



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104761591 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201510065238.7

(22)申请日 2015.02.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104761591 A

(43)申请公布日 2015.07.08

(73)专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号

(72)发明人 张纯喜 陈长辉

(74)专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535

代理人 刘元霞

(51)Int.Cl.

C07F 19/00(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

C01B 13/02(2006.01)

C25B 5/00(2006.01)

C25B 1/04(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012154436 A2, 2012.11.15,

CN 101134723 A, 2008.03.05,

Shreya Mukherjee等,.Synthetic model of the asymmetric $[Mn_3CaO_4]$ cubane core of the oxygen-evolving complex of photosystem II.《PNAS》.2012,第2257-2262页,尤其是第2257-2258、2261页.

Michihiro Suga等,.Native structure of photosystem II at 1.95Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses.《NATURE》.2015,第99-103页.

Changhui Chen等,.Artificial synthetic $MnIVCa$ -oxido complexes mimic the oxygen-evolving complex in photosystem II.《Dalton Trans.》.2015,第4431-4435页.

审查员 姜平元

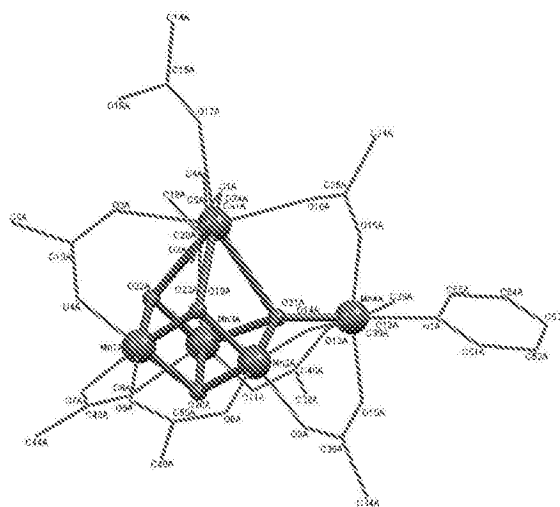
权利要求书5页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

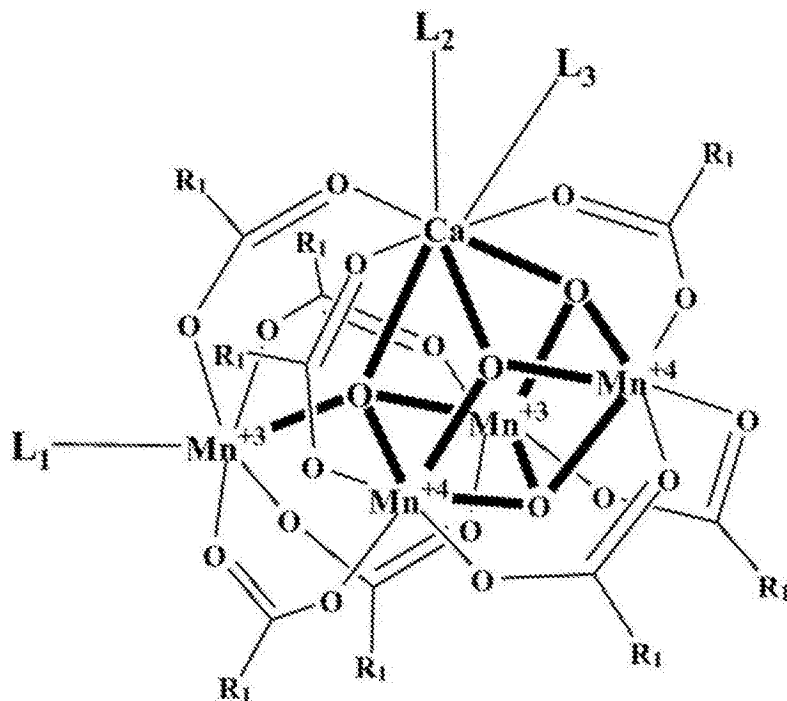
一种含有 Mn_4CaO_4 核心结构的水裂解催化剂,其制备方法及其应用

(57)摘要

本发明提供一类含有 $[Mn_4CaO_4]$ 核心结构的水裂解催化剂的制备方法和其应用。本发明提供一类以廉价金属离子(Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 离子)、简单羧基配体和高锰酸盐化学合成含有 $[Mn_4CaO_4]$ 核心结构的簇合物,并对它们的空间结构进行单晶X-ray衍射测定,利用电子光谱、电化学和电子顺磁共振技术等对它们进行理化特性表征。该类化合物能够在氧化剂存在下催化水裂解,释放出氧气,也可在电极表面催化水的裂解,并将电子释放到电极表面,形成电流。



1. 一种如式I所示的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4](\text{RCO}_2)_8(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ 类化合物, 其特征在于: 所述化合物含有4个Mn离子, 和一个 Ca^{2+} 离子, 它们通过4个 O^{2-} 离子连接成不对称的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 异核金属簇骨架核心; $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 簇的外围配体由八个羧酸阴离子和三个中性配体 L_1 、 L_2 、 L_3 提供;



式 I

其中,

R_1 选自H或 C_{1-8} 直链或支链烷基;

$\text{L}_1, \text{L}_2, \text{L}_3$ 三个配体相同或不同, 各自独立地选自羧酸分子, 吡啶、咪唑、吡嗪、喹啉、异喹啉, 或者是水分子、醇分子、酮类、腈类、酯类的中性小分子,

其中, 4个Mn离子的价态分别是+3, +3, +4, +4价, 整个簇合物呈电中性。

2. 根据权利要求1的化合物, 其特征在于, 其中腈类选自乙腈。

3. 根据权利要求1的化合物, 其特征在于, 所述羧酸阴离子中的羧酸选自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、特戊酸、己酸。

4. 根据权利要求1的化合物, 其特征在于, R_1 选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基。

5. 根据权利要求1-4任一项的化合物, 其特征在于, 所述化合物选自如下任一化合物:

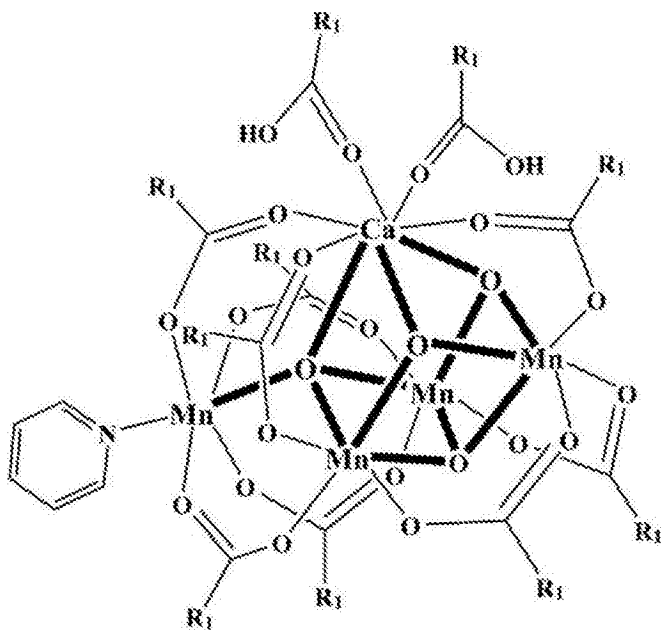
$[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; L_1 =吡啶; $\text{L}_2=\text{L}_3$ =特戊酸;

$[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; $\text{L}_1=\text{L}_2$ =吡啶; L_3 =特戊酸;

$[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; L_1 =异喹啉, $\text{L}_2=\text{L}_3$ =特戊酸。

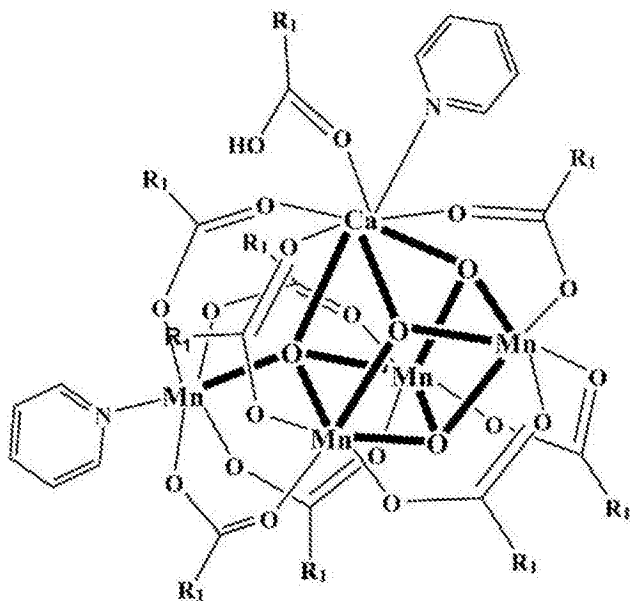
6. 根据权利要求5的化合物, 其特征在于, 所述化合物选自如下任一化合物:

$[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; L_1 =吡啶; $\text{L}_2=\text{L}_3$ =特戊酸; 其单晶为单斜晶系, 空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}1$, 晶胞参数为 $a=29.317(7)\text{\AA}$, $b=18.894(4)\text{\AA}$, $c=29.903(7)\text{\AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=104.609(4)^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $Z=8$, 体积为 $16028(7)\text{\AA}^3$, 其结构如下式I-1所示:



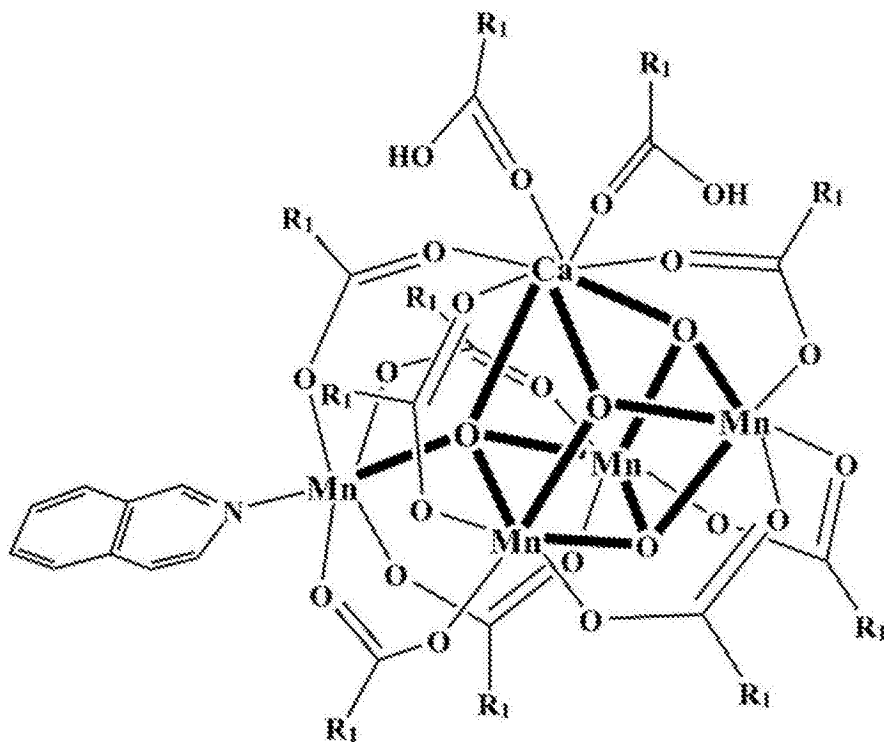
其中R₁为叔丁基
式I-1;

$[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R₁=叔丁基; L₁=L₂=吡啶; L₃=特戊酸; 其单晶为单斜晶系, 空间群为P2₁/c1, 晶胞参数为a=21.969(4)Å, b=25.326(5)Å, c=29.236(6)Å, α=90.00°, β=102.70(3)°, γ=90.00°, Z=8, 体积为15869(6)Å³; 其结构如下式I-2所示:



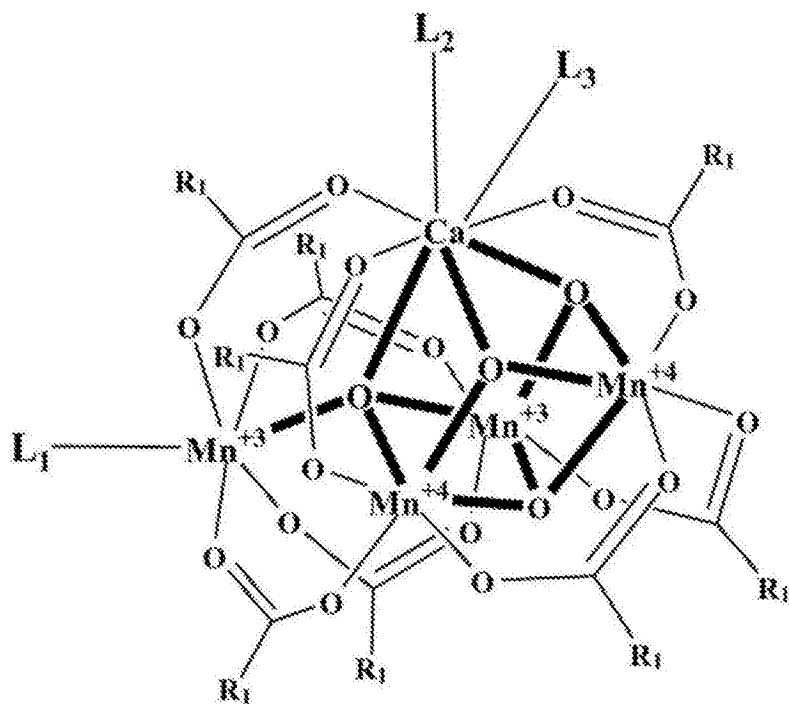
其中R₁为叔丁基
式I-2;

$[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R₁=叔丁基; L₁=异喹啉, L₂=L₃=特戊酸; 单晶为单斜晶系, 空间群为R-3, 晶胞参数为a=38.379(5)Å, b=38.379(5)Å, c=35.682(7)Å, α=90.00°, β=90.00°, γ=120.00°, Z=18, 体积为45517(12)Å³; 其结构如下式I-3所示:



其中 R_1 为叔丁基
式I-3。

7. 权利要求1-6任一项式I所示的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4](\text{RCO}_2)_8(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ 类化合物的制备方法,



式 I

其中,

R_1 选自H或 C_{1-8} 直链或支链烷基;

$\text{L}_1, \text{L}_2, \text{L}_3$ 三个配体相同或不同,各自独立地选自羧酸分子,吡啶、咪唑、吡嗪、喹啉、异喹啉,或者水分子、醇分子、酮类、腈类、酯类的中性小分子;

其特征在于,所述方法包括:

第一步:将酸、氧化剂、 Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 盐,按照摩尔比为 $x:y:1:1$,其中 $x=10\sim120$; $y=1\sim10$,在乙腈溶液中加热反应 $10\sim60$ 分钟,得到棕色溶液,过滤除去沉淀;溶液在 $0^{\circ}C$ 结晶得到棕色晶体;

第二步:将第一步得到的棕色晶体溶解于酯类溶剂,并加入有机配体 L_1, L_2, L_3 结晶得到最终产物。

8. 根据权利要求7的方法,其特征在于,

所述第一步中的酸选自有机羧酸; $x=20\sim100$, $y=2\sim8$ 。

9. 根据权利要求7的制备方法,其特征在于,

二价锰盐 Mn^{2+} 为 Mn^{2+} 的羧酸盐, $Mn(ClO_4)_2, MnSO_4, Mn(NO_3)_2, Mn(CF_3SO_3)_2$;

其中羧酸盐中的羧酸阴离子选自甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、异丁酸根、戊酸根、异戊酸根、特戊酸根、己酸根;

所述 Ca^{2+} 盐为钙的羧酸盐, $Ca(ClO_4)_2, Ca(NO_3)_2, Ca(CF_3SO_3)_2$,

其中羧酸盐中的羧酸阴离子选自甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、异丁酸根、戊酸根、异戊酸根、特戊酸根、己酸根。

10. 根据权利要求9的制备方法,其特征在于,所述 Mn^{2+} 的羧酸阴离子选自乙酸根,特戊酸根;所述 Ca^{2+} 的羧酸阴离子选自乙酸根,特戊酸根。

11. 根据权利要求9的制备方法,其特征在于,所述 Mn^{2+} 的羧酸盐含有0-6个结晶水;

所述 Ca^{2+} 的羧酸盐含有0-6个结晶水。

12. 根据权利要求11的制备方法,其特征在于,所述 Mn^{2+} 的羧酸盐含有1-5个结晶水;

所述 Ca^{2+} 的羧酸盐含有1-5个结晶水。

13. 根据权利要求12的制备方法,其特征在于,所述 Mn^{2+} 的羧酸盐含有2-4个结晶水;

所述 Ca^{2+} 的羧酸盐含有2-4个结晶水。

14. 根据权利要求7-13任一项的制备方法,其特征在于,第一步中所述氧化剂为高锰酸阴离子型氧化剂;

第一步中的所述酸选自有机羧酸。

15. 根据权利要求14的制备方法,其特征在于,第一步中所述氧化剂为四丁基高锰酸铵;

所述酸选自乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、特戊酸、己酸。

16. 根据权利要求7-13任一项的制备方法,其特征在于,

第一步乙腈溶剂的体积是每毫摩尔钙盐用乙腈 $60\sim100$ 毫升;

第二步重结晶中的酯类有机溶剂选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸丙酯。

17. 根据权利要求7-13任一项的制备方法,其特征在于,

反应温度为 $70^{\circ}C\sim90^{\circ}C$;

反应时间为 $10\sim60$ 分钟。

18. 权利要求1-6任一项的式I所示的 $[Mn_4CaO_4](RCO_2)_8(L_1)(L_2)(L_3)$ 类化合物作为水裂解催化剂的应用。

19. 根据权利要求18的应用,其特征在于,所述化合物用于在电极表面,在氧化剂存在下驱动水的催化裂解,释放出氧气、质子和电子。

20. 根据权利要求19的应用, 其特征在于, 所述氧化剂选自稳定的氧化剂, 光诱导或电化学产生的瞬态氧化剂。

21. 一种水裂解催化剂, 其特征在于, 含有权利要求1-6任一项的式I所示的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4](\text{RCO}_2)_8(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ 类化合物。

一种含有 Mn_4CaO_4 核心结构的水裂解催化剂,其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一类新型的仿生水裂解催化剂。具体地,本发明涉及一种含有 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 核心结构的水裂解催化剂,其制备方法及其应用。这类化合物可以作为催化水裂解的人工催化剂。

背景技术

[0002] 能源危机和环境污染问题是制约当前人类社会持续发展的两个关键问题。由于太阳能是取之不尽、用之不竭,且清洁无污染;水是地球上最丰富物质之一,如果能够利用太阳能将水高效、安全裂解,释放出氧气、获得电子、质子,进而产生电能或氢能,则可从根本上解决人类所面临的能源危机和环境污染问题。由于水是热力学非常稳定的化学物质,要实现水的高效、安全裂解必须有合适水裂解催化剂。最近国际上有研究小组利用Ru和Ir等金属离子和一些复杂配体合成出具有水裂解功能的人工催化剂。但目前所有报道催化剂的催化水裂解的效率均不高,并且需要有强氧化剂(如, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$)存在下才能够裂解水。此外,这些已知人工催化剂要么使用贵金属,要么使用复杂配体,导致其制备成本高,且易造成环境污染,所以均无法被推广应用。如何获得高效、廉价、环保型的水裂解催化剂尚是一个未解的科学难题。

[0003] 光合生物的光系统II是自然界唯一能够高效、安全利用廉价金属离子(Mn、Ca)实现水裂解,并获得电子、质子,同时释放出氧气的生物系统。光系统II之所以能够高效、安全裂解水的关键原因是它拥有一个独特的 Mn_4Ca 簇合物生物水裂解催化剂。最近高分辨率的光系统II的三维晶体结构研究发现该生物水裂解催化剂的核心由一个 Mn_3CaO_4 立方烷与一个Mn离子通过 O^{2-} 桥连接构成一个不对称的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_n]$ (n数值依赖于催化剂的氧化还原状态,它可以是4或5)异核金属簇合物,其外周由六个羧基、一个咪唑和四个水分子提供配体。水裂解过程中,该生物催化剂经历5种不同的状态(S_0, S_1, S_2, S_3, S_4)。其中,黑暗稳定状态(S_1 态)中四个锰离子的价态分别是(+3,+3,+4,+4)。光系统II中水裂解生物催化中心为发展廉价、高效、环保型的人工水裂解催化剂提供了理想的蓝图。目前如何化学合成制备类似于生物水裂解催化中心是一个重要科学前沿,同时也是极有挑战的科学难题,尚未有成功案例报道。

[0004] 本发明提供了一种新的方法:利用廉价金属离子($\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ 离子)、简单有机羧酸和 MnO_4^- 作为起始原料,两步合成含有 $[\text{Mn}_3\text{CaO}_4]$ 立方烷和一个Mn离子通过一个 O^{2-} 桥连,构成一个不对称的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 核心结构, $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 的外围配体由八个羧基阴离子和三个可交换中性配体组成。其中四个锰离子的价态分别是+3,+3,+4,+4。这类化合物在结构上与生物水裂解催化中心非常类似,而且我们发现这类化合物具有与生物水裂解催化中心类似的理化特性。这类化合物在有氧化剂存在下,可以催化水的裂解,释放出氧气,而且可以将水裂解释放的电子传递到电极表面,形成电流。利用这类化合物和对其结构修饰后的衍生物可以作为水裂解的人工催化剂。

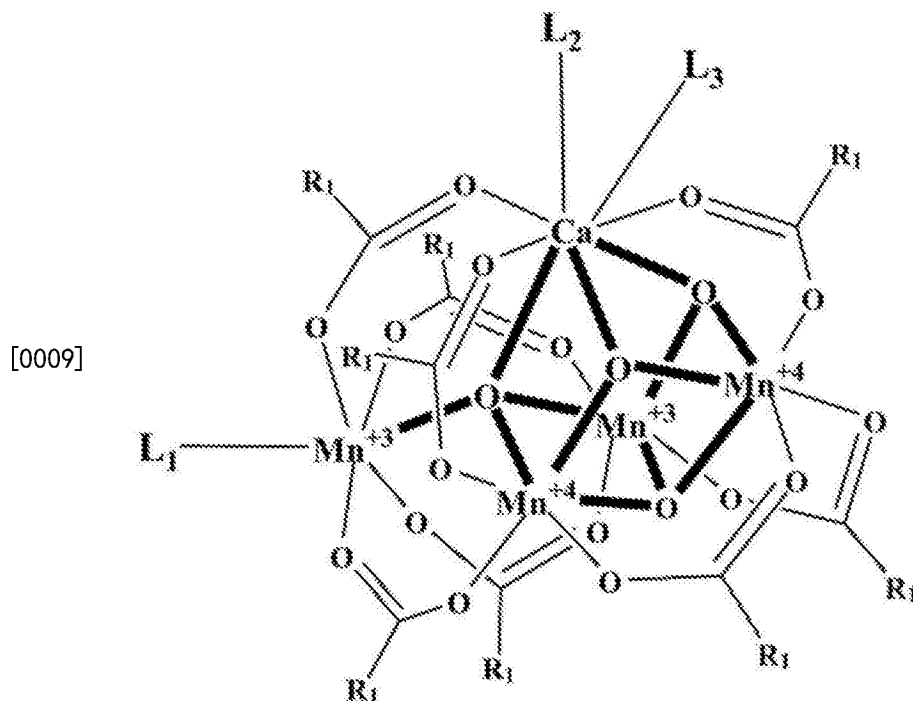
发明内容

[0005] 本发明采用简单 Mn^{+2} 、 Ca^{2+} 无机化合物和简单有机羧酸,以高锰酸阴离子为氧化剂,两步合成得到含有 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 不对称簇合物的水裂解催化剂。这类新型催化剂能够在有氧化剂存在时,催化水的裂解,释放出氧气,它们也可在电极表面催化水裂解,将电子释放到电极表面,形成电流。

[0006] 本发明的目的在于合成了系列含有 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 核心结构的水裂解催化剂,的制备方法和应用。

[0007] 本发明通过如下技术方案实现:

[0008] (1) 一种如式I所示的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4](\text{RCO}_2)_8(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ 类化合物,其特征在于:所述化合物含有4个Mn离子,和一个 Ca^{2+} 离子,它们通过4个 O^{2-} 离子连接成不对称的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 异核金属簇骨架核心。 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4]$ 簇的外围配体由八个羧酸阴离子和三个中性配体(L_1 、 L_2 、 L_3)提供。4个Mn离子的价态分别是+3,+3,+4,+4价,整个簇合物呈电中性。



[0010] 式I

[0011] 其中,

[0012] R_1 选自H或 C_{1-8} 直链或支链烷基;

[0013] $\text{L}_1, \text{L}_2, \text{L}_3$ 三个配体相同或不同,各自独立地选自羧酸分子及其衍生物,吡啶、咪唑、吡嗪、喹啉、异喹啉及它们的衍生物,或者是水分子、醇分子、酮类、腈类(如乙腈)、酯类等可以交换的中性小分子。

[0014] 根据本发明的优选方案,羧酸阴离子(R_1CO_2^-)可以为甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、特戊酸、己酸等羧酸阴离子。即, R_1 可以为氢(H)、甲基($-\text{CH}_3$)、乙基($-\text{C}_2\text{H}_5$)、正丙基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、异丙基($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、正丁基($-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)、异丁基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$)、叔丁基($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、正戊基($-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$)、异戊基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$)等。

[0015] 特别优选地,所述式I化合物选自:

[0016] $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; L_1 =吡啶; $\text{L}_2=\text{L}_3$ =特戊酸;

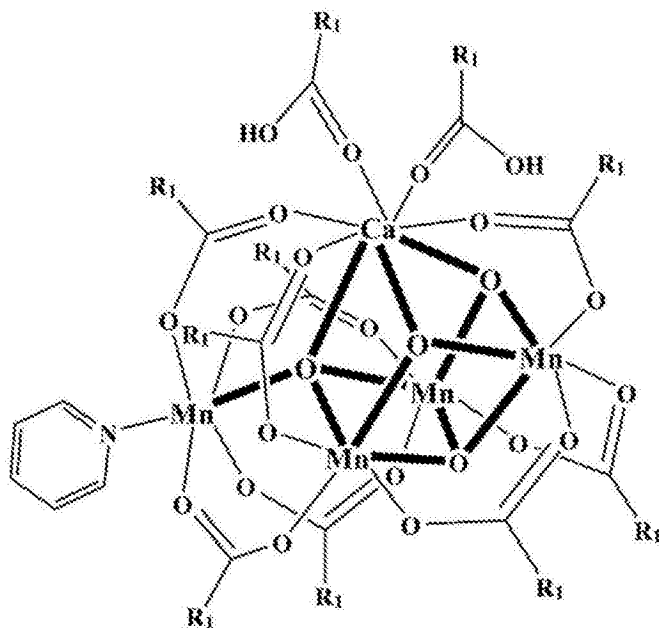
[0017] $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; $\text{L}_1=\text{L}_2$ =吡啶; L_3 =特戊酸;

[0018] $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; L_1 =异喹啉, $\text{L}_2=\text{L}_3$ =特戊酸。

[0019] 最优选地, 所述化合物选自如下任一化合物:

[0020] $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; L_1 =吡啶; $\text{L}_2=\text{L}_3$ =特戊酸; 其单晶为单斜晶系, 空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}1$, 晶胞参数为 $a=29.317(7)\text{\AA}$, $b=18.894(4)\text{\AA}$, $c=29.903(7)\text{\AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=104.609(4)^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $Z=8$, 体积为 $16028(7)\text{\AA}^3$, 其结构如下式 I-1 所示:

[0021]

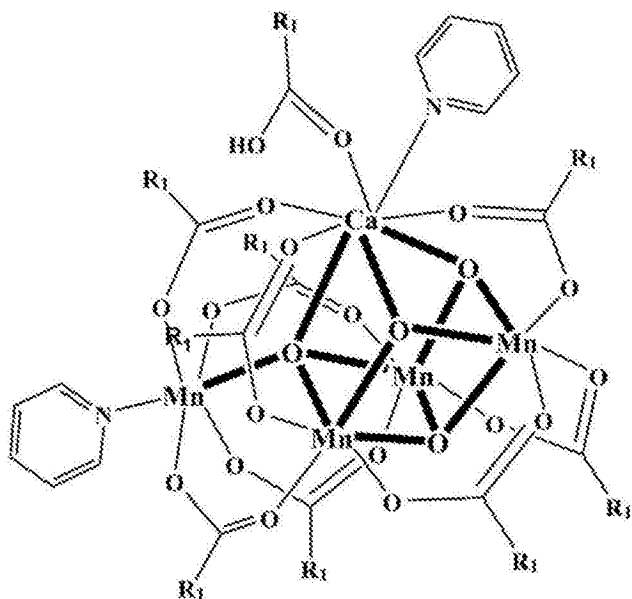


[0022] 其中 R_1 为叔丁基

[0023] 式 I-1

[0024] $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 =叔丁基; $\text{L}_1=\text{L}_2$ =吡啶; L_3 =特戊酸; 其单晶为单斜晶系, 空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}1$, 晶胞参数为 $a=21.969(4)\text{\AA}$, $b=25.326(5)\text{\AA}$, $c=29.236(6)\text{\AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=102.70(3)^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $Z=8$, 体积为 $15869(6)\text{\AA}^3$; 其结构如下式 I-2 所示:

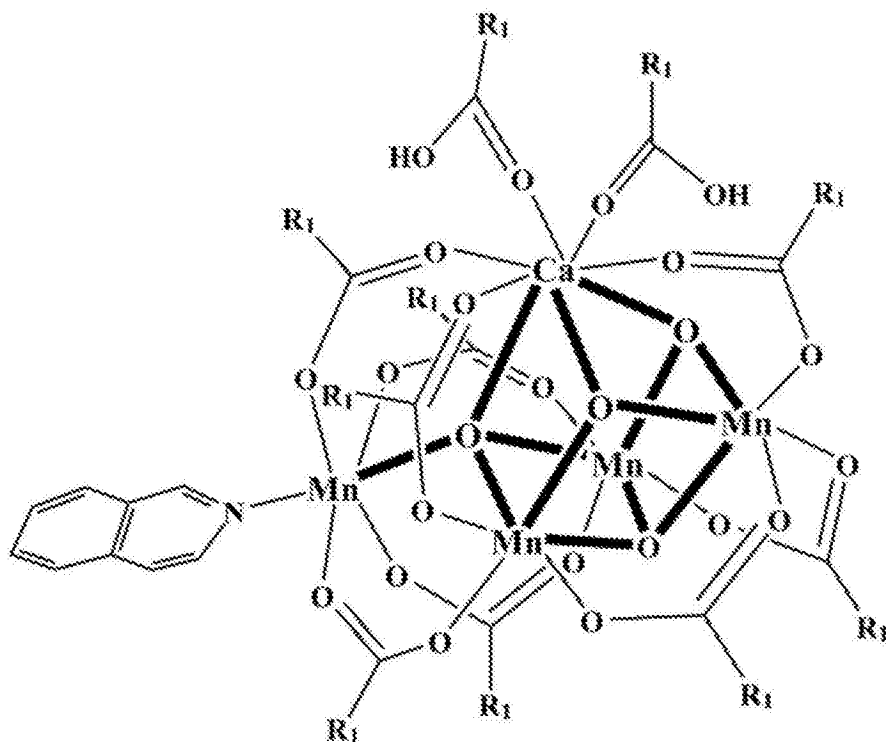
[0025]

[0026] 其中R₁为叔丁基

[0027] 式I-2;

[0028] $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{R}_1\text{CO}_2)_8](\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$, 其中, R_1 = 叔丁基; L_1 = 异喹啉, $\text{L}_2 = \text{L}_3$ = 特戊酸; 单晶为单斜晶系, 空间群为R-3, 晶胞参数为 $a=38.379(5)\text{\AA}$, $b=38.379(5)\text{\AA}$, $c=35.682(7)\text{\AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=120.00^\circ$, $Z=18$, 体积为 $45517(12)\text{\AA}^3$; 其结构如下式I-3所示:

[0029]

[0030] 其中R₁为叔丁基

[0031] 式I-3

[0032] (2) 如式I所示的 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4](\text{RCO}_2)_8(\text{L}_1)(\text{L}_2)(\text{L}_3)$ 类化合物的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括:

[0033] 第一步:将酸(优选有机羧酸)、氧化剂、 Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 盐,按照摩尔比为 $x:y:1:1$ ($x=10\sim 120$; $y=1\sim 10$, 优选 $x=20\sim 100$, $y=2\sim 8$) 在乙腈溶液中加热反应 $10\sim 60$ 分钟,得到棕色溶液,过滤除去沉淀;溶液在 $0^{\circ}C$ 结晶得到棕色晶体;

[0034] 第二步:将第一步得到的棕色晶体溶解于酯类溶剂,并加入有机配体 L_1, L_2, L_3 结晶得到最终产物。

[0035] 根据本发明,所用试剂如下:二价锰盐 Mn^{2+} 可以是各种含 Mn^{2+} 的羧酸盐。其中羧酸阴离子($R_1CO_2^-$)如前所述,例如可以是甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、异丁酸根、戊酸根、异戊酸根、特戊酸根、己酸根等羧基基团及其衍生物(优选乙酸根,特戊酸根);也可以是 $Mn(ClO_4)_2, MnSO_4, Mn(NO_3)_2, Mn(CF_3SO_3)_2$ 等二价锰盐。这些盐可以是含有不同数目(结晶水数目为 $n=0\sim 6$, 优选为 $1\sim 5$, 或者 $2\sim 4$ 个)结晶水的衍生物。

[0036] Ca^{2+} 盐可以是各种钙的羧酸盐。其中羧酸阴离子($R_1CO_2^-$)如前所述,例如可以是甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、异丁酸根、戊酸根、异戊酸根、特戊酸根、己酸根等羧基基团及其衍生物(优选乙酸根,特戊酸根);也可以是 $Ca(ClO_4)_2, Ca(NO_3)_2, Ca(CF_3SO_3)_2$ 等钙盐。这些盐可以是和其含有不同数目($n=0\sim 6$, 优选为 $1\sim 5$, 或者 $2\sim 4$ 个)结晶水的衍生物。

[0037] 所述氧化剂优选为高锰酸阴离子型氧化剂,更优选为四丁基高锰酸铵($(C_4H_9)_4NMnO_4$)。

[0038] 所述酸优选为有机羧酸。如:乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、特戊酸、己酸等羧基基团及其衍生物(优选乙酸,特戊酸)。

[0039] 第一步乙腈溶剂的体积是每摩尔钙盐用乙腈大约 $60\sim 100$ 毫升。该反应只能在乙腈溶剂进行,在醇和其它有机溶剂中均无法获得目标化合物。

[0040] 根据本发明,所述第二步重结晶中的酯类有机溶剂可以是乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸丙酯等酯类。

[0041] 所述有机配体相同或不同,各自独立地选自羧酸分子及其衍生物,吡啶、咪唑、吡嗪、喹啉及它们的衍生物,或者是水分子、醇分子、酮类、腈类(如乙腈)、酯类等可以交换的中性小分子。

[0042] 所述反应温度为 $60^{\circ}C\sim 90^{\circ}C$ 。

[0043] 所述反应时间可以为 $10\sim 60$ 分钟。

[0044] 本发明还提供式I化合物作为水裂解催化剂的应用。

[0045] 优选地,所述本发明的式I化合物用于在电极表面,或有氧化剂(可以是稳定的氧化剂,也可以是光诱导产生的瞬态氧化剂)存在下驱动水的催化裂解,释放出氧气、质子和电子。

[0046] 本发明还提供一种水裂解催化剂,其特征在于,含有本发明上述所示的 $[Mn_4CaO_4](RCO_2)_8(L_1)(L_2)(L_3)$ 类化合物。

[0047] 根据本发明的优选技术方案,本发明化合物1的分子式为 $C_{55}H_{97}CaMn_4NO_{24}$,其结构为 $[Mn_4CaO_4(R_1CO_2)_8](L_1)(L_2)(L_3)$,其中, R_1 =叔丁基; L_1 =吡啶; $L_2=L_3$ =特戊酸。其为单斜晶系,空间群为 $P2_1/c1$,晶胞参数为 $a=29.317(7)\text{\AA}$, $b=18.894(4)\text{\AA}$, $c=29.903(7)\text{\AA}$, $\alpha=90.00^{\circ}$, $\beta=104.609(4)^{\circ}$, $\gamma=90.00^{\circ}$, $Z=8$, 体积为 $16028(7)\text{\AA}^3$ 。晶体结构见图1,单晶参数如表1所示。

[0048] 表1:化合物1的单晶参数

[0049]

分子式	$C_{55}H_{97}CaMn_4NO_{24}$
分子量 (g/mol)	1416.18
温度(K)	173.15
波长(Å)	0.71073
晶系	单斜
空间群	$P2_1/c1$
晶胞参数	$a=29.317(7)(\text{Å})$ $b=18.894(4)(\text{Å})$ $c=29.903(7)(\text{Å})$ $\alpha=90.00(^{\circ})$ $\beta=104.609(4)(^{\circ})$ $\gamma=90.00(^{\circ})$
体积 $V(\text{Å}^3)$	16028(7)
一个晶胞内分子个数	8
计算密度 $D_c(\text{g/cm}^3)$	1.174
吸收系数(mm^{-1})	0.742
单晶大小	$0.50 \times 0.09 \times 0.06 \text{ mm}$
$F(000)$	5968
θ 的范围	$0.718 \text{ --- } 27.554^{\circ}$
收集数据数	65328
独立数据数	35542 [$R(\text{int}) = 0.1352$]
最终 R 因子 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.1633$ $wR_2=0.36917$
所有数据的 R 因子	$R_1=0.2357$ $wR_2=0.4178$
最大和最小的电子衍射密度	1.057 和 -0.734 e.Å^{-3}

[0051] 本发明化合物2的分子式为 $C_{55}H_{92}CaMn_4N_2O_{24}$,其为单斜晶系,空间群为 $P2_1/c1$,晶胞参数为 $a = 21.969(4)\text{Å}$, $b = 25.326(5)\text{Å}$, $c = 29.236(6)\text{Å}$, $\alpha = 90.00^{\circ}$, $\beta = 102.70(3)^{\circ}$,

$\gamma = 90.00^{\circ}$, $Z=8$, 体积为 $15869(6)\text{Å}^3$ 。晶体结构如图2,单晶参数如表2所示:

[0052] 表2:化合物2的单晶参数

[0053]

分子式	$C_{55}H_{92}CaMn_4N_2O_{24}$
分子量 (g/mol)	1393.15
温度(K)	173.15
波长(Å)	0.71073
晶系	单斜
空间群	$P2_1/c1$
晶胞参数	$a=21.969(4)(\text{Å})$ $b=25.326(5)(\text{Å})$

[0054]

	$c=29.236(6)(\text{Å})$ $\alpha=90.00(^{\circ})$ $\beta=102.70(3)(^{\circ})$ $\gamma=90.00(^{\circ})$
体积 $V(\text{Å}^3)$	15869(6)
一个晶胞内分子个数	8
计算密度 $D_c(\text{g/cm}^3)$	1.154
吸收系数(mm^{-1})	0.746
单晶大小	$0.21 \times 0.15 \times 0.09 \text{ mm}$
$F(000)$	5788
θ 的范围	$0.950\text{---}25.200^{\circ}$
收集数据数	90869
独立数据数	28547 [$R(\text{int}) = 0.1329$]
最终 R 因子 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.1696$ $wR_2=0.4033$
所有数据的 R 因子	$R_1=0.2115$ $wR_2=0.4327$
最大和最小的电子衍射密度	1.441 和 $-1.607 e.\text{Å}^{-3}$

[0055] 本发明化合物3的分子式为 $C_{55}H_{99}CaMn_4NO_{24}$,其为三方晶系,空间群为 $R\bar{3}$,晶胞参数为 $a = 38.379(4)\text{Å}$, $b=38.379(5)\text{Å}$, $c=35.682(4)\text{Å}$, $\alpha=90.00^{\circ}$, $\beta=90.00^{\circ}$, $\gamma=120.00^{\circ}$, $Z=18$, 体积为 $45517(12)\text{Å}^3$ 。晶体结构如图3,单晶参数如表3所示:

[0056] 表3:化合物3的单晶参数

[0057]

分子式	$C_{55}H_{99}CaMn_4NO_{24}$
分子量 (g/mol)	1466.23
温度(K)	173.15
波长(Å)	0.71073
晶系	三方
空间群	R-3
晶胞参数	$a=38.379(4)(\text{Å})$ $b=38.379(5)(\text{Å})$
	$c=35.682(4)(\text{Å})$
	$\alpha=90.00(^{\circ})$
	$\beta=90.00(^{\circ})$
	$\gamma=120.00(^{\circ})$
体积 $V(\text{Å}^3)$	45517(12)
一个晶胞内分子个数	18
计算密度 $D_c(\text{g/cm}^3)$	0.963
吸收系数(mm^{-1})	0.590
单晶大小	$0.79 \times 0.27 \times 0.25 \text{ mm}$
$F(000)$	13896
θ 的范围	$0.837\text{---}25.200^{\circ}$
收集数据数	123798
独立数据数	18194 [$R(\text{int}) = 0.0512$]
最终 R 因子 $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.1345$ $wR_2=0.3763$
所有数据的 R 因子	$R_1=0.1394$ $wR_2=0.3818$
最大和最小的电子衍射密度	2.832 和 -0.923 e.Å^{-3}

[0059] 本发明的有益效果:

[0060] 本发明人发现,利用简单 Mn^{+2} 、 Ca^{2+} 无机化合物和简单羧酸,以高锰酸阴离子为氧化剂,两步合成得到核心含有 $[Mn_4CaO_4]$ 不对称簇合物,这类化合物能够在电极表面或有氧化剂存在下,催化水的裂解,并释放出氧气、电子和质子。

[0061] 本发明得到的中性 $[Mn_4CaO_4](RCO_2)_8L_1L_2L_3$ 簇合物可作为水裂解催化剂,用于在电极表面,或有氧化剂(可以是稳定的氧化剂,也可以是光诱导产生的瞬态氧化剂)驱动水的催化裂解,释放出氧气、质子和电子。这类新型的 $[Mn_4CaO_4]$ 催化剂目前未见有相关的文献报道。

附图说明

[0062] 图1为本发明实施例1所制备的化合物1的晶体结构图。为了视图清晰,氢原子和叔丁基的甲基和溶剂分子均被省略。

[0063] 图2为本发明实施例2所制备的化合物2的晶体结构图。为了视图清晰,氢原子和叔丁基的甲基和溶剂分子均被省略。

[0064] 图3为本发明实施例3所制备的化合物3的晶体结构图。为了视图清晰,氢原子和叔丁基的甲基和溶剂分子均被省略。

[0065] 图4为本发明实施例4,对应的化合物1与水作用的紫外-可见吸收光谱变化跟踪。

[0066] 图5为本发明实施例5,对应的是化合物1自身及其催化水在电极表面催化裂解,释放电子的电化学数据。

[0067] 图6为本发明实施例6,显示的是化合物1被氧化后给出的电子顺磁信号,该数据支持基态化合物1中四个Mn离子的价态分别是+3,+3,+4,+4价。

[0068] 图7为本发明实施例7,它是化合物1在有氧化剂存在时能够催化水裂解,释放出氧气的测定。

具体实施方式

[0069] 本发明通过如下具体实施例对本发明的技术方案进行说明。但本领域技术人员了解,这些实施例不是用于限制本发明,任何在本发明基础上做出的改进和变化都在本发明的保护范围之内。

[0070] 实施例1:化合物1 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4] (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_8 (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{H})_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$

[0071] 制备方法如下:

[0072] 第一步是化合物1前体的合成:向100ml的圆底烧瓶中加入高锰酸四丁基胺($\text{Bu}^n_4\text{NMnO}_4$, 4mmol)、乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 1mmol)、乙酸钙($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 1mmol)和特戊酸($(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{H}$, 40mmol)在80℃乙腈中持续反应25min后,停止反应,过滤除去少量沉淀,所得棕色母液,置0℃,1~2周,析出棕色晶体。

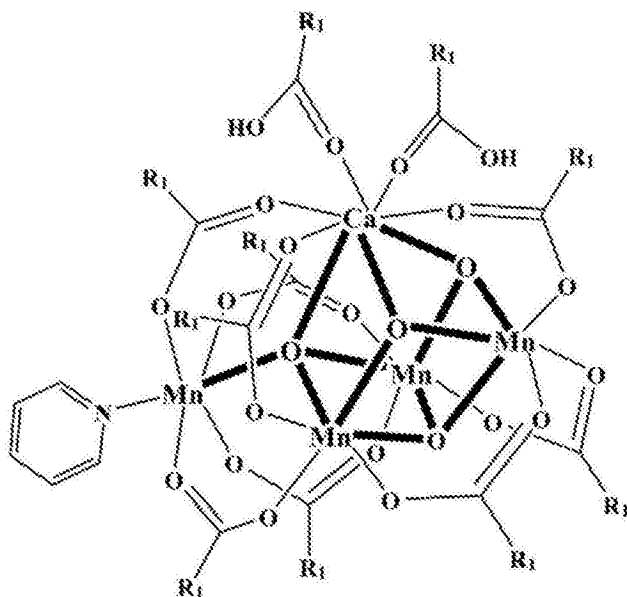
[0073] 第二步是重结晶。收集第一步获得的晶体,并用乙酸乙酯溶解,加入2%吡啶(体积比)进行重结晶,1~2周后析出棕色晶体,用环己烷淋洗,真空干燥,产率为~40%(依据Ca离子的摩尔数)。

[0074] 化合物1,结构式为 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4 (\text{R}_1\text{CO}_2)_8] (\text{L}_1) (\text{L}_2) (\text{L}_3)$,其中, R_1 =叔丁基; L_1 =吡啶; $\text{L}_2=\text{L}_3$ =特戊酸。

[0075] 即化合物1结构式为 $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4] (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_8 (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{H})_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ (注:环己烷为溶剂分子),分子式: $\text{C}_{61}\text{H}_{109}\text{N}\text{O}_{24}\text{CaMn}_4$ 。元素分析理论值:C, 48.83;H, 7.32;N, 0.93。实验值:C, 49.14;H, 7.59;N, 1.18。化合物1的单晶为单斜晶系,空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}1$,晶胞参数为 **$a=29.317(7)\text{\AA}$, $b=18.894(4)\text{\AA}$, $c=29.903(7)\text{\AA}$** , $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=104.609(4)^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $Z=8$, 体积为 **$16028(7)\text{\AA}^3$** 。

[0076] 化合物1的化学结构如下式I-1,其单晶测定具体参数见表1,其晶体空间结构见图1。

[0077]

[0078] 其中R₁为叔丁基

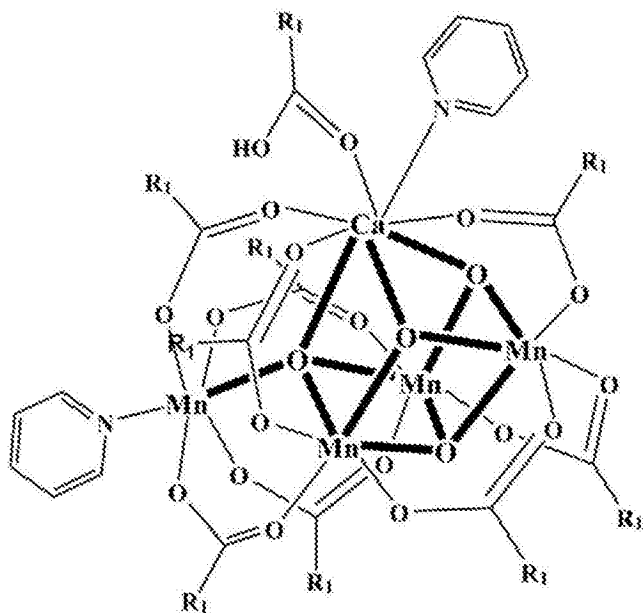
[0079] 式I-1

[0080] 实施例2: 化合物2 [Mn₄CaO₄] (C₅H₉O₂)₈ (C₅H₉O₂H)₁ (C₅H₅N)₂

[0081] 称取0.100克化合物1, 溶解于乙酸乙酯中, 加入1%吡啶, 置室温, 3周后析出黑色晶体, 用环己烷淋洗, 真空干燥, 产率为~13% (依据Ca离子的摩尔数)。

[0082] 化合物2, 结构式 [Mn₄CaO₄ (R₁CO₂)₈] (L₁) (L₂) (L₃), 其中, R₁=叔丁基; L₁=L₂=吡啶; L₃=特戊酸。[0083] 即化合物2的结构式为 [Mn₄CaO₄] (C₅H₉O₂)₈ (C₅H₉O₂H)₁ (C₅H₅N)₂。分子式: C₅₅H₉₂N₂O₂₂CaMn₄。元素分析理论值: C, 47.42; H, 6.66; N, 2.01; 实验值: C, 47.74; H, 6.89; N, 1.69。[0084] 化合物2的单晶为单斜晶系, 空间群为P2₁/c1, 晶胞参数为 **a=21.969(4)Å**, **b=25.326(5)Å**, **c=29.236(6)Å**, α=90.00°, β=102.70(3)°, γ=90.00°, Z=8, 体积为 **15869(6)Å³**。化合物2的化学结构如下式I-2, 其单晶测定具体参数见表2, 其晶体空间结构见图2。

[0085]

[0086] 其中R₁为叔丁基

[0087] 式I-2

[0088] 实施例3: 化合物3 [Mn₄CaO₄] (C₅H₉O₂)₉ (C₅H₉O₂H)₂ (C₉H₇N)

[0089] 第一步是化合物前体的合成: 向100ml的圆底烧瓶中加入高锰酸四丁基胺 (Buⁿ₄NMnO₄, 4mmol)、乙酸锰 (Mn (CH₃CO₂)₂, 1mmol)、乙酸钙 (Ca (CH₃CO₂)₂, 1mmol) 和特戊酸 ((CH₃)₃CCO₂H, 40mmol) 在80℃乙腈中持续反应25min后, 停止反应, 过滤除去少量沉淀, 所得棕色母液, 置0℃, 1~2周, 析出棕色晶体。

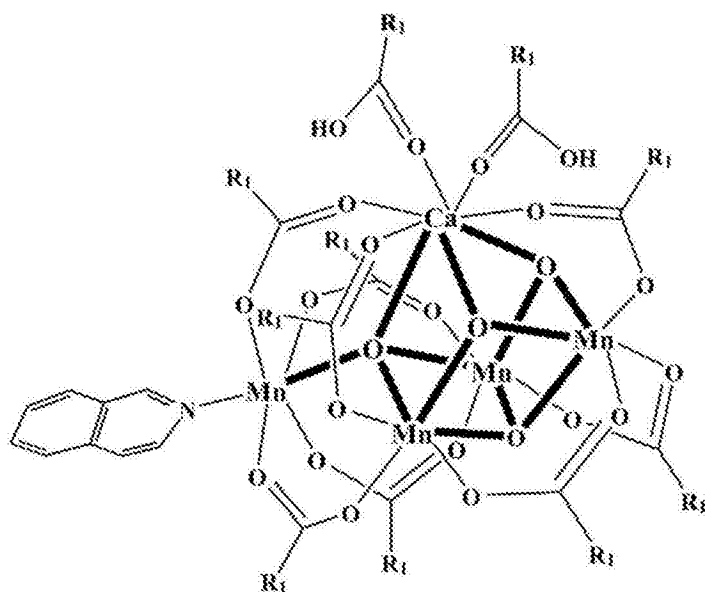
[0090] 第二步是重结晶: 收集第一步获得的晶体, 并用乙酸乙酯溶解, 加入1%异喹啉 (体积比) 进行重结晶, 1~2周后收集黑色晶体, 用环己烷淋洗, 真空干燥, 产率为~40% (依据Ca离子的摩尔数)。

[0091] 化合物3, 结构式为 [Mn₄CaO₄ (R₁CO₂)₈] (L₁) (L₂) (L₃), 其中, R₁=叔丁基; L₁=异喹啉, L₂=L₃=特戊酸。

[0092] 即化合物3的结构式为 [Mn₄CaO₄] (C₅H₉O₂)₉ (C₅H₉O₂H)₂ (C₉H₇N), 分子式: C₅₉H₉₉N₁₀O₂₄CaMn₄。化合物3的元素分析, 理论值: C, 48.33; H, 6.81; N, 0.96。实验值: C, 48.21; H, 6.81; N, 1.06。化合物3的单晶为单斜晶系, 空间群为R-3, 晶胞参数为 **a=38.379(5)Å, b=38.379(5)Å, c=35.682(7)Å**, α=90.00°, β=90.00°, γ=120.00°, Z=18, 体积为 **45517(12)Å³**。

[0093] 化合物3的化学结构如下式I-3, 其具体单晶测定参数见表3, 其晶体空间结构见图3。

[0094]

[0095] 其中R₁=叔丁基

[0096] 式I-3

[0097] 实验例4:化合物1与水作用的紫外-可见光谱跟踪

[0098] 向比色皿中加入25 μ M的化合物1的乙腈溶液1mL,以纯乙腈1mL作为参比,在Hitachi U-3900spectrophotometer型紫外-可见光谱仪中测吸收光谱(见附图4),该化合物在250nm处有最大吸收。伴随水分子的加入(分别加入0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%的水),吸收光谱发生明显的变化,其在250nm处的吸收明显下降,而在可见区(400~800nm)吸收明显上升,并在363nm处出现等吸收点,说明水分子可以与化合物1发生作用。

[0099] 实验例5:化合物1的电子顺磁共振探测化合物中Mn离子的价态。

[0100] 化合物1(1mM)溶解于二氯乙烷中,加入0.5mM的氧化剂[Fe(Phen)₃](PF₆)₃,然后迅速冷冻至77K,在7K下利用Bruker E500电子顺磁共振仪器探测其电子顺磁信号(见附图5)。我们可以清楚看到g=2.0和g=4.9的顺磁信号。这两个信号的出现说明化合物被氧化后,四个锰离子的价态分别是+3,+4,+4,+4,我们可推知其基态(氧化前的稳定状态)中4个Mn离子的价态是+3,+3,+4,+4。

[0101] 实验例6:化合物1的电化学测定及其在电极表面催化水裂解测定

[0102] 利用电化学工作站对化合物1的电化学和其在电极表面催化水裂解的跟踪。工作电极为玻碳电极,对电极为铂电极,银/硝酸银(10mM)为参比电极。电解液为乙腈,电解质为四丁基六氟化磷(C₄H₉)₄NPF₆,扫描速度是100mV/s。图6的内插图化合物1在无水存在时的循环伏安曲线,可以观测到有两个氧化过程,它们的对应的电位分别是0.8V和1.32V。当有少量水存在时(图中曲线对应的含水量依次为1%,0.8%,0.6%,0.4%,0%),这两个氧化电对变得不明显,取而代之的是迅速上升的过程,这一过程对应的是水的裂解过程,从图中可以看出,当1%水存在时,水裂解所释放的电子所产生的电流值可以超过400 μ A,这说明化合物1能够在电极表面非常有效地催化水的裂解,并将释放的电子传递到电极表面形成电流。

[0103] 实验例7:化合物1在氧化剂存在时催化水裂解的释放出氧气的测定

[0104] 在Clark-type氧电极上测定催化水分解的放氧活性(图7)。在含有氧化剂(叔丁基

过氧化氢, 0.7M) 的水溶液中, 加入125 μ M的化合物1可以观测到氧气的快速释放, 而加入参比化合物 ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$) 则看不到任何氧气的形成。图中箭头显示加样位置。图7说明化合物1具有催化水裂解释放氧气的催化活性。

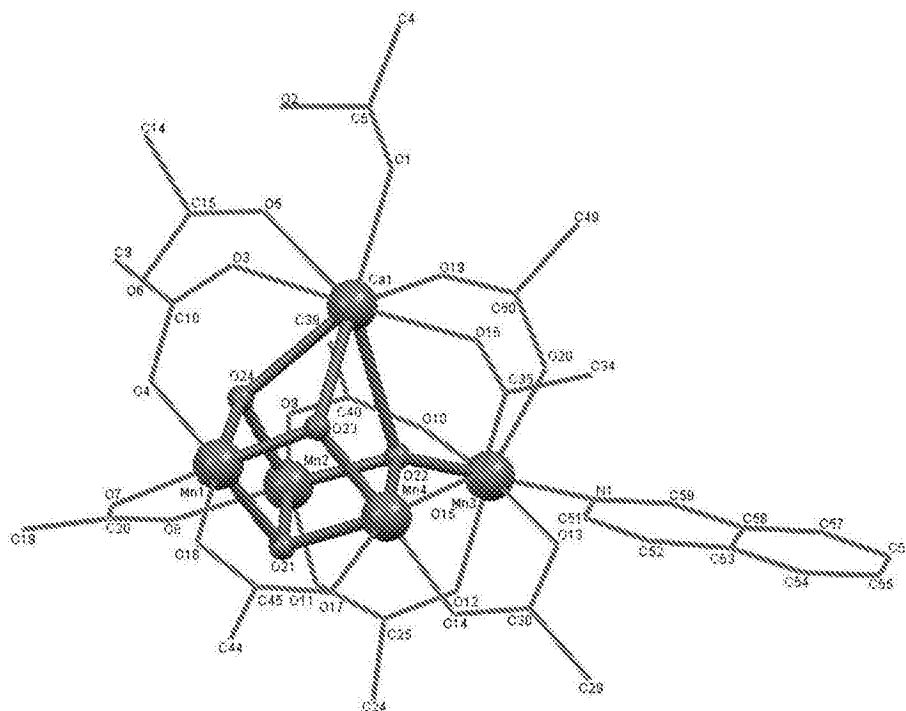


图3

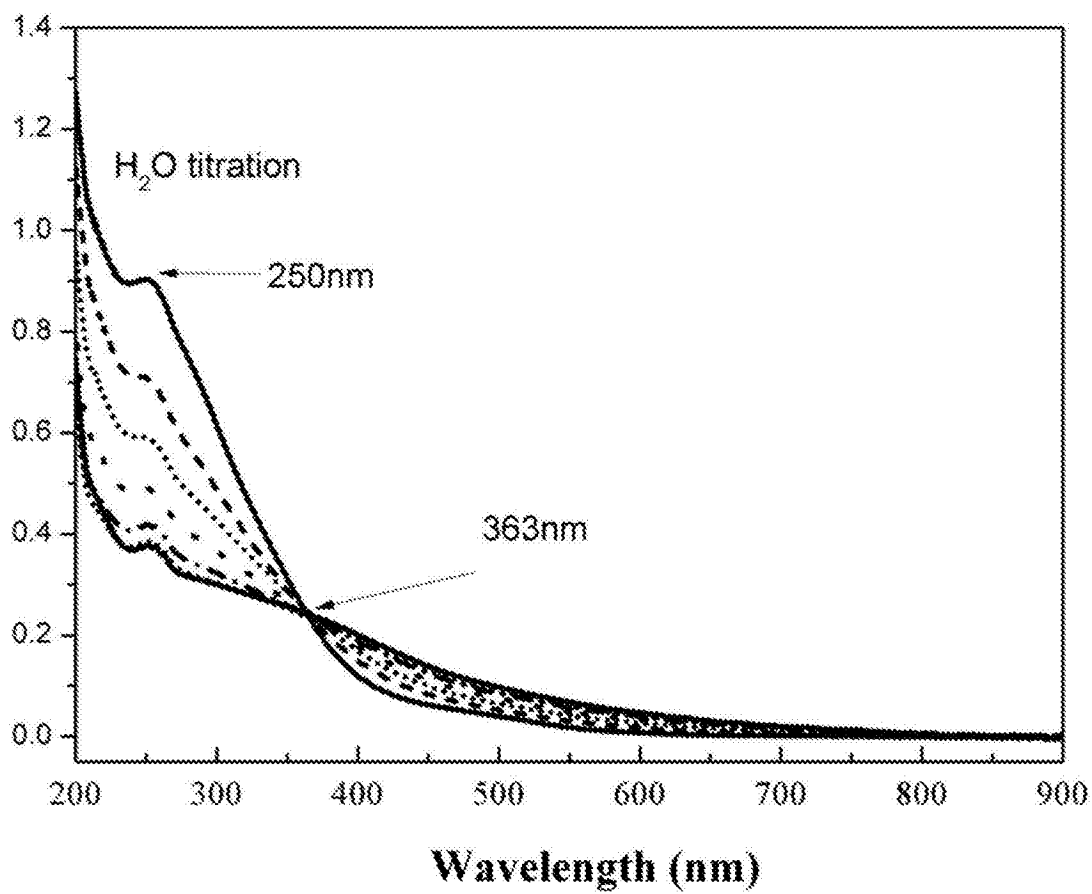


图4

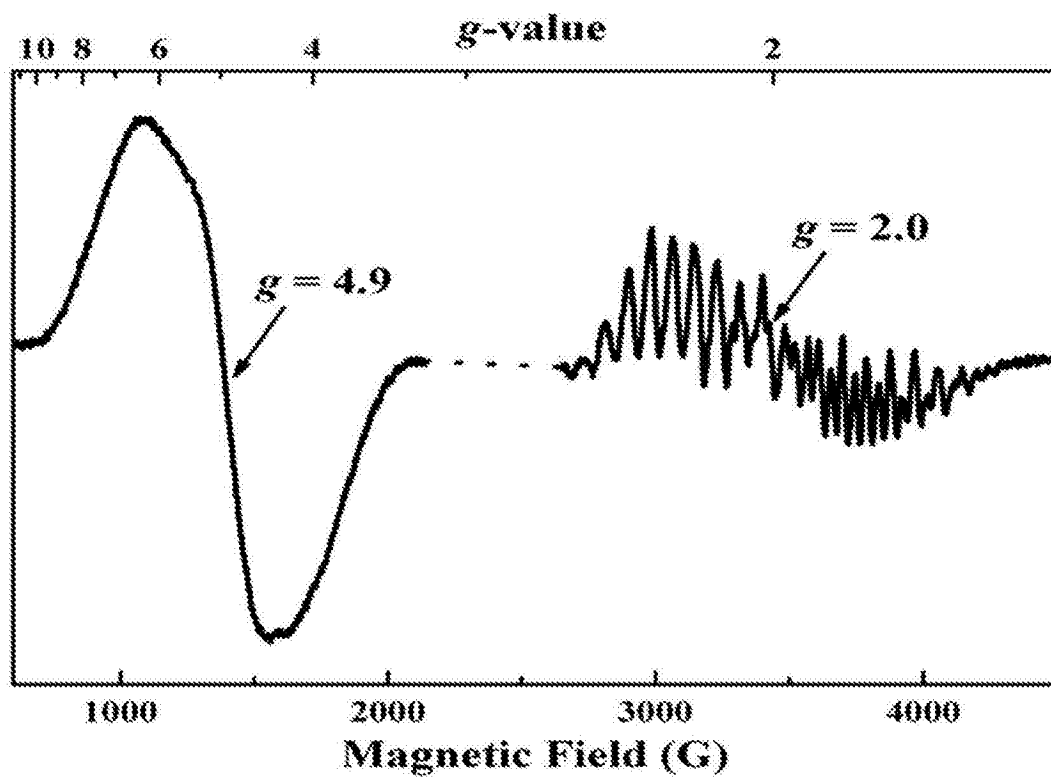


图5

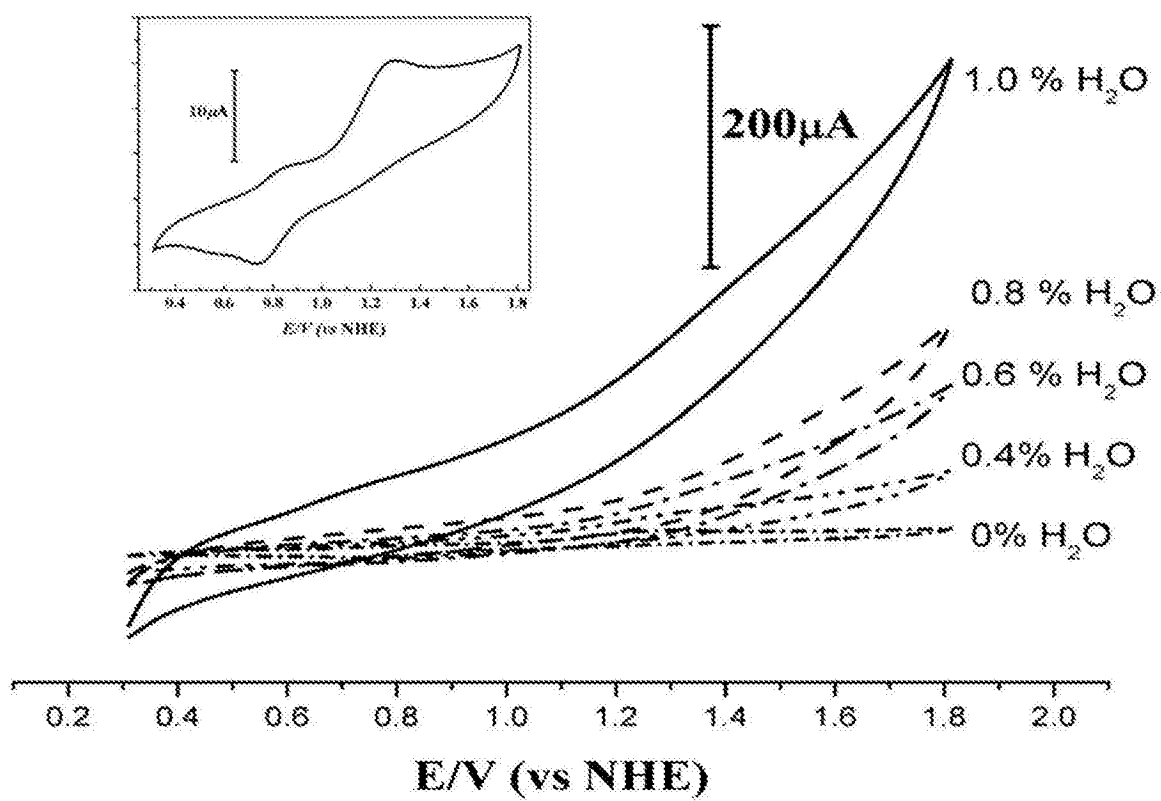


图6

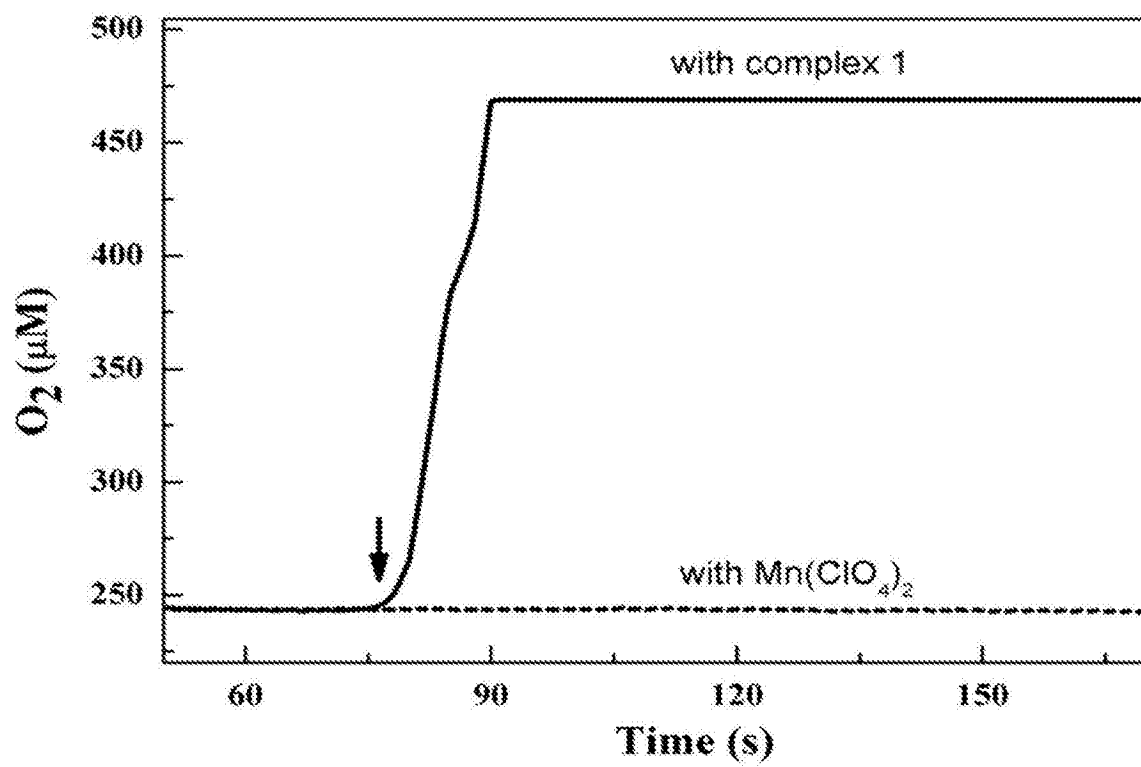


图7