

多金属氧酸盐化学研究进展与展望

胡长文^{*1,2} 黄如丹¹

(¹ 北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

(² 东北师范大学多酸化学研究所, 长春 130024)

本文在简介多金属氧酸盐 (Polyoxometalate, 缩写为 POM) 的主要性质与应用领域基础上, 主要评述近一两年来 POM 化学研究领域中取得的合成化学和催化化学新进展, 具体内容包括: 用水热方法合成的 Keggin 型 $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ 和 $[\text{Ti}_2\text{O}_7]^{4+}$ 构成的一维链结构及 $[\text{H}_2\text{Si}_4\text{Nb}_6\text{O}_{36}]^{14-}$ 簇, Silverton 型多阴离子 $[\text{GdMo}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$ 及其三维网结构; POM 和有机共轭体系构成的杂化分子亚铃; 室温固相条件下得到的项链型多钼铁氧酸盐簇; 具有蛋白质尺寸的 Mo_{968} 簇; 通过有机基团 (-SH 基) 联接成的无机/有机杂化纳米粒子 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{-Au}$; 反胶束体系中制备的星型结构 $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 纳米棒; 具有选择性吸附和分离混合低碳脂肪醇和低碳氰分子的 $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 三维孔道结构; 总结了 POM 催化的八个典型工业化项目, 固体 POM 的三种催化作用类型及在催化过程中的几种反应场; 三明治结构的 $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{ZnW}(\text{Zn}_2\text{W}_9\text{O}_{34})]$ 活化 N_2O 分子及其对烯烃环氧化催化作用; $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 在 PEG 体系中的选择性氧化催化作用; 超临界 CO_2 体系中 POM 催化高收率合成环氧碳酸酯; 高活性 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}/\text{TiO}_2$ 纳米复合膜及其三维有序大孔材料光催化降解含氮有机染料等; 有机硅对 SiO_2 离子的表面修饰及其与取代型 POM 的界面配位键合状态; 浅析我国 POM 化学研究现状并提出几点展望。

关键词: 多金属氧酸盐 催化 绿色化学 纳米复合膜 界面配位
分类号: O611.4 O614

迄今, POM 化学经历百余年的发展历史, 经过众多科技工作者, 特别是化学家们的长期潜心研究, 合成与解析了许多新型结构的 POM, 其结构类型已远远超出了传统的 Keggin 和 Dawson 等经典结构; 组成元素从 Mo, W, V 等丰产元素已拓展到涵盖元素周期表的 70 几种; 以它们的强酸性和强氧化性为核心的性质研究不断深入; POM 的应用范围从主要的工业催化剂逐步扩展到材料、环境和生命科学与技术等现代各个学科领域。随着 POM 化学研究的不断深入以及同其它相关学科间的相互交叉与渗透, 无论在学术研究还是在实际应用领域均显示出极大的生命力。近年, 许多评述文章和专著已归纳和总结了 POM 研究领域中的主要成就^[1-9], 本文结合我们的近期研究工作, 主要总结与评述近一两年来国际上在该领域中取得的合成化学与催化化学方面的高水平研究成果, 旨在引起国内众多读者对 POM 化

学研究的兴趣, 吸引更多的科学工作者参与该领域的研究, 促进 POM 化学与其它相关学科间的交叉与融合, 提高我国 POM 化学研究水平, 使之在短时期内赶超国际先进水平。

1 POM 的主要性质及其应用领域

近年, 大量专业文献中广泛使用“Polyoxometalate”, 而很少使用“Poly acid”单词描述多金属氧酸盐(或多酸), 本文兼用“多酸”与“多金属氧酸盐”及其缩写形式“POM”。POM 是由简单含氧酸盐在一定 pH 条件下缩合脱水生成的, 仅由一种含氧酸盐缩合脱水得到的 POM 称为同多酸, 而由两种或两种以上含氧酸盐间缩合脱水生成的 POM 称为杂多酸。POM 的最经典的结构类型是 Keggin 结构和 Dawson 结构, 例如, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ (略去它们的结晶水) 等。受其化学组成及其独特的结构决定, 它们

收稿日期: 2002-10-18。收修改稿日期: 2003-01-07。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20071007, 20271007)。

* 通讯联系人。E-mail: huchw@nenu.edu.cn

第一作者: 胡长文, 男, 47 岁, 博士, 教授 (博士生导师); 研究方向: 无机化学与催化化学。

的主要化学性质是强酸性和强氧化性。其强酸性来源于它们的 Brønsted 酸。其中, $H_3PW_{12}O_{40}$ 及其铯盐 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 具有超强酸的酸强度, 特别是在非极性有机溶剂体系中其酸强度大于浓硫酸 ($H_0 \leq -13.16$)。因此, 作为“绿色”固体酸催化剂取代传统硫酸等液体酸用于催化有机合成反应是十分有前途的。其强氧化性起源于构成它们的多阴离子中具有最高氧化态的配位原子 W, Mo, V 等, 它们作为多电子受体, 在氧化还原催化反应中具有重要意义 ($E_{1/2} = 0.5(-1.0V \text{ vs SCE})$)^[10], 其还原态可被分子态 O_2 可逆的氧化到氧化态并保持其结构骨架不变。许多综述已系统阐述了它们在不同介质中的酸强度和氧化还原性^[1-5,7,9]。POM 的其它性质由于篇幅所限不做详细描述, 请参阅相关文献^[10]。

受 POM 的结构与性质决定, 它的应用领域主要是做催化剂(酸催化和氧化催化)。20 世纪 80 年代以来, 许多催化化学家涉足了 POM 的催化化学研究, 无论是从基础理论还是到工业化应用开发研究都已经取得了举世瞩目的成就(见本文第 3 部分)。此外, 根据相关专利报道, POM 在下述许多方面有着重要应用: 如, 抗肿瘤、抗艾滋病毒的无机药物、临床分析, 放射性废物处理, 分析化学和电化学(电极材料), 吸附与分离, 气体传感器, POM 膜, 织物染料, 电光学, 电容器, 导电聚合物或绝缘体及溶胶凝胶掺杂剂, 离子交换剂, 阻燃剂, 纸浆漂白剂, 食品化学等诸多领域^[10,11]。表明 POM 的应用研究领域已不局限于催化剂, 逐步发展成为包括化学、材料学、生物学及电子学等多学科交叉研究的热点。1966~1996 年 30 年间国际上多酸化学研究发展趋势(论文和专利数目统计结果见图 1)表明^[11], POM 化学已越来越引起人们的广泛关注, 已逐步展示出它的强大“科学魅力”。

2 POM 合成化学研究进展

合成化学是推动多酸化学发展的源泉和动力。常规合成方法与各种新合成方法的结合运用, 不断为 POM 化学注入了新的生机与活力。最近, Nyman 等人用通常的水热方法合成了 Keggin 型 $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$ 及其与 $[Ti_2O_2]^{4+}$ 连接构成的一维链状结构, 同时也得到了与 Keggin 结构相关的 $[H_2Si_4Nb_{16}O_{56}]^{14-}$ 簇(图 2)^[12]; 虽然前者并非全新结构, 后者尚未完全脱离传统的 Keggin 骨架, 但是, 配

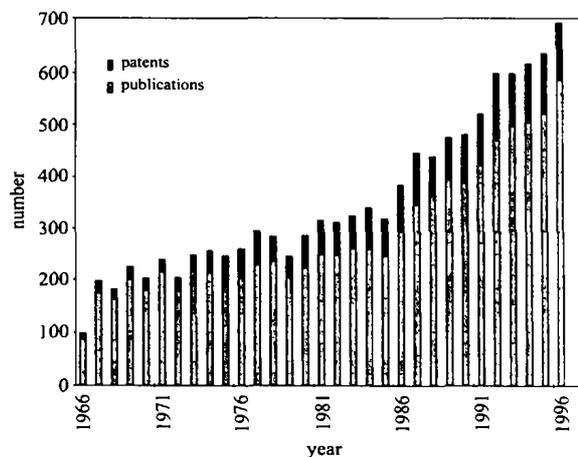


图 1 1966~1996 年国际多酸化学方面论文及专利数目统计结果

Fig. 1 Publication and patent growth on POMs since 1966 to 1996

Source: *Chemical Abstracts*

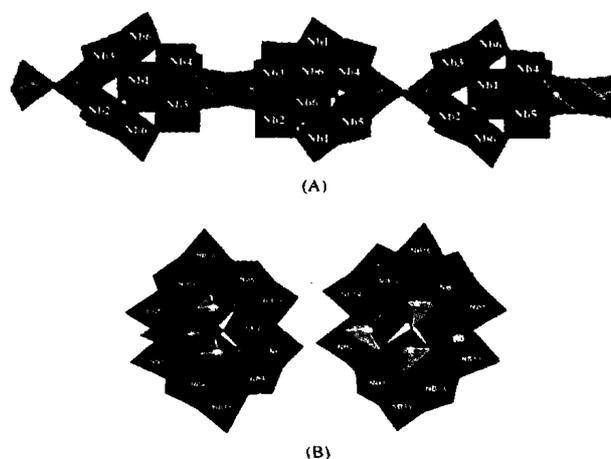


图 2 Keggin 型 $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$ 及其与 $[Ti_2O_2]^{4+}$ 连接构成的一维链状结构(A), 与 Keggin 结构相关的 $[H_2Si_4Nb_{16}O_{56}]^{14-}$ 簇(B)

Fig. 2 (A) View of the Keggin-type $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$ and $[Ti_2O_2]^{4+}$ chains; (B) two views of the $[H_2Si_4Nb_{16}O_{56}]^{14-}$ cluster

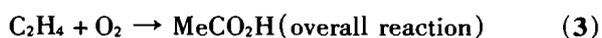
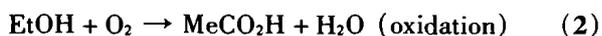
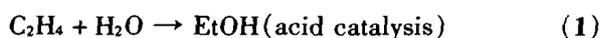
位(或称齿顶)原子全部是 Nb 的 Keggin 结构骨架则是全新的。此结果将预示, 以 PNb_{12} , $GeNb_{12}$ 等组合的 Keggin 结构也可能稳定存在。我国学者 Lu 等人同样在水热体系中, 合成了 Silverton 型多阴离子 $[GdMo_{12}O_{42}]^{9-}$ 及其由水合钆抗衡离子连接而成的三维网络结构^[13], 以稀土离子为杂原子的 Silverton 型杂多阴离子迄今是首例报道。Peng 等人把六钨酸阴

离子和含三重键的有机胺共扼分子通过 $\text{Mo}=\text{N}$ 键连接起来, 合成了无机-有机桥连共扼杂化分子^[14]。在此基础上, 它们又合成了 POM 和有机 π 共扼桥连接的无机-有机杂化分子亚铃^[15]: 位于两端的两个六钼酸同多阴离子球和一个含三重键及芳环的棒状结构的末端胺基通过 $\text{Mo}=\text{N}$ 键连接起来, 形成哑铃型无机-有机杂化分子。其中, 哑铃的柄可以分别由两个苯环和一个三重键以及由三个苯环和两个三重键形成的长度不同的共扼体系组成。这是非常有趣的无机-有机杂化分子体系(图 3)^[15]。Müller 在多年研究车轮型超大多钼氧簇基础上, 最近又成功的合成了具有蛋白质尺寸的 Mo_{368} 氧簇^[16], 以及在室温固相反应条件下得到了项链型多钼铁氧酸盐簇 $\text{Na}_2[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}^{\text{VI}})_5\}_{12}\{\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_{24}(\text{CH}_3\text{COO})_{20}\text{O}_{258}(\text{H}_2\text{O})_{84 \text{ or } 82}\} \cdot \text{ca. } 80 \text{ or } 150\text{H}_2\text{O}$ ^[17]; Yamase 等人用光化学合成方法也成功地合成了车轮型多钼氧酸盐簇 $[\text{Mo}_{142}\text{O}_{432}\text{H}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{58}]^{12-}$ ^[18]。这些新奇超大的多钼氧酸盐的成功制备, 极大地丰富和发展了多钼酸盐化学。最近, 我们成功地合成了 Waugh 型结构的十钼酸盐 $\text{Na}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 这是迄今解析的首例具有 Waugh 型结构的同多钼酸盐。Feng 等人在水热体系中合成了 V-P 系无机-有机杂化的螺旋结构 $[(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)]([\text{M}(4, 4'\text{-bpy})_2]^{2+} (\text{M} = \text{Co}, \text{Ni})$ ^[19]。Jacobson 等人报道了 Si-V 系的 $\text{Cs}_{10.5}[(\text{V}_{16}\text{O}_{40})(\text{Si}_{4.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{10})] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ^[20]。该化合物是由 $\text{V}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$ 四面体构成的六圆环将 $[\text{V}_{16}\text{Si}_4\text{O}_{46}]$ 球壳连接成的有趣的无限一维链状结构。Mizuno 等人合成了具有均匀孔道结构的

$\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 三维网络, 其结晶水分子可被低碳醇分子可逆取代, 作为吸附剂和分离剂, 可有效的吸附与分离混合醇中的甲醇, 乙醇及混合氰中的乙腈分子^[21]。Cabuil 等人通过利用 $[\text{POM}(\text{RSH})_2]^{4-}$ 的 $-\text{SH}$ 基团将二缺位 Keggin 结构的 $\gamma\text{-SiW}_{10}$ 键连于金纳米粒子周围, 制备了界面功能化了的 $\gamma\text{-SiW}_{10}\text{-Au}$ 无机/有机杂化纳米粒子^[22]; Zheng 等人利用反胶束方法在互不相容的水-有机溶剂中制备了星型纳米棒 $\text{-K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^[23]。这些结果对于开发功能性无机-有机纳米杂化材料具有理论和实际意义。

3 POM 催化化学研究进展

由于多酸具有确定的组成与结构及其在工业催化过程中的成功应用^[9], 吸引了各国催化学者。20 世纪 70 年代末 80 年代初, 国际上掀起了多酸催化的研究热潮, 特别是日本触媒科学与技术领域, 从学术界到产业界众多学者涉足 POM 研究领域, 极大地推动了 POM 催化科学与技术的发展。自 1972 年第一个 POM 催化丙烯水合直接制备异丙醇项目成功实现工业化以来, 又相继有 7 个 POM 催化的典型工业化项目已见文献报道(表 1), 其中几个已达到万吨级以上生产规模。这些重大成就在国际化学工业界产生一定影响, 被誉为 20 世纪国际先进生产工艺。从表 1 可见, 前七个项目全部是日本开发成功的专利技术, 并在日本的几个大的生产厂家相继实现了产业化。其中, 近年开发成功的由乙烯经由乙醇再进一步氧化生成乙酸[见反应式(1)~(3)], 以及再与乙烯反应合成乙酸乙酯的工艺是一个原子经济的先进绿色催化工艺。根据 1998 年的数据统计结果, 包括催化领域在内, 日本居国际十大 POM 专利占有国之首(图 4), 表明日本在 POM 科学与技术领域处于国际领先地位。第八个项目是东北师范大学研制成功的以 POM 取代硫酸催化剂由异丁烯和对甲酚在液相体系中烷基化合成抗氧剂 264 的绿色催化技术, 已在吉林、辽宁及河北等省投入工业化生产, 引起国内相关化工产业的关注。



在催化过程中, 固体 POM 催化剂具有不同于其它传统固体催化剂的独特行为。图 5 是 Misono 教授

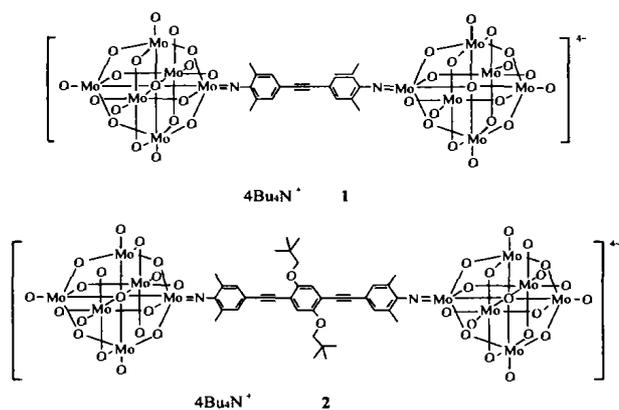


图 3 Mo_6 簇与有机共扼分子形成的杂化分子哑铃

Fig. 3 Two novel hybrid dumbbells 1 and 2, in which two POM (Mo_6 cluster) cages are linked through an extended π -conjugated organic bridge

表 1 POM 催化的工业化项目

Table 1 Commercialized project catalyzed by POM

No.	production	scale/kt/n	system	year	catalyst	plant
1	2-propanol	50	L	1972	$H_4SiW_{12}O_{40}$	Tokuyama soda
2	methacrylic acid	220	G-L	1982	Mo-V-POM	Mitsubishi
3	tert-butyl alcohol	5, 6	L	1984	$H_3PMO_{12}O_{40}$	Asahi kasei
4	butyl ketone-2	40	L	1985	POM	Dehigary
5	PTMG	2-3	L	1987	$H_3PW_{12}O_{40}$	Asahi Kasei
6	acetic acid	10	L	1997	$Pd(Te)-SiW_{12}O_{40}$	Showa Denko (Oita)
7	ethyl acetate	?	L	1997	ibid.	?
8	2, 6-di-tert-butyl-p-methyl phenol	1-2	L	1996	POM	Jilin, Liaoning, Hebei

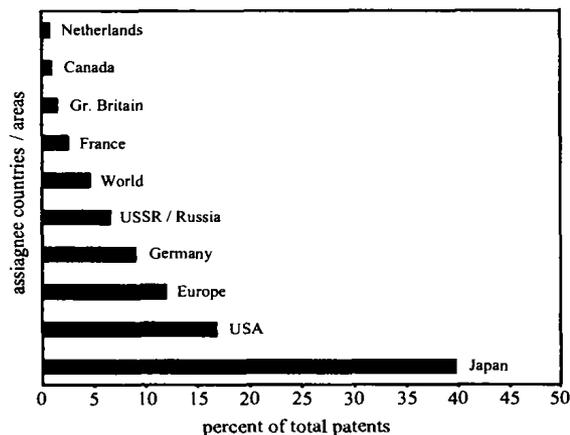


图 4 POM 化学领域中专利受理最多的十个国家/地区

Fig. 4 10 largest POM patent assignee countries/areas

Source: Chemical Abstracts

提出的固体 POM 的三种催化作用模型。其中 (a) 为表面型反应, 是所有固体催化剂共有特性; (b) 为假液相型反应 (体相型 I), 即反应物分子可以进入催化剂体相内部并发生反应; (c) 为体相型 II 反应, 反应物分子虽然不能直接进入体相内部, 但通过氧化还原载体 (e 和 H^+) 的扩散可与体相内部发生作用。体相型 I 和体相型 II 两种催化作用模型是固体

POM 催化剂固有特征, 该模型是近年 POM 催化科学研究领域中的重要成就之一, 已被众多 POM 催化学者广泛接受。在此基础上, Misono 教授进一步归纳总结了 POM 在液相催化过程中的几种反应场 (图 6) [10]。 (a) 为纯表面型反应, (b) 为假液相反应, (c) 为表面层反应, 即反应物分子在 POM 固体表面形成表面反应层; (d) 是 POM 全部溶解在反应液中, 形成均相反应体系的情况; (e) 为两液相反应体系, 催化剂溶解在其中的一相中, 催化反应发生在两液相界面交界处, 通常被称为相转移催化; (f) 是 POM 部分溶解于反应液中的情况, 根据反应物或催化剂的性质, 反应不仅在均相中进行, 还可能在固体 POM 表面或体相内部发生。

去年, 我国学者 Xi Zuwei 研究员及其合作者 [24], 巧妙地运用 Ventruello-Ishii POM 相转移催化剂 [25], 在 P-W 系催化体系中进行了丙稀环氧化合成环氧丙烷的研究。通过 H_2O_2 的作用, 使不溶形式的 POM 转化成可溶体系, 当 H_2O_2 消耗完后, POM 又转化成易于分离的沉淀, 通过催化剂的相转移控制反应, 使均相和非均相系两者的优点集中于一体。 H_2O_2 虽然被誉为绿色氧化剂, 但由于价格昂贵, 应用受到

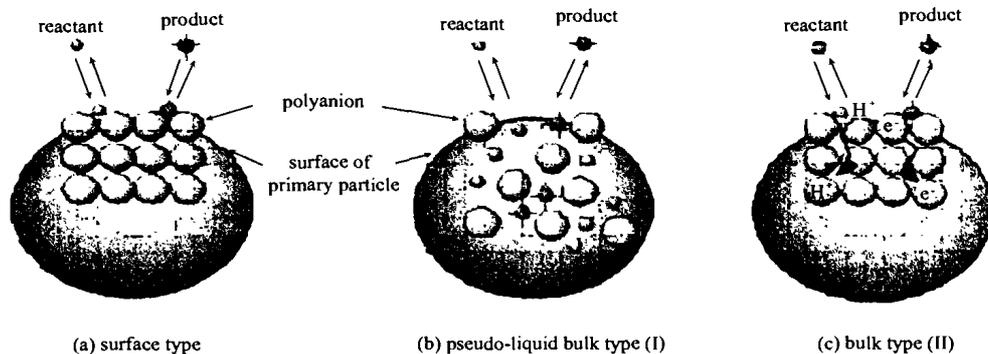


图 5 固体 POM 的三种催化作用模型

Fig. 5 Three types of catalysis for solid heteropoly compounds

(a) surface type; (b) pseudoliquid: bulk type (I), (c) bulk type (II)

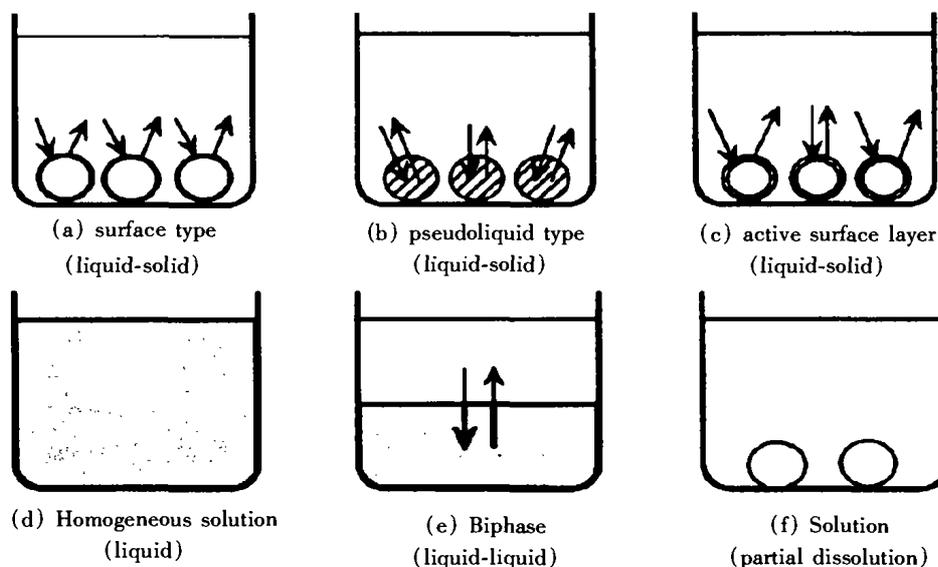


图 6 在液相体系中 POM 的几种反应场

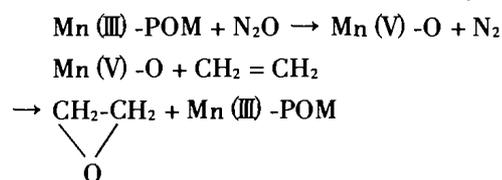
Fig. 6 Various reaction fields of POM catalysis in reaction systems containing a liquid phase

一定限制。他们将乙基蒽醌(EAQ)引入反应体系,通过 H_2 直接与其作用产生氢化乙基蒽醌(EAHQ),EAHQ 再和 O_2 作用被可逆的还原成 EAQ 的同时产生 H_2O_2 , H_2O_2 在 POM 存在下和丙烯作用生成环氧丙烷。总反应相当于 $H_2 + O_2 + \text{丙烯} \rightarrow \text{环氧丙烷} + \text{水}$ 。该反应具有高转化率($> 90\%$)和高环氧丙烷选择性($> 90\%$)、催化剂容易分离循环使用、无污染的绿色催化工艺等特点。

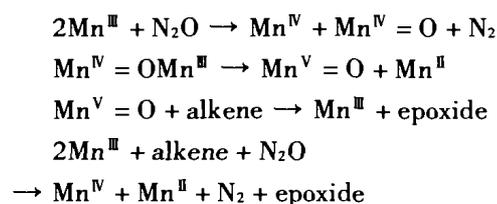
同样, Mizuno 等人以 $\gamma\text{-SiW}_{10}\{\text{Fe}^{3+}(\text{OH}_2)\}_2\text{O}_{38}^{6-}$ 为均相催化剂,使用分子态氧(O_2 , 1atm)为氧化剂,在温和条件下研究了各种烯烃的环氧化反应,得到了高转换数(TON = 1300 ~ 10000)和高选择性的环氧化产物(从 64% 到 98%)^[26]。Neumann 等人在 PEG 溶剂中使用 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 催化剂,研究了温和条件下包括醇的选择性氧化脱氢合成醛,环双烯的选择性氧化及其 Wacker 等反应,发现不仅催化活性和选择性高,而且催化剂和溶剂相可以循环使用^[27]。Neumann 等人^[28]又发现 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{ZnW}(\text{Zn}_2\text{W}_9\text{O}_{34})]$ 催化剂对 N_2O 具有活化作用并研究了它对烯烃环氧化催化作用,得到了较高选择性环氧化产物,其活化作用机理如 Scheme 1 所示: $Mn(\text{III})\text{-POM}$ 中 $Mn(\text{III})$ 首先被 N_2O 氧化成 $Mn(\text{V})\text{-O}$, 不稳定的 $Mn(\text{V})\text{-O}$ 中间体再氧化烯烃生成环氧化物,同时催化剂被还原为 $Mn(\text{III})\text{-POM}$; 此外, Neumann 等人也提出了如 Scheme 2 所示的活化 N_2O 的吸附机理。该反应的意义在于不

仅得到重要的环氧化产物,而且有效的利用和转化了有害气体 N_2O , 可谓两全其美的工艺路线。

Scheme 1: A direct activation of N_2O by $Mn(\text{III})\text{-POM}$



Scheme 2: A disproportionation mechanism for activation of N_2O



超临界 CO_2 体系中有有机化学品的绿色催化合成是近年来绿色化学研究领域中的热点课题之一^[29]。其中,从环氧丙烷和 CO_2 出发合成环氧碳酸酯是最有价值的反应。近年,文献报道了许多包括简单的无机盐,金属有机配合物等催化剂^[30-32]。这些催化剂大多含卤素,不符合绿色化学的要求。最近,我们首次将 POM 催化剂用于超临界 CO_2 体系,进行了以 CO_2 为溶剂的环氧丙烷和 CO_2 直接反应合成环氧碳酸酯的研究,得到高选择性($> 98\%$)和高收率($> 80\%$)的环氧碳酸酯,并研究了 CO_2 对 POM 的配位键合及其被活化的机制,该结果不仅具有科学

意义,而且是个具有产业化价值的绿色催化过程。POM 在均相体系中的光催化行为已有许多报道文献^[33,34]。但由于 POM 的水溶性,难以分离回收重复使用,实用化受到一定限制。近年,我们采用溶胶-凝胶技术将 POM 固载在非光活性载体 SiO₂ 的网络结构中,设计制备了不同孔结构尺寸的光活性催化材料,系统地研究了它们对水中难以被生物降解的各类有机污染物的光催化降解与矿化特性^[35-38]。最近,我们进一步研究了过渡金属单取代型 POM 与 SiO₂ 表面功能化了的 (Si-(CH₂)₃-NH₂) 配位键合状态,如图 7 所示,位于中心的大球代表 SiO₂ 粒子, POM 中的 Ni 与 -NH₂ 配位键合。并考察了这种界面配位键合状态下的 POM-Ni 对罗丹明 B 的光催化降解活性。在此基础上,我们使 POM 与光活性载体 TiO₂ 键合,制备了 XW₁₁O₃₉ⁿ⁻/TiO₂ 纳米复合膜及其三维有序大孔材料,发现它们对污水中含氮有机染料(刚果红)具有比母体 TiO₂ 高 1 倍的光催化降解活性。这种高的光催化活性来源于两种光活性组分 XW₁₁O₃₉ⁿ⁻ 与 TiO₂ 间的协同效应。TiO₂ 半导体在紫外光照射下,产生价带(h⁺)和导带(e⁻),POM 作为多电子授体接受导带电子,有效地阻止了 h⁺ 和 e⁻ 间的再结合,从而提高了光催化活性。这些研究结果不仅具有重要科学意义,而且在环境催化净化工业

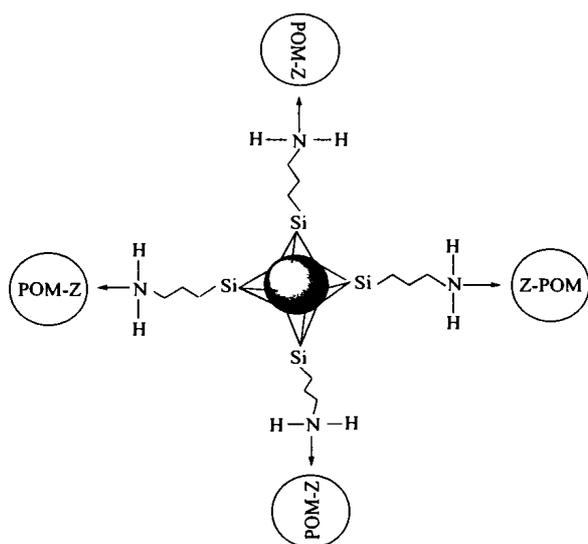


图 7 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 对 SiO₂ 粒子表面的修饰作用及其与 POM 的配位键合模型

Fig. 7 Modifying action of $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ to surface of SiO₂ particle and coordination model bonded with POM

污水方面正在逐步展示出它的重大实用价值。

4 我国 POM 化学研究现状与展望

目前,我国 POM 化学研究基础较好,研究队伍逐年扩大,根据 1998 年统计结果^[11],论文数量居国际前三位(图 8);连续几届在美国夏威夷召开的国际 POM 化学专题研讨会,中国都是发起国和主持国之一。这些表明我国 POM 化学研究在国际学术舞台上占有一席之地。但目前仍处于高水平成果数量不多的研究现状。鉴于上述状况,我们提出如下几点建议:(1)发挥我国丰产元素(Mo, W, V 等)的资源优势,开展丰产元素的合成化学,包括探索新方法、新手段、新结构方面的基础研究;(2)开发研制具有活化小分子(例如:CO₂, CO, H₂, O₂, NO₂, CH₄ 等)功能的无机催化新材料(包括无机膜、均匀孔结构固体酸和氧化型催化剂、过渡金属配合物等)和生物新材料(包括具有抗肿瘤和抗艾滋病毒活性的无机新药等),加速无机化学品的功能化、精细化及其在催化科学与生命科学等领域中的应用基础研究进程;(3)开展有关“绿色化学”研究领域中具有创新思想和重大应用前景的课题研究,特别是 POM 作为“绿色催化剂”在超临界流体 CO₂ 中的应用开发研究前景广阔;(4)加强 POM 化学与相关学科间的交叉与渗透,力争在与其它分支学科的交叉点上取得新突破。

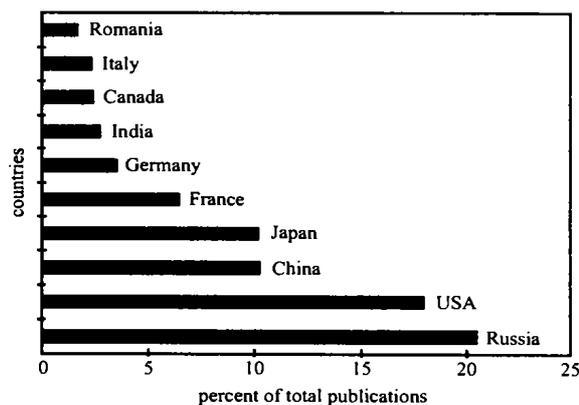


图 8 POM 化学领域发表论文数量最多的十个国家

Fig. 8 10 countries with the largest number of POM publications

Source: *Chemical Abstracts*

最后,愿广大化学工作者积极参与 POM 化学研究,让我们携手并肩,共创我国 21 世纪 POM 化学研究的辉煌未来!

参 考 文 献

- [1] (a) Kozhevnikov I. V., Matveen K. I. *Appl. Catal.*, **1983**, **5**, 135;
(b) Kozhevnikov I. V. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1995**, **37**, 311.
- [2] Pope M. T., Muller A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, **30**, 34.
- [3] (a) Misono M. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1987**, **29**, 269;
1988, **30**, 339;
(b) Misono M., Nojiri N. *Appl. Catal.*, **1990**, **64**, 1;
(c) Nojiri N., Misono M. *Appl. Catal.*, **1993**, **93**, 103.
- [4] (a) Okuhara T., Mizuno N., Misono M. *Adv. Catal.*, **1996**, **41**, 113;
(b) Okuhara T. et al *Appl. Catal. A*, **2001**, **222**, 63;
(c) Corma A. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 559;
(d) Okuhara T. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(10), 3641;
(e) Maksimov G. M. *Russ. Chem. Rev.*, **1995**, **64**, 445;
(f) Sano K., Uchida H., Wakabayashi S. *Catal. Surv. Jpn.*, **1999**, **3**, 55.
- [5] (a) Cavani F. *Catal. Today*, **1998**, **41**, 73;
(b) Hill C. L., Prosser-McCarthy C. M. *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, **143**, 407.
- [6] XU Lin(许林), HU Chang-Wen(胡长文), WANG En-Bo(王恩波) *Shiyou Huagong (Petro Chem. Technology)*, **1997**, **26**(90), 632.
- [7] HU Chang-Wen(胡长文), ZHEN Hui(甄慧), XU Lin(许林), WANG En-Bo(王恩波) *Fenzi Kexue Xuebao (J. Mol. Sci.)*, **1997**, **13**(1), 45.
- [8] (a) HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林), WANG En-Bo(王恩波) *Kexue Tongbao (Chin. Sci. Bull.)*, **1998**, **43**(12), 1234.
(b) XU Lin(许林), WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2), 218.
- [9] (a) WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林) *Introduction of Polyoxometalate Chemistry (多酸化学导论)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1998**;
(b) Hu C. W., Wang Y. H., Li Y. G., Wang E. B. *Chem. J. Internet.*, **2001**, **3**(6), 22.
- [10] Misono M. *Chem. Commun.*, **2001**, 1141.
- [11] Hill C. L. (Guest Editor) *Chem. Rev.*, **1998**, **98**(1), 1.
- [12] Nyman M., Bonhomme F., Alam T. M., Rodriguez M. A., Cherry B. R., Krumhansl J. L., Nenoff T. M., Sattler A. M. *Science*, **2002**, **297**, 996.
- [13] Wu C. D., Lu C. Z., Zhuang H. H., Huang J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**, 3836.
- [14] Xu B., Wei Y., Barnes C. L., Peng Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(12), 2290.
- [15] Lu M., Wei Y., Xu B., Cheung C. F. C., Peng Z., Powell D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(9), 1566.
- [16] Müller A., Beckmann E., Hartmut B., Schmidtman M., Dress A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(7), 1162.
- [17] Müller A., Das S. K., Talismanova M. O., Bögge H., Kögerler P., Schmidtman M., Talismanov S. S., Luban M., Krickemeyer E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(4), 579.
- [18] Yamase T., Prokop P. V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(3), 466.
- [19] Shi Z., Feng S. et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 2325.
- [20] Wang X., Liu L., Zhang G., Jacobson A. *J. Chem. Commun.*, **2001**, 2472.
- [21] Uchida S., Hashimoto M., Mizuno N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(15), 2814.
- [22] Mayer C. R., Neveu S., Cabuil V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(3), 501.
- [23] Zhang X. H., Xie S. Y., Jiang Z. Y., Zhou L. C., Xie Z. X., Huang R. B., Zheng L. S. *Chem. Commun.*, **2002**, 2032.
- [24] Xi Z., Zhou N., Sun Y., Li K. *Science*, **2001**, **292**, 1139.
- [25] (a) Venturello C., Alneri E., Ricci M. *J. Org. Chem.*, **1983**, **48**, 3831;
(b) Venturello C., D'Aloisio R., Bart J. C. J., Ricci M. *J. Mol. Catal.*, **1985**, **32**, 107;
(c) Ishii Y., Yamawaki Y., Ura T., Yamada H., Yoshida T., Ogawa M. *J. Org. Chem.*, **1988**, **53**, 3587.
- [26] Nishiyama Y., Nakagawa Y., Mizuno N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(19), 3639.
- [27] Haimov A., Neumann R. *Chem. Commun.*, **2002**, 876.
- [28] Ben-Daniel R., Weiner L., Neumann R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**, 8788.
- [29] Eissen M., Metzger J. O., Schmidt E., Schneidewind U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**, 414.
- [30] Yamaguchi K., Ebitani K., Yoshida T., Yoshida H., Kaneda K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 4526.
- [31] Yano T., Matsui H., Koike T., Ishiguro H., Fujihara H., Yoshihara M., Maeshima T. *Chem. Commun.*, **1997**, 1129.
- [32] Tu M., Davis R. J. *J. Catal.*, **2001**, **199**, 85.
- [33] Duncan D., Netz Cel T. L., Hill C. L. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 4640.
- [34] Jaynes B. S., Hill C. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**,

- 4704.
- [35] Guo Y. H., Wang Y. H., Hu C. W., Wang Y. H., Wang E. B. *Chem. Mater.*, **2000**, **11**(12), 3501.
- [36] Guo Y. H., Hu C. W., Wang X. L. et al *Chem. Mater.*, **2001**, **13**, 4058
- [37] Guo Y. H., Li D. F., Hu C. W., Wang Y. H., Wang E. B. *Appl. Catal. (B)*, **2001**, **30**(3~4), 337.
- [38] Guo Y. H., Hu C. W. et al *Appl. Catal. B*, **2002**, **36**(1), 9.

The Research Progress and Prospects in Polyoxometalate Chemistry

HU Chang-Wen^{*,1,2} HUANG Ru-Dan¹

(¹ Chemistry of Department, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² Institute of Polyoxometalate Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

On the basis of introduction of the properties and application fields of polyoxometalates (POMs), a review has been mainly given to the new development of POM chemistry at the aspects of synthesis and catalysis. The concrete contents mainly include: heteropolyoniobates, $K_{12}[Ti_2O_2][SiNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$, which contains one-dimensional (1D) chains constructed by $[Ti_2O_2]^{4+}$ and silicododecaniobate Keggin anions $[SiNb_{12}O_{40}]^{16-}$, and $Na_{14}[H_2Si_4Nb_{16}O_{56}] \cdot 45.5H_2O$, a new POM structure type, obtained by hydrothermal synthesis method, and Silverton type $[GdMo_{12}O_{42}]^{9-}$ polyanion and a novel 3D framework formed by Silverton type $[GdMo_{12}O_{42}]^{9-}$ anions and nine coordinated Gd^{III} cations; hybrid molecular dumbbells consisting of bridging POM clusters with an organic π -conjugated rod; an unusual mixed-valence $Mo^V-Mo^VI-Fe^{III}$ compound containing discrete $\{Mo^VI(Mo^VI)_5\}_{12}\{Mo^V_6Fe^{III}_{24}\}$ -type Keplerate clusters and their 1D linking by a novel type of solid-state reaction at room temperature to form chains (Necklace-type); synthesis of Mo_{368} cluster with a protein size; preparation of organic-inorganic nanoparticles $\gamma-SiW_{10}-Au$ bonded with organic -SH group; starlike nanostructures of POMs, $K_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ synthesized and assembled by an inverse microemulsion method; a breathing ionic crystal displaying selective binding of small alcohols and nitriles, $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$; activation of nitrous oxide and selective epoxidation of alkenes catalyzed by the manganese-substituted POM, $[Mn^{III}_2ZnW(Zn_2W_9O_{34})_2]^{10-}$; selective oxidative-catalysis of $H_2PV_2Mo_{10}O_{40}$ in the PEG system; POM-catalyzed synthesis of propylene oxide in supercritical carbon dioxide system; preparation of highly active nano-composite film and three-dimension order macropore materials, and their function on the photodegradation of nitrogen-containing dyes and other organic pollutants; modification of surface for silicon dioxide and its interfacial coordination state with substituted type POMs. In addition, eight typical industrialized projects involving POM catalysts, three catalyst types of solid POM and several reaction fields during catalysis processes are summarized. This paper also includes the analyses of researching actuality for POM chemistry in china and prospects for them.

Keywords: polyoxometalate catalysis green chemistry nano composite films interfacial coordination