

---

# 水网络辅助质子转移促进钴卟啉电催化析氢

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16901.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！*

水网络辅助质子转移促进钴卟啉电催化析氢。近日，陕西师范大学曹睿教授团队成功表征到冠醚基团可以通过氢键作用吸引水分子，并促进其形成氢键水网络结构；同时，明确了氢键水网络结构可以通过辅助质子的传递进而显著促进电催化析氢反应。

2021年12月15日，该研究以Introducing Water-Network-Assisted Proton Transfer for Boosted Electrocatalytic Hydrogen Evolution with Cobalt Corrole为题，发表在Angew. Chem. Int. Ed.上。

许多重要的生化反应都需要质子的参与，例如，氢化酶催化氢气的氧化或者质子的还原这一可逆化学反应；绿色植物光系统 II 释氧中心的水氧化反应；以及细胞色素 c 氧化酶催化氧气还原等等（图 1a）。在这些反应过程中，质子的传递效率起到了关键的作用。氢键含水网络通常位于这些金属蛋白的活性部位，水分子之间以及水网络与反应中心周围氨基酸残基之间的氢键作用，能协助催化中心的质子转移。同样，质子转移对于人工催化小分子活化反应也至关重要，包括水分解反应（析氢和析氧）、氧气还原反应、二氧化碳还原反应以及氮气还原反应等。然而，与金属蛋白不同，人工合成催化剂很少可以借助水网络辅助质子转移，这是因为通过小分子构建和辨别氢键水网络存在非常大的挑战。

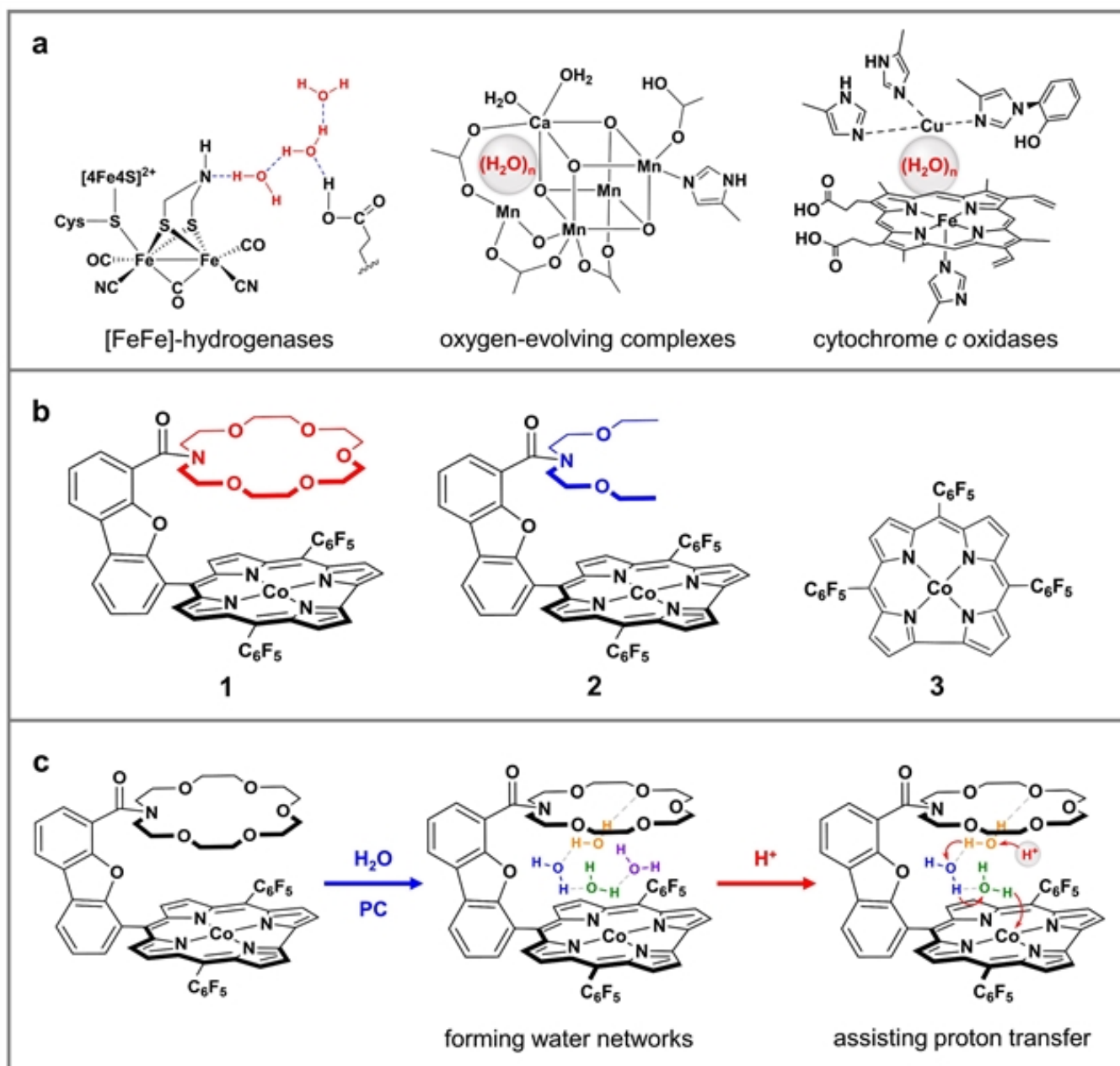


图1：(a) 各种金属蛋白活性部位的氢键含水网络结构。(b) 钴卟啉配合物1, 2和3的分子结构。(c) 1的冠醚基团构建的水网络及其在协助质子转移中的作用。

近日，陕西师范大学曹睿教授团队成功表征到冠醚基团可以通过氢键作用吸引水分子，并促进其形成氢键水网络结构；同时，明确了氢键水网络结构可以通过辅助质子的传递进而显著促进电催化析氢反应。研究人员基于钴卟啉配合物可以有效地催化析氢反应，利用卟啉配体meso位便于修饰各种取代基的特点，以冠醚修饰的钴卟啉配合物1作为电催化析氢催化剂模型以及不含冠醚基团的钴卟啉配合物2和3作为对照化合物（图1b）。通过核磁、单晶衍射以及红外光谱，证明钴卟啉配合物1的冠醚基团可以促使氢键水网络结构的形成，并结合电化学手段，对氢键水网络结构促进质子传递在电催化析氢反应中的作用进行了深入的研究（图1c）。该研究工作主要成果如下：

第一，通过X-射线单晶衍射、<sup>1</sup>H NMR 和 DOSY

---

NMR核磁共振光谱以及红外光谱证明了氢键水网络的形成。<sup>1</sup> 的单晶结构显示，冠醚基团附在配体骨架上，并置于 Co 离子的上方。通过强氢键作用，水分子位于冠醚中（图 2a 和 2b），证明了 <sup>1</sup> 中的冠醚单元具有抓取水分子的作用。接下来，<sup>1</sup> 的冠醚单元可以在溶液状态下抓取水分子。氘代碳酸丙烯酯（d-PC）中的 NMR 研究表明，添加 0.5% 的水后，冠醚 <sup>1</sup>H 信号发生微小但明显的位移（图 2 c 和 2d）。重要的是，水 <sup>1</sup>H 信号向低场方向移动了 0.18 ppm，表明水的 H 原子在与冠醚形成氢键时发生了去屏蔽。DOSY NMR 分析表明，水在 PC 中的扩散系数随着 <sup>1</sup> 的增加而减少（图 2e）：水的扩散系数变得接近 1。含微量水的氘化氯仿（CDCl<sub>3</sub>）的红外光谱在 3606 和 3691 cm<sup>-1</sup> 处出现两个尖峰。加入 <sup>1</sup> 后，一个新的宽峰在 3509 cm<sup>-1</sup> 处出现。这些光谱信息都表明了氢键水网络的形成。

---

图2：钴卟啉配合物 1 的晶体结构 (a) 及冠醚和水分子之间的氢键 (b)。(c) 钴卟啉配合物 1 中加入 0.5% (上) 和 5% (下) 水的  $^1\text{H}$  NMR。(d) 钴卟啉配合物 1 中冠醚部分加入 0.5% (上) 和 5% (下) 水的  $^1\text{H}$  NMR。(e) 钴卟啉配合物 1 中加入 5% 水的 DOSY NMR 核磁共振谱。

第二，以苯甲酸为质子源时，水的加入大大提高了 1 的电催化析氢效率，而无冠醚对照化合物 2 和 3 的催化活性提高很小 (图 3a, 3b, 3c, 3d)。相同条件下，1 的电催化析氢 TOF<sub>max</sub> 值比 2 和 3 的大一个数量级 (图 3e)。以其他酸为质子源时，水的加入对 1 电催化析氢效率的影响依然远大于 2 和 3 (图 3f)。添加额外的 18-冠-6-醚以吸引水分子，加入钾离子或 N-苄基-N-丁胺以占据 1 的冠醚基团这些抑制实验进一步证实了水分子氢键网络结构协助质子转移的关键作用 (图 4)。

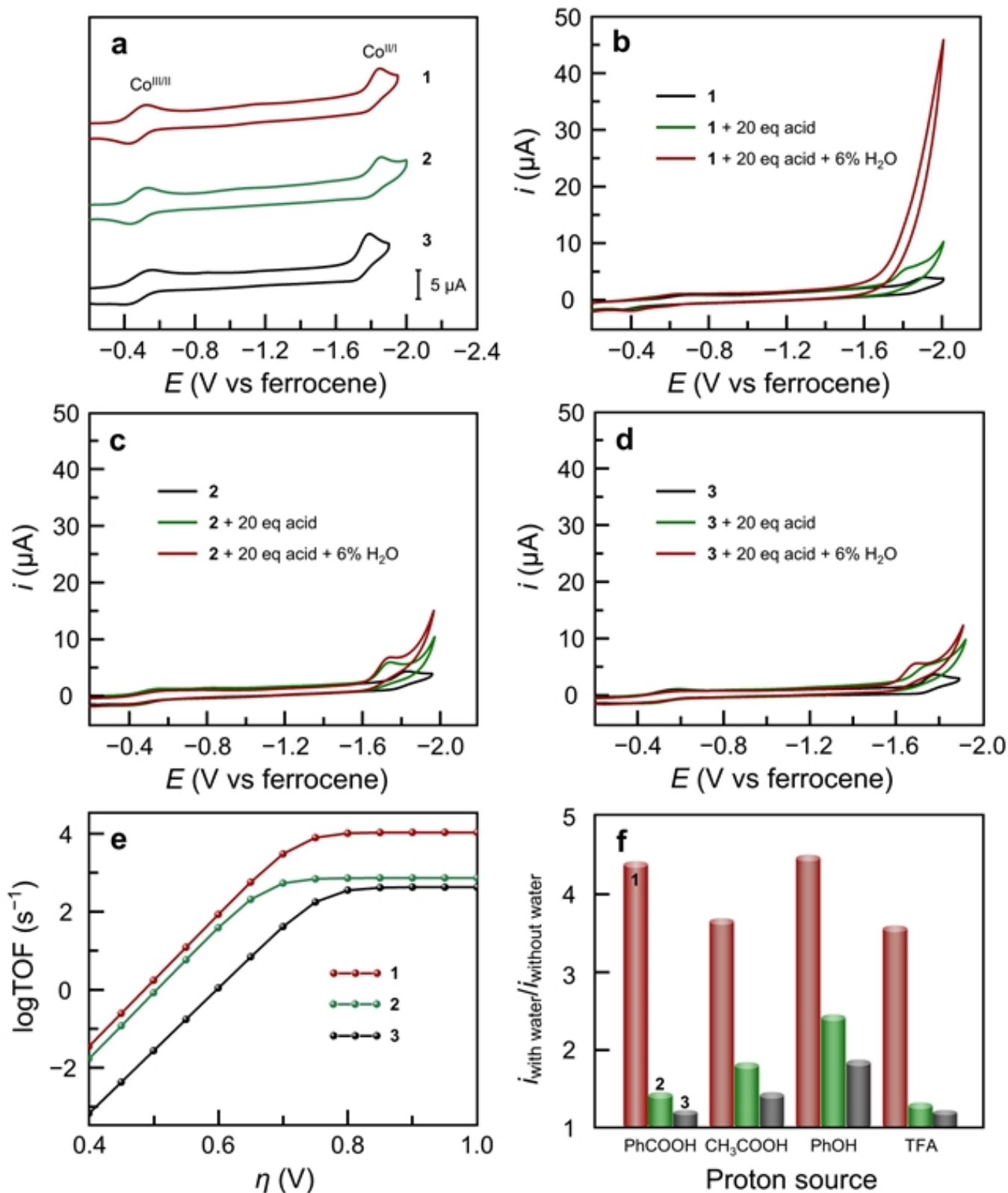


图3：钴卟啉配合物 1, 2 和 3 的循环伏安曲线 (a)。1, 2, 3 中加入 20 当量的苯甲酸，然后添加 6.0% 水的电催化循环伏安曲线 (b-d)。(e) 1, 2, 和 3 的 TOF 对比。(f) 当使用不同的酸作为质子源时，1, 2, 和 3 在有水和无水时，催化电流增加倍数的对比。

---

图4：加入额外的18-冠-6醚（a）、钾离子（b）和NBBA（c）后对1催化析氢反应的抑制实验。

这项工作证明了冠醚基团可以促进氢键水分子网络结构的形成及其协助质子转移对提高电催化析氢反应的显著作用（图5）。这种提高质子转移效率的策略对于人为调控许多其他涉及质子转移的催化小分子活化反应具有重要的科学意义和价值。

# Boosting Hydrogen Evolution Reaction via Water-Network-Assisted Proton Transfer

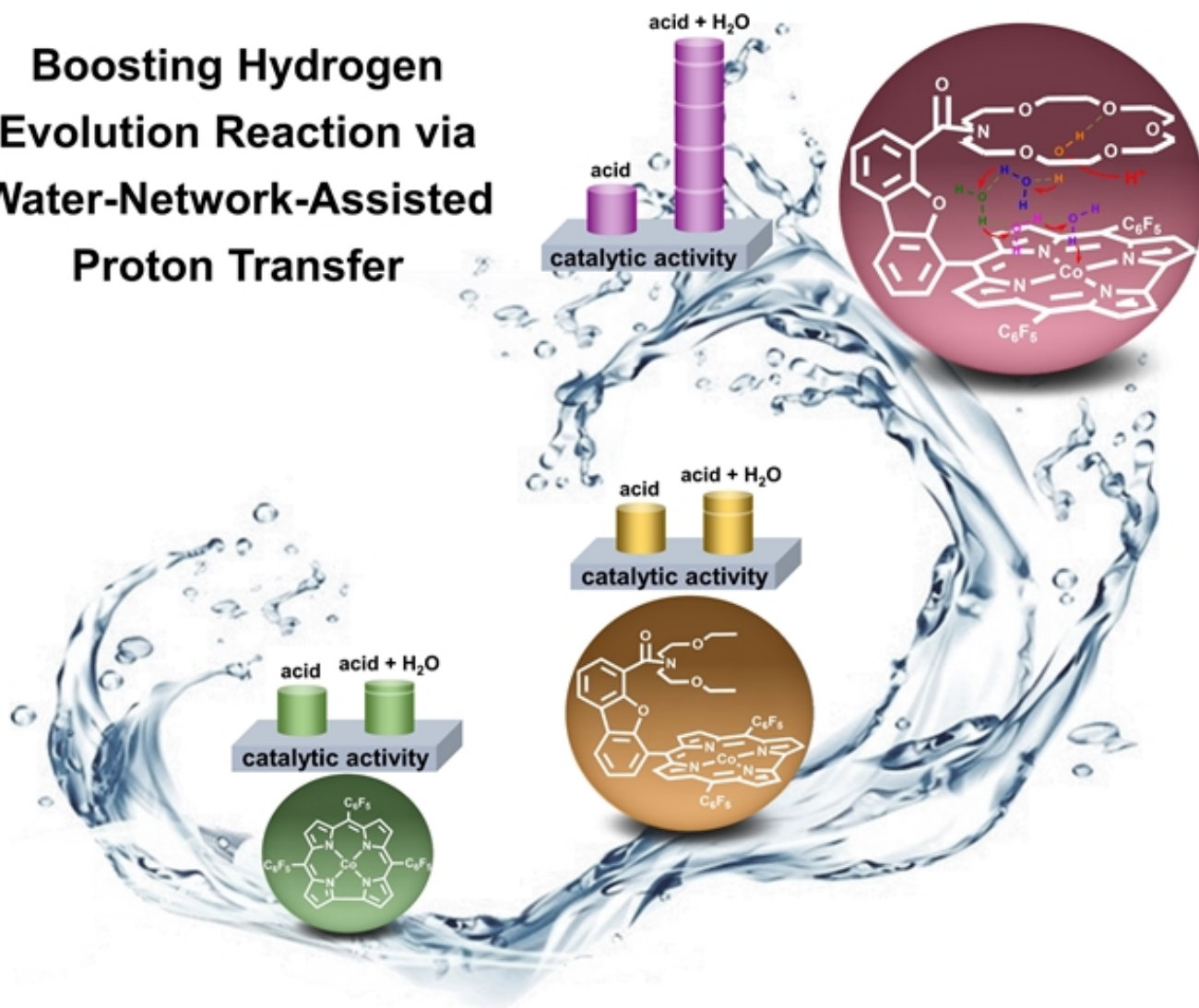


图5

(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202114310>

作者：曹睿等 来源：《德国应用化学》

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://iikx.com)转发