



# 多金属氧簇催化化学研究进展

黄现强<sup>2†</sup>, 甄妮<sup>1†</sup>, 迟瑛楠<sup>1</sup>, 胡长文<sup>1\*</sup>

1. 北京理工大学化学与化工学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室, 光电转换材料北京市重点实验室, 北京 100081

2. 聊城大学化学化工学院, 山东省化学储能与新型电池技术重点实验室, 聊城 252059

†同等贡献

\*通讯作者, E-mail: cwhu@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-15; 接受日期: 2020-05-26; 网络版发表日期: 2020-07-16

国家自然科学基金(编号: 21671019, 21871026, 21871125)和山东省自然科学基金(编号: ZR2019MB043)资助项目

**摘要** 多金属氧簇(POMs, 又称多酸或多金属氧酸盐)是一类组成确定, 结构易于调控, 具有酸性、氧化还原性等优异特性的簇合物. POMs在催化、材料、能源及药学等领域呈现出良好的应用前景, 已成为多学科相互交叉融合的研究热点. 本文主要综述了本课题组及国内外相关课题组在POMs催化剂的结构设计及其催化作用研究新进展, 主要包括POMs催化剂的结构设计、酸碱催化、氧化还原催化、光催化以及对CO<sub>2</sub>和有毒有害分子的转化催化特性, 并对未来POMs催化化学发展趋势进行了展望.

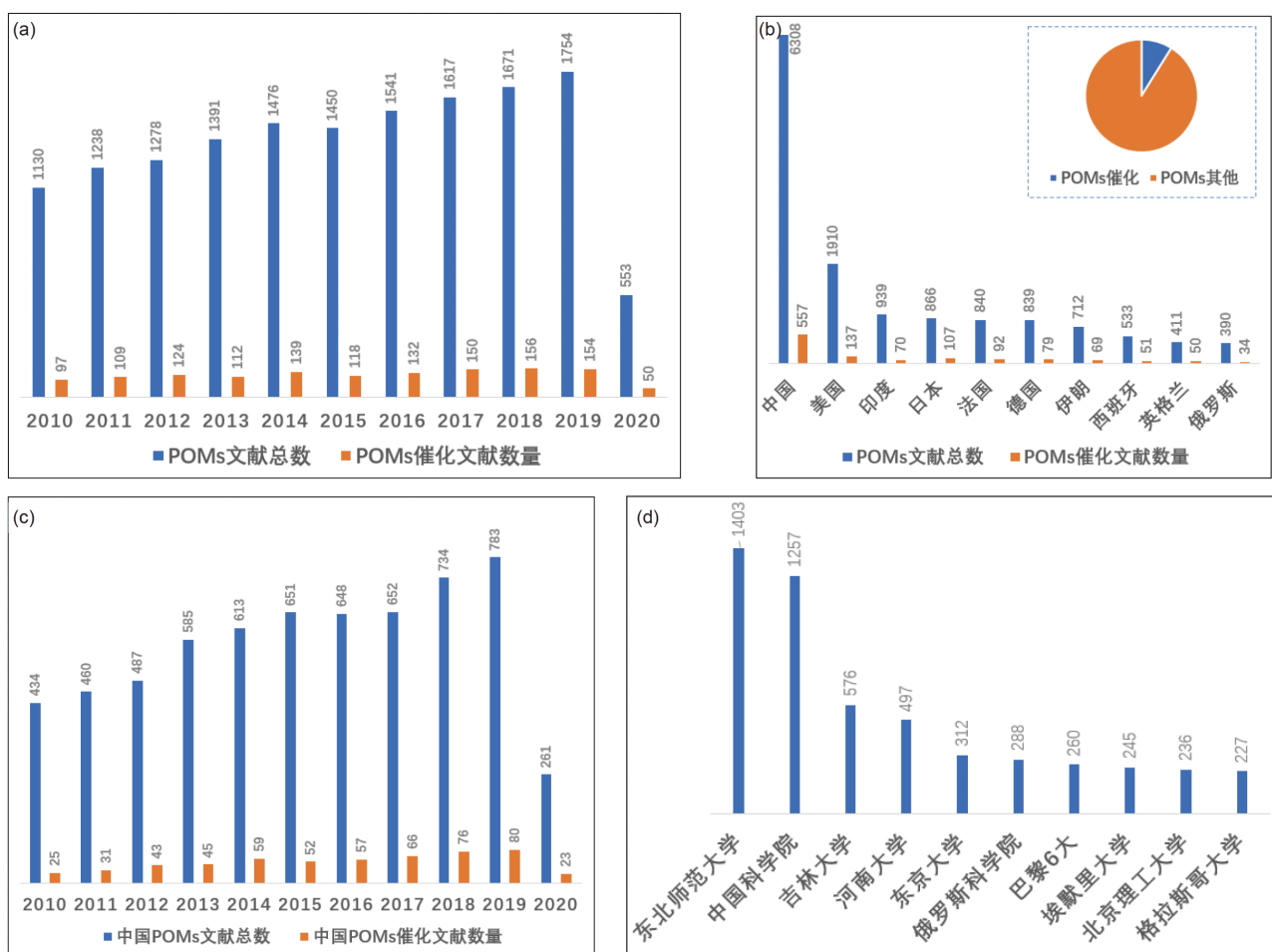
**关键词** 多金属氧簇, 结构设计, 酸催化, 氧化催化, 光催化

## 1 引言

多金属氧簇, 又称多酸或多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs), 是一类结构在分子水平上易于调控的氧簇化合物<sup>[1]</sup>. 目前, 多金属氧簇的结构类型已远远超出了传统的Keggin、Dawson等6种基本结构, 组成元素配原子的种类也由传统的Mo、W、V、Nb、Ta等丰产元素有较大的拓展; 杂原子已扩展为Si、S、As、Na、Ti、Cr、Hf、Ln等非金属及金属元素. 由于各组成元素具有性能各异的特点, 因而决定了POMs在催化、能源、光学、电学、磁学、药学等各领域具有潜在的应用前景. 目前多酸化学已经成为化学、能源、材料及其药学等多学科交叉研究的热点, 受到国内外科学家的广泛关注. 我们以Web of Science核心合

集中的子库Science Citation Index Expanded (SCI)作为检索源, 对近10年间发表的POMs及其催化领域的研究论文进行了统计(图1), 结果表明, 国际上发表的POMs论文数量呈逐年上升趋势(图1(a)), 但在POMs催化领域的论文数量增速不够明显; 国际上发表POMs论文最多的前10个国家汇总在图1(b)中, 其中中国位居首位; 图1(c)表明我国无论是发表POMs论文总数还是POMs催化领域论文数量都呈现增长的发展态势. 但是无论中国还是其他各国POMs催化论文占总论文比例偏低, 每年均在10%左右(图1(b)插图); POMs论文总量排名前10位的研究机构汇总在图1(d)中, 其中东北师范大学居于首位. 迄今, 国内外多酸化学家已经先后对POMs化学进行了专题综述<sup>[2]</sup>, 包括在催化<sup>[2,3]</sup>、光/电分解水产氢产氧<sup>[4]</sup>、纳米电子<sup>[5]</sup>、单分子磁

引用格式: Huang X, Zhen N, Chi Y, Hu C. Progress in polyoxometalate catalysis. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1064–1092, doi: 10.1360/SSC-2020-0083



**图 1** (a) 全球10年POMs论文发展变化; (b) POMs论文总量排前10位的国家, 插图为POMs催化论文在POMs总论文中的占比; (c) 中国10年POMs论文及其催化发展变化; (d) POMs论文总量排前10位的研究机构(网络版彩图)

**Figure 1** (a) Quantitative statistics of POMs and catalytic literature in the world; (b) the top 10 countries in the total number of POMs and catalytic literature, the embedded illustration is the proportion of POMs catalytic papers in the total papers of POMs; (c) quantitative statistics of POMs and catalytic literature of China in the past decade; (d) the top 10 countries in the total number of POMs literature (color online).

体<sup>[6]</sup>、敏化太阳能电池<sup>[7]</sup>、药物化学<sup>[8]</sup>等相关领域中的研究工作。

本文主要聚焦本课题组多年来在POMs催化剂的结构设计及其催化作用特性方面的研究工作, 同时关注国内外课题组近期相关进展, 系统总结与评述了POMs催化剂的结构设计与催化化学研究进展。按照配原子类型对设计合成的POMs催化剂进行分类汇总在表1中, 并重点讨论了这些POMs催化剂在酸碱催化、氧化还原催化、光催化、CO<sub>2</sub>及其有毒有害分子的转化等反应中的催化性能, 数据汇总在表2中。最后, 对POMs催化化学的未来发展趋势进行了展望。

## 2 POMs催化剂的结构设计

从催化剂结构设计角度, POMs催化剂结构可分为一级结构、二级结构和三级结构。一级结构是指POMs多阴离子的结构, 我们通常所说的POMs的6种基本结构类型, 如Keggin、Dawson、Lindqvist、Anderson、Waugh和Sliverton型等; 而二级结构是包含抗衡阳离子、多阴离子及结晶水在内的空间堆积结构; 三级结构则是在二级结构基础上包括孔结构分布在内的POMs组成的多维空间结构。POMs在均相体系中的催化行为, 主要反映分立的多阴离子和质子的特性。当然, 结晶水及其溶剂分子对某些催化反应也是敏感

表 1 铌/钽、钨、钼、钒、贵金属、其他过渡金属、有机官能化多金属氧簇结构列表

Table 1 The modularity, type and function of PONbs/POTas, POTs, POMos, POVes, POPds, POMs and OF-POMs

| 序号 | 缩写          | 分子式 <sup>a)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 结构类型                               | 性能         | 文献   |
|----|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------|------|
| 1  |             | $K_{12}[Ti_2O_2][SiNb_{12}O_{40}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Keggin                             |            | [9]  |
| 2  |             | $K_{12}Na_4[H_{23}NaO_8Cu_{24}(Nb_7O_{22})_8]$ ; $Na_{14}K_7H_5\{As_4Cu_4[Cu-(H_2O)_{12}Nb_{28}O_{109}]\}$ ;<br>$Na_{12}K_8[Co_{14}(OH)_{16}(H_2O)_8Nb_{36}O_{106}]$ ; $Cs_{2.5}Na_2\{As_2Nb_4-(O_2)_4O_{14}H_{1.5}\}$ ; $Cs_4H_4[P_2Se_2Nb_6(O_2)_6O_{22}]$ ; $K_{14}Na_6[H_4Ni_{10}-(H_2O)_8Nb_{32}O_{102}]$ ; $K_3Na_2H_9(H_2en)_2[Fe_3Nb_{25}O_{76}]$ |                                    |            | [10] |
| 3  |             | $H_4Na_6K_{22}Cs_4[H_4Nb_{52}O_{150}]$ ; $Na_{17}K_{12}H_{12}[Li_3KcNb_{81}O_{225}]$ ;<br>$Na_{28}K_{16}H_{10}[Li_8cNb_{114}O_{316}]$                                                                                                                                                                                                                     | $Nb_{52}$ ; $Nb_{81}$ ; $Nb_{114}$ |            | [11] |
| 4  |             | $H_7Li_{24}Na_{50}K_{87}[Nb_{288}O_{768}(OH)_{48}(CO_3)_{12}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                    |            | [12] |
| 5  |             | $[Cu(en)_2]_4\{[Nb_6O_{19}H_2]K(H_2O)_5\}_2(H_2en)$ ; $[Na_6(H_2O)_{13}][Li-(H_2O)(H_3O)][(Ta_6O_{19})]$ ;<br>$[Na_6(H_2O)_{13}][Li(H_2O)_2][H(Nb_6O_{19})]$ ; $[Cu(en)_2]_4[Ta_6O_{19}]$ ;<br>$\{[Co(2,2'-bipy)_2]_3[Nb_{10}O_{28}]\}_n$                                                                                                                 | Lindqvist                          |            | [13] |
| 6  |             | $H_{13}[(CH_3)_4N]_{12}[PNb_{12}O_{40}(V^VO_2)_2(V^{IV}_4O_{12})_2]$                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Capped Keggin                      | 降解化学战剂     | [14] |
| 7  |             | $[Cu^{II}(C_2N_2H_8)_6]_4[Cu^{II}(C_2N_2H_8)_6(H_2O)_2]_2[PNb_{12}O_{40}V^VV-(O_2)]$ ; $[Co^{III}(C_2N_2H_8)_3]_2[Co^{III}(C_2N_2H_8)_2(H_2O)_2]_{0.5}-[H_{2.5}PNb_{12}O_{40}V^VV^{IV}O_2]$                                                                                                                                                               | Capped Keggin                      | 氧化苯基烷烃     | [15] |
| 8  |             | $[Cu(en)_2]_{3.5}[Cu(en)_2(H_2O)]\{[VNB_{12}O_{40}(VO)_2][Cu(en)_2]\}$ ;<br>$[Cu(en)_2]_{0.5}[Cu(en)_2(H_2O)]_2\{[VNB_{12}O_{40}(VO)_2][Cu(en)_2]-[Cu(2,2-bipy)_2]\}$                                                                                                                                                                                     | Capped Keggin                      |            | [16] |
| 9  |             | $[Cu(en)_2]_3\{[Cu(en)_2][H_2V_4Nb_6O_{30}]\}$ ; $[Cu(1,2-dap)_2]_4-[H_2V_4Nb_6O_{30}]$ ;<br>$[Cu(1,2-dap)_2][Na_2(H_2O)_9][H_6V_4Nb_6O_{30}]$                                                                                                                                                                                                            | Heteropolyoxometalates             |            | [17] |
| 10 | PONbs/POTas | $\{V^V(H_2O)_6\}_{0.5}\{Co^{II}(en)_2\}_4\{SNb_8V^{IV}_8V^{V}_{1.25}O_{45.25}\}(OH)_{4.25}$                                                                                                                                                                                                                                                               | Substituted and capped Keggin      | 弱铁磁性       | [18] |
| 11 |             | $[Co(pn)_2]_4[HPNb_{10}V^{IV}_2O_{40}(V^{IV}O)_4]$ ; $[Co(pn)_2]_5[PNb_{12}O_{40}-(V^{IV}O)_6]$                                                                                                                                                                                                                                                           | Substituted and capped Keggin      | 光催化产氢      | [19] |
| 12 |             | $[Co(pn)_3]_4[PNb_{12}O_{40}(V^{IV}O)_6]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Capped Keggin                      | 吸收水分子      | [20] |
| 13 |             | $K_4@ \{[Cu_{29}(OH)_7(H_2O)_2(en)_8(trz)_{21}][Nb_{24}O_{67}(OH)_2-(H_2O)_3]_4\}$ ;<br>$[Cu(en)_2]@ \{[Cu_2(en)_2(trz)_2]_6(Nb_{68}O_{188})\}$ ; $\{[Cu(phen)]_5-[Nb_6O_{19}][As_2Nb_6O_{22}]\}_2$                                                                                                                                                       | Isopolyoxoniobates cages           | 光催化产氢、吸附蒸气 | [21] |
| 14 |             | $Cs_{16}K_{16}Na_4[Ta_{18}P_{12}W_{90}(OH)_6(H_2O)_2O_{360}]$ ;<br>$Cs_{26}K_2H_2[Yb_2Ta_{18}P_{12}W_{90}(OH)_6(H_2O)_{16}O_{360}]$                                                                                                                                                                                                                       | Mixed-addendum Dawson              | 光催化产氢      | [22] |
| 15 |             | $Cs_5K_4\{Cr_3[Ta_3P_2W_{15}O_{62}]_2(H_2O)_{12}\}$ ;<br>$Cs_{8.5}K_8Na_2H_{5.5}\{Cr_4[Ta_3P_2W_{15}O_{62}]_4(H_2O)_{12}\}$                                                                                                                                                                                                                               | Mixed-addendum Dawson              | 光催化产氢      | [23] |
| 16 |             | $Na_8K_7[(Ta_6O_{19})_4H_3Co_8O_4]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Derivatives of Lindqvist           |            | [24] |
| 17 |             | $Cs_3[Ln(H_2O)_6\{H_4(TaO_2)_6As_4O_{24}\}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Derivatives of Lindqvist           | 光致发光       | [25] |
| 18 |             | $K_5Na_4[P_2W_{15}O_{59}(TaO_2)_3]$ ; $K_8Na_8H_4[P_8W_{60}Ta_{12}(H_2O)_4-(OH)_8O_{236}]$ ;<br>$Cs_3K_{3.5}H_{0.5}[SiW_9(TaO_2)_3O_{37}]$ ; $Cs_{10.5}K_4H_{5.5}[Ta_4O_6-(SiW_9Ta_3O_{40})_4]$                                                                                                                                                           | Mixed-addendum Keggin and Dawson   | 光催化产氢      | [26] |
| 19 |             | $Cs_3[H_9P_4Ta_6(O_2)_6O_{25}]$ ; $(CN_3H_6)_6[H_4P_4Ta_6(O_2)_6O_{24}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Derivatives of Lindqvist           |            | [27] |
| 20 |             | $Cs_{12}K_3H_7[MnTa_{18}Si_6W_{54}O_{231}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Mixed-addendum Keggin              | 锂电池        | [28] |

(续表1)

| 序号 | 缩写    | 分子式 <sup>a)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 结构类型                                        | 性能                                  | 文献   |
|----|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|------|
| 21 | POTs  | $[\text{Cu}_5(\text{pz})_6(\text{Cl})(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]; [\text{Ag}_6(\text{qx})_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]; [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{pdc})]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Keggin; Dawson                              | 电化学、光致发光                            | [29] |
| 22 |       | $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\} \text{cCu}_6(\text{pdc})_6\text{K}_{11} \cdot 78(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Dawson                                      | 光致发光、磁性                             | [30] |
| 23 |       | $(\text{Hbm})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}); [\text{Cu}_6(\text{qx})_9(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2]; [\text{Cu}_4(\text{qx})_4(\text{HPCu-W}_{11}\text{O}_{39})]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Keggin                                      |                                     | [31] |
| 24 |       | $[\text{Cu}_3(\text{L}1)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                             |                                     | [32] |
| 25 |       | $[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O}))_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]; [\text{W}_{14}\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_{61}][(\text{W}_3\text{Bi}_6\text{Ce}^{\text{III}}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{14})[\text{B}-\alpha\text{-BiW}_9\text{O}_{33})_2]$                                                                                                                                                                                                                                                 | Trivacant Keggin                            | 光催化、电化学                             | [33] |
| 26 |       | $(\text{DMAH})_{12}\text{Na}_2[\text{H}_{10}(\text{WO}_2)\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{TeW}_{18}\text{O}_{65})\}_2]; (\text{DMAH})_{21}\text{Na}_7[\text{H}_{16}\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{TeW}_{18}\text{O}_{64})\}_4]; (\text{DMAH})_{12}[\text{H}_6\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TeW}_{17}\text{O}_{61})\}_2]; (\text{DMAH})_7\text{Na}_2-[\text{H}_2\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TeW}_{17}\text{O}_{61})]$                                               |                                             |                                     | [35] |
| 27 |       | $\text{TBA}_{16}(\text{Me}_2\text{NH}_2)_8\text{H}_5\text{Ag}_2[\text{Ag}_{27}(\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})_3]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                             |                                     | [36] |
| 28 | POMos | $[\text{Ag}_{10}@\text{(W}_7\text{O}_{26})_2@\text{Ag}_{74}\text{S}_2(\text{iPrS})_{40}(\text{nPrCOO})_{18}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $\text{Ag}_{84}\text{W}_{14}$               |                                     | [37] |
| 29 |       | M-bridged $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Preyssler                                   |                                     | [38] |
| 30 |       | $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6\text{H}_5\text{NaK}[\{\text{NaMn}_8\text{O}_6(\text{OAc})_6\}[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]_2]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Trivacant Keggin                            | 反铁磁性交换                              | [39] |
| 31 |       | $[\text{Cu}_2(\text{pz})(\text{Mo}_3\text{O}_{10})]_n; (\text{Hcpy})_3[\text{Ag}(\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})]; [\text{Mo}_2\text{O}_4]_{\text{S}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4}; (\text{Hbipy})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]; (\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_7)_5\text{H}[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$                                                                                                                                                                                | Isopolyoxomolybdate; Keggin; Standberg      | 电化学、光致发光                            | [42] |
| 32 |       | $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pdc})]_4\}[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Keggin                                      | 光致发光                                | [43] |
| 33 |       | $(\text{TBA})_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{Zn}_4(\text{CO}_2)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Keggin                                      | $\text{CO}_2$ 环加成                   | [44] |
| 34 |       | $\text{H}\{[\text{Na}_2\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_3\{[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)]_4[\text{Mn}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\}\}$<br>$\text{H}\{[\text{Na}_6\text{CoMn}_3(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_3\{[\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)]_4[\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{4.5}]\}\}$                                                                                                          | $\{\text{Mo}_6\text{P}_4\}$                 | 光催化 $\text{CO}_2$ 转化至 $\text{CH}_4$ | [45] |
| 35 |       | $\text{TBA}_6[(\text{A}-\alpha\text{-PMo}_9\text{O}_{31})_2(\text{bpy})_3]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Trivacant Keggin                            |                                     | [46] |
| 36 |       | $\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2\{(\text{Mo}_8\text{O}_{26})\text{Mo}_{124}\text{Ce}_4\text{O}_{376}(\text{H}_2\text{O})_{60}\text{H}_{12}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_6\}$                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Molybdenum blue                             |                                     | [47] |
| 37 |       | $[\varepsilon\text{-PMoV}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4](\text{TPB})_{3/2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Keggin                                      | 化学还原                                | [48] |
| 38 | POVs  | $[(\text{phen})_4\text{V}_6\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{OH})_4]; (\text{H}_2\text{tren})_2(\text{H}_3\text{tren})[\text{V}_{15}\text{Ge}_6\text{O}_{42}(\text{OH})_6(\text{Cl})]; [\text{Zn}_2(\text{dien})_3][\{\text{Zn}(\text{dien})\}_2\text{V}_{16}\text{Sb}_4\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]; [\text{Zn}(\text{dien})_2]_2[\{\text{Zn}(\text{dien})\}_2(\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})]$                                                                        | Isopolyoxovanadates; Heteropolyoxovanadates | 反铁磁性                                | [50] |
| 39 |       | $(\text{H}_{1.5}\text{pdn})_6\{[\text{Clc}(\text{H}_2\text{V}^{\text{IV}}_{15}\text{Si}_6\text{O}_{48})](\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\}; (\text{H}_2\text{pdn})(\text{Hpdn})_2[\text{H}_6\text{V}^{\text{IV}}_{15}\text{Si}_6\text{O}_{48}][\text{Co}(\text{pdn})_2(\text{H}_2\text{O})]$                                                                                                                                                                                                          | Heteropolyoxovanadates                      | 磁性                                  | [52] |
| 40 |       | $[\text{Co}(\text{pdn})_2]_3[\text{Co}_2(\text{pdn})_4][\text{V}_{16}\text{Ge}_4\text{O}_{44}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]; [\text{Co}_2(\text{en})_3][\text{Co}(\text{en})_2]_2[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{V}_{16}\text{Ge}_4\text{O}_{44}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$                                                                                                                                                                                             | Heteropolyoxovanadates                      | 亚铁磁性                                | [53] |
| 41 |       | $[\text{Co}_2(\text{mIM})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{V}_4\text{O}_{12}; [\text{Ni}_2(\text{mIM})_7(\text{H}_2\text{O})]\text{V}_4\text{O}_{12}; [\text{Cd}(\text{eIM})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{V}_2\text{O}_6[\text{Zn}(\text{eIM})_3]_2\text{V}_4\text{O}_{12}; [\text{Zn}(\text{ipIM})_3]_2\text{V}_4\text{O}_{12}; [\text{Co}(\text{eIM})_3]_2\text{V}_4\text{O}_{12}; [\text{Cu}(\text{eIM})_2]_2\text{V}_4\text{O}_{12}-[\text{Mn}(\text{mIM})_4]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ | Isopolyoxovanadates                         | 烯烃环氧化、硫化物氧化                         | [54] |
| 42 |       | $\{\text{Zn}(\text{en})_3\}_3[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Heteropolyoxovanadates                      |                                     | [55] |
| 43 |       | $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}_3[\text{V}^{\text{IV}}_{15}\text{Sb}^{\text{III}}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_x]; \{\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{en})\}_2-[\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]$                                                                                                                                                                                                                                                                            | Heteropolyoxovanadates                      |                                     | [56] |
| 44 |       | $[\text{Cd}(\text{en})_2]_2[(\text{en})_2\text{Cd}_2\text{Si}_8\text{V}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Heteropolyoxovanadates                      | 苯乙烯氧化                               | [58] |

(续表1)

| 序号 | 缩写                      | 分子式 <sup>a)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 结构类型                                                  | 性能                                       | 文献   |
|----|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|------|
| 45 | POPds                   | $\text{Na}_{11}\text{H}_9[\text{Pd}_{15}(\text{SeO}_3)_{10}(\mu_3\text{-O})_{12}]; \text{Na}_6[\text{M}^{\text{II}}\{\text{Pd}_{12}(\text{SeO}_3)_8(\mu_4\text{-O})_8\}]$ (M=Cu, Zn, Co, Mn)                                                                                                                                                                                                                                                                            | $\text{Pd}_{15}; \text{Pd}_{12}$                      |                                          | [60] |
| 46 |                         | $\text{Na}_2\text{H}_3[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Pd}_{12}(\mu_3\text{-SeO}_3)_8(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2]; \text{Na}_8\text{H}_7[\text{Pd}_{12}(\mu_3\text{-SeO}_3)_8(\mu_4\text{-O})_8\text{In}]_3$                                                                                                                                                                                                                                                       | $\text{Pd}_{12}$                                      |                                          | [61] |
| 47 |                         | $[\text{Pd}_6(\text{Cys})_4(\text{CysH})_4][\text{Pd}_6(\text{CysH})_8]\text{Cl}_4; [\text{Pd}_6(\text{HCys})_{10}](\text{NO}_3)_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $\text{Pd}_6$                                         |                                          | [62] |
| 48 |                         | $\text{LaPd}_{12}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2\text{S})_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2\text{S})_{21}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | $\text{Pd}_{12}$                                      |                                          | [63] |
| 49 |                         | $\text{K}_{1.5}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{8.5}[\text{anti-Pt}^{\text{II}}_2(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]; \text{K}_{1.5}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{8.5}[\text{syn-Pt}^{\text{II}}_2(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$                                                                                                                                                                                                                             | Lacunary Keggin                                       |                                          | [64] |
| 50 |                         | $\text{Na}_5[\text{MPd}_{12}\text{O}_8(\text{PhAsO}_3)_8]$ (M=La, Ga, In)<br>$\text{Na}_3[\text{LaPd}_{12}\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{PhAsO}_3)_6(\text{OAc})_3]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $\text{Pd}_{12}$                                      |                                          | [65] |
| 51 |                         | $\text{Na}_{60}[\text{Pd}_{72}\text{O}_{36}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_{24}(\text{PO}_4)_{36}]; \text{Na}_{56}\text{H}_{14}[\text{Pd}_{84}\text{O}_{42}(\text{CH}_4\text{CO}_3)_{28}(\text{PO}_4)_{42}]$                                                                                                                                                                                                                                                          | $\text{Pd}_{72}; \text{Pd}_{84}$                      |                                          | [66] |
| 52 |                         | $[\text{Ni}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{MMT})_{12}(\text{SO}_4)](\text{NO}_3)_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Capped Keggin                                         |                                          | [67] |
| 53 |                         | $[\text{Co}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{MMT})_{12}(\text{SO}_4)](\text{NO}_3)_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Capped Keggin                                         |                                          | [68] |
| 54 |                         | $[\text{Co}_{20}(\text{MT})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{23}(\mu_3\text{-O})(\text{SO}_4)(\text{CH}_3\text{O})]; [\text{Co}_{20}(\text{AMT})_{11}(\text{MT})(\mu_3\text{-OH})_{22}(\mu_3\text{-O})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$                                                                                                                                                                                                                                       | Capped Keggin                                         |                                          | [69] |
| 55 | POMs (M=Ni, Co, Fe, Ti) | $\text{Bi}_6[\text{FeO}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{C}(\text{CCl}_3)_{12})]; [\text{O}_2\text{C}(\text{CCl}_3)]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Keggin                                                |                                          | [70] |
| 56 |                         | $\text{H}_6[\text{Ti}_{42}(\mu_3\text{-O})_{60}(\text{OiPr})_{42}(\text{OH})_{12}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $\text{Ti}_{42}$                                      |                                          | [71] |
| 57 |                         | $\text{Ti}_{52}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})_{14}(\mu_3\text{-O})_{50}(\mu_4\text{-O})_8(\text{PA})_{34}(\text{OiPr})_{28}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $\text{Ti}_{52}$                                      | 光催化产氢                                    | [72] |
| 58 | OF-POMs                 | $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}(\text{OH})_{230}(\text{SO}_4)_6]^{6+}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $\text{Ti}_{18}$                                      |                                          | [73] |
| 59 |                         | $[\text{Ti}_{16}(\text{OH})_4\text{O}_{20}(\text{PO}_4)(\text{OiPr})_{16}]; [\text{Ti}_{12}\text{O}_{15}(\text{PO}_4)(i\text{PrPO}_4)_3(\text{OiPr})_{12}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Derivatives of Keggin                                 | 光催化 $\text{CO}_2$ 高选择性转化为 $\text{HCOOH}$ | [74] |
| 60 |                         | $[\text{H}_6\text{V}^{\text{V}}_2\text{V}^{\text{IV}}_{14}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{L}1)_8]; (\text{Me}_2\text{NH}_2)_8\cdot[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_{16}(\text{OH})_8\text{O}_8(\text{L}1)_8]$                                                                                                                                                                                                                                                           | $\text{V}_{16}$                                       |                                          | [76] |
| 61 |                         | $\text{V}^{\text{V}}_6\text{O}_{15}(\text{mIM})_8; \text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_4\text{O}_{14}(\text{mIM})_8; \text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_4\text{O}_{14}(\text{eIM})_8$                                                                                                                                                                                                                                                                      | $\text{V}_6$                                          | 醇类氧化                                     | [77] |
| 62 |                         | $[(\text{mIM})_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]; [(\text{vIM})_6\text{Mo}_3\text{O}_9]; [\text{Mo}_2\text{O}_4]\text{S}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4; (\text{mIM})_3\text{MoO}_3$                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $\text{Mo}_8; \text{Mo}_3; \text{Mo}_2; \text{MoO}_3$ | 电化学                                      | [78] |
| 63 |                         | $[\text{Pd}(\text{dpa})(\text{acac})]_2[\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{OMe})_6]; [\text{Pd}(\text{dpa})(\text{acac})]_2[\text{V}_6\text{O}_{11}(\text{OMe})_8]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $\text{V}_6$                                          | 硫化物氧化                                    | [79] |
| 64 |                         | $\text{KWSi}[\text{BOD}_1]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                       | 电化学                                      | [80] |
| 65 |                         | $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_4\text{H}_6[(\text{C}_7\text{H}_7\text{AsO}_3)_6\text{W}_{12}\text{O}_{36}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | $\text{W}_{12}$                                       |                                          | [81] |
| 66 |                         | $[\text{ArNM}_6\text{O}_{17}\text{NC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_2)_3\text{CNMo}_6\text{O}_{17}\text{-NAr}]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $\text{Mo}_6$                                         |                                          | [82] |
| 67 |                         | $[(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_4(\text{CH}_3\text{O})_8\text{V}^{\text{IV}}_8\text{O}_{12}]; [(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_4(\text{CH}_3\text{O})_4\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_4\text{-O}_{16}]; [(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{10})_4(\text{CH}_3\text{O})_4\text{V}^{\text{IV}}_4\text{V}^{\text{V}}_4\text{O}_{16}]; [(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14})_4(\text{CH}_3\text{O})_4\text{V}^{\text{IV}}_4\text{-V}^{\text{V}}_4\text{O}_{16}]$ | $\text{V}_8$                                          | $\text{CO}_2$ 环加成、硫化物氧化                  | [83] |
| 68 |                         | $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Anderson                                              | 固态电解质                                    | [84] |
| 69 |                         | $[\text{V}_6\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}\text{OP}(\text{CH}_3)_3]; [\text{V}_6\text{O}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}\text{OP}(\text{CH}_3)_3]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $\text{V}_6$                                          | 氧化苯乙烯脱氧                                  | [85] |
| 70 |                         | $\{\text{Na}(\text{3-PyB})[\text{M}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]_4\}^{27-}; \{\text{K}_4(\text{5-PymB})_3(\text{5-PymBH})_{12}[\text{M}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]_{12}\}^{86-}$                                                                                                                                                                                                                                                                  | Dawson                                                |                                          | [86] |

a) 为简便起见, 多金属氧簇化合物分子式中游离水和溶剂分子已省去。缩写: bm=benzimidazole; qx=quinoxaline; DMAH=dimethylammonium; pz=pyrazine; bpy=bipyridine; HAc=acetate acid; bipy=2,2'-bipyridine; mIM=1-methylimidazole; eIM=1-ethylimidazole; vIM=1-vinylimidazole; Cys=cysteine; TPB=1,2,4,5-tetra(4-pyridyl)benzene; pdn=1,3-propanediamine; en=ethylenediamine; tren=tris(2-aminoethyl)amine; dien=diethylenetriamine; ipIM=isopropylimidazole; 3-PyBH<sub>3</sub>=3-pyridineboronic acid; 5-PymBH<sub>2</sub>=5-pyrimidinylboronic acid; MMT=2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole; MT=2-mercapto-1,3,4-thiadiazole; AMT=amino-5-mercapto-1,3,4-thiaoldiaze; BOD=bodipy; HOiPr=isopropanol; HPA=propionic acid; MB=methylene blue; CWAs=chemical warfare agent simulants; OF=organic functional

表 2 多金属氧簇催化反应列表

Table 2 The results of different reactions catalyzed by POMs

| 序号 | 反应类型 | 催化剂 <sup>a)</sup>                                                                                                                            | 模型反应          | $T (^{\circ}\text{C})/t (\text{h})$ | 催化活性 (%)                       | 文献     |
|----|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------|
| 1  | 酸催化  | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$                                                                                                      | 酯交换           | 128/6                               | Rate constant 0.9              | [108]  |
| 2  |      | $[\text{Cu}_{12}(\text{BTC})_8][\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$                                                                      | 乙酸乙酯水解        | 60/7                                | Conv. >95                      | [95]   |
| 3  |      | $\text{H}_3[(\text{Cu}_4\text{Cl})_3(\text{BTC})_8]_2[(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_6\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_{33}$                  | DMMP水解        | 50/8                                | Conv. 93                       | [109]  |
| 4  |      | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@\text{MIL-100}(\text{Fe})$                                                                            | 酯化            | 110/12                              | Yield 96.3                     | [111]  |
| 5  |      | NENU-3a                                                                                                                                      | 酯化            | 60/15                               | Conv. >99                      | [112]  |
| 6  |      | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@\text{ZIF-8}$                                                                                         | 酯化            | 60/3                                | Conv. 84                       | [113]  |
| 7  |      | AILs/POM/UiO-66-2COOH                                                                                                                        | 酯交换           | 110/6                               | Conv. 95.27                    | [114]  |
| 8  |      | HPA/ZIF-8                                                                                                                                    | 酯交换           | 200/2                               | Conv. 98.02                    | [115]  |
| 9  |      | $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{PC}$                                                                                           | 碳羟基化          | 80/2.5                              | Yield 95                       | [117]  |
| 10 |      | $[\text{NMPH}]\text{H}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$                                                                                      | 脱水偶联          | 80/1.5                              | Yields 83~94                   | [118]  |
| 11 |      | $[\text{HMT}]\text{H}_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$                                                                                       | 脱水偶联          | 120/0.25                            | Yields 82~92                   | [119]  |
| 12 |      | $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$                                                                                                     | 脱水偶联          | 25/0.5                              | Yields 90~99                   | [120]  |
| 13 |      | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$                                                                                                      | 缩合环化          | 60/5                                | Yields 81~93                   | [121]  |
| 14 |      | POM@MOFs                                                                                                                                     | Biginelli反应   | 100/0.5                             | Yield 92.3                     | [122]  |
| 15 | 碱催化  | $\text{TBA}_7[\gamma\text{-HGeW}_{10}\text{O}_{36}]$                                                                                         | 伯醇酰化          | 40/0.017                            | Yields 85~98                   | [120]  |
| 16 |      | $\text{TBA}_2[\text{WO}_4]$                                                                                                                  | 化学固定二氧化碳      | 100/12                              | Yields 85~96                   | [121]  |
| 17 |      | $\text{TBA}_2[\text{WO}_4]$                                                                                                                  | 化学固定二氧化碳      | 140/24                              | Yields 90~99                   | [122]  |
| 18 |      | $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_{12}\text{Na}_2[\text{H}_{10}\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2(\text{Te}_2\text{W}_{37}\text{O}_{132})]$ | 缩合环化反应        | 80/1                                | Yields 93~99                   | [125]  |
| 19 |      | $\text{TBA}_8[\alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$                                                                                 | Knoevenagel缩合 | 32/3                                | Yield 96                       | [126]  |
| 20 |      | $\text{Na}_{16}[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]$                                                                                              | Knoevenagel缩合 | 25/0.5                              | Yield 98.5                     | [127]  |
| 21 |      | $[\text{H}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})_4]^{7-}$                                                                     | Knoevenagel缩合 | 32/2.5                              | Yield 96                       | [128]  |
| 22 |      | $\text{Tris-LDH-Zn}_4(\text{PW}_9)_2$                                                                                                        | Knoevenagel缩合 | 80/6                                | Yield 99                       | [129]  |
| 23 |      | $\text{K}_7\text{HNB}_6\text{O}_{19}$                                                                                                        | Knoevenagel缩合 | 25/0.75                             | Yields 95~100                  | [130]  |
| 24 |      | $\text{TBA}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ ; $\text{TBA}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$                                                              | Knoevenagel缩合 | 30/8                                | Yield >99                      | [131]  |
| 25 | 氧化催化 | $\text{Ni}(\text{l-mIM})_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$                                                     | Knoevenagel缩合 | 40/1                                | Yields 96.2~99                 | [132]  |
| 26 |      | $\{[\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{DMF})_2\text{TPyP}](\text{PW}_{12}\text{O}_{40})\}$                                  | 烷基苯氧化         | 80/12/TBHP                          | Yields 25.6~92.7               | [133]  |
| 27 |      | $[\text{Ni}_2\text{H}_{1.5}(\text{bpy})_5(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{Cl})_{0.5}][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$                          | 不对称二羟基化       | 40/60/ $\text{H}_2\text{O}_2$       | Yield 75                       | [134]  |
| 28 |      | $\text{Co}(\text{BBTZ})_2][\text{H}_3\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$                                                                           | 苯乙烯衍生物氧化      | 70/7/ $\text{H}_2\text{O}_2$        | Conv.94~99; Sele. 94~99        | [135]  |
| 29 |      | CZJ-6                                                                                                                                        | 碳氢化合物氧化       | 50/24/ $\text{O}_2$                 | Yields 0~99                    | [137]  |
| 30 |      | $[\text{Pd}(\text{dpa})(\text{acac})]_2[\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{OMe})_6]$                                                              | 苄基烃氧化         | 65/16/TBHP                          | Conv.79.4~95.8; Sele.99.8~75.5 | [79]   |
| 31 |      | $[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}\text{V}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2]$                                                            | 苄基烃氧化         | 60/24/TBHP                          | Conv.63.3~99; Sele.90.3~99     | [15]   |
| 32 |      | $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$                                                                                   | 苄基烃氧化         | 90/36/ $\text{O}_2$                 | Conv.17.6~22.5; Sele.88.6~98.6 | [138]  |
| 33 |      | $\text{Cu}(\text{II})/\{\text{PMo}_{12}\}$                                                                                                   | 苄基C-H键氧化      | 90/10/TBHP                          | Yields 16~97                   | [139a] |
| 34 |      | $\text{V}_6\text{O}_{14}(\text{eIM})_8$                                                                                                      | 醇类氧化          | 130/12/ $\text{O}_2$                | Conv.10.2~100; Sele.29~96.7    | [78]   |

(续表2)

| 序号 | 反应类型   | 催化剂 <sup>a)</sup>                                                                                                                                      | 模型反应       | $T (^{\circ}\text{C})/t (\text{h})$ | 催化活性 (%)                           | 文献    |
|----|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------|
| 35 | 氧化催化   | $[\text{Pd}(\text{dpa})(\text{DMSO})_2]_2[\text{HPMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$                                                                    | 苄基羟氧化      | 90/36/ $\text{O}_2$                 | Conv.98.1~99.8;<br>Sele.91.5~99.1  | [141] |
| 36 |        | $\text{Gd}_4\text{H}_2\text{O}_{26}[\text{WZn}\{\text{CuH}_2\text{O}\}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{342})]$                                                 | 脂肪醇氧化      | 50/12/ $\text{O}_2$                 | Yields 52~99.9                     | [142] |
| 37 |        | 18C-silyl-POM                                                                                                                                          | 醇类氧化       | 25/12/ $\text{H}_2\text{O}_2$       | Yields 36.9~53.2                   | [143] |
| 38 |        | $[\text{Zn}(\text{eIM})_3]_2\text{V}_4\text{O}_{12}$                                                                                                   | 烯烃环氧化      | 70/24/TBHP                          | Conv.53.5~100;<br>Sele.65.2~100    | [54b] |
| 39 |        | $\text{PW}_{11}\text{Ni-Cd-MOM}$                                                                                                                       | 环辛烯环氧化     | 65/16/ $\text{H}_2\text{O}_2$       | Conv.96; Sele.96                   | [151] |
| 40 |        | $[(\text{RCH}_2)_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_2]\text{ClO}_4$ (R=H, Me, Et, and Ph)                                                             | 催化C-C键耦合   | 60/24/ $\text{O}_2$                 | Yields 64~100                      | [156] |
| 41 |        | $[\text{Pd}(\text{DMPAP})_2(\text{acac})]_2[\text{V}_6\text{O}_{11}(\text{OMe})_8]$                                                                    | 脱羧/胺化/Heck | 100/10                              | Yields 55-87                       | [157] |
| 42 |        | $\text{Cu}(\text{I})/\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}$                                                                                                     | 芳酸N-酰化     | 100/20/ $\text{O}_2$                | Yields 19~93                       | [158] |
| 43 |        | $(\text{Coumarin})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$                                                                                                    | 脱氢偶联       | 150/8/ $\text{O}_2$                 | Yields 35-79                       | [159] |
| 44 |        | $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{mIM})_4]\text{V}_2\text{O}_6$                                                                                          | 硫化物氧化      | 40/4/ $\text{H}_2\text{O}_2$        | Conv. 42.5~98.5;<br>Sele. 56.8~100 | [162] |
| 45 |        | $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{dpa})_4][(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)(\text{VO}_2)]_2$                                                   | 二苯并噻吩氧化    | 100/4                               | Yield 100                          | [163] |
| 46 |        | $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{acac})(\text{MeOH})]_2[\text{V}_6\text{O}_{11}(\text{OMe})_8]$                                                           | 二苯并噻吩氧化    | 40/6/ $\text{H}_2\text{O}_2$        | Conv. 100                          | [164] |
| 47 |        | $\text{PMoV}\rho\text{-ZIF}$                                                                                                                           | 二苯并噻吩氧化    | 25/12/ $\text{H}_2\text{O}_2$       | Conv.97;<br>Sele.93~96             | [96b] |
| 48 |        | $\text{Metal-POM}@ \text{MOF-199}@ \text{MCM-41}$                                                                                                      | 二苯并噻吩氧化    | 80/3/ $\text{O}_2$                  | Yield 99.1                         | [165] |
| 49 |        | $\text{POMs}@ \text{Pd}_4\text{L}_2$                                                                                                                   | 二苯并噻吩氧化    | 60/9/TBHP                           | Conv.89.6~93.8;<br>Sele.85.7~93.7  | [166] |
| 50 |        | $\text{V}_8@ \text{iPAF-1}$                                                                                                                            | 二苯并噻吩氧化    | 80/5/ $\text{O}_2$                  | Conv.100                           | [167] |
| 51 |        | $[\text{C}_4\text{VIM}]\text{PMoV}_2$                                                                                                                  | 二苯并噻吩氧化    | 100/24                              | Yield 98.9                         | [168] |
| 52 |        | $[\text{Bmim}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{UiO-66}$                                                                                            | 二苯并噻吩氧化    | 80/2/TBHP                           | Conv. 100                          | [169] |
| 53 | 有害物质降解 | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$                                                                                                   | 合成碳酸二甲酯    | 100/3.5                             | Yield 4.3                          | [175] |
| 54 |        | $\alpha_2\text{-}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_9\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co}^{\text{II}}\cdot\text{Br})$                              | 合成碳酸亚丙酯    | 150/2                               | Yield 98                           | [176] |
| 55 |        | $[(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}]_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$                                                              | 合成环状碳酸酯    | 150/2                               | Yield 97                           | [177] |
| 56 |        | $[(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}]_6\text{GeW}_{11}\text{MnO}_{39}$                                                                              | 合成环状碳酸酯    | 150/2                               | Yield 95.4                         | [178] |
| 57 |        | $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{H}_7\text{GeW}_9\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{37}$                                           | 合成碳酸环氧氯丙烷  | 150/3                               | Conv. 94.9; Sele. 98               | [179] |
| 58 |        | $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$                                             | 合成环状碳酸酯    | 150/12                              | Yield 99                           | [180] |
| 59 |        | Ni-POMOF                                                                                                                                               | 合成环状碳酸酯    | 60/48                               | Yields 10.4~96.8                   | [181] |
| 60 |        | $\text{TBA}_3\text{H}_2\text{Fe}^{\text{III}}[\text{H}(\text{ONO}_2)_2]\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\cdot(\text{HNO}_3)$                                 | 降解化学战剂     | 25/40                               | Conv. 92.8                         | [184] |
| 61 |        | TBA-polyV <sub>6</sub>                                                                                                                                 | 降解化学战剂     | 25/0.5                              | Conv. 100                          | [185] |
| 62 |        | $\text{H}_{13}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_{12}[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2\cdot(\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12})_2]$ | 降解化学战剂     | RT/2                                | Conv. 100                          | [14]  |
| 63 |        | $\text{Mg}_3\text{Al-LDH-Nb}_6$                                                                                                                        | 降解化学战剂     | RT/2                                | Conv. 95; Sele. 97                 | [89]  |
| 64 |        | $\text{K}_2\text{H}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Co}][\text{AsMo}_6\text{O}_{21}(\text{Ala})(\text{PHBA})_2]$                                           | 降解化学战剂     | 25/0.08                             | Conv. 98.5; Sele. >99.9            | [186] |
| 65 |        | $\text{K}_5\text{H}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_m][\text{As}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{PABA})_3]_2$                                 | 降解化学战剂     | RT/0.2                              | Conv. 98.9; Sele. 98               | [187] |
| 66 |        | $\{\text{Nb}_{288}\text{O}_{768}(\text{OH})_{48}(\text{CO}_3)_{12}\}$                                                                                  | 降解化学战剂     | RT/263                              | Conv. 46                           | [13]  |
| 67 |        | $\text{K}_{1.5}\text{Cs}_{5.5}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{39}\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2](\text{SiW}_{10}\text{Cu}_2\text{-}(\text{N}_3)_2)$        | 降解化学战剂     | 10/1 $\text{O}_2$                   | Conv. 100; Sele. 100               | [188] |
| 68 |        | $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$                                                                       | 降解化学战剂     | RT/0.33                             | Conv. 100; Sele. 98                | [189] |

(续表2)

| 序号 | 反应类型   | 催化剂 <sup>a)</sup>                                                                                                                                                             | 模型反应    | $T(^{\circ}\text{C})/t(\text{h})$ | 催化活性 (%)           | 文献    |
|----|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------------------------|--------------------|-------|
| 69 | 有害物质降解 | $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH-PW}_{11}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}$                                                                                                  | 降解化学战剂  | RT/3                              | Conv. 98; Sele. 94 | [90]  |
| 70 |        | $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$                                                                                                                                              | 有机氯脱卤   | UV; 37/4                          | Conv. 96           | [99b] |
| 71 |        | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$                                                                                            | 降解有机氯   | UV; RT/8                          | Conv. 99           | [190] |
| 72 |        | $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}/\text{SiO}_2$                                                                                                                          | 光氧化TCF  | UV; 20/4                          | Conv. 50           | [191] |
| 73 |        | $\text{Mg}_{12}\text{Al}_6(\text{OH})_{36}(\text{W}_7\text{O}_{24})$                                                                                                          | 降解有机氯   | UV; 28/10                         | Conv. 97.6         | [192] |
| 74 |        | $\text{K}_6[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}](\text{SiW}_{11}\text{Ni})$                                                                             | 降解罗丹明B  | UV; 20/3                          | Conv. 95           | [193] |
| 75 |        | $\text{PW}_{11}\text{-TiO}_2$                                                                                                                                                 | 降解染料污染物 | UV; 20/4                          | Conv. 55.6~99.4    | [194] |
| 76 |        | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2(\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2)$ ;<br>$\text{W}_{11}\text{O}_{39}/\text{TiO}_2$ ; $(\text{PW}_{10}\text{Ti}_2/\text{ZrO}_2)$ | 降解染料污染物 | UV; 350/3                         | Conv. 88~96        | [195] |
| 77 |        | $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ; $\text{Ag}/\text{AgHPW}/\text{Cu}_2\text{O}$                                                              | 光降解甲基蓝  | Vis; RT/2.83                      | Conv. 96~99        | [196] |
| 78 |        | $[\text{CH}_2\text{L}1]_2[(\text{CuL}1)_2(\text{PMo}^{\text{VI}}_9\text{MoV}_3\text{O}_{40})]$                                                                                | 降解罗丹明B  | Vis; RT/2                         | Conv. 92.31        | [197] |
| 79 |        | $[n-(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3[\text{V}_6\text{O}_{13}\{\text{ZnC}_{61}\text{H}_{58}\text{N}_5\text{O}_4\}_2]$                                                               | 降解罗丹明B  | Vis; RT/4                         | Conv. 96.7         | [198] |

a) 为简便起见, 多金属氧簇化合物分子式中游离水和溶剂分子已省去. 缩写: PHBA=*p*-hydroxybenzoic acid; L1=4,4'-bis((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl)biphenyl; RB=rhodamine B; DBT=dibenzothiophene

的. 在非均相体系中, POMs催化性能不仅受POMs多阴离子组成与结构的影响, 受其二级和三级结构的影响更加明显. 以下按照构成POMs的多原子(配原子)对POMs催化剂结构进行论述.

## 2.1 多铌/钽氧簇

近年来, 多铌/钽氧簇在化学战剂降解、光催化及碱催化等领域受到关注. 2002年, Nyman课题组<sup>[9]</sup>首先报道了Keggin型多铌氧簇化合物, 开辟了多铌氧簇化学研究新领域. 牛景杨课题组<sup>[10]</sup>在设计合成杂多铌氧簇、郑寿添课题组<sup>[11,12]</sup>在高核同多铌氧簇的组装化学等领域做出了有意义的工作. 本课题组<sup>[13-15]</sup>将Nb和V作为POMs骨架结构中的多(配)原子, 设计合成同时具有氧化催化和酸碱催化的双功能POMs催化剂, 以应用于某些化学战剂的降解特性研究. 2011年, 我们报道了两例钽为杂原子带钽帽的杂多铌氧簇 $\{\text{VNB}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2\}$  (图2(a)), 此结果拓宽了多铌氧簇的结构类型<sup>[16]</sup>. 随后我们又报道了三例基于 $\{\text{V}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}\}$ 的混配型铌钽氧簇(图2(b)). 以上铌钽混配型POMs的合成成为探索其他混配型多铌氧簇提供了新途径<sup>[17]</sup>.

2016年, 我们合成了首例钴配离子修饰、硫作为中心杂原子的杂多铌钽氧簇 $\{\text{SNb}_8\text{V}^{\text{IV}}_8\text{V}^{\text{V}}_{1.25}\text{O}_{45.25}\}$  (图3(a)), 该多阴离子通过铌/钽端氧与钴配离子配位相连<sup>[18]</sup>. 通过改变钽源( $\text{VOPO}_4$ ), 合成了两例磷为杂原子的四钽帽的 $\text{PNb}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}(\text{VO})_4$  (图3(b))和六钽帽的

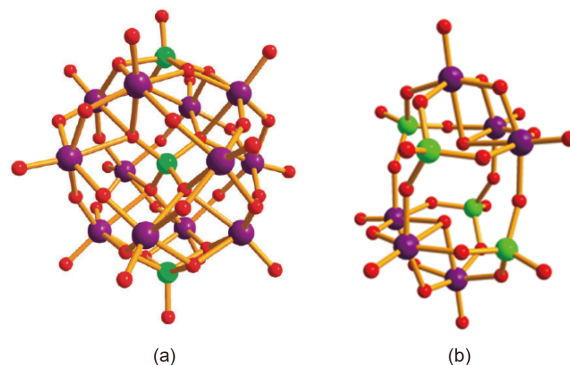


图2 (a)  $\{\text{VNB}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2\}$  球棍图; (b)  $\{\text{V}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}\}$  铌钽混配型多阴离子球棍图<sup>[16,17]</sup> (网络版彩图)

Figure 2 Ball and stick representation of  $\{\text{VNB}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2\}$  (a) and  $\{\text{V}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}\}$  Nb/V mixed type polyoxoanions (b) [16,17] (color online).

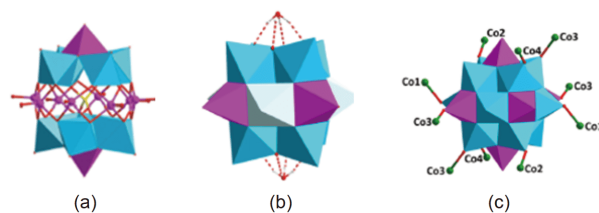


图3 三种铌钽氧簇多阴离子的多面体图. (a)  $\{\text{SNb}_8\text{V}^{\text{IV}}_8\text{V}^{\text{V}}_{1.25}\text{O}_{45.25}\}$ <sup>[18]</sup>; (b)  $\text{PNb}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}(\text{VO})_4$ <sup>[19]</sup>; (c)  $\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_6(\text{OH})_7$ <sup>[19]</sup> (网络版彩图)

Figure 3 Polyhedral representation of three vanadoniobates. (a)  $\{\text{SNb}_8\text{V}^{\text{IV}}_8\text{V}^{\text{V}}_{1.25}\text{O}_{45.25}\}$  [18]; (b)  $\text{PNb}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}(\text{VO})_4$  [19]; (c)  $\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_6(\text{OH})_7$  [19] (color online).

$\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_6(\text{OH})_7$  (图3(c)), 进一步拓宽了铌钽氧簇的种类<sup>[19]</sup>.

2017年, 我们合成了六钒帽多钨氧簇 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pn})_3]_4 \text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6(\text{OH})_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (图4(a),  $\text{pn}=1,2\text{-diaminopropane}$ ), 多阴离子与钴配离子通过静电等作用共存于晶格中<sup>[20]</sup>. 2019年, 郑寿添等<sup>[21a]</sup>构筑了笼内含有120多个金属中心的巨大有机-无机杂化多钨氧簇,  $\text{K}_4@ \{[\text{Cu}_{29}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_8(\text{trz})_{21}][\text{Nb}_{24}\text{O}_{67}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_4\}$ 和可用于构建3D框架的立方笼,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]_6@ \{[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\text{trz})_2]_6(\text{Nb}_{68}\text{O}_{188})\}$  (图4(b),  $\text{en}=\text{ethanediamine}$ ,  $\text{Htrz}=1,2,4\text{-triazole}$ ). 这两个化合物有望为开发新颖笼材料奠定基础. 2020年, 牛景杨课题组<sup>[21b]</sup>报道了As为杂原子的钨氧簇 $\{[\text{Cu}(\text{phen})]_5[\text{Nb}_6\text{O}_{19}][\text{As}_2\text{Nb}_6\text{O}_{22}]\}_2$  ( $\text{phen}=1,10\text{-phen anthroline}$ ), 进一步拓宽了混配型钨氧簇的杂原子类型.

目前Ta-POMs的研究仍处于起步阶段, 早期我们成功合成了有机-无机杂化多钽氧簇 $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{13d}$ , 牛景杨和苏忠民课题组<sup>[22~25]</sup>对新型杂多钽氧簇的结构及性质进行了探索. 刘术侠等<sup>[26]</sup>成功地分离了含 $\{\text{Ta}_{12}\text{O}_{28}\}$ 簇和 $\{\text{Ta}_{16}\text{O}_{30}\}$ 簇, 研究了 $\text{Ta}_{12}$ 氧簇的光催化产氢性能. 2017年, 牛景杨课题组<sup>[27]</sup>通过将磷杂原子掺入Ta骨架中合成了两个新的多钽磷氧簇 $[\text{P}_4(\text{TaO}_2)_6\text{O}_{25}]^{12-}$ 和 $[\text{P}_4(\text{TaO}_2)_6\text{O}_{24}]^{10-}$ . 此成果为将其他杂原子引入到多钽氧簇提供了借鉴. 最近, 黄鹏等<sup>[28]</sup>合成了纳米级钽钨混配型 $[\text{MnTa}_{18}\text{Si}_6\text{W}_{54}\text{O}_{231}]$ , 进一步丰富了多钽氧簇化学.

## 2.2 多钨氧簇

近年来, 多钨氧簇在氧化催化、光催化及酸碱催化等领域备受关注. 早期本课题组<sup>[29]</sup>相继合成了系列有机-无机杂化Keggin型钨氧簇, 丰富了多钨氧簇的结

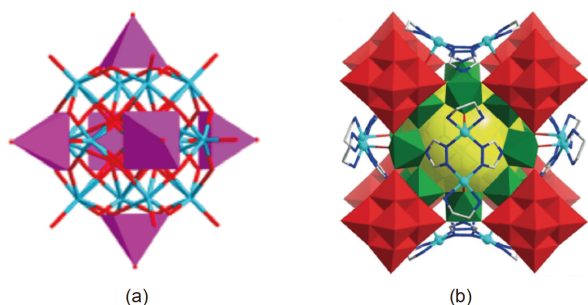


图4 (a)  $\{\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6\}$ 示意图; (b)  $\{\text{Nb}_{68}\text{O}_{188}\}$ 的组装笼<sup>[20,21a]</sup> (网络版彩图)  
Figure 4 Representation of (a)  $\{\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_6\}$  and (b) the cage formed by  $\{\text{Nb}_{68}\text{O}_{188}\}$  [20,21a] (color online).

构类型. 2012年, 我们利用吡啶-2,6-二甲酸( $\text{H}_2\text{pdc}$ ), 成功合成了金属有机大环和Dawson多钨氧簇组装的杂化结构, 此化合物由两个 $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、一个“椅式”六核铜环 $\{\text{Cu}_6(\text{Hpdc})_6\}$ 及两个平面三角形 $\text{K}_3$ 簇形成的“花篮”组成,  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ 位于“花篮”中心, 从而形成了稳定的“双簇-花篮”结构(图5)<sup>[30]</sup>.

我们在前期开展系列同多钨氧簇的工作基础上<sup>[31]</sup>, 在 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 水溶液中捕获到罕见的 $[\text{W}_6\text{O}_{22}]^{8-}$ 结构, 得到了 $[\text{Cu}_4(\text{W}_6\text{O}_{22})(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}1=2\text{-amino-4,6-bis(2-pyridyl)pyrimidine}$ )的结构<sup>[31c]</sup>.

2014年, 在没有任何手性源引入的情况下, 我们合成了两个对映体 $[\text{Cu}_3(\text{L}1)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1a, 1b;  $\text{L}1=2\text{-(4,6-bis-(pyridin-2-yl)pyridine-2-yl)pyridine}$ ) (图6), 但当利用 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 水溶液为起始原料时, 获得非手性化合物 $[\text{CuL}1]_2[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . 推测

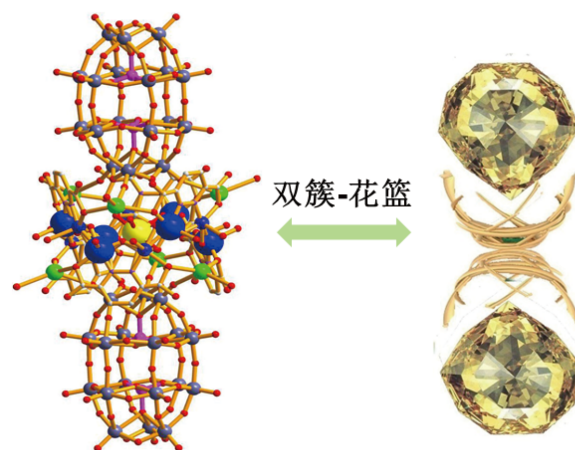


图5 Dawson多钨氧簇形成的双簇-花篮示意图<sup>[30]</sup> (网络版彩图)

Figure 5 Representation of double cluster-flower basket formed by Dawson polytungstenates [30] (color online).

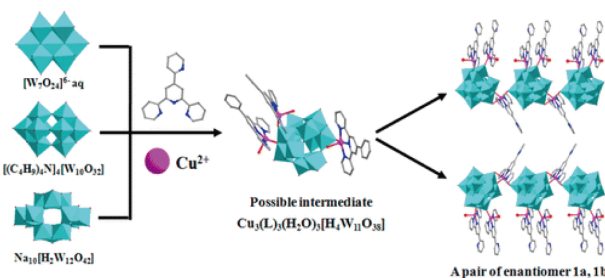


图6  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 顺反异构体的形成<sup>[32]</sup> (网络版彩图)

Figure 6 The formation of *cis*- and *trans*- $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  [32] (color online).

两个对映体的对称性来源于 $\alpha$ -[H<sub>4</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup>的断裂转化, 并得到了密度泛函理论(DFT)的证实<sup>[32]</sup>.

2018年, 丁勇、张志明课题组<sup>[33]</sup>分别报道了锰取代的三缺位多钨氧簇{XW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>} (X=Sb, P, As)、钒取代钨氧簇[V<sup>IV</sup>W<sub>10</sub>V<sup>V</sup><sub>2</sub>O<sub>40</sub>V<sub>2</sub>]、[V<sup>IV</sup>W<sub>9</sub>V<sup>V</sup><sub>3</sub>O<sub>40</sub>V<sup>IV</sup><sub>2</sub>], 丰富了缺位钨氧簇的结构类型.

赵俊伟课题组<sup>[34a]</sup>在稀土多钨氧簇的设计合成及其发光性能领域进行了系统的研究工作, 综述了过渡-稀土异金属多钨氧簇的相关进展. 之后, 与宋宇飞课题组<sup>[34b]</sup>合作报道了含104个金属中心的高核钨氧簇{[W<sub>14</sub>Ce<sup>IV</sup><sub>6</sub>O<sub>61</sub>][W<sub>3</sub>Bi<sub>6</sub>Ce<sup>III</sup><sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>O<sub>14</sub>][B- $\alpha$ -BiW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>]<sub>2</sub>}<sup>34-</sup>. 我们系统地设计合成了类Dawson型碲钨氧簇Ln<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>-W<sub>37</sub>、Ln<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>W<sub>72</sub>、Tb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>W<sub>34</sub>、TbTeW<sub>17</sub>和稀土桥连的Anderson型(TbTeW<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (图7)<sup>[35]</sup>.

银纳米团簇由于其独特的性质和应用而引起了广泛的兴趣. 由于其稳定性低, 制备这些团簇的合成方法仍然受到限制, 2019年, Suzuki团队<sup>[36]</sup>使用Dawson型[Si<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>]<sup>16-</sup>多钨氧簇作为导向模板, 成功得到了螺旋桨状的{Ag<sub>27</sub>}<sup>17+</sup>[Si<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>]<sup>31-</sup>纳米团簇(图8). 孙頔课题组<sup>[37]</sup>采用[W<sub>7</sub>O<sub>26</sub>]<sup>10-</sup>为模板成功得到了SD/Ag<sub>84</sub>a, 以上成果为制备银纳米团簇提供了一条新途径.

Schimpf课题组<sup>[38]</sup>提出由[NaP<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>]<sup>14-</sup>与Mn、Fe等过渡金属离子桥连组装成金属氧化物三维框架材料, 发现无论如何改变桥接金属离子的种类, 框架都会采用相同的组装模式, 以上结果为多金属氧簇组成为多功能复合材料的合理设计提供了新方法.

2020年, 周百斌课题组<sup>[39a]</sup>合成了多核过渡金属夹心型多钨氧簇, 并发现此类化合物具有对碘酸盐还原和多巴胺氧化的双功能电催化行为. 杨国昱课题组<sup>[39b]</sup>利用水热反应制备了一种九核杂原子五层三明治结构的硅钨氧簇, 对于开展设计层状多金属氧簇具有重要的借鉴意义.

### 2.3 多钼氧簇

[Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>和[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup>等通常作为同多钼氧簇的基本构筑单元组装新的多钼氧簇结构<sup>[40]</sup>. 德国Müller课题组<sup>[41]</sup>在高核钼氧簇合成方面相继报道了球型钼簇{Mo<sub>132</sub>}、轮型钼簇{Mo<sub>154</sub>}、{Mo<sub>176</sub>}、双帽轮簇{Mo<sub>248</sub>}和截至目前最大的多钼氧簇{Mo<sub>368</sub>}.

2009年, 我们在合成(Hcpy)<sub>3</sub>[Ag( $\beta$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>)] (cpy=4-(5-chloropyridin-2-yl)pyridine)等系列多钼氧簇

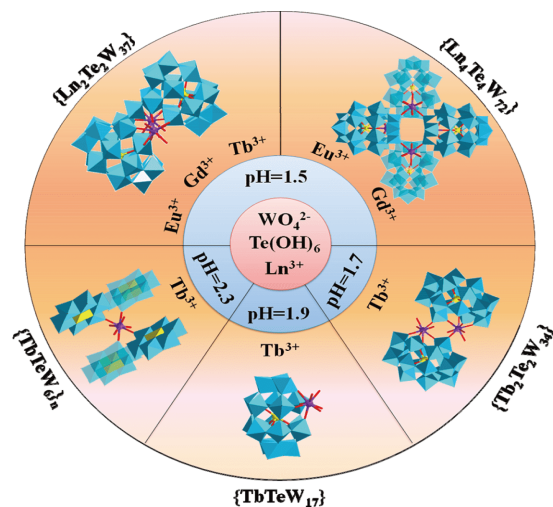


图7 五种含稀土的碲钨氧簇的形成示意图<sup>[35]</sup> (网络版彩图)

Figure 7 The generation of five types of Ln(III)-containing tungstotellurates <sup>[35]</sup> (color online).

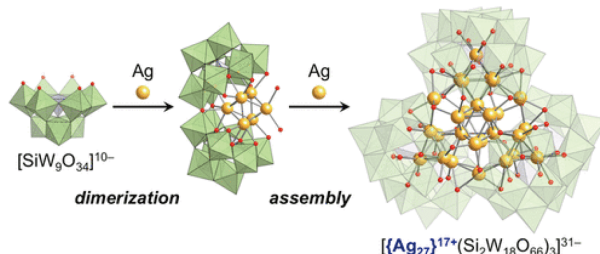


图8 {Ag<sub>27</sub>}<sup>17+</sup>[Si<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>]<sup>31-</sup>团簇形成示意图<sup>[36]</sup> (网络版彩图)

Figure 8 The generation of {Ag<sub>27</sub>}<sup>17+</sup>[Si<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>66</sub>]<sup>31-</sup> <sup>[36]</sup> (color online).

的基础上<sup>[42]</sup>, 设计合成了系列Keggin结构{XMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>}作为模板, 被封装在原位形成的类分子筛钨系有机配位聚合物三维框架结构孔道中的{[Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(pdc)]<sub>4</sub>}[XMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]•2H<sub>2</sub>O (Ln=La, Ce和Nd; X=Si; Ge). 该工作为POMs催化剂的固载化提供了新途径(图9)<sup>[43]</sup>.

2018年, 许岩课题组<sup>[44]</sup>采用水热法得到了首例CO<sub>2</sub>配位的 $\epsilon$ -Keggin结构化合物(TBA)<sub>2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>Zn<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>). 每个不对称单元中有1/2个{ $\epsilon$ -H<sub>3</sub>PMo<sup>V</sup><sub>8</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>4</sub>-O<sub>40</sub>}、1/4个CO<sub>2</sub>配体、一个四丁基铵阳离子和两个独立的Zn<sup>2+</sup>离子. 同年, 兰亚乾、苏忠民课题组<sup>[45]</sup>将活性过渡金属与多钼氧簇结合得到NENU-605及NENU-606框架材料, 并在水中实现了CO<sub>2</sub>选择性可见光催化转化成CH<sub>4</sub>的反应.

为了解决缺位钼氧簇在有机介质中不稳定的难

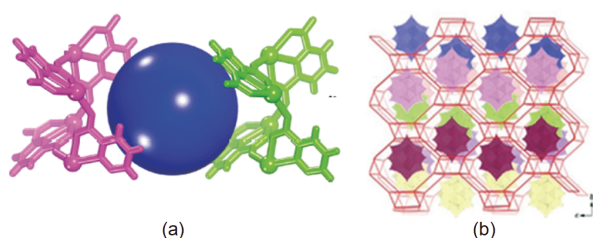


图9 (a)  $\{[Ln(H_2O)_4(pdc)]_4\}[XMo_{12}O_{40}]$  结构单元; (b) 类分子筛拓扑图<sup>[43]</sup> (网络版彩图)

Figure 9 (a) Representation of  $\{[Ln(H_2O)_4(pdc)]_4\}[XMo_{12}O_{40}]$  unit; (b) schematic diagram of molecular sieve topology<sup>[43]</sup> (color online).

题, 2019年, Suzuki课题组<sup>[46]</sup>在有机介质中利用缺位的  $[A-\alpha-PMo_9O_{34}]^{9-}$  和吡啶基配体自组装合成多钼氧簇框架, 提高了其稳定性. Cronin等<sup>[47]</sup>采用镧系金属离子和氨基酸实现了巨大手性钼蓝轮的立体选择性组装, 合成了系列  $Mo_{124}Ce_4O_{376}$  的手性簇(图10), 此项工作为合成高核数的手性POMs提供了参考.

目前设计合成具有高吸收效率、高容量和选择性以及优异水解稳定性的铈吸附材料仍然是一个挑战. 王旻凹课题组<sup>[48]</sup>合成了一种具有罕见基于杂多钼氧簇的骨架材料(SCU-19), 并进行了铈分离实验, 为 POMs 的应用提供了新方向.

## 2.4 多钒氧簇

多钒氧簇种类繁多、结构类型丰富, 因此探索不同核数的多钒化合物对于丰富其结构特点具有重要的学术意义<sup>[49]</sup>. 我们早期在锆钒、硅钒、锑钒、同多钒氧簇等体系开展了系列工作(图11)<sup>[50~54]</sup>, 感兴趣的读者可阅读我们在2015年发表的关于多钒氧簇化学研究进展的综述<sup>[51]</sup>.

2012年, 我们得到了两例  $\{V^{IV}_{15}Si_6O_{48}\}$  簇合物  $\{H_2V^{IV}_{15}Si_6O_{48}\}(V^{VO}_2)_2\}$  和  $[H_6V^{IV}_{15}Si_6O_{48}][Co(pdn)_2(H_2O)]$ , 前者由两个  $\{V^{VO}_2\}$  与  $\{V^{IV}_{15}Si_6O_{48}\}$  多阴离子连接形成“之”字形链状结构, 后者通过  $[Co(pdn)_2(H_2O)]^{2+}$  连接  $\{V^{IV}_{15}Si_6O_{48}\}$  形成1D链状结构<sup>[52]</sup>. 随后, 通过调节有机胺种类, 我们合成了钒钼氧簇  $V_{16}Ge_4O_{44}(OH)_2(H_2O)$ , 发现了首例基于锆钒氧簇具有Schläfli特征  $(4^{12}\cdot 6^3)$  的(4,6)-连接3D框架结构<sup>[53]</sup>.

2017年, Bensch课题组<sup>[55]</sup>通过水热法得到了水溶性良好的锑钒氧簇  $\{Zn(en)_3\}_3[V_{15}Sb_6O_{42}(H_2O)] \cdot 3en \cdot 10H_2O$ . 质谱分析表明, 在72 h内该簇骨架结构在

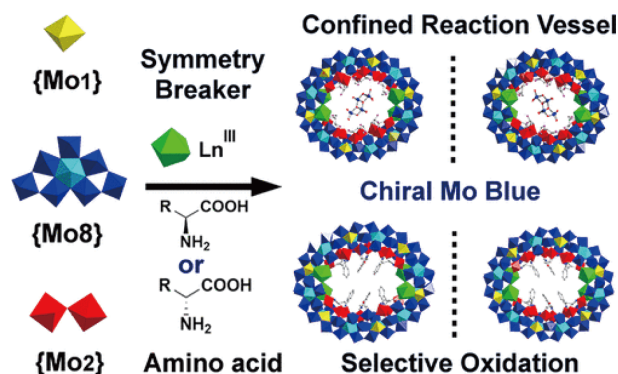


图10 诱导组装形成钼蓝的示意图<sup>[47]</sup> (网络版彩图)

Figure 10 Schematic diagram of induced assembly to form molybdenum blue<sup>[47]</sup> (color online).

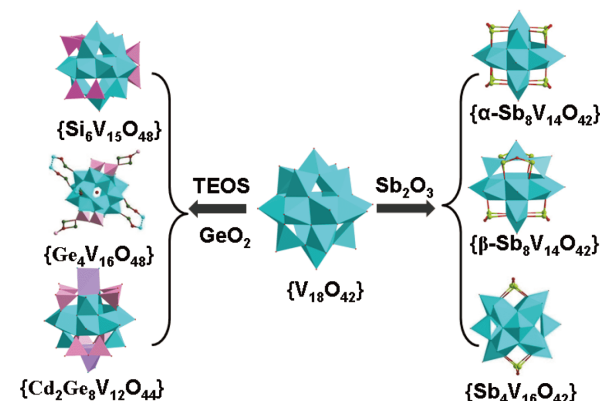


图11  $\{Si_6V_{15}\}$ 、 $\{Ge_4V_{16}\}$ 、 $\{Ge_8V_{12}\}$ 、 $\{Sb_8V_{14}\}$  及  $\{Sb_4V_{16}\}$  的多面体示意图<sup>[52,53]</sup> (网络版彩图)

Figure 11 The polyhedral representation of  $\{Si_6V_{15}\}$ 、 $\{Ge_4V_{16}\}$ 、 $\{Ge_8V_{12}\}$ 、 $\{Sb_8V_{14}\}$  及  $\{Sb_4V_{16}\}$  clusters<sup>[52,53]</sup> (color online).

水溶液中能够保持完整, 随着时间的延长, 观察到其缓慢转化为  $\{V_{14}Sb_8O_{42}\}$  的现象. 同年, 该课题组通过质谱手段和DFT理论计算研究了多钒化合物的转化规律<sup>[56]</sup>.

2018年, 王新龙课题组<sup>[57]</sup>以五边形的  $[WV_5O_{11}(RCO_2)_5(SO_4)]^{3-}$  钒氧簇作为构筑单元, 定向组装了纳米尺寸、可容纳富勒烯  $C_{60}$  的钒氧簇基Goldberg多面体. 2020年, 韩占刚、高元哲等<sup>[58]</sup>水热合成了从经典的  $\{V_{18}O_{42}\}$  簇中衍生而来的双钨取代硅钒氧簇  $Cd_2Si_8V_{12}O_{40}(OH)_8$ .

## 2.5 多贵金属氧簇

由于贵金属在催化领域具有重要的应用前景, 因此贵金属构建的POMs引起了化学家的密切关注.

Kortz等<sup>[59]</sup>对多钡氧簇领域开展了系列研究,并于2018年对多贵金属氧簇的发现与演化做了主题综述。

2012年,我们以离子半径在0.72~0.86 Å之间的过渡金属离子作为结构导向剂,合成了6个杂多钡氧簇 $\text{Na}_6[\text{M}^{\text{II}}\text{Pd}_{12}(\text{SeO}_3)_8(\mu_4\text{-O})_8]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$ ;  $n=7\sim 9$ )和 $\text{Na}_8\text{H}_7[\text{In}^{\text{III}}\text{Pd}_{12}(\text{SeO}_3)_8(\mu_4\text{-O})_8]_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (图12)。而以离子半径较小的 $\text{Cr}^{3+}$ 离子(0.64 Å)作为结构导向剂,合成了另外一种杂多钡氧簇 $\text{Na}_2\text{H}_3[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Pd}_{12}(\mu_3\text{-SeO}_3)_8(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ <sup>[60,61]</sup>。

我们以手性L-半胱氨酸(L-H<sub>2</sub>Cys)作为功能配体,合成了具有经典风车型和船型结构的手性多核钡簇 $[\text{Pd}_6(\text{Cys})_4(\text{HCys})_4][\text{Pd}_6(\text{HCys})_8]\text{Cl}_4\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ <sup>[62]</sup>。2016年,我们通过电喷雾电离质谱(ESI-MS)监测捕捉到了在 $[\text{LaPd}_{12}(\text{Cys})_3(\text{HCys})_{21}]\cdot 49\text{H}_2\text{O}$ 自组装过程中的中间体 $\{\text{Pd}_6(\text{HCys})_{10}\}$ ,为这类化合物的定向设计合成提供了依据<sup>[63]</sup>。同年,我们将贵金属拓展到铂,合成了一对顺反异构的含铂多钨氧簇二聚体。经过DFT计算和电化学测试,证明在两个顺反异构体中的 $\{\text{Pt}_2^{\text{II}}\}$ 经历了完全可逆的双电子氧化生成了 $\{\text{Pt}_2^{\text{III}}\}$ ,并伴随Pt-Pt键的形成(图13)<sup>[64]</sup>。

2017年, Poblet及Kortz等<sup>[65]</sup>合作详细研究了多钡氧簇形成过程中的客体阳离子的大小和电荷效应,为合成多钡氧簇提供了理论指导。2018年, Cronin等<sup>[66]</sup>利用核磁共振(NMR)、高效液相色谱(HPLC)和质谱法研究了巨型 $\{\text{Pd}_{72}\}$ Prop和 $\{\text{Pd}_{84}\}$ Gly (Prop=propionate, Gly=glycolate)大环的形成,为贵金属氧簇的结构衍生和探索其主-客体化学提供了借鉴。

## 2.6 其他过渡金属构筑的多金属氧簇

2009年,黄如丹课题组<sup>[67]</sup>报道了硫作为 $\alpha$ -Keggin型中心原子的12-镍硫氧簇(八核镍盖帽,有机官能化) $[\text{Ni}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{MMT})_{12}(\text{SO}_4)](\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,该簇为高度对称的“Keplerate”型结构(图14)。随后,通过改变有机配体的种类,合成了三例同构的八核钴盖帽的Keggin型12-钴硫氧簇化合物, $[\text{Co}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{MMT})_{12}(\text{SO}_4)](\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[68]</sup>、 $[\text{Co}_{20}(\text{MT})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{23}(\mu_3\text{-O})(\text{SO}_4)(\text{CH}_3\text{O})]\cdot 2\text{EtOH}$ 、 $[\text{Co}_{20}(\text{AMT})_{11}(\text{MT})(\mu_3\text{-OH})_{22}(\mu_3\text{-O})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{EtOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[69]</sup>,该成果拓展了传统构成Keggin阴离子骨架多原子的种类。

2015年, Nyman课题组<sup>[70]</sup>受到常见铁氧化物的启发,为解决小核数铁氧簇不稳定的科学难题,合成了

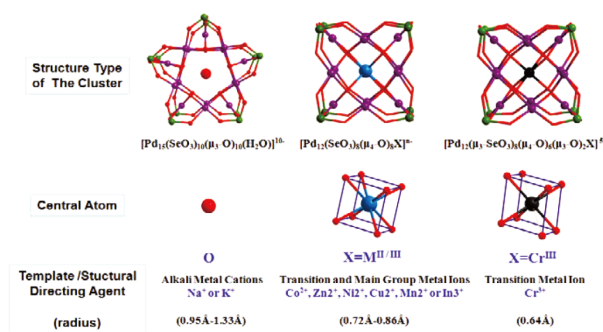


图12 阳离子诱导合成多钡氧簇<sup>[60]</sup> (网络版彩图)

Figure 12 Cation-induced synthesis of new polyoxopalladates <sup>[60]</sup> (color online).

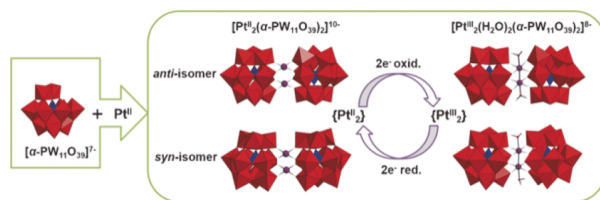


图13 Pt-钨氧簇顺反异构体的合成及互相转化<sup>[64]</sup> (网络版彩图)

Figure 13 Synthesis and conversion of a pair of *cis-trans* isomers of Pt-tungsten oxygen clusters <sup>[64]</sup> (color online).

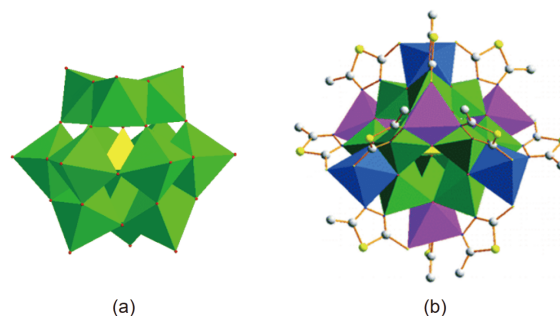


图14 (a)  $\alpha$ -Keggin镍(钴)硫氧簇骨架结构; (b) 八镍(钴)盖帽,含有机配体的 $\{\text{M}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{MMT})_{12}(\text{SO}_4)\}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ )多面体结构图<sup>[67,68]</sup> (网络版彩图)

Figure 14 The polyhedral representations of (a)  $\alpha$ -Keggin cluster and (b)  $\{\text{M}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{MMT})_{12}(\text{SO}_4)\}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ ) with eight M caps <sup>[67,68]</sup> (color online).

独立的Keggin型 $\{\text{Fe}_{13}\}$ 簇。

$\text{Ti}^{\text{IV}}$ 易在含水溶剂中迅速水解为 $\text{TiO}_2$ 沉淀阻碍反应进行,因此,高核钛氧簇合成具有挑战性。2016年,张健、张磊课题组先后报道了首例富勒烯型的钛氧簇 $\text{H}_6[\text{Ti}_{42}(\mu_3\text{-O})_{60}(\text{OiPr})_{42}(\text{OH})_{12}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>[71]</sup>和截至目前含钛核数

最高的 $\text{Ti}_{52}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})_{14}(\mu_3\text{-O})_{50}(\mu_4\text{-O})_8(\text{PA})_{34}(\text{OiPr})_{28}$  (HPA=propionic acid)<sup>[72]</sup>. 2016年, 王一峰课题组<sup>[73]</sup>报道了一类五棱柱构型的钛氧簇 $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}(\text{OH}_2)_{30}(\text{SO}_4)_6]^{6+}$ , 其对水和强氧化剂具有稳定性. 2019年, 兰亚乾课题组<sup>[74]</sup>通过控制有机模板、磷酸用量和溶剂含水量, 合成了首例Ti作为配原子组装的经典Keggin型 $\text{PTi}_{16}$ 及其三缺位结构 $\text{PTi}_{12}$ 氧簇, 拓展了“Keggin家族”结构类型.

## 2.7 有机官能化多金属氧簇

有机官能化POMs在催化、材料、药物等方面越来越展示出其独特的性质. 本课题组及魏永革课题组<sup>[75]</sup>先后对有机官能化POMs的合成策略、结构及应用等方面进行了综述.

2012年, 我们利用溶剂热法合成了5个苯肿酸官能化的多钒氧簇, 整个钒氧簇结构由次级构筑单元 $\{\text{V}^{\text{IV}}_3\text{-O}_3(\mu_2\text{-OH})_4\}^{2+}$ 和碗型 $\{\text{V}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_9\}^{3+}$ 通过8个4-氨基苯肿酸桥联而成<sup>[76]</sup>. 2013年, 利用咪唑衍生物1-R-IM (R=CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-)实现了咪唑官能化的钒氧簇合成. 更为有趣的是, 发现化合物 $\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_4\text{O}_{14}(\text{mIM})_8$ 和 $\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{V}}_4\text{O}_{14}(\text{eIM})_8$ 可以在特定条件下实现单晶-单晶的转化(图15)<sup>[77]</sup>. 同年, 我们对咪唑有机官能化的钼氧簇也进行了系列探索<sup>[78]</sup>.

2015年, 通过调控初始反应条件, 我们合成了贵金属Pd甲氧基官能化的Lindqvist型六核钒氧簇, 为氧化型含钼多钒氧簇催化剂的结构设计提供了途径<sup>[79]</sup>.

牛景杨课题组<sup>[2e]</sup>将过渡金属或稀土元素引入到有机膦酸官能化的多金属氧簇骨架中, 合成了系列有机-无机杂化化合物, 可参阅有机官能化多金属氧簇的综述. Schmitt课题组<sup>[80a]</sup>通过调控有机二膦酸配体链的长度, 构筑了一系列尺寸可调控的“胶囊”状有机官能化多钒氧簇(图16). 2018年, Gibson课题组<sup>[80b]</sup>实现了Keggin型POMs通过不同长度的有机链与发光材料BODIPY的共价链接, 并讨论了其光(电)催化活性. 同年, 颜军课题组<sup>[81]</sup>合成了苄基砷酸修饰的多钨氧簇 $[(\text{C}_7\text{H}_7\text{AsO}_3)_6\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{12-}$ , 此化合物受质子控制可重组为异构体有机官能化笼. 刘天波和魏永革等<sup>[82]</sup>研究了系列有机胺基化钼氧簇 $[\text{ArNM}_6\text{O}_{17}\text{NC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{-MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_2)_3\text{CNMo}_6\text{O}_{17}\text{NAr}]$ 等, 考察了阳离子- $\pi$ 相互作用对大离子自组装的影响. 2019年, 许岩课题组<sup>[83]</sup>报道了四例甲氧基化的 $\{\text{V}_8\}$ 氧簇, 其中只有 $\text{V}_8\text{-1a}$ 化合物中的V为+4价, 其他化合物中的V均为混合价

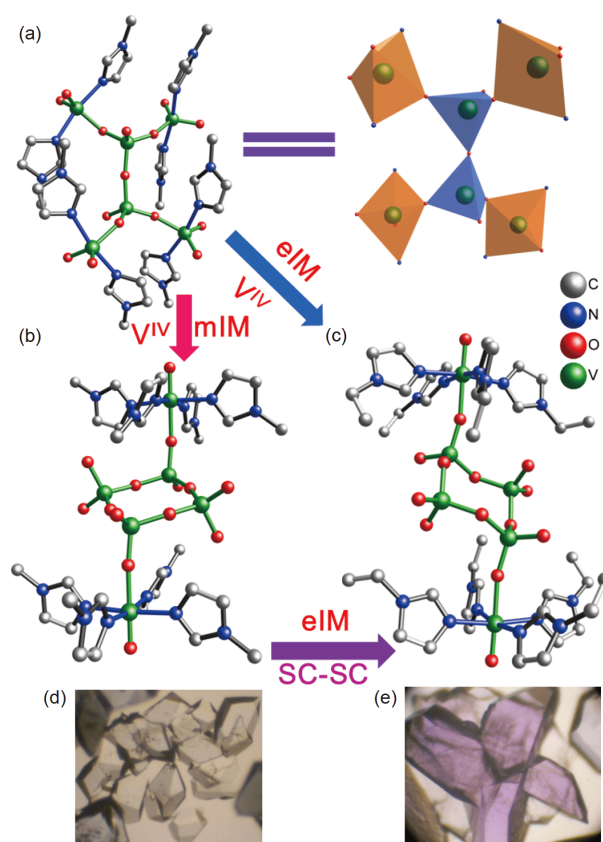


图15 三个有机官能化钒氧簇的结构及相互转化. (a)~(c) 化合物1~3的分子结构及化合物1~3间的转化; (d, e) 化合物2和3的晶体光学显微镜照片<sup>[77]</sup> (网络版彩图)

Figure 15 Molecular structure of three organic functionalized and the phase transformations among 1–3; (d, e) crystal optical micrographs of compounds 2 and 3 <sup>[77]</sup> (color online).

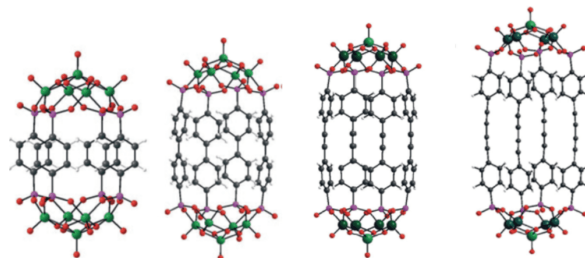


图16 不同长度的有机二膦酸配体官能化的尺寸可调控的“胶囊”状多钒氧簇<sup>[80b]</sup> (网络版彩图)

Figure 16 Organophosphonates-functionalized POVs with “capsule” shape and different sizes <sup>[80b]</sup> (color online).

态, 所有化合物 $\text{V}^{\text{IV}}$ 均存在反铁磁性耦合相互作用.

2019年, Yaghi课题组<sup>[84]</sup>利用氨基官能化 $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{-}[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$ , 合成了三重穿插拓扑结

构的MOF-688. 此材料作为固态电解质表现出优异的特性, 为有机官能化钼氧簇的应用提供了借鉴. 同年, Matson等<sup>[85]</sup>发现甲基官能化Lindqvist钒氧簇氧转移现象, 得到与氧化膦配位的V<sup>III</sup>离子.

POMs嫁接在超分子结构上可以搭建分子化合物与固态材料之间的桥梁. 2020年, 陈学年课题组与李书军等<sup>[86]</sup>合作, 首次合成了芳香族有机硼酸官能化的Dawson型 $[\text{M}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$  ( $\text{M}=\text{Ta}^{\text{V}}$ 或 $\text{Nb}^{\text{V}}$ )多钨氧簇, 制备了巨大的多钨氧簇纳米胶囊, 该研究开创了POMs的有机硼酸官能化研究新领域.

## 2.8 POMs非均相化新途径

传统的POMs固载化主要集中在活性炭、氧化物及分子筛等微孔结构载体上分散化研究, 并取得了一些有意义的研究进展. 但是, 研究发现, POMs与载体间作用力弱, 在催化体系中POMs易于溶出或脱落, 导致活性组分POMs流失. 因此, 近年来POMs的高分散化固载新方法研究受到关注. 2019年, 王训课题组<sup>[87]</sup>报道了亚纳米组装法制备高分散POMs. 纳米材料的前期生长主要涉及成核和生长阶段两个独立的步骤, 核与周围单体之间的相互作用可调控最终结构的形状和尺寸. 该课题组利用 $\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 、 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 或PMA制备了三种簇-核共组装材料. 研究发现, 具有明确结构的簇化合物能够通过共组装影响氧化镍和氢氧化镍的成核阶段, 从而达到多金属氧簇的高分散的目的. 本文主要总结了POMs在层状双羟基氧化物(LDH)层间插层组装和POMs在金属-有机框架(MOFs)孔道中的高分散固载化两种策略.

### 2.8.1 POMs在LDH层间插层组装

1996年, 我们通过离子交换策略合成了单取代型的 $[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ 柱撑阴离子黏土 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ , 并用 $^{31}\text{P}$ 和 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR表征了层间 $[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ 以 $\text{C}_2$ 对称轴垂直于层板的两种平行取向结构(图17)<sup>[88]</sup>.

2017年, 宋宇飞课题组<sup>[89]</sup>制备了 $\text{Mg}_3\text{Al-ILs-La}-(\text{PW}_{11})_2$ 催化材料, 为构筑氧化性位点和LDH的碱性位点双功能非均相催化提供了新的合成策略.

2018年, 本课题组<sup>[90]</sup>采用常规-水热连续合成法, 将Lindqvist型六铌氧簇 $[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{5-}$ 插入水滑石层间, 制备了新型 $\text{Mg}_3\text{Al-LDH-Nb}_6$ 复合催化剂. 随后我们又

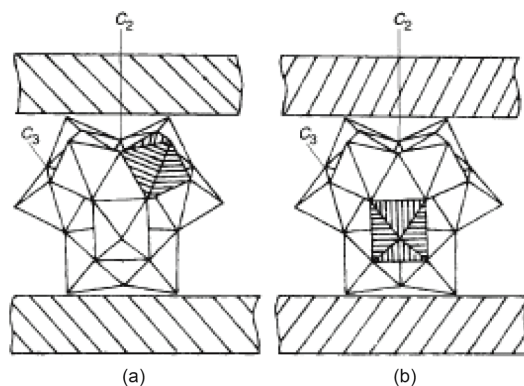


图 17 POM-LDH插层示意图<sup>[88]</sup>

Figure 17 Illustration of the POM-LDH [88].

将Keggin型单过渡金属取代 $[\text{PW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$  ( $\text{PW}_{11}\text{M}$ ,  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ )插入 $\text{Zn}_2\text{Cr}$ 基层状双氢氧化物( $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$ )中<sup>[91]</sup>.

### 2.8.2 POMs在MOFs孔中的分散固载

以MOFs<sup>[92]</sup>和COFs<sup>[93]</sup>两类孔材料为主体, 根据尺寸大小可将POMs分子封装进MOFs的微介孔笼中, 实现POMs催化剂的非均相化和高分散化, 引起了化学家们的广泛关注<sup>[94]</sup>.

2009年, 刘术侠课题组<sup>[95]</sup>将Keggin型 $\text{H}_x\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{X}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$ ;  $\text{M}=\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ )封装进HKUST-1中, 报道了系列POMs@HKUST-1材料. 2014年, 本课题组<sup>[96a]</sup>将氧化锌、2-甲基咪唑和Keggin型POMs在机械球磨法下实现了POMs在ZIF-8孔道中的组装(图18). 2017年, 我们与魏伟团队<sup>[96b]</sup>合作采用机械研磨法将系列钒取代钼磷氧簇进行分散固载, 得到装载型 $\text{PMoV@-rho-ZIF}$  ( $\text{PMoV}=\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ,  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ ).

## 2.9 POMs组装机理的质谱学研究

ESI-MS通常用于有机分子体系研究, 被用于溶液体系中POMs的研究始于1984年<sup>[97]</sup>, ESI-MS作为X射线单晶衍射的辅助手段, 在POMs的结构表征、组装机理及溶液行为研究等方面广泛应用.

本课题组<sup>[98]</sup>自2011年开始利用ESI-MS研究POMs, 报道了单、双和三缺位Keggin硅钨酸盐的溶液化学行为; 通过ESI-MS实时监测了钒镶嵌到缺位POMs结构中的反应过程<sup>[99a]</sup>; 对近中性同多钨氧簇水

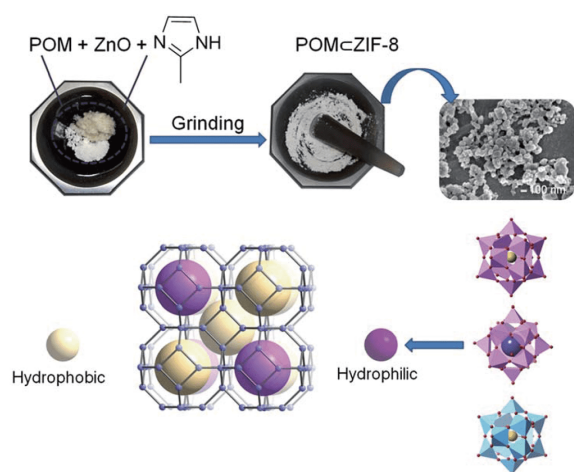


图 18 POMs@ZIF-8的合成示意图<sup>[96a]</sup> (网络版彩图)

Figure 18 Schematic representation for the mechanochemical synthesis of POMs@ZIF-8 [96a] (color online).

溶液的行为进行了研究, 观测到 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 在酸化的近中性水溶液中,  $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 被证明是主要物种, 与早期核磁检测到的主要物种相同<sup>[99b]</sup>, 进一步的CID裂解实验证实了 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的具体来源<sup>[100]</sup>. 此外, 我们通过ESI-MS发现夹心型多钨氧簇 $\{\text{Mn}_4(\alpha\text{-SiW}_9)_2\}$ 组装过程先后经历了 $\{\text{Mn}_2(\beta\text{-SiW}_8)\}$ 和 $\{\text{Mn}(\beta\text{-SiW}_9)\}$ , 并捕获了 $\{\text{Mn}_3(\beta\text{-SiW}_8)(\beta\text{-SiW}_9)\}$ 自组装中间体的存在, 并提出 $\{\text{Ln}_2\text{Mn}_4(\alpha\text{-SiW}_9)_2\}$ 的自组装机理(图19)<sup>[101]</sup>.

催化反应中间体是推测反应机理的重要信息, 我们用ESI-MS分别对 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_2\text{WO}_4$ 催化环辛烯环氧化反应体系进行监测, 推测出含过氧链的POMs催化反应的中间体为 $[\text{PW}_4\text{O}_{16-x}(\text{O}_2)_x]^{3-}$ 、 $[\text{HWO}_2(\text{O}_2)_2]^-$ 和 $[\text{HWO}_2(\text{O}_2)_3]^-$ , 并以此为根据提出了烯烃环氧化的机理<sup>[102]</sup>.

### 3 POMs催化作用

由于POMs具有确定的分子结构且可在分子水平上进行功能导向设计合成, 因此其在催化领域方面受到了科学家们的广泛关注<sup>[103~106]</sup>.

自20世纪70年代, POMs催化剂相继应用于丙烯直接水合制备异丙醇、2-甲基丙烯醛气相氧化制备甲基丙烯酸、乙烯氧化生成乙酸等工业化项目, 取得了系列重大成果. 尤其是2018年高爽课题组与企业合作在我国实现了世界首套5000 t/a多金属氧簇催化双氧水法生产环氧氯丙烷连续法工艺, 这些重大成就在国际

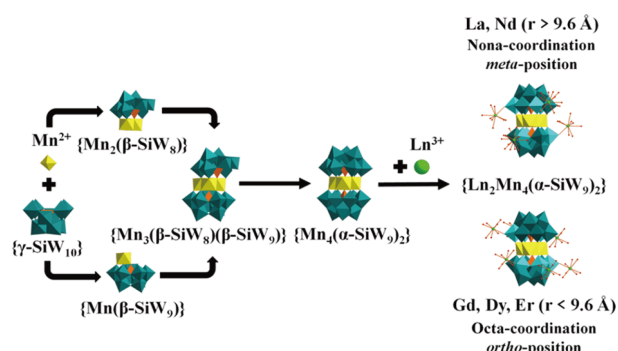


图 19 含稀土三明治型硅钨氧簇的自组装机理<sup>[101]</sup> (网络版彩图)

Figure 19 Probing the self-assembly mechanism of Ln-containing sandwich-type silicotungstates [101] (color online).

化学界产生了广泛的影响.

近年来, POMs催化化学基础研究取得了长足发展, 按反应类型汇总在表2. 我们将按照POMs的酸催化作用、碱催化作用、氧化催化作用、二氧化碳及有毒有害化学品的催化转化以及光催化降解水中有机污染物分别论述如下.

#### 3.1 酸催化作用

多金属氧簇作为酸催化剂时, 形成的酸催化中心有两种机理: (1) 酸性多金属氧簇及其共价链接有机基团的质子解离<sup>[107]</sup>, 即Brønsted酸中心; (2) 多金属氧簇中通过取代、夹心等方式引入过渡金属离子, 作为Lewis酸性中心; 其催化的主要反应类型包括酯化反应、醇分子间脱水等各类有机反应, 具体综述如下.

##### 3.1.1 酯化反应

1993年, 我们在均相体系中, 发现Keggin结构12-钨磷酸对丙酸异丁酯与乙酸的酯交换反应具有高于硫酸60~100倍的活性, 并发现组成不同的Keggin结构杂多酸 $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{X}=\text{P}(\text{V})$ 、 $\text{Si}(\text{IV})$ 、 $\text{Ge}(\text{IV})$ 、 $\text{B}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ )的酸强度随POMs负电荷的降低或中心原子(X)氧化态的升高而增大, 对酯交换反应的酸催化活性与酸强度变化规律存在正相关性. 但是, 在大量醇分子存在的反应体系中, 发现溶剂醇分子对 $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}$ 酸强度具有拉平效应<sup>[108]</sup>.

为了解决均相POMs催化剂不易回收的科学难题, 刘术侠课题组<sup>[95,109]</sup>先后将Keggin型 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 装载到

MOFs孔道中, 合成了POMs高分散的POMs@MOF型催化剂NENU-3a和NENU-11(图20(a, b)), 实现了POMs的异相催化反应, 发现随反应底物分子尺寸的减小, 酸催化活性规律性的升高. 之后, Hill与Yaghi课题组<sup>[110]</sup>合作制备了 $[\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}]@\text{MOF}-199$ , 并将其用于硫醇的选择性氧化(图20(d)).

2015年, 张富民课题组<sup>[111]</sup>发现 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@\text{MIL}-100(\text{Fe})$ 能够有效催化正己醇与乙酸的酯化, 转化率高达96.3%. 同年, 刘术侠及本课题组<sup>[112]</sup>通过调控系列NENU-3材料的晶面结构, 实现了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 $\{100\}$ 晶面(四方体晶体)暴露位点远多于 $\{111\}$ 晶面(八面体晶体), 提高了其Brønsted酸催化活性, 解决了生物柴油合成中大的反应物分子无法与催化剂活性位点充分接触的难题(图20(c)).

2018年, Yadav课题组<sup>[113]</sup>将 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@\text{ZIF}-8$ 成功地应用于酸酐与醇的酯化反应. 2019年, 谢文磊课题组<sup>[114]</sup>将系列AILs/POMs/UiO-66-2COOH催化剂用于酸性植物油酯交换制备生物柴油的反应中, 取得了较好的结果. Shul课题组<sup>[115]</sup>将非均相催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@\text{ZIF}-8$ 用于菜籽油与甲醇的酯交换反应, 合成出高质量的生物柴油产品.

### 3.1.2 醇分子脱水构建C—C键

构建C—C键是有机合成化学中永恒的主题, 自2010年诺贝尔化学奖授予构建C—C键的三位化学家以来, 构建C—C键的反应仍备受关注<sup>[116]</sup>.

2017年, 本课题组<sup>[117]</sup>利用12-钼磷酸和碳酸丙烯酯(PC)催化新体系, 构建了取代苄醇和端基炔烃的羰基化反应(图21), 发现了一种构建C—C键、C—N键的原子经济新方法(产率高达95%).

2018年, 我们制备了 $[\text{NMPH}]\text{H}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (NMP=N-methyl-2-pyrrolidinone)催化剂, 并将其用于醇分子间脱水及其醇与烯烃的脱水偶联反应, 成功地构建了C—C键(图22). 该反应可进行克级规模反应<sup>[118]</sup>. 在此基础上, 把无毒的维生素B1类似物5-(2-羟乙基)-4-甲基咪唑(HMT)和12-钨硅酸组装成非均相离子液体 $[\text{HMT}]\text{H}_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ , 发现此催化剂能够异相催化构建各种多取代烯烃的反应, 且产率高达92%<sup>[119]</sup>. 在苄醇与端基炔烃、取代烯烃反应的基础上, 我们发现二芳基甲醇与2-萘酚等亲核试剂也可在 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 作用下顺利脱水, 成功构建C—C键<sup>[120]</sup>.

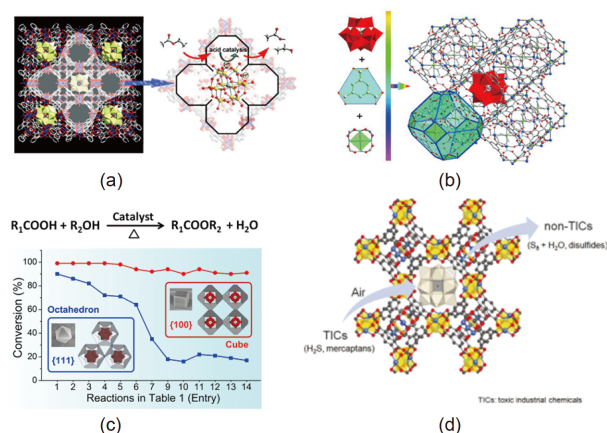


图 20 四种POMs@MOFs结构示意图. (a) NENU-3a催化酯水解<sup>[95]</sup>; (b) NENU-11的组装示意图<sup>[109]</sup>; (c) NENU-3不同晶面催化酯化反应<sup>[112]</sup>; (d)  $[\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}]@\text{HKUST}-1$ 的硫醇和 $\text{H}_2\text{S}$ 选择性氧化降解催化性能<sup>[110]</sup> (网络版彩图)

Figure 20 Illustration of four POMs@MOFs. (a) The hydrolysis of ester catalyzed by NENU-3a [95]; (b) assembly diagram of NENU-11 [109]; (c) esterification reactions catalyzed by different crystal facets of NENU-3 [112]; (d) the selective oxidative decontamination of thiols and  $\text{H}_2\text{S}$  catalyzed by  $[\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}]@\text{HKUST}-1$  [110] (color online).

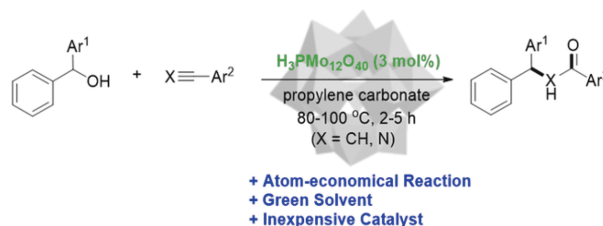


图 21  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 催化碳羰基化<sup>[117]</sup> (网络版彩图)

Figure 21  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -catalyzed carbonylation [117] (color online).

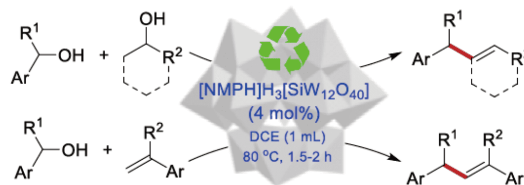


图 22  $[\text{NMPH}]\text{H}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 催化脱氢偶联反应<sup>[118]</sup> (网络版彩图)

Figure 22  $[\text{NMPH}]\text{H}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ -catalyzed dehydrative coupling [118] (color online).

### 3.1.3 缩合环化反应

我们发现在合成苯并咪唑啉等杂环化合物的环化反应中仅用1 mol%  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 产物产率可达93%. 催

化剂可通过双相溶剂系统(水/甲苯,  $V/V=1:5$ )轻松回收<sup>[121]</sup>。最近, 刘术侠课题组<sup>[122]</sup>通过混合溶剂辅助装配策略利用 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料合成了 $\text{POM}@\text{MOF}$ 分形立方八面体, 提出了其分形生长机制, 并将其应用于Biginelli反应中成功地构建了含氮杂环, 产率高达92.3%。

## 3.2 碱催化作用

### 3.2.1 构建含氮杂环化合物

Mizuno等<sup>[123,124]</sup>发现 $\text{TBA}_2[\text{WO}_4]$ 可以催化 $\text{CO}_2$ 与2-氨基苯甲腈、取代邻苯二胺反应构建杂环化合物的反应, 产率高达92%。2018年, 本课题组首次发现 $\{\text{Ce}_2\text{Te}_2\text{W}_{37}\}$ 可作为路易斯酸碱双功能催化剂有效催化1,3-二酮与肼/酰肼或二胺脱水缩合环化构建吡唑类化合物(图23), 目标产物产率高达99%<sup>[125]</sup>。

### 3.2.2 Knoevenagel缩合

Knoevenagel缩合是活性亚甲基化合物与羰基化合物在碱性条件下构建碳-碳键重要的反应之一<sup>[126-128]</sup>, 对于POMs促进该反应的报道详见表2。

2016年, 宋宇飞课题组<sup>[129]</sup>发现 $\text{Tris-LDH-Zn}_4(\text{PW}_9)_2$ 可作为双功能催化剂实现苯甲醇氧化及苯甲醛参与的Knoevenagel缩合反应。2018年, 牛景杨课题组<sup>[130]</sup>发现Lindqvist型 $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}(\text{Nb}_6)$ 可以有效地催化各种羰基化合物与活性亚甲基化合物的Knoevenagel缩合反应。根据理论推测,  $\text{Nb}_6$ 中带负电最多的末端氧在这一转变中起关键作用。Yamazoe课题组<sup>[131]</sup>发现 $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$ )均能高效催化苯甲醛与氰乙酸乙酯反应, 产率高达99%。黄现强等<sup>[132]</sup>发现有机-无机杂化的钒氧簇在Knoevenagel缩合反应中显示出高效的非均相催化活性(产率高达99%)。

## 3.3 氧化催化作用

### 3.3.1 烃类氧化反应

由于POMs具有可调节的氧化还原能力, 其催化的烃类化合物氧化反应是有机合成中最重要的化学转化之一。早期吴传德、段春迎等及本课题组对苄基烃类化合物C-H键氧化做出了有意义的工作<sup>[133-138]</sup>。

2012年, 吴传德课题组<sup>[133]</sup>制备了 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\text{@Cd-Mn}^{\text{III}}\text{-TPyP}$  (TPyP=tetrapyridylporphyrin)层状框架材料, 实现了苄基烃的C-H键非均相催化氧化。段春迎

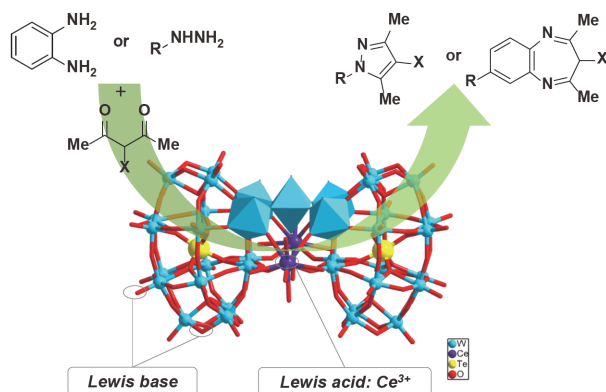


图23  $\text{Ce}_2\text{Te}_2\text{W}_{37}$ 催化缩合环化反应<sup>[125]</sup> (网络版彩图)

Figure 23  $\text{Ce}_2\text{Te}_2\text{W}_{37}$ -catalyzed condensation cyclization reaction<sup>[125]</sup> (color online).

课题组<sup>[134]</sup>将 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 装载到由Ni和手性配体L或D-吡咯烷基-2-咪唑(PYI)构筑的手性MOFs骨架中, 该材料被用作芳基烯烃的不对称二羟基化反应的催化剂, 显示出优异的立体选择性。李阳光等<sup>[135]</sup>发现 $[\text{Co}(\text{BBTZ})_2][\text{H}_3\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (BBTZ=1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzene)能够有效地实现双氧水条件下苯乙烯非均相催化氧化生成苯甲醛, 苯乙烯转化率高达100%, 选择性达到96%。

2015年, 本课题组<sup>[79]</sup>发现钼杂化甲氧基化多钒氧簇在催化苄基烃合成苄基酮的反应中表现出优异的催化活性, 且催化剂稳定性高经多次循环利用, 活性没有明显降低(图24(a))。

为了实现非贵金属催化下苄基烃的选择性氧化, 2017年, 我们发现铈钒混配型POMs,  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2]_4-[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}\text{V}^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2](\text{OH})_2$ 对苄基烃氧化呈现出优异的催化性能, 转化率和选择性均高达99%<sup>[15]</sup>。为了进一步实现分子氧在苄基烃氧化中的绿色催化, 我们利用钼盐与 $\text{V}_2\text{O}_5$ 反应, 合成了三个含贵金属催化剂 $\text{Pd-V}_{10}\text{O}_{28}$ , 实现了分子氧条件下的苄基烃选择性氧化, 但活性有待提高(图24(b))<sup>[138]</sup>。

近来, 我们使用不含贵金属的POMs催化剂, 利用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 非贵金属复合催化体系, 在分子氧条件下实现苄基烃、苄基醇的高效催化氧化, 产率高达97% (图25)<sup>[139a]</sup>。

在室温条件下, 将甲烷转化为高附加值产物, 是可持续发展和能源化学领域面临的巨大挑战。2020年, Ordonsky与Khodakov课题组<sup>[139b]</sup>合作成功制备了一

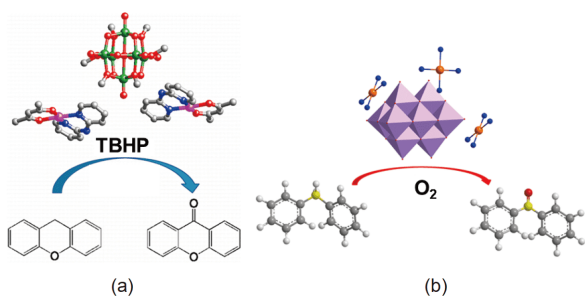


图 24 钯钒氧簇催化氧化苄基烃. (a) TBHP 为氧化剂<sup>[79]</sup>; (b) O<sub>2</sub> 为氧化剂<sup>[138]</sup> (网络版彩图)

Figure 24 Pd-polyoxovanadates-catalyzed oxidation of benzyl-alkanes. (a) TBHP as oxidant <sup>[79]</sup>; (b) O<sub>2</sub> as oxidant <sup>[138]</sup> (color online).

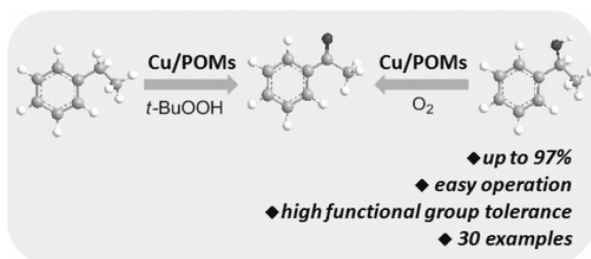


图 25 分子氧条件下 Cu/POMs 催化氧化苄基烃<sup>[139a]</sup>

Figure 25 Cu/POMs-catalyzed aerobic oxidation of benzyl-alkanes <sup>[139a]</sup>.

种银-杂多酸-二氧化钛三元纳米复合催化剂(Ag-HPW/TiO<sub>2</sub>), 此催化剂在紫外光照射下实现了甲烷到乙烷的高选择性(90%)偶联反应. 该纳米复合催化剂在室温暴露于紫外光辐照下可以实现再生. 此研究为在室温下用甲烷选择性定量合成乙烷和其他高级烃类的提供了可行方法.

### 3.3.2 醇氧化反应

醇的选择性氧化是有机合成中的一个重要氧化反应, 开发高选择性、高活性的醇氧化工艺一直受到科学界及产业界的关注<sup>[140]</sup>.

2013年, 我们考察了咪唑官能化钒氧簇在2 atm分子氧作用下对醇分子的活化作用, 发现V<sub>6</sub>O<sub>14</sub>(eIM)<sub>8</sub>对水杨醇氧化呈现优异的催化特性, 醇转化率100%, 醛选择性96.7% (图26(a)), 但对于其他类型的芳醇活性有待提高<sup>[78]</sup>. 为解决咪唑官能化钒氧簇对醇分子活化存在的问题, 我们相继合成了单组分双活性中心Pd-POMs催化剂, 并离析出反应中真正的催化活性组分Pd(dpa)<sub>2</sub>(VO(DMSO)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>•4DMSO

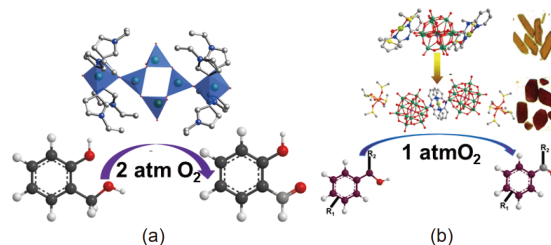


图 26 (a) 分子氧条件下 V<sub>6</sub>O<sub>14</sub>(eIM)<sub>8</sub> 催化氧化水杨醛<sup>[78]</sup>; (b) 三组分催化剂有氧催化氧化醇<sup>[141]</sup> (网络版彩图)

Figure 26 (a) V<sub>6</sub>O<sub>14</sub>(eIM)<sub>8</sub>-catalyzed aerobic oxidation of salicylaldehyde <sup>[78]</sup>; (b) ternary catalyst-catalyzed aerobic oxidation of alcohols <sup>[141]</sup> (color online).

(dpa=2,2'-dipyridylamine), 进而考察了对其他芳基醇氧化的催化活性, 发现该催化剂在常压分子氧存在下, 芳基醇的转化率明显提高(图26(b))<sup>[141]</sup>.

由于脂肪族醇固有的惰性, 难以在温和的条件下实现分子氧氧化. 2017年, 吴传德课题组<sup>[142]</sup>报道了Gd<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>26</sub>[WZn{Cu(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>(ZnW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]•24H<sub>2</sub>O在*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺和四甲基溴化铵为助催化剂的条件下, 实现了分子氧氧化脂肪族醇的反应, 产率高达99.9%.

2019年, 赵永祥课题组<sup>[143]</sup>通过[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>阴离子和烷氧基硅烷的共价键结合制备了杂化表面活性剂, 发现此类表面活性剂具有比均相POMs更好的催化氧化活性.

### 3.3.3 烯烃环氧化反应

20世纪80年代, 日本Ishii等<sup>[144,145]</sup>和意大利Venturello等<sup>[146,147]</sup>几乎同时发现钨系POMs在双氧水存在下可高效催化烯烃环氧化反应, 被称为Venturello-Ishii体系. 奚祖威课题组、Mizuno、Rezaeifard等课题组<sup>[148-150]</sup>在双氧水为氧化剂POMs催化烯烃环氧化反应方面做了一系列的研究.

为了拓展有机-无机杂化钒氧簇在烯烃环氧化中的催化作用, 2016年, 我们发现5种有机-无机杂化钒氧簇在烯烃环氧化中都表现出非凡的效率以及高转化率和选择性, 拓展了多钒金属氧簇在烯烃环氧化中的应用<sup>[54b]</sup>.

2016年, 我们制备了多金属氧簇-金属-有机-大环(PW<sub>11</sub>M-Cd-MOM)催化剂, 发现此催化剂在环辛烯的环氧化反应中表现出较好的催化活性(转化率为96%,

选择性为96%)<sup>[151]</sup>.

2018年, 高爽课题组与企业合作, 在山东聊城建造了世界首套5000t/a多酸催化双氧水法制备环氧氯丙烷连续法工艺中间实验装置, 实现了国内多酸催化从基础研究到应用开发的跨越, 期待万吨级以上规模多酸催化双氧水法生产环氧氯丙烷连续工业装置早日建成并投产.

2019年, 刘术侠课题组<sup>[152]</sup>可控合成了纳米级POM@MOFs (NENU-MV-1a)催化剂, 应用于空气中的烯烃环氧化, 提出了V<sup>IV</sup>-V<sup>V</sup>协同催化作用. 此研究对于开发具有高活性和高选择性的混合价金属氧簇基MOF纳米催化剂具有重要意义.

### 3.3.4 氧化偶联反应

自从Ishii课题组<sup>[153~155]</sup>对POMs参与的C-H键活化构建C-C键的研究取得初步进展以来, POMs参与的氧化偶联反应日益受到科学家的关注.

2017年, Neumann课题组<sup>[156]</sup>通过系列二烷基钴[(RCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Co<sup>III</sup>(bpy)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (R=H、Me等)配合物在O<sub>2</sub>作为绿色氧化剂, H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>催化下发生碳-碳氧化偶联反应得到了新的烷烃化合物, 为构建新的C-C键提供了新方法.

2017年, 本课题组<sup>[157]</sup>以钯杂化多钒氧簇[Pd-(DMAP)<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>][V<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(OMe)<sub>8</sub>]·H<sub>2</sub>O为催化剂, 考察了卤代苯甲酸酯与烯烃分子间的氧化偶联反应, 得到邻烯烃芳胺类化合物(产率高达87%) (图27), 此方法为一步法构建C-N和C-C键提供了借鉴的途径.

2018年, 我们发现氧化苯乙酸类化合物与胺化合物在CuI/{Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>}共催化下发生氧化偶联反应, 成功地构建了C-N键, 产率高达93%. 此方法为过渡金属/多金属钨氧簇共催化合成 $\alpha$ -酮酰胺提供了通用而高效的氧化偶联策略<sup>[158]</sup>. 同年, 卢彦兵课题组<sup>[159]</sup>提出了一种以香豆素表面活性剂改性的多金属氧簇为催化剂, 合成对氨基二苯甲酮及其衍生物的新方法. 初步的机理研究表明该反应经历了氧化交叉脱氢偶联过程.

### 3.3.5 氧化脱硫反应

近年来, 解决石油中硫化物带来的各种腐蚀、催化剂中毒和环境污染等诸多问题, 已成为石油加工行业研究的重要课题. 国内外多酸化学家在此领域取得了一些进展<sup>[160,161]</sup>.

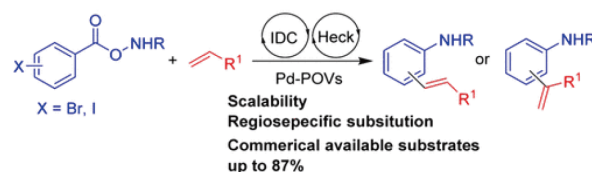


图 27 Pd-POVs催化偶联反应<sup>[157]</sup> (网络版彩图)

Figure 27 Pd-POVs-catalyzed coupling reaction <sup>[157]</sup> (color online).

2015年, 我们通过溶剂热法制备了非贵金属Cu杂化甲基咪唑官能化多钒氧簇 $\alpha$ -[Cu(mIM)<sub>4</sub>]V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 发现此催化剂能高效、高选择性地非均相催化硫醚氧化生成相应的亚砷, 转化率和选择性分别高达98.7%和100%, 并具有稳定性<sup>[162]</sup>. 后来, 我们用原位合成方法制备了非贵金属Ni杂化有机配体官能化多钒氧簇, 发现在以氧气为氧化剂, 异丁醛为牺牲剂的条件下, 在模拟石油中此催化剂能将二苯并噻吩及其衍生物完全氧化生成相应的砷<sup>[163]</sup>.

2017年, 为了解决前期工作中存在着贵金属的问题, 我们用常规法合成了非贵金属Cu杂化甲氧基官能化的Lindqvist型六核钒氧簇化合物, 发现其能将模拟石油中的二苯并噻吩及其衍生物完全氧化(图28), 实现了非贵金属有机官能化杂化钒氧簇催化氧化脱硫的目的<sup>[164]</sup>.

我们发现装载型PMoV@ $\rho$ -ZIF可高选择性催化氧化硫醚为相应的亚砷化合物<sup>[96b]</sup>. 赵建设课题组<sup>[165]</sup>也将合成的POM@MOF-199@MCM-41材料用作石油氧化脱硫的催化剂. 这些研究对于开发高效脱硫多酸基MOFs纳米催化剂具有重要意义.

2018年, 孙庆福课题组<sup>[166]</sup>实现了POMs在超分子Pd<sub>4</sub>L<sub>2</sub>笼中的封装, 合成了POMs@Pd<sub>4</sub>L<sub>2</sub>主-客体配合物, 发现该主客体催化剂在氧化脱硫反应中对二苯硫醚和苯甲硫醚均可实现100%的催化转化.

2019年, 朱广山课题组<sup>[167]</sup>将合成的系列[PMoV]@iPAF-1催化剂用作O<sub>2</sub>为氧化剂的氧化脱硫反应, 其中(NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>6</sub>PV<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>40</sub>@iPAF-1可以在反应5 h后实现汽油中硫的有效转化, 且催化剂经7次循环利用后无明显活性降低. 李华明课题组<sup>[168]</sup>通过离子交换法合成了亲电子性可调控的钒氧簇催化剂, 对芳族硫化物的降解具有良好的性能, 在最佳条件下可以达到98.9%的活性.

2020年, 卜显和课题组<sup>[169]</sup>利用添加硫脲策略, 设

计并制备了装载在缺陷Zr-MOF的杂多蓝,发现在氧化脱硫中Zr-MOF和杂多蓝之间有明显的协同作用.

### 3.4 二氧化碳及有毒有害化学品的催化转化

#### 3.4.1 二氧化碳催化转化

目前,二氧化碳的资源化利用已成为国际研究热点,国内外化学家利用POMs催化转化CO<sub>2</sub>已取得部分重要进展<sup>[170~174]</sup>.

早期,本课题组<sup>[175]</sup>通过溶胶-凝胶法合成了H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ZrO<sub>2</sub>催化剂,发现在甲醇和CO<sub>2</sub>合成碳酸二甲酯的反应中,POMs中Brønsted酸位能够活化甲醇,增强了催化剂的催化活性.

随后,我们研究了过渡金属取代的Dawson结构TBA-P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>M (M=Co<sup>II</sup>、Mn<sup>III</sup>、Cu<sup>II</sup>)催化CO<sub>2</sub>与环氧丙烷反应合成碳酸丙烯酯<sup>[176]</sup>.2005年,我们和日本学者合作研究发现,不同过渡金属取代的Keggin型[(n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>SiW<sub>11</sub>MO<sub>39</sub> (M=Mn<sup>II</sup>、Fe<sup>III</sup>、Co<sup>II</sup>、Ni<sup>II</sup>、Cu<sup>II</sup>)可以催化CO<sub>2</sub>转化合成碳酸丙烯酯,且Mn<sup>II</sup>、Co<sup>II</sup>、Ni<sup>II</sup>取代的催化剂活性优于Fe<sup>III</sup>和Cu<sup>II</sup>的催化剂<sup>[177]</sup>,并推测该反应按照图29(a)所示机理进行,之后我们分别研究了过渡金属单取代或三取代Keggin型钨铬酸季铵盐在合成环状碳酸酯中的催化作用,揭示了不同过渡金属的催化剂活性<sup>[178,179]</sup>.2012年,结合Co取代Keggin型[(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]HPW<sub>11</sub>Co(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>催化合成环状碳酸酯的实验事实以及DFT理论计算,我们提出了该反应首先经过Co(II)催化剂单电子转移活化环氧化物,历经二重态Co(III)-碳自由基中间体的反应机理(图29(b)).自由基淬灭控制实验支持了DFT理论计算给出的自由基反应历程,修正了前期推测的POMs中过渡金属Co优先活化CO<sub>2</sub>分子的推测机理(图29(a))<sup>[180]</sup>.

2019年,兰亚乾课题组<sup>[181]</sup>利用废弃塑料水解策略,构筑了基于POMs的框架材料POMOFs.发现这种可大规模获得的POMOFs材料可以有效催化来自燃煤发电厂烟道气中的CO<sub>2</sub>,从而合成环状碳酸酯.

#### 3.4.2 化学战剂的降解

化学战剂(chemical warfare agents, CWAs)是指在战争中用来杀伤敌方人畜的一类有毒物质,主要包括芥子气和有机磷酸酯等化学物质<sup>[182]</sup>.近年来,开发对CWAs具有选择性氧化和水解能力的催化剂成为研究

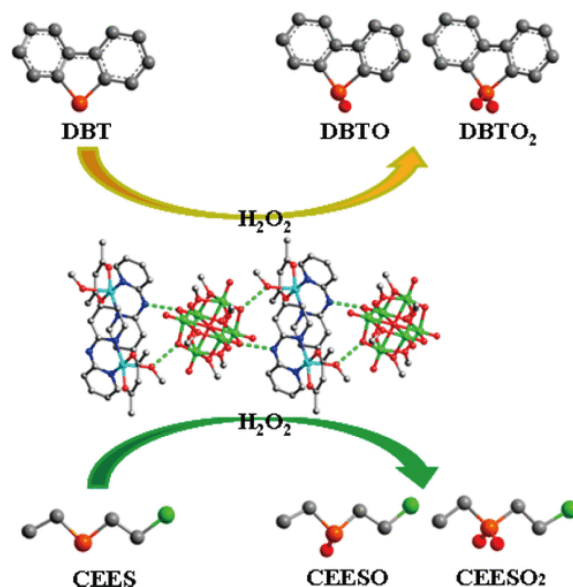


图 28 烷基化多钒氧簇催化硫醚氧化<sup>[164]</sup> (网络版彩图)

Figure 28 Oxidation of sulfides catalyzed by alkoxopolyoxovanadate<sup>[164]</sup> (color online).

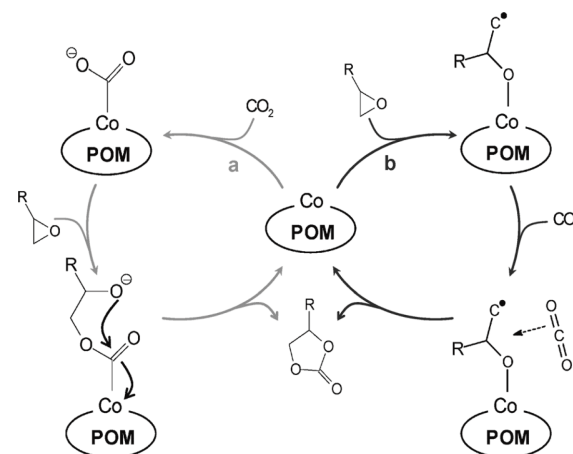


图 29 HPW<sub>11</sub>Co(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>催化合成环状碳酸酯可能的反应机理<sup>[180]</sup> (网络版彩图)

Figure 29 The plausible mechanism of synthesis of cyclic carbonates catalyzed by HPW<sub>11</sub>Co(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub><sup>[180]</sup> (color online).

的热点<sup>[183]</sup>.

Hill课题组<sup>[184,185]</sup>先后报道了TBA<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Fe<sup>III</sup>[H(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>•(HNO<sub>3</sub>)及TBA-poly V<sub>6</sub>分别以分子氧、双氧水为氧化剂对芥子气模拟物2-氯乙基乙基硫醚(CEES)进行降解,CEES的转化率分别为92.8%和100%.

2017年,我们合成了同时具有碱性-氧化性的双阴

离子簇 $\{\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2 \cdot (\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12})_2\}$ 作为CWA降解的双功能催化剂,发现其既可以通过水解途径降解G类神经毒剂模拟物氰基膦酸二乙酯(DECP),又可以通过氧化途径降解CEES(图30)。在3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 存在下,60 min内95%以上的CEES被转化为无毒产物,且经过10轮循环后其催化活性基本保持不变。值得注意的是以此催化剂为活性成分的洗消剂可在3 min内将CEES和DECP完全降解<sup>[14]</sup>。

2018年,我们通过常规-水热连续合成法将Lindqvist型六铌氧簇 $[\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{5-}$ 插入水滑石层间,制备了 $\text{Mg}_3\text{Al-LDH-Nb}_6$ 复合催化剂。经实验证明 $\text{Mg}_3\text{Al-LDH-Nb}_6$ 可实现芥子气、G-类神经毒剂和VX模拟物的广谱降解(图31)<sup>[89]</sup>。

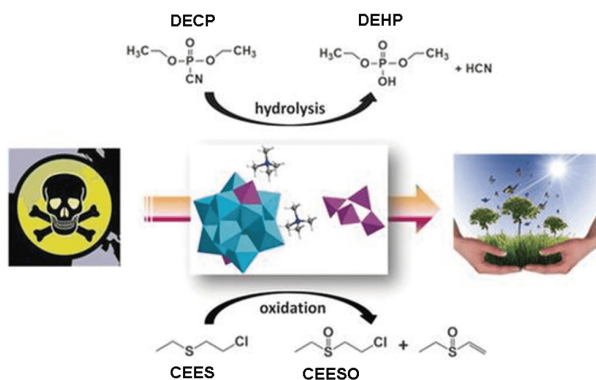


图30  $\{\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2 \cdot (\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12})_2\}$ 催化战剂转化<sup>[14]</sup> (网络版彩图)

Figure 30 Catalytic conversion of warfare agents catalyzed by  $\{\text{PNb}_{12}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2 \cdot (\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12})_2\}$  [14] (color online).

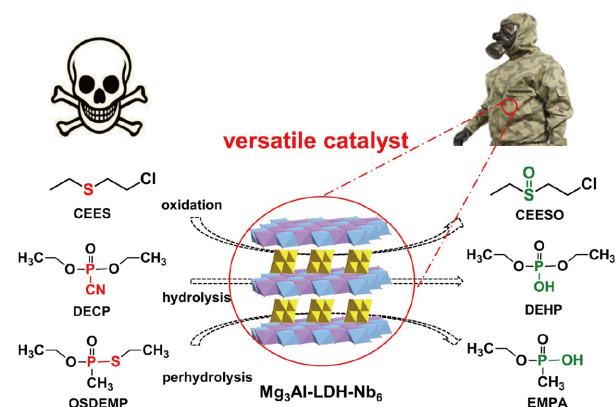


图31  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH-Nb}_6$ 催化化学战剂转化<sup>[89]</sup> (网络版彩图)

Figure 31 Catalytic conversion of chemical warfare agents catalyzed by  $\text{Mg}_3\text{Al-LDH-Nb}_6$  [89] (color online).

安海燕课题组<sup>[186,187]</sup>近年来报道了系列羧酸改性的多钨氧簇及 $\text{As}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{PABA})_3$ ,在羧酸改性钼氧簇催化剂作用下CEES可以在12 min内高选择性地降解为毒性较小的2-氯乙基乙基亚砷(CEESO),而DECP在10 min内几乎完全水解为无毒产品。同期,郑寿添课题组<sup>[12]</sup>将多铌氧簇 $\{\text{Nb}_{288}\}$ 的基本构筑单元 $\{\text{Nb}_{47}\}$ 作为催化剂用于磷酸二甲酯(DMMP)的水解反应中,发现此催化剂可以重复利用至少3次,催化剂的活性未见降低。王晓红课题组<sup>[188]</sup>通过点击反应将 $\text{SiW}_{10}\text{Cu}_2(\text{N}_3)_2$ 固定在石墨烯上,发现该催化剂可在分子氧条件下高效氧化CEES。

2018年,我们制备了三种两亲性多铌氧簇,将PONb乳液应用于化学战剂降解中。发现此催化剂可以在2 h内通过水解将DECP完全降解,而在20 min内将CEES完全转化(图32)<sup>[189]</sup>。

2019年,本课题组<sup>[90]</sup>将Keggin型单过渡金属取代 $\text{PW}_{11}\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ )插入 $\text{Zn}_2\text{Cr}$ 基层状双氢氧化物( $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH}$ )中。进而将此催化剂用于芥子气模拟物的氧化反应中,发现 $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH-PW}_{11}\text{Ni}$ 可在3 h内转化98%的CEES,选择性为94%。

### 3.4.3 水中有机污染物的光催化降解

工业污水中含有有毒有害的有机污染物和有机染料列在表3中,它们不仅对生态系统产生影响,而且严重危害人体健康。

早期工作中,我们利用多钨阴离子 $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 作为均相光催化剂,在紫外光作用下,22种有机氯化物水

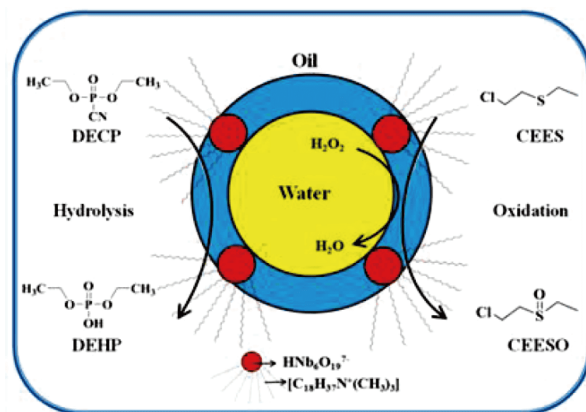


图32 PONb乳液催化化学战剂转化<sup>[189]</sup> (网络版彩图)

Figure 32 Catalytic conversion of chemical warfare agents catalyzed by PONb emulsion [189] (color online).

表 3 水体中的有机污染物和有机染料

Table 3 Organic pollutants and organic dyes in water

| 序号 | 常见的有机农药及有机染料                   |                                |
|----|--------------------------------|--------------------------------|
| 1  | Cyclohexane hexachloride (HCH) | Rhodamine B (RB)               |
| 2  | Erythrosine BS (ERB)           | Pentachloronitrobenzene (PCNB) |
| 3  | Alizarin S (AS)                | Methyl orange (MO)             |
| 4  | 4-Nitrophenol (4-NP)           | Congo red (CR)                 |
| 5  | Methylene blue (MB)            | Naphthol blue black (NBB)      |
|    | Neutral red (NR)               | Ponceau G (PG)                 |
| 6  | Orange II (OII)                | Eriochrome blue black B (EB)   |
| 7  | Trichlorofon (TCF)             |                                |

溶液可发生光催化脱卤降解<sup>[99b]</sup>. 此后, 我们制备了微孔Keggin型POMs/SiO<sub>2</sub>及Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>/SiO<sub>2</sub>, 发现水中的有机氯农药HCH和PCNB及有机磷污染物TCF, 在该微孔POMs作用下发生紫外光催化降解<sup>[190,191]</sup>.

此外, 我们将均相体系中高光活性的[W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>插层组装到LDH层间, 制备了柱状层状双氢氧化物Mg<sub>12</sub>Al<sub>6</sub>(OH)<sub>36</sub>(W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)·4H<sub>2</sub>O, 发现该非均相光催化剂在紫外光作用下可完全降解有机胆碱农药并矿化为CO<sub>2</sub>和HCl<sup>[192]</sup>.

郭伊苻课题组<sup>[193]</sup>发现过渡金属单取代多金属氧簇K<sub>6</sub>[Ni(H<sub>2</sub>O)SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]胺基官能化二氧化硅孔材料, 能够实现对RB非均相光催化的有效降解. 杨宇等<sup>[194]</sup>将合成多酸负载TiO<sub>2</sub>等材料用于紫外光催化反应中, 发现POMs与TiO<sub>2</sub>之间在光催化过程中存在着协同效应. 此结果得到李丹峰等<sup>[195]</sup>的实验结果验证.

近年来, POMs如何利用可见光的光催化研究受到关注. 我们合成了Ag/AgHSiW及Ag/AgHPW/Cu<sub>2</sub>O可见光催化剂, 发现催化剂在可见光辐射下对RB等有机染料表现出优异的光催化活性<sup>[196]</sup>. 2019年, 傅海等<sup>[197]</sup>发现环烷自组装的Keggin型多酸基框架材料在可见光照射下可将RB实现2 h内100%降解.

为解决单纯POVs未有可见光催化活性的难题, 近来, 魏永革团队<sup>[198]</sup>利用具有可见光催化活化的卟啉分子合成了有机官能化六钒酸盐-卟啉分子簇, 该催化剂在可见光照射下显示出对罗丹明B的有效光催化活性. 即使循环5次后, 光催化活性仍能保持90%以上(图33). 这种通过卟啉分子与POMs的结构杂化为POMs的可

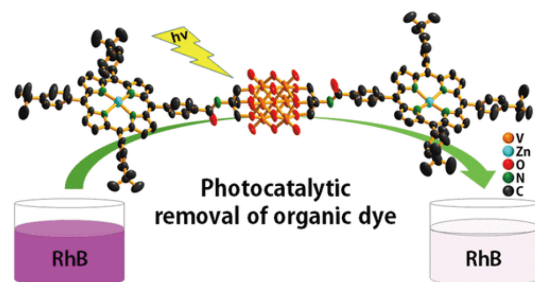


图 33 六钒氧簇-卟啉可见光催化去除罗丹明B<sup>[198]</sup> (网络版彩图)

Figure 33 Hexavanadate-porphyrin-based photocatalytic removal of rhodamine B [198] (color online).

见光催化提供了可能.

## 4 总结与展望

本文聚焦本课题组多酸化学研究方向, 从POMs催化剂的结构设计角度出发, 在原子分子水平上系统地总结与评述了POMs结构化学与催化化学的研究进展. 同时, 我们也注意关注和概述了国内外相关代表性研究工作, 其主要结论如下. (1) 在原子分子水平上评述了多铌/钽氧簇、多钼氧簇、多钨氧簇、多钒氧簇、多钛氧簇、多镍氧簇、多钴氧簇及其有机官能化POMs的合成与结构化学研究进展. (2) 概述了高分散POMs催化剂的设计制备新途径, 主要包括POMs在LDHs层间的插层组装制备POMs-LDHs方法以及POMs在MOF孔道内的嵌入组装制备POMs@MOFs的嵌入组装方法等. (3) 简述了电喷雾质谱(ESI-MS)在POMs的溶液组装化学、POMs结构化学及其POMs液

相催化反应机理研究中的应用。(4) 系统地归纳总结了 POMs 在均相、非均相及其微乳体系中的酸碱催化、氧化还原催化及其双功能催化作用特性。

纵观国内外 POMs 催化化学研究进展, 使 POMs 化学工作者信心倍增。然而, 面临构建经济发达和环境友好社会对绿色催化的需求, POMs 催化化学从基础研究到应用开发, 并真正转化成工业催化剂, 推进我国由多酸研究大国向国际 POMs 研究强国转化, 特别是 POMs 催化剂的工业规模化应用, 将赋予我国 POMs 化学工作者光荣而艰巨的使命。为此, 我们认为以下几个方向, 可能会对将来 POMs 催化化学的发展带来机遇与挑战。

#### (1) POMs 催化剂结构创新

POMs 催化剂结构创新是未来 POMs 催化化学研究的永久主题, 是推动 POMs 催化化学发展的原动力。这种创新, 一方面包括 POMs 多阴离子的一级结构创新, 突破传统 6 种基本结构类型及其组成元素的限制, 设计合成全新结构类型的 POMs 多阴离子。另一方面, 要特别注重二级和三级结构的设计构筑, 包括利用新的研究手段, 解析 POMs 催化剂精细结构, 建立微结构表征新方法, 获取 POMs 组成中各成分间、与载体的表界面间及孔结构等微结构信息, 进而指导我们深入认识在非均相体系中 POMs 催化作用机理。

#### (2) 构建 POMs 绿色催化新体系

绿色化学对化学家提出了更高的要求, 要求每一位化学工作者必须牢固树立起绿色化学理念。绿色催

化剂、绿色氧化剂、环境友好溶剂、绿色能源以及原子经济反应等是绿色化学的基本要素。

POMs 具有酸性和氧化性, 不腐蚀设备, 被誉为环境友好型绿色催化剂, 可通过在原子分子水平上设计与调控其组成元素和结构, 创制类单原子催化的 POMs 高效催化剂。

构建分子氧或双氧水作为绿色氧化剂的催化新体系, 开展绿色溶剂(离子液体, 水等)辅助催化体系, 构建绿色、环保、生态的催化新工艺, 为绿色化工提供技术支持; 创新 POMs 催化的原子经济性有机反应, 特别是开辟新的 POMs 催化有机反应类型, 无疑对于促进学科交叉融合具有学术意义。

开展 POMs 利用可见光或太阳光催化转化  $\text{CO}_2$  及有毒有害分子的转化降解研究, 以及 POMs 光电催化新的有机反应或产氢产氧新技术等, 对于发展绿色环境、绿色能源具有重要的学术价值和社会效益。

#### (3) 加强功能导向的 POMs 合成化学与结构化学研究

目前, 我国 POMs 合成化学与结构化学基础研究队伍不小, 在 POMs 结构创新方面取得了一些具有重要科学意义的基础研究成果。但是, POMs 催化化学研究领域则略显队伍薄弱。因此, 未来的 POMs 化学研究, 如果能够将来 POMs 设计合成与催化反应研究有机结合, 以探讨和发现 POMs 的结构与催化性能间的构效关系规律为目标, 或许会是既有科学意义又有应用价值的选题。

## 参考文献

- (a) Pope MT. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. 8th Ed. New York: Springer Verlag, 1983; (b) Wang E, Hu C, Xu L. *Introduction to Polyoxometalate Chemistry*. Beijing: (in Chinese) [王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1998]; (c) Niu J, Wang J. *Introduction of Heteropoly Compound*. Kaifeng: Henan University Press, 2000 (in Chinese) [牛景杨, 王敬平. 杂多化合物概论. 开封: 河南大学出版社, 2000]; (d) Yang G. *Oxo Cluster Chemistry*. Beijing: Science Press, 2012 (in Chinese) [杨国昱. 氧基簇合物化学. 北京: 科学出版社, 2012]; (e) Chen W, Wang E. *Polyoxometalate Chemistry*. Beijing: Science Press, 2013 (in Chinese) [陈维林, 王恩波. 多酸化学. 北京: 科学出版社, 2013]; (f) Wang X, Tian A. *Polyoxometalates-based Multifunctional Coordination Polymers*. Beijing: Chemical Industry Press, 2014 (in Chinese) [王秀丽, 田爱香. 多酸基功能配合物. 北京: 化学工业出版社, 2014]
- (a) Liu JX, Zhang XB, Li YL, Huang SL, Yang GY. *Coord Chem Rev*, 2020, 414: 213260; (b) Anyushin AV, Kondinski A, Parac-Vogt TN. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 382–432; (c) Li XX, Zhao D, Zheng ST. *Coord Chem Rev*, 2019, 397: 220–240; (d) Chen L, Chen WL, Wang XL, Li YG, Su ZM, Wang EB. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 260–284; (e) Ma P, Hu F, Wang J, Niu J. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 281–309; (f) Zhang J, Huang Y, Li G, Wei Y. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 395–414; (g) Weinstock IA, Schreiber RE, Neumann R. *Chem Rev*, 2018, 118: 2680–2717; (h) Dubal DP, Chodankar NR, Kim DH, Gomez-Romero P. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2065–2129; (i) Weinstock IA, Schreiber RE, Neumann R. *Chem Rev*, 2018, 118: 2680–2717; (j) Fang WH, Zhang L, Zhang J. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 404–421; (k) Li B, Li W, Li H, Wu L. *Acc Chem*

- Res*, 2017, 50: 1391–1399; (l) Fabre B. *Chem Rev*, 2016, 116: 4808–4849; (m) Wang SS, Yang GY. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962; (n) Omwoma S, Gore CT, Ji Y, Hu C, Song YF. *Coord Chem Rev*, 2015, 286: 17–29; (o) Monakhov KY, Bensch W, Kögler P. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8443–8483; (p) He WW, Li SL, Zang HY, Yang GS, Zhang SR, Su ZM, Lan YQ. *Coord Chem Rev*, 2014, 279: 141–160; (q) Miras HN, Vilà-Nadal L, Cronin L. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5679–5699; (r) Omwoma S, Chen W, Tsunashima R, Song YF. *Coord Chem Rev*, 2014, 258–259: 58–71; (s) Du DY, Qin JS, Li SL, Su ZM, Lan YQ. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4615–4632; (t) Chen F, Hu C. *Prog Chem*, 2011, 23: 19–41 (in Chinese) [陈发旺, 胡长文. 化学进展, 2011, 23: 19–41]; (u) Hu C, Huang R. *Chin J Inorg Chem*, 2003, 19: 337–344 (in Chinese) [胡长文, 黄如丹. 无机化学学报, 2003, 19: 337–344]
- 3 (a) Yu H, Haviv E, Neumann R. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6219–6223; (b) Zha B, Li C, Li J. *J Catal*, 2020, 382: 69–76; (c) Kozhevnikov IV. *Chem Rev*, 1998, 98: 171–198; (d) Mizuno N, Misono M. *Chem Rev*, 1998, 98: 199–218; (e) Sadakane M, Steckhan E. *Chem Rev*, 1998, 98: 219–238; (f) Weinstock IA. *Chem Rev*, 1998, 98: 113–170
  - 4 (a) Yu FY, Lang ZL, Yin LY, Feng K, Xia YJ, Tan HQ, Zhu HT, Zhong J, Kang ZH, Li YG. *Nat Commun*, 2020, 11: 490; (b) Xu J, Zhu Z, Su T, Liao W, Deng C, Hao D, Zhao Y, Ren W, Lü H. *Chin J Catal*, 2020, 41: 868–876
  - 5 Wu C, Qiao X, Robertson CM, Higgins SJ, Cai C, Nichols RJ, Vezzoli A. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 2–8
  - 6 Gumerova NI, Roller A, Giester G, Krzystek J, Cano J, Rompel A. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3336–3339
  - 7 Chen L, Chen WL, Wang XL, Li YG, Su ZM, Wang EB. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 260–284
  - 8 Zhao J, Li K, Wan K, Sun T, Zheng N, Zhu F, Ma J, Jiao J, Li T, Ni J, Shi X, Wang H, Peng Q, Ai J, Xu W, Liu S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 18032–18039
  - 9 Nyman M, Bonhomme F, Alam TM, Rodriguez MA, Cherry BR, Krumhansl JL, Nenoff TM, Sattler AM. *Science*, 2002, 297: 996–998
  - 10 (a) Niu J, Ma P, Niu H, Li J, Zhao J, Song Y, Wang J. *Chem Eur J*, 2007, 13: 8739–8748; (b) Li L, Dong K, Ma P, Zhang C, Niu J, Wang J. *Chem Eur J*, 2017, 23: 16957–16960; (c) Niu J, Li F, Zhao J, Ma P, Zhang D, Bassil B, Kortz U, Wang J. *Chem Eur J*, 2014, 20: 9852–9857; (d) Geng Q, Liu Q, Ma P, Wang J, Niu J. *Dalton Trans*, 2014, 43: 9843–9846; (e) Yang Z, Mu Q, Liang Z, Ma P, Niu J, Wang J. *Dalton Trans*, 2019, 48: 13135–13138; (f) Liang Z, Zhang D, Wang H, Ma P, Yang Z, Niu J, Wang J. *Dalton Trans*, 2016, 45: 16173–16176; (g) Liang Z, Wang K, Zhang D, Ma P, Niu J, Wang J. *Dalton Trans*, 2017, 46: 1368–1371
  - 11 Jin L, Zhu ZK, Wu YL, Qi YJ, Li XX, Zheng ST. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16288–16292
  - 12 Wu YL, Li XX, Qi YJ, Yu H, Jin L, Zheng ST. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8572–8576
  - 13 (a) Guo GL, Xu YQ, Hu CW. *J Coord Chem*, 2010, 63: 3137–3145; (b) Shen L, Xu YQ, Gao YZ, Cui FY, Hu CW. *J Mol Structure*, 2009, 934: 37–43; (c) Guo GL, Xu YQ, Chen BK, Hu CW. *J Coord Chem*, 2011, 64: 1032–1041; (d) Shen L, Li CH, Chi YN, Hu CW. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11: 992–994; (e) Guo GL, Xu YQ, Chen BK, Lin ZG, Hu CW. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 1448–1451; (f) Shen L, Li CH, Chi YN, Hu CW. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11: 992–994
  - 14 Dong J, Hu J, Chi Y, Lin Z, Zou B, Yang S, Hill CL, Hu C. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4473–4477
  - 15 Hu J, Dong J, Huang X, Chi Y, Lin Z, Li J, Yang S, Ma H, Hu C. *Dalton Trans*, 2017, 46: 8245–8251
  - 16 Guo G, Xu Y, Cao J, Hu C. *Chem Commun*, 2011, 47: 9411–9413
  - 17 Guo G, Xu Y, Cao J, Hu C. *Chem Eur J*, 2012, 18: 3493–3497
  - 18 Hu JF, Han T, Chi YN, Lin ZG, Xu YQ, Yang S, Wei D, Zheng YZ, Hu CW. *Chem Commun*, 2016, 52: 10846–10849
  - 19 Hu J, Wang Y, Zhang X, Chi Y, Yang S, Li J, Hu C. *Inorg Chem*, 2016, 55: 7501–7507
  - 20 Hu J, Xu Y, Zhang D, Chen B, Lin Z, Hu C. *Inorg Chem*, 2017, 56: 10844–10847
  - 21 (a) Zhu Z, Lin Y, Yu H, Li X, Zheng S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16864–16868; (b) Yang Z, Shang J, He Y, Qiao Y, Ma P, Niu J, Wang J. *Inorg Chem*, 2020, 59: 1967–1972
  - 22 Huang P, Qin C, Zhou Y, Hong YM, Wang XL, Su ZM. *Chem Commun*, 2016, 52: 13787–13790
  - 23 Huang P, Wang XJ, Qi JJ, Wang XL, Huang M, Wu HY, Qin C, Su ZM. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 22970–22974
  - 24 Liang Z, Zhao S, Ma P, Zhang C, Sun J, Song T, Niu J, Wang J. *Inorg Chem*, 2018, 57: 12471–12474
  - 25 Liang Z, Wu H, Singh V, Qiao Y, Li M, Ma P, Niu J, Wang J. *Inorg Chem*, 2019, 58: 13030–13036
  - 26 Li S, Liu S, Liu S, Liu Y, Tang Q, Shi Z, Ouyang S, Ye J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19716–19721
  - 27 Zhang D, Liang Z, Liu S, Li L, Ma P, Zhao S, Wang H, Wang J, Niu J. *Inorg Chem*, 2017, 56: 5537–5543
  - 28 Wu HY, Hu H, Qin C, Huang P, Wang XL, Su ZM. *Chem Commun*, 2020, 56: 2403–2406
  - 29 (a) Chi YN, Cui FY, Lin ZG, Xu Y, Ma XY, Shen PP, Huang KL, Hu CW. *J Solid State Chem*, 2013, 199: 230–239; (b) Cui FY, Ma XY, Li C,

- Dong T, Gao YZ, Han ZG, Chi YN, Hu CW. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 2925–2931; (c) Gao Y, Xu Y, Han Z, Li C, Cui F, Chi Y, Hu C. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 1000–1006
- 30 Xu Y, Gao Y, Wei W, Wang Z, Li S, Hu C. *Dalton Trans*, 2013, 42: 5228–5231
- 31 (a) Chi YN, Cui FY, Jia AR, Ma XY, Hu CW. *CrystEngComm*, 2012, 14: 3183; (b) Wang XF, Cao J, Huang KL, Xu YQ, Chi YN, Hu CW. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013(10–11): 1788–1792; (c) Cui FY, Huang KL, Ma XY, Li C, Han ZG, Gao YZ, Liu X, Chi YN, Hu CW. *Dalton Trans*, 2010, 39: 5080–5083
- 32 Chi YN, Shen PP, Cui FY, Lin ZG, Chen SL, Hu CW. *Inorg Chem*, 2014, 53: 5029–5036
- 33 (a) Yu L, Ding Y, Zheng M. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 209: 45–52; (b) Wang YJ, Zhou YY, Hao HG, Song M, Zhang N, Yao S, Yan JH, Zhang ZM, Lu TB. *Inorg Chem*, 2018, 57: 1342–1349
- 34 (a) Zhao JW, Li YZ, Chen LJ, Yang GY. *Chem Commun*, 2016, 52: 4418–4445; (b) Liu JC, Han Q, Chen LJ, Zhao JW, Streb C, Song YF. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8416–8420
- 35 Shang S, Lin Z, Yin A, Yang S, Chi Y, Wang Y, Dong J, Liu B, Zhen N, Hill CL, Hu C. *Inorg Chem*, 2018, 57: 8831–8840
- 36 Yonesato K, Ito H, Itakura H, Yokogawa D, Kikuchi T, Mizuno N, Yamaguchi K, Suzuki K. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19550–19554
- 37 Wang Z, Sun HT, Kurmoo M, Liu QY, Zhuang GL, Zhao QQ, Wang XP, Tung CH, Sun D. *Chem Sci*, 2019, 10: 4862–4867
- 38 Chen L, San KA, Turo MJ, Gembicky M, Fereidouni S, Kalaj M, Schimpf AM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 20261–20268
- 39 (a) Ma X, Yu K, Yuan J, Cui L, Lv J, Dai W, Zhou B. *Inorg Chem*, 2020, 59: 5149–5160; (b) Li HL, Lian C, Yin DP, Yang GY. *Inorg Chem*, 2020, 59: 6131–6136
- 40 Long DL, Kögerler P, Farrugia LJ, Cronin L. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 4180–4183
- 41 (a) Müller A, Shah SQN, Bögge H, Schmidtmann M. *Nature*, 1999, 397: 48–50; (b) Müller A, Beckmann E, Bögge H, Schmidtmann M, Dress A. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1162–1167
- 42 (a) Wang XF, Ma XY, Xu YQ, Hu CW. *J Coord Chem*, 2012, 65: 1043–1050; (b) Han Z, Gao Y, Hu C. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 1261–1264; (c) Han Z, Gao Y, Zhai X, Peng J, Tian A, Zhao Y, Hu C. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 1225–1234
- 43 Li CH, Huang KL, Chi YN, Liu X, Han ZG, Shen L, Hu CW. *Inorg Chem*, 2009, 48: 2010–2017
- 44 Cheng W, Xue Y, Luo XM, Xu Y. *Chem Commun*, 2018, 54: 12808–12811
- 45 Xie SL, Liu J, Dong LZ, Li SL, Lan YQ, Su ZM. *Chem Sci*, 2019, 10: 185–190
- 46 Li C, Mizuno N, Yamaguchi K, Suzuki K. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7687–7692
- 47 Xuan W, Pow R, Watfa N, Zheng Q, Surman AJ, Long DL, Cronin L. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 1242–1250
- 48 Zhang H, Liu W, Li A, Zhang D, Li X, Zhai F, Chen L, Chen L, Wang Y, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16110–16114
- 49 (a) Day VW, Klemperer WG, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 5959–5961; (b) Müller A, Röhlfing R, Döring J, Penk M. *Angew Chem Int Ed*, 1991, 30: 588–590
- 50 (a) Gong Y, Hu C, Li H. *J Mol Structure*, 2005, 749: 31–35; (b) Gao Y, Xu Y, Li S, Han Z, Cao Y, Cui F, Hu C. *J Coord Chem*, 2010, 63: 3373–3383; (c) Gao Y, Han Z, Xu Y, Hu C. *J Clust Sci*, 2010, 21: 163–171
- 51 Li JK, Hu CW. *Chin J Inorg Chem*, 2015, 31: 1705–1725 (in Chinese) [李季坤, 胡长文. 无机化学学报, 2015, 31: 1705–1725]
- 52 Gao Y, Xu Y, Cao Y, Hu C. *Dalton Trans*, 2012, 41: 567–571
- 53 Gao Y, Xu Y, Huang K, Han Z, Hu C. *Dalton Trans*, 2012, 41: 6122–6129
- 54 (a) Wu S, Yang X, Hu J, Ma H, Lin Z, Hu C. *CrystEngComm*, 2015, 17: 1625–1630; (b) Niu YH, Yang S, Li JK, Xu YQ, Hu CW. *Chin Chem Lett*, 2016, 27: 649–654 [牛彦红, 杨宋, 李季坤, 许颜清, 胡长文. 中国化学快报, 2016, 27: 649–654]
- 55 Mahnke LK, Warzok U, Lin M, Näther C, Schalley CA, Bensch W. *Chem Eur J*, 2018, 24: 5522–5528
- 56 Mahnke LK, Kondinski A, Warzok U, Näther C, van Leusen J, Schalley CA, Monakhov KY, Kögerler P, Bensch W. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2972–2975
- 57 Zhang Y, Gan H, Qin C, Wang X, Su Z, Zaworotko MJ. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 17365–17368
- 58 Zhou T, Zhang J, Ma Y, Gao X, Xue Q, Gao Y, Han Z. *Inorg Chem*, 2020, 59: 5803–5807
- 59 Yang P, Kortz U. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1599–1608
- 60 Lin ZG, Wang B, Cao J, Chen BK, Gao YZ, Chi YN, Xu C, Huang XQ, Han RD, Su SY, Hu CW. *Inorg Chem*, 2012, 51: 4435–4437
- 61 Lin Z, Wang B, Cao J, Chen B, Xu C, Huang X, Fan Y, Hu C. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013(20): 3458–3463
- 62 Lin Z, Chen B, Feng X, Wang B, Chi Y, Fan Y, Yang X, Huang X, Hu C. *CrystEngComm*, 2013, 15: 6461–6464

- 63 Lin ZG, Fan LY, Kondinski A, Vankova N, Heine T, Chen BK, Haider A, Wang B, Kortz U, Hu CW. *Inorg Chem*, 2016, 55: 7811–7813
- 64 Lin Z, Izarova NV, Kondinski A, Xing X, Haider A, Fan L, Vankova N, Heine T, Keita B, Cao J, Hu C, Kortz U. *Chem Eur J*, 2016, 22: 5514–5519
- 65 Lang Z, Yang P, Lin Z, Yan L, Li MX, Carbó JJ, Kortz U, Poblet JM. *Chem Sci*, 2017, 8: 7862–7872
- 66 Christie LG, Asche S, Mathieson JS, Vilà-Nadal L, Cronin L. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9379–9382
- 67 Dong L, Huang R, Wei Y, Chu W. *Inorg Chem*, 2009, 48: 7528–7530
- 68 Dong L, Li X, Cao J, Chu W, Huang R. *Dalton Trans*, 2013, 42: 1342–1345
- 69 Mu B, Wang Q, Huang RD. *RSC Adv*, 2016, 6: 12114–12122
- 70 Sadeghi O, Zakharov LN, Nyman M. *Science*, 2015, 347: 1359–1362
- 71 Gao MY, Wang F, Gu ZG, Zhang DX, Zhang L, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2556–2559
- 72 Fang WH, Zhang L, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7480–7483
- 73 Zhang G, Liu C, Long DL, Cronin L, Tung CH, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11097–11100
- 74 Li N, Liu J, Liu J, Dong L, Li S, Dong B, Kan Y, Lan Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17260–17264
- 75 (a) Gao Y, Chi Y, Hu C. *Polyhedron*, 2014, 83: 242–258; (b) Zhang J, Huang Y, Li G, Wei Y. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 395–414
- 76 Chen B, Wang B, Lin Z, Fan L, Gao Y, Chi Y, Hu C. *Dalton Trans*, 2012, 41: 6910–6913
- 77 Chen B, Huang X, Wang B, Lin Z, Hu J, Chi Y, Hu C. *Chem Eur J*, 2013, 19: 4408–4413
- 78 Chen B, Lin Z, Wang B, Feng X, Fan L, Yang S, Huang X, Hu C. *CrystEngComm*, 2013, 15: 7410–7413
- 79 Li JK, Huang XQ, Yang S, Ma HW, Chi YN, Hu CW. *Inorg Chem*, 2015, 54: 1454–1461
- 80 (a) Mahimaidoss MB, Krasnikov SA, Reck L, Onet CI, Breen JM, Zhu N, Marzec B, Shvets IV, Schmitt W. *Chem Commun*, 2014, 50: 2265–2267; (b) Black FA, Jacquart A, Toupalas G, Alves S, Proust A, Clark IP, Gibson EA, Izzet G. *Chem Sci*, 2018, 9: 5578–5584
- 81 Yuan H, Yu WD, Liang S, Yan J. *Inorg Chem*, 2018, 57: 4234–4238
- 82 Luo J, Chen K, Yin P, Li T, Wan G, Zhang J, Ye S, Bi X, Pang Y, Wei Y, Liu T. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 4067–4072
- 83 Cao JP, Xue YS, Li NF, Gong JJ, Kang RK, Xu Y. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19487–19497
- 84 Xu W, Pei X, Diercks CS, Lyu H, Ji Z, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17522–17526
- 85 Petel BE, Meyer RL, Brennessel WW, Matson EM. *Chem Sci*, 2019, 10: 8035–8045
- 86 Li S, Zhou Y, Ma N, Zhang J, Zheng Z, Streb C, Chen X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8537–8540
- 87 Liu J, Shi W, Ni B, Yang Y, Li S, Zhuang J, Wang X. *Nat Chem*, 2019, 11: 839–845
- 88 Hu C, He Q, Zhang Y, Liu Y, Zhang Y, Tang T, Zhang J, Wang E. *Chem Commun*, 1996, 121
- 89 Li T, Zhang W, Chen W, Miras HN, Song YF. *ChemCatChem*, 2018, 10: 188–197
- 90 Dong J, Lv H, Sun X, Wang Y, Ni Y, Zou B, Zhang N, Yin A, Chi Y, Hu C. *Chem Eur J*, 2018, 24: 19208–19215
- 91 Sun X, Dong J, Li Z, Liu H, Jing X, Chi Y, Hu C. *Dalton Trans*, 2019, 48: 5285–5291
- 92 Li H, Eddaoudi M, O’Keeffe M, Yaghi OM. *Nature*, 1999, 402: 276–279
- 93 Waller PJ, Gándara F, Yaghi OM. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 3053–3063
- 94 Li JK, Zhao SH, Hu CW. *Chin J Inorg Chem*, 2019, 35: 1934–1956 (in Chinese) [李季坤, 赵帅恒, 胡长文. 无机化学学报, 2019, 35: 1934–1956]
- 95 Sun CY, Liu SX, Liang DD, Shao KZ, Ren YH, Su ZM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1883–1888
- 96 (a) Li R, Ren X, Zhao J, Feng X, Jiang X, Fan X, Lin Z, Li X, Hu C, Wang B. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2168–2173; (b) Zhao X, Duan Y, Yang F, Wei W, Xu Y, Hu C. *Inorg Chem*, 2017, 56: 14506–14512
- 97 Finke RG, Droege MW, Cook JC, Suslick KS. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 5750–5751
- 98 (a) Cao J, Xu C, Fan YX, Fan LY, Zhang XH, Hu CW. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2013, 24: 884–894; (b) Cao J, Li C, Zhang Z, Xu C, Yan J, Cui F, Hu C. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2012, 23: 366–374
- 99 (a) Jia Q, Cao J, Duan Y, Hu C. *Dalton Trans*, 2015, 44: 553–559; (b) Hu C, Yue B, Yamase T. *Appl Catal A-General*, 2000, 194–195: 99–107
- 100 Fan L, Cao J, Hu C. *RSC Adv*, 2015, 5: 83377–83382
- 101 Fan LY, Lin ZG, Cao J, Hu CW. *Inorg Chem*, 2016, 55: 2900–2908
- 102 Fan LY, Hong YY, Cao J, Hu CW. *RSC Adv*, 2016, 6: 56656–56660
- 103 Ma R, Liu N, Lin TT, Zhao T, Huang SL, Yang GY. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8548–8553

- 104 Yu FY, Lang ZL, Yin LY, Feng K, Xia YJ, Tan HQ, Zhu HT, Zhong J, Kang ZH, Li YG. *Nat Commun*, 2020, 11: 490
- 105 Yu H, Haviv E, Neumann R. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6219–6223
- 106 Cunningham WB, Tibbetts JD, Hutchby M, Maltby KA, Davidson MG, Hintermair U, Plucinski P, Bull SD. *Green Chem*, 2020, 22: 513–524
- 107 Lachkar D, Vilona D, Dumont E, Lelli M, Lacôte E. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5961–5965
- 108 Hu CW, Hashimoto M, Okuhara T, Misono M. *J Catal*, 1993, 143: 437–448
- 109 Ma FJ, Liu SX, Sun CY, Liang DD, Ren GJ, Wei F, Chen YG, Su ZM. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4178–4181
- 110 Song J, Luo Z, Britt DK, Furukawa H, Yaghi OM, Hardcastle KI, Hill CL. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16839–16846
- 111 Zhang F, Jin Y, Shi J, Zhong Y, Zhu W, El-Shall MS. *Chem Eng J*, 2015, 269: 236–244
- 112 Liu Y, Liu S, He D, Li N, Ji Y, Zheng Z, Luo F, Liu S, Shi Z, Hu C. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12697–12703
- 113 Malkar RS, Yadav GD. *Appl Catal A-General*, 2018, 560: 54–65
- 114 Xie W, Wan F. *Chem Eng J*, 2019, 365: 40–50
- 115 Jeon Y, Chi WS, Hwang J, Kim DH, Kim JH, Shul YG. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 242: 51–59
- 116 (a) Janes T, Diskin-Posner Y, Milstein D. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4932–4936; (b) Hatanaka M, Morokuma K. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13972–13979
- 117 Yang GP, Zhang N, Ma NN, Yu B, Hu CW. *Adv Synth Catal*, 2017, 359: 926–932
- 118 Yang GP, Jiang N, Huang XQ, Yu B, Hu CW. *Mol Catal*, 2019, 468: 80–85
- 119 Yang GP, Wu X, Yu B, Hu CW. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 3727–3732
- 120 Yang GP, Dilixiati D, Yang T, Liu D, Yu B, Hu CW. *Appl Organometal Chem*, 2018, 32: e4450
- 121 Feng X, Yang T, He X, Yu B, Hu CW. *Appl Organometal Chem*, 2018, 32: e4314
- 122 Zhang Z, Liu YW, Tian HR, Li XH, Liu SM, Lu Y, Sun ZX, Liu T, Liu SX. *Matter*, 2020, 2: 250–260
- 123 Kimura T, Sunaba H, Kamata K, Mizuno N. *Inorg Chem*, 2012, 51: 13001–13008
- 124 Kimura T, Kamata K, Mizuno N. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6700–6703
- 125 Yang GP, Shang SX, Yu B, Hu CW. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 2472–2477
- 126 Minato T, Suzuki K, Kamata K, Mizuno N. *Chem Eur J*, 2014, 20: 5946–5952
- 127 Ge W, Wang X, Zhang L, Du L, Zhou Y, Wang J. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 460–467
- 128 Yoshida A, Hikichi S, Mizuno N. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 455–459
- 129 Liu K, Xu Y, Yao Z, Miras HN, Song YF. *ChemCatChem*, 2016, 8: 929–937
- 130 Xu Q, Niu Y, Wang G, Li Y, Zhao Y, Singh V, Niu J, Wang J. *Mol Catal*, 2018, 453: 93–99
- 131 Hayashi S, Sasaki N, Yamazoe S, Tsukuda T. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 29398–29404
- 132 Li C, Zhong D, Huang X, Shen G, Li Q, Du J, Li Q, Wang S, Li J, Dou J. *New J Chem*, 2019, 43: 5813–5819
- 133 Zou C, Zhang Z, Xu X, Gong Q, Li J, Wu CD. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 87–90
- 134 Han Q, He C, Zhao M, Qi B, Niu J, Duan C. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10186–10189
- 135 Ma Y, Peng H, Liu J, Wang Y, Hao X, Feng X, Khan SU, Tan H, Li Y. *Inorg Chem*, 2018, 57: 4109–4116
- 136 Ma B, Zhang Z, Song W, Xue X, Yu Y, Zhao Z, Ding Y. *J Mol Catal A-Chem*, 2013, 368–369: 152–158
- 137 Zhao M, Wu CD. *ChemCatChem*, 2017, 9: 1192–1196
- 138 Huang X, Li J, Shen G, Xin N, Lin Z, Chi Y, Dou J, Li D, Hu C. *Dalton Trans*, 2018, 47: 726–733
- 139 (a) Li P, Wang Y, Wang X, Wang Y, Liu Y, Huang K, Hu J, Duan L, Hu C, Liu J. *J Org Chem*, 2020, 85: 3101–3109; (b) Yu X, Zholobenko VL, Moldovan S, Hu D, Wu D, Ordonsky VV, Khodakov AY. *Nat Energy*, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0616-7>
- 140 Bajada MA, Roy S, Warnan J, Abdiaziz K, Wagner A, Roessler MM, Reisner E. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 2–11
- 141 Huang X, Zhang X, Zhang D, Yang S, Feng X, Li J, Lin Z, Cao J, Pan R, Chi Y, Wang B, Hu C. *Chem Eur J*, 2014, 20: 2557–2564
- 142 Zhao M, Zhang XW, Wu CD. *ACS Catal*, 2017, 7: 6573–6580
- 143 Bai X, Huang X, Wen L, Song N, Zhang J, Zhang Y, Zhao Y. *Chem Commun*, 2019, 55: 3598–3601
- 144 Ishii Y, Yamawaki K, Yoshida T, Ura T, Ogawa M. *J Org Chem*, 1987, 52: 1868–1870
- 145 Ishii Y, Yamawaki K, Ura T, Yamada H, Yoshida T, Ogawa M. *J Org Chem*, 1988, 53: 3587–3593
- 146 Venturello C, D'Aloisio R. *J Org Chem*, 1988, 53: 1553–1557
- 147 Venturello C, D'Aloisio R, Bart JCI, Ricci M. *J Mol Catal*, 1985, 32: 107–110

- 148 Xi ZW, Zhou N, Sun Y, Li KL. *Science*, 2001, 292: 1139–1141
- 149 Ishimoto R, Kamata K, Mizuno N. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 4662–4665
- 150 Rezaeifard A, Haddad R, Jafarpour M, Hakimi M. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10036–10039
- 151 Duan Y, Wei W, Xiao F, Xi Y, Chen SL, Wang JL, Xu Y, Hu C. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 8540–8547
- 152 Wang S, Liu Y, Zhang Z, Li X, Tian H, Yan T, Zhang X, Liu S, Sun X, Xu L, Luo F, Liu S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 12786–12796
- 153 (a) Yokota T, Tani M, Sakaguchi S, Ishii Y. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1476–1477; (b) Maeda S, Horikawa N, Obora Y, Ishii Y. *J Org Chem*, 2009, 74: 9558–9561; (c) Tamaso K, Hatamoto Y, Obora Y, Sakaguchi S, Ishii Y. *J Org Chem*, 2007, 72: 8820–8823
- 154 Yokota T, Sakaguchi S, Ishii Y. *Adv Synthesis Catal*, 2002, 344: 849–854
- 155 (a) Stowers KJ, Fortner KC, Sanford MS. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 6541–6544; (b) Chng LL, Zhang J, Yang J, Amoura M, Ying JY. *Adv Synth Catal*, 2011, 353: 2988–2998; (c) Zhao P, Leng Y, Zhang M, Wang J, Wu Y, Huang J. *Chem Commun*, 2012, 48: 5721–5723; (d) Huang Q, Song Q, Cai J, Zhang X, Lin S. *Adv Synth Catal*, 2013, 355: 1512–1516
- 156 Somekh M, Cohen H, Diskin-Posner Y, Shimon LJW, Carmieli R, Rosenberg JN, Neumann R. *ACS Catal*, 2017, 7: 2725–2729
- 157 Li P, Ma N, Li J, Wang Z, Dai Q, Hu C. *J Org Chem*, 2017, 82: 8251–8257
- 158 Li PH, Wang Z, Fu H, Dai QP, Hu CW. *Chem Commun*, 2018, 54: 12471–12474
- 159 Xu Q, Yu G, Liu M, Peng C, Banks MK, Xu W, Wu R, Lu Y. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 5133–5136
- 160 (a) Xu J, Zhao S, Ji Y, Song YF. *Chem Eur J*, 2013, 19: 709–715; (b) Xu J, Zhao S, Chen W, Wang M, Song YF. *Chem Eur J*, 2012, 18: 4775–4781; (c) Chen Y, Zhao S, Song YF. *Appl Catal A-General*, 2013, 466: 307–314
- 161 (a) Ribeiro S, Granadeiro CM, Silva P, Almeida Paz FA, de Biani FF, Cunha-Silva L, Balula SS. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2404–2414; (b) Liu Y, Liu S, Liu S, Liang D, Li S, Tang Q, Wang X, Miao J, Shi Z, Zheng Z. *ChemCatChem*, 2013, 5: 3086–3091
- 162 Li J, Huang X, Yang S, Xu Y, Hu C. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 1907–1914
- 163 Li JK, Xu YQ, Hu CW. *InOrg Chem Commun*, 2015, 60: 12–14
- 164 Li JK, Dong J, Wei CP, Yang S, Chi YN, Xu YQ, Hu CW. *Inorg Chem*, 2017, 56: 5748–5756
- 165 Li SW, Li JR, Gao Y, Liang LL, Zhang RL, Zhao J. *Fuel*, 2017, 197: 551–561
- 166 Cai LX, Li SC, Yan DN, Zhou LP, Guo F, Sun QF. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4869–4876
- 167 Song J, Li Y, Cao P, Jing X, Faheem M, Matsuo Y, Zhu Y, Tian Y, Wang X, Zhu G. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902444
- 168 Zhang M, Liu J, Li H, Wei Y, Fu Y, Liao W, Zhu L, Chen G, Zhu W, Li H. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 271: 118936
- 169 Chang X, Yang X, Qiao Y, Wang S, Zhang M, Xu J, Wang D, Bu X. *Small*, 2020, 16: 1906432
- 170 (a) Zou B, Hu C. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2017, 3: 11–16; (b) Yu B, Zou B, Hu CW. *J CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 26: 314–322
- 171 Yu B, Cheng BB, Liu WQ, Li W, Wang SS, Cao J, Hu CW. *Adv Synth Catal*, 2016, 358: 90–97
- 172 Zou B, Hao L, Fan LY, Gao ZM, Chen SL, Li H, Hu CW. *J Catal*, 2015, 329: 119–129
- 173 Zhang N, Zou B, Yang GP, Yu B, Hu CW. *J CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 22: 9–14
- 174 Huang X, Chen Y, Lin Z, Ren X, Song Y, Xu Z, Dong X, Li X, Hu C, Wang B. *Chem Commun*, 2014, 50: 2624–2627
- 175 Jiang C, Guo Y, Wang C, Hu C, Wu Y, Wang E. *Appl Catal A-General*, 2003, 256: 203–212
- 176 Wang CG, Jiang CJ, Hu CW. *Chem J Chin Univ*, 2004, 25: 1325–1327 (in Chinese) [王春刚, 姜春杰, 胡长文. 高等学校化学学报, 2004, 25: 1325–1327]
- 177 Yasuda H, He L, Sakakura T, Hu C. *J Catal*, 2005, 233: 119–122
- 178 Chen F, Dong T, Chi Y, Xu Y, Hu C. *Catal Lett*, 2010, 139: 38–41
- 179 Chen FW, Dong T, Li XF, Xu TG, Hu CW. *Chin Chem Lett*, 2011, 22: 871–874 (in Chinese) [陈发旺, 董陶, 李晓芳, 徐铁刚, 胡长文. 中国化学快报, 2011, 22: 871–874]
- 180 Chen F, Li X, Wang B, Xu T, Chen SL, Liu P, Hu C. *Chem Eur J*, 2012, 18: 9870–9876
- 181 Chen YJ, Huang X, Chen Y, Wang YR, Zhang H, Li CX, Zhang L, Zhu H, Yang R, Kan YH, Li SL, Lan YQ. *CCS Chem*, 2019, 1: 561–570
- 182 Enserink M. *Science*, 2013, 341: 1050–1051
- 183 (a) Kim K, Tsay OG, Atwood DA, Churchill DG. *Chem Rev*, 2011, 111: 5345–5403; (b) Bobbitt NS, Mendonca ML, Howarth AJ, Islamoglu T, Hupp JT, Farha OK, Snurr RQ. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3357–3385
- 184 (a) Okun NM, Tarr JC, Hilleshiem DA, Zhang L, Hardcastle KI, Hill CL. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 246: 11–17; (b) Okun N, Anderson TM, Hill CL. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 197: 283–290

- 185 Sullivan KP, Neiwert WA, Zeng H, Mehta AK, Yin Q, Hillesheim DA, Vivek S, Yin P, Collins-Wildman DL, Weeks ER, Liu T, Hill CL. *Chem Commun*, 2017, 53: 11480–11483
- 186 Hou Y, An H, Zhang Y, Hu T, Yang W, Chang S. *ACS Catal*, 2018, 8: 6062–6069
- 187 Hou Y, An H, Chang S, Zhang J. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 2445–2455
- 188 Zhang X, Li Y, Li Y, Wang S, Wang X. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 6971–6981
- 189 Li X, Dong J, Liu H, Sun X, Chi Y, Hu C. *J Hazard Mater*, 2018, 344: 994–999
- 190 Guo Y, Wang Y, Hu C, Wang Y, Wang E, Zhou Y, Feng S. *Chem Mater*, 2000, 12: 3501–3508
- 191 Guo Y, Hu C, Wang X, Wang Y, Wang E, Zou Y, Ding H, Feng S. *Chem Mater*, 2001, 13: 4058–4064
- 192 Guo Y, Li D, Hu C, Wang Y, Wang E, Zhou Y, Feng S. *Appl Catal B-Environ*, 2001, 30: 337–349
- 193 Guo Y, Hu CW, Jiang CJ, Yang Y, Jiang SC, Li XL, Wang EB. *J Catal*, 2003, 217: 141–151
- 194 (a) Yang Y, Guo Y, Hu C, Wang E. *Appl Catal A-General*, 2003, 252: 305–314; (b) Yang Y, Guo Y, Hu C, Jiang C, Wang E. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1686–1694; (c) Yang Y, Wu Q, Guo Y, Hu C, Wang E. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, 225: 203–212; (d) Qu X, Guo Y, Hu C. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 262: 128–135; (e) Wang Y, Wang X, Hu C, Shi C. *J Mater Chem*, 2002, 12: 703–707
- 195 (a) Li D, Guo Y, Hu C, Jiang C, Wang E. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, 207: 183–193; (b) Jiang C, Guo Y, Hu C, Wang C, Li D. *Mater Res Bull*, 2004, 39: 251–261
- 196 (a) Zhou W, Cao M, Su S, Li N, Zhao X, Wang J, Li X, Hu C. *J Mol Catal A-Chem*, 2013, 371: 70–76; (b) Zhou W, Li N, Cao M, Hu C. *Mater Lett*, 2013, 99: 68–71
- 197 Lu K, Liebman Peláez A, Wu L, Cao Y, Zhu C, Fu H. *Inorg Chem*, 2019, 58: 1794–1805
- 198 Zhu Y, Huang Y, Li Q, Zang D, Gu J, Tang Y, Wei Y. *Inorg Chem*, 2020, 59: 2575–2583

## Progress in polyoxometalate catalysis

Xianqiang Huang<sup>2†</sup>, Ni Zhen<sup>1†</sup>, Yingnan Chi<sup>1</sup>, Changwen Hu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Cluster Science of Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

<sup>2</sup> Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, School of Chemistry & Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China

†These authors contributed equally to this work.

\*Corresponding author (email: [cwhu@bit.edu.cn](mailto:cwhu@bit.edu.cn))

**Abstract:** Polyoxometalates (POMs) is a kind of metal-oxygen clusters with well-defined structures, controllable composition, and excellent properties including acidity, redox properties, *etc.* In recent years, POMs have shown potential application in the field of catalysis, materials, energy conversion and pharmaceuticals and become a hot interdisciplinary research area. This review focuses on the recent progress in the structure design of POMs and their catalytic properties, mainly including POM structure chemistry, acid-base catalysis, redox catalysis, photocatalysis, the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and toxic molecules. In addition, the future development of POMs-based catalysis is prospected.

**Keywords:** polyoxometalates, structure design, acid catalysis, oxidation catalysis, photocatalysis

**doi:** [10.1360/SSC-2020-0083](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0083)