

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05813

研究課題名(和文) 二核錯体上での亜硝酸イオン還元サイクルの開発

研究課題名(英文) Development of nitrite reduction cycle on dinuclear complexes

研究代表者

有川 康弘 (ARIKAWA, Yasuhiro)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30346936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：7つのプロトンおよび6電子により、亜硝酸イオン(NO_2^-)をアンモニアへと変換する亜硝酸イオン還元サイクル($\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$)を、二核ルテニウム錯体を用いて段階的に達成した。これは、自然界に存在する亜硝酸還元酵素の機能を再現したことになる。この還元サイクルにおいて最も注目すべきは、屈曲型ニトリド配位子を有する二核ルテニウム錯体を単離したことである。この錯体の配位子置換反応も調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微生物による自然界での窒素循環サイクルでは、空気中にほぼ無尽蔵に存在する窒素分子が形を変えて循環しており、アミノ酸等に含まれる窒素原子の究極的な原料は空気中の窒素分子であるため、生物にとって必須のサイクルである。このサイクルの中に亜硝酸還元酵素が含まれており、亜硝酸イオンをアンモニアまで還元している。これは、富栄養化の軽減などに関連しており、非常に重要な反応である。この反応を、人工的に金属錯体を使って再現した。

研究成果の概要(英文)：We achieved a stepwise nitrite (NO_2^-) reduction cycle based on a dinuclear ruthenium complex. This cycle means conversion of nitrite to NH_3 and two H_2O using six electrons and seven protons ($\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$), demonstrating the reproduction of the function of nitrite reductase.

In this cycle, an unique bent-type nitride-bridged dinuclear complex was isolated. Ligand exchange reactions of its complex were also investigated.

研究分野：錯体化学

キーワード：亜硝酸イオン 還元サイクル ニトリド アンモニア 金属酵素 二核錯体 ピラゾリルボラト ルテニウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自然界における窒素循環サイクルは、生命が創りあげた偉大な触媒サイクルである。この触媒サイクルは、いくつかの段階から成り立っており、それぞれの過程において金属酵素が作用している。これら金属酵素の作用から学び、その機能を模倣することは非常に意義深く、またさらにそれらを凌駕する触媒サイクルが達成されれば、革新的な触媒の創製へとつながる。我々はこれまで、窒素循環サイクルの一部である一酸化窒素還元酵素(NOR)に着目してきた。

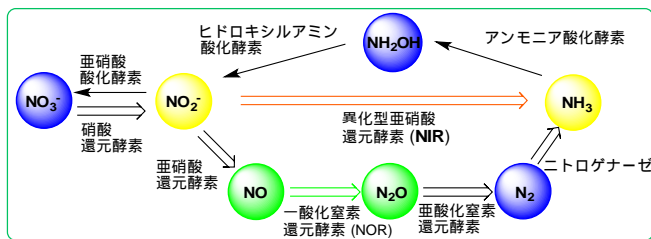


図 窒素循環サイクル

NOR は、2 分子の NO と 2 つのプロトンおよび 2 電子により、N₂O と H₂O へと変換している。活性部位は、ヘム鉄および近接した位置に存在するノンヘム鉄の 2 つの金属からなる二核錯体である。そこで、この二核錯体をまねて、金属としてはルテニウムを使い、2 分子の NO を N₂O へと変換する NO 還元サイクルに世界で初めて成功した。

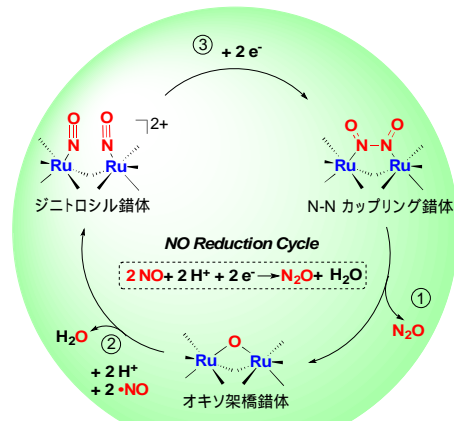
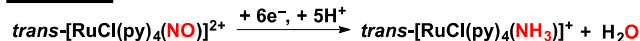


図 我々が達成したNO還元サイクル

次なるターゲットとして、亜硝酸イオン(NO₂⁻)からアンモニウムイオン(NH₄⁺)へと変換する亜硝酸還元酵素(NIR)に着目した。NIR の活性部位は単核のヘム鉄であり、NO₂⁻を 8 つのプロトンおよび 6 電子により、NO を放出することなく一気にアンモニウムカチオン(NH₄⁺)へと変換している。そこで、この NIR の機能の再現を目標とした。

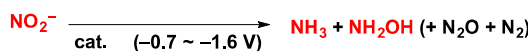
先行研究として、1982 年 F. Bottomley らによってルテニウム錯体上の NO 配位子が電気化学的還元により、アンモニア配位子に変換されることが報告され、その後いくつかのルテニウム錯体でも変換できることが報告されている。

Coulometry



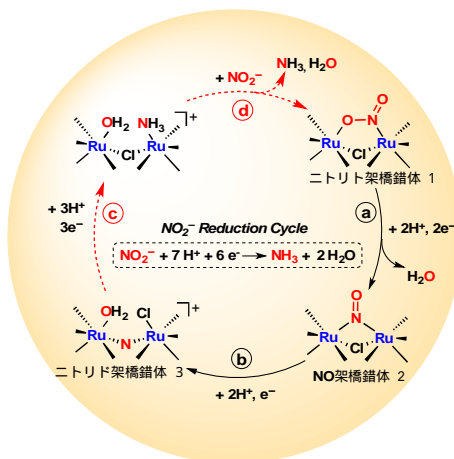
F. Bottomley, M. Mukaida, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 1933-1937.

Electrocatalytic



2. 研究の目的

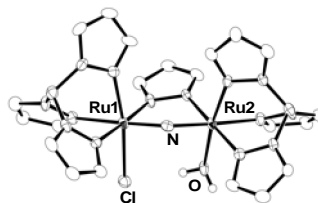
本研究では、我々がこれまで用いてきた二核ルテニウム錯体を反応場とし、NIR の機能である亜硝酸イオン(NO₂⁻)からアンモニアへの変換を合成化学的に達成させることを目的とする。具体的には、右図の亜硝酸イオン還元サイクルの合成化学的な達成を目標とする。我々はすでに、ニトリト架橋錯体 1 の合成単離に成功している。また、この錯体 1 の還元反応により NO 架橋錯体 2 へと変換し(a)、さらに錯体 2 のプロトン化反応によりニトリド(N³⁻)架橋錯体 3 への変換に成功している(b)。そこで、この錯体 3 のプロトン化および還元によりアンモニアを発生させ(c)、さらにニトリト架橋錯体 1 へ戻すこと(d)を目的とする。



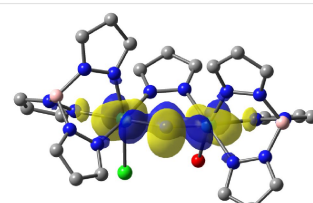
3. 研究の方法

(1) ニトリド架橋錯体 3 から還元およびプロトン化によるアンモニア錯体の合成

DFT 計算(右図: LUMO の軌道)からも示唆されているように、ニトリド架橋錯体 3 は還元により、窒素上の塩基性の増加が予想される。そのため、ニトリド架橋錯体 3 への還元およびプロトン化により、アンモニアへの変換が容易になると思われる。そこで、アンモニア錯体を定量的に発生させるため、いろいろな還元剤とプロトン化剤



ニトリド架橋錯体3のORTEP図



DFT計算(ニトリド架橋錯体3のLUMO)

との組み合わせ等を調査する。アンモニア錯体の単離が困難な場合、インドフェノール法でアンモニアの定量を行う。

(2) 亜硝酸イオン還元サイクルの各ステップの精査

アンモニア錯体と亜硝酸イオンとの反応によりニトリト架橋錯体 **1** へ戻す

合成に成功したアンモニア錯体と亜硝酸塩との反応を行い、ニトリト架橋錯体 **1** への変換を試みる。想定されるアンモニア錯体はカチオン錯体であるので、亜硝酸塩との反応はスムーズに進行すると思われる。ただし、溶媒の選択が重要かもしれない。

ニトリト架橋錯体 **1** からニトリド架橋錯体 **3** へ一気に変換する

触媒反応への展開のため、NO 架橋錯体 **2** を単離することなく、ニトリト架橋錯体 **1** からニトリド架橋錯体 **3** への変換が可能かどうか調査する。還元剤とプロトン化剤の組み合わせや導入するタイミングなどを検討し、最適化を図る。

4. 研究成果

我々はすでに亜硝酸イオン還元サイクルの一部である、ニトリト架橋錯体 **1** から NO 架橋錯体 **2** および NO 架橋錯体 **2** からニトリド架橋錯体 **3** への変換を達成している。そのため、最終ステップであるニトリド架橋錯体 **3** からニトリト架橋錯体 **1** への変換反応を行なった。

DFT 計算(LUMO の軌道)からも示唆されているように、ニトリド架橋錯体 **3** は還元により、窒素上の塩基性の増加が予想される。そのため、ニトリド架橋錯体 **3** への還元およびプロトン化により、アンモニアへの変換が容易になると思われる。そこで、ニトリド架橋錯体 **3** の還元およびプロトン化を行った。様々な反応条件を検討した結果、CH₂Cl₂ 中ニトリド架橋錯体 **3** を還元剤として[Cp*₂Fe]およびプロトン化剤として HBF₄ を用いて反応させたところ、アンモニア錯体は単離できなかったが、アンモニアの発生を確認した(収率 41%;インドフェノール法で定量)。さらに、[ⁿBu₄N][NO₂]存在下で反応させることにより、ニトリト架橋錯体 **1** への変換を達成した。これにより、亜硝酸イオン還元サイクルが達成された(NO₂⁻ + 7H⁺ + 6e⁻ → NH₃ + 2H₂O)。

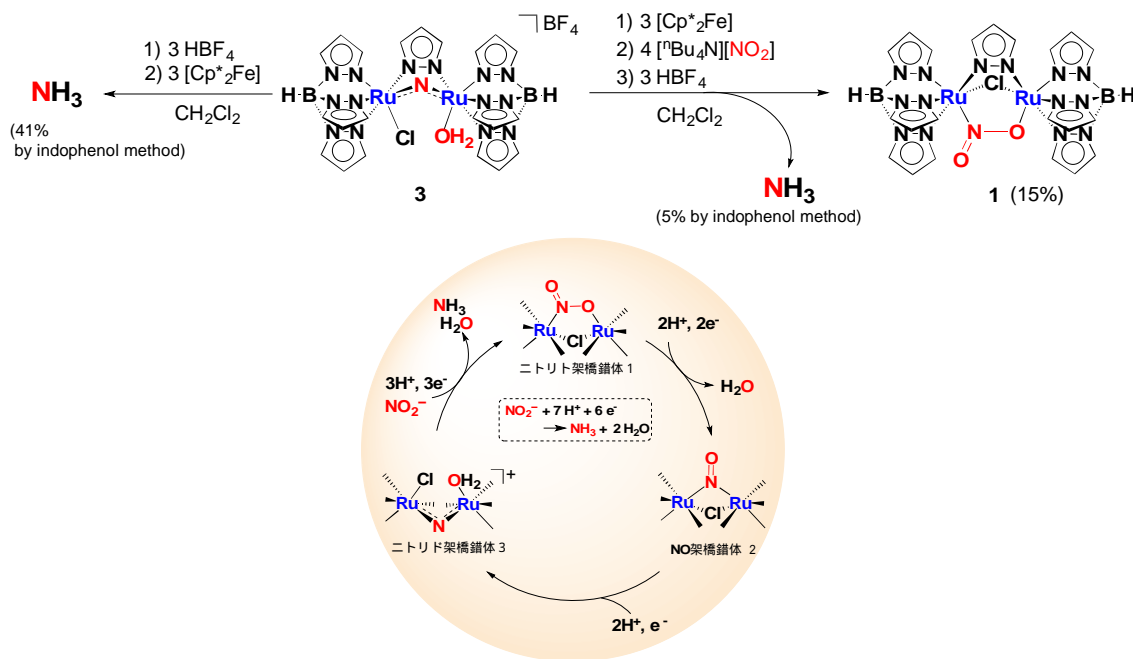
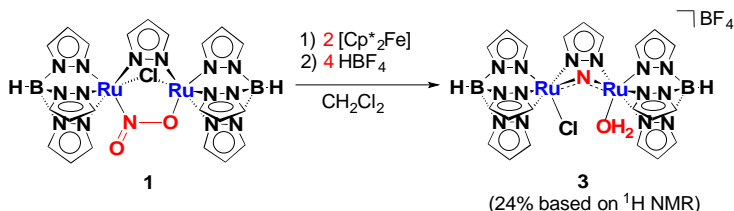


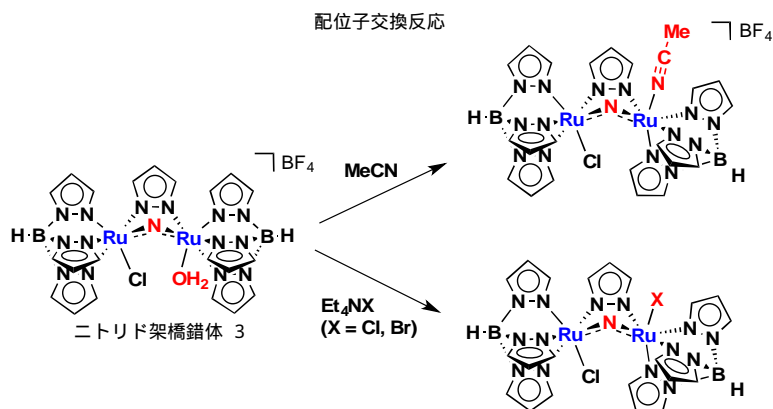
図 達成した亜硝酸イオン還元サイクル

また、NO 架橋錯体 **2** を単離することなく、ニトリト架橋錯体 **1** からニトリド架橋錯体 **3** への変換にも成功している。



亜硝酸イオン還元サイクルの DFT 計算を行ったところ、ニトリト架橋錯体 **1** から NO 架橋錯体 **2** への変換は、発エルゴニックに進行することが分かった。また、NO 架橋錯体 **2** からニトリド架橋錯体 **3** への変換は、当初想定した反応機構とは異なる経路で反応が進行していることが分かった。

単離したニトリド架橋錯体 **3** は、珍しい屈曲型の構造様式をとっているため、架橋ニトリド配位子の反応性には興味もたれる。特に、DFT 計算から示唆されたように、求電子反応が期待される。しかし、ニトリド架橋錯体 **3** には、置換されやすいアクア配位子が配位しているため、架橋ニトリド配位子の反応性を調査するためには、置換されにくい配位子への交換反応が必要となる。そこで、アセトニトリルやチオシアネートアンモニウムと反応させ、配位子交換反応を行った。どちらも反応は進行し、アセトニトリルやイソチオシアネートが配位した錯体を得られた。アセトニトリル錯体では、単結晶 X 線構造解析に成功し、その構造を明らかにしたところ、出発錯体のクロリド配位子とアクア配位子はシソイドの配置であったが、得られた錯体のクロリド配位子とアセトニトリル配位子はトランスイソイドの配置であることがわかった。さらに、アセトニトリルやイソチオシアネート配位子よりもそれら自身が反応しにくいクロリドあるいはプロミド配位子の導入に成功し、プロミド錯体では X 線構造解析に成功した。アセトニトリル錯体と同様に、プロミド配位子と元のクロリド配位子とはトランスイソイドの配置であることがわかった。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Arikawa Yasuhiro, Hiura Junko, Tsuchii Chika, Kodama Mika, Matsumoto Naoki, Umakoshi Keisuke	4. 巻 47
2. 論文標題 A synthetic NO reduction cycle on a bis(pyrazolato)-bridged dinuclear ruthenium complex including photo-induced transformation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7399 ~ 7401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01208C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Arikawa Yasuhiro, Otsubo Yuji, Fujino Hiroki, Horiuchi Shinnosuke, Sakuda Eri, Umakoshi Keisuke	4. 巻 140
2. 論文標題 Nitrite Reduction Cycle on a Dinuclear Ruthenium Complex Producing Ammonia	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 842 ~ 847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b12020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhiro Arikawa, Yuji Otsubo, Tomofumi Nakayama, Naoto Mitsuda, Shinnosuke Horiuchi, Eri Sakuda, Keisuke Umakoshi	4. 巻 490
2. 論文標題 Arrangement of a NO ligand and the neighboring sulfur-containing species on a dinuclear ruthenium complex by ligand substitution and linkage isomerism of a dimethyl sulfoxide ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 45 ~ 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2019.02.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 辻田 佑介・長岡 拓弥・竹本 頌子・有川 康弘・堀内 新之介・作田 絵里・馬越 啓介
2. 発表標題 カルコゲン間化合物が架橋した二核ルテニウム錯体の合成および反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihito Egi, Kei Ikeda, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Yasuhiro Arikawa, Kazunari Yoshizawa
2. 発表標題 Theoretical Study on the Reduction of Nitrite to Ammonia on a Diruthenium Complex
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Arikawa, T. Nagaoka, N. Takemoto, S. Horiuchi, E. Sakuda, and K. Umakoshi
2. 発表標題 Preparation and Reactivities of a cis-1,2 End-On Sulfur Monoxido Bridged Dinuclear Ruthenium Complex
3. 学会等名 65th Symposium on Organometallic Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江木晃人, 池田京, 田中宏昌, 塩田淑仁, 有川康弘, 吉澤一成
2. 発表標題 二核ルテニウム錯体を用いた亜硝酸還元の理論的研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Arikawa, Y. Otsubo, H. Fujino, S. Horiuchi, E. Sakuda, K. Umakoshi
2. 発表標題 Synthetic Nitrite Reduction Cycle on a Dinuclear Ruthenium Complex Producing Ammonia
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Arikawa, H. Fujino, Y. Otsubo, S. Horiuchi, E. Sakuda, K. Umakoshi
2. 発表標題 Formation of Ammonia by Reduction of Nitrito on a Dinuclear Ruthenium Complex
3. 学会等名 64th Symposium on Organometallic Chemistry
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤野大貴、中山智文、大坪裕司、有川康弘、堀内新之介、作田絵里、馬越啓介
2. 発表標題 二核ルテニウム錯体上での亜硝酸イオンからアンモニアへの還元
3. 学会等名 錯体化学第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasuhiro Arikawa, Yuji Otsubo, Hiroki Fujino, Shinnosuke Horiuchi, Eri Sakuda, Keisuke Umakoshi
2. 発表標題 Nitrite Reduction to Ammonia on a Dinuclear Ruthenium Complex
3. 学会等名 IRCCS-JST CREST Joint Symposium "Chemical sciences facing difficult challenges" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中山智文、藤野大貴、有川康弘、堀内新之介、作田絵里、馬越啓介
2. 発表標題 Tp配位子を有する二核ルテニウム錯体上での亜硝酸イオン還元サイクルの研究
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Arikawa
2. 発表標題 Synthetic Nitrite Reduction Cycle on a Ruthenium Complex Producing Ammonia
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of KCS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihito Egi, Kei Ikeda, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Yasuhiro Arikawa, Kazunari Yoshizawa
2. 発表標題 Theoretical Study on a Mechanism of Nitrite Reduction on a Diruthenium Platform
3. 学会等名 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC15) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akihito Egi, Kei Ikeda, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Yasuhiro Arikawa, Kazunari Yoshizawa
2. 発表標題 Theoretical Study on a Mechanism of Nitrite Reduction on a Diruthenium Platform
3. 学会等名 66th Symposium on Organometallic Chemistry
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻田 佑介, 長岡 拓弥, 竹本 頌子, 有川 康弘, 堀内 新之介, 作田 絵里, 馬越 啓介
2. 発表標題 インターカルコゲン化合物が架橋した二核ルテニウム錯体の合成および反応性
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有川 康弘
2. 発表標題 二核ルテニウム錯体を用いた亜硝酸イオン還元サイクル
3. 学会等名 九州錯体化学懇談会 50周年記念シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 研志良・辻田 佑介・有川 康弘・堀内 新之介・作田 絵里・馬越 啓介
2. 発表標題 硫黄の酸化物およびオキソアニオンが架橋した二核ルテニウム錯体の合成および反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長崎大学大学院工学研究科 化学・物質工学コース 錯体化学研究室 http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/sakutai/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考