銅錯体による一酸化窒素還元反応に関する理論的研究

（九大先導研）○豊嶋凌我・亀谷陽平・塩田淑仁・吉澤一成

Theoretical study of reduction of NO to N_2O catalyzed by a copper complex

(*IMCE, Kyushu Univ.*) ○Ryoga Toyoshima, Yohei Kametani, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa

Reduction of nitric oxide (NO) into nitrous oxide (N_2O) is an important chemical reaction in the nitrogen cycle, physiology, and exhaust gas purification. In the nitrogen cycle, NO reduction is catalyzed by NO reductase (NOR). In this process, two NO molecules react with two protons and two electrons to form an N_2O molecule and a water molecule. ($2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$) Karlin and co-workers recently reported the first example of a copper-only NOR model with in-built, acidic H-bonding functionalities. However, the reaction mechanism is still unknown.[1] The reaction mechanism of NO reduction by copper complexes was determined by our DFT calculations and consists of three steps: (1) N_2O_2 formation, (2) $H_2N_2O_2$ formation, and (3) N_2O formation. Only reactions (1) and (2) involved in the copper complex. Reaction (3) corresponds to the self-decomposition of $H_2N_2O_2$. Our DFT calculations indicate that the role of the copper complex is the formation of $H_2N_2O_2$ by reduction and protonation of two NO molecules.

Keywords : Nitric Oxide Reduction; Copper Complex; DFT Calculation; Transition State

一酸化窒素（NO）の亜酸化窒素（N_2O）への還元（NO 還元）は窒素循環、生理反応、排ガス浄化に関わる重要な化学反応である。窒素循環における NO 還元は NO 還元酵素（NOR）によって達成される。NOR は 2 つの NO 分子にプロトン、電子をそれぞれ 2 つ反応させることで N_2O 分子と水分子をそれぞれ 1 つ生成する($2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$)。過去にプロトン供与能を持つ銅錯体による NO 還元が報告されているが、その反応機構は明らかになっていない [1]。そこで本研究では、量子化学計算を用いて銅錯体による NO 還元の反応機構を決定した。計算結果から、本反応は（1）N_2O_2 生成、（2）$H_2N_2O_2$ 生成、（3）N_2O 生成の 3 つの段階を経て進行することが示された（Figure 1）。銅錯体が関与する反応は（1）と（2）のみであり、（3）は $H_2N_2O_2$ 分子の自己分解によって起こる。このことから、本反応における銅錯体の役割は $H_2N_2O_2$ 生成であることが示された。

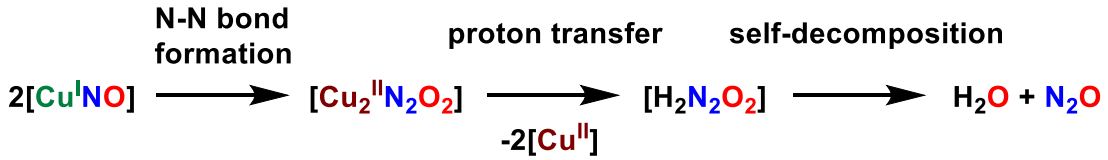

Figure 1. Calculated reaction pathway of nitric oxide reduction by the copper(I) complex.

1) G. B. Wijeratne, M. Bhadra, M. A. Siegler, and K. D. Karlin Copper(I) Complex Mediated Nitric Oxide Reductive Coupling: Ligand Hydrogen Bonding Derived Proton Transfer Promotes N_2O(g) Release. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17962-17967.

© The Chemical Society of Japan