



光电催化NADH再生及其亚胺氢化研究

田书杰^{1,3}, 卢胜梅^{1,3}, 刘丰源¹, 丁春梅^{1,2*}, 李灿^{1,3*}

1. 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 洁净能源国家实验室(筹), 大连 116023

2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049

3. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: cmding@dicp.ac.cn; canli@dicp.ac.cn

收稿日期: 2024-04-11; 接受日期: 2024-05-14; 网络版发表日期: 2024-10-09

国家重点研发计划(编号: 2021YFC2103500)、国家自然科学基金(编号: 22372162, 22090033)、国家自然科学基金基础科学中心(编号: 22088102)、中国科学院青年创新促进会(2022178)和大连市科技人才创新支持计划(2023RY027)资助项目

摘要 NADH供给氢和电子后自身转化成氧化态 NAD^+ . 通过人工催化过程将 NAD^+ 还原再生为具有生物活性的1,4-NADH, 对于生物催化、自然和人工光合作用研究具有重要意义. 本工作通过采用p-Si光阴极, 在溶液中存在Rh分子催化剂时, 实现光电催化 NAD^+ 还原至NADH. 通过在电极表面担载金属硫化物催化剂, 使得反应活性和法拉第效率进一步提升. 并且, 光电催化再生得到的NADH可以在Ir分子催化剂作用下进一步参与亚胺氢化反应, 实现光电催化NADH再生和 $\text{C}=\text{N}$ 键加氢反应的耦合, 为光电催化人工光合成提供新思路.

关键词 人工光合成, NADH再生, 光电催化

1 引言

烟酰胺辅酶($\text{NAD(P)}^+/\text{NAD(P)H}$)是生物系统中多种氧化还原酶催化的氧化还原反应必需的重要能量载体和电荷传输媒介, 尤其是在自然光合作用中起着重要作用. NADPH和NADH合称 NAD(P)H , 二者的区别是NADPH比NADH多一个磷酸基团, 在生物催化氧化还原反应中, NAD(P)H 可以给出2个电子和1个质子, 自身被转化为氧化态(NAD(P)^+)^[1~3]. 通过人工催化剂将 NAD^+ 还原为NADH的研究可能为相关的生物催化、发酵工程、自然和人工光合作用带来突破. 太阳能驱动的NADH再生的体系主要有光催化^[4,5]和光电催化^[6,7]; 光电催化 NAD^+ 还原从原理上很好地模拟了

自然光合作用Z机制, 通过水氧化反应提供电子和质子, 整个体系氧化和还原位点分开, 可避免逆反应. 因此, 光电催化是进行 NAD^+ 还原反应的良好平台, 具有显著优势. 前期, Pt/GaAs ^[6]、 BiFeO_3 ^[7]、硅基光阴极^[8~10]被用于光电催化 NAD^+ 还原研究. 硅基光电极具有优异的光吸收、电荷分离和传输性质, 但稳定性差, 且光电极和分子催化剂之间的电荷转移效率低, 这些体系在NADH再生反应中性能较低. 有待构建更高效的光电极和催化剂体系, 促进光生电荷和底物分子之间的质子耦合电子转移过程. 文献报道, 引入氧化还原介质及分子催化剂是促进在半导体材料和反应底物分子之间电荷传输的重要手段^[11]. 均相分子催化剂 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ (以下简称Rh分子)能空间特异

引用格式: Tian S, Lu SM, Liu F, Ding C, Li C. Photoelectrocatalytic NADH regeneration and imine hydrogenation. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1904–1911, doi: 10.1360/SSC-2024-0052

性地将 NAD^+ 还原为1,4- NADH ^[12], 为目前最有效的均相 NADH 再生催化剂, Rh 分子作为氧化还原介质及催化剂被广泛应用于光电催化 NAD^+ 还原反应中^[7,10,13,14], 为本工作构建高效光电催化 NADH 再生体系奠定基础.

自然光合作用中, 光系统将水氧化并储存在 NADPH 还原力中, 进而用于 CO_2 还原暗反应, 以合成碳氢化合物、氨基酸等化合物. 借鉴自然光合作用中的能量转化机制, 人工光合作用可将太阳能转化为化学能; 光电催化 NAD^+ 还原得到的 NADH 有望耦合一些氢化反应进行高值化学品合成, 以构建光电催化人工光合成体系. 胺类化合物是医药、农药、化妆品等精细化学品合成中常见的化学中间体, 其中约40%的药物分子含有手性胺结构模块^[15]. 目前手性胺的化学合成一般需要金属催化剂或高温高压等极端反应条件, 在选择性、经济性和可持续性方面尚存在诸多亟待改进之处. Xu等^[16]利用亚胺还原酶(IRED), 在辅酶 NADPH 存在下, 直接将3H-吡啶或3,4-二氢异喹啉等环状亚胺还原为光学纯的(R)-或(S)-手性胺. Riant等^[17]报道了中性缓冲溶液中 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{4,4'-二甲氧基联吡啶})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ (Cp^* =五甲基环戊二烯)分子催化剂催化亚胺还原的方案, 在室温和空气条件下, 反应通过 NADH 作为氢源对亚胺底物进行 $\text{C}=\text{N}$ 键加氢还原. 这一发现为光电催化 NADH 再生与 $\text{C}=\text{N}$ 键加氢还原反应的耦合提供了可能.

本工作通过制备p-Si光阴极并在其表面沉积CoP保护层, 在溶液中加入 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ 分子催化剂实现光电催化 NAD^+ 还原至 NADH . 通过在电极表面负载碳材料或金属硫化物, 进一步提升了 NAD^+ 还原为 NADH 的活性和法拉第效率. NADH 可以在 Ir 分子催化剂作用下进一步参与亚胺氢化反应, 实现 $\text{C}=\text{N}$ 键加氢反应. 将光电催化 NAD^+ 还原与亚胺氢化原位直接原位耦合时会出现短路现象, 但是通过分步法可以实现 $\text{C}=\text{N}$ 键加氢还原, 实现光电催化 NADH 再生和亚胺氢化反应的耦合.

2 实验部分

2.1 p-Si光阴极的制备

Si光阴极的制备过程参考文献中的方法^[18]. 简要地说, 在p型硅片背面真空蒸镀一层金作为导电层, 硅

片正面用HF溶液刻蚀, 处理过后用导电银浆和银丝与导电层形成欧姆接触, 将硅片制成电极. 在p-Si表面光电沉积CoP, 使用p-Si电极作为工作电极, 面向光源, 以Pt片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极. 在0.15 M H_3BO_3 、0.10 M NaCl 、0.30 M NaH_2PO_2 、0.20 M CoCl_2 的溶液中进行沉积. 首先用四甲基氢氧化铵溶液预处理p-Si电极, 用二次水冲洗并用Ar气吹干后, 立即将其浸入溶液中. 在AM 1.5G (100 mW cm^{-2})光照下, 采用恒电位法进行光电沉积CoP, 设置电势为 $-0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, 沉积时间70 s.

2.2 光阴极上负载碳材料

通过磁控溅射或滴涂法在CoP/p-Si电极表面负载不同的碳材料. 以碳靶作为碳源, 通过磁控溅射法在CoP/p-Si电极表面沉积一层碳, 将这种方法制备的光电极记作C/CoP/p-Si. 采用滴涂法将石墨烯(GO)负载在CoP/p-Si电极表面. 具体地, 将1 mg GO溶于50 μL Nafion试剂和150 μL 二次水的溶液中, 超声处理40 min, 取一定量的该混合溶液滴在电极表面, 晾干后得到GO/CoP/p-Si光电极. 同样地, 使用滴涂法负载碳纳米管(CNT), 具体条件与GO类似, 控制溶液的量并计算CNT的负载浓度, 将这种方法制备的光电极记作CNT/CoP/p-Si.

2.3 光阴极表面光电沉积金属硫化物

采用恒电位法在CoP/p-Si光阴极表面光电沉积金属硫化物. 参考文献中的方法^[19-21], 在AM 1.5G (100 mW cm^{-2})光照下, 采用三电极体系, 以CoP/p-Si为工作电极, Pt片为对电极, 提前向溶液中通入30 min Ar气, 光电沉积过程中采用20 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴, 并伴随缓慢磁力搅拌. 不同硫化物光电沉积的电解质溶液均是以0.1 M磷酸缓冲溶液(PBS, pH 7)为基础配制的, 分别为: MoS_x (1 mM $[\text{MoS}_4](\text{NH}_4)_2$)、 CoWS_x (0.5 mM $[\text{Co}(\text{WS}_4)_2](\text{NH}_4)_2$)、 NiWS_x (0.5 mM $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2](\text{NH}_4)_2$)、 Ni_3S_2 (50 mM NiCl_2 + 1 M硫脲溶液).

2.4 光电催化 NAD^+ 还原活性测试

采用三电极体系, 以CoP/p-Si或修饰后的CoP/p-Si为工作电极, Ag/AgCl为参比电极, Pt片为对电极, 阴极和阳极电解液均为0.1 M PBS, 阴极溶液体积6 mL, NAD^+ 初始浓度0.5 mM, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ 分子浓

度为0.25 mM. 以Xe灯(15 A, $\lambda > 420$ nm)为光源, 光源从工作电极正面照射. 光电催化反应前阴极溶液通Ar气饱和, 并在反应过程中持续通气. 反应过程中, 每隔15 min取50 μ L反应液并用0.1 M PBS稀释50倍, 测试紫外-可见光吸收光谱(UV-vis), 由340 nm处的吸光度的变化计算还原产物NADH的浓度.

2.5 Ir分子催化剂的制备

$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{N},\text{N}')\text{Cl}]\text{Cl}$ ($\text{Cp}^* =$ 五甲基环戊二烯, $\text{N},\text{N}' =$ 5,5'-二甲基-2,2'-联-1,4,5,6-四氢嘧啶)分子催化剂是参考文献中的方法^[22-24], 合成过程如图1所示. 在Ar气氛下, 在烧瓶中取30 mL超干甲醇中并加入0.1 mM $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 和0.2 mM的 N,N' 配体的混合物, 在室温下搅拌, 大约半小时后, 混合物变成黄绿色的清澈溶液, 并保持搅拌一夜. 然后, 减压蒸馏除去甲醇. 在残留物中加入少量乙醚可以得到沉淀物, 过滤后继续用乙醚少量多次清洗沉淀物, 得到黄色粉末, 干燥后即可得到 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{N},\text{N}')\text{Cl}]\text{Cl}$ 分子催化剂, 记作Ir分子催化剂. 取1 mg Ir分子催化剂溶于0.6 mL D_2O 中测核磁共振氢谱(^1H NMR), 其结果如图1所示.

2.6 NADH还原亚胺的反应

选用可以溶于水的1-甲基-6,7-二甲氧基-3,4-二氢异喹啉作为亚胺底物, 以上述制备的 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{N},\text{N}')\text{Cl}]\text{Cl}$ 分子作为催化剂, 用 NAD^+ 的光电还原产物或外加的NADH还原亚胺为氢源. 具体条件为: 在 NAD^+ 的光电还原反应液或一定浓度的NADH溶液中加入10 mM亚胺底物, 加入一定量的Ir分子催化剂, 搅拌充分反应12 h, 在反应液中加入3 mL 2 M的NaOH溶液, 用3 $\times$ 15 mL二氯甲烷萃取, 收集有机相萃取液, 在40 $^\circ\text{C}$ 下旋蒸出产物. 然后将得到的产物溶解于氘代氯仿, 通过 ^1H NMR定性和半定量测得亚胺的还原产物.

3 结果与讨论

3.1 CoP/p-Si光阴极光电催化 NAD^+ 还原

将CoP/p-Si用于光电催化 NAD^+ 还原反应. 前期文献报道, Rh分子催化剂能空间特异性地将 NAD^+ 还原为1,4-NADH^[12], 因此, 我们将其作为氧化还原介质及催化剂, 用于构建光电催化 NAD^+ 还原反应体系. 图2a为Rh分子催化剂存在时基于p-Si光阴极的光电催化

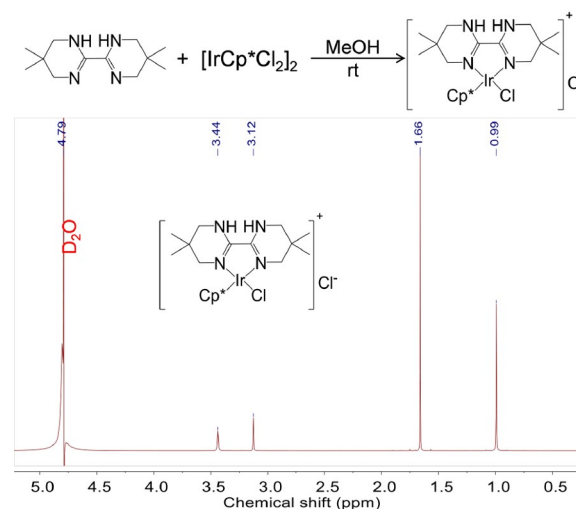


图1 (网络版彩图) $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{N},\text{N}')\text{Cl}]\text{Cl}$ 分子催化剂的制备过程及其在 D_2O 中的 ^1H NMR图

Figure 1 (Color online) Preparation process of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{N},\text{N}')\text{Cl}]\text{Cl}$ complex and its ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) diagram.

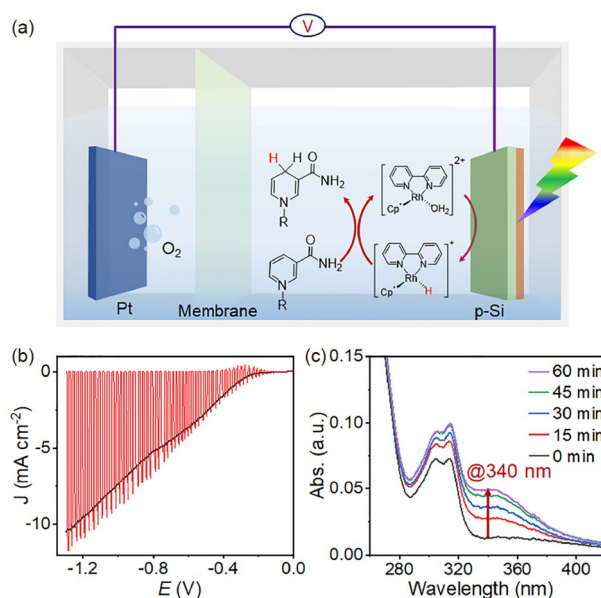


图2 (网络版彩图) (a) p-Si基光阴极光电催化 NAD^+ 还原示意图. (b) CoP/p-Si电极在0.1 M磷酸钠缓冲溶液中AM 1.5G 100 mW cm^{-2} 间歇光照下的光电响应曲线. (c) CoP/p-Si光阴极光电催化 NAD^+ 还原反应不同时间后电解液(稀释50倍后)的UV-vis吸收光谱

Figure 2 (Color online) (a) Scheme of the PEC NAD^+ reduction system with p-Si-based photocathode. (b) Photoresponse of CoP/p-Si photoelectrode in 0.1 M PBS (pH 7) under chopped light illumination (AM 1.5G). (c) The light absorption spectra (diluted by 50 times) of the electrolyte in a different reaction time with CoP/p-Si photoelectrode at -0.8 V.

NAD⁺还原系统示意图. 首先, 测试CoP/p-Si光阴极在0.1 M PBS溶液中的光电响应. 图2b为CoP/p-Si在AM 1.5G 100 mW cm⁻²间歇光照下的线性扫描(LSV)曲线. CoP/p-Si显示良好的光电响应信号, 但此时溶液中不存在分子催化剂和NAD⁺底物, 发生的是光电催化分解水产氢反应. 进一步, 在Xe灯(15 A, $\lambda > 420$ nm)光照、NAD⁺初始浓度0.5 mM、Rh分子浓度为0.25 mM、-0.8 V的电位条件下, 进行光电催化NAD⁺还原反应性能研究(这里采用Xe灯可见光源是为了避免强紫外光对NAD⁺及NADH的破坏). 反应溶液的UV-vis吸收光谱如图2c所示. 随着反应时间的进行, 340 nm处的吸收值不断增加, 说明NAD⁺被还原成了NADH. 根据NADH在340 nm处的摩尔吸光系数($\epsilon = 6220 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)可以计算生成NADH的浓度^[25], 60 min反应后, 生成NADH的浓度达到0.24 mM. 通过计算发现, NADH生成的法拉第效率仅为9.6%, 可以看出, 在存在Rh分子催化剂条件下, CoP/p-Si可以实现光电催化NAD⁺还原至NADH, 但是大部分光生电子并没有参与NAD⁺还原过程, 存在严重的产氢竞争反应, 主要原因可能是光电极和分子催化剂及NAD⁺底物之间的电荷转移效率低下.

3.2 碳材料及金属硫化物修饰的CoP/p-Si光阴极光电催化NAD⁺还原性能

为了进一步提高光电催化NAD⁺的还原活性, 增强CoP/p-Si光阴极与Rh分子催化剂之间的电子传递, 我们尝试在光电极表面负载碳材料及硫化物作为助催化剂. 首先, 在电极上负载不同材质的碳材料(C、GO、CNT), 结果如图3a所示, GO和C修饰后对光电催化NADH生成活性影响不明显, 而CNT可以显著提高光电催化NADH生成活性. 背后可能有两方面原因: 一是不同碳材料的电子结构不同, 可能和Rh分子之间的相互作用不同; 二是不同碳材料对光电极吸光性能的影响程度不同. 我们进一步对法拉第效率进行考察(图3b), 发现在反应最初的15 min内, 所有负载碳材料的光电极均显示出更高的NADH生成法拉第效率. 其中, 光电极表面负载CNT后, NAD⁺的还原法拉第效率有最明显的提升. 对比发现, CNT/CoP/p-Si光阴极的法拉第效率为CoP/p-Si的4倍. 进一步对CNT的负载量进行优化, 如图3c所示, CNT负载量为0.36 mg cm⁻²时NADH的法拉第效率最高可以达到24.6%; 再增加负载量时

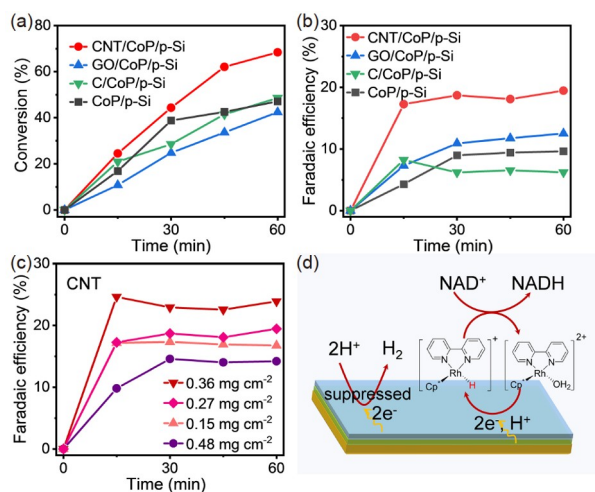


图3 (网络版彩图) CoP/p-Si光阴极表面负载不同种碳材料后光电催化NAD⁺还原反应的(a) NADH转化率和(b)相应的法拉第效率随时间的变化. (c) CoP/p-Si光阴极表面负载不同量的CNT后NADH法拉第效率随时间的变化. (d) CoP/p-Si光阴极负载碳材料后光电催化NADH再生示意图

Figure 3 (Color online) (a) The conversion and (b) Faradaic efficiency of NAD⁺ reduction to NADH as a function of time with different carbon materials loaded on CoP/p-Si. (c) The Faradaic efficiency of NADH as a function of time with different amounts of CNT loaded on CoP/p-Si. (d) Schematic description of PEC NADH regeneration with carbon materials loaded on CoP/p-Si.

NADH的法拉第效率反而会下降, 这是因为过量的CNT影响了光电极的光吸收效率. 由上述结果可知, CoP/p-Si光阴极表面负载碳材料, 特别是具有优良导电性和大 π 共轭骨架的CNT, 可能有利于Rh分子催化剂吸附, 可以显著增强光电极和Rh分子催化之间的电荷传输过程, 在一定程度上抑制产氢的竞争反应, 进而提高光电催化NADH的再生反应活性和法拉第效率.

前期研究报道, 过渡金属硫化物是优异的直接电催化NAD⁺还原催化剂^[26,27]. 过渡金属硫化物通常具有优异的质子还原性能, 表面容易形成吸附氢物种, 可能有利于Rh分子催化剂转化和NAD⁺还原反应. 因此, 我们进一步在光电极表面通过光电沉积负载了MoS_x、CoWS_x、NiWS_x或Ni₃S₂材料, 并对硫化物助催化剂对光电催化NAD⁺还原反应的影响进行研究. 如图4a所示, 在光电极表面沉积不同的硫化物助催化剂都能在一定程度上提高NAD⁺的还原活性, 其中MoS_x的提升最为明显. 并且, 相较于CoP/p-Si光阴极, 修饰不同硫化物催化剂后, 反应最初15 min内NADH生成的法拉第效率(图4b)均有明显提升. 由上述结果可知, 在光阴极表面修饰合适的碳材料和硫化物材料, 均可以促进

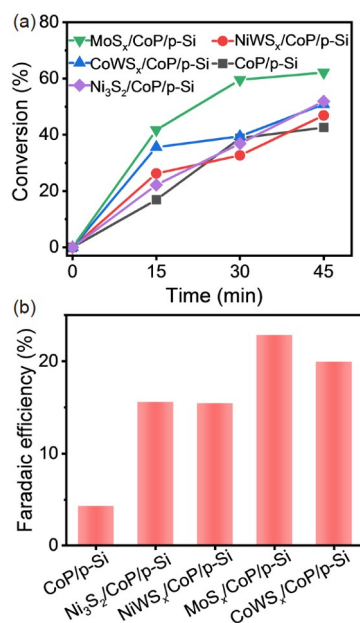


图4 (网络版彩图) (a) CoP/p-Si光阴极表面沉积金属硫化物后光电催化NAD⁺还原反应NADH转化率随时间的变化以及(b)反应前15 min的NADH法拉第效率比较

Figure 4 (Color online) (a) The conversion of NAD⁺ reduction to NADH as a function of time with MS_x loaded on CoP/p-Si. (b) The Faradaic efficiency of NADH in initial 15 min with different MS_x loaded on CoP/p-Si.

光电催化NADH再生反应.

3.3 NADH与亚胺氢化反应的耦合

进一步, 我们将前一部分工作中光电催化还原NAD⁺得到的NADH与亚胺加氢还原进行耦合, 以实现太阳能光电催化C=N键加氢还原反应. 我们选用水溶性的亚胺(1-甲基-6,7-二甲氧基-3,4-二氢异喹啉)作为加氢还原的底物. 前期文献报道^[17], Ir分子催化剂可以在中性缓冲溶液中有效催化NADH还原亚胺的反应, 但是反应活性较低. 因此, 我们合成了另外一种新型的[Cp*Ir(N,N')Cl]Cl, 并对该Ir分子催化剂的性能进行验证.

如图5a所示, 在亚胺底物浓度为10 mM的溶液中加入1当量的NADH以及不同浓度的Ir分子催化剂, 亚胺氢化产物的转化率与Ir分子催化剂的浓度呈火山型变化, 在Ir分子催化剂浓度为0.3 mM时转换率最高达到78.3%, 明显高于文献报道^[17]. Ir分子催化亚胺氢化的反应过程如图5b所示, [Cp*Ir(N,N')Cl]⁺在水溶液中脱去Cl⁻配体变成[Cp*Ir(N,N')H₂O]²⁺, 进一步被NADH

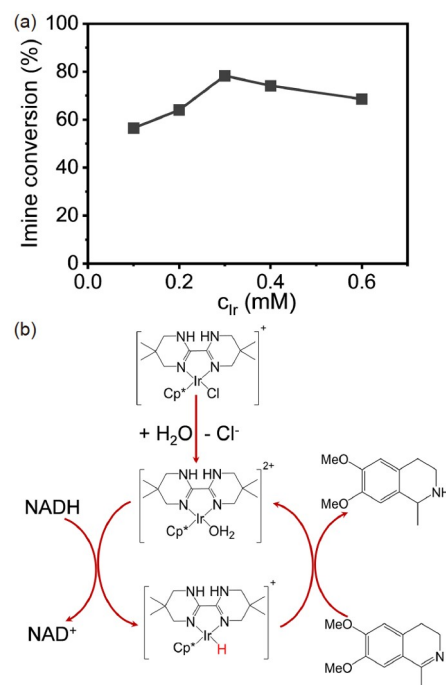


图5 (网络版彩图) (a) 亚胺氢化产物转化率随Ir分子催化剂浓度的变化. (b) Ir分子催化亚胺氢化的反应过程

Figure 5 (Color online) (a) The conversion of imine reduction products varies with the concentration of Ir complex. (b) Proposed mechanism for imine hydrogenation catalyzed by Ir complex.

还原成[Cp*Ir(N,N')H]⁺, 即Ir-H, 这一过程向Ir分子转移了2e⁻和H⁺, 相当于转移了一个H⁻. Ir-H作为催化亚胺氢化活性中间物种, 可以将H⁻转移给亚胺底物, 实现C=N键的加氢还原.

图6为亚胺底物和其被NADH还原后的产物的¹H NMR图, 可以看到明显的胺产物. 具体的, 化学位移分别为: 1-甲基-6,7-二甲氧基-3,4-二氢异喹啉的¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ 6.99 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 3.91 (d, 6H), 3.63 (td, 2H), 2.64 (m, 2H), 2.38 (t, 3H); 其还原产物1-甲基-6,7-二甲氧基-1,2,3,4-四氢异喹啉的¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.62 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 4.09 (q, 1H), 3.85 (d, 6H), 3.26 (dt, 1H), 3.03 (ddd, J = 12.8, 8.5, 4.8 Hz, 1H), 2.81 (ddd, 1H), 2.65 (dt, 1H), 2.34~2.14 (m, 2H), 1.47 (d, 3H).

将光电还原得到的NADH作为氢源, 分别采用一步耦合法和分步法, 用于亚胺加氢还原. 研究发现, 在同一个反应器中将光电催化NAD⁺还原与亚胺氢化反应一步法原位耦合时会发生短路反应(图7a), 反应溶液中同时有NAD⁺和亚胺两种底物时, Ir分子催化剂可

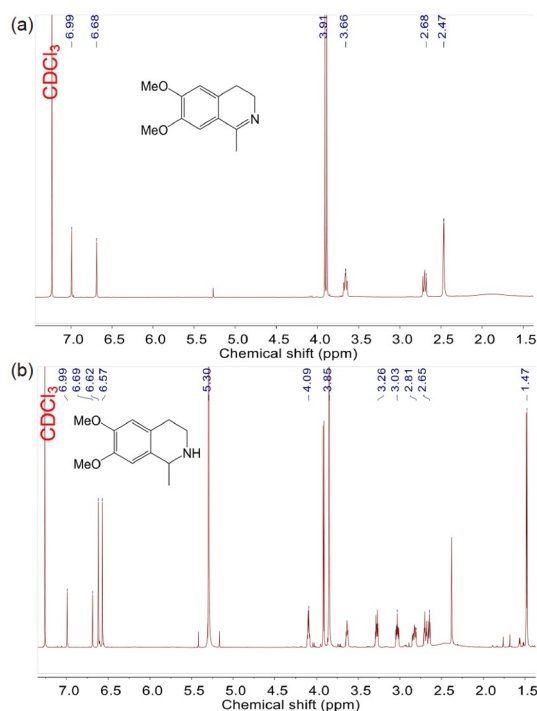


图 6 (网络版彩图) (a) 亚胺底物1-甲基-6,7-二甲氧基-3,4-二氢异喹啉及(b)其还原产物的 ^1H NMR图

Figure 6 (Color online) The ^1H NMR spectrum of (a) 6,7-dimethoxy-1-methyl-3,4-dihydroisoquinoline and (b) its reduction product.

以绕过NADH路径, 直接从电极表面获得电子和质子进行亚胺的加氢还原. 也就是说, 溶液中不加NAD $^+$ 时也能发生Ir分子催化剂催化的亚胺的氢化反应. 这种一步法原位耦合体系中, 可能发生两种络合物分子催化剂的竞争吸附、两种底物分子的竞争吸附, 这是导致短路反应的原因之一.

相比, 将NAD $^+$ 还原和亚胺加氢还原反应进行分步耦合, 如图7b所示. 以MoS $_x$ /CoP/p-Si为光阴极, NAD $^+$ 底物浓度为5 mM, 通过UV-vis吸收光谱测试, 光电催化NAD $^+$ 还原得到26.4 μmol 的NADH. 然后, 将该反应液用于亚胺氢化, 加入10 mM亚胺, 根据 ^1H NMR定量分析计算, 亚胺氢化反应生成了胺, 共消耗25.7 μmol 的NADH. 这说明光电催化NAD $^+$ 还原得到的NADH几乎可以全部用于亚胺的加氢还原, 实现了光电催化NADH再生与亚胺氢化反应的耦合. 该结果证明了光电催化NADH再生反应耦合氢化反应构建人工光合成体系的可行性.

如图8所示, 在自然光合作用中, NADP $^+$ 还原反应发生在光系统I中光合电子传递链的末端, 由以辅酶

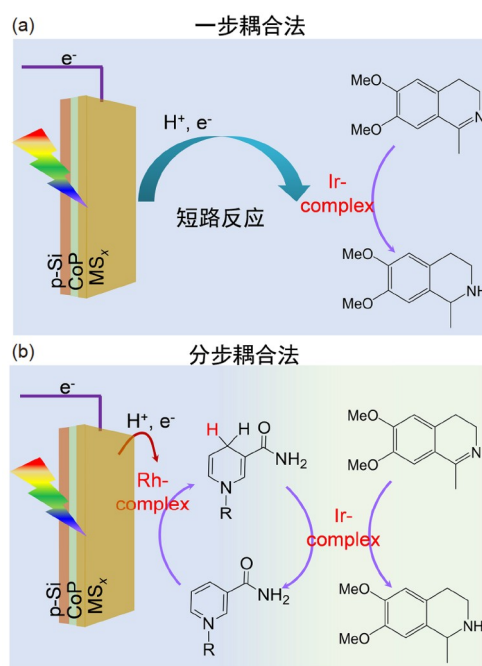


图 7 (网络版彩图) (a)一步耦合和(b)分步耦合光电催化NADH再生及亚胺氢化的示意图

Figure 7 (Color online) Schematic description of PEC NADH regeneration and imine hydrogenation with (a) one-step and (b) stepwise methods.

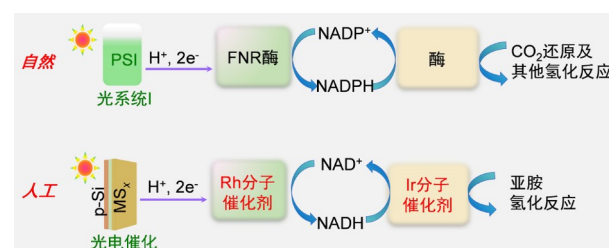


图 8 (网络版彩图)自然光合作用和人工光合成示意图

Figure 8 (Color online) Schematic description of nature and artificial photosynthesis.

FAD为催化中心的FNR接收来自Fd的电子和基质中的质子将NADP $^+$ 还原为NADPH $^{[28]}$. 该光电催化体系中, 光电极很好地扮演了自然光合作用光系统I的角色, Rh分子催化剂起到了类似于FNR酶的功能, 高效地将NAD $^+$ 还原为NADH, 光电极表面的金属硫化物类似于FNR酶中的Fd电荷传递媒介体, 促进NAD $^+$ 还原反应. Ir分子催化剂模拟了生物体系中加氢酶的功能, 有效夺取NADH中的H $^-$, 实现C=N键的加氢还原反应. 整个体系暗合了自然光合作用的过程, 为我们进一步开

发高效人工光合成体系提供了新思路。

4 结论

本工作主要对光电催化 NAD^+ 还原反应以及NADH再生与亚胺加氢还原的耦合反应进行了研究。通过采用CoP/p-Si光阴极, 在溶液中存在Rh分子催化

剂时, 实现光电催化 NAD^+ 的还原。通过进一步在电极表面负载CNT、金属硫化物催化剂 MoS_x , 可以显著提升光电催化还原 NAD^+ 为NADH的活性和法拉第效率。通过分步法, 光电催化再生得到的NADH可以在Ir分子催化剂作用下进一步参与亚胺氢化反应, 实现C=N加氢反应。本工作证明了光电催化NADH再生反应耦合加氢反应构建人工光合成体系的可行性。

参考文献

- 1 Raines CA. *Photosynthesis Res*, 2003, 75: 1–10
- 2 Okamoto Y, Ward TR. *Biochemistry*, 2017, 56: 5223–5224
- 3 Zhang S, Shi J, Chen Y, Huo Q, Li W, Wu Y, Sun Y, Zhang Y, Wang X, Jiang Z. *ACS Catal*, 2020, 10: 4967–4972
- 4 Yang D, Zhang Y, Zou H, Zhang S, Wu Y, Cai Z, Shi J, Jiang Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 7: 285–295
- 5 Zhang S, Shi J, Sun Y, Wu Y, Zhang Y, Cai Z, Chen Y, You C, Han P, Jiang Z. *ACS Catal*, 2019, 9: 3913–3925
- 6 Stufano P, Paris AR, Bocarsly A. *ChemElectroChem*, 2017, 4: 1066–1073
- 7 Kuk SK, Singh RK, Nam DH, Singh R, Lee JK, Park CB. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3827–3832
- 8 Son EJ, Ko JW, Kuk SK, Choe H, Lee S, Kim JH, Nam DH, Ryu GM, Kim YH, Park CB. *Chem Commun*, 2016, 52: 9723–9726
- 9 Lineberry E, Kim J, Kim J, Roh I, Lin JA, Yang P. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 19508–19512
- 10 Zhang B, Xu S, He D, Chen R, He Y, Fa W, Li G, Wang D. *J Chem Phys*, 2020, 153: 064703
- 11 Huang F, Wang Y, Dong X, Lang X. *Sci China Chem*, 2023, 66: 3290–3296
- 12 Lo HC, Buriez O, Kerr JB, Fish RH. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 1429–1432
- 13 Lee YW, Boonmongkolras P, Son EJ, Kim J, Lee SH, Kuk SK, Ko JW, Shin B, Park CB. *Nat Commun*, 2018, 9: 4208
- 14 Kim J, Lee YW, Choi EG, Boonmongkolras P, Jeon BW, Lee H, Kim ST, Kuk SK, Kim YH, Shin B, Park CB. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8496–8502
- 15 Schrittwieser JH, Velikogne S, Kroutil W. *Adv Synth Catal*, 2015, 357: 1655–1685
- 16 Li H, Zhang GX, Li LM, Ou YS, Wang MY, Li CX, Zheng GW, Xu JH. *ChemCatChem*, 2016, 8: 724–727
- 17 Soetens M, Drouet F, Riant O. *ChemCatChem*, 2017, 9: 929–933
- 18 Zhang H, Li A, Wang Z, Ma W, Li D, Zong X, Li C. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 14960–14967
- 19 Chen Y, Tran PD, Boix P, Ren Y, Chiam SY, Li Z, Fu K, Wong LH, Barber J. *ACS Nano*, 2015, 9: 3829–3836
- 20 Tran PD, Chiam SY, Boix PP, Ren Y, Pramana SS, Fize J, Artero V, Barber J. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2452–2459
- 21 Chou SW, Lin JY. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D178–D182
- 22 Wang Z, Lu SM, Li J, Wang J, Li C. *Chem Eur J*, 2015, 21: 12592–12595
- 23 Lu SM, Wang MM, Lin X, Li C. *ACS Catal*, 2022, 12: 9238–9243
- 24 Kölle U, Grützel M. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1987, 26: 567–570
- 25 Beaupre BA, Hoag MR, Roman J, Försterling FH, Moran GR. *Biochemistry*, 2015, 54: 795–806
- 26 Bau JA, Emwas AH, Nikolaienko P, Aljarb AA, Tung V, Rueping M. *Nat Catal*, 2022, 5: 397–404
- 27 Tian S, Lu SM, Liu T, Liu F, Feng C, Zhang X, Zhang H, Ding C, Li C. *ChemCatChem*, 2023, 15: e202300009
- 28 Blankenship RE. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Oxford: Wile-Blackwell, 2014

Photoelectrocatalytic NADH regeneration and imine hydrogenation

Shujie Tian^{1,3}, Sheng-Mei Lu^{1,3}, Fengyuan Liu¹, Chunmei Ding^{1,2*}, Can Li^{1,3*}

¹State Key Laboratory of Catalysis, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

²Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: cmding@dicp.ac.cn; canli@dicp.ac.cn)

Abstract: NADH can donate hydrogen and electrons, forming oxidized form NAD^+ consequently. The efficient and regioselective reduction of NAD^+ to bioactive 1,4-NADH is of significance in biocatalysis, nature and artificial photosynthesis. Photoelectrocatalytic reduction of NAD^+ is achieved with a p-Si photocathode in the presence of Rh complex in electrolyte. The activity and Faradaic efficiency of NAD^+ reduction to NADH can be improved by further loading metal sulfide cocatalysts. The regenerated NADH can further participate in the imine hydrogenation catalyzed by a Ir molecular catalyst, realizing the coupling between photoelectrocatalytic NADH regeneration and C=N hydrogenation reaction and providing a new thought for artificial photosynthesis.

Keywords: artificial photosynthesis, NADH regeneration, photoelectrocatalysis

doi: [10.1360/SSC-2024-0052](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0052)