

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

第 4 族金属及其双核配合物促进的
双氮活化氢化合成氨的理论研究

张 干 兵

合作导师： 曹泽星 教授

翁维正 教授

工作完成日期： 2006 年 09 月

报告提交日期： 2006 年 09 月

厦门大学

2006 年 09 月

第4族金属及其双核配合物促进的双氮活化 氢化合成氨过程的理论研究

Theoretical Study on the Activation and Hydrogenation of Dinitrogen to Ammonia by Group 4 Metal Atoms and their Dinuclear Complexes

博 士 后 姓 名 张干兵

流动站（一级学科）名称 化 学

专 业（二级学科）名称 物理化学

研究工作起始时间 2004.6

研究工作期满时间 2006.9

厦 门 大 学

2006 年 9 月

厦门大学博士后研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密 (√)， 2、不保密 ()

纸本在 3 年解密后适用本授权书；

电子版在 3 年解密后适用本授权书。

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名：

日期：2006年9月25日

导师签名：

日期： 年 月 日

内 容 摘 要

双氮的活化和固定是当今科学前沿的课题,将自然界资源丰富但化学上极其惰性的双氮在温和条件下转化成氨及其他各种氮化物加以利用,是化学工作者长期的目标。配位活化固氮是实现这一目标的合适的选择。而 4 族金属的某些配合物是有希望的固氮催化剂。本文用密度泛函理论方法较系统地研究了 4 族金属原子及其双核配合物促进的双氮活化氢化的机理。具体内容分为三个部分:

第二章 用杂化密度泛函 B3LYP 方法,对原子 $Ti_n(n=1-2)$ 与双氮分子的相互作用的各种构型在三个自旋态下进行优化和能量计算。结果显示,单原子 Ti 的五重态比三重态与 N_2 有更好的反应性。它与 N_2 反应只能产生弱的 $Ti-\eta^1-N_2$ 型端配物和 $Ti-\eta^2-N_2$ 型侧配物,其中 N-N 键只被很弱地活化,而它较难使 N_2 完全活化为能量很高的 $NTiN$ 分子。而 Ti_2 分子与 N_2 反应得到 N_2 桥联的侧配物在能量上更有利。其中 N-N 键被强烈地活化,甚至解离形成非常稳定的产物 $Ti(\mu-N)_2Ti$ 。在形成该产物时,三重态基态能量上最有利,该路径上,其决速步的能垒很低,且反应强放热。所以反应很容易通过该路径进行。与有关实验结果一致。

第三章 通过 DFT-B3LYP 计算,探讨了 N_2 桥配的 Ti、Zr 和 Hf 的取代环戊二烯二茂物双核配合物的形成以及加氢反应性,对金属和取代情况的依赖和选择性。认为能否形成对加氢氢化有利的 N_2 侧配物,是由端配和侧配物的相对能量决定的,并且某些情况下两种配位模式可以转换。还用原始实验结构计算了 $[(\eta^5-C_5Me_4H)_2M]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2-N_2)$ ($M=Zr$ and Hf)加氢氢化的完整的反应机理,得到了关于该反应的过程中有关结构和能量学知识,合理解释了它们能在温和条件下氢化的实验事实。

第四章 用双核锆模型化合物 $[Cl_2Zr](\mu_2, \eta^2, \eta^2-N_2)[ZrCl_2]$ 的连续氢化合成氨的过程,来模拟实际中首例通过 $[(\eta^5-C_5Me_4H)_2Zr]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2-N_2)$ 氢化合成氨,得到了该反应的详细机理及能量学。结果表明,模型反应的理论结果可以很好地解释双氮被还原为氨过程中的实验观察。具体说来,理论预期的某些关键的中间体结构与实验结果一致;前两步氢化过程能垒很低,且相关反应步骤放热,这与实际中此两步反应能在室温、1 atm 进行一致;在后续的氢化合成氨的过程中,一些基本步骤的能垒不超过 30.3 kcal/mol,表明反应可在热驱动下进行,与实验一致。

关键词: 双氮固定、双氮活化、双氮氢化、合成氨、4 族金属配合物、密度泛函理论

Abstract

The activation and fixation of dinitrogen is the cutting edge in the modern science. The conversion of abundant but quite inert dinitrogen to ammonia or other nitrogenous compounds under mild conditions has an interest of long standing for chemists. It is realized today that the dinitrogen activation by transition metal-containing complexes may be the proper route to accomplish the nitrogen fixation under mild conditions. And in various dinitrogen complexes, the most promising catalysts contain early transition metals, or more specifically group 4. In present paper, systematic theoretical study with density functional theory (DFT) method on the activation and hydrogenation of dinitrogen by group 4 metals and some of their dinuclear complexes has been performed. The report is divided into three parts for three chapters as follows.

In chapter 2, DFT-B3LYP method is utilized to investigate the mechanisms of the reactions of N_2 with Ti and its dimer Ti_2 in three different spin states. The Calculated results show that Ti in quintet is more reactive to N_2 than that in triplet. But only the weak end-on mode $Ti-\eta^1-N_2$ and side-on mode $Ti-\eta^2-N_2$ complexes could be formed where the N-N is slightly activated, while the completely activated species $NTiN$ is most unlikely to be produced due to its very high energy. On the other hand, Ti_2 reacting with N_2 can give a species with a N_2 bridge bounded to two Ti in a side-on binding fashion, where the N-N is strongly activated, especially the species with a complete cleaved N-N, $Ti(\mu-N)_2Ti$, is most favorable in energy. $Ti(\mu-N)_2Ti$ can be produced through the pathway in lowest triplet state, where the rate-determining step has very low barrier and the whole pathway is strongly exothermic. These are in good agreement with the newly findings that Ti atom in its ground state is unreactive to N_2 while Ti_2 reacts with N_2 without a significant activation barrier to result in $Ti(\mu-N)_2Ti$.

In chapter 3, DFT calculations have been performed to study the cyclopentadienyl substituent effects of the formation and reactivity to hydrogenation of μ -dinitrogen titanium, zirconium and hafnocene metallocene dinuclear complexes with methyl-substituted cyclopentadienyl ligands. Calculated results show that it is the relative energies between side-on and end-on mode complexes that determines whether the side-on mode complexes being essential for hydrogenation of N_2 can be

formed or not. The interconversion between two modes may occur for some lower barrier case such as the story occurred between $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2)$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}]_2(\mu_2, \eta^1, \eta^1\text{-N}_2)$. In this chapter, the mechanisms for the hydrogenation of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{M}]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2)$ (M=Zr and Hf) are also studied by DFT with the real experimentally used molecules (not model complex!). Calculated results show the hydrogenation of the two complexes have low barrier and are strongly exothermic, which are in good agreement with correlative experimental results.

In chapter 4, Mechanistic aspects of the consecutive hydrogenation of N_2 to NH_3 with a zirconium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}]_2(\mu_2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2)$ have been explored in detail by density functional calculations using a model complex $[\text{Cl}_2\text{Zr}](\mu_2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2)[\text{ZrCl}_2]$ (**1**). Calculations show the theoretical results on the model reactions can successfully interpret the experimental observations in the remarkable reduction of N_2 to NH_3 and the formation of key intermediates. In dividually, Predicted structures of the intermediates show good agreement with the experimental values; The sequential additions of two H_2 to **1** have low barriers and an exothermicity; in the favored route for hydrogenation of the intermediate **5** with the formation of NH_3 , the barrier for the elemental step is less than 30 kcal/mol, indicating that the reaction can be thermally driven as observed experimentally.

Keywords: fixation of dinitrogen; dinitrogen activation; dinitrogen hydrogenation; synthesis of Ammonia; group 4 metal complexes; density functional theory

目 次

1 化学模拟生物固氮概述.....	1
1.1 导论.....	1
1.1.1 N ₂ 的结构和性质及固氮所面临的挑战.....	2
1.2 生物固氮和工业固氮及其研究概况.....	3
1.2.1 生物固氮.....	4
1.2.2 工业固氮.....	7
1.3 N ₂ 的配位活化及固定.....	8
1.3.1 N ₂ 的配位活化及N-N键的配位断裂.....	9
1.3.2 双氮配合物的反应性及质子化或氢化固氮.....	15
1.3.2.1 双氮配合物的质子化.....	16
1.3.2.2 双氮配合物的氢化.....	19
1.4 本报告的有关工作.....	21
参考文献.....	22
2 密度泛函研究金属钛原子 Ti _n (n=1,2)活化 N ₂ 的机理.....	26
2.1 引言.....	26
2.1.1 有关的实验和理论研究.....	26
2.2 计算细节.....	27
2.3 结果与讨论.....	27
2.3.1 Ti与N ₂ 的作用.....	27
2.3.2 Ti ₂ 与N ₂ 的作用.....	32
2.4 小结.....	40
参考文献.....	41
3 N ₂ 桥配的4族金属二茂双核配合物[(η ⁵ -C ₅ Me _n H _{5-n}) ₂ M] ₂ (μ ₂ ,η ² ,η ² -N ₂)促进N ₂ 活化氢化的理论研究.....	44
3.1 引言.....	44
3.2 计算方法.....	47
3.3 结果与讨论.....	47
3.3.1 N ₂ 与Ti、Zr和Hf的二茂物的端配、侧配物的相对稳定性与加氢反应性.....	47

3.3.2 N ₂ 与 Zr 和 Hf 的 4 甲基取代二茂物的双核侧配物加氢反应机理的比较研究.....	53
3.4 小结	59
参考文献	60
4 密度泛函理论表征双核锆模型化合物[Cl ₂ Zr] ₂ (μ ₂ ,η ² ,η ² -N ₂)促进氮分子氢化合成氨	65
4.1 引言.....	65
4.2 计算方法.....	65
4.2.1 密度泛函理论计算.....	65
4.2.2 模型的选择.....	68
4.3 结果与讨论.....	71
3.3.1 N ₂ 与 Zr 的配合物的成键特性及其加氢反应性.....	47
3.3.2 对 ZrN ₂ Zr 核的连续两次加氢反应.....	79
3.3.3 NH ₃ 的生成.....	82
3.3.2 H ₂ 的消去.....	88
4.4 小结	89
参考文献	90
致谢.....	95

第一章 化学模拟生物固氮概述

1.1 导论

氮在植物、动物和人类的新陈代谢中起着决定性的作用。首先，氮是组成生命的最基本物质—蛋白质和核酸中最重要的元素，可以说没有蛋白质，就没有生命。同时它是植物生长不可缺少的营养元素。但是，由于氮在自然界中主要以游离态的双氮 (N_2) 形式存在于地球的大气中 (体积百分比为 78%)，绝大部分植物都无法直接吸收这种以单质形式存在的氮元素，而只能吸收以化合态形式存在的氮元素。而地球表面只含有相当少量的以化合物形式存在的氮 (重量百分比为 0.0046%，它们主要是铵盐、亚硝酸盐和硝酸盐)。因此，为了植物的生长，人类不得不向土壤提供氮以肥沃土壤。人和动物的氮主要是由食物供给的，而植物的氮则主要来自施加的这些氮肥，如铵盐和尿素等。全世界的农作物生长每年需要大量的氮源。随着人口的增长，农业生产规模扩大，这种需求会快速增长。以我国为例，到 2030 年我国人口将达到 16 亿，年需粮食 (按人均 400 公斤计算) 6.4 亿吨。每收获 1 吨粮食约投入 100 公斤尿素，总计需尿素 6400 万吨。

为了满足农业生产对氮肥的大量需求，需要将大气中游离态的氮元素转变成化合态的氮元素，将此过程称为“氮的固定”，简称固氮。主要包括生物固氮和人工合成固氮。如果把氮分子纳入到容易进行的化学反应体系中，则得到如图 1 所示的 N_2 固定线路示意图，¹ 它由一系列的氧化—还原反应组成，在其中 N_2 既可能被氧化又可能被还原。例如，雷雨中可能发生图 1 右半部分所示的氧化反应，而生物固氮和工业合成氨则属于该图左半部分所示的还原过程。

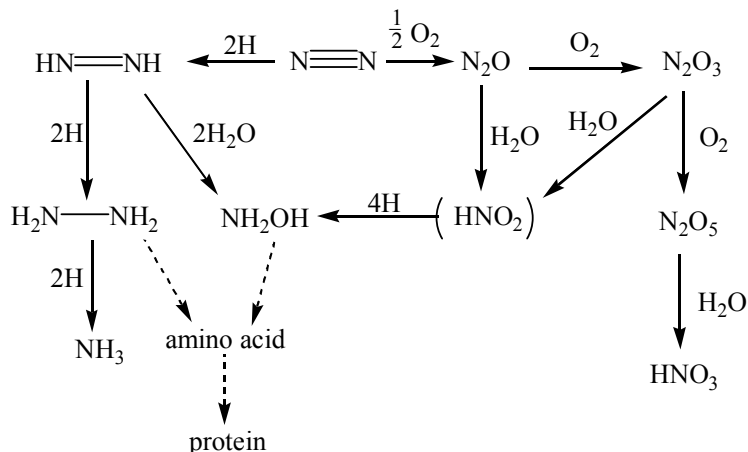


Fig. 1 Scheme of the fixation of dinitrogen

然而，由于 $N\equiv N$ 三键异常牢固，某些从热力学上看来可以发生的固氮反应，在一般条件下实际上却难以发生。这是由 N_2 的分子结构决定的。

1.1.1 N_2 的结构和性质及固氮所面临的挑战²⁻⁶

图 2 给出了 N_2 的分子轨道示意图及有关能级填充情况。据分子轨道理论， N_2 的电子结构可表述为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ 。由于 s-p 混杂导致 $3\sigma_g$ 的能量高于 $1\pi_u$ ，成为最高占有分子轨道(HOMO)，且这两个强成键的轨道间能量相差 1.5 eV。而与 N_2 为等电子体具有 $C\equiv C$ 三键的分子 C_2H_2 的 HOMO 则为 1π ，其能量高于 3σ 。

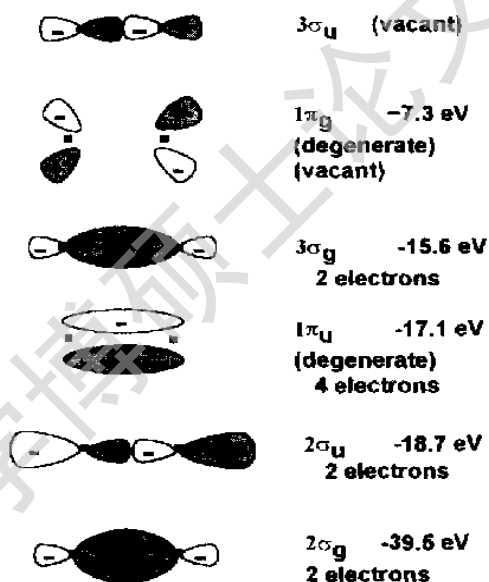
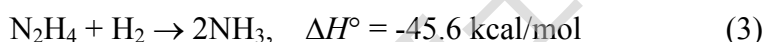
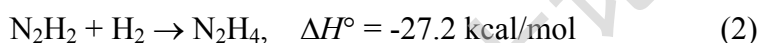
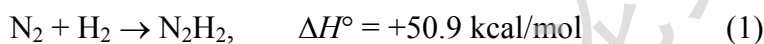


Fig. 2 Approximate contour surfaces of the molecular orbitals of N_2 and their energy levels

表现在性质上，与其他具有三键的等电子分子如 C_2H_2 、 CO 等相比， N_2 有很高的惰性。首先，一方面， N_2 的 HOMO 能量很低(-15.6 eV)， N_2 电离能很高 15.6 eV，与惰性气体 Ar 的 15.8 eV 很接近，高于 CO 的 14 eV，并远高于 C_2H_2 的 11.4 eV， N_2 难以给出电子。另一方面， N_2 的 LUMO($1\pi_g$ 轨道)能量很高(-7.3 eV)，高于 CO 的相应值-8 eV。即 N_2 又比 CO 更难接受电子(实验发现， N_2 有负的电子亲和能，-1.8 eV)²。即，与等电子分子相比，气相 N_2 分子的 HOMO-LUMO 能隙

很大，导致它很难被还原或氧化。再之， N_2 的上述电子结构决定了其非常高的解离能 225 kcal/mol。特别是，与 $C\equiv C$ 三键中 σ 单键比两个 π 键的键能都大刚好相反，由于上述的 N_2 中 1π 与 3σ 能级次序交错， N_2 中 π 键的键能比 σ 键的要大。事实上，当考虑使三键连续解离时需要的能量，会发现使得 $N\equiv N$ 三键中的第一个键 (π 键) 解离需要 124 kcal/mol 的能量，比整个三键键能的一半还多。而解离 C_2H_2 的 $C\equiv C$ 三键中的第一个 π 键只需 53 kcal/mol 的能量 (其 $C\equiv C$ 三键解离能为 230 kcal/mol²)。两个等电子分子中三键的这种差别，一方面还可以从当第一个 π 键解离后 N_2 所处的三重态的能量远高于其基态和 C_2H_2 的三重态⁷ 来理解；另一方面，这也反映在 N_2 与 C_2H_2 在反应性上的不同。实验发现，乙炔和乙烯的氢化过程都是强放热的。如， $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$, $\Delta H^\circ = -42$ kcal/mol，而 N_2 的相应反应是强吸热的。⁸



从方程 1-3 还可以看到，至少在气相还原过程的主要能垒来源于其三重键，而紧接着连续的 $N=N$ 和 $N-N$ 的还原，以及最终反应 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ (298K 下，其 ΔG° 和 ΔH° 分别为 -7.7 和 -21.9 kcal/mol⁸)，在能量上都是有利的。实际上，在含质子性的液相介质中，也有类似的结论， N_2 经 6 电子还原同时质子化形成 NH_3 的过程 $N_2 + 6e^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2NH_3$ 与相应的 2 电子过程 $N_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons N_2H_2$ 相比，后者有负得多的氧化还原电位。⁶ 这些为在催化剂作用下的固氮提供了机会。

总之，由于牢固的非极性三键、 N_2 分子有很高的还原能垒，固氮过程中催化剂是必须的，如何寻找合适的催化剂及媒介，使高度惰性的双氮的第一个 π 键先行活化，是固氮工作中所面临的挑战。

1.2 生物固氮和工业固氮及其研究概况

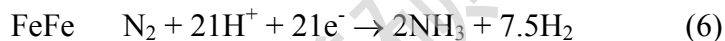
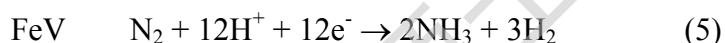
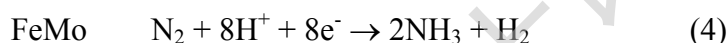
由上可知，在室温、1atm 下， N_2 在气相与 H_2 的反应，以及在质子性的液相中 N_2 的 6 电子还原为 NH_3 的过程，都是热力学上允许的。但由于 $N\equiv N$ 三键动力学稳定性，需要在催化条件下才能进行。生物固氮和工业固氮就是目前最成功

的两种催化固氮为 NH_3 的方式。

1.2.1 生物固氮

早在1880年代后期就已发现, 豆科植物的根瘤菌能在温和的条件下高效地直接将大气中的 N_2 还原为氨。⁹ 随后发现这种生物固氮现象亦存在于其他能与固氮微生物共生结瘤的高等植物(主要是豆科作物和牧草以及某些非豆科树木等)中。后来的研究发现这些固氮菌(如大豆根瘤菌、巴氏梭菌和棕色固氮菌等)都是通过其中存在一类金属酶—固氮酶的催化作用, 使 N_2 还原为 NH_3 的。¹⁰

到目前为止, 已知的固氮酶有三种, 即钼、钒和全铁固氮酶。¹¹⁻¹³ 它们分别含有 Mo/Fe ¹¹、 V/Fe ¹² 和 Fe/Fe ¹³ 中心, 是 N_2 被还原、活化的活性因子。在ATP水解提供的能量作用下, 在这些活性位上发生放氢反应, N_2 被还原为氨。¹⁴



从这些反应可以看出, 在所有的固氮酶催化 N_2 还原过程中, 放氢反应与 N_2 还原竞争电子。其中反应4在298 K, pH=7的条件下, $\Delta G^\circ = -15.2 \text{ kcal/mol}$ 。¹⁵

常见的固氮酶是钼固氮酶, 1960年代Mortenson等人¹⁶首先从巴氏梭菌的固氮酶中分离、提纯出Fe-蛋白和FeMo-蛋白, 并确定钼固氮酶是由这两种金属蛋白组成的双组分酶复合体。1977年Shah和Brill¹⁷曾报道其分离出MoFe-蛋白的活性中心铁钼辅基(FeMo-cofactor, 简称FeMo-co)。1980年代人们探知铁钼辅基中有机组分为高柠檬酸。¹⁸ 1992-1993年Kim和Rees等人测定了钼固氮酶的活性组分—MoFe-蛋白以及FeMo-co的X射线单晶结构。¹⁹

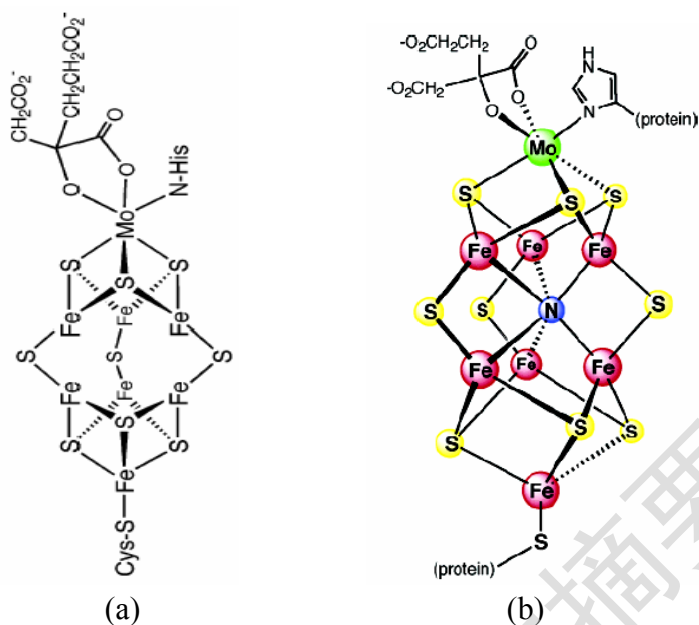


Fig. 3 Structure of the FeMo-co of FeMo protein in the Mo-nitrogenase. (a) by Kim and Rees, 1992; (b) by Einsle et al., 2002

如图3a 所示，FeMo-co的骨架结构，由两个缺口立方烷片断 $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ 和 $[\text{Fe}_3\text{MoS}_3]$ 通过3个桥配体 S (S^{2-}) 偶联组成。¹⁹ 在其结构中，Mo处在FeMo-co边缘，处于六配位状态，在FeMo-co的中部存在6个三配位的Fe，它们均处于配位不饱和状态。这表现在FeMo蛋白中FeMo-co有几种氧化还原态：半还原态、氧化态和还原态。实验发现，在其催化 N_2 还原过程中，FeMo-co的EPR 谱由 $S=3/2$ 变为 $S=0$ ，FeMo-co获得3个电子。

2002年，Einsle等人报道的高分辨率下钼铁蛋白的晶体结构²⁰（如图3b 所示）表明，在铁钼辅基内部还有以前没有发现的一配体氮原子与六个铁原子配位。这一原子氮使得六个铁原子以四配位形式存在，而不是以前在低分辨率下所提出的三配位形式。

固氮酶的钼铁蛋白和铁蛋白组份，各自单独存在时都不呈现固氮酶活性，只有两者形成复合体才具有还原氮的能力（如图 4所示）。²¹ 固氮酶催化 N_2 还原过程是：2MgATP与铁蛋白结合，铁蛋白-2MgATP与钼铁蛋白结合成复合物，ATP水解，复合物内发生电子转移，底物结合与还原，铁蛋白-2MgADP复合物与钼铁蛋白分离，2MgATP替换出2MgADP又形成铁蛋白-2MgATP复合物，如此完成一次循环。每循环一次传递1个电子，并消耗1个ATP。

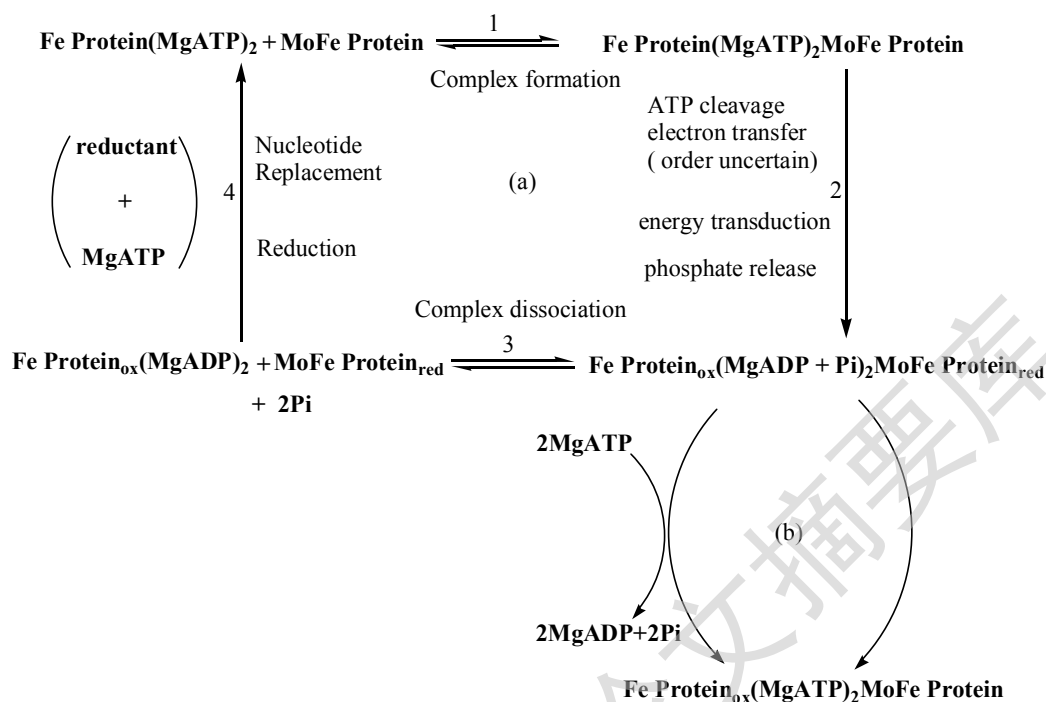


Fig. 4 Scheme of the Fe Protein Cycle of Nitrogenase: Cycles a and b Show Reductant-Dependent and -Independent ATP Hydrolysis

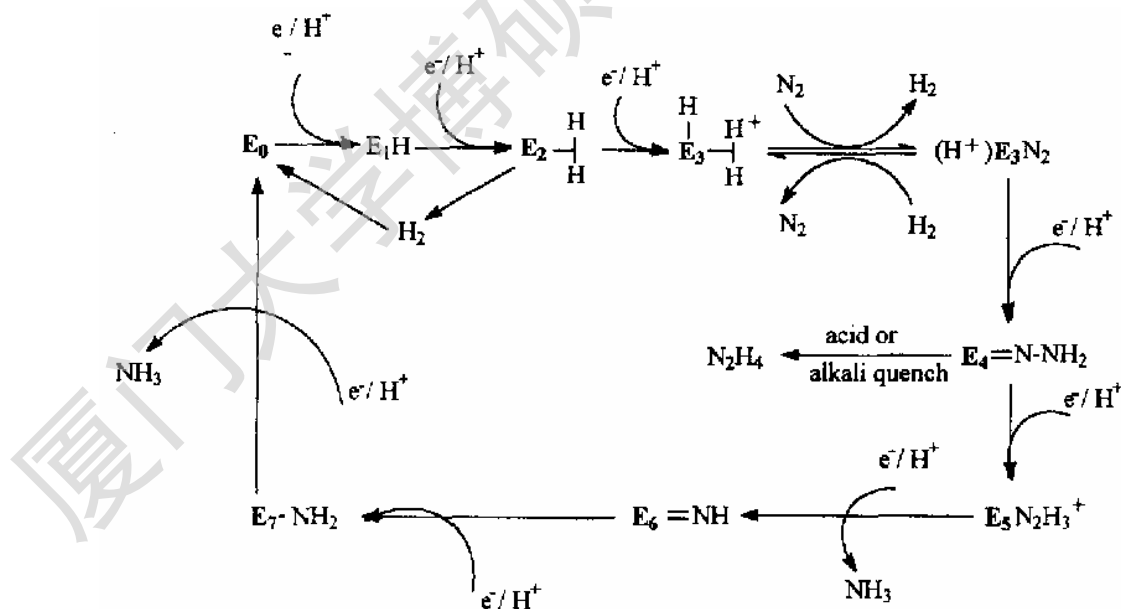
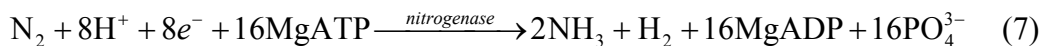


Fig. 5 Scheme of the catalytic MoFe Protein Cycle for the reduction of N_2 by Mo-Nitrogenase. The E_n represent a functional half of the MoFe protein, comprising one $\alpha\beta$ polypeptide pair plus one FeMo cofactor and one P cluster, which has been reduced by n electrons. Each e^-/H^+ pair with a bending arrow represents a complete Fe protein cycle (Fig. 4) that transfers one electron from Fe Protein to MoFe Protein.

经过如图4、5所示的两类循环：Fe蛋白循环催化MgATP的水解和传递电子，MoFe蛋白循环中，N₂在MoFe蛋白上得到Fe蛋白循环中传来的电子和H⁺，而还原成NH₃。两种循环交织起来，得到在Mo-固氮酶催化下发生的总反应：²²



即每还原1个分子氮生成2个分子氨需要循环8次。

据估算，自然界每年约有 1.7×10^8 吨的氮循环，在室温下通过反应(7)进行。由于生物固氮的反应条件温和、转化效率高(接近100%)，几十年来，化学模拟生物固氮的研究一直是一个热点。从1960年开始对固氮酶作用的机理和模拟生物固氮进行研究，虽然迄今并未能取得令人满意的实用性成果，但在固氮酶的基础研究方面，人们做了大量的工作。我国科学家在这一研究领域的研究工作非常出色，例如早在1970年代卢嘉锡和蔡启瑞等人²³⁻²⁴就参与了FeMoco的结构的研究，分别提出了福州模型和厦门模型，引起了国际重视。前文所述，1990年代对MoFe-蛋白和FeMo-co的晶体结构的测定，¹⁹以及阐明了其周围多肽分子的三维结构，可以说是几十年来，在固氮酶的基础研究方面的最重大突破。它为探讨固氮酶的固氮机理提供了重要的依据。并激发起人们深入研究固氮酶催化机理，以及化学模拟生物固氮的新一轮研究热潮。此后，依据Rees的FeMo-co中心络合模型，国内外的研究者们提出了相互争论的多种有关N₂在与FeMo-co作用时N₂的配位方式，以及FeMo-co对N₂的活化方式的模型。²⁵2002年Einsle等人²⁰的工作中，氮原子位于铁钼辅基中心成近八面体配位的六个铁原子笼中，这有进一步的理论支持，²⁶它对固氮酶还原氮机理具有重要的意义。但对N₂与FeMo-co结合时，金属和氮之间相互作用的精确特性，以及N₂如何被活化、转换的具体细节目前仍然没有完全搞清楚。在化学模拟生物固氮的研究方面，虽然国内外的进展显著，但仍然主要处于理论研究阶段，实验上还没有制备出真正在结构和功能上对氮酶的模拟物。

生物固氮是一个全球性的战略课题，它对粮食、人口等问题，以及缓解全球所面临的能源和环境等方面的危机有着重要的意义。目前这方面研究已从基因酶细胞和生态系水平上逐步展开。

1.2.2 工业固氮

工业合成固氮法最初由德国化学家 F. Haber 于 1909 年发现，后经 C. Bosch 于 1913 年成功实现工业化。Haber 和 Bosch 因此分别获得 1918 和 1931 年的 Nobel 化学奖。Haber-Bosch 合成氨方法是世界上最早的也是目前唯一具有工业规模的合成固氮方法。²⁷



由上式可知，在 298 K 时，此反应就为热力学上允许的，平衡常数也很大，但由于 N_2 分子中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键强的动力学稳定性，此反应进行得异常缓慢。为提高反应速度和转化率，高温高压的条件是必须的。即便如此，合成氨的单程转化率也仅能达到 10%~15%。

长期以来，人们从实验和理论上对该催化反应的机理进行了深入研究。²⁸ 一是在与工业合成氨近似的反应条件下，对反应中的各物种进行现场谱学表征。二是研究不同条件下 N_2 在主催化剂各种单晶表面的吸附、解离和反应过程。研究发现某些吸附与反应只能在特定的表面位置上发生，且产物的吸附位影响表面的反应路径。普遍认为 N_2 在金属表面的解离吸附是该催化反应的决速步。^{29a} 也有另一种缔合式机理，认为化学吸附的 N_2 与化学吸附的 H 的加成反应为整个反应的速控步。^{29b, c}

Haber-Bosch 合成氨的反应条件苛刻、对设备要求高、能耗高。虽然人们作了很多努力以寻求合适的均相催化剂替代品来实现 Haber-Bosch 过程，但到目前为止，都未处于实用阶段。目前 Haber-Bosch 合成氨在合成固氮领域中仍占据无可争议的主导地位。³⁰

1.3 N_2 的配位活化及固定^{27b-e, 31}

生物固氮与 Haber-Bosch 工业固氮中氮的氢化方式完全不同，前者在均相条件下发生，且条件温和，后者为异相催化过程，反应条件苛刻。而寻找某种催化剂，在没有生物的帮助下，将分子氮在温和条件下转化为氨及其他各种氮化物加以利用，实现人工模拟生物固氮，正是化学工作者长期的目标。

从上文我们知道， N_2 在金属表面的解离吸附是 Haber-Bosch 过程的决速步。虽然到目前为止，双氮在微生物作用下被还原的机理，还没有完全弄清楚，但有一点是明显的，那就是，能促进高度惰性的 N_2 在温和条件下发生转换，生物酶

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库