

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРОКСИДНОГО МЕТОДА АКТИВАЦИИ ВАНАДИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ КЕГГИНА

© Ю. А. Родикова, Т. Ю. Кардаш, Е. Г. Жижина

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: rodikova@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Показана возможность получения смешанных гетерополисоединений со структурой Кеггина путем введения в каркас Mo- и W-содержащих гетерополианионов каталитически активных атомов ванадия(V), активированных пероксидным методом. Установлено, что предварительная обработка требуемого количества ванадия(V) в виде V₂O₅ концентрированным раствором H₂O₂ обеспечивает значительное снижение посторонних ионов в растворах гетерополисоединений и солях на их основе. На примере кислых солей составов Cs_{3.5}H_{0.5}P_{Mo}₁₁VO₄₀, Cs_{3.5}H_{0.5}P_W₁₁VO₄₀ и Cs_{4.5}H_{0.5}Si_W₁₁VO₄₀ доказано внедрение атомов ванадия(V) в каркас гетерополианионов при сохранении целостности структуры. Выполнено исследование текстурных характеристик целевых соединений, получены термограммы, установлен фазовый состав. Продемонстрированы высокая стабильность и низкая растворимость Cs-содержащих солей в трех циклах гидротермальной обработки.

Ключевые слова: активация ванадия; гетерополисоединение; структурная стабильность; цезиевые соли; экологичный синтез; структура Кеггина

DOI: 10.31857/S0044461823110014; EDN: BLTNET

Смешанные гетерополисоединения структуры Кеггина состава K_{8-a+x}X_M_{12-x}V_xO₄₀ (K — катион, X — гетероатом, M — структурообразующий атом, a — степень окисления X) — востребованный и перспективный тип полиоксометаллатов, обладающий окислительной активностью благодаря способности приобретать электроны. Подобные ванадийсодержащие гетерополисоединения находят широкое применение в качестве катализаторов в различных областях химии, среди которых сероочистка природного газа и нефтепродуктов, получение физиологически активных веществ и фармацевтических субстанций, трансформация растительного сырья в ценные молекулы и др. Они также демонстрируют противовирусные

свойства и используются для получения функциональных материалов [1, 2].

Синтез K_{8-a+x}X_M_{12-x}V_xO₄₀ в общем виде основывается на процедуре конденсации простых анионов структурообразующих элементов в присутствии H⁺-ионов. При этом от выбора используемых предшественников в значительной степени зависит как продолжительность процесса и достигаемый состав, так и чистота итоговых соединений [3]. Методы получения K_{8-a+x}X_M_{12-x}V_xO₄₀ можно разделить на гидротермальные с применением оксидов элементов M (для соединений с x < 2) (см., например [4, 5]), синтез с использованием соответствующих солей (например, [6, 7]), а также комбинированные способы [8].

Общим этапом последних двух подходов является применение NaVO_3 в качестве источника ванадия в присутствии избытка сильной минеральной кислоты (HCl , H_2SO_4). Недостатком подобных методов является загрязнение целевых соединений катионами Na^+ и анионами вводимой кислоты, приводящее к образованию промывных вод в больших объемах.

Забота об окружающей среде стимулирует модернизацию технологий с учетом тенденций «зеленой» химии, переход на использование гетерогенных каталитических систем, преимуществом которых являются безэкстракционные методы отделения. Ключевым усовершенствованием применяемых сегодня подходов к получению $\text{K}_{8-a+x}\text{XM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ может стать переход на безотходный метод активации V^{V} , основанный на предварительной обработке V_2O_5 концентрированным раствором H_2O_2 (пероксидный метод активации).

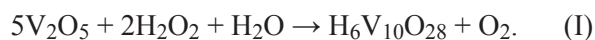
В кристаллическом состоянии $\text{K}_{8-a+x}\text{XM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ с $\text{K} = \text{H}^+$, Li^+ и Na^+ растворимы в воде и некоторых полярных органических растворителях. Потенциал их применения в качестве гетерогенных катализаторов окисления может быть расширен путем замещения H^+ -ионов крупными катионами из серии K^+ , Cs^+ , NH_4^+ или Bu_4N^+ , введение которых приводит к получению гетерополисоединений с низкой растворимостью [9]. При этом использование Cs^+ в качестве противоиона обеспечивает получение соединений с наиболее высокими величинами площади поверхности, что делает синтез цезиевых солей ванадийсодержащих гетерополисоединений актуальным направлением для исследования.

Цель работы — синтез ряда гетерогенных ванадийсодержащих соединений состава $\text{Cs}_{8.5-a}\text{H}_{0.5}\text{XM}_{11}\text{VO}_{40}$ ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$, Si^{IV} ; $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$, W^{VI}) с использованием пероксидного метода активации V^{V} .

Экспериментальная часть

Для активации ванадия пероксидным методом точную навеску V_2O_5 (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ») помещали в стеклянный стакан требуемого объема, оснащенный магнитной мешалкой и термометром, и растворяли в заданном количестве охлажденной до $4-6^\circ\text{C}$ дистиллированной H_2O (аквадистиллятор ДЭ-4М, АО «ЛЮИП»). К полученной суспензии при непрерывном перемешивании порционно добавляли 30%-ный раствор H_2O_2 (ос.ч., 8–4, ООО «СПЕКТР-ХИМ») аналогичной температуры. Введение H_2O_2 проводили при поддержании температуры суспензии ниже $10-12^\circ\text{C}$, для чего стакан опускали в емкость со льдом. После объединения реагентов полученный раствор перемешивали при

охлаждении до полного растворения взвеси и изменения его окраски на темно-красную, затем перемешивание продолжали при комнатной температуре ($T_{\text{к}}$) до полного выделения O_2 . Необходимые загрузки H_2O и H_2O_2 рассчитывали исходя из образования 0.0175 M раствора декаванадиевой кислоты $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ [уравнение (I)] и установленного нами ранее оптимального отношения $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{V}_2\text{O}_5]$, равного 15 [10].*



Получение 0.2 M раствора незамещенной гетерополикислоты состава $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ выполняли смешением раствора $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, полученного растворением MoO_3 (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ») в $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (ос.ч., $\geq 85\%$, АО «БЕКТОН»), с раствором $\text{H}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{40}$, приготовленным взаимодействием предварительно образованной по уравнению (I) кислоты $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ с H_3PO_4 (подробная методика описана в работе [10]). Концентрирование образующейся смеси обеспечивало полное растворение исходных реагентов с образованием чистого раствора без посторонних ионов.

0.1 M водный раствор гетерополикислоты состава $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ со сниженным содержанием примесных ионов получали допированием лакунарного аниона состава $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ каталитически активными атомами V^{V} в виде $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Однокактный анион готовили щелочным гидролизом $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (ч.д.а., АО «БЕКТОН») по методике [11], для чего кислоту (0.02 моль) помещали в колбу емкостью 200 мл , оснащенную магнитной мешалкой с нагревом, и растворяли в 50 мл дистиллированной H_2O при $T_{\text{к}}$ и непрерывном перемешивании. Взвесь перемешивали в течение 10 мин , после чего pH полученного раствора доводили до значения 4.8 добавлением по каплям насыщенного водного раствора NaOH (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»). Контроль за величиной pH осуществляли на pH-метре InoLab pH 730 (WTW) с использованием электрода SenTix 41 (WTW). Синтез 0.0175 M водного раствора $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ проводили по вышеописанной общей методике с использованием 0.15 моль 30%-ного раствора H_2O_2 и 0.01 моль V_2O_5 , растворенного в 114 мл дистиллированной H_2O . На заключительном этапе раствор $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ порционно добавляли к раствору лакунарного аниона при $T_{\text{к}}$. Полученную смесь перемешивали 10 мин , после чего ее pH доводили до значения ~ 2 прикапыванием по каплям 6 M

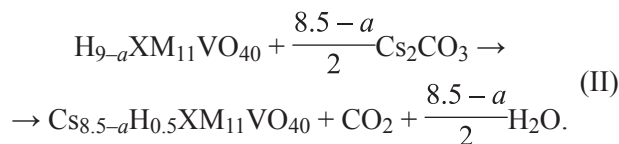
* При данной концентрации раствор $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ обладает наилучшей устойчивостью к осаждению гелеобразного $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в случае необходимости его хранения.

раствора HCl (ос.ч., 20–4, ООО «АО РЕАХИМ»). После достижения целевого pH раствор нагревали до 60°C в течение ~20 мин, затем быстро охлаждали до T_k и снова подкисляли. Процедуру повторяли несколько раз до стабилизации pH на значении 2.0 ± 0.1 , затем раствор разбавляли до объема 200 мл.

Получение 0.1 М водного раствора гетерополиокислоты состава $H_5SiW_{11}VO_{40}$ проводили по методике [12]. Одновакантный анион состава $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ получали подщелачиванием 0.04 моль незамещенной кислоты $H_4SiW_{12}O_{40}$ (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), растворенной в 100 мл дистиллированной H_2O , до значения pH 5.5–6.0 в колбе емкостью 400 мл, оснащенной магнитной мешалкой с нагревом. Для стабилизации pH раствор нагревали до 40°C, перемешивали в течение 5–10 мин, затем охлаждали до T_k и повторно доводили pH до требуемого значения с использованием насыщенного раствора NaOH. Затем приготовленный отдельно 0.0175 М раствор $H_6V_{10}O_{28}$ объемом 228 мл, полученный активацией 0.02 моль V_2O_5 с использованием 0.3 моль 30%-ного раствора H_2O_2 , прибавляли к раствору лакунарного аниона при T_k . После введения $H_6V_{10}O_{28}$ смесь перемешивали 15 мин, затем нагревали до 60°C и термостатировали в течение 10–15 мин. По истечении указанного времени раствор охлаждали до T_k , доводили его pH до значения 2.0–2.5 добавлением по каплям 6 М раствора HCl и разбавляли до объема 200 мл.

Кислые соли составов $Cs_{3.5}H_{0.5}PW_{11}VO_{40}$ и $Cs_{4.5}H_{0.5}SiW_{11}VO_{40}$ готовили путем частичного замещения H^+ -ионов в полученных гетерополиокислотах катионами Cs^+ с использованием стехиометрического количества Cs_2CO_3 (безв., 99.995%, Acros Organics) в виде 0.1 М водного раствора при температуре 40°C [уравнение (II)]. Cs_2CO_3 вводили при помощи капельной воронки со скоростью 0.75 мл·мин⁻¹, после чего взвесь перемешивали при 40°C в течение 15 ч. По истечении заданного времени осадок отделяли вакуумным фильтрованием через стеклофильтр ПОР16 (пористость 10–16 мкм), промывали несколько раз дистиллированной H_2O и сушили в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 2.5 ч. Синтез $Cs_{3.5}H_{0.5}PMo_{11}VO_{40}$ выполняли из 0.2 М раствора $H_4PMo_{11}VO_{40}$ двумя методами. По первому методу соль получали прикапыванием 0.125 М раствора Cs_2CO_3 при температуре 40°C, по второму водные растворы гетерополиокислоты и Cs_2CO_3 тех же концентраций перед смешением разбавляли в 2 раза с использованием этилового спирта (х.ч., 96 об%, ООО ТД «ХИММЕД», кат. номер ET00042500). В обоих случаях после полного введения Cs_2CO_3 взвесь перемешивали в течение 10 мин, затем нагрев отключали

и дальнейшее старение осадка проводили при T_k в течение 20 ч. По истечении заданного времени маточный раствор отделяли на роторном испарителе, осадок перетирали и сушили в сушильном шкафу при 150°C в течение 2.5 ч.



Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) регистрировали в диапазоне 4000–350 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 40 сканов на Фурье-ИК-спектрометре Cary 660 FTIR (Agilent Technologies), оснащенном приставкой НПВО GladiATR (PIKE Technologies). Рентгенограммы образцов получали при комнатной температуре с применением $Cu_{K_{\alpha 1,2}}$ -излучения в фокусирующей геометрии Брэгга-Брентано на дифрактометре TD-3700 (Tongda) в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ$ – 60° , шаг 0.02° , время накопления — 3 с. Для записи сигнала использовали позиционно-чувствительный детектор MYTHEN2 (Dectris). Фазовый анализ выполняли с привлечением баз данных ICDD PDF-2 (International Center of Diffraction Data, Powder Diffraction File) и ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Расчет модельной рентгенограммы $Cs_4PMo_{11}VO_{40} \cdot xH_2O$ (ICDD PDF-2 #00-046-0481) выполнялся с использованием структуры $K_{2.7}(H_3O)_{0.3}PMo_{12}O_{40}$ [13] путем замены ионов калия на катионы цезия по аналогии с работой [14]. Модельные рентгенограммы $Cs_4SiW_{12}O_{40}$ и $Cs_3PW_{12}O_{40}$ рассчитывали на базе структуры $K_{2.7}(H_3O)_{0.3}PMo_{12}O_{40}$ путем замены ионов калия на катионы цезия, атомов Mo на W и атомов P на Si (для $Cs_4SiW_{12}O_{40}$). Определение текстурных характеристик осуществляли на приборе ASAP-2400 (Micromeritics) при температуре $-196^\circ C$. Перед анализом образцы дегазировали до остаточного давления ~10 Па при 150°C в течение 12 ч. Термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) в интервале температур 30–600°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в потоке гелия 30 мл·мин⁻¹. Элементный анализ выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на оптико-эмиссионном спектрометре Perkin Elmer Optima 4300 DV.

Растворимость образцов исследовали в стеклянном реакторе с рубашкой на 150 мл, оснащенном магнитной мешалкой и термостатом. Гидротермальную обработку проводили при 80°C в течение 3 ч, после

чего осадки отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу 3 ч при 150°C. Структурную стабильность соединений после обработки контролировали методами ИК-НПВО и рентгенофазового анализа, тогда как их растворимость оценивали методом АЭС-ИСП по содержанию структурообразующих элементов в маточных растворах.

Обсуждение результатов

Рассмотрение лакунарных молибден- и вольфрам-содержащих гетерополисоединений как неорганических лигандов для активного переходного металла, в качестве которого выбран V^V благодаря его окислительным свойствам, с введением последнего в виде чистого раствора H₆V₁₀O₂₈ позволило получить три раствора ванадийсодержащих гетерополисоединений, различающихся составом структурообразующих атомов. Последующее введение Cs₂CO₃ в растворы привело к осаждению кислых солей состава Cs_{8.5-a}H_{0.5}XM₁₁VO₄₀, стехиометрия которых была подтверждена с использованием элементного анализа. Для каждого состава получение H₆V₁₀O₂₈ заданного объема осуществлялось отдельно, что дало возможность отработать пероксидный метод активации V^V на различных количествах V₂O₅.

Синтезированные соли ванадийсодержащих гетерополисоединений были исследованы методом азотной порометрии с целью определения их текстурных характеристик (см. таблицу). Изотермы адсорбции N₂ на полученных соединениях (рис. 1) имеют вид, характерный для макропористых материалов, и относятся к типу II по классификации IUPAC [15]. Дополнительно наблюдается слабо выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис, что позволяет предположить наличие мезопор в образцах. Использование водно-этанольного раствора приводит к увеличению площади поверхности Cs_{3.5}H_{0.5}PMo₁₁VO₄₀ почти в 2 раза по сравнению с образцом, осажденным из воды.

В массивном состоянии образцы претерпевают непрерывную потерю массы в интервале 2–4.5% при

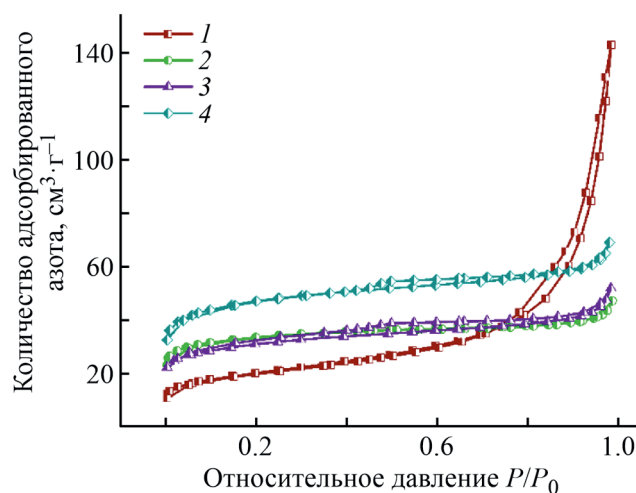


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота ванадийсодержащих гетерополисоединений: 1 — Cs_{3.5}H_{0.5}PMo₁₁VO₄₀ (H₂O), 2 — Cs_{3.5}H_{0.5}PMo₁₁VO₄₀ (этиловый спирт), 3 — Cs_{4.5}H_{0.5}SiW₁₁VO₄₀, 4 — Cs_{3.5}H_{0.5}PW₁₁VO₄₀.

нагревании от комнатной температуры до ~150°C, после чего их масса остается практически неизменной (рис. 2). Наблюдаемое на термогравиметрических кривых снижение массы образцов отражается выраженным отрицательным пиком на дифференциально-термогравиметрических кривых. Полное разложение анионов синтезированных солей происходит при температурах выше 500°C. Замена структурообразующих атомов с Mo^{VI} на W^{VI}, а также центрального атома X с Si^{IV} на P^V способствует росту термостойкости: Cs_{3.5}H_{0.5}PW₁₁VO₄₀ > Cs_{4.5}H_{0.5}SiW₁₁VO₄₀ > Cs_{3.5}H_{0.5}PMo₁₁VO₄₀.

Сопоставление ИК-профилей синтезированных солей в области «отпечатков пальцев» аниона Кеггина с имеющимися в литературе спектрами соединений схожего состава [4, 6] и их недопированных предшественников — H₃PMo₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀ и H₄SiW₁₂O₄₀ [7, 16, 17] — позволило установить, что зарегистрированные нами кривые содержат четыре выраженных пика поглощения, соответствующие асимметричным валентным колебаниям P(Si)—O_a, Mo(W)—O_d, Mo(W)—O_b—Mo(W) и Mo(W)—O_c—Mo(W) в анионе

Текстурные характеристики ванадийсодержащих гетерополисоединений

Образец	Площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Средний диаметр пор, Å
Cs _{3.5} H _{0.5} PMo ₁₁ VO ₄₀ (H ₂ O)	71	0.221	124
Cs _{3.5} H _{0.5} PMo ₁₁ VO ₄₀ (этиловый спирт)	125	0.073	23
Cs _{4.5} H _{0.5} SiW ₁₁ VO ₄₀	113	0.08	28
Cs _{3.5} H _{0.5} PW ₁₁ VO ₄₀	174	0.107	25

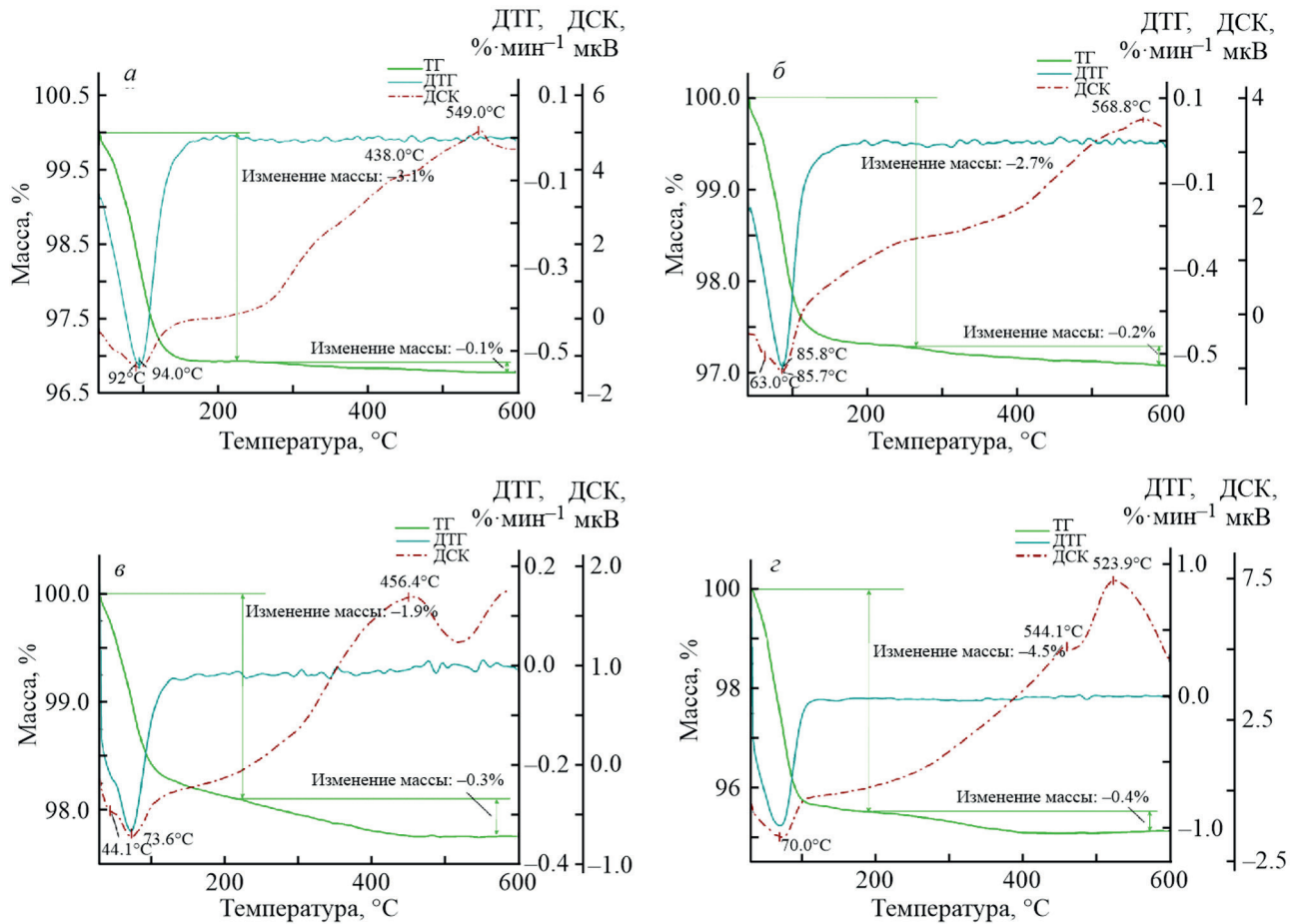


Рис. 2. Термогравиметрические (ТГ), дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) кривые и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) ванадийсодержащих гетерополисоединений: а — $\text{Cs}_{4.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}$, б — $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, в — $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}(\text{H}_2\text{O})$, г — $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (этиловый спирт).

структуры Кеггина (рис. 3). Сходство полученных спектров со спектрами недопированных гетерополисоединений в указанной области убедительно подтверждает сохранение структурной целостности анионов Кеггина в процессе допирования атомами V^{V} , а также в ходе их осаждения в виде солей. Замещение части атомов $\text{Mo}(\text{W})$ атомами ванадия приводит к расщеплению (образованию плеча) полосы, приписываемой колебанию $\text{X}-\text{O}_a-\text{M}_3$, в результате образования связей $\text{M}-\text{O}-\text{V}$. Внедрение ванадия также отражается на спектрах изменением положения валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_d)$ по сравнению с безванадиевыми кислотами. Наблюдаемые пики хорошо согласуются с описанными в литературе полосами поглощения ванадийсодержащих гетерополисоединений.

Варьирование условий синтеза солей состава $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ не оказывает влияния на фазовый состав (рис. 4, а) (в отличие от текстурных характеристик). Оба использованных метода приводят к однофазным изоструктурным образцам, все линии на рентгенограммах которых соответ-

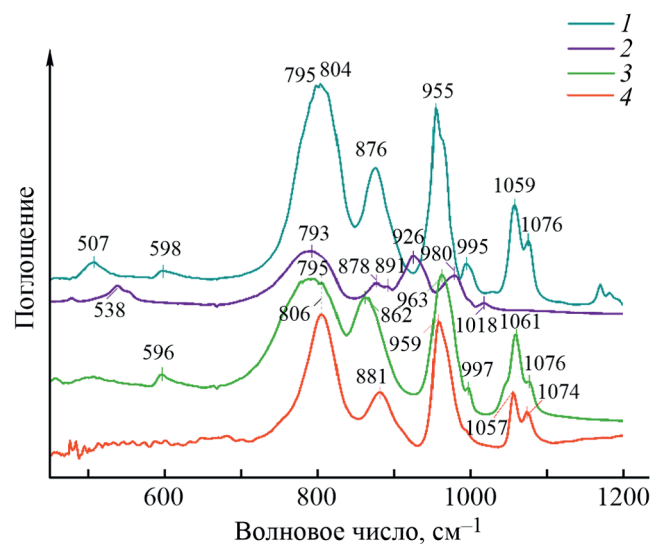


Рис. 3. Инфракрасные спектры синтезированных ванадийсодержащих гетерополисоединений в области «отпечатков пальцев» аниона Кеггина: 1 — $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, 2 — $\text{Cs}_{4.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}$, 3 — $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (этиловый спирт), 4 — $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

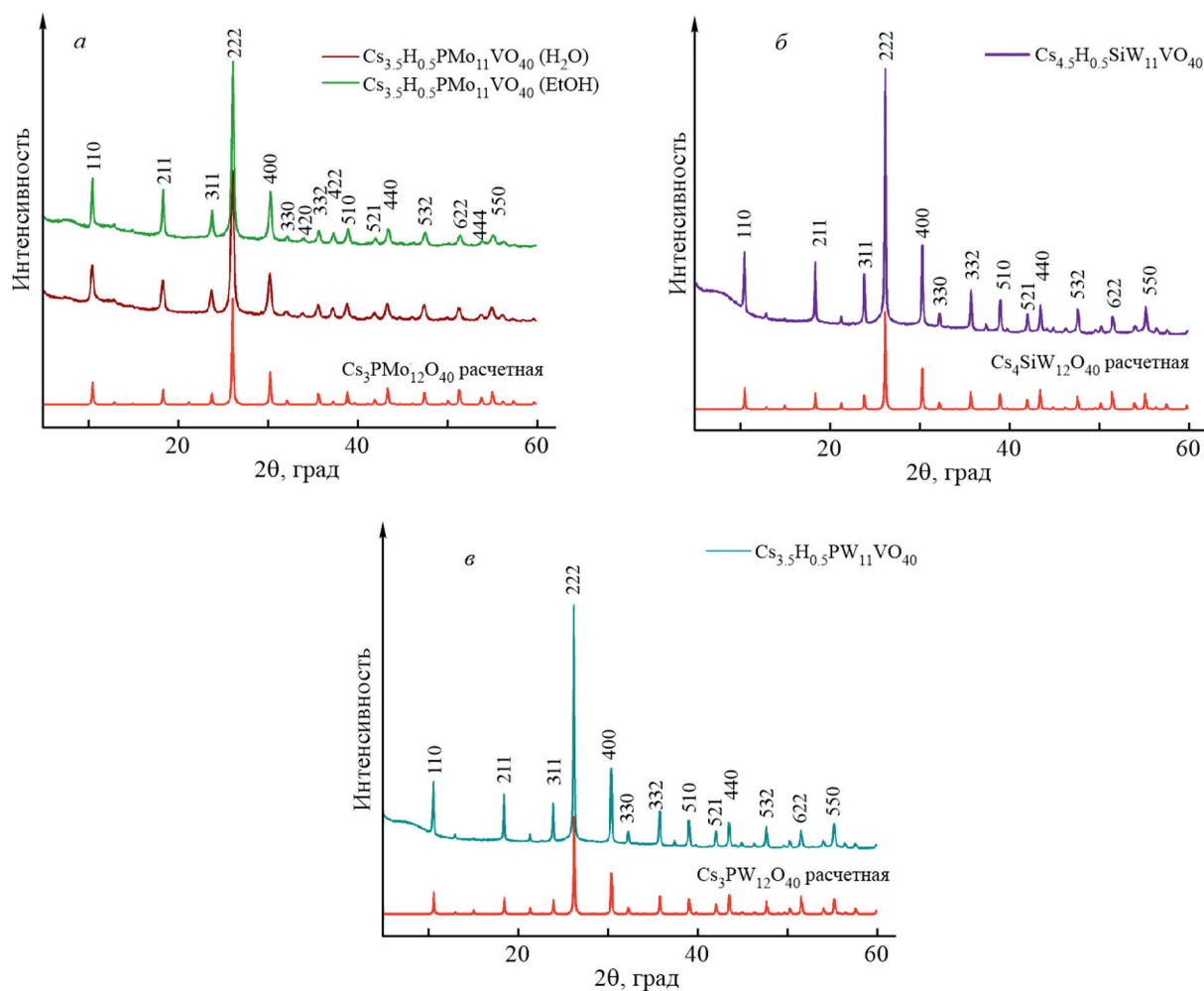


Рис. 4. Рентгенограммы образцов ванадийсодержащих гетерополисоединений: *а* — $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, *б* — $\text{Cs}_{4.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}$, *в* — $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$.

Для основных линий приведены индексы Миллера, характеризующие расположение атомных плоскостей в кристаллах.

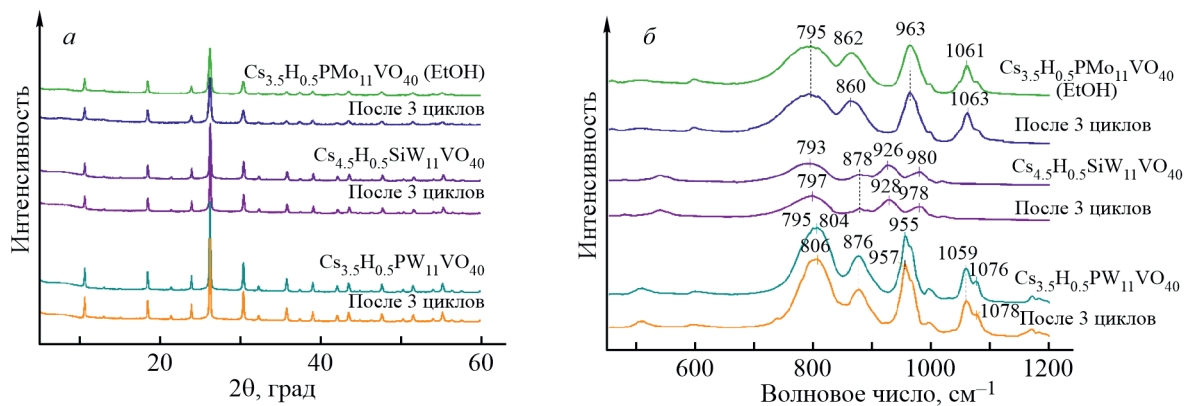


Рис. 5. Сопоставление рентгенограмм (*а*) и инфракрасных спектров (*б*) в области «отпечатков пальцев» аниона Кеггина исходных солей ванадийсодержащих гетерополисоединений и образцов после трехкратной гидротермальной обработки.

ствуют фазе $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Соли составов $\text{Cs}_{4.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}$ (рис. 4, б) и $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (рис. 4, в) также представляют собой однофазные образцы, дифракционные картины которых соответствуют структурам $\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Сохранение структурной стабильности исследуемых материалов после пребывания в реакционных условиях является важным критерием их пригодности к повторному (многоцикловоому) использованию в качестве катализаторов. Трехцикловая гидротермальная обработка полученных гетерополисоединений с анализом после каждого цикла наблюдаемых изменений на рентгенограммах и ИК-спектрах (рис. 5) показала их значительную структурную устойчивость. Растворимость соединений после каждой обработки не превышала 0.6%.

Выводы

С использованием метода допирования лакунарных анионов синтезированы три ванадийсодержащих гетерополисоединения, различающиеся составом металлного каркаса. Предварительная обработка V_2O_5 с использованием H_2O_2 позволяет полностью переводить предшественник в активную форму без использования минеральных кислот, а допирование гетерополианионов образующимся раствором обеспечивает снижение содержания примесных ионов при формировании смешанных гетерополисоединений. Замещение протонов в растворах катионами Cs^+ при соотношении 7/1 для P-содержащих и 9/1 для Si-содержащих монованадиевых гетерополикислот приводит к осаждению их кислых солей без выпадения индивидуальных фаз структурообразующих элементов. Анализ рентгенограмм и инфракрасных спектров полученных в работе соединений подтверждает образование анионов со структурой Кеггина и внедрение в них V^{V} при проведении синтеза с использованием пероксидного подхода. Переход от незамещенных монованадиевых гетерополикислот к их Cs^+ -содержащим солям вызывает увеличение термической стабильности последних, в то время как внедрение V^{V} в каркас оказывает противоположный эффект по сравнению с безванадиевыми гетерополисоединениями из-за снижения симметрии анионов Кеггина. Замена структурообразующих атомов с Mo на W, а также центрального атома с Si на P способствует росту термостойкости и увеличению площади поверхности Cs^+ солей. В ходе трехкратной гидротермальной обработки доказаны низкая растворимость в воде и высокая структурная стабильность приготовленных ванадийсодержащих гетерополисоединений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-00047 (<https://rscf.ru/en/project/22-73-00047/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Родикова Юлия Анатольевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8912-8507>
Кардаш Татьяна Юрьевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6046-3088>
Жижина Елена Георгиевна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6419-7568>

Список литературы

- [1] Woźniak Budych M. J., Staszak K., Bajek A., Pniowski F., Jastrząb R., Staszak M., Tylkowski B., Wieszczycka K. The future of polyoxometalates for biological and chemical applications // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 493. ID 215306. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215306>
- [2] Heravi M. M., Bamoharram F. F. Heteropolyacids as highly efficient and green catalysts applied in organic transformations. Elsevier, 2022. P. 141–264. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-03640-6>
- [3] Odyakov V. F., Zhizhina E. G., Rodikova Y. A., Gogin L. L. Mo-V-Phosphoric heteropoly acids and their salts: Aqueous solution preparation – challenges and perspectives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. N 22. P. 3618–3631. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500359>
- [4] Liao X., Wu D., Geng B., Lu S., Yao Y. Deep oxidative desulfurization catalyzed by $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{4-x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) using O_2 as an oxidant // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 48454–48460. <https://doi.org/10.1039/C7RA08448J>
- [5] Zhou L., Wang L., Zhang S., Yan R., Diao Y. Effect of vanadyl species in Keggin-type heteropoly catalysts in selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid // *J. Catal.* 2015. V. 329. P. 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.031>
- [6] Huang T., Tian N., Wu Q., Yan Y., Yan W. Synthesis, crystal structure and conductive mechanism of solid high-proton conductor tungstovanadosilicic heteropoly acid // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 165. P. 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.026>
- [7] Vilanculo C. B., da Silva M. J., Rodrigues A. A., Ferreira S. O., da Silva R. C. Vanadium-doped sodium phosphomolybdate salts as catalysts in the terpene

- alcohols oxidation with hydrogen peroxide // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 24072–24085.
<https://doi.org/10.1039/D1RA04191F>
- [8] Zhang J., Tang Y., Li G., Hu C. Room temperature direct oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide in the presence of vanadium-substituted heteropolymolybdates // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 278. P. 251–261.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.009>
- [9] Kozhevnikov I. V. Catalysts for fine chemical synthesis. V. 2. Catalysis by polyoxometalates. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002. P. 64.
- [10] Одяков В. Ф., Жижина Е. Г. Новый способ синтеза водных растворов Мо-V-фосфорных гетерополи-кислот // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 3. С. 409–414.
<https://www.elibrary.ru/JWITUB>
[Odyakov V. F., Zhizhina E. G. New process for preparing aqueous solutions of Mo-V-phosphoric heteropoly acids // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. N 3. P. 361–367.
<https://doi.org/10.1134/S003602360903005X>].
- [11] Domaille P. J., Hervéa G., Téazéa A. Vanadium(V) substituted dodecatungstophosphates // Inorg. Synth. 1990. V. 27. P. 96–104.
<https://doi.org/10.1002/9780470132586.ch17>
- [12] Téazéa A., Hervéa G., Finke R. G., Lyon D. K. α -, β -, and γ -Dodecatungstosilicic acids: Isomers and related lacunary compounds // Inorg. Synth. 1990. V. 27. P. 85–96.
<https://doi.org/10.1002/9780470132586.ch16>
- [13] Boeyens J. C. A., McDougal G. J., Smit J. van R. Crystallographic study of the ammonium/potassium 12-molybdophosphate ion-exchange system // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. N 2. P. 191–199. ICSD #210.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90095-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90095-5)
- [14] Berndt S., Herein D., Zemlin F., Beckmann E., Weinberg G., Schütze J., Mestl G., Schlögl R. A new unifying structural model of heteropolymolybdate salts: Microstructure and thermal stability of a series of molecular oxides // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1998. V. 102. N 5. P. 763–774.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19981020510>
- [15] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Oliver J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. N 9–10. P. 1051–1069.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [16] da Silva M. J., Rodrigues A. A., Gonçalves Lopes N. P. Cesium heteropolyacid salts: Synthesis, characterization and activity of the solid and versatile heterogeneous catalysts // Chemistry. 2023. V. 5. N 1. P. 662–690. <https://doi.org/10.3390/chemistry5010047>
- [17] Biela'nski A., Datka J., Gil B., Malecka-Luba'nska A., Micek-Ilnicka A. FTIR study of hydration of dodecatungstosilicic acid // Catal. Lett. 1999. V. 57. P. 61–64.
<https://doi.org/10.1023/A:1019070810045>
-