

抗衡阴离子导向催化的自由基阳离子不对称转化

暴盼盼^a 蓝宇^{*,a,b}^a 郑州大学化学学院 绿色催化中心 郑州 450001)^b 重庆大学化学化工学院 理论与计算化学重庆市重点实验室 重庆 401331)

Counteranion-Directed Catalysis for Asymmetric Radical Cation Transformations

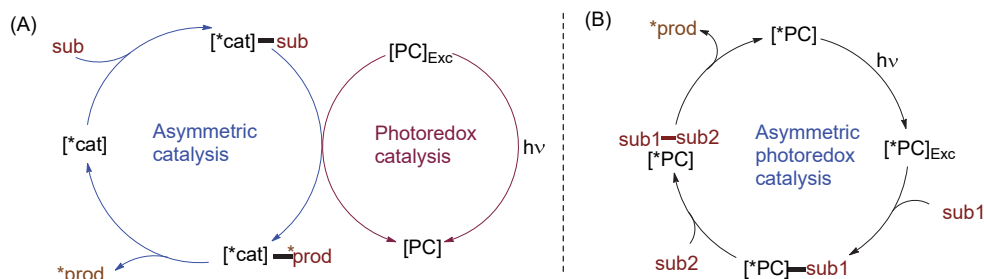
Bao, Panpan^a Lan, Yu^{*,a,b}^a Green Catalysis Center, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)^b Chongqing Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331)

光化学反应利用光催化剂作为载体将光能转化为化学能, 已成为 21 世纪绿色可持续发展的合成策略, 展现出优异的催化合成价值和工业应用潜力^[1]. 利用具有可见光吸收的金属配合物、有机染料或半导体作为光催化剂, 诱导底物发生原子转移(AT), 电子转移(SET), 能量转移(EnT)的方式生成高活性自由基, 已实现多样的化学转换^[2]. 然而, 由于自由基中间体的高反应活性及短暂的寿命, 使得光催化立体选择性调控一直是不对称催化领域的挑战.

目前已开发的不对称光氧化还原调控策略通常是利用光催化剂与手性催化剂, 双催化剂协同调控化学键立体选择性的构建^[3] (Scheme 1A). 然而这种双催化调控策略在一定程度上限制了底物的普适性及反应的多样性. 此外, 同时协调光反应性和立体选择性方面面临着巨大的挑战.

通过单一催化循环的不对称光氧化还原策略为光催化不对称合成的发展提供一种通用的解决方案 (Scheme 1B). 近年来, 国内外科学家们开发了多种策略来实现这一过程. 如, 利用手性催化剂骨架与有机光催化剂结合的策略, Bach 团队^[4]设计合成了一类手性有机光催化剂, 并应用于多种不对称环加成及去消旋化反应^[5]. 然而, 这类策略通常需要底物具有特殊的官能团(酰胺), 限制了底物的普适性. 利用酶与光催化剂相结合的策略, Green 团队^[6]以优异的立体选择性实现了光诱导的不对称[2+2]环加成反应.

近日, 德国马克斯普朗克煤炭研究所 List 教授团队将手性抗衡阴离子催化不对称催化反应的“不对称抗衡阴离子导向催化(ACDC)”策略应用于光氧化还原催化, 以单一催化循环实现了高对映选择性的不对称光氧化还原催化. 如 Scheme 2A 所示, 在光以及含有空间受阻



图式 1 光催化不对称反应的两催化循环

Scheme 1 Two catalytic cycles of photocatalyzed asymmetric reactions

(A) Double catalytic cycle, (B) single catalytic cycle. *PC, chiral photocatalyst; [PC]_{Exc}, excited photocatalyst; sub, substrate; prod, product; *cat, chiral catalyst

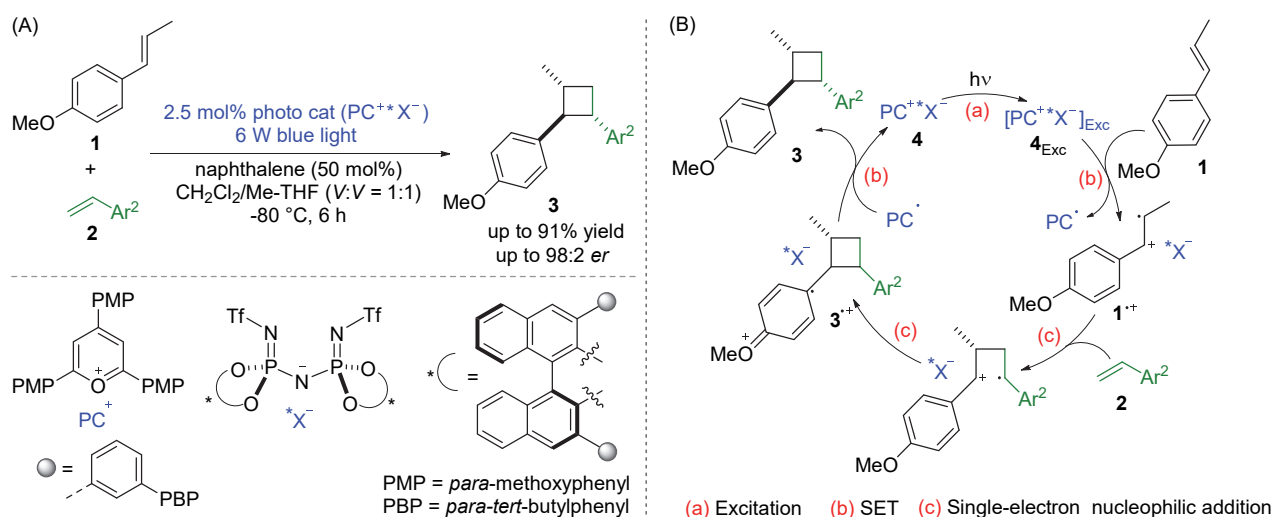
* Corresponding author. E-mail: lanyu@cqu.edu.cn. Published online April 5, 2023.

的亚氨基双磷酸酯(IDPi)抗衡阴离子的有机盐催化下, 茴香脑与苯乙烯类化合物发生不对称光氧化还原催化[2+2]交叉环加成反应^[7], 高对映选择性地合成了一系列环丁烷产物. 该反应具有广泛的底物普适性. 此外, 作者将 IDPi 抗衡阴离子与多种阳离子型光催化剂(如: *N*-苯基吡啶有机催化剂、钌金属催化剂等)结合使用, 结果证实, 反应均能以高对映选择性获得环加成产物, 从而验证了不对称抗衡阴离子导向的光氧化还原催化(ACPC)策略的通用性.

依据一系列验证实验结果, 作者提出了可能的反应机理, 如 Scheme 2B 所示. 首先, IDPi 抗衡阴离子 X^- 和光催化剂阳离子 PC^+ 的络合物 **4** 经蓝光照射, 得到激发态 4_{Exc} . 4_{Exc} 与茴香脑底物 **1** 发生单电子转移(SET)得到相应的自由基阳离子 $1^{\bullet+}$ 和中性自由基物种 $PC^{\bullet}$. 之后, 茴香脑自由基阳离子 $1^{\bullet+}$ 和苯乙烯类底物 **2** 经两步连续

的单电子亲核加成过程得到环丁烷自由基阳离子 $3^{\bullet+}$. 最后环丁烷自由基阳离子 $3^{\bullet+}$ 和中性的光催化剂自由基物种 $PC^{\bullet}$ 经单电子转移反应生成环丁烷产物 **3** 并再生光催化剂 **4**, 电子接力催化剂(如: 氧气、萘)可以协助最后的单电子转移过程.

综上, List 教授团队以含有 IDPi 抗衡阴离子的有机盐为光催化剂, 高对映选择性地实现了反式茴香脑和苯乙烯类化合物的分子间[2+2]环加成反应, 创新性地提出了利用非手性光催化剂与手性抗衡阴离子通过静电相互作用预关联, 实现单一循环的不对称光氧化还原反应的新策略, 拓宽了光催化在不对称合成中的应用. 受此工作启发, 我们推测氢键作用、 π 共轭效应等也可以诱导光催化剂与手性分子络合, 进而通过电中性的非手性光催化剂实现不对称催化. 本课题组已围绕相关反应开展了计算研究, 研究成果将在后续工作中报道.



图式 2 反式茴香脑和苯乙烯类化合物的分子间[2+2]环化反应和可能的机理

Scheme 2 Intermolecular [2+2] cycloaddition reaction between *trans*-anethole and styrene compounds, and the possible mechanism

References

- [1] Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, *343*, 1239176.
- [2] Strieth-Kalthoff, F.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzera, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190.
- [3] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77.
- [4] Poplata, S.; Tröster, A.; Zou, Y.-Q.; Bach, T. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9748.
- [5] Großkopf, J.; Kratz, T.; Rigotti, T.; Bach, T. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1626.
- [6] Trimble, J. S.; Crawshaw, R.; Hardy, F. J.; Levy, C. W.; Brown, M. J. B.; Fuerst, D. E.; Heyes, D. J.; Obexer, R.; Green, A. P. *Nature* **2022**, *611*, 709.
- [7] Das, S.; Zhu, C.; Demirbas, D.; Bill, E.; De, C. K.; List, B. *Science* **2023**, *379*, 494.

(Lu, Y.)