
人工电催化二氧化碳还原合成氨基酸

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20798.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！

人工电催化二氧化碳还原合成氨基酸。上海交通大学的车顺爱教授团队、同济大学的韩璐教授团队、复旦大学的刘智攀教授团队、上海交通大学的周忠岳教授团队，近日在Chem期刊上发表了一篇题为Synthesis of Amino Acids by Electrocatalytic Reduction of CO₂ on Chiral Cu Surfaces的最新研究。

课题组首次通过使用手性无机纳米铜材料应用于不对称二氧化碳电催化还原当中，合成了氨基酸。主要的氨基酸产物为丝氨酸。形成氨基酸的机理归因于手性无机纳米铜膜表面的手性晶面对二氧化碳电催化还原路径的改变。

论文通讯作者是车顺爱、韩璐、刘智攀、周忠岳;第一作者是方宇熙、刘析、杨玖重。

在自然界中，通过生物固碳和二氧化碳还原反应可以得到从小分子到生物分子的一系列产物。虽然目前人工电催化二氧化碳还原反应可以形成多碳，但具有多种官能团的(如C-N键和C=O键)的C₃+产物，特别是生物分子还无法实现。基于此，来自上海交通大学的车顺爱教授团队、同济大学的韩璐教授团队、复旦大学的刘智攀教授团队、上海交通大学的周忠岳教授团队，近日在Chem期刊上发表了一篇题为Synthesis of Amino Acids by Electrocatalytic Reduction of CO₂ on Chiral Cu Surfaces的最新研究。第一作者为同济大学化学科学与工程学院博士生方宇熙。他们首次通过使用手性无机纳米铜材料应用于二氧化碳电催化还原当中，合成了氨基酸。主要的氨基酸产物为丝氨酸，其对映体过量值(ee%)可超过90%。并且通过进一步研究发现，形成氨基酸的机理归因于手性无机纳米铜膜表面的手性晶面从热力学和动力学双方面对二氧化碳电催化还原路径的改变。该研究为二氧化碳电催化还原合成高附加值和手性的多碳产物提供了重要借鉴。

铜和铜合金是电催化二氧化碳还原合成多碳产物、C₁-C₂分子和C₃-4脂肪醇的主要催化剂。然而，含有C-N键的二氧化碳还原产物仅限于C₁-C₂产物(尿素、甲胺和乙胺)。据实验和理论报道，催化剂表面的原子构型可以通过降低反应途径的能垒来提高Cu基催化剂对电催化二氧化碳还原反应的本征催化活性。然而，目前所报道的铜表面活性位点对催化活性的增强仅在C₁-2分子和正丙醇中观察到。

基于此，该论文首次将手性无机纳米铜材料作为电催化二氧化碳还原催化剂应用，并通过扫描电镜、透射电镜和理论计算揭示了其手性纳米结构和手性表面(Cu(653)S)的存在(图1)。

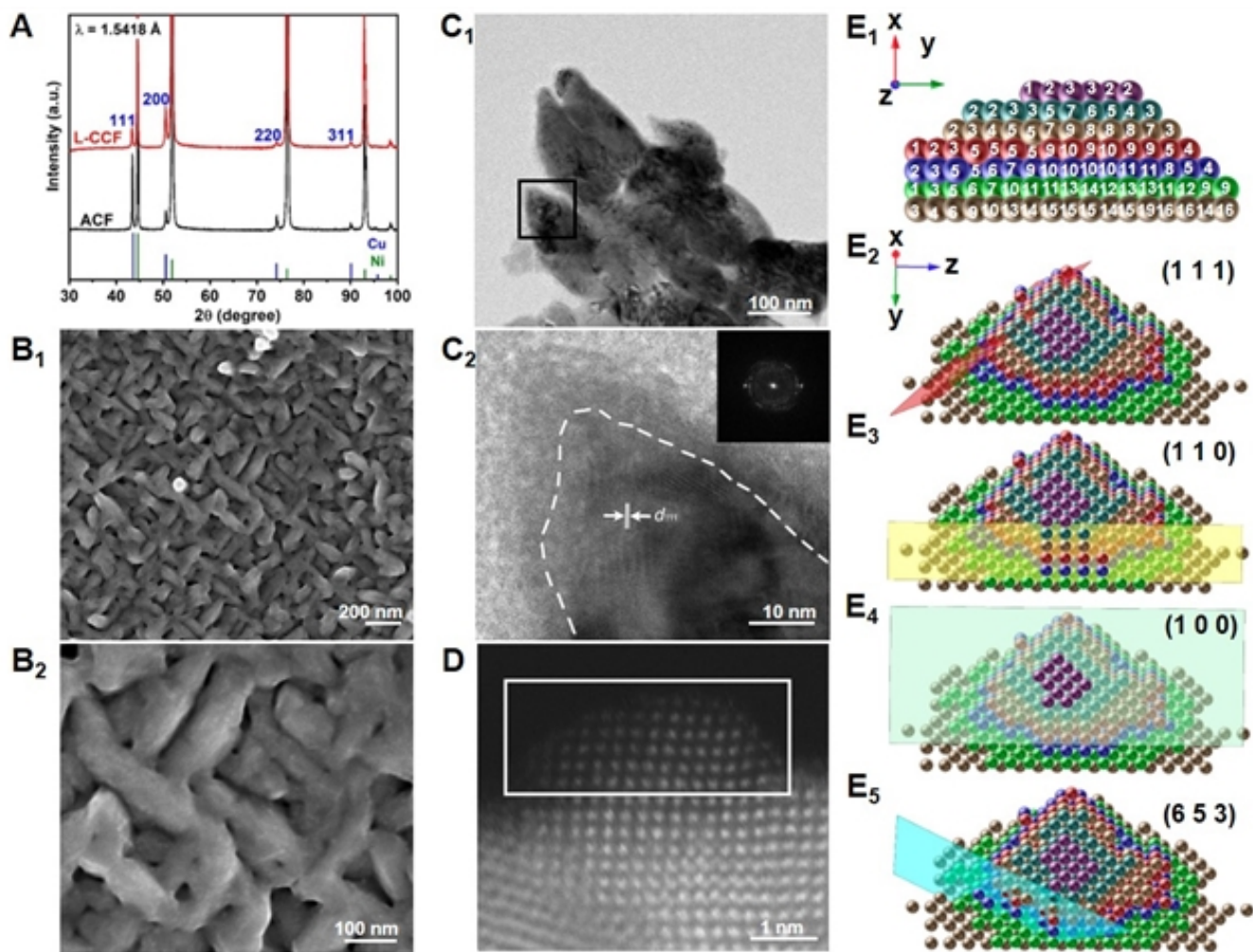


图1 手性无机纳米铜膜的形貌和表面结构表征

作者进一步对合成的手性无机纳米铜膜进行了催化性能研究，结果如图2所示，通过 $-0.6 \sim -1.3 \text{ V vs RHE}$ 的CV经过24小时以后可以得 $\sim 3.8 (\pm 0.6)$, $\sim 58.6 (\pm 6.5)$ and $\sim 108.1 (\pm 6.5)$ μmol 的丝氨酸、乙醇和甲酸产物，法拉第效率为： $\sim 1.2 (\pm 0.2)$, $\sim 22.3 (\pm 2.5)$ and $\sim 6.8 (\pm 0.4)$ %，其中丝氨酸的ee%可以达94%。

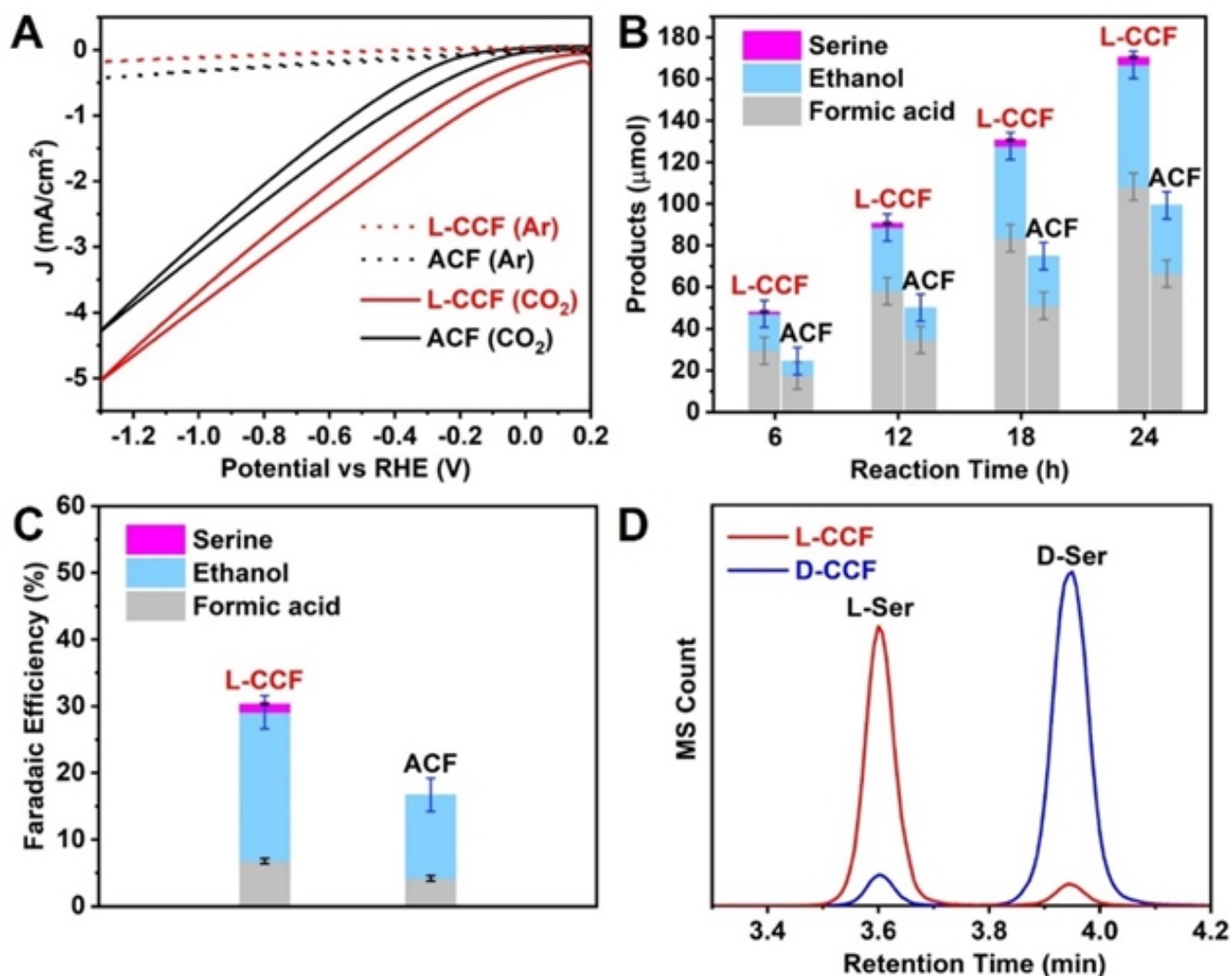


图2 手性无机纳米铜膜的电催化二氧化碳还原结果

通过密度泛函理论(DFT)计算,作者对电催化二氧化碳还原形成丝氨酸的路径和机理进行了研究(图3)。计算得出,在手性晶面Cu(653)S上热力学上更倾向于形成3-羟基丙酮酸中间体和丝氨酸,并且更倾向于形成L-丝氨酸,证实了手性无机纳米铜膜表面的手性晶面结构对于形成丝氨酸和对映体选择性起重要作用。

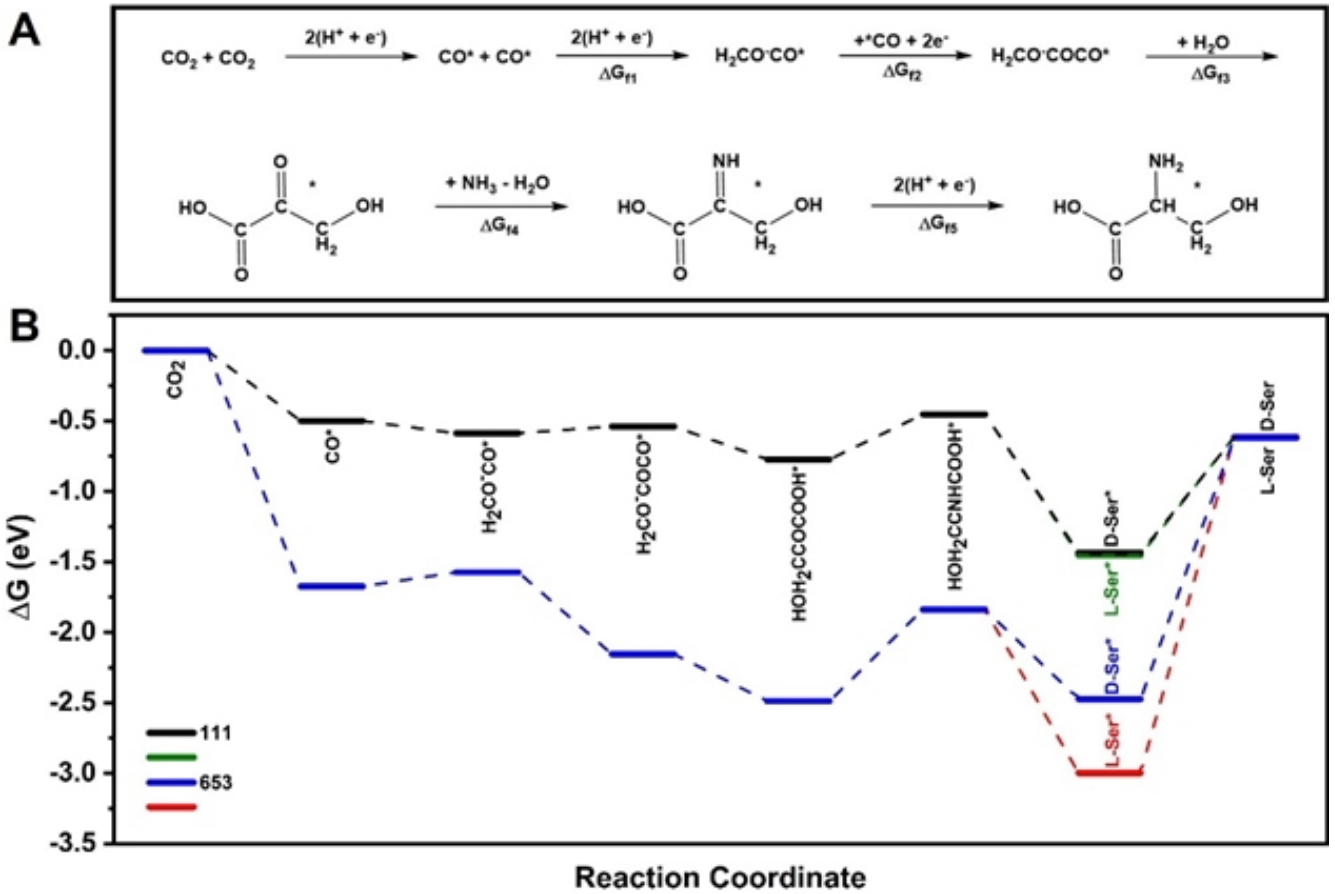


图3 电催化二氧化碳还原路径及其吉布斯自由能

进一步的DFT计算发现手性晶面Cu(653)S也能从动力学上促进丝氨酸的形成，稳定重要中间体H₂COCOCO*和3-羟基丙酮酸*的构型，从而降低H₂COCOCO*水解形成3-羟基丙酮酸*的活化能以及反应的能垒。

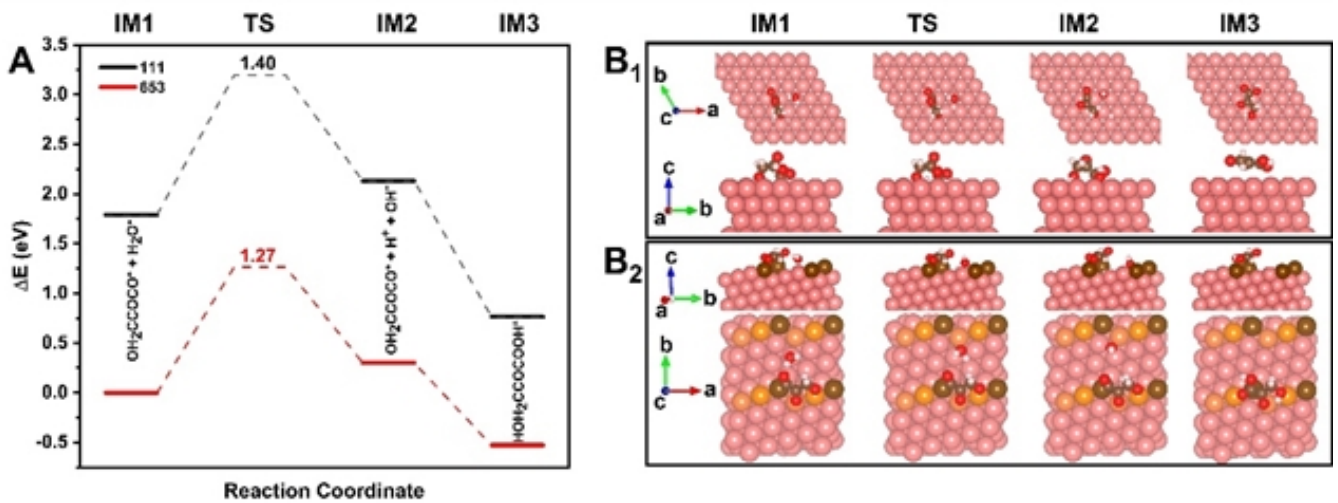


图4 电催化二氧化碳还原动力学研究

总结

综上，本工作首次通过电催化还原二氧化碳得到了含有C-N键的C₃+对映体氨基酸。研究发现手性晶面限制了C₃+中间体在催化剂表面的构型变化，从而降低了二氧化碳还原合成C₃+产物的反应能垒。虽然主要的氨基酸产物是丝氨酸，但反应中也观察到了多种氨基酸和尿素的生成，这表明手性晶面电催化合成生物分子广阔的应用前景。此外，本工作中发现的在催化体系中引入手性晶面也是提高合成C₃+产物的催化材料本征活性的有力途径。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.10.017>

作者：车顺爱等 来源：《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](https://www.iikx.com)转发