

---

# 首次！南京大学开发双氮功能配位聚合物固氮催化剂

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21251.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！*

首次!南京大学开发双氮功能配位聚合物固氮催化剂。北京时间2022年12月16日，南京大学化学化工学院左景林、金钟、马晶、黎书华等研究团队在Nature Chemistry期刊发表新研究，题为Photocatalytic nitrogen fixation under an ambient atmosphere using a porous coordination polymer with bridging dinitrogen anions。

该工作首次开发和研究了基于温和条件下具有明确分子活性位点的双氮功能配位聚合物固氮催化剂，为配合物型分子催化剂在光合固氮研究与应用提供了新的研究思路和理论依据。

该论文共同第一作者为熊衍、李邦和顾玉明，阎桐和倪志刚参与了本研究工作。

氮气分子由于其叁键的键解离能大，因此具有高度稳定性且不易被还原。氮气转化生成工业产品(如氨、胍类等)具有重要的社会效益和经济价值，氮气活化是一个充满挑战和机遇的研究方向。受生物固氮酶启发，针对固氮还原的分子催化研究有两个必要条件：a)分子中心具有变价金属，此类变价金属为不饱和配位;b)需提供足够充分的电子和质子。

鉴于此，近日南京大学化学化工学院左景林、金钟、马晶、黎书华等研究团队密切合作，成功制备了一类具有双氮负离子配位、金属锌为中心离子、稳定D-A-D夹心结构的电荷转移金属配合物材料NJUZ-1。通过对NJUZ-1进行单晶结构、红外、拉曼、顺磁共振等表征和同位素交换实验，证明了该多孔金属配位聚合物存在明确的双氮配体，而游离的电子受体TCNQ以氢键和 $\pi$ - $\pi$ 作用平行嵌入电子给体TTF夹层之中，形成稳定的夹心结构。

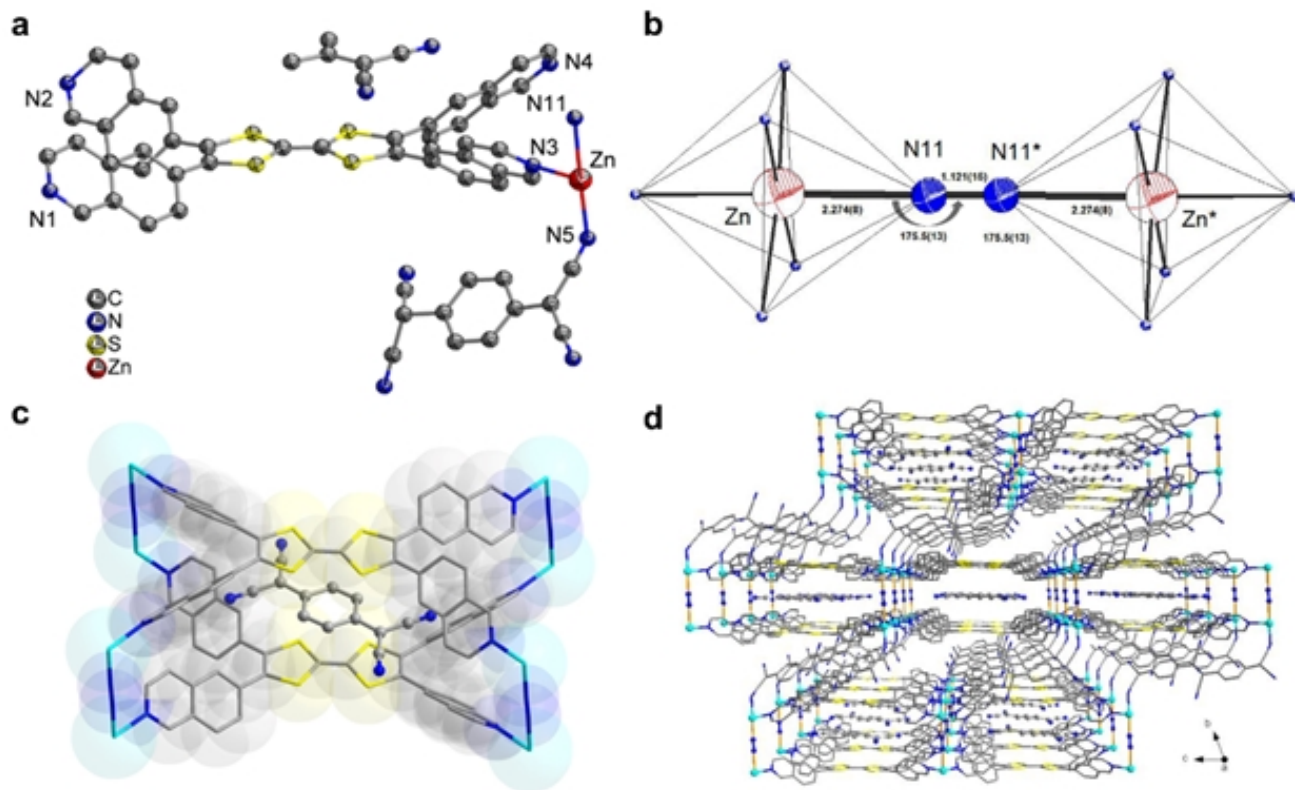


图1：NJUZ-1晶体结构

不同物化表征结果表明NJUZ-1具有优异的光吸收特性和氮气吸附能力。光催化固氮实验结果表明NJUZ-1双氮配位聚合物具有优异的固氮性能，尤其是能够将空气中的氮气光催化还原为氨，同时该催化剂拥有优异的催化稳定性。进一步对长时间催化反应后的催化剂结构和物性分析，证实该催化剂本身具有良好的物性和结构稳定性。

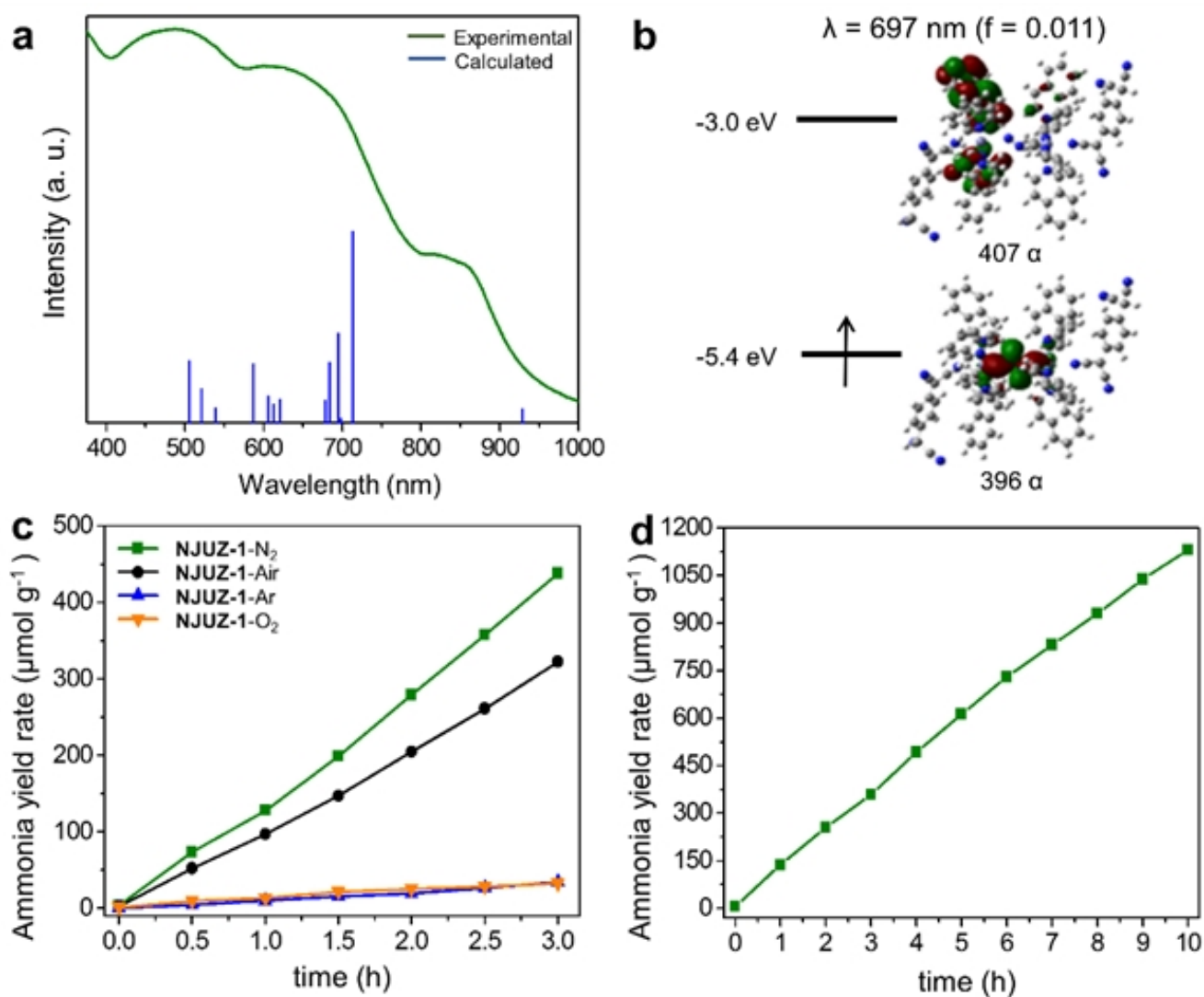


图2：NJUZ-1光吸收和光催化固氮性能

理论与实验研究表明，NJUZ-1吸光后通过TTF-TCNQ分子内和金属到配体(MLCT)产生电荷转移，促进了电子空穴对的分离，进而提供电子催化转化氮气为氨。

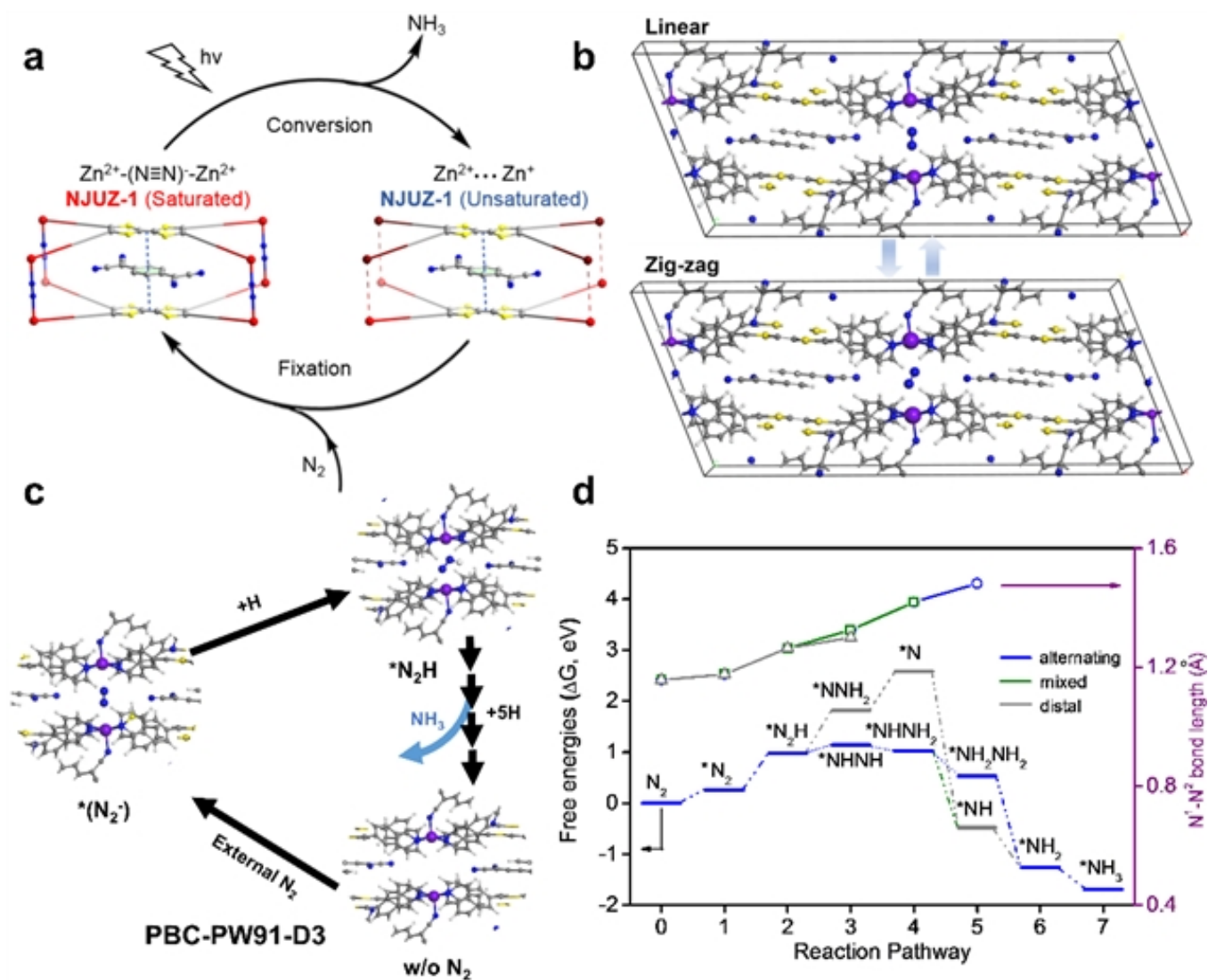


图3：NJUZ-1固氮过程及可能的反应路径

对其催化过程和机理研究表明，NJUZ-1的配位单元 $\{Zn^{2+}-(N \equiv N) - -Zn^{2+}\}$ 作为催化位点，通过产氨脱氨过程形成具有三维骨架结构支撑的稳定不饱和配位的 $[Zn^{2+} \cdots Zn^{+}]$ 中间体，随后 $[Zn^{2+} \cdots Zn^{+}]$ 中间体被外界氮气重新填充为 $\{Zn^{2+}-(N \equiv N) - -Zn^{2+}\}$ 配位饱和状态。该固氮过程类似于Mars-van Krevelen (MvK)过程。理论研究表明总体反应路径可能经过质子化的 $*N_2H$ 逐步形成 $*NHNH$ 、 $*NHNH_2$ 和 $*NH_2NH_2$ 的交替路径，最终生成 $NH_3$ 。

该工作首次开发和研究了基于温和条件下具有明确分子活性位点的双氮功能配位聚合物固氮催化剂，为配合物型分子催化剂在光合固氮研究与应用提供了新的研究思路和理论依据。

以上研究工作获得了国家重点研发计划、国家自然科学基金、江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金、中央高校专项、配位化学国家重点实验室、介观化学教育部重点实验室、人工微结构科学与技术协同创新中心等的支持或者资助。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-022-01088-8>

作者：左景林等 来源：《自然—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://www.iikx.com)转发