

吡咯甲酮基钴配合物:一种水氧化催化剂

王佩东 薛娟娟 胡琴汉 曲玲玲 陈秋云*

(江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

摘要: 具有催化水氧化性能钴配合物的研究, 对于探索新型氧化反应、发展可持续清洁能源具有重要意义。本文制备了一种新型 3-((二(吡啶-2-亚甲基)氨基)甲基)(3,5-二甲基-1*H*-吡咯-2-基)甲酮(*m*-PDA)配体及其与 CoCl_2 形成的 Co(II) 配合物(**Co1**), 运用 IR、UV、NMR、ES-MS 等方法表征了配体及配合物的结构。研究了 **Co1** 在均相溶液中化学驱动催化水氧化性能, 结果表明 **Co1** 能催化纯水分解释放氧气, 催化活性(TON)达到 15.38。循环伏安法研究了配合物催化水氧化的过程, 证实配合物 **Co1** 具有催化水分解释放氧气的特性, 是一种新型非贵金属水氧化的分子催化剂。

关键词: 水氧化; 钴配合物; 吡咯; 甲酮

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0879-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.110

Cobaltous Complex Containing Pyrrol-2-yl Methanone: A Molecular Catalyst for the Oxidation of Water

WANG Pei-Dong XUE Jue-Jue HU Qin-Han QU Ling-Ling CHEN Qiu-Yun*

(School of Chemistry and Chemical Engineer, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: Cobaltous complexes catalyzing the oxidation of water are meaningful to the development of clean energy and new oxidation reaction. A new ligand of 3-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)phenyl(3,5-dimethyl-1*H*-pyrrol-2-yl)methanone and the cobaltous complex (**Co1**) were synthesized and characterized by IR, UV, NMR, ES-MS, et al. methods. The oxidation of water catalyzed by **Co1** in aqueous solution was studied. Results show that the complex **Co1** can catalyze the oxidation of water to release the O_2 with TON of 15.38. The mechanism of water oxidation with the release of O_2 was explored by CV method. Experimental results demonstrate that **Co1** is a new kind of noble free molecule catalyst to the oxidation of water.

Key words: water oxidation; cobaltous complex; pyrrole; methanone

0 引 言

模拟人工光合作用, 利用光催化水的分解将光能转化为化学能, 发展新的催化剂催化水的氧化和还原, 对于发展新型氧转移反应, 开发可持续的清洁能源具有重要的意义^[1]。单核和多核钌金属配合物被报道具有催化水还原产生氢的特性^[2]。纳米金属氧化物和多氧酸配合物可作为水氧化催化剂

(WOCs), 此外, 研究发现带柔性配体具有稳定低价态特性的过渡金属钴(II)、镍(II)、铁(III/II)、钌(III)配合物能作为水的还原剂产生氢^[3]。近年来利用地球上资源丰富的元素如钴(II)金属配合物催化水氧化 (或还原) 引起人们的关注^[4]。如 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ 偶合使用对 $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ 和 BiVO_4 光催化体系催化水分解起着电子调节的作用^[5]。 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{qpy})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (qpy=2,2':6',2'':6'',2''':qua-

收稿日期: 2013-10-08。收修改稿日期: 2013-12-10。

国家自然科学基金(No.21271090)和江苏省青年基金(No.BK20130485)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: chenqy@ujs.edu.cn; Tel: 0511-88791800; 会员登记号: S06N0814M1009。

terpyridine) 作为可见光催化剂, 在 pH=8.0 的情况下能够催化 457 nm 的波长激发 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\text{bpy}=2,2'$ -bipyridine) 体系与钴配合物之间的电子转移导致水还原产生氢气 (TON=335) 的反应。钴配合物 (cobaloxime) 通过磷酸吡啶修饰的双齿配体与钇配合物修饰的 TiO_2 偶合形成的复合催化体系实现水的还原产生氢^[6]。一般人工光合成体系需要具有高效光捕获的天线单元、电荷分离单元和催化多电子转移单元。如何利用光诱导的电子转移过程实现水高效氧化-还原仍然是一个挑战^[7]。氟硼基吡咯体系具有较高的摩尔光吸收性能, 近期我们报道了二吡啶甲基胺铜通过苯甲基与二氟硼基吡咯偶合形成的化合物具有电子转移特性^[8-9]。鉴于吡咯甲酮类化合物在紫外-可见区具有较好的光吸收特性, 二吡啶甲基胺过渡金属配合物具有结合氧的特性^[8-10], 这类配体的钴配合物可望作为水氧化的催化剂。这里我们报道吡咯甲酮基通过苯甲基和二吡啶甲基胺偶合形成的化合物 3-((二吡啶-2-亚甲基)氨基)甲基(3,5-二甲基-1*H*-吡咯-2-基)甲酮(*m*-PDA)及其钴配合物, 探索其作为分子催化剂在水的氧化方面的运用。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

2,4-二甲基吡咯 (97%, Adamas-Beta); 3-氯甲基苯甲酰氯 (97%, Adamas-Beta); $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (97%, Adamas-Beta); 二(2-吡啶甲基)胺 (DPA) (97%, Adamas-Beta); 三乙胺等均购自国药集团化学试剂有限公司。反应中所用的溶剂皆为分析纯, 用分子筛进行除水处理, 所用试剂未加说明直接使用。

C、O、N 元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪; UV-Vis 光谱 190~800 nm 使用日本岛津 UV-2450 型紫外可见分光光度计; ^1H NMR 德国 BRUKERAC-P 400 型核磁共振仪, 溶剂 CDCl_3 ; 美国热电公司 LXQ LC-MS 液质联用仪。红外使用美国尼高力公司 Nicolet Nexus-470 傅立叶变换红外光谱仪。循环伏安测试采用上海辰华电化学分析仪, 三电极体系: 以四丁基高氯酸铵 (TBAP) 的无水乙腈溶液作为电解质溶液, 以玻碳电极作为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂电极为对电极, 对 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CoI 的乙腈溶液进行循环伏安扫描, 电位扫描范围为 $-1.0 \text{ V} \sim 2.0 \text{ V}$, 扫描速度为 50 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.2 化合物的合成

1.2.1 (3-(氯甲基)苯基)(3,5-二甲基-1*H*-吡咯-2-基)甲酮的合成 (简称 mP)

将 3-氯甲基苯甲酰氯 (1.50 g, 7.9 mmol) 溶于 60 mL 二氯甲烷后加入三乙胺 (1.061 g, 10.51 mmol) 和 2,4-二甲基吡咯 (523 mg, 5.25 mmol), 室温搅拌 6 h 后, 40°C 油浴回流反应 8 h。然后使用 $3 \times 20 \text{ mL}$ 饱和碳酸钠溶液洗涤, $3 \times 20 \text{ mL}$ 二氯甲烷萃取, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥。溶液经浓缩后使用 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=4:1$ 的混合液作为洗脱剂, 柱层析分离, 真空干燥后得到白色针状固体 668 mg, 产率: 70%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta=9.29$ (s, 1H, pyrrole, N-H), $\delta=7.61$ (d, 2H, benzene-H, $J=8.2 \text{ Hz}$), $\delta=7.48$ (t, 2H, benzene-H, $J=8.2 \text{ Hz}$), $\delta=5.90$ (s, 1H, pyrrole-H), $\delta=4.65$ (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), $\delta=2.32$ (d, 3H, $-\text{CH}_3$, $J=18.4 \text{ Hz}$), $\delta=1.94$ (s, $-\text{CH}_3$, 3H)。Anal. Found (%): C, 67.58; H, 5.3; N, 5.85。Calcd. (%) for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClNO}$: C, 67.88; H, 5.7; N, 5.65。

1.2.2 (3-((二吡啶-2-亚甲基)氨基)甲基)(3,5-二甲基-1*H*-吡咯-2-基)甲酮 (简称 *m*-PDA) 的合成

在氮气保护下, 将上述合成的 mP (605.2 mg, 2.4 mmol) 加入到二吡啶甲基胺 (600 mg, 3 mmol)、三乙胺 (416.7 mg, 4.1 mmol) 及 40 mL 乙腈的混合溶液中, 80°C 油浴回流 8 h。反应结束后, 旋蒸除去溶剂, 加 20 mL 的二氯甲烷溶解, 加入 $3 \times 20 \text{ mL}$ 的饱和 NaCl 水溶液洗涤, 再用 $3 \times 20 \text{ mL}$ 二氯甲烷萃取。收集有机相, 溶剂经浓缩后用 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=6:1$ 的洗脱剂进行柱层析。经蒸干后, 真空干燥后得到淡黄色粘状固体 669 mg, 产率: 66%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta=10.02$ (s, 1H, pyrrole-N-H), $\delta=8.47$ (d, 2H, pyridine-H, $J=4.4 \text{ Hz}$) $\delta=7.71 \sim 7.59$ (m, 3H, benzene-H) $\delta=7.58 \sim 7.45$ (m, 4H, pyridine-H) $\delta=7.31$ (dd, 1H, benzene-H, $J=15.4, 7.8 \text{ Hz}$) $\delta=7.15 \sim 7.07$ (m, 2H, pyridine-H) $\delta=5.85$ (d, 1H, pyrrole-H, $J=1.5 \text{ Hz}$) $\delta=3.85$ (s, 4H, $-\text{CH}_2-$) $\delta=3.75$ (s, 2H, $-\text{CH}_2-$) $\delta=2.27$ (s, 3H, $-\text{CH}_3$) $\delta=1.93$ (s, 3H, $-\text{CH}_3$)。IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(=\text{CH})$ 3 251 w, $\nu(-\text{CH}_2-)$ 3 056, 2 919 m, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1 677 s, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1 604 s, 1 496 m, 1 440 m, $\delta(\text{CH}, \text{pyridine})$ 744 s。UV-Vis (MeCN/nm) ($\epsilon / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$): 207 (59 500), 259 (26 800), 309 (31 400)。Anal. Found: C, 75.56; H, 6.15; N, 13.87。Calcd. (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$: C, 76.07; H, 6.38; N, 13.65。ES-MS: MS (ESI) Calcd. for $[(m\text{-PDA})\text{H}]^+=411.51$, Found: $m/z=411.27$ (100%)。

1.2.3 [(*m*-PDA)CoCl₂]·H₂O(**Co1**)的合成

将配体 *m*-PDA(196 mg, 0.47 mmol)溶于 20 mL 乙醇后转移至 50 mL 的圆底烧瓶中, 加入 CoCl₂·6H₂O (203.6 mg, 0.47 mmol), 80 °C 油浴回流 4 h, 得到深蓝色溶液, 冷却至室温, 经乙醚扩散后得蓝黑色固体 285 mg, 产率 82%。Anal. Found: C, 55.91; H, 5.02; N, 10.04。Calcd. (%) for C₂₆H₂₈Cl₂CoN₄O₂: C, 55.79; H, 4.96; N, 10.12。UV-Vis(MeCN / nm)(ϵ / (dm³·mol⁻¹·cm⁻¹)): 208 (70 200), 245 (31 600), 321 (37 300), 568 (154), 639(ϵ =0.012 2)。IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3 262m, 3 008 ~ 2 873m, 1 599s, 1 560s, 1 420s, 1 280s, 753s。ES-MS: MS(ESI) Calcd. for [(*m*-PDA)CoCl]⁺=504.55, Found: m/z =504.36(100%)。

1.3 催化水氧化

配合物(**Co1**)作为催化剂进行了化学催化氧化水性能的测试: 量取 3 mL 浓度为 0.09 mol·L⁻¹ 的 **Co1** 乙腈溶液中分别加入 500 μ L 3 种不同的水溶液(a: 水; b: 0.08 mol·L⁻¹ 的 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 溶液(pH=1 的三氟甲磺酸溶液); c: 0.08 mol·L⁻¹ 的 Na₂S₂O₈ 溶液(pH=7.2 的磷酸缓冲溶液)) 并测定其释放氧气的体积。催化放氧的装置为 25 mL 的圆底烧瓶连接真空装置, 利用连接的平衡装置加入过量的水溶液, 然后运用气相色谱(美国安捷伦公司 7890A 气相色谱仪, TCD 检测器)测定释放的 O₂, 每隔 30 s 记录一次产生氧气的量。

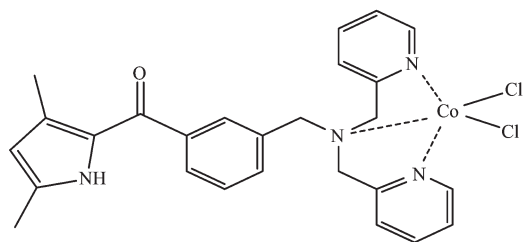


图1 [(*m*-PDA)CoCl₂]的结构示意图

Fig.1 Structure of [(*m*-PDA)CoCl₂]

2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

配合物的红外光谱如图 2, 其中配体(*m*-PDA)在 3 282 cm⁻¹ 的吸收峰归属于配体的吡咯上的 N-H 伸缩振动, 3 085~2 834 cm⁻¹ 处有多个吸收峰, 分别归属于配体的吡啶环上的 C-H 的伸缩振动吸收峰以及 -CH₂- 和 -CH₃ 的伸缩振动吸收。配合物(**Co1**)红外光谱图中出现在 3 450 cm⁻¹ 吸收峰为 O-H 伸缩振动吸收峰, 显示配合物中水分子的存在。配体(*m*-

PDA)和配合物在 1 688 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C=O 的伸缩振动。配体在 1 588, 809, 758 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于吡啶环上 C-C, C-N 的伸缩振动, 以及 C-H 的面外弯曲振动, 而配合物 **Co1** 相对应的峰分别在 1 610, 817, 772 cm⁻¹ 处, 这说明了吡啶中的氮原子和钴形成了配位键。从图 3 的紫外图谱可以看出配体 *m*-PDA 在 207, 255, 320 nm 处有 3 个吸收峰归属为苯环, 吡啶以及吡咯环上的 π - π^* 跃迁所形成的 E 带和 B 带, 320 nm 处的强吸收是由于苯环, 羰基以及吡咯环形成的大共轭体系 π - π^* 跃迁所形成的。钴离子的配位使配体在 255 nm 的吸收峰位移到 245 nm, 并且 **Co1**(1 mmol·L⁻¹)溶液在 567, 643 nm 处出现 2 个吸收峰分别归属于配体和金属之间的 $d\pi$ - $p\pi^*$ (MLCT)的电荷转移和 (²A_{1g}-²B_{1g}) d - d 跃迁所产生的吸收^[11](图 3)。

在氮气气氛中, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 在 25~

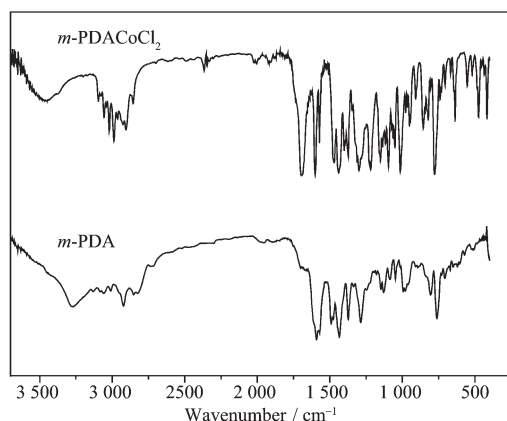


图2 *m*-PDA 和 **Co1** 的 FTIR

Fig.2 FTIR spectra of *m*-PDA and **Co1**

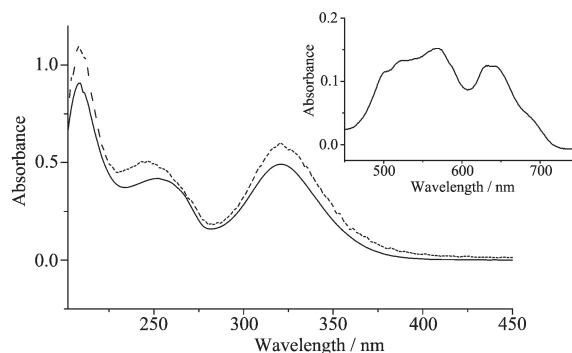


图3 配体 *m*-PDA 和配合物 **Co1** 的紫外-可见光谱图

Fig.3 UV-Vis absorption Spectra of *m*-PDA (straight line) (15 μ mol·L⁻¹) and **Co1** (dot line) (15 μ mol·L⁻¹) in acetonitrile; Inset: UV-Vis absorption spectrum of **Co1** (1 mmol·L⁻¹) in acetonitrile

1 000 °C 的温度范围内测定配合物 **Co1** 的 TG 曲线 (图 4)。数据显示配合物主要有 2 个失重阶段, 在 50~200 °C 温度范围内失重 3.8%, 可能是配合物失去一分子的结晶水 (理论计算的失重为 3.3%), 在 200~520 °C 温度范围内失重为 35.10%, 可能是配合物失去一分子二吡啶甲基胺基 (理论计算的失重为 35.67%)。因此热重分析数据说明 **Co1** 的组成为 $[(m\text{-PDA})\text{CoCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。而配合物的阳离子质谱主峰 $m/z=504.36(100\%)$, 归属于配合物在质谱条件下失去一个氯离子形成的阳离子 $[(m\text{-PDA})\text{CoCl}]^+$ 这说明配体和钴以 1:1 配位, 与元素分析和热重的结果相一致。

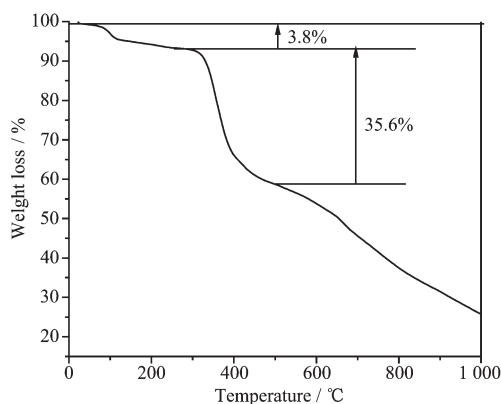


Fig.4 配合物 **Co1** 的热重分析图

Fig.4 TGA curve of **Co1**

2.2 配合物催化氧化水活性研究

运用气相色谱检测了配合物(**Co1**)催化水氧化的放氧的情况(图 5, table1)。表 1 中配合物(**Co1**)的催化水氧化的转化数(TON)=放氧总量/催化剂的量, 表示在催化剂单位活性位上转化的反应物的摩尔数。TOF=TON/反应时间, 表示在催化剂单位活性位上单位时间内转化的反应物的量, 是催化效率的重要指标。通过对放氧曲线前几个点进行线性拟合, 其斜率就是 TOF 值^[10]。一般文献报道的钴配合物催化水氧化体系工作原理为光敏剂在光源的照射下激发将电子转移给电子接受体, 同时失去电子的光敏剂会从钴配合物得到电子将钴氧化到高价, 此时

处于高价态的钴配合物就会将水氧化进而释放出氧气^[4-7]。而我们利用二吡啶甲基胺侧链引入具有可见光吸收效应的吡咯甲酰基苯制备的配体(*m*-PDA), **Co1** 本身就可以充当光敏剂促使电子在水分子和 **Co1** 之间的快速转移, 从而实现水的氧化反应, 而不需要专门添加光敏剂来诱导反应的发生。固而配合物 **Co1** 在没有使用外加光敏剂的条件下, 也能够催化水氧化释放氧气。同时我们还发现 **Co1** 与电子接受剂($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)同时使用会进一步加快反应速率, **Co1** 在水溶液、水- $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 和水-Ce(IV)体系下的 TOF 值分别为 $0.21 \text{ s}^{-1}(\text{H}_2\text{O})$, $0.23 \text{ s}^{-1}(\text{Ce(IV)/H}_2\text{O})$, $0.29 \text{ s}^{-1}(\text{Ce(IV)/H}_2\text{O})$ 。相较文献^[11-12]报道的 3 种配合物 CoTMPyP (0.118 s^{-1}), CoTCPP (0.138 s^{-1}), CoTPPS (0.170 s^{-1}), 反应速率显著加快。

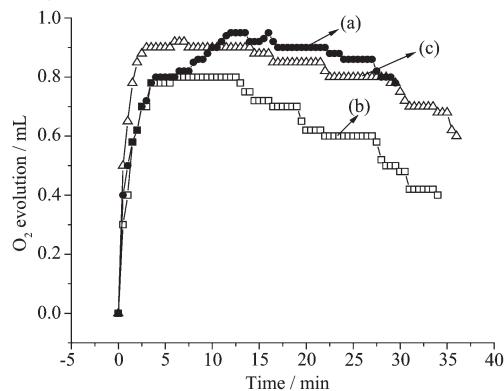


图 5 配合物 **Co1**($90 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)在不同条件下催化水氧化释放氧气曲线

Fig.5 Plots of oxygen evolution (mL) over time for acetonitrile solutions containing $0.009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **Co1** at 298 K (25 °C) in the presence of different conditions: (a) pure water; (b) $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ce(IV) (in trifluoromethanesulfonic acid solution of pH=1) (c) $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (in phosphate buffer of pH=7.2)

而在放氧量方面, 相比单纯加水的反应, 加入了电子接受剂后, 总的氧气释放量反而会有不同程度的降低, 这可能是由于反应在均相条件下进行,

表 1 配合物 **Co1** 催化水氧化转化率和转化数

Table 1 TON and TOF values for the water oxidation catalyzed by the complex **Co1**

Co1	$c_{\text{O}_2} / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v_{\text{O}_2} / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	TOF / s^{-1}	TON
Pure H_2O^a	42.72	3.43	0.21	15.38
pH=1, Ce(IV)/ H_2O^b	34.71	5.63	0.23	12.49
pH=7.2, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{O}^c$	40.94	6.86	0.29	14.74

^a pure water; ^b $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ce(IV)(in trifluoromethanesulfonic acid solution of pH=1); ^c $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (in phosphate buffer of pH=7.2).

电子接受剂能与反应生成的氧气发生反应,并影响高价态钴配合物中间体的稳定性,导致体系自身耗氧量增加以及高价态中间体的稳定性减弱,而使总氧气释放量降低。综合文献中其它相似类型的催化剂的TON和TOF值,配合物**Co1**的催化反应效率还是可观的,在没有光照诱导反应、不加电子接受剂及在中性条件下就可以直接进行催化水氧化。虽然图5显示30 min后放氧量有所下降,但将反应后配合物加热至100℃处理30 min,具有重复催化的效果,是一种可循环使用的催化剂。据此我们推测在催化过程中配合物中配体含有的共轭羰基在催化反应中转化为羟基,使催化效率降低,热处理后恢复含共轭羰基的配体(*m*-PDA),其钴配合物恢复催化水氧化活性。作为一种非贵金属均相条件下进行催化反应的催化剂,**Co1**在催化水氧化方面是具有积极的研究前景的。

2.3 电化学分析

为进一步探索配合物在催化水氧化过程价态的变化,我们运用循环伏安法研究了**Co1**在0.1 mol·L⁻¹的四丁基高氯酸铵(TBAP)的无水乙腈及其催化水氧化过程(*V*_{乙腈}:*V*_水=6:1)溶液中的氧化还原行为(图6)。从循环伏安图可知,**Co1**在无水乙腈溶液中,*E*_{pa}=1.20 V,*E*_{pc}=1.11 V,有一对可逆的峰,*E*_{1/2}=1.16 V,Δ*E*=90 mV,应该归属于配体*m*-PDA的氧化还原特征峰^[13];在*E*_{pa}=0.77 V的氧化峰对应的还原峰不明显,归属于Co(III)/Co(II)的不可逆的过程^[14];还原过程有一处弱的不可逆的*E*_{pc}=-0.31 V还原峰,应归属于Co(II)/Co(I)的特征峰^[15],这表明配合物

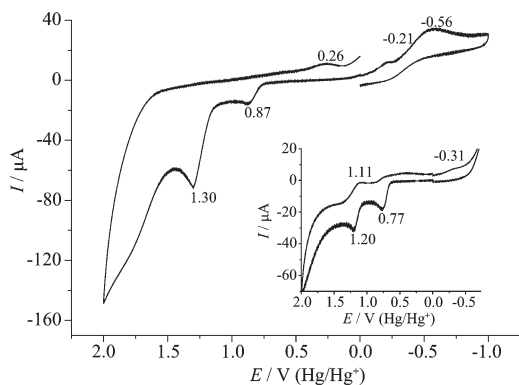


图6 配合物**Co1**催化水氧化的循环伏安曲线(插入图:配合物在乙腈溶液中CV图);扫描范围为-1.0 V~2.0 V,扫描速度为100 mV·s⁻¹

Fig.6 Cyclic voltammograms of complexes in 0.1 mol·L⁻¹ TBAP (1 mmol·L⁻¹ **Co1** in *V*_{MeCN}:*V*_{H₂O}=6:1), and inset shows **Co1** in dry MeCN

不能稳定一价钴中间体。在体系中加入去离子水后,配体的氧化峰移到1.3 V,可逆的还原峰消失,这可能是由于在催化水氧化过程中配体也参与了反应。另外Co(III)/Co(II)的氧化峰移到0.87 V,还原峰出现在0.26 V,是一个不可逆的过程。在2.0 V附近出现很强的电流峰(150 μA, 电流密度4.8 mA·cm⁻²),这是由于催化水氧化过程出现一个阴极波,反向扫描发现在工作电极上形成分子氧,还原电位*E*_{pc}=-0.56 V。据此计算出催化氧化水过程的操作过电压($\eta = E_{\text{applied}} - E$), $\eta = 0.5$ V, 电流密度是1.1 mA·cm⁻²,与文献报道的过电压0.5~0.6 V相近^[16]。电化学研究表明配合物**Co1**具有催化水分解解释放氧气的特性,是一种新型水氧化的分子催化剂。

3 结论

合成了一种新型二吡啶甲胺苯甲基取代吡咯甲酮基衍生物(*m*-PDA)配体Co(II)配合物(**Co1**)。发现**Co1**在均相溶液中能作为化学驱动催化水氧化的催化剂,催化活性(TON)达到15.38,是一种无外源光敏剂和电子接受体条件下,具有催化水氧化性能的分子催化剂;实验数据显示该配合物具有电子接收和催化水氧化为一体的新型均相催化水氧化催化剂。研究结果为进一步设计高效水氧化催化剂提供了理论依据。

参考文献:

- [1] LI Xiao-Hui(李晓慧), FAN Tong-Xiang(范同祥), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展), **2011**,**23**(9):1842-1852
- [2] Puntoriero F, Sartorel A, Orlandi M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**,**255**:2594-2601
- [3] Eckenhoff W T, McNamara W R, Du P W, et al. *Biophys. Acta*, **2013**,**1827**:958-973
- [4] Derek J W, Ryan D P, Eduardo S, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:2107-2109
- [5] Sasaki Y, Kato H, Kudo A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**:54415449
- [6] Sun Y J, Sun J W, Long J R, et al. *Chem. Sci.*, **2013**,**4**:118-124
- [7] Leung C, Ng S M, Ko C C, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:7903-7907
- [8] Li Z, Chen Q Y, Wang P D, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**:5524-5528
- [9] MA Zheng-Ping(马正平), YE Ya(叶亚), CHEN Qiu-Yun(陈

- 秋云), et al. *Chinese Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**
(11):2251-2256
- [10]Thoi V S, Sun Y J, Long J R, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,
42:2388-2400
- [11]Bania K K, Deka R C. *J. Phys. Chem. C.*, **2013**,**117**:11663-
11678
- [12]Nakazono T, Parent A R, Sakai K, et al. *Chem. Commun.*,
2013,**49**:6325-6327
- [13]Hong D, Jung J, Park J, et al. *Energy. Environ. Sci.*, **2012**,**5**:
606-7616
- [14]Ou Z P, Lu A X, Meng D Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**:
8890-8896
- [15]Luo J, Nigam P R, Liviu M M. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:6152-
6157
- [16]Lee C H, Dogutan D K, Nocera D G. *J. Am. Chem. Soc.*,
2011,**133**:8775-8777
- [17]Wasylenko D J, Palmer R D, Schott E, et al. *Chem. Commun.*,
2012,**48**:2107-2110