



人口の増加と食糧・窒素化合物の供給

**18世紀末**  
 マルサスが「人口論」で人口の伸びと食糧自給のギャップを指摘(1798年)  
 ↓  
 新大陸への移住、耕地の拡大;有機肥料、緑肥の使用  
 リン酸肥料の製造、カリ鉱石の採掘開始、チリ硝石(NaNO<sub>3</sub>)・ペルーのグアノの使用

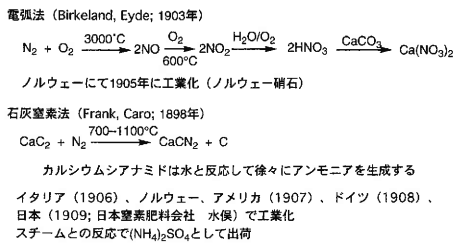
**19世紀末**  
 人口の急増による農地への肥料投入、産業革命の進展にもともなう火薬類の需要増  
 副生硫酸の生産量不足;チリ硝石、グアノの枯渇化の認識  
 「空中の遊離窒素を植物が吸収できる形に変えて肥料にすることが、科学者の双層にかかる重大かつ緊急の課題である(英国学術協会会長 W. Crookes; 1898)」

↓

20世紀に入り、耕地の拡大は頭打ちになり、1981年以降はむしろ減少傾向にある  
 農業生産の増加は化学肥料、農薬の投入による単位面積あたりの収量増大による  
 ごく最近では穀物生産の伸びは人口増加率を下回り始めている

源を肥料にするということではまかなったわけですが、19世紀の末にはこんなことでは間に合わない、食糧危機は避けられないという事態になります。人口の急増が始まったからです。イギリスの学術協会の会長は、空中の遊離窒素から人工肥料となる窒素化合物を合成する方法を開発することが化学者にとって緊急課題であるというアピールを出しています。

工業的窒素固定法の始まり

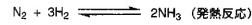


20世紀の初頭あたりにいくつかの窒素固定法が開発されました。1つは電弧法と呼ばれるものでして、ここに書いてありますとおり、雷と同じことをやっているわけで、非常にドラスチックな条件です。それで窒素酸化物をつくり、硝酸に変えるというわけです。これは電気料金が水力発電のおかげでべらぼうに安かったノルウェーにおいて企業化をされておりますが、それ以外では採用されておられません。

それから石灰窒素法というのがありまして、カルシウムカーバイドからカルシウムシアナミドをつくります。これはゆるやかに加水分解してアンモニアを与えます。ただ、これも非常に厳しい条件下でして、カルシウムカーバイドをつくるのにも、ここにも非常にたくさんのエネルギーを使います。しかし必要に迫られたいくつかの国で企業化されております。日本でも現在のチッソの前身であります日本窒素肥料会社というのが水俣でいち早く企業化をしております。

アンモニアを作るなら、ここに書きましたとおり、窒素と水素の反応が最も基本的なものです。この反応は発熱反応ですから、うまく設計すれば使える反応であります。平衡反応でして、4体積から2体積ができる。つまり高压条件がよい。そして発熱反応なので低温にすれば平衡はこち

窒素と水素からのアンモニアの合成



平衡時のアンモニア濃度を上げるには  
 高压、低温が有利であるが、実用的な  
 反応速度を得るために高温とする

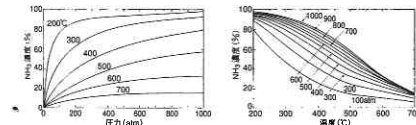
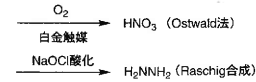


図4.3 平衡アンモニア濃度の圧力および温度依存性<sup>14)</sup>

アンモニアの基幹物質への変換



らに動くと、化学的にはそういうことになるわけですが、ただし先ほどから申し上げておりますとおり、窒素分子というのは非常に反応性が乏しい。つまり反応を起こさせるためには、過酷な条件がいるというわけです。ですから何かいい触媒をみつけて、そのバリアを低くしてやる。そのことがこの反応を開発する鍵になるわけです。

ハーバー法の開発

- 1909年: Fritz Haber (Karlsruhe Technische Hochschule)  
 循環式アンモニア合成法の特許取得  
 触媒はOs (U)、100-300 atm、400-700°C
- 1909年: BASF社、特許を買い、工業化研究開始 (Carl Bosch)  
 触媒探索 (2500種の金属触媒を調製、6500回の  
 100 atm、550°Cでの実験)  
 原料ガス製造法の確立  
 反応管の新規開発 (材質、構造)
- 1912年: Haberは、Kaiser Wilhelm Institute für  
 physikalische Chemie und Elektrochemie所長に
- 1913年: BASF社、Oppau工場にてアンモニア生産開始  
 Fe-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒、日産30トン  
 原料水素ガスはコークスの水性ガスへの変換、  
 さらに水性ガスシフト反応により供給



さて、その難問を解決したのはフリッツ・ハーバーという人です。1909年、カールスルーエ工科大学の教授だったフリッツ・ハーバーは、オスミウムまたはウランを触媒として、このくらいの条件下でアンモニアが生成することをみつけて特許をとっております。

BASF社のスタッフがここを訪れ、ものになるかどうかということを調べたわけですが、やれるという判断したのは当時の技術者のボッシュであります。そして特許を買って、記録によりますと約2,500種類の触媒を調製して、そして6,500回くらい、100気圧、550°Cという条件下で触媒反応を試したそうです。その結果が、いまでも使われております、ハーバー触媒といわれる、鉄が基本でそこに助触媒を加えた、こういう系であります。わずか4年のあいだに企業化をされております。当時は高温、高压の条件下で大量生産をするという技術はまったくありません。したがって反応管の設計、それからそれに使う金属の材料からすべてこの期間のあいだに新しく開発をした。そういう大変な研究だったわけですが、それをわずか4年でやったというのは、驚くべきことです。

ハーバー法がどのようなインパクトをもたらしたかという、まずほかの窒素固定法はあつという間にすべて駆逐

ハーバー法開発がもたらしたもの

他の窒素固定法は経済性を失い駆逐された

硝石などの天然資源またはきわめて安い電力に依存せざるを得なかった窒素肥料が石炭さえあれば入手可能となった

プロセス自体が画期的な新技術の集まりであり、特にその高圧技術をもとに新プロセス(石炭の液化、石炭からのメタノールやガソリンの合成など)が実現された

1914年：第一次世界大戦開始

1917年：Leuna工場アンモニア生産開始

1918年：第一次世界大戦終結 Haberは戦犯リストに

1919年：Haberが1918年度ノーベル賞を受賞

1931年：Boschが1ノーベル賞を受賞

1950年代：窒素換算で年産1000万トンに

1990年代：窒素換算で年産8000万トンに 以後は大きな変化なし  
この間に90%以上の省エネルギー化が達成された  
日本国内では1970年代に窒素換算300万トン生産された時期があったが、現在はその約半分までさらに減少が続いている

されました。窒素分子というのは世界中どこにもあるわけですから、あと水素があればいい。石炭があれば水素が作れます。コークスと水から作れますから、石炭がある場所ならばどこでもアンモニアが作れるようになったというわけです。

ハーバーは、先ほどのところにも書きましたが、12年にカールスルーエ工科大学を辞めて、いまのマックス・プランク、当時のカイザー・ヴィルヘルム・インスティテュートに移りました。その1つの研究所の所長になったわけですが、そこで第一次世界大戦中、毒ガスの開発にかかわりました。そのためにハーバーは戦犯リストに入ります。ですが、1919年にハーバーはそれでもなおノーベル賞をとっております。そのくらいこの仕事は評価が高かったということでもあります。ボッシュも、31年にやはりノーベル賞をとっております。さて、アンモニア合成はこのようにどんどん規模が大きくなっていき、現在はこのくらいの量のアンモニアが作られております。そのアンモニアによってつくられた肥料が農地に投入される。われわれが得ている食糧の含む窒素の約半分が工業的な窒素固定によるものであると言われております。3分の2とする文献もあります。ですから、肥料を大量に投入することに関していろいろな問題があることは百も承知ですけれども、現実問題として地上にいま生きている人間の半分から3分の2が工業的な窒素固定によって生きているわけでありまして。

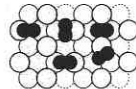
1対4ということで、水素の供給源としては水素の割合が一番高い天然ガスがよいということです。しかもハーバー触媒というのは硫黄で簡単に被毒・失活しますが、天然ガスは硫黄フリーにしやすいので、その点でもいい原料です。天然ガスをスチームリフォーミングして、さらにウォーターガスシフトという反応にかけて二酸化炭素と水素にします。これを水素源といたします。

それから窒素は空気から窒素と酸素を分離する場合がありますが、空気をそのまま入れて、酸素だけを水素と反応させて水にして窒素を残すという形で供給する方法を用います。そういう形で原料気体をアンモニア合成系に入れ反応させます。先ほど申し上げましたように、これは平衡反応でありますので、未反応ガスは回収して再使用します。

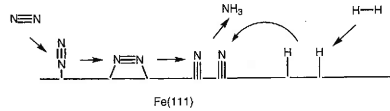
ハーバー触媒の実態

触媒：Fe-K<sub>2</sub>O (0.3-0.8%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.4%)  
反応条件：370-550℃, 150-300 bars

窒素分子の触媒表面への吸着



窒素分子の触媒表面での反応



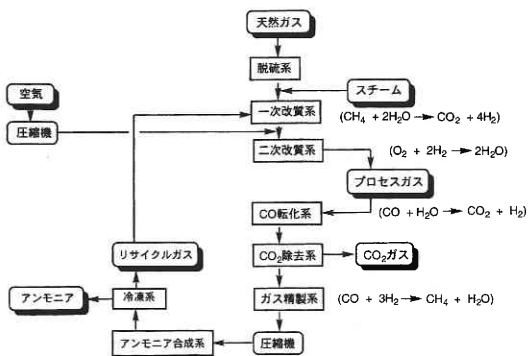
ではハーバー触媒反応の実態はどうかというと、これはあまりよくわかっていません。固体触媒の表面でこんな高温、高圧条件下に何が起きているかというのは調べにくい。ここには推定されている機構の絵が描いてありますが、きわめてあいまいなものです。

窒素分子がきて、金属原子が並んでいる面に吸着される、くっついて倒れて、そしてNN結合が切断されて金属ナイトライドと呼ばれる種ができる。一方、水素ガスも金属表面に吸着されて切れてハイドライドができる。ハイドライドは比較的金属表面を動き回りますので、これがナイトライドの上にたかって、アンモニアができて、そしてはずれていく。こういう形で反応がいくであろうというふうにいわれております。

いま使われている触媒ではだいたいこのくらいの反応条件です。マグネタイトを還元条件下にして鉄の単体をつくります。その微粉状態になっているものに2種類のプロモータが加わっているというわけです。だいたい500℃ぐらい。圧力はだんだん下がる傾向にありまして、150気圧ぐらいで動いているのが最近が多いというふうにももの本には書いてあります。

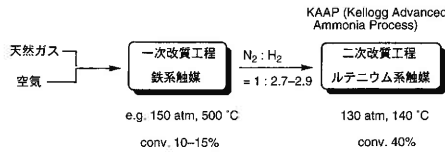
実はこういう触媒が開発からほぼ1世紀にわたって変わらず使われています。もちろん新触媒の研究はされているわけですが、それを凌ぐものが出ていないというのが現実なわけです。やっと1990年代の終わりぐらいにルテニウム触媒が発表されました。研究報告はだいぶ以前からあり、寿命が短くて実用にならないといわれていたものが、改良

ハーバー法の概要



その生産法は今どういうふうになっているかといいますと、水素源は天然ガスを用います。石炭は、炭素と水素が1対1、石油は1対2、天然ガスはメタンが主成分ですので

**ルテニウム触媒を用いた窒素固定プロセス  
(Kellogg Brown & Root社)**



ルテニウム系触媒：  
 グラファイト上にルテニウムを担持したものの  
 助触媒にアルカリまたはアルカリ土類金属酸化物を添加  
 低温・定圧において鉄系の約20倍のアンモニア合成活性をもつ

を加えていくことで使える状態になったというわけです。ただし単独ではまだ使われていなくて、従来の鉄触媒プロセス、このくらいの条件でコンバージョン10%か15%くらいのところで動いているわけですが、その後ろにこのルテニウム触媒反応器をくっつけたプロセスが最近やっと動き始めたというわけです。開発からほぼ1世紀を経て初めて、基本的には大して変わっているわけではありませんが、新しい触媒がやっと出てきた。これが現実の窒素固定であります。

工業的な窒素固定というのは、ほぼすべてこのハーバー法によって行われているわけでありまして、最初に企業化されたところに比べると90%ぐらいの省エネが達成されているといわれていて、アンモニア合成反応自体はもうほとんど改善の余地はないといわれているくらいのプロセスであります。あと残っているのは水素をどうやって安価に供給するかです。ただしプロセスとしてはいまだに非常に厳しい反応条件を使っておりますので、温和な条件下で動く、環境に負荷の少ないそういうプロセスがみつからないかというのは、いまだに化学者の課題として残されているわけです。

**生体内窒素固定**

農地：根粒菌(リゾビウム属)、シアノバクテリア(ラン藻)  
 独立栄養細菌：クロストリジウム属、アゾバクテリア属

窒素固定酵素(ニトロゲナーゼ)が常温・常圧下で窒素固定

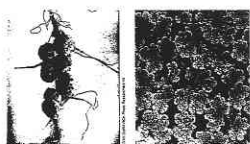
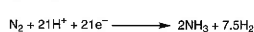
鉄-モリブデンニトロゲナーゼ



鉄-バナジウムニトロゲナーゼ



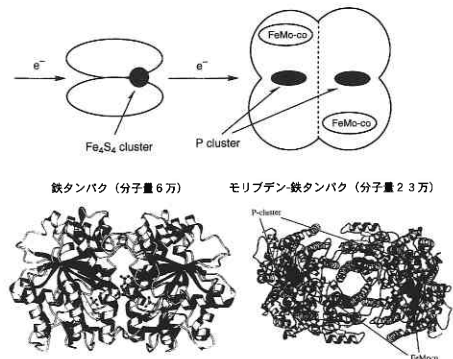
鉄-鉄ニトロゲナーゼ



その参考となるのが、自然界に存在する最初に申し上げたニトロゲナーゼという酵素であります。そういうものが存在して常温、常圧という条件下で窒素を固定していることは古くから知られていました。なかでも一番有名なのは、豆科の植物の根に共生している根粒菌で、人間にとっては極めて有用なものです。こういうものが窒素を固定する酵素をもっているのですが、その酵素の実体はずっと長いあいだわかりませんでした。ただ、モリブデンという金属元素が含まれていて、それが決定的な役割を果たし

ているのではないかということはかなり前から言われていました。今ではニトロゲナーゼには3種類あることがわかっていて、それは鉄とモリブデンが入っているもの、鉄とバナジウムが入っているもの、それから鉄だけのものです。それぞれがやっている反応はこういうふうになっています。ハーバー法と違って、水素ガスで還元するわけではなく、水素イオンをもってきて、それに電子を供給しながらアンモニアをつくるわけです。一緒に水素ガスも出ていますが、なんのために水素もつくっているかはまだわかっておりません。

**鉄-モリブデンニトロゲナーゼ**

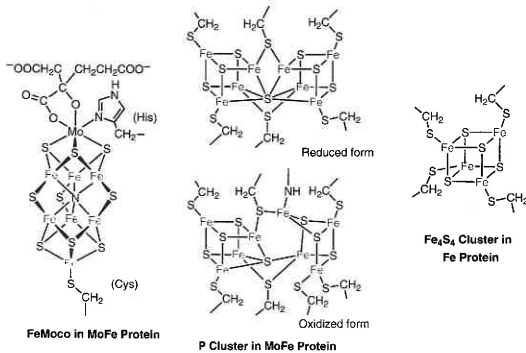


その中で一番研究が進んでいるのは鉄とモリブデンのニトロゲナーゼです。これは2種類のタンパク質できていて、窒素固定をやっているタンパク質というのはこのモリブデン鉄タンパクと呼ばれている大きなタンパク質です。ここに鉄モリブデンコファクターと呼ばれる活性部位があります。構造はあとでお見せいたします。この部分で窒素固定が進行していると信じられています。ただ、実際に窒素が還元されているところを見ているわけではないのでわかりませんが、まず間違いなくこのこととされています。そしてこのサイトにプロトンが入っていくわけですが、そのそばにPクラスターと呼ばれる鉄と硫黄のクラスターがあり、必要な電子はここから供給されます。Pクラスターへは、隣にある鉄だけが入っている鉄タンパクと呼ばれるタンパク質から電子が送り込まれます。こうしてこのサイトで水素イオンと電子を使って窒素分子をアンモニアに変換する反応が常温・常圧で進んでいるわけです。

その活性部位は実際にどうなっているか、それが要点ですが、こういう構造になっています。金属と硫黄でクラスターと呼ばれる、ある原子集団ができています。最初の鉄-硫黄タンパクのほうから言いますと、こういう形です。鉄が4個、硫黄が4個のサイコロ型の、キューバン型クラスターと私たちは呼んでいますが、そういうものが活性部位にあることがわかっています。そして次のPクラスターについては酸化型と還元型の構造が確定しております。鉄が8個、硫黄が7個で、こういう形の2つのキューブがくっついたような、こういう骨格が活性部位になっているということが今わかっています。

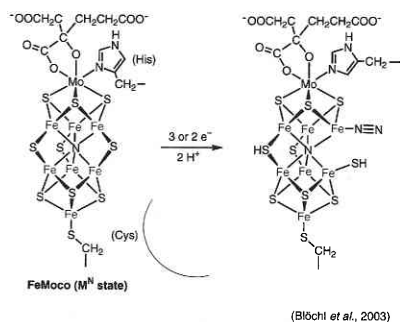
そして長い間一番興味もたれていた、窒素還元反応の

## モリブデン-鉄タンパク中のクラスター



活性部位について、2年前に出た構造解析がこれです。12年ほど前に単結晶の構造解析結果が初めて出たのですが、それはこの領域の研究者が待ちこがれていたもので、大変なセンセーションを巻き起こしたのですが、そのときにはこの元素はみつかっていなかったのです。これがない構造だった。そのため、かなり不自然な構造であったわけですが、2年前に実はここにもう1つ元素があると訂正されました。おそらく窒素であろうと言われていますが、まだ酸素かもしれないし炭素かもしれません。

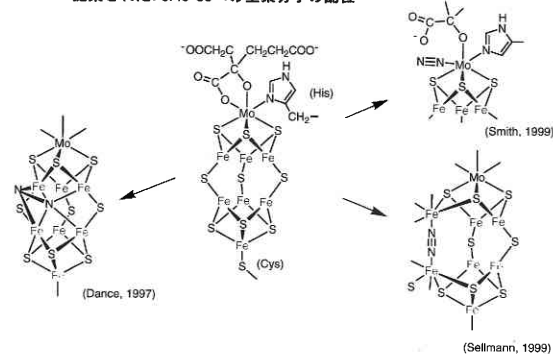
こういう2つのサイコロがNで縮合した格好、そこに硫黄3つが架橋している、こういうものが活性部位であるということが今はぼわかったわけです。ただ、わかったのはそこまでです。こんな構造のどこに窒素分子がついて、いったいどうやってそれが還元されるかということはまだわからないし、しばらくそれが確定することはないだろうと思われまます。つまり巨大なタンパク質の中にぽつんとあるような活性部位、そんな活性部位で実際にどういうふうに反応が進むかなどということを見ることはおそらくできない、不可能に近いからです。また、判明した構造もいわゆるレスティングステイトと呼ばれているものの構造でありまして、実際に窒素を取り込んで、そして還元反応を行っているときにはどういう構造になっているかはわかりません。

鉄モリブデンコファクターへのN<sub>2</sub>の配位

そうするといったいそれはどうやって解決ができるのかということですが、それには2通りのやり方がある。1つは計算化学です。その結果が例えばここに示したものです。

新しい2002年の構造解析の結果を受けてすぐに計算をした人がいて、3グループぐらいから結果が出ています。実際のニトロゲナーゼはレスティングステイトに対して2個ないしは3個の電子、そして2個のプロトンが入ったときに初めて窒素固定が始まるといわれています。そうすると例えば、この構造をもとにして、そこに電子が2個、この計算は2個でやっているはずですが、2個の電子を入れ、2個のプロトンがどこにつくかというのを計算するわけです。そしてその状態で窒素分子がどういうふうについたときに一番安定になるかという計算をさらにするわけです。スウェーデンのグループがやったその結果だと、窒素はこの1つの鉄にこういう形で、後で出てきますエンドオンという形で配位して、こういうふうに取り込まれるのではないか、そのあとこれが還元されていくのではないかということが予測されています。実際にどうかはわかりませんが、でも少なくとも可能な反応経路の予測はそういう形でアプローチができるというわけです。

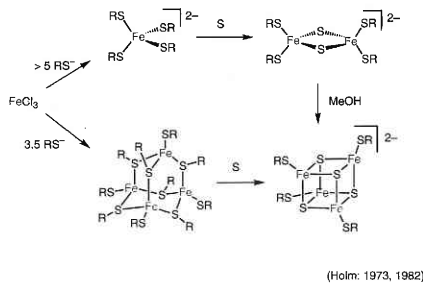
## 提案されたFeMo-coへの窒素分子の配位



これはここに書いてありますように、1992年に出た古いほうの構造です。ここに何も無い状態。これが発表されたあと非常にたくさんのグループがいろんな計算結果を出し、ほかの情報も合わせていろんな予測が出ました。例えばこんなふうに鉄の六角形のプリズムの面につくとか、クラスターが開いてこのあいだにこう架橋するとか、やはりモリブデンが活性部位でモリブデンの上に窒素分子がこうやってつくのだとか、こういうふうないろんな意見がありまして、どれが本当かわからない。ただ、だんだん計算機のレベルが上がっていき、計算化学のレベルが進んでいくと、あるかなりの確度で予測できる状況に近づきつつあることは事実です。ですからそれがひとつの解決の道になるかもしれないと思うわけです。

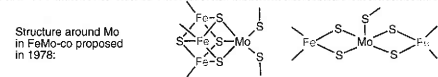
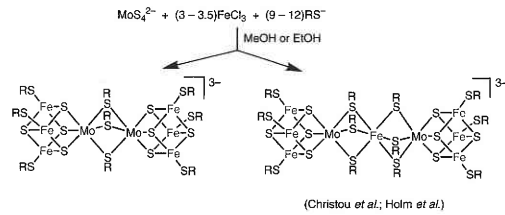
もうひとつの道は、モデルをつくることです。モデル錯体をつくって、その錯体上に実際に窒素をつかまえて、その窒素がどういうふうに反応するか、それを調べればいいというわけです。そういうモデル反応をやろう、新しい高機能の触媒をつくらうと思ったとき、自然の酵素のそのままを真似するのが早道かということ必ずしもそうではない。そのうちの最小の必須の部分だけを抽出して、そのモデルをつくる。そしてそれについて研究をすれば、そのほうが

鉄-硫黄キューバン型クラスターの生成



これができると確信をしてつくったとはあまり思えないですね。

Preparation of MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cubane Clusters



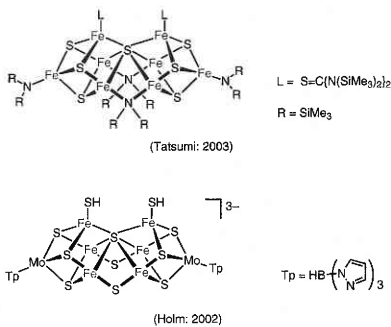
実際には有用性が高いものができる可能性が高いわけです。それがまた合成化学屋のやる道であるはずですよ。

活性部位のモデルをつくらうという研究についてですが、こういう形のキューバン型鉄-硫黄クラスターに関しては古くから構造が確定していましたので、ホルムのグループはすぐにそれをつくっております。73年にはもうこんな形のものができるということを見つけております。

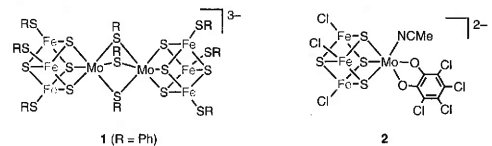
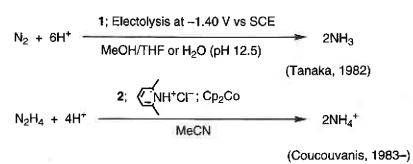
そのつくり方ですが、もとなる鉄化合物、そして硫黄源をある割合で混ぜてやると反応溶液中でガサッとこういう形のものができるんです。セルフアセンブリー、自律縮合と私たちは呼んでいますが、合成法としては非常に便利な方法ですね。ただし問題点は、やってみるまでわからないということです。できるかどうかわからない。偶然に頼る方法です。ただ彼らは、自然界でおこっていることをセルフアセンブリーはよく再現していると主張しています。簡単な化合物を原料にして一気にそれが複雑な構造に組みあがる反応、実際の生体内で活性部位をつくるにも、おそらくそんな反応がいくはずだというわけです。私たちはのちほどフラグメント・コンデンセーションという話をいたしますが、それはきわめて人為的な反応で、こういう反応のほうが実際の自然界の反応には近いという主張です。

さて、肝腎の窒素固定部位の話ですが、先ほど出したように、モリブデンが1個、鉄が7個、硫黄が9個という構造です。こういう非常に複雑な構造をしている。それはまだ近いところまでも達した例はありません。ですが、モデルクラスターとしてモリブデンと鉄と硫黄でできているクラスターは古くから研究がされています。いまのような単結晶のX線解析結果が出る前はほかの分光学的な手段によって、例えばここに書いたような、こういう活性部位ではないかというふうなことが予測をされていました。それに類似したものとしてはこんなものが早くからつくられています。これは1980年ぐらいにやはりホルムのグループないしはマンチェスターのグループによってつくられたものであります。これもここに書きましたように、モリブデン、硫黄、そして鉄の原料をある割合で混ぜ合わせると溶液中でガサッとこの形ができあがるものです。不思議ですね。

Pクラスターのモデル化合物合成



Reduction of Nitrogenase Substrates by Using MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Clusters



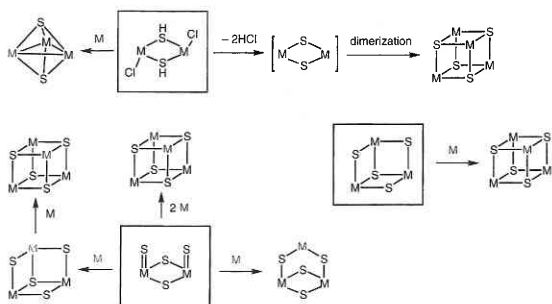
さて、Pクラスターのモデルとしましては、ここに挙げたようなものがあります。同じものはまだできていません。できていませんが、鉄が8個、硫黄が7個、こちらはここの鉄2つがモリブデンに置き換わってしまっていますが、形がある程度類似したダブルキューバンがつけられています。この辺もつくり方は、かなり偶然にできていて、

それを実際に使って窒素固定反応をやってみるということは古くに試されました。例えばこういうダブルキューバンを使って、プロトンソースがあるところで、電解をするわけです。収率はよくないし何がおこっているかわからない、あまりいい反応ではありませんが、とにかくある程度のアンモニアが出るということはわかっております。

ヒドラジンというのは窒素がアンモニアに還元されていく、その途中の部分還元された状態で、実際にニトロゲナーゼにこれを食わせるとアンモニアが出てきます。ただ実

際にふつうに窒素固定をしているニトロゲナーゼの作用中には、その存在は見えません。酸とかを入れて壊してやるとヒドラジンは出てきますが、窒素固定で実際にヒドラジンを經由しているという証拠はありません。ただ、これを別途加えてやるとアンモニアになるのは事実です。これを、例えばこういう形につくったクラスターに対して添加してやる。こういうちょっと細工をしたプロトン源を入れ、そしてこれは還元剤です、こういうものを混ぜてやると、このモリブデンサイトで還元が進行する。こんなこともわかっています。

Stepwise Syntheses of Metal Sulfido Clusters

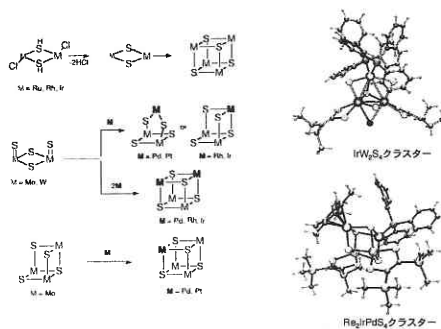


そんな状況ですが、では私たちがいま一番一生懸命やっているのは何かをまとめると、例えばこういうことになります。酵素の活性部位というのは、ある自然界の制約された条件でつくられています。使っているのがモリブデンであり鉄であり硫黄であるわけですが、それらは周りにある入手可能なものだったというわけです。ですからそういう条件下では最適化されたものではあるけれども、すべての、われわれ合成化学者が入手可能な原料全体でみたら、それは決してベストではないであろうというのが私たちの立場なのです。例えば金属酵素の活性部位に入っている金属というのはモリブデン、そしてそれ以外はほぼ遷移第一周期の金属に限られているんですが、それはそれらのナチュラル・アバンダンスが大きいからです。ところが実際に触媒反応をやるとなると、鉄よりはルテニウムになるし、ニッケルよりはパラジウム、そしてコバルトよりはロジウムになるということはいくらでも起こります。実際には第二周期のほうがよくても、酵素はやむなく第一周期の金属を使っているということです。ですから、ほかの金属が入ったスルフィドクラスターをどんどんつくっていくと、そういうものは実際の酵素を凌ぐ触媒になるのではないか、それが私たちの立場であります。

そうすると例えばさっきみたいなキューバン型をつくらうと思えば、こういうふうなフラグメント・コンデンセーションをやろうと。原料になるようなフラグメントをつくって、そしてそれを逐次はり合わせていけば望みのものができるだろう、いろんな金属を混ぜ合わせたものが自在にできるだろう、ということになるわけです。

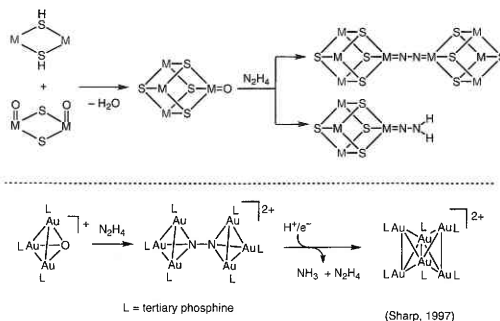
クラスターならもう何百とうちの研究室でつくってありますけれども、そのうちの例えば2つを示すと、こんなも

Fragment condensation法による遷移金属の多核性スルフィドクラスターの合成



のです。三核のクラスターないしは四核のクラスター、これはこういう形ではり合わせたもの。こちらのクラスターはこういうタイプのものに入れて、こうやってつくっているわけです。そういう非常に一般性の高い方法をいろいろ開発して、さまざまなクラスターをつくっているわけです。

Preparation of Cubane-Type Oxo Clusters as Precursors to Dinuclear Clusters

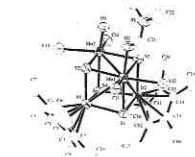
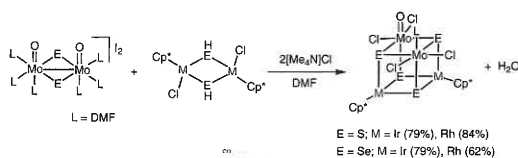


そういう中で窒素固定に直接関連している仕事をひとつだけご紹介します。窒素分子が配位しているモデルクラスターをつくらうというわけですが、まず世の中では既に金属クラスター化合物、多核化合物というのはものすごくたくさんつくられています。ところが、いまだに窒素分子がついたクラスターというのはまだひとつもとれていないというのが現状です。スルフィドクラスターに限らず、より一般的に金属多中心骨格をもつクラスター全体で見ても、窒素分子がついたまともなものはとれていません。なぜだかわかりません。それはいま私たちのグループでも計算化学屋さんと一緒に組んで説明を進めようと思ったところですが、ともかくまずそういう状況にあります。

私たちもいままで、いろんなクラスターをいっぱいつくってきていて、特にスルフィドクラスターをつくっているわけですが、実験はほとんど全部窒素下でやっています。ということは、窒素がついたものはそういう反応条件下では窒素分子からはなかなかできないということです。では強制的につくらうというのがこの考えです。その下敷きはシャープという人が1997年に『サイエンス』に出した論文ですが、これは金の三核クラスター、ここに酸素が架橋している。こういうクラスターを使って、そこにヒドラジ

ンを反応させるというわけです。脱水縮合して、こうやって強制的に窒素をあいだに架橋させる、こういう反応を報告しています。これはヒドラジンからつくっているわけで、窒素分子がぱっとついたらわけではないですが、できあがってみれば、これは金の三核クラスターのあいだに窒素分子が取り込まれたものと違いはありません。これに対してプロトンと電子を反応させてやるとアンモニアやヒドラジンが出ます。窒素固定のモデル反応がクラスター上でできましたと、そういう論文です。こういうことをやってみようというわけです。こういう金みたいなとんでもない金属ではなくて、もう少し現実に近いもの、モリブデンが入ったものをということです。そうするとモリブデンのこういう二核の錯体と、それから別の金属のこういう二核錯体、これをはり合わせて、こうやってオキソをもったキュバンをつくれればよからう、オキソをつくって、そこにヒドラジンを反応させて、うまくいけば架橋窒素になる。だめでもこのぐらいいくのではないかというふうな発想でやってみただけです。

#### Preparation of Cubane-Type $M_2Mo_2E_4$ (E = S, Se) Clusters with Terminal Oxo Ligand (Mo=O)

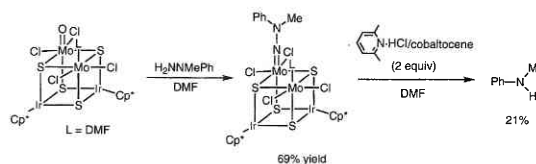


X-Ray Structure for  $[(Mo(O)Cl_2)_2(MoCl_2(DMF))](Cp^*Ir)_2(S_4)$

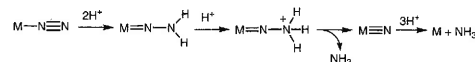
そうすると、まずオキソまではできました。できましたと簡単に言いますが、修士の学生さんが丸一年試行錯誤して、やっと見つけたんです。こうやってモリブデンが入って、ここにはイリジウムが入っていて、なんでイリジウムかという、これはうちの事情ですが、とにかくモリブデンのサイトにオキソがついていて、キュバン型になっている、こんな錯体がとれたわけです。イリジウムは9族の遷移金属でありまして、その上にはコバルトがある、これが鉄の隣、ということではちょっと離れていますが、とにかくモリブデンとこういう金属でつくられたわけです。当然まずヒドラジンと反応させたんですが、うまくいきません。

そこで片側が有機基でブロックされた、そういうヒドラジンを使ってみるとうまく縮合がいきまして、望みどおり窒素分子が、ここはHと同等だとみていただければいいので、そうするとモリブデン上に配位した窒素が部分還元を受けた状態、こういう状態のものがとれたことになります。これにプロトンソースと電子を入れてやると、思ったとおりNNの結合が切れてアンモニアの等価体であるアニリンが出るというわけです。ですからある意味でニトロゲナーゼ上でのモデル反応ができたことになります。

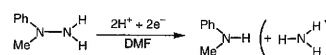
#### Formation and Reductive Cleavage of the Hydrazido(2-) Ligand Bound to Mo in the Cubane-Type $Ir_2Mo_2S_4$ Cluster



#### Single-Site Mechanism for $N_2$ Reduction Involving Proton Addition and Electron Transfer

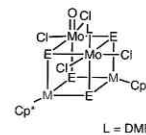


#### Catalytic Reduction of MePhNNH<sub>2</sub> Using Cubane-Type Oxo Clusters as Catalyst precursor



Oxo Cluster	Proton Source	Conversion	Yield
$Ir_2Mo_2S_4$	lutidine-HCl	75	64
	lutidine-HBF <sub>4</sub>	49	30
	NEt <sub>3</sub> -HCl	25	24
$Rh_2Mo_2S_4$	lutidine-HCl	47	31
$Ir_2Mo_2S_2Se_2$	lutidine-HCl	90	70
$Rh_2Mo_2S_2Se_2$	lutidine-HCl	77	56

cluster: 0.010 mmol, MePhNNH<sub>2</sub>: 0.10 mmol, proton source: 0.20 mmol, cobaltocene: 0.20 mmol, r.t., 12 h.



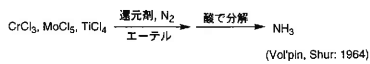
ではということで、少量のオキソクラスターを用意しておいて、そこに有機ヒドラジンを入れて、そしてプロトンソース、そして電子を入れてやる。こういう状態で触媒反応にかけてみたわけです。そうすると中間体はちょっとあやしいところがあるのですが、ともかくも一応触媒的に回りました。基質を10倍ぐらい入れていますので、6回ぐらい回っていることになります。

ヒドラジンの還元であり、活性もまだ大変低いものですが、現実問題として、こういうスルフィドクラスターはモデルとしてたくさんつくられていても、そのうえで実際のニトロゲナーゼのモデル反応ができたという例はまだありません。もちろん窒素分子がくっついたクラスターもとれていない。ですからどのくらい実際の活性部位に近いかはともかく、ある遷移金属と硫黄でできたクラスターをつくって、その上に窒素分子をつかまえるということができれば、それはまず非常に大きな進歩になる。そしてその窒素がそういうサイトでどういうふう反応していくかということがわかれば、さらに大きな進歩になるというのが現状で、これをめざしてわれわれの領域で非常に熱い戦いが行われているわけです。

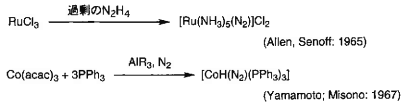
ただ、その研究に関してはなにしろ窒素錯体がかまらなないので、詳細な議論がまだできない。では窒素分子を金属の上につかまえることができるのかということ、これはずいぶん昔から実はわかっています。1964年に、ここに書いてあるような遷移金属源と有機還元剤を窒素下で反応させて、反応液を酸で処理してやるとアンモニアが出るということがみつかった。これは温和な条件下で窒素固定は化学的に可能であるということがわかった最初の例でありま



## 遷移金属錯体を使った窒素の固定



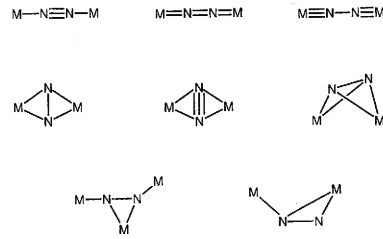
## 窒素分子の金属錯体上への捕捉



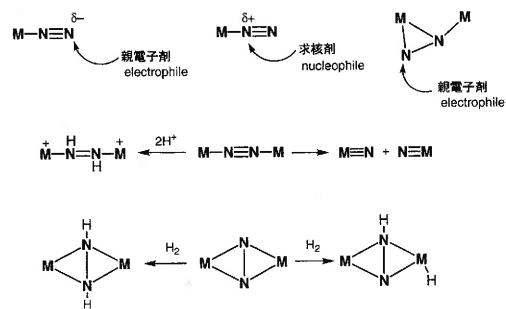
す。やったのはボルフィンというソ連の科学アカデミーの人です。それから1年後、カナダのトロント大学のアレンのグループが三塩化ルテニウムにヒドラジンを反応させて、これは全然別の目的の研究をやっていたんですが、その反応系から窒素錯体を取り出しました。これが室温で金属の上に窒素分子がつかまった状態が安定に取り出せるということが初めてわかった例です。それまではだれも金属上に窒素分子がくっついたものが安定に取り出せるなんて思ってもいなかったわけです。ですからセノフが最近書いたものを読みますと、最初にこの論文を英国王立化学会の『ケミカルコミュニケーションズ』という雑誌に出したときに、その論文はエディターと著者のあいだで数回往復をして、おそらく噂では16人のレフェリーに回ったというふうに言われているそうです。みんな信じないわけですね。最終的には、では結果をどう説明するかという対案はだれも出せなかったということで通ったというふうなことです。翌年、ボトムリーという同じくカナダ人がX線構造解析をやって、確かにこうであるということを実証して、無事決着がつかしました。ただしこれは窒素ガスからではなかったわけですが、窒素ガスを初めてつかまえたのは東京工業大学の山本明夫先生です。コバルト一価の窒素錯体をつくりました。こういう形のものを取りだして、分子状の窒素が実際に金属の上につかまるということをみつけたわけです。いまはもう何百という窒素錯体があります。1つみつかれば他にもたくさんあつとついう間にみつかるといって、そしていまのコバルトにあつたようなエンドオンという形でくっついた窒素錯体の例が一番多いのですが、それ以外にもいまはこういう形で金属の上に窒素分子がくっつく例がみつかっています。それぞれの例はエンドオンに比べるとはるかに少ないですけども、こんないろんな形があるわけです。金属について言えば、なぜかまだパラジウムとプラチナについてできませんけれども、それ以外のいわゆるdブロック遷移金属全部について窒素錯体はみつかっています。

それがいったいどういうふうに対応するか。ほとんどの窒素錯体では、くっついた窒素を実際に反応させようと思っただけで何か混ぜると、窒素はガスのままずっと逃げてしまいます。で、実際にそれを何か窒素を含むものに変えることはできないわけですが、いくつかの錯体については実際

## 遷移金属多核錯体中での窒素分子の配位様式



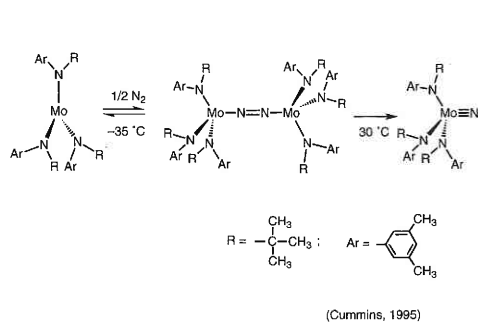
## 錯体中の配位窒素分子の反応



に反応させることができます。それはどういうパターンかという、ひとつは直接切れるという反応です。NNの三重結合、もっとも切りにくいといわれる三重結合が直接金属錯体上で室温に上げるだけで切れてしまうという例があつてお話ししますが出ています。そのほか多い例ですが、まず金属に配位すると窒素分子は窒素上の電子の偏りが生じます。窒素分子が反応しない大きな理由に、分子にまったく極性がないことがあります。それが金属に配位することによって電子の偏りが生じます。一般には外側の窒素が電子豊富になります。したがって外側の窒素分子は親電子的な反応を受ける。それから内側の窒素は反応がおこる場合には求核的な反応を受ける。こういうふうな反応性が窒素に生じるわけです。金属が存在することによって初めて極めて反応性に乏しかった窒素に反応性が生まれてくるわけです。そのほかには、水素ガスが直接反応していくパターンがありまして、これもあつてお見せいたします。

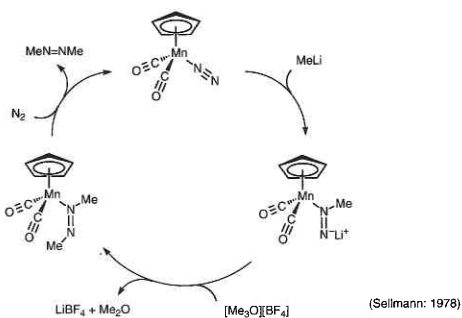
これが窒素分子が直接ひきちぎられる例です。このモリブデンの三価の錯体を使いますと、そのあいだに窒素を架橋型でつかまえて、そしてナイトライドにするというわけです。ただ残念ながらこの反応はここまでです。つまりこの反応がこっちへ進んでいくのはなぜかという、極めて安定なモリブデン・ナイトライドができるからです。これができるとが駆動力となって、この反応が進むわけです。ですからこのナイトライドは安定すぎて、これ以上反応しない。これは実際に固体触媒のときも同じでありまして、窒素分子が金属の表面に吸着されて、そのNNが切れるところが律速だといわれていますが、NNを切ることに関し

モリブデン錯体上での窒素分子の直接切断



ては鉄やルテニウムよりもタングステンやモリブデンのほうが活性が高いのです。ただし、固体触媒の場合も、できるモリブデンやタングステンのナイトライドが安定すぎて、それで水素化が進まない、それで触媒として機能しないというわけです。それと同じことがここで起こっている。つまり錯体レベルで実際の、この場合には固体表面で起こっていることをかなりの形で再現できていることとなります。固体表面で何がおこっているかをみることはできません。分析手段が進んできて、いまはかなりみえるようになっていますが、こういう形できちんと単離をしながら正確に決めていくことはできないわけです。ですからこの反応はまさに錯体を使ってのモデル反応の代表的なパターンといえます。

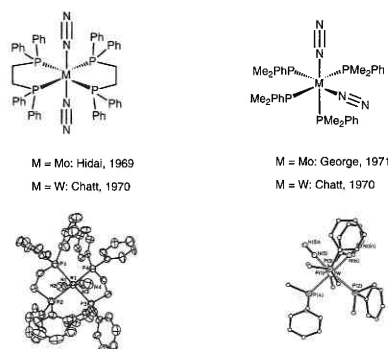
配位窒素の求核攻撃で始まる窒素分子のジアゼンへの変換反応



もうひとつ、お見せしますと、最初に内側の窒素に対して反応がおこる例というのは、この長い窒素錯体の研究の歴史でもまだ1つしかありません。ゼルマンという人が大昔に出していますが、このマンガン錯体は内側の窒素にメチルアニオンがまず反応します。そして次にメチルカチオンを反応させてやると、メチルジアゼンができて、窒素と置き換わるという反応パターンです。が、ここでメチルマイナスを入れ、ここでメチルプラスを入れるわけですから、ステップワイズにしか反応できません。だから回る絵が描いてあるけれども、触媒的にできるわけではありません。

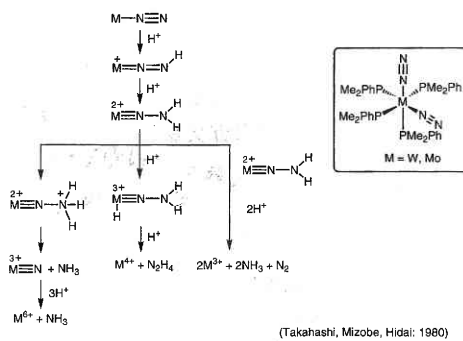
ニトロゲナーゼ反応にもっとも近い、くつついた窒素のアンモニアへの変換反応がおこる錯体はけっこうありますが、一番効率よく進むのは何かといえますと、モリブデン、タングステン錯体であります。先ほどお話しましたように、

有機ホスフィンを補助配位子とするモリブデンおよびタングステンの窒素錯体



ニトロゲナーゼ活性部位でモリブデンが鍵であるかどうかは、いまはかなり疑われていますけれども、窒素錯体に関しましては、これまで得られている何百という窒素錯体の中でモリブデンとタングステンの、ここに書いてあるような有機ホスフィンを補助配位子としてもつ、こういうタイプの窒素錯体が一番反応性が高いということがわかっています。しかもプロトン化だけでなく、さまざまな反応性を示します。生物無機化学の人から、こういう生体内とはまったく関係のない有機配位子を持った錯体のどこがニトロゲナーゼモデルだと言われたこともあります。私たちがそうは思わない。ニトロゲナーゼの機能モデル、反応モデルです。実際、非常に重要な情報を提供できています。

MoおよびW錯体上での窒素分子のプロトン化

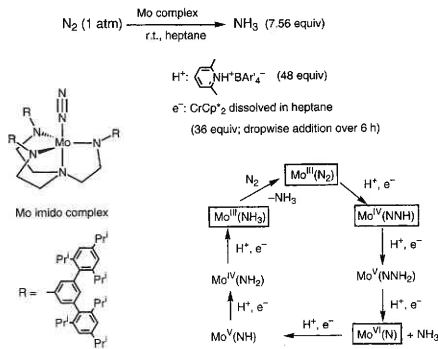


こういう錯体では、配位した窒素のプロトン化がこんなふうに進みます。この場合には外から電子を送り込んでいくわけではありません。中心金属から電子が窒素配位子へ流れていくわけです。プロトンが入ってくる、電子が流れる、そういう形を繰り返して反応が進む。酸の種類、溶媒の種類、金属の種類、つまりモリブデン、タングステンを選ぶと、その選び方によって反応経路が分かれていくわけです。そして、これらの途中にある中間体がみんな単離できて、そのほとんどはX線構造解析がやれて、きちんと構造まで決まっています。これはまさにモデル化合物を使ってでなければできないことです。これが錯体化学的なアプローチの強みです。

そこまではいいのですが、この反応はどれも、いま申しましたように、中心金属から電子が窒素配位子に流れてい

くわけですから、金属はみんな高原子価になって、そこでおわりです。これらの高原子価金属生成物をもとへ戻さないかぎりは触媒的反應にはなりません。ところがこれが戻せないのです。ですから当量反應までしか達成できていません。

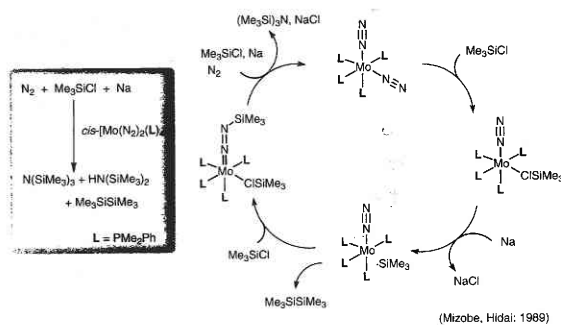
#### モリブデンイミド錯体を用いた触媒的アンモニア生成



触媒的な反応として、これが去年『サイエンス』に出たものです。シュロックという MIT の教授が出しました。モリブデン三価の錯体で、先ほど NN 結合がひきちぎられる例として出しました、その時の錯体とよく似ています。ただし、4 座配位子にしてモリブデン周りの構造をがっちりさせているため、架橋型の二核錯体が立体障害によって生成できなくなっています。

嵩高い配位子に囲まれたサイトに窒素がおさまったこの単核錯体と、こういうプロトン源、そしてこれは電子源ですが、そういうものを混ぜてやると、触媒的に反応がいくということです。還元剤は少しずつ入れてやらないと還元がうまくできないようですが、ともかくそういうふうにしてやると、このくらい回るといわけです。モリブデンあたりアンモニアが 7 倍とか、そのくらいできる。6 時間くらいかけていますので、1 時間にアンモニアがモリブデン 1 つあたり 1 分子くらいできる。触媒的といってもこの程度の話です。

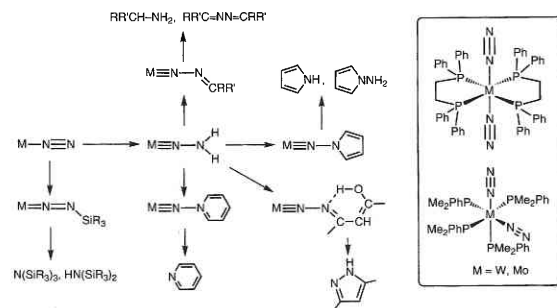
#### モリブデン錯体を用いた窒素分子のシリルアミンへの触媒的変換反応



古い話で申し訳ないですが、私たちのグループで出した触媒的反應がこれです。こんな古い例を出すなどと思われるかもしれませんが、正体ははっきりしている窒素錯体を使って、窒素分子から窒素化合物を触媒的につくった例とい

うのは、前に示したシュロックの例が 2 番目であって、これが 1 番目です。それ以外には事実上ありません。これはどこがポイントかという、 $H^+$  でやっている、どうしても適切な還元剤と組み合わせられないので、水素を等価体であるトリメチルシリルというのに変えたことです。つまり HCl の代わりにトリメチルシリルクロライドを用いました。そうしますと、ナトリウムみたいなけっこう強力な還元剤と共存させることができます。それで窒素への反応試剤と還元剤をワンポットで反応させられたわけです。これをやりますと、五十歩百歩と思われるかもしれませんが、モリブデンあたり三十数回くらい回る。うちの場合は十数時間かけましたから 1 時間に、アンモニアの等価体のトリメチルシリルアミンが 2 個余りできた。ですからこっちの方がちょっと活性が高かった。レベルの低い話ですが、触媒的というか当量をこえた反応の例は 2 つしかまだない、そのくらい難しい反応なのだとご理解いただきたいと思います。

#### Mo および W の窒素錯体を用いた含窒素有機化合物の合成

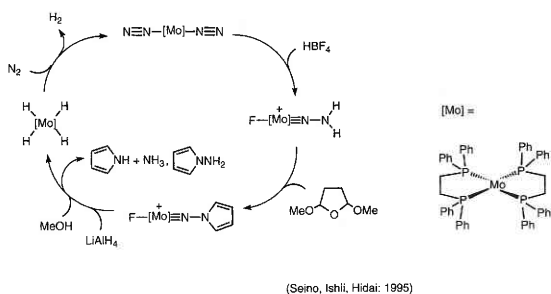


アンモニアをつくることに関しては、ハーバー法というのは非常に完成された技術であり、実用的には固体触媒が優位であるというのはおそらく疑いありません。だからそういうものに対してこういう単核錯体とかクラスターを使った均一系触媒が勝負できるのはどこかという、アンモニアみたいな安いものをつくってはいはだめ。付加価値の高い窒素化合物をダイレクトにつくれるような、そういう道を開けば勝負ができる可能性があります。昔、タングステン錯体を触媒にして電解還元と組み合わせる反応を、会社の方に評価してもらったときにも、ヒドラジンを触媒的に高効率でつくることができれば実用的になりうると言われたことがあります。

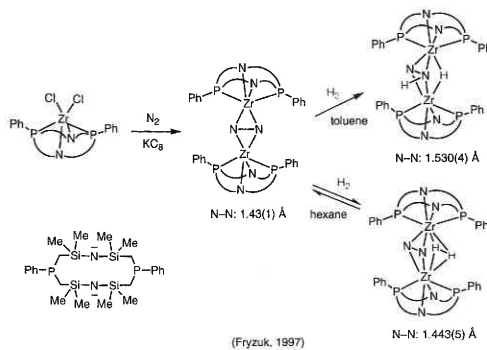
付加価値の高いものをつくるということになれば、それは酵素をつくることのできないものをつくるわけで、酵素を凌ぐ触媒になるということです。ここに書いたのはその素反応の例です。こういう窒素錯体を使うと、こういういろんな含窒素有機化合物をつくることのできることを見つけています。

ある場合にはこういうふうなサイクルさせることもできます。これもプロトンソースが入り、ここではヒドライドが入りということで、ワンポットで触媒的にやれない系です。ですからまだステップワイズにやってサイクルが書

Mo 窒素錯体を用いた分子状窒素からのピロール合成サイクル



ジルコニウム錯体の配位窒素と水素ガスの反応

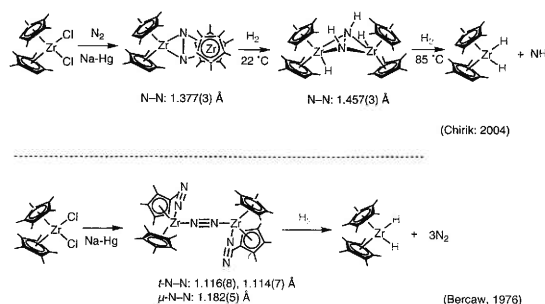


けるといふ段階ですが、ただこういうふうな反応経路を開拓していくことが近い将来非常に付加価値が高い含窒素有機化合物を直接つくる、そういうプロセスを開発していくための基礎になるといふふうに考えております。

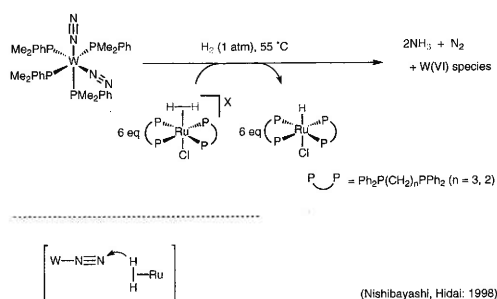
もうひとつ、還元の水素ガスを使う反応も均一系で可能になっています。プロトンを入れるということになりますと、必ず電子を入れないかぎりには反応を触媒的にすることはできません。そういう反応系をつくるのは非常に難しいというのが現状です。ですから均一系でも水素を効率よく使うことができれば、固体触媒に対して少しは勝負できる道があるかもしれません。一般的には窒素が配位している錯体に対して水素を反応させますと、窒素は簡単に気体で逃げてしまっ、それを還元することはできないわけですが、それが可能な例が最近出始めたということをお見せして終わりにしたいと思います。

ジルコニウム錯体です。ここに書いてあるのがその1つめですが、こういう特殊な配位子をもつジルコニウムの間につかまえた窒素に、水素ガスを反応させると NH ボンドができます。こっちはここまでなんですが、

ジルコニウム錯体を用いた窒素ガスと水素ガスからのアンモニア合成



タングステン錯体を用いた窒素ガスと水素ガスからのアンモニア合成



ひとつは、これは別の金属を使って混ぜ合わせている系なのでクラスターをちゃんとつくっているわけではありませんが、水素をルテニウムという金属上につかまえて、そしてタングステンの上につかまえた窒素と反応させるとアンモニアをつくることのできるという例です。ただしこれはよくみると、窒素との反応では、水素分子を水素イオンとしてのみ使っているんです。還元のための電子はこのタングステン中心から出ていまして、タングステンの六価が生じています。いままでのプロトンを反応させているのと原理的には同じです。

最近2つほど、ダイレクトに水素ガスが実際に窒素に反応していくという例が見つかっています。なぜか2つとも

ごく最近の『ネイチャー』に出たこの仕事では、ジルコニウムの上につかまえたこの窒素に対して水素ガスを反応させると実際にアンモニアができるそうです。まだ当量以下の収率の悪い反応ですが、将来的に触媒的な反応につながっていく可能性が高い素反応として評価されています。不思議なことに、ここに示した、こういう反応はバーコーというカルテックの人が70年代にやっています。同じと思うかもしれませんが、これは書き間違えたわけではなくて、こちらは配位子上にメチル基が1つだけ少ないのです。シクロペンタジエンという五員環の炭素全部にメチル基がついている、これをよくわれわれは配位子に使うわけですが、その場合にはこういう窒素錯体ができ、これと水素を反応させても窒素はみんなガスで逃げてしまいます。何の成算があつてこんなものを試したかは謎で、本人もなにも言っていないんですが、ともかくメチルが1つだけ水素の、こういう配位子を使ってみたら、窒素がこういうふうにつき、これを反応させるとなぜかアンモニアまでいったというので、みんなびっくりしたわけです。

で、われわれの間では、「化学は奥が深い、やることはなんぼでもある」、こういうことを言っているわけです。こんな結果は理屈で考えたって絶対に予測できることではありません。本当になんでこんなものをつくってみようと思ったか不思議です。ほんのちょっと何かを変えただけで

まるっきり違う結果が出るというのが化学であるということで、これからまだまだやることはいっぱいあるということですね。いま非常に難しく、まだ本当に今日お話ししたような具合で、実際の酵素の活性部位は次第にわかりつつあるけれども、それに対して温和な条件下でのケミカルな nitrogen-fixation, 窒素固定というのはほとんどまだ端

緒についたばかりというふうにいえるかもしれませんが、そのブレークスルーはほんのちょっとしたささいなところから生まれる可能性がある。ですからそれはあまり既成の概念にとらわれていないところの努力から生まれるのではないかというふうに私は思っております。以上でございます。