[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201712012

www.whxb.pku.edu.cn

深共熔溶剂热合成共轭配体修饰锆/钛氧团簇

金荣超

Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA.

Deep Eutectic Solvothermal Synthesis of Conjugate Ligands Functionalized Zr/Ti-Oxo Nanoclusters

JIN Rongchao

Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA.

Email: rongchao@andrew.cmu.edu

(a) 共轭配体修饰的锆/钛氧团簇的深共溶剂热合成方案; (b) 不同氧簇化合物的光催化分解水产氢活性对比。

注: 为对比, 共轭配体以蓝色结构式突出。为简化, 晶体结构中, 团簇上的氢原子已省去:

蓝色, Zr原子; 绿色, Ti原子; 红色, 氧原子; 蓝色, 氮原子; 灰色, 碳原子

金属氧簇化合物属于晶态分子材料, 可以通过X射线单晶衍射分析获得精确原子结构, 以帮助我们理解结构与性能之间的构效关系规律。特别是钛氧团簇, 作为二氧化钛材料的重要模型化合物, 近年来吸引了广泛的研究注意力¹⁻⁴。但是, 这类高价金属离子极易水解, 而金属氧簇簇核的生长又需要大量的氧桥, 这就使其合成具有较高难度。目前常用的合成策略包括溶剂热合成、强酸水溶液组装等^{5,6}。另一方面, 为了调控这类氧簇化合物的光吸收特性, 促进其在太阳能利用和清洁能源方面的应用, 引入有机共轭配体将是有效方法,

而传统醇类溶剂对共轭配体较低的溶解能力则又限制了这一方案的实施。针对这些问题, 中国科学院福建物质结构研究所张磊、张健研究员等将深共熔溶剂热合成引入到钛氧团簇领域⁷, 近期又利用这一合成方法成功制备了由邻菲罗啉、苯酚等共轭配体修饰的Zr₆以及Ti₁₁Zr₄团簇。他们通过巧妙设计, 将苯酚与氯化胆碱按摩尔比2:1混合得到一种离子液体, 其中苯酚既作为溶剂分子, 又可作为簇核的共轭修饰配体。而这一新型离子液体对邻菲罗啉等大共轭配体的溶解能力也会大大增强, 有利于将其大量修饰到簇核表面。受益于此,

他们所制备的 Zr_6 簇核由6个苯酚和6个邻菲罗啉配体保护, 而 $Ti_{11}Zr_4$ 簇核则由11个苯酚和8个邻菲罗啉配体保护。所以, 从某种意义上说, 这类团簇可以看作是金属-氧无机核与共轭有机壳的一类特殊分子核壳材料。

作为氧化物光催化材料的结构模型化合物, 这类金属氧簇化合物的分解水活性将具有重要研究意义。但是, 通常制备的此类团簇表面都含有大量的烷氧端基配体, 特别是醇做溶剂的情况下。而这些烷氧端基配体很容易被水分子交换, 使得簇核被进一步水解破坏, 极大限制了其光催化活性测试。张磊、张健等人所引入的深共熔溶剂热合成则可以很大程度上解决这个难题, 从他们所制备的 Zr_6 以及 $Ti_{11}Zr_4$ 团簇的结构可以清晰地看到, 簇核表面完全由共轭配体保护, 因此表现出较高的水稳定性(水中浸泡24 h保持团簇结构不变)。更加有意思的是, 这两个团簇在光催化分解水测试的过程中还表现出不同的分散特性, 其中 Zr_6 团簇保持异相浑浊液状态, 而 $Ti_{11}Zr_4$ 团簇则形成高度分散的澄清溶液。显而易见, 这种高分散的团簇将可以提供更多的催化活性位点, 正如他们的测试结果所证实的, 后者的产氢活性达到前者的十多倍。他们认为这种截然不同的溶液分散行为, 可能是来源其不同的簇核结构, 包括锆、钛与邻菲罗啉配体的不同结合能力。

该研究工作已在物理化学学报上在线发表(doi: 10.3866/PKU.WHXB201711131), 为特刊

“原子水平上精确控制纳米簇和纳米粒子”邀请的原创文章⁸。该工作成功将深共熔溶剂热合成引入到锆及钛锆混合氧簇的合成, 报道了由苯酚和邻菲罗啉等共轭配体保护的 Zr_6 以及 $Ti_{11}Zr_4$ 团簇的结构与物理性能, 对丰富此类团簇化合物的合成策略及深入理解其结构-催化活性之间的构效关系具有重要意义。

References

- (1) Coppens, P.; Chen, Y.; Trzop, E. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9645. doi: 10.1021/cr400724e
- (2) Lv, Y.; Cheng, J.; Steiner, A.; Gan, L.; Wright, D. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1934. doi: 10.1002/anie.201307721
- (3) Li, N.; Matthews, P. D.; Luob, H. K.; Wright, D. S. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11180. doi: 10.1039/C6CC03788G
- (4) Rozes, L.; Sanchez, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1006. doi: 10.1039/C0CS00137F
- (5) Fang, W. H.; Zhang, L.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 404. doi: 10.1039/C7CS00511C
- (6) Zhang, G.; Liu, C.; Long, D. L.; Cronin, L.; Tung, C. H.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11097. doi: 10.1021/jacs.6b06290
- (7) Narayanam, N.; Fang, W. H.; Chintakrinda, K.; Zhang, L.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8078. doi: 10.1039/c7cc04388k
- (8) Narayanam, N.; Chintakrinda, K.; Fang, W. H.; Zhang, L.; Zhang, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (7), 781. [Narayanam, N., Chintakrinda, K., 方伟慧, 张磊, 张健. 物理化学学报, **2018**, *34* (7), 781.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201711131