水相氧化钛团簇的合成、性质和应用

刘彩云¹, Amir Said¹, 王一峰^{1,2*}

1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

2. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: yifeng@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-02-20; 接受日期: 2021-03-18; 网络版发表日期: 2021-05-21

国家自然科学基金(编号: 21922605)和山东省自然科学基金(编号: JQ201804, GG201809200108)资助项目

摘要 氧化钛团簇是一类具有明确结构的分子型化合物, 可以视为二氧化钛纳米颗粒的分子类似物, 不仅具有新奇的分子结构, 而且具有优异的光响应性质. 近10年来, 氧化钛团簇的合成、性质和应用研究取得了快速发展. 水相合成的氧化钛团簇是多金属氧团簇(广义多酸、多金属氧酸盐)的一个分支. 本文综述了水相氧化钛团簇的合成思路、合成体系和典型案例, 氧化钛团簇的水溶性和稳定性, 以及氧化钛团簇的已有应用案例, 最后探讨了未来的发展方向.

关键词 团簇, 二氧化钛, 主客体化学, 分子光催化, 晶体生长

1 引言

近40年来, 纳米材料的合成化学得到了飞速发展, 大量具有新型结构和优异性能的纳米材料随之诞生. 纳米材料的结构极为复杂, 其性质与晶相、尺寸、形貌及暴露面等结构特征密切相关, 所以科学家们在结构和性能的研究中, 逐渐把目光转向了尺寸均一、结构精确的一类特殊的纳米(亚纳米)颗粒——团簇. 团簇是一类由有限个原子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体, 其尺寸介于原子/分子/离子和宏观固体之间, 代表了凝聚态物质的初始态.

二氧化钛(TiO_2)纳米材料由于性能优异、价格低廉和低毒性, 在太阳光吸收捕获、气体传感、催化剂负载和能源存储等领域展示出巨大的应用潜力, 其合

成也引起了科学家们浓厚的研究兴趣^[1]. 然而传统的 TiO_2 纳米材料尺寸、形貌不均一, 表面结构极为复杂, 这导致从分子层面上理解构效关系极为困难. 过去, 理论计算常被用于预测或者揭示纳米 TiO_2 的结构、电子结构和光催化性质之间的关系, 但是理论计算一般采用金红石或锐钛矿晶体结构片段进行结构优化, 优化后的结构并未在实验条件下得到.

氧化钛团簇(titanium-oxide clusters (TOCs)或polyoxotitanates (POTs))是一类由桥氧连接 Ti^{4+} 离子构成氧化钛内核、外围键合配体的分子化合物, 其化学式可表示为 $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{L}_z$ (L表示配体), 可以看成纳米 TiO_2 (或钛酸盐)的分子形态. 在组成方面, 氧化钛团簇的内核是Ti、O元素, 与 TiO_2 相同; 少数氧化钛团簇内核含有杂原子, 它们可以看成掺杂型 TiO_2 的分子形态. 在结构方面, 氧化钛团簇的基本构筑基元是 $(\text{Ti}-\text{O})_n$ 梯子, 与锐

引用格式: Liu C, Said A, Wang Y. Synthesis, properties and applications of titanium-oxide clusters in water. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 583–594, doi: 10.1360/SSC-2021-0039

钛矿 TiO_2 的基本构筑基元相同, 如图1所示^[2,3]. 从合成角度, 氧化钛团簇是在钛盐水解制备 TiO_2 过程中得到的不完全水解的中间产物, 可能是无定型 TiO_2 的主要成分. 但与纳米 TiO_2 不同的是, 氧化钛团簇具有高对称性, 其结构可以通过培养单晶并通过单晶X射线衍射测定; 在很多溶剂中可溶, 这为借助均相测试技术表征溶液物种和中间体提供了便利.

钛是地壳中丰度较高的过渡金属元素, 在元素周期表中占据特殊位置. 氧化钛团簇不仅具有新奇的分子结构, 而且具有良好的光响应活性. 氧化钛团簇具有明确的分子结构, 使得结构研究、光催化活性实验数据和DFT理论能够完美结合, 从而有助于更好地理解催化剂的构效关系, 这对于 TiO_2 以及其他光催化剂的构效关系研究和催化性能提高有参考价值. 氧化钛团簇还常被用于模拟掺杂型 TiO_2 或表面修饰型 TiO_2 , 来研究杂原子或表面配体对电子结构的影响. 另外, 氧化钛团簇的结构和溶液性质是研究 Ti^{4+} 离子水解、缩聚转化成 TiO_2 纳米晶的分子机理的关键. 近10年来, 氧化钛团簇的合成吸引了科学家们浓厚的研究兴趣, 并且得到了快速发展^[4-8].

按合成条件, 氧化钛团簇可以分为两类. 最常见的是从有机相合成的、表面修饰有机配体的中性团簇(少数带电), 常称为polyoxotitanate^[4-7]. 关于这类团簇, 近期Zhang等^[6]、Coppens等^[5]、Sanchez等^[4]和Wright等^[9]都做了综述, 本文不再讨论. 另一类是从水相合成的氧化钛团簇, 是多金属氧团簇(多酸、多金属氧酸盐)这个庞大家族的一个分支. 相对于有机溶剂, 水是更常用和廉价的溶剂, 水相合成不仅更加绿色环保, 而且得到的氧化钛团簇可能具有更好的水稳定性. 正因为如此, 大多数已知的多金属氧团簇的合成、性质和应用都是基于水溶液. 不仅如此, 钛元素在水溶液中的存在形式(结构)和化学性质是理解钛元素在自然界的迁移、转化以及生物作用的基础, 也是基于“硫酸法”和“氯化法”的钛冶金工业的理论基础. 以前, 关于低价金属元素如 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等, 以及高价过渡金属如 V^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{7+} 等, 在水溶液中的物种及其化学性质, 科学家们已经积累了丰富的知识. 上述低价金属阳离子由于具有较低的离子势, 除了以水合离子形式存在外, 还能够结合 $\mu\text{-OH}$ 、 $\mu\text{-O}$ 、配位水和其他配体形成各种多金属氧簇; 高价金属阳离子常结合 $\mu\text{-O}$ 和端基 $=\text{O}$ 形成多金属氧酸盐, 即传统的多酸. 相比而言,

图1 氧化钛团簇(a)和锐钛矿 TiO_2 (b)的基本构筑单元. (c) 氧化钛团簇和钛盐前驱体、 TiO_2 的衍生关系. γ 定义为水解度, 即团簇中桥氧和钛的个数的比值^[2,3] (网络版彩图)

Figure 1 The common building blocks of (a) titanium-oxide clusters (TOCs) and (b) anatase TiO_2 . (c) The relationship of Ti^{IV} precursors, TOCs and TiO_2 . γ is defined as the degree of hydrolysis, which is the ratio of the bridging-O and Ti ^[2,3] (color online).

关于钛元素的水溶液物种(结构)和化学性质的知识则贫乏得多. 因此, 水相氧化钛团簇是本文的重点内容. 近5年来, 随着越来越多的案例被报道(表1)^[10-18], 我们对于水相氧化钛团簇也积累了一定的认识.

本文详细综述了水相氧化钛团簇的合成、性质和应用, 并展示了我们在该研究方向的思考. 具体内容可分为以下4个方面: 第一部分介绍了水相氧化钛团簇的合成思路、合成体系和典型案例, 第二部分详细介绍了氧化钛团簇的水溶性和稳定性, 第三部分简单介绍了氧化钛团簇的已有应用案例, 最后探讨了未来的发展方向. 我们相信, 本文对于氧化钛团簇、多金属氧团簇和 TiO_2 光催化的研究人员都有一定的启发.

2 合成与结构

Ti^{4+} 离子具有极强的Lewis酸性, 遇水极易水解, 加热条件下水解加剧. Ti^{4+} 离子在 $\text{pH} > 1$ 的水溶液中不以游离态存在, 而是水解为 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶胶或者 TiO_2 沉淀. 早在1987年, Comba等^[19]通过分析 TiCl_4 水溶液的 ^{17}O NMR谱表明, Ti^{4+} 离子即使在强酸性水溶液中(比如氢离子浓度 >1.0 M)也会水解生成环状三核、环状四核的氧化钛团簇. Comba的 TiCl_4 水溶液体系中含有大量的其他离子, 如 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 和 Ba^{2+} 等, 而这些离子有可能改变钛物种分布. 我们通过 ^{17}O NMR发

表 1 水相氧化钛团簇汇总^{a)}Table 1 Summary of the aqueous TOCs^{a)}

化学式	核数	修饰配体	水解度 γ	文献
$[\text{Ti}_3\text{O}_3(\text{OH})_4\text{Cl}_8]^{2-}$	3	$-\text{OH}_2$, Cl^-	1	[2]
$[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_4]$	4	$-\text{OH}_2$, SO_4^{2-}	1	[2]
$[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{Gl})_6(\text{O}_2)_4]^{6-}$	4	乙醇酸, O_2^{2-}	0.5	[10]
$[\text{Ti}_6\text{O}_8(\text{OH})_{20}]^{8+}$	6	$-\text{OH}_2$	1.33	[11]
$[\text{Ti}_6\text{O}_9(\text{ida})_6]^{6-}$	6	亚氨基二乙酸	1.5	[12]
$[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$	8	$-\text{OH}_2$	1.5	[11,13]
$[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{16}]^{16-}$	8	SO_4^{2-}	1	[14]
$[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_{12}\text{Ct}_4]$	8	$-\text{OH}_2$, 柠檬酸	1.25	[15]
$[\text{CsTi}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{24}(\text{SO}_4)_6]^+$	12	$-\text{OH}_2$, SO_4^{2-}	1.5	[16]
$[\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{24}(\text{AA})_6]^{12+}$	12	$-\text{OH}_2$, 常见氨基酸	1.5	[16]
$[\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}(\text{OH})_{30}(\text{SO}_4)_6]^{6+}$	18	$-\text{OH}_2$, SO_4^{2-}	1.5	[17]
$[\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\text{O}_{41}(\text{OH})(\text{OH})_{230}(\text{SO}_4)_{12}]^{2+}$	22	$-\text{OH}_2$, SO_4^{2-}	—	[18]

a) AA表示氨基酸, Gl表示乙醇酸, ida表示亚氨基二乙酸, Ct表示柠檬酸根

现^[20], TiCl_4 水溶液中的团簇物种 Ti^{4+} 离子由 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 桥连, 其分子式可表示为 $[\text{Ti}_x(\mu_2\text{-O})_y\text{L}_z]^{n+}$, 额外加入阳离子(氯盐)一般不导致 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 桥连的团簇生成; 一旦有 SO_4^{2-} 存在, 则 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 桥连团簇生成. 这可能是因为 Cl^- 只能作为端基配体, 而硫酸根既可以作为端基配体, 又可以作为桥连配体同时键合两个或三个 Ti^{4+} 离子. 由此可见, 氧化钛团簇物种分布, 与溶液pH、温度以及共存的配位物种有着极大的关联.

从水相制备氧化钛团簇的基本思路就是采用合适的pH、温度和键合配体, 使得 Ti^{4+} 离子水解缩聚成一定结构的团簇, 然后加入合适的抗衡离子, 进一步通过恒温静置或者恒温挥发溶剂使氧化钛团簇结晶. 该过程与溶胶凝胶法制备 TiO_2 纳米颗粒非常相似, 只是条件更为温和, 两种过程的关系如图2所示. TiO_2 溶胶一旦生成, 则很难转化为氧化钛团簇.

但是, 氧化钛团簇的生成过程可能比图2描述的更为复杂, 比如, 某些已经合成的氧化钛团簇在母液中并不是主要物种, 其纯物质尽管可以分散到酸性水中且溶液保持澄清, 但溶液之中极有可能不含该团簇. 目前已知的能够溶解于水且能保持稳定的, 只有下文描述的 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 和 $\{\text{M}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ ($\text{M} = \text{Rb}^+$, Cs^+)系列^[16,17].

2.1 水溶液中 TiCl_4 的水解产物

TiCl_4 和 TiOSO_4 是最重要的钛盐. 科学家们最早认

图 2 水相合成氧化钛团簇的一般思路(网络版彩图)

Figure 2 The strategy for synthesis of TOCs in water (color online).

识到的氧化钛团簇之一就是从 TiCl_4 /水体系中得到的: 1987年, Reichmann等^[13]发现 TiCl_4 在潮湿空气中逐渐转化成小的、无色晶粒, 单晶X射线衍射表明该物种的化学式为 $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 含有 $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_{24}]^{8+}$ 团簇(记作 $\{\text{Ti}_8\text{O}_{12}\}$). 我们发现, 将1.0 M的 TiCl_4 水溶液挥发只能得到油状黏稠液体, 而额外加入1.0 M LiCl 并挥发溶剂则能得到高质量晶体, 含 $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_{24}]^{8+}$ 团簇^[11], 这表明无机盐能够改变钛盐溶液的物种分布或者氧化钛团簇的溶解度, 这为进一步合成/分离其他团簇提供了思路. $\{\text{Ti}_8\text{O}_{12}\}$ 团簇的8个 Ti^{4+} 离子由12个 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 桥连, $\{\text{Ti}_8\text{O}_{12}\}$ 的外形为一个正方体(图3), Ti^{4+} 位于正方体的8个顶点, $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 位于正方体的十二条棱. $\text{Ti}-(\mu_2\text{-O})$ 的键长为1.80~1.82 Å, 与钛氧醇盐中 $\text{Ti}-(\mu_2\text{-O})$ 的键长相当^[21].

向1.0 M TiCl_4 水溶液中加入 CsCl (1.0 M)并在室温

图3 $\{Ti_3O_3Cl_8\}$ [2]、 $\{Ti_6O_8\}$ [11]和 $\{Ti_8O_{12}\}$ [11,13]的单晶结构。Ti⁴⁺用蓝色球表示, 桥氧用红色球表示, 配位水用紫色球表示, Cl⁻用绿色球表示, 下文同(网络版彩图)

Figure 3 The ball-and-stick structures of $\{Ti_3O_3Cl_8\}$ [2], $\{Ti_6O_8\}$ [11] and $\{Ti_8O_{12}\}$ [11,13]. Color scheme: Ti, blue; O, red; $-OH_2$ ligands, purple; Cl, green (color online).

挥发溶剂, 则生成大量 $Cs_2[Ti_3(\mu_2-O)_3(OH_2)_4Cl_8] \cdot 4CsCl$ 单晶, 含有 $[Ti_3O_3(OH_2)_4Cl_8]$ 中性团簇(记作 $\{Ti_3O_3Cl_8\}$), 产率可达71% (图3) [2]。含有Ti-Cl键的 $\{Ti_3O_3Cl_8\}$ 其晶体和母液都呈现浅绿色, 可能是由配体-金属电荷转移导致。 $\{Ti_3O_3Cl_8\}$ 团簇含有 Ti_3O_3 环, 似乎印证了Comba等的推测 [19]。

向1.0 M $TiCl_4$ 水溶液中加入四丁基氯化铵(TBAC)并在室温挥发溶剂, 生成大量 $[Ti_6O_8(OH_2)_{20}] \cdot Cl_8 \cdot 6TBAC \cdot 4H_2O$ 单晶, 含有 $[Ti_6O_8(OH_2)_{20}]^{8+}$ 团簇(图3; 记作 $\{Ti_6O_8\}$) [11]。 $\{Ti_6O_8\}$ 具有一个准 D_{2d} 对称性的 Ti_6O_8 核, 可以看成是由平面 Ti_4O_4 环上下各键合了一个 TiO_6 。同时 Ti_4O_4 环发生了一定的结构扭曲。溶液衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术(ATR-IR)、紫外-可见分光光度法(UV-vis)、小角X射线散射(SAXS)和¹⁷O NMR均表明 $\{Ti_6O_8\}$ 在乙腈溶液中稳定 [22]。

2.2 水溶液中Ti⁴⁺/SO₄²⁻的水解产物

工业化生产TiO₂的一种方法是“硫酸法” [23,24]。硫酸法使用地球上最丰富的钛源即钛铁矿($FeTiO_3$)为原料, 通过浓硫酸溶解、分步结晶除去铁后, 从剩余的硫酸钛溶液中制备偏钛酸, 并进一步通过焙烧制备TiO₂粗产品。提纯TiO₂和制备金属钛, 则主要通过 $TiCl_4$ 的物理和化学过程实现。因此, 对Ti⁴⁺在酸性、SO₄²⁻共存条件下的溶液物种的理解, 是工业冶炼钛的理论基础 [23,24], 对TiO₂产品的质量是至关重要的。

硫酸根促进Ti⁴⁺水解, 并且导致含有 μ_3 -O桥连配体的团簇生成, 分子式可以表示为 $[Ti_x(\mu_3-O)_yL_z]^{n+}$ 。¹⁷O NMR结果表明 [20], $TiOSO_4$ 水溶液体系(0.5~2 M)存在的主要团簇物种是 $\{Ti_{18}O_{27}\}$ (图4)。桥氧的浓度可以通

过峰面积定量计算, Ti⁴⁺可以通过比色法测定。向1.0 M $TiCl_4$ 水溶液中加入0.3 M H_2SO_4 , 可以使得水解度从0.48提高到0.70左右。进一步增加有机铵阳离子, 则体系的水解度基本维持不变, 而 $\{Ti_{18}O_{27}\}$ 的含量显著增加。

目前, 从水相Ti⁴⁺/SO₄²⁻/有机铵体系得到的氧化钛团簇有 $\{Ti_4O_4\}$ 、 $\{Ti_8O_8\}$ 和 $\{Ti_{18}O_{27}\}$ 三个结构(图5)。其中, $\{Ti_4O_4\}$ 是Ti⁴⁺/SO₄²⁻/TEA体系制备 [2], $\{Ti_8O_8\}$ 是从Ti⁴⁺/SO₄²⁻/TETA⁴⁺ (DETA⁴⁺表示二乙烯三胺)体系制

图4 各种溶液的¹⁷O NMR谱图。自上而下依次是1.2 M $TiCl_4$ 溶液和向其中加入1.0 M Li_2SO_4 和/或1.0 M有机铵盐。TEA表示四乙基铵, OcDA表示1,8-辛二胺, HMTA表示乌洛托品 [20] (网络版彩图)

Figure 4 ¹⁷O NMR spectra of the solutions from top to bottom: 1.2 M $TiCl_4$, 1.2 M $TiCl_4$ + 1.0 M Li_2SO_4 , 1.2 M $TiCl_4$ + 1.0 M Li_2SO_4 + organic ammonium salts. Abbreviations: TEA, tetraethylammonium; OcDA, 1,8-diaminooctane; HMTA, hexamethylenetetramine [20] (color online).

图5 $\{Ti_4O_4\}$ [2]、 $\{Ti_8O_8\}$ [14]和 $\{Ti_{18}O_{27}\}$ [17]的单晶结构, 黄色四面体表示SO₄²⁻配体, 下文同(网络版彩图)

Figure 5 The combined ball-and-stick and polyhedral views of $\{Ti_4O_4\}$ [2], $\{Ti_8O_8\}$ [14] and $\{Ti_{18}O_{27}\}$, the yellow tetrahedrons are SO_4^{2-} ligands [17] (color online).

备^[14], 而 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 是从 $\text{Ti}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{TBA}^+$ (TBA^+ 表示四丁基铵)体系制备^[17]. 制备过程均是在常温下操作, 加热可能导致 TiO_2 溶胶生成.

水相 $\text{Ti}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ 体系, 不加入有机铵, 而是加入无机盐, 也有可能得到结构奇特的氧化钛团簇. 这可能意味着所加入的无机阳离子必须与氧化钛团簇的桥氧发生比较强烈的相互作用. 比如, 向 TiOSO_4 水溶液中加入 CsCl , 室温挥发溶剂可得到 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 团簇^[16]. 以硫酸根为配体的 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 在水中不溶解, 以氨基酸为配体也可以制备相同的结构且在酸性水溶液中可溶. 结构研究发现, $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 团簇的12个 Ti^{4+} 离子由18个 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 桥连成为六棱柱笼状结构, Ti^{4+} 离子位于顶点, 而 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 位于18条棱的中间, 同时, Cs^+ 位于六棱柱中心(图6). Cs^+ 与18个 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 之间存在强烈的静电力相互作用. 尽管一系列 $\{\text{X}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ ($\text{X} = \text{null}, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{H}_3\text{O}^+$)的单晶都可以合成出来, 但是只有 $\{\text{Rb}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 和 $\{\text{Cs}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 在水中溶解后保持结构稳定, 主客体之间的静电相互作用可能是它们稳定的主要原因.

Nyman等^[18]向 $\text{Ti}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ 体系加入硝酸铋, 制备得到 $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 团簇(图7). Bi^{3+} 具有很强的亲氧性质, 能够有效地在强酸性条件下与氧化钛团簇的桥氧结合, 从而作为模板促使 $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 团簇生成. $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 团簇可以看成两个 $\text{Ti}_{10}\text{Bi}_3$ 单元夹着一个 Ti_2Bi 单元形成的三明治结构. Ti_2Bi 单元(如图7(a)中箭头所示)中的钛和铋呈现无序分布, 因此 $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 具有 C_2 轴和 σ 对称性. 目前, $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 团簇是唯一一个含金属杂原子的水相氧化钛团簇. $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 溶解于1.0 M稀硫酸溶液中后, 约29%的铋离子生成沉淀. 通过小角X射线散射(SAXS; 图7(b))分析剩余的水溶液, 认为水溶液中存在完整的 $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 团簇.

2.3 水相合成的其他氧化钛团簇

Ti^{4+} 属于硬酸, 因此羧酸是其良好的配体. 目前从水相合成的钛氧羧酸盐已经有多例. 但是, 所使用的都不是简单脂肪酸, 而是具有多个配位官能团的有机酸, 如柠檬酸、氨基酸等.

“Pechini process”是合成 MTiO_3 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$)和 $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}$)等钛酸盐的典型方法^[25]. 该方法采用柠檬酸为螯合剂, 使得反应前体在水中可溶, 从而提高了最终钛酸盐的结晶度. 科学家们意识到“Pechini process”可能涉及一系列钛化合

图6 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 的侧视图(a)和顶视图(b)^[16]. 灰色球代表一价客体阳离子如 Cs^+ . 硫酸根可以使用氨基酸代替(网络版彩图)
Figure 6 The structural views of $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$: (a) side view and (b) top view [16]. The gray ball represents univalent cation such as Cs^+ . Amino acids could be used for the synthesis instead of sulphate (color online).

图7 (a) $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 的单晶结构, 黑色球表示 Bi^{3+} ; (b) $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 在1.0 M H_2SO_4 溶液中的SAXS谱图和拟合结果^[18] (网络版彩图)

Figure 7 (a) The structural view of $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$, black balls represent Bi^{3+} ; (b) SAXS analysis and fitting result of $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ in 1 M H_2SO_4 [18] (color online).

物和氧化钛团簇. 2004年, Deng等^[25]通过向 Ti^{4+}/Ct (Ct 表示柠檬酸或柠檬酸根)溶液中加入各种阳离子, 包括 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 和 Ba^{2+} , 得到了一系列单核柠檬酸钛. 之后2005年, Kefalas等^[26]采用类似方法得到了含有 Na^+ 和 $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ 混合的单核柠檬酸钛.

同期2004年, Kemmitt等^[15]报道了一例柠檬酸为配体的中性八核氧化钛团簇, 分子式为 $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{OH}_2)_{12}\text{-Ct}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HO}^i\text{Pr}$ (简称 $\{\text{Ti}_8\text{O}_{10}\text{Ct}_4\}$). 其合成路线大

致可以概括为两步: 第一步是将异丙醇钛和柠檬酸在无水异丙醇中反应制备钛-柠檬酸盐前驱体, 第二步是将此前驱体溶解于水并结晶. 其结构如图8所示, 该化合物的氧化钛核是由两层 Ti_4O_5 通过四个 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 柱子连接而成. 柠檬酸是多齿螯合配体, 其中的 -OH 和 -COOH 都能参与成键. $\{\text{Ti}_8\text{O}_{10}\text{Ct}_4\}$ 不溶于水, 可以看作 TiO_2 溶胶形成的中间体, 一旦生成则从溶液中沉淀出来, 在实验条件下大量积累而并不转化成 TiO_2 溶胶. 他们采用ESI-MS分析了母液, 阳离子模式没有检测到钛簇物种, 而阴离子模式检测到 TiCt_2 , 因此认为即使母液中可能含有 $\{\text{Ti}_8\text{O}_{10}\text{Ct}_4\}$, 但其浓度也应该非常小.

2006年, Tomita等^[10]采用金属钛粉为原料, 首先将其溶解于30%的 H_2O_2 和28%的氨水混合物(4:1, v/v)中, 之后加入乙醇酸, 80°C 反应1 d得到橙色胶状物, 此胶状物再次溶解于水, 7 d之后结晶, 晶体中含有 $[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{Gl})_6(\text{O}_2)_4]^{6-}$ 团簇(图9, Gl表示乙醇酸). 该团簇含有2个 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 和4个过氧离子. 乙醇酸有两种配位模式分别是羧基双齿桥连和羧基羟基双齿螯合. 该化合物在水中的溶解度很大, 在很宽的pH范围内溶液澄清稳定. 他们以其作为前驱体合成纳米 TiO_2 , 发现通过简单地改变溶剂热的初始pH便能可控地得到金红石或板钛矿.

Ni等^[12]以 TiCl_4 、亚氨基乙酸(ida)、 H_2O_2 和 KOH 为原料, 在水相中合成了 $\text{K}_7\text{H}[\text{Ti}_6\text{O}_9(\text{ida})_6]\text{Cl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 化合物, 含有 $\{\text{Ti}_6\text{O}_9(\text{ida})_6\}$ 团簇(图10). 该团簇的 Ti_6O_9 骨架是一个三棱柱结构, 其中6个 Ti^{4+} 位于顶点, 9个 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 位于九条棱上. 每个ida作为三齿配体键合一个 Ti^{4+} . $\{\text{Ti}_6\text{O}_9(\text{ida})_6\}$ 不含配位水和过氧离子. 该化合物溶解于水形成澄清溶液, ESI-MS谱没有测到分子离子峰同时表明至少有两个ida配体从团簇表面脱落.

3 水解稳定性

由于氧化钛团簇可以看作纳米 TiO_2 的分子模型, 人们总期望它们具有与后者相似或者更优异的光应答应性质. 光催化反应总是涉及强氧化性的活性物种, 如羟基自由基, 同时多数光催化反应发生在水相, 这必然要求氧化钛团簇对于水和强氧化剂稳定. 氧化钛团簇在水中的应用, 一种方式是作为难溶盐, 比如张健等^[27]使用钛氧羧酸醇盐作为多相光催化剂用于制氢、染料降解. 由于配体保护, 这些氧化钛在一定使用时间内结

图8 $\{\text{Ti}_8\text{O}_{10}\text{Ct}_4\}$ 的分子结构^[15], 灰色球表示碳原子(网络版彩图)

Figure 8 The structural view of the $\{\text{Ti}_8\text{O}_{10}\text{Ct}_4\}$ cluster ^[15], gray balls represent carbonatoms (color online).

图9 (a) $[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{Gl})_6(\text{O}_2)_4]^{6-}$ 的分子结构^[10]; (b) 乙醇酸的两配位模式(网络版彩图)

Figure 9 (a) The structure of $[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{Gl})_6(\text{O}_2)_4]^{6-}$ cluster ^[10]. (b) The two binding modes of glycolate ligands (color online).

构可以保持稳定, 但总会缓慢地发生不可逆的水解和配体氧化从而导致团簇逐渐失去配体. 另一种应用方式, 正如人们期待的, 即把氧化钛团簇像杂多酸一样作为均相的水溶性分子.

当前氧化钛团簇溶液表征技术仍然比较匮乏. ^{17}O -核磁共振(^{17}O NMR)和电喷雾质谱(ESI-MS)是表征溶液中氧化钛团簇结构的首选技术.

^{17}O NMR. ^{17}O NMR的谱图可以根据化学位移和

图 10 (a) $\{\text{Ti}_6\text{O}_9(\text{ida})_6\}$ 的分子结构, 青色球表示 N 原子 [12]; (b) 亚氨基乙酸 ida 的键合模式(网络版彩图)

Figure 10 (a) The structure of $\{\text{Ti}_6\text{O}_9(\text{ida})_6\}$, cyan balls represent N atoms [12]. (b) The binding mode of ida (color online).

峰强度进行解析. 自由水和配位水的化学位移大致在 0~100 ppm, $\mu_4\text{-O}$ 的化学位移范围为 300~400 ppm, $\mu_3\text{-O}$ 的化学位移范围为 500~650 ppm, 而 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 的化学位移范围为 690~800 ppm [16,17,20,28,29]. 由于峰面积与氧原子个数成正比, 因此不同谱峰的面积之比对应着不同化学环境 O^{2-} 的个数比. 而且采用一定的内标物, 可以根据 ^{17}O NMR 面积来计算 O^{2-} 的浓度. 为了获取 ^{17}O NMR 谱图, 氧化钛团簇需要使用 ^{17}O 富集的溶剂来制

备. 如果测试溶剂为水, 则还必须使用相同丰度的 ^{17}O 富集水来溶解样品, 否则团簇和溶剂的 ^{17}O 同位素交换可能会影响谱峰强度. 为了获得信噪比较好的 ^{17}O NMR 谱图,

^{17}O 的丰度应该不低于 5% [20]. 图 11(a) 展示了一幅典型的 ^{17}O NMR 谱, 该氧化钛团簇的分子式为 $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}(\text{OH})_{30}(\text{SO}_4)_6]^{6+}$ (简称 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$). 其单晶分子结构中有两种 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 、两种 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ 、配位水和溶剂水. 从 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 的乙腈溶液 ^{17}O NMR 中可以看到 5 个峰, 峰面积之比非常接近其分子式中各种 O^{2-} 的比例, 即 42:10:5:10:2, 因此可以判断 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 在乙腈中稳定. 由于配位水和自由水发生快速交换, $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 溶解于水之后, 0 ppm 左右的水峰强度极大, 但是低场的各谱峰面积之比仍然接近 10:5:10:2, 因此 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 结构在水中也是稳定的.

ESI-MS. 对于有机分子来说, 分子离子峰能够作为判断分子式的强有力证据. 但是对于团簇, 尤其是氧化钛团簇, 获取 ESI-MS 通常是很困难的. 首先, 水的沸点和热容都很高, ESI 脱溶剂十分困难. 其次, 氧化钛团簇往往不稳定, 脱溶剂的过程中可能分解. 另外, 在溶液之中氧化钛团簇的配体可能是游离的, 这无疑给谱峰指认增加了难度. 因此, 可信的 ESI-MS 谱图都是在有机溶剂中获取的. 图 11(b) 展示了一幅典型的 ESI-MS 谱图. 尽管谱峰结构非常复杂, 但是 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 本身和 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27} + n\text{TBAC}\}$ 的峰均可以指认, 因此结合 ^{17}O

图 11 (a) $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 的乙腈和水溶液的 ^{17}O NMR 谱图; (b) $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 乙腈溶液的 ESI-MS 图 [17] (网络版彩图)

Figure 11 (a) ^{17}O NMR spectra of ^{17}O -enriched $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ dissolved in MeCN or water. (b) ESI-MS of $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ in MeCN [17] (color online).

NMR可以判定 $\{\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}\}$ 的稳定性.

SAXS和广角X射线散射(WAXS). 在胶体化学中, SAXS和WAXS被广泛用于表征颗粒尺寸和颗粒内部结构. 使用同步辐射光源可以获取更高分辨率的结构数据. 近年来, Nyman等^[30,31]围绕使用SAXS表征溶液中的团簇物种做了大量工作. SAXS和WAXS对于表征低离子强度的溶液具有很大优势是可信的. 但是, 对于含有多种团簇的水溶液, 尤其是氧化钛团簇的母液, 非团簇离子的浓度往往是极高的, 比如 TiCl_4 溶液之中 Cl^- 的浓度是 Ti^{4+} 的4倍, TiOSO_4 溶液中游离的 SO_4^{2-} 的浓度比氧化钛团簇和键合的硫酸根的浓度都高得多. 这些共存离子的原子序数和钛相当, 对于X射线的散射能力不弱于氧化钛团簇, 因此, SAXS用于研究氧化钛团簇的最大挑战应该是扣除背景.

其他表征方法. 除了以上表征技术, 溶液红外、UV-vis以及水溶液是否保持澄清, 也曾被用于理解氧化钛团簇是否在水溶液中保持稳定^[11,17,32]. 近期, Chakraborty等^[8]总结了很多“water-soluble”氧化钛团簇的例子, 但是水中可溶、水溶液澄清的现象只是氧化钛团簇水溶液稳定的必要条件, 而不是充分条件.

4 应用

4.1 光催化性质

苯甲醛是一种重要的化工中间体. 以苯甲醇或甲苯为原料制备苯甲醛是最具原子经济性的路径. 通过光催化选择性氧化技术实现该转化, 不仅具有应用价值, 而且近10年来已经作为模型反应广泛用于评价光催化剂(光催化体系)的性能. 由于光生活性物种如超氧、羟基和空穴等具有很强的氧化性, 以 $\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ 、 $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ 和 $\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}$ 为代表的钛氧醇盐的配体容易被水取代且可能在反应过程中氧化分解, 因此不适合用于分子光催化. 相对而言, 从水中制备的不含有机配体的或者含饱和羧酸配体的氧化钛团簇可能耐受强氧化条件, 因而更适合作为分子光催化剂, 应用到选择性氧化中.

$\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ 在乙腈溶液中的稳定性已经通过溶液UV-vis、溶液ATR-FTIR、 ^{17}O NMR、SAXS证明^[11,22]. 其中, UV-vis和ATR-FTIR谱中吸收峰位置不随浓度改变且吸光度与浓度成正比, SAXS表明溶液回转半径(R_g 值)不随浓度改变且散射强度与浓度呈现线性关系, 都

表明 $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ 溶解于乙腈之后, 溶液无论浓度多大都只含有一个团簇物种. SAXS的粒子距离分布函数(PDDF)还表明, 溶液物种的外形符合 $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ 的单晶结构. ^{17}O NMR表明溶液中有两种 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 分别位于742.3和743.4 ppm, 面积之比为1:1, 这与单晶分子结构是一致的.

有意思的是, $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ 的溴盐($[\text{Ti}_6\text{O}_8(\text{OH}_2)_{20}]\text{Br}_8$, Ti_6Br)溶液呈现浅黄色, 而氯盐($[\text{Ti}_6\text{O}_8(\text{OH}_2)_{20}]\text{Cl}_8$, 简称 Ti_6Cl)溶液基本无色, 如图12(a)所示. 可见光照射下, Ti_6Br 溶液产生大量超氧自由基, 而 Ti_6Cl 溶液基本没有, 这表明 Ti_6Br 具有可见光活化分子氧活性(图12(b)). 用于甲苯无溶剂光催化反应, 前22 h转化率可达4.7%, 苯甲醛的选择性接近80% (图12(c)). 该方法对于甲苯、乙苯等直链烷基苯的苄位亚甲基氧化成 $\text{C}=\text{O}$ 具有高转化率和高选择性. 对于苄位的 $-\text{CHOH}$ 氧化成 $\text{C}=\text{O}$ 也具有高转化率和高选择性. UV-vis滴定实验表明, Br^- 和 Cl^- 能够与 $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ 团簇表面可逆结合, 这种结合应该是形成了 $\text{Ti}-\text{X}(\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-)$. $\text{Ti}-\text{X}$ 成键与XPS的结果一致. 理论计算表明, Br^- 取代了 $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ 团簇中间位置(α -位)的 $-\text{OH}_2$.

4.2 主客体性质

自从Pedersen、Lehn和Cram等报道了冠醚、穴醚, 超分子化学逐渐成为化学学科的一个重要分支^[33]. “主客体化学”这个专业术语描述了带有客体的环状或者穴状分子的典型性质, 即根据主体通过非共价键作用(如氢键、静电力、供体-受体作用力、 π - π 和范德华力)选择性识别客体, 在一定条件下, 客体可以选择性释放或者交换的性质. 主客体之间的尺寸匹配效应(size complementarity)是互相识别的一种重要机制^[34].

有机的主体分子目前已经有很多例子, 如冠醚、穴醚、环糊精、葫芦脲和杯芳烃等. 无机的主客体分子尽管也有很多报道, 但是其客体一般不能交换, 客体是合成这些分子的结构模板.

$\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 团簇是比较罕见的一个穴醚无机类似物, 其结构见于上文图6. $\{\text{Rb}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 和 $\{\text{Cs}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 在酸性水溶液的结构稳定性可通过 ^{17}O 、 ^{87}Rb 和 ^{133}Cs NMR来证明. 通过将 $\{\text{Rb}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 和 CsCl 反应或者将 $\{\text{Cs}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 和 RbCl 反应, 并使用 ^{133}Cs NMR测定笼内 Cs^+ 的浓度, 可以得到 Cs^+ 取代 Rb^+ 的平衡常数 $K_{\text{eq}} \approx 13$, 说明 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 笼对于 Cs^+ 具有比 Rb^+ 大得多的

图 12 (a) Ti_6Br 和 Ti_6Cl 的乙腈溶液的UV-vis谱图. (b) 超氧捕获实验(捕获剂为DMPO). (c) 可见光催化选择性氧化甲苯(无溶剂反应)的反应动力学. (d) 可见光催化选择性氧化苯甲醇为苯甲醛的反应动力学. (e) Br^- 的两种可能的键合模式^[11,22] (网络版彩图)

Figure 12 (a) UV-vis spectra of MeCN solutions of Ti_6Br and Ti_6Cl . (b) Detection of superoxide under various conditions (DMPO as the spin trap). (c) Kinetics of selective oxidation of toluene by the Ti_6Br /visible light system. (d) Kinetics of selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by the Ti_6Br /visible light system. (e) The possible binding modes of Br^- on $\{\text{Ti}_6\text{O}_8\}$ cluster ^[11,22] (color online).

亲和力(图13). 令人惊讶的是, Cs^+ 的直径3.32 Å显著大于 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 团簇表面的孔径3.02 Å, 而我们的证据表明 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 的骨架结构在 Cs^+ 交换过程中没有破坏, 因此, $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 表面的孔必然是柔性的. 内含 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ 的 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 团簇尺寸是相同的, Cs^+ 之所以能够被优先捕获, 是因为其尺寸与 $\{\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ 的内腔尺寸更匹配, 即选择性捕获 Cs^+ 是尺寸匹配效应所导致^[34].

以环状分子和链状分子组装形成的“锁烃”是另一类重要的主客体化合物. 传统的环状分子以冠醚、环糊精为主, 而无机环状分子比较少见. 相对于有机分子, 无机分子可能具有一定的光应答、氧化还原和磁等性质, 因此无机-有机杂化的“锁烃”类似物可能具有有机体系不具备的性质^[7]. 这方面, Winpenny课题组^[35,36]报道了一系列基于 $\text{Cr}_8\text{F}_8(\text{BuCO}_2)_{16}$ 环和链状铵

图 13 (a) 客体交换的示意图. (b) 客体交换平衡常数测定, 斜率等于 K_{eq} ^[16] (网络版彩图)

Figure 13 (a) Guest exchange of $\{\text{Cs}@\text{Ti}_{12}\text{O}_{18}\}$ with Rb^+ . (b) The determination of equilibrium constant for guest exchange, the slope is K_{eq} ^[16] (color online).

盐的锁烃类似物, 这些主客体结构在有机溶剂中稳定.

2008年, Fu课题组^[14]报道了一例由 $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{16}]^{16-}$ 团簇和二乙烯三铵组装而成的准锁烃, 结构如图14所示, 线性的二乙烯三铵离子(DETA)贯穿 $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{16}]^{16-}$ 环. 该化合物是由 TiOSO_4 酸性水溶液制备. 水相溶解性和稳定性没有报道; 若 $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{16}]^{16-}$ 环在水中稳定, 二乙烯三铵应该可以与体相溶液自由交换.

早在1995年, Wallbridge等^[37]就认识到氧化钛团簇具有类似冠醚的性质. 当前, 已经有很多例子表明, 氧化钛团簇是优秀的无机超分子组装单元^[7,36,38]. 而以上两个例子表明, 水相氧化钛团簇在构建超分子体系方面也有存在重大潜力. 另一方面, 氧化钛团簇是多金属氧簇的一种. 对于后者, 内部封装 NO_3^- 、 N_3^- 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 甚至是团簇的主客体结构都已经有了很多报道^[39], 可见, 主客体的氧化钛团簇的设计合成和性质研究才刚刚开始. 面向功能性超分子的构建来设计合成氧化钛团簇, 可能是未来的一个方向.

5 总结与展望

本文综述了水相氧化钛团簇的合成策略、典型结构、性质和应用. 目前, 相比于有机相的近200例结构, 水相氧化钛团簇仍十分稀少, 核数最高只有18.

图 14 含DETA客体的 $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{16}]^{16-}$ 的单晶分子结构^[14] (网络版彩图)

Figure 14 The structural view of the $[\text{DETA-Ti}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_{16}]^{16-}$ assembly [14] (color online).

水相氧化钛团簇的合成最大的挑战在于提高水解度和防止 TiO_2 溶胶形成。与其他过渡金属不同, Ti^{4+} 与 O^{2-} 不形成 $\text{Ti}=\text{O}$ 键, 因此氧化钛团簇必须采用 $-\text{OH}_2$ 或者其他配体封端。 Ti^{4+} 的强Lewis酸性和硬酸性, 决定了其对氧具有极高的亲和力, 因此极易水解, 这进一步决定了在水相合成氧化钛团簇, 键合配体必须是对 Ti^{4+} 亲和力比 $-\text{OH}_2$ 更强的硬碱, 封端配体可选范围比较窄。由于多数低价金属阳离子在强酸性(如 $\text{pH}<1$)条件下以自由离子形式存在, 而高价阳离子以 $\text{M}=\text{O}$ 团簇形式存在, 都很难作为模板或者杂离子参与氧化钛团簇的构筑, 目前已知的含金属杂原子的水相氧化钛团簇只有 $\{\text{Ti}_{22}\text{Bi}_7\}$ 。因此, 如果能克服键合配体和掺杂离子的局限性, 则必定能合成出水相氧化钛团簇新结构。

致谢 感谢山东大学化学与化工学院提供的平台支持。

参考文献

- Many review papers and books are available, such as the special issue of “2014 Titanium Dioxide Nanomaterials Reviews” in *Chem. Rev.* 2014, Vol 114, Issue 19
- Zhang G, Hou J, Tung CH, Wang Y. *Inorg Chem*, 2016, 55: 3212–3214
- Benedict JB, Freindorf R, Trzop E, Cogswell J, Coppens P. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13669–13671
- Rozes L, Sanchez C. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1006–1030
- Coppens P, Chen Y, Trzop E. *Chem Rev*, 2014, 114: 9645–9661
- Fang WH, Zhang L, Zhang J. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 404–421
- Liu C, Wang Y. *Chem Eur J*, 2021, 27: 4270–4282
- Chakraborty B, Weinstock IA. *Coord Chem Rev*, 2019, 382: 85–102
- Matthews PD, King TC, Wright DS. *Chem Commun*, 2014, 50: 12815–12823

本文还强调和总结了氧化钛团簇在水溶液中稳定存在的判定依据, 即 ^{17}O NMR和ESI-MS是判断溶液稳定性的最可靠证据。这对于正确理解和应用水相氧化钛团簇至为重要。水相难溶的氧化钛团簇可以作为多相光催化剂使用, 这一点已经在不少工作中体现^[6,27,40–42], 但配体损失不可避免。能够在水溶液中均相使用的氧化钛团簇, 仍非常罕见。对于这些氧化钛团簇稳定存在的原因和结构要求, 目前相关的经验十分匮乏。酸度是水相氧化钛稳定的最重要的条件之一。由于配体可能在团簇表面和溶液体相维持吸附/脱附平衡, 维持一定配体浓度也应该有利于水相氧化钛的稳定。

水相氧化钛团簇可以作为均相分子光催化剂, 在某些比较重要的模型反应中(如选择性氧化)展示出良好的可见光催化性质。也有例子表明可以使用水相氧化钛构建主客体体系和机械互锁结构。设计和合成结构更稳定、活性/功能更优秀的氧化钛团簇, 是值得探索的方向。

总之, 水相氧化钛的合成工作目前仍处于初始阶段。对此, Nyman教授认为“there is much to be learned about self-assembly processes in order to fully exploit these exciting ‘molecular TiO_2 ’ entities”^[18]。未来, 面向可见光应答、主客体作用、氧化还原性质等功能导向, 借助原位的ESI-MS、 ^{17}O NMR等测试手段对溶液物种进行监控, 有望合成出更多结构新奇和性能优越的团簇。这些新化合物的成功合成并能应用于光催化或主客体化学, 必定会促进多金属氧簇化学的发展。

- 10 Tomita K, Petrykin V, Kobayashi M, Shiro M, Yoshimura M, Kakihana M. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2378–2381
- 11 Zhang G, Hou J, Li M, Tung CH, Wang Y. *Inorg Chem*, 2016, 55: 4704–4709
- 12 Ni L, Liang D, Cai Y, Diao G, Zhou Z. *Dalton Trans*, 2016, 45: 7581–7588
- 13 Reichmann MG, Hollander FJ, Bell AT. *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*, 1987, 43: 1681–1683
- 14 Fu Y, Xu Z, Zhang F. *J Mol Structure*, 2008, 873: 168–172
- 15 Kemmitt T, Al-Salim NI, Gainsford GJ, Bubendorfer A, Waterland M. *Inorg Chem*, 2004, 43: 6300–6306
- 16 Zhang G, Li W, Liu C, Jia J, Tung CH, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 66–69
- 17 Zhang G, Liu C, Long DL, Cronin L, Tung CH, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11097–11100
- 18 Molina PI, Kozma K, Santala M, Falaise C, Nyman M. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16277–16281
- 19 Comba P, Merbach A. *Inorg Chem*, 1987, 26: 1315–1323
- 20 Liu W, Liu C, Wu W, Zhang G, Zhang J, Tung CH, Wang Y. *Dalton Trans*, 2020, 49: 5957–5964
- 21 Hou J, Hu J, Sun Q, Zhang G, Tung CH, Wang Y. *Inorg Chem*, 2016, 55: 7075–7078
- 22 Wu W, Zhang G, Zhang J, Wang G, Tung CH, Wang Y. *Chem Eng J*, 2021, 404: 126433
- 23 Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A. *Chem Rev*, 2014, 114: 9754–9823
- 24 Fattakhova-Rohlfing D, Zaleska A, Bein T. *Chem Rev*, 2014, 114: 9487–9558
- 25 Deng YF, Zhou ZH, Wan HL. *Inorg Chem*, 2004, 43: 6266–6273
- 26 Kefalas ET, Panagiotidis P, Raptopoulou CP, Terzis A, Mavromoustakos T, Salifoglou A. *Inorg Chem*, 2005, 44: 2596–2605
- 27 Fang WH, Zhang L, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7480–7483
- 28 Liu Z, Lei J, Frascioni M, Li X, Cao D, Zhu Z, Schneebeli ST, Schatz GC, Stoddart JF. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9193–9197
- 29 Liu C, Hu J, Zhu F, Zhan J, Du L, Tung C, Wang Y. *Chem Eur J*, 2019, 25: 14843–14849
- 30 Sadeghi O, Zakharov LN, Nyman M. *Science*, 2015, 347: 1359–1362
- 31 Hou Y, Zakharov LN, Nyman M. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16651–16657
- 32 He YP, Yuan LB, Chen GH, Lin QP, Wang F, Zhang L, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16845–16851
- 33 Huang F, Anslyn EV. *Chem Rev*, 2015, 115: 6999–7000
- 34 Davis F, Higson S. *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2011
- 35 Ballesteros B, Faust TB, Lee CF, Leigh DA, Muryn CA, Pritchard RG, Schultz D, Teat SJ, Timco GA, Winpenny REP. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15435–15444
- 36 Timco GA, Fernandez A, Kostopoulos AK, Muryn CA, Pritchard RG, Strashnov I, Vitorica-Yrezabal IJ, Whitehead GFS, Winpenny REP. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13629–13632
- 37 Barrow H, Brown DA, Alcock NW, Clase HJ, Wallbridge MGH. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, 1231–1232
- 38 Timco GA, Fernandez A, Kostopoulos AK, Charlton JF, Lockyer SJ, Hailes TR, Adams RW, McInnes EJJ, Tuna F, Vitorica-Yrezabal IJ, Whitehead GFS, Winpenny REP. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 10919–10922
- 39 Müller A, Krickemeyer E, Penk M, Rohlfing R, Armatage A, Bögge H. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30: 1674–1677
- 40 Hong ZF, Xu SH, Yan ZH, Lu DF, Kong XJ, Long LS, Zheng LS. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 4864–4868
- 41 Liu JX, Gao MY, Fang WH, Zhang L, Zhang J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5160–5165
- 42 Liu JX, Zeng XC, Zhang L, Zhang J. *Dalton Trans*, 2016, 45: 4501–4503

Synthesis, properties and applications of titanium-oxide clusters in water

Caiyun Liu¹, Amir Said¹, Yifeng Wang^{1,2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

² State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

*Corresponding author (email: yifeng@sdu.edu.cn)

Abstract: Titanium-oxide clusters (TOCs) are a class of molecular analogues of nano-TiO₂ which comprise discrete Ti-oxide cores and passivating ligands. Due to novel molecular structures and excellent photo-response, the synthesis, property and application of TOCs have attracted much attention during the last decade. In this minireview, we focus on the aqueous TOCs, a branch of metal-oxide clusters (also known as polyoxometalates), which are generally manipulated in water. In the first section, the synthesis strategy, synthesis systems and examples of aqueous TOCs are introduced. In the second part, the water-solubility and structural integrity of TOCs in solutions are discussed. The third part, the potential applications of aqueous TOCs are elaborated. Finally, a perspective of the future directions of aqueous TOCs is put forward.

Keywords: cluster, TiO₂, host-guest chemistry, photocatalysis, crystal growth

doi: [10.1360/SSC-2021-0039](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0039)