

理解光合作用光系统 II-利用瞬态吸收研究分子三联体光引发电荷转移反应

简介

植物在阳光下生活，繁衍生息和生存的能力，为理解和模仿这一太阳能生产过程提供了无与伦比的动力。科学家对光系统 II 进行了长期的研究，渴望利用它旺盛的潜力。吸收的阳光会产生一系列质子耦合电子转移 (PCET)，这些能量将能量汇聚到植物中以用于合成食物。爱丁堡仪器 LP980 瞬态吸收（闪光光解）光谱仪是世界上唯一商业化集成系统，具有双检测器选件，可直接测量这类能量和电子转移所需的动力学和光谱学信息，非常适合太阳能作用机制研究。



图 1: 爱丁堡仪器 LP980 瞬态吸收光谱仪

研究

在瑞士巴塞尔大学对电子和能量转移机理进行了启发性的光化学研究，并首次利用瞬态吸收研究了光诱导的长距离的电子转移，以及分子三联体中的受体质子化和供体去质子化，旨在模仿光系统 II (PSII)。

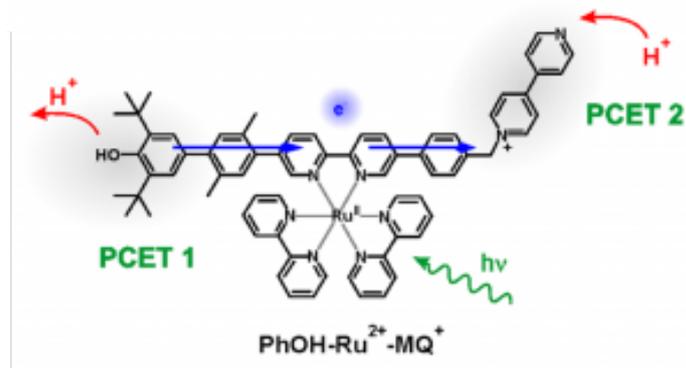


图2: 研究的模拟三重态光系统II (PSII) 的分子三联体显示了多个质子耦合电子转移 (PCET) 和长距离电子转移。

这些研究人员系统地设计了一个分子三联体, 使其行为类似于 PSII。苯酚供体 (酪氨酸 Z 模仿体), 与 Ru (II) 敏化剂 (P680 模仿体) 连接, 还与单季铵盐受体 (质体醌 B 模仿体) 连接。 Ru (II) 敏化剂的光激发会像 PSII 中的 P680 一样引发该过程, 并产生金属-配体电荷转移 (MLCT) 激发态 (图 2)。然后, 在苯酚供体 (PCET 1) 上发生 PCET 反应, 生成苯氧基, 并进行长距离电子转移至单季铵盐, 随后发生 PCET 反应 (PCET 2)。通过改变溶剂, 并利用 ICCD 和 PMT 检测器的瞬态吸收光谱分别研究光生自由基光谱和寿命, 并将其与电化学光谱进行比较, 以证明光引发瞬态光谱中存在的自由基种类, 研究人员能够证明多步 PCET 和远距离电子转移反应的发生 (图 3)。

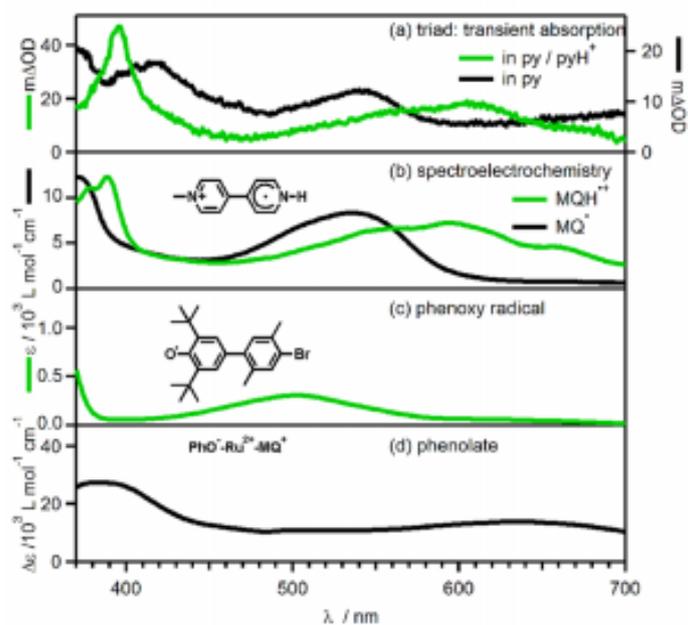


图3: (A) 分子三重态的光引发瞬态吸收光谱, (B) 单季铵化合物的电化学光谱, (C) 苯氧基自由基的吸收, 以及 (D) 显示酚盐吸收的示差光谱。

小结

这项研究强调了设计独特的分子体系结构如何能够洞察自然界有效地收集和存储太阳能以及避免电荷积聚的能力; 这些质子耦合的电子转移过程可以通过爱丁堡仪器 LP980 瞬态吸收光谱仪直接研究。

原文链接: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.7b08761>

图片源自 *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 13308-13311.