

未来三年研究计划及研究内容

在后续研究中，申请人继续深耕化学键能量学相关领域，在为学术界做好基础科学参数支撑的同时，尝试解决当前备受关注的、重要领域的键能相关难题。一方面，我们计划将第三类重要的热力学参数—氧化还原电位 E^0 (图 1) 收录到 iBonD 中，逐步将 iBonD 完善成最综合权威的键能大数据平台 (图 2)。该部分工作可以借鉴我们在建立 pK_a 和 BDE 数据库时的经验，此处就不再赘述。

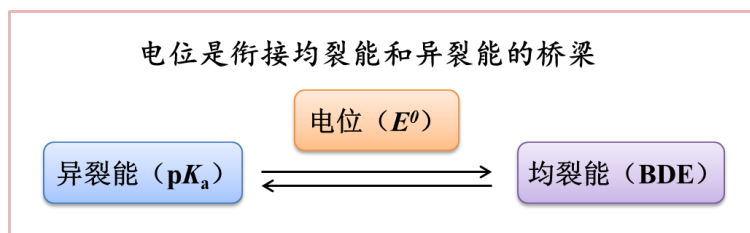


图 1. 氧化还原电位是连接异裂能和均裂能的纽带

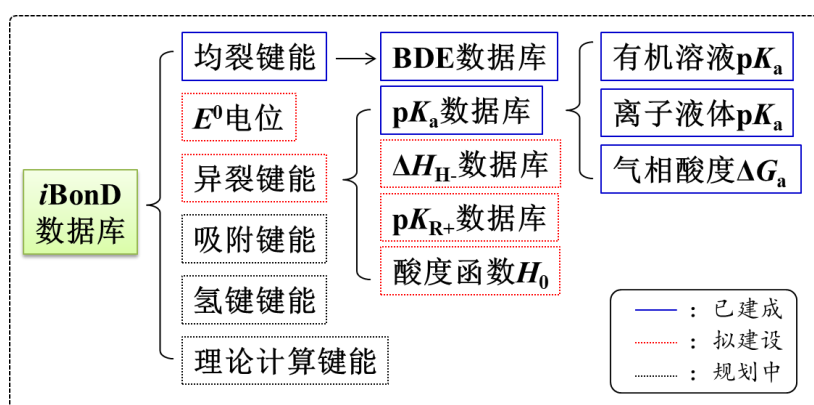


图 2. iBonD 键能大数据平台的长远规划

另一方面，我们将尝试开拓过渡金属相关的 σ 键的键能测定和应用研究。目前，X-H 共价键相关的热力学研究已取得较为系统的进展；然而，对于与过渡金属催化体系密切相关的过渡金属-碳/杂原子 (M-X) σ -键的热力学研究却鲜有报道。如何建立一种准确测定溶液相 M-X 键键能的普适方法、提炼出 M-X 中间体的活性调控规律是该领域长久以来面临的挑战。基于在共价键键能研究中积累的经验和技术，申请人独辟蹊径，尝试解决目前键能数据缺失严重的 M-X 体系中热力学相关的挑战性难题，重点开展键能相关的测定及应用研究，以期为衡量 M-X 中间体的稳定性、调控 M-X 中间体反应活性、深入理解过渡金属催化机理等提供系统的认知。

考虑到钯 (Pd) 金属在催化反应中的广泛应用，我们拟以其经典的四配位

络合物 $[L_2PdRX]$ 为研究对象,开展 Pd-X 键相关的能量学测定、构效关系分析和活性/选择性预测等研究,有望发展出一种溶液相测定 Pd-X 键绝对键能的普适方法;同时有望为调控 Pd-X 中间体的稳定性和理解 Pd 催化偶联反应的机理提供系统的认知,推动高活性、高选择性的 Pd 催化体系的开发。基于上述认识,我们拟从以下三个方面开展研究:

(1) Pd-X 键键能测定方法的建立:以四配位 $[L_2PdArX]$ 络合物为模型物(图 3),在 DMSO 溶液中建立 Pd-X 键异裂自解离平衡,测得首个 Pd-X 键的绝对异裂自由能(ΔG_{het});结合电化学、热力学循环等物理有机手段测定 Pd-X 键的均裂自由能(BDFE)。通过这一流程建立测定 Pd-X 键异裂能和均裂能的标准方法;

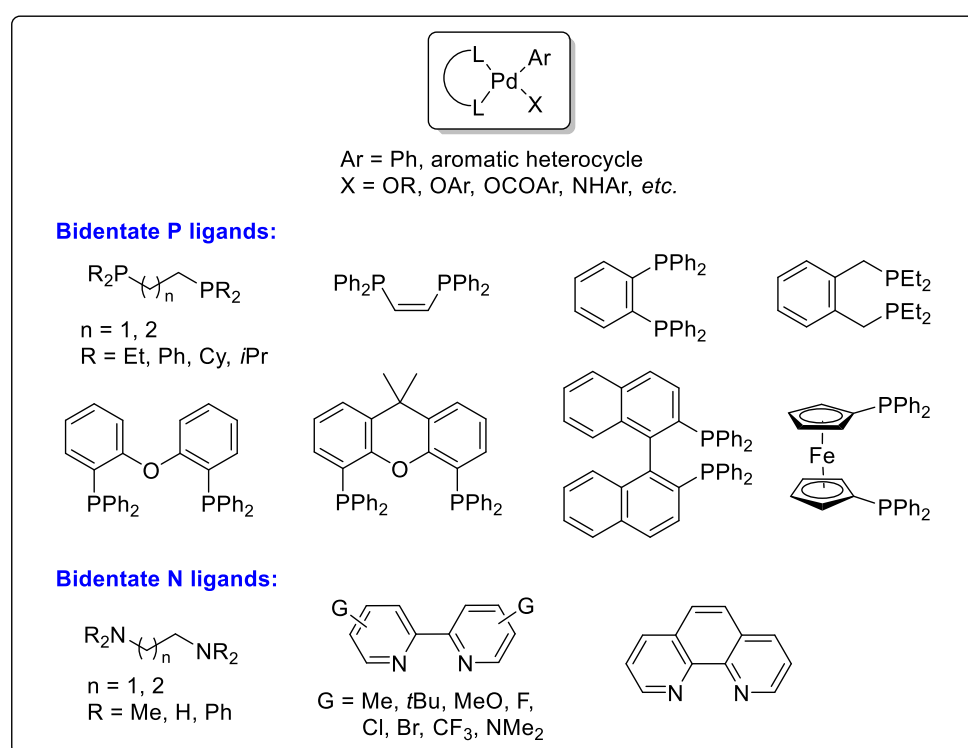


图 3. 拟研究的 Pd 络合物和相应的配体

(2) Pd-X 键键能的测定:基于上述测得的 Pd-X 键能(锚点)和建立的标准方法,通过酸交换或阴离子交换法构建平衡反应,以“搭梯子”的方式系统测定其他 Pd 络合物的异裂能(ΔG_{het})和均裂能(BDFE),建立相应的键能标度;

(3) 构效关系分析及 Pd-X 键键能的应用:通过线性相关、比较分析等方法研究杂原子种类、配体电性、位阻等对 Pd-X 键键能的影响,以期提炼出 Pd-X 键能的调控规律;进一步将键能参数应用于衡量 Pd 络合物的稳定性、预测 XH 活化的可行性以及化学选择性,为新催化体系的设计提供热力学指导。