最近の窒素固定錯体に関する研究

伊 藤 卓*・山 本 明 夫*

Recent Studies on the Nitrogen Fixation by Transition Metal Complexes.

Takashi ITO* and Akio YAMAMOTO*

I. はじめに

地球上のほとんどすべての生物はタンパク質を主な構成要素としていて、その新陳代謝が生命の持続に必須であるにもかかわらず、その多くは大気中に安定に存在する窒素分子を自身で同化して窒素化合物に変える能力を持たない。植物は土壌中の無機窒素化合物を摂取して成長し、動物は植物を食べ、消化することで生体を維持する。人口の増大とともに窒素源の需要も当然高まり、それに伴って土壌中の窒素化合物はしだいに減少する。自然界におけるこの窒素サイクルだけでは急速に窒素源が不足することは明らかであり、それゆえにこそ、1898年、Adolf Frank および Caro によって成功した石灰窒素法や、1913年から工業生産の始められた Haber-Bosch 法などを基本とする空中窒素の固定によるアンモニア工業が今日ますます隆盛をきわめているのである。地球上で植物の成育、収穫などで土壌から失なわれる窒素の量が年間1億トンといわれるが、その約十数パーセントはこの合成窒素肥料で補なわれている。残りの不足分は大部分、空気中の窒素分子を直接同化する能力を持った少数の微生物—窒素固定細菌—の働きでまかなわれている。しかし窒素固定細菌自体は年と共に増加するものでもなく、急激な人口の増大は勢いアンモニア工業の増設に拍車をかけることになる。固体触媒を用いた Haber-Bosch 法を主体とするアンモニア工業は今日ではすっかり確立され、コスト的にはアンモニアはきわめて安い原料になってはいるが、高温高压という苛酷な条件を常に必要とし、その点においては過去半世紀の間にほとんど本質的進歩がみられない。それに対して窒素固

定細菌による窒素固定は、常温常圧という温和な条件下で能率よく空気中の窒素分子を窒素化合物に変えているわけで、人間のやってるいことよりだいぶスマートな方法だといえる。最近、窒素固定酵素中において鉄、モリブデンなどの遷移金属イオンが重要な役割りを果していることが明らかになったことと、1964年にソ連の Vol'pin らがチタンなど遷移金属塩を含むチーグラ触媒系に窒素ガスを通した後に加水分解するとアンモニアを生ずる事実を発表したことがあいまって「遷移金属化合物による窒素の固定」という命題が急に脚光を浴びるようになった。

Vol'pin らによる遷移金属化合物を含む混合系でのアンモニア生成反応がその後進展する一方、Allen らによってヒドラジンを窒素源とする分子状の窒素が配位したルテニウム錯体の合成が1965年に発表され、さらに遷移金属化合物とガス状窒素分子との直接の反応によるコバルト窒素錯体が1967年に合成分離されるにおよんで、配位子の一つとして窒素分子を有する遷移金属錯体に関する研究がにわかに活発になった。最近の数年の間に数多くの遷移金属について窒素分子の配位した錯体が分離され、錯体に配位した窒素分子を何等かの方法で還元しようとする努力が続けられてきた。しかし今迄のところこの錯体に配位した窒素分子が還元されてアンモニアを生成する系は見出されていない。また、Vol'pin の系においてもアンモニアの生成については真の意味での catalytic な反応には未だ成功していない。

これらの研究はどれも温和な条件でのガス状窒素からのアンモニアの接触的合成を指向したものであるが、その方法にはプロトン源を何に求めるかによって二本の大きな流れがある。一つは窒素分子と水素分子との直接の反応によってアンモニアを生成するものであり、他の一つは水素分子以外のプロトン源、たとえば水、アルコールなどと窒素分子との反応によるものである。前者は

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

Haber-Bosch 法の固体触媒に代り得る、もっと温和な条件で窒素と水素の反応を接触できる触媒を遷移金属錯体のなかに見出そうとする試みである。後者は生物系による窒素固定に関連して少しでもその系に近いものを合成的に再現しようとするもので、前述の Vol'pin の系によるアンモニア生成反応などはこちらの流れに属すると考えられる。数多く単離されている窒素配位錯体は、前者にあっては固体触媒の作用機構に関し有用な知見を提供するモデル錯体として、また、後者にあってもアンモニア生成反応において予想される中間体のモデルとしてどれも重要なものである。

一般に窒素と水素とからアンモニアを接触的に合成するための必要条件としてつぎの5つが考えられる。

- (1) 分子状窒素の活性化
- (2) 分子状水素の活性化
- (3) 活性水素の活性窒素への移動
- (4) N-N 結合の切断
- (5) 生成したアンモニアの窒素または水素による追出し反応。

実際の固定系で(4)が(1)にひき続いて起るのかそれとも(3)の後で起るのかは明らかでなく、現在、後述のように議論の対象となっている。窒素分子が化学的に不活性なことは古くから知られていて、それは $N \equiv N$ の結合エネルギーが 225 kcal/mol もあり、しかも三重結合と二重結合の間の結合エネルギーの差がその過半の 125 kcal/mol もあることに起因している。これを他の三重結合を持った化合物、たとえばアセチレンやニトリル(結合エネルギー、それぞれ 198, 210 kcal/mol, 三重結合と二重結合の間の結合エネルギーの差それぞれ 53, 63 kcal/mol)と比較すれば窒素分子の持つ特異的な不活性は明らかであり、それ故に(1)または(4)をいかに能率的に行なうかがアンモニア生成反応において重要なキーポイントとなることが推測される。一方、プロトン源として水素分子以外の水素供与体を用いた場合には(2)は必要ではないが、 $N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$ の反応に必要な還元剤とエネルギーを外部から与えてやらなければならない。微生物による窒素固定に際しては後述のように ATP などの関与した巧妙な酵素作用の組み合わせでこの条件が満たされているがそのエネルギー源は結局光エネルギーの変換に仰いでいるものと思われる。

分子状窒素を配位した錯体がアンモニア合成に今迄のところ直接つながっていないのも、前述の条件の(1)~(4)のうちのいずれかの条件が満たされないことが障害になっていると思われる。さらに水素または水素供与体の代りに適当な有機化合物を窒素の反応相手として活性化

して与えることによって、アンモニア以外の含窒素有機化合物を直接、錯体触媒によって生成する系を見出すことも可能かもしれない。

本総説では、遷移金属に分子状の窒素が配位した錯体に関してこれまで報告された例をまとめてみることを主題として、それに関連する温和な条件下でのアンモニア生成反応に関する最近の研究の進歩の様子を振り返ってみたいと思う。なお、この分野への関心の度が急上昇していることを反映して、特に最近、類似の総説¹⁾が数多く発表されているのであわせて参照していただきたい。

II. 生物系での窒素固定

自然界に存在する無数の細菌のなかで、ある種のものが空気中の窒素ガスを固定する能力を有することはかなり古くから知られていた。1960年以前はもっぱら細胞につつまれたままの完全な形の細菌を研究の対象として、いわばマクロ的な見地から窒素固定の作用機構を解明しようと試みられたのに対して、生物化学者の永年の宿願であった、これら細菌からの、窒素固定能のある無細胞抽出標本の単離が1960年に Schneider ら²⁾および Carnahan ら³⁾によってそれぞれ独立に成功して以来、この分野の研究量や情報量は急増した。こうして今日では多種類の窒素固定酵素が見出され、それらの分子レベルでの作用機構に関する議論が活発になされるようになった。この方面に関した総説⁴⁾も最近では数多くみられるので、本項ではこれら生物化学的な諸事例を網羅することは避けて、あとの章との関連において、酵素中の遷移金属の役割を中心に、どこまでが現在明確になっているのかをはっきりすることを主な目的としてまとめてみたいと思う。

今日知られている窒素固定能を有する微生物は、宿主植物に宿って相互の栄養の授受で生存する共生系微生物 symbiotic microorganisms と、それ自身単独で生存する単生系微生物 free-living (または asymbiotic) microorganisms とに大別される。共生系の代表的なものは Rhizobium と称される根粒菌で、これはマメ科植物の根に瘤状部分を形成して共生し、宿主植物に対して固定、活性化した窒素を供給している。この他に葉粒菌、Mycorrhizal fungi や共生系青緑藻類などにも窒素固定能が認められている。単生系では好気性菌である Azotobacter と嫌気性菌の Clostridium についてもっともよく研究され、その他に光合成細菌や種々の青緑藻類、放線菌なども窒素固定能を有することが知られている。

従来、細胞につつまれたままの窒素固定微生物の研究からすでに、系内で水素やヒドロゲナーゼが重要な

図 2 *Clostridium Pasteurium* の無細胞抽出標本の 2 成分への分別¹⁰⁾

び還元酵素成分 (水素供与系, HDS) と区別した (図 2)。もちろん NAS, HDS とも単独では窒素固定に対して不活性で、両方共存させてはじめて活性を示す。その後の研究では NAS はさらに 2 つの成分に分けられ、一方を molybdoferredoxin (Mo/Mg/non-heme Fe (原子比 1/1/12) およびスルフィド基 (1 分子当り 3 ケ) を有する分子量 100,000 のタンパク質)、他方を azoferredoxin (詳細は不明。non-heme Fe, スルフィド基を有する分子量約 40,000 のタンパク質) と命名した¹¹⁾。

以上, *Clostridium pasteurium* を例にしておよその研究経過の概要を述べたが, *Azotobacter vinelandii* についてもしだいに重要な知見が得られつつある。*Azotobacter vinelandii* の活性な無細胞抽出標本は、細胞を培養液中、超音波またはリゾチーム分解することによって得られる⁹⁾。その後 Buleri ら¹²⁾の一連の研究によってやはり二種の成分に分けられること、抽出物については還元剤と ATP 源を外から与えないと窒素固定能を示さないことなどが明らかにされた。抽出タンパクから Fd は検出されておらず、実際の酵素系で何が電子伝達体として働いているかは興味のあるところであるが、未だ不明確である。共生系の場合と同様にニコチンアミド・アデニジヌクレオチド (NAD) の還元形である NADH がその役目を果しているとする説もある¹³⁾。外部から与える水素供与体としては H_2 + ヒドロゲナーゼ + Fd の系や、二亜チオン酸ナトリウム $Na_2S_2O_4$ が用いられた。*Azotobacter vinelandii* は *Clostridium pasteurium* と異なって好気性菌であるが、抽出酵素による窒素固定に際しては絶対嫌気条件が必要であることから、生菌では、ニトロゲナーゼと別の酵素が還元系を形成し、そこで酸素が必要になっているのかもしれない。抽出物は non-heme Fe (ただし Fd ではない) と Mo を含有する成分と、non-heme Fe だけを含有する成分とに分別された^{12b)}。最近, Kajiya ら¹⁴⁾は *Azotobacter vinelandii* の酵素系を、セファデックスまたは DEAE-セル

ロースのカラムクロマトグラフィーで三成分に分け、そのうちの二成分は分子量 93,000 で Fe と Zn を含有するものであること、窒素固定は単独ではなされず、三成分全部そろそろ最も活性が高くなることを示した。

共生系の根粒バクテリアから活性な無細胞抽出標本が取り出されたのは極く最近の Koch ら⁹⁾の仕事が最初である。それまでは heme Fe である leghemoglobin が活性根粒中に存在することが明らかになっており、それとある種の細菌が入った胞の中で固定が起るとの推定がなされていた¹⁵⁾。さらに窒素固定には leghemoglobin が活性 site として働くと考えられていた¹⁷⁾。ところが Koch ら⁹⁾は、抽出された活性酵素液は ATP 源と還元剤 ($S_2O_4^{2-}$) を必要とし、嫌気的条件下のみ窒素を固定するという、*Azotobacter vinelandii* の場合と非常に良く似た系であることを示した。non-heme Fe も単離され、leghemoglobin の働きについては Koch らは窒素固定に関する限り何ら意味をもたせていない。根粒を分解して得る窒素固定能を有するブライ (パルプ) や抽出液に関する研究は Bergersen ら¹⁶⁾によっても続行されており、従来の生菌での研究結果に対して大きな修正が施されなければならないのかもしれない、今後の進展が注目されている。

これまで述べてきたところで、窒素固定をする微生物では一般的に non-heme Fe と Mo の存在が不可欠の要素となっていることが大体いえるであろう。しかしその具体的な役割割りについてはほとんど分らない。微生物そのものの構成要素を追求する上述の研究方法与併行して、基質の側から探ってゆく研究方法も進展している。*Clostridium pasteurium*¹⁸⁾, *Azotobacter vinelandii*¹⁹⁾, 根粒バクテリア⁹⁾の三種の抽出酵素による窒素固定はいずれも H_2 によって拮抗阻害を受けることは窒素固定がヒドロゲナーゼによる水素発生を伴う反応であること

を考えると当然ともいえる。その他に CO, NO, NO₂ の拮抗阻害作用も *Clostridium pasteurianum* について認められている^{18,11a)}。これらの阻害作用は可逆的であって、系内からそのガスを除けば再び窒素を固定できるようになる。したがって、これらの基質は、窒素が還元されるときに用いるのと同じ site に結合されるとの推論がなりたつ。また、窒素固定酵素は窒素以外のいくつかの基質をも還元することも明らかになった。

これら還元反応にはいずれも ATP および還元剤の共存が必要なこと、non-heme Fe/Mo タンパクと non-heme Fe タンパクの両方が関与していることなど、大部分の挙動が窒素の固定と同じであることから、窒素の場合と同じ酵素上の site に結合してから還元反応が起こると考えられる。アセチレンは還元されてエチレンを生成するが、エチレンがさらに還元されてエタンとなることはない。この反応系は生成物が非常にすっきりしているために追跡が容易であり、窒素固定の機構を探索するためのモデルとして好んで用いられるが、*Clostridium pasteurianum* における研究結果で、純 ATP の触媒作用が窒素では認められず、アセチレンのときに認められるなどこまかい点で多少異なった挙動を示すこともある²⁷⁾。

Azotobacter vinelandii は窒素を固定してアンモニアを生成するときのみ、同時に D₂-H₂O または H₂-D₂O を共存させておけば HD を生成する²⁹⁾。前記の他の基質 (N₃⁻, HCN, C₂H₂, CH₃NC など) を窒素の代りに加えても HD は生成せず、また、CO によってアンモニア, HD の生成はともに禁止される。

図3 Bulen ら³³⁾による窒素固定の推定機構 (R. Murray ら^{1c)}より引用), C.C.: configuration の変化を伴う

これまでに述べた、活性酵素そのものの組成に関する研究の結果と、窒素を中心とした還元される基質の側からの研究の結果との両方を総合して固定の機構についていくつかの推論がなされている。無細胞抽出標本の単離成功以前にすでに Winfield³⁰⁾ や Roberts³¹⁾ によって酵素上の等価な 2 つの site 上への 1 分子の結合が提案された。その後根粒バクテリアにおける作用機構についても, leghemoglobin を考慮した同様な two-site への窒素の配位が考えられた^{20,32)}が、ここでは以上を総括して non-heme Fe だけでなく M_o の作用についても考慮の払われている Bulen ら³³⁾ の機構と、最近の Hardy ら^{34,34,35)} の機構について簡単に紹介しておく。Bulen らの機構では、ATP が酵素の configuration を変えるための役割りをも有していることと Mo が Fe(III)→Fe(II) の還元反応に必要な 1 電子移動剤として作用していることが特徴で、Fe の二核活性 site を想定した点ではそれまでの考え方と同じである(図 3)。それに対して Hardy らの機構(図 4)では、酵素に電子活性化 site (X) と

電子およびエネルギー供与系

ニトロゲナーゼ反応

図4 Hardy らの窒素固定の推定機構³⁴⁾ (本文参照) (Pi: 無機リン酸塩)

基質結合 site (Y) とを考えると、X に non-heme Fe/Mo タンパク、Y に non-heme Fe タンパクを想定している。ここではこれまでの機構のような二核の窒素固定 site を考えていない。ATP の作用下、酸化状態の X (Xox) と電子とが反応して Xred を生じる (この Xred が金属ヒドリド化合物である可能性が大きいとしている)。ここで還元されるべき基質が無いときには電子は H₂ として放出される。X site 上での反応は H₂, 他の還

元可能な基質 (C_2H_2 , N_3^- , HCN など) や拮抗阻害剤 (CO , NO など) による影響を受けることはなく, これらはもっぱら Y site に作用する。Y は +2 価以下の鉄を含み, 基質と結合してこれを活性化し Xred から電子を受け取って基質を還元すると考える。なお, Burris⁽⁴⁰⁾ も疑問点はまだ多いとはいえ, これと同じような考えを要約して 図 5 のように表している。

図 5 Burris の窒素固定の推定機構⁽⁴⁰⁾

これまで何度も述べてきたように, 窒素固定微生物では non-heme Fe/Mo 含有タンパクと, non-heme Fe 含有タンパクの両者が不可欠である。Fe, Mo の存在は ESR スペクトルによる研究でも確かめられている⁽³⁶⁻³⁸⁾。これらが窒素分子の配位, 還元に必要な働きをするであろうことは前述の通りであるが, その他の金属としてはきわめて低濃度ながらビタミン B_{12} の形で $Co^{37,39}$, Mn^{36} , Mg^{10} , Zn^{14} など検出されており, それぞれ酵素内で, 直接窒素固定に関係しない代謝系で重要な役割りを占めているものと思われる。

Hardy らの提案した機構を支持するものとして, Parshall⁽⁴⁰⁾ による白金ヒドリド錯体とジアゾニウム塩との反応がある。このモデル反応は図 4 の X に相当する中心金属が Fe でなくて Pt であることや, 窒素分子そのものの還元反応を行なうものではないことなど問題点も多いが, 下式に示す中間体 [A] と [B] のみが D_2 とプロトン性溶媒との間の交換反応を接触する点で興味深いものである。

同じような目的でつぎのモデル錯体も合成され, 検討されている。

III. 遷移金属化合物を含む混合系による窒素固定

微生物系における窒素固定で Fe, Mo などの遷移金属化合物が重要な役割りを演じていることを重視した Vol'pin らは, チーグラー触媒系がオレフィンやアセチレンの重合, 環化, 水添反応などに有効に働くことに着目し, それに類似の各種遷移金属の塩と還元剤との組み合わせからなる系による分子状窒素の固定を試みた。その結果, Ti, Cr, Mo, W, Fe などの塩化物と, RMgX , LiAlH_4 , AlR_3 , LiR などの還元剤との混合系に常温で窒素ガスを通した後, 反応物を加水分解するとアンモニアが生成することが明らかになった⁽⁴³⁾。オートクレーブ中, 窒素圧を 150 気圧に上げるとアンモニアの収率はずっと上昇し, 最高は $\text{TiCl}_4\text{-(iso-Bu)}_3\text{Al}$ の系でヘプタン中, 室温 150 気圧の反応によって TiCl_4 1 モルに対して 25.0 モル%のアンモニアを得た。Ni, Pd, Cu, Co の塩化物を用いた場合には窒素の固定は起らなかった。Vol'pin らはさらに効率の良い触媒系として Ti のシクロペンタジエニル化合物 (Cp_2TiCl_2) と EtMgBr との系を見出した⁽⁴⁴⁾。この系ではエーテル中, 150 気圧, 31 時間の反応で 93 モル%のアンモニアを, 常圧でも 67 モル%のアンモニアを生成した。一方, 還元剤として純粋の無機物である Mg+I_2 (または Mg+MgI_2) を用いても前述の遷移金属化合物との反応で窒素固定能ある系を形成することがわかった⁽⁴⁵⁾。この場合, 活性はこれまでの最高を示し, TiCl_4 との組み合わせで窒素圧 80~90 気圧, エーテル中にて 130 モル%のアンモニアを生じている。また, この系では CoCl_2 でも固定能が出現する。なお, これらの窒素固定反応はどれも CO やトランによって禁止され, 1-ヘキセンの如きオレフィンはその活性を約半分に低下せしめることも明らかになった⁽⁴⁶⁾。遷移

金属化合物を広範囲に探索する過程で, Ti, V その他のアセチルアセトネート錯体⁽⁴⁷⁾, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{TiCl}_4$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{FeCl}_3$ などのフォスフィン錯体⁽⁴⁸⁾でも同様な反応をすることが示された。また, Cp_2TiR_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$ または Ph) を用いて高温 (90~100°C), 窒素加圧 (80 気圧) で反応させると還元剤の組み合わせ無しで, 加水分解によってアンモニアを生成すること, このとき H_2 を共存させると収量が増すことなども示された⁽⁴⁹⁾。

これら遷移金属化合物-還元剤混合系によるアンモニア生成の機構に関してはまだ分らないことが多い。Brintzinger⁽⁵⁰⁾ は THF 中での $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-EtMgCl}$ 混合系を ESR で追跡することによって, 窒素と反応する前の

中間体として最初は, $\text{Cp}_2\text{Ti} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{TiCp}_2 \end{array} \text{H}$ (1) なる構造の二核ヒドリド錯体を推定した^{50a)}。そしてこの二核の間に窒素が π 配位によるブリッジとして割り込み, イミド, ヒドラジンを経て最後にアンモニアとして金属から脱離するという機構を提案した^{50b,c)}。(1)の形の構造は ESR での $g=1.993$ を中心とする強度比 1:2:1 の超微細構造を伴う三重線に対して帰属されたものであるが, その後さらに詳細な検討を加えた結果, この超微細構造は 10 箇の等価なプロトンが関与した結果生じたものであって, そのためには二核構造は考えられず, 単核のヒドリド構造 $[\text{Cp}_2\text{TiH}_2]^-$ (2) に帰属する方が正しいとの修正が Brintzinger 自身によってなされた⁵¹⁾。また, (1)を考えた際にはそのヒドリド源として $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ の C_2H_5 が一度 Ti に σ 結合し, そこから C_2H_4 がはずれる際にヒドリドを残してゆくという機構を提出した^{50a)}。しかしその機構では Nechiporenko によって見出された, $\text{C}_2\text{D}_5\text{MgBr}$ で Cp_2TiCl_2 を還元した系で生成したアンモニアには重水素が認められないという事実⁵²⁾を説明できない。Brintzinger はその点に関して, ヒドリド源として溶媒に用いたエーテルまたは THF からの水素の引き抜きを考えている⁵¹⁾。Brintzinger の最初提出した機構はぜひぶん文献に引用されたが, 推論の元になる実験事実およびその解釈に問題があったため, 彼の機構は再検討する必要がある。

Brintzinger が ESR で研究したのと同じ系での窒素固定を Maskill らは速度論的に追跡した⁵³⁾。 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtMgBr}$ のエーテル中での混合系に窒素を常圧で流し, 1 時間後に生成したアンモニアの Ti に対する量を窒素固定速度の相対的なめやすとする。窒素を導入する前にアルゴンを入れても結果は変わらないが, $\text{N}_2\text{-Ar}$ の混合気体を導入したときには窒素分圧 $P(\text{N}_2)$ がアンモニア生成量に大きな影響を及ぼす。すなわち, $P(\text{N}_2)$ が小さいときには固定速度は $P(\text{N}_2)$ に依存するが大きくなると依存しなくなる。このことから Maskill らは次式の反応を考えて,

低 $P(\text{N}_2)$ では A が, 高 $P(\text{N}_2)$ では B が律速になると考えている。 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^*$ は反応のごく初期に起って速度には影響を及ぼさないが, Ti^* の正体については金属表面での窒素固定の際の中間体に似たものとしてナイトライド型を推定してはいるが確かなことは分らない。

機構に関係した仕事にもう一つ Olivé ら⁵⁴⁾の還元剤にリチウムナフタレン (LiNp) を用いた系がある。THF

中 Ar 下では遷移金属塩 (MXn) と LiNp は $\sigma\text{-}, \pi\text{-Np} \rightarrow \text{M}$ の形をとり, M 当り電子が 6 個まで蓄積される。この状態で窒素を導入すると窒素はその電子を受けてナイトライド型になって, 加水分解によってアンモニアを生ずる。

MXn として VCl_3 を用いると, 窒素圧 120 気圧, 20°C , 30 分で V 当たり 2.0 モルものアンモニアを生成し, CrCl_3 , TiCl_4 でも固定能があるが NiCl_2 は不活性であった。

ごく最近, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{NaNp}/\text{THF}$ の系での窒素固定(後述)に際して, 反応初期に加水分解をするとアンモニアの他にヒドラジン N_2H_4 の生成も認められたとの報告が van Tamelen ら⁵⁵⁾によってなされた。 N_2H_4 の検出は TiIV に特異的で, 他の金属では認められない点, 多少疑問は残るが, 従来, 窒素固定の機構を考える上でよくひきあいに出されていた N_2H_4 を経由する考え方に一つの実証を与えたものとして注目される。 N_2H_4 の生成割合は NaNp 量に依存するが, 大過剰の NaNp を

用いるとアンモニアに対して最高 15% 位まで増加することができる。

以上述べてきた混合系における研究では遷移金属と窒素の反応の仕方, 結合様式などについて間接的な情報しか得られないため, 遷移金属と窒素が反応した系を取り出して研究することが望ましい。郷ら⁵⁶⁾の見出した窒素固定系 $\text{TiCl}_3/\text{Mg}/\text{THF}$ が比較的単純な系であることに着目した山本ら⁵⁷⁾は, その中間体の単離を試みた結果 (3) で示す構造の錯体を得た。この錯体は水, アルコール, 塩化水素などのプロトンと反応するとチタン 1 原子当たり 1 モルのアンモニアを生成する。ところがマグネシウムの存在下に水素と反応させると, 接触的に MgH_2 を与え, 自身はチタンハイドライド型になる。そしてこ

(3) + $\text{Mg} + \text{H}_2$

の場合にはアンモニアは生成しない。この系では窒素は活性化されており, また水素も活性化される。しかし遷

元された窒素はプロトンとは反応するけれどもハイドライド型水素とは反応しないため、窒素と水素の反応ではアンモニアは得られない。また(3)の赤外スペクトルには N_2 伸縮振動に帰属される吸収も、Ti-ナイトライド結合に帰属される吸収も認められなかった。その理由としては N_2 が2個の Ti の間にブリッジした構造をとっている可能性と、ナイトライド型の ν_{Ti-N} が低波数領域にあって観測できなかったという二つの可能性が考えられる。いずれにしてもこの錯体がプロトンと非常に容易に反応することからチタンに結合した窒素はかなり還元された状態になっていると思われる。

以上、遷移金属化合物-還元剤の組み合わせの系によるアンモニア生成反応に関する動力学的ならびに反応中間体に関する研究を述べてきたが、これらの結果と I. で述べた、窒素と水素とからアンモニアを接触的に得るための必要条件とをここで照らし合せて考えてみよう。窒素の活性化については、まず窒素分子が金属に配位するところから始まるであろう(後述するが van Tamelen によってこのアンモニア生成系の赤外スペクトルで Ti- N_2 の ν_{N_2} が観測されている)。この配位窒素がおそらく複核のブリッジを形成すると同時に N-N 間の結合は弱められる。結合を弱められた窒素分子が最終的に、2つに分れてナイトライド型になってからプロトンの攻撃を受けるのか(すなわち(1)-(4)-(3)の順)、ブリッジを保持したままプロトンの攻撃を受けてヒドラジンとなった後に N-N 間が切断されるのか(すなわち(1)-(3)-(4)の順)は今のところ不明である。ただ、van Tamelen ら⁵⁹⁾による、この系からのヒドラジン生成の確認(前述)

は後者の可能性を強く示唆するものとして興

味深い。II. の最後に述べた Parshall⁴⁰⁾ の白金ヒドリド錯体とジアゾニウム塩とのモデル反応(p. 45)によっても、一度[A]の構造をとればあとは N-N の切断が容易であるとの知見が得られており、それと考えるとこのことはかなり確からしいといえよう。条件(2)の水素の活性化は現実にはチタンハイドライド結合を生成することで明らかであるが、このハイドライド水素は条件(3)を満足するのに不十分である。現在までのところプロトン以外の水素でアンモニアが生成した例は無く、したがってハイドライド型水素に如何にしてプロトン性を帯びさせるかに一つの問題解決の鍵があるように思われ

る。条件(5)についてはこの系でそのような基質の可逆的交換反応の例は見出されていないが、IV で述べる VIII 族遷移元素に窒素の配位した錯体では数多く見出され、それが容易なことは想像できる。

これまで述べてきた反応はどれも、遷移金属の塩と還元剤とを THF などのなかで混合し、反応させた系に窒素を導入し、一定時間反応後加水分解を行なって始めてアンモニアを得るというもので、最後の過程で、窒素を固定する系は必ず死んでしまう。現在のところアンモニア生成反応を真に接触的に進行させる系は見出されていないが、それを目的とした研究は Volpin ら⁵⁸⁾, van Tamelen ら⁵⁹⁾によって盛んになされている。

まず Volpin ら⁵⁸⁾は、窒素の還元過程に、窒素と遷移金属との間にナイトライド型の結合ができると仮定し、ルイス酸のような非プロトン酸存在下に反応を行なえばこのナイトライドがどんどん切れてゆくであろうとの考えで、Al/AlBr₃/TiCl₄系を試みた。溶媒にベンゼンを用いるか無溶媒(溶融 AlBr₃ 中)で 50~140°C で窒素と反応させ、所定時間後に水を加えると大量のアンモニアを生じた。たとえば Al/AlBr₃/TiCl₄ の比が 12/16/1 のとき、ベンゼン中 30 時間の反応で 6.65 モル/Ti のアンモニアを、また 600/1000/1 のとき、無溶媒、30 時間の反応で 286 モル/Ti ものアンモニアを生成した。このときの機構を Volpin らはつぎのように推定している。この場合還元剤として多量のアルミニウムを用いる必要があり、最後に蓄積された N(Al<)₃ からアンモニアを得るためには加水分解が必要であるが、アルミニウムの窒化物の生成反応はチタンにより接触的に

行なわれているといえる。

これに対して van Tamelen らの見出した系では加水分解を行なわないでもアンモニアが生成するという^{59a)}。下記の反応を数週間続け、アンモニアの生成が止んだら再びカリウムを加えるとまたアンモニアが発生する。最

最終的に Ti に対して 10~15% のアンモニアを得た。直接的な証拠は提出されていないが、このときの H は溶媒のジグライムから引き抜かれたと考えられている。そ

の後 $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{NaNp}$ 系と窒素をエーテル中で反応させた系にイソプロピルアルコールを加えると Ti に対し 110% のアンモニアを生成し、この操作を5度繰り返すと最終的に 340% まで増大できたと報告している。しかも、この系は窒素の代りに空気と直接反応させても最高 44% までのアンモニアを生成した^{59b)}。還元剤の NaNp を電解還元 (90V, 50 mA) に置き換えてもアンモニアは生成する (この場合支持電解質に AlCl_3 を用いている)^{59c)}。これら一連の研究の成果として van Tamelen らは over-all の反応が次式で示される窒素固定のサイクルを設定し、全体として「Catalytic」な反応であると述べている (図 6)^{59d)}。

図 6 接触のアンモニア合成サイクル^{59c)}
R = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$

このサイクルでは NaNp が $\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{II}}$ の還元剤として働いている。Ti は窒素固定剤としてサイクルして使われているが、還元剤の NaNp を多量に必要とし、またアンモニアを取り出すにはイソプロピルアルコールでの処理が必要となり、真の接触のアンモニア合成には程遠いものといわざるを得ない。なお、図 6 における $[\text{Ti}(\text{OR})_2\text{N}_2]_m$ については赤外スペクトルに ν_{N_2} に帰属される吸収が 1960 cm^{-1} 付近に認められ、またベンゼン中での分子量測定の結果 $m=2$ であることが確かめられた^{59d)}。さらに最近、図 6 の系を発展させて、これに電解還元を組み合わせるとアンモニア収量が最大 610% ま

で増大することを報告している^{59e)}。ここでもやはり $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ を用い、 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ を支持電解質とし、電子伝達体としてのナフタレンと $(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 存在下にジグライム中電解還元 (0.155 F) をする。アンモニアを取り出すには最終的に電解の終わった溶液に 8 M-NaOH を加えて加熱しなければならない。

遷移金属化合物については Volpin らの体系的な仕事によってほとんど網羅されている感はあるがそれ以外には Cp_2NbCl_3 , CpZrCl_3 , $\text{W}(\text{OMe})_2\text{Cl}_3$ が THF 中 NaNp との組み合わせで窒素を固定し、反応系にアルコールを加えるとアンモニアを生成したとの報告もある⁶⁰⁾。変った系としては TiCl_4 , VO_2SO_4 , NbCl_5 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaMoO_4 , NaWO_4 , KReO_4 などの酸性水溶液中で、Zn/Hg により窒素が少量ながら還元されたという例もある⁶¹⁾。

窒素固定によってアンモニア以外に有機の窒素化合物が生成したという興味ある例が一つだけある。 Cp_2TiCl_2 または Cp_2TiPh_2 にエーテル中、5 倍の PhLi を加えた系に室温で窒素を通し、加水分解をするとアンモニアの他にその約 1/6 当量のアニリンが生成することが Volpin らによって見出された⁶²⁾。Ti 化合物としては CpTiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ でも可能で、これらのことは、遷移状態で還元剤の PhLi のフェニル基と Ti の間に 1 度 σ 結合が形成され、そこに配位した窒素が挿入してから還元されるという考え方で説明され、その点では、これまでなされてきた機構解釈の支持にもなる貴重な実験結果といえよう。

なお、アンモニア生成反応の機構に関連した研究がごく最近報告された。Bayer ら¹¹⁶⁾は Cp_2TiCl_2 に還元剤としてナトリウムディスパージョンなどのアルカリ金属を共存させた系が効率良く窒素を固定して、加水分解によってアンモニアを生成することを認め、Ti に対する Na の量を変えた場合、4 倍以上で最高のアンモニアの収率 (THF 中 22°C , 18 時間の反応で Ti に対して NH_3 , 56 モル% 生成) を与えることを見出した。さらに Bayer らはこの反応系の ESR スペクトルをアルゴン下に時間の関数として観測すると、最初 $g=1.979$ にあった単一線 ($[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}]^\oplus$ に帰属) が数時間のうちにどんどん消失し、一たんシグナルは無くなってから、20 時間ほどすると今度は $g=1.993$ に三重線 (Brintzinger⁵¹⁾ が $[\text{Cp}_2$

図 7 アンモニア生成サイクル^{59e)}

TiH₂] に帰属したシグナルに相当) が現れてくることを認めた。そして、同じ系に窒素を導入したときのアンモニア生成量と反応時間の関係との対応から、窒素の固定および還元は、ESR シグナルが無くなった点、すなわちチタンが 0 価になったときであろうとの推定を行っている。

IV. 分子状窒素を配位した遷移金属錯体

微生物による窒素固定に際して Mo が重要な役割りを果たしていることは既に 1930 年に知られていた。以来、生物化学の分野でのこの方面の研究の進展と共に、遷移金属化合物と窒素との相互作用の存在は、もはや作業仮説の域を出て具体性をもって示されるようになったのは III で述べた通りである。有機、無機化学に携わる多くの研究者がこの相互作用を明らかにすることに関心を持ち、一方では窒素固定酵素系を純化学的に再現しようと試み、他方では反応中間体と考えられる窒素の配位した遷移金属錯体を合成単離しようと試みた。前者は 3. で述べたように、1964 年 Volpin ら⁴³⁾ によるアンモニア生成系の発見を契機として現在進展途上にある。後者については永年の努力にもかかわらずそのような錯体がどうしても得られず、窒素の配位した遷移金属錯体というものが実在し得ないのではないかと議論までなされるに至った。しかし 1965 年に、Allen ら⁴⁵⁾ が偶然、塩化ルテニウムとヒドラジンの反応で Ru に窒素の配位した錯体を単離したことに端を発して、この分野の研究が急に活発になった。余談であるが Allen らがこの錯体の単離をはじめ Chem. Commun. に報告したときにはその論文の信頼性が疑われ、受理が決定するまで著者と審査員の間に 6 回も原稿が往復したそうである。

窒素分子の持つ特異的な不活性については、I で述べたようにその結合エネルギーの大きなことから明らかであるが、このことは窒素分子の分子軌道からも理論的に説明できる(図 8)^{4d)}。すなわち、最高被占軌道 3σ_g のエネルギーレベルが -15.58 eV というのはそこから電子を放出するには低すぎる値であるし、反対に、最低空軌道 1π_g の -7 eV というのは電子を受け入れるには高すぎる値である。ちなみに、アセチレンの場合の最高被占の π 軌道は -11.4 eV である。ところが非結合性の d 軌道に電子を持っている遷移金属イオンは、窒素の 3σ_g 電子の金属への電子供与による σ 結合と平行して、その d 電子の窒素 1π_g 反結合軌道(縮重)への電子供与による π 結合も生じて、リガンドとして窒素の配位した錯体を比較的安定に存在させることができる(図 9)^{4d)}。遷移金属に窒素分子が図 9 のように end-on 型で配位し

図 8 窒素分子の分子軌道とそのエネルギー準位

(J. Chatt の報告^{4d)}から引用)。

* 印のみ計算値、その他は実測値

図 9 M-N₂ 結合の模式図

(J. Chatt の報告^{4d)}から引用)

ていることは単離された窒素配位錯体の結晶の X 線研究からも確認されている(後出)。似た構造をとるものとしてカルボニル錯体が古くから知られているが、CO の場合には最高被占軌道が -14.0 eV と窒素の場合より高く、逆に最低空軌道が窒素よりおよそ 1 eV 低いために配位錯体の生成が窒素の場合よりはるかに容易であることがわかる。

分子状窒素の配位した錯体に関する研究は 1965 年以降年々増加し、錯体単離の報告例も枚挙にいとまが無いほどである。これまでに見出された、分子状窒素が配位した錯体を表 1 にまとめた。これらの中には純物質として単離され、結晶構造から分子構造まで X 線で明らかにされたものもあれば、溶液中でその存在が確認されただけのものもある。

遊離の分子状窒素はその対称性のために N-N 伸縮振動は赤外不活性であるがラマン活性で、2331 cm⁻¹ に ν_{N₂} の吸収があることが知られている。ところが上述のように窒素分子が end-on 型に配位するとその対称性がくずれて赤外活性となり、配位の強さに応じて鋭い吸収が赤外スペクトルに認められるようになる。さらに図 9 のよ

表1 分子状窒素配位錯体

(赤外スペクトル欄にて数字の後の符号は測定条件を示す。N: Nujol mull; K: KBr disk; S: 溶液状態)

錯 体		赤 外 ス ペ ク ト ル		窒 素 源
		ν_{N_2} , cm^{-1}	ν_{M-N} , cm^{-1}	
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ (4)	$\text{X} = \begin{cases} \text{Cl}^- \\ \text{Br}^- \\ \text{I}^- \\ \text{BF}_4^- \\ \text{PF}_6^- \end{cases}$	2105 _N ⁶³⁾	508 _N ⁶⁸⁾	N_2H_4 ^{68,69,73)} NaN_3 ⁶³⁾ N_2 ⁶⁵⁾ NH_3 ⁶⁶⁾ 空気 ⁶⁷⁾ N_2O ⁶⁹⁾
		2114 _N ⁶⁸⁾	499 _N ⁶⁸⁾	
		2129 _N ⁶⁸⁾	489 _N ⁶⁸⁾	
		2144 _N ⁶⁸⁾	487 _N ⁶⁸⁾	
		2167 _N ⁶⁸⁾	474 _N ⁶⁸⁾	
$[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5](\text{BF}_4)_4$ (5)		$\begin{cases} \sim 2060(\text{weak})^{70)} \\ 2100(\text{ラマン})^{72)} \end{cases}$		N_2 ^{70,71)} 空気 ⁶⁷⁾ N_2O ⁶⁹⁾
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)_2]\text{Br}_2$ (6)		2220, 2185 ⁶⁸⁾		N_2H_4 ⁶⁸⁾
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{en})_2\text{H}_2\text{O}(\text{N}_2)](\text{BPh}_4)_2$ (7)		2130 _N ⁷⁴⁾		N_2 ⁷⁴⁾
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{N}_2)_2](\text{BPh}_4)_2$ (8)		2220, 2190 _N ⁷⁴⁾		
$\text{RuCl}_2\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{THF}$ (9)		2150 ⁷⁵⁾		N_2 ^{64,75)}
$\text{H}_2\text{RuN}_2(\text{PPh}_3)_3$ (10)		$\begin{cases} 2143_{\text{K}}^{76)} \\ 2147_{\text{N}}^{77)} \end{cases}$		N_2 ^{76,77)}
$\text{IrN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ (11)		$\begin{cases} 2105_{\text{S}}^{78)} \\ 2095_{\text{K}}^{78)} \end{cases}$		
$\text{IrN}_2\text{Cl}(\text{diethylmaleate})(\text{PPh}_3)_2$ (12)		2190 _K ⁷⁸⁾		$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{N}_2^{78)} \end{matrix}$
$\text{RhN}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ (13)		2152 ⁷⁹⁾		$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}_2^{79)} \end{matrix}$
$\text{Os}-\text{N}_2$?		2010, 2095, 2168 ⁸⁰⁾		N_2H_4 ⁸⁰⁾
$\text{Os}-\text{N}_2$?		2050, 2100, 2158 ⁷⁵⁾		N_2 ⁷⁵⁾
$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ (14)	$\text{X} = \begin{cases} \text{Cl}^- \\ \text{Br}^- \\ \text{I}^- \\ \text{ClO}_4^- \\ \text{BF}_4^- \\ \text{BPh}_4^- \end{cases}$	2010, 2022 _N ⁸¹⁾	546 _N ⁸¹⁾	N_2H_4 ^{81,82)}
		2028, 2035 _N ⁸¹⁾	540 _N ⁸¹⁾	
		2033, 2043 _S ⁸¹⁾	533 _S ⁸¹⁾	
		2051, 2062 _N ⁸¹⁾	531 _N ⁸¹⁾	
		2055, 2064 _N ⁸¹⁾	529 _N ⁸¹⁾	
$[(\text{NH}_3)_4\text{Os}(\text{N}_2)_2]\text{X}_2$ (15)	$\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	2061 _N ⁸¹⁾	520 _N ⁸¹⁾	N_2H_4 ⁸²⁾
$\text{OsX}_2\text{N}_2\text{L}_3$ (16)	$\text{X} = \text{Cl}, \text{L} = \begin{cases} \text{PMe}_2\text{Ph} \\ \text{PEt}_2\text{Ph} \\ \text{PPri}_2\text{Ph} \\ \text{PBu}_2\text{Ph} \\ \text{PEtPh}_2 \\ \text{PEt}_3 \end{cases}$	2120, 2175 ⁸²⁾		
		2078, 2060 _N ⁸⁴⁾		
		2080, 2050 _N ⁸⁴⁾		
		2061, 2071 _N ⁸⁴⁾		
		2080, 2064 _N ^{88,89)}		
	$\text{X} = \text{Br}, \text{L} = \begin{cases} \text{PMe}_2\text{Ph} \\ \text{PEt}_2\text{Ph} \end{cases}$	2090 _N ⁸⁴⁾		N_2H_4 ⁸⁸⁾ N_2 ⁸⁴⁾
		2064 _N ⁸⁴⁾		
		2100, 2070 _N ⁸⁴⁾		
		2087, 2053 _N ⁸⁴⁾		
HCoN_2L_3 (17)	$\text{L} = \begin{cases} \text{PPh}_3 \\ \text{P}(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{CH}_3)_3 \\ \text{PEtPh}_2 \\ \text{P}(\text{Bu}^n)_3 \\ \text{PEt}_3 \\ \text{PEt}_2\text{Ph} \\ \text{PMePh}_2 \\ \text{PBuPh}_2 \\ \text{P}(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{F})_3 \\ \text{P}(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{Cl})_3 \end{cases}$	2085 _N ⁸⁵⁾ , 2088 _S ⁸⁶⁾ , 2090 _N ⁸⁸⁾	535~540 ⁸⁹⁾	N_2 ^{85~88)}
		2073 _S ⁸⁶⁾ , 2079 _N ⁸⁸⁾		
		2060 _S ⁸⁶⁾ , 2075 _K ⁸⁷⁾		
		2032 _S ⁸⁶⁾ , 2050 _S ⁸⁷⁾		
		2033 _S ⁸⁶⁾		
		2060 _K ⁸⁷⁾		
		2077 _S ⁸⁷⁾		
		2070 _S ⁸⁷⁾		
		2085 _N ⁸⁸⁾		
		2067 _N ⁸⁸⁾		

錯 体	赤 外 ス ペ ク ト ル		窒 素 源
	ν_{N_2} , cm^{-1}	ν_{M-N} , cm^{-1}	
$\text{FeN}_2(\text{PEt}_3)_2$ (18)	2038 ⁹⁰⁾		$\text{N}_2^{90)}$
$\text{H}_2\text{FeN}_2(\text{PEtPh}_2)_3$ (19)	2055~2060 ⁹¹⁾		$\text{N}_2^{91)}$
$\text{trans}-(\text{HFeN}_2\{(\text{R}_2\text{PCH}_2-)_3\}_2)-(\text{BPh}_4)$ (20)	2090 ⁹²⁾		$\left. \begin{array}{c} \text{N}_2^{92)} \\ \text{N}_2^{93)} \end{array} \right\}$
$\text{N}_2[\text{Ni}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]_2$ (21)	2093 ⁹²⁾		
$\text{NiN}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2$ (22)	—		$\text{N}_2^{93)}$
$\text{HNiN}_2(\text{PR}_3)_2$ (23)	2028 ⁹³⁾		$\text{N}_2^{93)}$
	$\text{R} = \begin{cases} \text{Et} \\ \text{Bu} \end{cases}$	2063~2076 ⁹⁴⁾ , 2075 ⁹⁴⁾ 2065~2068 ⁹⁴⁾ , 2074 ⁹⁴⁾	$\left. \begin{array}{c} \text{N}_2^{94)} \end{array} \right\}$
$\text{trans-ReXN}_2\text{L}_2$ (24)	$\begin{cases} \text{DPPE} \\ 2\text{PMe}_2\text{Ph} \\ \text{DPPM} \\ \text{DPPE}' \\ 2\text{PMePh}_2 \\ \text{PPh}_3 \\ (\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_2)_3\text{P}) \end{cases}$	1980 ⁹⁵⁾ , 1935, 1940, 1979 ⁹⁵⁾ 1925 ⁹⁵⁾ , 1920 ⁹⁵⁾ 1980 ⁹⁵⁾ , 1990, 1970 ⁹⁵⁾ 1979 ⁹⁵⁾ , 1982, 2000 ⁹⁵⁾ 1922 ⁹⁵⁾ , 1919, 1939 ⁹⁵⁾ 2035 ⁹⁵⁾	$\left. \begin{array}{c} \text{N}_2^{95)} \\ \text{N}_2^{96)} \end{array} \right\}$
	$\begin{cases} \text{X}=\text{Cl}, \text{L}=\text{DPPE} \\ \text{X}=\text{Br}, \text{L}=\text{DPPE} \end{cases}$	1980 ⁹⁵⁾ , 1990, 1960 ⁹⁵⁾	
$[\text{ReClN}_2(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$ (25)		2060 ⁹⁵⁾ , 2035 ⁹⁵⁾	$\left. \begin{array}{c} \text{N}_2^{95)} \\ \text{N}_2^{96)} \end{array} \right\}$
$\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NH}_2)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (26)		2220 ⁹⁶⁾	$\left. \begin{array}{c} \text{N}_2\text{H}_4^{96)} \\ \text{N}_2^{97)} \end{array} \right\}$
$\text{Re}(\text{CO})_5(\text{NH}_2)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (27)		2225 ⁹⁶⁾	
$\text{MoN}_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (28)		2005 ⁹⁷⁾	$\left. \begin{array}{c} \text{N}_2^{97)} \end{array} \right\}$
$\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{DPPE})_2$ (29)		1970, 2020 ⁹⁷⁾	
$\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{Re-N=N-MClx(S)}_y$ (30)	$\begin{cases} \text{S}=\text{THF}, \text{M}=\begin{cases} \text{Ti} \\ \text{Cr} \\ \text{Mo} \end{cases} \\ \text{S}=\text{Et}_2\text{O}, \text{M}=\text{Mo} \\ \text{S}=\text{PEtPh}_2, \text{M}=\text{Mo} \end{cases}$	$\left. \begin{array}{c} 1805^{117)} \\ 1890^{117)} \\ 1850^{117)} \\ 1795^{117)} \\ 1680^{117)} \\ 1810^{117)} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{c} \text{N}_2^{98)} \end{array} \right\}$
	$(y=1, x=4)$
—	$\text{N}_2^{98)}$

略号: en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; DPPE = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
 DPPM = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$; DPPE' = $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$

うに N_2 から金属の空の軌道に電子を与え、金属の充填 d 軌道から窒素の反結合性軌道へ back donation がおきるというような形の π -結合が生ずるとすれば、結果として $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合は弱められることになる。このことは窒素配位錯体に認められる ν_{N_2} の吸収が 2331 cm^{-1} よりいずれも低波数側に生ずる事実反映され、さらに、 2331 cm^{-1} からのずれの程度が大きいほど配位窒素分子は活性化されているとの推定も可能になる。表 1 にはこれら錯体の ν_{N_2} も併せて示した。

単離された (または存在が確認された) 数多くの錯体

の中には歴史的に、または窒素固定酵素系の再現という目標に照らして重要な意義を持つものがいくつかある。

第一はいうまでもなく Allen ら^{93, 99)} による窒素錯体のはじめての合成単離である。彼らは RuCl_3 とヒドラジンとの反応で $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ を生成する反応系を検討する過程で、次式による窒素錯体(4)の生成を見出し

た。配位窒素の存在は赤外スペクトルで $2100\sim 2170\text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭い吸収が認められること、および濃硫酸

図10 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ の合成経路

で処理すると窒素ガスが発生することで確かめられた。(4) はただちに Bottomley ら¹⁰⁰⁾ によってX線解析がなされ、窒素分子は直線状に配位していることが確かめられた。その後錯体(4)に関する研究の例は多く、合成の経路をまとめると図10のようになる。Harrison ら⁶⁵⁾ は $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ の水溶液中に窒素ガスを吹き込んでも(4)が得られることを示した。その生成系の水溶液には(4)のカチオンに帰属される221 mμの吸収の他に262 mμにも吸収が認められ、これは $[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ (5) によるものであるとした⁷⁰⁾。(5)の生成は、最初にできた(4)が非常に強い求核試薬として原料のRu-アコ錯体に反応した結果生じるものと考えられる。(5)の ν_{N_2} は分子の対称性のために赤外的に不活性であることが予想されるが、実際2060 cm^{-1} 付近に幅広な吸収が認められ、ラマンスペクトルでは2100 $\pm$ 2 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2$ を用いた場合には2030 $\pm$ 2 cm^{-1} にシフト)に鋭い吸収が認められ、線状に-Ru-N $\equiv$ N-Ru-の形で結合していることが分った。さらにこの構造は最近X線回折による研究の結果でも確かめられた¹⁰¹⁾。(5)の、 N_2 によりブリッジした複核構造は(4)におけるより一層窒素分子が活性化されているであろうと推定され、生物系での窒素固定との関連において興味あるものである。Taube らの上述の(5)生成の機構にもとづいて Itzkovitch ら⁷¹⁾ は反応系の221 mμ および263 mμの吸収強度を追跡することによって次式の反応の速度定数を求めた。

その結果は Taube ら⁷⁰⁾ が指摘したように、通常の実験条件では(5)の方が(4)よりも主生成物となることを支持するものであった。なおニッケルについても(5)に類似の、窒素がブリッジとして配位したと推定される複核錯体(21)も単離されている⁹³⁾。(21)は次式によって生

成するが、単離されたものはベンゼン溶液中で分解して単核錯体(22)を与える⁹³⁾。

(5) および(4)が空気中の窒素を直接窒素源とする反応でも得られたことは重要な知見である⁶⁷⁾。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn-Hg}$ によるRu^{III}の還元反応をアルゴン下で行なった後に空気を導入、その操作を7時間程繰り返すとかなりの量の(5)に(4)が混ったものが得られている。純化学的な系で空気中の窒素が直接固定されたのは現在のところIII.で述べた van Tamelen らによる $\text{TiCl}_4/\text{KOBu}^t/\text{N}_2/\text{K}$ の系によるアンモニア生成反応^{99b)}とこの例との二つだけであるが、いずれも今後の発展の可能性を示唆するものとして興味深い。

さらに最近ルテニウムに2個の窒素分子が配位した錯体が見出されている。その合成経路はつぎに示す通りである。

(7)に比して(8)の寿命は非常に短かく、反応時間が90秒を越すと(7)のみが得られる。1つの遷移金属に窒素分子が2個配位した錯体はその他、Os(15)⁸²⁾、Mo(29)⁹⁷⁾についても報告されている。Moの場合はOs、Ruと異なって2つの窒素分子は互いにtrans構造をとっているであろうことが赤外スペクトルから推察されている⁹⁷⁾。

Allen らの最初の報告のおよそ一年後に、Collman

ら^{78a)}はイリジウムの Vaska 錯体と酸アジドとの反応をアルコールを安定剤として含むクロホルム中で行なうと Ir に窒素がリガンドとして配位した錯体 (11) が得られることを報告した。この場合も Vaska 錯体と酸アジドとから 1,3-双極付加体の生成を期待して進められた実験の中で偶然見出されたもので、アルコールが重要な役割りを果している。すなわち、アルコールが無ければ一たんできた窒素錯体と副生物のアシルイソシアナートが反応して別な錯体 (31) を生じてしまうが、アルコールがあるとイソシアナートと反応して不活性なカルバミン酸エステルに変えるので (11) が単離される。Collman ら^{78b,c)}はこの反応系の赤外スペクトルにおける $\nu_{\text{C=O}}$ を追跡することによって動力学的な検討を行ない、次に示す反応経路を推定している。さらに、(11)は

マレイン酸ジエチルとの反応によって酸化的付加をし、錯体 (12) を生成する。(11) で 2095 cm^{-1} であった ν_{N_2} の吸収位置が (12) で約 100 cm^{-1} 高波数側へシフトする (表 I) のは、(11) で配位的に不飽和であったのが (12) では飽和になった結果、 $\text{Ir} \rightarrow \text{N} \equiv \text{N}$ の back donation が減少したためと推定される。

(11) と同型の錯体はロジウムについても類似の反応で Ukhin ら⁷⁹⁾によって合成単離されている。

ガス状の窒素分子が直接反応してできた窒素配位錯体の合成単離に成功したのは 1967 年の山本、池田ら^{85a)}が

最初である。それ以前に Shilov ら^{84,78a)}は RuCl_3 または RuCl_3OH を THF 中で窒素存在下に室温で亜鉛で還元すると $\text{Ru-N} \equiv \text{N}$ 結合を持った錯体が生成することを見出したがその同定が十分なされていなかった (このものは後に単離され、(9) と同定された⁷⁹⁾)。生物系または Vol'pin らの見出した系でのアンモニア生成反応における中間体に相当する錯体が単離されたということで興味深い系であるが、その後の研究の結果、現在までのところこのようにして単離された窒素配位錯体を還元することによってアンモニアを生じたという例は見出されず (後出)、むしろ窒素分子の化学的性質に関する様々な情報が得られるという点での興味にもとづいて最近のこの方面の研究は進展している。

山本、池田ら^{85a)}はジピリジル、トリフェニルホスフィンなどを安定化リガンドとして有する低原子価遷移金属アルキル錯体を合成する一連の研究のなかで、コバルトアセチルアセトネートを PPh_3 の存在下エーテルまたはトルエン中窒素雰囲気下にジエチルモノエトキシアルミニウムで還元することにより、分子状の窒素の配位した橙色の結晶を得た。真空中でこの錯体を熱分解するとコバルトあたり 1 モルの N_2 と 1/10 モルの H_2 を発生し、またこの錯体は 2088 cm^{-1} に ν_{N_2} による鋭い赤外吸収を示すが、 $\nu_{\text{C-O-H}}$ による吸収は認められず、元素分析の結果から一応 $\text{CoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ を推定した。

これに続いて御園生ら^{86a,b)}は AlEt_2OEt の代りに $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$ を用いて同様の錯体を合成し、 $\text{CoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ と $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ の混合物であろうと推定した。

またこれと独立に Sacco ら^{87a)}はコバルトリハイドライド錯体と窒素の反応により $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ (17) を合成した。この錯体に H があるかないかはしばらく論議の種となったが、その後 Ibers ら^{102a,b)}による X 線解析の結果、NMR による結果^{86d)}およびこの錯体の化学反応性に関する研究結果から現在では $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ が妥当であると考えられる¹⁰³⁾。ただ、アルゴン中で $\text{Co}(\text{acac})_3$ と PPh_3 , AlEt_2OEt を反応させたときは 0 価の錯体 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3]$ が得られるので、この系で窒素中で反応を行なった場合にもハイドライドの無い錯体が一部できている可能性は完全には否定できない。

その後類似の錯体は次の方法でも合成された。

$\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2$ のとき結晶として単離

$\text{L} = \text{PEtPh}_2, \text{PBuPh}_2, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PBu}_2\text{Ph}, \text{PBu}_3$ のとき溶液中でのみ生成を確認

錯体 (17) の $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合がコバルトに結合しているリガンドの種類によりどのように影響されるかは興味のあるところである。もしこの錯体が図9のように N_2 と結合しているとすればトリフェニルホスフィンをもっと電子供与性の強いリガンドで置き換えるならば、 $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合はそれにつれてゆるみ、二重結合に近づくことが予想される。実際 PBu_3 等のリガンドで置換することにより ν_{N_2} はある程度低波数側にシフトすることがわかった^{85c, 86d, 88a, 103}。しかしリガンドの効果による $\text{N}\equiv\text{N}$ の結合次数の低下はそれほど顕著ではない。

この錯体の固体状態での 2088 cm^{-1} 付近の ν_{N_2} の吸収は再結晶溶媒によって2本に分れることが認められ^{87b, 102, 103}、そのうちの1本は $\nu_{\text{Co-H}}$ ではないかとも考えられたが、最近の報告ではこれは結晶構造に起因した分裂であるとされている^{89, 87b, 103}。

この錯体に配位したリガンドの N_2 は H_2 , NH_3 等により容易に置換され、またそれにより生成するコバルトトリハイドライド錯体またはアンモニア錯体等は窒素ガスとの反応によりふたたび窒素錯体にもどる。このことから **I** で述べたアンモニアの接触的合成反応の条件の (2), (5) をみたとはいえる。しかし、 ν_{N_2} の低波数側へのシフトからある程度の $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合次数の低下はあるが、その活性化が不十分なためか、水素移動はおきず、アンモニアは得られない。図 11 にこの錯体の示

す諸反応をまとめて示した。

この錯体はまた酸化^{105b}、還元¹⁰³、二量化^{85d, 103}、高重合¹⁰³等の触媒としての活性も有している。オレフィンの水添反応、二量化、重合等の場合には Co-H 結合が関与しており、コバルト錯体へのオレフィンの配位、 Co-H 結合間への挿入反応により反応が開始されるものと思われる^{85d, 103}。

イリジウム錯体などにおいて知られているようにトリフェニルホスフィンのオルト位の水素

は金属によりひきぬかれ、金属ハイドライドと M-C 結合を持った錯体が生成することがある。Parshall¹⁰⁶ は (17) の溶液と D_2 との反応で H-D 交換反応がおこることを見出し、気相中の H_2 , HD , D_2 の組成の分析からこのコバルト錯体の PPh_3 のオルト位水素 18 個とハイドライド 1 個が交換に関与しているという結果をえた。この結果は次のような反応を仮定することにより説明される。

池田、山本ら^{76b}は $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ を得たのと類似の系でルテニウムに分子状の窒素の配位した錯体の溶液内での生成を見出した。次式で得られる錯体 (32) は溶液中で 1 分子の PPh_3 を解離し、そのあとに窒素分子が配位すると考える。

(10) の Ru-N_2 結合は非常に弱く、単離することは不可能だが、ベンゼン溶液のこの系をそのまま凍結乾燥すると (10) と遊離の PPh_3 が混合したままの形で固体として取り出され、そのものの KBr 錠剤法による赤外スペクトルには 2143 cm^{-1} に ν_{N_2} の吸収が認められる^{76b}。この吸収は真空処理の時間の増大とともに減少しやがては消失するが、 N_2 と接触させると再び ν_{N_2} は現れる。また N_2 の代りに H_2 を接触させると $\text{H}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ が生成することも赤外的に確

図 11 $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ の種々の反応 ($\text{DPPE} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) []内は推定構造

かめられた。一方, Knoth⁷⁷⁾ は (10) を次式の反応で単離することに成功している。

錯体 (10) も $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ の場合と同様 D_2 との交換反応に際してリガンドのオルソHが関与していることが認められた^{77,78b)}。(10) も (17) と同様に H_2 ^{76,77)}, NH_3 ⁷⁷⁾ と可逆的に反応する。

固体触媒による窒素固定の場合にも反応の第一段階としては固体表面への窒素分子の吸着とそれによる活性化が必要と考えられる。Eischens ら¹⁰⁷⁾ はニッケル表面に吸着された窒素分子の赤外スペクトルで ν_{N_2} を 2202 cm^{-1} に認め、これに H_2 を導入したときには $\text{Ni}-\text{N}=\text{N}^+$ の形をとることを推定しているが、これと上の二つの錯体 (17, 10) との関連は興味あるところである。これも余談になるが、Eischens が 1966 年の国際触媒会議でこの結果を発表したときにもかなり否定的な見解が多かった。しかし ^{15}N を使った実験結果および上述の窒素錯体から考えて Eischens の結果は正しいと考えられる。また中田ら¹⁰⁸⁾も同様の結果を得た。

これだけ多くの窒素配位錯体が単離されているにもかかわらず、配位窒素が還元されてアンモニアを生成した例はまだ無い。Allen ら^{63b)} はかつて $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ (4) を NaBH_4 で還元すると錯体 1 モル当り 6 モルのアンモニアが生成することを認め、このうちの 1 モルは配位 N_2 の半分が還元されて生じたものと推定をし、注目されたが、その後この知見は誤りであることが示された¹⁰⁹⁾。余分の NH_3 の源については確定しないが、(4) 生成の原料に用いたヒドラジンまたはヒドラジン配位錯体が不純物として混入しているためではないかとの説もある¹¹⁰⁾。Chatt ら¹¹⁰⁾ は錯体 (4), (11), (17) と HCl , H_2SO_4 などの強酸や NaBH_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ などの強力な還元剤、あるいは遷移金属電子受容体として知られる $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2$ などとの反応を試みたがいずれも NH_3 生成には至らなかった。最後の場合、 $\text{IrClN}_2(\text{PPh}_3)_2$ との反応では次に示す錯体を少量生成することが認められた^{110b,c)}。

Das ら¹¹¹⁾ の $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ の水溶液のポーラログラフィーでの研究によっても還元が困難なことが明らかであった。なお、これと関連して Chatt ら¹¹⁷⁾ はごく最近、レニウムの窒素錯体 (24) と $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ ($\text{M}=\text{Ti}$,

Cr , Mo) または $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ とをジクロルメタン中で反応させることによって $\text{Re}=\text{N}=\text{N}=\text{M}$ 結合を有する新しい錯体 (30) を得たことを報告している。生成物の構造についてはまだ確定的ではないが大体次のように考えられている。表 1 に示したようにこれら生成錯体の

ν_{N_2} はこれまで知られている窒素錯体の場合よりもかなり低波数側にシフトし、特に $\text{MoCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ を大過剰に用いると 1680 cm^{-1} と異常に低いところに ν_{N_2} を持った錯体を得られている。このことは Re から N_2 の反結合軌道への電子の押し出しと、 Mo による N_2 の結合性 π 電子の引き抜きとが協奏し合う結果、 $\text{N}-\text{N}$ 結合が極度に弱められたとする“push-pull”機構で説明されている。この錯体からのアンモニア生成の可能性については報告には触れられていないが、生物系での Fe および Mo の作用と関連して、ここでは Re が Fe に代って生物系に似た系を形作っている可能性があり非常に興味ある結果といえよう。

これまでに赤外スペクトル, NMR, X線によって窒素配位錯体の構造や化学的性質がかなり明らかにされていることを述べてきた。赤外スペクトルに関しては特に, Borod'ko ら¹¹²⁾が錯体 (4), (11), (13), (14) について、それと等電子的と考えられる、相当するカルボニル錯体との比較をしながら詳細な検討をし、分子軌道法的な考察を加えている。窒素配位錯体全般にわたる赤外スペクトルの考察は Borod'ko らの総説¹¹⁾に詳しい。

X線による構造解析は (4)¹⁰⁰⁾, (5)¹⁰¹⁾, (17)¹⁰²⁾ についてなされた。どの場合も N_2 が大体線状に金属に配位しており $\text{M}-\text{N}$ および $\text{N}-\text{N}$ の距離も大体近い値を示し

表 2 各種窒素化合物の結合距離 (Å)

亜酸化窒素 (N_2O)	$\text{O} \xrightarrow{1.187} \text{N} \xrightarrow{1.129} \text{N}$
アジ化水素酸 (HN_3)	$\text{HN} \xrightarrow{1.240} \text{N} \xrightarrow{1.134} \text{N}$
ジアゾメタン (CH_2N_2)	$\text{H}_2\text{C} \xrightarrow{1.32} \text{N} \xrightarrow{1.12} \text{N}$
ヒドラジン (N_2H_4)	$\text{H}_2\text{N} \xrightarrow{1.46} \text{NH}_2$
窒素分子 (N_2)	$\text{N} \xrightarrow{1.098} \text{N}$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ ¹⁰⁰⁾	$\text{Ru} \xrightarrow{2.11} \text{N} \xrightarrow{1.12} \text{N}$
$\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ ¹⁰²⁾	$\text{Co} \xrightarrow{1.829} \text{N} \xrightarrow{1.123} \text{N}$ $\text{Co} \xrightarrow{1.784} \text{N} \xrightarrow{1.101} \text{N}$
$[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5](\text{BF}_4)_4$ ¹⁰¹⁾	$\text{Ru} \xrightarrow{1.928} \text{N} \xrightarrow{1.124} \text{N}-\text{Ru}$

ている。これらを有機、無機の窒素化合物と比較すると表 2 のようになる。N-N の距離では、アンモニア生成の場合の第一段階と考えられるヒドラジンよりもまだかなり短かく、容易に N_2 を放出してカルベンを生成することが知られているジアゾメタンとほぼ同じ値を有していることは、錯体からの N_2 の放出のし易さを考えると、良い一致を示しているといえよう。錯体 (5) についても、化学式からはアゾベンゼンのような $Ru-N=N-Ru$ 型の結合様式も考えられるが、X線解析の結果、 $Ru-N \equiv N-Ru$ 型であることが確かめられ、この錯体からアンモニアが生成しないという化学的知見とも符合する。(5), (17) について示された分子構造図を 図 12 に示す。

$HCoN_2(PPh_3)_3$				
	N ₁ -N ₂	Co-N ₁	Co-P ₁	Co-P ₂
試料 1	1.101(12) Å	1.784(13) Å	2.165(4) Å	2.167(4) Å
試料 2	1.123(13) Å	1.829(12) Å	2.195(4) Å	2.206(4) Å
	Co-P ₃	Co-H	∠Co-N ₁ -N ₂	
試料 1	2.202(4) Å	1.6 Å	178(2)°	
試料 2	2.196(5) Å	1.6 Å	178(1)°	
	∠N ₁ -Co-P ₁	∠N ₁ -Co-P ₂	∠N ₁ -Co-P ₃	
試料 1	97.5(5)°	99.6(4)°	98.4(4)°	
試料 2	96.3(4)°	99.3(4)°	96.9(4)°

$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}$			
	Ru ₁ -Ru ₂	Ru ₁ -N ₃	N ₃ -N ₄
∠Ru-N-N	178.3(5)°		
Ru-N ₅	2.140(6) Å		
	4.979(2) Å	1.928(6) Å	1.124(15) Å

図 12 $HCoN_2(PPh_3)_3^{102b)}$ と $[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+101)}$ の分子構造図

ここでも前述の $Re \equiv N \equiv N \equiv Mo$ 結合を持った錯体 (30) の N-N 結合距離がどの位であるか興味のあることである。

V. その他の窒素固定系

化学的な窒素固定系で、これまで述べてきたはんちゅ

うに属さないものがある。その一つとして、純粹の有機化合物系でガス状の窒素分子を取り込む 2 つの例がある。ベンゼンスルフェニウムカチオンを生成する系に窒素ガスを導入するとおそらく $C_6H_5S^+ \begin{smallmatrix} N \\ || \\ N \end{smallmatrix}$ または $C_6H_5 \cdot SN_2^+$ の形で窒素分子は結合する¹¹³⁾。このものは純粹な形で単離はされていないが、元素分析、マス、赤外、紫外各スペクトルで生成が確認されており、最終的に $(C_6H_5SN=NAr)H^+$ となる。また、最近の報告に次式に示す反応によってガス状窒素を化学量論的に取り込んだ化合物 (33) が単離され、その性質が調べられた例がある¹¹⁴⁾。(33) の赤外スペクトルには 2090 cm^{-1} に ν_{N_2}

にもとづく吸収が認められる。この 2 つの例とも、ガス状窒素を取り込むのに必ずしも遷移金属を必要としない場合もあることを示すものとしてきわめて興味深いものである。

もう一つの特異な系としては須藤ら¹¹⁵⁾によって見出された、遷移金属フタロシアニン (Pc)/グラファイト-アルカリ金属からなる錯体膜上でのアンモニア合成反応がある。鉄 Pc と Na とは電荷移動錯体を形成するがこれに N_2, H_2 をそれぞれ別々に接触させるとガスは吸着される (ν_{N_2} を $2200, 1980\text{ cm}^{-1}$ に示す)。 N_2, H_2 混合ガスを通すと、錯体膜が $100^\circ C$ 以上のとき、アンモニアを生成する。 N_2/H_2 の分圧の比 1/3 (全圧 40 cmHg) の混合ガスを $260^\circ C$ で、20 時間循環反応させた場合の収量が最高で、 4.60 ml のアンモニアを得た。アンモニア生成速度は窒素分圧に 1/2 次、水素分圧に 1 次で比例する。Fe-Pc の代りに Mo, Ti, Co-Pc またはグラファイトを用いても、また、系全体をグラファイトと金属カリウムからなる層間電荷移動錯体 (C_8K) に置き換えてもやはりアンモニアは生成する。Fe-Pc-Na 系では Fe が窒素分子の配位 site として作用し、Pc の π 共役系の電子によって活性化されるとの機構が推定されるが、遷移金属に関係のないグラファイト上でも可能であることなど不明の点も多い。この系はまた H-D 交換および CO と H_2 から炭化水素を合成する触媒となる^{115c)}。Pc-アルカリ金属の場合、フタロシアニン環の水素が H-D 交換に関与すると考えられているが、このような電荷移動錯体では先のアンモニア生成の条件のところであげた

水素移動の条件がみたまされているのであろう。いずれにしても常圧以下でアンモニアが接触的に合成される人工の系としては現在のところこれが唯一の系であり、各界からの注目を集めている。

VI. ま と め

以上、化学的な系による窒素分子の活性化に関し、これまでに報告された例を紹介した。接触的なアンモニア合成については、Haber-Bosch 法で代表される化学工業的な窒素固定法がある。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Ca}_2\text{O}$, MgO からなる触媒系を用いた場合に窒素圧 200~350 気圧, 500°C という苛酷な条件で始めて窒素と水素は直接反応してアンモニアを生ずる。Uhde 法と呼ばれる, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{AlCl}_3$ 触媒を用いる改良型でも最低 100 気圧を要するし, Claude 法では 900~1000 気圧もの高圧を用いている。一方、微生物による窒素固定は種々の酵素の巧みな触媒作用の組み合わせで、常温、常圧というきわめて温和な条件で空気中の窒素をどんどん固定して大量にアンモニアを生産している。チーグラー法が化学工業の発達の一つの転機になったように、温和な条件下における接触的窒素固定の新しい方法が発見されれば、それは化学工業に一つの大きなインパクトを与えるであろう。

本稿で述べてきたように、微生物による窒素固定の系が人工的に再現された例は、その膨大な試みにもかかわらず未だ無い。最後に示した Fe-Pc-Na 錯体膜上での反応が均一系ではないが常圧以下で接触的に窒素と水素が反応する点で、究極の目的に接近した唯一の例といえよう。しかし、生物化学の分野で、酵素反応における特質といえる、反応の特異性、高選択性に関し、また、酵素に含まれる遷移金属の役割りなどに関して次第に明らかになってくるのに歩調を合せて、遷移金属錯体化学の分野でも一步一步順調に前進を続けつつあることは確かであろう。酵素による窒素固定反応の特徴を考えると、それがあつた場合には空気中の窒素を酸素との競争反応で選択的に取り込むこと、系がすべて水溶液であることの二点に一つの鍵が残されているように思える。前者については van Tamelen ら^{59b)} によるアンモニア生成反応でも、また、ルテニウムアンミン錯体への窒素分子の配位⁶⁷⁾でもその可能性が示されている。後者に関しては、遷移金属化合物-還元剤混合系について Yatsimirskii らの見出した水溶液中でのアンモニア生成反応⁶¹⁾がその可能性を示唆するものとして興味あるものといえよう。

窒素の固定はなにもアンモニア生成に限定することはない。水素またはプロトンの代りに活性な有機化合物を与えてやればアンモニアの代りに含窒素有機化合物が生

成してもよいはずである。実際に Vol'pin らによってアニリンの生成が報告されている⁶²⁾。オキソ法などで配位子としての CO が直接オレフィンと結合して新しい化合物を形成してゆくと同じように、配位窒素分子がオレフィンその他の石油化学製品と反応して新しい窒素化合物が直接作り出されてゆくとすれば、これは化学工業に大きな変革をもたらすことは間違いないであろう。Haber-Bosch 法の流れをくむアンモニア合成工業はもはや不動のものとなり、生成アンモニア自身、コスト的にも運搬費が一番問題になるとさえいわれる現在、錯体による窒素固定の進むべき道はこんなところにあるのかもしれない。また、窒素分子と酸素分子との、錯体上での反応も同じような観点から興味あるところであるが未だその例は見当らない。

これまで数多く単離された、窒素分子の配位した錯体をアンモニア生成に直接結びつけることはできていないが、窒素分子の活性化に関する情報が数多く得られた点で大きな意義がある。窒素分子の活性化については、金属表面上への吸着活性化、各種電子線照射による活性化、放電による活性化など、あるいは古くから知られている金属ナイトライド結合に関する多くの情報もあるが本稿では紙数の関係もあり、触れなかった。究極の目的といえる温和な条件での接触的なアンモニア生成系の探索に至る道は険しいが、その目的の達成のためには、窒素固定酵素を扱う生物化学分野と、遷移金属錯体を扱う有機、無機化学分野との間の豊富な情報交換がのぞましい。かなり以前から米国においては du Pont の研究グループが、英国では農林省の支援による Unit of Nitrogen Fixation が、またソ連にあつてもそのようなグループ研究体制が確立されていると聞く。この方面の国際的な競争はますますげしさを加えてゆくであろう。

最後に、本誌説執筆にあたり、東京工業大学資源化学研究所、池田朔次教授に有益なご助言を賜りましたことを深謝致します。(昭和 45 年 4 月 1 日受理)

文 献

- 1 a) M.E. Vol'pin, V.B. Shur, *Vestn. Akad. Nauk SSSR* **1** 51 (1965) (訳) 豊島 勇, 石塚和彦, 化学の領域 **22** 10 (1968)
- b) 池田 朔次, 山本 明夫, 化学と工業 **20** 1070 (1967)
- c) R. Murray, D.C. Smith, *Coordin. Chem. Rev.* **3** 429 (1968)
- d) J. Chatt, *Proc. Roy. Soc. B* **172** 327 (1969)
- e) J. Chatt, *Platinum Metals Rev.* **13** 9 (1969)
- f) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **81** 679 (1969)
- g) M. Ziegler, *Chemiker-Ztg.* **93** 133 (1969)

- h) K. Kuchynka, *Catalysis Rev.* **3** (1) 111 (1969)
- i) Yu. G. Borod'ko, A.E. Shilov, *Uspekhi Khim.* **38** 761 (1969)
- j) 内田安三, 干鯛真信, 物性 **9** 265 (1968)
- k) 笠井暢民, 化学 **24** 45 (1969)
- l) 山本明夫, 触媒 **11** 143 (1969)
- 2) K.C. Schneider, C. Bradbeer, R.N. Singh, L. C. Wang, P.W. Wilson, R.H. Burris, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **46** 726 (1960)
- 3) J.E. Carnahan, L.E. Mortenson, H.F. Mower, J.E. Castle, *Biochim. Biophys. Acta* **38** 188 (1960); **44** 520 (1960)
- 4 a) 板垣英治, 生物科学 **15** 97 (1963)
- b) 小野寺一清, 化学と生物 **5** 570 (1967)
- c) R.W.F. Hardy, R.C. Burns, *Ann. Rev. Biochem.* **37** 331 (1968)
- d) P.W. Wilson, *Proc. Roy. Soc. B* **172** 319 (1969)
- e) R.H. Burris, *ibid.* **172** 339 (1969)
- 5 a) D.J.D. Nicholas, D.J. Fisher, *Nature* **186** 735 (1960)
- b) D.J.D. Nicholas, D.J. Silvester, J.F. Fowler, *ibid.* **189** 634 (1961)
- 6) B. Koch, H.J. Evans, S. Russel, *Plant Physiol.* **42** 466 (1967); *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **58** 1343 (1967)
- 7) L.E. Mortenson, R.C. Valentine, J.E. Carnahan, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **7** 448 (1962)
- 8) E. Knight, Jr., A.J. D'Eustachio, R.W.F. Hardy, *Biochim. Biophys. Acta* **113** 626 (1966)
- 9) A.J. D'Eustachio, R.W.F. Hardy, *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **15** 319 (1964)
- 10) L.E. Mortenson, J.A. Morris, D.Y. Jeng, *Biochim. Biophys. Acta* **141** 516 (1967)
- 11 a) L.E. Mortenson, H.F. Mower, J.E. Carnahan, *Bacteriol. Rev.* **26** 42 (1962)
- b) L.E. Mortenson, "Non-Heme Iron Proteins: Role in Energy Metabolism" Antioch, Yellow Springs, Ohio, 1965, P. 243
- c) L.E. Mortenson, *Biochim. Biophys. Acta* **127** 18 (1966)
- 12 a) W.A. Bulen, B.C. Burns, J.R. LeComte, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **53** 532 (1965)
- b) W.A. Bulen, J.R. LeComte, *ibid.* **56** 979 (1966)
- 13) R.V. Clucas, H.J. Evans, *Plant Physiol.* **43** 1458 (1968)
- 14) S. Kajiyama, T. Matsuki, Y. Nosoh, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **37** 711 (1969)
- 15) F.J. Bergersen, *Bacteriol. Rev.* **24** 246 (1960)
- 16) F.J. Bergersen, G.L. Turner, *Biochim. Biophys. Acta* **141** 507 (1967)
- 17 a) K. Abel, N. Bauer, J.T. Spence, *Arch. Biochem. Biophys.* **100** 339 (1963)
- b) K. Abel, N. Bauer, *ibid.* **99** 8 (1962)
- 18) A. Lockshin, R.H. Burris, *Biochim. Biophys. Acta* **111** 1 (1965)
- 19) G.W. Strandberg, P.W. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **58** 1404 (1967)
- 20) G.E. Hoch, K.C. Schneider, R.H. Burris, *Biochim. Biophys. Acta* **37** 273 (1960)
- 21) R.W.F. Hardy, E. Knight, Jr., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **23** 409 (1966)
- 22) R.W.F. Hardy, E. Knight, Jr., *Biochim. Biophys. Acta* **139** 69 (1967)
- 23) R.S. Schoellhorn, R.H. Burris, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **57** 1317 (1967)
- 24) R.W.F. Hardy, E.K. Jackson, *Federation Proc.* **26** 725 (1967)
- 25) M.J. Dilworth, *Biochim. Biophys. Acta* **127** 285 (1966)
- 26) R. Schoellhorn, R.H. Burris, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **58** 213 (1967)
- 27) E. Moustafa, L.E. Mortenson, *Nature* **216** 1241 (1967)
- 28) M. Kelly, J.R. Postgate, R.L. Richards, *Biochem. J.* **102** 1c (1967)
- 29) E.K. Jackson, G.W. Parshall, R.W.F. Hardy, *J. Biol. Chem.* **243** 4952 (1968)
- 30) M.E. Wienfield, *Rev. Pure Appl. Chem.* **5** 217 (1955)
- 31) E.R. Roberts, *Symp. Soc. Exp. Biol.* **13** 24 (1959)
- 32) K. Abel, *Phytochemistry* **2** 429 (1963)
- 33) W.A. Bulen, J.R. LeComte, R.C. Burns, J. Hinkson, "Non-Heme Iron Proteins: Role in Energy Conversion" Antioch, Yellow Springs, Ohio, 1965 p. 261
- 34) R.W.F. Hardy, E. Knight, Jr., *Biochim. Biophys. Acta* **122** 520 (1966)
- 35) R.W.F. Hardy, E. Knight, Jr., A.J. D'Eustachio, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **20** 539 (1965)
- 36) D.J.D. Nicholas, P.W. Wilson, W. Heinen, G. Palmer, H. Beinert, *Nature* **196** 433 (1962)
- 37) D.J.D. Nicholas, *Biol. Rev.* **38** 530 (1963)
- 38) R.W.F. Hardy, E. Knight, Jr., C.C. McDonald, A.J. D'Eustachio, "Non-Heme Iron Proteins: Role in Energy Conversion" Antioch, Yellow Springs, Ohio, 1965, p. 275
- 39) M. Kliewer, H.J. Evans, *Nature* **194** 108 (1962)
- 40) G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1822 (1967)
- 41) G.C. Dobinson, R. Mason, G.B. Robertson, R. Ugo, F. Conti, D. Morelli, S. Cenini, F. Bonati, *Chem. Commun.* 739 (1967)
- 42) M.L.H. Green, J.R. Sanders, *ibid.* 956 (1967)
- 43) M.E. Vol'pin, V.B. Shur, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **156** 1102 (1964); *C.A.* **61** 8933 a (1964)
- 44) M.E. Vol'pin, V.B. Shur, M.A. Ilatovskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1728 (1964); *C.A.* **62** 1681c (1965)

- 45) M.E. Vol'pin, A.A. Belyi, V.B. Shur, *ibid.* 2225 (1965); C.A. **64** 10738b (1966)
- 46) M.E. Vol'pin, V.B. Shur, *Nature* **209** 1236 (1966)
- 47) M.E. Vol'pin, M.A. Ilatovskaya, E.I. Larikov, M.L. Khidekel, Yu. A. Shvetsov, V.B. Shur, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **164** 331 (1965); C. A. **63** 15840b (1965)
- 48) M.E. Vol'pin, N.K. Chapovskaya, V.B. Shur, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1083 (1966); C.A. **65** 13747h (1966)
- 49) M.E. Vol'pin, V.B. Shur, V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, L.A. Shul'gaitser, *ibid.* 385 (1966); C.A. **64** 17634 b (1966)
- 50 a) H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4305 (1966)
- b) H. Brintzinger, *ibid.* **88** 4307 (1966)
- c) H. Brintzinger, *Biochemistry* **5** 3947 (1966)
- 51) H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 6871 (1967)
- 52) G.N. Nechiporenko, G.M. Tabrina, A.K. Shilova, A.E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **164** 1062 (1965); C.A. **64** 6686 a (1966)
- 53) R. Maskill, J.M. Pratt, *Chem. Commun.* 950 (1967)
- 54 a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **79** 897 (1967)
- b) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *ibid.* **79** 898 (1967)
- 55) E.E. van Tamelen, R.B. Fechter, S.W. Schnerler, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 7196 (1969)
- 56) 郷茂夫, 曾我和雄, 服部靖郎, 慶伊富長, 日化21年会 No. 23415, 1968 大阪
- 57) A. Yamamoto, M. Ookawa, S. Ikeda, *Chem. Commun.* 841 (1969)
- 58 a) M.E. Vol'pin, M.A. Ilatovskaya, L.V. Kosyakova, V.B. Shur, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **180** 103 (1968)
- b) M.E. Vol'pin, M.A. Ilatovskaya, L.V. Kosyakova, V.B. Shur, *Chem. Commun.* 1074 (1968)
- 59 a) E.E. van Tamelen, G. Boche, S.W. Ela, R. B. Fechter, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 5707 (1967)
- b) E.E. van Tamelen, G. Boche, R. Greely, *ibid.* **90** 1677 (1968)
- c) E.E. van Tamelen, B. Åkermark, *ibid.* **90** 4492 (1968)
- d) E.E. van Tamelen, R.B. Fechter, S.W. Schnerler, G. Boche, R.H. Greely, B. Åkermark, *ibid.* **91** 1551 (1969)
- e) E.E. van Tamelen, D.A. Sealey, *ibid.* **91** 5194 (1969)
- 60) D.G. Gray, C.H. Brubaker, *Chem. Commun.* 1239 (1969)
- 61) K.B. Yatsimirskii, V.K. Pavlova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **165** 130 (1965); C.A. **64** 7645 d (1966)
- 62) M.E. Vol'pin, V.B. Shur, R.V. Kudryavtsev, L. A. Prodayko, *Chem. Commun.* 1038 (1968)
- 63 a) A.D. Allen, C.V. Senoff, *Chem. Commun.* 621 (1965)
- b) A.D. Allen, F. Bottomley, R.O. Harris, V. P. Reinsalu, C.V. Senoff, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 5595 (1967)
- 64) A.E. Shilov, A.K. Shilova, Yu. G. Borod'ko *Kinetika i Kataliz*, **7** 768 (1966); C.A. **65** 19655 b (1966)
- 65) D.E. Harrison, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 5706 (1967)
- 66) J. Chatt, J.E. Fergusson, *Chem. Commun.* 126 (1968)
- 67) A.D. Allen, F. Bottomley, *Can. J. Chem.* **46** 469 (1968)
- 68) J.E. Fergusson, J.L. Love, *Chem. Commun.* 399 (1969)
- 69) A.A. Diamantis, G.J. Sparrow, *Chem. Commun.* 469 (1969)
- 70) D.E. Harrison, E. Weissberger, H. Taube, *Science* **159** 320 (1968)
- 71) I.I. Itzkovitch, J.A. Page, *Can. J. Chem.* **46** 2743 (1968)
- 72) J. Chatt, A.B. Nikolsky, R.L. Richards, J.R. Sanders, *Chem. Commun.* 154 (1969)
- 73) J. Chatt, G.J. Leigh, R.J. Paske, *Abstr. Autumn Meeting Chem. Soc., Brighton*, 1966, B 22
- 74) L.A.P. Kane-Maguire, P.S. Sheridan, F. Basolo, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 5295 (1968)
- 75 a) Yu. G. Borod'ko A.K. Shilova, A.E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **176** 1297 (1967); C. A. **68** 56097 h (1968)
- b) A.K. Shilova, A.E. Shilov, *Kinetika i Kataliz* **10** 267 (1969)
- 76 a) A. Yamamoto, S. Kitazume, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1089 (1968)
- b) T. Ito, S. Kitazume, A. Yamamoto, S. Ikeda, *ibid.* **92** 6月 掲載予定 (1970)
- 77) W.H. Knoth, *ibid.* **90** 7172 (1968)
- 78 a) J.P. Collman, J.W. Kang, *ibid.* **88** 3459 (1966)
- b) J.P. Collman, M. Kubota, J.-Y. Sun, F. Vastine, *ibid.* **89** 169 (1967)
- c) J.P. Collman, M. Kubota, F.D. Vastine, J.-Y. Sun, J.W. Kang, *ibid.* **90** 5430 (1968)
- 79) L.Yu. Ukhin, Yu.A. Shvetsov, M.L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 957 (1967)
- 80) Yu. G. Borod'ko, V.S. Burkeev, G.I. Kozub, M.L. Khidekel, A.E. Shilov, *Zh. Strukt. Khim.* **8** 542 (1967); C.A. **67** 96413 u (1967)
- 81) A.D. Allen, J.R. Stevens, *Chem. Commun.* 1147 (1967)
- 82) H.A. Scheidegger, J.N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 3263 (1968)

- 83) J. Chatt, G.J. Leigh, D.M.P. Mingos, *Chem. & Ind.* 109 (1969)
- 84) J. Chatt, G.J. Leigh, R.L. Richards, *Chem. Commun.* 515 (1969)
- 85 a) A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S.Pu, S. Ikeda, *ibid.* 79 (1967)
- b) A. Yamamoto, L.S.Pu, S. Kitazume, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3071 (1967)
- c) A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S.Pu, S. Ikeda, Proceedings of the 10-th International Conference on Coordination Chemistry, 1967, Tokyo & Nikko
- d) L.S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 7170 (1968)
- 86 a) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 700 (1967)
- b) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, K.M. Song, *Chem. Commun.* 419 (1967)
- c) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, T. Kuse, *ibid.* 981 (1968)
- d) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, M. Araki, *ibid.* 1044 (1968)
- e) A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, M. Hidai, M. Araki, *Inorg. Chem.* **8** 168 (1969)
- 87 a) A. Sacco, M. Rossi, *Chem. Commun.* 316 (1967)
- b) A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta* **2** 127 (1968)
- c) M. Rossi, A. Sacco, *Chem. Commun.* 471 (1969)
- d) 大塚斉之助, 武富敬直, 第19回錯塩化学討論会予稿集 p. 7~8, 1969.9 (仙台)
- 88 a) J. Loberth, H. Nöth, P.V. Rinze, *J. Organometal. Chem.* **16** p 1 (1969)
- b) P.V. Rinze, J. Loberth, H. Nöth, B. Stutte, *ibid.* **19** 399 (1969)
- 89) S.C. Srivastava, M. Bigorgne, *ibid.* **19** 241 (1969)
- 90) C.H. Campbell, A.R. Dias, M.L.H. Green, T. Saito, M.G. Swanwick, *ibid.* **14** 349 (1968)
- 91) A. Sacco, M. Aresta, *Chem. Commun.* 1223 (1968)
- 92) G.M. Bancroft, M.J. Mays, B.E. Prater, *ibid.* 585 (1969)
- 93) P.W. Jolly, K. Jonas, *Angew. Chem.* **80** 705 (1968)
- 94) S.C. Srivastava, M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.* **18** p 30 (1969)
- 95) J. Chatt, J.R. Dilworth, G.J. Leigh, *Chem. Commun.* 687 (1969)
- 96) J.T. Moelwyn-Hughes, A.W.B. Garner, *ibid.* 1309 (1969)
- 97 a) 御園生晃, 内田安三, 干鯛真信, 富成研一, 工藤晃史, 有機金属化合物討論会 No. 28, 1969, 大阪
- b) M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, A. Misono, *Chem. Commun.* 814 (1969)
- 98) G.L. Johnson, W.D. Beveridge, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **3** 323 (1967)
- 99) A.D. Allen, F. Bottomley, *Accounts Chem. Res.* **1** 360 (1968)
- 100) F. Bottomley, S.C. Nyburg, *Chem. Commun.* 897 (1966)
- 101) I.M. Treitel, M.T. Flood, R.E. Marsh, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 6512 (1969)
- 102 a) J.H. Enemark, B.R. Davis, J.A. McGinnety, J.A. Ibers, *Chem. Commun.* 96 (1968)
- b) B.R. Davis, N.C. Payne, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1240 (1969)
- 103) A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S. Pu, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* 投稿中
- 104) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, T. Kuse, *Chem. Commun.* 208 (1969)
- 105 a) L.S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 3896 (1968)
- b) L.S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *Chem. Commun.* 189 (1969)
- 106) G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1669 (1968)
- 107) R.P. Eischens, J. Jacknow, Proc. 3rd. Intern. Congress on Catalysis, N. Holland Pub. Co., Amsterdam, 1965, p. 627
- 108) T. Nakata, S. Matsushita, *J. Catalysis* **4** 631 (1965)
- 109) A.D. Allen, F. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1231 (1969)
- 110 a) J. Chatt, R.L. Richards, J.R. Sanders, J.E. Fergusson, *Nature* **221** 551 (1969)
- b) J. Chatt, R.L. Richards, J.E. Fergusson, J. L. Love, *Chem. Commun.* 1522 (1968)
- c) J. Chatt, J.E. Fergusson, R.L. Richards, Proceedings of the 11th. International Conference on Coordination Chemistry 1968, Israel
- 111) P.K. Das, J.M. Pratt, R.G. Smith, G. Swinden, W.J.U. Woolcock, *Chem. Commun.* 1539 (1968)
- 112) Yu.G. Borod'ko, S.M. Vynogradova, Yu.G. Myagkov, preprint of *Zh. Strukt. Khim.* (1970)
- 113) D.C. Owsley, G.K. Helmkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4558 (1967)
- 114) J. Ellermann, F. Poersch, R. Kunstmann, R. Kramolowsky, *Angew. Chem.* **81** 183 (1969)
- 115 a) 須藤瑞夫, 市川勝, 田中清明, 相馬光之, 大西孝治, 田丸謙二, 電荷移動錯体討論会 9. 1969, 名古屋, 予稿集 p. 41
- b) M. Sudo, M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *J. Phys. Chem.* **73** 1174 (1969)
- c) M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 1739 (1968)
- 116) E. Bayer, V. Schurig, *Chem. Ber.* **102** 3378 (1969)
- 117) J. Chatt, J.R. Dilworth, R.L. Richards, J.R. Sanders, *Nature* **224** 1201 (1969)