



氮氧化物电转化合成氨基酸研究进展

廖培森, 刘先龙, 李光琴*

中山大学化学学院, 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 莱恩功能材料研究所, 绿色化学与分子工程研究院, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: liguangqin@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2024-06-21; 接受日期: 2024-07-24; 网络版发表日期: 2024-08-26

国家自然科学基金(编号: 22375223)资助项目

摘要 氨基酸是构成生命体的重要“基石”之一, 在生物多肽、小分子药物等领域发挥着不可或缺的作用. 随着可再生能源与交叉学科的迅猛发展, 绿色电合成氨基酸极具发展潜力. 特别地, 如能将氮氧化物(NO_x)通过电催化手段精准转化成高附加值氨基酸, 不仅可为处理工业废气废水提供新的思路, 也可合成常规方法难以合成的非天然氨基酸提供新的合成方法, 但同时也是一个重大挑战. 本文回顾了 NO_x 电转化合成氨基酸的历史进程, 从 NO_x 结构差异、碳源反应位点活性、催化剂设计与合成、体系传质等多角度总结了该领域相关研究进展、反应机理、影响系统效率的因素, 为利用可再生清洁能源将 NO_x 转化为氨基酸提供了独特视角.

关键词 氮氧化物, 氨基酸, 电催化, 活性氢, 有机氮, 电合成

1 引言

近期, 通过电化学方法将氮氧化物(NO_x)转化为氨基酸, 引起了不同领域学者的广泛关注. 其中反应涉及物理化学、有机化学、材料化学等多学科融合, 为 NO_x 治理、有机氮药物分子合成方法开发、生命起源探索等领域研究提供了新的视角. NO_x 与氨基酸的生物学广泛兴趣可以追溯到20世纪80年代, 早期进行的营养和毒理学研究就已经展示了二者微妙的联系^[1]. 此外, NO_x 是形成地面臭氧的主要成分, 还是引起酸雨等环境问题的重要元凶. 近年来, 随着电化学领域的蓬勃发展, 电催化 NO_x 转化体系变得更复杂多样, 化学品不断迭代升级, 其中由于氨基酸分子的独特性以及其在生命活动中的重要作用, 更是引发了新一阶段的研究热潮. 但关于电催化 NO_x 合成氨基酸的系统性研究

还比较少. 本文介绍了该方向相关研究进展, 并从 NO_x 结构差异、碳源底物活性、催化剂设计合成、电催化系统传质等多角度对如何高效、高选择性转化 NO_x 精准合成目标氨基酸化学品和未来发展方向进行了初步探讨.

2 氮氧化物电转化合成氨基酸研究历程及反应机理

电合成是一门古老的学科, 1789年Paets van Troostwijk和Deiman在金电极表面第一次发现水分解成氢气和氧气现象. 1800年, Volta发明了人类历史上第一个电池, 实现连续供电, 奠定了电合成发展的基础. 早期研究中, 科学家主要是依赖对电化学参数的观测和分析以探究电极界面的反应. 直到20世纪初期,

引用格式: Liao P, Liu X, Li G. Advancements in the electrocatalytic nitrogen oxides conversion into amino acids. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1506–1515, doi: [10.1360/SSC-2024-0136](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0136)

这种情况都没有发生太大变化. 随着20世纪中后期极谱法和伏安法等电分析方法的确立以及波谱学、光谱学和计算机等技术的发展, 人们在分子水平上对电化学现象和规律有了更深入的认识, 从而迎来了快速发展时期. 当时研究人员对 NO_x 还原成羟胺(NH_2OH)有了初步的了解^[2,3], 在探索电催化脎合成胺反应上也取得了进展^[4,5]. 例如, 1958年Yamamoto等报道了以草酸和硫酸羟胺为原料, 以铅(Pb)或铅汞(PbHg)作为阴极, 铅作为阳极, 在稀硫酸体系中, 合成了甘氨酸^[6]. 这为后续电催化转化 NO_x 合成氨基酸研究打下了基础.

1963年, Rapson和Bird设想硝酸根还原成的 NH_2OH 可以跟草酸还原的乙醛酸反应耦合形成乙醛酸肼, 进一步加氢还原可以获得甘氨酸. 他们基于前人研究, 综合了三个反应的触发条件, 选取了Hg作为阴极、铂(Pt)片作为阳极, 通过优化反应条件(电解液、电流、反应物浓度等), 通过电还原方法实现了以硝酸根和草酸为原料合成甘氨酸(图1)^[7].

1978年, Edward A. Jeffery和Aivavs Meisters探索了利用氨根离子(NH_4^+)取代 NH_2OH 耦合酮酸电催化还原制备氨基酸的方法, 发现在Hg电极上氨基酸的产率和法拉第效率(FE)与使用的氨浓度成正相关. 这是由

于形成的亚胺比酮酸的还原电位更低, 但是在更高的电流下, 两个反应同时发生, 酮酸很容易加氢形成醇, 需要很高的氨水浓度增加亚胺的含量才能实现高选择性和高FE获得氨基酸. 但是高浓度氨水会导致酮酸与氨基酸进一步形成二聚体^[8]. 为了解决上述矛盾, 他们尝试了在铂碳或者钯碳电极中研究, 但是没有获得理想结果^[9].

早期这些研究大部分都是使用Pb和Hg等有毒金属或贵重的Pt作为电催化剂来催化酮酸和含氮亲核试剂形成氨基酸. 2019年, 九州大学Yamauchi团队^[10]发现, 在钛(Ti)网上沉积二氧化钛(TiO_2)作为催化剂具有优异的效果, 他们以生物质衍生的 α -酮酸和 NH_2OH 为原料, 使用地球丰富的 TiO_2 催化剂电化学合成了7种氨基酸, FE为77%~99%. 随后, 他们还探究了一系列催化剂包括铜(Cu)、Pt和Ti箔, 退火的铝(Al)、钴(Co)、钼(Mo)、铌(Nb)、镍(Ni)、Ti、钒(V)、钨(W)、锆(Zr)箔和 TiO_2 等在电催化草酸和 NH_2OH 合成甘氨酸的性能, 发现退火的Ti箔具有优异的性能, 在 -0.7 V vs. 可逆氢电极RHE (reversible hydrogen electrode; 除非特别提到, 下文所涉及的电位都是指相对于RHE电压)电压下形成甘氨酸的FE是28%^[11].

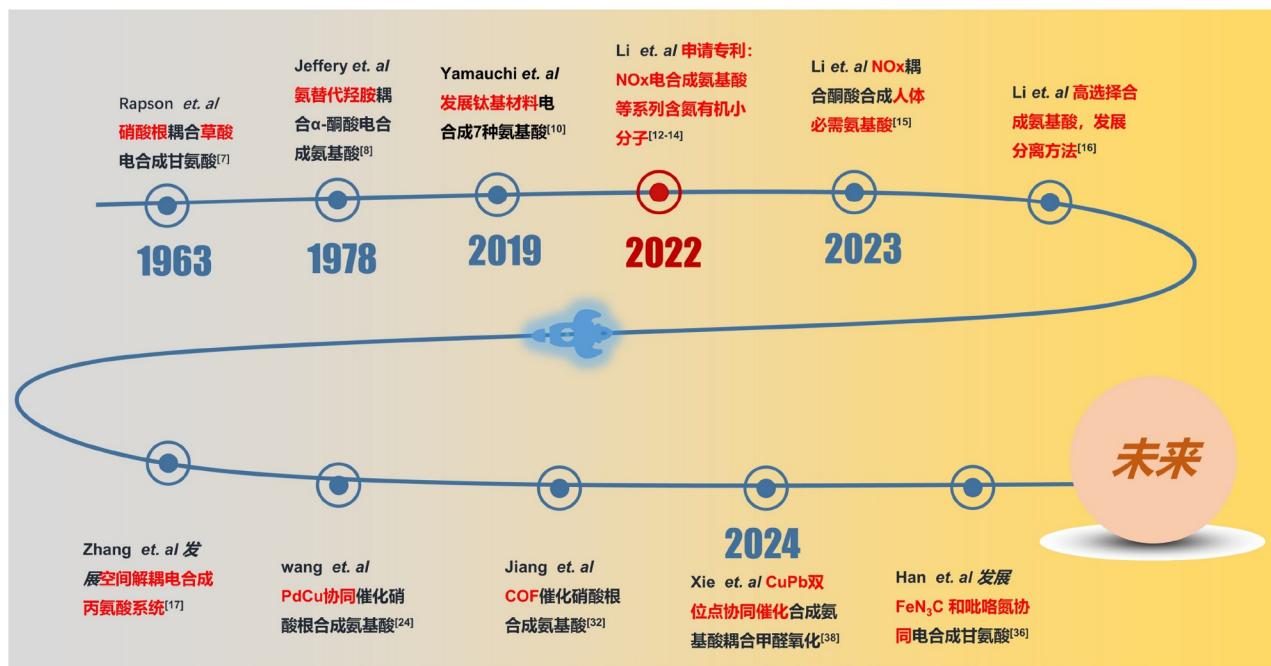


图1 电催化 NO_x 还原合成氨基酸相关历史进程(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of historical process of electrocatalytic NO_x coupled keto-acid reduction for amino acids synthesis (color online).

探究如何将工业废气中的 NO_x (主要是 NO 和 NO_2) 转化为高价值产品是一个极其重要且具有挑战性的难题, 也是打通从空气中氮气氧气耦合转化合成高价值化学品的关键环节。

2022年, 中山大学李光琴课题组^[12~14]以 NO 和 NO_2 为研究对象, 探索了电解水耦合羰基化合物电合成氨基酸等含氮有机物的研究。受生理活动中血红蛋白与 NO 的相互作用启发, 2023年, 他们设计合成了一种氮掺杂碳基底负载原子分散 Fe 的类血红蛋白催化剂(AD-Fe/NC), 提出了电催化 NO_x 耦合 α -酮酸人工合成人体必需氨基酸的新方法。

在 -0.6 V 下, 亮氨酸的选择性为11.2%, FE为8.3%, 产率为 $59.3\text{ }\mu\text{mol mg}_{\text{cat}}^{-1}$ 。并通过原位X射线吸收精细结构和同步辐射红外光谱深入揭示了反应机理: $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{酮酸肟} \rightarrow \text{氨基酸}$ 。 NO 作为氮源在电催化作用下还原为 NH_2OH , 形成的 NH_2OH 迅速亲核攻击 α -酮酸的亲电碳中心形成肟, 随后发生还原加氢反应生成氨基酸。该电催化系统还可以适用于合成亮氨酸、丙氨酸、甘氨酸、天冬氨酸和2-氨基丁酸等氨基酸合成, 并且也适用于硝酸根作为氮源转化体系^[15]。针对该反应中选择性差、效率低难题, 他们在随后的工作中引入异金属催化位点, 并成功开发了一种基于表面配位的钴铁合金负载在碳纤维上的自支撑膜催化

剂, 显著提升了氨基酸的选择性。例如, 亮氨酸的FE和选择性分别提升至32.4%和56.7%; 2-氨基丁酸的FE和选择性达到41.6%和82.6%。此外, 他们还进一步丰富了氨基酸范围, 拓展至13种不同类型。该催化剂在稳定高效工作方面也表现出色, 长时间工作240 h以上仍保持良好活性。另外, 他们还发展了简单易行的冷冻干燥法, 可将电合成的氨基酸产物初步提纯到纯度93%以上^[16]。

2023年, 天津大学张兵课题组^[17]针对 NO 与酮酸电催化耦联过程中各级反应电位不匹配问题, 即丙酮酸肟快速形成和丙酮酸肟缓慢还原步骤会引起各种副反应, 导致丙氨酸产量低。他们设计了一种空间解耦的两锅电合成系统。该系统使用负载低配位的氧化银衍生 Ag 纳米粒子作为催化剂, 在流动反应器中进行丙酮酸肟的形成和还原反应, 通过持续电催化合成丙氨酸, 该系统在环境条件下实现了 NO 和丙酮酸的高效转化, 总FE为70%。进一步的技术经济分析证明了这种方法的潜力, 并适用于太阳能驱动的聚乳酸废物转化。

总的来说, 在该电催化系统中, 反应体系十分复杂。如图2所示, 从 NO_x 到氨基酸主要有两种路径: 一种是经过 NH_2OH 中间体形成肟, 进而加氢还原成氨基酸; 另外一种是通过氨与酮酸耦合形成亚胺中间体, 进而还原形成氨基酸。由于亚胺在水环境中很不稳定, 容

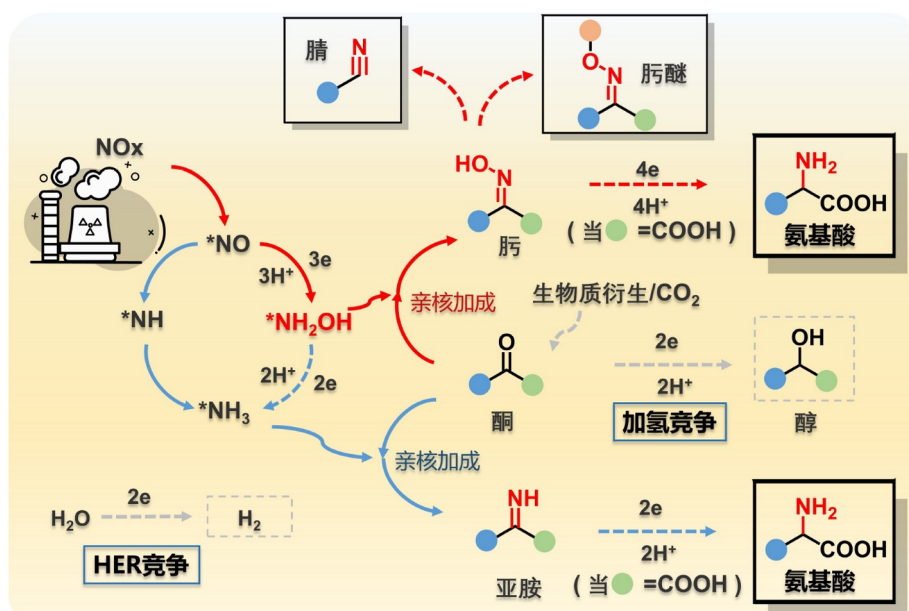


图2 电催化 NO_x 耦合酮酸合成氨基酸等有机氮反应路径(网络版彩图)

Figure 2 Reaction paths of electrocatalytic NO_x coupled keto-acid in synthesis of amino acids and other organonitrogen (color online).

易分解, 往往需要大大过量的氨才有望合成氨基酸. 通常来说, 碱性条件下分解出活性氢需要多一步水解离, 过电位要比酸性条件下大得多, 因而酸性条件下更容易形成氨基酸. 值得注意的是, 肟是形成氨基酸过程中重要的关键中间体, 也是一类重要的医药中间体分子. 中山大学李光琴课题组在肟合成方面也进行了系统的研究. 例如, 他们发展了一类含有Al不饱和位点的自支撑碳材料(Al-NFM), 该材料是由金属有机框架材料NH₂-MIL-53衍生而成. 这种材料能够有效促进活性氢与电子还原NO形成NH₂OH, 并在反应过程中高效利用原位产生的NH₂OH与醛偶联合成吡啶肟, FE 49.8%, 产率92.1%, 并可进一步反应生成解磷定(一种有效的解磷中毒药物分子), 实现了NO_x的增值转化. 该催化剂还适用于其他20种不同官能团肟的高效合成(图3), 具有良好的普适性^[18]. 随后他们还发展了由镁基金属有机框架材料Mg-MOF-74限域衍生的超细氧

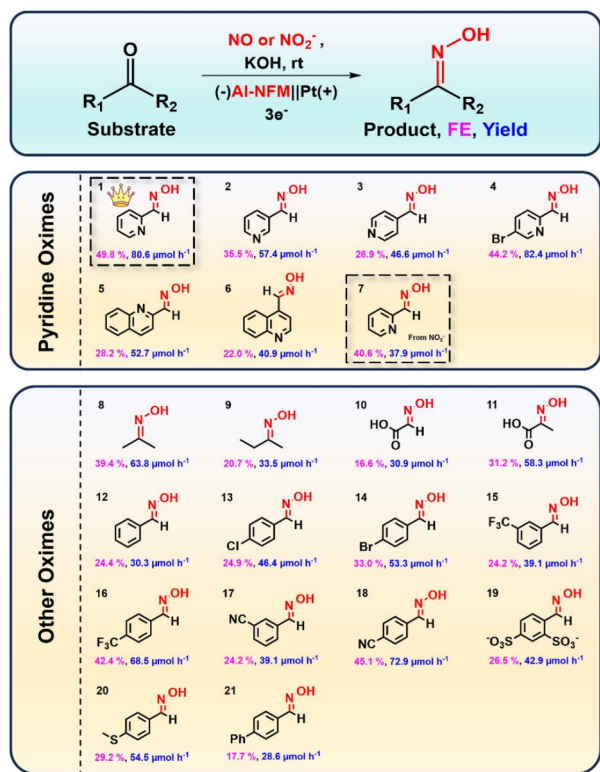


图3 在Al-NFM上用NO电催化原位生成NH₂OH耦合醛合成肟反应示意图及各种合成肟的FE和产率^[18](网络版彩图)

Figure 3 The synthetic route for pyridine oximes using *in situ* generated NH₂OH from NO electrocatalytic reduction with aldehyde over Al-NFM and the FE of various as synthesized oximes ^[18] (color online).

化镁纳米颗粒, 通过电催化NO_x转化耦合醛, 并进一步与苄溴发生亲核反应, 一锅法合成了肟醚. 肟醚是肟的一类重要衍生物, 由于C=N-O基团的高度活性, 具有广泛的生物和医药特性, 在抗菌和抗毒方面具有重要应用. 该方法具有绿色环保的特点, 生成的肟醚通过简单过滤洗涤就能实现分离, 产物纯度高达97%(图4)^[19].

此外, 形成氨基酸的中间体肟酸在Lewis酸活化作用下, 羟基容易发生离去并脱羧形成腈. 腈基是由碳氮三键相连的强吸电子基团, 具有类卤素的性质. 腈化合物作为一类重要的化工原料和合成中间体, 在医药分子合成、高分子材料制备等领域得到了广泛应用. 中山大学李光琴课题组^[16]第一次在电催化NO_x耦合醛电过程中检测到了腈的生成, 这也为合成腈提供了一个新的思路.

探究NO_x还原电催化耦合醛体系非常有趣, 其中涉及的反应种类十分丰富, 通过调控关键中间体的形成, 可以进一步耦联其他底物分子, 定向合成各类有机氮分子产物(如氨基酸、肟、肟醚、腈、酰胺、胺等). 随着这一领域的发展, 可能会有更多新反应、新机制和新材料陆续涌现, 这对于拓展现有的电催化体系、有机氮合成方法开发, 以及生物医药、化工等领域的发展具有积极意义.

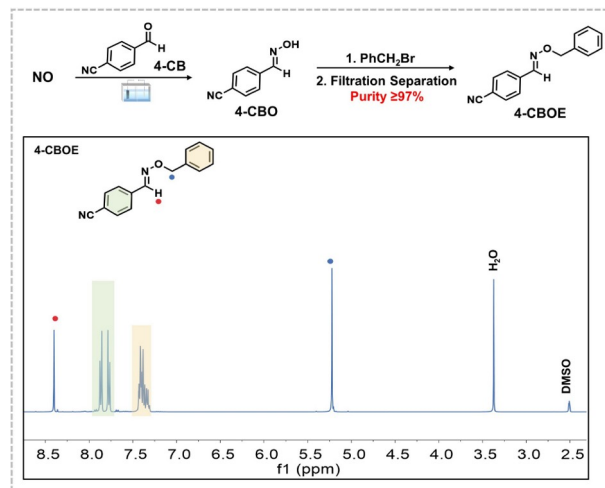


图4 由NO合成4-CBOE反应示意图及其产物的核磁图^[19](网络版彩图)

Figure 4 The schematic diagram of synthesizing 4-cyanobenzaldehyde *O*-benzoyloxime (4-CBOE) from NO and ¹H NMR spectrum of 4-CBOE ^[19] (color online).

3 氮氧化物电转化合成氨基酸影响因素

电合成氨基酸的影响因素包括NO_x的种类、碳源底物活性、催化剂吸附、活化、成键、脱附能力等, 此外该反应还涉及多相界面、多物质(电解液、底物、质子等)交换和多电子转移, 如何平衡体系各物质组成以及形成的反应中间体相互耦合是精准构筑氨基酸的关键。

3.1 NO_x种类及其性质

氮的价态十分丰富, 其氧化物包括一氧化二氮(N₂O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、三氧化二氮(N₂O₃)、四氧化二氮(N₂O₄)和五氧化二氮(N₂O₅), 其中N₂O₃是亚硝酸(HONO)的酸酐。此外, 常见的离子形式有亚硝酸根(NO₂⁻)和硝酸根(NO₃⁻)。它们的键合方式和溶解度决定了其在电催化还原过程中关键中间体形成以及进一步耦合还原的难易程度, 其基本分子构型和价键如表1所示。研究发现^[20], NO₃⁻还原过程中, 形成吸附态NO₃⁻是首要步骤, 随后吸附态NO₂⁻的形成是决速步骤。而吸附态的NO*是大多数NO_x电催化还原过程中经过的步骤, 其吸附强弱和吸附模式是形成不同还原产物的关键^[21]。产物中亲核进攻能力较强的NH₂OH或者NH₃可以与碳源耦联, 进一步还原形成氨基酸。NO电还原相较于NO₂⁻和NO₃⁻而言, 涉及气液固三相界面, 其活化和传质影响也是难点。例如, NO和NO₂常温常压下水中溶解度分别为2和34 mM^[22], 如何提高该气体在催化体系中的溶解度也是未来提升催化转化效率的发展方向。

3.2 碳源底物活性

目前, 大多数NO_x电转化形成氨基酸的体系中碳源以酮酸为主, 少量以CO₂或者草酸为碳源(但这两种碳源本质上也是还原成酮酸再进一步反应), 因此底物的反应活性可归结为酮酸分子的反应活性。目前已报道的约20种氨基酸, 可通过酮酸分子耦联NO_x电还原的NH₃或者NH₂OH制备, 如图5所示。从反应的普遍性分析, 富电子试剂(NH₃和NH₂OH)进攻缺电子的羰基碳, 最终催化形成氨基酸的FE和产率与底物酮基上的电子云密度和空间位阻息息相关: 羰基碳越正, 越有利于亲核加成; 羰基所连基团位阻越大, 越不利于反应进行。这与羰基的亲核加成反应活性基本一致。

表 1 NO_x的分子结构式及其氧化态

Table 1 NO_x molecular structure formula and oxidative state

分子式	名称	空间填充模型	Lewis结构	N的氧化态	溶解度/ 100g H ₂ O
N ₂ O	一氧化二氮			+1 (0, +2)	^a 0.13257g
NO	一氧化氮			+2	^a 0.0056g
N ₂ O ₃	三氧化二氮			+3 (+2, +4)	- (与水反应)
NO ₂	二氧化氮			+4	- (与水反应)
N ₂ O ₄	四氧化二氮			+4	- (与水反应)
N ₂ O ₅	五氧化二氮			+5	- (与水反应)

3.3 催化材料

高效和可持续的氨基酸合成对工业应用至关重要。电催化还原胺化是一种很有前途的方法, 但存在副反应多和效率低等问题。随着研究的深入, 该体系的催化剂从最初的贵金属Pd、Pt或者重污染的Pb和Hg电极慢慢发展为无毒无害的过渡廉价金属催化剂或者非金属催化剂。本质上都是通过平衡各级反应中间体浓度, 抑制酮酸加氢形成醇等副反应, 从而提高氨基酸的产率。

3.3.1 金属催化剂

除了前文提到的Pt、Pd贵金属外, Au也可以用于耦合酮酸电催化合成氨基酸体系。例如, 日本产业技术综合研究所Yasuhiro Mie团队用阳极氧化法制备了纳米孔Au电极(NPG), 在NH₂OH存在下与生物质衍生的α-酮酸一起进行电化学还原胺化反应, 在非常低的电位下生成了相应的氨基酸, 避免了产氢(HER)的竞争。在此条件下, 丙氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、甘氨酸、亮氨酸等氨基酸的还原效率最高可达74%~93%。与未经阳极氧化的平面金电极和其他已报道的电极系统相比, NPG电极上的还原起峰电位更正, 表明所制备的纳米结构具有高活性的电化学反应活性。相对于HER而言, NPG更倾向于与反应物/中间体相互作用以还原α-酮酸, 从而实现高效的氨基酸制备^[23]。

此外, 湖南大学王双印课题组^[24]设计合成了一种新颖的PdCu纳米珠线催化剂, 实现了生物质丙酮酸和

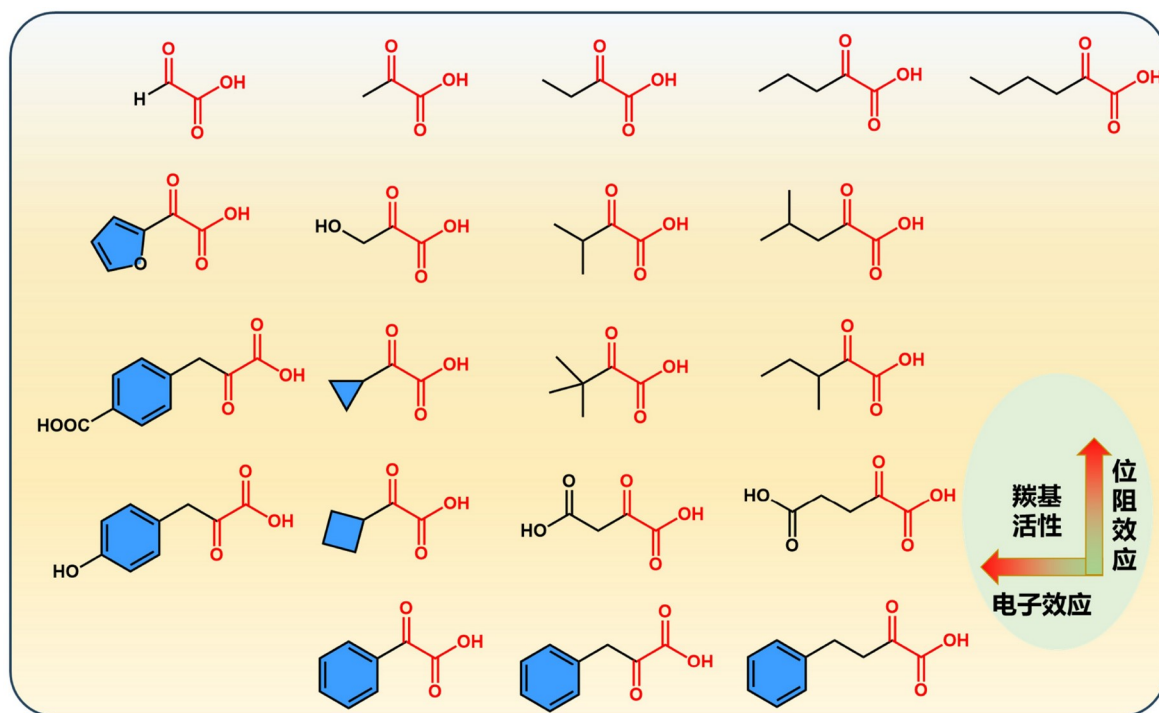


图5 目前已报道的酮酸结构式用于耦合氮物种电还原合成氨基酸(网络版彩图)

Figure 5 The reported structure formula of keto acid for coupling nitrogen species reduction in electrosynthesizing amino acids (color online).

废硝酸盐(NO_3^-)的电化学级联合成丙氨酸。反应过程中, 该催化剂中的Cu位点促进硝酸盐电化学还原为 NH_2OH 中间体, NH_2OH 中间体与丙酮酸化学偶联形成丙酮肟, 而Pd促进丙酮肟电化学还原为目标丙氨酸。该工作为设计多位点协同催化剂, 促进级联电催化反应提供了设计思路。

贵金属催化剂往往由于成本问题, 无法大规模应用, 因此对非贵金属催化剂材料的探索一直是研究热点。韩国首尔国立大学Nam团队^[25]通过电化学置换反应在Cu箔上合成了Cu-Hg电极, 大大抑制了析氢反应, 并进一步详细研究了草酸与硝酸根在水体系下电合成甘氨酸的动力学过程, 指出获得高效甘氨酸生产机制的一个重要方面是中间产物乙醛酸和 NH_2OH 的浓度生产速率平衡。类似地, 荷兰阿姆斯特丹大学Garcia等^[26]通过电还原方法在Cu表面实现了Pb单层沉积和表面合金化, 抑制了Cu的析氢反应, 在电催化乙醛酸和 NH_2OH 体系中, 合成甘氨酸的FE可达57%。

3.3.2 碳基催化剂

碳材料在电催化领域受到越来越多的关注, 并有

望成为传统金属基催化剂替代品。例如, 中国科学院化学研究所韩布兴院士和孙晓甫教授团队^[27]以木质素为原料, 通过模板辅助法制备了碳纳米片(CNSs), 并通过氮和硫掺杂来促进电催化乳酸耦合氨水制备丙氨酸反应。得到的NS-CNSs催化剂具有优异的电化学性能, 丙氨酸FE最高可达79.5%, 产率超过 $1199 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 选择性超过99.9%。进一步动力学研究表明, 靠近杂原子的带正电的C中心表现出易于吸收亚胺中间体的明显倾向。因此, NS-CNS可以表现出比CNS更好的性能。此外, NS-CNS在催化聚乳酸塑料废物的水解产物(丙酮酸)中表现出了巨大潜力, 增值丙氨酸选择性可达75%。

此外, 新加坡国立大学颜宁团队^[28]报道了碳纳米管(CNTs)作为一种有效的催化剂, 在 NH_3 作为氮源的情况下, 将 α -酮酸转化为氨基酸。CNTs通过简单的球磨(BM)处理, CNTs的固有缺陷增加, 2-酮戊二酸转化为谷氨酸的电催化活性提高了约7倍, FE高达90%, 相应的谷氨酸生成速率高达 $180.9 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 电解8 h后谷氨酸的摩尔产率~60%。动力学分析表明, BM-CNT表现出对底物和 NH_3 的一级依赖性, 其决速步骤

为第一电子转移. 此外, 在制备其他氨基酸时, 也展示了较好的FE和生成速率, 其中包括一些长碳链氨基酸(如戊氨酸). 这些产物使用现有常规方法通常产率较低, 从而凸显了电化学转化的优势.

3.3.3 配位多孔催化剂

配位多孔材料具有高度的可设计性以及丰富的有机配体和金属离子可选择, 可以从原子水平定向合成功能材料, 其具有高的孔隙率, 可调节的孔道环境, 可以利用氢键、配位键等识别机制优化改善客体分子的吸附, 实现高效合成, 是一种理想的催化剂材料^[29-31]. 例如, 北京科技大学姜建壮课题组^[32]以2,5-全氟烷基-对苯二甲肼与三(4- μ_2 -O-羧基-吡啶-*N,N'*)-三铜反应得到含有三核铜团簇的有机骨架材料(F-Cu₃-OF). 在F-Cu₃-OF孔道内引入丰富的疏水全氟烷基, 可以阻止大极性的H⁺阳离子进入F-Cu₃-OF框架, 从而成功抑制析氢反应, 同时增加了对其他极性相对较小的底物(如NO₃⁻位点)的吸附. 原位光谱研究和理论计算表明, 三核铜簇F-Cu₃-OF中距离较短的铜原子能够同时活化NO₃⁻和酮酸, 有效促进C-N耦合. 因此该催化剂可以有效地催化还原NO₃⁻耦合酮酸产生各种氨基酸, 包括甘氨酸、丙氨酸、亮氨酸、缬氨酸和苯丙氨酸, FE为42%~71%, 产率为187~957 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$.

同时, 配位多孔材料还可以进一步衍生形成疏松多孔的催化剂材料, 框架中预配位的金属离子可以形成纳米粒子或者合金, 有机配体可以形成导电炭, 从而构筑优异的复合材料^[33,34]. 例如, 中山大学李光琴课题组^[35]通过金属-有机框架材料, 借助静电纺丝技术, 限域合成了Co纳米颗粒负载在空心碳纳米纤维催化剂(Co-HCNF). 由于其独特的空心纳米管结构, Co-HCNF具有快速的传质、高效的电子传递和丰富的Co催化位点, 以NO为氮源合成甘氨酸的FE达到41.7%, 产率达到222.3 $\mu\text{mol h}^{-1}$, 并且具有优异的稳定性. 当以NO₃⁻溶液作为氮源时, 此催化剂也表现出了优异的性能, FE为42.8%, 这一策略对其他氨基酸的合成也具有广泛的通用性. 该工作阐述了材料结构对提高NO_x电转化为氨基酸传质效率的重要性, 促进了电合成高价值含氮有机化学品体系的进一步发展.

此外, 单原子催化剂也可以大大提高原子利用率. 中国科学院化学研究所韩布兴院士团队报道了原子分散的Fe-N-C催化剂, 可以实现草酸与硝酸或NO_x还原

偶联合成甘氨酸^[36]. 在-1.0 V下, Fe-N-C-700催化草酸形成甘氨酸的选择性达到70.7%, FE最高可达64.2% (-0.9 V). 进一步研究发现, Fe-N-C-700中FeN₃C结构与吡啶氮的协同作用有利于草酸还原为乙醛酸, 这对生成乙醛酸肟和甘氨酸至关重要, 并且FeN₃C结构可以降低*HOOCCH₂NH₂中间体生成的能垒, 从而加速乙醛酸肟向甘氨酸转化.

3.4 传质

在NO_x电合成氨基酸过程中, NO_x溶解在水溶液中, 扩散至电极表面, 跟催化剂发生电子转移, 耦合碳源分子, 形成关键中间体, 至产物脱附, 这些关键步骤相互耦合影响, 决定了最后产物的形成速率和FE. 因此迫切需要开发具有高效传质性能的电催化反应系统, 以促进氨基酸合成过程. 例如, 前文提到的九州大学Yamauchi团队^[10]搭建了流动式电化学反应器, 实现了以77%的FE连续生产丙氨酸. Sun等^[37]还进一步结合阳极反应, 将 α -羟基酸选择性氧化为 α -酮酸, 然后进行电化学还原胺化反应生成氨基酸. 这种策略利用了阳极和阴极的反应, 并在环境条件下采用流动电解槽以高能量效率将 α -羟基酸转化为氨基酸, 显示了其大规模应用的潜力.

此外, 中国科学技术大学谢毅院士团队^[38]借助流动电合成系统(图6), 以草酸和NH₂OH为原料, 通过电沉积法合成了串联双位PbCu电催化剂, 在200 mA cm⁻²的工业电流密度下实现了甘氨酸FE超过78%的高效合成. 原位衰减全反射傅里叶变换红外光谱表征显示了双位点催化剂有利于串联反应进行, 具体来说, Pb位点驱动H₂C₂O₄的高选择性电还原生成乙醛酸, Cu位点加速肟的快速加氢生成甘氨酸产物. 他们还进一步建立了甘氨酸电合成-甲醛电氧化组合, 在最大限度降低能耗的同时合成了更多有价值的产物(HCOOH、H₂).

最近, 荷兰特温特大学Susarrey团队^[39]采用定制流动电解槽, 以丙酮酸和NH₂OH为原料, 在非常低的pH体系中研究了丙氨酸的电合成反应. 在经水热处理的多孔锐钛矿层TiO₂/Ti毡电极上, 丙氨酸转化效率达到75%. 当NH₂OH过量使用时, 丙氨酸含量显著降低. 研究发现电位、流速、底物摩尔比对催化反应十分重要, 通过流动电解池可以高效平衡反应条件, 从而实现该电催化系统的高效利用.

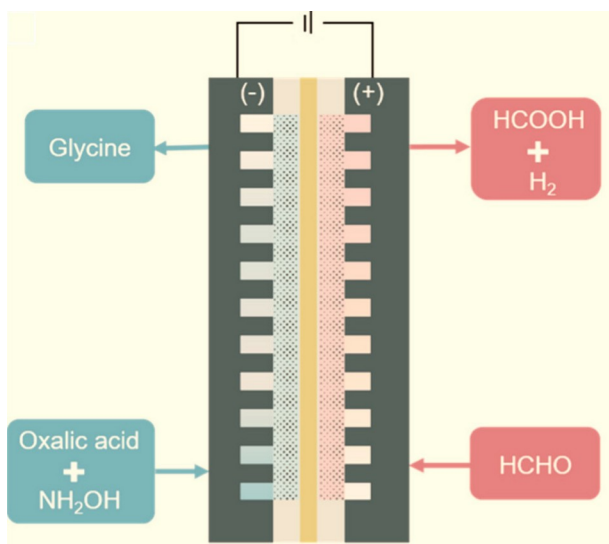


图 6 双电极流动电解槽中阴极甘氨酸电合成-阳极甲醛电氧化示意图^[38] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic illustration for cathodic glycine electrosynthesis-anodic formaldehyde electrooxidation in a two-electrode flow electrolyzer [38] (color online).

4 总结与展望

本文回顾了 NO_x 电合成氨基酸领域的研究进展, 深入剖析了电催化体系中各种影响因素. 目前, 该领域取得了一些令人振奋的成果, 举例如下.

(1) 可以合成的氨基酸种类不断丰富. 对比传统合成方法(如发酵法、蛋白质水解法、酶合成法以及化学合成法), 一些氨基酸通过电化学方法合成更具优势. 该方法在常温常压下, 水环境中利用绿色清洁电能驱动反应进行, 能避免传统方法中有机溶剂的使用和高温高压带来的潜在危险. 再者, 调控电位和催化剂可以实现对反应动力学的控制, 实现高效电化学精准合成.

(2) 反应机理逐步清晰. 随着原位光谱和计算机技术的不断发展, 可以借助更高端的现代原位表征手段来监测反应过程, 从而在原子甚至电子水平深刻理解电催化界面反应机制.

(3) 催化剂材料更新迭代迅速. 随着反应机理的进一步明确, 催化剂材料也由原来的经验试错转变为定向合理设计, 从而不断丰富催化剂材料种类.

(4) 合成更多高价值含氮有机物. 在 NO_x 电转化合成氨基酸的启发下, 通过设计电催化剂和电解池装置, 可以实现电合成更多如肟、腈、肟醚类有机氮化物以

及其他高价值化学品.

尽管当前电催化系统取得了令人瞩目的成果, 但仍存在很多挑战需要解决. 一方面, 就基础科学发展而言, 仍需要进一步探究电催化系统内各底物分子与催化剂之间的作用机制, 以及实现目标反应路径的精准调控. 另一方面, 需要克服催化剂成本和放大生产等难题, 提高 NO_x 电转化合成有机氮的效率, 为未来应用做铺垫. 可以预见的是, 电催化还原 NO_x 合成氨基酸系统具有巨大的应用发展前景, 在生物标记^[40]、手性分子合成^[41]等领域已经崭露头角, 未来有希望从以下三个方面进一步发展、提升.

(1) 微观尺度机理探究

对于该反应体系而言, 虽然目前机理相对早期研究更清晰了一些, 但是由于体系的复杂性, NO_x 、碳源、电解质和溶剂分子多种物质并存, 他们在电催化系统中是如何溶解、扩散、传质, 又是如何在催化剂表面吸附、成键、断键、脱附等过程中实现电荷精确分配, 各物质之间协同聚集催化等更深层次的复杂微观作用机制需要进一步探究.

(2) 反应体系不断交叉耦合升级

对阴极反应而言, 为更切合实际应用场景, CO_2 、 SO_x 、 NO_x 等废气、废液环境条件体系值得进一步探索, 通过共催化还原转化, 实现增值有机化学品的高效合成. 另一方面, 阳极反应通常被人们所忽视. 由于电解水产氧过电位比较高, 可以寻求其他氧化反应与电催化还原 NO_x 反应进行耦合, 实现更多有价值有机产物的合成.

(3) 应用拓展

随着反应体系的深入研究, 多级复杂体系如光电耦合、酶电耦合等系统发展, 不同领域之间相互交叉融合, 有望进一步提高催化效率和拓展体系应用范围, 实现系统升级.

电合成方法正在逐步展示其独特之处, 并呈现出引人注目的前景. 本文介绍了 NO_x 电转化合成氨基酸等含氮有机化合物这一新兴领域的研究, 旨在总结现有电催化体系, 促进有机氮合成体系(如生物医学、化学等)的创新, 为未来电化学精准合成更多高价值化学品提供参考, 为建立可持续发展社会做出贡献. 同时, 进一步研究和探索 NO_x 与生命分子氨基酸之间的神秘联系, 可能为我们认识生命起源带来新的启示.

参考文献

- 1 Stuehr DJ. *J Nutr*, 2004, 134: 2748S–2751S
- 2 Jubault M, Raoult E, Armand J, Boulares L. *J Chem Soc Chem Commun*, 1977, 250
- 3 Snider BG, Johnson DC. *Anal Chim Acta*, 1979, 105: 9–23
- 4 Swann S. *Trans Electrochem Soc*, 1936, 69: 287–343
- 5 Swann S, Chen CY, Kerfman HD. *J Electrochem Soc*, 1952, 99: 460–466
- 6 Yamamoto S, Nobukuni T, Matsuda M. A method for glycine synthesis. Japanese Patent, JP.33001867B, 1958-03-19
- 7 Rapson HDC, Bird AE. *J Appl Chem*, 1963, 13: 233–239
- 8 Jeffery EA, Meisters A. *Aust J Chem*, 1978, 31: 73–78
- 9 Jeffery EA, Johansen O, Meisters A. *Aust J Chem*, 1978, 31: 79–84
- 10 Fukushima T, Yamauchi M. *Chem Commun*, 2019, 55: 14721–14724
- 11 Fukushima T, Yamauchi M. *J Appl Electrochem*, 2021, 51: 99–106
- 12 Li GQ, Liao PS. A method for producing amino acids from nitrogen oxides exhaust gas wastewater (in Chinese). China Patent, CN 116926580.A, 2023-10-24 [李光琴, 廖培森. 氮氧化物废气废水生产氨基酸的方法. 中国专利, CN 116926580.A, 2023-10-24]
- 13 Li GQ, Xian JH. A method for amino acids synthesis (in Chinese). China Patent, CN 116926619.A, 2023-10-24 [李光琴, 廖培森. 一种氨基酸的合成方法. 中国专利, CN 116926619.A, 2023-10-24]
- 14 Li GQ, Zhang YW. An amino acid synthesis device (in Chinese). China Patent, CN 116926579.A, 2023-10-24 [李光琴, 张亚伟. 一种氨基酸的合成装置. 中国专利, CN 116926579.A, 2023-10-24]
- 15 Xian J, Li S, Su H, Liao P, Wang S, Zhang Y, Yang W, Yang J, Sun Y, Jia Y, Liu Q, Liu Q, Li G. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304007
- 16 Xian J, Li S, Su H, Liao P, Wang S, Xiang R, Zhang Y, Liu Q, Li G. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202306726
- 17 Li M, Wu Y, Zhao BH, Cheng C, Zhao J, Liu C, Zhang B. *Nat Catal*, 2023, 6: 906–915
- 18 Xiang R, Wang S, Liao P, Xie F, Kang J, Li S, Xian J, Guo L, Li G. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312239
- 19 Wang S, Xiang R, Liao P, Kang J, Li S, Mao M, Liu L, Li G. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202405553
- 20 Xu H, Ma Y, Chen J, Zhang W, Yang J. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 2710–2758
- 21 Wang Y, Wang C, Li M, Yu Y, Zhang B. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 6720–6733
- 22 Ko BH, Hasa B, Shin H, Zhao Y, Jiao F. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 1258–1266
- 23 Mie Y, Katagai S, Mikami C. *Int J Mol Sci*, 2021, 22: 9442
- 24 Wu J, Xu L, Kong Z, Gu K, Lu Y, Wu X, Zou Y, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202311196
- 25 Kim JE, Jang JH, Lee KM, Balamurugan M, Jo YI, Lee MY, Choi S, Im SW, Nam KT. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 21943–21951
- 26 Broersen PJJ, de Groot T, Bruggeman DF, Caarls ES, Trindell JA, Anastasiadou D, Figueiredo MC, Rothenberg G, Garcia AC. *ChemCatChem*, 2024, 16: e202301370
- 27 Jia S, Tan X, Wu L, Zhao Z, Song X, Feng J, Zhang L, Ma X, Zhang Z, Sun X, Han B. *iScience*, 2023, 26: 107776
- 28 Xiao Y, Lim CW, Chang J, Yuan Q, Wang L, Yan N. *Green Chem*, 2023, 25: 3117–3126
- 29 Khare E, Holten-Andersen N, Buehler MJ. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 421–436
- 30 Sun Y, Chen C, Liu J, Stang PJ. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 3889–3919
- 31 Qin R, Liu K, Wu Q, Zheng N. *Chem Rev*, 2020, 120: 11810–11899
- 32 Li N, Pan C, Lu G, Pan H, Han Y, Wang K, Jin P, Liu Q, Jiang J. *Adv Mater*, 2024, 36: 2311023
- 33 Chen Y, Liao P, Jin K, Zheng Y, Shao H, Li G. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 6489–6505
- 34 Liao P, Kang J, Zhong Y, Xiang R, Wang S, Li S, Liu X, Li G. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1924–1939
- 35 Xian J, Cai K, Liao P, Wang S, Li G. *Sci China Chem*, 2024, 67: 1946–1952
- 36 Cheng Y, Liu S, Jiao J, Zhou M, Wang Y, Xing X, Chen Z, Sun X, Zhu Q, Qian Q, Wang C, Liu H, Liu Z, Kang X, Han B. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 10084–10092
- 37 Yan K, Huddleston ML, Gerdes BA, Sun Y. *Green Chem*, 2022, 24: 5320–5325
- 38 Li L, Wan C, Wang S, Li X, Sun Y, Xie Y. *Nano Lett*, 2024, 24: 2392–2399

- 39 Englezos C, Raman A, Jonker D, Ramos-Delgado NA, Altomare M, Gardeniers H, Susarrey A. *ChemPlusChem*, 2024, 89: e202300763
- 40 Wu Y, Li M, Li T, Zhao J, Song Z, Zhang B. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1854–1859
- 41 Fang Y, Liu X, Liu Z, Han L, Ai J, Zhao G, Terasaki O, Cui C, Yang J, Liu C, Zhou Z, Chen L, Che S. *Chem*, 2023, 9: 460–471

Advancements in the electrocatalytic nitrogen oxides conversion into amino acids

Peisen Liao, Xianlong Liu, Guangqin Li*

Lehn Institute of Functional Materials, Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, Institute of Green Chemistry and Molecular Engineering, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author (email: liguangqin@mail.sysu.edu.cn)

Abstract: α -Amino acids are crucial constituents of life and play an indispensable role in the fields of biological peptides and small molecule drugs. With the fast development of regenerative energy and interdisciplinary, electrocatalytic NO_x reduction for amino acid synthesis represents a promising strategy. Specially, it not only provides a new insight for effectively treating nitrogen-containing waste pollutants generated by human activities, but also offers a green synthesis of unnatural amino acid, which is difficult to obtain by general methods. However, achieving accurate conversion of nitrogen oxides in industrial wastewater into high-value amino acids through electrocatalysis remains a significant challenge. This paper provides a comprehensive review of the historical progression in NO_x electrocatalytic conversion for amino acid synthesis, while also presenting an overview of the pertinent reaction mechanism within this system, offering a unique perspective on the conversion of nitrogen oxides into amino acids using renewable clean energy from the aspects of structural differences among nitrogen oxides, carbon source structure, catalyst influence, mass transfer, and electrocatalytic system.

Keywords: nitrogen oxides, amino acid, electrocatalysis, active hydrogen, organonitrogen, electrosynthesis

doi: [10.1360/SSC-2024-0136](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0136)