文章编号：1001-3555(2012)04-0366-10

杂多酸催化剂研究进展

王德胜，闫　亮，王晓来
（中国科学院兰州化学物理研究所 ERC 国家工程中心，甘肃 兰州 730000）

关　键　词：杂多酸，酸催化，氧化催化，不对称催化
中图分类号：O643.32　　文献标识码：A

1 杂多酸概述

杂多酸(Heteropolyacid)，也称多金属氧簇(Polyoxometalate)，是一类由氧原子桥接金属原子形成的金属-氧簇化合物. 杂多酸具有良好的催化性能，是高效的双功能催化剂，即有酸催化性能，又具有氧化还原催化性能. 杂多酸结构稳定，可以用在均相或者非均相催化环境，也可以和相转移催化剂共同使用. 杂多酸对环境无污染，对设备腐蚀性小，是一类很有发展前途的绿色催化剂. 杂多酸催化的反应活性高，选择性好，广泛应用在分析化学，表面化学，药物化学，电化学，食品化学，光化学和催化化学领域[1,2].

杂多酸是具有均匀强度的质子酸，通常由不同的金属含氧酸根在酸化加热条件下缩合而成. 杂多酸的基本结构是在中心原子周围，由$[MO_6]$八面体和$[MO_4]$四面体通过共角、共边、或者共面连接生成的结构不同的多阴离子结构.

主要有以下常见结构.

(1) 1 : 12 的 Keggin 型结构. 通式为$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$(X=P，Si，Ge 等，M=W，Mo 等)如$PW_{12}O_{40}^{3-}$，$SiW_{12}O_{40}^{4-}$，$PMo_{12}O_{40}^{3-}$等，如图 1(a)

(2) 2 : 18 的 Dawson 型结构. 通式为$[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$(X=Mo，W 等，M=P，As 等)，可以看做是 Keggin 型的衍生物. 如图 1(b)

(3)缺位型杂多酸. 如图(c)(d)是两种被广泛研究的单缺位和双缺位型杂多酸，缺位处可以被过渡金属原子配位，形成取代杂多酸.

(4)取代型杂多酸. 如图(e)(f)是过渡金属取代的 γ-Keggin 型和 sandwich 型杂多酸.

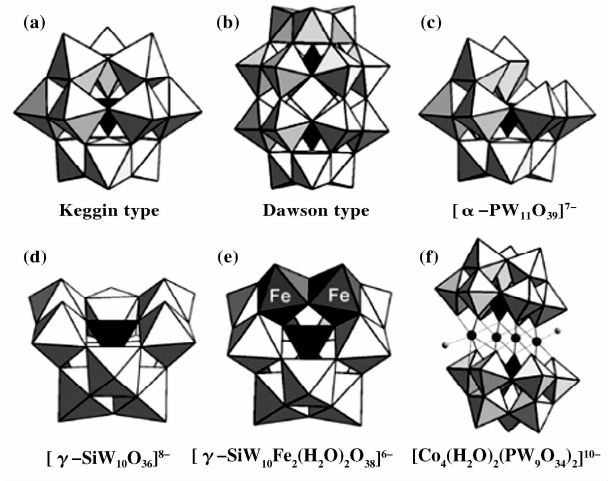

图 1 杂多酸阴离子结构示意图
Fig. 1 Structure of heteropoly anions

和传统催化剂相比，杂多酸催化剂所具备的优异特性主要有以下几个方面

1. 杂多酸具有确定和稳定的结构，非常有利于在分子和原子水平上进行设计和合成新型催化剂.

2. 溶于极性溶剂，可以使用在均相或者非均相催化体系中.

3. 具有独特的反应场，在固相催化反应中，极性分子可以透过表面进入催化剂的体相，使整个体相成为催化反应场所的“假液相行为”.

4. 通式具有酸性和氧化性，可以用作酸催化、氧化催化、或者双功能催化剂，在不改变杂多酸阴离子结构的条件下，可以通过改变组成的配位原子、中心原子和反荷离子，来系统调节催化性能.

收稿日期：2012-02-26；修回日期：2012-07-28.
作者简介：王德胜，男，生于 1983 年，博士生. Email：licpcas@gmail.com.
* 通讯联系人，王晓来 Email：xlwang@lzb.ac.cn.

5. 杂多酸阴离子的软性. 杂多酸阴离子体积大，负电荷分散，可以作为软碱，成为金属离子或者有机金属的配体，具有独特的配位能力，可以使反应中间产物稳定化.

自从日本在 20 世纪 70 年代实现了第一个杂多酸催化丙烯水合制异丙醇的工业化项目以来，不但有多个杂多酸催化剂工业化项目投产，在其它催化领域也引起了广泛的兴趣，出现了大量的研究成果. 我们通过文献调研，按照酸催化和氧化催化的分类，综述了杂多酸在催化领域的最新研究结果和主要研究进展，并做了分析和展望.

2 酸催化

杂多酸是强质子酸，被广泛应用在酯化、酯交换、酯水解等相关反应，以及烷烃异构化，烯烃的水合、重排和异构化等反应[3]. 反应可以在均相或者多相中进行，杂多酸在这些体系中都表现出了优异的催化性能.

杂多酸在水溶液中，所有的质子都是水合质子，可以被其它的阳离子取代. 在非水溶液中，它们是部分逐级电离的. 由于杂多阴离子体积大，对称性好，电荷密度低的缘故，使其表现出比传统的无机含氧酸(硫酸、磷酸等)更强的 B 酸性，也比相应组成元素的简单含氧酸的酸性强，但是，不论在水溶液还是有机溶液(乙醇、丙酮、乙酸等)，与固体杂多酸具有一样的酸性序列：$H_3PW_{12}O_{40}$(PW_{12}) > $H_4PW_{11}VO_{40}$ > $H_3PMo_{12}O_{40}$(PMo_{12}) ~ $H_4SiW_{12}O_{40}$(SiW_{12}) > $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ~ $H_4SiMo_{12}O_{40}$($SiMo_{12}$) >> HCl, HNO_3. 从中可以看出，当杂多酸被还原或 Mo 和 W 被 V 取代时，它们的酸性减弱.

Misono 等将在固体上进行的催化反应分为表面型反应(surface-type)和体相型(bulk-type I and II)反应两种类型(如图 2). 表面型反应是指非极性分子在 POM 表面进行的反应，通常为非均相催化反应. 非极性分子仅能在表面反应. 体相型 I 是准液相型反应，即极性分子还可以扩散进入晶格间体相，形成与体相整体有关的三维反应场进行反应. 体相型 II 反应是指反应物分子虽然不能直接进入体相内部，但通过氧化还原载体(e 和 H^+)的扩散可与体相内部发生作用. 体相型 I 和体相型 II 两种催化作用模型是固体 POM 催化剂固有特征.

下面根据反应类型对杂多酸的酸催化的各种反应进行综述.

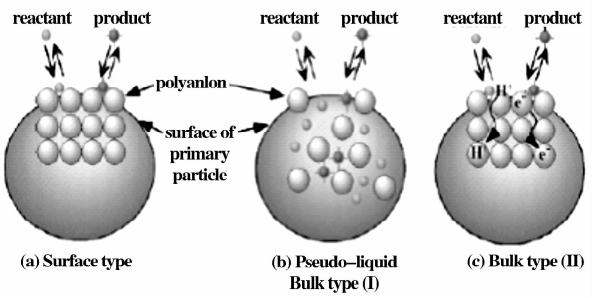

图 2 表面和体相型反应模型

Fig. 2 Model of sruface-type and bulk-type I and II

2.1 水合和脱水

水合反应主要有低碳烯烃的水合和复杂不饱和分子的水合. 丙烯、正丁烯和异丁烯水合生成丙醇正丁醇和异丁醇[4]. Radbil[5,6]等研究了在水-有机溶剂条件下杂多酸催化的莰烯的水合，相对于简单的矿物酸，杂多酸对产物的选择性和产率更好. Silva[7]对比了杂多酸和其它常见无机酸在莰烯水合中的作用，发现杂多酸表现出了更高的活性，而且可以很方便的回收并且重复使用. 脱水反应主要有醇类和复杂饱和分子的脱水，如丙三醇脱水制丙烯醛[8]，乙醇、丙醇和异丁醇，1，4-丁二醇脱水合成烯烃和四氢呋喃[9]. 程李明等[10]把杂多酸负载在中性介孔氧化铝上，用 DRIFTS 方法研究各种醇类在催化剂表面的脱水反应. 研究表明脱水产物在低温下更容易产生，温度升高会得到深度氧化的复杂产物.

2.2 酯化和醚化

酯化和醚化是典型而且重要的酸催化反应，主要反应有醇酸酯化反应、链烯烃酯化反应、芳香酸酯化反应和甾族化合物的酯化反应，以及醚化反应. 通常被研究的是 Keggin 型和 Dawson 型杂多酸作为酯化和醚化的催化剂. 这些反应一般在有机溶剂中进行，而水会影响反应速率. 这些杂多酸催化剂表现出的活性通常跟其酸性一致，这正是典型的 B 酸催化剂的表现.

虽然杂多酸催化剂在均相条件下表现出了比传统无机酸更强的活性，但因其成本较高，于是研究重点逐步转移到各种固载方法以及可以方便回收重复使用的绿色化学方法上来. 经常使用的载体有 SiO_2[11]，介孔氧化铝[12]，沸石[13]，分子筛[14]，ZrO_2[15]，镁铝水滑石[16]，高分子聚合物[17]等，使用固载的催化剂进行的酯化和醚化相关反应已有大

量报道.

Dias 等[18]把 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载在氧化铌上，发现在杂多酸和氧化铌表面之间生成了具有微孔结构的新物种($NbOH(_2)]^{(n+)}[H_{(3-n)}PW_{12}O_{40}]^{(n-3)}$，这种新物种提供了比纯 $H_3PW_{12}O_{40}$ 更多的活性质子位，并且只表现出 B 酸酸性，在酯化反应中也表现出更好的活性.

刘术侠课题组[19]发展了一种将杂多酸和 MOF 结合起来的新型多孔催化剂. 使用水热合成方法，将杂多酸固载在 $Cu_3(BTC)_2$ 形成的 MOF 的孔道内. 得到的 POM/$Cu_3(BTC)_2$ 在空气中和溶液中都很稳定，而且对乙酸乙酯的水解反应表现出了比传统固体酸催化剂或者固载催化剂更好的活性. 这可能是因为孔径和底物分子大小的限制，以及固载的杂多酸的质子活性，使得尺寸较小、亲水性更强的乙酸甲酯和乙酸乙酯更容易进入孔道与杂多酸接触发生水解反应. 虽然以前也有杂多酸和 MOF 复合材料的报道，但这是首次使用于催化反应，为负载型杂多酸催化剂的制备提供了新的方法和思路，具有良好的发展前景.

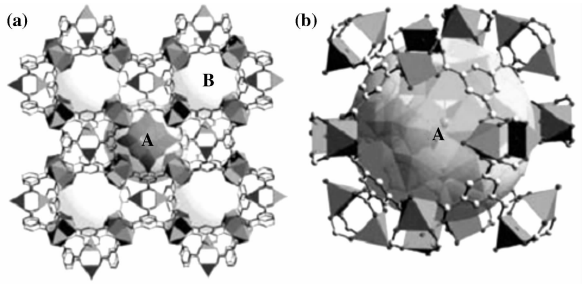

图 3 (a) $Cu_3(BTC)_2$ 的孔道结构 (b) 孔道中固定的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 分子

Fig. 3 (a) the tunnel structure of $Cu_3(BTC)_2$ (b) Immobilized $H_3PW_{12}O_{40}$ in the tunnel

Johan A. Martens 等[20]把低压冻干法应用于 HPW/$Cu_3(BTC)_2$ 的合成过程，得到了一种纳米级的 HPW/$Cu_3(BTC)_2$ 材料. 该纳米材料在催化乙酸和正丙醇的酯化反应时展现出了比微孔 HPW/$Cu_3(BTC)_2$ 或者 Y 沸石更好的催化活性. 此方法可能有助于合成其它的纳米级的金属有机骨架材料.

离子液体和杂多酸复合制备的杂化催化材料是杂多酸催化剂发展的重要方向. 南京工业大学的王军课题组[21]使用丙烷磺酸修饰过的咪唑、吡啶和季铵盐作为离子液体的阳离子，与 Keggin 型杂多酸阴离子形成了新型固态有机杂多酸盐(图)，对多种酯化反应表现出了较高的活性. 此催化剂在常温时为固态且不溶于水，当反应温度升高到 110 ℃时，催化剂溶于作为反应物的多羧酸或多元醇，并且不混溶于反应生成的酯. 反应后温度降低，催化剂又转变成固态析出，容易分离和重复使用.

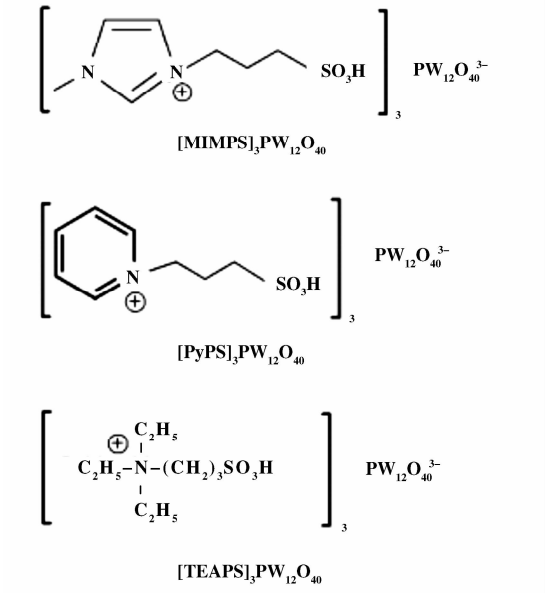

图 4 杂多酸修饰的离子液体催化剂

Fig. 4 POM modified ILs catalyst

把杂多酸催化剂应用在生物柴油合成领域也有相关的报道. 主要是甘油或者甘油三酯的酯化和酯交换反应[14, 22-28]. Zieba 等[29]用 $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$，(M = K or Cs, x = 2, 2.5 and 3)作为催化剂催化蓖麻油和甲醇的酯交换反应. 结果发现 K2 盐具有最高的活性，这可能是因为 K2 盐的高比表面和胶状结构使得反应物能够更好的与酸性位接触，能够更好的利用到杂多酸盐的活性位.

严宗诚课题组[30]用杂多酸作为对应阴离子与离子液体反应合成了一系列的杂多酸盐/离子液体催化剂，应用于三羟甲基丙烷的酯交换反应合成自降解的润滑油，其中[PyBS]$_3PW_{12}O_{40}$ 表现出了最好的活性，相对于传统催化剂具有易分离和高产率等特点.

2.3 烷基化、酰基化、去烷基化和异构化

Friedel-Crafts 反应是芳香烃烷基化酰基化的重要反应，杂多酸对其有良好的催化效果，对于去烷基化和异构化也有很好的催化效果. SnO_2 负载的 $H_3PW_{12}O_{40}$[31]、聚合物负载的杂多酸[32]或者杂多酸盐[33]催化苯甲醚和苯甲醇的 Friedel-Crafts 烷基化

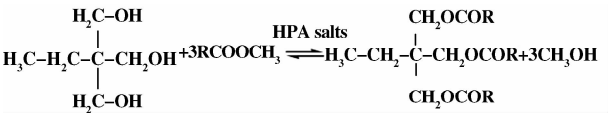

图 5 三羟甲基丙烷的酯交换反应

Fig. 5 HPA salts catalyzed ester exchange reaction

反应[34]. Nikunj 等[35]用 γ-Al_2O_3 负载的 pw_{12} 催化苯甲醇和新丁醇的 Friedel-Crafts 烷基化. 蒙脱土作为载体杂多酸催化的苯甲醇和甲醛的羟烷基化反应[36]. α-蒎烯在无溶剂条件下的的异构化[37-39]，萜品醇异构化制备桉叶素[40]，氧化苯乙烯异构化为苯基乙醛[41]等等.

2.4 聚合反应和缩合反应

杂多酸对于聚合和缩合反应是良好的催化剂，在催化这类反应时主要表现出 Brønsted 酸酸性，但有时也可表现出 L 酸酸性. Ferreira 等[42]用 SiO_2 负载的杂多酸催化丙三醇和丙酮的缩合，达到了 97% 的转化率. Castanheiro 等[42]使用溶胶-凝胶法固载的杂多酸为催化剂，研究了对催化丙三醇和丙酮的缩醛反应的活性. 他们发现催化剂的活性按照 $H_3PW_{12}O_{40}$ > $H_4SiW_{12}O_{40}$ > $H_4PMo_{12}O_{40}$ > $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 的顺序降低，这与杂多酸的酸性强弱顺序是相同的. 反应产物中甘油缩丙酮的产率和选择性都达到了 98%.

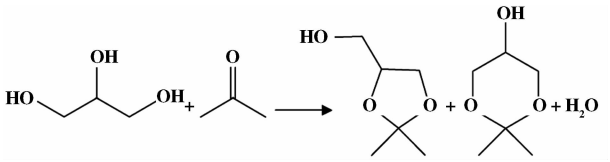

图 6 固载杂多酸催化的缩醛反应

Fig. 6 Imobilized heteropoly acid catalyzed acetalization

Akihiro 等[43]把 $[\{\gamma\text{-}SiW_{10}O_{32}(H_2O)_2\}_2(l\text{-}O)_2]^{4-}$ 作为催化剂用于 Knovenagel 反应得到了 96% 的产率(图 6)，催化剂的缺位表现出 Lewis 酸酸性，同时 H^+ 表现出 Brønsted 酸酸性.

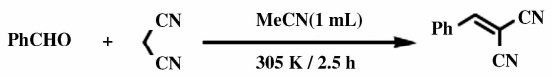

图 7 $[\{\gamma\text{-}SiW_{10}O_{32}(H_2O)_2\}_2(l\text{-}O)_2]^{4-}$ 催化的 Knovenagel 反应

Fig. 7 $[\{\gamma\text{-}SiW_{10}O_{32}(H_2O)_2\}_2(l\text{-}O)_2]^{4-}$ catalyzed Knovenagel reaction

把手性铵离子作为对应阳离子与杂多酸复合生成的手性铵盐作为催化剂是杂多酸催化剂发展的重要方向. 李灿课题组[44]将杂多酸和手性二胺复合，作为烯胺催化剂应用于交联的醛醇缩合反应，获得了 20∶1 的 dr 值和 99% 的 ee 值. 反应在水溶液中完成，不需要有机溶剂. 反应过程中生成的乳浊液可能增强了底物的反应性和对映/非对映选择性.

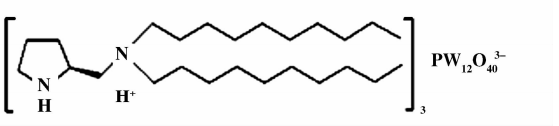

图 8 杂多酸的手性铵盐催化剂

Fig. 8 Chirality ammonium salt of POM

王军等[45]合成了一系列的新型有机胺的杂多酸盐，应用于催化苯乙烯和甲醛的普林斯环化反应，获得了 98% 的转化率和 99.9% 的选择性. 催化剂表现出了良好的重复使用性. 杂多酸盐的假液相行为，和在甲醛质子化形成反应中间体时对羰基的稳定作用，对极好的反应结果有重要作用.

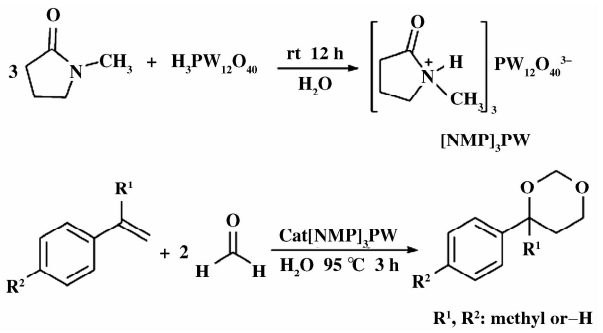

图 9 杂多酸有机胺盐及其催化的普林斯环化反应

Fig. 9 POM ammonium salt catalyzed Prins reaction

2.5 其它反应

Emma 等[46]将不同的取代型杂多酸应用于环丙烷化反应取得了非常高的产率，其中 $[\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36}Cu_2(N_3)_2]^{6-}$ 展现出了最好的催化活性，取代环丙烷的产率最高达到了 97%，TON 最高达到了 100 000. 反应结果表明杂多酸催化剂的高持续性在合成类似环丙烷的精细化学品方面具有很高的潜在价值. 很高的 TON 使杂多酸成为环境友好的高效催化剂.

其它杂多酸催化的反应还有氧杂蒽的合成[47]，1,3-羟基转移反应[48]，Hosomi-Sakurai 反应[49]，二吲哚甲烷的合成[50]等.

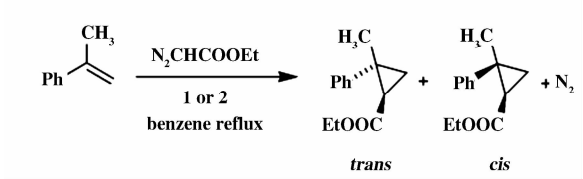

图 10 $[\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36}Cu_2(N_3)_2]^{6-}$ 催化的环丙烷化反应

Fig. 10 $[\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36}Cu_2(N_3)_2]^{6-}$ catalyzed cyclopropanation reaction

3 氧化催化

酸催化反应中，经典的 Keggin 型杂多酸作为主体催化剂，相对酸催化反应而言，在液相氧化中，许多过渡金属杂多阴离子被更多的使用，其中多组分的杂多酸氧化还原催化剂是有效的氧化催化剂，可以和金属卟吟相比拟. 近年来，已有许多关于杂多配合物的氧化催化作用的报道，其中，杂多酸催化的一些反应(长链烯烃的液相氧化和甲基丙烯醛及异丁酸的气相氧化)已成功地实现了工业化生产. 它们可催化氧化的有机反应，按有机物分类包括烷、烯、炔烃、醇和醛类的氧化反应. 另外，他们对肼和硫化氢等无机物的氧化催化研究也比较活跃. 空气中的氧气或者分子氧是廉价易得的理想氧化剂，但是氧气作为氧化剂也有很多缺点，例如氧气活化比较困难，活化后分子氧氧化的自由基机理难于控制反应途径，对产物的选择性差. 另一种常用的氧化剂是过氧化氢，其含氧量高，副产物只有水，对环境友好. 下面以不同的有机底物为分类综述近年来杂多酸催化剂的研究进展.

3.1 烷烃的氧化

催化氧化烷烃的关键是活化反应性弱的 C-H 键，通常需要苛刻的反应条件，带来带对产物的低选择性. Mirkhani 等合成了 Schiff 碱和杂多酸阴离子杂化的催化剂，用于过氧化氢对环烷烃的催化氧化，结果显示中心配位金属为 Fe 和 Cu 时底物的转化率最高[51, 52]. 杂多酸的大体积和低电荷密度在复合催化剂中起到了促进分子间电荷转移和稳定反应中间体的作用，促进了氧化反应的进行.

Mizuno 等[53]把二钒取代的缺位型杂多酸用于过氧化氢对烷烃的选择性氧化羟化，取得了非常好的效果. 由于杂多酸中的缺位被钒取代而具有很强的吸电子氧化性，对产物具有高区域选择性，过氧化氢的利用率也很高，而且生成羟化产物后不会继续深度氧化.

Neumann 等[54-57]考察了钒取代的磷钨杂多酸的催化氧化机理，认为其大部分情况是作为电子传递的氧化剂来催化氧化脱氢反应，其它一些情况是作为氧传递的催化剂来活化分子氧.

Mostafa 等[58]研究了无取代和三钒取代的 Dawson 型杂多酸 $\alpha_2\text{-}K_8HP_2V_3W_{15}O_{62}$，对于氧气氧化四氢萘的催化活性. 结果表明，催化剂的性能主要受钒取代程度的影响.

Cavaleiro 等[59]研究了不同的 Sandwich 型杂多酸的盐$[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ (M=Co, Mn and Fe)作为催化剂对过氧化氢催化环烷烃的催化性能. 结果发现 Fe 的杂多酸盐表现出了最高的 TON 和过氧化氢利用率.

3.2 烯烃的氧化

烯烃的环氧化是烯烃氧化反应中极为重要的一种，有多种杂多酸催化体系对此反应有良好的催化效果[60-64]. Mizuno 等[65]使用$[\text{gamma-}SiW_{10}O_{36}]^{(8-)}$为催化剂，过氧化氢为氧化剂，对多种烯烃的环氧化都有很好的效果，产物中环氧化物的选择性达到 99% 以上，过氧化氢的利用率也达到了 99% 以上.

王军等[66]使用质子化法和阴离子交换法把带氨基的离子液体和杂多酸阴离子结合制备出纳米球体(图)，被用作多相催化剂催化过氧化氢环氧化烯烃，表现出了很高的转换率和选择性. 此催化剂绿色高效，制备简便，可以重复使用. 催化剂独特的反应性和活性中心可能来自被端基胺修饰过的钨-过氧过渡结构.

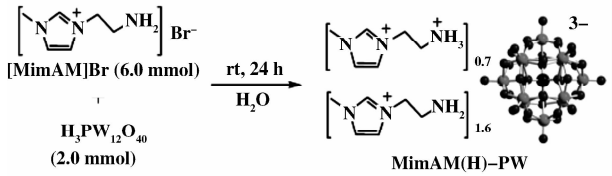

图 11 离子杂化纳米球的合成

Fig. 11 Synthesis of POM/IL nanosphere

Ghamati 等[67]用杂多酸胍盐做催化剂和离子液体做溶剂，用于催化过氧化氢和烯烃的环氧化反应. 催化剂和离子液体都可以重复使用，环氧化的选择性最高达到 98%.

3.3 醇的氧化

杂多酸可以有效地催化氧气或者过氧化氢对醇类的氧化，对产物具有良好的选择性[68-71]. Neu-

man 等[72]用 sandwich 型杂多酸作为配体，Pd(Ⅱ)为中心，合成了 Pd-POM 化合物 $(PdCl_2)_{0.5}Q_{12}\{[WZn_3(H_2O)_2][(ZnW_9O_{34})_2]\}$，对于空气氧化醇类有很好的催化活性. 此催化剂在同时氧化一级醇和二级醇时，对一级醇有特别的选择性. 这可能是因为一级醇的活性要高于二级醇. 对产物也有良好的选择性，主要生成醛类，以及少量的羧酸. 此反应不需要用碱来活化醇，十分环保高效.

Mizuno 等[73]在有机相中使 γ-Keggin 型缺位杂多酸和$[Zn(acac)_2]$反应，合成了新型的 sandwich 型含锌杂多酸. 此新型杂多酸可以催化氧化二级醇表现出了极高的空间选择性. 合成此催化剂的方法也为以后合成其它多金属取代的杂多酸指明了方向.

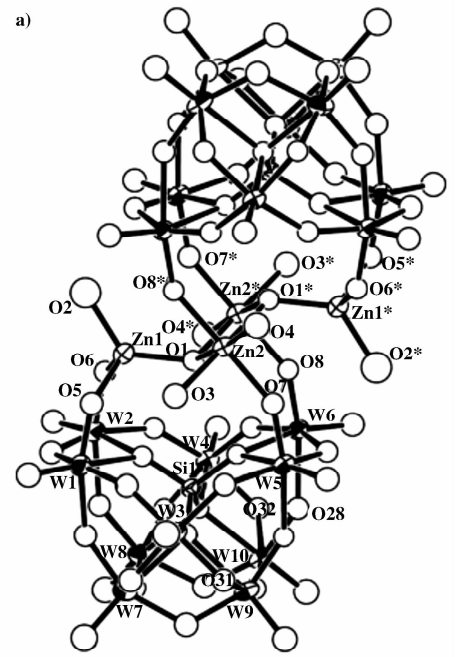

图 12 Zn 配位的 sandwich 型含锌杂多酸

Fig. 12 Zn coordinated Sandwich typy POM

3.4 其它氧化反应

Corma 等[74]发展出了一种纳米钯粒子和杂多酸杂化的离子液体的催化体系，对 Heck 反应有很好的催化效果，不需要极性溶剂，产率和选择性好于金属钯在气相中的反应.

宋玉飞等[60]把杂多酸和镁铝水滑石复合，作为催化剂应用于催化芳香醛的胺羟化反应，获得了高转化率和高选择性. 催化剂易于分离，并且可以重复使用，催化剂的活性和选择性在重复使用后几乎不变.

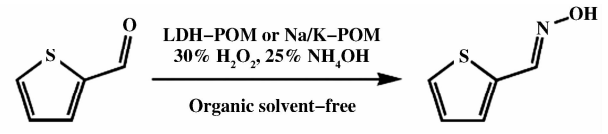

图 13 杂多酸复合镁铝水滑石催化剂催化的芳香醛亚胺羟化反应

Fig. 13 POM/LDH catalyzed hydroxyl reaction

清华大学的王洵等[75]先使用两相接触方法将表面活性剂和 $H_3PW_{12}O_{40}$ 合成为建造模块，然后在丁酮和 1-丁醇混合溶液中自组装成具有两亲性能的纳米半管和线状的组装结构. 这些组装结构都具有介孔材料的性质，可以很好的使用过氧化氢为氧化剂催化氧化硫化物到砜类. 当使用的表面活性剂是单链的表面活性分子时，介孔结构中的两亲单位具有最好的催化环境. 一方面，疏水基团可以吸引硫化物底物，增强其与催化中心(杂多酸)的作用，另一方面，也可以使氧化剂很容易的活化杂多酸基团. 也就是说这是一种可以同时吸引底物和氧化剂的双亲催化剂.

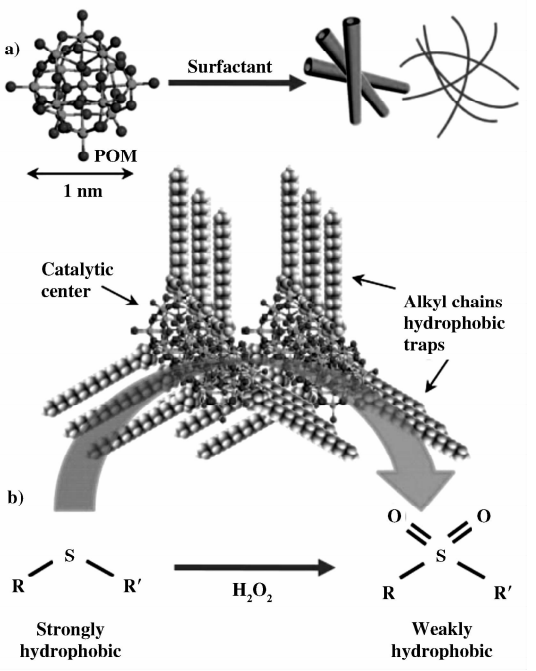

图 14　a)纳米半管和线的组装. b)催化氧化硫类到砜类

Fig. 14 a) synthesis of nanowire b) oxdation of sulfur to sulphone

马宝春等[76]开发了一种环境友好，催化剂可以重复使用的吡啶氧化体系. 使用钒取代的杂多酸催化剂 $K_6[PW_9V_3O_{40}]\cdot 4H_2O$，在温和条件下使用过氧化氢催化氧化吡啶及其衍生物到对应的氮氧化

物，反应在温和条件下进行，获得了相当高的产率. 反应结束后可以从溶液中萃取出产物，溶解在溶剂中的催化剂可以继续重复使用.

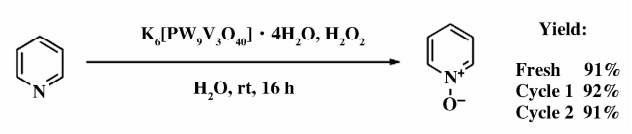

图 15 $K_6[PW_9V_3O_{40}] \cdot 4H_2O$ 催化的吡啶氧化体系

Fig. 15 $K_6[PW_9V_3O_{40}] \cdot 4H_2O$/Pyridine N-oxide system

杂多酸催化的其它氧化反应还包括炔烃的氧化偶联[77]，氧化转化碳水化合物到富马酸[78]，二氧化碳的光催化还原[79]，氧化脱硫[80]等等.

4 结论和展望

由于杂多酸组成的特性，结构的易调变，多功能性，低毒和低腐蚀的优点，其在酸催化，氧化催化，双功能催化等方面，以及在均相、双相和多相催化体系中都有广泛的应用. 基于目前杂多酸催化剂的研究现状，我们认为杂多酸催化剂未来的研究热点将集中在一下几个方面：

1. 对杂多酸的酸性和氧化性能的进一步挖掘，扩大应用的范围和领域.

2. 把杂多酸和新材料、新研究手段相结合，对杂多酸进行修饰，复合，杂化. 发展出新的功能型催化剂.

3. 结合绿色化学的手段，发展出各种清洁环保高效的催化体系.

参考文献：

[1] Kozhevnikov I V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions [J]. *Chemical Reviews*, 1998, **98**(1): 171-198

[2] Weinstock I A. Homogeneous-phase electron-transfer reactions of polyoxometalates[J]. *Chemical Reviews*, 1998, **98**(1): 113-170

[3] Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions [J]. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(3): 559-614

[4] Misono M. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten[J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1987, **29**(2-3): 269-321

[5] Radbil´ A B, *et al.* Camphene hydration catalyzed by heteropoly acids[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, **73**(2): 253-256

[6] Radbil´ A B, *et al.* Acid-catalyzed alkoxylation and hydration of camphene [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2000, **36**(11): 1 618-1 622

[7] da Silva K A, Kozhevnikov I V, Gusevskaya E V. Hydration and acetoxylation of camphene catalyzed by heteropoly acid [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2003, **192**(1-2): 129-134

[8] Alhanash A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2010, **378**(1): 11-18

[9] Ono Y. Heteropoly acid catalysis-a unique blend of acid-base and redox properties [J]. *Perspect Catal*, 1992, 431-464

[10] Cheng L M, Ye X P. A DRIFTS Study of Catalyzed Dehydration of Alcohols by Alumina-supported Heteropoly Acid[J]. *Catalysis Letters*, 2009, **130**(1-2): 100-107

[11] Yamamoto Y, *et al.* Direct addition of acetic acid to ethylene to form ethyl acetate in the presence of $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2008, **344**(1-2): 55-60

[12] Sopa A, *et al.* Ethane to acetic acid oxidation over supported heteropoly acids[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2005, **285**(1-2): 119-125

[13] Kostova N G, *et al.* Mechanochemical approach for preparation of Mo-containing beta-zeolite[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**(5-6): 1 169-1 172

[14] Brahmkhatri V, Patel A. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. *Applied Catalysis a-General*, 2011, **403**(1-2): 161-172

[15] Sakthivel R, Kemnitz E. Acetylation of anisole on TPA/ZrO_2. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2008, **15**(1): 36-40

[16] Bravo-Suarez J J, Paez-Mozo E A, Oyama S T. Intercalation of decamolybdodicobaltate (III) anion in layered double hydroxides[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(7): 1 214-1 225

[17] Amirinejad M, *et al.* Cesium hydrogen salt of heteropolyacids/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, **377**(1-2): 89-98

[18] Dias J A, *et al.* Preparation and characterization of

$H_3PW_{12}O_{40}$ supported on niobia [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **132**(1-2): 103-111

[19] Sun C Y, *et al.* Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal−organic framework and polyoxometalates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(5): 1 883-1 888

[20] Martens J A, *et al.* Convenient synthesis of Cu(3)(BTC)(2) encapsulated Keggin heteropolyacid nanomaterial for application in catalysis[J]. *Chemical Communications*, 2010, **46**(43): 8 186-8 188

[21] Leng Y, *et al.* Heteropolyanion-Based Ionic Liquids: Reaction-Induced Self-Separation Catalysts for Esterification [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, **48**(1): 168-171

[22] Alsalme A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2008, **349**(1-2): 170-176

[23] Katada N, *et al.* Biodiesel production using heteropoly acid-derived solid acid catalyst $H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3$-Nb_2O_5[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2009, **363**(1-2): 164-168

[24] Pesaresi L, *et al.* Cs-doped $H_4SiW_{12}O_{40}$ catalysts for biodiesel applications[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2009, **360**(1): 50-58

[25] Srilatha K, *et al.* Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2009, **365**(1): 28-33

[26] Zieba A, *et al.* Transesterification of triacetin with methanol on various solid acid catalysts: A role of catalyst properties[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2010, **387**(1-2): 13-25

[27] Xu L L, *et al.* Biodiesel production from soybean oil catalyzed by multifunctionalized Ta_2O_5/SiO_2-[$H_3PW_{12}O_{40}$/R] (R = Me or Ph) hybrid catalyst[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2009, **90** (3-4): 587-594

[28] Sunita G, *et al.* Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(5): 696-702

[29] Zieba A, *et al.* Methanolysis of Castor Oil Catalysed by Solid Potassium and Cesium Salts of 12-Tungstophosphoric Acid[J]. *Catalysis Letters*, 2009, **127**(1-2): 183-194

[30] Yan Z C, *et al.* Heteropolyacid salts as self-separation and recyclable catalysts for transesterification of trimethylolpropane [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2011, **392**(1-2): 233-237

[31] Kumar C R, Prasad P S S, Lingaiah N. Heteropoly tungstate supported on tin oxide catalysts for liquid phase benzylation of anisole with benzyl alcohol [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2010, **384**(1-2): 101-106

[32] Satam J R, Jayaram R V. Liquid phase Friedel-Crafts benzylation of aromatics on a polymer-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(9): 1 937-1 940

[33] Kumar C R, *et al.* Tin exchanged heteropoly tungstate: An efficient catalyst for benzylation of arenes with benzyl alcohol[J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2011, **337**(1-2): 17-24

[34] Kamalakar G, *et al.* Friedel-Crafts benzylation of aromatics with benzyl alcohols catalyzed by heteropoly acids supported on mesoporous silica[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, **81**(6): 981-988

[35] Bhatt N, Patel A. Supported 12-tungstophosphoricacid: A recoverable solid acid catalyst for liquid phase Friedel-Crafts alkylation of phenol[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, **42**(2): 356-362

[36] Garade A C, *et al.* Acidity tuning of montmorillonite K10 by impregnation with dodecatungstophosphoric acid and hydroxyalkylation of phenol [J]. *Applied Clay Science*, 2010, **48**(1-2): 164-170

[37] Rocha K A D, *et al.* Phosphotungstic heteropoly acid as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free isomerization of alpha-pinene and longifolene[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2009, **352**(1-2): 188-192

[38] Rocha K A D, Kozhevnikov I V, Gusevskaya E V. Isomerisation of alpha-pinene oxide over silica supported heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$[J]. *Applied Catalysis a-General*, 2005, **294**(1): 106-110

[39] Castanheiro J E, *et al.* The acid-catalysed reaction of alpha-pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes[J]. *Catalysis Today*, 2003, **82**(1-4): 187-193

[40] Lana E J L, *et al.* Synthesis of 1,8-cineole and 1,4-cineole by isornerization of alpha-terpineol catalyzed by heteropoly acid[J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2006, **259**(1-2): 99-102

[41] Costa V V, *et al.* Isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde over supported phosphotungstic heteropoly acid [J]. *Applied Catalysis a-General*, 2010, **383**(1-2): 217-220

[42] Ferreira P, *et al.* Valorisation of glycerol by condensation

with acetone over silica-included heteropolyacids [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, **98**(1-2): 94-99

[43] Yoshida A, Hikichi S, Mizuno N. Acid-base catalyses by dimeric disilicoicosatungstates and divacant gamma-Keggin-type silicodecatungstate parent: Reactivity of the polyoxometalate compounds controlled by step-by-step protonation of lacunary W=O sites[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007. **692**(1-3): 455-459

[44] Gao Q, *et al.* Recyclable enamine catalysts for asymmetric direct cross-aldol reaction of aldehydes in emulsion media[J]. *Green Chemistry*, 2011, **13**(8): 1 983-1 985

[45] Zhang W H, *et al.* Heteropolyacid salts of N-methyl-2-pyrrolidonium as highly efficient and reusable catalysts for Prins reactions of styrenes with formalin [J]. *Green Chemistry*, 2011, **13**(4): 832-834

[46] Proust A, *et al.* Polyoxometalates: Powerful Catalysts for Atom-Efficient Cyclopropanations[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, **352**(14-15): 2 365-2 370

[47] Allameh S, Davoodnia A, Khojastehnezhad A. An efficient and eco-friendly synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo a,j xanthenes using $H_4SiW_{12}O_{40}$ as a heterogeneous and reusable catalyst under solvent-free conditions[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, **23**(1): 17-20

[48] Egi M. Development of Environmentally Benign Transformations via 1,3-Transposition of Hydroxyl Group[J]. *Yakugaku Zasshi-Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, 2011, **131**(10): 1 453-1 460

[49] Murugan K, Srimurugan S, Chen C P. Silicomolybdic acid supported on silica gel: an efficient catalyst for Hosomi-Sakurai reactions [J]. *Tetrahedron*, 2011, **67**(31): 5 621-5 629

[50] Rafiee E, *et al.* 12-Tungstosilicic acid supported on different carriers: pronounced catalytic activity in the synthesis of bis(indolyl)methanes under solvent-free conditions[J]. *Synthetic Communications*, 2011, **41**(3): 459-467

[51] Mirkhani V, *et al.* A comparative study of oxidation of alkanes and alkenes by hydrogen peroxide catalyzed by Cu(salen) complex covalently bound to a Keggin type polyoxometalate and its neat counterpart[J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(14): 2 411-2 416

[52] Mirkhani V, *et al.* Oxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalyzed by Schiff base complexes covalently anchored to polyoxometalate[J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(13): 2 171-2 174

[53] Kamata K, *et al.* Efficient stereo- and regioselective hydroxylation of alkanes catalysed by a bulky polyoxometalate[J]. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(6): 478-483

[54] Neumann R, Khenkin A M. Molecular oxygen and oxidation catalysis by phosphovanadomolybdates[J]. *Chemical Communications*, 2006,(24): 2 529-2 538

[55] Maayan G, *et al.* Selective aerobic oxidation in supercritical carbon dioxide catalyzed by the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ polyoxometalate [J]. *Chemical Communications*, 2006,(21): 2 230-2 232

[56] Maayan G, Neumann R. Direct aerobic epoxidation of alkenes catalyzed by metal nanoparticles stabilized by the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ polyoxometalate[J]. *Chemical Communications*, 2005,(36): 4 595-4 597

[57] Branytska O, Neumann R. Aerobic oxidation of alkenes to esters of vicinal diols with a syn-configuration catalyzed by I-2 and the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ polyoxometalate[J]. *Synlett*, 2005,(16): 2 525-2 527

[58] Razi R, *et al.* Oxidation of tetralin with molecular oxygen by vanadium-substituted polyoxometalate [J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(2): 245-249

[59] Santos I C M S, *et al.* Sandwich-type tungstophosphates in the catalytic oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2007, **262**(1-2): 41-47

[60] Zhao S, *et al.* Synergistic catalysis by polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides: oximation of aromatic aldehydes with large enhancement of selectivity [J]. *Green Chemistry*, 2011, **13**(2): 384-389

[61] Sousa J L C, *et al.* Iron(III)-substituted polyoxotungstates immobilized on silica nanoparticles: novel oxidative heterogeneous catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2011, **12**(6): 459-463

[62] Patel K, Tripuramallu B K, Patel A. A manganese(ii) sandwich-type phosphotungstate complex synthesis, structural characterization and catalytic activity towards liquid-phase aerobic epoxidation of alkenes[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(12): 1 871-1 875

[63] Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K, Molecular design of polyoxometalate-based compounds for environmentally-friendly functional group transformations: from molecular catalysts to heterogeneous catalysts[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2011, **15**(2): 68-79

[64] Liu P, Wang C H, Li C. Epoxidation of allylic alcohols on self-assembled polyoxometalates hosted in layered double hydroxides with aqueous H_2O_2 as oxidant[J].

Journal of Catalysis, 2009, **262**(1): 159-168

[65] Kamata K, *et al.* Efficient epoxidation of olefins with >= 99% selectivity and use of hydrogen peroxide[J]. *Science*, 2003, **300**(5 621): 964-966

[66] Leng Y, *et al.* Polyoxometalate-based amino-functionalized ionic solid catalysts lead to highly efficient heterogeneous epoxidation of alkenes with H_2O_2 [J]. *Green Chemistry*, 2011, **13**(7): 1 636-1 639

[67] Gharnati L, *et al.* Guanidinium-based phosphotungstates and ionic liquids as catalysts and solvents for the epoxidation of olefins with hydrogen peroxide [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, (17): 2 756-2 762

[68] Ding Y, Zhao W. The oxidation of pyridine and alcohol using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as a temperature-controlled phase transfer catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2011, **337**(1-2): 45-51

[69] Tundo P, *et al.* Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids [J]. *Catalysis Communications*, 2010, **11**(15): 1 181-1 184

[70] Lang X J, Li Z, Xia C G. [alpha-$PW_{12}O_{40}$]$^{3-}$ immobilized on ionic liquid-modified polymer as a heterogeneous catalyst for alcohol oxidation with hydrogen peroxide[J]. *Synthetic Communications*, 2008, **38**(10): 1 610-1 616

[71] Hamamoto H, Ikegami S. A recyclable catalytic system for green oxidation using temperature-responsive catalysts [J]. *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*, 2008, **66**(3): 205-214

[72] Neumann R, Barats D. Aerobic oxidation of primary aliphatic alcohols to aldehydes catalyzed by a palladium(ii) polyoxometalate catalyst[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, **352**(2-3): 293-298

[73] Mizuno N, Kikukawa Y, Yamaguchi K. Zinc(II) containing gamma-keggin sandwich-type silicotungstate: synthesis in organic media and oxidation catalysis[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, **49**(35): 6 096-6 100

[74] Corma A, *et al.* Nanoparticles of Pd on hybrid polyoxometalate-ionic liquid material: synthesis, characterization, and catalytic activity for heck reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(19): 8 828-8 836

[75] Nisar A, Zhuang J, Wang X. Construction of amphiphilic polyoxometalate mesostructures as a highly efficient desulfurization catalyst[J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(9): 1 130-1 135

[76] Ding Y, *et al.* Mild and recyclable catalytic oxidation of pyridines to N-oxides with H_2O_2 in water mediated by a vanadium-substituted polyoxometalate[J]. *Green Chemistry*, 2011, **13**(6): 1 486-1 489

[77] Kamata K, *et al.* Efficient oxidative alkyne homocoupling catalyzed by a monomeric dicopper-substituted silicotungstate [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**(13): 2 407-2 410

[78] Wolfel R, *et al.* Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen [J]. *Green Chemistry*, 2011, **13**(10): 2 759-2 763

[79] Neumann R, *et al.* Photochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by a ruthenium-substituted polyoxometalate[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2010, **16**(4): 1 356-1 364

[80] Jiang C Y, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, **106**(3-4): 343-349