

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07F 7/28 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780037873.8

[43] 公开日 2009年9月2日

[11] 公开号 CN 101522698A

[22] 申请日 2007.9.12

[21] 申请号 200780037873.8

[30] 优先权

[32] 2006.9.13 [33] KR [31] 10-2006-0088322

[32] 2007.9.7 [33] KR [31] 10-2007-0090755

[32] 2007.9.7 [33] KR [31] 10-2007-0090753

[86] 国际申请 PCT/KR2007/004404 2007.9.12

[87] 国际公布 WO2008/032985 英 2008.3.20

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.10

[71] 申请人 财团法人首尔大学校产学协力财团

地址 韩国首尔

共同申请人 韩华石油化学株式会社

汉阳大学校产学协力团

[72] 发明人 任志淳 李勋庚 全孝镇 金钟植  
金东钰 尹熙复 朴济城 吴圣根  
吴澈

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 庞东成

权利要求书 13 页 说明书 23 页 附图 6 页

[54] 发明名称

作为储氢材料的有机金属络合物及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及能够安全并可逆地以大容量储氢的有机-过渡金属络合物, 以及制备所述络合物的方法。为了实现所述目标, 本发明的储氢材料包含一种络合物, 所述络合物是通过含羟基(-OH)的有机物与含过渡金属的化合物的结合而产生的, 每分子所述络合物结合有一个以上的过渡金属, 能够更有效地储氢。所述含羟基(-OH)的有机物的实例包括烷基衍生物例如乙二醇、1,3-丙二醇和甘油, 以及含羟基的芳基衍生物例如间苯三酚。对于所述过渡金属, 可以列举出能够进行 Kubas 结合的钛(Ti)、钒(V)和钪(Sc)。

1. 一种以化学式(1)代表的有机-过渡金属氢化物络合物, 其中, 过渡金属原子结合到含羟基(-OH)的有机分子的氧原子上,

化学式(1)



所述式中, A 代表有机分子, M 是选自化合价至少为 2 的过渡金属的一种或多种金属原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, 并且 n 是选自 1~1000 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的有机-过渡金属氢化物络合物, 其中, 所述有机-过渡金属氢化物络合物由化学式(2)或化学式(3)所代表的结构中的一种来表示:

化学式(2)



化学式(3)



在化学式(2)中, R 代表 C2~C20 的直链或支化的脂肪族烷基, 或 C5~C7 脂环族烷基, 并且 R 在碳链中含有或不含有一个或多个不饱和键;

在化学式(3)中, Ar 选自 C6~C20 的芳香环或具有芳香环的稠环, 并且构成所述芳香环或稠环的碳原子被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代或者不被取代;

在化学式(2)或化学式(3)中, R 或 Ar 被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组中的一种或多种取代基取代或者不被取代, 其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>3</sup>独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基和 C6~C60 芳香基, X<sup>1</sup> 是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; 并且

在化学式(2)或化学式(3)中, M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, 并且 n 是选自 1~10 的整数。

3. 如权利要求 2 所述的有机-过渡金属氢化物络合物, 其中, 化学式



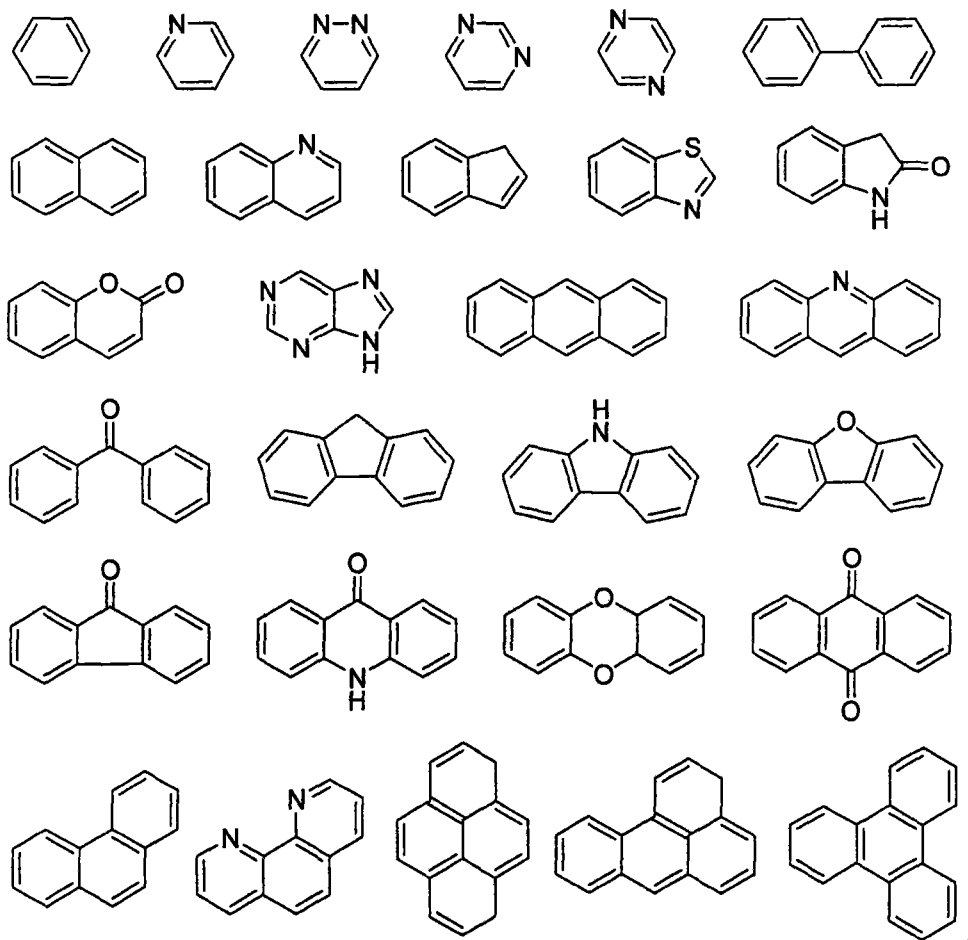
原子取代或者不被取代；

在化学式(5)或化学式(6)中, R 或 Ar 被选自由卤素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-(\text{CO})\text{R}^3$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SH}$  和 CN 组成的组中的一种或多种取代基取代或者不被取代, 其中  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^3$  独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基以及 C6~C20 芳香基,  $\text{X}^1$  是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; 并且

在化学式(5)或化学式(6)中, M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, X 是卤素原子, 并且 n 是选自 1~10 的整数。

6. 如权利要求 5 所述的有机-过渡金属卤化物络合物, 其中, 化学式(5)或化学式(6)中的 M 是选自 Ti、V 和 Sc 的一种或多种原子; m 是 3; 并且 n 为 2~6。

7. 如权利要求 5 所述的有机-过渡金属卤化物络合物, 其中, 化学式(6)中的 Ar 由下式之一代表:



8. 一种制备由化学式(4)代表的有机-过渡金属卤化物络合物的方法,所述方法包括使具有羟基的由化学式(7)代表的化合物与由化学式(10)代表的金属卤化物反应:

化学式(4)



化学式(7)



化学式(10)



在化学式(4)或(7)中, A 代表有机分子, n 代表 1~1000 的整数; 在化学式(4)或(10)中, M 代表选自化合价至少为 2 的过渡金属的一种或多种原子; X 代表卤素原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数。

9. 如权利要求 8 所述的制备有机-过渡金属卤化物络合物的方法, 其中, 化学式(4)的所述化合物选自由化学式(5)代表的化合物, 并且化学式(7)的所述化合物选自由化学式(8)代表的化合物:

化学式(5)



化学式(8)



在化学式(5)或化学式(8)中, R 代表 C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub> 的直链或支化的脂肪族烷基或者 C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub> 脂环族烷基; R 在碳链中含有或不含有一个或多个不饱和键; 并且 R 被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代或者不被取代, 其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>3</sup>独立地选自 C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> 的直链或支化的烷基以及 C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 芳香基, X<sup>1</sup> 是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; X 是卤素原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, 并且 n 是选自 1~10 的整数。

10. 如权利要求 8 所述的制备有机-过渡金属卤化物络合物的方法, 其中, 化学式(4)的所述化合物选自由化学式(6)代表的化合物, 并且化学

式(7)的所述化合物选自由化学式(9)代表的化合物:

化学式(6)

$\text{Ar}-(\text{OMX}_m)_n$

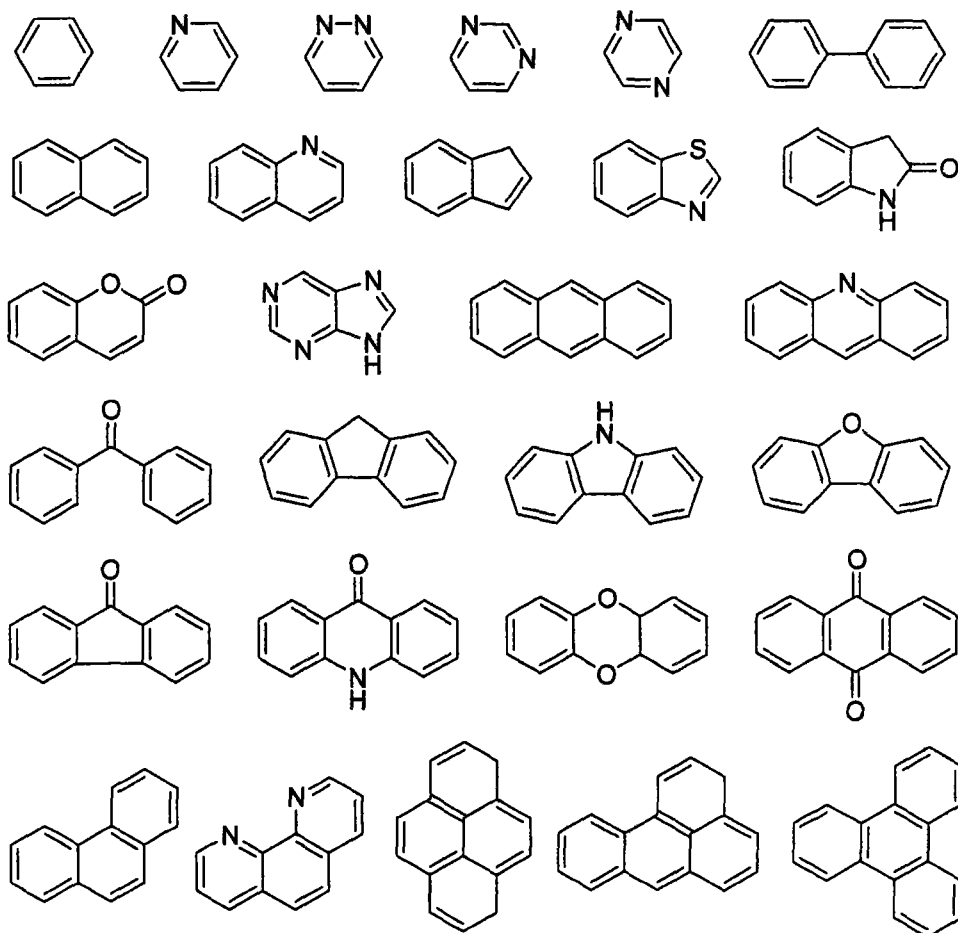
化学式(9)

$\text{Ar}-(\text{OH})_n$

在化学式(6)或化学式(9)中, Ar 选自 C6~C20 的芳香环或具有芳香环的稠环, 并且构成所述芳香环或所述稠环的碳原子被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代或者不被取代; 所述芳香环或所述稠环能够被选自由卤素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-(\text{CO})\text{R}^3$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SH}$  和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代或者不被取代, 其中  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^3$  独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基以及 C6~C20 芳香基,  $\text{X}^1$  是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, 并且 n 是选自 1~10 的整数。

11. 如权利要求 9 所述的制备有机金属卤化物络合物的方法, 其中, 所述由化学式(8)代表的化合物选自由乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、3-氯-1,2-丙二醇、1-丁烯-1,4-二醇、1,2-辛二醇、7-辛烯-1,2-二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇、4,4'-双环己二醇、1,2-十二烷二醇、1,2-十六烷二醇、1,16-十六烷二醇、1,2,4-丁三醇、1,3,5-戊三醇、1,3,5-环己三醇、1,2,3-己三醇、1,2,6-己三醇、1,2,3-庚三醇和 1,2,3-辛三醇组成的组; 化学式(5)或化学式(8)中的 M 选自 Ti、V 和 Sc; m 是 3 并且 n 为 2~6。

12. 如权利要求 10 所述的制备有机-过渡金属卤化物络合物的方法, 其中, 化学式(6)或化学式(9)的 Ar 由下式之一代表:



其中 M 是选自 Ti、V 和 Sc 的一种或多种原子；m 是 3；并且 n 为 2~6。

13. 一种制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，由化学式(1)代表的所述有机-过渡金属氢化物络合物在氢源的存在下从由化学式(11)代表的有机-过渡金属络合物制备，

化学式(1)



化学式(11)



所述式中，A 代表有机分子；M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子；m 是等于(M 的化合价-1)的整数，并且 n 是 1~1000 的整数；L 选自由卤素原子(X)、-OR<sup>4</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-SO<sub>4</sub> 和 -NO<sub>3</sub> 组成的组，其中 R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独立地代表 C1~C10 的直链或支化的烷基；并且 p 是根据(M 的化合价-1)/(L 的化合价)确定的值。

14. 如权利要求 13 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法, 其中, 化学式(1)的所述化合物选自由化学式(2)代表的化合物, 并且化学式(11)的所述化合物选自由化学式(12)代表的化合物:

化学式(2)



化学式(12)



在化学式(2)或化学式(12)中, R 代表 C2~C20 的直链或支化的脂肪族烷基或者 C5~C7 脂环族烷基; R 在碳链中含有或不含有一个或多个不饱和键; R 被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代或者不被取代, 其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>3</sup>独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基以及 C6~C20 芳香基, X<sup>1</sup> 是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数; n 是选自 1~10 的整数; L 选自由卤素原子(X)、-OR<sup>4</sup>、-NHR<sup>5</sup>、-SO<sub>4</sub> 和 -NO<sub>3</sub> 组成的组, 其中 R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独立地代表 C1~C10 的直链或支化的烷基; 并且 p 是根据(M 的化合价-1)/(L 的化合价)确定的值。

15. 如权利要求 13 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法, 其中, 化学式(1)的所述化合物选自由化学式(3)代表的化合物, 并且化学式(11)的所述化合物选自由化学式(13)代表的化合物:

化学式(3)



化学式(13)



在化学式(3)或化学式(13)中, Ar 选自 C6~C20 的芳香环或具有芳香环的稠环, 并且构成所述芳香环或所述稠环的碳原子被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代或者不被取代; 所述芳香环或所述稠环被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代或者不被取

代, 其中  $R^1$  至  $R^3$  独立地选自  $C1 \sim C30$  的直链或支化的烷基和  $C6 \sim C60$  芳香基,  $X^1$  是卤素原子并且  $k$  代表  $0 \sim 10$  的整数;  $M$  代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子;  $m$  是等于  $(M \text{ 的化合价}-1)$  的整数, 并且  $n$  是  $1 \sim 10$  的整数;  $L$  选自由卤素原子( $X$ )、 $-OR^4$ 、 $-NHR^5$ 、 $-SO_4$  和  $-NO_3$  组成的组, 其中  $R^4$  和  $R^5$  独立地选自  $C1 \sim C10$  的直链或支化的烷基; 并且  $p$  是根据  $(M \text{ 的化合价}-1)/(L \text{ 的化合价})$  确定的值。

16. 如权利要求 14 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法, 其中, 化学式(12)的所述化合物是由化学式(5)代表的化合物:

化学式(5)



其中,  $R$ 、 $M$ 、 $m$  和  $n$  的定义与权利要求 14 中相同, 并且  $X$  是选自  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  和  $I$  的卤素原子。

17. 如权利要求 15 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法, 其中, 化学式(13)的所述化合物是由化学式(6)代表的化合物:

化学式(6)



其中,  $Ar$ 、 $M$ 、 $m$  和  $n$  的定义与权利要求 15 中相同, 并且  $X$  是选自  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  和  $I$  的卤素原子。

18. 如权利要求 13~17 中任一项所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法, 其中, 使用氢气作为所述氢源; 并且使用选自由亚磷酸盐, 例如次磷酸钠( $NaH_2PO_2$ )、亚磷酸钠( $NaH_2PO_3$ )、磷酸钠( $NaH_2PO_4$ )或过磷酸钠( $NaHPO_5$ ); 金属氢化物, 例如硼氢化锂( $LiBH_4$ )、氢化铝锂( $LiAlH_4$ )、硼氢化钠( $NaBH_4$ )、氢化铝钠( $NaAlH_4$ )、硼氢化镁( $Mg(BH_4)_2$ )、氢化铝镁( $Mg(AlH_4)_2$ )、硼氢化钙( $Ca(BH_4)_2$ )、氢化铝钙( $Ca(AlH_4)_2$ )、氢化锂( $LiH$ )、氢化钠( $NaH$ )、氢化钾( $KH$ )、氢化镁( $MgH_2$ )和氢化钙( $CaH_2$ ); 甲酸, 盐酸胍和  $C3 \sim C10$  的 2-羟烷烃组成的组的一种或多种物质。

19. 如权利要求 18 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法, 所述方法包括如下步骤

a)在氮气中将有机-过渡金属卤化物络合物; 选自硼氢化锂( $LiBH_4$ )、

硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )和硼氢化镁( $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ )的一种或多种金属氢化物;和作为 2-羟烷烃的 2-丙醇或 2-丁醇混合,从而制备反应混合物;和

b)向所述反应混合物中引入贵金属催化剂并在供应氢气的同时在回流下加热所得到的混合物。

20. 如权利要求 19 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,步骤 a)的所述反应混合物中所述有机-过渡金属卤化物络合物的含量为  $0.0001\text{M}\sim 1\text{M}$ 。

21. 如权利要求 19 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,步骤 a)的所述反应混合物中金属氢化物的含量为  $0.0001\text{M}\sim 30\text{M}$ 。

22. 如权利要求 19 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,步骤 a)的所述反应混合物中 2-羟烷烃的含量为  $0.0001\text{M}\sim 30\text{M}$ 。

23. 如权利要求 19 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,向步骤 b)中的所述反应混合物进一步添加选自  $\text{NaOH}$  和  $\text{KOH}$  的一种或多种氢氧化物。

24. 如权利要求 23 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,所述反应混合物中所述一种或多种氢氧化物的含量为  $0.0001\text{M}\sim 18\text{M}$ 。

25. 如权利要求 19 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,步骤 b)中所述贵金属催化剂是选自  $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ru}$  和  $\text{Rh}$  的一种或多种金属。

26. 如权利要求 25 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,所述贵金属催化剂负载于选自碳物质、二氧化硅、氧化铝和二氧化钛的一种或多种载体上。

27. 如权利要求 25 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,以所述有机-过渡金属卤化物络合物计,所述反应混合物中所述贵金属催化剂的含量为  $0.01$  摩尔% $\sim 50$  摩尔%。

28. 如权利要求 26 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中,以所述载体和所述贵金属催化剂的总重计,所述贵金属催化剂的负载量为  $1$  重量% $\sim 20$  重量%。

29. 如权利要求 19 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，步骤 b) 中供给的氢气的压力为 1 巴~30 巴。

30. 如权利要求 19 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，所述回流下反应的持续时间为 1 小时~48 小时。

31. 如权利要求 13~17 中任一项所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，使用了作为所述氢源的自由基还原剂和自由基引发剂。

32. 如权利要求 31 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，所述自由基还原剂是选自  $\text{TMS}_3\text{CH}$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnH}$  和  $\text{Me}_3\text{SnH}$  的一种或多种化合物。

33. 如权利要求 31 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，所述自由基引发剂选自 AIBN 和 VAZO (1,1-偶氮双(环己烷甲腈))。

34. 一种制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，所述方法包括以下步骤

(i) 使具有羟基的由化学式(7)代表的化合物与由化学式(10)代表的过渡金属卤化物反应从而获得由化学式(4)代表的有机-过渡金属卤化物络合物；和

(ii) 在氢源的存在下从由化学式(4)代表的所述有机-过渡金属卤化物络合物制备化学式(1)的有机-过渡金属氢化物络合物，

化学式(1)

$\text{A}-(\text{OMH}_m)_n$

化学式(4)

$\text{A}-(\text{OMX}_m)_n$

化学式(7)

$\text{A}-(\text{OH})_n$

化学式(10)

$\text{MX}_{m+1}$

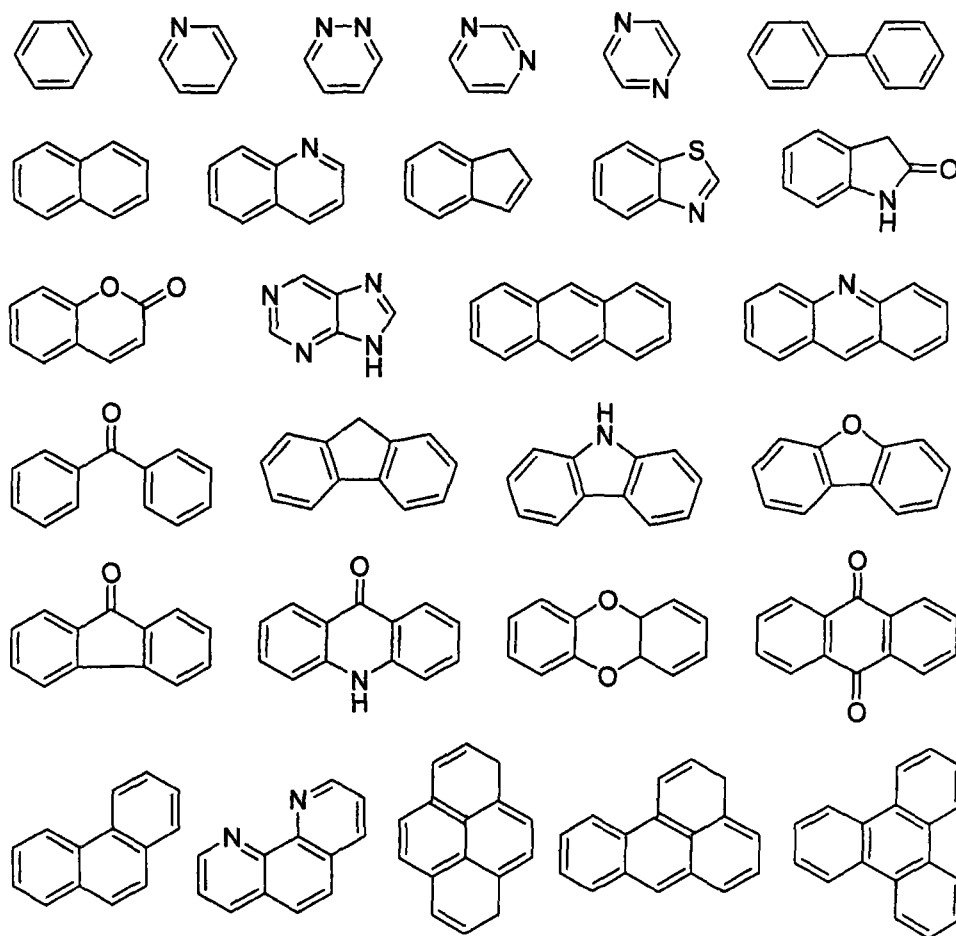
在化学式(1)、(4)、(7)或(10)中，A 选自 R 或 Ar，其中 R 代表 C2~C20 的直链或支化的脂肪族烷基或者 C5~C7 脂环族烷基，R 在碳链中含

有或不含有一个或多个不饱和键，并且 Ar 选自 C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 的芳香环或具有芳香环的稠环，并且构成所述芳香环或所述稠环的碳原子被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代或者不被取代；并且 R 和 Ar 被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代或者不被取代，其中 R<sup>1</sup> 至 R<sup>3</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> 的直链或支化的烷基和 C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 芳香基，X<sup>1</sup> 是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数；并且

M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子；X 是卤素原子；m 是等于(M 的化合价-1)的整数；并且 n 是 1~10 的整数。

35. 如权利要求 34 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，所述由化学式(7)代表的化合物选自由乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、3-氯-1,2-丙二醇、1-丁烯-1,4-二醇、1,2-辛二醇、7-辛烯-1,2-二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇、4,4'-双环己二醇、1,2-十二烷二醇、1,2-十六烷二醇、1,16-十六烷二醇、1,2,4-丁三醇、1,3,5-戊三醇、1,3,5-环己三醇、1,2,3-己三醇、1,2,6-己三醇、1,2,3-庚三醇和 1,2,3-辛三醇组成的组；化学式(1)、(4)、(7)或(10)的 M 选自 Ti、V 和 Sc；m 是 3 并且 n 为 2~6。

36. 如权利要求 34 所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中 Ar 由下式之一代表：



其中 M 是选自 Ti、V 和 Sc 的一种或多种原子；m 是 3；并且 n 为 2~6。

37. 如权利要求 34~36 中任一项所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，在步骤(ii)中，在选自 Pt、Pd、Ru 和 Rh 的一种或多种贵金属催化剂的存在下，使用氢气作为所述氢源；并且使用选自由亚磷酸盐，例如次磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )、亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ )、磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )或过磷酸钠( $\text{NaHPO}_5$ )；金属氢化物例如硼氢化锂( $\text{LiBH}_4$ )、氢化铝锂( $\text{LiAlH}_4$ )、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )、氢化铝钠( $\text{NaAlH}_4$ )、硼氢化镁( $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ )、氢化铝镁( $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ )、硼氢化钙( $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ )、氢化铝钙( $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ )、氢化锂( $\text{LiH}$ )、氢化钠( $\text{NaH}$ )、氢化钾( $\text{KH}$ )、氢化镁( $\text{MgH}_2$ )和氢化钙( $\text{CaH}_2$ )；甲酸，盐酸胍和 C3~C10 的 2-羟烷烃组成的组的一种或多种物质。

38. 如权利要求 34~36 中任一项所述的制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法，其中，在步骤(ii)中使用选自  $\text{TMS}_3\text{CH}$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnH}$

和  $\text{Me}_3\text{SnH}$  的一种或多种自由基还原剂作为所述氢源；并且使用选自 AIBN 和 VAZO (1,1-偶氮双(环己烷甲腈))的自由基引发剂。

39. 一种储氢材料，所述材料包含如权利要求 1~4 中任一项所述的有机-过渡金属氢化物络合物。

40. 一种储氢装置，所述装置包含如权利要求 39 所述的储氢材料。

## 作为储氢材料的有机金属络合物及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及用于经由吸附储氢的储氢材料，以及制备所述材料的方法。更具体而言，本发明涉及储氢材料，所述材料与常规储存材料相比能够在温和条件(例如，在 25℃，30 atm 储存；在 100℃、2 atm 下释放)下使用，并显著增加储量；本发明还涉及所述材料的制备方法。另外，本发明涉及作为储氢材料的有机-过渡金属络合物，其能够以安全并且可逆的方式储存大量的氢；本发明还涉及所述材料的制备方法。

### 背景技术

对于将氢利用为不排放二氧化碳气体的清洁能源已经进行了大量研究。然而，为了实际应用为未来能源，需要三种技术开发：氢的生产、氢的储存、和将氢能转化为电能的氢燃料电池。具体而言，为了将使用汽油或轻油的各种车辆转变为使用氢能的车辆，所必需的是这样一种储氢技术：以安全且便捷的方式储存大量的氢并且能够对车辆装载氢。

已经开发了大量技术用作储氢方式，但是在高压(350 atm 或 700 atm)下压缩氢，或者通过在极低温度(低于-253℃)冷却而以液态储氢均涉及安全问题(例如爆炸的危险)。作为不涉及安全隐患的选择性方式，对通过将氢吸附到另一种固体材料上来储氢的研究一直在连续进行，常规技术如下：

第一种技术是利用金属氢化物。如图 1(a)所示，通过将氢注入金属，金属和氢以化学方式结合从而储氢。众多学者已经对该方法研究了数十年，并且 L. Schlapbach 和 A. Züttel [Nature 414, 353, (2001)]所公开的内容对于该方法所列出的物质包括在那时之前就已经被开发出的硼氢化锂(LiBH<sub>4</sub>)。然而，由于金属和氢原子之间的强化学结合，需要高温来分离氢以使用，并且如果重复该过程，则金属物质自身的结构会发生改变从

而劣化储氢功能。

第二种技术是利用金属-有机框架。例如在诸如 1,4-苯二羧酸锌氧化物 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ , ( $\text{BDC}=1,4\text{-苯二羧酸基}$ )等物质中的微小孔隙之间储氢。关于所述方法, [*Science* 300, 1127, (2003)]中公开了由 N.L. Rosi 等进行的研究和开发的成果。然而, 这一方法得到的最大氢储量不足, 并且涉及与金属氢化物的情况相同的数种缺点。

作为第三种技术而提出的是使用碳纳米管、碳纳米纤维或石墨纳米纤维(GNF)在具有纳米结构的材料的表面上进行吸附的方法。例如, 如图 1(c)所示, 当 Sc 原子附着到氟上时, 可期的大量氢分子将吸附到其上, 如 Y. Zhao 所报道那样 [*Physical Review Letters*, 94, 155504, (2005)]。如图 1(d)所示, 当 Ti 原子附着到碳纳米管上时, 同样可期的大量氢分子将被充分吸附, 如 T. Yildirim 和 S. Ciraci 所报道 [*Physical Review Letters*, 94, 175501, (2005)]。虽然这些方法的最大储氢量高于传统方法的最大储氢量, 但仍然不足以实际应用于汽车中。还没有考虑固定和排列富勒烯(fullerene)或碳纳米管的问题, 所以目前考虑实际应用还为时尚早。据报道能够在石墨纳米纤维中储存 67.5%的氢 [*J. Phys. Chem. B*, 102, 4253, (1998)]; 通过在碳纳米管上掺杂碱金属能够储存 14%~20%的氢 [Chen 等., *Science* 285, 91, (1999)]。然而, 由于水含量和实验程序中的误差等问题其再现性受到质疑, 并且其储存原理还有争议。

第四种技术是利用以 $[\text{X}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{L}_2]_n$  (X 是二价过渡金属并且 L 是有机配体)表示的聚合物金属络合物, 如日本特开 2005-232033 号中所公开的。根据该方法, 合成了诸如二-4,4'-联吡啶双(三氟碳硫酸)铜 $\{[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{bpy})_2]_n\}$ 等物质, 并且提出了该络合物对气体分离或储存装置的应用实例, 但是还不能期待实际应用, 这是由于高压范围内(数兆帕(MPa))的吸附性质。

第五种技术是日本特开 2004-275951 号中所公开的储氢方法, 其中对贵金属、碳或聚合物多孔物质的表面进行涂覆以阻断氧从而选择性地传递氢, 以及将金属颗粒填入多孔物质中从而选择性地传递氢。将诸如结晶硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )等过渡金属盐溶解并使其浸渍入多孔沸石中以测定储

氢量。然而，其在数兆帕(MPa)的高压范围内显示 1 重量%的吸附水平，所以实际应用不可期待。

第六种技术在美国专利公报 20070039473 号中公开，其中金属氧化物中包含能够吸附氢的聚合物从而进行氢化-脱氢。根据该方法，通过溶胶-凝胶置换使用钒酸钠( $\text{NaVO}_3$ )水溶液来生产钒氧化物( $\text{V}_2\text{O}_5$ )粉末。通过与苯胺的反应来进行聚合，并通过使用诸如镍等物质来进行掺杂。但是产物在大于或等于 1000 psi 的高压下显示吸附，所以不能考虑实际应用。

第七种技术如美国专利 US71015330 和韩国专利公开第 2006-0022651 号所述，通过对伸展的(expanded)  $\pi$ -共轭底物使用过渡金属催化剂来进行氢化-脱氢，从而储氢。将如六苯并苯等芳香化合物与如二氢化钛( $\text{TiH}_2$ )等过渡金属化合物混合并且在高温( $200^\circ\text{C}$ )和高压(82 巴)下将该混合物研磨从而进行氢化，随后在高温( $150^\circ\text{C}$ )和低压(1 巴)下研磨从而进行脱氢，氢键由此而以化学方式形成和断裂。这一方法需要相对苛刻的条件：在  $200^\circ\text{C}$  球磨 2 小时以氢化，在  $150^\circ\text{C}$  球磨 7 小时以脱氢。由于因六苯并苯的氢化而在  $^1\text{H}$  NMR 结果中发生了亚甲基氢的共振，而氢与  $\pi$ -共轭体系的化学结合的反应时间过长，因而难于实际应用。

### 发明内容

本发明的目的是提供作为安全的储氢材料、并且能够以可逆方式高容量储氢的有机-过渡金属氢化物络合物。

本发明的另一个目的是提供一种以稳定的方式高产率地制备所述有机-过渡金属氢化物络合物的方法。

本发明的又一个目的是提供作为所述有机-过渡金属氢化物络合物的前体的有机-过渡金属卤化物络合物，及其制备方法。

此外，本发明的另一个目的是提供包含所述有机-过渡金属氢化物络合物的储氢材料，和包含所述储氢材料的储氢装置。

### 技术方案

本发明致力于解决上述问题，并且涉及由含羟基的有机物与过渡金属化合物的结合而制备的有机金属络合物，及其制备方法。

本发明的有机-过渡金属氢化物络合物以化学式(1)表示：



其中，A 代表有机分子，M 是选自化合价至少为 2 的过渡金属的一种或多种金属原子；m 是等于(M 的化合价-1)的整数，并且 n 是选自 1~1000 的整数。

更具体而言，本发明涉及通过使氢源与有机-过渡金属化合物反应而制备的有机-过渡金属氢化物络合物，所述有机-过渡金属化合物是由含羟基的有机化合物与过渡金属化合物反应而获得的。

此外，本发明涉及包含所述有机-过渡金属氢化物络合物的储氢材料，和包含所述储氢材料的储氢装置。

现在，将更加详细地描述本发明。除非特别指出，否则本文所用的所有技术或科学术语所具有的含义均与本发明所属技术领域中的普通技术人员通常所理解的含义相同。

为了简洁，略去关于与常规技术中相同的技术构造或效果的重复描述。

本发明的有机-过渡金属氢化物络合物具有由化学式(1)代表的结构：

[化学式 1]



其中，A 代表有机分子，M 是选自化合价至少为 2 的过渡金属的一种或多种金属原子；m 是等于(M 的化合价-1)的整数，并且 n 是选自 1~1000 的整数。

更优选的是，由化学式(1)代表的有机-过渡金属氢化物络合物包括由化学式(2)或化学式(3)代表的化合物：

[化学式 2]



[化学式 3]



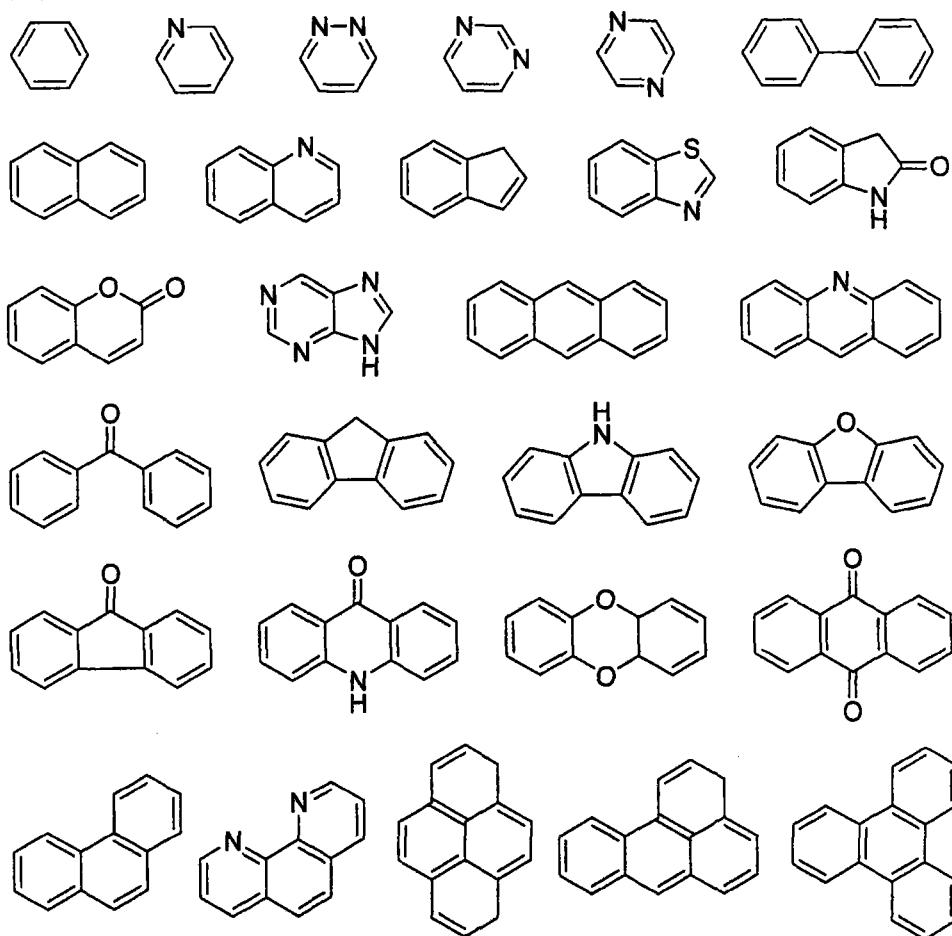
在化学式(2)中，R 代表 C2~C20 的直链或支化的脂肪族烷基，或 C5~C7 脂环族烷基，并且 R 在碳链中可以含有一个或多个不饱和键；

在化学式(3)中, Ar 包括一种或多种芳香环, 更具体而言它选自 C6~C20 芳香环或具有芳香环的稠环, 并且构成所述芳香环或稠环的碳原子可以被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代;

在化学式(2)或化学式(3)中, R 或 Ar 可以被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代, 其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>3</sup>独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基, X<sup>1</sup> 是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; 并且

在化学式(2)或化学式(3)中, M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, 并且 n 是选自 1~10 的整数。优选的是, M 的化合价为 2~7, 而 m 相应地是 1~6 的整数。

更优选的是, 化学式(3)的 Ar 选自具有由下式之一代表的结构的芳香环或稠环, 并且所述芳香环或稠环可以被选自上述-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 的一种或多种取代基取代。



在化学式(1)~(3)中, M 是选自化合价至少为 2 的元素的一种或多种原子, 并且一个化合物中可以包含相同或不同种类的金属元素。更优选使用选自 Ti、V 和 Sc 的一种或多种元素作为储氢材料, 这是由于它们能够通过 Kubas 结合来吸附氢。更优选的是, m 为 2~4, 最优选的是, m 为 3。更优选的是 n 为 2~6。

本发明提供了含有化学式(1)的有机-过渡金属氢化物络合物或其混合物的储氢材料。当氢(H<sub>2</sub>)被吸附时, 该材料可以以化学式(14)表示:

[化学式 14]



其中, A、M、m 和 n 的定义同上, 并且 q 是 1~10 的整数。

另外, 本发明提供了包含作为储氢材料的有机-过渡金属氢化物络合物或其混合物的储氢装置。

此外, 本发明提供了由化学式(4)代表的有机-金属卤化物络合物, 所述有机-金属卤化物络合物作为储氢用有机金属氢化物络合物的前体:

[化学式 4]



其中, A、M、m 和 n 的定义与化学式(1)中相同, 并且 X 是选自 F、Cl、Br 和 I 的卤素原子。

由化学式(4)代表的有机金属卤化物络合物包括由化学式(5)或化学式(6)代表的化合物:

[化学式 5]



[化学式 6]



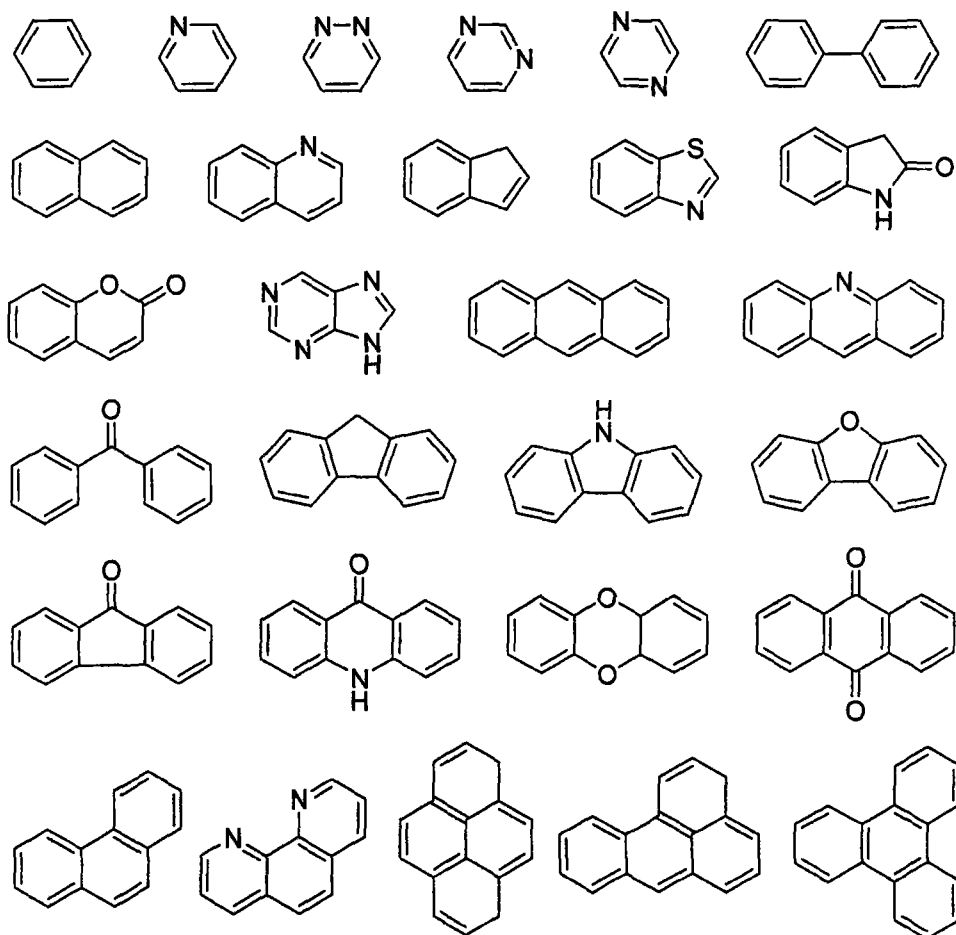
在化学式(5)中, R 代表 C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub> 的直链或支化的脂肪族烷基或 C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub> 脂环族烷基, 并且 R 可以在碳链中含有一个或多个不饱和键;

在化学式(6)中, Ar 选自 C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 的芳香环或具有芳香环的稠环, 并且构成所述芳香环或稠环的碳原子可以被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代;

在化学式(5)或化学式(6)中, R 或 Ar 可以被选自由卤素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-(\text{CO})\text{R}^3$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 、 $-(\text{CH}_2)_k\text{SH}$  和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代, 其中  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^3$  独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基以及 C6~C20 芳香基,  $\text{X}^1$  是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; 并且

在化学式(5)或化学式(6)中, M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, X 是卤素原子, 并且 n 是选自 1~10 的整数。

在化学式(5)或化学式(6)中, M 是选自 Ti、V 和 Sc 的一种或多种原子; 并且更优选的是, m 是 3 并且 n 为 2~6。在化学式(6)中, Ar 优选选自由下式之一代表的结构:



此外, 本发明提供了由化学式(4)代表的有机-过渡金属卤化物络合物的制备方法, 所述方法包括使具有羟基的由化学式(7)代表的化合物与由化学式(10)代表的金属卤化物反应:

[化学式 4]



[化学式 7]



[化学式 10]



在化学式(4)、(7)或(10)中, A、M、m 和 n 的定义与化学式(1)中相同, X 代表选自 F、Cl、Br 和 I 的卤素原子。

根据本发明的有机-过渡金属卤化物络合物的制备方法的一个方面, 化学式(4)的化合物选自由化学式(5)代表的化合物, 并且化学式(7)的化合物选自由化学式(8)代表的化合物:

[化学式 5]



[化学式 8]



在化学式(5)或化学式(8)中, R 代表 C2~C20 的直链或支化的脂肪族烷基或者 C5~C7 脂环族烷基; R 可以在碳链中含有一个或多个不饱和键; 并且 R 可以被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代, 其中 R<sup>1</sup>至 R<sup>3</sup>独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基以及 C6~C20 芳香基, X<sup>1</sup>是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数; M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子; X 是卤素原子; m 是等于(M 的化合价-1)的整数, 并且 n 是选自 1~10 的整数。

由化学式(8)代表的化合物选自由乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、3-氯-1,2-丙二醇、1-丁烯-1,4-二醇、1,2-辛二醇、7-辛烯-1,2-二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇、4,4'-双环己二醇、1,2-十二烷二醇、1,2-十六烷二醇、1,16-十六烷二醇、1,2,4-丁三醇、1,3,5-戊三醇、1,3,5-环己三醇、1,2,3-己三醇、1,2,6-己三醇、1,2,3-庚三醇和 1,2,3-辛三

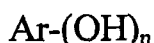
醇组成的组，但不限于此。

根据本发明的有机-过渡金属卤化物络合物的制备方法的另一个方面，化学式(4)的化合物选自由化学式(6)代表的化合物，并且化学式(7)的化合物选自由化学式(9)代表的化合物：

[化学式 6]

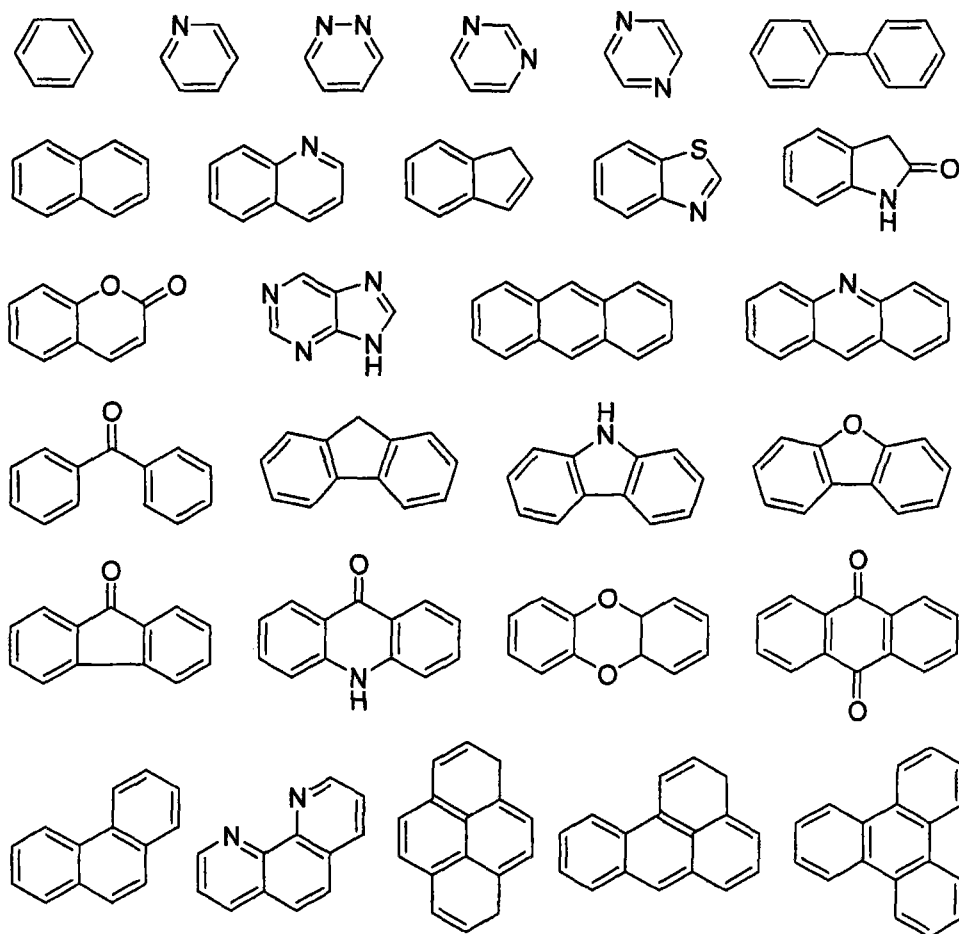


[化学式 9]



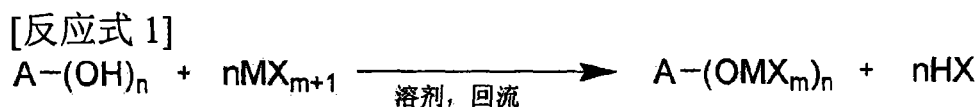
在化学式(6)或化学式(9)中，Ar 选自 C6~C20 的芳香环或具有芳香环的稠环，并且构成所述芳香环或稠环的碳原子可以被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代；所述芳香环或稠环可以被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH 和 CN 组成的组的一种或多种取代基取代(其中 R<sup>1</sup> 至 R<sup>3</sup> 独立地选自 C1~C30 的直链或支化的烷基以及 C6~C20 芳香基，X<sup>1</sup> 是卤素原子并且 k 代表 0~10 的整数)；M 代表化合价至少为 2 的一种或多种过渡金属原子；m 是等于(M 的化合价-1)的整数，并且 n 是选自 1~10 的整数。

在化学式(6)或化学式(9)中，Ar 选自由下式之一代表的芳香环或芳香稠环：



还可以使用具有含羟基取代基的芳香环或芳香稠环的化合物作为化学式(9)的化合物，具体而言包括氢醌和间苯三酚(Fluoroglucinol)。

本发明的有机金属卤化物络合物的制备方法可以由以下反应式表示：



将化学式(7)的含羟基化合物与化学式(10)的化合物分别溶于溶剂中，并将化合物(7)的溶液加到化合物(10)的溶液中从而获得化学式(4)的有机-过渡金属卤化物络合物。可以将四氢呋喃、甲苯、苯、二氯甲烷或氯仿等用做所述溶剂。通过控制化学式(7)的有机物的注入速率，能够防止产生二聚体或三聚体等的副反应。由于化学式(10)的金属卤化物易于与空气或水分敏感地反应而被转化为稳定的金属氧化物形式，所以理想的是所有的合成和纯化程序均在氮气氛围下进行，并且应当使用适当纯化后的有机溶剂。反应温度为  $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更优选为  $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。反应

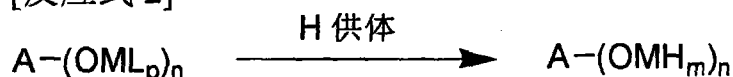
结束取决于是否发生卤化氢(HX)气体的产生。反应时间为3小时~24小时,更优选为10小时~20小时。随后,以适当的有机溶剂处理反应混合物从而去除未反应的物质和副产物。接下来在减压条件下通过使用旋转蒸发器或蒸馏法来去除有机溶剂。真空干燥至少1小时,更优选为至少5小时,得到有机-过渡金属卤化物络合物。

此外,本发明提供了制备有机-过渡金属氢化物络合物的方法,其中在氢源的存在下通过以氢(H)取代化学式(11)的有机-过渡金属络合物的配体(L)的取代反应来制备化学式(1)的有机-过渡金属氢化物络合物,其可以以反应式(2)来表示:

[化学式 11]



[反应式 2]



在化学式(11)或反应式(2)中,A、M、m和n的定义同上,并且L是离去基团,L不受限制,只要其能够通过被氢(H)取代而被释放即可。L的实例包括卤素原子(X)、 $-OR^4$ 、 $-NHR^5$ 、 $-SO_4$ 和 $-NO_3$ 等,其中 $R^4$ 和 $R^5$ 独立地选自C1~C10的直链或支化的烷基。值p根据(M的化合价-1)/(L的化合价)确定。L的化合价是指能够结合到金属上的键的数量。卤素原子(X)、 $-OR^4$ 、 $-NHR^5$ 和 $-NO_3$ 的L的化合价为1,而 $SO_4^{2-}$ 的L的化合价为2。如果M的化合价为2~7并且L的化合价为1,则p是1~6的整数,但是如果L的化合价是2,则p具有0.5、1、1.5、2、2.5或3的值。例如,如果M是四价Ti离子并且L是二价 $SO_4^{2-}$ 阴离子,则具有q=4的化合物是 $A-O_4Ti_4(SO_4)_6$ ,当以化学式(6)的形式表示时即为 $A-(OTi(SO_4)_{1.5})_4$ 。

化学式(11)的化合物包括由化学式(12)或(13)表示的化合物:

[化学式 12]



在该式中,R、M和n的定义与化学式(5)中相同,并且L和p的定义与化学式(11)中相同。

## [化学式 13]



该该式中，Ar、M 和 n 的定义与化学式(6)中相同，并且 L 和 p 的定义与化学式(11)中相同。

通过选自金属醇盐、金属烷基酰胺化合物、金属硝酸盐、金属硫酸盐和金属卤化物的金属化合物与羟基化合物(A-(OH)<sub>n</sub>)的反应能够制备化学式(11)的化合物。优选的是，L 是卤素原子(X)。当 L 是卤素原子时，可以以化学式(4)的有机-过渡金属卤化物络合物表示化学式(6)的有机-过渡金属络合物。

现在通过将化学式(4)的有机-过渡金属卤化物络合物作为化学式(11)的有机-过渡金属络合物中的一个实例(其中 L 是卤素原子)，来描述有机-过渡金属氢化物络合物的制备方法。

对于以氢化物取代有机-过渡金属卤化物络合物的卤化物的合成方法，可以作为实例参考的是同时使用氢源和催化剂的加氢脱卤化反应、或同时使用自由基还原剂和自由基引发剂的自由基加氢脱卤化反应。合成方法不限于所参考的这些方法，而可以采用用于以氢(H)取代卤素原子(X)的任何常规合成方法。

首先，加氢脱卤化反应使用 H<sub>2</sub> 气体作为氢源，以及使用选自由亚磷酸盐，例如次磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)、亚磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)、磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)或过磷酸钠(NaHPO<sub>5</sub>)；金属氢化物，例如硼氢化锂(LiBH<sub>4</sub>)、氢化铝锂(LiAlH<sub>4</sub>)、硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)、氢化铝钠(NaAlH<sub>4</sub>)、硼氢化镁(Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、氢化铝镁(Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、硼氢化钙(Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、氢化铝钙(Ca(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、氢化锂(LiH)、氢化钠(NaH)、氢化钾(KH)、氢化镁(MgH<sub>2</sub>)和氢化钙(CaH<sub>2</sub>)；甲酸，有机盐例如盐酸胍，和 C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub> 的 2-羟烷烃组成的组的一种或多种氢供体。更优选的是，在选自一种或多种诸如 NaOH 和 KOH 等氢氧化物的中和剂和贵金属催化剂的存在下，通过在液相中进行 1 小时~12 小时的加氢脱卤化，能够以高产率制备有机-过渡金属氢化物络合物。

为了克服作为反应物的有机-过渡金属卤化物络合物在接触空气或水分时向稳定的金属氧化物形式转化的问题，通过在反应期间同时供应

H<sub>2</sub> 气体和氢供体来将反应混合物中的氢供应量最大化。优选的是从以下 1)和 2)中同时选择一种或多种氢供体, 1)具有下述性质的含  $\alpha$ -氢的 2-羟烷烃: 在环境温度时相对易于处理并且相对易于通过甲基(其作为与  $\alpha$ -碳相邻的离去基团)而被释放, 2)金属氢化物, 所述金属氢化物经由在强碱性条件下通过贵金属催化剂的作用而水解从而产生大量氢。优选使用 2-丙醇或 2-丁醇作为 2-羟烷烃。优选使用选自硼氢化锂(LiBH<sub>4</sub>)、硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)和硼氢化镁(Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)的一种或多种物质作为金属氢化物, 硼氢化钠是最优选的。

更具体而言, 所述加氢脱卤化包括以下步骤:

a)在氮气中将有机-过渡金属卤化物络合物; 作为金属氢化物的选自硼氢化锂(LiBH<sub>4</sub>)、硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)和硼氢化镁(Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)的一种或多种化合物; 和作为 2-羟烷烃的 2-丙醇或 2-丁醇混合, 从而制备反应混合物; 和

b)向所述反应混合物引入贵金属催化剂并在供应氢气的同时在回流下加热所得到的混合物。

可以使用选自 Pt、Pd、Ru 和 Rh 的一种或多种金属作为所述贵金属催化剂。更优选的是, 可以使用在加氢脱卤化中具有高活性的钯(Pd)、或者在硼氢化钠的水解中具有高活性的铂(Pt)。为了有助于应用于大规模生产工序并有助于回收催化剂, 优选将所述贵金属催化剂作为非均相催化剂应用, 所述非均相催化剂为负载于载体上的固体催化剂形式。所述载体可以选自如石墨等碳物质、二氧化硅、氧化铝和二氧化钛。以所述载体和所述贵金属催化剂的总重计, 所述贵金属催化剂的负载量为 1 重量%~20 重量%, 优选为 1 重量%~10 重量%, 更优选为 1 重量%~5 重量%。如果该量小于 1 重量%, 则活性位点不足从而无法进行反应。如果该量大于 20 重量%, 则由于使用高成本的贵金属催化剂而出现高成本的问题。

在步骤 b)中, 优选的是加入氢氧化物从而抑制由金属氢化物不稳定地生成氢, 并且作为反应过程中产生的 HX 的中和剂。所述氢氧化物包括 NaOH 或 KOH 等。

对于所述加氢脱卤化, 出于稳定地生产作为储氢材料的所述有机-过

渡金属氢化物络合物的目的，以生产参数为基础确立了制备条件，所述生产参数例如有作为反应物的有机-过渡金属卤化物络合物、氢供体、中和剂、贵金属催化剂分别在反应混合物中的含量，和所施加的 H<sub>2</sub> 气体的压力。

反应混合物中所述有机-过渡金属卤化物络合物的含量为 0.0001M~1M、优选为 0.001M~0.5M、更优选为 0.01~0.1M。如果反应容器中的所述含量小于 0.0001M，则可能难以彻底进行加氢脱卤化，而如果所述含量大于 1M，则反应后在产物的洗涤阶段中不能彻底洗除副产物。

反应混合物中所述金属氢化物的含量为 0.0001M~30M、优选为 0.001M~15M、更优选为 0.01M~3M。如果反应容器中的所述含量小于 0.0001M，则可能难以彻底进行加氢脱卤化，而如果所述含量大于 30M，则反应后在产物的洗涤阶段中不能彻底洗除副产物。

反应混合物中 2-羟烷烃的含量为 0.0001M~30M，优选为 0.001M~10M，更优选为 0.01M~3M。如果反应容器中的所述含量小于 0.0001M，则可能难以彻底进行加氢脱卤化，而如果所述含量大于 30M，则反应后在产物的洗涤阶段中不能彻底洗除副产物。

反应混合物中所述氢氧化物的含量为 0.0001M~18M，优选为 0.001M~6M，更优选为 0.01M~1.8M。如果反应容器中的所述含量小于 0.0001M，则 HCl 副产物的中和不能适宜地进行，因而使催化剂中毒变得严重，从而引起难以完成加氢脱卤化的问题。如果所述含量大于 18M，则 Na 的过量生成导致盐形成，从而引起分离该盐的问题。

以有机-过渡金属卤化物络合物的量计，反应混合物中所述贵金属催化剂的含量为 0.01 摩尔%~50 摩尔%，优选为 1 摩尔%~50 mol%。如果所述贵金属催化剂的含量小于 0.01 摩尔%，则可能难以彻底进行反应，而如果所述含量大于 50 摩尔%，则几乎不能获得更好的效果而是带来成本方面的缺点。

步骤 b) 中氢气供应的压力为 1 巴~30 巴，优选为 1 巴~20 巴，更优选为 1 巴~10 巴。如果该压力小于 1 巴，则可能降低反应速率，而如果该压力大于 30 巴，则可能出现反应物的分解。

步骤 b)中回流下的反应的持续时间为 1 小时~48 小时, 优选为 1 小时~24 小时, 更优选为 1 小时~12 小时。如果反应时间小于 1 小时, 则可能出现反应不彻底, 而如果反应时间大于 48 小时, 则可能出现反应物的分解。

现在描述自由基加氢脱卤化, 其中同时使用了自由基还原剂和自由基引发剂。

所述自由基加氢脱卤化利用自由基还原剂作为氢源。一种或多种自由基还原剂可以选自  $\text{TMS}_3\text{CH}$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnH}$  和  $\text{Me}_3\text{SnH}$ 。在所述自由基加氢脱卤化中, 将诸如 AIBN 和 VAZO (1,1-偶氮双(环己烷甲腈))等自由基引发剂与自由基还原剂一起使用。

根据自由基加氢脱卤化, 卤化物被自由基化, 随后经由还原剂而被氢化物取代从而提供有机-过渡金属氢化物络合物。自由基加氢脱卤化与所述加氢脱卤化一样, 也在氮气氛围下进行, 并且优选使用以适当方式纯化的溶剂(如果使用了任何溶剂), 从而防止产生金属氧化物的副反应。可以使用例如四氢呋喃、甲苯、苯、二氯甲烷或氯仿等溶剂。

此外, 本发明提供了有机金属氢化物络合物的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(i)使具有羟基的由化学式(7)代表的化合物与由化学式(10)代表的过渡金属卤化物反应从而获得由化学式(4)代表的有机-过渡金属卤化物络合物; 和

(ii)在氢源的存在下从由化学式(4)代表的有机-过渡金属卤化物络合物制备有机-过渡金属氢化物络合物。

[化学式 1]

$\text{A}-(\text{OMH}_m)_n$

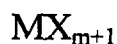
[化学式 4]

$\text{A}-(\text{OMX}_m)_n$

[化学式 7]

$\text{A}-(\text{OH})_n$

[化学式 10]



在化学式(1)、(4)、(7)或(10)中, A选自R或Ar, 其中R代表C2~C20的直链或支化的脂肪族烷基, 或C5~C7脂环族烷基, R在碳链中可以含有一个或多个不饱和键, 并且Ar选自C6~C20的芳香环或具有芳香环的稠环, 并且构成所述芳香环或稠环的碳原子可以被选自氮、氧和硫的一个或多个杂原子取代; 并且R和Ar可以被选自由卤素原子、-NO<sub>2</sub>、-NO、-NH<sub>2</sub>、-R<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>、-(CO)R<sup>3</sup>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>X<sup>1</sup>、-SO<sub>2</sub>Na、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>SH和CN组成的组的一种或多种取代基取代(其中R<sup>1</sup>至R<sup>3</sup>独立地选自C1~C30的直链或支化的烷基和C6~C20芳香基, X<sup>1</sup>是卤素原子并且k代表0~10的整数); 并且

M代表化合价至少为2的一种或多种过渡金属原子; X是卤素原子; m是等于(M的化合价-1)的整数; 并且n是1~10的整数。

对于在步骤(ii)中以氢化物取代有机-过渡金属卤化物络合物的卤化物的合成方法, 可以作为实例参考的是同时使用氢源和催化剂的加氢脱卤化、或同时使用自由基还原剂和自由基引发剂的自由基加氢脱卤化的反应。合成方法不限于所参考的方法, 而可以采用用于以氢(H)取代卤素原子(X)的任何常规合成方法。

#### 附图说明

图1(a)、1(b)、1(c)和1(d)显示了根据常规技术的三种类型储氢材料的化学结构。

图2显示了根据本发明的一个实施方式的、具有结合到1,3-丙二醇有机分子上的钛原子的新型储氢材料的化学结构。

图3显示了其中氢分子尽可能多地结合至新型储氢材料的化学结构, 所述新型储氢材料是根据本发明的一个实施方式的、具有结合到1,3-丙二醇有机分子上的钛原子的新颖储氢材料。

图4示意性地显示了加氢脱卤化反应。

图5是1,4-双(三氯化钛)苯酚盐的<sup>1</sup>H-NMR谱图。

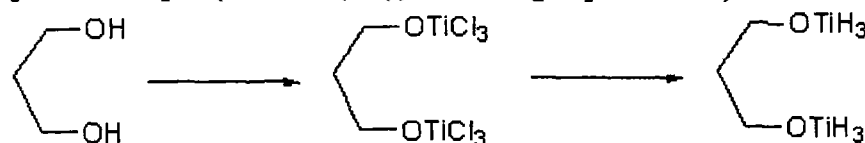
图6是1,4-双(三氯化钛)苯酚盐的<sup>35</sup>Cl-NMR谱图。

图 7 显示了 1,4-双(三氯化钛)苯酚盐的 EDS 分析结果。

### 具体实施方式

现在通过参考示例性的图来详细描述本发明的一个优选实施方式的构造和效果。所述描述是为了使本发明所属领域的普通技术人员能够容易地实现本发明，而不是用于限制本发明的范围。

#### [实施例 1]双(氢化钛(IV))丙醇盐(propenoxide)的制备



#### (1)双(三氯化钛)丙醇盐的制备

在氮气氛围下，向 250 ml 双颈圆底烧瓶添加氯化钛(IV) (2.9 ml, 0.026 mol)和甲苯(40 ml)。向其中缓慢添加彻底溶于四氢呋喃(30 ml)的 1,3-丙二醇(0.988 g, 0.013 mol)。回流下将反应混合物在 90℃加热 24 小时从而完成反应。冷却至环境温度后，过滤反应混合物从而去除溶剂，并以己烷(100 ml)和乙酸乙酯(100ml)洗涤从而去除残余的反应物。真空干燥，以 95%的产率得到 1,5-双(三氯化钛)丙醇盐。产率：95%，<sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 1.6 (bs, 2H), 3.4 (bs, 4H)。ESI-MS (正模式), *m/z* (相对强度): [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OTiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup> 380.4 (9.9), 381.0 (9.4), 381.1 (100), 382.0 (23), 382.4 (10.1); 对 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>Cl<sub>9</sub> 的分析的计算值为: C, 9.47; H, 1.57。测定值为: C, 9.56; H, 1.6%。

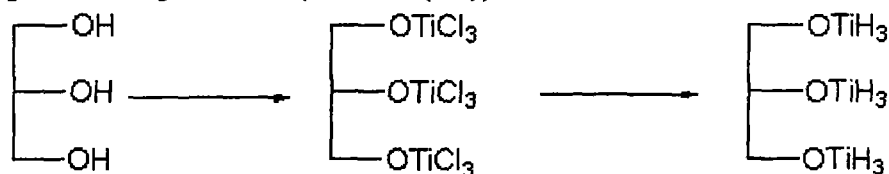
#### (2)双(氢化钛(IV))丙醇盐的制备

在氮气氛围下，向 100 ml 三颈圆底烧瓶添加所获得的双(三氯化钛)丙醇盐(0.06 g, 0.18 mmol)。向其中添加硼氢化钠(3 g)和 2-丙醇(50 ml)，并且将得到的混合物在 65℃搅拌 12 小时。向已单独准备的另一烧瓶中添加作为催化剂的负载于碳上的钯(Pd/C, Pd 含量: 5 重量%) (0.1 g)和氢氧化钠水溶液(1M, 20 ml)。搅拌 20 分钟后，缓慢添加预先制备好的双(三氯化钛)丙醇盐的溶液，同时在 5 巴的压力下注入氢气。回流下将反应混合物在 65℃加热 12 小时从而完成反应。

冷却至环境温度后，过滤反应混合物从而去除溶剂，并将蒸馏水

(500 ml)倒入混合物中。以二氯甲烷(200 ml)萃取3次后,添加硫酸钠(10 g),并通过使用旋转搅拌器将混合物搅拌30分钟,并过滤。通过使用旋转蒸发器去除二氯甲烷,并对残余物进行真空干燥从而以80%的产率获得双(氢化钛(IV))丙醇盐。产率:80%,ESI-MS(正模式),m/z(相对强度): $[C_3H_6(OTiH_3)_2-H]^+$  173.5(9.9), 173.8(9.4), 174.3(100), 175.0(10.1);对 $C_3H_{12}O_2Ti_2$ 的分析的计算值为:C,20.45;H,6.81。测定值为:C,20.5;H,6.9%。

#### [实施例2]1,2,3-三(氢化钛(IV))丙醇盐的制备



#### (1)1,2,3-三(三氯化钛)丙醇盐的制备

为了制备1,2,3-三(三氯化钛)丙醇盐,向250 ml双颈圆底烧瓶中首先加入氯化钛(IV)(2.9 ml,0.026 mol)和甲苯(40 ml)。随后,向其中缓慢添加彻底溶于四氢呋喃(30 ml)的甘油(1,2,3-丙三醇)(1.196 g,0.013 mol)。回流下将得到的混合物在90℃加热24小时从而完成反应。

冷却至环境温度后,过滤反应混合物从而去除溶剂,并以己烷(100 ml)和乙酸乙酯(100 ml)洗涤从而去除残余的反应物。真空干燥,得到90%产率的1,2,3-三(三氯化钛)丙醇盐。产率:90%; $^1H$  NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 3.5 (bs, 1H), 4.3 (bs, 4H)。ESI-MS(正模式),m/z(相对强度): $[C_3H_5(OTiCl_3)_3-H]^+$  547.5(9.9), 547.6(9.4), 548.0(100), 548.2(23),对 $C_3H_5O_3Ti_3Cl_9$ 的分析的计算值为:C,6.56;H,0.912。测定值为:C,6.6;H,0.98%。

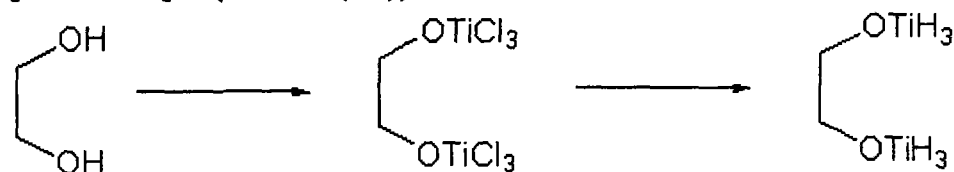
#### (2)1,2,3-三(氢化钛(IV))丙醇盐的制备

在氮气氛围下,向100 ml三颈圆底烧瓶添加所获得的1,4-双(三氯化钛)苯酚盐(0.52 g,0.95 mmol)。向其中添加甲苯(50 ml)、三(三甲基甲硅烷基)甲烷( $TMS_3CH$ )(0.1 g,1 mmol)和AIBN(0.05 g),并搅拌该混合物。回流下将反应混合物在100℃加热24小时从而完成反应。

冷却至环境温度后,过滤反应混合物从而去除溶剂,并将蒸馏水(500 ml)倒入该混合物中。以二氯甲烷(200 ml)萃取3次后,添加硫酸钠

(10 g), 并通过使用旋转搅拌器将混合物搅拌 30 分钟, 并过滤。通过使用旋转蒸发器去除二氯甲烷, 对残余物进行真空干燥从而以 70%的产率获得 1,2,3-三(氢化钛(IV))丙醇盐。产率: 85%; ESI-MS (正模式),  $m/z$  (相对强度):  $[C_3H_5(OTiH_3)_3-H]^+$  241.3(9.9), 241.5(9.4), 242.1 (100), 242.5(23), 242.7(10.1); 对  $C_3H_5O_3Ti_3H_9$  的分析的计算值为: C, 14.8; H, 5.78。测定值为: C, 15.2; H, 5.99%。

#### [实施例 3]双(氢化钛(IV))乙醇盐的制备



#### (1)双(三氯化钛)乙醇盐的制备

为了制备双(三氯化钛)乙醇盐, 向 250 ml 双颈圆底烧瓶中加入氯化钛(IV) (2.9 ml, 0.026 mol)和甲苯(40 ml)。随后, 向其中缓慢添加彻底溶于四氢呋喃(30 ml)的乙二醇(0.724 ml, 0.013 mol)。回流下将得到的混合物在 90°C加热 24 小时从而完成反应。

冷却至环境温度后, 过滤反应混合物从而去除溶剂, 并以己烷(100 ml)和乙酸乙酯(100ml)洗涤, 并且真空干燥从而以 90%的产率获得双(三氯化钛)乙醇盐。产率: 90%;  $^1H$  NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 3.41 (bs, 4H)。ESI-MS (正模式),  $m/z$  (相对强度):  $[C_2H_4(OTiCl_3)_2-H]^+$  373.5(9.9), 373.7 (9.4), 374.5 (100), 374.9 (23), 375.8(10.1); 对  $C_2H_4O_2Ti_2Cl_6$  的分析的计算值为: C, 6.5; H, 1.1。测定值为: C, 6.6; H, 1.15%。

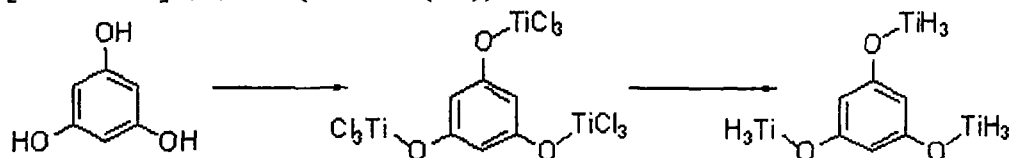
#### (2)双(氢化钛(IV))乙醇盐的制备

在氦气氛围下, 向 100 ml 三颈圆底烧瓶添加所获得的双(三氯化钛)乙醇盐(0.35 g, 0.95 mmol)。向其中添加甲苯(50 ml)、三(三甲基甲硅烷基)甲烷( $TMS_3CH$ ) (0.1 g, 1 mmol)和 AIBN (0.05 g), 并搅拌该混合物。回流下将反应混合物在 100°C加热 24 小时从而完成反应。

冷却至环境温度后, 过滤反应混合物从而去除溶剂, 并向混合物中倒入蒸馏水(500 ml)。以二氯甲烷(200 ml)萃取 3 次后, 添加硫酸钠(10 g), 并通过使用旋转搅拌器将混合物搅拌 30 分钟, 并过滤。通过使用旋转蒸

发器去除二氯甲烷，对残余物进行真空干燥从而以 70%的产率获得双(氢化钛(IV))乙醇盐。产率：70%；ESI-MS (正模式),  $m/z$  (相对强度):  $[C_2H_4(OTiH_3)_2-H]^+$  373.5(9.9), 373.7(9.4), 374.5 (100), 374.9(23), 375.8(10.1); 对  $C_2H_4O_2Ti_2H_6$  的分析的计算值为: C, 14.8; H, 6.17。测定值为: C, 15.1; H, 6.2%。

#### [实施例 4]1,3,5-三(氢化钛(IV))苯酚盐的制备



#### (1)1,3,5-三(三氯化钛)苯酚盐的制备

在氮气氛围下，向 250 ml 双颈圆底烧瓶添加氯化钛(IV) (2.9 ml, 0.026 mol)和甲苯(40 ml)。向其中缓慢添加彻底溶于四氢呋喃(30 ml)的间苯三酚(1,3,5-三羟基苯) (1.63 g, 0.013 mol)。回流下将反应混合物在 90°C 加热 24 小时从而完成反应。

冷却至环境温度后，过滤反应混合物从而去除溶剂，并以己烷(100 ml)和乙酸乙酯(100ml)洗涤从而去除残余的反应物。真空干燥，以 95%的产率得到 1,3,5-三(三氯化钛)苯酚盐。产率：95%； $^1H$  NMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.52 (bs, 3H)。ESI-MS (正模式),  $m/z$  (相对强度):  $[C_6H_3(OTiCl_3)_3-H]^+$  571.3 (9.9), 572.0 (9.4), 572.3 (100), 572.4 (23), 573.1 (10.1); 对  $C_6H_3O_3Ti_3Cl_9$  的分析的计算值为: C, 12.58; H, 0.52。测定值为: C, 12.35; H, 0.58%。

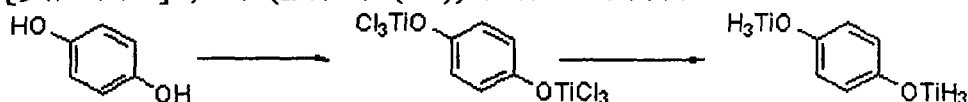
#### (2)1,3,5-三(氢化钛(IV))苯酚盐的制备

在氮气氛围下，向 100 ml 三颈圆底烧瓶添加所获得的 1,3,5-三(三氯化钛)苯酚盐(0.22 g, 0.18 mmol)。向其中添加硼氢化钠(3 g)和 2-丙醇(50 ml)，并且将得到的混合物在 65°C 搅拌 12 小时。向已单独准备的另一烧瓶中添加负载于碳上的钯(Pd/C, Pd 含量: 5 重量%) (0.1 g)和氢氧化钠水溶液(1M, 20 ml)。搅拌 20 分钟后，缓慢添加预先制备好的三(三氯化钛)苯酚盐的溶液，同时在 5 巴的压力下注入氢气。回流下将反应混合物在 65°C 加热从而完成反应。

冷却至环境温度后，过滤反应混合物从而去除溶剂，并将蒸馏水 (500 ml)倒入该混合物中。以二氯甲烷(200 ml)萃取 3 次后，添加硫酸钠

(10 g), 并通过使用旋转搅拌器将混合物搅拌 30 分钟, 并过滤。通过使用旋转蒸发器去除二氯甲烷, 对残余物进行真空干燥从而以 80% 的产率获得 1,3,5-三(氢化钛(IV))苯酚盐。产率: 80%; ESI-MS (正模式),  $m/z$ (相对强度):  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OTiH}_3)_3\text{-H}]^+$  275.8(9.9), 275.9 (9.4), 276.1(100), 276.6 (23), 276.8 (10.1)。对  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Ti}_3\text{H}_9$  的分析的计算值为: C, 26.08; H, 4.34。测定值为: C, 26.3; H, 4.5%。

[实施例 5]1,4-双(氢化钛(IV))苯酚盐的制备



(1)1,4-双(三氯化钛)苯酚盐的制备

为了制备 1,4-双(三氯化钛)苯酚盐, 在氮气氛围下, 向 250 ml 双颈圆底烧瓶中首先添加氯化钛(IV) (2.9 ml, 0.026 mol)和甲苯(40 ml)。向其中缓慢添加彻底溶于四氢呋喃(30 ml)的氢醌(1,4-羟基苯) (1.5 g, 0.013 mol)。回流下将反应混合物在 90°C 加热 24 小时从而完成反应。

冷却至环境温度后, 过滤反应混合物从而去除溶剂, 并以己烷(100 ml)和乙酸乙酯(100ml)洗涤从而去除残余的反应物。真空干燥, 以 90% 的产率得到 1,4-双(三氯化钛)苯酚盐。产率: 90%。 $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.48 (bs, 4H)。ESI-MS (正模式),  $m/z$ (相对强度):  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OTiCl}_3)_2\text{-H}]^+$  415.2(9.9), 415.3 (9.4), 415.5 (100), 416.1 (23), 416.3 (10.1)。对  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  的分析的计算值为: C, 17.3; H, 0.96。测定值为: C, 17.35; H, 0.99 %。

(2)1,4-双(氢化钛(IV))苯酚盐的制备

在氮气氛围下, 向 100 ml 三颈圆底烧瓶中添加所获得的 1,4-双(三氯化钛)苯酚盐(0.074 g, 0.18 mmol)。向其中添加硼氢化钠(3 g)和 2-丙醇(50 ml), 并且将得到的混合物在 65°C 搅拌 12 小时。向已单独准备的另一烧瓶中添加负载于碳上的钯(Pd/C, Pd 含量: 5 重量%) (0.1 g)和氢氧化钠水溶液(1M, 20 ml)。搅拌 20 分钟后, 缓慢添加预先制备好的双(三氯化钛)苯酚盐的溶液, 同时在 5 巴的压力下注入氢气。回流下将反应混合物在 65°C 加热从而完成反应。

冷却至环境温度后, 过滤反应混合物从而去除溶剂, 并将蒸馏水(500 ml)倒入混合物中。以二氯甲烷(200 ml)萃取 3 次后, 添加硫酸钠(10 g),

并通过使用旋转搅拌器将混合物搅拌 30 分钟，并过滤。通过使用旋转蒸发器去除二氯甲烷，对残余物进行真空干燥从而以 83%的产率获得 1,4-双(氢化钛(IV))苯酚盐。产率：83%。ESI-MS (正模式), m/z(相对强度):  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OTiH}_3)_2\text{-H}]^+$  209.7(9.9), 209.9(9.4), 210.2(100), 210.8(23), 211.5(10.1)。对  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ti}_2\text{H}_6$  的分析的计算值为：C, 34.4; H, 4.76。测定值为：C, 35.0; H, 4.8%。

#### [实施例 6]氢化钛(IV)苯酚盐的制备

##### (1)三氯化钛苯酚盐的制备

为了制备三氯化钛苯酚盐，在氮气氛围下，向 250 ml 双颈圆底烧瓶首先加入氯化钛(IV) (2.9 ml, 0.026 mol)和甲苯(40 ml)。向其中缓慢添加彻底溶于甲苯(30 ml)的苯酚(羟基苯) (1.22 g, 0.013 mol)。回流下将所得的混合物在 90℃加热 24 小时从而完成反应。

冷却至环境温度后，过滤反应混合物从而去除溶剂，并以己烷(100 ml)和乙酸乙酯(100ml)洗涤，并真空干燥，以 95%的产率得到三氯化钛苯酚盐。产率：95%。 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO-d}_6)$  d: 6.8(ds,2H), 6.84(ds, 1H), 7.24(ds, 2H)。ESI-MS (正模式), m/z(相对强度):  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OTiCl}_3)_2\text{-H}]^+$  245.86(9.9), 245.89 (9.4), 245.9 (100), 246.23 (23), 246.5 (10.1)。对  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  的分析的计算值为：C, 29.14; H, 2.04。测定值为：C, 29.5; H, 2.1%。

##### (2)氢化钛(IV)苯酚盐的制备

在氮气氛围下，向 100 ml 三颈圆底烧瓶添加所获得的三氯化钛苯酚盐(0.23 g, 0.95 mmol)。向其中添加甲苯(50 ml)、三(三甲基甲硅烷基)甲烷( $\text{TMS}_3\text{CH}$ ) (0.1 g, 1 mmol)和 AIBN (0.05 g)，并搅拌该混合物。回流下将反应混合物在 100℃加热 24 小时从而完成反应。

冷却至环境温度后，过滤反应混合物从而去除溶剂，并将蒸馏水(500 ml)倒入混合物中。以二氯甲烷(200 ml)萃取 3 次后，添加硫酸钠(10 g)，并通过使用旋转搅拌器将混合物搅拌 30 分钟，并过滤。通过使用旋转蒸发器去除二氯甲烷，对残余物进行真空干燥从而以 70%的产率获得氢化钛(IV)苯酚盐。产率：70%。ESI-MS (正模式), m/z(相对强度):  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OTiH}_3)_2\text{-H}]^+$  143.0(9.9), 143.11 (9.4), 143.5 (100), 143.6 (23)。对

$C_6H_5OTiH_3$  的分析的计算值为：C, 50.34; H, 4.89; 测定值为：C, 50.4; H, 4.9%。

### 工业实用性

作为储氢材料的本发明的有机金属氢化物络合物通过过渡金属和氢之间的 Kubas 结合能够在接近环境温度和环境压力的条件下储存和使用。此外，每分子该络合物能够结合多个过渡金属，这是由于它利用羟基作为反应基，因而可以预期的是所储存的氢占可作为储氢材料的全部材料的重量百分数较优异，并且每单位体积的氢的重量较优异。

本发明的有机-过渡金属氢化物的制备方法提供的优势是在稳定的生产条件下以良好的产率制备目标物质有机-过渡金属氢化物。

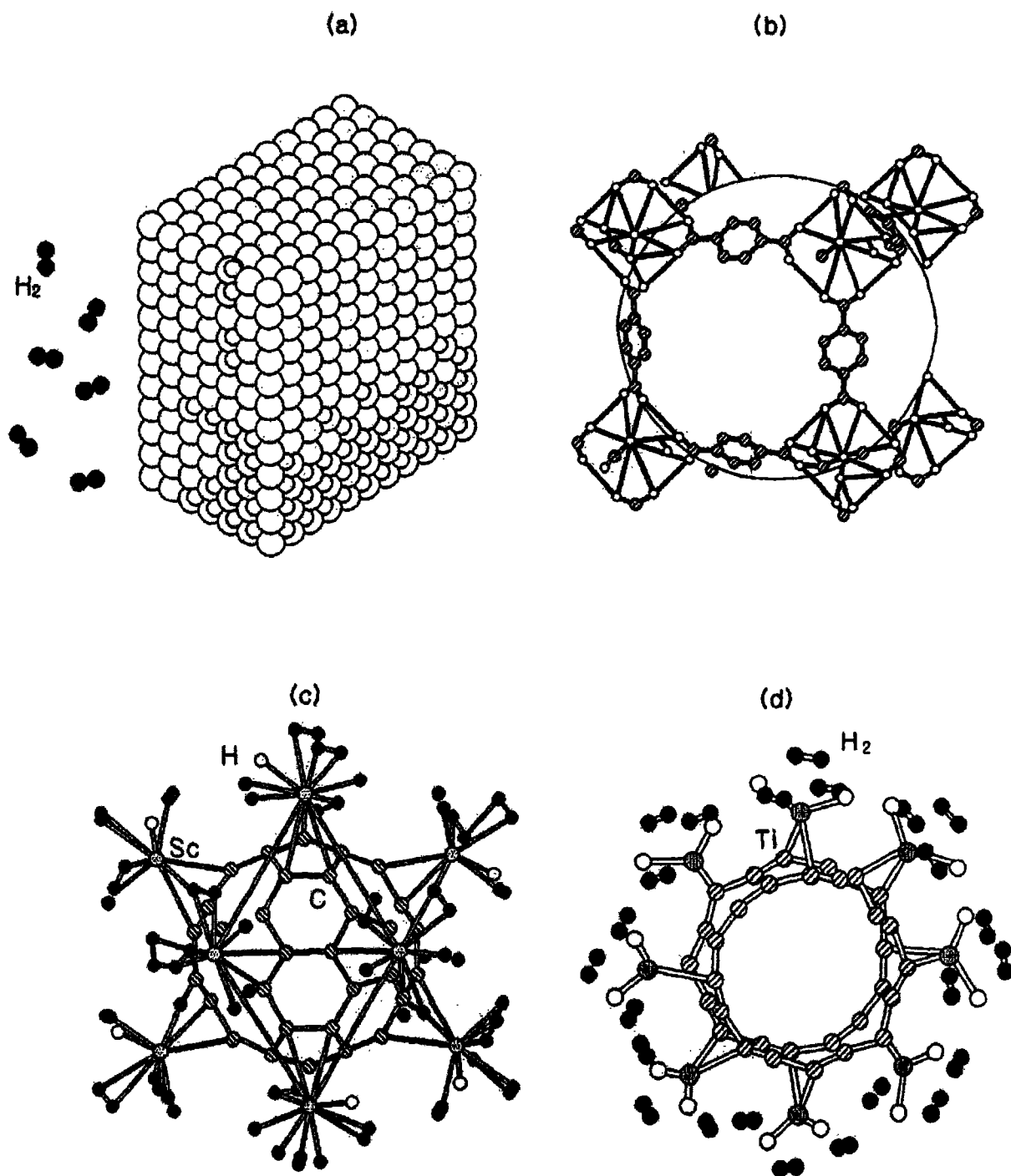


图 1

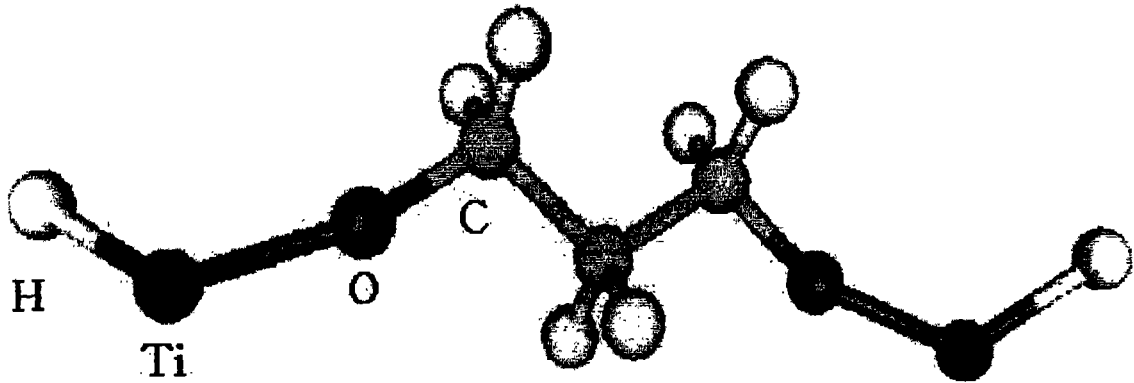


图2

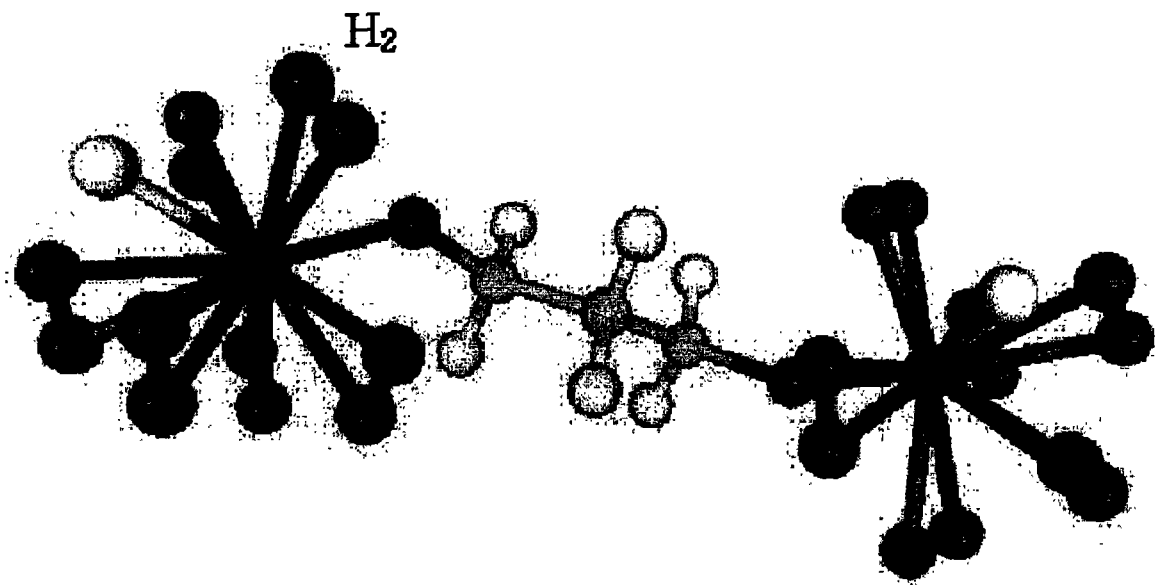


图3

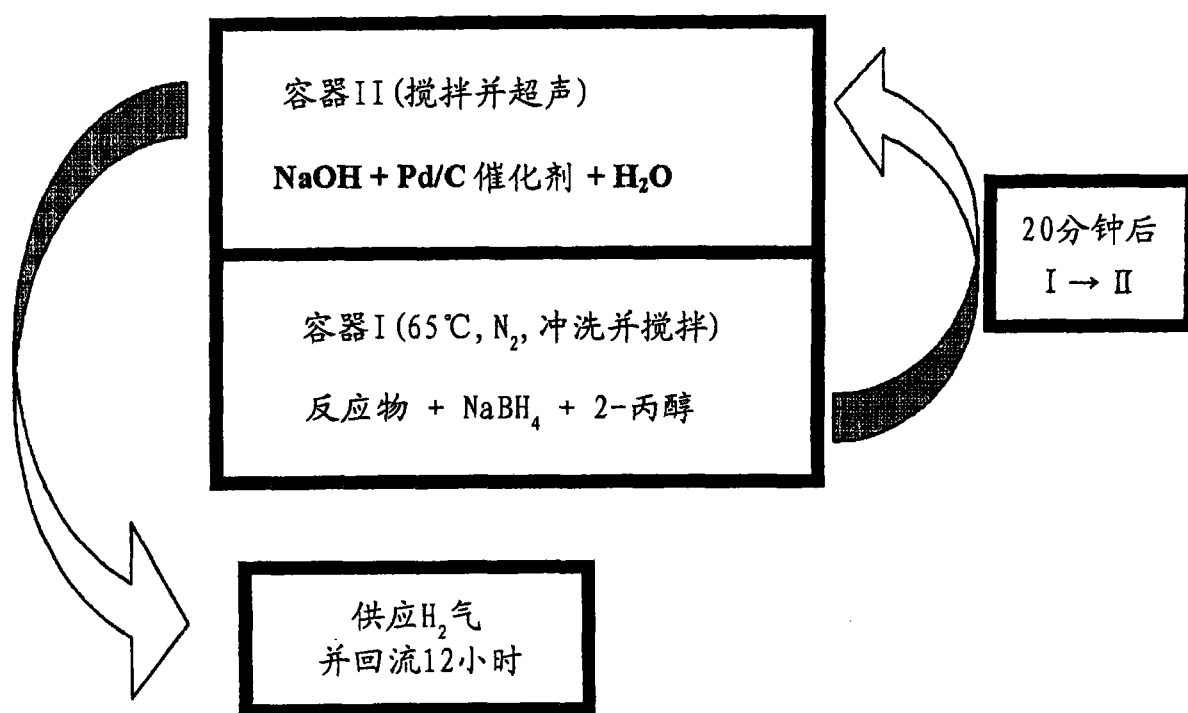


图4

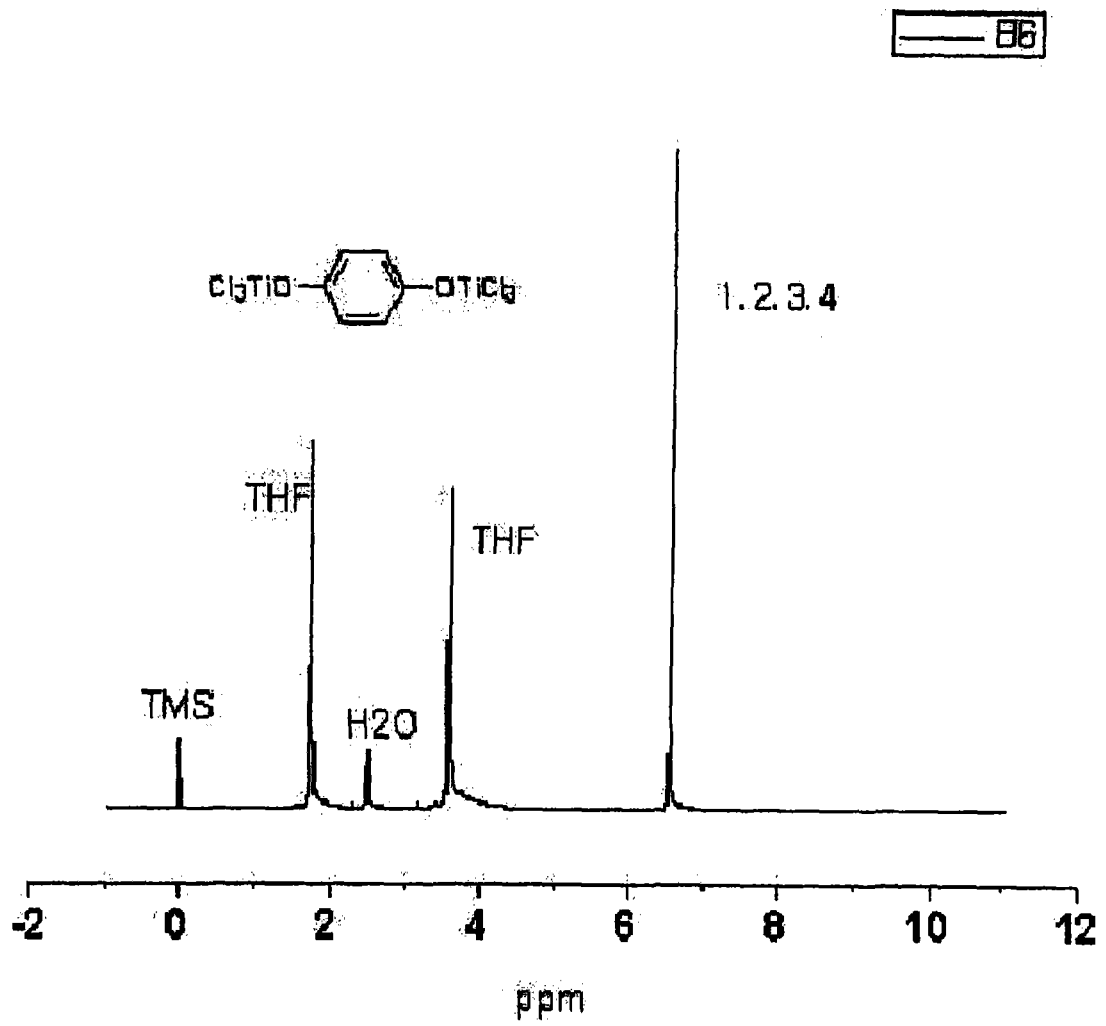


图5

B5在DMSO中的<sup>35</sup>Cl

```

Current Data Parameters
NAME      0523hanwha-jhj
EXPNO     12
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20070523
Time      14.16
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Multinucl
PULPROG   zg
TD         4096
SOLVENT   D2O
NS         4224
DS         0
SWH        58997.051 Hz
FIDRES     14.403577 Hz
AQ         0.0347836 sec
RG         8192
DM         8.475 usec
DE         5.96 usec
TE         300.3 K
D1         0.50000000 sec
MCREST    0.00000000 sec
MCWRK     0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       35Cl
P1         11.00 usec
PL1        3.00 dB
SFO1       58.8424675 MHz

F1 - Acquisition parameters
ND0        2
TD         320
SFO1       150.9009 MHz
FIDRES     113.175659 Hz
SW         240.000 ppm
FMODE      QF

F2 - Processing parameters
SI         16384
SF         58.8130610 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         20.00 Hz
GB         0
PC         1.00

F1 - Processing parameters
SI         512
MC2        QF

```

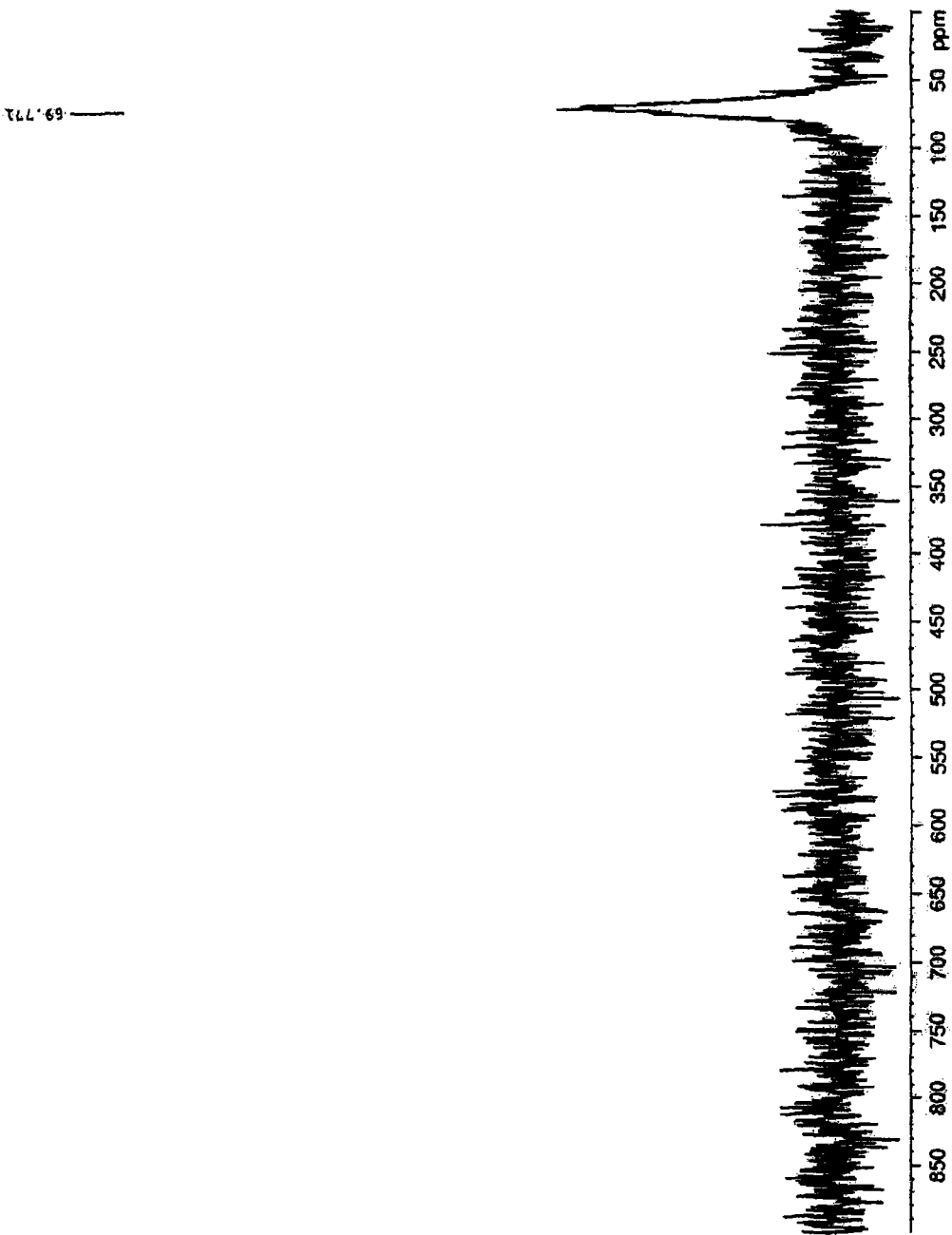


图6

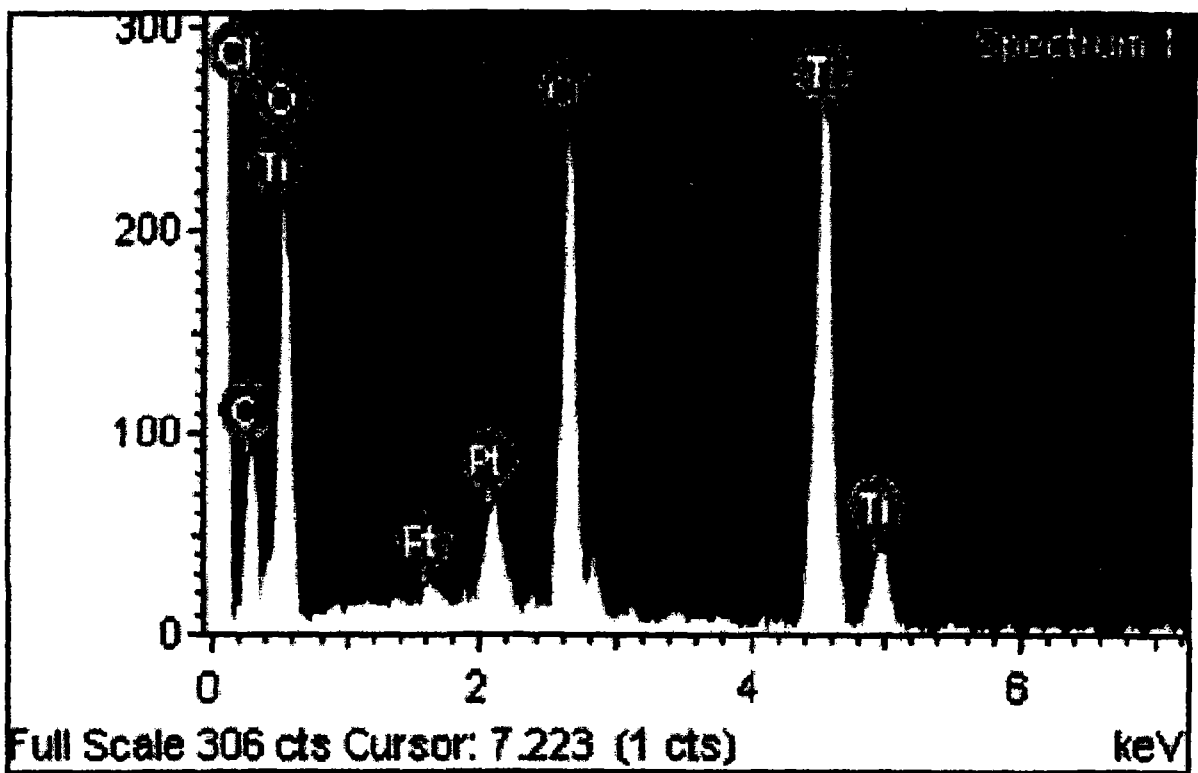


图7