

► 韩娟娟

(分析测试中心质谱组 Email:hjj@iccas.ac.cn)

光合作用水裂解催化中心（又称放氧中心，OEC）是一个独特的 Mn_4CaO_5 异核金属氧化物团簇，作为自然界中唯一能高效、温和地将水催化裂解为氧气、质子和电子的生物催化剂，阐明其反应机理（尤其是 O-O 键形成机制）对理解自然光合作用及发展人工催化剂具有重要的科学意义。然而，该团簇及其反应中间体对水、温度等环境因素极为敏感，这为实时、原位表征带来了巨大挑战。

基于这些问题，我们开发了高分辨质谱实时监测联用装置，通过超高分辨率和质量准确度，精准追踪反应中间体、解析产物结构，并揭示反应路径。为催化机理研究提供了一种具有超高分辨率、超高质量精度和“原位”捕获能力的强大工具。

傅里叶变换离子回旋共振质谱（FT-ICR-MS）可在单次分析中区分质荷比差异极小（如小于 0.001 Da）的离子，结合电喷雾电离源（ESI）的“软”电离特性，能够将反应体系中的离子近乎原位地转移至气相并进行精确测量。这使得复杂反应混合物中目标中间体的直接检测与鉴定成为可能。通过精确测定离子的质荷比，可推断其元素组成，从而为复杂样品的分子组成解析提供了技术支撑。

一、仪器原理和分析方法

傅立叶变换离子回旋共振质谱仪（FT-ICR-MS）是一种利用离子在超导磁场中回旋频率差异进行质量分析的高性能仪器，通过傅里叶变换将离子信号转换为质谱图。结合 ESI 离子源，适用于复杂样品有机物的精确分析，其应用领域涵盖医药、环境科学、食品安全及生命科学等。

1.1 FT-ICR-ESI-MS 的基本原理

(1) 电喷雾电离源（ESI）：ESI 是一种“软”电离技术，能够在接近常温常压的条件下，将溶液中的离子或中性分子转化为气相离子，并保持其原有的结构和化学状态。这对于将反应液中的中间体“无损”地转移到质谱仪中进行分析至关重要。

(2) 离子捕获：离子被引入超高真空环境下的 ICR 池（Penning Trap），在

强磁场（通常为 3~15 Tesla）作用下做回旋运动。

（3）回旋共振：离子在磁场中的回旋频率（ ω ）与其质荷比（ m/z ）相关，通过测量频率可确定离子的质量。

（4）傅里叶变换检测：离子回旋运动产生的微弱电流信号被检测，并通过傅里叶变换转换为质谱图，实现高分辨率质量分析。

1.2 分析方法

被测样品来源于化学研究所光化学实验室张纯喜团队合成的一系列仿生簇合物。在开始实验之前，用干燥的乙腈冲洗注射器和取样管，保证进样系统为无水环境，所有样品均溶于无水乙腈中进行质谱分析测试。

二、结果与讨论

为确定最佳检测条件，系统性优化了关键实验参数，包括溶剂的选择、团簇浓度、干燥气温度、雾化气压力和毛细管电压。由于该团簇是水的催化剂，对水敏感，在开始实验之前，用干燥的乙腈彻底清洗注射器和取样管，将所有样品溶解在无水乙腈中进行质谱测试。确定簇合物的溶液浓度为 50 μmol ，避免浓度过高产生离子抑制。优化干燥气温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ ，确保液滴完全蒸发，有效去除溶剂分子，减少簇合物间非特异性结合。雾化气压力过高可能导致加和离子解离，过低则影响离子化效率，需要通过实验确定最佳压力范围。毛细管电压建议设置在 3000~3500 V 之间。通过系统优化上述参数，可显著提高团簇离子在 FT-ICR-ESI 中的稳定性和检测灵敏度，测试结果如图 1 所示。该方法无需繁琐前处理，能保留反应液中离子的原始状态。

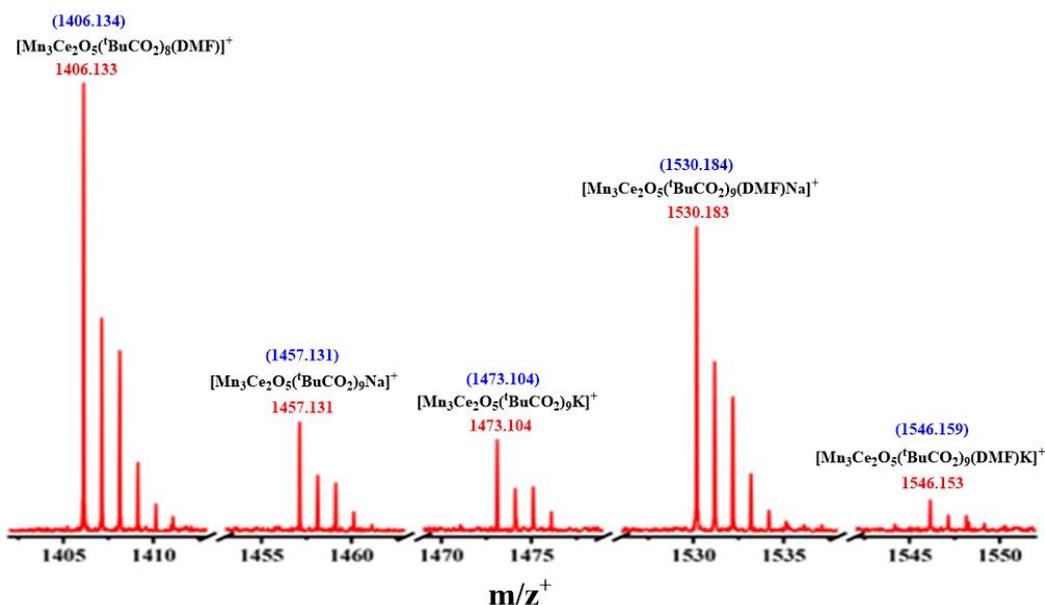


图 1、簇合物的 FT-ICR-ESI-MS 测试全谱^[3]

高分辨质谱（图 1）分析表明，该团簇在有机溶剂中可以与中性配体和 Na^+ 、 K^+ 形成一系列的复合物，通过其精确质量数精准鉴定出复合物中团簇与中性配体的比值，证实该团簇在溶液中的存在形式。

为了进一步表征水裂解催化过程中 O-O 键形成的机理，在仿生 $\text{Mn}_4\text{Ce}_2\text{O}_5^-$ 簇合物溶液中加入 H_2^{18}O ，通过高分辨质谱跟踪该簇合物中的 O 原子与 ^{18}O 的同位素交换，测试结果如图 2 所示。

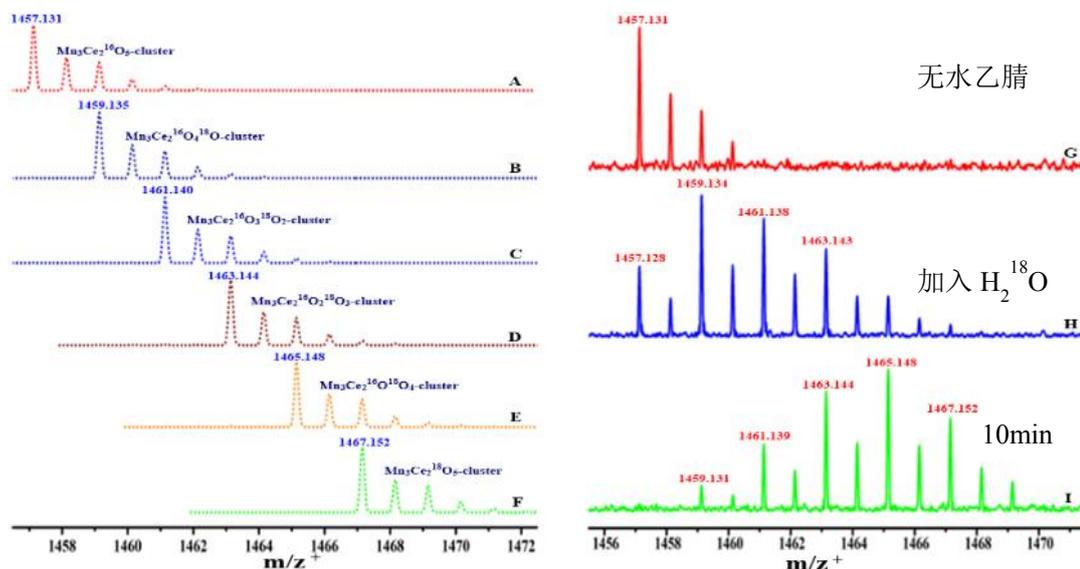


图 2、水裂解催化过程中 $\text{Mn}_4\text{Ce}_2\text{O}_5^-$ 簇合物与 H_2^{18}O 的同位素交换质谱图

高分辨质谱结果表明，仿生簇合物中的氧化桥是可交换的，并且可以在乙腈

溶液中被 H_2^{18}O 的同位素氧快速取代。同位素交换质谱表明在 OEC 的催化转换过程中，氧化桥可能直接参与 O-O 键的形成。这些结果也为人工光合作用中高效水分解催化剂的开发提供了重要的实验证据。

三、结论

利用 FT-ICR-ESI-MS 表征新型仿生 $\text{Mn}_4\text{Ce}_2\text{O}_5^-$ 簇合物，不仅为理解生物和人工 OEC 的构效关系和催化机理提供了化学证据，也为发展新型仿生水裂解催化剂提供了新线索。

参考文献:

1. Chen, C.; et al., A synthetic model for the oxygen-evolving complex in Sr^{2+} -containing photosystem II. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 9263.
2. Zhang, C.; et al., A synthetic Mn_4Ca -cluster mimicking the oxygen-evolving center of photosynthesis. *Science*, **2015**, *348*, 690.
3. Chen, Y.; et al., Synthetic $\text{Mn}_3\text{Ce}_2\text{O}_5$ -Cluster Mimicking the Structure and Function of the Oxygen-Evolving Center in Photosynthesis. *ChemSusChem.*, **2024**, *17*, e202401031.
4. Chen, C.; et al., Artificial Mn_4SrO_4 -Cluster Mimicking the Structural Changes of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 41012.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!