicate achievement of NO reduction cycle ($2 \text{ NO} + 2 \text{ e}^- + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) and reproduction of the function of bacterial nitric oxide reductase.



3. 今後の展望と感想

二核ルテニウム錯体上において、2つのNO分子によるN-Nカップリング反応を見出した。このようなカップリング様式はこれまでに例がなく、非常に珍しい。また、このN-Nカップリング錯体を利用することにより、NO還元サイクル($2 \text{ NO} + 2 \text{ e}^- + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)を段階的であるが達成した。これは、バクテリアに存在するNO還元サイクルを再現したことを意味する。今後の展望として、これらNO還元サイクルを触媒的に達成することが望まれる。そのためには、各ステップの効率化、特にN₂O分子の脱離のステップの効率化が必要となる。また、この二核錯体反応場の概念を用いて、NO分子以外の小分子の活性化への展開も望まれる。近接した位置に2つの小分子を配置させれば、特異な結合の発現が期待される。

今回の海外派遣により、現在、世界中に行われている最先端の研究を聞くことができた。また、なによりいろいろな研究者と交流することができ、非常にいい経験であった。