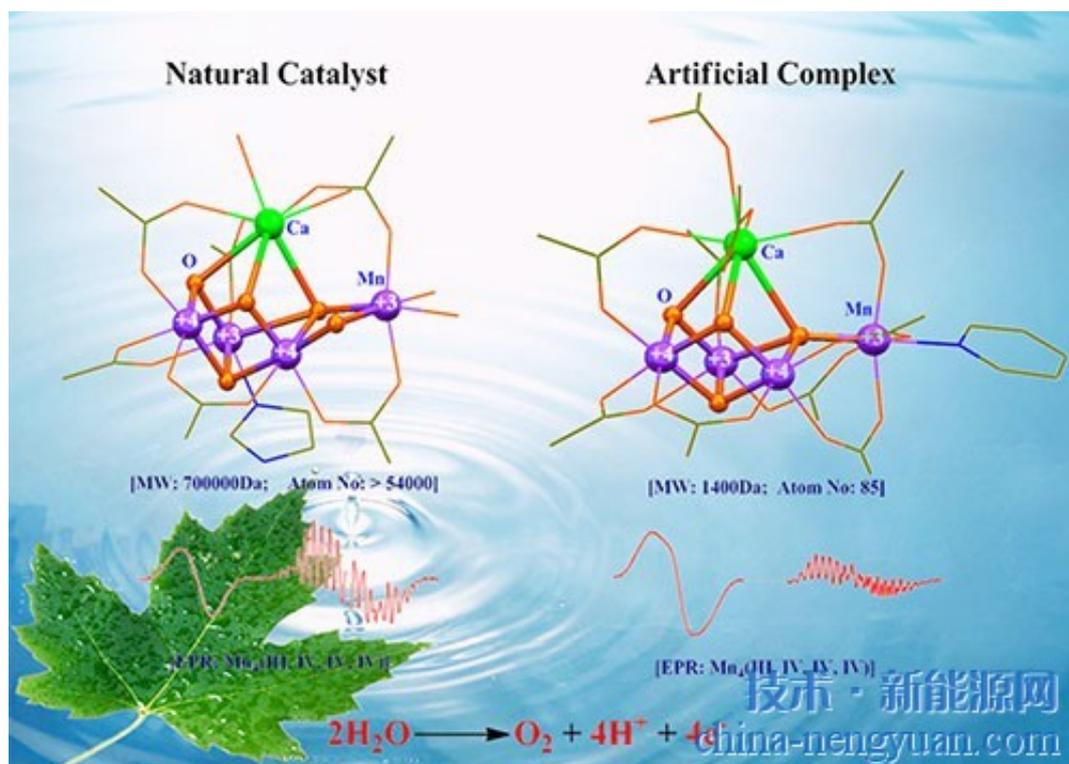


化学所人工模拟光合作用水裂解催化中心研究获重要进展



利用太阳能将水裂解获得电子和质子产生电能和氢能，被认为是解决人类社会面临的能源危机和环境污染问题的一个理想途径。自然界光合生物经过数十亿年的进化，形成的光系统II水裂解催化中心是目前人类所知唯一能够利用太阳能高效、安全将水裂解，释放出氧气，并获得电子和质子的生物催化剂。人工模拟这一生物水裂解中心的结构和功能，不仅对认识这一自然界重要催化剂的微观本质具有重要的科学意义，而且具有重要的应用价值，同时也是极具挑战性的重大科学前沿。

最近光系统II高分辨率晶体结构研究揭示，生物水裂解催化中心是由四个Mn离子和一个Ca离子通过多个 μ -O₂- 构成的不对称Mn₄Ca簇，其外周主要由羧基和水分子提供配体。

光系统II水裂解催化中心的结构为人工光合作用的水裂解催化剂的模拟提供了理想的蓝图，但如何人工模拟该催化中心是个极具挑战的科学难题，存在一系列关键科学问题，如：1）如何将碱土金属离子（Ca²⁺或Sr²⁺）通过 μ -O₂-桥与Mn离子结合，从而形成MnCaO或MnSrO的异核金属簇合物；2）如何合成不对称的Mn₄Ca骨架结构；3）如何模拟Mn₄Ca簇周围的蛋白质配体环境（羧基、水和咪唑环）；4）生物水裂解催化中心具有很高的氧化性（氧化电位达+0.8~+1.0V），如何在化学体系合成如此高氧化性的催化剂尚是个未解之谜。由于这些问题的存在，导致人工模拟生物水裂解催化中心的研究一直难以取得突破，进展非常缓慢。

中国科学院化学研究所光化学实验室光生物小组科研人员自1997年以来一直从事光合作用水裂解催化中心的结构和机理研究，并在1999年成功预测出该催化中心的关键辅基Ca离子的结合方式（Chin. Sci. Bull. 1999, 44, 2209-2215）。

2000年以来，借助低温电子顺磁共振（EPR）对水裂解过程中电子和质子转移及金属催化中心结构变化规律开展了系列研究（Biochemistry 2003, 42, 8066-8076; Biochemistry 2004, 43, 13787-13795; Biochim. Biophys. Acta, 2006, 1757, 781-786; Biochim. Biophys. Acta 2007, 1767, 493-499; Biochim. Biophys. Acta 2008, 1777, 1109-1115; Photosyn. Res., 2009, 99:127-138; Biochim. Biophys. Acta 2010, 1797, 339-346; Biochim. Biophys. Acta 2010, 1797, 1421-1427; J. Photochem. Photobiol. B 2014, 138, 249-255）近年，该课题组基于前期对生物水裂解催化中心的深刻认识，开展了人工模拟光合作用研究，并先后合成得到MnO簇、MnSrO和MnCaO等系列金属簇合物（Chin. Sci. Bull. 2013, 58, 3213-3216; Chem. Commun. 2014, 50, 9263-9265; Dalton Trans. 2015, 44, 4431-4435）。

这些工作从实验上解决了Ca/Sr离子难以与Mn离子通过桥 μ -O₂-连接的难题，同时也找到如何通过控制外围配体来稳定高价Mn簇合物的方法。

近期，科研人员获得重要突破，成功合成得到了新型Mn₄Ca簇合物。这类化合物是迄今为止所有人工模拟物中与生物水裂解催化中心结构最为接近的模拟物，它不仅很好模拟了不对称的Mn₄Ca簇核心结构，而且模拟了其生物配体环境。该模拟物中四个Mn离子的价态（+3，+3，+4，+4）与生物水裂解催化中心完全一致，其氧化-还原特性、电子顺磁特性及化学反应特性方面也均与生物水裂解催化剂类似，而且同样具有催化水裂解的催化功能。

这类模拟物的获得是人工光合作用研究的重大突破，它对研究自然界光系统II水裂解中心的结构和水裂解机理有重要的参考价值，同时也可能对今后制备廉价、高效的人工水裂解催化剂有重要的科学意义和应用价值，有望为人类利用太阳能和水产生清洁能源开辟新途径。相关研究成果发表在《科学》（Science，2015，348，690-693）上。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/77016.html>