从自然光合作用到人工光合作用

张纯喜*

中国科学院化学研究所光化学实验室, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: chunxizhang@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-04-04; 接受日期: 2016-06-28; 网络版发表日期: 2016-09-06

国家自然科学基金(编号: 20403024, 30570423, 20973186, 31070216, 91427303)资助项目

摘要 光合作用的光系统II (PSII)是自然界唯一能够利用太阳能高效、安全将水裂解,获得电子、质子并释放出氧气的生物系统,对其结构和微观原理的研究一直是光合作用研究领域的热点和难点. 2011年以来PSII的晶体结构研究取得突破性进展,其核心色素、辅基及水裂解催化中心(OEC)的空间结构均已被揭示,这为人工光合作用研究提供了重要的依据. 最近本课题组成功合成出结构和理化性能均与生物OEC类似的人工Mn₄Ca-簇合物. 这些进展为今后人工光合作用探索利用太阳能和水制备清洁能源的研究奠定了重要基础. 本文对生物光系统II和人工光合作用的最近研究进展进行了评述.

关键词 光系统II, 光化学反应, 水裂解反应, 人工光合作用, Mn₄Ca-簇合物

1 引言

自然界光合作用中利用太阳能将水和CO₂转换为氧气和碳水化合物的过程是地球上最重要的能量转换和物质转换过程,它为包括人类在内的几乎所有生物提供赖以生存的物质基础和能源基础. 光系统II (PSII)的水裂解反应是整个光合作用的源头,它源源不断地从水中提取电子和质子. 对PSII的结构和微观原理及其人工模拟的研究一直是生物学、化学、物理学等交叉学科的重要科学前沿,这方面的研究不仅对认识这一复杂而重要的生命过程的微观本质具有重要的科学意义,同时也对探索人工高效利用太阳能、解决人类面临的能源问题和环境污染问题具有重要及潜在的应用价值^[1-6].

2 PSII的结构和光能高效转换原理

PSII是由20多个蛋白质亚基、大量色素分子和辅基组成的色素-蛋白复合体^[6,7]. 2001年Zouni等^[8]首次报道了3.8 Å分辨率的PSII晶体结构数据,并揭示出PSII大部分蛋白和色素分子的空间结构. 随后10多年间,不断有不同分辨率的PSII晶体结构数据被报道^[9-13]. 但由于晶体结构测定所用X射线对水裂解催化中心(OEC)的结构具有明显的破坏作用^[14,15],因此人们对PSII关键组分OEC的结构认识进展缓慢,直到2011年Umena等^[16]通过提高PSII的晶体强度和晶体尺寸,减少X射线对晶体的实际照射时间,才首次揭示出OEC的核心及其配体环境等详细的结构信息.

PSII整体(二聚体)的结构^[10]如图1(a)所示,其核心主要色素和辅基空间排布见图1(b). PSII的核心含有4

引用格式: 张纯喜. 从自然光合作用到人工光合作用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1101-1109
Zhang C. From natural photosynthesis to artificial photosynthesis. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1101-1109, doi: [10.1360/N032016-00073](https://doi.org/10.1360/N032016-00073)

图1 PSII整体结构^[10](a)和核心辅基空间排布(b)(网络版彩图)

个叶绿素分子、2个去镁叶绿素分子、2个质体醌分子(Q_A 、 Q_B)、1个非血红素Fe离子(与4个组氨酸的咪唑环和1个 HCO_3^-/CO_3^{2-} 配位),它们排布成近似左右对称的两条电子转移链。酪氨酸Z(TyrZ)和OEC是水裂解反应的关键组分^[17-19]。

PSII在光激发下发生原初光化学反应,电子沿图1(b)的左侧电子传递链传递,形成正离子自由基(P_{680}^+)和负离子自由基($Pheo^-$)^[2]。其中, $Pheo^-$ 具有很强的还原性(还原电位为 -0.42 eV),它推动受体侧非血红素Fe催化质体醌 Q_B 的还原反应; P_{680}^+ 具有很高的氧化性(氧化电位可达 $+1.2$ eV),可驱动OEC催化水裂解反应。目前人们对PSII核心色素之间的原初光化学反应已经有了较明确的认识^[2,20-23]。

TyrZ和 Q_A 是PSII中担负调控快速(~ 3 ps)原初光化学反应(单电子反应)和缓慢($\sim ms$)催化反应(包括给体侧四电子、四质子的水催化裂解反应和受体侧两电子、两质子的醌催化还原反应)。在活性PSII中,TyrZ和 Q_A 中间态($TyrZ^{\cdot-}$ 和 $Q_A^{\cdot-}$)寿命短且缺乏特征的光谱,因此难以对它进行深入研究。Zhang等^[24-27]利用液氮温度电子顺磁共振(EPR)技术,通过原位诱导、原位探测的方法成功在活性PSII中探测到TyrZ和 Q_A 中间体(图2),为深入研究TyrZ和 Q_A 的调控机理提供了依据。

对TyrZ调控水裂解机理的系列研究发现,在活性PSII中TyrZ位于疏水蛋白环境中^[28,29],这与前人普遍认同的TyrZ与底物 H_2O 直接作用的观点明显不同^[30,31]。2007年本课题组提出TyrZ与相邻组氨酸190(His₁₉₀)之间存在强氢键(又称low-barrier hydrogen bond, LBHB)

的学术观点,并提出了通过TyrZ与His₁₉₀之间氢键强度的强弱变化来调控水裂解的机理模型^[32](图3)。TyrZ与His₁₉₀之间存在强氢键的预测被2011年的PSII晶体数据所证实^[16]。

在对 Q_A 的调控机理研究中发现, Q_A 与组氨酸214(His₂₁₄)之间氢键强度也可能发生类似强弱变化从而调控光反应和醌催化还原反应^[33,34]。根据这些研究结果,可以得出TyrZ和 Q_A 调控光反应和两侧催化反应的机理模型(图4)。

在图4中,给体侧(左侧)TyrZ与His₁₉₀之间的氢键强度经历“强 $\rightarrow$ 弱 $\rightarrow$ 强”变化,受体侧(右侧) Q_A 与His₂₁₄之间的氢键强度经历“弱 $\rightarrow$ 强 $\rightarrow$ 弱”变化。由于强氢键向弱氢键转变过程中可以释放10~20 kcal/mol的能量,能有效稳定高活性中间体,从而可明显降低反应的活化

图2 活性PSII中TyrZ $^{\cdot-}$ 和 $Q_A^{\cdot-}$ 的EPR信号^[25](网络版彩图)

图3 TyrZ调控水裂解的机理模型^[32] (网络版彩图)

图4 PSII 两侧氢键调控光反应和催化反应的机理模型(网络版彩图)

能^[35-37]. 图4中PSII两侧的氢键强度变化能够保证电子源源不断地从给体侧向受体侧传递, 避免电子逆向传递, 从而防止电荷复合的发生, 所以能够维持高效的光能转换. PSII中这种氢键调控规律对改进人工光合作用体系、提高光能转换效率具有重要的参考价值.

3 PSII的水裂解催化中心

OEC是PSII的最关键组分, 也是自然界能高效、安全将水裂解, 获得电子、质子, 并释放出氧气的唯一生物催化剂, 对其结构和催化原理的研究一直是光合作用研究领域最受关注的热点和难点^[1,6]. 早在30多年前, 已知道它由4个Mn离子、1个Ca离子和1个卤素Cl离子组成^[38]. 其中, Ca离子可被Sr离子替换^[39]. 20世纪末, 依据EPR、延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)等

光谱和理论研究提出了多种OEC的结构模型^[31,40,41], 但均难以合理解释Ca离子的功能. 1999年, 本课题组^[42]基于理论和结构分析提出, OEC中的关键辅基Ca离子通过3个氧桥(μ-O)、2个羧基与Mn₄簇结合的结构模型(图5(a)). 2011年, Shen课题组^[16,43]报道了1.9 Å分辨率PSII晶体结构, 首次揭示出OEC的核心骨架及其配体环境的详细结构(图5(b)). OEC的核心骨架含有4个Mn离子和1个Ca离子, 它们通过5个μ-O连接成不对称的Mn₄CaO₅簇. OEC的外围配体由6个羧基、1个咪唑环和4个水分子提供, 这些配体进一步与周围蛋白环境通过氢键相互作用^[16,44]. 在此结构中, Ca离子通过3个μ-O桥、2个羧基与Mn₄簇结合, 该结构特征证实了我们于1999年提出的OEC中关键辅基Ca离子的结合模式^[42]. 图5(a)模型是众多模型中唯一一例成功预测出OEC的关键辅基Ca离子的结合模式.

在水氧化过程中, OEC催化中心经历5种不同的状态(分别是S₀、S₁、S₂、S₃、S₄态, 图6)^[45,46]. 其中, S₀态是水氧化的起始态; S₁态是黑暗稳定态; S₂和S₃态为高氧化态; S₄态是一个瞬态, 它能够很快释放氧气并结合水分子而恢复到S₀态. 在催化循环过程中, 伴随着电子、质子的转移和释放^[47], 4个Mn离子的价态和OEC自身空间结构都会发生变化^[46,48,49]. 4个Mn离子的价态分别是S₀(+3, +3, +3, +4)、S₁(+3, +3, +4, +4)、S₂(+3, +4, +4, +4)、S₃(+4, +4, +4, +4)、S₄(+4, +4, +4, ?). 图5中OEC的结构对应的是S₁态, 目前其他状态的结构尚未可知. 最近, 文献报道了多种OEC催化水裂解的机理模型^[50-55], 但仍有很多重要问题尚存在争议. 例如: (1) OEC的结构如何变化^[56,57]? (2) O-O键如何形

图5 OEC的结构示意图^[116](a)及与Zhang等提出的结构模型^[42](b)比较(网络版彩图)

图6 OEC催化水裂解循环示意图(网络版彩图)

成^[52,58]? (3) Ca离子如何发挥作用^[39]? (4) 哪些水分子是底物水分子^[59]? (5) 卤素离子Cl⁻如何发挥作用^[60-62]? 由于PSII自身存在复杂性和特殊性, 且缺乏与OEC类似的参照体系, 因此一直无法获得明确的信息. 若能在体外模拟OEC的结构和功能, 则可大大简化OEC催化水裂解的机理研究.

4 人工模拟光合作用OEC

人工模拟光合作用OEC, 以取之不竭的太阳能驱动水裂解, 获取清洁能源(氢能或电能)被认为是解决人类社会面临能源和环境问题的理想途径, 对该方面

的研究具有重要的科学意义和应用价值, 同时也是广受关注的重要科学前沿^[63-68].

图5(b)所示OEC的结构为研制仿生水裂解催化剂提供了理想的蓝图, 然而如何实现OEC的人工合成却极具挑战性, 存在一系列合成难题需要解决^[69,70]. 例如: (1) 如何将Ca²⁺离子镶嵌在Mn簇中? (2) 如何模拟生物配体环境? (3) 如何合成不对称Mn₄Ca骨架结构? (4) 如何在化学体系中稳定高氧化性的簇合物?

自20世纪末, 国际上很多课题组尝试了人工合成OEC, 但大多数均局限于对OEC局部结构特征的模拟^[67,68,71-75], 而如何实现对生物OEC整体结构的模拟则成为巨大挑战. 基于对生物OEC的结构和催化机理的长期研究, 本课题组最近开展了一系列OEC的人工化学合成研究, 并先后解决了Ca/Sr离子难以与Mn簇结合^[76]、难以在高价Mn簇中引入生物配体^[55]的合成难题. 最近, 受生物OEC组装规律的启示^[77], 本课题组^[70,78]借助高活性的单核Mn³⁺化合物与Mn₃CaO₄立方烷原位加成反应, 成功合成出不对称的Mn₄Ca-簇合物(图7(b)).

人工Mn₄Ca-簇合物与OEC的空间结构比较如图7所示. 在人工Mn₄Ca-簇合物中, 4个Mn离子和1个Ca通过4个μ-O桥构成一个不对称的Mn₄CaO₄核心骨架, 其外围由8个羧酸根阴离子、2个羧酸分子和1个吡啶分子提供配位, 整体呈电中性. 人工Mn₄Ca-簇合物中4个Mn离子的价态(+3, +3, +4, +4)与生物OEC(S₁态)完全一样^[78](图7).

图7 OEC (a)和人工Mn₄Ca-簇合物(b)的结构比较^[78] (网络版彩图)

我们进而利用垂直和平行模式液氦温度EPR技术对人工Mn₄Ca-簇合物的电子结构进行了深入研究, 并成功探测到类似于OEC (S₂态)的两种 $g=2.0$ 和 $g=4.9$ EPR信号(图8). 在光合作用研究中, 这两种信号被作为检验OEC结构和功能的特征“指纹”^[41,49,79,80]. 这是首次在人工模拟物中观察到这种“指纹”信号, 这强有力地证明了人工Mn₄Ca-簇合物与OEC不仅空间结构类似, 而且电子结构也类似, 这也预示它们可能具有类似的催化功能.

人工Mn₄Ca-簇合物能进行配体替换反应, 如图9所示, 这显示人工Mn₄Ca-簇合物与OEC具有相同的活性位点(Ca离子和外侧Mn离子上的中性配体)^[78].

电化学表征(图10(a))显示, 人工Mn₄Ca-簇合物能够进行四电子的氧化-还原反应, 其S₁态的氧化电位为+0.8 V, 这些均与OEC类似^[81]. 图10(b)显示, 当有少量水(<1.0%)存在时, 人工Mn₄Ca-簇合物能催化水裂解, 产生显著的催化电流(注: 过电位低于0.1~0.2 V), 证明

图9 Mn₄Ca-簇合物的配体替换反应前后结构变化(网络版彩图)

人工Mn₄Ca-簇合物能够在电驱动下催化水裂解^[78].

上述研究显示, 人工Mn₄Ca-簇合物不仅在结构上与OEC类似, 而且在理化性能上也与OEC类似. 这类人工Mn₄Ca-簇合物的获得为研究OEC的结构和催化机理提供了理想的化学模型, 同时对今后制备廉价、高效人工水裂解催化剂有重要的科学意义和应用价值^[82,83].

5 结论与展望

近年来, 光合作用的PSII晶体结构的研究有了突破性进展, PSII的核心色素、辅基及水裂解催化中心的空间结构均已被揭示, 本课题组早期提出的OEC中关键辅基Ca离子的结合模式与强氢键调控光反应和催化反应(水催化裂解和醌催化还原)的机理获得验证. 基于对生物OEC的长期研究, 最近我们化学合成了在

图8 人工Mn₄Ca-簇合物(a)和OEC (b)的EPR信号比较^[78] (网络版彩图)

图 10 Mn₄Ca-簇合物的氧化-还原特性(a)和催化水裂解的电化学测定(b)^[78] (网络版彩图)

结构和理化性能上均与生物OEC类似的不对称人工Mn₄Ca-簇合物, 这为研究生物OEC的结构和水裂解机理提供了理想的化学模型, 同时也使人工光合作用研究向前迈出关键一步. 今后亟待开展的研究工作包括: (1) 揭示生物和人工水裂解催化剂的催化原理; (2) 发

展稳定、高效、廉价的仿生水裂解催化剂; (3) 构建高效人工光驱动水裂解体系, 探索光驱动水裂解, 获得清洁能源. 目前本课题组正在这些方面开展研究, 这些研究将对今后利用太阳能裂解水获得清洁能源(电能或氢能)有重要的影响.

致谢 本工作得到本课题组赵井泉研究员、清华大学公彦道教授、中国科学院植物研究所匡廷云院士、中国科学院福建物构研究所刘秋田研究员和陈昌能研究员、瑞典Stenbjörn Styring教授、法国A. William Rutherford教授、日本Jianren Shen教授、哈尔滨工程大学董红星教授的帮助或指导, 特此感谢. 此外, 感谢首都师范大学邓玉恒教授、中国科学院化学研究所梁同玲和郝项在晶体结构表征方面的帮助, 以及本课题组研究生鲍涵、任亚男、王亚楠、王鸾、陈长辉、常文艳在实验上给予的协助.

参考文献

- Barber J. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 185–196
- Dau H, Zaharieva I. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1861–1870
- Gust D, Moore TA, Moore AL. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1890–1898
- Nocera DG. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 767–776
- Ashford DL, Gish MK, Vannucci AK, Brennaman MK, Templeton JL, Papanikolas JM, Meyer TJ. *Chem Rev*, 2015, 115: 13006–13049
- Shen JR. *Annu Rev Plant Biol*, 2015, 66: 23–48
- Nelson N, Yocum CF. *Annu Rev Plant Biol*, 2006, 57: 521–565
- Zouni A, Witt HT, Kern J, Fromme P, Krauss N, Saenger W, Orth P. *Nature*, 2001, 409: 739–743
- Kamiya N, Shen JR. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100: 98–103
- Ferreira KN, Iverson TM, Maghlaoui K, Barber J, Iwata S. *Science*, 2004, 303: 1831–1838
- Loll B, Kern J, Saenger W, Zouni A, Biesiadka J. *Nature*, 2005, 438: 1040–1044
- Yano J, Kern J, Sauer K, Latimer MJ, Pushkar Y, Biesiadka J, Loll B, Saenger W, Messinger J, Zouni A, Yachandra VK. *Science*, 2006, 314: 821–825
- Guskov A, Kern J, Gabdulkhakov A, Broser M, Zouni A, Saenger W. *Nat Struct Mol Biol*, 2009, 16: 334–342
- Yano J, Kern J, Irrgang KD, Latimer MJ, Bergmann U, Glatzel P, Pushkar Y, Biesiadka J, Loll B, Sauer K, Messinger J, Zouni A, Yachandra VK. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 12047–12052
- Grabolle M, Haumann M, Muller C, Liebisch P, Dau H. *J Biol Chem*, 2006, 281: 4580–4588

- 16 Umena Y, Kawakami K, Shen JR, Kamiya N. *Nature*, 2011, 473: 55–60
- 17 Britt RD. Oxygen evolution. In: Ort DR, Yocum CF, Eds. *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 137–164
- 18 Diner BA, Britt RD. The redox-active tyrosines Y_Z and Y_D. In: Wydrzynski TJ, Satoh K, Eds. *Photosystem II: The Light-Driven Water: Plastoquinone Oxidoreductase*. The Netherlands: Springer, 2005. 207–233
- 19 Renger G, Renger T. *Photosynth Res*, 2008, 98: 53–80
- 20 Diner BA, Rappaport F. *Annu Rev Plant Biol*, 2002, 53: 551–580
- 21 Renger G, Holzwarth AR. Primary electron transfer. In: Wydrzynski TJ, Satoh K, Eds. *Photosystem II: The Light-Driven Water: Plastoquinone Oxidoreductase*. The Netherlands: Springer, 2005. 139–175
- 22 Rappaport F, Diner B. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 259–272
- 23 Renger G. *Biochim Biophys Acta*, 2012, 1817: 1164–1176
- 24 Zhang C, Styring S. *Biochemistry*, 2003, 42: 8066–8076
- 25 Zhang C, Boussac A, Rutherford AW. *Biochemistry*, 2004, 43: 13787–13795
- 26 Fufezan C, Zhang C, Krieger-Liszka A, Rutherford AW. *Biochemistry*, 2005, 44: 12780–12789
- 27 Ren Y, Zhang C, Bao H, Shen J, Zhao J. *Photosynth Res*, 2009, 99: 127–138
- 28 Zhang C. *Biochim Biophys Acta*, 2006, 1757: 781–786
- 29 Bao H, Zhang C, Ren Y, Zhao J. *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 809–813
- 30 Hoganson CW, Babcock GT. *Science*, 1997, 277: 1953–1956
- 31 Tommos C, Babcock GT. *Biochim Biophys Acta*, 2000, 1458: 199–219
- 32 Zhang C. *Biochim Biophys Acta*, 2007, 1767: 493–499
- 33 Bao H, Zhang C, Kawakami K, Ren Y, Shen JR, Zhao J. *Biochim Biophys Acta*, 2008, 1777: 1109–1115
- 34 Bao H, Zhang C, Ren Y, Zhao J. *Biochim Biophys Acta*, 2010, 1797: 339–346
- 35 Frey P, Whitt S, Tobin J. *Science*, 1994, 264: 1927–1930
- 36 Cleland WW, Frey PA, Gerlt JA. *J Biol Chem*, 1998, 273: 25529–25532
- 37 Desiraju GR. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 565–573
- 38 Debus RJ. *Biochim Biophys Acta*, 1992, 1102: 269–352
- 39 Yocum C. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 296–305
- 40 Robblee JH, Cinco RM, Yachandra VK. *Biochim Biophys Acta*, 2001, 1503: 7–23
- 41 Peloquin JM, Britt RD. *Biochim Biophys Acta*, 2001, 1503: 96–111
- 42 Zhang C, Pan J, Li L, Kuang T. *Chin Sci Bull*, 1999, 44: 2209–2215
- 43 Suga M, Akita F, Hirata K, Ueno G, Murakami H, Nakajima Y, Shimizu T, Yamashita K, Yamamoto M, Ago H, Shen JR. *Nature*, 2015, 517: 99–103
- 44 Debus R. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 244–258
- 45 Kok B, Forbush B, McGloin M. *Photochem Photobiol*, 1970, 11: 457–475
- 46 Dau H, Haumann M. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 273–295
- 47 Junge W, Haumann M, Ahlbrink R, Mulikidjanian A, Clausen J. *Philos Trans R Soc B-Biol Sci*, 2002, 357: 1407–1418
- 48 Sauer K, Yano J, Yachandra VK. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 318–335
- 49 Cox N, Pantazis DA, Neese F, Lubitz W. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1588–1596
- 50 Hillier W, Messinger J. Mechanism of photosynthetic oxygen production. In: Wydrzynski TJ, Satoh K, Eds. *Photosystem II: The Light-Driven Water: Plastoquinone Oxidoreductase*. The Netherlands: Springer, 2005. 567–608
- 51 Isobe H, Shoji M, Yamanaka S, Umena Y, Kawakami K, Kamiya N, Shen JR, Yamaguchi K. *Dalton Trans*, 2012, 41: 13727–13740
- 52 Siegbahn PEM. *Biochim Biophys Acta*, 2013, 1827: 1003–1019
- 53 Cox N, Retegan M, Neese F, Pantazis DA, Boussac A, Lubitz W. *Science*, 2014, 345: 804–808
- 54 Vinyard DJ, Khan S, Brudvig GW. *Faraday Discuss*, 2015, 185: 37–50
- 55 Chen C, Zhang C, Dong H, Zhao J. *Dalton Trans*, 2015, 44: 4431–4435
- 56 Glöckner C, Kern J, Broser M, Zouni A, Yachandra V, Yano J. *J Biol Chem*, 2013, 288: 22607–22620
- 57 Kupitz C, Basu S, Grotjohann I, Fromme R, Zatsepin NA, Rendek KN, Hunter MS, Shoeman RL, White TA, Wang D, James D, Yang JH, Cobb DE, Reeder B, Sierra RG, Liu H, Barty A, Aquila AL, Deponte D, Kirian RA, Bari S, Bergkamp JJ, Beyerlein KR, Bogan MJ, Caleman C, Chao TC, Conrad CE, Davis KM, Fleckenstein H, Galli L, Hau-Riege SP, Kassemeyer S, Laksmono H, Liang M, Lomb L, Marchesini S, Martin AV, Messerschmidt M, Milathianaki D, Nass K, Ros A, Roy-Chowdhury S, Schmidt K, Seibert M, Steinbrener J, Stellato F, Yan L, Yoon C, Moore

- TA, Moore AL, Pushkar Y, Williams GJ, Boutet S, Doak RB, Weierstall U, Frank M, Chapman HN, Spence JCH, Fromme P. *Nature*, 2014, 513: 261–265
- 58 Bao H, Burnap RL. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: E6139–E6147
- 59 Cox N, Messinger J. *Biochim Biophys Acta*, 2013, 1827: 1020–1030
- 60 Kawakami K, Umena Y, Kamiya N, Shen JR. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 8567–8572
- 61 Ren Y, Zhang C, Zhao J. *Biochim Biophys Acta*, 2010, 1797: 1421–1427
- 62 Wang L, Zhang C, Zhao J. *J Photoch Photobio B*, 2014, 138: 249–255
- 63 Magnuson A, Anderlund M, Johansson O, Lindblad P, Lomoth R, Polivka T, Ott S, Stensjö K, Styring S, Sundström V, Hammarström L. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1899–1909
- 64 Kärkäs MD, Verho O, Johnston EV, Åkermark B. *Chem Rev*, 2014, 114: 11863–12001
- 65 陈长辉, 常文艳, 董红星, 张纯喜. 中国科学: 化学, 2016, 46: 208–214
- 66 Okamura M, Kondo M, Kuga R, Kurashige Y, Yanai T, Hayami S, Praneeth VKK, Yoshida M, Yoneda K, Kawata S, Masaoka S. *Nature*, 2016, 530: 465–468
- 67 Mullins CS, Pecoraro VL. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 416–443
- 68 Kanady JS, Lin PH, Carsch KM, Nielsen RJ, Takase MK, Goddard WA, Agapie T. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14373–14376
- 69 Tsui EY, Kanady JS, Agapie T. *Inorg Chem*, 2013, 52: 13833–13848
- 70 Zhang C. *Sci China Life Sci*, 2015, 58: 816–817
- 71 Limburg J, Vrettos JS, Liable-Sands LM, Rheingold AL, Crabtree RH, Brudvig GW. *Science*, 1999, 283: 1524–1527
- 72 Kanady JS, Tsui EY, Day MW, Agapie T. *Science*, 2011, 333: 733–736
- 73 Mukherjee S, Stull JA, Yano J, Stamatatos TC, Pringouri K, Stich TA, Abboud KA, Britt RD, Yachandra VK, Christou G. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 2257–2262
- 74 Dismukes GC, Brimblecombe R, Felton GAN, Pryadun RS, Sheats JE, Spiccia L, Swiegers GF. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1935–1943
- 75 Mukhopadhyay S, Mandal SK, Bhaduri S, Armstrong WH. *Chem Rev*, 2004, 104: 3981–4026
- 76 Chen C, Zhang C, Dong H, Zhao J. *Chem Commun*, 2014, 50: 9263–9265
- 77 Dasgupta J, Ananyev GM, Dismukes GC. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 347–360
- 78 Zhang C, Chen C, Dong H, Shen JR, Dau H, Zhao J. *Science*, 2015, 348: 690–693
- 79 Pantazis DA, Ames W, Cox N, Lubitz W, Neese F. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9935–9940
- 80 Boussac A, Rutherford AW. *Biochim Biophys Acta*, 2000, 1457: 145–156
- 81 Vass I, Styring S. *Biochemistry*, 1991, 30: 830–839
- 82 Yu Y, Hu C, Liu X, Wang J. *ChemBioChem*, 2015, 16: 1981–1983
- 83 Sun L. *Science*, 2015, 348: 635–636

From natural photosynthesis to artificial photosynthesis

Chunxi Zhang^{*}

Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Corresponding author (email: chunxizhang@iccas.ac.cn)*

Abstract: In natural photosynthesis, photosystem II (PSII) is a unique biological system in nature to carry out the high efficiency and high safety water-splitting reaction driven by solar energy to generate electrons, protons and release dioxygen. Its structure and principle for energy conversion have been one of the most important and difficult topics in photosynthetic research. Since 2011, the breakthrough of the crystal structure of PSII reveals the detailed structures of key chromospheres, cofactors and the catalytic center for water-splitting (OEC), which provides a blueprint for the research of artificial photosynthesis. Recently, we have succeeded to synthesize the first artificial Mn_4Ca -cluster that has very similar structures and physicochemical properties as that of the natural OEC in PSII. All these advances pave a new avenue for artificial photosynthesis to utilize the solar energy and water to generate clean energy in future. Here, recent advances on both biological photosynthesis and artificial photosynthesis have been reviewed.

Keywords: photosystem II, photochemical reaction, water-splitting reaction, artificial photosynthesis, Mn_4Ca -cluster

doi: [10.1360/N032016-00073](https://doi.org/10.1360/N032016-00073)