

E. I. Stiefel 博士訪华学术报告

记录整理 黄吉玲

厦门大学固氮组校阅

厦门大学科学技术情报研究室印

1979. 8.

E. I. Stiefel 博士訪华学术报告

第一部份 含钼氧化还原酶的模型和机制

今天报告的内容, 是介绍钼酶的结构以及和钼酶可能有关的配位化合物的结构化学。

首先向大家介绍的是有关钼酶的概念及有关的化学, 然后介绍 EXAFS (Extended x-ray Absorption Fine Structure) 的研究。当然, 今天仅仅是作一个一般的介绍, 明天 Hodgson 教授将作进一步的介绍。另外还介绍作为钼酶中共有的结构特征的无机化学体系, 从而为我们提供对钼酶的了解的参考资料。

现在被分离出来的含钼金属酶有以下几种: (表 1)

1. 固氮酶 ($\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$),
存在于细菌, 兰绿藻中;
2. 硝酸盐还原酶 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$),
存在于植物, 藻类, 真菌, 细菌中;
- 3 A. 嘌呤脱氢酶 (嘌呤 $\rightarrow$ 尿酸),
存在于哺乳动物, 鸟类, 昆虫, 藻类, 细菌中;
- 3 B. 黄嘌呤氧化酶 (嘌呤 $\rightarrow$ 尿酸),
存在于哺乳动物中;
4. 醛氧化酶 ($\text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$),
存在于哺乳动物, 鸟类, 昆虫中;
5. 亚硫酸盐氧化酶 ($\text{SO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^-$),
存在于鸟类, 哺乳动物, 细菌中;
6. 甲酸脱氢酶 ($\text{HCOOH} \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{CO}_2$),
存在于细菌中。

钼酶分为两大类, 第 1 类是固氮酶, 而 2 ~ 6 为另一类。

这些钼酶的性质如下, (表 2):

酶	来 源	分子量	Mo	Fe	S	血红素	黄素
固 氮 酶	棕色固氮菌						
Fe-Mo, I		230,000	2	24~36	23~34	—	—
Fe, II		65,000	—	4	4	—	—
硝酸盐还原酶	<i>Neurospora Crassa</i>	230,000	1—2	—	—	2	2
硝酸盐还原酶	大肠杆菌	320,000	1.5	20	20	—	—
黄嘌呤氧化酶	牛奶	275,000	2	8	8	—	2
黄嘌呤脱氢酶	<i>Micrococcus Lactilyticus</i>	250,000	2	8	8	—	2
醛氧化酶	兔肝	300,000	2	8	8	—	2
亚硫酸盐氧化酶	牛肝	110,000	2	—	—	2	—

由上面可以看出, 钼酶有几种不同的情况: 有的含 Fe, S, 有的含血红素 Fe, 有有含黄素。

从结构上讲, Mo 可以是一种和其它组份无关的单独的个体, 且除固氮酶外, 其他的钼酶有共同的含钼辅因子, 在固氮酶中情况较复杂, 它的 Mo 和 Fe 是紧密结合在一起的。

下面这张表简要地表明了固氮酶蛋白的组成 (表 3):

蛋白质	名称	分子量	Mo	Fe	S
Mo-Fe 蛋白	Av 1	230,000	2	24~36	22~33
Fe 蛋白	Av 2	65,000	—	4	4

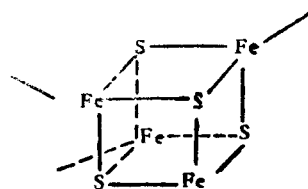
Mo-Fe = Av 1

$2 \times [\text{Fe}_8\text{MoS}_6]$ (FeMoCo)

$2-4 \times [\text{Fe}_4\text{S}_4]$ (p-簇)

$1-2 \times [\text{Fe}_2\text{S}_2]$

Fe = Av 2



从这一个表中, 我们可以看出: 固氮酶中含二个 Mo-Fe 辅因子; 它各由 8 个

Fe, 1 个 Mo, 6 个 S 所组成的 (注意! S 的个数不肯定, 可能为 6)。除此还有 Fe_4S_4 簇, 此外, 还可能有 Fe_2S_2 簇, 但这一点很不肯定, 要打个问号。

至于 Mo-Fe 辅因子中的钼的环境, 最近已用 EXAFS 确定, 这是与斯坦福大学的 Cramer 和 Hodgson 等合作完成的, 以后 Hodgson 将会对此作进一步介绍, 在此仅作一般性介绍。

图1是一个具有代表性的X—射线吸收谱图。用——·——·——·——将图分成二部分；前面部分出现吸收最大值部分称作吸收边（edge），后面是外延的波纹状图形，就是EXAFS部分。

现在我们将这二部分，分别予以介绍，先介绍它的吸收边部分的物理成因，并比较一些无机Mo络合物，黄素和亚硫酸盐氧化酶的吸收边，然后再介绍它的外延部分。

图2是一个Mo的X射线吸收边的物理成因示意图，它是用X光激化，在Mo的K吸收边处，Mo的1s电子离介进入连续离子化区，吸收边的形状与络合物的对称性，氧化态，配位数，配位体均有关。

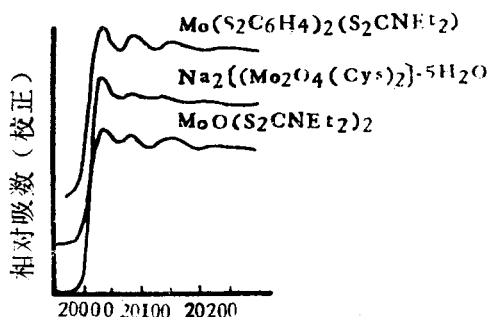


图1 具代表性的X—射线吸收能谱

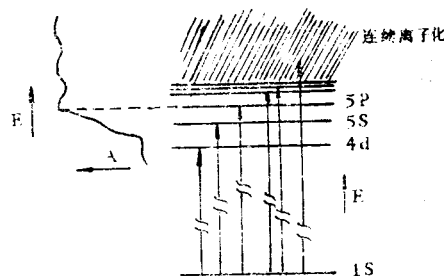


图2 X—射线吸收边的物理基础

以图3为例，图中列出了不同的钼的含氧络合物的吸收边，这些络合物的含氧数目不同，为40, 30, 20, 10，在吸收边上都有一个肩，但有的清楚，有的不很清楚。氧愈多，肩愈清楚。如用它们的导数图则更为清楚地看出钼的含氧络合物都有二个明显的吸收峰。

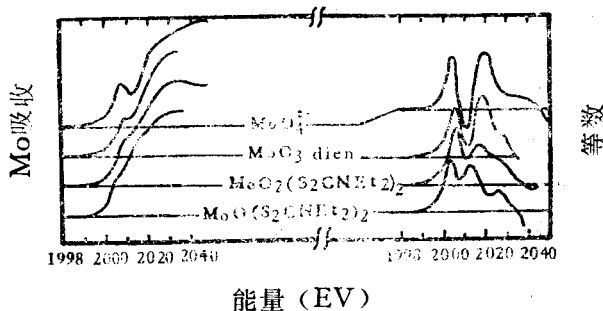


图3 钼的含氧络合物的吸收边

图4是含S化合物的吸收边图形，它与上图明显不同，它们的吸收边曲线平滑而没有肩，而从导数图看只有一个峰。

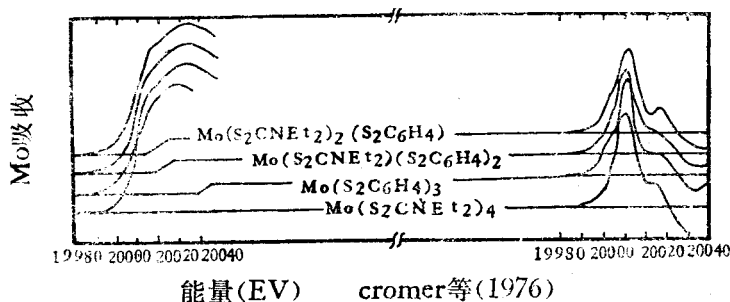


图4 含有S—给予体的Mo络合物的吸收边

现在我们再看一下固氮酶的 Mo 吸收边。

图 5 三条曲线分别是巴氏梭菌钼铁蛋白，棕色固氮菌钼铁蛋白(由本实验室提供)。铁钼辅因子(由 Bill 实验室提供)。

将这些曲线与含氧或含硫的吸收边曲线比较，可以明显的看出它与含硫的钼络合物的吸收边图象极为相似，而与含氧的钼络合物吸收边曲线全然不同，从而说明这三者都不含 $\text{Mo}=\text{O}$ 键。

图6是亚硫酸盐氧化酶的吸收边曲线，当它在氧化态时为 Mo^{+6} ，而还原态时为 Mo^{+4} ，但从它的图形可以看出，无论它的氧化态还是还原态，吸收边曲线都是有肩的，从而说明亚硫酸盐氧化酶是含有 $\text{Mo}=\text{O}$ 键的。

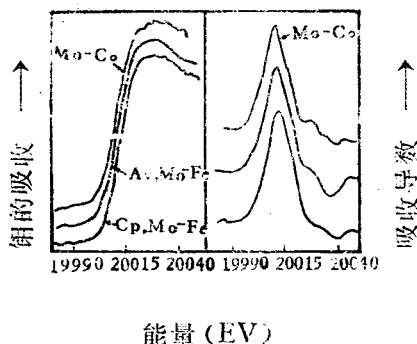


图 5 固氮酶的 Mo 吸收边

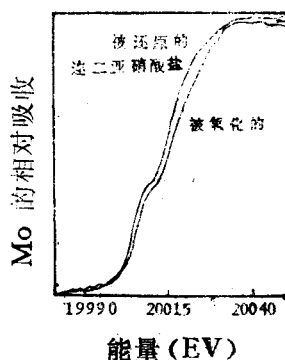


图 6 亚硫酸盐氧化酶

下面我们将讨论曲线的波纹状部分，即它的外延部分，从而为中心吸收原子周围的配位体情况提供有用的情报。

产生波纹状波谱的原理是：在 X 射线作用下，Mo 外围电子离介，当电子逸出时，遇到相邻的原子，产生反散射，致使有的波得到加强，有的被削弱，从而产生了波纹状，而这又是与相邻原子有关的，所以它能提供相邻原子的有关情况。

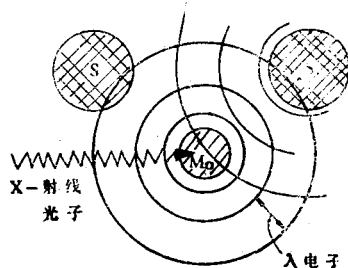
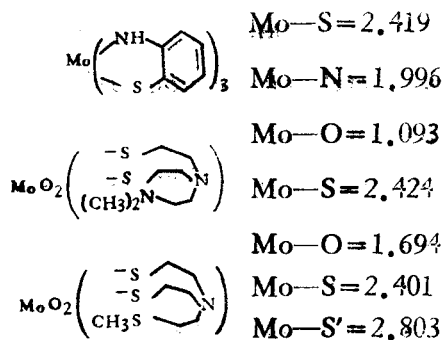


图 7 EXAFS 的物理基础

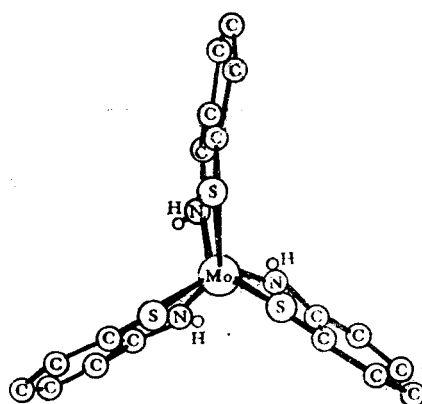
表 4, 用 EXAFS 予报结构



Cramer, Hodgson, Stiefel, Newton (1978)

上面三个化合物都是由我们实验室自己合成的, 先用 EXAFS 方法测定结构, 并推断出 Mo 与 S, Mo 与 N 的距离, 并于 1978 年发表, 而晶体结构的测定则在此以后。

我们对下面的化合物用 EXAFS 方法测定了它的键距, 其结果与别的化学工作者用 X 光测定晶体结构的结果非常好地吻合。



Yamanouchi d Enemark (1978)

下面我们用 EXAFS 法和 X—射线晶体结构法测定的一组键长进行了比较:

表 5

络 合 物	键	EXAFS 法 ^a	晶体结构法
$\text{Mo}(\text{NHSC}_6\text{H}_4)_3$	Mo-N	1.996	1.997 ^b
	Mo-S	2.419	2.418 ^b
$\text{MoO}_2((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)$	Mo-O	1.694	1.702 ^c
	Mo-S	2.424	2.415 ^c
$\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)$	Mo-O	1.693	1.694, 1.706, 1.697 ^c

Mo-S	2.401	2.406, 2.405, 2.401 ^c
Mo-S	2.803	2.769, 2.809, 2.781 ^c

[a] Cramer, Hodgson, Stiefel and Newton (1978)

[b] Yamanouchi and Enemark (1978)

[c] Berg, Hodgson, Corbin, Elsberry, Pariyadath and Stiefel (1979)

从表中, 我们看出: 这二组数据的对应性还是比较好的, 尤其是最后一个化合物, 也是先用 EXAFS 法测定, 然后再 X—线法测定它的晶体结构的。正是由于这些数据, 使我们对 EXAFS 能推算键距、配位体等情况有了信心。

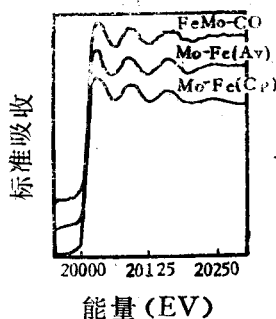


图10 固氮酶的[Mo—Fe] 及 [Fe—Mo] 共轴因子的吸收谱

图10是 FeMoCo, 巴氏梭菌 MoFe 蛋白, 棕色固氮菌 MoFe 蛋白 EXAFS 谱图。由图形可以看出, 三者非常类似。

然后又采用 EXAFS 拟合 (Curve-Fitting) 法求出固氮酶中钼的微环境, 这可从下表看出。

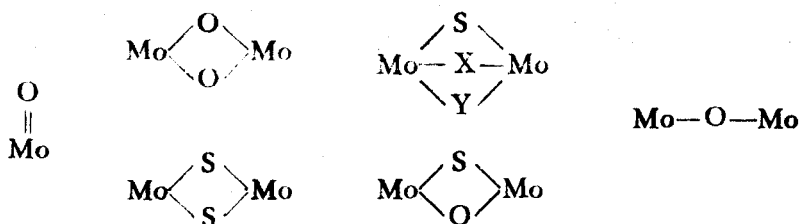
表 6: (Cramer et. al. (1978))

键	Mo-S ₁		Mo-Fe		Mo-S ₂	
蛋白质	距离(Å)	原子数	距离(Å)	原子数	距离(Å)	原子数
AV-FeMo	2.36	4.0	2.72	1.8	2.51	1.2
CP-FeMo	2.35	3.7	2.72	1.4	2.48	1.0

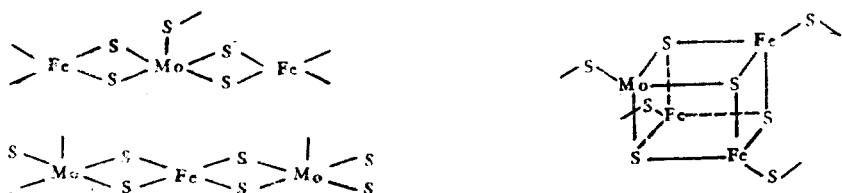
表 6 说明在固氮酶中钼的周围首先是 Mo-S₁ 键, 然后是 Mo-Fe 键及 Mo-S₂ 键, 而无 Mo=O 键。

同时要指出的是用 EXAFS 法测定原子间的距离, 精确度较高, 而对测定原子的个数则精确性较差。

经以上测定 (用 EXAFS 方法) 证明在固氮酶中不存在下列键:



而提出可能有下列结构:



另外还用 EXAFS 法对亚硫酸盐氧化酶, 黄质氧化酶, 以及模型物作出了测定;

表 7	Mo—O	Mo—S	Mo—S
黄嘌呤氧化酶[Mo(V ₁)]* (牛奶)	1.71(1.5)	2.54(2.1)	2.84(1.1)
亚硫酸盐氧化酶[Mo(V ₁)]** (鸡肝)	1.707(1.8)	2.416(2.0)	2.84(1.7)
MoO ₂ (CH ₃ SCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ S) ₂)***	1.693(2.1)	2.405(1.7)	2.80(1.5)

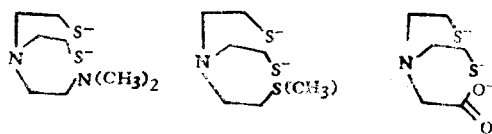
* K. Hodgson, T. Tullius, S. Conrandson, and D. Kurtz (1978)

** S. Cramer, H. B. Gray and K. V. Rajagopalan (1978)

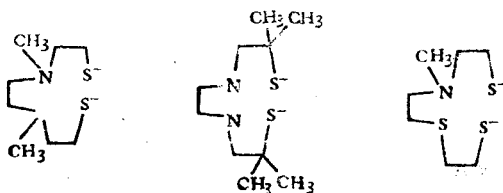
*** S. Cramer, K. Hodgson, E. Stiefel and W. Newton J. A. C. S., 100, 2748 (1978)

从实验结果可以看出: 它们都有一个较短的 Mo—O 键, 一个较短的 Mo—S 键和一个较长的 Mo—S 键, 尤其值得注意的是合成的模型化合物的值与之相近, 从而说明模型化合物与它们是有一定关系的。

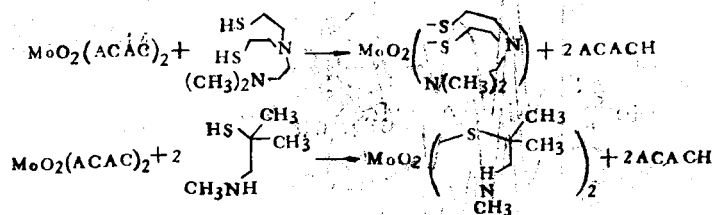
现在先看一看我们所合成的配位体, 它们都是四配位的, 有三角架形的(Tripodal)



也有线型的:



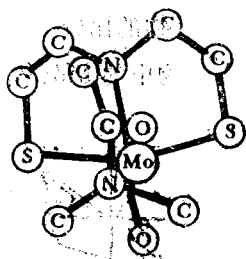
然后采用以下路线, 制成 Mo^{+6} 的络合物:



测得 $\text{MoO}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)$ 的晶体结构如下图11。

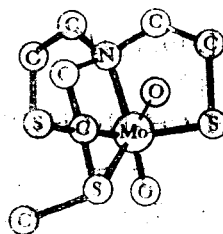
这是一个含有二个巯基和一个二甲氨基与 Mo^{+6} 所组成的络合物, 它对 Mo^{+6} 来讲类似于正八面体构型, 二个 S 处于反位。

图12是一个二硫醚配位的钼化合物, 二个 O 处于邻位, 二个 S 处于反位。起先曾为所测得的 $\text{Mo}-\text{S}$ 键太长而有所担心, 现在已经晶体结构证实, 这是因为硫醚的配位本来就弱, 现在再加上反位氧的影响使它进一步削弱, 从而形成了较长的 $\text{Mo}-\text{S}$ 键。



距离	晶体	EXAFS
$\text{Mo}-\text{S}$	2.415	2.42
$\text{Mo}-\text{O}$	1.702	1.69

图11 $\text{MoO}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)$ 的晶体结构



	$\text{Mo}-\text{O}$	$\text{Mo}-\text{S}$	$\text{Mo}-\text{S}(\text{CH}_3)$
EXAFS	1.693	2.401	2.80 Å
Crystal	1.695	2.403	2.78 Å

图12 $\text{MoO}_2(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)$ 的晶体结构

现在我们来看一下图13。它是将黄嘌呤氧化酶, 亚硫酸盐氧化酶以及二个合成的含 Mo 络合物的 EXAFS 经傅里叶变换后产生的图形进行比较。从中可以看出, 二个合成物的结构, 对 Mo 来讲差别只有一个是 2 个 N, 另一个则将 N 换成 S, 从而在各图形上却有明显的区别。这说明在结构中若只有一个原子不同的化合物, EXAFS 方法同样能够适用, 并加以区分。其次是亚硫酸盐氧化酶的图形与合成体相似, 从而说明它们有相同的结构因素。

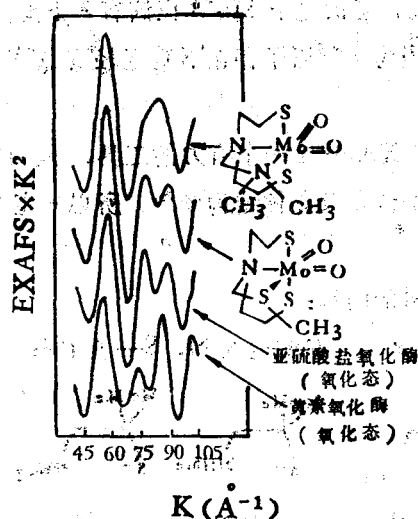


图13 含 Mo 络合物和酶的 EXAFS 比较

下面我们就将在亚硫酸盐氧化酶中的 $\text{Mo(V}_1)$ 和合成的络合物进行比较:

表 8 亚硫酸盐氧化酶中 $\text{Mo(V}_1)$ 和络合物的比较

亚硫酸盐氧化酶中的 $\text{Mo(V}_1)$

络合物中的 $\text{Mo(V}_1)$

<u>Mo—O</u>	<u>Mo—S</u>	<u>Mo—S'</u>	<u>Mo—O</u>	<u>Mo—S</u>	<u>Mo—S'</u>
1.707	2.416	2.840	1.693	2.401	2.803
(EXAFS)			(EXAFS)		
(1.8)	(2.0)	(0.7)	(2.1)	(1.7)	(0.5)
Cramer, Gray, and Rajagopalan (1979)			1.695	2.406	2.78
			(cryst)		
			(2)	(2)	(1)
			Cramer et al (1978),		
			Berg et al (1979)		

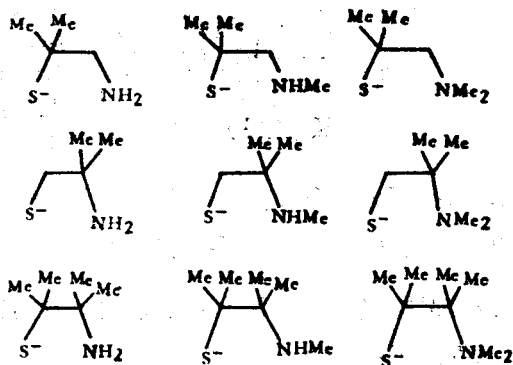
从上面的比较可以看出: (1) EXAFS 法和 X—线法的结果是很接近的; (2) 亚硫酸盐氧化酶有以下结构: 二个 Mo=O 键, 二个 Mo 与半胱氨酸上巯基相连的 Mo—S 键, 及一个 $\text{Mo—S}=2.8\text{\AA}$ 的键, 它可能来自于硫醚, 也可能来自于 methionine, 它与

其中的一个 $\text{Mo}=\text{O}$ 处于反位，然而这个 Mo^{+6} 应该有 6 个配位体，现在还少一个，究竟是什么？现在还不知道，因为在重原子存在下测定轻原子是不容易的，当然也有可能这个空配位就是底物结合位。

通过以上介绍可以看出 EXAFS 是一个有力的工具，因为它能准确地定出原子之间的距离，但它不能推导出配位角及立体结构图象，所以一定要用其它手段予以配合，而单单用它是不足的。

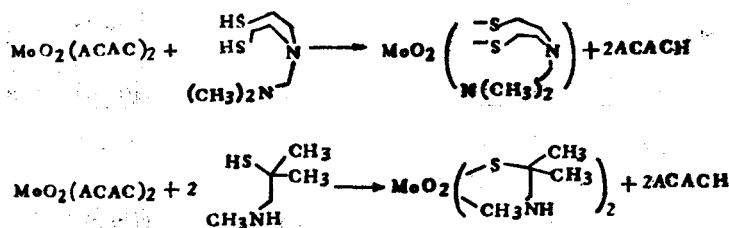
下面介绍一些固氮酶以外的结构：

表 9 双配位的 N, S—配位体



以上化合物结构很相象，可能会认为难以看出区别，但由于 Me 和 Me 相连，互相挤得很近，使 CH_3 相碰，而产生微妙的差别。

我们采用以下途径制备含 MoO_2^{+2} 的络合物



下面是一些 Mo^{+6} 络合物的 NMR 谱图。

图 I4 是核磁共振谱图；该结构有一个 C_2 对称轴，该化合物的二个 S 处于反位，N 及 O 也处于反位，四个 $-\text{CH}_3$ 分为二组，有尖锐的吸收谱带，而 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 都属于 AB 型，所以这光谱与它的结构是符合的。

下面，我们将上一化合物中的 NH_2 上的 H 及 CH_2 上的 H 都用 $-\text{CH}_3$ 代替，然后再观察其谱图。

从图 I5 可以看出，它的图形很简单，一组是 N 上的 $-\text{CH}_3$ ，另一组是 C 上的

—CH₃，却看不到—CH₂的峰，因此怀疑该分子是柔性的（flexible），因为一直处于变动之中，后来降低温度到-37°C，但仍不能很好区分—CH₃和—CH₂。

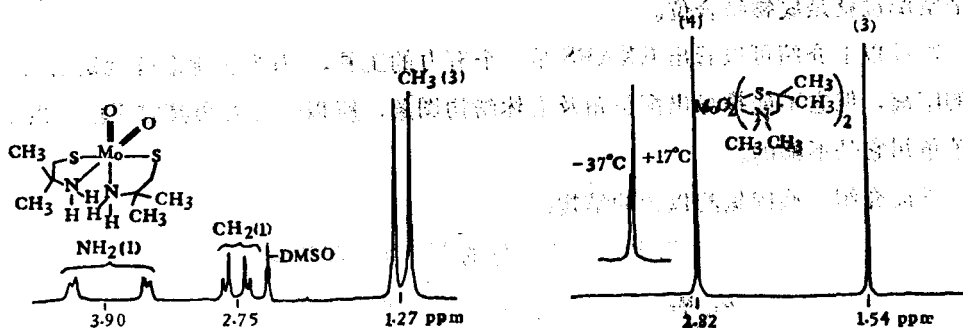


图14 220MHz ¹H NMR of MoO₂·(SCH₂C(CH₃)₂NH₂)₂ 图15 MoO₂(SC(CH₃)₂CH₂N(CH₃)₂)₂ 220MHz ¹H NMR

后来再将上面化合物中的一个H以—CH₃换之，则得到了图16的图形：

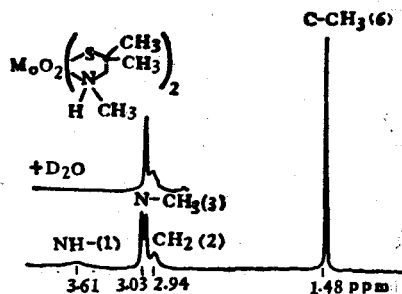
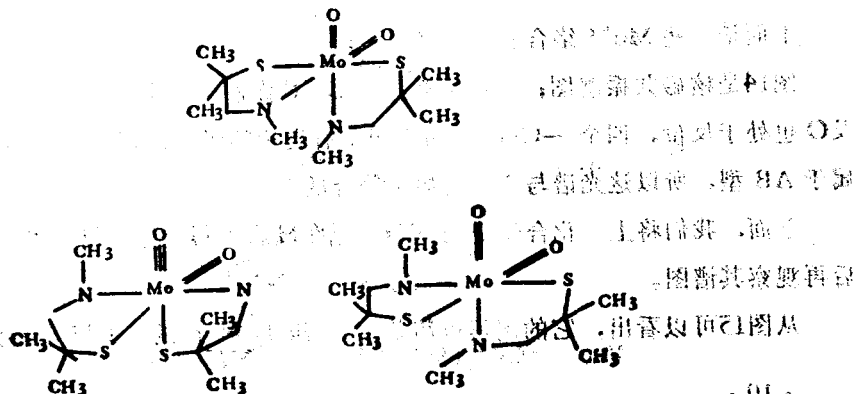


图16 220MHz ¹H NMR of MoO₂(SC(CH₃)₂CH₂NHCH₃)₂

—CH₃一个单峰，N—CH₃一个双峰，（这个双峰是由于NH上的H的耦合所引起的），NH—一个小峰，CH₂在此也出了一个峰，如以少量D₂O置换，则NH峰消失，N—CH₃的双峰也消失了，从而证明了这个双峰是由于NH上的H所引起的。现在要解释这个化合物有那么多—CH₃为什么却只出现一个峰？它的静态结构怎样？动态结构又怎样？

因此对这一化合物提出了下面三种可能结构：

表10 MoO₂(SC(CH₃)₂CH₂NHCH₃)₂的可能结构



结果证明, 这三种结构都不是, 却是下面的结构:

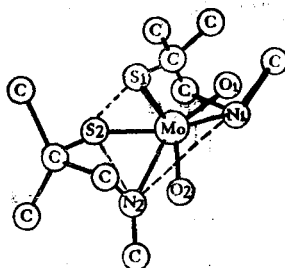
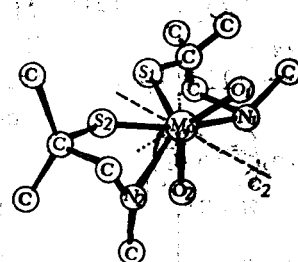


图17 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的晶体结构

这一结构的键长, 键角数据如下:



键长	$\text{Mo}-\text{O}=1.72, 1.73\text{\AA}$	$\text{Mo}-\text{S}=2.42, 2.42\text{\AA}$	$\text{Mo}-\text{N}=2.28, 2.29\text{\AA}$
键角	$\text{O}_1-\text{Mo}-\text{N}_2=80^\circ$	$\text{O}_1-\text{Mo}-\text{S}_1=108^\circ$	$\text{O}_1-\text{Mo}-\text{S}_2=120^\circ$
	$\text{O}_1-\text{Mo}-\text{N}_1=82^\circ$	$\text{O}_1-\text{Mo}-\text{O}_2=122^\circ$	
	$\text{N}_1-\text{Mo}-\text{N}_2=144^\circ$	$\text{N}_1-\text{Mo}-\text{S}_2=141^\circ$	

图18 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的晶体结构

从这一结构可以看出:

(1) 二个S处于顺式;

(2) 二个O虽处于邻位, 但却张得较开, 该结构有一个二次对称轴, 而与O—Mo键有关的各键角从 $80^\circ \sim 122^\circ$, 却没有一个是 180° , 也就是没有任何一个基团与O处于对位, 所以它不是一个真正的八面体结构。

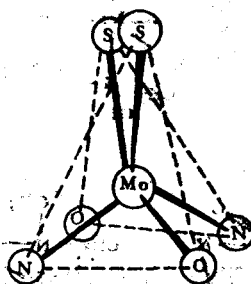


图19 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的结构

从图19我们可以看出：S和下面原子的结构不是正三角形，一个键长些，一个键短些，二个三角形位置有点交叉。

现在再回过来看图20，可以看出它是一个锥形——双锥，且是扭曲的。

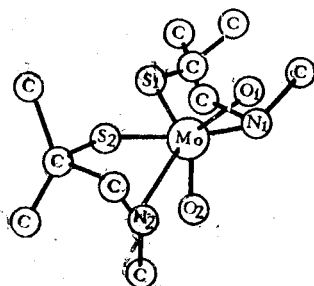


图20 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的晶体结构

表10我们列出了含有 $\text{N}_1\text{—S}$ 配位体的 MoO_2^{2+} 络合物的平均距离和键角，其中四个化合物就是我们上面所研究的化合物。

表10 含N, S配位体的 MoO_2^{2+} 络合物的平均距离和键角

	$\text{Mo}=\text{O}_1$	$\text{O}_1\text{—Mo—O}_1$	Mo—N	$\text{Mo}=\text{S}$	S—Mo—S	$\nu(\text{Mo—O})$
 a	1.70 Å	108°	2.51 Å	2.41 Å	154°	921, 893 cm^{-1}
 a	1.69	109°	2.42	2.41	151°	922, 917, 891 cm^{-1}
 b	1.71	106°	2.38	2.41	161°	921, 888 cm^{-1}
 c	1.73	122°	2.28	2.42	69.7° (S—S= 2.76 Å)	883, 856 cm^{-1}

(a) Berg et al (1979) (b) yamanouchi and Enemarr (1979)
(c) stiefel et al (1979)

将第四个化合物与前三个化合物进行比较,可以看出: $\text{Mo}=\text{O}$ 键长和 $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ 夹角都比前三者大,而 $\text{Mo}-\text{N}$ 键却明显地短了,这主要因为 N 不是位于 O 的反位,另外 $\text{Mo}-\text{S}$ 键基本上无变化,但由于 $\text{S}-\text{S}$ 处于邻位,所以 $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$ 的夹角只有 69.7° ,比以上三种化合物都要小得多。

从图 21 中可以看出 S_1-S_2 键由于 $\text{Mo}-\text{O}_1, \text{Mo}-\text{O}_2$ 的张开作用,而使键长只有 $2.76\text{\AA}$

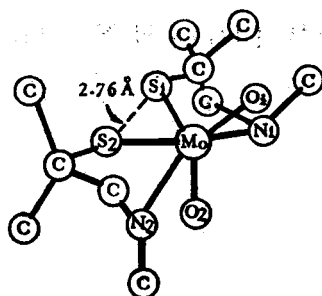


图 21 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的晶体结构

我们曾用一些有长的 $\text{S}-\text{S}$ 键的化合物进行了研究, [一般]在无机 S_2 中, [成键]的 $\text{S}-\text{S}=2.1\text{\AA}$, 若不成键而仅仅是范德华力时, $\text{S}-\text{S}=3.7\text{\AA}$, 而现在, 从图 23 可以看出 $\text{S}_1-\text{S}_2=2.76\text{\AA}$, 介乎这二者之间) 意味着有成键的样子。

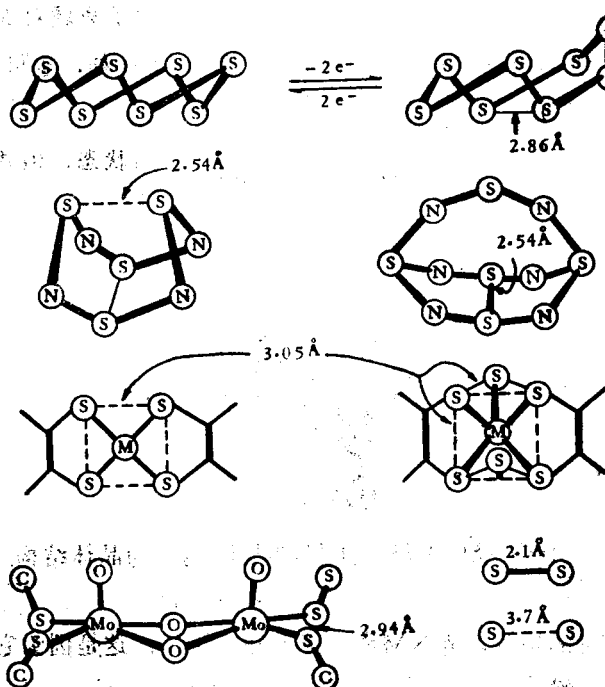


图 22 有长的 $\text{S}\cdots\text{S}$ 键的结构

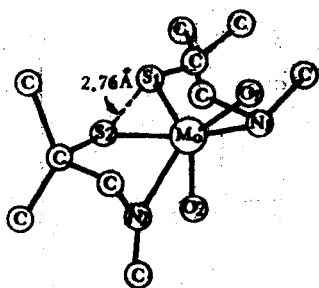
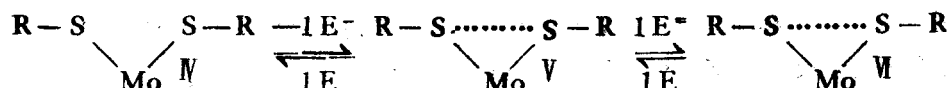


图23 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的晶体结构



根据上面对 S—S 键的键长分析，而提出了以上各式；亦即认为在酶中， $\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}^{+6}$ 渐渐有成键倾向，而这是与内部电子传递有关的。此外，

(1) 随着 Mo 氧化还原电子数增加，电子输入、输出进行很快，且由于 Mo—S 与 Fe—S 簇相距很近，所以电子就在二者之间迅速传递；

(2) 在黄嘌呤氧化酶的 Mo^{+V} 中，它的 EPR 有高的 g 值和低的 A 值，这可以用 Mo(V) 的电子在 S 的环境中离域来加以解释；

(3) S—S 键，在 Mo(VI) 价时可以说已经成键，由于电子离域对 Mo 产生影响，这时 Mo 可以接收质子，就如同黄嘌呤氧化酶中那样接受质子一样，也可活化 Mo—O 键，转移氧到底物中。

现在再回过头来看一看图24，可以发现，二个甲基成平衡状态，但并不是等价的。

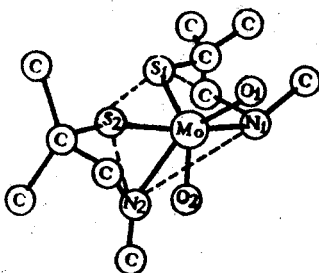


图24 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的晶体结构

然而这二个不等价的甲基，在 NMR 谱图上却看不出，这是因为它们是易动的，所以在谱图上只显示一个峰。

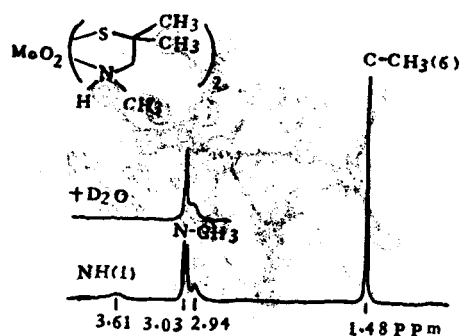


图25 $\text{MoO}_2(\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)_2$ 的220MHz ^1H NMR

这对我们使用 EXAFS 的结果要引起注意，因为在酶中常常会有一些小小的差异存在，在含铜的金属酶中 $\text{Mo}^{+4} \sim \text{Mo}^{+6}$ 价态是易变动的，我们要注意。

今后，我们想对 S—S 成键将会对 Mo 氧化还原产生什么影响进行研究。

黄吉玲 记录整理

厦门大学固氮组 校阅

第二部分 固氮酶及其反应

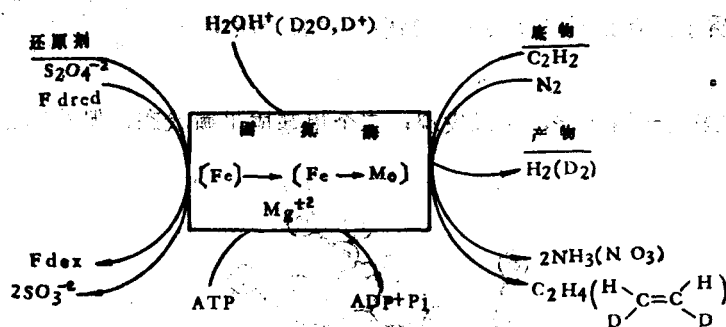


图1 固氮酶反应示意图

图1是一幅固氮酶反应的示意图。中间的方块表示固氮酶，周围圆弧形的曲线表示那些化合物进去，那些化合物出来，经过了什么样的变化。

对固氮酶反应来讲，要加入三样物质：第一是还原剂，这在酶体系中是铁氧还蛋白，在实验室中用保险粉($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)；第二要加入ATP, Mg^{+2} ，而ATP在反应中水解成ADP及无机磷酸盐；第三个要加入的组分是质子 H^+ (D^+)，实验时可以从 H_2O 、(D_2O)中得到。