

硫的魅力

原文作者：

托马斯·拉赫弗斯（Thomas Rauchfuss），美国伊利诺伊大学化学系。



拉赫弗斯惊叹于硫多样的反应活性。尽管硫会使大部分工业催化剂中毒，但是它自然存在的多种形式和多样生物学功能中恰恰包括了生物催化剂这一功能。

什么是硫？这是一个不好答的问题，因为有很多种已知的以 S_x 化学式存在的硫单质。室温下最稳定的是类似皇冠状结构的环状 S_8 ，但单质硫同时也含有少量亮黄色的 S_7 以及微量其他环状结构的硫。硫在受热情况下非常容易转化为亚稳态一维弹性体，而这种弹性体在室温下又会快速地降解回 S_8 形式。成环和成链的倾向是硫最独特的属性。只有在高温时，硫才形成与氧气分子 O_2 形式类似的 S_2 。

硫倾向于成链这一特性在它的多硫阴离子 S_x^{2-} 上也十分显著。在单质硫中加入少量还原剂就会产生这种阴离子。这些硫原子组成的链状结构与烷烃构型相似，可以通过氧化还原反应延伸或者缩短；这一过程在钠-硫电池中得到了利用。这种硫阴离子链与硫自由基（如天青石中的蓝色发色团 $S_3\cdot$ ）之间形成了动态平衡。烷基化试剂、质子以及金属阳离子^[1]可以作为分子链端帽与处于链终端的硫阴离子结合。与金属结合时，我们可以得到具有奇特化学式的化合物，比如 PtS_{15}^{2-} 和 $Fe_2S_{12}^{2-}$ 。

硫很容易被氧化，特别是形成其二氧化物和三氧化物。根据生存的环境不同，微生物可以通过无氧呼吸来依靠这些硫氧化物的水解衍生物为生。二氧化硫就像是一个亲电且弯曲的二氧化碳结构。它在火山喷发时以极大的规模生成，甚至能导致天气变化。进一步氧化后，二氧化硫可转化为硫酸前体——硫的三氧化物，每年如此生成的规模可达约1.4亿t。

硫还出现在两种编码氨基酸——蛋氨酸和半胱氨酸中。对硫化学家而言，蛋氨酸是比较无趣的，而半胱氨酸则有令人惊异的多样角色。半胱氨酸通过形成硫—硫键转化为胱氨酸来固化蛋白，这与硫化橡胶里的硫—硫键交联作用类似。另外，硫醇基团还是人们青睐的转录后修饰点。辅酶因子和维生素中也有硫的身影，比如硫胺（维生素 B_1 ）、生物素（维生素 B_7 ）和硫辛酸。解明这些物质生物合成途径的过程揭示了一系列新颖的机制。

由于硫在蛋白质中已经存在了数千年，因此化石燃料通常含有数个质量百分比的有机硫化合物，最成问题的是噻吩。在石油精炼领域，除硫是长久以来的一个焦点话题，尤其是很多柴油燃料里规定允许的硫含量上限仅为百万分之五。加氢脱硫技术是利用修饰后的硫化

钼催化剂生成含**硫**量低的产物以及**硫化氢**废气。废气氧化后可以生成大量的**硫**，以备它用。

硫醇盐对金属离子具有特殊的亲和力；在酶活性位点，金属通常被半胱氨酸残基所锚定。金属-**硫醇**键的韧性被用于通过**硫醇**作用形成自组装单分子层。简单地将**硫醇**和金的表面相接触即可形成这种材料。由于自组装单分子层可以在流动相（即气相和液相）和导电器件之间提供一个响应界面，因此在纳米科技领域十分关键。

金属-**硫**键在生物催化中的作用也是一个研究热点。其中一个挑战是阐明产甲烷作用的机制，该机制是天然气的主要来源，同时也是气候变化的因素之一。产甲烷作用的最后阶段涉及辅酶M中的甲基-**硫**键的断裂。（辅酶M最初就是在作者的家乡厄巴纳的下水道中分离出来的。）在发现产甲烷作用可以通过镍催化甲烷^[2]的反应逆转之后，这一领域便吸引了更多的关注。

与“生物能”相关的转化过程会受到Fe-S团簇的影响，包括二氧化碳转化为一氧化碳，质子转化为氢气以及氮气转化为氨气^[3]。这些过程全部涉及质子与电子的协同运动，这是一个极其重要的机理研究的主题。相关的酶中的活性位点由通过**硫化物**配体“粘”在一起的金属团簇组成。由于电子数的变化对其结构几乎毫无影响，因此金属-**硫化物**团簇可以快速地接收和传递电子，这也是有效催化过程所必需的。显然，软酸性的**硫**配体的存在使这些催化剂的金属中心可以结合并激活较弱的碱基配体，如氢气、二氧化碳以及氮气——这些配体一般仅能被有机金属配合物结合并激活。掌握这些转化过程的能力可能对我们的未来至关重要。

[1] Devillanova, F. A (ed.) Handbook of Chalcogen Chemistry New Perspective in Sulfur, Selenium and Tellurium (Roya Society of Chemistry 2006).

[2] Thauer, R. K. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 6712-6713 (2010).

[3] Fontecilla-Camps J. C., Amara, P Cavazza, C., Nicolet, & Volbeda, A. Natur 460, 814-822 (2009).