

李文豪-未来三年研究计划

单原子催化剂介导的有机电合成

1. 总体目标

本项目针对电有机合成反应效率低、电子转移机理研究困难、催化剂稳定性差的科学难题，拟采用单原子催化剂同时作为反应阴/阳极的电催化剂，基于“单原子催化剂加速电合成活性中间体构建”的研究理念，利用单原子催化剂作为电催化剂的异相间接电解策略，设计开发基于单原子催化剂的新型配对电解体系，拓展异相电合成新方法。基于前期在单原子介导的电合成阳极间接氧化研究的基础上，本项目将围绕以下三个方面开展研究工作：(1)单原子催化剂介导的高效电合成阴极还原过程；(2)利用单原子催化剂高效电催化（如析氧、析氯等）替代阳极牺牲剂，实现平行配对电解；(3)配对使用单原子催化剂分别介导阳极氧化与阴极还原，实现收敛配对电解。利用单原子催化剂理论建模优势，揭示活性起源与电极表面电子传输机理，攻克前述阻碍电合成化学发展的关键科学问题。

2. 研究背景

使用清洁能源实现惰性化合物的温和氧化/还原活化引起了广泛关注。合成电化学能够利用清洁电能代替化学当量的氧化/还原试剂，与传统合成化学相比，这一突出优势使其具有吸引力。经典电解体系包含两个电极半反应：阳极氧化和阴极还原。然而，大多数电化学转化只利用其中一个电极半反应来实现底物的单向氧化/还原，而另一个半反应往往未能合理利用，甚至在部分反应中需要牺牲阳极/阴极才能保障反应的顺利进行。

如能采用配对电解的方式，使阳极和阴极同时发生不同的有机反应步骤，则有望实现高达 200% 的电流效率。在配对电解的模式下，反应可以避免受到单一电极反应条件的制约（如牺牲阳极、转化率、催化效率等）。通常，配对电解反应分为三种类型：收敛、平行和顺序成对电解。在收敛配对电解中，两种中间体同时在阳极和阴极表面形成，中间体之间进一步反应得到相应的产物；平行配对电解中，阳极氧化和阴极还原独立进行，分别得到氧化和还原产物；顺序配对电解在阳极和阴极生成连续氧化和还原的产物。这些多元的电解方案为合成化学带来新的契机。迄今为止，单原子催化剂介导的配对电解还未见报道。该工作的主要挑战在于：1) 阴/阳极催化中心需要特定的微观配位结构。这一特点有助于催

化位点在反应中呈现的电子态符合启动反应的基本要求,同时也可以进一步保护催化位点中的过渡金属,避免其发生溶出后团聚失活。2) **电子经由电极传输到反应底物过程的机理研究被忽略。**均相催化中,人们更加关注反应原料在电极发生氧化/还原后的反应历程,而反应中出现的单电子转移、氢原子转移等过程很少有原子尺度下的机理研究。而事实上,催化剂极化的难易和电子传输速率的快慢决定了氧化还原反应的效率。3) **均相催化中,相对低效的自由扩散-氧化/还原的反应模式。**均相溶液中,催化剂需要进入到电极表面附近才能受电极影响,继而发生氧化/还原反应。而越靠近双电层,反应速率越高。因此,需要通过额外的吸附方法促进更多的反应底物在电极表面的富集与传质。4) **反应及器件的设计及适应性。**有机合成反应的设计,包括反应底物和中间体的选择以及合成应用出口十分繁杂。此外,电合成方法的珍贵之处在于其极易在各种流动反应器、模块化反应器等具有实用价值的器件中进行放大生产。

3. 研究内容

单原子催化剂介导的高效电合成阴极还原过程。针对电合成中阴极还原介质回收难、效率低的关键科学问题,基于前期对单原子催化剂介导电合成阳极氧化研究的基础上,采用间接还原介质原理,深入探索应用于阴极还原的普适性单原子催化剂。一方面,反应底物通过配位作用可以与电极上的单原子催化剂发生有效吸附;另一方面,通过金属载体相互作用的调节,可以实现单原子催化剂电子传输效率的控制,进而加速反应底物活化生成关键中间体的速率。总结规律,进一步丰富阴极还原过程中单原子催化剂极化难易程度与电子传输效率之间的转变体系,催生新的反应机制。基于单原子催化中配位-吸附-脱附的机理特点,我们拟同时利用单原子催化剂的高电子传输速率和配位吸附策略,通过对底物的高效吸附和快速电子传输,促进反应中活性中间体的生成速率,进而实现系列氮、氧、硫、磷自由基的高效生成,并将该方法应用于药物分子、农药分子等高附加值分子的合成、修饰当中。结合理论计算从分子水平上理解单原子位点与反应底物之间的吸附/脱附构效关系,并以此为依据发展新的异相电合成化学。

单原子催化剂高效电催化应用替代阳极牺牲剂实现平行配对电解。拓展阴极还原电合成耦合阳极氧化析氧/析氯/析硫,以避免阳极牺牲剂的使用,同时完成对单原子催化剂介导的平行电解。重点评估成对单原子催化剂在需要用到阳极牺牲剂的电合成反应性能(主要为二氧化碳为碳源的系列羧基化反应以及前文提到的各类阴极还原自由基反应)。总结不同单原子催化剂介导的高效电催化反应

(析氧/析氯/析硫)对阴极还原反应速率、机理、选择性的影响。在各种反应器件中充分验证催化体系的实用性(包括百克级反应器、流动反应器、模块电池反应器等)。

配对单原子催化剂介导的阳极氧化与阴极还原实现收敛配对电解。拟采用单原子催化剂作为理论研究模型,利用单原子催化剂可在电合成反应阴/阳极作为异相“电子穿梭机”这一特殊性质,结合催化剂 HOMO 能级与电子转移的关系,充分研究评估其在阴阳极配对使用中的性能。重点利用密度泛函理论探究阴阳极表面单原子催化剂催化活性在各种有机合成反应和机理中的变化,总结异相电合成中催化剂理性设计的规律。全面开展单原子电催化与电合成相结合新领域的理论建设,为新的异相电合成化学的提出打好基础。

4. 工作方式

本项目将基于课题组目前已有研究成果,充分利用东北大学理学院、东北大学分析测试中心等平台的工作基础和实验条件,开展以实用电合成新方法为应用导向的基础科学研究。同时积极与清华大学、香港城市大学、广西师范大学、上海光源等国内外相关科研团队开展合作,保证项目的顺利完成。

5. 预期成果

本项目将开发新型单原子催化剂介导的异相配对电解体系,突破电有机合成中阴/阳极反应协同效率低与电极表面电子传输机制不清的瓶颈,实现阴极高效还原、阳极替代牺牲剂(平行电解)及阴阳极协同转化(收敛电解)三类新模式,建立单原子位点电子传输机制与催化剂理性设计理论,并完成高附加值分子合成及反应器放大验证,为绿色电合成提供新方法 with 科学基础。计划在 3 年内培养 4~6 名具有坚实理论基础的研究生,在本学科领域发表具有重要学术价值的高水平研究论文 3~5 篇。