
中国科大在单原子催化剂仿酶催化方面研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/12574.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

大自然通过选择特定的金属离子（Fe，Ni，Mn等）作为活性位点，嵌入蛋白质框架，从而构成各种各样的金属酶。在温和条件下，这些金属酶可以实现多种高难度的生化反应，如C-H活化，N₂还原等。目前，这些生化反应大多数通过多种复杂的生物酶实现。这些复杂的生物酶能够在细胞器里同时实现氧化和还原反应，并且不会降低彼此的催化活性和选择性。例如，在细胞光合作用时，光敏剂（叶绿素）从太阳光中捕获太阳能，同时将CO₂和H₂O分子转化为碳水化合物（CO₂+H₂O+太阳能→碳水化合物+O₂）。具体如下：在光反应阶段，金属酶可以将水氧化，释放电子，从而产生O₂和质子（H⁺）。在暗反中，CO₂可以被水所氧化产生的H⁺还原成碳水化合物或其他有机分子。这表明在不温和的条件下，两种不相容的氧化和还原反应可以在生物酶系统中同时进行，其主要原因是不同的酶在细胞中具有高度有序的空间分布以及非接触反应途径。

单原子催化剂在化学和生物反应中具有优异的催化活性，被认为是天然酶的潜在替代品。利用单原子催化剂实现单一的氧化或还原反应已被较多文献报道证实，但在同一材料体系中，同时实现氧化和还原反应仍具有挑战。近日，中国科学技术大学教授吴宇恩团队报道了一种仿生复合材料：yolk-shell Pd₁@Fe₁。相关研究成果以Simultaneous oxidative and reductive reactions in one system by atomic design为题，发表在Nature Catalysis上。

吴宇恩利用先前在UiO-66-NH₂制备单原子催化剂的基础上（Journal of the American Chemical Society 2019, 141, 10590-10594），继续使用UiO-66-NH₂作为主体，将PdCl₂封装入此MOF中。通过在PdCl₂/UiO-66-NH₂表面包覆一层惰性SiO₂模板，得到PdCl₂/UiO-66-NH₂@SiO₂核壳结构。然后，继续在其表面进行Fe-TiPP聚合，生成PdCl₂/UiO-66-NH₂@SiO₂@Fe-TiPP。最后，将得到的PdCl₂/UiO-66-NH₂@SiO₂@Fe-TiPP在700 氮气条件下直接热解。用NaOH刻蚀去除SiO₂模板，得到yolk-shell Pd₁@Fe₁

。XRD谱图中未发现明显的Pd和Fe晶体峰，说明Pd₁@Fe₁中无Pd和Fe纳米颗粒。图2b展示了yolk-shell Pd₁@Fe₁中铁物种的⁵⁷

Fe穆斯堡尔谱，同样表明Fe呈现出原子级分散。XANES谱图表明，Fe、Pd的谱线均位于相应的金属箔和金属氧化物之间，Fe、Pd均显示带部分正电荷。EXAFS谱图表明，仅在~1.5 Å处出现一个主导配位峰，对应M₁-C或M₁-N(M=Pd或Fe)键。

该研究通过耦合电解水装置，设计并制作了一个集成的催化系统，用于直接合成氨基醇。如图4所示，在电化学反应过程中，小规模电解水实时生成O₂和H₂

，并在有机合成反应中实时消耗。产生的H₂和O₂

通过导气管流入右边的容器，分别通过Fe₁和Pd₁位点活化O₂和H₂

，与苯乙烯和硝基苯反应生成1-苯基-2-(苯氨基)乙醇。吴宇恩进一步进行了连续循环测试，验证yolk-shell Pd₁@Fe₁

的稳定性。结果表明，反应10小时后，产率和选择性没有发生明显变化。当关闭电解水装置后，由于气球中预先储存H₂和O₂，仍可继续反应3小时，其反应动力学和选择性仍可保持。

研究工作得到国家重点研发计划和国家自然科学基金的资助。

[论文链接](#)

图1.实验装置示意图

图2.yolk-shell Pd₁@Fe₁电镜表征

图3.yolk-shell Pd₁@Fe₁谱学分析和DFT计算

研究团队单位：中国科学技术大学

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发