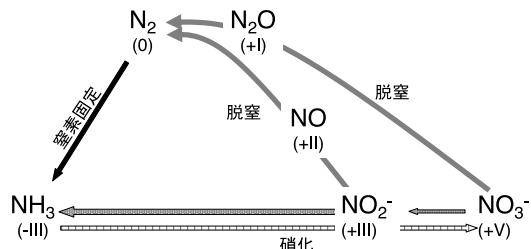




## 窒素循環における物質変換

上智大学 長尾宏隆

田舎育ちの私は、子供の頃に春にはレンゲの咲いた水のない田んぼを横切って学校に通った頃を懐かしく思い出します。今になつて根深い科学の妙を理解しました。アミノ酸は5種類の元素から構成され、窒素もその一つで、生物にとって窒素は不可欠な元素の一つです。天然では様々な化学形態に変化しながら循環しています。形式的な酸化数は+V～-IIIで、多くの窒素化合物は配位可能な電子対を有しているため、遷移金属錯体上で酸化還元に伴う化学形態変換に興味がもたれます。



さて、レンゲに話をもどすと、マメ科に属する植物の根には根粒菌が共生し、窒素固定を行い、宿主の生育に必要な窒素を供給します。根粒菌が窒素固定に必要なエネルギー源は宿主から得ています。作物の生育には窒素肥料が必要になり、古代ローマ時代の農業でもマメ科が植物の栽培に有効であることが知られていました（コルメラの農業に関する書籍に記載）。19世紀末には人口増加による食料不足の懸念から工業的な窒素固定の必要性があり、20世紀になりハーバー・ボッシュ法が開発されました。反応条件が厳しいエネルギー消費型のプロセスであるが、これに替わる二窒素結合を切断する有効な方法は現在まで開発されていません。開発者のハーバーは、この工業的プロセスが最終的な方法でなく、自然の巧みな窒素固定に学ぶ必要があることを開発当時から指摘しています。ある試算では、世界人口の40%がこのプロセスに依存して

いる計算になります。エネルギー消費の観点から最大の問題は原料ガスとなる水素であり、人工光合成の取り組みの一つである水素製造法の開発に期待しています。

環境科学では、アンモニア、酸化二窒素、一酸化窒素、亜硝酸イオンや硝酸イオンは光・熱的に反応性があるために反応性窒素 (Reactive Nitrogen) と呼ばれます。動物や植物はアンモニアと硝酸イオンを生体含窒素化合物の合成などの生命維持のために利用しますが、窒素循環において生成する酸化二窒素や一酸化窒素などは環境中に放出されると土壤・水質・大気汚染や温暖化の原因 ( $N_2O$  の温暖化係数は 310) となります。二酸化炭素による環境問題と同様に窒素酸化物についても注意が必要です。

人工光合成システム構築への取り組みのように、積極的な窒素変換反応開発が求められます。窒素の化学では根粒菌のニトログナーゼの構造や反応に関する研究が進み、二分子のアンモニアと一分子の水素が生成する機構についても明らかになりました。安定な窒素-窒素結合の開裂は、遷移金属錯体化学の研究に基づいて理解されます。窒素分子は一酸化炭素と等電子であり、ここからも学ぶべきものが沢山あるように思われます。窒素の化学もニトログナーゼの模倣から、新たな反応開発のステージへと移行しています。アンモニアは様々な窒素化合物の原料として用いられています。燃料電池の燃料として利用可能であることも知られています。さらに、アンモニアは容易に水素と窒素に分解することができ、水素キャリヤーとしても注目されています。

人工光合成と人工窒素サイクルの構築が実現すれば、循環型社会が近づくと思いつつ、皆さんの背中を見失わないように研究を続けています。

- [1] P. L. Holland, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 4919. *Reactivity of Nitrogen from the Ground to the Atmosphere*.
- [2] F. Tuczek and Y. Nishibayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1351. *Nitrogen Fixation Special Issue – A Source of Inspiration*.