

# 銅錯体による一酸化窒素還元機構の機構解明

○亀谷 陽平<sup>1</sup>、阿部 司<sup>2</sup>、塩田 淑仁<sup>1</sup>、吉澤 一成<sup>1</sup> (<sup>1</sup>九大先導研、<sup>2</sup>東大院総合文化)

**【研究背景】** 一酸化窒素 (NO) から亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) への還元 (NO 還元) は、窒素循環、生体反応および排ガス浄化触媒に関わる重要な反応である。自然界における NO 還元は NO 還元酵素 (NOR) によって触媒される。現在までに、Fe および Cu を活性点とする NOR が報告されている。これに伴い、NOR を模した遷移金属錯体の合成およびその反応性に関する研究が数多く行われてきた。本研究では、過去に報告された二核銅錯体による NO 還元<sup>1</sup> に注目し、その反応機構を密度汎関数理論 (DFT) 計算により明らかにすることを目的とする。<sup>2</sup>

**【計算手法】** DFT 計算による構造最適化には Gaussian16 プログラムを用いた。使用した汎関数および基底関数はそれぞれ B3LYP-D3 と D95\*\*基底 (H, C, N, O 原子)、Wachters-Hay 基底 (Cu 原子) である。系全体の電荷は+2、考慮した多重度は閉殻一重項、開殻一重項および三重項である。また、分極連続体モデルを用いてテトラヒドロフラン (誘電率  $\epsilon=7.4257$ ) の溶媒効果を取り入れた。エネルギーはすべて 298.15 K でのギブズ自由エネルギーで表される。

**【結果・考察】** 計算結果から得られた反応機構および電子移動の様子を図 1 に示す。本反応は (1) N-N 結合の生成、(2) N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の異性化、(3) N-O 結合の開裂の 3 ステップから成る。

出発錯体では 2 分子の NO が 2 つの銅中心にエンドオン型で配位する。このときの N-N 距離は 3.319Å、Cu-Cu 距離は 3.893Å であり、NO 間の相互作用は小さい。最初に片方の Cu 原子から 1 電子が NO に移動することで N-N 結合(1.417Å)を持つ中間体を生成する。この反応の活性化エネルギーは 21.8 kcal/mol である。N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配位子の形式電荷は-1 で NO 部分の配位様式がエンドオンからサイドオンへ変化する。次の N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配位子の異性化は N-N 結合を軸とした回転に相当する。この反応の遷移状態では、N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の電子が Cu 原子にいったん戻ることによって、N-N 間の結合次数を減少させるため、N-N 結合の回転障壁が下がる。その結果、活性化エネルギー 14.0 kcal/mol となった。電子配置に注目すると、2 つの Cu 原子の価数は遷移状態で 1 価、1 価の開殻一重項が最安定となる。反応後は片方の Cu 原子から 2 電子が移動して 1 価、3 価となるが、不安定であるため、Cu 間の電荷移動により 2 価、2 価の開殻一重項もしくは三重項が基底状態となる。最後のステップは架橋された O 原子と隣接した N 原子との結合が切断されて、N<sub>2</sub>O 分子を生じる。この活性化エネルギーは 7.4 kcal/mol であり、容易に N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 配位子の N-O 結合を切断していることが分かる。

DFT 計算の結果、N-N 結合の生成が反応の律速段階であり、N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の異性化は複雑な電荷移動を経て進行することが示された。

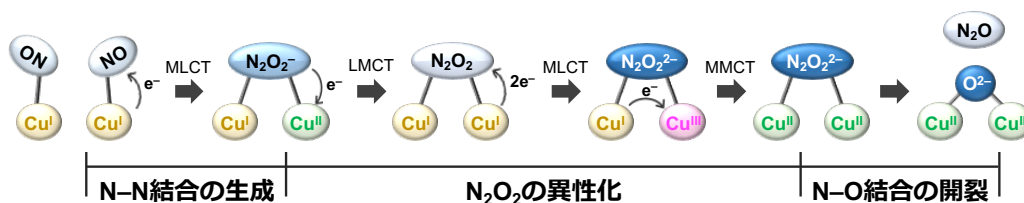


図 1. DFT 計算により得られた NO 還元機構

## 【引用文献】

1. Tao, W.; Bower, J. K.; Moore, C. E.; Zhang, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 10159-10164 (2019).
2. Kametani, Y.; Abe, T.; Yoshizawa, K.; Shiota, Y. *Dalton Trans.*, **51**, 5399-5403 (2022).