

## 中科大学在可见光催化脱羧偶联反应领域取得重要突破

光催化利用光照来激发电子引发化学反应，能够在温和条件下实现化学键的断裂与重组。相比于传统的加热反应，具有绿色清洁、安全环保和易于控制等优点。近年来，光催化反应在合成化学领域不断取得突破，一系列光催化反应体系被发现，并成功应用于各种复杂化合物的合成中，展现出突出的合成价值和应用潜力。然而，目前光催化剂主要为贵金属配合物（Ir、Ru等）和有机染料，催化体系通过吸收可见光来激发电子从基态跃迁到激发态，进而与底物发生单电子转移（SET）实现催化循环（图1-1）。而这种可见光诱导的分子内电荷转移需要分子中含有大π离域结构或者金属-配体络合共轭产生带隙，才能在低能量可见光范围内具有吸收效应，因此为了实现可见光激发的电子跃迁，需要引入复杂分子结构，会不可避免地增加光催化剂的成本。

光诱导分子间的电荷转移可以通过非共价键的方式在电子给体和受体之间发生，并不限定每一个底物（给体或受体）都要在特定波长范围内具有吸收效应，只需要满足给体和受体结合形成的复合物在特定波长的范围内具有吸收效应即可，这样就可以简化光催化体系构成，降低催化剂成本。虽然这种光能利用方式广泛已应用于光伏器件中，但以催化还原催化循环的机制应用于合成领域仍是未被提出过的新概念。

中国科学技术大学傅尧和尚睿研究团队长期致力于发展生物质来源的有机羧酸脱羧转化领域的研究。基于绿色催化的理念，该团队首次提出了基于可见光激发的分子间电荷转移用于光氧化还原催化的新概念，发现了一种简单易得、高效环保的非金属阴离子复合物光催化体系，成功实现了温和条件的脱羧偶联反应，突破了传统反应需要贵金属光催化剂或有机染料的限制。研究成果以“Photocatalytic decarboxylative alkylations mediated by triphenylphosphine and sodium iodide”为题，于2019年3月29日以研究长文的形式在线发表在国际权威期刊《Science》上。

文中通过理论计算发现碘化钠、三苯基膦以及活性羧酸酯通过库仑力形成电荷转移复合物（CTC）释放能量值为3.8 kcal/mol。按照Marcus理论，碘到邻苯二甲酰亚胺片段的电子转移能垒为61.2 kcal/mol，而不加入三苯基膦时，类似的电子转移过程必须要克服更高的能垒（86.5 kcal/mol）。三苯基膦一方面可以促进电子的转移，另一方面可以捕获碘自由基形成 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{I}\cdot$ 。理论计算结果表明 $\text{Ph}_3\text{P}-\text{I}\cdot$ 具有还原能力，其自旋密度离域于碘原子和磷原子之间，这种阴离子复合物类似于氧化还原型光催化剂的氧化态的形式，具有参与构建光诱导的氧化还原循环圈的可能（图1-2）。

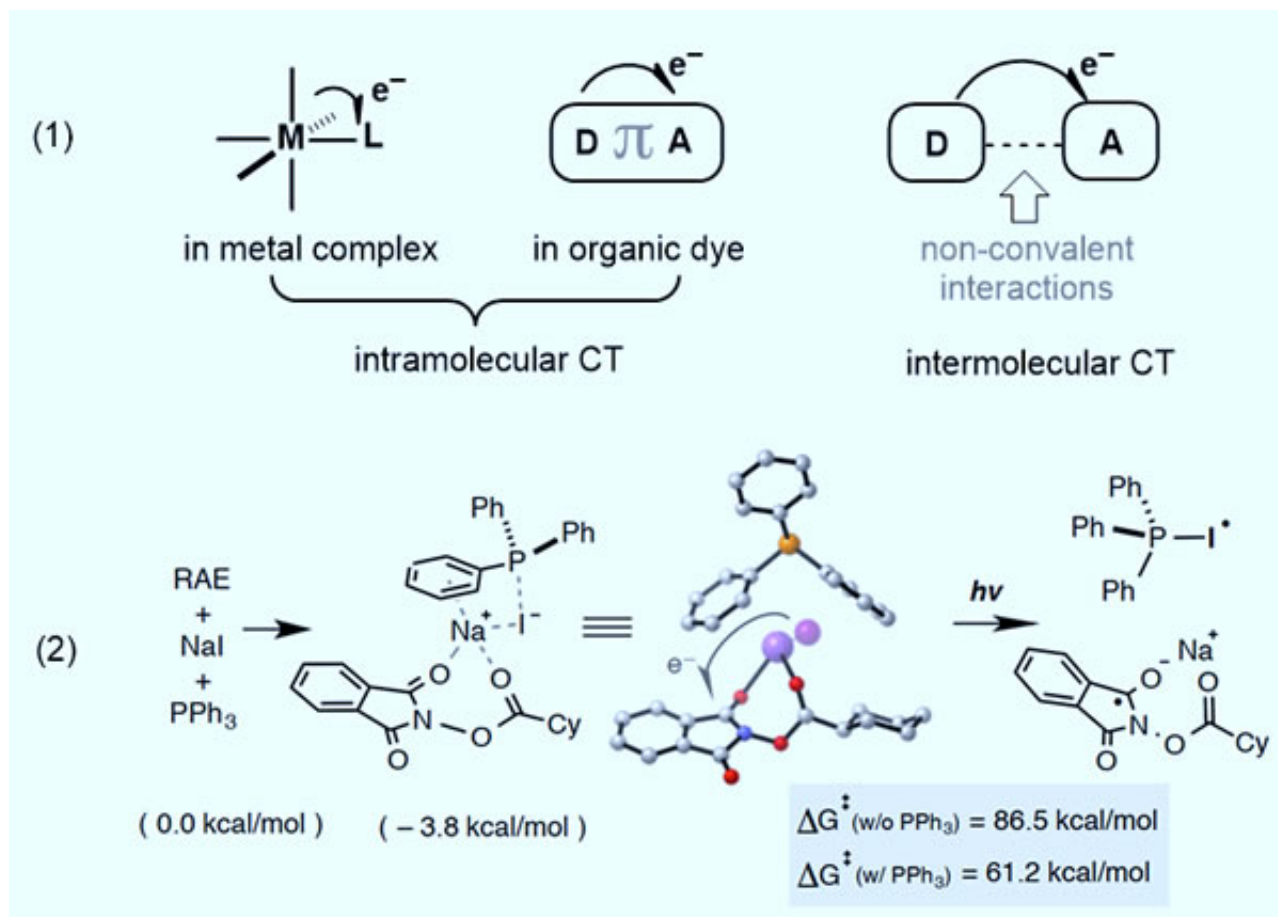


图1.光催化剂体系和电荷能量转移模型、光催化反应装置

结合上述理论计算研究，该研究团队成功实现了催化脂肪酸衍生物脱羧反应，生成的烷基自由基中间体可以和多

种底物结合，实现温和条件下的Minisci反应和Heck反应。通过该催化体系，多种天然、非天然氨基酸可以与烯醇硅醚发生反应，并且放大到克级规模时仍可保持较高的催化效率，为  $\alpha$ -氨基酮类化合物的制备提供一种有效途径。更有价值的是，该催化体系与商业化的手性磷酸协同催化时，氨基酸可以与氮杂环反应，实现氮杂环C2位不对称  $\alpha$ -氨基烷基化反应，为含氮杂环类药物分子的不对称修饰提供了一种有效手段。此外，天然产物和合成化学品中广泛存在的烷基胺类衍生物还可以发生脱氨Heck反应。（图2）。

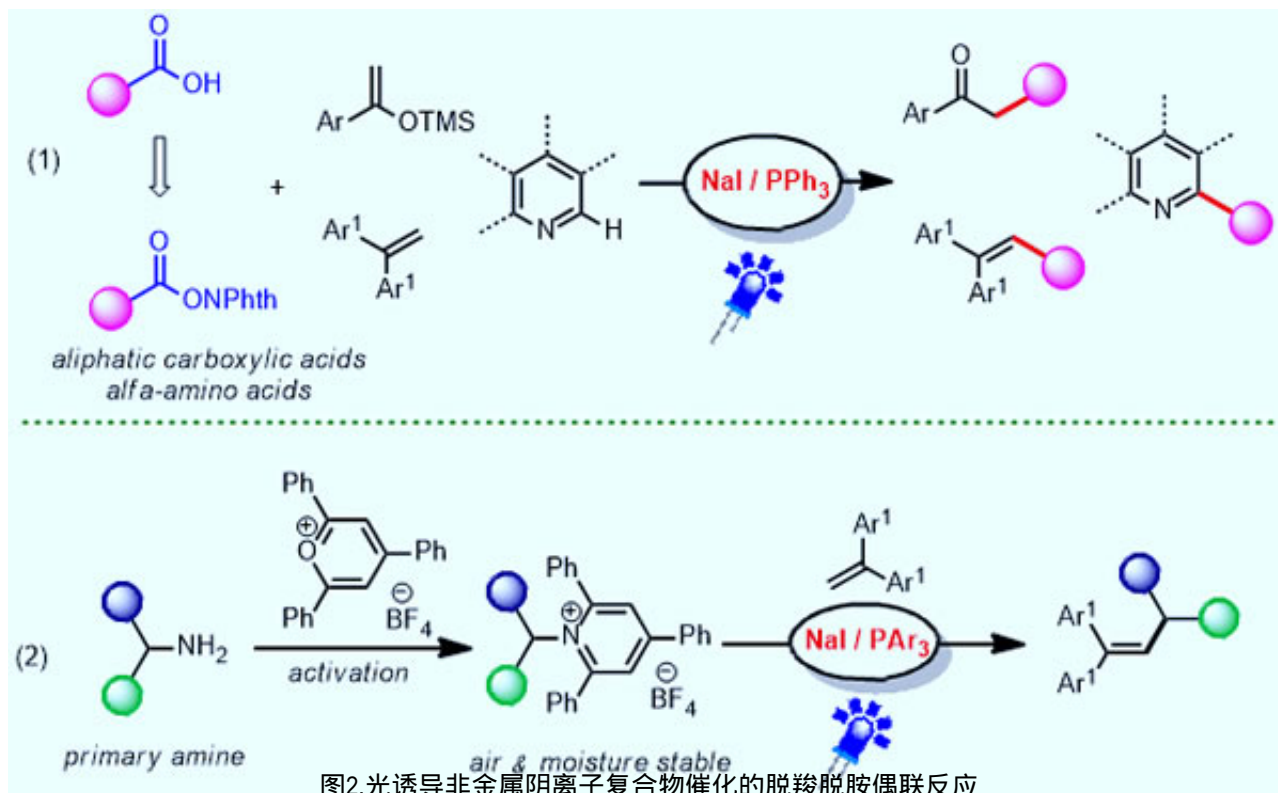


图2.光诱导非金属阴离子复合物催化的脱羧脱胺偶联反应

这种新型非金属阴离子复合物光催化体系大大降低了催化剂成本，可应用于多种重要的功能分子的合成，解决了过渡金属在功能化合物和药物合成中残留等问题，为生物质羧酸分子转化、手性药物合成和多肽修饰提供了新的手段，具有重要的合成化学价值和良好的工业应用前景。

该研究工作得到了科技部、基金委、中科院和合肥大科学中心的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/137182.html>