化学战剂降解的双功能高效催化剂——双阴离子多金属氧簇

吴 凯

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

A Polyoxoniobate-Polyoxovanadate Double-Anion Catalyst for Simultaneous Oxidative and Hydrolytic Decontamination of Chemical Warfare Agent Simulants

WU Kai

(School of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

化学战剂是指在战争中用以杀伤对方有生力量、牵制和扰乱对方军事行动的有毒物质。从第一次世界大战到2013年的叙利亚化学武器袭击事件, 化学战剂的使用给人民生命安全带来了巨大的威胁。神经性毒剂和糜烂性毒剂是两类主要的化学战剂, 前者是一类磷酸酯类化合物, 主要通过水解破坏P—X键而降解¹。芥子气(二(2-氯乙基)硫)是一种典型的糜烂性毒剂, 对皮肤、粘膜具有糜烂刺激作用, 通常可以通过氧化、消除或者水解而降解²。其中, 通过选择性氧化将芥子气转化为无毒的二(2-氯乙基)亚砷而不产生剧毒的过氧化产物二(2-氯乙基)砷是芥子气理想的降解途径。由于无法预测所使用的化学武器种类, 因此开发兼具水解和氧化双功能的广谱型降解催化剂是化学

家们所追求的目标。多金属氧簇是一类骨架中富含钼、钨、钒、铌的阴离子型簇合物。前人的研究表明{PV₂Mo₁₀O₄₀}和含Fe的多钨氧簇可催化芥子气及其模拟物的氧化降解³, 多铌氧簇可催化一些化学战剂的水解⁴。但同时具有氧化和水解降解化学战剂的双功能多金属氧簇催化剂尚未报道。

最近, 北京理工大学胡长文教授、迟瑛楠副教授与美国埃默里大学Craig L. Hill教授合作, 设计合成了一种兼具碱性和氧化性的新型双阴离子多金属氧簇催化剂H₁₃[(CH₃)₄N]₁₂[PNb₁₂O₄₀(V^VO)₂·(V^{IV}O₁₂)₂] (图1), 发现它对神经性毒剂模拟物氰基磷酸二乙酯(DEC_P)的水解和芥子气模拟物(2-氯乙基乙基)硫醚(CEES)的选择性氧化具有双功能高效催化降解作用。在CEES的氧化降解中, 使用几乎

图1 双阴离子多金属氧簇同时催化降解化学战剂模拟物DEC_P和CEES

等化学计量的稀 H_2O_2 溶液(3% (质量分数, w)), 可将 CEES 完全降解为无毒产物(亚砷), 选择性高达 100%, 并且经十轮催化循环活性保持不变。值得一提的是, 该双阴离子型多金属氧簇与(3% (w)) H_2O_2 配置成的洗消剂, 在 3 min 内既能将 CEES 通过氧化完全降解, 又可将 95% 以上的 DECP 水解降解。他们提出了 CEES 的降解机理: (1) 多金属氧簇与 H_2O_2 作用形成活性过氧物种; (2) 活性过氧物种将 CEES 氧化为亚砷; (3) 部分亚砷产物发生消除。

该研究工作已发表在近期的 *Angewandte Chemie International Edition* 杂志上⁵, 该研究不仅拓宽了多金属氧簇的催化性能, 而且为化学战剂

降解催化剂的设计提供了新思路。

References

- (1) Yang, Y. C.; Baker, J. A.; Ward, J. R. *Chem. Rev.* **1992**, 92 (8), 1729. doi: 10.1021/cr00016a003
- (2) Liu, Y. Y.; Moon, S. Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *ACS Nano* **2015**, 9 (12), 12358. doi: 10.1021/acs.nano.5b05660
- (3) Okun, N. M.; Anderson, T. M.; Hill, C. L. *J. Mol. Catal. A* **2003**, 197 (1–2), 283. doi: 10.1016/S1381-1169(02)00651-9
- (4) Guo, W. W.; Lv, H. J.; Sullivan, K. P.; Gordon, W. O.; Balboa, A.; Wagner, G. W.; Musaev, D. G.; Bacsa, J.; Hill, C. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (26), 7403. doi: 10.1002/anie.201601620
- (5) Dong, J.; Hu, J. F.; Chi, Y. N.; Lin, Z. G.; Zou, B.; Yang, S.; Hill, C. L.; Hu, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, doi: 10.1002/anie.201700159