
中科院化学所人工光合作用水裂解催化剂研究取得重要进展

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16146.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！

中科院化学所人工光合作用水裂解催化剂研究取得重要进展。

2021年10月13日，中国科学院化学研究所张纯喜研究员团队在Journal of the American Chemical Society上发表了一篇题为Rare-Earth Elements Can Structurally and Energetically Replace the Calcium in a Synthetic Mn_4CaO_4 -Cluster Mimicking the Oxygen-Evolving Center in Photosynthesis的新研究。

首次成功合成出稳定含稀土离子的仿生 Mn_4XO_4 -簇合物（ $\text{X} = \text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ），成功模拟光合作用放氧中心（OEC）的结构和氧化-还原特性。该工作颠覆了人们关于稀土离子无法在结构和性能上替代OEC中钙离子的认知，同时质疑了前人非锰金属离子的Lewis酸碱性调控簇合物氧化-还原电位的观点。

论文通讯作者是陈长辉、张纯喜；第一作者是姚若青、李彦洗。

利用太阳能将水裂解获得电子和质子产生氢能，被认为是解决人类社会面临的能源危机、环境污染、温室效应问题的理想途径。光合生物经过三十多亿年的进化，形成的光系统II水裂解催化中心（又称放氧中心，简称OEC）是自然界唯一能利用太阳能高效、安全将水裂解，获得电子、质子，并释放出氧气的生物催化剂。借鉴该催化中心的结构和原理，研制仿生水裂解催化剂，不仅对认识光合作用放氧反应的微观本质具有重要的科学意义，而且对人工光合作用利用太阳能和水获取清洁能源（氢能）具有重要的应用价值，同时也是极具挑战性的科学前沿。

本世纪光系统II的晶体结构研究揭示出OEC由四个锰离子和一个钙离子通过五个氧桥构成一个不对称的 Mn_4CaO_5 -簇合物，其外周主要由羧基和水分子提供配体（Y. Umena, et al. Nature 2011, 473: 55-60）（图1）。OEC的结构解析为人工模拟提供了重要的蓝图，但如何在实验室精确合成OEC，制备稳定仿生OEC是对化学家的一个巨大挑战。

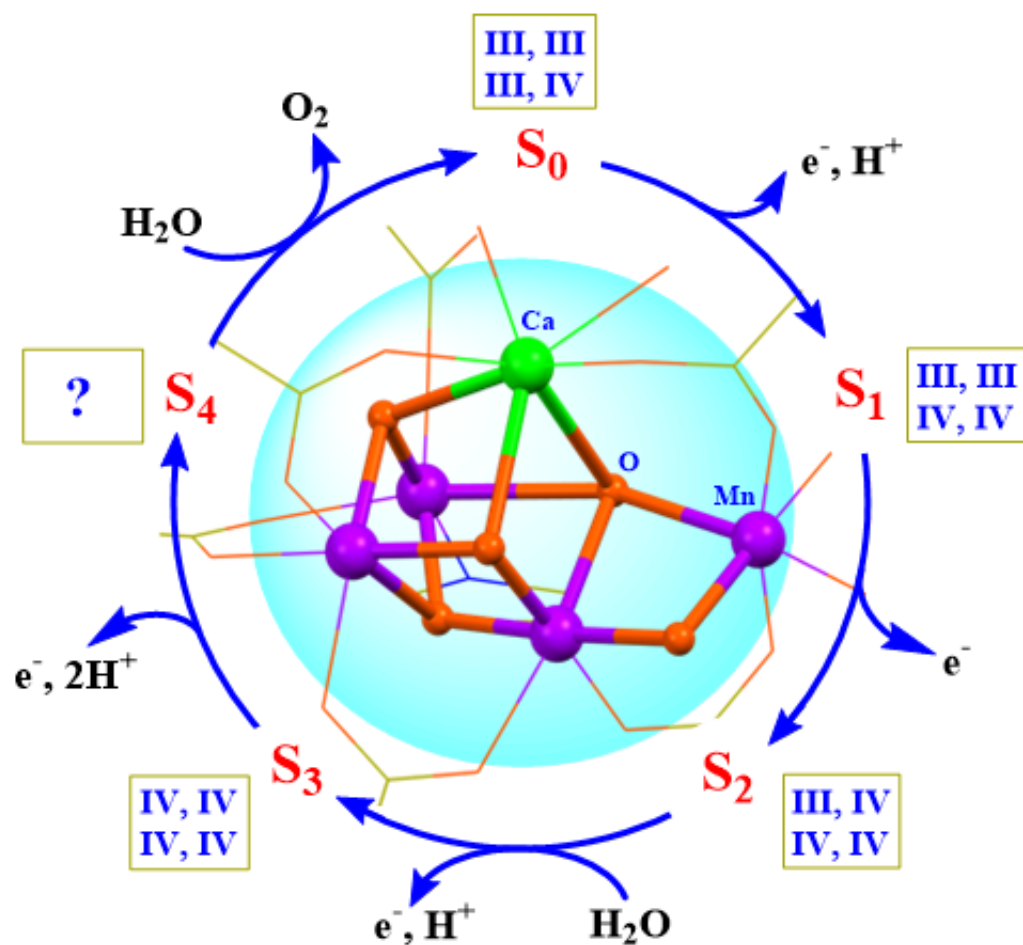


图1：光合作用水裂解催化中心的结构和其催化循环

中科院化学所张纯喜团队长期从事自然和人工光合作用水裂解催化中心的合成、结构和机理研究。团队1999年成功预测出生物OEC中关键辅基钙离子的结合方式（Chin. Sci. Bull. 1999, 44:2209-2215），2015年在国际上首次人工合成出结构和性能与生物OEC类似的仿生 Mn_4CaO_4 -簇合物（Science 2015, 348:690-693）（图2），随后在2019年通过外围配体替换，进一步制备出与生物OEC更为接近的仿生 Mn_4CaO_4 -簇合物（Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58:3939-3942）。这类 Mn_4CaO_4 -簇合物是迄今为止与生物OEC结构和性能最为接近的人工模拟物！目前制约仿生 Mn_4CaO_4 -簇合物的功能、机理及应用研究的最大瓶颈问题是其稳定性差，特别是其中的钙离子易发生解离（ChemSusChem 2017, 10:4403-4408; Catalysts 2020, 10:185）。为解决这一难题，团队多年来一直在探索如何利用稀土离子替换钙离子，以获得稳定的仿生水裂解催化剂。

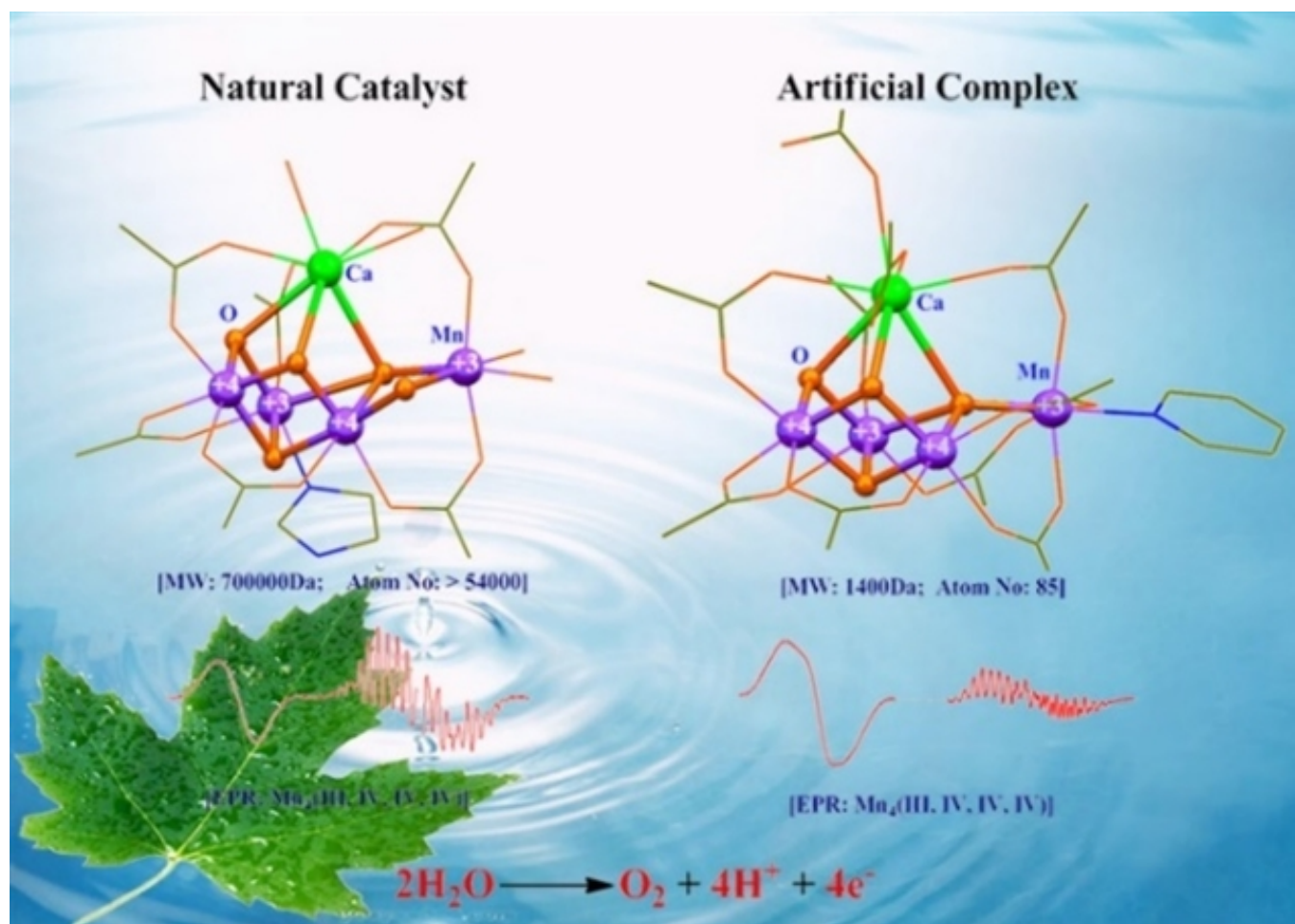


图2：自然和人工光合作用 Mn_4Ca -簇合物的结构和性能比较

最近张纯喜团队攻克含稀土离子仿生OEC的合成难题，首次制备出稳定的含稀土离子 Mn_4YO_4 -簇合物和 Mn_4GdO_4 -簇合物。X-射线单晶结构解析证实这些新型仿生簇合物的核心骨架和配体环境与前期报导的 Mn_4CaO_4 -簇合物及生物OEC极为相似（图3）。例如，它们都拥有一个不对称的 Mn_4XO_4 核心（ $\text{X} = \text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ），簇合物外周配体均主要由羧基提供；簇合物整体均呈电中性，四个锰离子价态均为（III, IV, IV, IV）。电化学性能测试证实三种仿生 Mn_4XO_4 -簇合物（ $\text{X} = \text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ）具有几乎相同的氧化-还原电位（图4），而且与生物OEC类似。这些结果说明含稀土离子的仿生 Mn_4XO_4 -簇合物不仅模拟了生物OEC的几何结构和电子结构，而且模拟了生物OEC的氧化-还原特性。该工作颠覆了人们关于稀土离子无法在结构和性能上替代OEC中钙离子的认知，同时质疑了前人非锰金属离子（如： Ca^{2+} , Y^{3+} , Gd^{3+} ）的Lewis酸碱性调控簇合物氧化-还原电位的观点。新型仿生簇合物的获得为研究光合作用水裂解催化中心结构和机理提供了理想的化学模型，同时使仿生水裂解催化剂研制突破了对钙离子的依赖，为发展稳定、廉价、高效人工光合作用水裂解催化剂奠定了基础，有望为实现利用太阳能和水获取清洁能源（氢能）开辟新途径。

图3：三种仿生Mn₄XO₄-簇合物（X = Ca²⁺/Y³⁺/Gd³⁺）的核心和整体结构比较

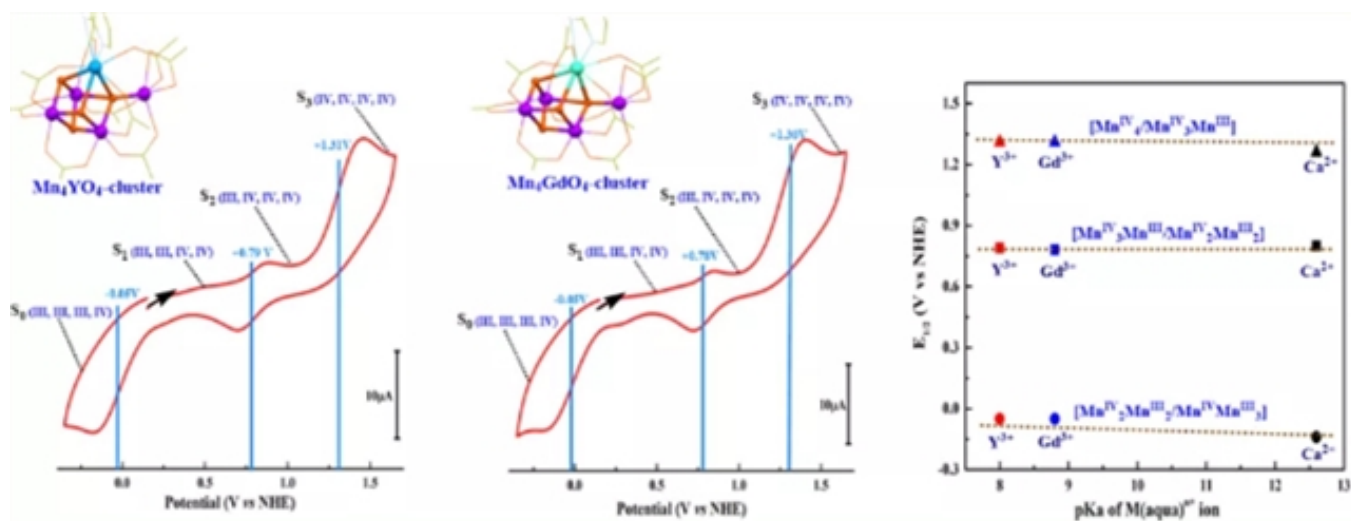


图4：仿生Mn₄XO₄-簇合物的氧化-还原电位及其与非锰金属离子的Lewis酸碱性的关系

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c09085>

作者：张纯喜等 来源：《美国化学会志》

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](https://www.iikx.com)转发