窒素固定への試み

内 田 安 三

Yasuzo UCHIDA

東京大学工学部

1. は じ め に

自然界、とくに生物の世界でいともなまれている多くの特異な化学反応を解明し、それをわれわれの手の内に具現化することは、生物化学者をはじめ科学者の大きな夢の1つである。光合成、あるいは窒素固定といった同化の反応も、その代表的なものといえる。自然界でのこのような特異な現象を考究する場合、研究者のおおの分野での意図や方法論で多様のアプローチがあるわけで、現象の正確な機構解明、具現化といった方法以外に、たとえばその諸要因を抽象化し、類似のパターンとして具現化するという場合もある。いずれにせよ、異なった分野、手法でのアプローチは互いにかえって示唆の多いものである。本題目でとりあげた窒素固定への試みも、そのような意味で、いわゆる合成化学者側からの眼で、しかも多分に筆者の主観のままだに述べさせていただくことにする。なお、最近この分野に対する総説などもかなり報ぜられているので、参考にされたい⁽¹⁾。

窒素分子からアンモニアの合成は、Haber Bosch 法の確立によって、現在ではきわめて完成度の高い工業技術となっている。これは、基本的には、鉄、モリブデン、タングステン、オスミウムなどの遷移金属またはアルカリ金属などからなる触媒を用いるものであるが、触媒の改良にもかかわらず、アンモニア合成の条件は 400~500°C、100~1,000 気圧と、かなり苛酷なものである。温和な条件下での活性化の1つの手段として、電子線、紫外線、プラズマ照射といった物理的励起を行ない、窒素分子をイオン化、開裂させる研究も知られているが、選択的に一定の反応を行ないうるものではない。古典的な意味で不活性分子とされている窒素分子をいかにたくみに反応させ、温和な条件で、たとえばヒドラジンを合

成し、各種有機含窒素化合物を合成しうるか。これは工業技術としても大きな興味の対象である。一方、自然界ではある種の藻類で、また根粒バクテリアで、窒素の同化がきわめて温和かつたくみに行なわれている。この機作は一体何であろうか。これが1つの問題の接点となる。窒素同化に主要な役割を果たす酵素系、ナイトロゲナーゼは、非ヘム鉄イオン、モリブデン・サルファイド構造を含んだ複合蛋白錯体で、窒素分子のみならず、 NO_2 、 N_3^- 、アルケン、HCN、ニトリル、イソニトリルなどの還元、水素の発生にあずかるものとして知られている⁽²⁾。反応のサイクルには、もちろん ATP などの関与はあるが、きわめて概念的には、たとえば 図1 のモデルで提唱されるように機作すると考えられよう。その機構に関してはいくつかのモデルがあるが、いずれにせよ、窒素分子は鉄、モリブデン、または鉄-モリブデンといった活性点に配位、結合し、さらにこれに活性化された水素、おそらく金属ハイドライドが反応して逐次還元され、アンモニアへと導かれるとしてよい。

窒素分子に似たアセチレン、一酸化炭素、またはニトリルなどが存在すると窒素固定が阻害されることは、こ

図1 窒素固定機構モデル例
(Hardy et al.)⁽³⁾

これらの分子が窒素の代わりに酵素の site を占めるためと考えれば、上記機構を理解するのに都合がよい。ナイトロゲナーゼでの金属の役割、とくに窒素分子との関与を明確にすることが、温和な窒素固定への第一歩となる。

窒素分子が金属表面に比較的容易に吸着されることは、よく知られた事実である。ニッケル表面では、窒素分子はその一方の原子でニッケル原子に吸着する。このような化学吸着状態での IR スペクトルは 2202 cm^{-1} に吸収があり⁽⁴⁾、これは遊離の窒素の場合より約 100 cm^{-1} ほど低波長にあることから、吸着による活性化はかなり弱いものと了解されている。イリジウム、タングステン、タンタルなどの金属でも、その表面に窒素が吸着しやすく、たとえば金属精錬の際、表面に窒素化合物を作らないようにその加工技術を指示している場合もある。また、リチウムは窒素分子と反応して容易に LiN となり、これが窒素ラインで不注意にリチウムを用いた場合、化学実験室での爆発事故の原因となることもよく注意される。

以上の多様な知見を背景として、合成化学的に温和な条件下で窒素分子を活性化するためには、まず適当な金属を選び、これに配位子が結合した活性金属錯体を合成し、これと窒素分子との作用を検討することが、ナイトロゲナーゼの活性点の機作への1つのアプローチとなる。次に、このような金属-窒素化合物の反応性、とくに還元または反応系のリサイクルといった問題が、これに付随するわけである。

窒素固定のこのような試みは最近5年間、とくに無機合成化学者、触媒化学者などを中心にさかんとなった。以下、これらの研究の発端と現状までの推移を述べる。

2. 窒素固定への緒

2.1 有機金属触媒系での窒素からアンモニアの合成

1964年、Vol'pin は各種の遷移金属化合物と還元剤を組み合わせた系に窒素ガスを導入し、さらにこれを加水分解すると、微量ではあるが常温かつ比較的低圧で窒素分子からアンモニアへの還元が行なわれることを見いだした⁽⁵⁾。一例をあげると、エーテルを溶媒として CrCl_3 を LiAlH_4 で還元する。この際、反応を常圧の窒素ふんい気で行ない、8~10時間後、塩酸で加水分解すると、 CrCl_3 1モル当り 0.02 モルのアンモニアが生成する。窒素圧を 150 気圧にするとアンモニアの生成量は 0.07 モルになる。また、還元剤にグリニャール試薬 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$) を用いると 0.17 モルに増加する。Vol'pin はこの種の反応を各種遷移金属、還元剤の組合せで検討しており、表1に示すように、 Cr^{III} 、 Mo^{V} 、 W^{VI} 、 Ti^{IV} および

表 1 $\text{MeCl}_n + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 系による窒素の固定

MeCl_n	塩 1 モル当りの NH_3 収率	MeCl_n	塩 1 モル当りの NH_3 収率
TiCl_4	0.12	FeCl_3	0.09
CrCl_3	0.17	CoCl_2	0
MoCl_5	0.08	NiCl_2	0
WCl_6	0.15	PdCl_2	0
MnCl_2	0	CuCl	0

温度 20°C 、窒素圧 150 気圧。

Fe^{III} の塩化物が高い活性を示し、一方、 Mn^{II} 、 Co^{II} 、 Ni^{II} 、 Pd^{II} 、 Cu^{I} の塩化物では活性が少ないとしている。この反応系は、さらに ^{15}N を含む窒素ガスで検討され、生成アンモニア中の ^{15}N 含量もとの窒素分子と同量の含量であることから、反応ふんい気の窒素分子が反応にあずかることを確認している。またこの場合、水素ガスを共存させてもアンモニアへの還元にはあずからず、金属にあらかじめ形成されたハイドライド水素、溶媒、加水分解試薬からの水素がこれに関与していることが認められた。

遷移金属塩または錯塩を、グリニャール試薬、有機アルミニウムなどの還元剤で還元させる系は、低原子価系の金属化合物を合成する常法手段で、一般にこれらの手法でオレフィン、アセチレン錯体、または多くの低原子価金属錯体が得られる。とくに、 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ の系は Ziegler 触媒として最もポピュラーなもので (表 2)、こ

表 2 Ti 系による窒素の固定

Ti 化合物	塩 1 モル当りの NH_3 収率		
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$
TiCl_4	0.12	0.29	0.32
$\text{C}_2\text{H}_5\text{TiCl}_3$	0.23	0.07	0.15
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	0.90	0.50	0

温度 20°C 、窒素圧 150 気圧。

の種の反応は、過去十数年の間、多くの研究者によって手がけられ、その数は 100 万回を越えるであろう。しかも、これらの反応が空気に敏感なため、一般に窒素ガスふんい気下で処理するのが常識である。

遷移金属化合物と有機金属還元剤の反応は、その種類によって多様であるが、例をコバルトアセチルアセトナート ($\text{Co}(\text{acac})_3$) と AlEt_3 の系についてふれる。

$\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ をベンゼンに溶解させ、これに AlEt_3 を加えると、 Co^{III} はまず Co^{II} へ、次に Co^0 へと還元される。

ここで、まず Co^{III} は対イオンであるアセチルアセトンと AlEt_3 のエチル基の交換をし、このようにしてできた Co-Et 結合が不安定なため、ただちに分解して Co^{II} と C_2H_4 , C_2H_6 になる。この反応がさらに進むと原子状コバルトまで還元されるが、 Co-Et 結合の切断の際、エチレンとして分解しコバルトハイドライドが形成することも認められる。原子状に還元されたコバルトは、この系では $\text{AlEt}_2(\text{acac})$ に強く溶媒和されてかなりの間均一に保たれるが、逐次会合して超常磁性を示すような会合系から、さらにコバルト金属となって沈殿する。これは、古くはラネーコバルトのような活性コバルトの合成法でもあり、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の代わりに CoCl_3 を用いると AlEt_3 からは AlEt_2Cl が生じ、これの Co^0 に対する溶媒和が弱いため、この場合はただちに金属コバルトとして沈殿する。この還元系に適当な配位子、たとえばジピリジルを入れておくと、反応過程の物質、コバルトアルキルが取り出せる⁽⁶⁾。このような物質はオレフィン、ジエン、

アセチレン、一酸化炭素といった電子供与性の化合物と容易に反応して、新しくこれらの配位した物質となる。

金属種、還元剤により、金属が何価まで還元されるかはさまざまで、 TiCl_4 - AlEt_3 などでは Ti^{III} , Ti^{II} といった状態が多く推定されている。Ziegler 触媒は周知のごとく、このような反応でできた $-\text{Ti}-\text{R}$ 構造 (R : エチル基) のオレフィンが Ti への配位を経て挿入してゆくことにより、重合活性を示すわけである。

Vol'pin の卓越した着想は、オレフィン、アセチレン、一酸化炭素などと反応しやすい系で、だれもが窒素ふんい気で行なっている反応を、 $\text{N}\equiv\text{N}$ がこれらの分子と同様に活性状態の金属に配位、結合するのではないかと疑い、かつ加水分解で微量のアンモニアの確認を行なったところにある。この研究の発表以後、多くの研究者がその機構を検討し、また反応試薬を変えてその効率をあげる努力をしているが、これは後述することにする。

2.2 窒素を配位させた金属錯体の合成

Vol'pin の用いた触媒系から窒素分子がどのように活性化されるか、またその形はいかなるものか、を確認することは困難なことであった。当時、窒素分子自身の金属原子への配位は金属表面のそれを除いては未知であり、分子状窒素と金属原子の結合をもった化合物、窒素錯体の合成とその反応性の検討が1つの焦点となった。1965

年、カナダの Allen, Senoff⁽⁷⁾ は、 RuCl_3 または $\text{K}_2[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}]$ とヒドラジンヒドラートを反応させることにより、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}^-$, I^- , BF_4^- , PF_6^-) といった分子状窒素の配位した Ru 錯体を合成することに成功した。この化合物は IR スペクトルで $2100\sim 2170\text{ cm}^{-1}$ に強く鋭い吸収を示し、これが金属に配位した窒素分子の伸縮振動と同定された。この吸収は、遊離の窒素分子の ν_{N_2} 2331 cm^{-1} より約 200 cm^{-1} 低波長にシフトしていることから、金属カルボニルの場合と同様に、窒素分子の σ 性電子対の金属の空軌道への電子供与 (donation) とともに、金属から窒素分子軌道への供与 (back donation, $d\pi-p\pi$) があることを示している。この錯体は空気中で比較的安定であるが、水により急速に分解する。また、高真空下の加熱、95% 硫酸との反応などで窒素ガスを遊離する。

Allen は $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{I}_2$ に NaBH_4 および NaOH 水溶液を反応させるとアンモニアが生じると報じたが、これは Shilov らの追試により⁽⁸⁾ アンモニアは生成しないと結論された。なお、この錯体は Bottomley らにより X 線解析が行なわれ、 $\text{Ru-N}\equiv\text{N}$ の結合はほぼ直線状であることが認められた。

酵素のようにガス状の窒素分子を直接とりこんで、活性化した状態の窒素錯体を合成するという次のステップは、むしろ偶然といってよい形で登場した。前述のように、遷移金属化合物-有機金属触媒系は立体規則性重合触媒系として知られているが、筆者の研究室でも、この系に、とくにブタジエン、イソプレンの重合触媒系に適当な電子供与体を加え、重合活性を低下して構造の規制された二、三量体、すなわちテルペン類似物質の合成触媒の研究に従事していた。また、そのような触媒系から活性な Fe- , Co- , Ni- アルキル錯体の合成を東工大池田、山本研と共同して研究していた。

その中で、ブタジエンを鎖状二量化する反応系から触媒錯体を合成するため、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ - $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ にトリフェニルホスフィン (PPh_3) を加え、 $\text{Et}_n\text{-Co}(\text{PPh}_3)_4$ ができることを期待していたが、生成する橙黄色の生成物にはエチル基は存在せず、IR スペクトルで 2088 cm^{-1} に吸収を示すものであった。コバルトは比較的容易にハイドライドを形成しやすいので、これは $\text{HCo}(\text{PPh}_3)_n$ といったものではないかと構造未定のままかなり放置していた。しかし、Allen らの報告などから推し、これが反応に用いた窒素ライン中の窒素ガスが吸着、配位されたのではないかという山本氏の指摘があり、生成物の精製、確認をしたところ、 $\text{Co-N}\equiv\text{N}$ 構造を持つ物質であること

が判明した。両研究室での合成試薬などの若干の差異で $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{N}_2^{(9)}$, $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{N}_2\cdot\text{H}^{(10)}$ といった一連の窒素錯体が見いだされ、さらに、ガス状窒素を脱吸着する化合物として $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_3\text{O}_2$ といったものが確認された。当時イタリアの Sacco は、 CoX_2L_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PEtPh}_2$) をエタノール溶媒で $\text{PPh}_3, \text{PEtPh}_2$ などの存在下で NaBH_4 を反応させ、ハイドライド錯体 CoH_3L_3 の合成を行っていたが、かなりの間、構造不定のままにとどまっていた。これは、生成物が窒素ライン中の窒素を一部含むため、混合物となったことにもよると思うが、筆者らの報告に相ついで CoH_3L_3 の合成を報じ、これが窒素と可逆的に反応することを報じている⁽¹¹⁾。

$\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{N}_2$ または $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{N}_2\cdot\text{H}$ のこれら錯体の構造が論じられたが、のちに Parshall らの重水素を用いた交換反応などにより⁽¹²⁾、上図のような平衡反応が生じるため、多種の錯体を得られたのであろうと推論されている。

$\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{N}_2\cdot\text{H}$ の構造解析は Ibers らにより行なわれ⁽¹³⁾、図2のように $\text{Co-N}\equiv\text{N}$ がほぼ直線的に結合し、 N_2 のトランス位にハイドライド水素が存在するとされている。

余談であるが、当時、筆者らの従事していたジエン化合物の二量化、三量化反応の先駆的な科学者である Prof. Wilke からも、まったく同様な触媒系を反応させた経験があったが、ドイツでは低原子価金属錯体の合成は窒素ラインではなく、もっぱらアルゴンライン（これはわれわれにとって非常にぜいたくなことである）を用いているそうで、そのため窒素錯体の生成を認めえなかったそうである。

$\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{N}_2\cdot\text{H}$ は水素と交換する以

図2 $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ の構造⁽¹³⁾

$\angle\text{P}_1\text{-Co-P}_2=115.5^\circ$, $\angle\text{P}_1\text{-Co-P}_3=114.6^\circ$, $\angle\text{P}_2\text{-Co-P}_3=123.3^\circ$ (すべて $\pm 0.6^\circ$)。

図中の距離および角の標準偏差: Co-P , 0.02 Å; Co-N および N-N , 0.04 Å, $\angle\text{N-Co-P}$, 1° ; $\angle\text{N-N-Co}$, 4°

外にエチレン、アンモニアなども可逆的に交換反応をするが、コバルトに配位した窒素を還元することには成功していない。

3. 窒素固定への研究の展開

前述の研究がいわば緒となり、近年アンモニア合成の触媒系の改善、窒素錯体の合成などが活発に行なわれている。

3.1 窒素固定系の研究

Vol'pin 以後、同様の形式で窒素を温和な条件下で反応させる系として報じられているものを表3に示した。

また、アンモニアの生成以外に、たとえば反応過程でヒ

表3 窒素を固定する系

反 応 系	条 件	塩 1 モル当りの NH_3 収率
$\text{TiCl}_4 + \text{Mg} + \text{I}_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Mg} + \text{I}_2$ $\text{CrCl}_3 + \text{Mg} + \text{I}_2$	温 度 20°C 窒素圧 150 気圧	1.32 1.14 0.65
$\left. \begin{array}{l} \text{TiCl}_4 \\ \text{VO}(\text{SO}_4)_2 \\ \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{Zn-Hg} \end{array} \right.$	酸性水溶液中	0.02~0.04
$\left. \begin{array}{l} \text{Ti}(\text{OEt})_3 \\ \text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \\ \text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Al} \text{ あるいは } \text{Mg} \\ \text{有機金属化合物} \end{array} \right.$	窒素圧 38~100 気圧 水素圧 32~50 気圧	0.01~0.05
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{TiCl}_4 + (\text{iso-Bu})_3\text{Al}$ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_3 + \text{EtMgBr}$	室 温 窒素圧 150 気圧	0.12 0.03
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	温 度 20°C 窒素圧 100 気圧	0.15モル $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0.65モル NH_3
$\text{TiCl}_4 + \text{K}(\text{O-tBu}) + \text{K}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{NaNp}$	室 温 窒素圧 常 圧	0.10~0.15
$\left. \begin{array}{l} \text{VCl}_3 \\ \text{CrCl}_3 \\ \text{TiCl}_4 \end{array} \right\} + \text{LiNp}$	温 度 20°C 窒素圧 120 気圧	0.9~2.0

$\text{C}_5\text{H}_5 = \text{cyclopentadienyl}$, $\text{Np} = \text{naphthalide}$.

ドラジンを認めた報告⁽¹⁴⁾, また $C_6H_5Li-(C_5H_5)_2TiCl_2$ 系で窒素を固定すると少量のアニリンが生成すること⁽¹⁵⁾, などは注目に価する。

遷移金属塩-還元剤の系での研究は, その中心がチタンについて, 機構解明が精力的に行なわれてきた。TiCl₄ 系では反応系が不均一のため, むしろ均一系になる $(C_5H_5)_2TiCl_2$ が多用される。Pratt ら⁽¹⁶⁾ は $(C_5H_5)_2TiCl_2-C_2H_5MgBr$ の系で窒素固定の反応速度的な研究を行ない, 窒素固定速度は $[Ti]^2$ にほぼ比例し, アルゴン-窒素混合系での窒素分圧の影響から, 反応は

または

といった機構を提唱している。

Brininger⁽¹⁷⁾ は $(C_5H_5)_2TiCl_2-C_2H_5MgCl$ 系について ESR を測定し, Ti/Mg 比が 10 倍の際の生成黒褐色溶液では, $g=1.993$ に強度比 1:2:1 のファインストラクチャーをもつ三重線シグナルを認め, この強度は低温ほど弱くなることを報じている。また, C_2D_5MgBr を用いると, このシグナルの強度は減少して, 完全には分裂しない五重線が現われる。また, 反応液を塩酸で分解すると水素ガスが発生し, もとの $(C_5H_5)_2TiCl_2$ となることから, 複核ハイドライドの存在を推定している。また, 反応系の ESR の追跡などから, 下記の機構を提案した。

しかし, Shilov ら⁽¹⁸⁾ は C_2D_5MgBr を用いた際, 生成アンモニア中に D のないことから Ti- C_2D_5 を経て Ti-D の生成する機構を否定している。同種の研究は Henrici-Olivé らによっても行なわれ, ESR 測定から活性種は

で, N₂ は Ti^{II} のほうに固定されるとしている。

また, 彼らは $(C_5H_5)TiCl_2$ -アルカリ金属ナフタリン-

THF 系での検討から, 上図のような機構を提案している。

この機構では, 生成した複核チタンハイドライドの Ti^{II} に N₂ が配位し Ti-Li 結合に挿入し, Ti-N=N-Li の状態を経て反応が進むとしている。

[複核チタンハイドライドの生成]

図 3 電解反応との組合せによるサイクル
iPr=isopropyl, Np=naphthalide.

以上の機構解明と並行して、この反応を使用金属量以上にアンモニアが生成するような、すなわち反応をリサイクルする方法も検討されている。van Tamalen⁽¹⁹⁾は、陽極にアルミニウム板、陰極にクロム板を用い、溶媒として 1,2-ジメトキシエタン、窒素固定相として Ti(OiPr)₄ を用い、両極の電子のキャリアーとしてナフタリン-Al(OiPr)₃ を溶液に加え、窒素ガスをゆっくり通じて 11 日間 40 V で電解を行ない、触媒系での電子授受を電極反応とすることにより、Ti のモル数に対して 610% のアンモニアの生成を得ている (図 3)。このように、この種の反応では合成化学的に窒素固定と同調する電子供与系のサイクルを組むことが解決すべき問題となる。

現在、Ti 系の反応では Ti-N≡N の活性化は認められず、むしろ Ti-N の形でとりこまれるとされる報告もあるが、まだ不明な点が多い。

3.2 窒素錯体の合成

過去 3 年間に、分子状窒素を配位させた金属錯体はかなりの数が見いだされている。その金属種も図 4 に示すごとくであり、遷移金属のほとんどについて、原理的にその生成が可能なものの例があげられるのも間もないと思う。

また、現在までに合成された窒素錯体の代表的な IR

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

図 4 窒素錯体の合成された元素
図中の……で囲んだ箇所は、錯体の合成されたものを示す。

表 4 窒素錯体

錯 体	$\nu(\text{N}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{N}_2)$	文献
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Cl})-$ $\left(\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{RO}_2\text{C} \end{smallmatrix}\right)\text{C}=\text{C}\left(\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{CO}_2\text{R} \end{smallmatrix}\right)$	2190		20 a)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}$	2095		〃
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$	2167	474	20b)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2](\text{BF}_4)_2$	2144	487	〃
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{I}_2$	2129	489	〃
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Br}_2$	2114	499	〃
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$	2105	508	〃
$\text{Ru}/\text{THF}/\text{N}_2$	2140		〃
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2](\text{BPh}_4)_2$	2061	520	20c)
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2](\text{BF}_4)_2$	2055	529	〃
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2](\text{ClO}_4)_2$	2051	531	〃
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{I}_2$	2033	533	〃
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Br}_2$	2028	540	〃
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$	2010	546	〃
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)$	2088		10)
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$	2088		11)
$[(\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$	2073		20d)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$	2060		〃
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$	2032		〃
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Co}(\text{N}_2)\text{H}$	2033		〃
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_3\text{Fe}(\text{N}_2)\text{H}_2$	2055		24)
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MoN}_2\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5]_n$	2000		25)
$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{N}_2)_2$	1970		26)
$(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{ReClN}_2$	1925		20e)
$(\text{PPh}_3)_2\text{RhClN}_2$	2152		20f)

表 5 結合エネルギー (kcal/mole)

C-C 80)	65	C-N 73)	74	N-N 37)	63
C=C 145)		C=N 147)		N=N 100)	
C≡C 198)	53	C≡N 210)	63	N≡N 225)	125

スペクトルを表 4 に示す⁽²⁰⁾。いずれの錯体でも、 ν_{N_2} は遊離窒素の ν_{N_2} に比してかなり低波数にシフトしており、N≡N 結合がゆるんでいることが推定される。Decius によれば、N-N 結合の力の定数と解離エネルギーが直線関係にあるとしているが、これにより、たとえば Co(PPh₃)₃N₂・H の場合の ν_{N_2} 2088 cm⁻¹ から力の定数を求め、次いで解離エネルギーを計算すると、遊離の場合よりも約 55 kcal/mole 結合がゆるんだことになる。しかし、現在種々な窒素錯体の配位窒素を還元する試みが行なわれているが、いずれの錯体においても反応しない。これは、配位により 55 kcal/mole の活性化が与えられたとはいえ、窒素分子の解離エネルギーは 225 kcal/mole と非常に大きく、とくに三重結合の 1 つがまず切断される段階が困難であることによる (表 5)。

しかし、一方このような IR スペクトルからの推定で窒素分子の反応性を論じてよいか否かにも問題がある。

筆者らの研究室で合成した $\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{N}_2)_2$ 錯体は、 ν_{N_2} は 1860 cm^{-1} と、従来報告されているものの中でも最も低波長にシフトしているが、このものは熱、空気に対しても他のものに比べて抜群に安定である。

窒素分子をより活性化する試みとして、2つの金属にはさまれた状態を形成することも試みられている。 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 錯体は、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ を亜鉛アマルガムで還元して合成する。

このものは

の形をし、 $\text{Ru}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Ru}$ は IR 不活性であるが、ラマンスペクトルで 2100 cm^{-1} に吸収を示す⁽²¹⁾。

また、異種金属間にはさまれた窒素錯体

も合成され⁽²²⁾、このものの配位窒素は IR スペクトルで 1810 cm^{-1} と低波長へのシフトをしているが、還元反応はうけない。しかし、一方このような一群の窒素錯体の合成により、窒素分子は配位子としての機能を認められたわけである。配位 N_2 と CO の比較を表 6 に示す。

表 6 配位状態での配位子の IR スペクトル (cm^{-1})

L	$\text{N}\equiv\text{N}$ (2330)	$\text{C}\equiv\text{O}$ (2143)	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}$ (2231)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ (2255)
$\text{IrCl}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2$	2105 $\Delta(225)$	1962 $\Delta(181)$		
$\text{CoH}(\text{L})(\text{PPh}_3)_3$	2088 $\Delta(242)$	1910 $\Delta(233)$		2210 $\Delta(45)$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{LX}_2$	2129 ($\text{X}=\text{I}$) $\Delta(201)$	1955 ($\text{X}=\text{I}$) $\Delta(188)$	2194 ($\text{X}=\text{Br}$) ($\Delta 37$)	

ここで、 Δ は遊離の状態と配位状態での IR スペクトルの波長差を示しており、 N_2 のほうが Co より、より強い π -acceptor であることを示唆している。このような知見から、窒素分子を金属に配位させるためには、錯体の中心金属原子上にできるだけ高い電子密度が得られるようにすることが必要となる。しかしながら、現在、この種の錯体の合成の基本的原理はなく、いっそう暗中摸索にならざるをえない。

配位子を例にあげよう。すでに述べたように、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ をトリフェニルホスフィン存在下、 $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ で

N_2 下で還元することにより $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3\text{N}_2\cdot\text{H}$ が得られた。この際、配位子として用いる有機燐化合物を変化させると、一般に PR_3 では錯体は生成するが、 $\text{PR}_2\cdot\text{H}$ では $\text{Co}(\text{PR}_2\text{H})_4\text{H}$ といったハイドライドとなる。金属として $\text{Ni}(\text{acac})_2$ を用いた同様の反応では、トリフェニルホスフィンでは得られず、トリシクロヘキシルホスフィンを用いた場合、 $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_3\text{NiN}_2]_2$ といった複核構造⁽²³⁾のものとして得られる。 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の場合、トリフェニルホスフィンでは不可、トリシクロホスフィンでは構造不明の油状含窒素錯体となる。この場合は、むしろ Sacco の還元方式、すなわち FeL_nX_3 を出発物質として NaBH_4 などで還元することにより、目的の錯体ができる $[\text{FeH}_2\text{N}_2(\text{PEtPh}_2)_3]$ 、 ν_{N_2} 2055 cm^{-1} ⁽²⁴⁾。このように、金属種により、また安定化配位子、還元法とにより、非常に微妙な影響が示される。

生体内での金属 site はポリマー、すなわちポリペプチド上に存在するわけで、配位子の有機燐を互いに連結させたものを用いるとする。 Co の場合、二座配位子の $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ を用いると、 $\text{HCo}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ のハイドライド錯体となる。 $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ または $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ といった三座配位子を用いれば、より安定に錯体が生成するかと予想して試みるとすべてクラスターとなり、とくに Co 上の N_2 とハイドライドがシスになるように注意しても、むしろ N_2 が配位しなくなる。ところが、 $\text{Mo}(\text{acac})_3$ を AlEt_3 で還元する系では、トリフェニルホスフィンでは $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (solvent) といった会合状態になり⁽²⁵⁾、かなり不安定であるが、二座ホスフィンではきわめて安定な錯体 $\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{N}_2)_2$ となる⁽²⁶⁾。誠に意のままにならないことおびたしい次第である。

二座の燐原子をつなぐ $-\text{CH}_2-$ の数を 1, 2, 3, 4 と変化させると、 $n=4$ 以上では窒素錯体は生成しない。これは、 $\text{P}-\text{Mo}-\text{P}$ の配位の角度のひずみが $\text{Mo}-\text{N}_2$ 結合を不安定化するためであろう。

以上のように、分子状窒素からの活性化の検討とともに、窒素同化過程のモデルとして、Parshall⁽²⁷⁾、Green⁽²⁸⁾ の研究者が金属ハイドライドによるジアゾニウム塩などの還元反応を行なっている。

また、このような研究に関連し、

といった錯体の合成とその反応性の検討がなされている。これは、窒素分子の還元が窒素固定 site とハイドライドの site を想定し、

という経路を推定しているわけである。

4. CT 錯体による窒素分子の還元

Vol'pin 以後、一連の窒素還元、また遷移金属窒素錯体の合成といった以上の研究がかなりの成果をあげながらも、やや手づまりの状態といえる現状で、これらと異なる分野から重要な提案が行なわれた。すなわち、東大理学部の田丸教授は長く触媒の研究をされているが、その1つに、酵素モデルとして CT (charge transfer) 錯体を取りあげ、その触媒活性を試みていた。この物質は、基本的には電子を与えやすい分子と受けやすい分子が分子間で charge transfer を行なった錯合体を形成したもので、従来、水素の活性化、異性化、分解といった作用が知られている。田丸教授は、各種遷移金属フタロシアニン-Na による CT 錯体を用いて触媒とし、これに N_2 、 H_2 を通じることにより比較的温和な条件でアンモニアができることを見いだした⁽²⁹⁾。この反応はさらに、金属ポリフタロシアニン、カーボンブラックなどの広い π 電子系をもつ物質でも試みられ、CT 状態を形成しなくてもある程度反応が進行することが報じられている。遷移金属フタロシアニン-Na 系触媒では、まず Na により中心金属が適当に還元状態となり、さらに配位子である π 電子系に CT を形成する窒素分子の活性化は中心金

属により行なわれると推定され、金属種にもよるが、ほぼ 2000cm^{-1} 付近に IR 吸収を示す水素の活性化は、配位子の π 電子系で行なわれると推定されている。この場合、 $\text{Me}-\text{N}\equiv\text{N}$ の吸収スペクトルからは、とくに他の窒素錯体に比し異常な配位活性化をうけているとは考えにくく、むしろ

活性な $\text{Me}-\text{N}\equiv\text{N}$ と活性な水素が同一の共役軌道系にあり、これが次の付加反応へきわめて都合よく機作しているのではないかと考えられる。

生物系での反応で、いわゆるコンサーテッドメカニズムとよばれる機構が提案されている。これは、A、B の反応物が反応する際、site の周辺基質が

というように両者の活性化に関与しつつ A-B の反応をたすけている。このような考えに関連して、従来の金属-

フタロシアニン系 CT 触媒でのアンモニア合成想像図

分子状窒素の反応では、 $\text{Me}-\text{N}\equiv\text{N}$ と $\text{M}\text{e}-\text{H}$ との単なる dipole interaction 的な接触でなく、さらに同一分子軌道中でこのような形がとられる。または、活性化状態での新しい共役系の形成といったことが必要になるのかもしれない。また、これが単に酵素 site モデルという以上に、もう1つの明らかにすべき秘密をかくしているとも考えられる。

5. お わ り に

以上、雑然とした状態ではあるが、最近の窒素固定についての化学の分野での動向を筆者の感ずるままに紹介した。筆者はこれらの研究が直ちに複雑精緻な生体反応に対応したものとは毛頭考えていないし、また研究の過程で生体反応の精緻さをますます深く感じさせられている。ところで、筆者が行なっている研究の1つに合成テルペンの研究がある。自然界でイソプレン単位構造を

もった生成物は多様であって、たとえばゴム樹液では *cis*-1-4 ポリイソプレンとして、また松柏科ではテルペンとして、さらに、香油、色素などとして存在する。イソプレン構造の導入過程は別として、その連鎖過程に働く、たとえば酵素のほんのわずかな差が、イソプレンのポリマーとして、また二、三量体として植物中に保たせたのではないか。実は、このような単純、ある場合には誤り多い発想を基にして、*cis*-1-4 ポリイソプレンの工業触媒である遷移金属を変性することにより、構造の規制された二、三量体を選択的に合成する触媒系を見いだした。もちろん、生成物は天然のテルペンとは構造的に異なる場合が多いが、異なる次元の科学で類似のパターンが形成しうるのである。筆者の窒素錯体の着手点もこれに関連した研究から生じたのであるが、このようにして絹を夢見てナイロンが生まれるようなことがあってもよいと考える。また一方、錯体合成といった事柄の積み重ねが、その結合、活性化を明らかにし、生体における窒素固定の解析へのいくばくかの知見を与え、かつこれらから将来さまざまな現象がときほぐされ再編成されて、科学の実のむすぶのを待望したい。

文 献

- 1) D. C. Smith : *Coordin. Chem. Rev.*, **3**, 429 (1968).
- 2) G. Henrici-Olivé and S. Olive : *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **8** (9), 650 (1969).
- 3) A. D. Allen and F. Bottomley : *Accounts of Chem. Research* **I**, 1968, p. 360.
- 4) R. W. F. Hardy and R. C. Burns : *Ann. Rev. Biochem.*, **37**, 331 (1968).
- 5) R. W. F. Hardy *et al.* : *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **20**, 539 (1965).
- 6) T. Nakata *et al.* : *J. Catalysis.*, **4**, 631 (1965).
- 7) M. E. Vol'pin and V. B. Shur : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **156**, 1102 (1964).
- 8) T. Saito, Y. Uchida *et al.* : *J. Organometallic Chem.*, **6**, 572 (1966).
- 9) A. D. Allen and C. J. Senoff : *Chem. Commun.*, 1965, 621.
- 10) G. N. Nechiporenko and A. E. Silove *et al.* : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **164**, 1062 (1965).
- 11) A. Yamamoto and S. Ikeda *et al.* : *Chem. Commun.*, 1967, 79.
- 12) A. Misono, Y. Uchida *et al.* : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 700 (1967).
- 13) A. Sacco and M. Rossi : *Chem. Commun.*, 1967, 316.
- 14) G. W. Parshall : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1669 (1968).
- 15) B. R. Davis and J. A. Ibers : *Inorg. Chem.*, **8**, 2719 (1969).
- 16) E. E. van Tamelen, R. B. Fechter and S. W. Schneller : *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7196 (1969).
- 17) M. E. Vol'pin and V. B. Shur : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **168**, 1873 (1966).
- 18) R. Maskill and J. M. Pratt : *Chem. Commun.*, 1967, 956.
- 19) R. Maskill and J. M. Pratt : *J. Chem. Soc. (A)*, 1914 (1968).
- 20) H. Brinzinger : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4305, 4307 (1966).
- 21) H. Brinzinger : *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6871 (1967).
- 22) A. E. Shilov *et al.* : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **164**, 1062 (1965).
- 23) E. E. van Tamelen and D. A. Seeley : *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1593 (1969).
- 24) J. P. Collman and J. W. Kang : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3459 (1966).
- 25) A. D. Allen and F. Bottomley *et al.* : *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5595 (1967).
- 26) A. D. Allen and J. R. Stevens : *Chem. Commun.*, 1967, 1147.
- 27) A. Misono and Y. Uchida *et al.* : *J. Inorg. Chem.*, **8**, 168 (1969).
- 28) J. Chatt and J. R. Dilworth : *Chem. Commun.*, 1969, 687.
- 29) L. Yu. Uklín and Yu. A. Shvetsov : *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 957 (1967).
- 30) I. M. Treitel, M. T. Flood, R. E. Marsh and H. B. Cray : *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6512 (1969).
- 31) J. Chatt and J. R. Dilworth : *Nature*, **224**, 1201 (1969).
- 32) P. W. Jolly and K. Jonas : *Angew. Chem.*, **80**, 705 (1968).
- 33) A. Sacco and M. Aresta : *Chem. Commun.*, 1968, 1223.
- 34) M. Hidai, Y. Uchida and A. Misono : *Chem. Commun.*, 1969, 814.
- 35) M. Hidai, Y. Uchida and A. Misono : *Chem. Commun.*, 1969, 1392.
- 36) G. W. Parshall : *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1822 (1967).
- 37) M. L. H. Green and J. R. Sanders : *Chem. Commun.*, 1967, 956.
- 38) M. Sudo, M. Ichikawa and K. Tamara : *J. Phys. Chem.*, **73**, 1174 (1969).

A new annual journal Advances in Biophysics Vol. 1, 1970

Editor Masao Kotani
Editorial board S. Ebashi K. Imahori
T. Isemura Y. Katsuki
J. Nagumo H. Noda
F. Oosawa E. Teramoto
J. Tomizawa
Secretary K. Maruyama

Contents
Y. Katsuki *et al.*, The Lateral-line Organ of Shark as a Chemoreceptor
F. Egami *et al.*, Ribonuclease T₁—Structure and Function—
S. Asakura, Polymerization of Flagellin and Polymorphism of Flagella
T. Iizuka and T. Yonetani, Spin Changes in Hemoproteins

200 pp. ¥ 2,000

University of Tokyo Press
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113
Telephon : Tokyo (811) 8 8 1 4