

CHEMISTRY OF MOLECULAR NITROGEN

O. N. TEMKIN

The structure and physical and chemical properties of molecular nitrogen, as well as the advances in molecular nitrogen chemistry are discussed. The mechanisms of N₂ reduction in aprotic and protic media in the presence of transition metal complexes, the mechanism of ammonia synthesis and the structure of nitrogenase are also considered.

Рассмотрены особенности строения, физико-химические свойства и успехи химии молекулярного азота. Обсуждены механизмы восстановления N₂ в апротонных и протонных средах с участием комплексов переходных металлов, механизм синтеза аммиака на гетерогенных катализаторах и структура фермента нитрогеназы.

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА

О. Н. ТЕМКИН

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Статья посвящена памяти выдающегося ученого М.Е. Вольпина, открывшего новую страницу в химии молекулярного азота

ВВЕДЕНИЕ

Вопреки своему названию (в переводе с греческого азот — не поддерживающий жизни) этот элемент входит в состав всех живых организмов и необходим для существования живой клетки. Содержание азота в белковых молекулах достигает 17%. Основные источники азота в природе — молекулярный азот (N₂) воздуха и месторождения селитры (NaNO₃ — Чили, KNO₃ — Индия). Превращение атмосферного азота в аммиак осуществляется микроорганизмами почвы, содержащими фермент нитрогеназу. При этом ежегодно на поверхности земли связывается около 150 млн т азота в аммиак [1, 2].

Промышленное получение аммиака осуществляется по реакции



на гетерогенных железных катализаторах и достигает ~80 млн т в год. Эта реакция является основным источником связанного азота для производства удобрений. От усовершенствования этого метода будет зависеть способность человечества обеспечить себя продуктами питания в следующем столетии. Другим возможным подходом к решению проблемы питания является использование методов генной инженерии для расширения числа азотфиксирующих организмов путем переноса генов, ответственных за усвоение (фиксацию) азота, в различные растения.

Несмотря на хорошо известную химическую инертность молекулярного азота, уже в прошлом веке химики пытались гидрировать N₂ до аммиака и окислять его до NO (это удается в электрической дуге или струе плазмы при высоких температурах). Был разработан также энергоемкий метод получения цианмида кальция по реакции



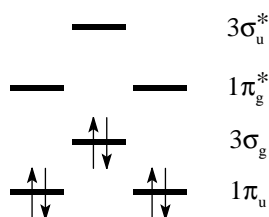
который сегодня уже не рассматривается как важный источник связанного азота.

После работ Габера, Нернста и Митташа стало ясно, что каталитический процесс (1) может быть реализован в промышленном масштабе (технология

Габера–Боша, 1913 год). Реакция (1) сильно экзотермична ($\Delta H_{298}^\circ \cong -92$ кДж/моль) и протекает с уменьшением объема. Следовательно, повышение давления и снижение температуры будут способствовать сдвигу равновесия вправо. Однако все известные до недавнего времени катализаторы проявляли активность только при высоких температурах ($>250^\circ\text{C}$). Поэтому процесс проводится при давлении выше 30 МПа (300 атм) и при температурах 450–500°C. В чем же причина исключительной инертности молекулярного азота? Каковы химические методы его активации в мягких условиях, в которых действует фермент нитрогеназа?

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ N₂

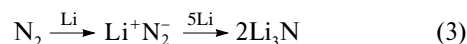
Молекула N₂ [2, 3] является наиболее прочной среди гомоатомных молекул типа A₂. Энергия диссоциации N₂ на два атома азота (E_d) составляет 941,6 кДж/моль. Валентная оболочка двухатомных молекул (N₂, CO, O₂, NO, F₂) состоит из трех связывающих и трех разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО). На трех связывающих МО молекулы N₂ находятся шесть 2*p*-электронов двух атомов азота, причем 4*p*-электрон размещаются на двух π-орбиталях (1π_u) и 2*p*-электрон – на верхней σ-орбитали (3σ_g):



На этой диаграмме молекулярных орбиталей цифры обозначают номер орбитали данного типа, π_u и σ_g – связывающие π- и σ-, а π_g* и σ_u* – разрыхляющие МО. Таким образом, высшая занятая МО из трех образующих тройную связь, за счет которой молекула N₂ проявляет донорные свойства, является σ-МО в отличие от молекулы C₂H₂, в которой высшие занятые МО – орбитали π-типа.

Энергия отрыва электрона (потенциал ионизации I) с 3σ_g-орбитали N₂ очень высока, близка к потенциалу ионизации инертного газа аргона и намного выше потенциала ионизации ксенона и кислорода: $I_{N_2} = 15,6$ эВ, $I_{Ar} = 15,76$ эВ, $I_{Xe} = 12,1$ эВ, $I_{O_2} = 12,1$ эВ. Пары 2*s*-электронов, которые обычно изображают в виде точек на атомах азота (:N≡N:), вообще не участвуют во взаимодействии с акцепторами электронов, так как находятся на 2σ_g- и 2σ_u*-МО, лежащих существенно ниже 1π_u-МО, потенциал ионизации которой 17,1 эВ. Именно из-за слабых электронодонорных свойств N₂ только очень сильные акцепторы в газовой фазе (H⁺, BF₃) взаимодействуют с этой молекулой: HN₂⁺, F₃B(N₂).

Молекула азота является к тому же и плохим акцептором электронов. Средство к электрону N₂ сильно отрицательно ($F_{N_2} \cong -3,6$ эВ) и намного ниже, чем у атома К ($F_K = -0,9$ эВ). Поэтому только очень сильные восстановители (например, Li⁰) участвуют в одноэлектронном восстановлении N₂ с последующим образованием нитрида:



Нижнее возбужденное состояние N₂ (³Σ_u⁺), которое возникает при переходе электрона с 3σ_g-МО на 1π_g*-орбитали, очень реакционноспособно (табл. 1), но лежит выше основного на 606 кДж/моль и поэтому труднодостижимо. Из табл. 1 видно, что потеря одного электрона слабо сказывается на величине E_d и

Таблица 1. Характеристики молекулы N₂

Характеристики частиц	N ₂	N ₂ ⁺	N ₂ ⁻	N ₂ (³ Σ _u ⁺)
E_d , кДж/моль	941,6	840,2	585,2	334,4
Длина связи, l_{N-N} , Å	1,097	1,12	–	1,293
Частота валентных колебаний, ν_{N-N} , см ⁻¹	2331	2207	–	–

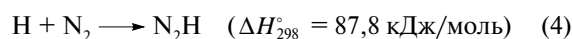
лишь появление электрона на 1π_g*-орбитали приводит к снижению E_d . При этом величина E_d частицы N₂⁻ становится близкой к E_d изоэлектронной молекулы NO, в которой пятнадцатый электрон расположен на разрыхляющей 2*p*π*-молекулярной орбитали ($E_d(\text{NO}) = 627$ кДж/моль).

Кроме отмеченных особенностей N₂ имеется еще одна термодинамическая причина, определяющая инертность молекулы азота. В отличие от других молекул с тройной связью (HC≡CH, RC≡N, C≡O) разрыв первой из трех связей в N₂ требует наибольших затрат энергии (табл. 2)

Таблица 2. Энергии разрыва π- и σ-связей

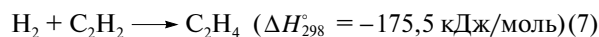
Связь	E_d , кДж/моль		Связь	E_d , кДж/моль		Связь	E_d , кДж/моль	
	E_d	Δ		E_d	Δ		E_d	Δ
C≡C	827,6	221,5	C≡O	1070,1	342,8	N≡N	941,6	523,6
C=C	606,1	271,7	C=O	727,3	376,2	N=N	418,0	263,3
C–C	334,4		C–O	351,1		N–N	154,7	

Поэтому реакции присоединения одного атома H или молекулы H₂ к N₂ сильно эндотермичны:



Отсюда следует, что гидрирование N₂ не может происходить через стадию образования диимида

(HN=NH), в то время как в случае ацетилена аналогичные реакции сильно экзотермичны:

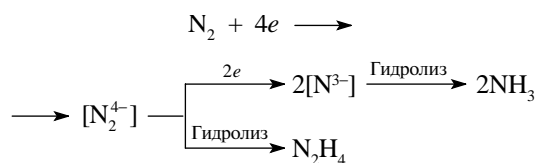


Итак, мы видим, что энергетические характеристики N_2 из-за особенностей его электронного строения делают его нереакционноспособным в реакциях с кислотами и основаниями, электрофильными (R^+ , AlCl_3) и нуклеофильными (H^- , R^- , OR^-) реагентами и даже с атомом H .

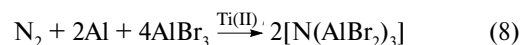
До 1964 года считали маловероятной возможность создания каталитических систем для фиксации азота, работающих в более мягких условиях, чем катализаторы процесса Габера–Боша, и более простых по структуре, чем ферменты. Вместе с тем известные в то время методы активации инертной молекулы CO комплексами переходных металлов, аналогии с активацией типичной тройной связи в алкинах и известные данные о наличии переходных металлов (Mo , V , Fe) в активных центрах нитрогеназ позволяли надеяться на возможность использования более слабых восстановителей, чем Li , при использовании комплексов переходных металлов в качестве активаторов азота.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ N_2 В АПРОТОННЫХ И ПРОТОННЫХ СРЕДАХ

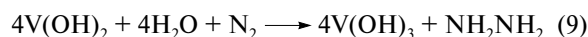
В 1964 году М.Е. Вольпин и В.Б. Шур опубликовали первое сообщение о возможности восстановления N_2 в апротонных средах (эфир, углеводороды) в мягких условиях в присутствии комплексов переходных металлов [4] (реакция Вольпина–Шура). Использовали системы, аналогичные катализаторам полимеризации олефинов, открытым К. Циглером и Дж. Натта [5]: ML_n – восстановитель. Среди переходных металлов активностью в реакции с N_2 обладают соединения Mo(III) , Cr(III) , Ti(IV) , Fe(III) , W(VI) , Mn(II) , Co(II) , Zr(IV) и Nb(IV) . В качестве восстановителей использовали RMgBr , AlR_3 , RLi , LiAlH_4 , Mg , Na , K и Al . Реакции протекают стехиометрически по переходному металлу при комнатной температуре и давлении азота от 0,1 до 15 МПа. Например, система $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{–EtMgBr}$ ($\text{Cr} = \text{C}_5\text{H}_5$) восстанавливает азот при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием 0,7 молей NH_3 на 1 г-атом Ti . Первичным продуктом реакции является нитридный комплекс титана ($\text{Ti–N}^<$), гидролиз которого дает аммиак. В системе $\text{TiCl}_3\text{–Mg}$ в тетрагидрофуране (ТГФ) при 0,1 МПа за 2–3 ч получается 1 моль NH_3 на 1 г-атом Ti . Было установлено, что в зависимости от природы металла, восстановителя и условий процесс может не доходить до нитрида и останавливаться на интермедиате, гидролиз которого дает гидразин. Таким образом, общая схема восстановления может быть представлена следующей последовательностью реакций:



Если связь Ti–N в нитридном интермедиате разорвать с помощью апротонной кислоты, процесс может стать каталитическим по переходному металлу. Наиболее простая каталитическая система $\text{TiCl}_4\text{–AlBr}_3\text{–Al}$ при 10 МПа и 130°C производит 286 молей NH_3 на моль TiCl_4 (после гидролиза образующихся нитридов алюминия). Реакцию можно проводить в бензоле или расплаве AlBr_3 . Суммарный процесс восстановления N_2 описывается уравнением (8) и катализируется Ti(II) , полученным восстановлением TiCl_4 :



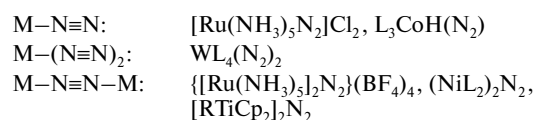
Следующая важная страница в химии молекулярного азота была открыта А.Е. Шиловым и его сотрудниками в 1970 году [6, 7]. Были обнаружены реакции восстановления азота до гидразина и аммиака в водных или водно-спиртовых средах (в протонных средах). Катализаторами реакций восстановления в этих гетерогенных системах служат Mo(III) и V(II) , а восстановителями – Ti(III) , Cr(II) и V(II) . Система $\text{V(OH)}_2\text{–Mg(OH)}_2$ стехиометрически при $\text{pH} > 10$ (25°C и $P_{\text{N}_2} = 0,1$ МПа) восстанавливает азот по реакции



Изучена и гомогенная система V(OH)_2 – пирокатехин ($\text{pH} = 10$). Интересно, что сам гидроксид Mo(OH)_3 не восстанавливает N_2 без участия Ti(OH)_3 или Cr(OH)_2 , которые без Mo(III) также неспособны восстанавливать N_2 . Установлено, что в присутствии амальгамы натрия в системе Mo(III)–Ti(OH)_3 параллельно образуются NH_3 и гидразин.

МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ N_2

Не вызывает сомнений образование первичных комплексов N_2 с соединениями переходных металлов, участвующих в его активации в апротонных и протонных средах. В 1965 году Аллен и Зеноф действием гидразина на RuCl_3 получили первый диазотный комплекс $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$. В 1966 году А.Е. Шилов, А.К. Шилова и Ю.Г. Бородько впервые показали, что такие комплексы могут образоваться непосредственно из N_2 [6]. Устойчивые комплексы с N_2 получены в настоящее время с соединениями Ti , Zr , Nb , Cr , Mo , W , Mn , Tc , Re , Fe , Ru , Os , Co , Rh , Ir , Ni . В большинстве случаев комплексы азота являются σ -комплексами:



Частота валентных колебаний N–N понижена в комплексах на 140–240 см⁻¹, длина связи N–N увеличена, но незначительно. Известен комплекс Ni(0), в котором молекула азота расположена перпендикулярно к линии Ni–Ni (Ni₂N₂ образует искаженный тетраэдр) {[(PhLi)₃Ni]₂N₂ · 2Et₂O}₂. В этом комплексе N₂ сильно восстановлен (длина связи N–N 1,35 Å является промежуточной между длинами N–N и N=N связей).

Среди комплексов молекулярного азота имеются устойчивые моно- и биядерные комплексы, в которых координированная молекула N₂ не взаимодействует с восстановителями и электрофильными реагентами (Ru, Rh, Ir, Os, Re – тип А). В устойчивых моноядерных комплексах типа Б (WL₄(N₂)₂ и MoL₄(N₂)₂) N₂ реагирует с электрофильными частицами HX, RCOX. В малоустойчивых биядерных комплексах Ti(III) и Ti(II) (типа В) молекула N₂ легко реагирует с восстановителями и электрофильными частицами (H⁺, комплексы Ti(II)) с образованием гидразина и аммиака. К этой группе относятся, вероятно, и еще не выделенные комплексы Mo(III) и V(II).

Как следует из табл. 1, наиболее существенным для активации азота является перенос электрона (или электронов) на разрыхляющие орбитали молекулы N₂. Именно этот процесс переноса электронов с металла на N₂ и наблюдается в первичных комплексах L_nM–N₂ или L_nMNNML_n. Комплексы металлов, способных к эффективному переносу электронов на молекулярный азот, и являются наиболее эффективными восстановителями и катализаторами восстановления N₂ (комплексы типа Б и В). Вследствие переноса электронов на N₂ в комплексе основность координированной молекулы азота возрастает. Из-за высокой энергии разрыва первой связи в молекуле N₂ (см. табл. 2) одно- и двухэлектронное восстановление азота требует очень сильных восстановителей. Так, для образования N₂H₂ требуется восстановитель с потенциалом > –1,1 В (рН = 0) и > –1,5 В (рН = 7). И это в протонных средах, где энергетические требования к восстановителю ниже, чем в апротонных. Если процесс восстановления будет многоэлектронным (че-

тырехэлектронным), то можно использовать более слабые одно- и двухэлектронные восстановители (А.Е. Шилов, Г.И. Лихтенштейн, 1970). Таким образом, частичное восстановление азота в биядерном комплексе и образование связей M–N



или восстановление азота в одноядерном комплексе в результате образования связей M–X и N–E (E – электрофил)



позволяет компенсировать энергии разрыва связей в молекуле азота.

Детальный механизм реакции Вольпина–Шура в апротонных средах установлен для реакций Cp₂TiCl₂ (или Cp₂TiCl) с RMgX [4, 6]. Механизм восстановления представлен на схеме 1 [6].

Схема 1 передает основные черты механизма, в котором комплекс (I) есть производное диазена Cp₂Ti^{III}–N=N–Ti^{III}Cp₂, комплекс (II) – производное гидразина Cp₂Ti^{IV}=N–N–Ti^{III}Cp₂, а комплекс



(III) – нитридное производное Cp₂Ti–N(MgCl)₂. Магнийорганическое соединение в этих реакциях выполняет роль одноэлектронного восстановителя.

Восстановление азота в комплексах типа Б происходит в результате атаки азотного лиганда, на котором повышена электронная плотность за счет переноса электронов с металла, протоном (HX) или другим электрофилом E(EX) (окислительное присоединение к металлу). Общий механизм восстановления по Дж. Чатту и Р. Ричардсу представлен на схеме 2 [8].

Восстановление N₂ в протонных средах в реакциях с относительно слабыми восстановителями (Ti^{III}, V^{II}) происходит, по мнению А.Е. Шилова [7], через биядерные комплексы типа M–N=N–M (IV), M=N–N=M (V) в результате образования четырехядерных комплексов (VI) из (IV) или протонирования (V) до (VII).

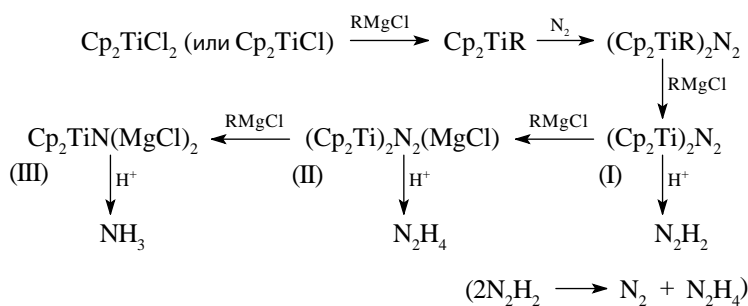


Схема 1

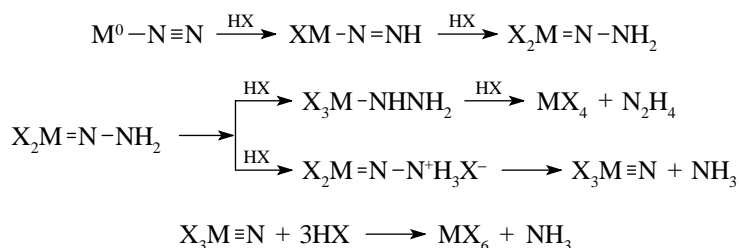
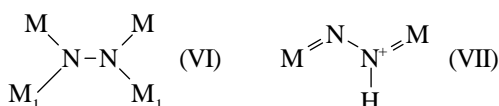


Схема 2



Так, в случае катализа молибденом(III) восстановления N_2 механизм может быть представлен схемой 3:

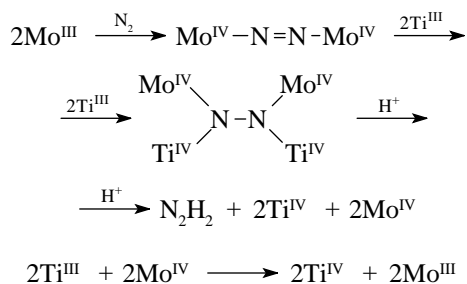
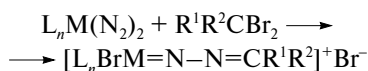


Схема 3

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ИЗ N_2

В 1966 году М.Е. Вольпин и В.Б. Шур впервые наблюдали образование заметных количеств анилина (наряду с аммиаком) при восстановлении молекулярного азота в системе Cr_2TiCl_2-PhLi [4]. В дальнейшем были найдены и другие системы, например $Cr_2TiPh_2-Li(TiF)$, способные к такой реакции. Один из предложенных механизмов включает стадию внедрения N_2 по связи $Ti-Ar$ (схема 4).

Исследовали также реакции синтеза аминов из N_2 и ArH в присутствии $TiCl_4$ и восстановителя. Получены небольшие количества аминов в мягких условиях. Образование связи $N-C$ возможно и в реакциях комплексов типа Б с $RCOCl$, RX . В результате получают диазеновые производные $M-N=N-R'$ ($R'=RCO$, алкил). В реакциях азотных комплексов W и Mo с 1,1-дибромалкилами получены комплексы металла с диазаалкановыми лигандами:



Пока еще не решены проблемы эффективного разрушения этих комплексов с выделением аминов и

проблемы каталитического синтеза азотсодержащих производных.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ФИКСАЦИЯ N_2

Изучение механизмов активации и восстановления азота в растворах комплексов переходных металлов, несомненно, очень важно для понимания механизма действия фермента нитрогеназы и создания химических моделей этого фермента. В этой связи очень интересны последние достижения в изучении структуры окислительно-восстановительных центров фермента.

Фермент нитрогеназа содержится в нескольких видах микроорганизмов. Фермент, выделенный из *Azotobacter vinelandii*, состоит из двух белков с молекулярной массой 240 000 и ~60 000 Да. Первый белок (тетрамер из четырех белковых глобул) содержит атомы Mo и Fe в редокс-центрах ($MoFe$ -белок). Второй белок (димер из двух белковых глобул) содержит только атомы железа в виде сульфидного кластера Fe_4S_4 (Fe -белок). Кластер соединен с белковой молекулой четырьмя тиольными (RS) группами аминокислотных остатков цистеина (Cys). В $MoFe$ -белке имеются два окислительно-восстановительных центра: $MoFe$ -кофактор (активный центр фермента) и P -кластер, содержащий два кубаноподобных кластера Fe_4S_4 , соединенных двумя Cys -группами. Недавно [9] на основании кристаллографических исследований $MoFe$ -белка нитрогеназы из *Azotobacter vinelandii* предложена структура этих двух центров. Структура кофактора (без дополнительных лигандов) приведена на рис. 1, а. Короткие

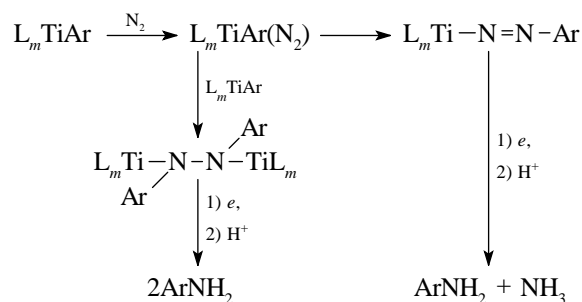


Схема 4

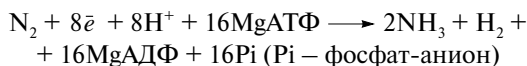
расстояния Fe...Fe (~2,5 Å) между двумя кластерами Fe₄S₃ и Fe₃MoS₃, связанными двумя сульфидными мостиками и третьим лигандом (Y), говорят о возможности взаимодействия Fe...Fe. Предполагается, что три слабые Fe...Fe-связи могут разорваться при взаимодействии с N₂ и молекула N₂ может быть включена во внутреннюю полость кофактора (рис. 1, б), замещая связи Fe...Fe связями Fe...N. В таком комплексе создаются условия для переноса нескольких (4, 6) электронов на азот от восстановителя через Р-кластер. Атом Мо в рамках этой модели является одним из источников электронов. Очевидно, что Мо не обязательный участник восстановления N₂, поскольку известны и другие нитрогеназы, в которых атом Мо замещен атомами ванадия или железа. Процесс восстановления N₂ на молибденсодержащих нитрогеназах включает три основных этапа переноса электронов:

1) восстановление Fe-белка донорами электронов (ферредоксином в клетке или дитионитом Na₂S₂O₄ в колбе);

2) перенос электронов с восстановленного Fe-белка (через Р-кластер) на MoFe-белок. Этот процесс зависит от гидролиза магниевой соли аденозинтрифосфата (MgATФ) до аденозиндифосфата (MgADФ);

3) перенос электронов на N₂ (или другой субстрат), связанный с кофактором.

Суммарная стехиометрия восстановления описывается уравнением



Роль многоцентровых взаимодействий (участие нескольких атомов металла) в активации молекулярного азота в протонных и апротонных средах в целом согласуется с результатами изучения структуры кофактора и железных кластеров в нитрогеназе.

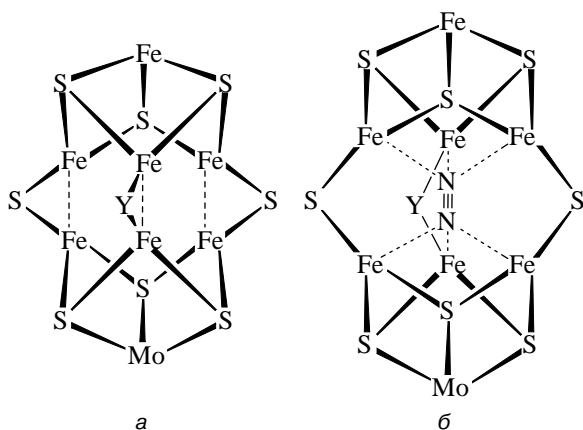


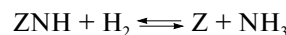
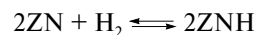
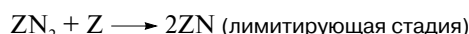
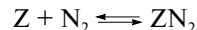
Рис. 1. Схематическое строение FeMo-кофактора нитрогеназы *Azotobacter vinelandii* (Science. 1993. Vol. 260. P. 792–794)

СИНТЕЗ АММИАКА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Реакция синтеза аммиака (1) на железных катализаторах (в том числе на катализаторах Fe–Al₂O₃–K₂O) относится к числу наиболее изученных гетерогенных каталитических реакций. Теория синтеза аммиака была развита М.И. Темкиным [10, 11]. Им же в 1939 году было получено одно из самых знаменитых в гетерогенном катализе кинетических уравнений, согласно которому скорость синтеза NH₃ по реакции (1) описывается уравнением

$$r = k_+ P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^m - k_- \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-m},$$

где коэффициент $m = 0,5$ в случае железного катализатора, а $k_+/k_- = K$ – константа равновесия реакции (1). Уравнение Темкина и его последующие уточнения описывают процесс в широком интервале давлений и температур на различных металлах. Это уравнение базируется на двух основных гипотезах: 1) поверхность катализатора неоднородна в отношении адсорбции азота (теплота адсорбции на разных центрах поверхности различна) и 2) диссоциация молекулярного азота до атомарного состояния (с предварительной быстрой адсорбцией N₂) является единственной медленной (лимитирующей) стадией процесса (схема 5):



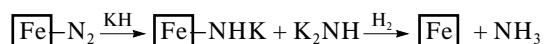
Z – активный центр на поверхности металлического катализатора

Схема 5

Эта схема имеет много общего с представлениями о механизме реакций N₂ в растворах с соединениями переходных металлов. Достижения химии молекулярного азота в растворах комплексов металлов нашли применение при создании нового поколения катализаторов синтеза аммиака по реакции (1).

Прежде всего отметим катализатор синтеза аммиака, разработанный фирмами “British Petroleum” и “Kellog Corporation”. Катализатор готовится восстановлением RuCl₃, нанесенного на графитизированный уголь в присутствии добавок Cs₂O (RuCs₂O/C). Этот катализатор уже при 350–450°C и давлении 7–10 МПа обладает высокой активностью, превышающей показатели процесса на железных катализаторах. Если к рутениевому катализатору (Ru/C) добавить металлический K или Na и тем самым увеличить восстановительные свойства активных центров на поверхности, полученный

катализатор (Ru + K)/C становится активным уже при 150°C и $P = 0,1$ МПа. Очень активные катализаторы такого типа получают разложением карбонилатных кластеров $K_2Fe_2(CO)_8$, $K_2Ru_4(CO)_{13}$, адсорбированных на активированном угле. При дополнительной обработке калием эти катализаторы при 250–350°C и атмосферном давлении значительно превосходят катализаторы процесса Габера–Боша. На этих катализаторах исследована адсорбция N_2 и предполагается участие гидрида калия в стадии восстановления адсорбированного N_2 с образованием поверхностных имидов и/или амидов (М.Е. Вольпин, В.Б. Шур, С.М. Юнусов):



Как мы видим, химиками во второй половине XX века удалось осуществить, казалось бы, невозможное – восстановить молекулярный азот в мягких условиях в растворах до аммиака, гидразина и аминов, расшифровать структуру фермента нитрогеназы и его активных центров и улучшить гетерогенные катализаторы синтеза аммиака из N_2 и H_2 . Но для того чтобы решить проблему обеспечения человечества продуктами питания в XXI столетии, предстоит проделать еще больше – необходимо разобраться в механизме активации N_2 нитрогеназой и найти эффективные химические модели нитрогеназы, используя доступные и дешевые восстановители.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 91, 149.
2. Новое в химической фиксации азота / Ред. Дж. Чатт, М.Е. Вольпин. М.: Мир, 1983.
3. Темкин О.Н. Введение в металлокомплексный катализ: Катализ и координационная химия. М.: МИТХТ, 1980. 185 с.

4. Вольпин М.Е., Шур В.Б. Фиксация молекулярного азота в апротонных средах // Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. С. 77.

5. Темкин О.Н. Каталитическая химия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 57.

6. Шилов А.Е. Фиксация азота в растворах в присутствии комплексов переходных металлов // Успехи химии. 1974. № 5. С. 863.

7. Шилов А.Е. Сопоставление биологической фиксации азота с химической фиксацией в модельных системах // Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. С. 132.

8. Ричардс Р.Л. Восстановление диазотного лиганда // Там же. С. 214.

9. Kim J., Rees D.C. Nitrogenase and Biological Nitrogen Fixation // Biochemistry. 1994. Vol. 33, № 2. P. 389.

10. Темкин М. The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions // Adv. Catal. 1979. Vol. 28. P. 173.

11. Кучаев В.Л., Шапатулина Е.Н., Аветисов А.К. О выводе кинетического уравнения синтеза аммиака вдали от равновесия // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 5. С. 726.

* * *

Олег Наумович Темкин, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Основные направления научных исследований: каталитическая химия, химия ацетиленов, математическая химия. Автор трех монографий, двух учебных пособий и более 350 научных работ и изобретений.