

祝賀 盧嘉錫 蔡启瑞 教授从事化学工作五十年学术讨论会

论文集

第一册

(共五册)



福建·厦 门
1986年11月12日—15日

略论一些过渡金属原子簇化合物
“自兜”合成中的“元件组装”设想

卢嘉锡

1986年11月中旬

(摘要)

含 μ_2-X 桥基($X=S, O$, 卤素; 以 S 为最多)的双核过渡金属络合物和含 μ_2-X , μ_3-X 的三核、四核(单立方烷型), 甚至七核(半个双立方烷型)至八核(桥联双立方烷型)的同核或异核原子簇的合成, 结构表征和测定, 近十年来已有很多的报导。

1973年夏, 我们在许松岩同志建议的初步鸟窝状构型的基础上提出了固氮酶活性中心 $M_0Fe_3S_3$ 四核鸟窝状(nido, 即网兜状)单立方烷型“福州(结构)模型I”。随后在1978年底一方面与兰州大学化学系有机化学教授黄文魁同志(已故)在物构所和兰大合作, 另一方面又组织物构所力量, 分别在这个研究所实验室里进行了若干系列模型物的试探合成及结构测定研究, 在工作过程中黄等合成出来并采用了 $[Mg(DMF)_6]^{2+}$ 阳离子分离结晶得出的一系列 M_0-Fe-S 阴簇离子(原称“G系”簇合物), 尽管固氮还原活性(经过 N^{15} 示踪测试, 肯定了具有微弱活性)随着 M_0 含量的大小表现出规律性的变异, 但它们的阴簇离子在构型和大小上却简直全同, 只是一种双核(同核或者异核)通过两个 μ_2-X 桥基($X=S$, 卤素)结成的($-II$)氧化态变形的 $\begin{bmatrix} T \\ T \end{bmatrix} M \begin{bmatrix} B \\ B \end{bmatrix}$ $> M \begin{bmatrix} T' \\ T' \end{bmatrix}$ $^{2-}$ 四元环“单元”。联想到Голованов, Соболев $\rightarrow 1$ 。

Вольенштейн 曾经在 1976 年根据量子化学计算提出固氮活性中心基本结构单元具有 M_0S_2Fe 四元环的构型, 使我们开始感觉到 O 系含 M_0 量在 2% 左右的模型所表现出微弱的固氮活性有可能来自四元环“元件”组装而成的原子簇, 也就是说, 其中的活性簇合物是通过所含“簇元”在适当的活化条件下组装而成的。实际上, 陆森 (Roussin) 红盐阴离子 $\{ (ON)_2Fe \}_2 S_2 \{ Fe(NO)_2 \}_2 \}^{2-}$ 在弱酸性活化条件下转化为陆森黑盐阴离子 $[Fe_4S_3-(ND)_7]^-$; $2Fe-2S$ 铁氧还“蛋白” $[(RS)_2FeS_2Fe(SR)_2]^{2-}$ 缩聚成为 $4Fe-4S$ 铁氧还“蛋白” $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ 等大量类似的实验事实说明这“元件组装”设想可能在合成化学中具有相当普遍性的意义, 不仅对于模型物的试探合成可能起一定的指导作用, 而且对于其他三核、四核 (单立方构型), 以至七核、八核 (双立方构型) 的簇合物的合成可能也是适用的。基本上同时, 物利所的庄伯涛和康北星两位同志也合成出“P 系”簇合物, 采用了 $[Et_4N]^+$ 阳离子结晶出来; 这些小晶粒也经过测试肯定具有微弱固氮活性, 经过结构测定了解到这个 P 系模型物的结构是由 6 个 $(Et_4N)^+$ 围成一个八面体状阳离子骨架, 其中包括一个类立方构型的阴簇离子 $[M_4S_3-4(SBu^t)_4]^{2-}$, 从电子密度看, M 主要为 Fe , 可是比 Fe 原子序所要求的明显地大些, 看来其中一小部分 Fe 原子可能被 M_0 原子所统计地取代; 有趣的是 S 原子位置上的电子密度, 却反而比 S 原子序所要求的明显地小型, 可能是有些 S 原子未占据这些位置。也就是说, 除了 $[Fe_4S_4(SBu^t)_4]^{2-}$ 之外, 还可能有 $[M_0Fe_3S_4(SBu^t)_4]^{2-}$, $[Fe_3S_3(SBu^t)_4]^{2-}$, $[M_0Fe_2S_3(SBu^t)_4]^{2-}$ 统计地分布在这 $(Et_4N)^+$ 阳离子骨架里。

完整的 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ 和双核“簇元”本身是肯定地并不单独表现出任何固氮还原活性的，因而我们不能不作出如下论断：对于 μ 系簇合物来说，活性只能来自欠完整的四核 $\text{M}_0 - \text{Fe} - \text{S}$ 原子簇阴离子；对于 σ 系簇合物来说，活性则只能来自它所包含的双核“簇元”阴离子溶解在溶剂里之后在活性测试条件下组装成一种活性多核原子簇或者过渡态（例如类似于 μ 系簇合物中的欠完整四核 $\text{M}_0 - \text{Fe} - \text{S}$ 原子簇阴离子），这种活性簇或过渡态由于蛋白在溶液中的存在而得以稳定下来。

这里应该顺便指出，陆森黑盐阴离子 $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 在分子构型上是一个四核网兜状单立方烷型原子簇，和福州模型 I 很相类似，所差的只是同核，因而作为固氮酶活性中心福州模型 I 的第一个模型物，我们认为相当理想，因此在加拿大 British Columbia 大学化学系物理化学教授林慰慎先生 1975—76 年利用假期来物构所进行合作研究期间，我们便对陆森红盐和黑盐在水与非水溶液中的降解碎片进行顺磁共振研究，逐步认识到从红盐“簇元”阴离子到黑盐阴簇离子的转化很可能是黑盐阴簇离子“自兜”合成过程中的一个中间阶段，两个红盐阴离子沿着“分子轴”平行而又相互错开 90° 地相互逼近，在酸性溶液中通过 H_2S 和 N_2O 的释放脱去 S^{2-} 和 $(\text{NO})^-$ ，从而实现两个“簇元”阴离子的缩聚生成了黑盐阴簇离子。4 $\text{Fe} - 4\text{S}$ 铁氧还蛋白阴簇离子的“自兜”合成，特别是从 $2\text{Fe} - 2\text{S}$ 铁氧还蛋白“簇元”阴离子到 4 $\text{Fe} - 4\text{S}$ 铁氧还蛋白阴簇离子的转化，明显地和陆森盐阴离子的情况不无相当类似之处。这样就不能不逐渐促使我们对单立方烷型（不管是完整立方烷状或网兜状）的四核原子簇的“自兜”合成

过程从“簇元”组装的角度来加以探讨。

考察现有 $M_0 - Fe - S$, $Fe - S$, $M_0 - S$ 等以及其他的 $M - M' - X$ 构型相类似的簇合物的合成反应, 我们认为即使它们是由简单的无机盐“自组”生成的, 很可能得经过双核簇元“元件”在一定的活化条件下的 $(1 + 2)$ 或 $(2 + 2)$ 模式组装而成, 即使它是由三核链状化合物出发, 也很有可能是通过它的可逆离解反应离解出双核簇元件来实现组装的。“元件组装”的关键决定于双核簇元元件的活化条件, 这无疑和(1)过渡金属原子的品种和氧化态; (2)桥基 $\mu_2 - X$ 的本质; (3)端基 L 本质及其对四元环稳定性的影响以及(4)反应体系的介质。以闭合状或网兜状单立方烷型原子簇的生成为例, 看来主要决定于 $M - X$ 和 $M - L$ 两种键的相对强度, 通过刘春万同志等的量子化学计算, 硫酸亚铁双核簇元阴离子中, $Fe - NO$ 较 $Fe - S$ 桥强得多, 因而在弱氧化性溶液或过渡金属离子型中等强度的 S^{2-} 阴离子沉淀剂的活化条件下, 一个 S 桥受到足够强度的破坏而脱离掉, 这样在“体对角线”方向的一个 NO 端基也不能不跟着脱掉, 这样就只能生成黑血阴簇离子, 不可能生成 $[Fe_4 S_4 (NO)_4]$ 这样一个闭合状立方烷型原子簇分子。而 $Fe - 2 S$ 铁氧还蛋白双核簇元阴离子的情况则相反, 因为这里 $Fe - SR$ 较 $Fe - S$ 桥弱了一些, 因而在一般反应条件下, 每个 Fe 原子上的一个 $(SR) - L$ 端基在两个簇元相当逼近时被迫脱掉。当然只能生成 $4Fe - 4 S$ 铁氧还蛋白阴簇离子, 其余可仿此类推。

固氮酶 EXAFS, EPR, Mossbauer 等研究结果指出, 固氮酶活性中心(特别是 $M_0 Fe - Pr$) 应是一个多核的 $M_0 - Fe - S$ 原子簇, 考虑到这个原子簇合成过程中的元件组装, 不能不促使我

→ 4 →

们联想到如下的一些问题：为什么 $\text{FeMo} - \text{Co}$ 这样一个分子量约一千的因子却始终“千呼万唤不出来”，难得分离出单晶样品？为什么不同方法，甚至不同批号分离出来的 $\text{FeMo} - \text{Co}$ 元素组成不完全一样，但却表现出组合活性？是否它等同于固氮酶的真正活性中心？如果我们大胆地应用元件组装的概念，我们似乎有可能得到相当合理的解释。按照“元件组装”设想设法选择适当强度的端基以及适宜的反应条件来合成网兜状（单或双）立方烷型 $\text{Mo} - \text{Fe} - \text{S}$ 原子簇，将是我们继续探讨的研究课题。

回顾我在过去半个世纪的教学、科研和建校，建所工作，不能不使我更深入地更全面地认识到这样的工作只能是循序渐进地由此及彼，由表及里从而认识客观世界进而改造客观世界并同时改造自己主观世界的过程，我们应该不断地创造新概念，发展新方法，发现新原理，开拓新领域，通过这样的一个接一个的工作，一个跟着一个的成绩来鼓励自己，鞭策自己，为着革命事业，为着教育事业，为着科学事业，我们不能不坚持面向四化，面向世界，面向未来；更不能不坚持立足竞争，立足创新，从而有所发现，有所发明，有所创造，有所前进！我寄厚望于四个现代化和两个社会主义文明建设一起抓，我更寄厚望于年轻一代！

1. 毛估

2. C_3H_3 Clear Head, Clever Hands
Clean Heart

3. 敢想敢干、敢改、严谨、严格、严肃
敢是战略，严是战术

4. Debye

Competition, Cooperation, Coordination

廿六年来厦门大学 配位活化催化作用的研究

蔡 启 瑞

一、烯、炔烃等不饱和有机物配位催化转化的研究：

厦门大学化学系1957年开始招收催化方面的研究生；到了1960年，催化科研方向基本确定了下来。这一年我们接受化学工业部重点科研项目研究任务：“建立以乙炔为基础的基本有机合成，解决合成橡胶单体生产的关键技术问题。”我们开始研究乙炔化学路线生产乙烯和丁二烯的催化问题。这是我们系统地开展配位催化科研的起点。

其后数年中，我们在乙炔化学的催化科研方面做了如下几项工作：(1)乙炔气相水合非汞催化剂的研究；发展了离子交换法制备磷酸盐（镉钙、铜钙、锌钙）固定床及流化床催化剂的方法，后来又发展了机械强度较好而且污染较小的负载型氧化锌催化剂，顺利地通过了小规模生产试验。有关的基础研究表明，对于炔键加HX的配位催化反应，金属离子从 $\sigma\pi$ —络合着的炔类分子接受电子的能力，以及向其反馈电子的能力起着关键的作用，净结果是使炔键略带正电荷，以利于对 $M^{n+}X^-$ 的邻位插入。催化活性大小的顺序为： $Hg^{II}(d^{10}) \geq Cu^I(d^{10}) > Cu^{II}(d^9) >$

$(d''(d'') \geq Z''_{n_A}(d''))$ 而且复相的配位活化催化作用与均相的机理基本是一致的。(2)乙炔合成苯耐高温催化剂的研究；发展了耐高温(250℃)因而有利于利用大量反应热的负载型氧化镍催化剂，以代替热稳定性较差的氧化铬催化剂，并顺利地通过了小规模生产试验。有关的基础研究(丙炔乙炔催化共环聚)的实验结果表明，芳构化反应在这里很可能是通过金属(Nb^V , $Cr^V(?)$)戊环二烯中间态，进一步按类似於Diels-Alder加成机理加上第三个炔分子，这使我们以后对于许多与含金属环状中间态有关的有机物配位催化反应机理感兴趣。(3)此外还初步探索了乙炔基乙炔选择加氢制丁二烯的非钼催化剂，但发现兰尼铁(Fe—Al)催化剂选择性比文献报导的钼催化剂差得多，看来炔基的络合活化方式与催化剂的晶体结构和电子结构有密切关系。

1963年后，随着大庆石油资源的开发，我们将催化科研重点转向石油烯烃化学，先后开展了如下几项工作：(1)丙烯等定向聚合齐格勒——纳塔型催化剂的研究；这是典型的配位催化问题。由当时的华东催化电化学研究室研制催化剂，首先试验研磨反应法，用铝粉还原四氯化钛为夹层状三氯化钛；而催化教研室的部分师生则对 α -三氯化钛夹层状晶体的极化能，离子极化电场，晶体场分裂，以及三氯化钛与Lewis碱的配位络合能力，进行了基础研究；并对丙烯定向聚合机理的一些学说进行了评述。(2)乙烯控制氧化制乙醛的研究，对双中心氧化还原配位催化反应机理和氧离

子桥式配体内配位界传递电子的机理，提出一些看法。

通过烯、炔烃等不饱和有机物的配位活化催化加成、聚合、及控制氧化的研究，我们对配位活化催化作用的定性概念逐渐形成。

七十年代初以后，我们又继续开展了乙炔聚合和丙烯定向聚合高效催化剂的研制和催化剂化学负载机理、活性中心结构、丙烯定向聚合机理以及第二组份作用的研究。成功地研制了高负载量且高活性的乙烯聚合催化剂，该成果已获得专利，通过这些基础研究，使已经形成的配位催化理论概念得到进一步的发展。

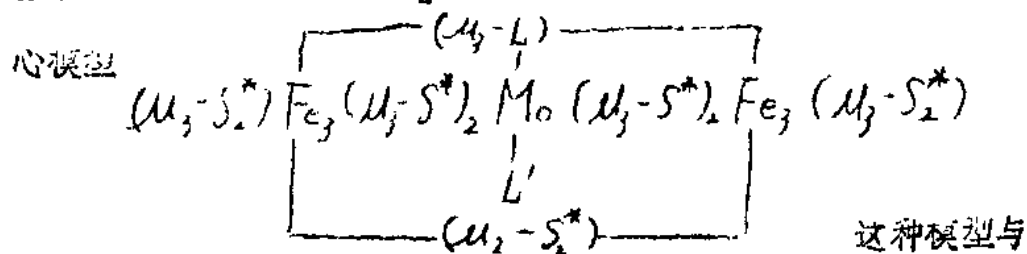
七十年代中期以来，我们又陆续开展了乙苯脱氢制苯乙烯氧化铁系催化剂的研究，乙烯环氧化制环氧乙烷银催化剂的研究，和丙烯、丁烯氨氧化复氧化物催化剂的研究，都是由一些中层以上的教学科研骨干与生产部门结合，自己去钻研的；后来也有一些研究生参与这些科研工作。在乙苯脱氢制苯乙烯的氧化铁系催化剂研制方面，他们研制出有铬及无铬的两种催化剂，已通过鉴定并用于工业生产，取得较好的经济效益，并完成了动力学和反应机理的研究；用同位素方法证明，伴随着乙苯的脱氢，氧化铁晶格氧与水蒸汽氧有相当可观的交换，但乙苯通过氧交换脱氧机理生成^苯乙烯仍属次要的反应的途径，80%以上的苯乙烯是通过乙苯不带走晶格氧的直接脱氢生成的；而且 β -H的脱除是反应速率的控制步骤。在乙烯环氧化的银催化剂研究方面，他们运用程序升温质谱、红外光谱及

顺磁共振等谱学方法，对氧吸附态进行了考察，提出生成环氧乙烷的氧吸附物种可能是某种形式的 σ ，而不是 O_2^- 的看法，助催剂 Co^{+} 及 Cl^- 的作用在于减少这种 σ 吸附物种对乙烯的破坏性氧化。

二、化学模拟生物固氮的金属酶配位催化及其模拟研究：

1972年以来，我们参加了中国科学院主持组织的全国化学模拟生物固氮科研协作项目。在固氮酶的催化作用机理及其模拟方面进行如下二个方面的研究工作：(1)固氮酶活性中心模型，酶促反应机理，及铁钼辅因子模型化合物的合成；(2)固氮酶反应中ATP驱动的电子传递机理及其化学模拟。

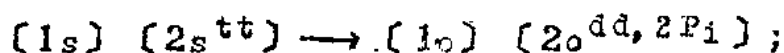
在固氮酶活性中心模型方面，以固氮酶已知的十来种底物为化学探针并根据配位活化催化作用的基本原理，以及唐成庆、卢嘉锡同志提出的多核络合活化分子氮的化学键理论概念，于1973年提出了活口立方烷原子簇活性中心模型，后又经过二次演进，发展为含单硫(S^*)及双硫(S_2^*)配体的共边双立方烷原子簇活性中心模型



卢嘉锡同志从结构化学、配位化学的角度不约而同地同时提出的网兜型原子簇活性中心模型是大同小异的，固氮酶活性中心的原子簇结构模型和多核络合活化分子氮属于固氮酶活性中心本质的新见解。模型符合铁钼辅因子的化学组成 $\text{Mo} : \text{Fe} : \text{S}^* \approx 1 : (7 \pm 1) : (9 \pm 1)$ ，以及 Mo—EXAFS 所示的 Mo 上除 3~4 个 S^* ，2~3 个 Fe 外，还有 2~3 个 O（或 N），其中有的很可能是活动配体的 O（或 N），也符合 Fe—EXAFS 所示的 Fe 配位界大致情况，以及已知的 $[\text{Fe}_3\text{MoS}_4]_{\text{Ln}}$ 和 $[\text{Fe}_4(\text{S}^*)_3(\text{S}_2^*)]_{\text{Ln}}$ 立方烷原子簇的一些结构参数，能阐明已知十来种底物分子的络合活化及催化反应机理，以及与 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{III})$ 结合的无机硫（ S_2^* ）能经受柠檬酸处理而不致解脱的实验事实。根据模型，对 N_2 ， $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 及环丙烯等底物在活性中心的络合活化方式，以及配位 $\text{N}=\text{NH}_2$ 与 D_2 的反应模式（生成 2HD ），进行了 EOMO 量子化学近似计算，初步验证了模型的合理性。在铁钼辅因子模型化合物的合成中，在粗晶体钼铁硫原子比大致数值、电子吸收光谱，对乙炔还原为乙烯的催化活性及选择性等方面，皆接近于天然的铁钼辅因子，但迄今未能获得晶体纯样品以供 X—光衍射测定结构，或确证其具有生物组合活性。

在 ATP—驱动的电子传递机理及其化学模拟方面，提出了二步 ATP 驱动的电子传递机理，其要点如下： $\text{Mg ATP}(\text{t})$ 络合

在还原态铁蛋白 ($2s$) 的电子传递中心 $Fe_4S_4^*$ 立方烷原子簇上, 形成 $[2s^{tt}]$ 增大了配位场, 以驱动电子的输出给半还原态的钼铁蛋白, $[1s]$, 使其变为无 EPR 信号的还原态, $[1o]$; 这一步的电子传递同时促进 ATP 配体的水解, 转化为 ADP (d) 和无机磷 (P_i); 总的变化可表为



ATP 的水解引起酶的变构, 使无 EPR 信号的氧化态铁蛋白解络出来, 以析出 $2P_i$ 和 $2d$, 而重新补充 Mg ATP 和电子, 回复到 $[2o^{tt}]$ 和 $[2s^{tt}]$ 状态。根据已知的实验事实, 还原态钼铁蛋白如无铁蛋白和 Mg ATP 的配合, 仍不能还原底物分子; 由此看来还需要第二步的 ATP 驱动, 即 $[1o]$ 还须与 $[2s^{tt}]$, $[2o^{tt}]$, $[2s^{td}]$, 或 $[2o^{td}]$ 络合, 才能把电子传给络合着的底物分子。这一步并不引起 ATP 的水解, 因为 Mg ATP 并非直接结合在钼铁蛋白的配位上。但氧化的铁蛋白 $[2o]$, 或含有一个 Mg ATP 的 $[2o^d]$, 在其未补充 Mg ATP 和电子时也有一定的机会与 $[1o]$ 络合, 形成 $[1o] [2o]$, 或 $[1o] [2o^d]$, 而引起电子倒流, 使体系变为 $[1s] [2s]$ 或 $[1s] [2s^d]$ 。这就使第一步电子传递所消耗的 ATP 白白消耗掉。因此, 在底物的酶促还原反应中, 每传递一个电子给底物分子, 一般要消耗 2 个以上的 ATP 分子, 即 $ATP/e \geq 2$ 。这二步 ATP 驱动的电子传

递机理以及电子有倒流机会的设想,能说明在 ATP 和还原剂皆充足的稳态反应条件下,固氮酶体系(较浓的酶溶液)大部分处于无 EPR 信号的还原态钼铁蛋白和氧化态的铁蛋白,当还原剂已耗尽,而 ATP 还充足时,固氮酶体系停留在有 EPR 信号的半还原态钼铁蛋白和无 EPR 信号的氧化态铁蛋白。而当还原剂还充足而 ATP 不足时,固氮酶体系停留在半还原态钼铁蛋白和还原态铁蛋白,两者皆有其特征的 EPR 信号。

值得注意的是,还原剂 $S_2O_4^{2-}$ 不能直接还原半还原态的钼铁蛋白,铁蛋白在第一步的 ATP 驱动的电子传递实际上起着特殊的催化作用;它提供电子传递的渠道和络合 Mg ATP 的配位;Mg ATP 的络合,驱动了电子传递,而电子传递又同时促进 ATP 的水解,导致铁蛋白的解络,以便重新补充 ATP 和电子,开始新一轮的催化循环。这样就利用了 ATP 自发水解的自由能,以促进电子的传递。这是配位催化促进电子与能量偶联传递的一个典型例子。虽未见其他文献报导,但 Taube 在 1961 年左右的研究工作已表明,金属离子与离子之间的电子传递,能促进羧酸酯配体的水解,我们起初是从这里得到启发的。后来 (1974) Haight 的研究结果表明, V^{2+} 或 Mn^{2+} 与 H_2O_2 的氧化还原反应,能促进 ATP 或三聚磷酸配体的磷酸键水解。这使上述的 ATP 驱动的电子传递机理,获得更有力的实验支持。

为了进一步验证上述机理,我们用合成的 $[Fe_4S_4(SC_6H_5)_4]^{2-}$ $[NR_4]^+$ 立方烷原子簇化合物,对铁蛋白电子传递中心进行化学模拟。实验结果表明,在 $pH=7$ 的 $DMF-H_2O(4:1 \text{ v/v})$

溶液中, ATP (ADP, P_i 或 AMP) 的加入, 使 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4]^{2-}$ 在 454nm 的电子吸收光谱峰降低; 使其在 -1.0 伏的阴极极谱峰也降低, 并在 -1.40 伏处出现新的极谱峰, 并明显地加快 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4]^{2-}$ 与靛红或亚甲基兰在 pH ~ 7.0 时的氧化还原; 加快的相对程度是 $ATP > ADP \sim P_i \gg AMP \approx ClO_4^-$ 这都表示 ATP 能与 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4]^{2-}$ 络合, 并使其氧化还原电位负移, 有利于输出电子。尤其值得注意的是, 在 pH=7 的 DMF-H₂O (4:1 v/v) 溶液中, 含浓度为 0.015 M 的 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4][NEt_4]_2$ 的 ATP 饱和溶液的三个 PO_4 基团 $\alpha-PO_4$, $\beta-PO_4$, $\gamma-PO_4$ 的三个 ^{31}P -NMR 谱峰位置, 与不含 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4][NEt_4]_2$ 的 ATP 饱和溶液的三个 ^{31}P -NMR 谱峰位置比较, 分别向低磁场方向移动 8.2 ppm, 7.9 ppm 和 10 ppm 这与 Church 和 Mortenson 观察到的在 $MgATP$ 溶液加铁蛋白引起 $\alpha-^{31}P$, $\beta-^{31}P$ 和 $\gamma-^{31}P$ NMR 谱峰位置分别向低磁场移动 8.7 ppm, 9 ppm 和 7.7 ppm 是很相似的, 说明 $MgATP$ 很可能也是络合在铁蛋白的 $Fe_4S_4^+$ 立方烷原子簇上在 ATP 的 DMF-H₂O (4:1 v/v) 饱和溶液中加入巯基化合物 $HOCH_2CH_2SH$ 并不引起三个 ^{31}P -NMR 谱峰的位移, ATP 的加入虽明显地加快了 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4]^{2-}$ 与靛红或亚甲基兰的氧化还原速率, 但详细的检测并未发现氧化还原反应引起 ATP 的水解。用 H_2O_2 作氧化剂以氧化 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4]^{2-}$ (13 mM) — ATP (0.50 mM) 的 DMF-H₂O 溶液 → 1 铁硫立方烷原子簇时, 发现当 DMF:H₂O 为 1:1 v/v 时,

水解出来的 P_i 量仅约为初始的 ATP 量的 8.5%，而在 $DMF-H_2O$ (4:1 v/v) 的溶液里则根本检测不出 H_2O_2 与 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4]^{2-}$ 的氧化还原反应引起 ATP 的水解。这可能与在不同介质环境中， ATP 与 $[Fe_4S_4(S_6H_5)_4]^{2-}$ 原子簇有不同的络合方式。在铁蛋白的疏水环境中，每个 $Mg\ ATP$ 分子很可能是以 $\gamma-PO_4$ 的一个 O 与 $\beta-PO_4$ 的一个 O 与电子传递中心的两个 $Fe^{II(III)}$ 螯合着的，而每个 $Mg\ ADP$ 分子则只是以 $\beta-PO_4$ 的 2 个 O 与电子传递中心螯合着的，如两对 $Fe^{II(III)}$ 螯合着 2 个 t 或 2 个 d，皆能使立方烷形近似 S_4 点群对称的微环境。而引起电子传递中心的 EPR 信号靠近轴对称信号。如 Mortensen 等观察到的那样。

三、氨合成铁催化剂上 N_2 的配位活化和催化加氢机理：

本世纪初 Haber-Bosch 发明了氨合成催化过程，但是这催化反应是按解离机理，即 N_2 先解离吸附而后加氢成氨，还是按缔合机理，即未解离吸附着的 N_2 加氢，氢解成氨，经过半个多世纪的反复争论，至今仍未有定论。在进行固氮酶固氮成氨的研究^研，考虑了固氮酶活性中心的原子簇结构模型和多核络合分子氮的机理时，我们也比较详细地研讨了有关铁催化剂上氨合成两种机理的各种论据，从反应动力学，反同位素效应，以及现场拉曼光谱和红外光谱，活性中心模型及 N_2 络合活化方式等方面，得出了支持缔合反应机理的新论据。其主要结果如下：黄开辉同志根据吸附 N_2 与吸附态氮反应生成 $2\ NH$ 为反应的一个速率控制步骤，提出略为修改的推广式 Temkin 方程，此方程被刘德明同志用序贯法证实是最符

合氨合成扩大生产试验动力学数据的数学模型, 在戴老提出的 γ -Fe 活性中心模型的基础上, 提出了 N_2 的斜交和平躺的两种可能的络合活化方式, 平躺在 α -Fe(111) 面的络方活化方式应该只有一个 $N(1s)$ 的 XPS 峰, 这是符合 Grunze 等关于平躺式的 α -态 N_2 只有一个 $N(1s)$ XPS 峰实验结果的。在 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 和 1 大气压的反应条件下, 现场拉曼光谱只观察到 H 的两个吸附态 ($\sqrt{F_{Fe-H}}$ 分别为 1951 cm^{-1} 和 1902 cm^{-1}) 和 N_2 的两个吸附态 ($\sqrt{N-N} = 2040\text{ cm}^{-1}$, $\sqrt{F_{Fe-N_2}} = 423\text{ cm}^{-1}$; 和 $\sqrt{N-N} = 1940\text{ cm}^{-1}$, $\sqrt{F_{Fe-N_2}} = 443\text{ cm}^{-1}$), 未检出 N , NH , NH_2 的拉曼峰, 可见在氨合成反应条件下 N , NH 都不是主要的含氮吸附物种, 气反同位素效应只能用动力学的氮反同位素效应为主来解释, 即反应速率控制步骤有 H 的直接参予。从位能图也可说明, 虽然单端吸附的 N_2 加上 H 成单端吸附的 N_2H 或 N_2H_2 能量是不利的, 但两端吸附的 N_2 加上 H 成 N_2H 或 (N_2H_2) (随即解离为 $2NH$), 所需要的活化能很可能比 N_2 直接解离为 $N + N$ 的来得低。张鸿斌同志在国外访问期间用现场拉曼光谱法研究了铁催化剂上 NH_3 的分解, 在反应条件下也只观察到同样的两种 N_2 的吸附物种和两种 H 的吸附物种, 从位能图有力地说明了 NH_3 脱氢成 NH 即缔合态 N_2H_2 再脱氢为 N_2 及 H_2 , 比起 NH 进一步脱氢为 N , 然后由 2 个 N 缔合成 N_2 应该会容易得多, 因为 NH 在 α -Fe 表面的可迁移性要比 N 大得多 (后者可在 310°C 抽到高真空而不脱附)。这从微观可逆原理有力地支持了氨合成也是经过缔合式的反应途径的看法。由于 2040 cm^{-1} 的 N_2 拉曼峰与 Tamaru 等观察到 2050

Cm^{-1} 红外光谱峰靠近, 这一吸附物种可能是单端络合着的 N_2 ; 而 1940 cm^{-1} 的 N_2 拉曼谱峰未见有相应的红外光谱峰报导, 我们用现场红外光谱法也只观察到 1940 cm^{-1} 附近有微弱的 IR 峰。这表示这一吸附物种很可能是平躺吸附对称地络合着的 N_2 。

四、金属催化剂上 CO 配位活化和加氢机理的研究:

金属催化剂上 CO 加氢甲烷化和费—托合成反应分别是本世纪初和二十年代发现的。但是, 甲烷化和费托合成机理究竟是解离式的还是缔合式的, 也反复争论了半个多世纪而未有定论。我们在研讨了铁催化剂上氨合成的催化机理之后, 考虑到 CO 与 N_2 同电子数而且皆具有很强的三重键, 也就注意到 CO 催化加氢的反应机理问题。对解离机理与缔合机理的各种论据进行了分析、比较, 得出的结论是: 在大多数情形, CO 加氢生成甲烷的主要反应途径, 很可能也是缔合式的, 即吸附络合在金属催化剂上而未解离的 $\text{C}\equiv\text{O}$, 先部分加氢 (H), 而后断键, 再进一步加氢成

CH_4 , 主要的论据是, 根据文献报导, H_2 的存在能促进 CO 在 Fe , Ni , Ru 等催化剂上的解离吸附; 又在 Ru , Ni , Co , Rh 等催化剂上, CO 加 H_2 与加 D_2 显出相近的氘反同位素效应, $k_D/k_H > 1$; 这与 N_2 在 Fe 催化剂上加氢成氨, 和乙烯在钨催化剂上加氢成乙烷所显出的氘反同位素效应也是相近的, 很可能主要都是动力学的氘反同位素效应。从键能的角度来看, $\text{C}\equiv\text{O}$ 与 $\text{N}\equiv\text{N}$ 的三重键分别为 257 千卡/克分子和 226 千卡/克分子, 都是强键。CO 或 N_2 单独与纯净的过渡金属表面接触, 虽然能解离吸附为 $\text{C} + \text{O}$ (或 $\text{C} + \text{CO}_2$), 或 $\text{N} + \text{N}$, 但在有大量吸附氢 H 存在的过渡金属表面, $\text{C}\equiv\text{O}$ 或 N_2 先部分加 H, 使三重键变为