

一种钍-铁金属氧簇的合成、结构、磁性及在催化苄胺偶联反应中的应用

王春晖, 张洋, 韩哲, 高原, 何普涌, 范超越, 邱杰

(西安交通大学能源与动力工程学院, 西安710049)

摘要 采用溶剂热法合成了一种新型带负电的钍-铁金属氧簇 $[\text{Th}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_{12}(\text{CH}_3\text{O})_8\text{Cl}_4]^{6-}(\text{Th}_2\text{Fe}_{10})$, 并表征了其晶体结构、化学组成、磁性质和催化性能. 单晶X射线衍射数据显示, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 为一种新型十二核Th-Fe金属氧簇, Th(IV)和Fe(III)离子的协同水解、醇解和缩聚反应以及苯基膦酸根的钝化作用促进了该簇合物的形成. $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 不仅是第二例被报道的Th-Fe氧簇, 也是为数不多的锕系-过渡金属氧簇之一. 光性质和磁性质表征结果表明, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体具有显著的吸收可见光的特性, 且Fe(III)离子间展现出强的反铁磁交换作用. 催化反应结果表明, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 具有优良的催化苄胺偶联反应的性能, 实现了高达94%的转化率和96%的选择性, 且经过多次循环使用后, 仍保持良好的催化性能. 活性物种清除实验表明, 电子、空穴、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在催化过程中具有重要作用, 并通过电化学测试和电子顺磁共振谱(EPR)进行了验证. 基于以上实验结果推测了催化反应机理.

关键词 异金属氧簇; 钍-铁氧簇; 磁性; 催化性能; 苄胺偶联反应

中图分类号 O614

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240437

Synthesis, Structure, Magnetism of a Thorium-Iron Oxo Cluster and Its Application in Catalyzing the Coupling Reaction of Benzylamine

WANG Chunhui, ZHANG Yang, HAN Zhe, GAO Yuan, HE Puyong, FAN Chaoyue, QIU Jie*

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract A novel negatively charged thorium-iron oxo cluster, $[\text{Th}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_{12}(\text{CH}_3\text{O})_8\text{Cl}_4]^{6-}(\text{Th}_2\text{Fe}_{10})$ was synthesized *via* the solvothermal method. Multiple techniques were employed to investigate its structure, chemical compositions, magnetic properties and catalytic performance. Single-crystal X-ray diffraction data revealed that the structure of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ represents a novel dodecanuclear Th-Fe oxo cluster, which is formed due to the synergistic hydrolysis, alcoholysis and condensation reactions of Th(IV) and Fe(III) ions, along with the passivation by phenylphosphonate groups. $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ is not only the second reported Th-Fe oxo cluster, but also one of the few actinide-transition metal oxo clusters. The crystals of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ exhibit remarkable visible light absorption properties and strong antiferromagnetic exchange interactions between Fe(III) ions. Moreover, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ possesses excellent performance in catalyzing the benzylamine coupling reaction, achieving up to 94% conversion and 96% selectivity, while maintaining good catalytic performance after multiple cycles. Scavenging experiments of reactive species demonstrated that electrons, holes, $^1\text{O}_2$ and $\cdot\text{OH}$ play significant roles in the catalytic process, which was further verified through electrochemical measurements and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. The catalytic reaction mechanism was postulated based on these experimental results.

收稿日期: 2024-09-20. 网络首发日期: 2024-11-05.

联系人简介: 邱杰, 女, 博士, 教授, 主要从事核燃料循环与材料方面的研究. E-mail: qiujie1228@mail.xjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22076152, 22276147, 21806127)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22076152, 22276147, 21806127).

Keywords Heterometallic oxo cluster; Thorium-iron oxo cluster; Magnetic property; Catalytic performance; Coupling reaction of benzylamine

金属氧簇(MOC)是由几个至几十个金属离子通过 O^{2-} 和 OH^- 等基团桥联而成的多核聚集体^[1],因其呈现出丰富的结构以及在能源、催化和医药等领域具有广泛的应用而备受关注^[2,3]. MOC有多种化学组成,其中,仅由一种金属离子通过氧桥连接形成的簇合物被称为同金属氧簇,由两种或两种以上金属离子通过氧桥连接形成的簇合物被称为异金属氧簇^[4]. 由于含有不同种类的金属离子,异金属氧簇通常具有比同金属氧簇更复杂的电子结构以及更丰富的催化、光学、磁性和生物活性等性质,因此具有更广阔的应用前景^[4,5]. 此外,在地质环境中,多种金属离子共存,金属离子在自然条件下可通过水解、缩聚等反应形成金属氧簇、胶体和矿物等物质^[1,6]. 其中,具有零维结构的金属氧簇可能是构建具有复杂延展结构的胶体和矿物等物质的基本单元或前驱体^[1]. 因此,研究金属氧簇尤其是异金属氧簇的性质和形成机理有利于了解金属离子在自然环境中的相互作用、物种形态、迁移行为和矿化过程.

科研人员合成了大量含有过渡金属和镧系金属离子的异金属氧簇,并研究了其性质和应用^[4,7,8]. 然而,镧系元素因具有放射性、实验操作复杂和化学性质复杂等特点,目前关于其金属氧簇的研究相对滞后^[9,10]. 大多数已报道的含镧系元素的异金属氧簇是由镧系金属离子与W或Mo的缺位多酸络合而成,与其它过渡金属离子形成的异金属氧簇较少^[11].

钍是地壳中丰度最高的镧系元素,其主要氧化态为+4价^[12]. 与其它四价金属离子类似,Th(IV)离子可通过自身水解和缩聚反应以及配体的钝化作用形成簇合物^[13]. 与其它四价镧系离子相比,Th(IV)离子具有稳定的 $[Rn]^0$ 电子构型,呈现出体积最大、化学性质最“软”和极化程度最低等特点^[14],使其水解行为极其复杂^[15,16],导致Th(IV)簇合物的合成与分离十分困难. 与其它四价镧系氧簇相比,钍氧簇不仅数量少,而且核数低. 已报道的最高核钍氧簇为 U_{84} ^[17],铈氧簇为 Np_{38} ^[18],钷氧簇为 Pu_{38} ^[19],而最高核钍氧簇仅为十二核的 Th_{12} ^[20]. 此外,含Th(IV)离子的异金属氧簇数量更少,除了少量利用W和Mo的缺位多酸络合Th(IV)离子生成的簇合物外^[11],已报道的含Th(IV)离子的异金属氧簇主要包括 Th_6Mn_{10} ^[21], Th_9Ag_6 和 Th_9Ag_{12} ^[22]等.

铁是地壳中丰度排名第二高的金属元素,其在自然环境中的稳定氧化态通常是+3价^[23]. Fe(III)离子通过水解或醇解反应以及配体的钝化作用,可形成具有不同结构、磁性质和催化性能的簇合物^[24,25]. 铁矿床中通常含有一定量的钍元素^[26],因此,研究Fe(III)与Th(IV)离子共存时的化学行为意义重大. 但目前关于Th-Fe异金属氧簇的研究较少. 仅Unruh等^[27]使用1,3-二氨基-2-羟基丙烷- N,N,N',N' -四乙酸(dhpta)作为配体,合成了三核簇合物 $ThFe_2(dhpta)$,但未进行该簇合物的潜在应用研究.

Th(IV)和Fe(III)金属氧簇的合成需选用合适的配体. 苯基磷酸($PhPO_3$)是金属氧簇合成中常用的配体,已被用于合成 Ce_{10} ^[28]和 $Ti_{10}M_2$ ($M=Ni, Co$)^[29]等簇合物,但尚未用于合成含Th的异金属氧簇. 为了促进含镧系元素的异金属氧簇,尤其是Th-Fe簇合物的发展,本文以苯基磷酸为配体,通过温和的溶剂热法合成了一种新型的十二核Th-Fe氧簇 Th_2Fe_{10} ,并表征了其晶体结构、化学组分、光学性质及磁性质. 亚胺是一种重要的中间体,被广泛用于合成染料、药品、精细化学品和具有生物活性的含氮化合物^[30,31]. 传统的亚胺合成方法涉及硝基化合物的氢化或胺的脱水缩合,需使用高活性的醛、昂贵的脱水剂和过量的路易斯酸,同时有副产物生成^[32]. 光催化氧化偶联是一种合成亚胺的新方法,具有绿色、温和和能耗低等优点,但需要开发合适的催化剂^[33]. 本文研究了 Th_2Fe_{10} 在苄胺氧化偶联反应中的光催化性能和机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钍 $[Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O]$,纯度99%,美国国际生物分析公司;乙腈(纯度99.9%),北京伊诺凯科技有限公司;苄胺(纯度99%)和异丙醇(纯度 $\geq 99.5\%$),上海麦克林生化科技股份有限公司;萘(纯度 \geq

99.5%), 上海迈瑞尔生化科技有限公司; 碘化钾(纯度99.95%), 西安昊天化玻仪器有限公司; 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP, 纯度98.0%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO, 纯度97%), 陕西润麟科技有限公司; 无水三氯化铁(纯度≥97.0%)、苯基膦酸(PhPO_3 , 纯度99%)、4-乙基吡啶(Et-py, 纯度99%)、甲醇(纯度≥99.7%)、硝酸银(纯度≥99.8%)、三乙烯二胺(DABCO, 纯度98%)和无水硫酸钠(纯度99%), 国药集团化学试剂陕西有限公司; 全氟磺酸-聚四氟乙烯分散液(Nafion, 杜邦D520, 质量分数5%), 广东烛光新能源科技有限公司. 所用试剂均未进行纯化处理.

D8 Quest型单晶X射线衍射仪、D8 ADVANCE型粉末X射线衍射仪(PXRD)、VERTEX 70型显微红外光谱仪(IR)和A300-9.5/12型电子顺磁共振波谱仪(EPR), 德国Bruker公司; Sigma 300型扫描电镜-能量散射光谱仪(SEM-EDS), 德国Zeiss公司; STA 2500型同步热分析仪, 德国Netzsch公司; NexION 350D型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)和UNICUBE型有机元素分析仪(EA), 德国Elementar公司; Lambda 950型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR), 美国PerkinElmer公司; PPMS-9T型综合性测量系统(PPMS), 美国Quantum Design公司; 8890-7000D型气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(GC-MS/MS)和GC-2010 Pro型气相色谱仪, 美国Agilent公司; CHI660E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的合成 将 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (110 mg, 2.0 mmol)、无水 FeCl_3 (64 mg, 4.0 mmol)和苯基膦酸(63.2 mg, 0.4 mmol)加入至7 mL玻璃反应瓶中, 再加入无水甲醇(2 mL)和4-乙基吡啶(120 μL). 将混合溶液转移至水热反应釜中, 在烘箱中于80 $^\circ\text{C}$ 反应24 h后, 冷却至室温, 得到红棕色片状晶体. 用甲醇冲洗后真空干燥, 得到 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体, 产率为65.4%(基于Fe).

1.2.2 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的结构、组成及性质表征 在150 K下进行单晶X射线衍射测试, 使用APEX 4软件进行单晶数据的收集、积分还原和数值吸收校正, 通过相角法进行结构解析, 使用内置的SHELX 2014程序进行数据精修^[34]. PXRD测试的 2θ 范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$, 步长为 $0.1^\circ/\text{s}$. 热重分析(TGA)测试的温度区间为32~800 $^\circ\text{C}$, 升温速度为10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气. 红外光谱测试范围为400~4000 cm^{-1} . 紫外-可见吸收光谱测试范围为200~800 nm. 使用PPMS进行磁性测试, 磁化率(χ)的测试条件: $T=2\sim 300$ K, $B=0.1$ T; 变温磁化强度的测试条件: $T=2, 4, 6$ K, $B=0\sim 7$ T.

1.2.3 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的催化性能评估 将 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体(6 mg, 1.7 μmol)、苜胺(10.9 μL , 0.1 mmol)和萘(12.8 mg, 0.1 mmol)加入至7 mL玻璃反应瓶内, 再加入2 mL乙腈, 加盖后充入 O_2 . 将玻璃反应瓶置于磁力搅拌台上, 以400 r/min的转速搅拌, 同时使用2个对放置的LED灯(功率30 W, 波长425 nm)照射样品.

利用下式计算催化反应转化率(Con., %)及选择性(Sel., %):

$$\text{Con.} = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Sel.} = \frac{2c_2}{c_0 - c_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: c_0 (mmol/L)为溶液中苜胺的初始浓度; c_1 (mmol/L)为反应后溶液中苜胺的浓度; c_2 (mmol/L)为反应后溶液中目标产物*N*-亚苜基苜胺的浓度.

1.2.4 电化学测试 将4 mg $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体研磨成粉末, 分散于超纯水(750 μL)和乙醇(250 μL)混合溶液中, 加入50 μL Nafion, 超声1 h后制成分散液. 将上述 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体粉末替换为苯基膦酸, 采用相同方法制成分散液. 分别取50 μL 上述2种分散液, 滴加至2个氧化铟锡(ITO)导电玻璃表面, 在空气中放置至干燥. 此时样品吸附于导电玻璃表面, 在室温下进行电化学测试.

进行莫特-肖特基测试时采用三电极体系: 工作电极为涂有 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 粉末样品的ITO导电玻璃, 对电极为铂片, 参比电极为Ag/AgCl电极. 电解液为0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液(pH=6.8). 设置初始电压为开路电压, 频率分别为500, 1000和1500 Hz.

光电流测试: 使用与莫特-肖特基测试相同的电极体系(工作电极为分别涂有 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 粉末和苯基膦酸的 ITO 导电玻璃)和电解液. 将 LED 灯正对工作电极放置. 设置初始电压为 0.6 V, 灵敏度为 10^{-6} A/V. 使用 LED 灯照射 50 s 以获得光电流, 间隔 50 s 获得暗电流.

1.2.5 自由基 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的检测 向装有 6 mg $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 粉末的玻璃反应瓶中加入 2 mL 乙腈, 超声制成分散液. 将 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 分散液 (100 μL) 和 TEMP 的乙腈溶液 (0.3 mol/L, 250 μL) 分别在不添加和添加苄胺 (20 μL) 的条件下混合, 然后分别在黑暗和 LED 光照射 8 min 的条件下进行 EPR 测试, 以检测 $^1\text{O}_2$. 将 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的分散液 (100 μL) 和 DMPO 的乙腈溶液 (0.3 mol/L, 250 μL) 分别在不添加或添加苄胺 (20 μL) 的条件下混合, 然后分别在黑暗和 LED 光照射 8 min 的条件下进行 EPR 测试, 以检测 $\cdot\text{OH}$. EPR 测试条件: 环境温度、空气气氛.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

单晶 X 射线衍射分析结果表明, 红棕色片状晶体[图 1(A)]的单晶结构归属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群(表 S1, 见本文支持信息), 由一种新颖的十二核 Th-Fe 氧簇 [$\text{Th}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_4(\text{CH}_3\text{O})_8\text{Cl}_4$] $^{6-}$ ($\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$)、游离水分子和游离 4-乙基吡啶分子等构成(图 S1, 见本文支持信息). 如图 1(B)所示, 带负电的 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 簇由 2 个相同的 ThFe_5 结构基元通过共用 4 个苯基膦酸根连接而成. 结合键价分析结果(表 S2, 见本文支持信息)^[35]可知, 每个结构基元中含有 1 个 Th(IV) 离子和 5 个 Fe(III) 离子, 金属离子之间通过 2 个 $\mu_4\text{-O}$ 和 2 个 $\mu_3\text{-CH}_3\text{O}$ 连接起来形成了结构基元的核心. 结构分析结果表明, Fe(III) 和 Th(IV) 离子的协同水解、醇解和缩聚反应促成了簇合物 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的形成^[24,27]. 该核心与 2 个单齿配位的 CH_3O 、2 个氯离子和 4 个苯基膦酸根配位形成了结构基元的完整结构. 值得一提的是, 如图 1(C)所示, 该结构基元中的 4 个 Fe(III) 离子通过 2 个来自 CH_3O 的氧原子和 2 个来自 OH 的氧原子连接形成了铁氧簇结构中经典的 [Fe_4O_4] 立方构型^[36].

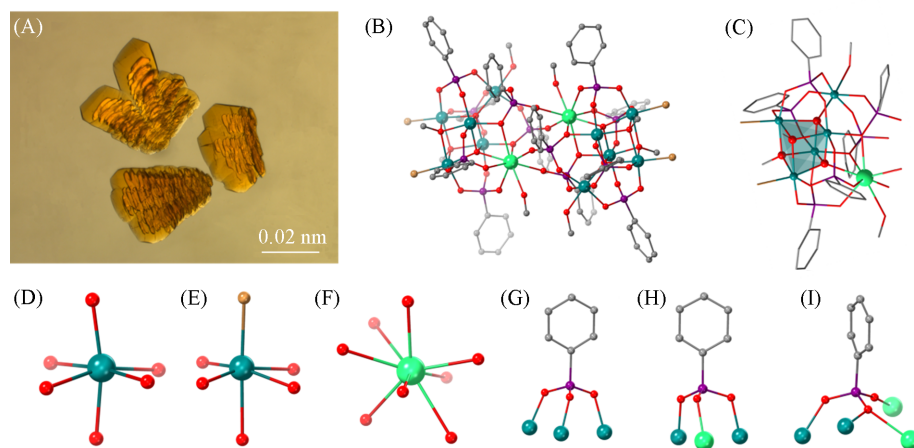


Fig. 1 Optical microscopy images of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ crystals(A), the ball-stick representation of the structure of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ cluster(B) and its building block(C), coordination models of Fe(III) ions(D, E), Th(IV) ions(F) and phenylphosphonate groups(G—I)

Color code: Fe, lime green; Th, green; O, red; C, grey; Cl, brown yellow; P, purple.

Fe(III) 离子具有 FeO_6 [图 1(D)] 和 FeO_5Cl [图 1(E)] 2 种六配位模式, Th(IV) 离子呈 ThO_8 八配位模式[图 1(F)]. 苯基膦酸根呈 3 种配位模式: 通过 3 个 $\mu_2\text{-O}$ 桥联 3 个 Fe(III) 离子[图 1(G)]; 通过 3 个 $\mu_2\text{-O}$ 桥联 2 个 Fe(III) 离子和 1 个 Th(IV) 离子[图 1(H)]; 通过 2 个 $\mu_2\text{-O}$ 和 1 个 $\mu_3\text{-O}$ 桥联 2 个 Fe(III) 离子和 2 个 Th(IV) 离子[图 1(I)].

$\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 结构中的 Fe—O, Fe—Cl 和 Th—O 键的平均键长分别为 0.20325, 0.22616 和 0.24218 nm (表 S3, 见本文支持信息), 与常见铁配合物^[37] 和钍配合物^[38] 中的键长相似. Fe—O—Fe 和 Th—O—Fe 键的键角分别为 $93.28^\circ \sim 126.30^\circ$ 和 $101.09^\circ \sim 136.90^\circ$ (表 S4, 见本文支持信息). $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ 和 $\text{Fe}\cdots\text{Th}$ 距

离分别为 0.31072~0.38340 nm 和 0.35568~0.41707 nm, 2 个 Th(IV) 离子间的距离为 0.47813 nm (表 S5, 见本文支持信息). 上述数值与由 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)预测的结果相近^[39], 也与低核簇 ThFe₂dhpta 结构中的 Fe···Fe 距离(0.34970 nm)和 Fe···Th 距离(0.35707 和 0.35833 nm)相近^[27]. 与已报道的结果相比, 本文中的高核 Th-Fe 氧簇展现出更多样的金属离子配位模式和连接方式.

2.2 化学组成与性质表征

如图 2(A)所示, Th₂Fe₁₀晶体的 PXRD 谱图与通过其单晶数据拟合得出的 PXRD 谱图基本一致, 表明 Th₂Fe₁₀晶体具有良好的结晶度和相纯度. 不同溶剂的浸泡实验表明, 样品具有良好的溶剂稳定性(图 S2, 见本文支持信息).

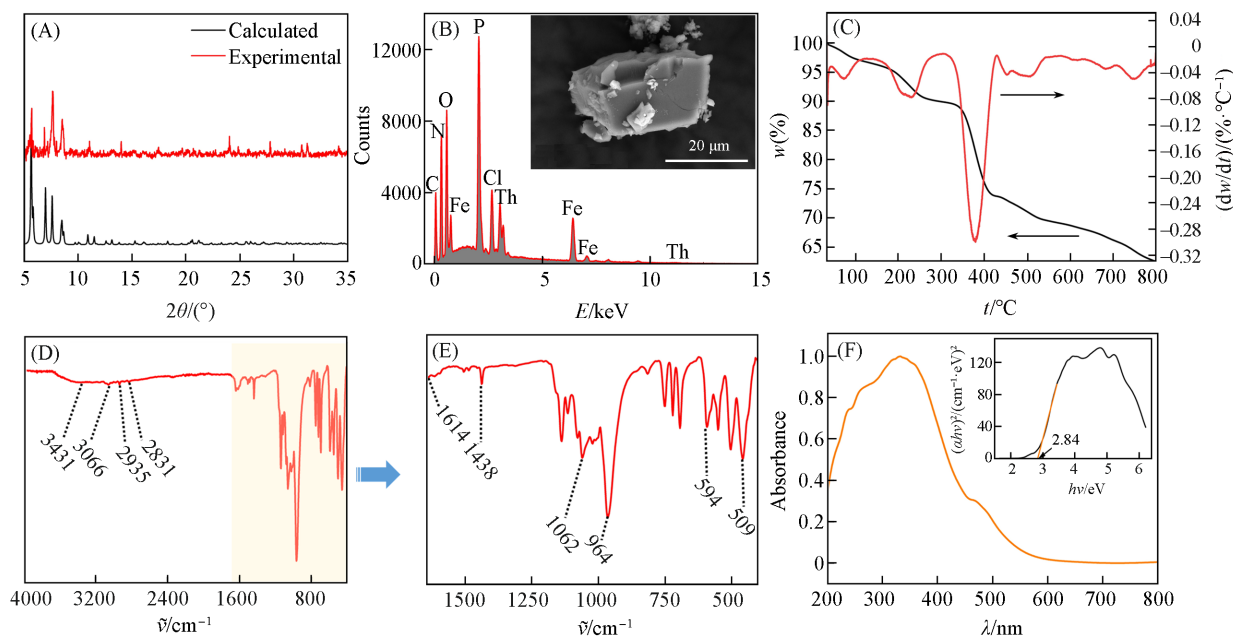


Fig. 2 PXRD patterns(A), EDS spectrum(B), TGA-DTA plots(C), IR spectra(D, E) and UV-Vis spectrum(F) of Th₂Fe₁₀

Inset of (B): SEM image of Th₂Fe₁₀ crystals; inset of (F): optical bandgap diagram of Th₂Fe₁₀.

SEM-EDS结果表明, Th₂Fe₁₀晶体中含有 P, Fe, Th, C, N, O 和 Cl 元素[图 2(B)], 与晶体结构解析结果一致. 根据 ICP-MS 数据定量计算得出 P/Fe/Th 摩尔比为 13.06:10.22:2.00, 与其理论值 12:10:2 接近(表 S6, 见本文支持信息). 由元素分析测试可知, Th₂Fe₁₀中的 C, N 和 H 含量(质量分数)分别为 29.80%, 0.97% 和 2.88%, 与其理论值(30.45%, 0.76% 和 3.08%)接近(表 S7, 见本文支持信息). TGA 测试结果表明, 室温到 247 °C 之间 8.78% 的失重归因于溶剂和抗衡离子的失去[图 2(C)]. 根据该失重值计算得到每个分子中约含有 2 个共晶的 4-乙基吡啶分子和 6 个共晶的水分子^[40]. 由于簇合物 Th₂Fe₁₀在酸性溶液中形成, 因此, 其负电荷可能由水合氢离子^[41]或质子化的 4-乙基吡啶分子^[42]中和. 基于结构和元素分析可知, Th₂Fe₁₀晶体的化学式为 H₆[Th₂Fe₁₀O₄(C₆H₅PO₃)₁₀(CH₃O)₈Cl₄]·(Et-py)₂·6H₂O.

Th₂Fe₁₀晶体的 IR 光谱[图 2(D)和(E)]表明其含有芳香环、甲基、水分子、苯基磷酸根、Fe—O 键和 Th—O 键等. 3431 cm⁻¹处的宽峰归属于水分子 O—H 的拉伸振动^[43]; 3066 和 2935~2829 cm⁻¹处的弱振动峰归属于芳香环和甲基基团 C—H 键的拉伸振动^[43]; 1614 cm⁻¹处的弱峰归属于 H—O—H 的弯曲振动^[44]; 1438 cm⁻¹处的强峰归属于苯基磷酸 P—C 的伸缩振动^[44]; 1062 cm⁻¹处的峰归属于金属离子与苯基磷酸根配位后形成的 Fe/Th—O—P 的伸缩振动^[45]; 964 cm⁻¹处的强峰归属于 P—O 的对称伸缩振动^[46]; 594 cm⁻¹处的峰归属于 Fe—O 的拉伸振动^[47]; 509 cm⁻¹处的峰归属于 Th—O 的对称拉伸振动^[22]. 如图 2(F)所示, Th₂Fe₁₀晶体的 UV-Vis 光谱在 225~800 nm 范围内具有较宽的吸收峰, 可能与配体-金属离子之间的电荷转移有关^[48]. 利用 Kubelka-Munk 公式(见本文支持信息)计算得出 Th₂Fe₁₀晶体的光学带隙为 2.84 eV, 表明该配合物具有优良电子传输能力^[49].

图3(A)为在0.1 T磁场条件下, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体的 $\chi_m T$ 值随 T 的变化曲线. 可见, 在300 K时, $\chi_m T$ 值为 $31.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远低于常温下高自旋($S=5/2$) Fe(III) 离子的居里常数 C ($43.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g=2.00$). 随着温度逐渐降低至2 K, $\chi_m T$ 值逐渐下降至 $7.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 结构中的 Fe(III) 离子间存在强反铁磁交换作用^[50]. 如图3(B)所示, 对100~300 K区间内的 $1/\chi_m$ vs. T 曲线进行线性拟合, 计算得到的Weiss常数 θ (-293.6 K)为负值, 进一步证明了 Fe(III) 离子间的反铁磁交换作用^[51]. 图3(C)为不同温度下的磁化强度曲线(M_m vs. B). 随着温度逐渐降低, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体的磁矩逐渐增大, 并在高磁场强度下逐渐趋于饱和. 在 $T=2 \text{ K}$ 和 $B=7 \text{ T}$ 时, 磁化强度 $M_m=9.89 \text{ N}_A \cdot \mu_B$, 远小于其理论值 ($50 \text{ N}_A \cdot \mu_B$), 表明 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 中的 Fe(III) 离子具有反铁磁交换作用[图3(C)].

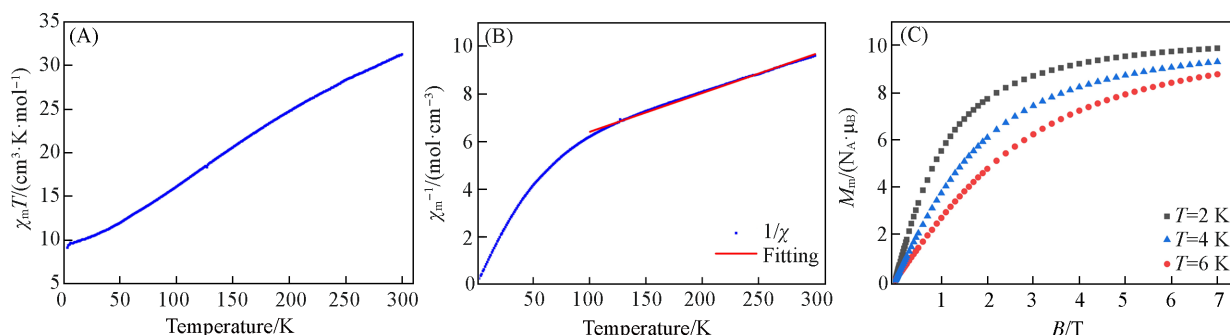


Fig. 3 $\chi_m T$ vs. T (A) and χ_m^{-1} vs. T (B) plots of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ measured in a 0.1 T direct current field at 2—300 K, and M_m vs. B plots measured under an applied field of 0—7 T(C)

2.3 催化性能和催化机理

由于 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体具有显著的吸收可见光的特性, 因此将其作为催化剂, 研究了其在苄胺氧化偶联反应中的光催化性能. 首先研究了催化剂、气氛、光照和时间等条件对催化反应的转化率[图4(A)中柱状图]和选择性[图4(A)中五角星]的影响, 反应物及目标产物 N -亚苄基苄胺(BDA)的GC-MS谱见图4(B).

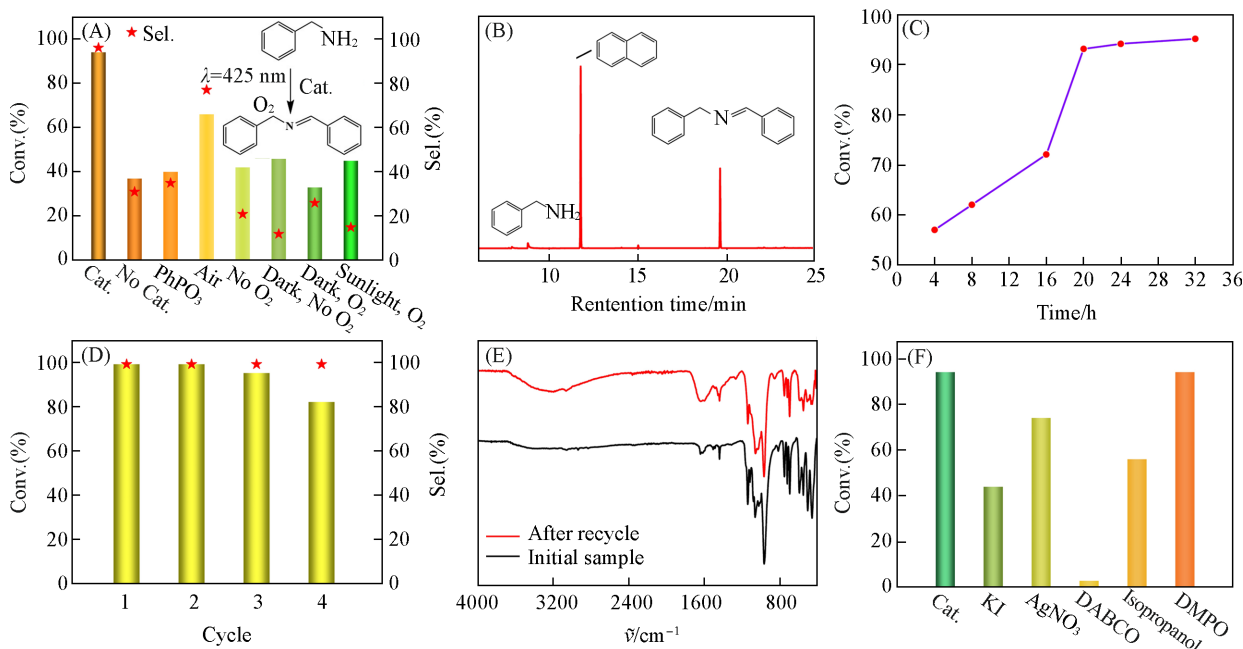


Fig. 4 Conversion and selectivity of coupling reaction of benzylamine under different reactive conditions (A), GC-MS spectrum of reaction products(B), the evolution of conversion with increasing reaction time(C), the variations of conversion and selectivity in four repeating cycles(D), IR spectra of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ before and after recycles(E) and the conversion of catalytic reaction after the respective addition of different radical scavengers(F)

由图4(A)可见,在LED光($\lambda=425\text{ nm}$)照射和通入氧气的条件下,无 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体时,该反应的转化率和选择性分别为37%和31%;而加入 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体后,转化率和选择性分别为94%和96%.上述结果表明, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体是一种优良的苯胺氧化偶联反应的催化剂.

在添加 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体和LED光照射条件下,底物在氧气、空气和氮气中反应的转化率分别为94%,67%和42%.反应效果为氧气>空气>氮气,表明氧气是重要的反应条件.

在添加 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体和通入 O_2 气条件下,苯胺在LED光照射、自然光照射和黑暗中反应的转化率分别为94%,45%和33%.反应效果为LED光>自然光>黑暗,表明LED光照射是重要的反应条件.

在添加 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体、通入 O_2 气和LED光照射条件下,分别反应4,8,16,24和32 h.由图4(C)见,在反应时间为24 h时,苯胺的转化率达到94%,继续延长反应时间后转化率并无明显提升,因此选择24 h作为最佳反应时间.

上述实验结果表明, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体是一种优良的可用于光催化苯胺氧化偶联反应的催化剂,最佳反应条件如下:LED光照射($\lambda=425\text{ nm}$)、 O_2 气氛及反应24 h.在最佳反应条件下,进行了循环实验.如图4(D)所示,经4次循环使用后,催化反应转化率略有下降,这可能是由于 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体在使用过程中出现部分损耗所致.值得注意的是,尽管转化率有所下降,但 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体对底物的选择性几乎保持不变,表明 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体具有良好的催化稳定性.如图4(E)所示,与未经催化实验的 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体的IR谱图相比,循环使用后IR谱图无明显变化,表明 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体在催化反应中具有良好的稳定性^[52].

为了探究催化反应机理,使用多种活性物种清除剂开展了对比实验,以确定在催化过程中起关键作用的活性物种的类型.其中,KI为空穴清除剂, AgNO_3 为电子清除剂,三乙烯二胺(DABCO)为单线态氧($^1\text{O}_2$)的清除剂,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为超氧阴离子自由基(O_2^-)的清除剂,异丙醇为羟自由基($\cdot\text{OH}$)的清除剂.如图4(F)所示,加入KI和 AgNO_3 后,反应的转化率分别下降至44%和74%,说明空穴和电子对催化反应具有重要影响;加入DABCO后,反应的转化率下降至3%,表明该催化反应可能通过 $^1\text{O}_2$ 进行能量传递;加入异丙醇后,反应的转化率下降至56%,说明 $\cdot\text{OH}$ 是反应过程中的重要因素;加入DMPO后,反应的转化率未发生明显变化,说明 O_2^- 对反应无明显影响.

通过电化学测试研究了 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体的电子转移过程[图5(A)].在500,1000和1500 Hz频率下的莫特-肖特基测试结果显示, C^{-2} - V 曲线的斜率为正值,表明 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体为典型的n-型半导体^[53].根据测试数据计算得出LUMO能级为 $-0.51\text{ V}(vs. \text{NHE})$,结合UV-Vis数据计算得出HOMO能级为 $2.34\text{ V}(vs. \text{NHE})$ ^[54].电化学阻抗谱测试结果显示, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的阻抗值小于 PhPO_3 ,表明 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的表面电荷转移速率大于 PhPO_3 ,具有更好的电荷分离能力[图5(B)].在LED灯照射下,多个开关周期的光电流响应测试结果表明,与 PhPO_3 相比, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 晶体具有更高的光生电子转移效率和更强的光电传输能力[图5(C)].

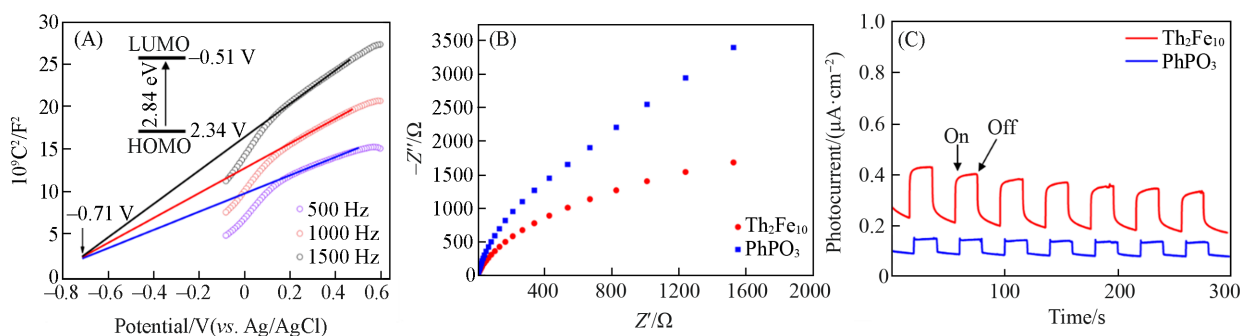


Fig. 5 Mott-Schottky plots of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ measured at 500, 1000 and 1500 Hz(A), the electrochemical impedance spectroscopy(B) and the transient photocurrent responses of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ and PhPO_3 under LED light(C)

Inset of (A) shows the HOMO and LUMO levels of $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$.

采用EPR技术确定了反应过程中自由基的来源. 如图6(A)所示, 向反应溶液中加入 $^1\text{O}_2$ 捕获剂TEMP, 在黑暗条件下可观察到较弱的 $^1\text{O}_2$ 三重信号(强度比1:1:1). 将反应溶液用LED灯照射8 min后进行测试, 该信号显著增强, 表明光照后反应溶液中产生了大量 $^1\text{O}_2$. 向反应溶液中加入苄胺并光照8 min后, EPR信号明显减弱, 说明苄胺可消耗反应体系中的 $^1\text{O}_2$, 表明 $^1\text{O}_2$ 是光催化过程中的重要活性物质. 如图6(B)所示, 向反应溶液中加入 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂DMPO, 当未加入苄胺时, 在黑暗或光照条件下, EPR信号均非常弱; 加入苄胺并光照8 min后, 可观察到明显的 $\cdot\text{OH}$ 四重信号峰(强度比1:2:2:1), 表明在光照条件下苄胺与催化剂接触后, 反应体系中产生了大量 $\cdot\text{OH}$.

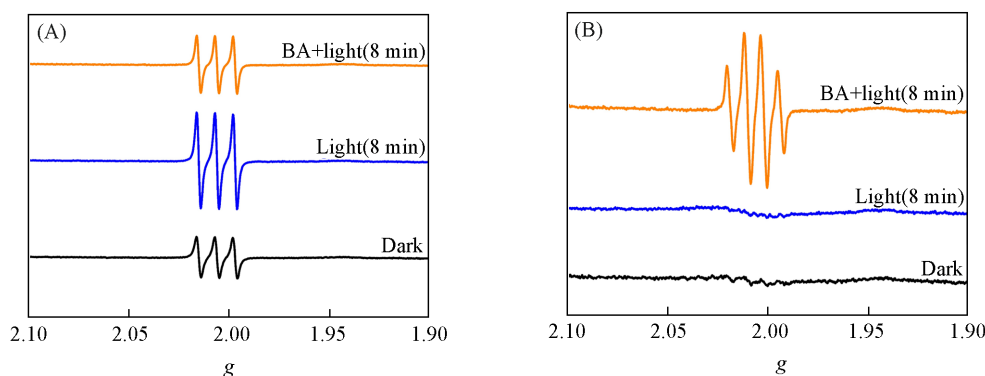
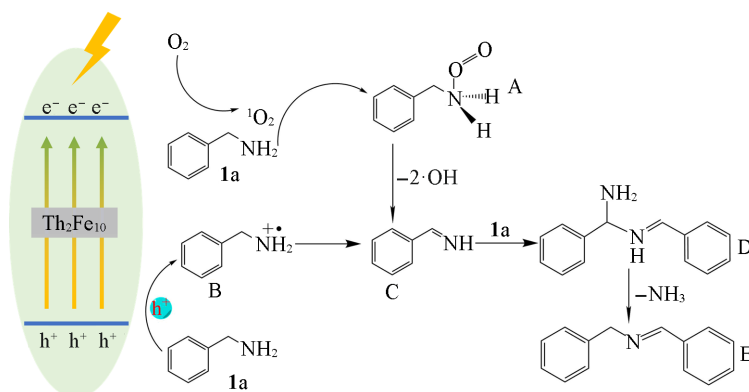


Fig. 6 EPR spectra of reaction solutions in the existence of TEMP(A) and DMPO(B)

基于上述实验结果, 推测苄胺偶联催化反应分为两步(Scheme 1). 第一步, 苄胺(1a)转化为中间体苄基亚胺(C), 该过程可能通过如下2种路径实现: (1) 在光源激发下, 催化剂产生电子(e^-)和空穴(h^+), 光生电子将氧分子还原为 $^1\text{O}_2$, 然后 $^1\text{O}_2$ 氧化苄胺产生中间体A, 中间体A分解后产生 $\cdot\text{OH}$ 和中间体C^[55]; (2) 苄胺接受催化剂产生的空穴后, 转化为苄胺阳离子自由基B, 然后自由基B进一步转化为中间体C. 第二步, 中间体C转化为N-亚苄基苄胺(E), 苄基亚胺与游离的苄胺进一步缩合生成中间体N-苄基-1-苄基甲二胺(D)^[56], 在空穴辅助下中间体D脱去氨分子, 转变为最终产物E^[57].



Scheme 1 Possible mechanism for photocatalytic oxidation of benzylamine to N-benzyleneamine over $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$

3 结 论

合成了一种新型的十二核Th-Fe金属氧簇 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$, 并通过单晶X射线衍射数据解析了其晶体结构, 推断 $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 的形成与Th(IV)和Fe(III)离子的协同水解、醇解和缩聚反应以及苯基磷酸根的钝化作用有关. UV-Vis谱图显示, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 具有显著吸收可见光的性质. 磁性测试结果表明, Fe(III)离子之间存在强反铁磁交换作用. 光催化实验结果表明, $\text{Th}_2\text{Fe}_{10}$ 对苄胺的氧化偶联反应具有良好的催化作用, 对目标产物具有高的选择性和良好的催化稳定性. 活性物种清除实验表明, 在催化过程中电子、空穴、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均起到了重要作用. 电化学和EPR实验揭示了电子、空穴、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的来源. 基于实验结果

推测了催化反应机理. 本文研究结果丰富了异金属氧簇的种类, 可为构筑具有优良催化性能的材料提供参考.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240437>.

参 考 文 献

- [1] Nyman M., Ed.: White W., *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series*, Springer, Cham, 2016, 1—5
- [2] Long D. L., Tsunashima R., Cronin L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(10), 1736—1758
- [3] Liu J. X., Zhang X. B., Li Y. L., Huang S. L., Yang G. Y., *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 414, 213260
- [4] Minato T., *Chempluschem*, 2024, 89(12), e202400402
- [5] Das V., Kaushik R., Hussain F., *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 413, 213271
- [6] Walther C., Denecke M. A., *Chem. Rev.*, 2013, 113(2), 995—1015
- [7] Li G. J., Long L. S., Kong X. J., Zheng L. S., *Chem. J. Chinese Universities*, 2020, 41(12), 2577—2586(李观俊, 龙腊生, 孔祥建, 郑兰荪. 高等学校化学学报, 2020, 41(12), 2577—2586)
- [8] Zheng S. T., Yang G. Y., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(22), 7623—7646
- [9] Qiu J., Burns P. C., *Chem. Rev.*, 2013, 113(2), 1097—1120
- [10] Hickam S., Burns P. C., *Oxo Clusters of 5f Elements.*, Ed.: Zheng Z., *Recent Development in Clusters of Rare Earths and Actinides: Chemistry and Materials. Structure and Bonding*, Vol 173, Springer, Berlin, 2016, 121—153
- [11] Dufaye M., Duval S., Loiseau T., *CrystEngComm*, 2020, 22(21), 3549—3562
- [12] Eralie D. M. T., Hoang T. M., Williamson J. A., Unruh D., Gordon A. E. V., *Inorg. Chim. Acta*, 2023, 553, 121542
- [13] Knope K. E., Soderholm L., *Chem. Rev.*, 2013, 113(2), 944—994
- [14] Brown P. L., Ellis J., Sylva R. N., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, (1), 31—34
- [15] Wilson R. E., Skanthakumar S., Sigmon G., Burns P. C., Soderholm L., *Inorg. Chem.*, 2007, 46(7), 2368—2372
- [16] Torapava N., Persson I., Eriksson L., Lundberg D., *Inorg. Chem.*, 2009, 48(24), 11712—11723
- [17] Colliard I., Morrison G., Loye H. C. Z., Nyman M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(19), 9039—9047
- [18] Martin N. P., Volkringer C., Roussel P., März J., Hennig C., Loiseau T., Ikeda-Ohno A., *Chem. Commun.*, 2018, 54(72), 10060—10063
- [19] Soderholm L., Almond P. M., Skanthakumar S., Wilson R. E., Burns P. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(2), 298—302
- [20] Niu Q., Yu T. Y., Shi J. W., Huang Q., Dong L. Z., Yu F., Li S. L., Liu J., Lan Y. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(30), 20649—20659
- [21] Mishra A., Tasiopoulos A. J., Wernsdorfer W., Abboud K. A., Christou G., *Inorg. Chem.*, 2007, 46(8), 3105—3115
- [22] Kong X. H., Wu Q. Y., Mei L., Zeng L. W., Huang Z. W., Yu J. P., Nie C. M., Gibson J. K., Chai Z. F., Hu K. Q., Shi W. Q., *CCS Chem.*, 2023, 5(5), 1144—1153
- [23] He X. W., Hu X. Q., Tao J. J., Han G., Shang Y. J., *Chinese J. Org. Chem.*, 2016, 36(7), 1465—1483(何心伟, 胡小倩, 陶佳佳, 韩光, 商永嘉. 有机化学, 2016, 36(7), 1465—1483)
- [24] Dutta A. K., Ghosh R., *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, 14(1), 337—342
- [25] Akhtar M. N., Bikas R., Aldamen M. A., Shaghagh Z., Shahid M., Sokolov A., *Dalton Trans.*, 2022, 51(33), 12686—12697
- [26] Hou X., Yang Z., Wang Z., Wang W., *Acta Geochimica*, 2020, 39(1), 139—154
- [27] Unruh D. K., de Groot J., Fairley M., Libo A., Miller S., Forbes T. Z., *Inorg. Chem.*, 2015, 54(4), 1395—1404
- [28] Russell-Webster B., Lopez-Nieto J., Abboud K. A., Christou G., *Dalton Trans.*, 2021, 50(43), 15524—15532
- [29] Liu X. X., Fang W. H., Chen S., Zhang L., Zhang J., *Chin. J. Chem.*, 2019, 37(3), 233—236
- [30] Lang X., Ji H., Chen C., Ma W., Zhao J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(17), 3934—3937
- [31] Su F., Mathew S. C., Möhlmann L., Antonietti M., Wang X., Blechert S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(3), 657—660
- [32] Xu C., Liu H., Li D., Su J. H., Jiang H. L., *Chem. Sci.*, 2018, 9(12), 3152—3158
- [33] Kong P., Tan H., Lei T., Wang J., Yan W., Wang R., Waclawik E. R., Zheng Z., Li Z., *Appl. Catal. B*, 2020, 272, 118964
- [34] Sheldrick G., *Acta Crystallogr. A*, 2015, 71, 3—8
- [35] Brown I. D., Altermatt D., *Acta Crystallogr. B*, 1985, 41(4), 244—247
- [36] Baran P., Boča R., Chakraborty I., Giapintzakis J., Herchel R., Huang Q., McGrady J. E., Raptis R. G., Sanakis Y., Simopoulou A., *Inorg. Chem.*, 2008, 47(2), 645—655
- [37] Botezat O., van Leusen J., Kögerler P., Baca S. G., *Inorg. Chem.*, 2018, 57(13), 7904—7913
- [38] Vanagas N. A., Wacker J. N., Rom C. L., Glass E. N., Colliard I., Qiao Y., Bertke J. A., Van Keuren E., Schelter E. J., Nyman M., Knope K. E., *Inorg. Chem.*, 2018, 57(12), 7259—7269
- [39] Seco F., Hennig C., de Pablo J., Rovira M., Rojo I., Marti V., Giménez J., Duro L., Grivé M., Bruno J., *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(8), 2825—2830
- [40] Zhao F. J., Zhang G., Ju Z., Tan Y. X., Yuan D., *Inorg. Chem.*, 2020, 59(5), 3297—3303

- [41] Keggin J. F., *Proc. Roy. Soc. A*, **1934**, *144*(851), 75—100
- [42] Brechin E., Dearle A., Cutler D., Coletta M., Lee E., Dey S., Sanz S., Fraser H., Nichol G., Rajaraman G., Schnack J., Cronin L., *ChemRxiv*, **2021**, 410ev
- [43] Liu Y. J., Li Q. H., Li D. J., Zhang X. Z., Fang W. H., Zhang J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(9), 4849—4854
- [44] Zhang F., *The Morphological Control and Application of Phenylphosphonates Material*, Liaoning Normal University, Dalian, **2016**(张帆. 苯基膦酸盐材料的形貌控制及应用, 大连: 辽宁师范大学, **2016**)
- [45] Li A. H., *Synthesis and Photocatalysis of Metal Phenyl or Diphenylphosphinate Complexes and Composites*, Beijing Jiaotong University, Beijing, **2021**(李爱红. 苯基膦酸类金属配合物及复合材料的合成与催化性能研究, 北京: 北京交通大学, **2021**)
- [46] Wang X. L., Gao Q. M., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2003**, *19*(1), 73—76(王秀丽, 高秋明. 无机化学学报, **2003**, *19*(1), 73—76)
- [47] Johnson M. K., Powell D. B., Cannon R. D., *Spectrochim. Acta A*, **1981**, *37*(11), 995—1006
- [48] Muhammad W., Ni J., Jagličić Z., Cui P., Gao L., Sun D., *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *31*(9), 2503—2506
- [49] Morales A. E., Mora E. S., Pal U., *Rev. Mex. Fis.*, **2007**, *53*(5), 18—22
- [50] Lee K. H. K., Aebersold L., Peralta J. E., Abboud K. A., Christou G., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(43), 17256—17267
- [51] Mason K., Gass I. A., White F. J., Papaefstathiou G. S., Brechin E. K., Tasker P. A., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*(12), 2875—2881
- [52] Shi Y., Zhou T., Di J. Q., Wang W., Ma L., Zhang H., Gao Y., *Dalton Trans.*, **2022**, *51*(8), 3304—3313
- [53] Xu H. Q., Hu J., Wang D., Li Z., Zhang Q., Luo Y., Yu S. H., Jiang H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(42), 13440—13443
- [54] Niu Q., Huang Q., Yu T. Y., Liu J., Shi J. W., Dong L. Z., Li S. L., Lan Y. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(40), 18586—18594
- [55] Guo G. C., Zhao J. P., Guo S., Shi W. X., Liu F. C., Lu T. B., Zhang Z. M., *Angew. Chem.*, **2024**, *136*(27), e202402374
- [56] Wang Z. J., Ghasimi S., Landfester K., Zhang K. A. I., *Adv. Mater.*, **2015**, *27*(40), 6265—6270
- [57] Chen B., Wang L., Dai W., Shang S., Lv Y., Gao S., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(5), 2788—2794

(Ed.: X, V, M)