

氮之琐谈

王硕, 吕华*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 氮元素是空气的主要成分, 也是构成有机化合物的重要元素; 生命离不开氮元素, 化学工业也需要众多含氮化合物作为基础的工业原料。地球上氮元素的循环起始于闪电或生物固氮, 而发展节能高效的固氮方法依然是化学家的长期任务。氮氧化物如一氧化氮和二氧化氮等是重要的空气污染源, 控制其排放是治理空气污染的重要途径。对含氮有机化合物如氨基酸与蛋白质的研究至关重要, 有望为人类揭示生命的奥秘或提供重要的材料如尼龙等。

关键词: 氮循环; 固氮; 氮氧化物; 聚多肽

中图分类号: G64; O6

Gossip about Nitrogen

WANG Shuo, LÜ Hua *

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: Nitrogen is the main component of air and an important element for various organic compounds. Nitrogen-containing molecules are indispensable to both life and industry. It is still a long-term task for chemists to develop energy-saving and efficient nitrogen fixation methods. Nitrogen oxide and nitrogen dioxide are notorious molecules causing air pollution. Controlling the emission of nitrogen oxides is an important way to control air pollution. Nitrogen-containing biomolecules such as amino acids and proteins are vital nutrient and executors for numerous life events. Other synthetic nitrogen-containing polymers, like Nylon, are important and useful materials in our daily life.

Key Words: Nitrogen cycle; Nitrogen fixation; Nitrogen oxide; Polypeptide

说起氮元素, 我们脑子里最先闪过的两个词便是氮气和氮肥。氮气占到了空气体积的近八成, 是空气的主要成分; 而氮肥提供了农作物生长所需要的氮元素, 是保障粮食丰收的关键。

氮渗透在我们生活的方方面面: 我们无时无刻不在吸入和呼出氮气分子, 我们摄入含有氮元素的食物以维持体内的代谢, 我们体内的蛋白质、核酸等生物分子以氮元素为重要成分, 我们穿着含氮元素的尼龙织物、用着含氮元素的塑料制品……

了解身边氮元素的化学, 对于认识科学世界有着重要的意义。

1 氮循环与固氮

氮是空气的主要成分, 也是构成天然生物分子和化学工业产品的不可缺少的重要元素。

就像碳元素存在二氧化碳和有机物之间的循环转化一样, 氮元素也存在类似的循环(图 1)。地球上的氮循环起始于氮气, 土壤中的某些细菌将其转化为生物可以利用的氮源——氨(生物固氮); 氨是

重要的肥料, 植物利用氮合成氨基酸与蛋白质; 植物蛋白被动物摄取之后消化降解为氨基酸, 并进而用于其自身蛋白的合成; 生物有机体死亡后, 其体内的含氮物质又在细菌和环境的共同作用下转化为氮气回到空气中^[1]。

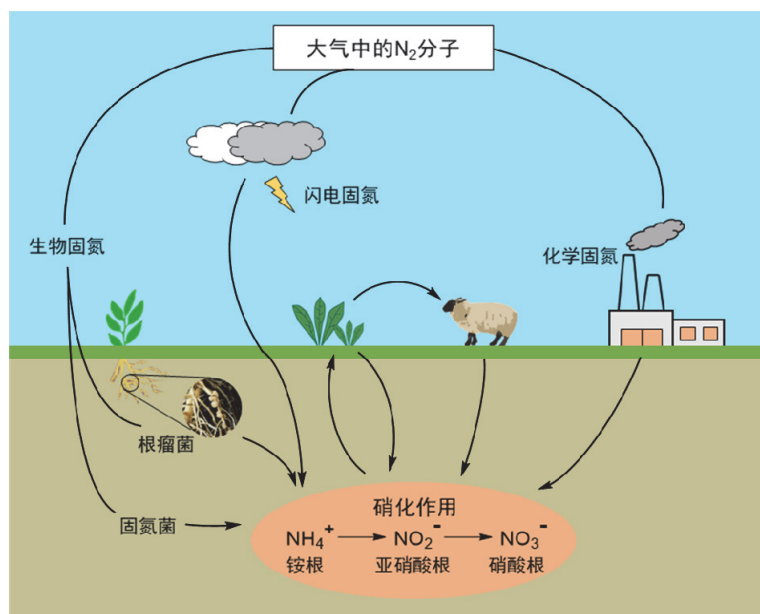


图1 氮循环图解

由于氮分子中两个氮原子之间的化学键为叁键, 氮气非常稳定, 常表现为化学惰性, 无法被大多数生物直接利用。在氮循环中, 将氮气转变为生物可以利用的氮源是非常重要的, 这个过程称为固氮。天然存在的两种固氮过程主要是闪电固氮和生物固氮。

闪电固氮, 即在闪电的高温放电条件下, 氮气和氧气化合为氮氧化物的过程。生成的氮氧化物在空气中发生一系列的化学反应之后, 以硝酸和硝酸盐等形式被沉降到地面。

生物固氮是细菌在生物条件下将氮气转化为氨的过程。生物固氮的典型例子是与豆科植物共生的根瘤菌。这种细菌聚集在豆科植物的根部, 它将氮气转化为氨, 为植物提供氮素养料。另一类比较重要的固氮微生物是固氮菌。不同于根瘤菌, 固氮菌不依赖于和植物的共生关系。固氮菌中含有固氮酶, 可以活化氮分子, 将其还原为氨^[2]。

然而, 闪电固氮和生物固氮远远不能满足农业发展的需要, 而且人们也不能通过这些途径得到可用于化学工业的含氮原料。因此, 如何从氮气出发, 高效地合成含氮化合物, 一直是化学家努力解决的问题。

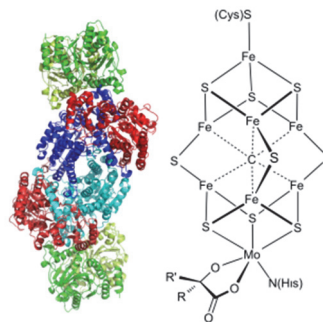
由于氮气的化学惰性, 化学固氮极具挑战性。最早的大规模合成氨的方法由德国化学家弗里茨·哈伯(Fritz Haber, 图2)实现, 故称为哈伯法。其原理是在高温高压和含铁催化剂的条件下, 实现氮气和氢气的化合。合成氨的实现为农业的发展提供了充足的动力, 促进了粮食产量的提高和全球人口的增加。

但是, 由于哈伯法合成氨需要在高温高压下进行, 需要消耗大量的能量, 化学家一直在寻找可以在室温下进行的化学固氮方法。

大自然的固氮酶(dinitrogenase, 图3)是一种天然的室温固氮的分子机器。为了研究清楚固氮酶作用的机制, 化学家进行了大量的研究, 初步得出: 在氮分子的还原过程中, 固氮酶中发生了一系列的电子转移过程, 而最终氮分子被还原为氨的位点为同时含有铁和钼两种金属元素的原子簇(FeMo-co)。化学家还对这一活性中心进行了化学模拟, 以研究固氮过程的机理, 并试图得到类似活



图2 弗里茨·哈伯

图3 固氮酶及 FeMo-co 的结构^[3]

性的人工合成催化剂。研究已获得多种过渡金属催化剂用于室温下的催化固氮^[4]。

近期,北京大学化学与分子工程学院席振峰教授所领导的研究组在化学固氮方面取得了系列进展。他们使用铬元素催化剂成功活化了氮分子,并对中间体的结构进行了研究^[5]。此外,他们还首次实现了基于含钼的有机配合物催化剂活化氮分子制备胍衍生物的工作^[6](图4)。目前,工业生产中绝大部分的含氮化合物都是直接或者间接从氨分子合成而来。不经过氨,直接活化氮分子来得到含氮有机化合物具有非常重要的研究价值和实用意义。这些工作为化学固氮提供了新的途径。

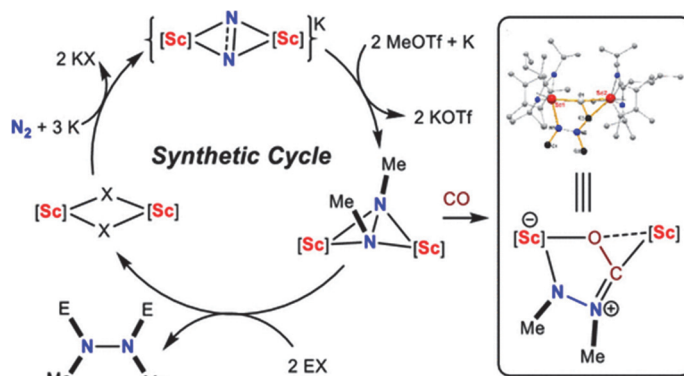


图4 钼催化剂活化氮分子的催化循环

2 氮氧化物

除了闪电固氮过程产生的氮氧化物以外,天然的微生物过程也会向空气中释放氮氧化物。清洁大气中原本就存在着一氧化氮、二氧化氮和臭氧的相互转化:二氧化氮在光照的条件下产生一氧化氮和氧原子(三线态);这种氧原子可以和氧气分子发生反应,生成臭氧;一氧化氮和臭氧反应又得到二氧化氮和氧气。这三个反应在太阳光的驱动下进行,如果没有其他物种的参与,三种分子的浓度是相对稳定的。

然而,人类的工业活动向空气中排放了大量额外的氮氧化物、含碳有机分子等污染物,使得空气中的化学反应变得复杂。一次污染物在空气中发生化学反应,生成新的二次污染物,许多污染物对人类和动植物的健康都存在着威胁。人类历史上著名的空气污染事件——洛杉矶光化学烟雾事件,就是一个很好的例子:人类活动(如汽车的使用和工业活动)向大气中排放了大量的挥发性烃类化合物,而烃类化合物为一次污染物,本身不会对空气质量造成很大影响,但是在氮氧化物和臭氧等参与下,这些烃类化合物最终经历自由基反应生成了著名的二次污染物,过氧酰基硝酸酯(PANs)。这种化合物会刺激人的眼睛和呼吸系统,还会伤害植物,严重影响着生产和生活。

空气污染是一个非常复杂的环境问题,对空气污染机制的研究可以使得我们有针对性地降低某种污染物的排放,从而达到有效改善空气质量的目的。氮氧化物作为自由基的产生源头,是重要的

防治对象。而为了控制氮氧化物的排放,就需要我们从源头着手,减少其产生。

人为的氮氧化物排放源主要有两类,燃料型和温度型^[7,8]。前者是指化石燃料(比如煤)中含有氮元素在燃烧过程中以氮氧化物的形式释放;后者则主要是指在许多高温的场所(比如燃油发动机),氮气和氧气化合产生氮氧化物。为了减少燃煤发电的氮氧化物排放,发电厂采取烟气脱硝的工序。而对于汽车尾气的污染问题,三元催化转化器已经被广泛应用,以同时减少尾气中的氮氧化物、一氧化碳和碳氢化合物的排放。

氮氧化物中还有一种经常被公众提起的是一氧化二氮,俗称“笑气”。一氧化二氮可以被用作火箭发动机中的氧化剂,也因为其轻微的麻醉作用被医疗机构用来减轻患者的疼痛。当然,它最近几年引发人们关注的还是其被滥用于娱乐方面。吸食笑气具有成瘾性,少量的吸入会给吸食者带来快感,但长期暴露或者短期大量吸入会严重影响人的生理和精神健康,危害极大。虽然一氧化二氮在某些程度具有类似新型毒品的危害,但我国并未将其列为管制的精神药品,相关监管有待完善。

3 氨基酸、蛋白质与尼龙

我们的生命与生活都离不开各种含氮有机小分子或生物大分子,其中最重要的就是氨基酸与蛋白质。蛋白质是生命活动的主要承担者,可以说没有蛋白质就没有生命。蛋白质承担了催化生化反应、提供结构支持和运载氧气等生物体内方方面面的工作。

蛋白质由氨基酸脱水缩合而成。氨基酸,顾名思义,指代的就是含有氨基的羧酸。一般我们提起氨基酸的时候,特指的是 α -氨基酸,即氨基和羧基连接在同一个碳原子上(图 5)。构成蛋白质的常见的氨基酸有 20 种,此外还有一些非常见的氨基酸也在蛋白质中扮演着重要角色。蛋白质的结构存在多层级的特点:其中氨基酸序列是一级结构,二级结构主要包括由主链 NH 与羰基 C=O 通过氢键而形成的 α -螺旋或 β -折叠等(图 6),而三级结构则是聚多肽主链在二级结构基础上发生的进一步的有序非共价折叠^[9]。

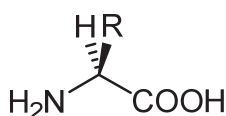


图 5 α -氨基酸通式

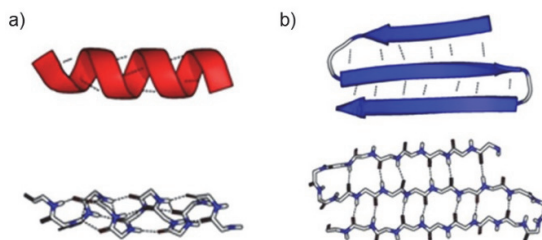


图 6 多肽形成的 α -螺旋(a)和 β -折叠(b)^[10]

人工合成的含氮高分子同样影响着我们的生活。比如除天然氨基酸以外,大量的非天然氨基酸及其聚多肽也被合成出来,用于生物医药等领域。此处所说的聚多肽,不是通过 DNA 重组和发酵表达等生物技术得到的蛋白质,而是通过化学手段,将一个个的单体分子手拉手通过链式聚合得到的合成高分子。通过对氨基酸侧链的化学修饰,科学家可以赋予这些合成高分子全新的性质,扩宽其功能和用途^[11]。

另一类非常重要的含氮合成高分子则是尼龙——第一种人工合成的纤维,它由杜邦公司(DuPont)的科学家卡罗瑟斯(Wallace Carothers)在 20 世纪 30 年代发明^[13]。首个成功商业化的产品尼龙-66 由己二酸和己二胺脱水缩合聚合而成,通过酰胺键将单体连接在一起(图 7)。杜邦公司曾赞美尼龙是“用煤、空气和水制成的纤维”,但却“跟钢丝一样结实”“像蜘蛛丝一样纤细”,体现了尼龙材料的强度之高。在推向市场后,尼龙的商业化取得了巨大的成功,各式各样的尼龙纤维纺织品和以尼龙为主要成分的工程塑料被生产出来,从日常生活中女士穿着的丝袜,到军工产业中的降落伞,品类之多,难以计数(图 8)。尼龙和聚酯以及聚丙烯腈并称为三大合成纤维。

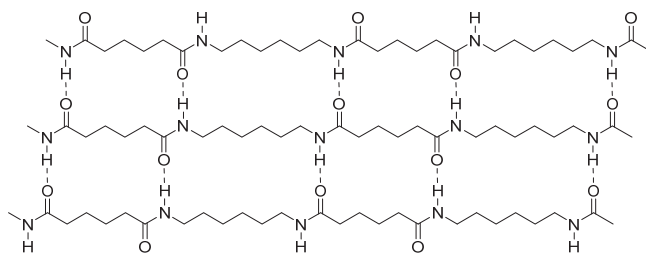


图7 尼龙-66 的结构示意图

图8 尼龙的一些产品^[12]

4 结语

人类从认识氮元素，到实现化学方法的人工固氮经历了艰难的探索。目前，新的固氮方法的探索仍然吸引着一大批科学工作者。氮的氧化物在空气中发生着复杂的化学反应，阐明其生成与转化机理、控制氮氧化物的排放，是科研工作者和政府部门改善空气质量的必要步骤与任务。氨基酸和蛋白质是生物体内氮元素的主要形式，人工合成的含氮化合物如合成聚多肽在生物医药领域有着广泛的应用前景，而尼龙已经成为人类的生产生活不可缺少的一部分。氮元素的化学异常丰富，充分认识并利用氮元素任重道远。

参 考 文 献

- [1] Delwiche, C. C. *Sci. Am.* **1970**, 223 (3), 136.
- [2] de Bruijn, F. J. *Biological Nitrogen Fixation*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, USA, 2015; pp 1–4.
- [3] Nitrogenase. [2019-11-01]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogenase>.
- [4] Foster, S. L.; Perez Bakovic, S. I.; Duda, R. D.; Maheshwari, S.; Milton, R. D.; Minter, S. D.; Janik, M. J.; Renner, J. N.; Greenlee, L. F. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 490.
- [5] Yin, J.; Li, J.; Wang, G.; Yin, Z.; Zhang, W.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4241.
- [6] Lv, Z.; Huang, Z.; Zhang, W.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 8773.
- [7] 赵美萍, 邵敏. 环境化学. 北京: 北京大学出版社, 2005: 38–39.
- [8] NO_x. [2019-11-01]. <https://en.wikipedia.org/wiki/NOx>.
- [9] 朱圣庚, 徐长法. 生物化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2017: 100–102.
- [10] Alpha helix. [2019-11-05]. https://en.wikipedia.org/wiki/Alpha_helix.
- [11] Lu, H.; Wang, J.; Song, Z.; Yin, L.; Zhang, Y.; Tang, H.; Tu, C.; Lin, Y.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 139.
- [12] Shedding Some Light on the Properties and Uses of Nylon. [2019-11-05]. <https://sciencestruck.com/properties-uses-of-nylon>.
- [13] 魏昕宇. 塑料的世界. 北京: 科学出版社, 2019: 10–16.

【作者简介】



吕华, 男, 1983 年出生, 北京大学研究员, 课题组长。2006 年于北京大学获学士学位, 2011 年于美国伊利诺伊大学香槟分校获博士学位, 2011–2014 年在美国斯克里普斯研究所从事博士后研究。2014 年入职北京大学化学与分子工程学院。曾获中国化学会青年化学奖(2017), 国家优秀青年科学基金(2017), 中国化学会高分子青年学者奖(2019)。研究方向为基于氨基酸单体的可控开环聚合、氨基酸生态高分子和蛋白质-高分子偶联物。2019 年成为中国化学会“青年化学家元素周期表”氮元素代言人。