

化学所在大环超分子催化领域取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

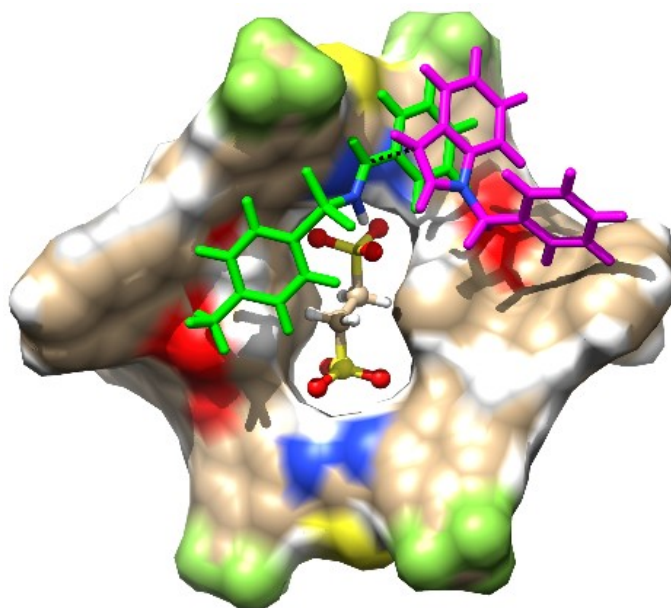
本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/9845.html>

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！

大环化合物由于固有的受限空腔和强键合能力，被广泛用作仿酶反应器，促进底物在空腔中的特异性转化。另一方面，利用大环对“非直接”反应物种的紧密包合，能实现反应的干预与调控，借此发展新型催化体系。在这方面，尽管冠醚阳离子键合催化已经发展成为一种通用的催化策略，在诸多涉及阴离子中间体的反应中得到了广泛应用，但与之相反，基于大环对抗衡阴离子的高效键合，实现阳离子主导反应过程的催化与调控，却未见报道。

最近，在国家自然科学基金委和中国科学院的支持下，中科院化学研究所分子识别与功能重点实验室研究员王其强团队，在前期底物诱导大环组装协同不对称催化的基础上（[Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 2623-2627](#)

），提出了大环抗衡阴离子捕获催化策略，利用大环与外源酸抗衡阴离子的紧密包合，诱导形成合适的仿酶催化口袋，实现反应的巨大加速与精准手性控制。他们设计合成了一系列含有联二萘骨架和双硫脲协同键合位点的多功能手性大环，当与乙二磺酸组合时，仅使用1 mol %大环即可高效催化吡啶与亚胺的傅克反应，获得了非常优秀的转化和高达99%的ee值。该反应适用于一系列吡啶和亚胺底物，特别是4-位或7-位卤素取代的吡啶底物，并且在克级量的放大反应中仍然具有同等优异的表现。机理研究表明，大环对酸抗衡阴离子捕获在提供显著催化加速效应的同时，所形成的大环-阴离子复合物能提供独特的仿酶穴状手性空腔，经过氢键介导的离子对和其它多重弱作用的协同实现精准的手性控制（如图）。该策略拓展了通常的手性酸催化范围，有望发展成为一种通用策略，实现一系列经由阳离子中间体反应的高效高选择性催化。相关研究工作发表在近期的《德国应用化学》杂志上（[Angew. Chem. Int. Ed. 2020, DOI: 10.1002/anie.202003673](#)），第一作者是研究生宁锐。



- ✓ Strong counteranion trapping ($>10^5 \text{ M}^{-1}$)
- ✓ Complexation-induced large pK_a shift & acidity enhancement
- ✓ Greatly improved catalytic activity
- ✓ Cavity-triggered excellent stereocontrol
- ✓ Versatile macrocycle/acid combination

Only acid: No reaction

Only macrocycle: No reaction

With 1 mol % of each: up to 99% yield, 99% ee

图：大环抗衡阴离子捕获催化

研究团队单位：化学研究所

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