多钽氧酸簇聚物化学的研究进展

虞豪, 郑寿添*

福州大学化学学院, 福州 350116

* 联系人, E-mail: stzheng@fzu.edu.cn

2018-06-23 收稿, 2018-08-05 修回, 2018-08-10 接受, 2018-09-11 网络版发表

摘要 本文总结了多钽氧酸簇聚物的种类及其合成策略, 介绍了同多钽氧酸簇聚物、钽基多金属氧酸簇聚物、杂多钽氧酸簇聚物以及有机无机杂化多钽氧酸簇聚物的研究进展. 分析了构建多钽氧酸簇聚物所面临的困难, 阐述了通过异金属原子的引入可以调控钽原子聚集成簇及其改性, 实现新颖多钽氧酸簇聚物的制备. 在对多钽氧酸簇聚物现有的发展进行归纳讨论的同时, 也对其后续的发展进行了展望.

关键词 多金属氧酸盐, 钽氧簇, 结构, 策略合成, 光催化产氢

多金属氧酸, 亦称多酸, 通常是指由V, Nb, Ta, Mo和W等高价金属的无机氧酸盐经过缩聚脱水形成多核金属氧簇状结构. 在多酸近200年的发展史中可以注意到, 在多酸化学的5大分支中, V, W, Mo的发展较Nb和Ta的发展更为成熟, 这是因为V, W, Mo这3种元素具有可溶的含氧酸根, 在温和的反应条件下通过溶液的酸化就可以生成相应的多氧簇阴离子. 相比之下, Nb和Ta缺乏可溶的反应前驱体而且具有较高的化学反应惰性, 反应条件局限在较为狭窄的强碱反应条件下(pH 10~12). 因此, 已知的多钽氧酸簇聚物和多钽氧酸簇聚物的种类非常有限^[1-5]. 在化学家近20年的努力探索下, 钽多酸簇聚物得到了很大程度上的发展, 从原子的聚集程度上来看, 多钽氧酸体系实现了可以和多钼氧酸簇聚物及多钨氧酸簇聚物一样达到具有百核金属的巨型高聚分子的规模, 在结构类型上也得到了极大的丰富^[6-11]. 而有关多钽氧酸簇聚物的报道极少, 目前同多钽酸簇聚物的聚集度也仅仅是十核之低^[17]. 需要指出的是, 尽管多钽酸簇聚物的合成是一个极大的挑战, 但由于多钽氧酸簇聚物在核废料处理、污染物碱性催化降解、光催化产氢等方面具有潜在的应用价值, 钽多酸簇聚

物的合成正吸引越来越多合成化学家的关注.

本文主要介绍了同多钽氧酸簇聚物、钽基多金属氧酸簇聚物、杂多钽氧酸簇聚物以及有机无机杂化多钽氧酸簇聚物的研究进展.

1 同多钽氧酸簇聚物

同多金属氧酸盐的发展首先体现着金属原子的聚集程度, Ta簇与V, W, Mo和Nb相比在聚集程度上有着很大的差距, 同多钽酸盐的最高核数仅仅为10, 而目前V, Nb, Mo和W体系高聚集度的多金属氧酸盐代表有V₃₄^[12], Nb₂₈₈^[13], Mo₃₆₈^[14], W₂₀₀^[15]. 这些高核金属簇的产生可以归结为由多种低聚集程度的小单元通过共享氧原子联接而成. 以V为例, 高核V簇中存在V₂, V₃单元, Mo簇中存在Mo₂, Mo₈单元, W簇和Nb簇中也存在着一定的低聚集程度的单元如[(W)W₅], Nb₇, Nb₁₂. 这些低聚集度的小单元通过再组装就可以获得较大聚集度的高核金属氧酸盐离子. 相比较而言, 钽簇中构建高核簇块的小单元则较为匮乏, 原因之一即是基本构筑块[Ta₆O₁₉]⁸⁻离子惰性强, 难重组. 在研究过程中通过对温度、原料配比、溶剂选择、合成方法的调控来探索新颖的同多钽酸盐. 以下主要评述国内

引用格式: 虞豪, 郑寿添. 多钽氧酸簇聚物化学的研究进展. 科学通报, 2018, 63: 3277-3285

Yu H, Zheng S T. Research advances of polyoxotantalates (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3277-3285, doi: 10.1360/N972018-00619

外合成化学家在同多钽酸盐方面取得的一些进展.

1.1 构筑不同抗衡离子的同多钽酸盐

自1953年Lindqvist^[16]最早报道抗衡离子为K, Na离子的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 以来, 后续不断有不同抗衡离子的Lindqvist构型的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 阴离子簇被报道. 美国Nyman课题组^[17]在2007年以 TaCl_5 为原料, 成功得到了抗衡离子为 Rb^+/Na^+ 和 Na^+ 的Lindqvist构型的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. 在随后的研究过程中, Nyman课题组^[18]继续探索了抗衡离子为 Cs^+ 的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, 在此基础上, 他们系统研究了不同抗衡离子对钽阴离子簇在溶液中的行为影响. 这一结果为后续的多钽酸盐合成研究提供了一些重要的理论依据. 2009年胡长文课题组^[18]以经典的Lindqvist型 $\text{K}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 作为原料, 成功合成了抗衡离子为 Li^+/Na^+ 的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, 该化合物表现出光催化降解亚甲基蓝的活性. 同期, 以有机阳离子作为抗衡离子的Lindqvist构型的 $\text{TBA}_6[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 被日本Yagasaki课题组^[6]所报道, 有机阳离子作为抗衡离子的钽酸盐可溶解于有机溶剂, 在一定程度上就克服了易水解的缺点.

1.2 构筑不同聚集程度的同多钽酸盐

同多金属钽酸盐的构筑一直是多金属钽酸盐合成上的一个挑战, V, W, Mo和Nb的同多钽酸盐的核数记录随着时间在一直刷新. 而同多钽酸盐自发现起的1953年始, 其结构类型长期局限于 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 及其简单的衍生物的合成. 直到2013年日本Yagasaki教授课题组^[20]报道了首例具有十核钽原子聚集成簇的钽钨酸盐 $\text{TBA}_6[\text{Ta}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 如图1所示, 这一纪录至今仍未被打破.

Yagasaki课题组^[20]报道的 Ta_{10} 簇与之前报道的 Nb_{10} 簇是同构的, $[\text{Ta}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 阴离子簇可以看作两个经典的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 阴离子建筑块各失去1个 $\{\text{TaO}_6\}$ 八面体再桥连形成该同多钽酸盐簇. 值得注意的是, 这是采用有机盐的钽酸盐前体作为原料, 利用在有机相中的重组获得的新颖钽簇. 这一进展也为今后研究 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 阴离子的转变再组装提供了一个新的研究方向. 从同多钽酸盐的发展中可以看出, 高核簇同多钽酸盐的合成是一个艰巨的挑战.

2 钽基多金属钽酸盐簇聚物

钽基多金属钽酸盐簇聚物主要是钽取代经典

图1 (网络版彩色)十核钽簇 $\text{TBA}_6[\text{Ta}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结构示意图
Figure 1 (Color online) Structure of $\text{TBA}_6[\text{Ta}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Keggin型、Dawson型以及Lindqvist构型的系列多金属钽酸盐化合物, 主要分两大类: 第1大类主要以 XW_9Ta_3 , $\text{X}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$ (X一般为Ge, P, Si等杂原子)为基本构筑块构成的多金属钽酸盐. 代表性的结果有以 XW_9Ta_3 , $\text{X}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$ 为构筑单元的二聚体, 四聚体乃至六聚体及其衍生物, 并对其光催化产氢及其染料降解进行了性质研究^[21-28]; 第2大类则是钽取代Lindqvist构型的多金属钽酸盐化合物, 这一系列的研究工作主要由美国Nyman课题组所报道, 包括从钽单取代到三取代的 TaW_9 , Ta_2W_8 , Ta_3W_3 .

2.1 钽取代的Keggin/Dawson型多酸

通过钽取代经典Keggin/Dawson型钨多酸中的钨金属形成的Ta/W混杂的Keggin型多酸, 在一定程度上解决了原始Lindqvist构型的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 难以聚合的问题. 利用Ta取代的混杂Keggin/Dawson型前体通过再聚合就得到了系列新颖的钽多酸化合物. 研究者发现 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 阴离子簇块的端氧在过氧化氢溶液中会过氧化, 这就提高了其反应活性. 例如, 在 CsCl 、盐酸、 $\text{XW}_9/\text{X}_2\text{W}_{15}$ (X一般为Ge, P, Si等杂原子)作用下会形成 $\text{XW}_9\text{Ta}_3/\text{X}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$ 构型的簇阴离子, 并保持Ta原子链接端氧的过氧状态, 这也为后续的自聚合提供了条件. 首先报道此类钽多酸的是东北师范大学刘术侠课题组^[21], 2012年通过水热法合成了由 $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$ 为构筑单元的四聚体 $\text{P}_8\text{W}_{60}\text{Ta}_{12}$ 簇($\{\text{Ta}_{12}\}$)以及由 SiW_9Ta_3 为基本构筑单元的四聚体 $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 簇($\{\text{Ta}_{16}\}$). 如图2所示, 其中 $\text{P}_8\text{W}_{60}\text{Ta}_{12}$ 簇可以看做4

图2 (网络版彩色) $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 簇(a)和 $\text{P}_8\text{W}_{60}\text{Ta}_{12}$ 簇(b)结构示意图
Figure 2 (Color online) Polyhedral representation of $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ cluster (a) and $\text{P}_8\text{W}_{60}\text{Ta}_{12}$ cluster (b)

个 $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$ 通过端氧共享Ta-O-Ta键连接形成的四面体型的四聚体, $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 簇则可以看成分立于四面体顶点的4个 SiW_9Ta_3 通过中心的 Ta_4O_6 簇块连接而成的四面体型的四聚体。值得注意的是, $\{\text{Ta}_{16}\}$ 簇代表着当时杂多钽酸盐中钽原子的最高聚集度, 这类杂多钽酸盐的合成后续基于钽元素的高核多酸的合成提供了很好的指导。

此后, 东北师范大学的王恩波、张志明课题组^[22]报道了基于 $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 的含铜联吡啶和铜氨基嘧啶共修饰的系列有机无机杂化的杂多钽酸盐材料, 如图3所示。

除了上述四聚体外, 2015年苏忠民课题组^[23-25]在多酸合成中通过首次引入蒸汽热的方法获得了如图4所示的4例基于 $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$ 和 SiW_9Ta_3 为构筑单元的

图3 (网络版彩色)含不同有机配体的 $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 簇聚物。(a) $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 簇聚物; (b) 铜与联吡啶共修饰的 $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 簇聚物; (c) 铜与2-氨基嘧啶共修饰的 $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ 簇聚物
Figure 3 (Color online) View of the $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ cluster (a), $\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}$ -complex-decorating $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ cluster, $\{\text{Cu}(\text{apy})\}$ -complex-decorating $\text{Ta}_4(\text{SiW}_9\text{Ta}_3)_4$ cluster (c)

图4 (网络版彩色) $\{\text{Cr}_3\text{Ta}_6\}$ 簇(a), $\{\text{Cr}_4\text{Ta}_{12}\}$ 簇(b), $\{\text{Ta}_{18}\}$ 簇(c)和 $\{\text{Yb}_2\text{Ta}_{18}\}$ 簇(d)结构示意图

Figure 4 (Color online) Polyhedral representation of $\{\text{Cr}_3\text{Ta}_6\}$ cluster (a), $\{\text{Cr}_4\text{Ta}_{12}\}$ cluster (b), $\{\text{Ta}_{18}\}$ cluster (c) and $\{\text{Yb}_2\text{Ta}_{18}\}$ cluster (d)

系列二聚体、四聚体以及六聚体杂多金属钽酸盐, 极大地丰富了杂多金属钽酸盐的种类。

图5展示了4例杂多钽酸盐中的Ta原子连接模式。其中二聚体 $\text{Cr}_3\text{Ta}_6\text{P}_4\text{W}_{30}(\{\text{Cr}_3\text{Ta}_6\})$ 可以看做 $\{\text{Cr}_3\text{Ta}_6\}$ 簇连接2个 $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ta}_3$ 单元形成的二聚体, 这也是首次将过渡金属原子引入到该体系中。四聚体 $\text{Cr}_4\text{Ta}_{12}\text{P}_8\text{W}_{60}(\{\text{Cr}_4\text{Ta}_{12}\})$ 与刘术侠课题^[21]组报道的 $\{\text{Ta}_{16}\}$ 类似, 有4个Cr原子替换了原先钽原子所处的位置。两类巨型六聚体分别是 $\text{Yb}_2\text{Ta}_{18}\text{P}_{12}\text{W}_{90}(\{\text{Ta}_{18}\})$ 和 $\text{Ta}_{18}\text{P}_{12}\text{W}_{90}(\{\text{Yb}_2\text{Ta}_{18}\})$ 。 $\{\text{Ta}_{18}\}$ 和 $\{\text{Yb}_2\text{Ta}_{18}\}$ 的构型较

图5 (网络版彩色)四例杂多钽酸盐的Ta原子连接模式
Figure 5 (Color online) Coordination modes of Ta atoms in four heteropolyoxotantalates

为类似,其基本结构都是6个 $P_2W_{15}Ta_3$ 构筑单元通过共边和共角相连的 $\{TaO_7\}$ 或 $\{TaO_6\}$ 聚合形成的六聚体,其中心都有着 $\{Ta_{18}\}$ 簇,后者较前者有额外的两个稀土Yb原子嵌入到 $\{Ta_{18}\}$ 簇中形成新颖的 $\{Yb_2Ta_{18}\}$ 中心簇,这两例化合物都展现一个八面体型的结构,稀土原子的引入也使得结构类型丰富^[18].

值得注意的是, $\{Ta_{18}\}$ 和 $\{Yb_2Ta_{18}\}$ 簇中含有与其他几类化合物不同配位模式的七配位Ta原子,正是这类七配位的Ta原子存在使得Ta原子间成簇方式发生改变,有利于导致高核的 $\{Ta_{18}\}$ 形成.同时这两例化合物也代表着目前杂多钽酸盐里最高的钽原子成簇聚集程度,这一系列化合物的合成有力地证明了采用钽取代的Keggin/Dawson型钨多酸前驱体作原料是合成高核钽簇的一个重要的策略.

2016年,苏忠民课题组^[26]报道了两例由不同过渡金属Fe, Cr掺杂的基于 SiW_9Ta_3 为基本构筑单元构建的二聚体三明治型结构 $Si_2W_{18}Ta_6Cr$ 和 $Si_2W_{18}Ta_6Fe$ (图6).李书俊课题组^[27]以 $P_2W_{15}Ta_3$ 为构筑单元,通过引入轻稀土La, Ce, Pr和Nd,成功获得了由

图6 (网络版彩色)球棍图表示 $\{CrTa_6\}$ 簇(a)和 $\{FeTa_6\}$ 簇(b)结构;多面体图表示 $\{CrTa_6\}$ 簇(c)和 $\{FeTa_6\}$ 簇(d)结构

Figure 6 (Color online) Ball-and-stick representations of $\{CrTa_6\}$ cluster (a) and $\{FeTa_6\}$ cluster (b), respectively. Polyhedral representations of $\{CrTa_6\}$ cluster (c) and $\{FeTa_6\}$ cluster (d), respectively

稀土原子链接的一维链结构的杂多钽酸盐(图7).该化合物表现出较好的质子传导性能,在一定程度上丰富了杂多钽酸盐的类型.

2017年,苏忠民课题组^[28]报道了一例不同于先前报道的四聚体 $P_8W_{60}Ta_{12}\{Ta_{12}\}$ 簇的新颖四聚体杂多钽酸盐结构 $Ta_{12}Si_4W_{37}$ (图8).二者不仅在基本构筑块上有区别,在连接方式上也有很大不同.前期报道的 $\{Ta_{12}\}$ 簇是由4个 $P_2W_{15}Ta_3$ 以四面体构型方式进行组合,后者则可以看做3个 SiW_9Ta_3 簇块通过共享Ta原子上的端氧先形成三聚体,再通过钽原子上连接的额外的1个 WO_6 单元进一步链接另1个 SiW_9Ta_3 单元形成1例新颖的四聚体 $\{Ta_{12}\}$ 簇.由于Ta, W的混杂,改变了多酸原有的导带价带能,这使得该系列化合物都具有良好的光催化产氢性能.通过对比发现,钽钨混杂的多酸化合物有着比单一的杂多酸化合物

图7 (网络版彩色)稀土原子链接 $P_2W_{15}Ta_3$ 簇形成的一维链

Figure 7 (Color online) View of one-dimensional (1D) chain constructed from $P_2W_{15}Ta_3$ clusters linked by rare-earth atoms

图8 (网络版彩色)四聚体 $\{Ta_{12}Si_4W_{37}\}$ 簇的结构示意图

Figure 8 (Color online) View of the structure of $\{Ta_{12}Si_4W_{37}\}$ tetramer

更好的光催化产氢效果,此外高核钽簇嵌入的杂多酸产氢效果也要明显优于低聚集度钽簇嵌入的杂多酸。由此可见,结构组成上的差异是影响钽基杂多酸性能的重要因素。可以预见的是,钽取代经典Keggin/Dawson型钨多酸形成新的Ta/W混杂的Keggin型多酸也将是钽酸盐化学后续的重要研究方向。

2.2 钽取代的Lindqvist型多酸

钽取代Lindqvist型多酸中的钨,从而形成的杂多金属氧酸盐研究主要是受到铌多酸的启发,研究者注意到在过氧化氢存在的体系当中,钽钨含氧酸盐的阴离子通常可以在较为宽泛的pH内被保护起来不至于立即水解沉淀。Dabbabi课题组^[29]在1976年获得了一系列铌取代Lindqvist型钨多酸的结构 $[\text{Nb}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}]^{(2+x)-}$ ($x=1\sim4$),而相对应的钽取代Lindqvist型钨多酸的系列工作却一直未见报道。2015年美国Nyman课题组^[30]首次报道了一系列Ta取代Lindqvist型钨多酸簇合物,采用不同抗衡离子的过氧化钽氧酸盐作原料,通过对反应物比例的调节和pH调控成功获得了从单个钽原子取代到3个钽原子取代的系列化合物 TaW_9 , Ta_2W_8 和 Ta_3W_3 。这一研究进展丰富了杂多钽酸盐的结构类型,同时还用数据论证了钽的取代数目不同对聚阴离子稳定性和电子性能的影响,此外还对多酸工作者研究溶液中聚阴离子和阳离子的缔合提供了一个极好的机会。

3 杂多钽氧酸簇聚物

杂原子取代的多钽酸盐相对于同一族的杂多铌酸盐要少得多,很多过渡金属原子和一些主族原子可以与多铌酸盐掺杂形成各式各样的杂多铌酸盐。由于钽酸盐离子的高度惰性,杂原子取代的杂多钽酸盐的报道寥寥无几。2016年,加利福尼亚大学的Son和Casey^[31]通过采用水合五氧化二钽和异丙醇钽在水合四甲基氢氧化铵先溶剂热再后处理的方法,首次报道了2例Ti取代的杂多钽酸盐阴离子 $[\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{28}]^{8-}$ 和 $[\text{Ti}_{12}\text{Ta}_6\text{O}_{44}]^{10-}$,如图9所示, $[\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{28}]^{8-}$ 的阴离子簇结构与Yagasaki课题组^[20]报道的 Ta_{10} 簇类似,仅仅是中间位置的2个Ta原子被2个Ti原子所取代,在杂多铌酸盐里也有类似的结构。另一个阴离子簇 $[\text{Ti}_{12}\text{Ta}_6\text{O}_{44}]^{10-}$ 则类似于一个巨大的超Lindqvist型八面体结构,12个Ti原子嵌入在6个处于八面体顶点的Ta原子之间。

图9 (网络版彩色) $[\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{28}]^{8-}$ 簇(a)和 $[\text{Ti}_{12}\text{Ta}_6\text{O}_{44}]^{10-}$ 簇(b)结构示意图
Figure 9 (Color online) Polyhedral representations of $[\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{28}]^{8-}$ cluster (a) and $[\text{Ti}_{12}\text{Ta}_6\text{O}_{44}]^{10-}$ cluster (b)

实验结果表明,这两例化合物与未掺杂的钽酸盐相比有着更高的动力学稳定性,这就意味着杂原子取代的杂多钽酸盐一样可以具有较好的稳定性。通过这样的一个合成思路,我们可以设想会有更多的杂原子取代的钽酸盐被发现,甚至能达到和杂多铌酸盐一样的规模。同年,河南大学的牛景杨课题组^[32]首次报道了2例由主族元素P取代的杂多钽酸盐 $[\text{P}_4(\text{TaO}_2)_6\text{O}_{25}]^{12-}$ 和 $[\text{P}_4(\text{TaO}_2)_6\text{O}_{24}]^{10-}$ 。如图10所示,这2例P取代的杂多钽酸盐展现了一个扭曲的Lindqvist型结构,通过pH的调控可以分别获得这两种不同扭曲模式的杂多钽酸盐。

从先前的研究中可以发现 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 阴离子簇块在过氧化氢溶液中端氧被过氧化可以与Keggin型、Dawson型钨酸盐进行重组,因此牛景杨课题组^[32]通过加入磷酸诱导 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 阴离子簇块分解重组,最终形成两种P取代的不同扭曲模式的杂多钽酸盐。这一研究进展进一步证实了酸性过氧化氢体系有利于保护 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 簇阴离子水解并促进簇块的解离重组,对进一步探索新颖钽酸盐簇块的构筑有着一定的指导意义。

4 有机无机杂化多钽氧酸簇聚物

基于多钽氧酸盐有机金属化合物是多钽酸化学

图10 (网络版彩色)两种不同P取代的杂多钽酸盐示意图
Figure 10 (Color online) View of two kinds of P-containing polyoxotantalates

的一个重要发展方向. 这类化合物主要是以基于经典Lindqvist型 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 结构通过有机配体的引入使得传统的无机多酸材料复合为有机无机杂化的材料. 2001年, Pope课题组^[33]采用惰性气体保护的方法利用 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{ClO}_4$ 与 $\text{K}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 成功获得了1例如图11所示的金属羰基化合物修饰的 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 衍生物的晶体结构 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2]^{6-}$, 该化合物与 $\text{K}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 相比具有更为宽泛的pH耐受范围.

2011年, 胡长文课题组^[34]将 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 水溶液向含有CuI和有机配体的二甲基亚砜(DMSO)溶液扩散, 制备了如图12所示的2例铜-有机胺修饰的 $\{\text{Ta}_6\text{O}_{19}\}$ 衍生物 $\{[\text{Cu}(\text{dap})_2]_2[\text{Cu}(\text{dap})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (1,3-dap=1,3-二氨基丙烷; en=乙二胺).

2014年, Sokolov课题组^[35]通过 $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ 和 $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ 制备了由苯基钌作金属有机配体的多钽氧酸盐化合物 $\text{Na}_{10}[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}]_2(\mu\text{-O}) \cdot 39.4\text{H}_2\text{O}$. 如图13所示, 该化合物可以看成由苯基钌与 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 构筑单元以2:2的比例配位而成. 2015年, Sokolov课题组^[36]又报道了2例类似的以贵金属铱和五甲基环戊二烯基(Cp^*)作为有机金属配体的杂多钽氧酸盐 $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ 和 $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ (图14).

有机-无机杂化钽氧酸簇聚物丰富了钽多酸的种类, 同时引入有机配体形成的复合材料拓展了传统无机钽氧酸簇聚物的潜在性质.

5 结论和展望

自2001年以来, 关于多金属钽酸盐的研究不断

取得重要进展, 不仅在结构类型上得到了较大的丰富, 而且在其性质研究上, 如光催化产氢及污染有机物降解等方面都体现出许多优异的性能和令人振奋的应用前景. 其中多金属钽酸盐研究和应用的关键主要在于丰富目前较少的多金属钽氧酸盐的类型和性能优异多金属钽氧酸盐材料的规模化、低成本可控性制备. 迄今为止, 多金属钽酸盐的合成方法已经由较为单一的水热合成法拓展为溶剂热、扩散、蒸汽热等多种合成策略. 同时多钽氧酸盐的钽原子成簇方面也取得了较大的突破, 同多钽酸盐实现了钽原子从聚集度6到10的增长, 杂多钽酸盐更是出现了多种类型的18个钽原子聚集的分子簇. 更为重要的是, 在解决溶液中 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 阴离子易水解且难以聚合问题的过程中, 化学研究者采用了如掺杂其他原子改性、对阴离子簇有机化等多种策略来解决了这一难题. 多种合成多金属钽酸盐策略的成功验证对

图 11 (网络版彩色)杂多钽酸簇 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2]^{6-}$ 的球棍模型(a)及多面体模型(b)

Figure 11 (Color online) Ball-and-stick (a) and polyhedral representations (b) of heteropolyoxotantalate $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_2]^{6-}$

图 12 (网络版彩色)以丙二胺(a)和乙二胺(b)为有机配体的杂多钽酸簇

Figure 12 (Color online) View of dap- (a) and en-containing (b) heteropolyoxotantalates

图 13 (网络版彩色) $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ 簇
Figure 13 (Color online) View of the $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ cluster

图 14 (网络版彩色) $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ 簇(a)和 $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ 簇(b) 结构示意图
Figure 14 (Color online) View of the $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ cluster (a) and $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ cluster (b)

后续的钽酸盐制备化学研究给予了重要指导. 可以预见的是, 未来将会有更多不同类型的多金属钽酸盐被报道.

性质研究方面, 首先, 由于Ta的半导体具有最重要的优点之一是它们的禁带宽度适合太阳能光解水, 钽多酸材料在光催化产氢方面的优异性能也被不断报道. 其次, 多钽氧酸盐在污染物碱性催化降解上具有的优异性能也引起了更多的关注. 利用钽氧酸盐催化降解, 可为解决多相催化中减少并替代贵金属催化剂这一难题提供了一条有效的途径. 此外, 以有机配体和异金属共同修饰的多钽酸盐材料基于有机配体引入后的官能化, 可以预期在后续的催化化学领域有着极大的潜在应用前景. 同时, 钽多酸盐材料负载于其他材料, 如负载于多孔氮化碳材料体系也有望表现一些独特的性能.

总之, 在越来越多的化学工作者致力于钽多酸的研究带动下, 钽多酸化学的研究热潮正在世界范围内展开. 虽然钽多酸化学体系的研究相比较其他而言发展较晚, 但近年来这一方面研究已经取得一系列重要进展, 可以预期未来化学家的不断探索会将钽多酸化学的发展推向更为宽广的领域.

参考文献

- Gouzerh P, Proust A. Main-group element, organic, and organometallic derivatives of polyoxometalates. *Chem Rev*, 1998, 98: 77–112
- Müller A, Peters F, Pope M T, et al. Polyoxometalates: Very large clusters nanoscale magnets. *Chem Rev*, 1998, 98: 239–272
- Niu J Y, Ma P T, Niu H Y, et al. Giant polyniobate clusters based on $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$ units derived from a Nb_6O_{19} precursor. *Chem Eur J*, 2007, 13: 8739–8748
- Li S J, Zhou Y F, Peng Q P, et al. Controllable synthesis and catalytic performance of nanocrystals of rare-earth-polyoxometalates. *Inorg Chem*, 2018, 57: 6624–6631
- Nyman M, Criscenti L J, Bonhomme F, et al. Synthesis, structure, and molecular modeling of titanoniobate isopolyanion. *J Solid State Chem*. 2003, 176: 111–119
- Matsumoto M, Ozawa Y, Yagasaki A. Which is the most basic oxygen in $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$? Synthesis and structural characterization of $[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 115–117
- Rhule J T, Hill C L, Judd D A. Polyoxometalates in medicine. *Chem Rev*, 1998, 98: 327–358
- Chen S M, Ma P T, Luo H H, et al. A luminescent polyoxoniobate lanthanide derivative $\{\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_9[\text{Nb}_{48}\text{O}_{138}(\text{H}_2\text{O})_6]\}^{27-}$. *Chem Commun*, 2017, 53: 3709–3712
- Bonhomme F J, Larentzos P, Alam T M, et al. Synthesis, structural characterization, and molecular modeling of dodecaniobate Keggin chain materials. *Inorg Chem*, 2005, 44: 1774–1785
- Jin L, Zhu Z K, Wu Y L, et al. Record high-nuclearity polyoxoniobates: Discrete nanoclusters $\{\text{Nb}_{114}\}$, $\{\text{Nb}_{81}\}$, and $\{\text{Nb}_{52}\}$, and extended frameworks based on $\{\text{Cu}_3\text{Nb}_{78}\}$ and $\{\text{Cu}_4\text{Nb}_{78}\}$. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16288–16292
- Xuan W M, Robert Pow, Long D L, et al. Exploring the molecular growth of two gigantic half-closed polyoxometalate clusters $\{\text{Mo}_{180}\}$ and $\{\text{Mo}_{130}\text{Ce}_6\}$. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 9727–9731
- Müller A, Rohlffing R, Döring J, et al. Formation of a cluster sheath around a central cluster by a “self-organization process”: The mixed valence polyoxovanadate $[\text{V}_{34}\text{O}_{82}]^{10-}$. *Angew Chem Int Ed*, 1991, 30: 588–590
- Wu Y L, Li X X, Qi Y J, et al. $\{\text{Nb}_{288}\text{O}_{768}(\text{OH})_{48}(\text{CO}_3)_{12}\}$: A macromolecular polyoxometalate with close to 300 niobium atoms. *Angew*

- Chem Int Ed, 2018, 57: 1–6
- 14 Müller A, Beckmann E, Bogge H, et al. Inorganic chemistry goes protein size: A Mo_{368} nano-hedgehog initiating nano-chemistry by symmetry breaking. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1162–1167
 - 15 Oliva A R, Sans V, Miras H N, et al. Assembly of a gigantic polyoxometalate cluster $\{\text{W}_{200}\text{Co}_8\text{O}_{660}\}$ in a networked reactor system. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 12759–12762
 - 16 Lindqvist I. *Arkiv. Kemi*, 1953, 5: 247
 - 17 Anderson T M, Rodriguez M A, Bonhomme F, et al. An aqueous route to $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ and solid-state studies of isostructural niobium and tantalum oxide complexes. *Dalton Trans*, 2007, (40): 4517–4522
 - 18 Lauren B F, Pedro I M, Mark R A, et al. Contrasting ion-association behaviour of Ta and Nb polyoxometalates. *Dalton Trans*, 2014, 43: 15295–15299
 - 19 Shen L, Xu Y Q, Gao Y Z, et al. 3D extended polyoxoniobates/tantalates solid structure: Preparation, characterization and photocatalytic properties. *J Mol Struct*, 2009, 934: 37–43
 - 20 Matsumoto M, Ozawa Y, Yagasaki A, et al. Decatantalate the last member of the group 5 decametallate family. *Inorg Chem*, 2013, 52: 7825–7827
 - 21 Li S J, Liu S M, Liu S X, et al. $\{\text{Ta}_{12}\}/\{\text{Ta}_{16}\}$ cluster-containing polytantalotungstates with remarkable photocatalytic H_2 evolution activity. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19716–19721
 - 22 Zhang T Z, Yao S, Zhang Z M, et al. Grafting transition metal-organic fragments onto W/Ta mixed-addendum nanoclusters for broad-spectrum-driven photocatalysis. *ChemPlusChem*, 2014, 79: 1153–1158
 - 23 Huang P. Synthesis, assemblies, and photocatalytic hydrogen production properties of novel niobium and tantalum-containing high-nuclearity metal-oxygen clusters (in Chinese). Doctor Dissertation. Changchun: Northeast Normal University, 2015 [黄鹏. 新型铌、钽高核金属氧簇材料的合成、组装及其光催化产氢性能研究. 博士学位论文. 长春: 东北师范大学, 2015]
 - 24 Huang P, Wang X J, Qi J J, et al. Self-assembly and photocatalytic H_2 evolution activity of two nanoscale polytantalotungstates based on unprecedented $\{\text{Cr}_3\text{Ta}_6\}$ and $\{\text{Cr}_4\text{Ta}_{12}\}$ clusters. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 22970–22974
 - 25 Huang P, Qin C, Zhou Y, et al. Self-assembly and photocatalytic H_2 evolution activity of two unprecedented polytantalotungstates based on the largest $\{\text{Ta}_{18}\}$ and $\{\text{Ta}_{18}\text{Yb}_2\}$ clusters. *Chem Commun*, 2016, 52: 13787–13790
 - 26 Huang P, Han X G, Li X L, et al. Self-assembly and photocatalytic properties of Ta/W mixed-addendum polyoxometalate and transition-metal cations. *CrystEngComm*, 2016, 18: 8722–8725
 - 27 Peng Q P, Li S J, Wang R Y, et al. Lanthanide derivatives of Ta/W mixed-addendum POMs as proton-conducting materials. *Dalton Trans*, 2017, 46: 4157–4160
 - 28 Huang P, Wu H Y, Huang M, et al. A novel Ta/W mixed-addendum polyoxometalate with photocatalytic properties. *Dalton Trans*, 2017, 46: 10177–10180
 - 29 Dabbabi M, Boyer M. Syntheses et propriétés d'hexa niobo(V)-tungstates(VI). *J Inorg Nucl Chem*, 1976, 38: 1011–1014
 - 30 Molina P I, Sures D J, Miró P, et al. Bridging the opposite chemistries of tantalum and tungsten polyoxometalates. *Dalton Trans*, 2015, 44: 15813–15822
 - 31 Son J H, Casey W H. Titanium-substituted polyoxotantalate clusters exhibiting wide pH stabilities: $[\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{28}]^{8-}$ and $[\text{Ti}_{12}\text{Ta}_6\text{O}_{44}]^{10-}$. *Chem Eur J*, 2016, 22: 1–4
 - 32 Zhang D D, Liang Z J, Liu S Y, et al. Discovery of heteropolytantalate: Synthesis and structure of two 6-peroxotantalato-4-phosphate clusters. *Inorg Chem*, 2017, 56: 5537–5543
 - 33 Besserguenev A V, Dickman M H, Pope M T, et al. Metal derivatives of hexametallate anions, $[\text{M}_6\text{O}_{19}\{\text{M}'(\text{CO})_3\}_n]^{(8-n)-}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M}'=\text{Mn}, \text{Re}$; $n=1, 2$). *Inorg Chem*, 2001, 40: 2582–2586
 - 34 Guo G L, Xu Y Q, Chen B K, et al. Two novel polyoxotantalates formed by lindqvist-type hexatantalate and copper-amine complexes. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 1448–1451
 - 35 Abramov P A, Sokolov M N, Floquet S, et al. Coordination-induced condensation of $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$: Synthesis and structure of $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{4-}$ and $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}\}_2(\mu\text{-O})]^{10-}$. *Inorg Chem*, 2014, 53: 12791–12798
 - 36 Abramov P A, Vicent C, Kompantov N B, et al. Coordination of $\{\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}\}^{2+}$ to $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)—Analogies and differences between Rh and Ir, Nb and Ta. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016: 154–160

Summary for “多钽氧酸簇聚物化学的研究进展”

Research advances of polyoxotantalates

Hao Yu & Shou-Tian Zheng*

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

* Corresponding author, E-mail: stzheng@fzu.edu.cn

Polyoxometalates (POMs), as early transition metal-oxo clusters of V, Mo, W, Nb, and Ta, have been attracting extensive interest owing to their structural variety associated with interesting structural characteristics such as high negative charge, oxygen-rich surface, and rich redox properties. In the past two centuries, the main success was achieved in POM chemistry of V, Mo, and W. In contrast, the advancement of polyoxotantalate (POTa) chemistry falls far behind that of POM chemistry of V, Mo, and W. The reasons lie in the narrow working pH region, the slight solubility, and the low reaction activity of tantalum species. Despite these hurdles, as an important subclass of POMs, POTas have received more and more intense interest and attentions because of their promising applications in photocatalysis and the base-catalyzed reactions. In recent years, considerable advancements in POTa chemistry have been made. During the past two decades, POM chemistry of polyoxovanadates, polyoxoniobates, polyoxomolybdates, and polyoxotungstates has been reviewed extensively. While, no review about POTas has been known to our knowledge.

We are thus very interested in making a summary on the research advances of POTa chemistry with attempt to provide some insight into the syntheses of new POTa clusters, in particular brand-new and high-nuclearity POTas, which is a subject of current intense investigation. In this review, we systematically summarized the research progress in structural types, synthetic methods, and related applications of POTas, which were achieved in recent two decades. This review aims to be not only a snapshot of the recent developments of design, architecture, and application of POTas, but also to be employed as a guide to understand the different cluster types of POTas. The main content of the review includes the following four parts: (1) Isopolyoxotantalate species with different counter cations (Li, Na, K, Cs, and organic amines) and different aggregations (hexamer and decamer); (2) Tantalum-based polyoxometalates, including Ta-substituted polyoxotungstates derived from different structures such as Keggin-, Linqvist- and Dawson-type configurations; (3) Heteropolyoxotantalate species, including Ti- and P-containing POTas; and (4) Organic-inorganic hybrid polyoxotantalates constructed from linqvist-type Ta₆ decorated by various organic species (e.g., organometallic complexes and metal-organoamine complexes). According to the above four aspects, we not only summarized the different classifications of POTas but also their corresponding synthetic strategies. Especially, the synthetic methods of POTas has been summarized from the traditional hydrothermal method to a variety of synthetic strategies such as solvothermal, diffusion, and steam-heat. Further, on the issue of how to improve the aggregation degree of Ta atoms, we analyze the difficulties in constructing high-nuclearity POTas and the key factors affecting the construction of high-nuclearity POTas. Additionally, the review also represents that POTas have a variety of excellent properties and exciting application prospects in photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutant.

In summary, this review provides a personal view on the research in the area of POTa chemistry. From the review, it can be found that, even after more than decades of research, known POTas species are really very limited compared to POMs of V, Mo, W, and even Nb on the one hand. And on the other hand, almost all known POTas are in the small nuclearity range (<20). Obviously, the design and synthesis of POTas are of great challenge. Nevertheless, it is believed that the current state of POTas will continue to evolve, leading to a variety of expected and unexpected new species with fascinating structures and properties. It could be expected that the review may initiate more extensive research on the discovery of novel POTa materials and open up new perspectives for the development of POTa chemistry.

polyoxometalate, tantalum oxide clusters, structure, strategies synthesis, photocatalytic hydrogen production

doi: 10.1360/N972018-00619