

Anderson 型杂多酸可控烷氧化修饰策略新进展

秦召贤¹, 李琦², 黄毅超², 张江威^{1,2*}, 李杲¹, 魏永革^{2*}

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023;

2. 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: jwzhang@dicp.ac.cn; yonggewei@mail.tsinghua.edu.cn

2018-08-16 收稿, 2018-09-13 修回, 2018-09-21 接受, 2018-10-16 网络版发表

国家自然科学基金(21471087, 21701168)、辽宁省自然科学基金(20170540897, 20180510050)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题基金(21709)资助

摘要 对多酸进行有机共价修饰是目前多酸化学研究的一个热点, 结构易于调控的Anderson型杂多酸成了该研究的一个前沿方向. 本文简要阐述一系列由烷氧配体修饰的Anderson型杂多酸及衍生异构体合成策略的最新研究进展, 并对相应的反应机理和异构体转变进行了简单概述. 最后基于本课题组最近提出的原创性概念: 有机配体保护, 无机配体支撑分子铠甲Anderson杂化材料在绿色催化氧化应用研究方面进行简要概述.

关键词 Anderson 型多酸, 有机共价修饰, 烷氧化, 合成策略, 分子铠甲

多金属氧酸盐(简称多酸)具有丰富多变的光、电、磁等理化性质, 在催化化学、材料化学和能源化学等领域具有巨大的应用价值^[1-4], 引起了人们广泛的研究兴趣. 从Keggin多酸拓扑结构的发现到Preyssler多酸拓扑结构的确定, 这期间相继发现的10种多酸基本拓扑结构(图1)构成了目前多酸基本单元^[1]. 其中Anderson型多酸是一种杂多酸, 可表示为 $[H_y(XO_6)M_6O_{18}]^{n-}$ ($y=0\sim6$, $n=2\sim8$, $M=Mo^{VI}$ 或者 W^{VI}), 其中心杂原子几乎可以换成任意的金属或准金属原子, 其结构和组成灵活多变的特点有助于多酸的性能设计与调控, 是绝佳的材料构-效关系研究模型.

从结构上看, Anderson型杂多酸表面O原子存在3种不同类型的配位模式, 因而多酸表面不同位点的反应活性具有较大差异. 此外, 多酸表面O原子的质子化程度也存在明显差异, 因而可分为下述2种: 一种是Anderson型杂多酸表面 μ_3 -O未质子化的(称之为A型); 另一种则是 μ_3 -O质子化的(称之为B型)(图2).

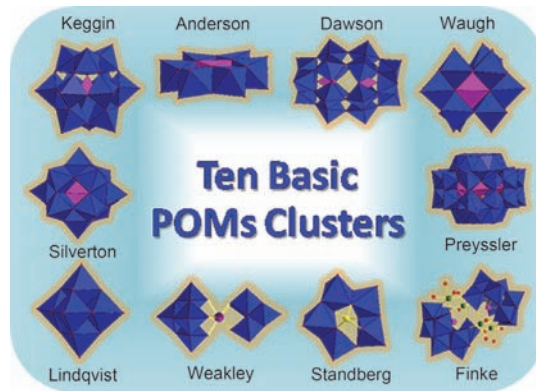


图1 (网络版彩色)多金属氧簇的10种基本拓扑结构单元

Figure 1 (Color online) Ten basic structural topology of POMs clusters

然而, 多数Anderson型杂多酸是在弱酸性或者中性条件下合成的, 稳定性较差, 构成了Anderson型杂多酸进一步深入研究的障碍.

对多酸进行有机功能化修饰是制备有机-无机杂化材料, 实现多酸功能化材料化的一个重要手段, 这

引用格式: 秦召贤, 李琦, 黄毅超, 等. Anderson 型杂多酸可控烷氧化修饰策略新进展. 科学通报, 2018, 63: 3263–3276

Qin Z X, Li Q, Huang Y C, et al. Recent advances in controllable alkoxylation chemistry of Anderson-type polyoxometalates from synthetic strategies perspective (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3263–3276, doi: 10.1360/N972018-00853

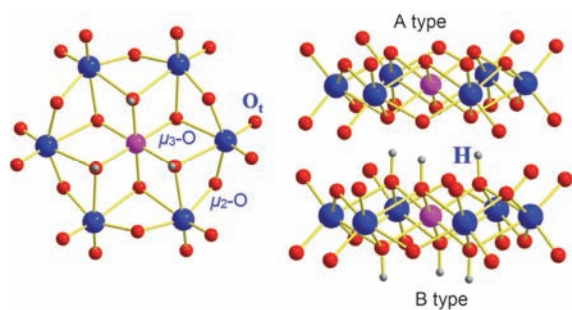


图2 (网络版彩色)Anderson型多酸 $[\text{H}_7(\text{XO}_6)_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ α异构体的拓扑结构单元

Figure 2 (Color online) The structural topology of parent Anderson cluster α isomer

种手段也称为多酸的官能团化,实际上就是在多酸表面固定一些有机分子来构筑多酸的有机-无机杂化衍生物.有机功能化修饰后的多酸,不仅兼具了无机多酸和有机配体的优势,而且对多酸体系多样性和稳定性起到了巨大促进作用.近年来,多酸有机修饰研究取得了巨大进步,但是在多酸有机修饰的可控性和选择性方面的研究仍旧处于发展的初级阶段(图S1).

有机修饰的本质就是借助多酸上氧原子与有机分子发生化学反应,从而在有机配体与过渡金属间形成共价键.第1例由烷氧化有机功能化修饰的多酸 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{39}(\text{OMe})]^{2-}$ 和 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{39}(\text{OMe})]^{2-}$ 诞生,预示着新一类多酸有机功能化修饰体系研究的开启.众所周知,烷氧有机配体大体上可分为单齿和多齿烷氧有机配体两大类,后者可以与多数金属直接形成具有很高稳定性的螯合配位模式.含三羟甲基基团的多醇衍生物 $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (triol)的一种多齿烷氧有机配体,因其空间立体构型和独特的烷氧基分布,成为了人们所青睐的少数可用于多酸有机共价修饰的有机配体.

以甲醇 CH_3OH 对饱和同多酸的烷氧化修饰是最早发现的多酸功能化修饰的实例,如 $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OMe})_4]^{4-}$ ^[6]和 $[\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{OMe})_7]^{-17}$.但是由于饱和同多酸电荷密度低、亲和性差以及有机配体活性的影响,同多酸的有机功能化修饰在反应选择性和可控性方面表现不尽如人意.与之相比,中心杂原子取代型杂多酸,由于桥氧的电荷密度更大,亲核性要比端氧原子更强,更易与有机分子发生类似有机化学中的亲电取代反应,具有较高的反应活性和修饰的可控性.

近几年,三元醇类烷氧有机配体triol实现了对

Anderson型、Lindqvist型和Dawson型等杂多酸的有机烷氧化修饰(图S2).相比应用范围十分狭窄的有机亚胺化修饰体系,有机烷氧化修饰打破了亚胺化修饰研究的多重壁垒,几乎可以应用于所有多酸结构的功能化修饰.再者烷氧化修饰产物中的稳定的 $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ 键取代了亚胺化修饰产物中脆弱 $\text{Mo}=\text{N}$ 键,无机-有机部分的成键方式的改变从根本上克服了多酸亚胺化修饰的稳定性难题,为多酸有机功能化修饰衍生物在各个领域进一步深入研究的开展提供了重要的物质基础.

目前三羟甲基类有机配体(triol)功能化的Anderson型多酸烷氧衍生物的合成路线主要包含2条合成路线:(1)由Hasenknopf^[8,9]提出的有机相 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 重构法策略,其本质就是前驱体 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 在有机相中与triol有机配体通过自组装形成Anderson型多酸烷氧衍生物过程;(2)由本课题组^[10]提出的水相Anderson多酸母体直接修饰法,即利用多酸表面桥氧O原子的反应活性,直接对Anderson多酸母体表面进行有机烷氧共价修饰的策略.

在本课题组^[10]提出直接法对多酸进行烷氧化修饰之前,多酸的烷氧化修饰主要是采用Haseknop^[8,9]提出的传统重构法对多酸修饰的基础之上开展的.但是传统结构重造法在制备双侧修饰的同多酸方面比较实用,而对于制备单侧修饰的杂多酸衍生物,就显得有些力不从心.传统重构法的实验过程中不仅涉及到了有机配体和无机多酸的结合,还涉及到了多酸母体结构的重新构筑,当掺杂其他金属杂原子时,有机配体会同金属杂原子配位,而影响到多酸母体结构的形成,最终导致难以得到由有机配体修饰的Anderson型杂多酸.尤其是在含有远端修饰官能团的烷氧有机配体修饰的多酸衍生物的制备方面传统重构法更是无能为力.此外,由于Anderson杂多酸母体往往具有较高的对称性,因而单纯对多酸的某一个不对称单元进行修饰而保留其余部分不被修饰十分困难.从结构上看,Anderson型杂多酸上O原子活性存在很大差异,桥氧原子的亲核性最高,特别是对于B类Anderson型杂多酸,质子化的 $\mu_3\text{-OH}$ 很容易与烷氧有机配体triol发生反应.因此这种Anderson多酸上的6个 $\mu_3\text{-OH}$ 反应位点很容易同时被烷氧有机配体triol修饰而得到双侧对称烷氧化修饰的产物,而不能得到单侧修饰或双侧不对称烷氧化修饰的产物.

近年来,本课题组运用直接修饰法,以多元醇为

配体对Anderson多酸进行有机功能化修饰,成功地实现了对Anderson型多酸单侧、双侧对称、双侧不对称烷氧化修饰过程的高度可控化,并对组装新型多酸无机-有机复合材料进行了大量深入的研究.发展了一套高度可控地直接对Anderson多酸进行单侧^[11]、双侧不对称有机烷氧化修饰^[12]的合成方法,并拓宽了用于Anderson型杂多酸有机共价修饰的烷氧有机配体的选择范围^[13],成功实现杂多酸骨架上 μ_2 -O原子的活化^[14],更重要的是,研究了对杂多酸的烷氧化修饰模式及其异构体^[15]制备方法.此外,还以平面构型Anderson型杂多酸 α 异构体为前驱体制备了具有蝴蝶拓扑构型的同类型杂多酸烷氧衍生物的 β 异构体^[16,17].最后,还将直接法合成策略由 $\text{XMo}_6\text{O}_{24}$ 体系Anderson型杂多酸成功拓展到了 XW_6O_{24} 体系^[18].

1 单侧修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物 δ 型异构体合成策略

Knott和Harlow^[5]对Keggin结构的磷钼酸和磷钨酸进行烷氧修饰形成烷氧化有机修饰衍生物 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{39}(\text{OMe})]^{2-}$ 和 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{39}(\text{OMe})]^{2-}$,开启了多酸有机官功能化研究领域的大门.本课题组^[10]率先采用直接修饰法对Anderson型杂多酸进行了单侧烷氧化修饰,并成功得到了单侧烷氧化的Anderson型杂多酸衍生物(δ 型异构体).实验中选择了稳定性较高的Anderson型杂多酸 $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 作为母体,在水相中,用triol烷氧有机配体季戊四醇 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ 与其回流反应,高选择性地制备出了单侧修饰的 $\{[\text{CH}_2\text{OHC}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{Cr}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}(\text{CH}_2\text{OH}-\{\text{Cr}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\})$.即使将季戊四醇配体的量增加至3倍当量,也只有上述1种产物.并且还发现2个产物分子可以通过氢键作用形成更加稳定的二聚体 $\{\text{H}_7[\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{CrO}_6)\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_2\}^{5-}$.不仅如此,本课题组^[11]还探究了直接修饰法所使用的配体和多酸母体范围,结果表明,在采用直接修饰法制备单侧修饰的多酸衍生物时,有机分子可以采用一系列具有不同远端修饰官能团triol烷氧有机配体.多酸母体的范围也十分广泛,比如传统重构法研究最多中心杂原子为Mn的体系和中心杂原子为主族元素的Al体系(图3).

运用直接修饰法合成策略,Zhang等人^[1]成功合成了众多结构新颖、性质各异的有机-无机杂化多酸纳米簇分子.Rompel课题组^[19]在直接法的基础上,以季戊四醇、三羟甲基氨基甲烷为有机配体成功地将中

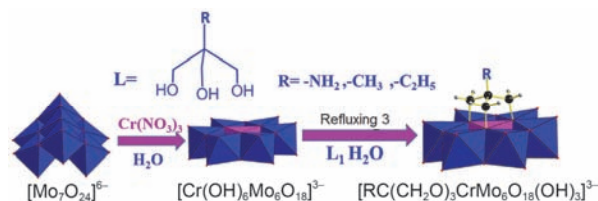


图3 (网络版彩色)单侧修饰的Anderson型多酸烷氧衍生物的合成路线示意图

Figure 3 (Color online) The aqueous direct single side triol functionalization δ isomers of Anderson-type POMs synthesis protocol

心杂原子拓展到了Ga和Fe,制备了单侧修饰的Anderson型多酸烷氧衍生物 δ 型异构体 $\{[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{X}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}(\text{R}=\text{CH}_2\text{OH}, \text{NH}_3; \text{X}=\text{Fe}, \text{Ga})$,并进一步探索其水解稳定,并发现可以使牛血清白蛋白电荷表面反转的性质,可能成为一种促进蛋白结晶的有机无机杂化材料.Rompel课题组^[20]以三羟甲基氨基甲烷为有机配体成功地将中心杂原子拓展到 Ni^{II} ,并首次得到了具有氨基远端官能团的、中心杂原子为二价的 $\{[\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{X}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$ 的晶体结构.此外,吴立新课题组^[21]也制备了以Al作为中心杂原子远端带有羧基反应官能团单侧修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物,并进一步通过酰胺化反应,将偶氮官能团连接到单侧修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物,形成Azo- $\{\text{Al}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\}$,通过主客体识别构筑包括 α -CD超分子体系, α -CD的手性传递到整个杂化材料^[22].杨国昱课题组^[23]则利用Cnnizzaro反应合成了远端带有配位活性吡啶环刚性新型三羟甲基类有机配体 $\text{C}_5\text{H}_4\text{NC}(\text{CH}_2\text{O})_3$,并通过直接法,合成单侧修饰的Anderson型多酸烷氧衍生物 $\{[\text{C}_5\text{H}_4\text{NC}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{X}(\text{OH})_3\text{CrO}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$,并进一步与金属卤化物团簇 $[\text{Cu}_8\text{I}_6]^{2+}$ 配位形成多金属复合团簇有机骨架杂化材料.这是一个有效合成团簇有机骨架杂化材料的策略^[23,24].总之运用直接修饰法,以烷氧有机配体选择性地对Anderson多酸母体的进行单侧修饰得到了一系列单侧修饰的多酸产物 $\{[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{X}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}(\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{NH}_2, \text{CH}_2\text{OH} \text{等}; \text{X}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga} \text{等})$.

这种全新直接修饰法Anderson型多酸烷氧衍生物的制备策略与传统方法相比,具有底物范围广、反应活性高、反应条件简单、修饰的选择性和可控性高、产物易纯化等特点,打破了有机相 Mo_8 重构法对多酸中心杂原子和烷氧有机体结构的限制,充分发挥了母体Anderson多酸结构上的可变性和灵活性的优势,

真正实现了烷氧基修饰的Anderson多酸的可控性设计合成. 多酸直接修饰的成功应用不仅使得多酸的烷氧基化修饰变得非常便捷可行, 更重要的是为构建手性多酸有机-无机复合材料奠定了理论和实验基础.

2 质子活化 μ_2 -O用于单侧修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物 χ 型异构体合成策略

Anderson型杂多酸骨架上具有2种桥连O原子, μ_2 -O原子和 μ_3 -O原子, 并且数目一样多, 均为6个. 但是无论传统重构法还是最近发展起来的直接修饰法, Anderson多酸烷氧化功能修饰的活性位点基本上只有 μ_3 -OH, 而有关 μ_2 -O的作为反应位点进行有机功能化修饰的报道十分罕见. Hasenknopf课题组^[9]通过传统重构法对Anderson型杂多酸的 μ_2 -O反应活性展开了探究, 结果发现利用后过渡金属 Ni^{II} 和 Zn^{II} 特殊配位模式可以实现了对Anderson型杂多酸骨架上的 μ_2 -O烷氧有机功能化修饰, 并得到了双侧对称修饰的 χ 型异构体 $\{[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3]_2\text{ZnH}_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$ (χ - CH_3 - $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{Mo}_6\}$ - CH_3). 需要说明的是, 为了便于区分 μ_2 -O原子和 μ_3 -O原子烷氧化修饰产物, 将 μ_2 -O原子烷氧化修饰产物记为 χ 型异构体, 而 μ_3 -O原子烷氧化修饰产物为 δ 型异构体. 然而, 正如前文所述, 由于传统重构法的反应过程的复杂性, 仅仅对某些的中心杂原子使用, 难以推广应用. 因此, 当引入除了 Ni^{II} 和 Zn^{II} 以外的中心杂原子时, 难以得到预期的实验产物. 同时传统重构法对于有机修饰配体也存在诸多

限制, 比如引入远端含有氨基活性官能团的tris配体时, 该合成路线也将会以失败而告终, 得不到目标产物 χ - NH_2 - $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{Mo}_6\}$ - NH_2 . 因此, 通过该合成路线得到双侧对称修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物 χ 型异构体 χ - CH_3 - $\{\text{Zn}^{\text{II}}\text{Mo}_6\}$ - CH_3 只是一种巧合, 后续相关研究与拓展几乎不能开展或推进.

为了实现Anderson多酸烷氧化修饰过程的可控性, 本课题组^[14]进行了大量的探索性实验, 发现通过对水相反应体系中质子的含量的控制可以可控地实现 μ_2 -O向 μ_2 -OH的转变过程, 并且可以进一步控制质子活化后 μ_2 -OH的烷氧化过程(图4). 因而, 开发出了一种对Anderson多酸上 μ_2 -O先活化而后修饰的单侧烷氧有机功能化衍生物的制备策略.

将上述合成策略应用于以其他金属原子为中心的Anderson型杂多酸的单侧烷氧化修饰, 结果得到了与预期相一致的单侧烷氧化修饰多酸衍生物, 说明该合成策略对不同的中心杂原子多酸的单侧烷氧化修饰具有广泛的普适性, 打破了传统重构法对杂原子中心的限制, 极大限度提高了Anderson多酸烷氧化修饰过程的可控性. 从获得的反应中间体 $[\text{CrMo}_6\text{O}_{17}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})]^{2-}$ 的单晶结构证明了质子对 μ_2 -O原子的活化作用. 上述研究成果标志着一个以多酸 μ_2 -O原子活化和修饰的新领域的开启, 在多酸可控性有机功能化修饰研究方面具有里程碑意义.

反应体系的pH是控制直接修饰法对Anderson多酸的 μ_2 -O修饰程度的关键因素. 多酸表面 μ_2 -O的质

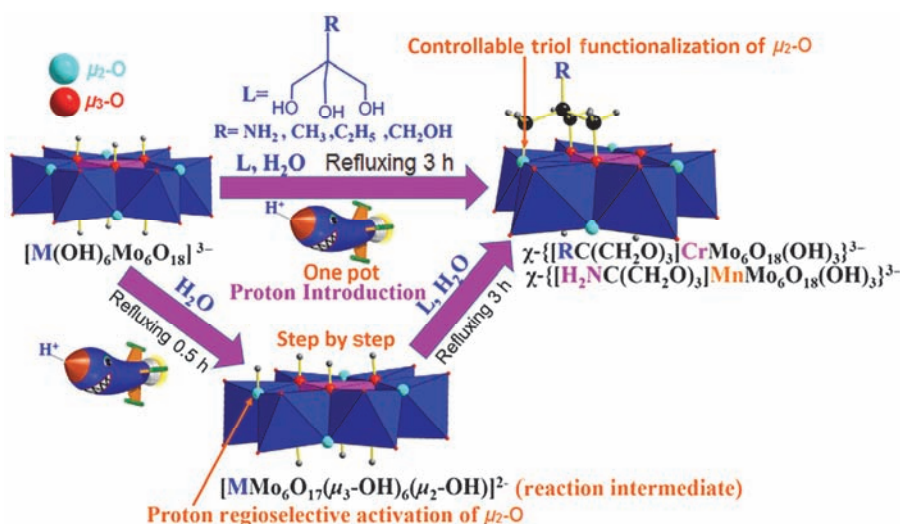


图4 (网络版彩色)单侧修饰的Anderson型多酸烷氧衍生物 χ 型异构体的合成路线示意图

Figure 4 (Color online) The aqueous direct single side triol functionalization χ isomers of Anderson-type POMs synthesis protocol

子化是多酸进行烷氧化有机修饰的前提和基础,控制溶液中质子含量就可以控制多酸表面 μ_2 -O活化的个数,即实现多酸烷氧化修饰过程的可控性.对照实验表明,未进行质子化的多酸 $[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ 在水相中triol烷氧有机配体反应只能得到 μ_3 -O烷氧化修饰的产物 δ - $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3]^{3-}$,因为在该条件下 μ_2 -O反应活性不足以进行烷氧化修饰.因此,在采用直接法对多酸进行修饰时,质子化可以作为定向制备烷氧化单侧修饰Anderson型多酸衍生物 δ 型或者 χ 型异构体的重要手段.因此对于直接修饰法,质子可以作为一个可以控制的变量来选择性的定向合成单侧修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物 δ 型或者 χ 型异构体.此外,通过密度泛函理论(DFT)计算发现 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3]^{3-}$ 的 δ 异构体($E_{\text{UB3LYB}}=-2511.3312$ kcal/mol)、 χ 异构体($E_{\text{UB3LYB}}=-2511.3008$ kcal/mol)及 χ 异构体($E_{\text{UB3LYB}}=-2511.3201$ kcal/mol)相应共轭酸 $[\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{O})_3]\text{CrMo}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_4]^{2-}$ 的稳定性存在显著的差异. δ 异构体的能量比 χ 异构体低19.08 kcal/mol,具有更高的稳定性.这种稳定性上的差异是由多酸母体中负电荷的变化引起的,与 χ 异构体中阳离子不能够被TBA⁺完全地取代的事实是一致的.最后,我们还发现,通过质子化的控制可以实现多酸衍生物 δ 和 χ 异构体之间的可逆转换.

3 二元醇烷氧化修饰的Anderson型杂多酸衍生物的合成策略

单醇类烷氧有机配体已经实现了对Anderson型杂多酸的烷氧化修饰,如甲醇烷氧化修饰的多酸产物 $[\text{H}_2\text{Me}_2\text{PtMo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$ ^[25].爪形三元醇的相关研究如上所述,已经取得了一定的成就,但是爪形三元醇和一元醇的结构和配位模式非常单一,尤其爪形三元醇的种类十分有限.扩大可用于多酸修饰的烷氧有机配体的研究范围已然成为Anderson型多酸烷氧化修饰的必然趋势.二元醇和非爪形三元醇凭借其丰富的结构多变性而成为了人们关注的焦点^[13,15].

实际上除了爪形三元醇类烷氧有机配体之外,爪中羟甲基选择性氧化成羧基的烷氧衍生物, $\text{RC}(\text{COOH})_x(\text{CH}_2\text{OH})_{3-x}$ ($x=1\sim 3$),同样可以作为烷氧化有机配体对Anderson多酸进行修饰.并且利用该类型的二元醇烷氧化有机配体对多酸修饰的产物还可以进行合成后修饰,为Anderson多酸烷氧化衍生物

的进一步研究和应用提供更多支持.本课题组^[15]通过直接修饰法用该类二元醇烷氧有机配体对Anderson型多酸进行了烷氧化修饰,得到了多酸衍生物, $\{[\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4\}^{3-}$.此外,本课题组^[15]利用类似二元醇烷氧有机配体还得到了 $[\text{TBA}]_3\{[\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4\}$.为了与单侧修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物 δ 和 χ 异构体进行区分,我们将这种由单侧二元醇烷氧化修饰的Anderson型杂多酸产物命名为 ψ 异构体.为了进一步验证单侧二元醇类烷氧有机配体修饰Anderson型杂多酸方案的可靠性,我们选用 $(\text{HOCH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CNH}_2(\text{L}_2)$ 和 $(\text{HOCH}_2)_2\text{CHOH}(\text{L}_3)$ 进行了类似尝试,结果得到了一系列新型单侧二元醇烷氧化修饰的Anderson型杂多酸, $\{[\text{R}_1\text{CR}_2(\text{CH}_2\text{O})_2]-\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4\}^{3-}$ ($\text{R}_1=\text{NH}_2$, $\text{R}_2=\text{CH}_2\text{OH}$), $\{[\text{R}_1\text{CR}_2(\text{CH}_2\text{O})_2]-\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4\}^{3-}$ ($\text{R}_1=\text{NH}_2$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$)和 $\{[\text{R}_1\text{CR}_2(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4\}^{3-}$ ($\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{H}$),首次揭示了二元醇类烷氧有机配体对于Anderson型杂多酸的共价修饰模式^[15].

通过对二元醇修饰多酸过程的深入研究,发现反应体系中引入质子的含量仍旧是决定实验成败的关键.对于含有远端活性官能团的二元醇类烷氧有机配体修饰Anderson多酸的过程中,反应体系中引入的质子具有多方面的作用,一方面可以起到活化Anderson型杂多酸骨架中 μ_2 -O原子,同时还能避免 μ_3 -OH被烷氧化配体修饰而处于假惰性状态.此外,烷氧有机配体中远端活性官能团的质子化可以同Anderson型杂多酸骨架中的 μ_2 -O产生氢键连接其中, $\text{N}_1-\text{H}_{1A}\cdots\mu_2-\text{O}_7$ 键长度为0.89~1.8 Å.从而抑制了烷氧化配体进一步对Anderson型杂多酸骨架中的 μ_3 -OH反应位点的修饰.由于这样巧妙的氢键作用,而使非爪形triol三元醇类烷氧有机配体对Anderson多酸进行烷氧化修饰也能得到这种单侧二元醇类烷氧化修饰的Anderson型杂多酸产物.此外,对照实验表明,在类似的条件下,如果使用远端官能团不能质子化形成氢键的烷氧有机配体例如季戊四醇对Anderson多酸进行修饰,结果则只能得到单侧修饰的Anderson型杂多酸烷氧衍生物 χ 异构体 $\{[\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3]-\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\}^{3-}$,再次证明了引入质子形成的氢键对于得到这种单侧二元醇烷氧化修饰的Anderson型杂多酸的重要性(图5).

与其说 ψ 异构体是一个独立存在的结构,不

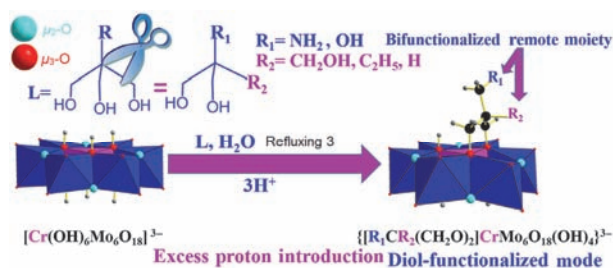


图5 (网络版彩色) 二醇类共价修饰模式的Anderson型多酸烷氧衍生物合成路线示意图

Figure 5 (Color online) The aqueous direct diol functionalization of Anderson-type POMs synthesis protocol

如说它是 δ 和 χ 异构体间相互转化的中间产物, 是 δ 和 χ 异构体相互转化的过渡状态. 它的存在有助于加强我们对上述两种异构体间结构转化过程的理解. 我们以此为基础提出了如下异构体转化机理, 如图S3所示^[15]: 以 δ 异构体作为起始原料, 当引入1倍当量的质子时, 首先会将 μ_2 -O质子化形成活性位点, 随后反应体系中, 由triol烷氧化修饰的3个 μ_3 -O位置中的1个水解, 形成了 ψ 异构体; 之后, 因为水解闲置的三羟甲基进攻 μ_2 -OH反应位点, 进行 μ_2 -O的烷氧化修饰, 形成生成 χ 异构体; 反之, 通过反应体系中质子的逐步消耗, χ 异构体开始首先发生水解得到 ψ 异构体, 1倍当量的 $[\text{OH}]^-$ 的引入使 μ_2 -OH钝化形成 μ_2 -O; 最后, 悬空的羟甲基对 μ_3 -OH反应, 得到 δ 异构体, 完成整个转变循环.

据上所述, 在采用直接修饰法对多酸进行烷氧化修饰时, 通过控制的反应体系中质子的含量可以高选择性地合成 δ 、 ψ 或 χ 异构体. 若只想得到 δ 异构体, 则反应体系中就不能引入质子; 如需得到 χ 异构体, 引入1倍当量质子即可; 若引入3倍当量质子, 则会得到 ψ 异构体. 但是过量的质子引入则会导致意想不到的结果, 比如反应体系中引入12倍当量质子会导致Anderson型杂多酸骨架的分解, 形成更加稳定的同多酸 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (图S4).

本课题组^[13]采用带有羧基官能团的非爪形烷氧有机配体 $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{OH})$ 对Anderson型多酸进行修饰, 原期望能够得到 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4]^{3-}$ 这种具有羧基的 ψ 异构体. 然而实际上却得到了 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2(\text{COO})_2]\text{CrMo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$. 实验结果表明, 烷氧有机配体中不仅2个羟甲基参与到了多酸的烷氧化修饰, 羧基也参与多酸的 μ_3 -OH发生反应, 首次得到了一种全新的由羧基进行烷氧化

修饰的模式. 为了探索传统重构法能否得到类似结果, 采用传统重构法进行了类似的尝试, 结果以失败告终. 正如前文所提到的, 羧基会同杂原子进行结合, 并已得到预期的实验结果^[13]. 这再次说明对于一些非经典三爪类烷氧有机配体是不能通过传统重构法实现对Anderson型杂多酸烷氧化修饰.

从结构上看, 带有远端羧基官能团的非爪型烷氧有机配体修饰的Anderson型多酸与爪形triol三元醇类烷氧有机配体的修饰产物相比, 羧基与 μ_3 -O形成的C-O键的键长明显比羟甲基与 μ_3 -O间的化学键更短, 表明羧基比羟甲基对Anderson型杂多酸母体骨架上 μ_3 -OH具有更高的亲和性. 所以该直接修饰法可以拓展到带1~3个羧基官能团的非爪形烷氧有机配体对包括Anderson型、Lindqvist型和Dawson型多酸的修饰, 进而打开用羧酸和羟基对Anderson多酸共同进行烷氧化修饰的大门.

4 逐步可控双侧不对称烷氧化修饰的Anderson型杂多酸的合成策略

Anderson型多酸是一种平面型的结构, 在多酸平面的两侧都可以进行烷氧化修饰, 大量实验事实也已经证实, 由于杂多酸的高度对称性, 两侧反应位点以及反应活性完全一样, 因而对Anderson型杂多酸的两侧进行烷氧化修饰并非难事. 然而, 也正是因为Anderson型杂多酸的高度对称性, 在其两侧采用不同的烷氧基配体进行修饰并非如想象的那样简单, 并且关于该类Anderson型杂多酸烷氧化修饰产物的报道也十分罕见. 但是, 通过对杂多酸的两侧进行不同烷氧化配体的修饰可以在一种多酸母体上固定更多种类的有机官能团, 对于实现多酸结构功能的多样化意义非凡. 此外, 对Anderson杂多酸的两侧不对称修饰可以有效地消除多酸母体原有的对称面或对称中心, 使原来不具备手性的母体多酸获得手性, 借此可以极大地限度地拓宽手性材料的研究范围.

Cronin课题组^[26,27]曾在双侧对称修饰的Anderson杂多酸的基础上, 再次运用传统重构法开展了对Anderson杂多酸进行双侧不对称烷氧化修饰的研究, 通过一锅法得到了双侧对称和双侧不对称烷氧化修饰的混合产物. 实验中他们设想采用 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}_2$ 和 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NO}_2$ 两种烷氧化配体分别修饰多酸的两侧, 得到了3种反应产物: $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{NH}_2)_2]^{3-}$,

$[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{NH}_2)(\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{NO}_2)]^{3-}$ 和 $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{NO}_2)_2]^{3-}$. 因而, Cronin 课题组^[26,27]不得不通过各种手段对反应混合物进行分离来得到双侧不对称烷氧化修饰的Anderson多酸. 这样一来, 不仅实验繁杂漫长, 而且目标产物的产率难以得到保障(仅有14%), 更谈不上实验的可控性.

前文已经提到通过直接修饰法可以对Anderson型杂多酸实现高效可控地单侧烷氧化修饰, 在此基础上看, Anderson型多酸的双侧修饰无非就是将单侧烷氧化修饰产物的另一侧进行修饰而已, 双侧对称修饰就是采用相同的烷氧化配体对多酸未加修饰的一侧进行二次烷氧化修饰; 双侧不对称烷氧化修饰则只需要将二次修饰的烷氧化配体进行更换即可. 基于这一想法, 本课题组^[12]开发了一种通过直接合成法对单侧烷氧化修饰的Anderson多酸进行逐步修饰, 从而能制备双侧不对称烷氧化修饰的Anderson型杂多酸合成策略, 称之为逐步可控双侧不对称烷氧化修饰策略. 这一合成策略是以单侧烷氧化修饰Anderson型杂多酸的合成为基础, 因而具有很高的可控性和选择性, 不存在前文提到的传统重构法所存在的产率低、选择性差等特点, 而且还避免了对反应混合物繁杂的分离和纯化过程(图6).

此外, 由于该合成策略是以单侧烷氧化修饰Anderson型杂多酸合成策略为基础的, 因而也具有十分广泛的普适性. 实验证明, Anderson型杂多酸的中心原子从Cr到Mn, 再由Mn到Al等众多体系, 逐步可控的双侧不对称烷氧化修饰策略都是可以适用的, 并且还发现终产物的结构与烷氧有机配体修饰的前后顺序无关.

5 蝴蝶构型Anderson型杂多酸烷氧化修饰策略

平面结构是人们在提及Anderson型多酸结构时的第一反应, 然而这种结构并非Anderson型多酸的唯一结构. 一般而言, Anderson型多酸可以分成平面拓扑构型(α 异构体)和蝴蝶型拓扑构型(β 异构体)(图7), 而蝴蝶形结构可以说是Anderson型多酸的一个特殊形态. 人们对它的研究可以追溯到1967年Shimao在*Nature*报道的 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 阴离子簇^[1]. 尽管也有近半个世纪的研究历史, 但是关于蝴蝶形Anderson型多酸的报道却是寥寥无几. 在为数不多的蝴蝶形Anderson多酸中, 杂多酸更是罕见, 时至今日, 仅有 $[\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Mo}_6\text{O}_{22}]^{5-}$ ^[28]和 $[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ ^[29]两种. 由此可以窥测, 制备并对该类型杂多酸进行有机功能化修饰是一项多么具有挑战性的任务.

近期, 本课题组^[16]通过离子交换技术在水相或多种有机溶剂中, 通过实验手段将蝴蝶形的Anderson同多酸 β - $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 中的阳离子 $[\text{NH}_4]_3^+$ 换成 TBA^+ . 并且在氮气保护下以B型Anderson多酸母体 α - $[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ 以及三元醇配体为原料, 在热*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中反应, 得到了第1个两侧烷氧修饰的蝴蝶构型Anderson型多酸烷氧衍生物 β 异构体, β - $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]_2\text{XMo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ (图8). 我们推测该合成路线可能经历一个Anderson型杂多酸母体骨架由平面拓扑构型向蝴蝶拓扑构型转变的过程. 然而, 分离这个转化过程中间体的尝试并未成功. 在没有triol烷氧配体的反应条件下将Anderson-Evans型多酸母体骨架在DMF中加热12 h, 最终得到的晶体结构

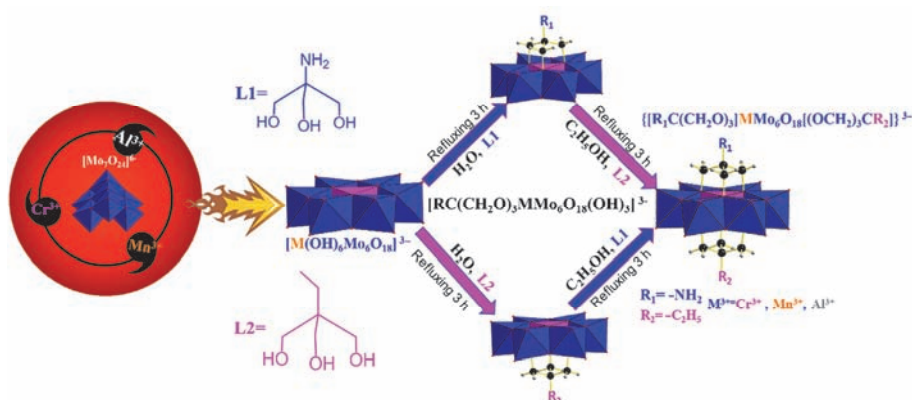


图6 (网络版彩色)逐步可控双侧不对称修饰的Anderson型多酸烷氧衍生物合成路线示意图

Figure 6 (Color online) The stepwise modification process for the synthesis of triol asymmetrically functionalized Anderson clusters

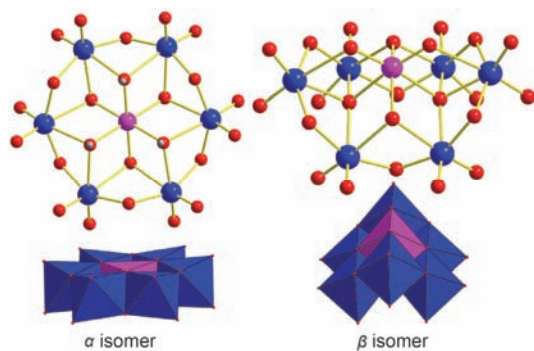


图7 (网络版彩色)Anderson型多酸 α 和 β 异构体的拓扑结构单元

Figure 7 (Color online) The flat hexagonal (α isomer) and butterfly-shaped (β isomer) structural topology of parent Anderson POMs cluster isomer

与开始原料并没有区别(图S5).

从结构上看,这些烷氧化的蝴蝶形Anderson型杂多酸的结构大都与 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 拓扑结构相似:中心杂原子与6个O形成八面体结构单元 MO_6 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$),外围则由6个畸变的 MoO_6 八面体通过共顶点排列.十分有趣的是,在Anderson型杂多酸烷氧化衍生物 β 异构体的结构中O原子的配位模式与 α 异构体有明显差异,最特殊的是原先分布在 α 异构体中2个Mo原子和中心杂原子 M ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$)配位的 $\mu_3\text{-OH}$,转变成了3种不同的配位模式:2个 $\mu_4\text{-O}$, 2个 $\mu_3\text{-O}$ 以及2个 $\mu_2\text{-O}$.烷氧化有机配体除了能够与2个Mo原子配位的2个正常的 $\mu_2\text{-O}$ 活性位点进行修饰外,还能对上述的 $\mu_2\text{-O}$ 和 $\mu_3\text{-O}$ 活性位点进行修饰.这说明,在特定的条件下,平面拓扑构型Anderson-Evans型多酸中的正常 $\mu_2\text{-O}$ 也可以像我们熟知的 $\mu_3\text{-OH}$ 一样作为活性位点.

研究发现,以 Mn^{III} 为中心杂原子蝴蝶拓扑构型Anderson-Evans型杂多酸烷氧衍生物^[17]可以高效地、绿色地将环己酮与环己醇混合油(KA油)氧化为己二酸的催化剂,其反应条件温和、产率高.温和的反应

条件无疑有利于极大程度地降低己二酸生产过程中的能源消耗.30% H_2O_2 作为氧化剂符合绿色原子经济理念,避免了使用有机溶剂和相转移剂(PTC)所造成的严重环境污染.此外,催化剂的循环使用可极大地减少生产成本.催化系统使用的是KA油,意味着目前的工业己二酸生产路线可以很容易地升级为这条绿色的生产路线.

6 W基Anderson型杂多酸烷氧衍生物的合成策略

最近本课题组^[18]和Rompel课题组^[30]均将直接修饰法拓展到了W基Anderson型杂多酸的烷氧化修饰,得到了单侧烷氧化修饰的Anderson型杂多酸 $\{[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{X}(\text{OH})_3\text{W}_6\text{O}_{18}]\}$.这表明基于Mo基Anderson型杂多酸的烷氧化修饰策略完全可以应用于W基Anderson型杂多酸的烷氧修饰.相比于中心杂原子种类几乎涵盖了整个元素周期表中所有金属元素的Mo基Anderson型杂多酸,W基Anderson型杂多酸目前仅实现了将 $\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Sb}, \text{Te}$ 作为中心杂原子引入到多酸骨架之中.2015年Kortz课题组^[31]报道了仅有一侧的3个 $\mu_3\text{-O}$ 被质子化的W基Anderson型杂多酸, $[\text{H}_3\text{CrW}_6\text{O}_{24}]^{6-}$.这种杂多酸不同于之前完全未质子化的A和完全质子化的B两种多酸,为了便于区分,我们将这种介于A和B两种类型之间且仅有一侧 $\mu_3\text{-O}$ 质子化Anderson型杂多酸定义为T型(图S6)^[18].

Rompel课题组^[30]选用目前仅有B型Anderson型杂多酸母体 $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ 作为起始合成原料,制备了W基Anderson型杂多酸烷氧化衍生物.值得注意的是,该方法对单侧烷氧化修饰的Anderson型杂多酸具有很高的选择性,即便季戊四醇的用量增加至3倍当量,最终产物仍然只有单侧烷氧化修饰的

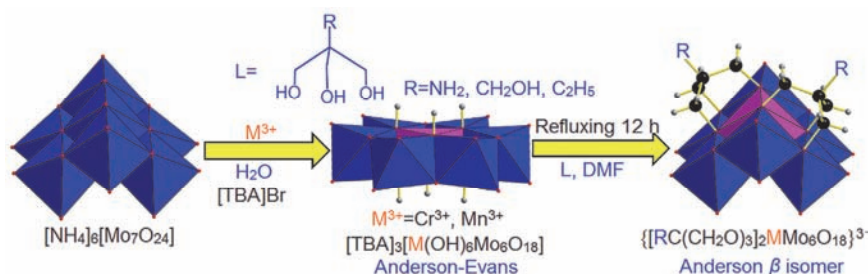


图8 (网络版彩色)蝴蝶构型Anderson型多酸烷氧衍生物合成路线示意图

Figure 8 (Color online) The direct parent Anderson alkoxylation protocol for symmetry-side triol-functionalized butterfly-shaped β isomers of Anderson POMs hybrids

Anderson型杂多酸一种。

鉴于中心杂原子倾向于与钨酸直接形成沉淀物,并且中心杂原子与钨酸在比较广的pH范围内形成更加稳定的Keggin型杂多酸及其衍生物。本课题组^[18]首先选用三羟基甲基triol配体与中心杂原子配位,来维持中心杂原子在反应体系中的高溶解度和活性。以单核 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 作为起始原料,反应过程中涉及到了单核 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 与中心杂原子自组装成W基Anderson型杂多酸的过程。通过控制合适反应温度和弱碱性pH水相反应体系,使W基Anderson型杂多酸的形过程变成了动力学控制产物。同时并将该种合成策略拓展到中心杂原子为Cr, Al, Co的W基Anderson型杂多酸烷氧衍生物,验证了该合成方法的普适性(图9)。

7 传统 Mo_8 重构法合成策略最新进展

在Hasenknopf等人^[8,9]最先提出 Mo_8 重构法的基础上,主要通过以下2个合成策略拓展相关研究:(1)以双侧对称修饰远端带有氨基Anderson型多酸烷氧衍生物 δ 型异构体 $\{[\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3]_2\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$ (简称为 $\text{NH}_2\text{-}\{\text{MnMo}_6\}\text{-NH}_2$)作为特殊多酸基有机无机杂化氨基配体开展相关研究,此合成策略定义为 Mo_8 重构法后修饰策略^[32];(2)将各种功能化有机配体通过有机合成反应链接到三羟甲基氨基甲烷有机配体上形成功能性三醇类有机配体 $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$,然后再使用 Mo_8 重构法获得远端带有功能性基团双侧对称修饰Anderson型多酸烷氧衍生物 δ 型异构体,此合成策略被定义为 Mo_8 重构法前修饰策略^[33]。 Mo_8 重构法后修饰策略是以 $\text{NH}_2\text{-}\{\text{MnMo}_6\}\text{-NH}_2$ 作为构筑起始合成原料,通过酰胺化与醛胺缩合反应来实现(图S7)。通过此策略,宋宇飞课题组^[34]将芳香性官能团连接到Anderson型多酸烷氧衍生物远端,通过氢键形成具有三维(3D)孔道的杂化材料。Streb课题组^[35]将联吡啶官能团连接到Anderson型多酸烷氧衍生物远端,形

成bipyridine- $\{\text{MMo}_6\}$ -bipyridine($\text{M}=\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ bipyridine=联吡啶),并进一步与Ir二聚体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{-}(m\text{-Cl})_2(\text{ppy}=2\text{-苯基吡啶})]$ 配位形成多酸基三元组分光敏剂 $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{MMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNCH}(\text{IrC}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4)\}_2]$ 。利用 Mo_8 重构法前修饰策略,吴立新课题组^[36]制备了具有偶氮类官能团三羟甲基有机配体,并通过 Mo_8 重构法前修饰策略制备了双侧对称修饰远端带有偶尔官能团Anderson型多酸烷氧衍生物Azo- $\{\text{MnMo}_6\}$ -Azo(Azo=偶氮),然后与环糊精通过超分子主客体识别相互作用进而引发环糊精单元内部微环境到整个组装体系的手性转移和手性放大效应。类似地,吴立新课题组^[37]分别制备了双侧对称修饰远端带有腺嘌呤(adenine)、胸腺嘧啶(thymine)碱基对官能团Anderson型多酸烷氧衍生物Adenine- $\{\text{MnMo}_6\}$ -Adenine和Thymine- $\{\text{MnMo}_6\}$ -Thymine,两者形成一组具有互补的碱基对Anderson型杂多酸烷氧衍生物单体杂化材料,通过互补的碱基对之间的氢键作用驱动形成超分子聚合物的主链,而Anderson多酸骨架阴离子簇节点通过与阳离子静电作用彼此交联形成的超分子聚合物。宋宇飞课题组^[38]制备双侧对称修饰远端具有高度共轭的芘官能团Anderson型多酸烷氧衍生物Pyrene- $\{\text{MnMo}_6\}$ -Pyrene(Pyrene=芘),并研究了该材料对于客体的摄入,该合成策略有效构筑了分子框架材料。宋宇飞课题组^[39]制备了双侧对称修饰远端具有光敏性香豆素(coumarin)官能团Anderson型多酸烷氧衍生物Coumarin- $\{\text{MnMo}_6\}$ -Coumarin,其单聚体可以通过连续的分子间聚合形成 $\text{C-(A-C-C)}_n\text{-A-C}$ 聚合物,整个光诱导过程的聚合和解聚是可逆的,是潜在的可逆光诱导响应性智能材料。Pooi课题组^[40]制备了双侧对称修饰远端带有甲基丙烯酸酐官能团Anderson型多酸烷氧衍生物MA- $\{\text{MnMo}_6\}$ -MA单体,然后进一步与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚形成多酸骨架在聚合物主链无机-有机杂化交替共聚物,基于

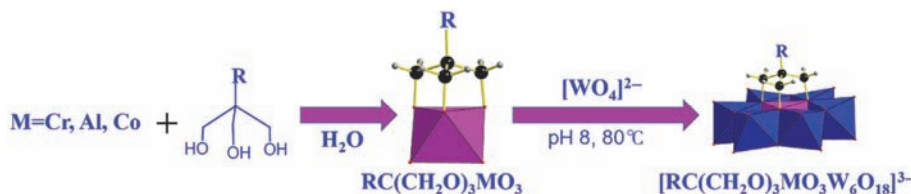


图9 (网络版彩色)W基Anderson型杂多酸烷氧衍生物合成路线示意图

Figure 9 (Color online) The direct parent Anderson alkoxylation protocol for single-side triol-functionalized polyoxotungstates based Anderson POMs hybrids

Anderson型多酸具有氧化还原多垒性,实现了三元阻抗转换记忆(多级记忆).该无机-有机杂化聚合物把多酸的多个可逆的氧化还原态和聚合物的柔韧性结合到一起.宋宇飞课题组^[41]将Pyrene- $\{\text{MnMo}_6\}$ -Pyren(Pyrene=芘)通过 π - π 堆积作用与碳纳米管(CNTs)以非共价的形式形成复合材料,并将其用于锂电池正极材料,该材料展示出了较高的放电容量和较好的放电速率和循环稳定性.此外,对于 Mo_8 重构法后修饰策略,Oms课题组^[42]以 NH_2 - $\{\text{MnMo}_6\}$ - NH_2 作为构筑基元,制备了单侧 NH_2 与螺吡喃(SP)反应的双侧不对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物 $\text{SP}-\{\text{MnMo}_6\}-\text{NH}_2$.并以此合成了双侧不对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物 $\text{SP}-\{\text{MnMo}_6\}-\text{SN}$, $\text{SP}-\{\text{MnMo}_6\}-\text{BODIPY}$,和 $\text{SP}-\{\text{MnMo}_6\}-\text{C}_{16}(\text{SN})$ (螺蔡恶嗪;BODIPY=二[(2-(2-吡咯-2-亚基)甲基)-1H-吡咯烷酮]硼)^[43-45]. Mo_8 重构法主要是以 Mn^{II} 作为中心杂原子开展相关研究,Anderson中心杂原子可控性优势并没有展现出来,最近吴立新课题组^[46]对 Mo_8 重构法进行一些改进与发展,以 Cu^{II} 作为中心杂原子,通过 Mo_8 重构法得到双侧对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物 χ - $\{\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\text{CuMo}_6(\mu_3\text{-OH})_2\text{O}_{16}\}^{2-}$,该 χ 异构体保留下来的 $\mu_3\text{-O}$ 反应位点可以进一步被单醇配体甲醇共价修饰,最终形成单醇和三醇配体共同双侧对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物 $\{\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\text{CuMo}_6(\mu_3\text{-OMe})_2\text{O}_{16}\}^{2-}$,将乙腈溶剂换成甲醇可以直接得到单醇配体和三醇配体共同双侧对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物 $\{\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\text{CuMo}_6(\mu_3\text{-OMe})_2\text{O}_{16}\}^{2-}$.以 $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ 替代 Mo_8 作为起始反应Mo源,得到新的取代模式双侧不对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物异构体,将其定义为 ω 异构体,其一侧是 δ 异构体,而另一侧是 χ 异构体.他们进一步发现,以 $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ 作为起始反应Mo源,将重构法的乙腈溶剂换成甲醇可以直接得到单醇配体和三醇配体共同双侧对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物 $\{\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\text{CuMo}_6(\mu_3\text{-OMe})_2\text{O}_{16}\}^{2-}$.同时,通过引入质子同样可以将 ω 异构体转化成 χ 异构体.表明 Mo_8 重构法反应溶剂,反应起始Mo源以及体系里引入的质子将对Anderson型杂多酸烷氧衍生物的异构体的最终形成有非常重要的影响(图S8).

吴立新课题组^[47]进一步将中心杂原子拓展到 $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ 相类似Anderson型杂多酸烷氧衍生物异构

体的精准制备.同时拓展一系列中心杂原子的种类,以 $\{\text{M}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3)_2]_3\}^{2-}$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)作为新的前驱体,得到双侧对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物 χ 异构体 $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\text{MH}_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$ 以及双侧不对称修饰Anderson型杂多酸烷氧衍生物异构体 ω ^[48].Ritchie和Bryant^[49]则在 Mo_8 重构法的基础上,引入微波反应技术,合成了单侧亚胺化修饰的Lindqvist亚胺-Anderson烷氧有机衍生物纳米杆 $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{NC}(\text{OCH}_2)_3\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2]^{5-}$ ($\{\text{Mo}_6\}-\text{N}-\{\text{MMo}_6\}-\text{NH}_2$).

8 分子铠甲Anderson烷氧有机衍生物杂化材料的催化应用

2017年,以单侧修饰的Anderson型多酸烷氧衍生物 $\{\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\}\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$ 团簇为催化剂,本课题组^[50]提出原创性概念,相对于Wilkinson提出金属有机催化剂概念^[1],我们将过渡金属中心杂原子看作金属,以外面 Mo_6O_{12} 环作为无机配体,提出“无机配体配位/支撑金属催化剂”概念,烷氧有机配体同时作为团簇保护和稳定剂,形成具有三元层次结构有机配体保护无机配体支撑分子铠甲Anderson杂化材料,作为催化剂实现了温和条件下在水溶液将醛选择性氧化制备相应的羧酸的反应(图10).具有优良电子转移能力的金属氧化物平面 Mo_6O_{12} 环作为无机配体,与中心杂原子金属络合配位,处于最高价态的 Mo^{VI} 可以显著增加催化反应活性位点的酸性,同时可以使用电子离域到共边 Mo_6O_{12} 环,在中心杂原子过渡金属周围形成电子蓄水池,通过均相催化等手段控制电子的转移,从而控制化学反应的选择性和活性.无机配体起到与金属有机催化剂、有机配体类似的作用.

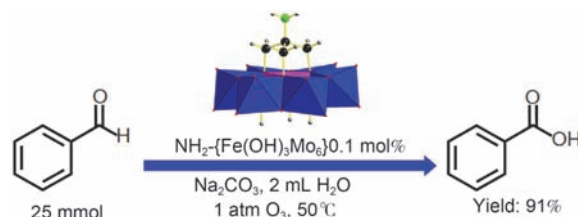


图10 (网络版彩色)有机配体保护无机配体支撑分子铠甲Anderson杂化材料

Figure 10 (Color online) Organic ligand protected and inorganic-ligand supported Anderson nanocluster based molecular armor hybrid material

在此基础上, $[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] (\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$ 作为催化剂, 1 atm O_2 作为单一氧化剂, 实现将伯胺高选择性(99%)、高转化率(98%)氧化成亚胺, 并拓展验证一系列底物均能实现选择性氧化。同时该催化剂还能实现醇胺的缩合偶联反应^[51]。以 $[\text{Cu}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ 作为催化剂在非常温和的条件下, 水相常压下, 以 O_2 作为单一氧化剂实现了将醛选择性氧化制备相应的羧酸的反应, 并拓展验证一系列底物均能实现选择性氧化^[52]。进一步以 $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ 作为催化剂, 在没有额外加入光敏剂情况下, 可见光驱动下高选择性高转化率催化氧化有机氯化物形成醛类酮类衍生物, 与伯胺偶联反应生成亚胺类衍生物, 并拓展验证一系列底物均能实现选择性氧化^[53]。以 $[\text{IMo}_6\text{O}_{18}]$ 作为催化剂, 将醇类高选择性高转化率催化氧化成醛类酮类衍生物, 并拓展验证一系列底物均能实现选择性氧化^[54]。

9 结论与展望

总的来说, 本文主要综述了一系列远端带有不同官能团的单侧、双侧对称、双侧不对称烷氧化修饰的 Anderson 型杂多酸及其相应异构体的合成策略。重点介绍了直接法修饰策略在有机烷氧配体可控地对 Anderson 型杂多酸进行功能化修饰的一些实例, 并对相应的反应机理、性自拆分、异构体转变和催化应用做简要叙述。虽然目前相关的研究取得了一定的成果, 但是多酸高度可控的有机修饰及其功能化的开发仍旧是一个十分具有挑战性而富有价值的课题。随着新的合成策略的发展及其功能化研究的不断深入, 我们将很有希望获得结构新颖的多酸基无机-有机复合材料, 这些材料也必定会以其独特的结构和性质, 在光电转化、催化、药物以及生物成像等众多领域发挥着不可替代的作用。

参考文献

- Zhang J, Huang Y, Li G, et al. Recent advances in alkoxylation chemistry of polyoxometalates: From synthetic strategies, structural overviews to functional applications. *Coord Chem Rev*, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2017.10.025
- Huang Y, Ge J, Hu J, et al. Nitrogen-doped porous molybdenum carbide and phosphide hybrids on a carbon matrix as highly effective electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701601–1701609
- Chen Y, Zhang C, Zhang J, et al. Cu-induced $\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{6-}$ polyoxometalate-based bimetallic cluster formation for renewable biomass inulin hydrolysis toward fructose production. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 1917–1922
- Chen Y, Zhang C, Yang C, et al. A Waugh type $\text{CoMo}_9\text{O}_{32}^{6-}$ cluster with atomically dispersed Co^{IV} originates from Anderson type $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ for photocatalytic oxygen molecule activation. *Nanoscale*, 2017, 9: 15332–15339
- Knoth W H, Harlow R L. Derivatives of heteropolyanions. 3. O-alkylation of $\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$ and $\text{W}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 4265–4266
- McCarron E M, Harlow R L. Synthesis and structure of $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{OCH}_3)_4 \cdot 8\text{MeOH}$: A novel isopolymolybdate that decomposes with the loss of formaldehyde. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 6179–6181
- Hou D, Kim G S, Hagen K S, et al. Synthesis and characterization of a polyvanadate polyester involving a monodentate alcohol, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NV}_6\text{O}_{12}(\text{OCH}_3)_7$. *Inorg Chim Acta*, 1993, 211: 127–130
- Hasenknopf B, Delmont R, Herson P, et al. Anderson-type heteropolymolybdates containing tris(alkoxo) ligands: Synthesis and structural characterization. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2002: 1081–1087
- Marcoux P R, Hasenknopf B, Vaissermann J, et al. Developing remote metal binding sites in heteropolymolybdates. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2003: 2406–2412
- Wu P F, Yin P C, Zhang J, et al. Single-side organically functionalized Anderson-type polyoxometalates. *Chem Eur J*, 2011, 17: 12002–12005
- Zhang J, Zhao Z, Zhang J, et al. Spontaneous resolution of polyoxometalate-based inorganic-organic hybrids driven by solvent and common ion. *Dalton Trans*, 2014, 43: 17296–17302
- Zhang J, Luo J, Wang P, et al. Step-by-step strategy from achiral precursors to polyoxometalates-based chiral organic-inorganic hybrids. *Inorg Chem*, 2015, 54: 2551–2559
- Zhang J, Huang Y, Zhang J, et al. A direct anchoring of Anderson-type polyoxometalates in aqueous media with tripodal ligands especially containing the carboxyl group. *Dalton Trans*, 2014, 43: 2722–2725
- Zhang J, Liu Z, Huang Y, et al. Unprecedented chi isomers of single-side triol-functionalized Anderson polyoxometalates and their proton-controlled isomer transformation. *Chem Commun*, 2015, 51: 9097–9100

- 15 Zhang J, Li Q, Zeng M, et al. The proton-controlled synthesis of unprecedented diol functionalized Anderson-type POMs. *Chem Commun*, 2016, 52: 2378–2381
- 16 Zhang J, Huang Y, Hao J, et al. β -[Cr RC(CH₂O)₃₂Mo₆O₁₈]³⁻: The first organically-functionalized β isomer of Anderson-type polyoxometalates. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 1215–1218
- 17 Luo J, Huang Y, Ding B, et al. Single-atom Mn active site in a triol-stabilized β -Anderson manganohexamolybdate for enhanced catalytic activity towards adipic acid production. *Catalysts*, 2018, 8: 121–133
- 18 Li Q, Wei Y. A series of unprecedented triol-stabilized H₃MW₆O₂₄ⁿ⁻: The missing piece between A- and B-type Anderson-Evans polyoxometalates. *Chem Commun*, 2018, 54: 1375–1378
- 19 Blazevic A, Al-Sayed E, Roller A, et al. Tris-functionalized hybrid anderson polyoxometalates: Synthesis, characterization, hydrolytic stability and inversion of protein surface charge. *Chem Eur J*, 2015, 21: 4762–4771
- 20 Gumerova N I, Roller A, Rompel A. Synthesis and characterization of the first nickel(ii)-centered single-side tris-functionalized Anderson-type polyoxomolybdate. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016: 5507–5511
- 21 Ai H, Wang Y, Li B, et al. Synthesis and characterization of single-side organically grafted Anderson-type polyoxometalates. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014: 2766–2772
- 22 Zhang B, Yue L, Wang Y, et al. A novel single-side azobenzene-grafted Anderson-type polyoxometalate for recognition-induced chiral migration. *Chem Commun*, 2014, 50: 10823–10826
- 23 Li X X, Wang Y X, Wang R H, et al. Designed assembly of heterometallic cluster organic frameworks based on Anderson-type polyoxometalate clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6462–6466
- 24 Li X X, Ma X, Zheng W X, et al. Composite hybrid cluster built from the integration of polyoxometalate and a metal halide cluster: Synthetic strategy, structure, and properties. *Inorg Chem*, 2016, 55: 8257–8259
- 25 Ikegami S, Kani K, Ozeki T, et al. Methylated molybdoplatinate-its unexpected ability to absorb methanol. *Chem Commun*, 2010, 46: 785–787
- 26 Song Y F, Long D L, Kelly S E, et al. Sorting the assemblies of unsymmetrically covalently functionalized Mn-Anderson polyoxometalate clusters with mass spectrometry. *Inorg Chem*, 2008, 47: 9137–9139
- 27 Yvon C, Macdonell A, Buchwald S, et al. A collection of robust methodologies for the preparation of asymmetric hybrid Mn-Anderson polyoxometalates for multifunctional materials. *Chem Sci*, 2013, 4: 3810–3817
- 28 Ogawa A, Yamato H, Lee U, et al. Structure of pentapotassium dihydrogenhexamolybdoantimonate heptahydrate. *Acta Crystallogr Commun*, 1988, 44: 1879–1881
- 29 Lee U, Sasaki Y. The geometrical isomerization on acidification in hexamolybdoheteropoly oxometalate—The crystal-structure of (NH₄)_{4.5}H_{3.5}- α -PtMo₆O₂₄·1.5H₂O, (NH₄)₄H₄- β -PtMo₆O₂₄·1.5H₂O, and K_{3.5}H_{4.5}- α -PtMo₆O₂₄·3H₂O. *Bull Kor Chem Soc*, 1994, 15: 37–45
- 30 Gumerova N I, Roller A, Rompel A. Ni(OH)₃W₆O₁₈(OCH₂)₃CCH₂OH⁴⁻: The first tris-functionalized Anderson-type heteropolytungstate. *Chem Commun*, 2016, 52: 9263–9266
- 31 Liu W, Lin Z, Bassil B S, et al. Synthesis and structure of hexatungstochromate(III), (H₃CrW₆O₂₄)⁶⁻. *Chim Int J Chem*, 2015, 69: 537–540
- 32 Zhang J, Hao J, Wei Y, et al. Nanoscale chiral rod-like molecular triads assembled from achiral polyoxometalates. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14–15
- 33 Yan Y, Wang H B, Li B, et al. Smart self-assemblies based on a surfactant-encapsulated photoresponsive polyoxometalate complex. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9233–9236
- 34 Song Y F, Long D L, Cronin L. Hybrid polyoxometalate clusters with appended aromatic platforms. *CrystEngComm*, 2010, 12: 109–115
- 35 Schoenweiz S, Heiland M, Anjass M, et al. Experimental and theoretical investigation of the light-driven hydrogen evolution by polyoxometalate-photosensitizer dyads. *Chem Eur J*, 2017, 23: 15370–15376
- 36 Yue L, Ai H, Yang Y, et al. Chiral self-assembly and reversible light modulation of a polyoxometalate complex via host-guest recognition. *Chem Commun*, 2013, 49: 9770–9772
- 37 He Z F, Li B, Ai H, et al. A processable hybrid supramolecular polymer formed by base pair modified polyoxometalate clusters. *Chem Commun*, 2013, 49: 8039–8041
- 38 Song Y F, Long D L, Cronin L. Noncovalently connected frameworks with nanoscale channels assembled from a tethered polyoxometalate-pyrene hybrid. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 3900–3904
- 39 Tong U S, Chen W, Ritchie C, et al. Reversible light-driven polymerization of polyoxometalate tethered with coumarin molecules. *Chem Eur J*, 2014, 20: 1500–1504
- 40 Hu B L, Wang C Y, Wang J X, et al. Inorganic-organic hybrid polymer with multiple redox for high-density data storage. *Chem Sci*, 2014, 5: 3404–3408

- 41 Huang L, Hu J, Ji Y, et al. Pyrene-anderson-modified cnts as anode materials for lithium-ion batteries. *Chem Eur J*, 2015, 21: 18799–18804
- 42 Oms O, Hakouk K, Dessapt R, et al. Photo- and electrochromic properties of covalently connected symmetrical and unsymmetrical spiropyran-polyoxometalate dyads. *Chem Commun*, 2012, 48: 12103–12105
- 43 Saad A, Oms O, Marrot J, et al. Design and optical investigations of a spironaphthoxazine/polyoxometalate/spiropyran triad. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 4748–4758
- 44 Saad A, Oms O, Dolbecq A, et al. A high fatigue resistant, photoswitchable fluorescent spiropyran-polyoxometalate-bodipy single-molecule. *Chem Commun*, 2015, 51: 16088–16091
- 45 Chu Y, Saad A, Yin P, et al. Light- and solvent-controlled self-assembly behavior of spiropyran-polyoxometalate-alkyl hybrid molecules. *Chem Eur J*, 2016, 22: 11756–11762
- 46 Wang Y, Li B, Qian H, et al. Controlled triol-derivative bonding and decoration transformation on Cu-centered Anderson-Evans polyoxometalates. *Inorg Chem*, 2016, 55: 4271–4277
- 47 Wang Y, Liu X, Xu W, et al. Triol-ligand modification and structural transformation of Anderson-Evans oxomolybdates via modulating oxidation state of co-heteroatom. *Inorg Chem*, 2017, 56: 7019–7028
- 48 Wang Y, Kong X, Xu W, et al. Ratio-controlled precursors of Anderson-Evans polyoxometalates: Synthesis, structural transformation, and magnetic and catalytic properties of a series of triol ligand-decorated $\{M_2Mo_6\}$ clusters ($M=Cu^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). *Inorg Chem*, 2018, 57: 3731–3741
- 49 Ritchie C, Bryant G. Microwave assisted synthesis of a mono organoimido functionalized Anderson polyoxometalate. *Dalton Trans*, 2015, 44: 20826–20829
- 50 Yu H, Ru S, Dai G, et al. An efficient iron(iii)-catalyzed aerobic oxidation of aldehydes in water for the green preparation of carboxylic acids. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3867–3871
- 51 Yu H, Zhai Y, Dai G, et al. Transition-metal-controlled inorganic ligand-supported non-precious metal catalysts for the aerobic oxidation of amines to imines. *Chem Eur J*, 2017, 23: 13883–13887
- 52 Yu H, Ru S, Zhai Y, et al. An efficient aerobic oxidation protocol of aldehydes to carboxylic acids in water catalyzed by an inorganic-ligand-supported copper catalyst. *ChemCatChem*, 2018, 10: 1253–1257
- 53 Yu H, Wang J, Zhai Y, et al. Visible-light-driven photocatalytic oxidation of organic chlorides using air and an inorganic-ligand supported nickel-catalyst without photosensitizers. *ChemCatChem*, 2018, doi: 10.1002/cctc.201800629
- 54 Zhang M, Zhai Y, Ru S, et al. Highly practical and efficient preparation of aldehydes and ketones from aerobic oxidation of alcohols with an inorganic-ligand supported iodine catalyst. *Chem Commun*, 2018, 54: 10164–10167

补充材料

- 图 S1 目前得到快速发展的有机亚胺化和有机烷氧化两大体系
- 图 S2 Triol 烷氧有机配体对多酸桥氧的有机共价修饰
- 图 S3 δ 和 χ 异构体之间可逆异构转化的过程可能涉及到的反应机理
- 图 S4 质子控制单侧修饰的 Anderson 型多酸烷氧衍生物 δ , χ 和 ψ 异构体的制备
- 图 S5 蝴蝶拓扑结构 Anderson 型多酸烷氧衍生物合成路线可能的反应机理
- 图 S6 Anderson 型多酸 $([H_y(XO_6)M_6O_{18}]^{n-})\alpha$ 异构体的拓扑结构单元
- 图 S7 Mo_8 重构法后修饰和前修饰策略
- 图 S8 改进的 Mo_8 重构法

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “Anderson 型杂多酸可控烷氧化修饰策略新进展”

Recent advances in controllable alkoxylation chemistry of Anderson-type polyoxometalates from synthetic strategies perspective

Zhaoxian Qin¹, Qi Li², Yichao Huang², Jiangwei Zhang^{1,2*}, Gao Li¹ & Yongge Wei^{2*}¹ State Key Laboratory of Catalysis & Gold Catalysis Research Center, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;² Key Laboratory of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding authors, E-mail: jwzhang@dicp.ac.cn; yonggewei@mail.tsinghua.edu.cn

Polyoxometalates (POMs) are an exceptional family of inorganic oxide anions consisting of Mo, W, V, etc. early transition metal ions at their highest oxidation states with structural versatility. The Anderson-type heteropolyanions are one of the most important subclass since their most flexibility benefited from the central heteroatom. Among the frontier of current POMs investigations, organic modification and functionalization of POMs stands for one of most hot topics. The organic modification of POMs can incorporate POMs with advanced functional organic moieties on their surfaces to make the structure versatility more accessible and the design of advanced functional materials more rational.

In this review, recent advances in controllable alkoxylation chemistry of Anderson-type polyoxometalates are briefly summarized into 9 parts as following: (1) the synthesis strategy development of direct modification protocol for the synthesis of single-side triol-functionalized Anderson δ isomer organic hybrids. (2) Based on direct modification protocol, the synthesis strategy development of μ_2 -O atom protonation and activation chemistry in Anderson cluster to afford single-side triol-functionalized Anderson χ and ψ isomer organic hybrids. The proton-controlled isomer transformation between the δ , χ and ψ isomer was discovered. This will open up a new era for developing chemical reactivity of μ_2 -O atoms in the Anderson cluster. (3) By precise proton control, the synthesis strategy development to obtain diol functionalized Anderson organic hybrids. Such diol functionalization mode not only works for some specific triol ligands but also can readily be extended to the diol ligands, which will greatly enrich the species of alkoxy-derivatized Anderson POM clusters. (4) Based on direct modification protocol, extending special tripodal ligands with carboxyl group to symmetrically functionalized the Anderson cluster. Such Anderson organic hybrids cannot be obtained for the traditional reconstruction protocol. This has extended the versatility of tripodal ligands applied for Anderson-type POMs modification. (5) Through stepwise synthesis strategy, single-side δ isomer was utilized as a precursor to efficiently synthesized asymmetrically triol-functionalized Anderson organic hybrids. (6) The synthesis strategy development of direct parent Anderson alkoxylation protocol for triol-functionalized butterfly-shaped β isomers of Anderson POMs hybrids. (7) The synthesis strategy development to extend the triol-functionalized Anderson from polymolybdates (Mo_6O_{24}) to polyoxotungstates (W_6O_{24}). (8) The newly development and revised synthesis strategy of Mo_8 reconstruction protocol. (9) The original concept proposed by our group, organic ligand protected and inorganic-ligand supported atomically precise Anderson nanocluster based molecular armor hybrid material design as effective catalysts for green aerobic oxidation catalysis applications.

In summary, the synthetic strategies and structures of novel alkoxy-functionalized Anderson cluster have been discussed in this review. These newly developed synthesis strategies have greatly enriched the category of organoalkoxylation derivatives of Anderson cluster, providing a reliable and convenient synthetic methodology for the controllable design of triol-functionalized Anderson organic hybrids with specific and desirable functionalization modes. The extension of triol ligands with functional groups to other POMs units are still need to be developed. One of the important application fields for POMs is catalysis, however, the exploration of catalysis of alkoxy-functionalized Anderson nanoclusters is quite limited to the recent cases we mentioned in this review. It is worth exploring to develop more alkoxy-functionalized Anderson nanoclusters as catalysts for useful reactions, because alkoxy-functionalized Anderson nanoclusters have multiple active sites and special properties derived from functional groups of alkoxy ligands as well as cooperativities. The charge transfer properties between POMs and organic moieties in alkoxy-functionalized Anderson nanoclusters have also attracted widely attentions. Using alkoxy ligands with conjugated groups to functionalize Anderson nanoclusters may enhance the ability of electron transfer to improve the intrinsic redox properties of Anderson nanoclusters. It can be concluded with confidence that the persistent and dedicated efforts of chemists have revealed a vast advance in alkoxylation of Anderson nanoclusters, which may in fact just be the reason why the alkoxylation chemistry of Anderson nanoclusters research field has flourished in recent years. Of course, more Anderson nanoclusters-based materials with novel structures, interesting and functional properties remain to be explored and the alkoxylation chemistry of Anderson nanoclusters still has great growing opportunities in the future.

Anderson-type polyoxometalates, covalent functionalization, alkoxylation chemistry, synthesis strategy, molecular armor

doi: 10.1360/N972018-00853