

化学模拟 生物固氮进展

第二集

科学出版社

内 容 简 介

本书共包括“生物固氮过程的结构化学问题”、“分子氮络合物的化学键理论”、“化学模拟生物固氮中的一些电化学问题”、“生物固氮的生物化学研究现状和对今后工作的几点设想”、“固氮作用生物化学的研究进展”、“固氮酶的活性中心结构和化学模拟生物固氮的络合催化问题”以及与固氮作用有偶联关系的“光合作用机理与人工模拟”七篇文章，书中介绍了国际上化学模拟生物固氮的进展情况，提出了我国科技工作者的学术见解。

本书可供有关研究人员、高等院校师生和工厂科技工作者参考。

化学模拟生物固氮进展

第二集

中国科学院福建物质结构研究所
结构催化研究室固氮小组
福州大学化学化工系
物理化学教研组固氮小组
等编

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

国营五二三厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1976年11月第一版

开本：787×1092-1/32

1976年11月第一次印刷

印张：8 插页：1

印数：0001—4,380

字数：183,000

统一书号：13031·364

本社书号：559·10-10

定价：0.86元

说 明

1973年我们曾出版《化学模拟生物固氮进展》一书,刊印了中国科学院1972年在长春召开的“化学模拟生物固氮”座谈会的部分资料。1973年中国科学院又在厦门召开了“化学模拟生物固氮”座谈会,现将该次会议部分资料整理刊印,作为《化学模拟生物固氮进展》的第二集,供有关研究人员、高等院校师生和工厂的科技工作者参考。

目 录

生物固氮过程的结构化学问题

——论固氮的络合活化和还原加氢.....

中国科学院福建物质结构研究所
结构催化研究室固氮小组 (1)
.....
福州大学化学化工系
物理化学教研组固氮小组

分子氮络合物的化学键理论.....

..... 吉林大学化学系固氮小组 (54)

化学模拟生物固氮中的一些电化学问题.....

..... 厦门大学化学系固氮小组 (78)

生物固氮的生物化学研究现状和

对今后工作的几点设想.....

..... 沈阳林业土壤研究所生物固氮组 (99)

固氮作用生物化学的研究进展.....

..... 中国科学院北京植物研究所生物固氮研究室 (134)

固氮酶的活性中心结构和化学模拟

生物固氮的络合催化问题.....

..... 厦门大学化学系催化教研室固氮小组 (163)

光合作用机理与人工模拟.....

..... 上海植物生理研究所 (210)

生物固氮过程的结构化学问题

——论固氮的络合活化和还原加氢

中国科学院福建物质结构研究所结构催化研究室固氮小组
福州大学化学化工系物理化学教研组固氮小组

前 言

近年来,固氮酶的生物固氮作用以及它的化学模拟,引起了国际上生物化学和化学工作者的重视,而且已经取得了一些有意义的初步成果。1964年,Большин и Шур^[1]发现一些用于 α -烯烃定向聚合的Ziegler型络合催化剂和其他相类似的过渡金属有机化合物,能够在相当温和条件下不可逆地吸收 N_2 分子,并在水解后释放出 NH_3 分子。在这个基础上,经过许多化学工作者的努力,van Tamelen等^[2]在1968—1969年先后发展出两个用来催化固氮的循环过程(其中一个纯化学的,另一个是电化学的),进行了一系列的有趣试验;田丸等^[3]也在1969年发展出一个用含过渡金属化合物的EDA电子授受体系(“EDA”是由Electron-Donor-Acceptor三个字的排头字母拼起来的)固氮的新方法,为生物固氮作用的化学模拟闯出了几条基本途径。1965年,Allen和Senoff^[4]又第一次制得过渡金属元素的分子氮(根据标准命名原则应称双氮基)络合物,既开辟了过渡金属络合物化学的一个新领域,也为化学固氮提供了一条新的研究方法。另一方面,1965—1966年,Mortenson^[5]和Bulen^[6]等先后成

• 1 •

功地从巴氏梭菌和棕色固氮菌抽提液中分离出固氮酶两种半纯化蛋白(现在通称钼铁蛋白和铁蛋白), Burns 等^[7]又在这个基础上在 1970 年从棕色固氮菌制得了钼铁蛋白的白色针状晶体(铁蛋白却迄今尚未能提纯到制成晶体的程度), 为直接探索固氮酶的结构和生物固氮作用的催化机理准备好物质基础, 为化学模拟也当能提供更加直接的理论根据。应该说, 探讨固氮酶和固氮过渡金属络合物的结构问题, 不仅能为生命起源的辩证唯物理论进一步提供重要的实验论证, 而且将为化学模拟生物固氮这样一个重要基础科学研究课题指出明确的途径。经过无产阶级文化大革命锻炼的我国化学工作者, 肯定能在“**备战、备荒、为人民**”伟大战略方针的指引下, 和生物化学工作者一道, 群策群力, 从化学模拟生物固氮的角度着手分析固氮过渡金属络合物的结构问题, 把理论研究与科学实验结合起来, 把结构研究与化学模拟催化工作结合起来, 在毛主席的无产阶级革命路线指引下, 在“**洋为中用**”批判地吸收的基础上打一个发展基础科学、突破化学模拟关的大会战。

现在让我们首先考虑这样一个问题: 生物固氮过程的催化作用是不是络合活化型的催化作用(即通常所谓“络合催化”)? 在酶这类生物催化剂中, 固氮酶对底物并不要求严格的专一性, 这从表 1 可以明显地看出来。这样的非专一性, 反映出这些底物的小分子容易被化学吸附到固氮酶的催化活性中心上面, 有时甚至产生竞争性的化学吸附。除了不和固氮酶起直接反应的 H_2 和 N_2H_4 之外, 其他所列小分子都至少含有一个键序大于 2 的多重键, 而且最多只有一端带上像 CH_3 的较大基团。从这些小分子底物的化学性质可以估计, 活性中心具有显明的由 Chatt^[8]列入 b 类“配位接受体”元素的性质, 很可能属于典型的 b 类元素; 看来在这些原子的 d 轨道中

表 1 固氮酶对底物还原作用的专- 性

底 物		还原产物或作用情况	还原作用 的相对速率	还原过程所 需电子个数	备 注
分 子 式	分子构型和主要核间距(Å)				
N ₂	N≡N 1.0976	NH ₃	(1.0)	6	底物上面从未发现过任何 HN≡NH, H ₂ N—NH ₂ 或 衍生物的不够稳定的中间产物
C ₂ H ₂	H—C≡C—H 1.205	C ₂ H ₄	4.0	2	从未发现过C ₂ H ₆ 的生成
N ₃	N≡N≡N 1.12 1.12	NH ₃ + N ₂	3.0	2	
N ₂ O	O≡N≡N 1.1875 1.1286	H ₂ O + N ₂	3.0	2	
CH ₃ NC	H ₃ C—N≡C 1.424 1.166	CH ₃ NH ₂ + $\begin{cases} \text{CH}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6 \\ \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 \end{cases}$	0.8	$\begin{cases} 6 \\ 8, 10 \\ 12, 14 \end{cases}$	
CH ₃ CN	H ₃ C—C≡N 1.458 1.157	C ₂ H ₆ + NH ₃	0.004	6	

续表 1

底物		还原产物或作用情况	还原作用 的相对速率	还原过程所 需电子个数	备 注
分子式	分子构型和主要核间距(Å)				
CH ₂ CHCN	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad 1.426 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1.339 \text{ C} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \text{H} \quad \quad \quad 1.164 \end{array}$	(C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈) + NH ₃	0.2	6, 8	
CN ⁻	$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \\ 1.15 \end{array}$	$\begin{cases} \text{CH}_3\text{NH}_2 \\ \text{CH}_4 + \text{NH}_3 \end{cases}$	0.6	$\begin{cases} 4 \\ 6 \end{cases}$	
H ₂	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{H} \\ 0.74130 \end{array}$	对固氮作用产生竞争性抑制			
CO	$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{O} \\ 1.1282 \end{array}$	对固氮作用产生强烈抑制			
NO	$\begin{array}{c} \text{N} \equiv \text{O} \\ 1.1502 \end{array}$	抑制还原作用			
N ₂ H ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \quad 1.451$	抑制还原作用			

[注] 摘引自 Chatt and Leigh, Chem. Soc. Rev. 1, 121 (1972); Hardy et al, Bioinorganic Chemistry (Advances in Chemistry Series No. 100) (American Chemical Society, Washington, D. C., 1971); 键长数据取自 Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, with Supplement 1956—1959 (The Chemical Society, London, 1958, 1965).

存在着相当多的能容易进行 π 型配位键合的 d 电子, 因而能把 N_2 这个双氮基像 CO 、 C_2H_2 、 RNC 等配位基一样地络合上去。因此, 把固氮酶的催化固氮作用作为络合催化来考虑和分析问题, 是完全符合固氮酶的生物化学性质的。这里值得顺便指出的是: 除了 C_2H_2 和 N_2O 之外, 在包括 N_2 在内的其他被固氮酶还原的底物中, 键序大于 2 的高序键一般要被还原作用所裂解, 而且只有一个高序键被裂解。相反地, C_2H_2 的 $C-C$ 键是三重键, 它却未裂解, 显然是 $C-H$ 端基在起保护作用。 N_2O 分子却只有键序较低的 $N-O$ 键被裂解, 键序较高的 $N-N$ 键却没有出现重要变化, 这可能和 O 的较大电负性有关。此中奥秘还是耐人寻味的。我们倾向于认为在化学吸附到固氮酶催化固氮活性中心上面的过程中, N_2 分子的 $N-N$ 键有可能被拉伸到高度活化的程度。生物固氮没有给出任何检测得出来的还原作用中间产物, 肯定是有它的内在原因的。

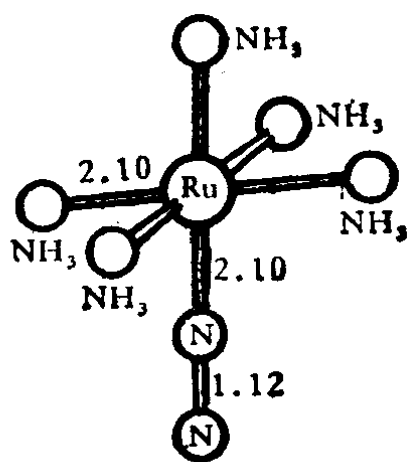
其次, 生物固氮催化作用有哪些关键问题需要着重考虑? 在 1972 年元月的长春化学模拟生物固氮研究工作会议上, 唐敖庆同志^[9]总结了国际上的有关研究工作, 指出了温和条件下的固氮作用, 一般包含如下的三个环节: (i) 络合过程, 就是用 b 类过渡金属的有机络合物去络合 N_2 分子, 把 N_2 分子中的化学键削弱; (ii) 还原过程, 就是用化学还原剂或其他还原方法输送电子给被络合的 N_2 分子, 来拆开 N_2 分子中的 $N-N$ 键; (iii) 加氢过程, 就是提供 H^+ 离子来和负氧化态的 N 原子结合, 生成 NH_3 分子。在主要的头两个环节中, 占先行地位的络合过程, 关键在于络合对 N_2 分子的活化作用, 应该在适当要求络合键稳定度的同时尽量提高 $N-N$ 键的不稳定度。目前化学模拟工作的一个主要困难正是络合了但基本上没有活化, 或者络合活化了但活化得很不够, 所以稳定的双

氨基络合物一般在温和条件下通过化学还原剂的作用只能析出 N_2 ，从不稳定的双氨基络合物还原制出的 NH_3 为量也一般相当微小；占主导地位的还原过程，则不仅要求够强的还原作用，更关键的是需要提供保证还原作用以及恢复还原状态的推动力，从 NH_3 分子的相当低的标准克分子生成自由能 ($\Delta Z_f^\circ = -4$ 千卡) 就可以理解这个推动力的必要性。目前化学模拟工作的另一个主要困难正是络合得太牢靠因而还原不了，或者用很强的还原剂还原了但合成出来的 NH_3 抵消不了还原剂或还原能的消耗。所以应该在络合活化问题上充分考虑结构因素的作用，也应该在还原作用推动力问题上充分调动结构因素所能提供的推动力。这两个关键问题显然是有着一定的内部联系的。表2列举了国际上一些主要化学模拟研究工作的基本固氮条件。从这个表可以明显地看出过渡金属络合物(主要是有机或准有机络合物)在络合 N_2 分子过程中起活化作用以及强还原剂和高效过渡金属 EDA 体系在供输电子、催化还原过程中提供推动力等两个关键问题的必要性。因而在化学模拟工作中，迫切需要从理论上(其中包括从结构因素的角度)对这样两个关键问题深入分析，以便寻找出突破的途径。

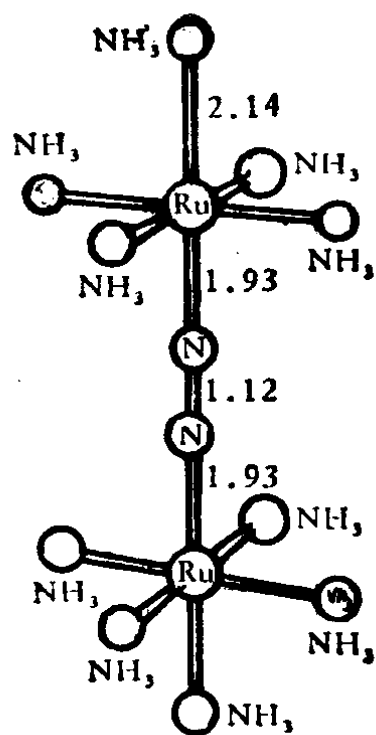
在过渡金属稳定分子氮络合物方面，不论合成、反应性能和结构研究，近年来都有很大的进展，这可以从文献[4b]及其日译文看出来。这些络合物中，有单核的，也有双核的；可是根据目前调研掌握的文献资料可以肯定：在稳定状态下，它们的 N_2 配位基都是以端基形式(end-on，即 $M \cdots N \equiv N$ 和 $M \cdots N \equiv N \cdots M'$ 的直线型配位形式)络合到过渡金属原子上面[10](图1)。但是值得注意的是：Armor 和 Taube[11]曾经应用重氮示踪原子动力学研究方法探讨 $[(NH_3)_5RuN \cdot N^*]^{2+} \rightleftharpoons [(NH_3)_5RuN^*N]^{2+}$ 的 N—N 键异构化反应，肯

表 2 国际上一些主要生物固氮化学模拟研究工作的基本固氮条件

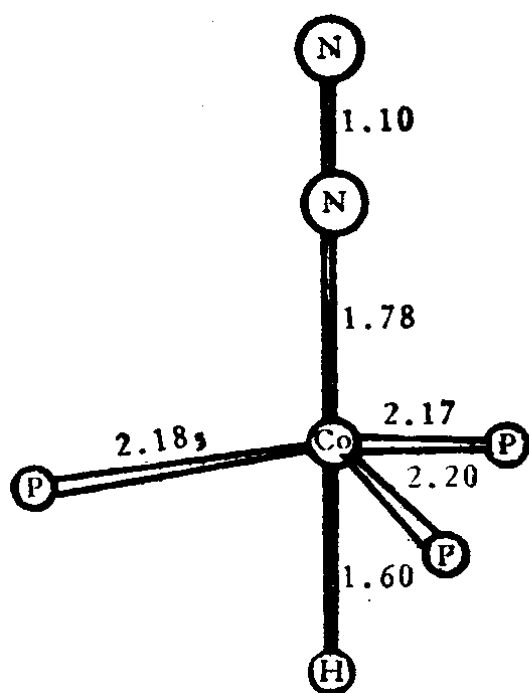
工 作 者	络 合 剂	还 原 剂	氢 源	特 殊 条 件	备 注
Большин Шур Шилов 等	TiCl ₄	K-K (OBut) Al-AlBr ₃ , 或 Mg-MgI ₂	H ₂ O	P _{N₂} =100—150 atm	Cp≡环戊二烯基
	CP ₂ TiCl ₂	Mg-I ₂ 或 C ₆ H ₅ Li	H ₂ O		
	(Ph ₃ P) ₂ TiCl ₄	AlBu ^t ₃	H ₂ O		
	MoO ₄ ²⁻ 或 MoOCl ₃	Ti ³⁺ , Cr ²⁺ , 或 V ²⁺	ROH-KOH		
Olive 等	VC _{l₃} , CrCl ₃ 或 TiCl ₃	LiNp	H ₂ O		Np≡萘
	CP ₂ TiCl ₂	EtMgBr	H ₂ O		
van Tamelen 等	Ti(OPr ⁱ) ₄	NaNp	ROH		
		Al-NiCr 电极	H ₂ O		
Schrauzer 等	MoO ₄ ²⁻ -Tg-Fe ²⁺ 或 MoO ₄ ²⁻ -cysH-Fe ²⁺	NaBH ₄ 或 Na ₂ S ₂ O ₄	H ₂ O	P _{N₂} =140atm	Tg≡1-巯基甘油 cys H≡半胱氨酸
田丸等	FePc 或 FeCl ₃ G	Na 或 K	H ₂		PcH ₂ ≡酞菁 G≡石墨
Fleischer	C ₆ ⁺ ClTPPS	NaBH ₄	H ₂ O		TPPSH≡ 四磺基卟啉



(a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$



(b) $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$



(c) $\text{Co}(\text{H})(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$

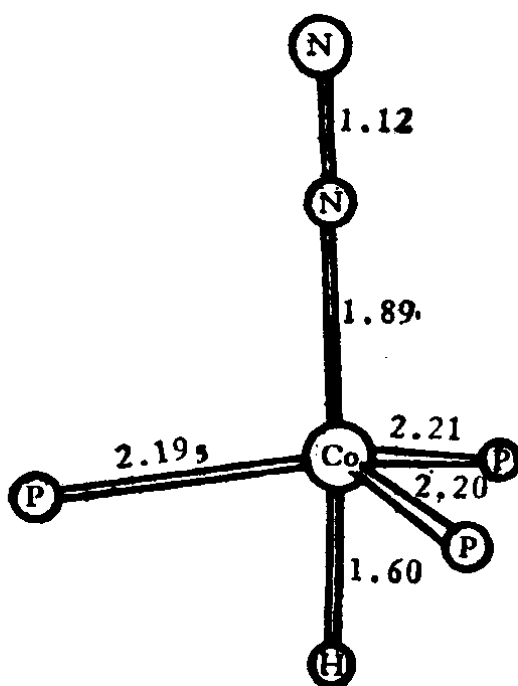
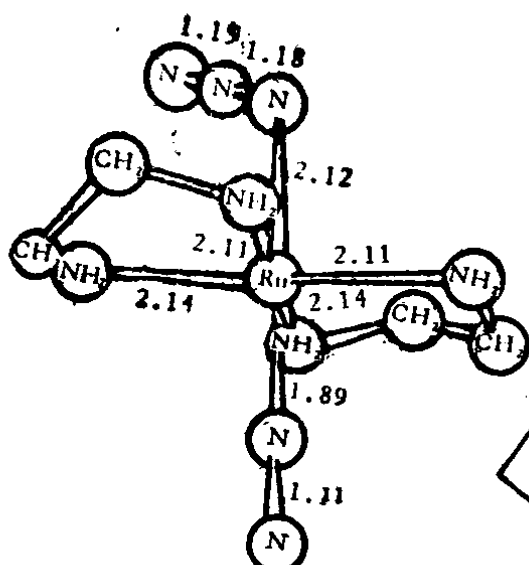
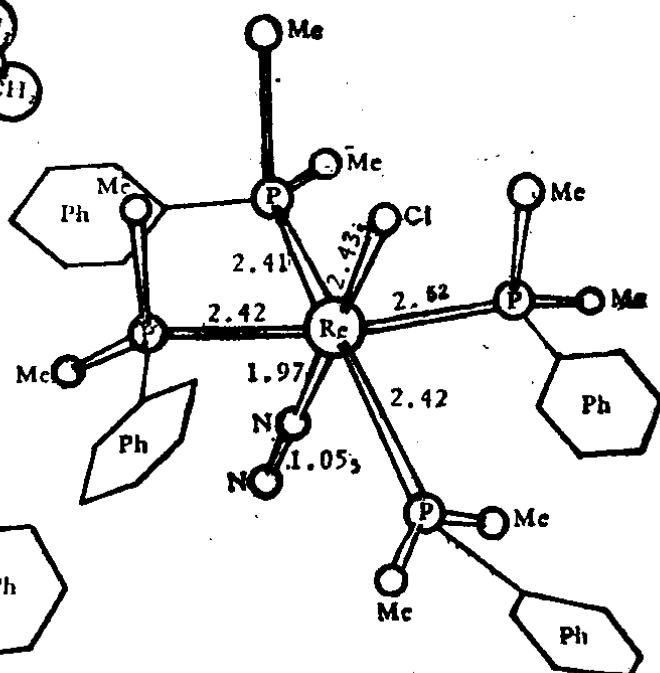


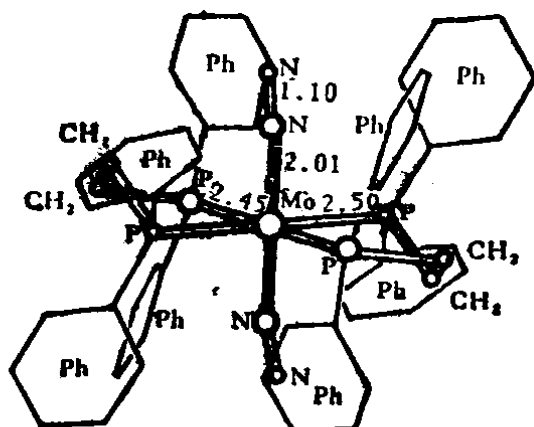
图1 稳定过渡金属



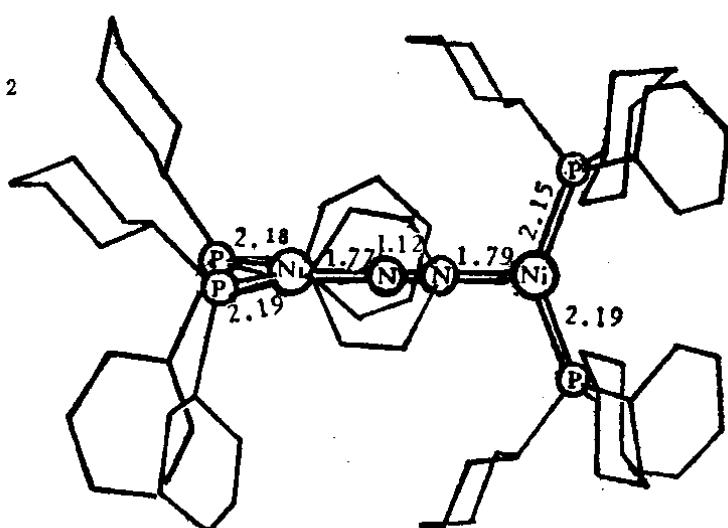
(d) $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{N}_2)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$



(e) $\text{Re}(\text{Cl})(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$



(f) 反式 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$

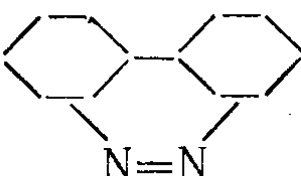


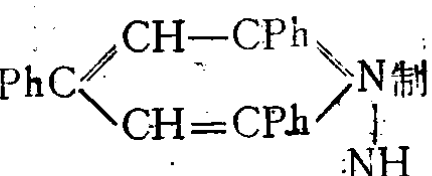
(g) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{N}_2)\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$

分子氮络合物的结构

定了这个异构化过程只能是单分子反应,因而必须通过 $[(N \cdot H_3)_5 R_1 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ \equiv \\ \diagdown \\ N \end{smallmatrix}]^{2+}$ 这样一个侧基 (side-on, 即 $M \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ \equiv \\ \diagdown \\ N \end{smallmatrix}$ 的垂直型配位形式) 络合的过渡态; 并粗估出用 H_2O 配位基取代 N_2 侧基, 活化焓只有 7 千卡/克分子, 比起用 H_2O 配位基取代 N_2 端基的活化焓 28 千卡/克分子小得多, 因而 N_2 侧基的络合形式肯定远不如 N_2 端基的稳定, 应该说双氮侧基络合物一般只是在相当低温的情况下才能有足够长的寿命, 来表现出 N_2 侧基的反应性能。Большин-Шур型以及多少类似的固氮络合物, 需要相当低温才能还原成 NH_3 ; 这究竟和上述因素有否内在联系, 是值得加以分析的。另一方面, 我们注意到: 单金属双核络合物的双氮基伸缩频率 $\nu(N-N)$, 比起相应的单核络合物肯定有进一步的拉低; 可是这个双氮配位基仍然得不到足够的活化, 甚至强还原剂也还起不了还原成 NH_3 的作用。看来要用端基分子氮络合物解决温和条件下化学固氮的问题, 困难是相当大的。Chatt [12] 最近对双过渡金属多核络合物在化学模拟中的可能作用进行了一些实验和理论探讨, 认为如果给予体过渡金属原子能够把 d 电子输送给 N_2 配位基的空 π^* 轨函, 同时 N_2 配位基又把 π 轨函的电子转移给接受体过渡金属原子的空 d 轨函, 则这一对过渡金属原子之间将能出现电子的“推挽”作用。Chatt 应用这个新颖的看法来阐明过量的 $MoCl_4$ 对 $ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4$ 的 $\nu(N-N)$ 伸缩频率所引起的超额拉低, 是一个有意义的进展。目前可能还有一些不利的结构因素以及空间因素、能量因素妨碍它起到真实的“推挽”作用, 有待进一步的分析和突破。

为了对不稳定的双氮侧基络合形式取得进一步的认识, 我们认为有必要扼要地介绍一些准双氮侧基的结构化学。近几年来, 从偶氮型 ($-N=N-$) 化合物偶氮甲烷、偶氮苯、苯并

1,2-二氮杂萘 ; 次亚联氨基型 ($-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-$)

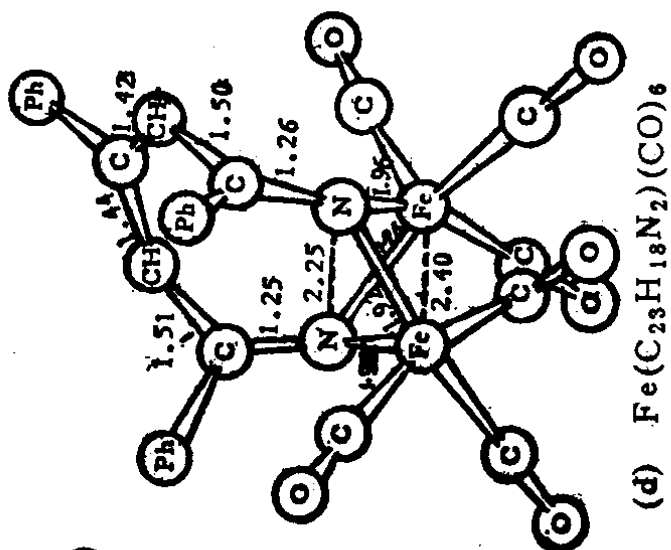
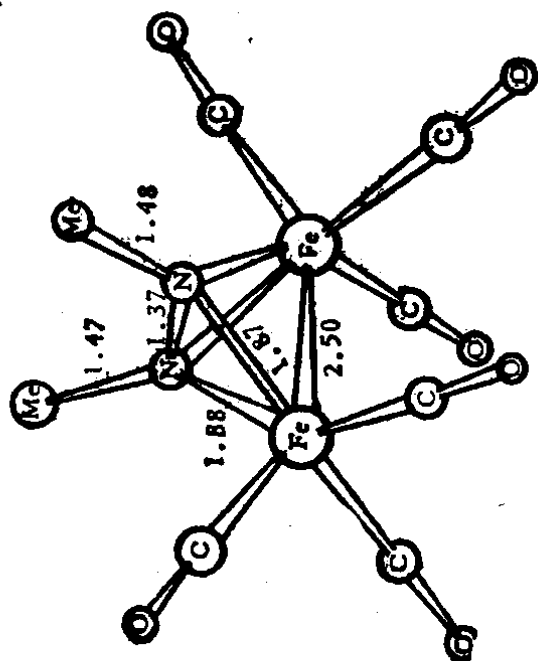
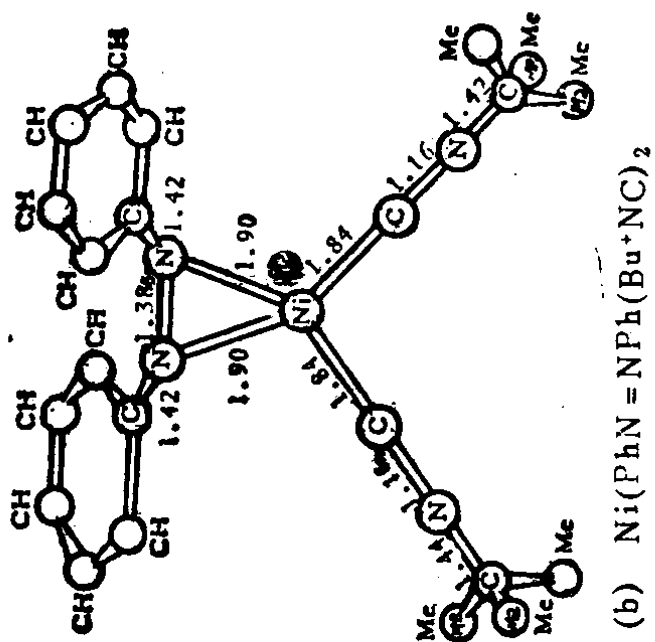
化合物 3,5,7-三苯基-1,2-二氮杂萘 

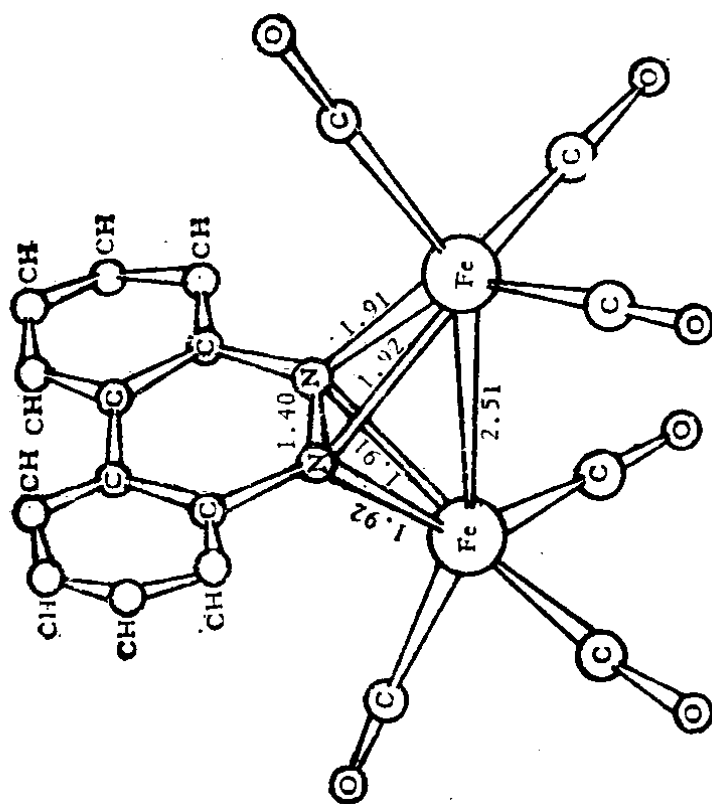
得 4 种新的准双氮基络合物, 并测定出它们的晶体和分子结构^[13](图 2)。在 $\text{Fe}_2(\text{MeN}=\text{NMe})(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ni}(\text{PhN}=\text{N} \cdot \text{Ph})(\text{Bu}^t\text{NC})_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_6$ 三个络合物中, 偶氮基都是通过它的 π 键以单侧基形式或跨栏型双侧基形式 (即

$\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{M} \cdots \text{III} \cdots \text{M}' \\ \text{N} \end{array}$ 配位形式) 络合到过渡金属原子上面; 在双核络

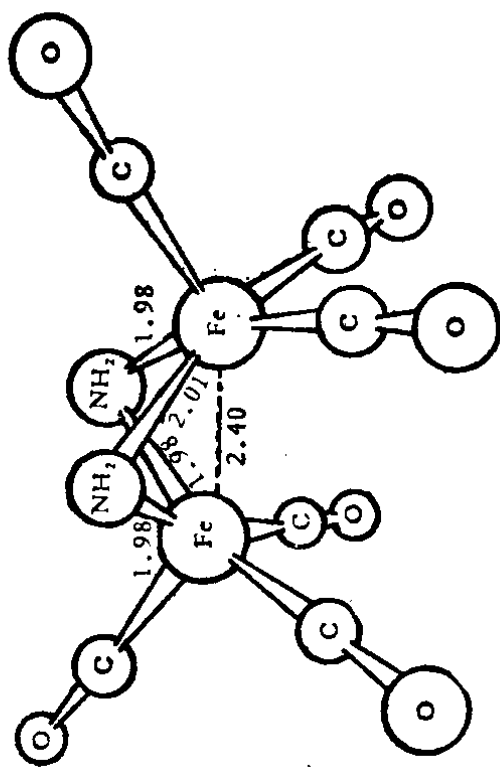
合情况下, 有时甚至需要提高 $\text{Fe}-\text{N}$ 键的键序来保证两个 $\text{Fe}-\text{N}-\text{N}$ 平面基本上相互垂直的排列。在另一络合物 $\text{Fe}_2 \cdot (\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2)(\text{CO})_6$ 中, 二氮杂萘分子的次亚联氨基也同样以桥型双侧基形式络合到两个 Fe 原子上面; 但是要保持 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 键的强度, 又要生成 4 个相当强的 $\text{Fe}-\text{N}$ 键, 这个基就不能不裂解, 形成与 $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{CO})_6$ 很相类似的结构。上述这些化合物只是准双氮基络合物, 绝不是真双氮基络合物; 但是这些结构反映出, 双氮配位基以侧基形式络合到过渡金属原子上面去, 还不是违反结构化学的客观规律的。如果我们能创造条件实现适当稳定的双氮侧基络合形式, 并提高 $\text{M}-\text{N}$ 、 $\text{M}'-\text{N}$ 键的强度而又促进 $\text{M}-\text{M}'$ 键的生成, 显然将是有利于 $\text{N}-\text{N}$ 键的裂解的。Yatsimirskii^[14] 的理论分析也支持了这样的看法, 他指出: 用 Fe 作为络合 N_2 分子的过渡金属原子, 要采取端基形式, 但是用 Cr 或 Ni 作为络合的过渡金属原子, 则有可能采取侧基形式, 这个理论推测是值得注意的。

这里顺便提一下铁氧化还原蛋白 (Ferredoxin) 的结构





(c) $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_6$



(e) $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{CO})_6$

图2 过渡金属准双氮侧基络合物的结构