

GSC 奨励賞

「錯体化学的アプローチによる次世代型窒素固定法の開発」

西林 仁昭 (東京大学大学院工学系研究科・准教授)

工業的な窒素固定法はハーバー・ボッシュ以来、Fe-K触媒やRu触媒、Fe-Co触媒により大規模で行われている。一方、大規模合成法とは比較できないが、常温常圧下でマメ科の植物は根粒バクテリアにより空気中の窒素から合成されるアンモニアを得ている。人類にとって温和な反応条件下で窒素ガスからアンモニアを合成することは夢の合成であった。受賞者は、今までに温和な反応条件下で窒素分子と水素分子をそれぞれタングステン窒素錯体とルテニウム水素錯体としてから反応させることによりアンモニア合成に成功している。又、フラーレン(C₆₀)とγ-シクロデキストリンとから合成できる包接化合物が窒素分子を照射によりアンモニアへと変換する窒素固定能を有することも見出している。しかしこれらの方法は全て化学量論的な反応であった。触媒反応として最近、米国MITのSchrock教授らは立体的に非常に嵩高い配位子を有するモリブデン窒素錯体を用い窒素分子の触媒的なアンモニアへの変換反応を報告しているが、モリブデン金属当たりのアンモニア生成量は極めて少ない。受賞者は常温常圧の反応条件下で窒素分子をアンモニアへと変換できる分子内に鉄とモリブデンを有している窒素固定酵素ニトロゲナーゼの多核構造に着目し、電子授受可能な鉄に代表される遷移金属原子が反応活性点であるモリブデンの近傍に存在するフェロセニルジホスフィンを有するモリブデン窒素錯体触媒を合成し、この錯体触媒を用いて窒素ガスをアンモニア等価体であるシリルアミンへと変換する反応に成功した。同時に、九州大学吉澤一成教授らとの共同研究により、詳細な反応機構を明らかにしている。今回の受賞は、従来ピンサー型配位子を有するルテニウムなどの後周期遷移金属錯体は特異な反応性のある触媒として知られているが、今まで余り研究されていなかったピンサー型配位子を有する前周期遷移金属錯体のモリブデン窒素架橋二核モリブデン錯体が常温常圧の条件下で窒素ガスを触媒的にアンモニアへと変換する機能を有することが見出されたことによるものである。又この錯体の合成法も確立されている。この錯体の発見は触媒化学・有機化学などが関連する研究領域に夢を与える先駆的でかつ独創的なものと考えられる。