УДК 547.541.2 DOI: 10.69537/VKNIIRAN. 2024.19.4.003

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© Мустафаева Аиша Джума гызы (a), Ширинова Гюнель Теймур гызы (b)

(a) Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, методист-титор, aisha25@mail.ru, Баку
(b) Сумгаитский Государственный Технический Колледж, педагог химии, gunel@mail.ru, Баку

Аннотация. Гетерополикислоты представляют собой комплексные кислоты, анион которых образован двумя различными кислотообразующими окислами. На молекулу одного из них приходится несколько молекул другого. Одним из ярких примеров таких кислот может служить фосфорномолибденовая кислоты, которая имеет состав P_2O_5 24 MoO_3 n H_2O. Такие кислоты могут находить самое широкое применение в различных сферах деятельности, и прежде всего в качестве катализаторов химических реакций. В этой работе нами рассмотрены основные результаты исследований, посвященных этой области неорганической и органической химии.

Ключевые слова: гетерополикислоты, катализаторы, полиоксометаллаты, комплексы ванадия и молибдена, микро- и мезопористые гетерополикислоты.

APPLICATION OF HETEROPOLYACIDS AS CATALYSTS IN CHEMICAL PROCESSES

© Mustafayeva Aisha Djuma (a), Shirinova Gunel Teymur (b)

(a) Azerbaijan State University of Oil and Industry, methodologist-titor, aisha25@mail.ru
(b) Sumgayit State Technical College, teacher of chemistry, gunel@mail.ru

Abstract. Heteropolyacids are complex acids whose anion is formed by two different acid-forming oxides. There are several molecules of the other oxide per molecule of one of them. One of the striking examples of such acids is phosphomolybdic acid, which has the composition P_2O_5 24 MoO_3 n H_2O. Such acids can find the widest application in various fields of activity, and primarily as catalysts for chemical reactions. In this paper, we review the main results of studies devoted to this area of inorganic and organic chemistry.

Key words: heteropolyacids, catalysts, polyoxometalates, vanadium and molybdenum complexes, micro- and mesoporous heteropolyacids.

Гетерополикислоты (ГПК) обладают уникальными свойствами, такими как: четко

определенная структура, кислотность по Бренстеду, возможность изменять свои кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства путем изменения их химического состава (замещенные ГПК), способность принимать и отдавать электроны, высокая подвижность протонов и т. д. С точки зрения зеленой химии, замена вредных жидких кислот твердыми многоразовыми ГПК в качестве катализатора в органическом синтезе является наиболее перспективным применением этих кислот. Гетерополикислоты (ГПК) и родственные им соединения получили значительное внимание в качестве твердых кислот в последние годы. Применение гетерополикислот в качестве каталитических материалов в каталитической области постоянно растет [1].

Область химии гетерополикислот стремительно расширяется. За последние два года был разработан ряд новых кислотных и окислительных катализаторов. Кроме того, были синтезированы гетерополикислоты с новыми типами структур. К ним относятся микро/мезопористые гетерополиматериалы и гетерополианионы с оксомостиковыми множественными центрами. Прогресс в каталитической химии и синтетической неорганической химии гетерополикислот создает возможности для разработки новых каталитических систем [2].

В работе [3] сообщается, что за последние два десятилетия полиоксометаллаты (ПОМ) привлекли значительное внимание как твердые катализаторы из-за их уникальных физико-химических характеристик, поскольку, во-первых, они обладают очень сильной кислотностью Бренстеда, приближающейся к области суперкислоты, и, во-вторых, они являются эффективными окислителями, которые демонстрируют быстрые окислительно-восстановительные превращения в довольно мягких условиях. Их структурная подвижность также подчеркивается, поскольку они представляют собой сложные молекулы, которые можно модифицировать, изменяя их структуру или элементы, из которых они состоят, для моделирования их размера, плотности заряда, окислительно-восстановительного потенциала, кислотности и растворимости. Наконец, их можно использовать в субстехиометрических количествах и повторно использовать без заметной потери каталитической активности, что делает их универсальными, экономичными и экологически чистыми катализаторами.

Авторами работы [4] рассмотрено применение гетерополикислот (ГПК) в качестве катализаторов окислительных и кислотных реакций, а также некоторые физико-химические свойства ГПК, важные для понимания механизма их каталитического действия. Обсуждаются механизмы каталитических реакций в присутствии ГПК.

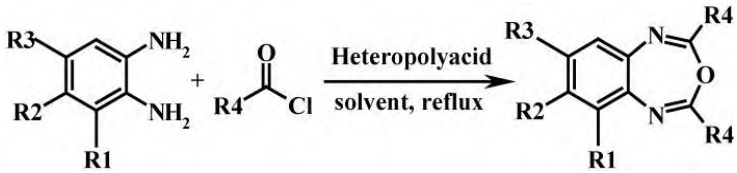
Гетерополикислоты (ГПК) и родственные им соединения в последние годы привлекли значительное внимание как твердые кислоты [5]. ГПК обладают уникальными физико-химическими свойствами, причем их структурная подвижность и многофункциональность являются наиболее важными для катализа. Они обладают очень сильной кислотностью Бренстеда и соответствующими окислительно-восстановительными свойствами, которые делают их превосходными катализаторами в субстехиометрических количествах.

Сообщается [6], что целлюлоза является наиболее распространенным источником биомассы, которая может быть преобразована в моносахариды или другие молекулы химической платформы для устойчивого производства химикатов и топлива. Кислотные катализаторы могут способствовать гидролитическому расщеплению целлюлозы в ценные молекулы, что имеет большое значение для разработки химикатов и биотоплива. Однако все еще

существуют некоторые недостатки и ограничения катализаторов для гидролитического расщепления целлюлозной биомассы. Гетерополикислота (ГПК), как зеленый катализатор, кажется, более способствует расщеплению целлюлозной биомассы из-за ее чрезвычайной кислотности. ГПК могут быть разработаны в гомогенных и гетерогенных системах. Более того, их можно легко отделить от продуктов в обеих системах с помощью простого процесса экстракции. Согласно уникальным свойствам ГПК (например, хорошая растворимость, высокая термическая стабильность и сильная кислотность), использование катализаторов на основе гетерополикислот для деполимеризации и преобразования целлюлозы в химикаты с добавленной стоимостью и биотопливо стало одним из самых замечательных процессов в химии для обеспечения устойчивости. В этом обзоре обобщены характеристики, преимущества и применение ГПК в различных категориях для деградации целлюлозы, особенно гидролиза гидролитической деградации. Кроме того, обсуждаются механизмы катализаторов ГПК в эффективной деградации целлюлозной биомассы.

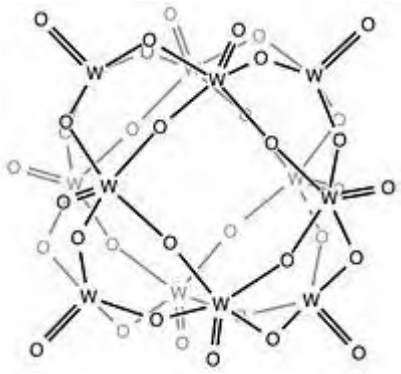
Гетерополикислоты привлекли внимание как катализаторы валоризации лигноцеллюлозы [7]. Они показывают хорошую растворимость в воде и различных растворителях, что делает их переработку довольно сложной. Авторы работы фокусируются на недавних публикациях, исследующих стратегии затвердевания или иммобилизации гетерополикислот как катализаторов валоризации биомассы. Особое внимание уделяется обзору стратегий переработки и выяснению взаимосвязей структура-активность. Гетерополикислоты были идентифицированы как перспективные для катализа типов реакций, гидратации и дегидратации, которые играют важную роль в валоризации лигноцеллюлозы. Они не только обладают адаптивной кислотностью Бренстеда, но и демонстрируют окислительно-восстановительную мультифункциональность. Чтобы увеличить промышленную применимость этого перспективного класса катализаторов и обеспечить возможность переработки, в последние годы были реализованы многие различные подходы к иммобилизации (например, многофазный катализ или прививка) и затвердеванию (например, солеобразование).

Сообщается о синтезе 3,1,5-бензоксадиазепинов путем конденсации *о*-фенилендиамина (*о*-ФДА) и ацилхлоридов в присутствии каталитического количества различных гетерополикислот (ГПК) [8].



Гетерополикислоты Кеггина (ГПК) представляют собой металл-кислородные кластеры с сильной кислотностью по Бренстеду [9]. Превращение ГПК в соли металлов может привести к кислотности по Льюису, что улучшает их эффективность в реакциях окисления. В этом обзоре описаны основные пути синтеза солей гетерополикислот типа Кеггина, а также их использование в качестве катализаторов в процессах окисления множества субстратов, таких как монотерпены, олефины, альдегиды, терпеновые спирты и ароматические соединения. В качестве окислителей используются зеленые реагенты, такие как перекись водорода и молекулярный кислород. Эти реакции представляют интерес для нескольких отраслей промышленности, поскольку их можно использовать для производства лекарств, добавок, отдушек и тонких химикатов. Высокая эффективность ГПК Кеггина с зелеными

окислителями способствует снижению воздействия этих процессов на окружающую среду, что подтверждает принципы зеленой химии. Более того, ГПК Кеггина могут быть преобразованы в бифункциональные катализаторы путем модификации их структуры, полной или частичной замены их протонов катионами металлов кислот Льюиса или введения этих катионов в структуру аниона Кеггина, заменяя атомы присоединения (т. е. W и Mo).



гетерополикислоты Кеггина

В работе [10] авторы сообщают о синтезе ацеталей варфарина с использованием аниона Прейсслера, $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{-14}$ и гетерополикислот (HPAs) в качестве катализаторов. Эта реакция была проведена с использованием метанола и этанола в условиях температуры кипения. В этих условиях наблюдаются отличные выходы и высокую селективность. Гетерополикислотный катализатор Прейсслера был легко переработан, восстановлен и использован повторно без потери его каталитической активности. Синтез ацеталей варфарина был достигнут с использованием каталитических количеств зеленых, недорогих и экологически чистых гетерополикислот типа Кеггина. Продукты были получены с высокими выходами.

Обзор основных характеристик гетерополикислот как зеленых катализаторов, фокусирующийся на различных областях реакции, в которых гетерополикислотные катализаторы функционируют как кислотные и окислительные катализаторы, а затем описаны два промышленных процесса, которые стали очень зелеными благодаря использованию гетерополикислотных катализаторов в жидких двухфазных системах представлен в работе [11]. В этом контексте также сообщается об интересном новом поле реакции, образованном в межфазном слое твердой гетерополикислоты и жидкости.

В статье [12] рассматриваются последние исследования и разработки катализаторов на основе гетерополикислот (HPA) на носителях; особое внимание уделяется кислотным и каталитическим свойствам. Сначала кратко излагаются основные знания о твердых HPA для облегчения понимания гетерогенного катализа HPA. Во-вторых, описывается структура, а также физические и химические свойства катализаторов на основе HPA на носителях. В частности, обсуждается структура слоев HPA, диспергированных на поверхности SiO_2, и изменения поверхностной кислотности в зависимости от уровня загрузки HPA. Для этой цели полезна температурно-программируемая десорбция бензонитрила, разработанная группой Окухары и Камии. Этот метод позволяет оценить поверхностную кислотность HPA на носителях, которая контролирует каталитическую активность для реакций, протекающих с помощью поверхностного катализа. Затем описываются два новых промышленных процесса, разработанных Showa Denko K. K.: (i) производство этилацетата из этилена и уксусной кислоты и (ii) окисление этилена в уксусную кислоту. Для обоих процессов используются нанесенные катализаторы HPA, которые в последнее время были значительно

усовершенствованы за счет точного контроля катализаторов и условий реакции.

Гетерополикислоты, их соли и полиоксометаллаты использовались в качестве катализаторов в широком диапазоне органических реакций, таких как многокомпонентные, окисление, восстановление, электрохимические и фотохимические реакции [13]. Были предприняты огромные и постоянные усилия по изменению каталитических характеристик гетерополикислот, таких как нанесение их на МСМ, силикагель и т. д. В этом обзоре авторы попытались рассмотреть некоторые из новых применений гетерополикислот в органических реакциях и недавние подходы к их модификации.

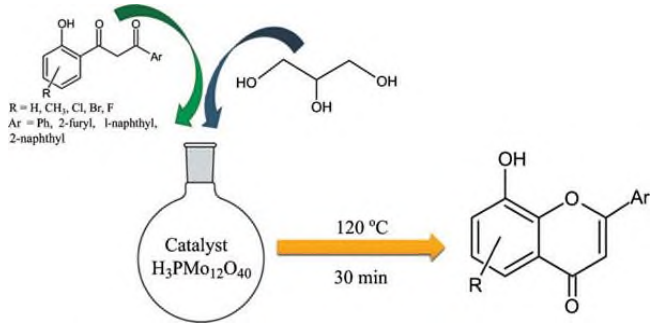
Эффективность трех различных гетерополикислот (ГПК), нанесенных на активированный уголь (АУ) или на графит с высокой площадью поверхности (ГСГ), была сравнительно оценена при дегидратации биоэтанола с получением этилена или диэтилового эфира [14]. Эти нанесенные гетерополикислотные соединения демонстрируют замечательные каталитические характеристики для конверсии этанола при относительно низких температурах реакции. Кроме того, принимая во внимание чувствительность гетерополикислотных структур к присутствию воды, были проведены некоторые каталитические испытания со смесями этанол + вода в качестве исходного реагента, доказывающие стабильность этих композитных материалов в используемых условиях реакции. Структурная характеристика этих материалов была выполнена с помощью термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальным термическим анализом (ТГА-ДТА) и рентгеновской дифракцией. Текстурные свойства синтезированных материалов были определены из изотерм адсорбции азота. Кроме того, была проведена десорбция аммиака с программированием температуры для оценки количества и силы открытых участков поверхности кислоты. В то время как фосфорномолибденовая кислота термически нестабильна в условиях реакции, вольфрамофосфорная и кремневольфрамовая кислоты на подложке стабильны в условиях реакции даже в присутствии воды. Эти результаты имеют важное значение, поскольку эти новые каталитические материалы на углеродной подложке можно рассматривать как весьма перспективные кандидаты для производства нефтехимических продуктов из биоэтанола.

Монография [15] представляет гетерополикислоты (HPA) как перспективных кандидатов для использования в качестве зеленых катализаторов. В этой книге изначально представлен обзор химии HPA, включая историю их открытия и применения, систематическую классификацию, растворимость, координационную и связывающую химию, изомеризацию, стабильность, окислительно-восстановительную активность, кислотные свойства, основность, структуру скелета, типы структур, самосборку, площадь поверхности, электрохимическое поведение, методы исследования и характеристику. В других разделах представлены и сравниваются применения HPA в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов. Книга предоставляет читателям базовый и продвинутый диапазон знаний о том, как полезные и зеленые HPA могут использоваться в качестве катализаторов в органических превращениях и даже синтезе сложных органических молекул.

В работе [16] гетерополикислоты с серебряным обменом были получены простым и экологически чистым методом ионного обмена, и было обнаружено, что они активны в этерификации олеиновой кислоты с метанолом для получения биодизеля. Катализаторы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), инфракрасной Фурье-преобразования (FT-IR) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) по отдельности. Было исследовано влияние различных факторов для оптимизации условий реакции.

Результаты показали, что конверсия олеиновой кислоты может достигать 91,3% после реакции в течение 3 часов при 70°C, при соотношении олеиновой кислоты к метанолу 1:10 и количестве катализатора 5 мас.%. Более того, катализатор можно было легко отделить от реакционной смеси и использовать повторно в течение пяти циклов с конверсией олеиновой кислоты более 50,1% из-за его относительной стабильности. В частности, этот катализатор может также катализировать другие реакции этерификации жирных кислот с различной длиной цепи карбоновой кислоты и непищевых масел с высоким кислотным числом, что может обеспечить значительные преимущества для разработки экологически безопасного и непрерывного процесса синтеза биодизеля в будущем.

Показано [17], что органические растворители требуются для проведения большинства органических преобразований, которые вызывают загрязнение окружающей среды из-за своей низкой летучести. Глицерин, побочный продукт, получаемый при производстве биодизеля, стал дружественным растворителем благодаря своим выгодным свойствам. В этой статье представлена эффективная процедура синтеза флавонов и хромонов с использованием гетерополикислот в качестве перерабатываемого катализатора и глицерина в качестве растворителя. Использование гетерополикислот в качестве катализаторов обеспечивает отличные выходы, легкое разделение и восстановление, низкое воздействие на окружающую среду и низкую стоимость. Глицерин также можно легко восстановить и использовать повторно. Кроме того, представленный метод обеспечивает другие преимущества, такие как низкое образование отходов и замена едких минеральных кислот.



Полиоксометаллаты — все более важный класс экологически безопасных катализаторов [18]. Среди них выделяются гетерополикислоты Кеггина, поскольку они являются катализаторами с привлекательными окислительно-восстановительными и кислотными свойствами, которые можно легко настраивать посредством структурных изменений. В частности, полный или частичный обмен их протонов крупными катионами делает гетерополикислотные нерастворимые соли с большой площадью поверхности, потенциально полезные во множестве реакций, катализируемых кислотой или окислительно-восстановительным катализом. Цель этого мини-обзора — осветить некоторые недавние достижения, достигнутые в полностью или частично обмененных гетерополикислотных солевых катализируемых путях для производства химикатов и топлива. Авторы провели структурированный поиск статей, опубликованных в высокоимпактных журналах, что подтверждает качество найденных статей. Были описаны основные характеристики проверенных статей с акцентом на аспекты, которые включали структурные свойства, методы синтеза и каталитическую активность гетерополикислот с металлическим обменом.

В список ссылок этого мини-обзора было включено сорок три статьи. В большинстве

цитируемых статей обсуждаются поверхностные и каталитические свойства гетерополикислот. Среди статей большинство (32) относятся к классу полиоксометаллатов, в который были включены гетерополикислота Кеггина и ее соли. Одиннадцать статей описывают физические и химические свойства солей Кеггина с металлическим обменом, а также процессы синтеза. Двадцать семь статей описывают каталитическую активность солей гетерополикислот в различных реакциях, таких как окисление, ацилирование Фриделя-Крафтса, переэтерификация, гидролиз и т. д. В большинстве статей обсуждаются эффекты кислотности Бренстеда и Льюиса на активность и селективность катализаторов на основе гетерополикислот. Реакционная способность солей переходных металлов гетерополивольфрамата и гетерополимолибдата является центральной темой большинства статей (32). Результаты этого мини-обзора подтверждают, что понимание и модуляция физических и химических свойств солей гетерополикислот являются ключевым аспектом для получения высокоактивных и селективных гетерогенных катализаторов. Более того, твердые соли гетерополикислот с металлическим обменом являются привлекательными вариантами для традиционных катализаторов на твердом носителе.

4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-диазаизовюрцитан (TEX) хорошо известен как эффективное взрывчатое соединение. Обычно его готовят путем нитрования прекурсора смесью концентрированной азотной и серной кислот [19]. Однако существует множество трудностей с использованием старых методов, таких как сильные кислотные и термические условия, которые вызывают разложение продукта, низкие выходы, опасные отходы и трудности разделения продукта. В этой статье впервые сообщается об использовании эффективных каталитических и мягких условий реакции для синтеза TEX. Было хорошо задокументировано, что гетерополикислоты (HPA) являются эффективными зелеными катализаторами для использования в качестве активатора азотной кислоты. Эта стратегия обеспечивает более мягкие и более высокие условия выхода для реакций нитрования. Кроме того, реакции можно разумно проводить при более низких температурах за короткое время.

Олеохимикаты предлагают жизнеспособный выбор для замены нефтехимических продуктов в широком спектре применений, таких как топливо, смазочные материалы и поверхностно-активные вещества [20]. Многие из конверсий требуют использования подходящих твердых кислот в качестве катализаторов. Химические и физические свойства сырья в олеохимических процессах часто приводят к трудностям и проблемам, которые ограничивают успех. Большое количество свободных жирных кислот и высокое содержание воды создают барьеры для успешного использования широкого спектра олеохимикатов в качестве сырья. Чтобы преодолеть эту проблему, усилия были направлены на разработку новых технологий, включающих новые типы катализаторов. Были успешно разработаны твердые кислотные катализаторы на основе гетерополикислот (ГПК) для различных олеохимических конверсий, особенно реакции этерификации жирных кислот и переэтерификации растительных масел. Этот тип катализатора уже обеспечил ощутимый успех в решении некоторых проблем, связанных с более ранними типами катализаторов, что привело к более высокой производительности в процессе, удовлетворяя при этом потребности устойчивых и экологически чистых промышленных процессов. Включение активного компонента HPA в мезопористые носители может производить гетерогенные катализаторы с высокой дисперсией кислотных центров, устойчивостью к высоким температурам, пригодностью к вторич-

ной переработке, и они обычно демонстрируют низкое выщелачивание активных компонентов в реакционной среде. В этой статье рассматриваются общие олеохимические процессы, в которых различные катализаторы HPA уже нашли успешное применение, с некоторым пониманием специфических характеристик катализаторов. Будут обсуждаться их преимущества и недостатки, а также конкретные технологические характеристики в нескольких важных олеохимических превращениях промышленного значения.

Рассмотрено использование гетерополикислот в качестве эффективных и экологически чистых катализаторов в реакциях ацилирования и алкилирования по Фриделю-Крафтсу, а также представлены некоторые другие важные органические реакции с использованием гетерополикислотных катализаторов, такие как реакция Дильса-Альдера, этерификация, конденсация, перегруппировка, бромирование, оксигенация и асимметрический катализ и т. д. Представлено будущее развитие в области катализа гетерополикислот [21].

Для обработки огромного количества глицерина, производимого в биодизельной промышленности, глицерин преобразуется в продукты с добавленной стоимостью [22]. В этой связи ацетализация глицерина в золькеталь является промышленно привлекательной. Поскольку в этом процессе могут образовываться различные побочные продукты, разработка высокоселективных катализаторов имеет большое значение. В этой связи авторы сообщают о новом катализаторе, который выигрывает от сильной кислотности, высокой удельной площади поверхности и термической стабильности, который может селективно образовывать золькеталь при ацетализации глицерина. Для приготовления катализатора иерархический цеолит был приготовлен с помощью нового метода, в котором частично деалюминированный NaY обрабатывался PluronicF-127, а затем реагировал с NH_4NO_3 для получения цеолита H-формы. Затем иерархический фожазит был получен путем прокаливания и удаления шаблона. Затем он был функционализирован ионной жидкостью и использован для иммобилизации гетерополикислоты. Результаты показали важность мезопростоты цеолита и наличия функциональности ионной жидкости для достижения высокого выхода золькеталя. Более того, среди трех исследованных гетерополикислот фосфорномолибденовая кислота проявила самую высокую каталитическую активность. Фактически, при использовании 10 мас.% катализатора при 55 °C и молярном соотношении глицерина к ацетону 1:20, золькеталь с выходом 98% был получен в условиях отсутствия растворителя. Кроме того, катализатор был пригоден для вторичной переработки с низким выщелачиванием гетерополикислоты.

Рассмотрены достижения в области кислотного катализа гетерополикислотами и обобщены данные о кислотности гетерополикислот. Обсуждаются характеристики гомогенного и гетерогенного кислотного катализа гетерополикислотами и отмечаются его прикладные аспекты. Библиография включает 116 ссылок [23].

Целью исследования [24] была оценка синтеза и применения гетерогенных катализаторов на основе гетерополикислот для получения 5-гидроксиметилфурфурола (HMF) из глюкозы. Первоначально были проведены анализы для установления наиболее благоприятных условий синтеза катализатора. Для этой цели были протестированы и объединены температура прокаливания (300 или 500°C), тип носителя (Nb_2O_5 или Al_2O_3) и активная фаза ($H_3PW_{12}O_{40}$—HPW или $H_3PMo_{12}O_{40}$—HPMo) на основе ортогональной матрицы L8 Тагучи. В результате был выбран HPW-Nb_2O_5, прокаленный при 300◦C, поскольку он показал оп-

тимальную производительность получения HMF (выход 9,5%). Впоследствии были установлены условия реакции, способные максимизировать получение HMF из глюкозы с использованием выбранного катализатора. В этих экспериментах различные температуры (160 или 200◦C), соотношения ацетона к воде (1:1 или 3:1 об./об.), концентрации глюкозы (50 или 100 г/л) и концентрации катализатора (1 или 5% м/о) оценивались в соответствии с экспериментальным планом Тагучи L16. Условия, которые привели к самому высокому выходу HMF (40,8%), состояли из использования 50 г/л глюкозы при 160◦C, соотношения ацетона к воде 1:1 (об./об.) и концентрации катализатора 5% (м/о). Тесты на переработку показали, что катализатор можно использовать в четырех запусках, что приводит к тому же выходу HMF (приблизительно 40%).

Композиты гетерополикислот (H_3PW_{12}, H_3PMo_{12}), включенные в аминофункционализированные кремниевые материалы, были впервые использованы в качестве гетерогенных катализаторов в валоризации глицерина (крупный отход биодизельной промышленности) путем реакции ацетализации с ацетоном [25]. Полиоксовольфрамовый катализатор H_3PW_{12}@AptesSBA-15 показал более высокую каталитическую эффективность, чем фосфоромолибдат, с 97% конверсии с 97% селективности зольketаля, через 60 мин при 25 °C, или 91% конверсии глицерина и той же селективности, через 5 мин, выполняя реакцию при 60 ºC. В работе представлена связь каталитической производительности и кислотности катализатора. Кроме того, была исследована и обсуждена стабильность твердого катализатора.

В работе [26] обсуждается синтез, гетерогенизация и применение гетерополикислоты Кеггина (ГПК) для преобразования биовозобновляемых ресурсов в химические вещества и топливо с добавленной стоимостью. Таким образом, обсуждалось применение чистой гетерополикислоты в реакциях окисления, дегидратации, этерификации, этерификации и переэтерификации. В частности, чистые ГПК сталкиваются с серьезными проблемами из-за низкой пригодности к вторичной переработке, низкой термической стабильности и высокой растворимости в реакционных средах. Соответственно, обсуждались различные стратегии гетерогенизации гетерополикислотных катализаторов. В частности, гетерогенизированные ГПК были разделены на два основных класса, а именно ГПК на подложке и замещенные ГПК, с последующим их применением для широкого спектра реакций, касающихся преобразования молекул, полученных из биомассы.

Патент [27] относится к нанесенному гетерополикислотному катализатору и/или его солям, а также к способу получения указанного нанесенного гетерополикислотного катализатора и/или его солей.

2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (HNIW), более известный как CL-20, представляет собой новый циклический нитрамин высокой плотности, который синтезируется для использования в качестве энергетического компонента в составах ракетного топлива [28]. Обычно его получают путем нитрования прекурсоров в присутствии концентрированных азотной и серной кислот. В этой работе, впервые был описан синтез CL-20 путем нитрования 2,4,6,8,10,12-гексаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (HAIW) в присутствии различных чистых нитрующих агентов, таких как гетерополикислоты. В настоящих условиях реакции довольно экологичны, чисты и безвредны для окружающей среды. Между тем, изучалось влияние температуры реакции, времени и других факторов на выходы. Структура синтезированного соединения была подтверждена с

использованием различных спектральных методов, таких как ИК, ^{1}H, ^{13}C, ^{14}N-ЯМР, и некоторых его физических свойств.

В работе [29] сначала кратко рассматривается современное состояние разработки катализаторов на основе гетерополисоединений. Затем на основе последних исследований описываются избранные темы твердых гетерополисоединений, а именно селективное окисление изомасляной кислоты и изобутана над молибдованадофосфорными кислотами, синтез метил-третбутилового эфира в псевдожидкости гетерополикислот и селективный по форме и бифункциональный (в сочетании с благородными металлами) кислотный катализ цезиевых и аммониевых солей вольфрамофосфорной кислоты.

Таким образом, гетерополикислоты в чистом виде выгодны в качестве катализаторов из-за их низкой летучести, низкой коррозионной активности, высокой кислотности, активности и гибкости [30]. Но недостатки этих гомогенных жидкофазных катализаторов заключаются в их низкой площади поверхности (1–10 м^2/г) и проблеме отделения от реакционной смеси. Чтобы преодолеть вышеупомянутые проблемы и быть более эффективными для каталитических реакций, HPA обычно пропитывают на различных пористых материалах. Тип носителя, его текстурные и структурные свойства влияют на термическую стабильность и каталитическую активность гетерополикислот типа Кеггина. Сообщалось, что глины действуют как катализаторы или носители катализаторов из-за их слоистой структуры, большой площади поверхности, объема пор, диаметра пор и более высокой поверхностной кислотности. Таким образом, глины могут использоваться в качестве эффективного носителя для HPA, и считается, что равномерное распределение HPA на пористой глиняной подложке с большой площадью поверхности увеличивает общую кислотность и каталитическую активность композитов. Высокая активность ванадийсодержащих HPAs и свойство глин как носителя катализатора побудили нас исследовать активность ванадийзамещенного TPA, нанесенного на глину, в качестве гетерогенного катализатора для различных органических реакций. Настоящая работа направлена на синтез гетерополикислоты, нанесенной на глину, в качестве нового гетерогенного, многоразового и недорогого катализатора. Эти гетерополикислоты типа Кеггина (ГПК), обычно представленные формулой H_{8-x} [$XM_{12}O_{40}$], (X = гетероатом, x - его степень окисления, а M = присоединенный атом), широко используются в реакциях, катализируемых кислотой. Замещение ванадия в структуре Кеггина усиливает каталитическую активность ГПК. Авторы работы использовали этот катализатор для различных органических превращений, таких как однореакторный синтез 2,3-дигидро-2-фенилхиназолин-4(1H)-онов, однореакторный синтез β-фосфономалононитрилов и однореакторный синтез дигидропиримидинонов и т. д. Этот катализатор обеспечивает превосходные результаты за очень короткое время реакции и показывает высокую селективность для различных органических реакций. Катализатор можно перерабатывать и использовать повторно несколько раз. Реакции происходят при комнатной температуре в присутствии небольшого количества катализатора. Очистка в колонке не требуется, и продукты можно очищать простой кристаллизацией.

Анализ результатов научных исследований в области применения гетерополикислотных соединений в качестве катализаторов различных химических процессов показывает, что эти соединения являются весьма востребованными в катализе и спрос на их использование ежегодно возрастает и не теряет своей актуальности.

ЛИТЕРАТУРА

1.Gharib A. Application of Heteropolyacids and Nano-Catalyst in Heterocycles Synthesis // Organic and Medicinal Chemistry. - 2016. - Vol. 1. - N 1. - P. 1-7

2.Mizuno N., Misono M. Heteropolyacid catalysts // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1997. – Vol. 2. – N 1. – P. 84-89

3.Escobar A., Blustein G., Lugue R. Romanelli G. Recent Applications of Heteropolyacids and Related Compounds in Heterocycle Synthesis. Contributions between 2010 and 2020 // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – N 2. – P. 291-302

4.Kozhevnikov I.S., Matveev I.I. Heteropolyacids in Catalysis // Russian Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 51. – N 11. – P. 1075-1092

5.Romanelli G., Autino J.C. Recent Applications of Heteropolyacids and Related Compounds in Heterocycles Synthesis // Mini-Reviews in Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 6. – P. 1-7

6.Xiaoxiang L., Wu H., Chuanhui L., Zhengyi L. Heteropoly Acid-Based Catalysts for Hydrolytic Depolymerization of Cellulosic Biomass // Green and Sustainable Chemistry. – 2020. – Vol. 8. – P. 111-118

7.Hombach L., Simitsis N., Vossen J., Vorholt A. Solidified and Immobilized Heteropolyacids for the Valorization of Lignocellulose // ChemCatChem. – 2022. – Vol. 14. – N 12. – P. 1838-1849

8.Heravi M., Sadjadi S., Oskooie H.A., Hekmat R. Heteropolyacids as Green and Reusable Catalysts for the Synthesis of 3,1,5-Benzoxadiazepines // Molecules. – 2007. – Vol. 12. – N 2. – P. 255-262

9.Silva M., Rodrigues A., Lopes N.P. Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review // Inorganics. – 2023. – Vol. 11. – N 4. – P. 162-178

10.Manouchehr J., Roshani M., Scheeren W., Bakhtiari L. Catalytic synthesis of warfarin acetals by using different heteropolyacid catalysts // Polish Journal of Chemicla Technology. – 2011. – Vol. 13. – N 3. – P. 5-11

11.Misono M., Ono I., Koyano G., Aoshima A. Heteropolyacids. Versatile green catalystsusable in a variety of reaction media // Pure and Applied Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – N 7. – P. 1305-1311

12.Kamiya Y., Okuhara T., Misono M., Nakajo T. ChemInform Abstract: Catalytic Chemistry of Supported Heteropolyacids and Their Applications as Solid Acids to Industrial Processes // Catalysis Surveys from Asia. – 2008. – Vol. 12. – N 2. – P. 101-113

13.Heravi M., Sadjadi S. Recent Developments in Use of Heteropolyacids, Their Salts and Polyoxometalates in Organic Synthesis // Journal of Iranian Chemical Society. – 2009. – Vol. 6. – N 1. – P. 1-54

14.Almohalla M., Rodriques-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol // Catalysis Science and Technology. – 2017. – Vol. 7. – N 9. – P. 1892-1901

15.Heravi M., Bamoharram F. Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations // Book 1-st Edition. – 2022. – 419 p.

16.Cai J., Yang T., Caivan Y., Quanlin P. Preparation of silver-exchanged heteropolyacid

catalyst and its application for biodiesel production // Energy Sources. Part A. Recovery, utilization and environmental effects. – 2021. – Vol. 43. – N 1. – P. 96-106

17.Migliorero M., Palermo V., Alarcon E., Holguin A. Green and Efficient Synthesis of Flavones and Chromones Using Heteropolyacids as Catalyst in Glycerol // Letters in Organic Chemistry. – 2018. – Vol. 15. – N 10. – P. 826-832

18.Silva M., Oliveira C. Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts // Current Catalysis. – 2018. – Vol. 7. – N 1. – P. 26-34

19.Bayat Y., Azizkhani V. Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane (TEX) Using Heteropolyacids as Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalysts // Journal of Energetic Materials. – 2012. – Vol. 30. – N 3. – P. 209-219

20.Badday A.S., Zuha A. Application of Heteropolyacid-Based Heterogeneous Catalysts for Conversion of Oleochemicals into Renewable Fuels and other Value-Added Products // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 757. – N 2. – P. 1-24

21.Yuhua H., Shengyan Sh. Application of heteropolyacids catalysts in organic synthesis // Chemical Industry and Engineering Progress. – 2024. – N 2. – P. 15-38

22.Sadjadi S., Tarighi S., Delangiz M., Heravi M. Heteropolyacid supported on ionic liquid decorated hierarchical faujasite zeolite as an efficient catalyst for glycerol acetalization to solketal // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – P. 15703-15711

23.Kozhevnikov I.V. Advances in Catalysis by Heteropolyacids // Russian Chemical Reviews. – 1987. – Vol. 56. – N 9. – P. 811-825

24.Nogueira J., Silva J.P., Mussatto S., Carneiro L. Synthesis and application of heterogeneous catalysts based on heteropolyacids for 5-hydroxymethylfurfural production from glucose // Energies. - 2020. – Vol. 13. – N 3. – P. 1073-1096

25.Dias C., Santos-Vieira C.M., Gomes C.R., Mirante F. Heteropolyacids@Silica Heterogeneous Catalysts to Produce Solketal from Glycerol Acetalization // Preprints. – 2024. – N 1. – P. 1-13

26.Khwaja A., Siddigui M., Alam I., Haider A. Keggin heteropolyacid catalysts: synthesis, heterogenization, and application in conversion of biomass-derived molecules // Chapter in ebook collection. – 2022. – P. 206-247

27.Pat. 1982761A1. EP. 2006. Supported heteropolyacid catalysts

28.Ramazani A., Azizkhani V., Joo S-W. Heteropolyacids. As efficient catalysts for the nitration of 2,4,6,8,10,12-hexaacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane // Review Roumainie de Chimie. – 2019 - Vol. 64. – N 7. – P. – 569-575

29.Misono M. Recent topics in heterogeneous catalysis of heteropolyacids // Korean Journal of Chemical Engineering. – 1997. – Vol. 14. – P. 427-431

30.Dar B.A. Preparation, characterization and applications of heteropolyacud-clay nanocomposite as a heterogeneous catalyst for some organic reactions // International Conference on Chemistry Science and Technology. – 22-24 aprel. – 2019. – Dublin. – Ireland. – P. 21-23

REFERENCES

1.Gharib A. Application of Heteropolyacids and Nano-Catalyst in Heterocycles Synthesis // Organic and Medicinal Chemistry. - 2016. - Vol. 1. - N 1. - P. 1-7

2.Mizuno N., Misono M. Heteropolyacid catalysts // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1997. – Vol. 2. – N 1. – P. 84-89

3.Escobar A., Blustein G., Lugue R. Romanelli G. Recent Applications of Heteropolyacids and Related Compounds in Heterocycle Synthesis. Contributions between 2010 and 2020 // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – N 2. – P. 291-302

4.Kozhevnikov I.S., Matveev I.I. Heteropolyacids in Catalysis // Russian Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 51. – N 11. – P. 1075-1092

5.Romanelli G., Autino J.C. Recent Applications of Heteropolyacids and Related Compounds in Heterocycles Synthesis // Mini-Reviews in Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 6. – P. 1-7

6.Xiaoxiang L., Wu H., Chuanhui L., Zhengyi L. Heteropoly Acid-Based Catalysts for Hydrolytic Depolymerization of Cellulosic Biomass // Green and Sustainable Chemistry. – 2020. – Vol. 8. – P. 111-118

7.Hombach L., Simitsis N., Vossen J., Vorholt A. Solidified and Immobilized Heteropolyacids for the Valorization of Lignocellulose // ChemCatChem. – 2022. – Vol. 14. – N 12. – P. 1838-1849

8.Heravi M., Sadjadi S., Oskooie H.A., Hekmat R. Heteropolyacids as Green and Reusable Catalysts for the Synthesis of 3,1,5-Benzoxadiazepines // Molecules. – 2007. – Vol. 12. – N 2. – P. 255-262

9.Silva M., Rodrigues A., Lopes N.P. Keggin Heteropolyacid Salt Catalysts in Oxidation Reactions: A Review // Inorganics. – 2023. – Vol. 11. – N 4. – P. 162-178

10.Manouchehr J., Roshani M., Scheeren W., Bakhtiari L. Catalytic synthesis of warfarin acetals by using different heteropolyacid catalysts // Polish Journal of Chemicla Technology. – 2011. – Vol. 13. – N 3. – P. 5-11

11.Misono M., Ono I., Koyano G., Aoshima A. Heteropolyacids. Versatile green catalystsusable in a variety of reaction media // Pure and Applied Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – N 7. – P. 1305-1311

12.Kamiya Y., Okuhara T., Misono M., Nakajo T. ChemInform Abstract: Catalytic Chemistry of Supported Heteropolyacids and Their Applications as Solid Acids to Industrial Processes // Catalysis Surveys from Asia. – 2008. – Vol. 12. – N 2. – P. 101-113

13.Heravi M., Sadjadi S. Recent Developments in Use of Heteropolyacids, Their Salts and Polyoxometalates in Organic Synthesis // Journal of Iranian Chemical Society. – 2009. – Vol. 6. – N 1. – P. 1-54

14.Almohalla M., Rodriques-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol // Catalysis Science and Technology. – 2017. – Vol. 7. – N 9. – P. 1892-1901

15.Heravi M., Bamoharram F. Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations // Book 1-st Edition. – 2022. – 419 p.

16.Cai J., Yang T., Caivan Y., Quanlin P. Preparation of silver-exchanged heteropolyacid catalyst and its application for biodiesel production // Energy Sources. Part A. Recovery, utilization and environmental effects. – 2021. – Vol. 43. – N 1. – P. 96-106

17.Migliorero M., Palermo V., Alarcon E., Holguin A. Green and Efficient Synthesis of Flavones and Chromones Using Heteropolyacids as Catalyst in Glycerol // Letters in Organic Chemistry. – 2018. – Vol. 15. – N 10. – P. 826-832

18.Silva M., Oliveira C. Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts // Current Catalysis. – 2018. – Vol. 7. – N 1. – P. 26-34

19.Bayat Y., Azizkhani V. Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane (TEX) Using Heteropolyacids as Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalysts // Journal of Energetic Materials. – 2012. – Vol. 30. – N 3. – P. 209-219

20.Badday A.S., Zuha A. Application of Heteropolyacid-Based Heterogeneous Catalysts for Conversion of Oleochemicals into Renewable Fuels and other Value-Added Products // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 757. – N 2. – P. 1-24

21.Yuhua H., Shengyan Sh. Application of heteropolyacids catalysts in organic synthesis // Chemical Industry and Engineering Progress. – 2024. – N 2. – P. 15-38

22.Sadjadi S., Tarighi S., Delangiz M., Heravi M. Heteropolyacid supported on ionic liquid decorated hierarchical faujasite zeolite as an efficient catalyst for glycerol acetalization to solketal // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – P. 15703-15711

23.Kozhevnikov I.V. Advances in Catalysis by Heteropolyacids // Russian Chemical Reviews. – 1987. – Vol. 56. – N 9. – P. 811-825

24.Nogueira J., Silva J.P., Mussatto S., Carneiro L. Synthesis and application of heterogeneous catalysts based on heteropolyacids for 5-hydroxymethylfurfural production from glucose // Energies. - 2020. – Vol. 13. – N 3. – P. 1073-1096

25.Dias C., Santos-Vieira C.M., Gomes C.R., Mirante F. Heteropolyacids@Silica Heterogeneous Catalysts to Produce Solketal from Glycerol Acetalization // Preprints. – 2024. – N 1. – P. 1-13

26.Khwaja A., Siddigui M., Alam I., Haider A. Keggin heteropolyacid catalysts: synthesis, heterogenization, and application in conversion of biomass-derived molecules // Chapter in ebook collection. – 2022. – P. 206-247

27.Pat. 1982761A1. EP. 2006. Supported heteropolyacid catalysts

28.Ramazani A., Azizkhani V., Joo S-W. Heteropolyacids. As efficient catalysts for the nitration of 2,4,6,8,10,12-hexaacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane // Review Roumainie de Chimie. – 2019 - Vol. 64. – N 7. – P. – 569-575

29.Misono M. Recent topics in heterogeneous catalysis of heteropolyacids // Korean Journal of Chemical Engineering. – 1997. – Vol. 14. – P. 427-431

30.Dar B.A. Preparation, characterization and applications of heteropolyacud-clay nanocomposite as a heterogeneous catalyst for some organic reactions // International Conference on Chemistry Science and Technology. – 22-24 aprel. – 2019. – Dublin. – Ireland. – P. 21-23