

УДК 661.5:541.49

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Т. ДЕНИСОВ, В. Ф. ШУВАЛОВ, Н. И. ШУВАЛОВА,
А. К. ШИЛОВА, А. Е. ШИЛОВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИКСАЦИИ АЗОТА. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ N_2 В ПРОТОННЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 VI 1970)

Как уже сообщалось (^{1, 2}), недавно мы обнаружили новую реакцию восстановления молекулярного азота в водных и водно-спиртовых растворах. Восстановителями являются соединения металлов Ti^{3+} , Cr^{2+} , V^{2+} (т. е. восстановители, более сильные, чем молекулярный водород) в присутствии соединений молибдена, продуктами реакции — гидразин, а также аммиак. Реакция идет уже при комнатной температуре и атмосферном давлении азота, но особенно интенсивно при 50—100° и 50—150 атм. N_2 . Соединения молибдена могут быть истинными катализаторами восстановления, способствуя образованию большого числа молекул продукта на один атом Мо.

Обнаруженная реакция проявляет значительные отличия от фиксации азота в системах Вольфияна — Шура (^{3, 4}), где восстановителями служат металлы (Mg, Al и т. д.) и их алкильные и гидридные производные в апротонных средах и восстановление осуществляется в присутствии соединений целого ряда переходных металлов. В нашей реакции катализатор значительно более специфичен. Исследование большого числа соединений других переходных металлов показало, что, кроме молибдена, только производные ванадия способствуют восстановлению N_2 .

В этой статье мы приводим первые результаты исследования реакции в системе $TiCl_3 + Mo^{V-VI} + N_2$.

Роль pH. Реакция идет только в щелочных средах (pH в водной среде $\geq 10,5$). При повышении pH $> 10,5$ предельный выход продукта проходит через максимум.

Роль щелочной среды заключается не только в повышении восстановительного потенциала Ti^{3+} , который приобретает способность при высоких pH разлагать воду с выделением H_2 , но, по-видимому, и в образовании подходящей структуры твердой гидроокиси титана.

Время реакции. При высоких температурах (85°), когда реакция идет достаточно интенсивно, катализатор довольно быстро дезактивируется. Если исходить из MoO_4^{2-} , то предельный выход достигается уже за 1—2 мин. Если в качестве катализатора добавляется $MoOCl_2$, то реакция продолжает идти около 0,5 часа.

Роль добавок некоторых солей. При восстановлении азота с помощью чистого $TiCl_3$, полученного растворением металлического титана (х.ч.) в HCl (в присутствии соединений Мо), выход гидразина очень мал, причем довольно быстро идет окисление $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ при взаимодействии с водой. Добавки солей (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) замедляют реакцию с водой и увеличивают скорость реакции с азотом и предельный выход гидразина.

Наиболее эффективными оказались соли Mg^{2+} . Интересно, что максимальная активность системы наблюдается при $Mg^{2+}/Ti^{3+} = 0,5$ (рис. 1).

Зависимость выхода гидразина от исходной концентрации MoOCl_3 . Как уже указывалось, выход гидразина чувствителен к различным примесям в исходных реагентах и воспроизводимые результаты получаются только на одинаково приготовленных растворах восстановителя и катализатора. При понижении концентрации соединения молибдена выход N_2H_4 на 1 моль молибдена возрастает. Например, при $[\text{TiCl}_3] = 6 \cdot 10^{-2}$ мол/л, $[\text{MoOCl}_3] = 6 \cdot 10^{-4}$ мол/л, $p_{\text{N}_2} = 100$ атм. и $t = 85^\circ$ предельный выход N_2H_4 составляет 3 моля на 1 моль MoOCl_3 (т. е.

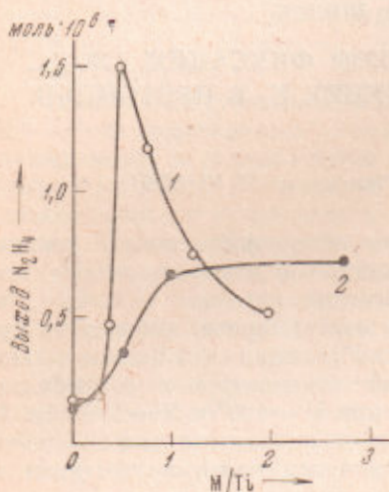


Рис. 1. Зависимость выхода N_2H_4 от отношения M/Ti . 1 — Mg^{2+} , 2 — Ca^{2+} . Время реакции 40 мин.; $t = 85^\circ \text{C}$; $p_{\text{N}_2} = 100$ атм.; растворитель CH_3OH

~15% на восстановитель от теоретического), а при тех же условиях, но при $[\text{MoOCl}_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ мол/л выход N_2H_4 доходит до ~6 мол. на 1 моль Mo .

Особенно активную каталитическую систему удалось получить с продажным раствором TiCl_3 . В этом случае при тех же условиях и при $[\text{MoOCl}_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ мол/л выход N_2H_4 составляет около 100 мол. на 1 моль MoOCl_3 .

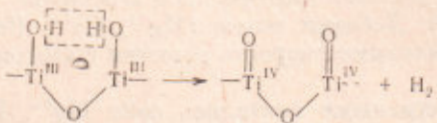
Ингибирующее действие CO . Окись углерода — эффективный ингибитор реакции. Отношение скоростей взаимодействия CO и N_2 с каталитическими центрами при 90° равно ~300. В отсутствие CO весь молибден находится в осадке. При проведении реакции Ti^{3+} с Mo в присутствии CO в раствор переходит золотисто-желтое карбонильное соединение Mo ; $\lambda_{\text{max}} = 405$ мμ, $\epsilon = 2,3 \cdot 10^3$. Отношение $\text{CO}:\text{Mo}$ в этом соединении приблизительно равно 1. Степень окисления Mo (по титрованию перманганатом после окисления Fe^{2+}) равна трем.

Реакция с ацетиленом. C_2H_2 в сходных с азотом условиях восстанавливается до этилена. В отличие от восстановления N_2 эта реакция идет и без соединений молибдена.

Механизм реакции. В настоящее время для однозначного суждения о механизме еще недостаточно данных. Учитывая определяющую роль Mo , мы полагаем, что активация азота осуществляется в биядерном комплексе $\text{Mo(III)} \dots \text{N}_2 \dots \text{Mo(III)}$, причем степень окисления атомов Mo , вероятно, равна трем (как следует из данных по реакции с CO).

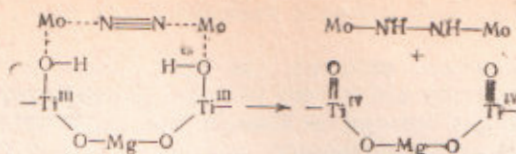
Роль Ti^{3+} заключается, очевидно, не только в восстановлении соединения молибдена. Действительно, способность Ti^{3+} восстанавливать C_2H_2 без Mo может означать, что под действием Mo тройная связь в N_2 активируется до состояния, аналогичного тройной связи $\text{C} \equiv \text{C}$ и восстановление происходит под действием Ti^{3+} . Кроме этого, активирующая роль солей металлов, особенно Mg^{2+} , указывает на необходимость определенной структуры гидроокиси Ti^{3+} , в которой в оптимальном случае на два атома Ti^{3+} приходится один ион Mg^{2+} .

Можно думать, что ион Mg^{2+} , образуя мостиковые связи с ионами Ti^{3+} , раздвигает их, препятствуя реакции двухэлектронного окисления двух ионов Ti^{3+}



(которая происходит в случае Ti^{3+} без добавки).

Вместе с тем появляется возможность «4-электронного» (5, 6) восстановления азота



Обнаруженная нами реакция является, по многим признакам, наиболее близкой из известных моделью биологической фиксации азота. Действительно, как видно из приводимых данных, сходство в некоторых отношениях замечательно.

Нитрогеназа	Каталитическая система Ti^{2+} , Mo^{2+} , $pH \geq 10,5$
Продукт NH_3	Продукты N_2H_4 , NH_3
Mo — необходимый участник. Скорость 0,2—0,5 мол. N_2 на атом Mo в 1 сек.	Mo — необходимый участник. Скорость ~0,01 мол. N_2 на 1 атом Mo в 1 сек*
Реакция в протонных средах. Выделение H_2	Реакция в протонных средах. Выделение H_2
Mg^{2+} — необходимый участник	Mg^{2+} — активизирует катализатор
CO — ингибитор	CO — ингибитор
$K_{CO}/K_{N_2} \approx 300$	$K_{CO}/K_{N_2} \approx 300$
C_2H_2 восстанавливается до C_2H_4	C_2H_2 восстанавливается до C_2H_4

Можно полагать, что дальнейшее изучение модельной реакции позволит лучше понять механизм ферментативной фиксации азота. В то же время можно отметить и следующие существенные отличия между этими азотфиксирующими системами.

В ферментативной фиксации азота единственным продуктом реакции является аммиак. В нашем случае стадия образования гидразина четко выделена. Это отличие, по-видимому, связано с тем, что в ферментативной фиксации азота осуществляется механизм регенерации активных центров, переносящих электроны (и атомы H) (например, за счет добавленного $S_2O_8^{2-}$ к выделенной нитрогеназе) до гидролиза связей Mo — NH —, что обеспечивает их дальнейшее восстановление с образованием группировки Mo — NH_2 с последующим выделением NH_3 .

Кроме этого, скорость ферментативной фиксации азота, отнесенная к 1 атому Mo, при одинаковых условиях на 2—3 порядка выше, чем скорость модельной реакции**. Возможно, что это количественное отличие (по крайней мере частично) связано с использованием в ферментативной системе сульфгидрильных групп —SH, способных легче переносить электроны (или атомы H), чем группы OH — в модельной системе.

Этим же, вероятно, объясняется необходимость в модельной системе сравнительно высоких pH.

Дальнейшее изучение найденной реакции позволяет рассчитывать на ее значительную интенсификацию.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Т. Денисов, В. Ф. Шувалов и др., Кинетика и катализ, 11, 819 (1970).
² Н. Т. Денисов, О. Н. Ефимов и др., ЖФХ, 44, № 11 (1970). ³ М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 31 (1967). ⁴ М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, В. Б. Шур, Кинетика и катализ, 11, 333 (1970). ⁵ Ю. Г. Бородько, А. Е. Шилов, Усп. хим., 38, 761 (1969). ⁶ А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 11, 305 (1970).

* Максимальная скорость при комнатной температуре и давлении азота 150 атм.

** Точное сравнение провести трудно, так как в ферментативной фиксации азота скорость определяется переносом электронов и не зависит от давления азота, а в модельных реакциях скорость пропорциональна p_{N_2} .