
科学家合成金属-金属卟啉框架高效催化卤素键反应

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15761.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！

科学家合成金属-金属卟啉框架高效催化卤素键反应。近日，北德克萨斯大学马胜前课题组报道了金属-金属卟啉框架（MMPF）的合成及其作为催化剂在有机合成中的应用。该框架由定制的多溴卟啉配体构成，在温和的反应条件下为Diels-Alder反应提供合适的卤素键反应场所。

2021年9月8日，该研究成果以Functional Porphyrinic Metal-Organic Framework as a New Class of Heterogeneous Halogen Bond Donor Catalyst为题，发表在《德国应用化学》上。

卤素键是电子供体和卤素原子之间一种有吸引力的相互作用。尽管卤素是富电子原子，但它们在相互作用中充当亲电试剂。这主要是因为卤素键中卤素原子上存在显着的正电荷（ σ -空穴）。大量研究表明，卤素键可以作为有效的工具用于组装开发超分子结构。研究者也在许多生物分子中观察到卤素键，例如甲状腺激素、蛋白质-配体复合物和含有卤化核苷酸的核酸。同时，卤素键也被广泛地应用于增加小分子配体对靶蛋白的选择性。近年来，仿生金属有机框架引起了研究者的广泛关注，仿生的大环共轭配体可以很好地模拟生物分子中的活性组分，使我们能够更深入地了解大型生物分子如何作为催化剂发挥作用。

马胜前课题组报道了金属-金属卟啉框架（MMPF）的合成及其作为催化剂在有机合成中的应用。该框架由定制的多溴卟啉配体构成，在温和的反应条件下为Diels-Alder反应提供合适的卤素键反应场所。

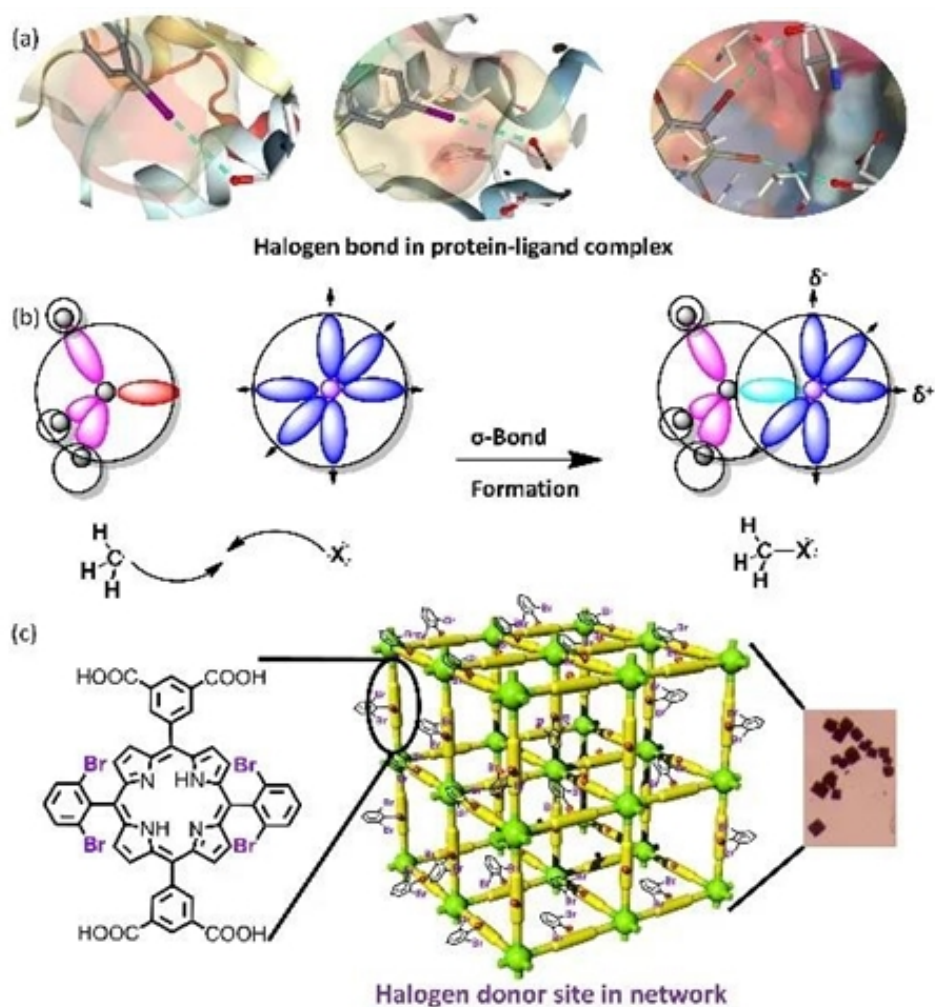


图1：a) 自然界蛋白质中存在的卤素键；b) 卤素键的电子云密度分布朝向；c) 多溴卟啉配体用于框架的制备

C-H...、...及其他非共价作用力已被报道用于催化Diels-Alder反应，相对于不引入非共价键作用而言，产率和反应速率可以得到大幅度的提升。因此，作者尝试引入更强的卤素键相互作用，建立在课题组前期开发的多溴卟啉配体的基础上，构建了具有高密度卤素键的微反应器，以此促进反应物在三维空腔中的高效转化。

结合实验和计算研究，作者发现底物分子可以在MMPF的孔道中扩散，通过C-Br...相互作用建立了一个主客体系统。这种作用可以有效的降低反应的能垒，并且高选择性的催化反应进行。

作者同时考察了简单带溴配体构建的框架，通过对比实验，作者发现底物分子过大或者反应物与框架作用较弱是产率较低的主要原因。因此，大环配体与底物卤素键的形成是Diels-Alder反应催化效率提高的关键。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202111893>

作者：马胜前等 来源：《德国应用化学》

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](http://www.iikx.com)转发