



Fix Nitrogen

中 村 晃*

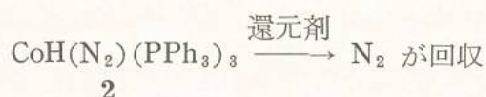
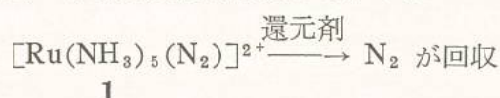
これは、Stanford 大学化学部の J. P. Collman 教授が、学生の研究テーマとしてよく言う言葉である。Collman 教授は窒素 (N_2) のイリジウム錯体 ($IrCl(N_2)(PPh_3)_2$) を合成した方で、その後窒素固定 (Nitrogen Fixation) に興味を持たれているのである。研究テーマは誰にでもわかり易いものが良い。その点窒素固定は夢の多いもので、錯体触媒を研究している者にとってやりたくなる主題である。

空気の 80% を占める窒素は化学的に不活性で、生体に必要な窒素資源に変えるのには、高温・高圧下での固体触媒が必要である。もっと穏かな条件で窒素をアンモニアへ化学変化させるには新しい触媒を発見せねばならない。もし発見できれば、現在のアンモニア合成工場は、なくなり、省エネ型の小ぎれいな新型プラントに変わるであろう。将来必ず迫ってくる食糧危機にも窒素肥料の心配がなくなる訳である。そこで、“Fix Nitrogen (空中窒素を固定せよ)” ということになる。

しかし、世界中でのこの方面での研究にもかかわらず、常温・常圧で窒素分子 (N_2 , dinitrogen とおもう) を触媒的に効率よく還元し、アンモニア (NH_3) にかえる 新型触媒はまだ現れず、まだ“夢の触媒”である。 N_2 はこれまで化学的に不活性で、常温常圧で鉄やコバルトの化合物とは全く反応しないと思われてきた。しかし、1965年ルテニウム(II)やコバルト(I)錯体が窒素分子を容易に結合し、窒素錯体 (dinitrogen complex) を生じることが見出され、世界中の化学者が、「窒素分子の化学的活性化」に大きな夢を抱くようになった。

その後、窒素錯体の研究が各国で熱心に調べられ、特に金属に結合した窒素を水素で NH_3

まで還元する試みがくりかえし行われた。しかし初期に得られたルテニウム・窒素錯体(1)から NH_3 を生じたという報告は誤りであったし、わが国ではじめて作られたコバルト錯体(2)の水素化反応も成功しなかった。



生物的窒素固定の基礎研究も1962年アメリカで窒素固定酵素、ニトロゲナーゼ、が単離されてから各国で熱心に行われ、活性部位に鉄、モリブデン、無機硫黄が存在することが明らかとなった。そこでモリブデンの窒素錯体の研究が重要となり、わが国ではじめてモリブデンのホスフィン錯体が、窒素を結合することが見つかりその後、英国でも類似の錯体が次々と合成された。

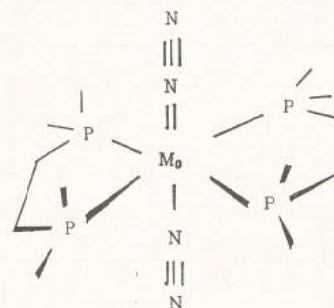
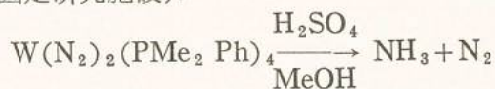


図1 モリブデン窒素錯体の構造

これらの錯体は意外に安定で、このような作り易いものが、見逃されてきたことは「窒素の化学がまだよく判ってなかった」と思われ、さらに一層研究の夢をふくらませた。いろいろの試薬が、モリブデンやタングステンの窒素錯体に反応させられた。タングステンは、化学的にモリブデンと似ているが、一層強く窒素を結合する。これをメタノール中で硫酸を作用させた

*中村晃 (Akira NAKAMURA) 阪大理学部、高分子学科、教授、理博、有機金属化学

とき、窒素から 1 モルのアンモニアが生成した (1975年 J. Chatt ら, 英国 Sussex 大学, 窒素固定研究施設)。



反応は N_2 へのプロトン化反応 (H_2SO_4 から生じる H^+ が N_2 に結合する反応) によって進行し, $\text{N}\equiv\text{N}$ 三重結合が還元的に切断するという化学的に驚くべき事実を含んでいる. この発表 (Nature 誌, 1975年 1月) は, 直ちに報道関係の注目を集め, ロンドンの The Times に「Fuel-Saving Way to make Fertilizer (Jan 3, 1975)」として掲載され, 世界各地へと情報が流された. Farmer's Weekly には「Cheaper Nitrogen by 1990 (Jan. 10, 1975)」のようにバラ色の夢実現と書かれ, 大きな反響が起こった.

ふくらみすぎた期待は, 窒素錯体が 1 回しか NH_3 を生成せず, また元の窒素錯体にもどすのが容易でない事実の前にはかなく消え, この種の科学記事の難しさをさらけ出した.

この発表の少し以前にカリフォルニア大学サンディエゴ校の G. N. Schrauzer 教授の “Molybdothiol” 触媒も, N_2 の還元触媒となるということで注目された. これは MoO_4^{2-} に有機チオールを加えた簡単なもので, 還元剤として NaBH_4 を水溶液として加えている. よくデータを調べて見ると, 生成した NH_3 は加えた MoO_4^{2-} のモル量の数百分の一であり, 触媒的に NH_3 ができたのではなかった. Schrauzer 教授はその後 10 年にわたり, この系にいろいろな化合物を加え, 天然系に複雑さの点で迫る試みを行い, 1979 年には, 蛋白質の代用としてインシュリンを加え, 最高の NH_3 収率を得たと報告した. ソ連の Shilov 教授はバナジウム化合物による N_2 の還元反応を研究し, かなりの量の NH_3 を得ていたが, Schrauzer 教授の「触媒」に強烈な反論をあげた. 全く再現性がないというのである. 結局, Schrauzer グループ以外は, 完全に再現したという報告は今もって現れず, ここでも夢が消えつつある. Schrauzer 教授はまた TiO_2 のような固体に強い光を照射し, N_2 から NH_3 が生じたと発表 (1977 年), 折からの太陽エネルギー利用の波に乗って

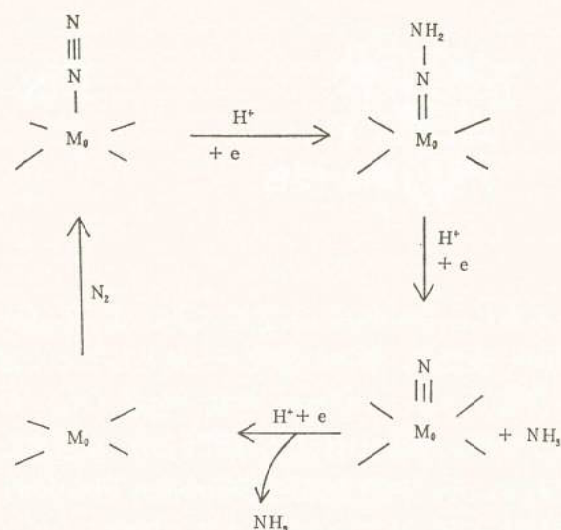


図2 モリブデン上での窒素固定サイクル (推定)

注目された. しかし, この方法も再現性が問題となった. 少量の鉄などの不純物が必要らしいのである. 詳しい実験の記載が待たれている.

われわれの研究室では, 窒素錯体の反応に興味を持ち, 高分子にかこまれた環境での窒素固定サイクルを調べている. 窒素固定酵素でのモリブデンの役割は N_2 を結合し, これに水素イオンを結合させて還元的に切断し NH_3 とするものと思われるが, 残った N 原子はモリブデンと強く結合し, モリブデン・ニトリド錯体 (一般式, $\text{Mo}\equiv\text{N}(\text{L})_n$; L : 補助配位子) となる (図2). この N 原子を NH_3 として化学的に除去するステップが重要と考えたのである. 蛋白質に類似した構造のペプチドや高分子を合成し, これらを補助配位子として $\text{Mo}\equiv\text{N}$ グループに結合させその反応性の変化を調べて見た. いろいろの反応条件で $\text{Mo}\equiv\text{N}$ 型高分子錯体より NH_3 の生成を測ると意外に少量で, このステップが困難であることがわかった. これらの錯体では Mo の量に対し少量しか N_2 を還元せず, Mo 中心は最高でも 1 回以下しか使われていない. これでは, 窒素固定がごくわずかしかな行われたいのは明らかで, もっと適した化学構造を作り上げる必要がある. 人工的酵素類似触媒による窒素固定は, まだ将来の目標として残され, 夢が実現するためには着実な研究の積み重ねが重要であろう. 私らも Fix Nitrogen よいにつづけよう.