

小分子还原态多金属氧酸盐的合成、结构与应用新进展

晏倩雯¹, 于卫东¹, 颜军^{1,2*}

1. 中南大学化学化工学院无机化学系, 长沙 410083;

2. 中南大学化学化工学院, 化学电源湖南省重点实验室, 长沙 410083

* 联系人, E-mail: yanjun@csu.edu.cn

2018-07-05 收稿, 2018-09-16 修回, 2018-09-17 接受, 2018-10-16 网络版发表

中组部“千人计划”青年项目和中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(2018zzts010)资助

摘要 从多金属氧酸盐被发现以来, 人们就已经知道它们可在氧化态和还原态间相互转化. 过去几十年的研究发现, 还原态的多酸结构多样, 额外注入的电子使其功能相对于完全氧化态的多酸分子更具特色. 该类簇合物已经展现出是一类具有独特且潜在应用的催化、电子和磁性性质的材料, 且其合成策略在不断完善. 本综述涵盖了这些还原物种的合成和基础应用, 强调了它们与完全氧化的多酸的区别和优势, 并介绍了数十种还原态的多酸小分子结构, 重点阐述了还原如何影响多酸的结构、功能和性能.

关键词 多金属氧酸盐, 还原, 单晶结构, 电子注入, 电化学, 磁性

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs)简称多酸, 是由无机含氧酸脱水缩合形成的一类多金属氧簇化合物. 广义上多酸分为同多酸和杂多酸两类, 虽然多酸结构多样, 且结构间可以进行多种化学转化, 但多酸组成都可以大致简化归类成数个 $\{MO_6\}$ ($M=V, Nb, Mo, W$)过渡金属氧八面体单元通过共顶点、共边、或者共面的排列组合^[1-3]. 金属氧化物框架结构的金属中心离子一般以最高价态存在于 $\{MO_6\}$ 八面体的中心, 且金属与氧之间以配位键进行连接. 经典多酸的结构特征为分子表层含有金属离子与端基氧配体之间的配位双键($M=O$), 该双键的存在导致多酸在反应中表现出Lewis碱性; 另一方面, 由于高价中心金属离子空d轨道的存在, 多酸表面也会含有一些Lewis酸性位点, 因此多酸的性质非常丰富^[4-6]. 在过去的几十年中, 多酸的相关研究已经广泛拓展到各个前沿领域, 在催化、生物技术、纳米技术、医药、大分子结晶学、电化学、材料科学和分子磁学等领域都已展示出了良好的应用前景^[7,8]. 在这些应用中,

很多都是基于多酸分子的氧化还原活性^[9].

多酸分子被还原后即可得到其还原态, 中心金属离子较高的氧化性让多酸具有额外容纳电子并保持原来结构不变的能力, 在得到1个或几个电子之后, 大部分的还原多酸体系通常会呈现出特征性的蓝色(基于金属中心的d-d跃迁和分子内电荷转移). 因此, 早期的还原态多酸又俗称“杂多蓝”^[10]. 多酸还原过程中所引入的电子既可以定域在某个确定的金属中心上, 也能受温度影响离域在还原态金属中心和与其通过桥氧配体连接的氧化态金属离子之间. 还原改变了多酸表面端氧上的电子密度, 进而影响多酸的配位能力, 使还原态多酸具有与完全氧化态杂多酸截然不同的理化性质. 新型还原态多酸的合成和性质研究, 对于多酸材料的发展与应用, 特别是多酸催化过程的明确具有非常重要的意义.

本文重点关注了近年来报道的新型还原态多酸的合成、分析、纳米自组装和潜在应用发展. 还原态多酸的研究历史悠久, 范围涉及非常广泛, 因此本文

引用格式: 晏倩雯, 于卫东, 颜军. 小分子还原态多金属氧酸盐的合成、结构与应用新进展. 科学通报, 2018, 63: 3296-3312

Yan Q W, Yu W D, Yan J. Recent progresses on synthesis, structures and applications of reduced polyoxometalates with low-nuclearity (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3296-3312, doi: 10.1360/N972018-00671

仅针对小分子还原态多酸最新研究动态展开讨论, {Mo₃₆₈}“蓝色柠檬”类的高簇合物没有包含在内; 类似地, 还原态多酸的无机有机杂化分子也没有涵盖, 读者可以参考其他相关最新的评论. 本文介绍的还原态的小分子按其结构包括含有钼/钨基同多酸、经典杂多酸、经典杂多酸的衍生构型、钒基杂多酸和其他新型结构等. 希望通过对小分子类还原态多酸合成与应用研究的整理和分析, 能够帮助我们理清其结构与性质之间的关联, 进一步拓展功能导向的分子设计合成理念. 在此基础上, 本文也特别展示了还原态多酸独特的优势, 重点分析了还原对多酸的结构、功能和性能的影响. 最后, 我们对未来还原态小分子的发展也提出了一些自己的理解和展望.

1 还原态多酸的合成策略与原则

多酸作为非常独特的复杂无机大分子体系, 其分子结构和功能的多样性已经得到了充分证明. 在设计构筑和合成相关功能分子的时候, 一般先要考虑的基本原则包含: (1) 体系中是否存在多样化的结构连接点; (2) 体系中的中间产物是否具有较高的焐值驱动其进一步缩聚; (3) 结构的构筑单元可否发生异构化, 且该过程能被某些合成因素调控; (4) 体系能否包裹其他金属离子中心; (5) 分子在自组装过程中能否产生带缺陷的结构; (6) 分子结构能使价电子离域或者固定. 在此基础上, 一般的多酸的合成过程相对简单, 最高价金属氧酸盐在酸化条件下相互缩聚, 随着pH的不断降低, 缩聚产物的核数不断升高. 杂多酸的合成就更复杂一些, 由于杂阴离子的引入, 其产物受到更多的实验合成参数的影响, 这些参数主要包含金属离子的种类和浓度、体系的酸度和酸的类型、杂阴离子的种类和浓度以及温度、溶剂等其他基本实验参数^[11].

针对还原态多酸的制备, 在常规合成的基础上还要考虑价电子在多酸上的注入. 根据多酸的氧化还原稳定性, 一般从结构上可以将其分为I、II和III型多酸^[12]. I型多酸阴离子中, 每个金属中心只含有1个末端氧配体; II型聚阴离子所有金属中心含有2个端氧配体; III型多酸是前两种情况的结合. 根据分子轨道理论, {MO₆}八面体结构中, 单端氧结构时含有可进一步容纳电子的 t_{2g} 非键轨道来发生可逆氧化还原; 而在双端氧情况下, 该轨道因已成键而不能接受电子. 因而, 理论上只有I和III型的多酸能经历可逆的

单电子氧化还原过程^[13]. 因此, 不同类型的还原态多酸的制备方法有显著区别. 常见的方法有三大类: 光化学还原、控制电位电解和化学氧化还原^[14-16]. 多酸的光化学还原研究体系相对较少, 主要针对得已经明确结构和已知具有较好光学活性的I型[Mo₇O₂₄]⁴⁻和II型[W₁₀O₃₂]⁴⁻. 多酸的控制电位电解则利用多酸的独特氧化还原稳定性, 主要针对第I和III类多酸, 精确控制其还原电位, 得到预期还原程度且结构明确的还原态多酸. 这样既能够预先控制杂多蓝的还原程度, 又不至于引入不必要的杂原子, 为后续分离带来了方便. 最常见的还原态多酸的合成还是化学还原直接合成. 在合成过程中, 常见的还原剂有金属单质, B₂H₆, NaBH₄, N₂H₄, NH₂OH, H₂S, SO₂, SO₃²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₃²⁻, SnCl₂, (NH₄)₂Fe^{II}(SO₄)₂·6H₂O, HCO₂H, EtOH, 抗坏血酸, 酒石酸, 硫脲, 对苯二酚和D-葡萄糖或蔗糖^[17]. 此外, 还有大量的还原态多酸都经过自组装机理尚不明确的“一锅法”制备得到: 在溶剂热的封闭和加压环境中, 溶液中芳香类有机物容易分解并还原体系中的多酸阴离子, 钨基还原态多酸在空气中会逐渐分解. 常见的氧化剂如氧气和双氧水都能将还原态多酸重新氧化. 加入额外的稳定剂也是还原态多酸制备过程中需要考虑的因素之一. 利用过渡金属离子的亲电性与还原态多酸进行配位并稳定这些簇合物已经成为最常见的还原态多酸的合成策略^[18]. 但水热合成方法的还原程度无法预先控制, 产物的溶解性也一般较差. 最后, 近年来还出现了一些新型的还原态多酸合成报道, 如微波辅助合成和化学氧化合成, 这些发现都拓展了多酸合成的新思路. 而伴随着体系中电子的注入, 不同的还原程度和方式都会衍生出新的化合物. 依据多酸自组装过程和还原位置的不同, 还原态多酸的制备过程中, 如图1所示, 多酸结构的变化可大致分为多酸骨架的离域还原、多酸骨架的定域还原、杂多酸的模板还原和还原重组四大类, 下面将根据不同多酸的结构和其还原历程分类进行介绍.

2 新还原态多酸的发现进展

2.1 同多酸的还原

还原态同多酸的研究主要基于钼基和钨基多酸, 根据金属骨架组成的成分和还原程度的不同, M^{VI}(M=Mo或W)到M^V骨架的离域还原和定域还原可以逐步

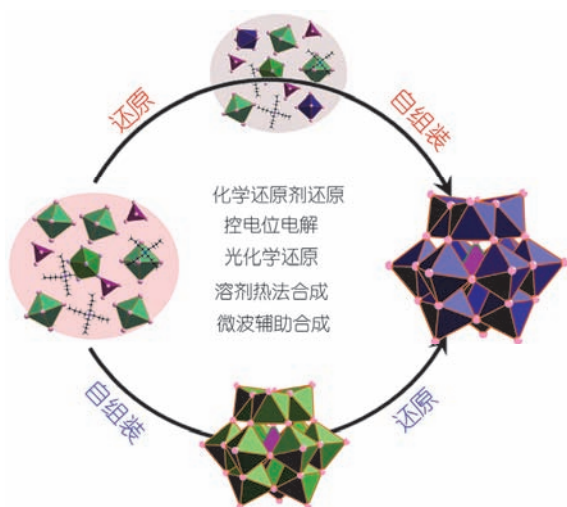


图1 (网络版彩色)还原态多酸的自组装过程和方法示意图
Figure 1 (Color online) Scheme of synthetic and self-assembly process of reduced polyoxometalate

发生。

在还原态钼基同多酸的报道中, I型Lindqvist结构的 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 能发生单电子可逆氧化还原过程, 而II型的 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的单电子还原则伴随着质子化的过程^[14,19]。通过用三亚乙基四胺和 N,N' -二环己基碳化二亚胺在乙腈中回流, 典型的II型POM化合物 α -八钼酸盐 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 被还原成交叉八钼酸盐 $[\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}]^{4-}$ ^[20]。 $[\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}]^{4-}$ 阴离子有一个与众不同的 $\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_8$ 立方烷状核心, 并且由于其形状而被称为 χ -八钼酸盐, 如图2(a)所示。用含有 MoO_4^{2-} 和连二亚硫酸盐的溶液处理质子化的六亚甲基四胺时则可以形成混合价阴离子 $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{52}]^{10-}$ 。溶液中大的有机阳离子阻止了金属-氧多面体聚集成稳定的球形

团簇, 反而得到具有与众不同的 $\{\text{Mo}_{16}\}$ 核心的阴离子。该还原自组装产物中含有4个 Mo^{V} 中心, 其中2个 Mo^{V}_2 对是中心对称的, 形成了骨架的定域还原, 如图2(b)所示^[21]。另一例经典的 MoO_4^{2-} 的还原自组装报道为 $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ 。如图2(c)所示, 该高度还原的混合价态同多酸, 其核心结构为 ε -Keggin $\{\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{40}\}$ 核, 该结构使阴离子表面氧配体更显碱性, 以致4个亲电 $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\}$ 单元可以聚集在一起, 并且 ε -Keggin笼的3.3 Å中心腔不仅可以封装2个 H^+ , 还可以封装 Na^+ , 从而形成 $[\text{NaMo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{7-}$ 阴离子^[22]。

在同多钨酸盐中, 十钨酸盐 $[\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 最稳定, 偏钨酸盐 $[\text{H}_2\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 最容易还原。十钨酸盐最多可接受 2e^- , 而偏钨酸盐最多可容纳 24e^- ^[23]。偏钨酸盐 $[\text{H}_2\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 呈现具有四面体空腔的 α -Keggin结构, $[\text{H}_2\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 在受控电位电解作用下被还原得到褐色络合物。其还原产物中, $\{\text{H}_8[\text{H}_2\text{W}^{\text{VI}}_6\text{W}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}]\}^{4-}$ ($n=6$), $\text{H}_{18}[\text{H}_2\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$ ($n=12$)和 $\{\text{H}_{36}[\text{HW}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{40}]\}^{5+}$ ($n=24$)是可分离的稳定固体。根据它们的光谱和电化学性质, 表明每个还原过程涉及 6e^- 和 6H^+ 的转移。十钨酸盐 $[\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 以其高光催化活性而闻名^[24]。 1e^- 还原配合物 $[\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{32}]^{5-}$ 通过在 N,N -二甲基甲酰胺中控制电位电解 $[\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 制备^[25]。 $[\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 长期的紫外线辐射导致形成质子化的 $1\text{e}^-[\text{HW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{32}]^{4-}$ 和 $2\text{e}^-[\text{H}_2\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_8\text{O}_{32}]^{4-}$ 还原物质。未质子化的 2e^- 还原 $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_8\text{O}_{32}]^{6-}$ 阴离子在没有质子介质的情况下进行受控电位电解来制备。电子顺磁共振波谱(EPR)和 ^{183}W -NMR谱表明 1e^- 和 2e^- 还原阴离子 $[\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{32}]^{5-}$ 和 $[\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_8\text{O}_{32}]^{6-}$ 在结构上与氧化物种类类似, 且它们

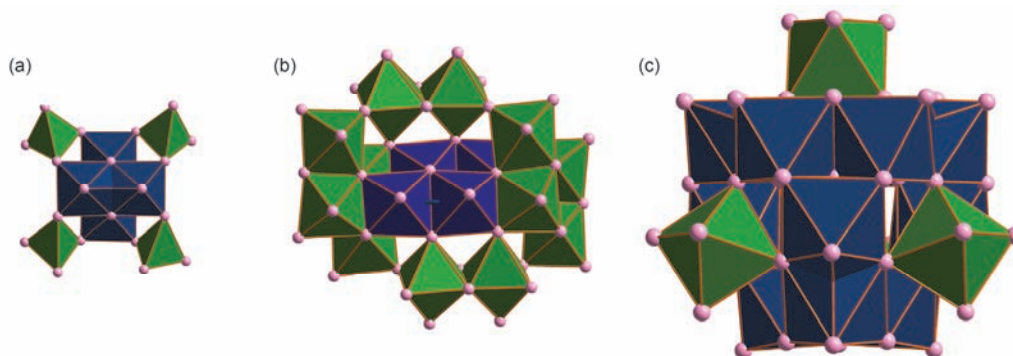


图2 (网络版彩色)三种还原态钼基同多酸结构模型。(a) $[\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}]^{4-}$; (b) $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{52}]^{10-}$; (c) $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$
Figure 2 (Color online) Three example of reduced isopolyoxometalate. (a) $[\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}]^{4-}$; (b) $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{52}]^{10-}$; (c) $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$

的额外电子主要位于赤道位置^[26]。

2.2 经典Keggin型杂多酸的还原

Keggin结构为最经典的杂多酸模型, 其还原行为也是研究最广泛的。考虑到氧配体的碱性, Keggin型钼基杂多酸的氧化还原行为与环境酸度密切相关^[27]。以 α -Keggin $[\text{SiMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 为例, 随着pH的升高, $[\text{SiMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 的前3个可逆 $2e^-$ 还原峰中的每一个都转移到更负的电位, 最终分裂成 $1e^-$ 还原峰^[28]。3次分裂分别发生在pH 2.4, 9.5和13, 使得人们可以分别观察到 $[\text{SiMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{SiMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$ 和 $[\text{SiMo}^{\text{V}}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ ^[29]。通常, 经典的 α -Keggin和 β -Keggin钼基杂多酸可以通过电化学方法或水热合成, 但是目前还原态 ε -Keggin结构仅能在有过渡金属离子如 Ni^{II} 或 Co^{II} 存在条件下, 通过水热反应合成^[30-32]。

Keggin结构型的钨基还原态多酸已经获得的结构模型主要包含 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}^{\text{V}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}$)。该类物质的制备方法主要为控制电位电解和溶剂热法^[33-36]。与钼基不同, 钨基还原态多酸阴离子的结构很大程度上与其氧化还原状态无关。例如, 在还原反应中 α - $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 和 α - $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{8-}$ 中的金属中心原子间距离非常相似^[37]。另外, 完全氧化的 α - $[\text{Al}^{\text{III}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 与还原态 α - $[\text{Al}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{6-}$ 之间进行快速的外层电子转移。在中性和弱酸性环境中, α - $[\text{Al}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{6-}$ 是稳定的。比较少见的是, 尽管带有较高负电荷, 但它对 Na^+ 亲和力低, 并且在 $1.8 < \text{pH} < 7.5$ 的范围内保持未被质子化, 使 α - $[\text{Al}^{\text{III}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 对的氧化还原电位与pH无关^[38]。而棕色阴离子 $[\text{SiW}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}]^{10-}$ 可以在酸性溶液中持续存在, 并且异构体的稳定性遵循 $\alpha > \beta > \gamma$ 的趋势。相比之下, $4e^-$ 还原阴离子 $[\text{SiW}^{\text{V}}_4\text{W}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}]^{8-}$ 在其 β -形

式中最稳定^[39]。单电子还原的Keggin结构, 一般电子会离域在整个骨架结构上的金属位点, 进一步还原将导致电子离域的范围降低。如 α - $[\text{PW}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, 它的2个蓝色电子局限于 $\{\text{W}_4\text{O}_{16}\}$ 结构单元内, 在这个单元内, 边共享和角共享的 $\{\text{WO}_6\}$ 八面体之间的电子转移导致最低三重态能量比单重态高得多。这种反铁磁耦合可以用来解释 $2e^-$ 还原的混合价Keggin离子的抗磁性, 并且也可以在其他富电子POM原型中起作用^[40]。

2.3 类Keggin型杂多酸的还原

经典Keggin阴离子的表面修饰可以改变整体阴离子的氧化还原性质。针对此类物质的还原, 目前研究较多的有多酸骨架结构发生改变的双帽型和四帽型掺杂类Keggin构型两大类。

双帽型类Keggin结构中, 帽位置的金属离子主要为 V^{IV} , 相关报道的钼基与钼钒混基结构中, $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}\}$ 单元盖住 α -Keggin结构的两侧导致骨架核心的不对称电荷分布和极化, 当过渡金属离子例如 Ni^{II} , Cu^{I} 和 Co^{II} 与外层氧配体配位结合时, 其对称性进一步降低^[41-48]。这些封闭的结构中, 配位点比未封端的物种具有更高的灵活性。以 $[\text{PMo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{5-}$ 为例, α -Keggin核心 $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}$ 在2个相对的凹坑中, 每1个凹坑处由 $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}\}$ 单元封端, 如图3所示。每个 V^{IV} 位点存在于畸变的三角锥形环境中, 顶点为端基氧, 其基面为 $\{\text{Mo}_4\text{O}_4\}$ 面的氧配体^[49]。另外, 密度泛函理论(DFT)计算表明金属位点具有8个价态d电子, 其中6个在3个对称的Mo轨道中, 另外2个以准简并线性组合的形式填充在V的3d轨道^[43]。

此外, Wells-Dawson钼基多酸 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}$ 与 $\text{NH}_4[\text{V}^{\text{VO}}_3]$ 的水热反应提供了 $[\text{PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{42}]^{5-}$, 另一种双胍基封端的Mo-V Keggin型衍生物与

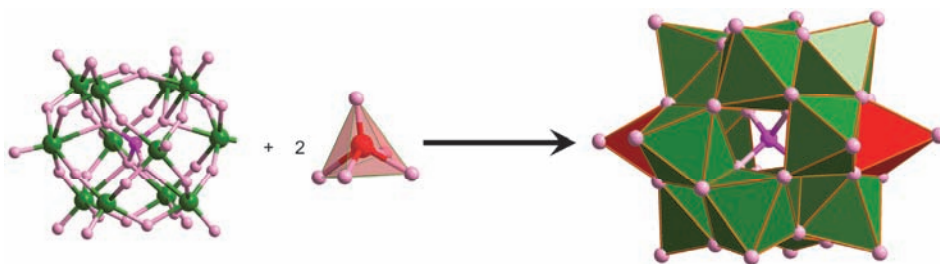


图3 (网络版彩色)双帽结构 $[\text{PMo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{5-}$ 的结构衍生示意图。Keggin结构先驱体用球棍模型显示; 帽 $\{\text{VO}_3\}$ 单元用多面体表示
Figure 3 (Color online) Structure presentation of bi-capped $[\text{PMo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{5-}$ and its building blocks. The Keggin building block was shown ball and stick mode and the capping part were shown in polyhedron mode

$[\text{PMo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{5-}$ 的结构类似^[50,51]. 双封顶Mo-V阴离子 $\{\text{XMo}^{\text{V/VI}}_8\text{V}^{\text{IV/V}}_4\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\}$ (X=P, V)的特征在于 α -Keggin核心包含由4个角共享 $\{\text{Mo}_2\text{VO}_3\}$ 三元组包围的中心 $\{\text{XO}_4\}$ 四面体, 每个元素包括2个 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体和1个 $\{\text{VO}_5\}$ 四角锥. $\{\text{XMo}^{\text{V/VI}}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\}$ (X=Si, P, Ge, As)化合物具有与前驱体Keggin $\{\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}\}$ 相似的氧化还原性质, 其中每个阴离子经历3个可逆的 $2e^-M$ 的还原^[44,45]. 在 $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}\}$ 帽的存在下产生的电势受到轻微干扰, 但对于帽本身并没有观察到氧化还原原波. 钨基双钒帽类Keggin结构的报道相对较少, 仅有两种已知的还原型双钒基封端的 $[\text{As}^{\text{V}}\text{W}^{\text{V}}_4\text{W}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{42}]^{7-}$ 和 $[\text{V}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]^{2-}$ ^[38,52].

除了钒帽之外, 钼和锑也可以占据双帽取代的位置. 当氧硫代络合物 $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$ 与HCl溶液, Na_2SiO_3 和 $[\text{NMe}_4]\text{OH}$ 在水热条件下结合时, 得到了包含2个多面体的多氧阴离子 $[\text{SiMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{44}]^{4-}$, 每个多面体都以 $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}$ 单位封顶^[53]. 2个封端基团共享2个 $\mu_2\text{-O}^{2-}$ 桥连配体, 将2个多面体连接在一起. 当反应在高温和低pH下进行, 获得推定的带有2个 $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2\}$ 封端单元的 $5e^-$ 还原的Keggin结构, 这是一种二聚化产生 $[\text{Si}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{14}\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{84}(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ 的富电子物质. 类似地, 阴离子 $[\text{AlMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2)]^{5-}$ 和 $[(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{O}_{35}(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O})_2]^-$ 也是双帽Keggin结构^[54,55]. 类Keggin型的聚阴离子的帽端可以被认为是充当路易斯碱的 $4e^-$ 还原配合物 $\{\text{XMo}^{\text{IV}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}\}$ 和路易斯酸 $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}$ 之间的稳定共价相互作用. 双帽Sb-Keggin阴离子 $[\text{PMo}^{\text{V}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{O}_{40}]^{2-}$ 也可以在水热条件下由含有 Sb_2O_3 , $[\text{NH}_4]_6[\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]$, H_3PO_4 , 1,2-二氨基乙烷和 H_2O 的混合物合成, 或在 SbCl_3 存在下用Na/Hg汞齐还原 $[\text{NnBu}_4]_3[\text{PMo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{40}]$ 得到^[56-58].

与双帽基还原Keggin体系的例子相比, 已知的四帽还原态多酸仅在一般的混合Mo/V体系中^[36,59-66]. 这些化合物通常在水热条件下合成, 其中 $\text{NH}_4[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3]$ 和杂多酸 $\text{H}_3\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ (X=P, As)是常见的起始材料. 使用 $\text{NH}_4[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_3]$ 将Keggin转化为类Keggin结构可增加表面O原子上的负电荷密度, 使所得加合物为更具反应性的POM阴离子. 如图4所示, $[(\text{PO}_4)\text{Mo}^{\text{V/VI}}_8\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{40}]^{n-}$ 形式的配合物具有基于 α -Keggin $[(\text{PO}_4)\text{Mo}^{\text{V/VI}}_8\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{36}]^{n-}$ 原型的结构和4个额外的末端 $\{\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ 单位. 一般来说, 四帽型结构中各自在主腔

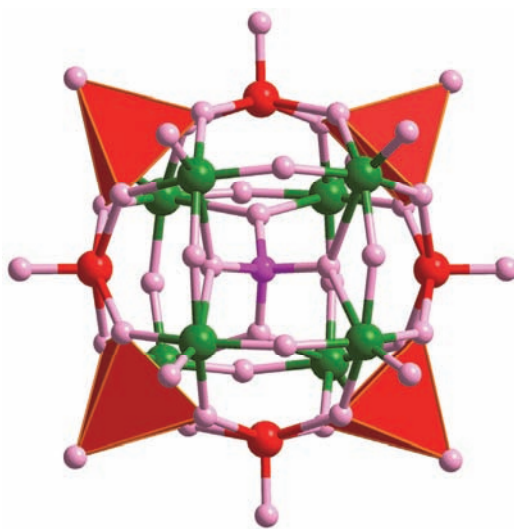


图4 (网络版彩色)四帽结构 $[(\text{PO}_4)\text{Mo}^{\text{V/VI}}_8\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{40}]^{n-}$ 结构示意图. Keggin前驱体结构用球棍模型展示, $\{\text{VO}_5\}$ 帽单元用多面体显示

Figure 4 (Color online) Presentation of tetra-capped Keggin structure $[(\text{PO}_4)\text{Mo}^{\text{V/VI}}_8\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{40}]^{n-}$. The Keggin unit was shown in ball and stick mode and the capping part were shown in polyhedron mode

内具有畸变且无序的 $\{\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4\}$ (X=P, V, As)四面体, 其周围是八面体Mo离子. V^{IV} 中心存在于扭曲的 $\{\text{VO}_5\}$ 四角锥中, 每个锥体与2个相邻的锥体共享边, 形成1个中心带, 在它上方和下方存在2个 $\{\text{Mo}_4\text{O}_{18}\}$ 环. 此时, Mo和V氧化态与它们的配位几何形状一致, 并通过键价计算来确定. 这些簇与 Co^{II} , Ni^{II} 或 Cu^{II} 通过末端 $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}\}$ 组中的氧配体配位这些离子来形成配合物^[63,67]. 这种结构与之前讨论的过渡金属多酸加合物的实例相反, 其中多酸通过其(表面弱碱性)桥接氧配体作为多齿供体. 与其金属的最高氧化态相比, 络合物 $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_4]^{5-}$ 被还原10多个 e^- . DFT计算表明, 这10个 e^- 中, $6e^-$ 在中心带上离域, 其余 $4e^-$ 在Mo中心上离域^[68].

2.4 Dawson型杂多酸的还原

到目前为止, 已经报道的还原态结构中包含了数个钼基Dawson结构, 研究主要集中在1~6个电子的还原过程. 在乙腈中 $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的 $1e^-$ 和 $2e^-$ 还原分别产生 $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{62}]^{7-}$ 和 $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{62}]^{8-}$, 产物产生特征EPR和 ^{31}P -NMR谱^[69]. EPR g 值的大小表明 Mo^{4d} 电子或者是离域的, 或者是在 $1e^-$ 和 $2e^-$ 还原配合物的镜面相关的赤道钼中心对之间快速跳跃. 类似的还原磷酸盐 $[\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$ 也是已知的, 但它们主要作为结构构筑单元被发现, 表面需要与

过渡金属离子(如 Cu^{II})配位才能稳定存在^[70]。继续向Dawson结构中注入2个或更多电子使物种被分成金属离子的加合物或质子化形式,且具有高度碱性。尽管注入的电子经常高度离域,但仍存在这种碱性,如 1e^- 还原型 $[\text{S}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{62}]^{5-}$,在77~253 K温度范围内EPR线宽趋势与价电子分子内热致离域表现出一致性^[71]。在MeCN中用 PPh_3 处理的氧化母体 $[\text{S}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ 得到 4e^- 还原的 α -Wells-Dawson化合物 $[\text{H}_3\text{S}_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{62}]^{5-}$,与母体相比赤道带中角共享的 MoO_6 单元之间 Mo-Mo 距离较长,阴离子两半球之间的 Mo-O-Mo 距离较短^[72]。

早期钨基还原态Dawson结构的还原行为研究主要集中在经典 $[\text{P}_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$,且性质上与同类型钼基多酸相似。另外,一些独特的强氧化性的阴离子也能被包裹在 $\{\text{M}_{18}\text{O}_{54}\}$ 骨架中,如 $[\text{Cl}_2\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{62}]^{3-}$,它在HCl溶液的存在下通过 WO_4^{2-} 的UV照射来制备,是目前唯一一种在核心处包含 ClO_4^- 的杂多酸^[73]。这种还原的钨高氯酸盐与 W^{V} 的粉末EPR谱一致,并且在高于100 K的温度下解析的超精细结合表明热激活的电子跃迁导致整个复合物上的自旋离域。2006年,Cronin课题组^[74]开始将 $\{\text{XO}_6\}$ ($\text{X}=\text{W}, \text{Te}, \text{I}$)八面体模板包裹进 $\{\text{M}_{18}\text{O}_{54}\}$ 中,并系统研究了该类阴离子的氧化还原行为。如图5所示,该类阴离子的还原过程与中心阴离子模板紧密相关。 $[\text{H}_3\text{I}^{\text{VII}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的单电子还原时,电子注入到 W^{VI} 上形成 W^{V} ,然后发生分子内电荷转移, I^{VII} 被还原成 I^{VI} ,产生了新的无机自由基离子。当中心模板为 WO_6^{6-} 时,其还原过程与另外2例明显不同,EPR实验数据和理论计算均显示,

1e^- 的还原离域在了 $\{\text{M}_{18}\text{O}_{54}\}$ 的金属中心上^[75,76]。以 IO_6^{5-} 和 WO_4^{2-} 为原料,加入三乙醇胺为还原剂时,得到了 2e^- 还原的Dawson结构 $[\text{H}_4\text{I}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{7-}$ ^[77]。 IO_6^{5-} 被还原成 IO_3^- 模板,所有的 W^{VI} 均以最高价态存在于结构中。类似的 $[\text{H}_4\text{Te}^{\text{VI}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 单电子还原也得到了 $[\text{H}_4\text{Te}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{7-}$,进一步地选择性还原使 TeO_6^{6-} 转变成 TeO_3^{2-} 。模板的原位还原使多酸的结构产生改变,被质子化的同时失去了2个水分子并形成了 $[\text{H}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{60}]^{6-}$ ^[78]。

2.5 类Dawson型杂多酸的还原

以 XO_3 三方锥中心为模板,一系列的类似Dawson结构的还原态钼基多酸被报道。与 $[\text{H}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{60}]^{6-}$ 结构类似的 α - $[(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}]^{6-}$ 中的模板 SO_3^{2-} 和三乙醇胺是该阴离子合成中的还原剂,但电子注入在钼基金属氧化物骨架上^[79]。在 $\text{pH} \geq 4$ 的水性介质中, α - $[(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}]^{6-}$ 的循环伏安图证明了两个部分分解的氧化反应分别产生五价和四价阴离子。 α - $[(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$ 比 β -型稍容易还原,并且能在长时间内观察到水溶液中的 $\beta \rightarrow \alpha$ 异构化,与 α 态中热力学最稳定的还原态一致^[80,81]。而在乙腈溶液中, β - $[(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$ 即使在两次连续的 1e^- 还原之后也保留 β -形式。

以 SO_3^{2-} 为模板,一例少见的类似 α - $[(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$ 的 $[(\text{SO}_3)\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{V}^{\text{V}}_5\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{52}]^{7-}$ 混金属中心已被发现,有7个Mo金属中心被V取代^[82]。反应混合物中过量 SO_3^{2-} 作为将2个 V^{V} 中心还原成 V^{IV} 氧化态的还原剂。扭曲的蛋形产物包含2个不同的半球。如图6所示,在结构的上半球,3个边缘共享的 MoO_6 八面体形成了帽,其通过交替的 VO_4 四面体和 MoO_6 八面体的顶点连接到带。底部半球中的 $\{\text{M}_6\}$ 带由3组边共享的 MoO_6/VO_6 八面体组成,以3个 Mo-O-V 部分形成环的方式连接。群集底部的 $\{\text{M}_3\}$ 帽包含1个V和2个Mo中心。

2002年,发现了第1例以混合阴离子为模板的还原态多酸,即含有硼磷酸混合模板的还原多酸 $[\text{B}_2\text{P}_8\text{Mo}^{\text{V}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{59}(\text{OH})_3]^{8-}$ 。其结构与 α -Wells-Dawson阴离子 $[\text{P}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的结构非常接近,它含有2个由3个共享的O原子共同组成的 $[\text{BP}_4\text{Mo}_6\text{O}_{31}\text{H}_{1.5}]^{4-}$ 半球^[83]。每个半球的1个 PO_4^{3-} 位于中心带附近,其他6个 PO_4^{3-} 作为POM笼的一部分,与2个边共享 MoO_6 八面体和1个 BO_4 四面体的顶点共享2个至高点。每个半

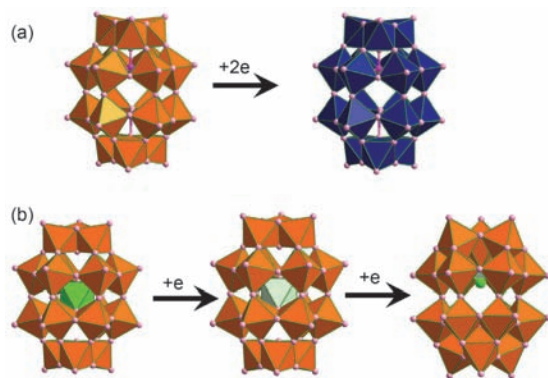


图5 (网络版彩色) $[\text{P}_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (a)和 $[\text{H}_4\text{Te}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (b)的还原电子注入位置示意图

Figure 5 (Color online) Presentation of reduction process of classic Dawson cluster $[\text{P}_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (a) and $[\text{H}_4\text{Te}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (b)

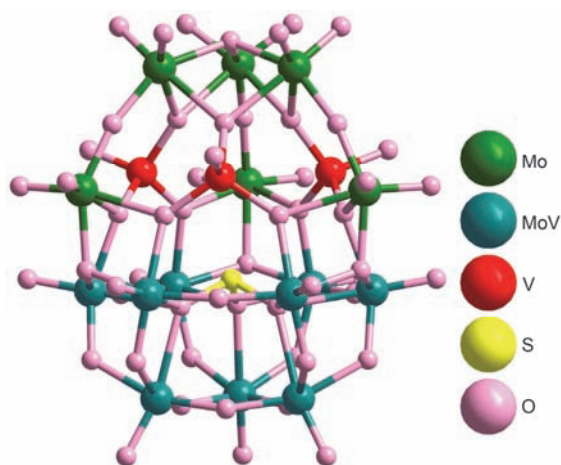


图6 (网络版彩色) $[(\text{SO}_3)\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{V}^{\text{V}}_5\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{52}]^{7-}$ 阴离子的球棍结构模型示意图

Figure 6 (Color online) Structure presentation of $[(\text{SO}_3)\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{V}^{\text{V}}_5\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{52}]^{7-}$

球包含1个 BO_4 单元,其顶点由1个内部 PO_4^{3-} 单元和3个外部 PO_4^{3-} 离子共享.八价阴离子的磁性测量结果表明,其中只有1个电子是不配对的,因此Mo原子上的5个电子在该簇上离域,其中4个配对.

类似地,钨基多酸也能形成类Dawson结构.其在水溶液中能形成 $[(\text{SO}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_2]^{8-}$ 结构,如图7所示.该结构可以用阳离子交换的策略进行化学重组装后还原,得到 $\alpha\text{-}[(\text{SO}_3)_2\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{54}]^{5-}$,其有1个离域电子并且可以作为 NnPr_4^+ 盐分离出来^[84]. CV表明 $\alpha\text{-}[(\text{SO}_3)_2\text{W}_{18}\text{O}_{54}]^{4-/5-}$ 的过程是可逆的,并且认为 SO_3^{2-} 配体在这种情况下不经历氧化还原.在高温(400℃)下, $[(\text{SO}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_2]^{8-}$ 簇中的2个封装的 SO_3^{2-} 模板可以充当嵌入还原剂,与2个氧代配体偶联并同时还原4个 W^{VI} 中心^[85].因此,该八价阴离子被

称为“特洛伊木马”,可用于热引发还原制备还原态的Dawson结构 $\alpha\text{-}[(\text{SO}_4)_2\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}]^{6-}$.

其他类型模板也能被包裹后形成类Dawson结构,但相关还原行为研究较少.三角双锥模板 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 被包裹在 $\{\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}\}$ 骨架中形成 $[(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$ 就是其中1例.该分子的电解还原分别产生绿色 1e^- 还原物质 $[(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{54}]^{5-}$ 或蓝色 2e^- 还原物质 $[(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\text{O}_{54}]^{6-}$ ^[86].

2.6 其他类型的还原态多酸

将 MoO_4^{2-} 或 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 还原至少 2e^- 得到的一些混合价钼酸盐采取篮状的原型 $[\text{M}\subset\text{P}_6\text{Mo}^{\text{V/VI}}_{18}\text{O}_{73}]^{n-}$ (M =碱金属; $\subset$ 表示共价结合的金属),如图8所示.已经报道了数十种被还原 2e^- 和 6e^- 的还原篮状非经典多氧阴离子的单晶X射线结构.所有篮状POM都通过水热合成获得,使用 K^+ 或碱土金属阳离子如 Ca^{2+} , Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 作为模板和稳定剂^[87-97].篮状聚氧阴离子由2部分组成: $\{\text{P}_2\text{Mo}_4\text{O}_{27}\}$ “手柄”和 $\{\text{P}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{46}\}$ “主体”.主体的 $\{\text{P}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{46}\}$ 部分是Wells-Dawson阴离子 $[\text{P}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的四缺位衍生物,其中4个“腰部”的 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体已被去除,使得14个Mo中心中只有1个末端双键O原子,可以发生可逆的氧化还原过程. $\{\text{P}_2\text{Mo}_4\text{O}_{27}\}$ 上部是篮子的手柄并且包含4个 $\{\text{PO}_4\}$ 四面体和4个 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体,每个Mo中心具有2个末端氧代配体. $\{\text{P}_2\text{Mo}_4\text{O}_{27}\}$ 和 $\{\text{P}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{46}\}$ 篮体通过边共享和角共享多面体连接在一起,整个簇具有 C_{2v} 对称性.连接 $\{\text{P}_2\text{Mo}_4\text{O}_{27}\}$ 和 $\{\text{P}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{46}\}$ 的Mo-O键相对于经典的Wells-Dawson阴离子中的键更长一些,因而2个部分的9个O原子围绕成大的孔隙体积并且可以容纳碱金属或碱土金属离子.

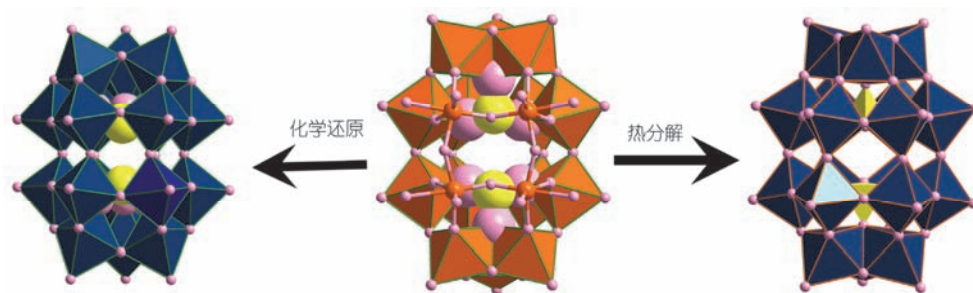


图7 (网络版彩色) $[(\text{SO}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_2]^{8-}$ 的分子重组装示意图. $[(\text{SO}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_2]^{8-}$ 用球棍多面体混合模型展示, SO_3^{2-} 用空间堆积图表示, SO_4^{2-} 用四面体表示,金属氧化物骨架用多面体表示

Figure 7 (Color online) Presentation of the re-assembly process of $[(\text{SO}_3)_2\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_2]^{8-}$ under different condition. SO_3^{2-} was shown in space filling mode and SO_4^{2-} was shown in tetrahedron. The polyoxometalate frameworks were shown in polyhedron

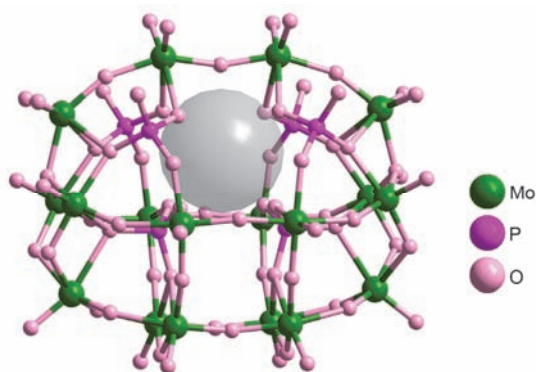


图8 (网络版彩色)[MCP₆Mo^{V/VI}₁₈O₇₃]ⁿ⁻的球棍结构模型示意图, 其中碱土金属离子填充位置用填充模型显示

Figure 8 (Color online) Structure presentation of [MCP₆Mo^{V/VI}₁₈O₇₃]ⁿ⁻, and the guest was shown in space filling mode

最近, 微波辅助合成法也被引用到了还原态多酸的合成中, 本课题组^[98]使用HPO₃²⁻为模板, 采用微波加热得到了常规条件无法合成的新化合物[(HPO₃)₆Mo₂₁O₆₀(H₂O)₄]⁸⁻。如图9所示, 微波加热改变了多酸的还原自组装模式, 常规加热方法仅能得到Keggin结构。所发现的新化合物为少见的层状结构: 上半部分为1个三缺位的类Dawson结构, 且缺位部分被3个[HPO₃]²⁻所占据, 有2个电子部分离域在这个构筑单元的金属中心上; 下半部分为1个以[HPO₃]²⁻为中心模板的{Mo₆P}结构, 该部分未含有还原电子。

2.7 钒基杂多酸的还原

还原态钒基杂多酸的制备直接使用V^{IV}金属离子前驱体。混合价钒基多阴离子结构多样, 金属离子采用从四面体{V^VO₄}到四角锥体{V^{IV}O₅/V^VO₅}和八面体{V^{IV}O₆/V^VO₆}的一系列配位几何形状。通过氧配体连接{O₄V=O}正方棱锥得到{V^{IV}₁₈O₄₂}和{V^{IV/V}₁₅O₃₆}

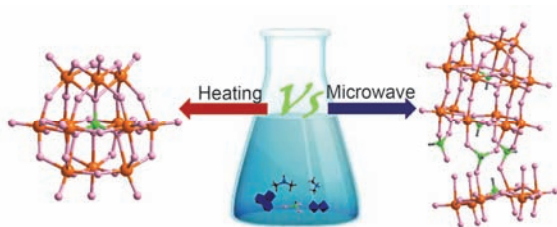


图9 (网络版彩色)微波辅助合成所导致的多酸自组装差异结构示意图

Figure 9 (Color online) Scheme of self-assembly difference caused by microwave irradiation

等一系列具有有趣几何形状的超分子主客体复合物^[99~101]。在这些配合物中的V^{VI}中心通过氧桥发生非常强烈的反铁磁耦合, 使整体阴离子展现出非常丰富的磁学性质^[102]。通过在钒基多酸中引入非磁性阴离子模板可以简化磁性分子模型, 相关多酸已有报道^[103]。用于小客体的阴离子主体具有近似球形{V₁₈O₄₂}壳的多钒酸盐簇, 可以在相对温和的条件和惰性气氛下合成。{V₁₈O₄₂}壳可以存在于畸变菱形八面体或伪八面体几何形状中, 如图10(a)所示。{V₁₈O₄₂}可以看作是一个放大的Keggin离子, 其中菱形八面体的所有正方形平面都被24个内壳μ₃-O²⁻配体跨越, 而这些配体又被{VO}单元覆盖。球形{V₁₈O₄₂}容器可容纳小客体, 如H₂O, 卤化物, HCO₂⁻或NO₂⁻。此外, 封装还取决于pH。在高碱性介质(pH 14)中, 只有H₂O能被封装; 而在较低pH时, 阴离子物质优先被封装^[104,105]。含有杂原子的{V₁₈O₄₂}衍生物主要包括3种形式{X_{2x}V_{18-x}O₄₂} (x=2, 3, 4)。如图10(c)所示, x=3的物质包括[As^{III}₆V^{IV}₁₅O₄₂(H₂O)]⁶⁻和其他{X₆V₁₅} (X=Sb, Ge, Si衍生物, 每个衍生物具有晶体D₃对称性, 并且由15个扭曲的VO₅四方锥体和6个XO₃三角锥体组成)^[106~109]。15个VO₅锥体通过顶点和边相互连接, 但仅通过顶点连接到XO₃组。2个相邻的XO₃基团通过羰基桥连接并一起形成手柄状的X₂O₅部分。簇的结构由夹在2个层之间的V₃X₆O₂₈核心组成, 其中

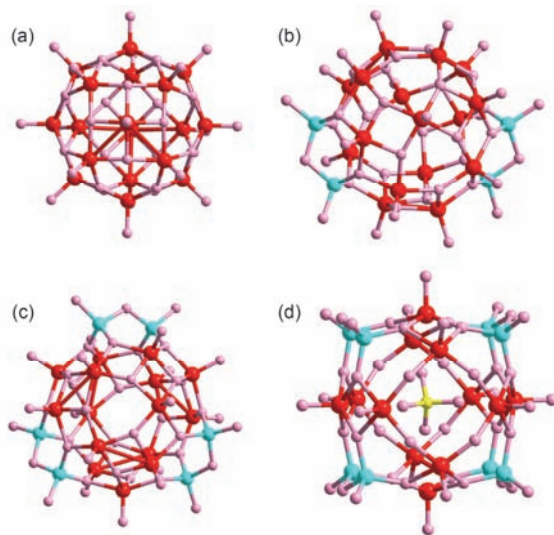


图10 (网络版彩色){V₁₈O₄₂}及其衍生的还原态钒基杂多酸的球棍结构模型示意图

Figure 10 (Color online) Presentation of {V₁₈O₄₂} type structure and its heteropolyvanadate derivatives

包含6个角共享和边共享的 VO_5 四方锥体. 相反, 当原型 $\{\text{X}_{2x}\text{V}_{18-x}\text{O}_{42}\}$ 用 $x=2$ 或 4 表示时, 分别为 $\{\text{X}_4\text{V}_{16}\}$ 或 $\{\text{X}_8\text{V}_{14}\}$ 簇($\text{X}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Ge}, \text{Si}$)(图10(b)和(d))^[110-116]. 理论上说, 这些结构可以使用与 $\{\text{V}_{15}\text{X}_6\}$ 相同的原则构筑, 因此可用2个 X_2O_5 组代替2个对角的 VO_5 四方锥体.

3 还原态多酸的应用

3.1 催化性质

钨基还原态多酸具有很高的热稳定性和光稳定性, 是一类可靠的催化剂, 并且它们可以很容易地通过光和电转化为活性形式. Hill课题组^[15,117,118]最早利用多钨酸盐对有机底物如烷烃、烯烃、醇类和胺类等进行光催化反应. 此类反应利用 $\{\text{W}_{10}\text{O}_{32}\}$ 的可逆还原的电势位置进行催化反应. 相关机理研究表明, 活性物质是 1e^- 还原配合物 $[\text{HW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{32}]^{4-}$, 它与 O_2 定量反应形成 H_2O_2 和/或有机氢过氧化物, 进而氧化底物^[119,120]. 2007年, Abruña课题组^[121]报道的 24e^- 还原的 $[\text{H}_2\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{30-}$ 是一种酸性电解液燃料电池中 H_2 氧化的电催化剂. 这种电催化活性可能是由存在类似于常规Pt基催化剂的空的6d轨道或者结构中非酸性质子的反应性所致. 在类似的研究中, 具有3个 W^{VI} 帽的富电子的“钨棕”偏钨酸盐也表现出一些电催化活性. 2015年, 曲东课题组^[122]研究表明, POMs可以通过还原性POM被氧化剂如 H_2O_2 , MeCO_3H , HSO_5^- 或 O_2 氧化的方式去除污染物(如iPrOH). 由此提出了一种统一的连锁反应, 反应中的限速步骤是外层 1e^- 从四阴离子转移到氧化剂的过程. 该氧化剂会发生碎裂进而得到某种产物, 如 $\cdot\text{OH}$, $\text{MeCO}_2\cdot$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 它们是攻击污染物的活性物质. 这种成链机理中包括了许多步骤, 其中 $[\text{PW}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ 必须再生, 之后再进一步消耗化学计量单位的氧化剂和污染物(图11).

最近, 钼基帽型类Keggin的研究中, 也有一些显示出催化活性的还原态多酸的报道. 2009年, 许岩课题组^[155]合成了钼基双帽型Keggin结构 $[(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{O}_{35}(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2)_2]$, 并将其应用到苯乙烯转化为苯甲醛反应中. 2014年, 韩占刚课题组^[154]则合成了 $[\text{AlMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2)]^{5-}$ 多酸, 并研究了将环己醇氧化为环己酮的活性选择性催化反应.

还原态Dawson与类Dawson结构也有一些新的催化研究. 2012年, 薛刚林课题组^[132]合成了Dawson结

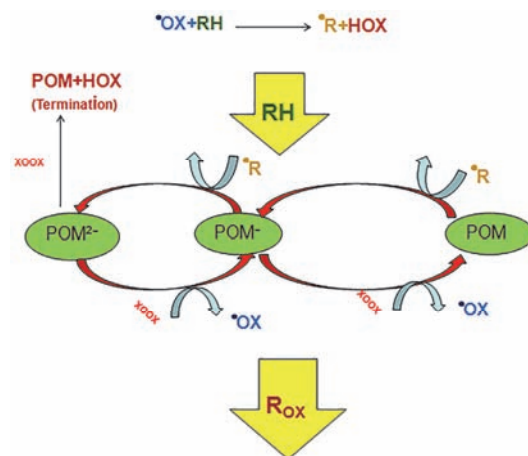


图11 (网络版彩色)多金属氧酸盐催化反应示意图

Figure 11 (Color online) Schematic diagram of polyoxometalate catalytic reaction

构 $[\text{S}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{62}]^{5-}$, 由于其良好的稳定性, 因此将其应用于还原 NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- 或 H_2O_2 的电催化反应中. 周百斌课题组^[90,95,96]则报道了一系列篮状POM的碳糊电极复合材料并将其应用到还原 NO_2^- 和 H_2O_2 以及多巴胺氧化的电催化体系. 独特的篮式结构允许电子和孔隙迅速迁移到阴离子表面, 使篮状POM在光催化应用方面优于其他POM.

3.2 生物活性

1971年, Raynaud等人^[123]发现Keggin型多酸 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 在体外可以抑制鼠纤维肉瘤病毒(MLSV), 之后半个世纪以来, 多酸的药物化学研究取得了重要进展.

2008年, Yamase课题组^[124]合成了 $[\text{Me}_3\text{NH}]_6[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})^{12-}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]$, 并研究了其对胰腺癌细胞的抑制作用. 同年, Yanagie课题组^[125]合成了该六阴离子, 研究了其对胰腺腺癌AsPC-1(中值抑制浓度 $\text{IC}_{50}=175\text{ }\mu\text{g/mL}$)和MKN-45胃癌($\text{IC}_{50}=40\text{ }\mu\text{g/mL}$)细胞的增殖. 考虑到生物体系中光还原的可能性, 提出七钼酸盐的抗肿瘤活性可能也来自其还原物种. 最近, Krstić课题组^[126]研究了同多钼酸盐在体外对 Na^+/K^+ -ATP酶的作用. 事实上, 在各种条件下观察到对剂量依赖性的 Na^+/K^+ -ATP酶的抑制, 最有效的抑制剂是还原性的 $\{\text{V}_6\text{O}_{19}\}$ 结构($\text{IC}_{50}=(1.8\pm0.5)\times10^{-5}\text{ mol/L}$).

3.3 分子磁学

由于还原态多酸的电子注入位置不同, 造成了

该类阴离子上金属中心离子之间多样的耦合作用,进而整体展现出多样的磁学行为. 2000年, Müller课题组^[18]报道了含有Ni的钼多酸 $\{\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_{10}\text{H}_2[\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]\}$, 4个Ni之间的调控导致这个材料具有独特的顺磁性. 2002年, Suaud课题组^[127]报道了 $\alpha\text{-}[\text{PW}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ 阴离子, 它的2个蓝色电子局限于 $\{\text{W}_4\text{O}_{16}\}$ 碎片. 最近, 一系列双帽型类Keggin结构 $\{\text{XMo}^{\text{V/VI}}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{VI}}\text{O}_2)\}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{As}$)多酸物种的变温磁化率测量表明, Mo^{V} 中心反铁磁耦合, 而 V^{VI} 离子具有顺磁性. 如果将这些帽型的多酸进一步连接到一个或多个开壳过渡金属离子如 Co^{II} , 则额外的自旋可以与 V^{VI} 位点处的那些反铁磁耦合, 丰富整体结构的磁学行为^[43,44,47,48].

钒基还原态杂多酸的磁学性质最受人关注, 最近, 多个课题组系统研究了 $[\text{As}^{\text{III}}_6\text{V}^{\text{IV}}_{15}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 结构的磁性和氧化还原等性质. 该多酸直径约1.3 nm, 包含2个六核六边形和1个三核三角形, 使整个结构具有3个不同磁化强度的层. 而所有的 V^{IV} 均含有单还原电荷, 这15个未配对电子自旋通过反铁磁性超交换和Dzyaloshinsky-Moriya(DM)相互作用耦合, 使多酸整体表现出低自旋基态($S=1/2$). 绝热磁化和量子动力学的研究表明, $[\text{As}^{\text{III}}_6\text{V}^{\text{IV}}_{15}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 可以作为一个具有较长相干寿命的量子位, 此外还可以表现出声子瓶颈引起的磁化滞后现象^[102,128,129].

3.4 其他应用

最近, 还原态多酸也有一些其他的新应用在不断被报道. 还原态多酸的纳米尺寸、高电荷数以及其表面富含端氧配体的特性, 使其成为稳定纳米金属颗粒的理想无机配体. 通常还原态多酸结合在金属盐表面时, 会诱导金属离子还原产生金属单质胶粒, 多酸则被氧化作为陪体修饰在胶粒表面. 已报道的还原态多酸以Keggin和Dawson型经典多酸为主.

2002年, 研究表明钨硅酸盐 $[\text{SiW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 与 $i\text{PrOH}$ 的光化学还原($\lambda>320\text{ nm}$)提供了一种五价阴离子还原剂, 可以沉淀并稳定Ag, Au, Pd和Pt等纳米粒子^[130]. Nadjjo课题组^[131,132]先后报道了在 $4e^-$ 还原的Keggin型多酸存在下, 室温 H_2O 中形成贵金属纳米粒子 $\text{H}_7[\beta\text{-PMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}]$ 分散体, 该分散体在几个月内聚集稳定.

Tsunashima课题组^[133]报道的 $2e^-$ 还原物质 $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$, 由于电偶极子松弛而呈现出电

介质异常. 这种现象可以解释为由于蓝色价电子的跃迁, 导致混合价结构完全离域, 分子间相互作用引起Keggin框架的扭曲. 2012年, Awaga课题组^[134]证实 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 复合物已被纳入可再充电电池的阴极中, 其高容量(1.5~4.0 V, ~270 Ah/kg)无疑是 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 阴离子可逆地接受 $24e^-$ 得到其每个Mo中心都处于IV氧化态的产物的结果.

4 结论与展望

目前来说, 还原态多酸的研究工作主要还是集中在结构的发现和表征上, 相关性诸如磁性、催化性能的基础应用研究已经成为新的研究热点. 现阶段还原态多酸的精细合成表征仍然是一项具有挑战性的工作, 选择性的合成具有特定结构和还原电子的多酸还存在较多困难. 特别是在表征具有混合价态金属离子时, 往往需要多种技术手段来共同确认所制备的多酸盐化合物的分子式. 在这些手段中, X射线单晶衍射和化学元素分析已经成为杂多蓝结构表征中最关键的技术. 另外一个表征难点在于确定簇合物中还原电子的位置和离域电子的数量. 在固态样品中, EPR和X射线光电子能谱(XPS)可以通过测量金属离子未成对电子数的磁性来确定所得化合物的金属中心的氧化态. 而在溶液中, 多酸簇的还原电子数可以采用氧化还原滴定、电化学分析、分光电化学等手段来确定. 一般来说, 顺磁性杂多蓝主要用EPR光谱学进行研究, 反磁性多酸簇常用溶液NMR光谱学研究. 另一方面, 计算化学的兴起也为还原态多酸的研究提供了更多的便利, 越来越精确的计算化学结果也很好地阐述了一些经典多酸分子的电子结构, 这些结果为进一步研究复杂多核混合价簇提供了很好的基础模型.

多酸的应用也出现了多样化的趋势. 除去在传统的催化领域, 还原态多酸在分子器件、生物试剂和新能源材料领域的应用也逐步开始吸引人们的关注. 化学家很早就意识到了还原态多酸的离域电子能产生磁性, 但该磁性的利用工作才刚刚起步, 虽然有大量的杂多蓝分子磁性已被报道, 但仅有数例分子被作为分子磁体器件或分子自旋器件的功能基元研究. 科学家对多酸的生物活性的理解虽然不是很透彻, 但在这一领域的研究正在逐步深入和系统化. 已有研究表明, 还原态多酸相对于其氧化态, 可以体现出更高的生物活性^[135]. 钼基同多酸的氧化还原活性也

在癌细胞治疗中起到关键作用,还原态多酸能还原癌症细胞中的氧化态活性物质,并发挥毒性作用.多酸独特的氧化还原稳定性使其能大量存储电子而不发生结构坍塌,如氧化态Keggin型多酸单分子能接受多达24个电子,这使其可以作为新一代的高能量密度电极材料使用.

尽管从基础化学到分子的基础应用,还原态多

酸的研究存在着诸多的挑战.然而,越来越多分子的发现和表征,使得还原态多酸在结构模型的完善,结构与性质关联的明确层面优势更加明显,进而,相关材料的研究会越来越值得关注.相信通过不懈努力攻关,还原态多酸在未来的新材料体系中,如分子磁性材料、纳米科技、催化剂、分子基储能器件和生命科学等领域,都会展现出其革命性的潜力和前景.

参考文献

- 1 Wang S S, Yang G Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962
- 2 Lü H, Hill C L, Geletii Y V, et al. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7572–7589
- 3 Yamase T, Pope M T. *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*. Boston: Springer, 2002
- 4 Bijelic A, Rompel A. The use of polyoxometalates in protein crystallography—An attempt to widen a well-known bottleneck. *Coord Chem Rev*, 2015, 299: 22–38
- 5 Bijelic A, Rompel A. Ten good reasons for the use of the tellurium-centered Anderson-Evans polyoxotungstate in protein crystallography. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1441–1448
- 6 Molitor C, Bijelic A, Rompel A. The potential of hexatungstotellurate(VI) to induce a significant entropic gain during protein crystallization. *IUCrJ*, 2017, 4: 734–740
- 7 Proust A, Thouvenot R, Gouzerh P. Functionalization of polyoxometalates: Towards advanced applications in catalysis and materials science. *Chem Commun*, 2008, 39: 1837–1852
- 8 Clemente-Juan J M, Coronado E, Gaitaariño A A. Magnetic polyoxometalates: From molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7464–7478
- 9 Botar B, Ellern A, Hermann R, et al. Electronic control of spin coupling in keplerate-type polyoxomolybdates. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9080–9083
- 10 Baker L C W, Glick D C. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. *Chem Rev*, 1998, 98: 3–50
- 11 Long D L, Burkholder E, Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self-assembly to designer materials and devices. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 105–121
- 12 Pope M T. Heteropoly and isopoly anions as oxo complexes and their reducibility to mixed-valence blues. *Inorg Chem*, 1972, 11: 1973–1974
- 13 Nomiya K, Miwa M. Structural stability index of heteropoly- and isopoly-anions—II. *Polyhedron*, 1984, 3: 341–346
- 14 Yamase T. Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. *Chem Rev*, 1998, 98: 307–325
- 15 Renneke R F, Pasquali M, Hill C L. Polyoxometalate systems for the catalytic selective production of nonthermodynamic alkenes from alkanes. Nature of excited-state deactivation processes and control of subsequent thermal processes in polyoxometalate photoredox chemistry. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 6585–6594
- 16 Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chem Soc Rev*, 1989, 18: 1–31
- 17 Pope M T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Heidelberg: Springer, 1983
- 18 Müller A, Beugholt C, Kögerler P, et al. $\text{Mo(V)}_{12}\text{O}_{30}(\mu^2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{Ni(II)(H}_2\text{O)}_3\}_4$, a highly symmetrical ε -Keggin unit capped with four Ni(II) centers: Synthesis and magnetism. *Inorg Chem*, 2000, 39: 5176–5177
- 19 Buckley R I, Clark R J H. Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues. *Coord Chem Rev*, 1985, 65: 167–218
- 20 Wang L, Yin P C, Zhang J, et al. χ -Octamolybdate $\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{24}^{4-}$: An unusual small polyoxometalate in partially reduced form from nonaqueous solvent reduction. *Chem Eur J*, 2011, 17: 4796–4801
- 21 Long D L, Kögerler P, Farrugia L J, et al. Restraining symmetry in the formation of small polyoxomolybdates: Building blocks of unprecedented topology resulting from “shrink-wrapping” $\text{H}_2\text{Mo}_{16}\text{O}_{52}^{10-}$ -type clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 4180–4183

- 22 Khan M I, Bögge H, Müller A, et al. Cation inclusion within the mixedvalence polyanion cluster $(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}^{8-}$: Syntheses and structures of $(\text{NH}_4)_7\text{NaMo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6\text{H}_2\text{Mo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}$. *Angew Chem Int Ed*, 1993, 32: 1780–1782
- 23 Smith S P E, Christian J B. Mechanism of the coupled 24-electron reduction and transformations among the “blues”, the “browns” and the “reds” of ammonium metatungstate. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 2994–3001
- 24 Tanielian C. Decatungstate photocatalysis. *Coord Chem Rev*, 1998, 178: 1165–1181
- 25 Chemseddine A, Sanchez C, Livage J, et al. Electrochemical and photochemical reduction of decatungstate: A reinvestigation. *Inorg Chem*, 1984, 23: 2609–2613
- 26 Duncan D C, Hill C L. Synthesis and characterization of the mixed-valence diamagnetic two-electron-reduced isopolytungstate $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{6-}$. Evidence for an asymmetric d-electron distribution over the tungsten sites. *Inorg Chem*, 1996, 35: 5828–5835
- 27 Sun H R, Zhang S Y, Xu J Q, et al. Electrochemical and *in-situ* UV-visible-near-IR and FTIR spectroelectrochemical characterisation of the mixed-valence heteropolyanion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ ($n=4, 5, 6, 7$) in aprotic media. *J Electroanal Chem*, 1998, 455: 57–68
- 28 Sanchez C, Livage J, Launay J P, et al. Electron delocalization in mixed-valence molybdenum polyanions. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 3194–3202
- 29 Maksimovskaya R I. Molybdophosphate heteropoly blues: Electron-transfer reactions in aqueous solutions as studied by NMR. *Polyhedron*, 2013, 65: 54–59
- 30 Yu H H, Cui X B, Cui J W, et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of the first mixed molybdenum-tungsten capped-Keggin polyoxometal complex: $\{\text{Co}(\text{dien})_4(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{W}^{\text{VI}}_4\text{O}_{33}(\mu^2\text{-OH})_3\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Dalton Trans*, 2008, (2): 195–197
- 31 Wang W J, Xu L, Gao G, et al. The first ε -Keggin core of molybdogermanate in extended architectures of nickel(II) with N-donor ligands: Syntheses, crystal structures and magnetic properties. *CrystEngComm*, 2009, 11: 2488–2493
- 32 Cui X B, Zheng S T, Yang G Y. First nickel(II) cation inclusion within the mixed-valence polyoxomolybdate capped with four $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})$ groups: Hydrothermal synthesis and structure of $\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{30}(\mu^2\text{-OH})_6(\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_4)\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\}_4$. *Z Anorg Allgem Chem*, 2005, 631: 642–644
- 33 Wang Z, Gao S, Xu L, et al. Synthesis and structural characterization of a tungstophosphate heteropoly blue. *Polyhedron*, 1996, 15: 1383–1388
- 34 Li N, Huang R. Six new inorganic-organic hybrids based on rigid triangular ligands: Syntheses, structures and properties. *J Solid State Chem*, 2016, 233: 320–328
- 35 Zhao C Y, Ma H Y, Pang H J, et al. A molecular crown analogue templated by Keggin polyanions: Synthesis, structure, and electrochemical and luminescent properties. *Z Naturforsch B*, 2015, 70: 547–553
- 36 Zhang X, Yi Z H, Zhao L Y, et al. Steric hindrance-dependent rational design and synthesis of three new Keggin-based supramolecular networks. *Dalton Trans*, 2009, (42): 9198–9206
- 37 Casañ-Pastor N, Gomez-Romero P, Jameson G B, et al. Crystal structures of $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ and its heteropoly blue 2e reduction product, $\alpha\text{-Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. Structural, electronic, and chemical consequences of electron delocalization in a multiatom mixed-valence system. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 5658–5663
- 38 Geletii Y V, Hill C L, Bailey A J, et al. Electron exchange between α -Keggin tungstoaluminates and a well-defined cluster-anion probe for studies in electron transfer. *Inorg Chem*, 2005, 44: 8955–8966
- 39 Canny J, Liu F X, Hervé G. Electrochemical synthesis and stability of the brown six-electron reduced β - and γ -12-tungstosilicates. *Comptes Rendus Chim*, 2005, 8: 1011–1016
- 40 Haviv E, Shimon L J W, Neumann R. Photochemical reduction of CO_2 with visible light using a polyoxometalate as photoreductant. *Chem Eur J*, 2017, 23: 92–95
- 41 Cevik S, Alkan Z, Poyraz M, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_4\text{VMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}$. *Cryst Res Technol*, 2007, 42: 955–960
- 42 Sha J Q, Peng J, Liu H S, et al. Asymmetrical polar modification of a bivanadium-capped Keggin POM by multiple Cu-N coordination polymeric chains. *Inorg Chem*, 2007, 46: 11183–11189
- 43 Gu X J, Peng J, Shi Z Y, et al. Target syntheses of saturated Keggin polyoxometalate-based extended solids. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358: 3701–3710
- 44 Shi Z, Peng J, Gómez-García C J, et al. Influence of metal ions on the structures of Keggin polyoxometalate-based solids: Hydrothermal syntheses, crystal structures and magnetic properties. *J Solid State Chem*, 2006, 179: 253–265
- 45 Sha J Q, Peng J, Zhou S J, et al. Target syntheses of two new bivanadyl capped Keggin polyoxometalate derivatives. *J Clust Sci*, 2008, 19: 499–509
- 46 Shi Z, Gu X, Peng J, et al. Controlled assembly of two new bicapped bisupporting Keggin-polyoxometalate derivatives: $\text{M}(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{42}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}$). *J Solid State Chem*, 2005, 178: 1988–1995

- 47 Liu C M, Zhang D Q, Zhu D B. One- and two-dimensional coordination polymers constructed from bicapped keggin mixed molybdenum-vanadium heteropolyoxoanions and polynuclear copper(I) clusters bridged by asymmetrical bipyridine (2,4'-bipy and 2,3'-bipy) ligands. *Cryst Growth Design*, 2006, 6: 524–529
- 48 Dai L M, Ma Y, Wang E B, et al. A novel two-dimensional mixed molybdenum-vanadium polyoxometalate: Synthesis, magnetic property and characterization of $\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2(\text{H}_3\text{O})_2\text{PMo}^{\text{VI}}_4\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\{\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2$. *J Mol Struct*, 2007, 829: 74–79
- 49 Chen Q, Hill C L. A bivanadyl capped, highly reduced Keggin polyanion, $\text{PMo}^{\text{V}}_6\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2^{5-}$. *Inorg Chem*, 1996, 35: 2403–2405
- 50 Li F Y, Xu L, Wei Y G, et al. A novel cobalt(II) complex with polyoxometalate-based ligand by virtue of coexistence of both a capped-Keggin anion and a neutral unit. *J Coord Chem*, 2005, 58: 1751–1758
- 51 Li F Y, Xu L, Wei Y G, et al. A new polyoxometalate-based complex with alternate ionic layer structures: Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic property. *Inorg Chem Commun*, 2005, 8: 263–266
- 52 Lan Q, Zhang Z M, Li Y G, et al. Synthesis of a poly-pendant 1D chain based on “trans-vanadium” bicapped, Keggin-type vanadtungstate and its photocatalytic properties. *Dalton Trans*, 2014, 43: 16265–16269
- 53 Dolbecq A, Cadot E, Eisner D, et al. Hydrothermal syntheses: A route to the stepwise condensation of reduced Keggin polyanions. From reduced $\beta\text{-H}_m\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ monomers to bicapped dimerized $\text{Si}_2\text{Mo}_{28}\text{O}_{84}(\text{H}_2\text{O})_2^{6-}$ anions. *Inorg Chem*, 1999, 38: 4217–4223
- 54 Han Z G, Chang X Q, Yan J S, et al. An unusual metallic oxygen cluster consisting of a $\{\text{AlMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{MoO}_2)\}$. *Inorg Chem*, 2014, 53: 670–672
- 55 Mei H, Yan D, Chen Q, et al. Hydrothermal synthesis, structure characterization and catalytic property of a new 1D chain built on bi-capped Keggin type mix-valence molybdenum compound: $(\text{NH}_4)\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{O}_{36}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)\text{Mo}^{\text{V}}(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O})$. *Inorg Chim Acta*, 2010, 363: 2265–2268
- 56 Bakri R, Booth A, Harle G, et al. Rational addition of capping groups to the phosphomolybdate Keggin anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ by mild, non-aqueous reductive aggregation. *Chem Commun*, 2012, 48: 2779–2781
- 57 Zhang Q B, Lu Y K, Lu J, et al. Synthesis and characterization of the first polyoxometalate possessing bicapped by antimony alpha-Keggin structure $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_9)_2\text{PMo}^{\text{V}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{O}_{40}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chem Commun*, 2006, 9: 544–547
- 58 Shi S Y, Sun Y H, Chen Y, et al. First examples of extended structures based on $\{\text{PMo}_{12}\text{Sb}_2\text{O}_{40}\}$ polyoxoanions. *Dalton Trans*, 2010, 39: 1389–1394
- 59 Liu Y B, Cui X B, Xu J Q, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of three one-dimensional chain materials formed by reduced tetra-capped Keggin polyoxoanions and $\text{M}(\text{en})_2^{2+}$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Co and Ni) cations. *J Mol Struct*, 2006, 825: 45–52
- 60 Sun Y H, Xu J Q, Ye L, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structural characterization of two new modified polyoxometalates constructed of positive and negative metal-oxo cluster ions. *J Mol Struct*, 2005, 740: 193–201
- 61 Li F Y, Xu L, Wei Y G, et al. Arsenic-centered molybdenum-vanadium polyoxometalates bearing transition metal complexes: Hydrothermal syntheses, crystal structures and magnetic properties. *J Mol Struct*, 2005, 753: 61–67
- 62 Sun Y H, Cui X B, Li G H, et al. A new mixed molybdenum-vanadium polyoxometalate double-supporting transition metal complex: $\{\text{Co}(\text{phen})_{22}\text{-C}_{20}\}_4\{\text{H}_2\text{PMo}^{\text{VI}}_3\text{Mo}^{\text{V}}_5\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{44}\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$. *J Coord Chem*, 2005, 58: 1561–1571
- 63 Liu C M, Zhang D Q, Xu C Y, et al. Two novel windmill-like tetrasupporting heteropolyoxometalates: $\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{Mo}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{40}(\text{PO}_4)\text{M}(\text{phen})_2(\text{OH})_2\text{M}(\text{phen})_2(\text{OEt})_2$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ni). *Solid State Sci*, 2004, 6: 689–696
- 64 Liu C M, Luo J L, Zhang D Q, et al. Spin glass behaviour in a 1D mixed molybdenum-vanadium heteropolyoxometalate-bridged coordination polymer. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 24: 4774–4779
- 65 Liu C M, Zhang D Q, Xiong M, et al. A novel two-dimensional mixed molybdenum-vanadium polyoxometalate with two types of cobalt(II) complex fragments as bridges. *Chem Commun*, 2002, 853: 1416–1417
- 66 Liu C M, Zhang D Q, Zhu D B. 3D supramolecular array assembled by cross-like arrangement of 1D sandwich mixed molybdenum-vanadium polyoxometalate bridged coordination polymer chains: Hydrothermal synthesis and crystal structure of $\{\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{Mo}^{\text{V}}_3\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{40}(\text{PO}_4)\text{Ni}(\text{en})_2\}\text{Ni}(\text{en})_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Cryst Growth Des*, 2005, 5: 1639–1642
- 67 Yuan M, Li Y G, Wang E B, et al. Modified polyoxometalates: Hydrothermal syntheses and crystal structures of three novel reduced and capped Keggin derivatives decorated by transition metal complexes. *Inorg Chem*, 2003, 42: 3670–3676
- 68 López X, Graaf C D, Maestre J M, et al. Highly reduced polyoxometalates: *Ab initio* and DFT study of $\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{VO})_4^{5-}$. *J Chem Theory Comput*, 2005, 1: 856–861
- 69 Barrows J N, Pope M T. Stabilization and magnetic resonance characterization of the one electron heteropoly blue derivative of the molybdophosphate $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. Slow intramolecular proton exchange of the two-electron blue in acetonitrile solution. *Inorg Chim Acta*, 1993, 213: 91–98

- 70 Zhang H, Yu K, Wang C M, et al. pH and ligand dependent assembly of Wells-Dawson arsenomolybdate capped architectures. *Inorg Chem*, 2014, 53: 12337–12347
- 71 Way D M, Bond A M, Wedd A G. Multielectron reduction of α - $\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{4-}$ in aprotic and protic media: Voltammetric studies. *Inorg Chem*, 1997, 36: 2826–2833
- 72 Cooper J B, Way D M, Bond M, et al. A green heteropoly blue—Isolation of a stable, odd oxidation level in a Dawson molybdate anion $\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{5-}$. *Inorg Chem*, 1993, 32: 2416–2420
- 73 Zhu S S, Yue B, Shi X Q, et al. Synthesis and crystal structure determination of a novel α -Dawson mixed-valence octadecatungstoperchlorate. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1993, (23): 3633–3634
- 74 Long D L, Song Y F, Wilson E F, et al. Capture of periodate in a $\{\text{W}_{18}\text{O}_{54}\}$ cluster cage yielding a catalytically active polyoxometalate $\text{H}_3\text{W}_{18}\text{O}_{56}(\text{IO}_6)^{6-}$ embedded with high-valent iodine. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4384–4387
- 75 Long D L, Kogerler P, Parenty A D C, et al. Discovery of a family of isopolyoxotungstates $\text{H}_4\text{W}_{19}\text{O}_{62}^{6-}$ encapsulating a $\{\text{WO}_6\}$ moiety within a $\{\text{W}_{18}\}$ Dawson-like cluster cage. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4798–4803
- 76 Vila-Nadal L, Peuntinger K, Yan J, et al. Polyoxometalate $\{\text{W}_{18}\text{O}_{56}\text{XO}_6\}$ clusters with embedded redox-active main-group templates as localized inner-cluster radicals. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9695–9699
- 77 Long D L, Yan J, Busche C, et al. A redox-triggered structural rearrangement in an iodate-templated polyoxotungstate cluster cage. *Chem Commun*, 2013, 49: 9731–9733
- 78 Yan J, Long D L, Wilson E F, et al. Discovery of heteroatom-“embedded” $\text{Tc}(\{\text{W}_{18}\text{O}_{54}\})$ nanofunctional polyoxometalates by use of cryospray mass spectrometry. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 4440–4444
- 79 Long D L, Kögler P, Cronin L. Old clusters with new tricks: Engineering S···S interactions and novel physical properties in sulfite-based Dawson clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1817–1820
- 80 Baffert C, Feldberg S W, Bond A M, et al. pH-dependence of the aqueous electrochemistry of the two-electron reduced α - $\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)$ sulfite Dawson-like polyoxometalate anion derived from its triethanolammonium salt. *Dalton Trans*, 2007, 54: 4599–4607
- 81 Baffert C, Boas J F, Bond A M, et al. Experimental and theoretical investigations of the sulfite-based polyoxometalate cluster redox series: α - and β - $\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2^{4-/5-/6-}$. *Chem Eur J*, 2006, 12: 8472–8483
- 82 Miras H N, Stone D J, McInnes E J L, et al. Solution identification and solid state characterisation of a heterometallic polyoxometalate $\{\text{Mo}_{11}\text{V}_7\}$: $\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{V}^{\text{V}}_5\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{52}(\mu^9\text{-SO}_3)^{7-}$. *Chem Commun*, 2008, 52: 4703–4705
- 83 Dumas E, Debiemme-Chouvy C, Sevov S C. A reduced polyoxomolybdenum borophosphate anion related to the Wells-Dawson clusters. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 908–909
- 84 Long D L, Abbas H, Kögler P, et al. Confined electron-transfer reactions within a molecular metal oxide “Trojan Horse”. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3415–3419
- 85 Fay N, Bond A M, Baffert C, et al. Structural, electrochemical, and spectroscopic characterization of a redox pair of sulfite-based polyoxotungstates: α - $\text{W}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2^{4-}$ and α - $\text{W}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2^{5-}$. *Inorg Chem*, 2007, 46: 3502–3510
- 86 Kortz U, Pope M T. Polyoxometalate-diphosphate complexes. 2. Structure of 18-molybdopyrophosphate, $(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}^{4-}$, which encloses a linear, eclipsed conformation of the pyrophosphate anion, and preliminary characterization of its one- and twoelectron heteropoly blues. *Inorg Chem*, 1994, 33: 5643–5646
- 87 Zhang X, Wu H, Zhang F. The three-electron heteropoly blue $\text{P}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73}^{11-}$ with a basket-shaped skeleton. *Chem Commun*, 2004, (18): 2046–2047
- 88 Zhang F Q, Zhang X M, Fang R Q, et al. $\text{P}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73}$ heteropolyanion and its four-copper complex: Theoretical and experimental investigation. *Dalton Trans*, 2010, 39: 8256–8260
- 89 Yu K, Li Y G, Zhou B B, et al. A basket-like $\text{Sr}(\text{P}_6\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{73})^{10-}$ polyoxoanion modified with $\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_x\}$ ($x=1-3$) fragments: Synthesis, structure, magnetic, and electrochemical properties. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 2007: 5662–5669
- 90 Chen Z Y, Lü J H, Yu K, et al. Nonclassical phosphomolybdates with different degrees of reduction: Syntheses and structural and photo/electrocatalytic properties. *Inorg Chem*, 2016, 55: 8309–8320
- 91 Yu K, Zhou B, Yu Y, et al. Supramolecular assembly based on Keggin cluster and basketlike cage. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 1846–1849
- 92 Yu K, Wan B, Yu Y, et al. Assembly of organic-inorganic hybrid supramolecular materials based on basketlike $\{\text{M}(\text{P}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73})\}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) cage and transition-metal complex. *Inorg Chem*, 2013, 52: 485–498
- 93 Yu K, Zhang H, Lü J H, et al. High-efficiency photo- and electro-catalytic material based on a basket-like $\{\text{Sr}(\text{P}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73})\}$ cage. *RSC Adv*, 2015, 5: 59630–59637
- 94 Zhang H, Yu K, Lv J, et al. Organic-Inorganic hybrid materials based on basket-like $\{\text{Ca}(\text{P}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73})\}$ cages. *Inorg Chem*, 2015, 54: 6744–6757

- 95 Kai Y, Zhou B B, Yu Y, et al. Influence of pH and organic ligands on the supramolecular network based on molybdenum phosphate/strontium chemistry. *Dalton Trans*, 2012, 41: 10014–10020
- 96 Zhang H, Lü J H, Yu K, et al. Assembly of a basket-like $\{\text{Sr}\text{Cp}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73}\}$ cage from 0D dimer to 2D network and its photo-/electro-catalytic properties. *Dalton Trans*, 2015, 44: 12839–12851
- 97 Zhang H, Lv J H, Yu K, et al. 1,4-Bis(imidazole)butane ligand and strontium(II) directed 1D chains based on basket-type molybdophosphates and transition metal (TM) linkers. *CrystEngComm*, 2015, 17: 6110–6119
- 98 Jin X X, Yu W D, Nie Y M, et al. Synthesis and characterization of $(\text{HPO}_3)_6\text{Mo}_{21}\text{O}_{60}(\text{H}_2\text{O})_4^{8-}$: A new redox active heteropoly blue cluster with layered shape containing a phosphite template that self-assembles under controlled microwave irradiation. *Dalton Trans*, 2016, 45: 3268–3271
- 99 Müller A, Penk M, Rohlfing R, et al. Topologically interesting cages for negative ions with extremely high “coordination number”: An unusual property of V-O clusters. *Angew Chem Int Ed*, 1990, 29: 926–927
- 100 Müller A, Krickemeyer E, Penk M, et al. Spherical mixed-valence $\text{V}_{15}\text{O}_{36}^{5-}$, an example from an unusual cluster family. *Angew Chem Int Ed*, 1987, 26: 1045–1046
- 101 Gatteschi D, Tsukerblatt B, Barra A L, et al. Magnetic properties of isostructural dodecanuclear polyoxovanadates with six and eight vanadium(IV) ions. *Inorg Chem*, 1993, 32: 2114–2117
- 102 Kögerler P, Tsukerblatt B, Müller A. Structure-related frustrated magnetism of nanosized polyoxometalates: Aesthetics and properties in harmony. *Dalton Trans*, 2010, 39: 21–36
- 103 Monakhov K Y, Bensch W, Kögerler P. Semimetal-functionalised polyoxovanadates. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8443–8483
- 104 Khan M I, Yohannes E, Doedens R J. A novel series of materials composed of arrays of vanadium oxide container molecules, $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})\}$ ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$, Cl^- , Br^-): Synthesis and characterization of $\text{M}_2(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_5\{\text{M}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_2\}_2\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Zn}$, Cd). *Inorg Chem*, 2003, 42: 3125–3129
- 105 Müller A, Döring J. Topologisch und elektronisch bemerkenswerte “reduzierte” cluster des typs $\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})^{n-}$ ($\text{X}=\text{SO}_4$, VO_4) mit Td-symmetrie und davon abgeleitete cluster $\text{V}_{(18-p)}\text{As}_p\text{O}_{42}(\text{X})^{m-}$ ($\text{X}=\text{SO}_3$, SO_4 , H_2O ; $p=3, 4$). *Z Anorg Allgem Chem*, 1991, 595: 251–274
- 106 Müller A, Döring J. A novel heterocluster with D3-symmetry containing twenty-one core atoms: $\text{As}^{\text{III}}_2\text{V}^{\text{IV}}_{15}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})^{5-}$. *Angew Chem Int Ed*, 1988, 27: 1721
- 107 Antonova E, Näther C, Bensch W. Assembly of $\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})^{6-}$ cluster shells into higher dimensional aggregates via weak $\text{Sb}\cdots\text{N}/\text{Sb}\cdots\text{O}$ intercluster interactions and a new polyoxovanadate with a discrete $\text{V}_{16}\text{Sb}_4\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})^{8-}$ cluster shell. *CrystEngComm*, 2012, 14: 6853–6859
- 108 Wutkowski A, Näther C, Kögerler P, et al. Antimonato polyoxovanadate based three-dimensional framework exhibiting ferromagnetic exchange interactions: Synthesis, structural characterization, and magnetic investigation of $\{\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_{23}\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})\}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chem*, 2013, 52: 3280–3284
- 109 Wang J, Näther C, Speldrich M, et al. Chain and layer networks of germanato-polyoxovanadates. *CrystEngComm*, 2013, 15: 10238
- 110 Qi Y, Li Y, Wang E, et al. Two unprecedented inorganic-organic boxlike and chainlike hybrids based on arsenic-vanadium clusters linked by nickel complexes. *J Solid State Chem*, 2007, 180: 382–389
- 111 Zheng S T, Zhang J, Li B, et al. The first solid composed of $\text{As}_4\text{V}_{16}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})$ clusters. *Dalton Trans*, 2008, 42: 5584–5587
- 112 Wutkowski A, Näther C, Kögerler P, et al. $\text{V}_{16}\text{Sb}_4\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})\{\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\}_4$: A terminal expansion to a polyoxovanadate archetype. *Inorg Chem*, 2008, 47: 1916–1918
- 113 Kiebach R, Näther C, Bensch W. $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_{34}\text{Sb}_4\text{V}_{16}\text{O}_{42}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Sb}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —The first isolated Sb derivatives of the $\text{V}_{18}\text{O}_{42}$ family. *Solid State Sci*, 2006, 8: 964–970
- 114 Wang X Q, Liu L M, Zhang G, et al. An extended chain structure formed by covalently linking polyoxovanadate cages with tetrahedral six rings. *Chem Commun*, 2001, (23): 2472–2473
- 115 Tripathi A, Hughbanks A T, Clearfield A, et al. The first framework solid composed of vanadosilicate clusters the first framework solid composed of vanadosilicate clusters. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 10528–10529
- 116 Whitfield T, Wang X, Jacobson A J. Vanadogermanate cluster anions. *Inorg Chem*, 2003, 42: 3728–3733
- 117 Combs-Walker L A, Hill C L. Use of excited-state and ground-state redox properties of polyoxometalates for selective transformation of unactivated carbon-hydrogen centers remote from the functional group in ketones. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 938–946
- 118 Sattari D, Hill C L. Catalytic carbon-halogen bond cleavage chemistry by redox-active polyoxometalates. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 4649–4651
- 119 Duncan D C, Fox M A. Early events in decatungstate photocatalyzed oxidations: A nanosecond laser transient absorbance reinvestigation. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 4559–4567
- 120 Tanielian C, Seghrouchni R, Schweitzer C. Decatungstate photocatalyzed electron-transfer reactions of alkenes. Interception of the geminate radical ion pair by oxygen. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 1102–1111

- 121 Dickman M H, Ozeki T, Rong C, et al. Polyoxometalates from heteropoly “brown” precursors. A new structural class of mixed valence heteropolytungstates, $(\text{XO}_4)\text{W}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{VI}}_{17}\text{O}_{62}\text{H}_x^{n-}$. J Chem Soc Dalton Trans, 2000, (2): 149–154
- 122 Yang B, Pignatello J J, Qu D, et al. Reoxidation of photoreduced polyoxotungstate ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$) by different oxidants in the presence of a model pollutant. Kinetics and reaction mechanism. J Phys Chem A, 2015, 119: 1055–1065
- 123 Raynaud M, Chermann J C, Plata F, et al. Viral inhibitors of murine leukemiasarcoma group. Tungstosilicate. C R Acad Sci Ser D, 1971, 272: 3472348
- 124 Yamase T, Ishikawa E. Photoreductive self-assembly from $\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}^{6-}$ to anti-tumoral $\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4^{6-}$ in aqueous media. Bull Chem Soc Jpn, 2008, 81: 983–991
- 125 Ogata A, Yanagie H, Ishikawa E, et al. Antitumour effect of polyoxomolybdates: Induction of apoptotic cell death and autophagy in *in vitro* and *in vivo* models. Br J Cancer, 2008, 98: 399–409
- 126 Xu X, Bošnjaković-Pavlović N, Čolović M B, et al. A combined crystallographic analysis and *ab initio* calculations to interpret the reactivity of functionalized hexavanadates and their inhibitor potency toward Na^+/K^+ -ATPase. J Inorg Biochem, 2016, 161: 27–36
- 127 Suaud N, Gaita-Ariño A, Clemente-Juan J M, et al. Electron delocalization in mixed-valence Keggin polyoxometalates. *Ab initio* calculation of the local effective transfer integrals and its consequences on the spin coupling. J Am Chem Soc, 2002, 124: 15134–15140
- 128 Tsukerblat B, Tarantul A, Müller A. Low temperature EPR spectra of the mesoscopic cluster V15: The role of antisymmetric exchange. J Chem Phys, 2006, 125: 054714
- 129 Bertaina S, Gambarelli S, Mitra T, et al. Quantum oscillations in a molecular magnet. Nature, 2008, 453: 203–206
- 130 Troupis A, Hiskia A, Papaconstantinou E. Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 1911–1914
- 131 Keita B, Zhang G, Dolbecq A, et al. $\text{Mo}^{\text{V}}\text{--}\text{Mo}^{\text{VI}}$ mixed valence polyoxometalates for facile synthesis of stabilized metal nanoparticles: Electrocatalytic oxidation of alcohols. J Phys Chem C, 2007, 111: 8145–8148
- 132 Zhang G, Keita B, Biboum R N, et al. Synthesis of various crystalline gold nanostructures in water: The polyoxometalate $\beta\text{-H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ as the reducing and stabilizing agent. J Mater Chem, 2009, 19: 8639
- 133 Nakamura I, Tsunashima R, Nishihara S, et al. A dielectric anomaly observed for doubly reduced mixed-valence polyoxometalate. Chem Commun, 2017, 53: 6824–6827
- 134 Wang H, Hamanaka S, Nishimoto Y, et al. In operando X-ray absorption fine structure studies of polyoxometalate molecular cluster batteries: Polyoxometalates as electron sponges. J Am Chem Soc, 2012, 134: 4918–4924
- 135 Wu K H, Yu P Y, Yang C C, et al. Preparation and characterization of polyoxometalate-modified poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine hybrids as a chemical and biological self-detoxifying material. Polym Degrad Stab, 2009, 94: 1411–1418

Summary for “小分子还原态多金属氧酸盐的合成、结构与应用新进展”

Recent progresses on synthesis, structures and applications of reduced polyoxometalates with low-nuclearity

Qianwen Yan¹, Weidong Yu¹ & Jun Yan^{1,2*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

² Hunan Provincial Key Laboratory of Chemical Power Sources, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

* Corresponding author, E-mail: yanjun@csu.edu.cn

Polyoxometalate (POMs) are large group of discrete, mostly anionic polynuclear metal-oxo clusters amenable to a variety of chemical transformations. Because of high oxidation of the central metal, the original structure of POMs did not change after electron implantation. The electrons introduced during the reduction process can be immobilized on a certain metal or between the metal center and the titanium oxide metal ions. Compared with fully oxidized POMs, reduced POMs have different electron densities of oxygen atoms, so their coordination ability is different, which affects their physical and chemical properties. When synthesizing reduced POMs, some basic principle must be considered, such as whether the POMs system contains diversified structure points, whether the intermediate product has high enthalpy value, whether it has isomerization, whether the system can cover other metal ions should be considered, etc. According to the stability of reduced POMs, they can be divided into three types: firstly each center metal contains only one end oxygen atom, second each center metal contains two end oxygen atoms, last the combination of the first two conditions. There are significant differences in the preparation methods of different types of reduced POMs. There are three kinds of common methods: photochemical reduction, control potential electrolysis and chemical oxidation reduction. Besides, hydrothermal synthesis, microwave synthesis and ‘one pot’ synthesis were new approaches without specific reaction mechanism. With the injection of electrons in the system, different degrees of reduction and the way will be derived from new derivatives. The reduced POMs of various types of structures and corresponding typical examples are briefly introduced, and the application of reduced POMs in many aspects is discussed. In the field of traditional catalysis, reduced POMs in molecular devices, biological reagents and new application of energy materials has gradually begun to attract people’s attention. Chemists have long realized that the delocalized electrons of reduced POMs can produce magnetism, but the magnetic utilization work has just started, although there are a large number of heteropoly blue molecules. It has been reported, but only a few molecules have been studied as functional elements of magnet devices or spins. Scientists’ understanding of the biological activity of POMs is not very thorough, but research in this field is gradually deepening and systematic. Studies have shown that reduced POMs can exhibit higher biological activity relative to their oxidation states. There are many challenges in the study of reduced POMs from basic chemistry to molecular applications. However, the discovery and characterization of multi-molecular molecules has led to the refinement of POMs in the structural model, the clear relationship between structure and properties. The advantages are more obvious. Furthermore, the research on related materials will be more and more worthy of attention. It is believed that through unremitting efforts, the reduced POMs in future new material systems, such as molecular-based magnetic materials, nanotechnology, catalyst molecular-based energy storage devices and life. In areas such as learning, it will show its revolutionary potential and prospects.

polyoxometalate, reduction, crystal-structure, electron-injection, electrochemistry, magnetic

doi: 10.1360/N972018-00671