

## 生死看氮

---

原文作者：

迈克尔·A.塔塞利 (Michael A. Tarselli)，美国诺华生物医学研究所。



虽然在一开始，化学家眼中的氮只显现出其讨厌或毫无生气的一面，但后来在大量的生与死的过程中都发现了氮的身影。在本文中，塔塞利深入地介绍了氮这种出乎意料特性。

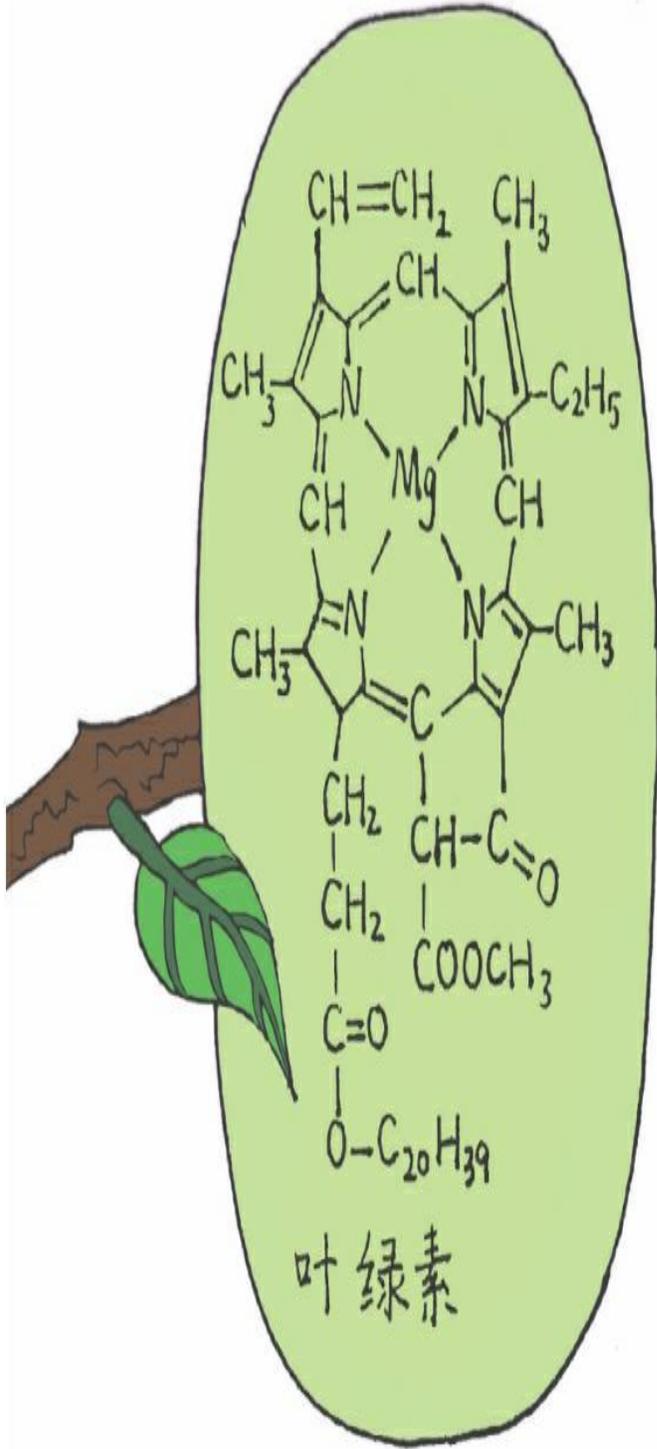
在18世纪的科学巨人们——卡尔·威廉·舍勒（Carl Wilhelm Scheele）、约瑟夫·普里斯特里（Joseph Priestley）和拉瓦锡——的眼中，不能助燃也不能维生的氮气是“讨厌”甚至“死气沉沉”的。然而在接下来的300年里，第7号元素的经历完全称得上举世无双：参与有机合成，制造爆炸物，发电，污染食物，以及解明DNA（脱氧核糖核酸）的结构。

氮位于第5主族的顶部，这一族也被贴切地称为“窒素”（pnictides），得名于希腊语的“使窒息”一词。这一族的其他成员也同样是生死之道的高手：砷同时是剧毒和良药；磷可以使人求死不得，但同时也是DNA骨架的组成部分。

这些元素在p电子价层都有着三个未成对电子，同时也能以其s电子成键，所以一般来说它们会希望形成3~5根键。在单质状态，氮会形成双原子分子N<sub>2</sub>——这是我们呼吸的空气中超过七成的组分。

氮倾向于形成三根共价键，同时还保留一对孤对电子“以备他用”，这为氮原子带来了极多的催化及生化用途。在脯氨酸和尿素——后者是人类合成出的第一种有机物（维勒，1828年）——这两种含氮前体的基础上，我们制备了大量活性小分子。这些小分子正是蓬勃发展的有机催化<sup>[1]</sup>领域的基石。而在自然中，血色素蛋白及叶绿素中的卟啉-聚吡咯大环则配合着中心的过渡金属离子，为生命活动提供了最基础的功能，包括光合作用、氧运输以及清除血液毒素。几种重金属（包括钼、钒和铁）能支持豆科植物根部中的土壤菌类的固氮能力，使得植物能将氮气转化为可以利用的生物物质。

DNA的每个碱基中都含有氮原子，生命正是如此精妙地与氮彼此相连。米西尔逊（Meselson）和斯塔尔（Stahl）通过使用氮的重同位素N<sup>15</sup>进行标记，证明了DNA单链即可作为自我复制的模板。有志于摆弄生命密码的化学家们已经设计出了碱基的“扩展包”<sup>[2]</sup>，这些新碱基也能像普通的DNA一样复制并配对。



胎儿在母亲腹中的发育要大大地归功于又一种含氮化合物——叶酸（维生素B<sub>9</sub>）；与此相对，三聚氰胺（C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>）则登上过沉重的头条新闻。食物里的氮元素一般存在于蛋白质中，所以氮分析一直被用来作为蛋白质含量的标杆。正是为了人工增加表观蛋白质含量，不法分子在婴儿配方奶粉和宠物食品中添加了三聚氰胺，于是人和宠物就得病了。

氮也在可再生能源的发展中扮演了举足轻重的角色。诺塞拉（Nocera）发明的“hangman”结构<sup>[3]</sup>能将水分解为可用于为燃料电池供能的氢气和氧气。其结构包括一个八氟corrole骨架，这一骨架通过四个氮原子与钴配合。想要安全地运输氢燃料，一种可能的方式便是通过氨-硼烷配合物（H<sub>2</sub>N-BH<sub>3</sub>）。新型的太阳能电池<sup>[4]</sup>同样依靠含有金属-氮键的染料来捕捉环境光，这让我们能够制成柔韧、高效并且价廉物美的设备。

战争可以说彻底依赖着氮化合物的支持。哈勃法（由氮气和氢气工业催化合成氨气的方法）是在第一次世界大战时发展起来的，在此之前，炸药的制备原料则是鸟粪石中高浓度的硝酸盐。氮的高爆倾向同样延伸到了三硝基甲苯（TNT）、硝酸铵、硝化甘油和三碘化氮上——最后一位会在羽毛碰触之下就解体，作为演出道具来说相当震撼人心。就算知道叠氮化合物和四唑类化合物等具有高氮/碳比的分子一般会具有爆炸性，化学家们仍然把持不住自己。克拉普克（Klapötke）及其同事合成了一个具有十个氮原子链的分子，这种化合物的稳定性低得几乎无法完成分析，炸碎了好几件玻璃器皿<sup>[5]</sup>。

氮的这种生死两面性贯穿了整个医药史。氮往往与恶臭和死亡联系在一起，哪怕空气中仅有极微量的尸胺和腐胺——死亡的生物组织会散发出这两种挥发性的胺类——我们也能闻到。古人就了解的毒剂，氰化物里面就有含氮的碳-氮官能团。觉得头晕了吗？能使人恢复清醒的“嗅盐”中往往也含有碳酸铵。苯胺类染料虽然一开始被认为是煤焦油中的无用废料，后来却表现出了强大的生物活性，推动了现代制药业的发展<sup>[6]</sup>。

想想氮具有的侵蚀、催化、养育和摧毁的能力，氮证明了自己“了无生气”的恶名实在是错得离谱。

---

[1] Jacobsen, E. N. & MacMillan, D. W. C. Proc. Natl Acad. Sci. 107, 20618-20619 (2010).

[2] Liu, H. et al. Science 302, 868-871 (2003).

- [3] Dogutan, D. K., Mc-Guire, R. Jr & Nocera, D. G. J. Am. Chem. Soc. 133, 9178-9180 (2011).
- [4] Daeneke, T. et al. Nature Chem. 3, 211-215 (2011).
- [5] Klapötke, T. M. & Piercey, D. G. Inorg. Chem. 50, 2732-2734 (2011).
- [6] Garfield, S. Mauve: How One Man Invented a Colour that Changed the World (W. N. Norton, 2001).