

УДК 546.772; 543.429.23; 535.372

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА СОЛЕЙ $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ И НАНЕСЕНИЕ ЕГО НА ПЭТ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. П. А. Абрамов¹, *, Н. Б. Компаньков¹, В. С. Суляева¹, М. Н. Соколов¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: abramov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Рассмотрены аспекты получения $(Bu_4N)_3[H_3V_{10}O_{28}]$ (I) и $Na_6[V_{10}O_{28}] \cdot 18H_2O$ (II) из одной реакционной смеси. Оптимизирована методика синтеза I. В результате взаимодействия I и HSO_3CF_3 в диметилсульфоксиде получен комплекс $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ (III). Показана возможность использования III для получения каталитически активных материалов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Ключевые слова: декаванадат, кристаллическая структура, спектры ЯМР ^{51}V .

DOI: 10.31857/S0132344X24120017, **EDN:** LMIEVQ

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta), как правило, в высшей степени окисления, в которых в координационной сфере металла находятся оксидные или гидроксидные лиганды [1]. Первоначально эта область неорганической химии вызвала интерес благодаря способности таких соединений катализировать целый ряд кислотно-основных и окислительно-восстановительных превращений [2, 3]. Полиоксометаллаты используются в аналитической химии (для обнаружения некоторых металлов, таких как Ti, Zr, Ce, Nb, Hf [1, 4], неметаллов — P, As, Si, Ge [5], а также протеинов, алкалоидов и пуринов [6–8]). Кроме того, для некоторых гетерополивольфраматов были обнаружены противоопухолевые и противовирусные свойства [9, 10]. Некоторые ПОМ можно использовать как антипирены для древесины и пластмасс [11, 12]. С фундаментальной точки зрения изучение процессов формирования ПОМ может пролить свет на такие сложные процессы как “самосборка” полиядерных соединений, в том числе наноразмерных [13–15]. Полиоксометаллаты способны выступать в качестве полидентатных лигандов по отношению к различным ионам металлов, включая актиноиды [16–20]. Координация ПОМ к различным атомам может привести к образованию новых, иерархически организованных полиядерных соединений,

с широким набором потенциально важных для практики свойств. Существуют примеры успешного сочетания полиоксометаллатов с некоторыми известными каталитическими системами, в результате чего обеспечивается синергетический эффект [21–23].

Химия полиоксованадатов активно развивается в последнее время [24–31]. При этом очень важно контролировать процесс получения целевых соединений, особенно с использованием методов самосборки из индивидуальных компонентов в растворе. Для этого нами был предложен гибридный метод на основе комбинации высокоэффективная жидкостная хроматография и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, который апробирован на примере смесей $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$ и $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$ [32]. С помощью этого метода удалось изучить реакции, индуцируемые переносом протона, например с $[H_3V_{10}O_{28}]^{6-}$ на $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ [33]. Данная работа посвящена некоторым аспектам синтеза и реакционной способности солей декаванадата $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтезов использовали следующие реактивы $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а., ООО “Химкрафт”), Bu_4NBr (ч.д.а., ООО “Chemical line”), HSO_3CF_3 (99.9%, ООО “ДАЛХИМ”).

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (I) и $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (II). В стакан объемом 500 мл помещали 100 мл воды и 10 г $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученную смесь довели до кипения при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. После полного растворения метаванадата натрия раствор охлаждали до комнатной температуры и его pH понижали до 4 с помощью 1 М раствора HCl ; при этом кислоту следует добавлять медленно, чтобы исключить выпадение осадка оксида ванадия. Раствор постепенно изменил цвет с бесцветного на оранжево-красный. На этой стадии при перемешивании добавляли 7 г бромистого тетрабутиламмония, что привело к образованию осадка I светло-оранжевого цвета. Полученный осадок отфильтровывали под вакуумом, быстро промывали ледяной водой (чтобы избежать его растворения) и высушивали в вакууме. Выход I 3.0 г (25% в расчете на Bu_4NBr).

Фильтрат после отделения I выдерживали при 5°C в течение 24 ч. При этом закристаллизовался продукт II в виде крупных оранжевых кристаллов, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе. При стоянии на воздухе кристаллы постепенно теряют прозрачность и рассыпаются. Выход “свежих” кристаллов 4.2 г (46% в расчете на исходный метаванадат натрия). За 12 ч на воздухе образец теряет 14% по массе, что

соответствует образованию $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в качестве конечного продукта.

ИК-спектр I (KBr; ν , см^{-1}): 3299 ср, 3002 сл, 2959 с, 2934 с, 2875 с, 1640 с, 1485 с, 1467с, 1378 ср, 1153 сл, 1108 сл, 1063 сл, 988 о.с, 972(о.с, 883 ср, 844 с, 809 с, 770 с, 719 ср, 603 с, 548 ср, 510 ср, 486 ср, 459 ср, 442 ср.

Найдено, %: C 34.2; H 6.6; N 2.5.

Для $\text{C}_{48}\text{H}_{111}\text{N}_3\text{O}_{28}\text{V}_{10}$ (I)

вычислено, %: C 34.2; H 6.6; N 2.5.

Фазовая чистота I определена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 1).

ИК-спектр II (KBr; ν , см^{-1}): 3562 о.с, 3513 о.с, 3469 о.с, 3415 о.с, 1675 ср, 1639 с, 1623 с, 1600 ср, 997 с, 980 с, 954 о.с, 841 с., 819 с, 745 с, 624 с, 585 с, 454 с, 408 с. Найдено, %: H 1.2. Для $\text{H}_{14}\text{Na}_6\text{O}_{35}\text{V}_{10}$ (II) вычислено, %: H 1.2.

Синтез $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (III). Навеску 05 г $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ растворяли в 20 мл диметилсульфоксида при перемешивании на магнитной мешалке. К полученному раствору добавляли 50 мкл безводной HSO_3CF_3 . Наблюдали постепенное обесцвечивание раствора и образование желто-зеленых кристаллов. Спустя 24 ч кристаллы отфильтровывали, быстро промывали эфиром и сушили на воздухе. Выход 98%.

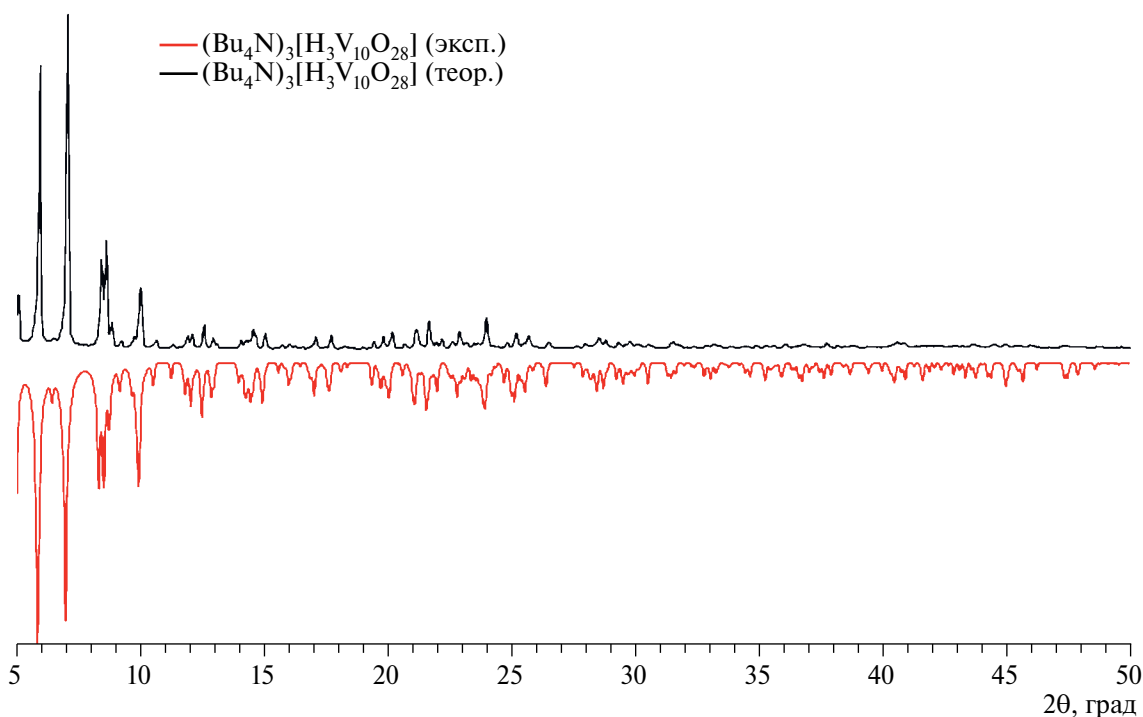


Рис. 1. Сравнение экспериментальных данных РФА (298 К) и расчетных, полученных из данных РСА (150 К) для комплекса I.

Фазовая чистота продукта подтверждена методом РФА (рис. 2). При стоянии на воздухе кристаллы комплекса III постепенно покрываются слоем пентоксида ванадия.

ИК-спектр (KBr; ν , см^{-1}): 3013 с, 2987 ср, 2924 с, 2908 ср, 1437 с, 1412 с, 1323 с, 1305 с, 1279 о.с, 1263 о.с, 1223 о.с, 1156 о.с, 1029 о.с, 999 о.с, 960 о.с, 938 о.с, 906 о.с, 884 о.с, 756 ср, 728 ср, 718 ср, 683 сл, 629 о.с, 570 с, 558 сл, 519 с, 509 о.с, 486 о.с, 435 с, 425 ср.

Функционализация ПЭТ-носителя (полиэтилентерефталат). В качестве источника ПЭТ-носителя была использована бутылка из-под негазированной воды DIO (ООО “Диоген”). Корпус бутылки был измельчен на пластинки около 5×5 мм, которые дальше помещали в колбу на 250 мл с концентрированной азотной кислотой. Эту смесь перемешивали при 100°C в течении 3 ч. Полученный материал отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали 2×500 мл воды и высушивали в вакууме.

Навеску 50 мг $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ растворяли при перемешивании в 50 мл сухого ацетона, затем в полученный раствор добавляли 1 г гидролизованного ПЭТ. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч, после чего композит (V@PET) отфильтровывали на стеклянном

пористом фильтре, промывали 50 мл сухого ацетона и высушивали на воздухе.

Каталитические испытания. Жидкофазные реакции каталитического окисления проводили в стеклянных термостатированных реакторах при постоянном перемешивании (500 об/мин). Типичные условия окисления алкенов или циклогексанола следующие: катализатор 33 мг, субстрат 0.1 ммоль, окислитель 0.1 ммоль H_2O_2 или 1 атм O_2 , растворитель — ацетонитрил 1 мл, 70°C (циклогексанол) или 50°C (алкены). Окисление циклогексанола (0.5 мл) в условиях без органического растворителя проводили при 70°C в присутствии 200 мг катализатора. Реакции с H_2O_2 начинались с добавления окислителя к раствору, содержащему растворитель, субстрат, катализатор и внутренний стандарт. При окислении молекулярным кислородом субстрат добавляли к предварительно продутой кислородом смеси, содержащей катализатор, внутренний стандарт и растворитель. Пробы объемом 0.5 мкл отбирали из реактора через тefлоновую прокладку шприцем через определенные промежутки времени и анализировали методом ГЖХ с применением внутреннего стандарта (Agilent 7820A, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB-5MS $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$). Каждый эксперимент

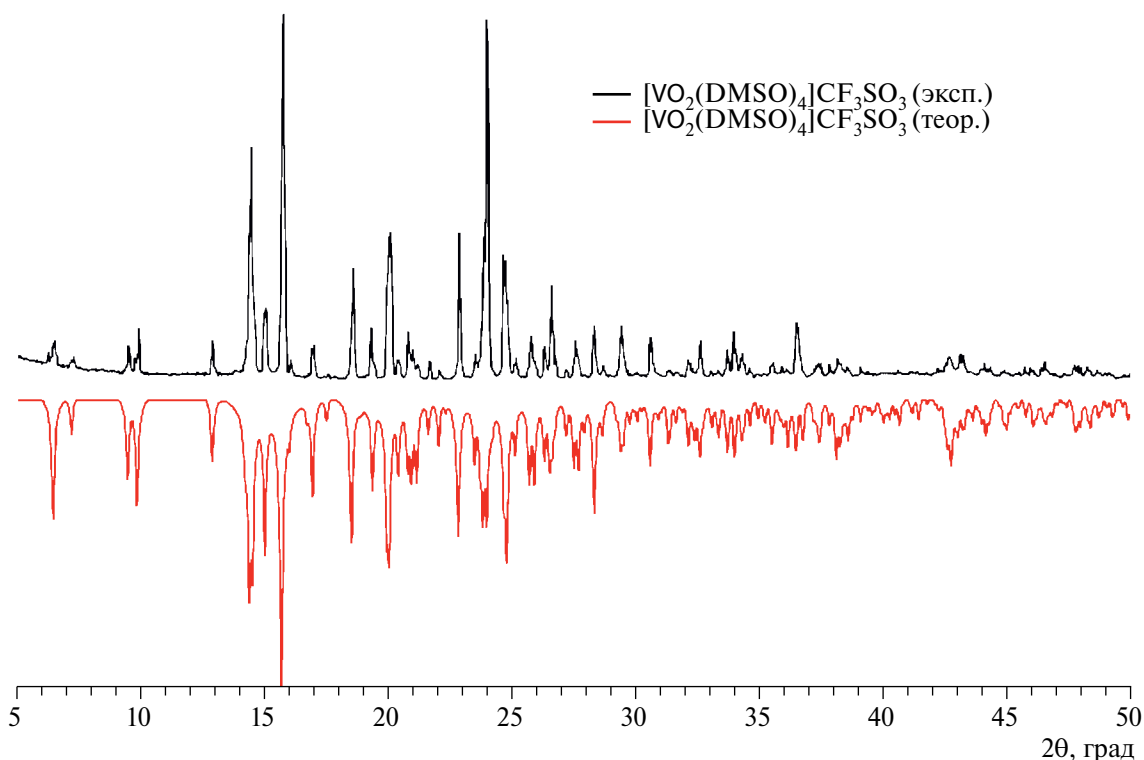


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных РФА (298 К) и расчетных, полученных из данных РСА (150 К) для комплекса III.

воспроизводили по 2–3 раза. Идентификацию продуктов реакции проводили методом хромато-масс-спектрометрии (хроматограф Agilent 7000B, оснащенный квадрупольным масс-селективным детектором Agilent 7000 и кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms 30 м × 0.25 мм).

РСА монокристаллов соединений I–III проведен в ЦКП ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником $\text{I}\mu\text{S3.0}$ (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, фокусирующие зеркала Монтея). Кристаллическая структура решена с помощью SHELXT [34] и уточнена с использованием алгоритмов SHELXL [35] с графическим интерфейсом ShelXle [36]. Параметры атомного смещения для неводородных атомов уточнены анизотропно. Атомы водорода расположены геометрически и уточнены в модели “наездника”.

^{51}V ЯМР-спектры регистрировали при 298 К на спектрометре Bruker Avance 500 с использованием раствора NaVO_3 в D_2O в качестве внутреннего стандарта.

Полученный композит V@PET был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Морфологию поверхности образца исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6700F при ускоряющем напряжении 15 кВ. Элементный состав и картирование элементов по площади сканирования $44.8 \times 59.6 \text{ м}^2$ проводили методом энергодисперсионной спектроскопии с использованием Bruker Quantax 200 с детектором X-Flash 6–60 (энергетическое разрешение <129 эВ) при увеличении 2000.

Энергодисперсионные спектры анализировали с помощью программы Esprit 2.1 с коррекцией P/B-ZAF с учетом фона, атомного номера, поглощения и вторичной флуоресценции. Перед измерениями на поверхность образца наносился проводящий слой золота (~5 нм) для уменьшения эффекта его зарядки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Декаванадат-анион $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (рис. 3) является популярным строительным блоком для получения комплексов с различными физико-химическими свойствами. Основным методом генерации этого аниона в водном растворе является подкисление раствора ортованадата натрия с последующим выделением различных солей, например $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (по Клемпереру) с помощью добавления бромид тетрабутиламмония [37]. Кроме того, в работе [38] использовался метаванадат натрия, однако вывод об образовании декаванадата был сделан лишь на основе ЯМР на ядрах ^{51}V . В методике Клемперера обращают на себя внимание следующие моменты: 1) на 15 г исходного ортованадата используется 60 г Bu_4NBr , 2) ничего не сообщается об образовании оксида ванадия (который уже не растворяется) при быстром подкислении раствора, 3) $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ растворим в воде, поэтому промывание его водой при выделении существенно влияет на выход.

В данной работе в качестве исходного комплекса ванадия был использован дигидрат метаванадата натрия $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его растворение в воде происходит заметно труднее по сравнению

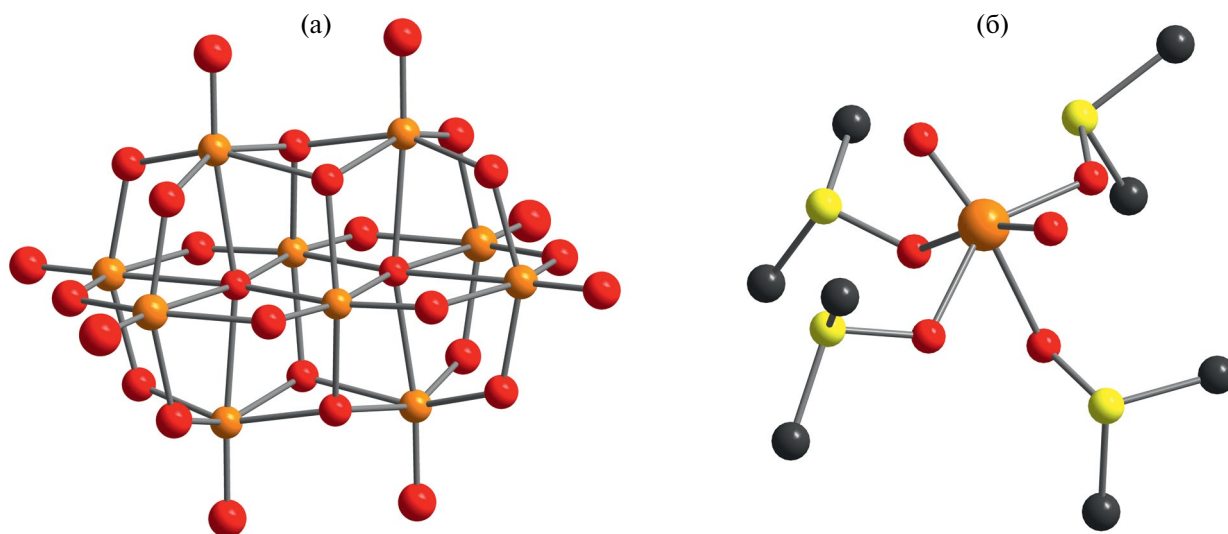


Рис. 3. Строение аниона $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (а) и катиона $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4]^+$ (б). Шаростержневые модели, атомы водорода метильных групп не показаны для ясности.

с ортованадатом и требует существенного нагревания. Подкислять полученный раствор необходимо после его охлаждения до комнатной температуры и с использованием очень разбавленной кислоты. В нашей методике используется 1 М HCl, которую добавляли по каплям до pH 4, чтобы избежать выпадения красного осадка оксида ванадия. Эти процедуры позволяют количественно перевести весь имеющийся в растворе ванадат в декаванадат $[V_{10}O_{28}]^{6-}$. Осаждение декаванадата с помощью тетрабутиламмония проводили путем добавления твердого Bu_4NBr в полученный раствор декаванадата при перемешивании. В отличие от гетерополианионов металлов 6-й группы [1], тетрабутиламмонийная соль декаванадата растворяется в воде, поэтому промывать выделенный на фильтре осадок водой по возможности не рекомендуется.

Из оставшегося после отделения $(Bu_4N)_3[H_3V_{10}O_{28}]$ (I) фильтрата выделена натриевая соль $Na_6[V_{10}O_{28}] \cdot 18H_2O$ (II). С помощью РСА были определены параметры элементарной ячейки для монокристалла II. Комплекс кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P\bar{1}$) с параметрами: $a = 8.5373(3)$, $b = 10.8283(3)$, $c = 11.6288(3)$ Å, $\alpha = 105.494(2)^\circ$, $\beta = 99.423(2)^\circ$, $\gamma = 101.250(2)^\circ$. Это согласуется с литературными данными [39]. После выделения кристаллического продукта маточный раствор еще окрашен, что говорит о возможности выделения новых порций декаванадата. Кристаллы II очень быстро теряют часть кристаллизационной воды и превращаются в мелкокристаллический оранжевый порошок, который, скорее всего, является $Na_6[V_{10}O_{28}] \cdot 7H_2O$ с неизвестной структурой [40].

Соединение I можно использовать для синтеза комплекса III. В литературе описано получение III при нагревании V_2O_5 с HSO_3CF_3 в DMSO [41]. В данной работе к раствору комплекса I в диметилсульфоксиде добавляли HSO_3CF_3 с последующей кристаллизацией. С помощью РСА были определены параметры элементарной ячейки для монокристалла III. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$) с параметрами: $a = 13.6675(3)$, $b = 6.3905(1)$, $c = 24.5122(4)$ Å, $\beta = 92.136(1)^\circ$. Это согласуется с литературными данными [41]. Строение $[VO_2(DMSO)_4]^+$ показано на рис. 3. Скорость реакции между I и HSO_3CF_3 в DMSO зависит от количества добавленной кислоты. Вполне возможно, что в реакционной смеси могут присутствовать продукты неполного разрушения декаванадата при использовании недостатка кислоты, кроме того,

может происходить образование $[VO(DMSO)_5](CF_3SO_3)_2$ за счет восстановления ванадия. Кристаллы III неустойчивы на воздухе при наличии следов влаги. Перссон и соавторы [41] изучали поведение $[VO_2(DMSO)_4](CF_3SO_3)$ в растворе DMSO с помощью EXAFS и широкоугольного рассеяния рентгеновского излучения (LAXS). Было показано, что он неустойчив и разрушается в растворе. В данной работе были записаны ^{51}V ЯМР-спектры комплекса III в CD_3CN , $(CD_3)_2CO$, $(CD_3)_2SO$ и D_2O (рис. 4). В органических растворителях наблюдается единичный сигнал при -486 м.д. на фоне медленного образования оксида ванадия. Постепенно появляются дополнительные сигналы при -499 и -528 м.д. В D_2O комплекс III демонстрирует основной сигнал при -539.6 м.д. и дополнительные сигналы при -421.6 , -509 и -529 м.д., что связано с процессами акватации и образования поливанадатов. Для сравнения в ^{51}V ЯМР-спектре комплекса — в CD_3CN наблюдаются сигналы при -420 , -497 и -512 м.д. Схожесть этих спектров указывает на вероятное образование $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ в водном растворе комплекса III.

В настоящее время большое внимание уделяется процессу нанесения каталитически активных добавок на ПЭТ и изучению каталитической активности таких материалов. Использование ПЭТ в качестве компонента новых типов композитных материалов является одним из вариантов переработки пластиковых бутылок. В России такие исследования активно ведутся в Томском политехническом университете в группе проф. П.С. Постникова [42–48]. В данной работе авторы использовали ПЭТ бутылку из-под питьевой воды производства ООО “Диоген” для создания носителя для сорбции комплекса III из раствора. Поскольку наибольшую устойчивость относительно образования оксида ванадия показали растворы III в ацетоне, именно система III–ацетон–гидролизированный ПЭТ была выбрана для получения композита V@PET.

Морфология поверхности образца такого композита представлена достаточно плоской поверхностью с равномерно распределенными на ней частицами (рис. 5а). Для выявления распределения элементов по площади было проведено ЭДС-сканирование по элементному составу образца. Изображения ЭДС-картирования образца (рис. 5б) показывают островковое распределение оксида ванадия на поверхности гидролизованного ПЭТ. На рис. 5в представлен энергодисперсионный спектр образца, который демонстрирует содержание в образце V, O и C, а также Au — проводящего слоя, нанесенного перед съемкой.

a

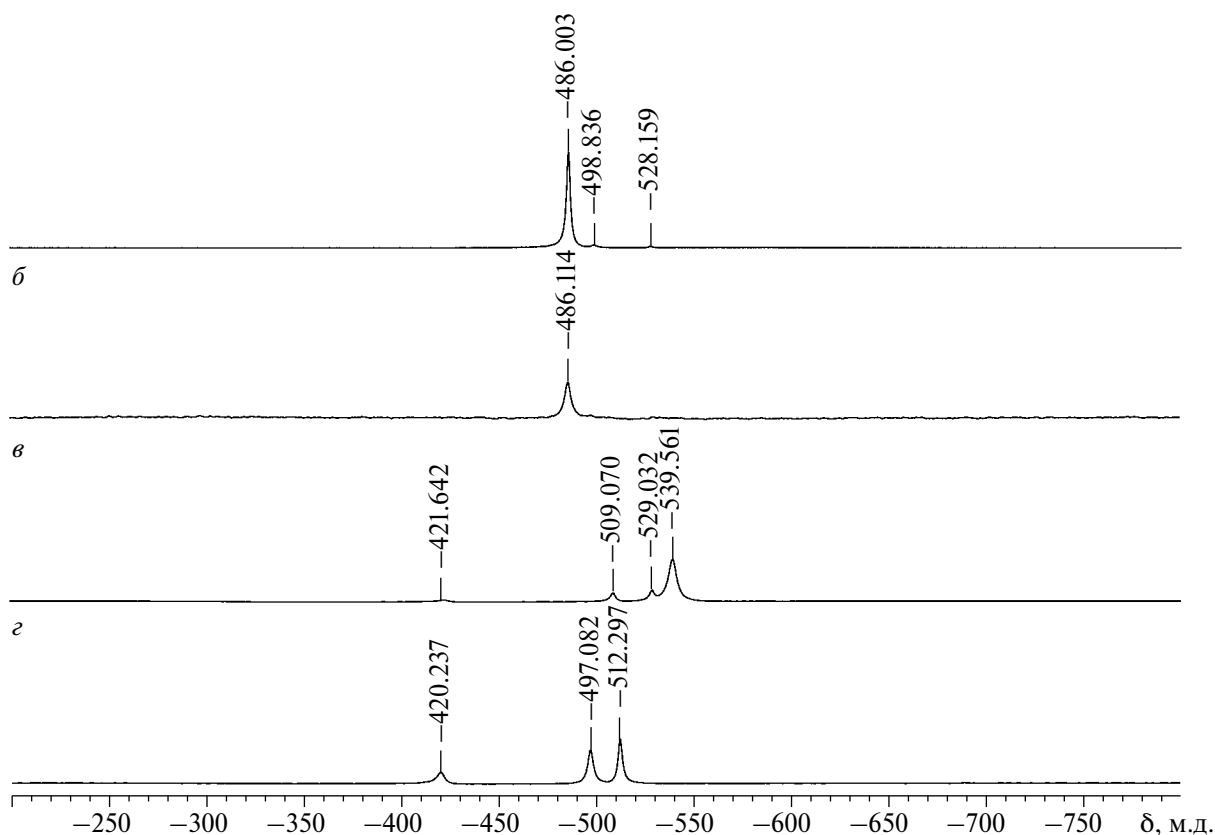


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{51}V растворов III (298 K) в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (a), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (б), D_2O (в). Спектр комплекса I в CD_3CN (г).

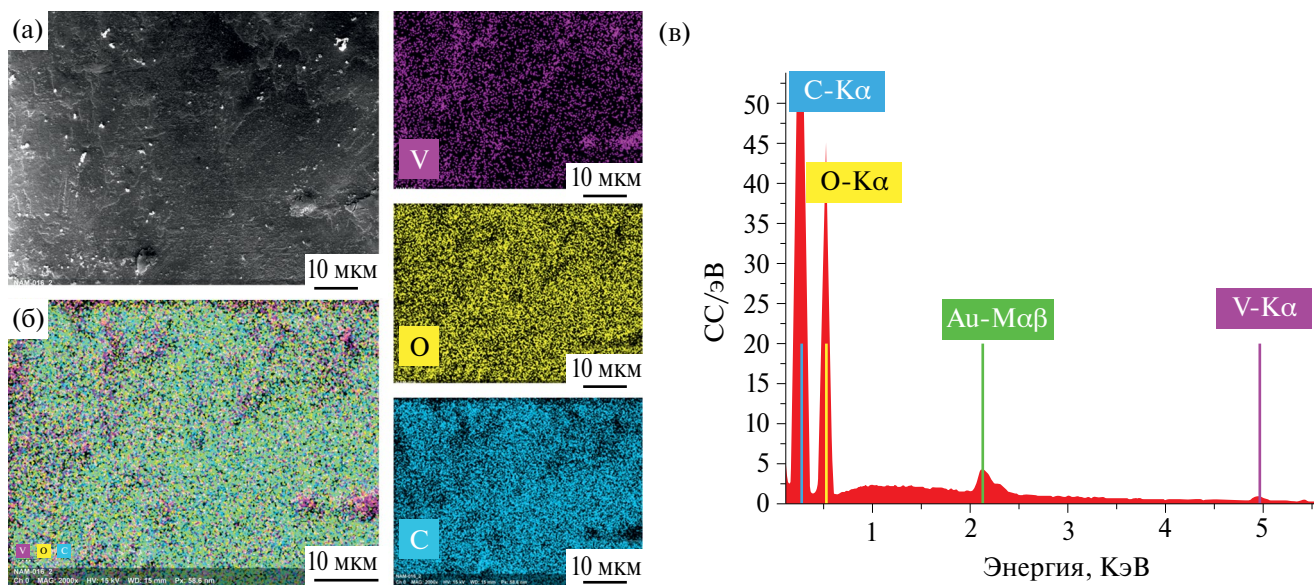
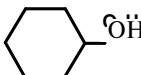
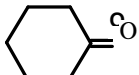
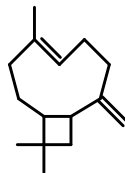
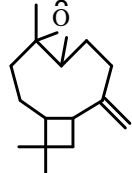
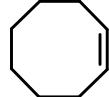
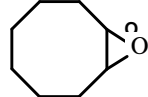


Рис. 5. СЭМ-изображение образца (a), EDX-картирование ванадия, кислорода и углерода и их совместное изображение (б) и энергодисперсионный спектр (в).

Таблица 1. Окисление циклогексанола, кариофиллена и циклооктена в присутствии V@PET*

Тип эксперимента	Окислитель	Растворитель	Время, ч	Конверсия субстрата, %		Выход продукта, %	
1	H ₂ O ₂	CH ₃ CN	1		16		14.5
2	O ₂	CH ₃ CN	3		6.5		6
3	O ₂	Без растворителя	6		15		13
4	O ₂	CH ₃ CN	1,5		12,5		12
5	O ₂	CH ₃ CN	2		7		Следы

* Условия реакции: 33 мг V@PET, 0.1 М субстрат, 0.1 М H₂O₂ (35% аq.) или 1 атм O₂, 1 мл CH₃CN, 70°C; для эксперимента 3: 200 мг V@PET, 0.5 мл циклогексанол, 1 атм O₂, 70°C; для 4 и 5: 50°C.

Ванадий-содержащие катализаторы известны своей активностью в реакциях селективного окисления [49–57]. Каталитические свойства V@PET были протестированы в реакциях жидкофазного окисления спиртов (циклогексанол) и алкенов (кариофиллен, циклооктен) водным пероксидом водорода или молекулярным кислородом, результаты представлены в табл. 1.

Оказалось, что V@PET наиболее активен при использовании водного пероксида водорода в качестве окислителя (табл. 1, строка 1), зато при окислении молекулярным O₂ при более высокой концентрации субстрата (в условиях без растворителя) достигается большая конверсия (табл. 1, строки 2 и 3). Однако в таких условиях (водный H₂O₂ как окислитель или полярный циклогексанол в качестве реакционной среды) происходит вымывание активного ванадия из твердой матрицы в раствор. Это подтверждено методом ⁵¹V ЯМР-спектроскопии. Относительно алкенов материал V@PET проявил несколько большую активность в окислении природного терпена кариофиллена в соответствующий эпоксид с высокой селективностью (табл. 1, строка 4), в то время как циклооктен в таких же условиях превращался в продукты аллильного окисления, а не в эпоксид (табл. 1, строка 5). по данным ⁵¹V ЯМР-спектроскопии вымывания ванадия в раствор не наблюдается.

Таким образом, в данной работе оптимизирована методика получения декаванадата (Bu₄N)₃[H₃V₁₀O₂₈]. Показано, что дополнительные количества декаванадата можно выделить

в виде Na₆[V₁₀O₂₈] · 18H₂O. Впервые осуществлено превращение (Bu₄N)₃[H₃V₁₀O₂₈] в [VO₂(DMSO)₄](CF₃SO₃) при обработке HSO₃CF₃ в растворе диметилсульфоксида. Получены композиты V@PET при сорбции [VO₂(DMSO)₄](CF₃SO₃) поверхностью гидролизованного ПЭТ. Каталитические тесты этого композита показали низкую активность, вероятно, из-за агрегации ванадиевых центров на поверхности носителя и их частичной блокировки.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают огромную благодарность Н.В. Максимчук (ИК СО РАН) за проведение каталитических исследований и М.А. Нартовой — за помощь в экспериментальной работе. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации и ЦКП ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
<https://www.springer.com/gp/book/9783662120064> (accessed September 21, 2017)
2. Kozhevnikov I.V. // Polyoxometal. Mol. Sci. 2003. V. 98. P. 351.
3. Kozhevnikov I., Kloetstra K., Sinnema A. et al. // J. Mol. Catal. A. 1996. V. 114. № 1–3. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00328-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00328-7)

4. Johnson H.N., Kirkbright G.F., Whitehouse R.J. // *Anal. Chem.* 1973. V. 45. № 9. P. 1603.
<https://doi.org/10.1021/ac60331a032>
5. Dubovik D.B., Tikhomirova T.I., Ivanov A.V. et al. // *J. Anal. Chem.* 2003. V. 58. P. 802.
<https://doi.org/10.1023/A:1025672831189>
6. Negrin A. // *Clin. Chem.* 1969. V. 15. № 9. P. 829.
<https://doi.org/10.1093/clinchem/15.9.829>
7. Scott J.E. // *J. Histochem. Cytochem.* 1971. V. 19. № 11. P. 689.
<https://doi.org/10.1177/19.11.689>
8. Sternberg M.Z. // *Biotechnol. Bioeng.* 1970. V. 12. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/bit.260120102>
9. Yamase T. // *Mol. Eng.* 1993. V. 3. № 1–3. P. 241.
<https://doi.org/10.1007/BF00999636>
10. Raza R., Matin A., Sarwar S. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 47. P. 14329.
<https://doi.org/10.1039/c2dt31784b>
11. Moore F.W., Tsigdinos G.A. // *J. Less Common Met.* 1977. V. 54. № 1. P. 297.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90151-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90151-5)
12. Tsigdinos G.A. // *Top. Curr. Chem.* 1978. p. 14.
<https://doi.org/10.1007/BFb0047026>
13. Miras H.N., Cooper G.J.T., Long D.-L. et al. // *Science.* 2010. V. 327. № 5961. P. 72.
<https://doi.org/10.1126/science.1181735>
14. Christie L.G., Surman A.J., Scullion R.A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 41. P. 12741.
<https://doi.org/10.1002/anie.201606005>
15. Müller A., Kögerler P., Dress A.W.M.W.M. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 222. № 1. P. 193.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00391-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00391-5)
16. Lian X.-K., Chen H.-B., Lin Y.-D. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 497. P. 215440.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215440>
17. Lv W., Han S.-D., Li X.-Y. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 495. P. 215376.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215376>
18. Granadeiro C.M., Julião D., Ribeiro S.O. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 476. P. 214914.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214914>
19. Zhang H., Li A., Li K. et al. // *Nature.* 2023. V. 616. № 7957. P. 482.
<https://doi.org/10.1038/s41586-023-05840-z>
20. Nyman M., Deblonde G. // *Nature.* 2023. V. 616. № 7957. P. 438.
<https://doi.org/10.1038/d415860023001019-8>
21. Liu C., Zhang Z., Liu W. et al. // *Green Energy Environ.* 2017. V. 2. № 4. P. 436.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.12.003>
22. Cai X., Xu Q., Tu G. et al. // *Front. Chem.* 2019. V. 7:42.? <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00042>
23. Song J., Luo Z., Britt D.K. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 42. P. 16839.
<https://doi.org/10.1021/ja203695h>
24. Monakhov K.Y., Bensch W., Kögerler P. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 23.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00531K>
25. Wendt M., Warzok U., Näther C. et al. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 4. P. 2684.
<https://doi.org/10.1039/C5SC04571A>
26. Ma P., Hu F., Wang J. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 378. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2018.02.010>
27. Aureliano M., Gumerova N.I., Sciortino G. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 447. P. 214143.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214143>
28. Wang J., Liu X., Du Z. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 23. P. 7871.
<https://doi.org/10.1039/D1DT00494H>
29. Li J., Zhang D., Chi Y. et al. // *Polyoxometalates.* 2022. V. 1. № 2. P. 9140012.
<https://doi.org/10.26599/POM.2022.9140012>
30. Anjass M., Lowe G.A., Streb C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 14. P. 7522.
<https://doi.org/10.1002/anie.202010577>
31. Fraqueza G., Aureliano M. // *BiTaP MDPI.* 2022, p. 8
<https://doi.org/10.3390/BiTaP-12844>
32. Shuvaeva O. V., Zhdanov A.A., Romanova T.E. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 11. P. 3541.
<https://doi.org/10.1039/C6DT04843A>
33. Volchek V. V., Kompankov N.B., Sokolov M.N. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. № 23. P. 8368.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238368>
34. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
35. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
36. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
37. Klemperer W.G. // *Inorg. Synth.* 1990. p. 74.
<https://doi.org/10.1002/9780470132586.ch15>
38. Domaille P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 25. P. 7677.
<https://doi.org/10.1021/ja00337a004>
39. Durif A., Averbuch-Pouchot M.T., Guitel J.C. // *Acta Crystallogr. B.* 1980. V. 36. № 3. P. 680.
<https://doi.org/10.1107/S0567740880004116>
40. Bošnjaković-Pavlović N., Prévost J., Spasojević-de Biré A. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 9. P. 3778.
<https://doi.org/10.1021/cg200236d>
41. Krakowiak J., Lundberg D., Persson I. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 18. P. 9598.
<https://doi.org/10.1021/ic300202f>

42. Guselnikova O., Svanda J., Postnikov P. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2017. V. 4. № 5. <https://doi.org/10.1002/admi.201600886>
43. Guselnikova O., Elashnikov R., Postnikov P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 43. P. 37461. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06840>
44. Guselnikova O., Barras A., Addad A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 240. P. 116627. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116627>
45. Guselnikova O., Semyonov O., Kirgina M. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 2. P. 107105. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107105>
46. Semyonov O., Chaemchuen S., Ivanov A. et al. // Appl. Mater. Today. 2021. V. 22. P. 100910. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100910>
47. Kogolev D., Semyonov O., Metalnikova N. et al. // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. № 3. P. 1108. <https://doi.org/10.1039/D2TA08127J>
48. Guselnikova O., Semyonov O., Sviridova E. et al. // Chem. Soc. Rev. 2023. V. 52. № 14. P. 4755. <https://doi.org/10.1039/D2CS00689H>
49. Licini G., Conte V., Coletti A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 19–20. P. 2345. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.004>
50. Langeslay R.R., Kaphan D.M., Marshall C.L. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 4. P. 2128. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00245>
51. Maksimchuk N. V., Kholdeeva O.A., Kovalenko K.A. et al. // Isr. J. Chem. 2011. V. 51. № 2. P. 281. <https://doi.org/10.1002/ijch.201000082>
52. Evtushok V.Y., Suboch A.N., Podyacheva O.Y. et al. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 2. P. 1297. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03933>
53. Rodikova Y.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Appl. Catal. A. 2018. V. 549. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.022>
54. Palion-Gazda J., Luz A., Raposo L.R. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 21. P. 6364. <https://doi.org/10.3390/molecules26216364>
55. Zhao L., Yang P., Shi S. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 24. P. 15249. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04601>
56. Kikukawa Y., Sakamoto Y., Hirasawa H. et al. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. № 8. P. 2438. <https://doi.org/10.1039/D1CY02103F>
57. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Abramov P.A. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. <https://doi.org/10.3390/catal9030217>

Optimization of the Synthesis of Salts $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ for the Preparation of $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ and Its Immobilization on Polyethylene Terephthalate for Catalytic Applications

P. A. Abramov^{a,*}, N. B. Kompan'kov^a, V. S. Sulyaeva^a, and M. N. Sokolov^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: abramov@niic.nsc.ru

Aspects of the synthesis and isolation of $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (I) and $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (II) from one reaction mixture are considered. The procedure for the synthesis of compound I is optimized. The reaction of compound I and HSO_3CF_3 in dimethyl sulfoxide (DMSO) affords complex $[\text{VO}_2(\text{DMSO})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (III). A possibility of using complex III for the preparation of catalytically active materials based on polyethylene terephthalate (PET) is shown.

Keywords: decavanadate, crystal structure, 51V NMR spectra