

多金属氧簇笼封装分子催化剂实现三重级联转化

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/33078.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！

多金属氧簇笼封装分子催化剂实现三重级联转化。华南师范大学化学学院林焦敏/刘江/兰亚乾团队在科技部重点研发计划青年科学家项目、国家自然科学基金等项目的资助下，在光催化领域取得重要研究进展。相关成果Hollow Giant Polyoxometalate Oxidation Shell Encapsulating Molecular Reduction Core for Unprecedented Photoredox Cascade Conversion发表于4月30日的《化学》（Chem）。

近年来，通过将分子催化剂封装于超分子组装体中构建主客体催化体系引起了广泛关注。这类体系可通过协同主体与客体的功能/催化活性，实现高活性与高选择性，甚至完成复杂催化反应。目前，多种超分子组装体（如共价笼、配位笼）已被开发为主体外壳，用于构建主客体催化体系并应用于多种催化转化。然而，此类体系在复杂催化反应（如级联反应）中的应用仍鲜有报道。该领域的主要挑战在于如何赋予主体预期的催化活性（尤其是多重催化活性）。

具有纳米级空腔和开放窗口的中空巨型多金属氧簇笼是一类极具潜力的主体材料，因其固有的优异氧化还原催化活性、路易斯酸性及多电子/质子转移能力，使其作为外壳可高效完成多种催化反应（尤其是氧化还原反应）。此外，其开放窗口不仅能增强底物传输，还可用于分隔壳内和壳外反应微环境，从而实现两种不同反应的高效耦合或串联。然而，这一领域仍处于未开发状态。

该工作选用具有优异紫外-可见光吸收、氧化还原活性、路易斯酸性和多电子/质子转移能力的中空巨型多金属氧簇笼Mo₂₄₀为主体外壳，封装均相分子催化剂CoTPA，构建了主客体催化体系CoTPA@Mo₂₄₀。随后以二氧化碳光还原与牺牲剂TEOA高值化转化的耦合反应为模型，评估该体系的级联反应活性。值得注意的是，传统光催化二氧化碳还原反应中，牺牲剂被广泛用于促进反应，但其光氧化产物常造成污染，这一难题尚未解决。在该体系中，CoTPA@Mo₂₄₀不仅能利用空腔内的CoTPA核实现二氧化碳光还原，还可通过Mo₂₄₀壳将三乙醇胺牺牲剂光氧化为乙醛并驱动乙醛与邻苯二胺底物偶联生成高附加值的苯并咪唑类产物。其工作实现两个突破：

一是，首次证明无机中空巨型多金属氧簇笼可以作为主体构建主客体催化体系以实现三重级联反应。在CoTPA@Mo₂₄₀中，封装的CoTPA分子提供钴金属还原位点，而Mo₂₄₀壳兼具光敏化功能，同时提供氧化位点和路易斯酸位点。并且，在光照下Mo₂₄₀壳与CoTPA核可发生有效的光生电荷转移。因此，该主客体系可以在Mo₂₄₀空腔内完成二氧化碳至HCOO⁻的光还原反应，并与发生在壳层上的牺牲剂光氧化及高值转化相耦合，成为首个通过主客体协同催化实现光氧化还原级联反应的范例。

二是，为二氧化碳光还原领域中牺牲剂光氧化产物的高值转化提供解决方案。通过利用Mo₂₄₀壳层的路易斯酸催化活性，将三乙醇胺牺牲剂的光氧化产物乙醛与不同邻苯二胺底物缩合，高效合

成了一系列高附加值的苯并咪唑类化合物（产率可达96%，选择性接近100%）。据悉，这是迄今为止首次在二氧化碳光还原中实现牺牲剂TEOA的高值转化。（来源：中国科学报 朱汉斌）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2025.102572>

作者：林焦敏等 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