

На правах рукописи



**Степнова Анна Федоровна**

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗО- И  
ГЕТЕРОПОЛИМЕТАЛЛАТОВ ВАНАДИЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Москва

2017

Работа выполнена на кафедре общей химии Института биологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет».

**Научный руководитель:**

**Казиев Гарри Захарович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Морозов Игорь Викторович**  
доктор химических наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Московский государственный  
Университет имени М.В. Ломоносова»,  
Ведущий научный сотрудник  
кафедры неорганической химии

**Казанский Леонид Петрович**  
доктор химических наук  
ФГБУН «Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,  
Заведующий сектором «Спектроскопия  
поверхности металлов»

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова»  
Российской Академии Наук

Защита диссертации состоится «27» июня 2017 г. в 15 час. 30 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.11 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, зал №2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6 и на сайте <http://dissovet.rudn.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

**Ученый секретарь диссертационного совета**  
Кандидат химических наук, доцент



В.В. Курилкин

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Комплексные соединения, состоящие из металл-кислородных октаэдров, соединенных между собой так, что внутри образуется полость, занятая металлом - гетероатомом, называются гетерополисиоанионами. Способностью к образованию гетерополианионов обладают, в основном, пять элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, находящиеся в высшей степени окисления. Это - ванадий, вольфрам, ниобий, молибден, тантал. Они формируют искаженные октаэдры вокруг центрального атома-комплексобразователя, в роли которого могут быть более пятидесяти различных p-, d-, и f-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева.

Островной характер структуры, высокая симметрия изолированных многоатомных ГПА, большая поверхность при относительно небольшом отрицательном заряде приводят к уникальным свойствам ГПС. ГПС, обладая собственной устойчивой окраской, применяются в аналитической химии для обнаружения и разделения многих элементов, среди которых кремний, титан, фосфор, мышьяк, цирконий, германий. Их также используют в биохимии в качестве осадителей белков, в качестве проявителей в тонкослойной хроматографии, как биологически активные вещества во многих лекарственных формах, как катализаторы различных химических реакций, в основном, связанных с процессом дегидратации, как красители и антикоррозионные материалы. Важной особенностью гетерополикислот является их бóльшая кислотность (по Бренстеду) в сравнении с минеральными кислотами, а также их бóльшая, чем исходных компонентов, способность к восстановлению.

В настоящее время перспективным направлением является моделирование, синтез, определение структурных характеристик и изучение физико-химических свойств новых гибридных материалов, получаемых в результате сборки органических и неорганических составляющих. Создание подобных органо-неорганических соединений открывает новые области исследований для

получения многофункциональных материалов, в которых уживались бы магнитные, электрические, оптические свойства твердого тела.

Тем не менее, без детального изучения электронного и протонного строения молекул ГПС не может быть полностью осмыслено их значение в различных технологических процессах и химических реакциях, а также невозможно теоретическое планирование и ведение целенаправленного синтеза. Невзирая на постоянно увеличивающееся количество публикаций, связанных с вопросами прикладного характера, данные об этой стороне химии ГПС остаются неполными и несистематизированными. Следовательно, крайне важным моментом является системный подход к исследованию реакций ГПС с органическими и неорганическими веществами, изучение структурных особенностей новых ГПС и обнаружение закономерностей в ряду "состав – структура – физико- химические свойства, позволяющие предугадывать поведение соединений в различных условиях". Проведение подобных работ способствует определению роли гетерополисоединений во многих процессах, связанных с их прикладным использованием, а также создает предпосылки для ведения синтеза, направленного на изменение конкретных свойств веществ, обусловленных данной областью применения.

**Целью работы** являлась разработка новых методик синтеза, синтез и изучение строения новых, а также ранее полученных изо- и гетерополисоединений, исследование их свойств с помощью различных физико-химических методов; установление закономерностей изменения этих свойств, связывающих следующие параметры: условия синтеза, состав и строение изо- и гетерополиванадатов, -молибдатов и -вольфраматов с неорганическими и органическими внешнесферными катионами; исследование каталитической активности полученных ГПС на примере реакции каталитического крекинга пропана.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- 1) поиск новых, а также модификация известных методик синтеза ГПС;

- 2) выделение в индивидуальном состоянии ГПС ванадия, молибдена и вольфрама с неорганическими и органическими внешнесферными катионами;
- 3) проведение РСА, РФА, масс-спектрометрии, термоанализа, ИК- и ЯМР- спектроскопии на различных ядрах;
- 4) проведение каталитического крекинга пропана на синтезированных ГПС;
- 5) анализ полученных результатов, поиск закономерности изменения свойств в зависимости от состава и структуры.

**Научная новизна.** Разработаны новые методы синтеза и впервые синтезированы семнадцать изо- и гетерополисоединений ванадия, молибдена и вольфрама с органическими и неорганическими катионами. Проведено комплексное исследование структур синтезированных соединений методами РСА, РФА, масс-спектрометрии, а также термогравиметрического анализа, ИК - и ЯМР- спектроскопии на различных ядрах. Выведено уравнение для расчета силовой постоянной ванадий-кислородной связи в структурах рассматриваемого типа. Установлены закономерности изменения физико-химических свойств однотипных соединений в ряду: «состав – строение - свойство» - и дано теоретическое обоснование этим изменениям. Исследована каталитическая активность синтезированных ГПС на примере модельной реакции крекинга пропана, имеющей промышленное значение.

#### **Практическая значимость работы**

1) состоит в разработке новых, высокотемпературных методов синтеза ГПС с использованием автоклава и последующей кристаллизацией из водных растворов в виде монокристаллов.

2) по предложенному нами уравнению для расчета силовых постоянных ванадий-кислородных концевых и мостиковых валентных связей в ГПА с использованием межатомных расстояний этих связей, полученных методом РСА, можно рассчитать в первом приближении частоты колебаний симметричных валентных металл-кислородных связей в ИК спектрах этих соединений. По существу, данные частоты колебаний становятся

характеристическими и могут быть использованы для идентификации гетерополианиона.

3) также, зная частоты валентных симметричных колебаний определенных групп атомов, не прибегая к структурному анализу, по предложенному нами уравнению, возможно оценить межатомные расстояния в соединениях такого типа. Все это дает возможность теоретически предсказать физические и химические свойства ГПС.

4) найденные закономерности изменений физико-химических свойств в зависимости от состава и строения ГПС создают условия для направленного синтеза этих соединений с заранее заданными свойствами.

5) структурные и физико-химические данные синтезированных соединений являются оригинальными и могут войти в соответствующие справочники.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов исследований подтверждается использованием ряда комплементарных методов анализа: ИК- и ЯМР-спектроскопии на различных ядрах, масс-спектрометрии, РСА и РФА, термогравиметрии.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на следующих конференциях, семинарах и конкурсах научных работ: Первая конференция серии ChemWastChem (С.-Петербург, 2010 г.); Всероссийская научная конференции с международным участием, посвященная Международному году химии «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, РУДН, 2011 г.); XVI Simposium Internacional “Aportaciones de las Universidades a la Docencia, la investigacion, la Tecnologia y el Desarrollo” Instituto Politecnico Nacional (Mexico, 2015); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); I Всероссийская молодежная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, РУДН, 2016 г.)

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 7 статей (из перечня ВАК) и 5 тезисов докладов на конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 207

наименований, и приложений. Работа изложена на 228 страницах, содержит 97 рисунков, 41 таблицу, и 39 схем химических превращений.

## Основное содержание работы

### 1. Синтез ГПС ванадия, молибдена, вольфрама

С помощью длительного нагревания при высокой температуре в автоклаве синтезированы из водных растворов в индивидуальной монокристаллической форме шесть новых гетерополиоэдинений ванадия и одиннадцать ГПС молибдена и вольфрама с органическими и неорганическими катионами, состав которых подтвержден элементным масс-спектральным анализом. Наличие кристаллизационной воды доказывалось термогравиметрическим и ИК-спектроскопическим методами, водород рассчитывался по остатку.

### 2.РСА синтезированных соединений

Строение большинства синтезированных соединений (13 структур) подтверждены методом РСА<sup>1</sup> (рисунок 1, 2). Остальные четыре исследовались методом РФА. Основной структурной единицей ванадиевых полисоединений в условиях проведения данных синтезов (кислая среда, высокая концентрация) следует ожидать жесткий и устойчивый декаванадат-ион  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ . Нами получены и исследованы различными физико-химическими методами анализа декаванадаты кобальта, хрома, никеля и натрия. Удалось синтезировать несвойственное ванадатам соединение с не описанной ранее кристаллической структурой -  $(NH_4)_6 \cdot H_6[Ca_4V_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$  (рис.1)

Основу полученного гетерополианиона составляют четыре атома кальция, окруженные двенадцатью ванадий – кислородными октаэдрами.

---

<sup>1</sup> Выражаю благодарность д.х.н., профессору Виктору Николаевичу Хрусталеву за проведение РСА, обсуждение и предоставление результатов.

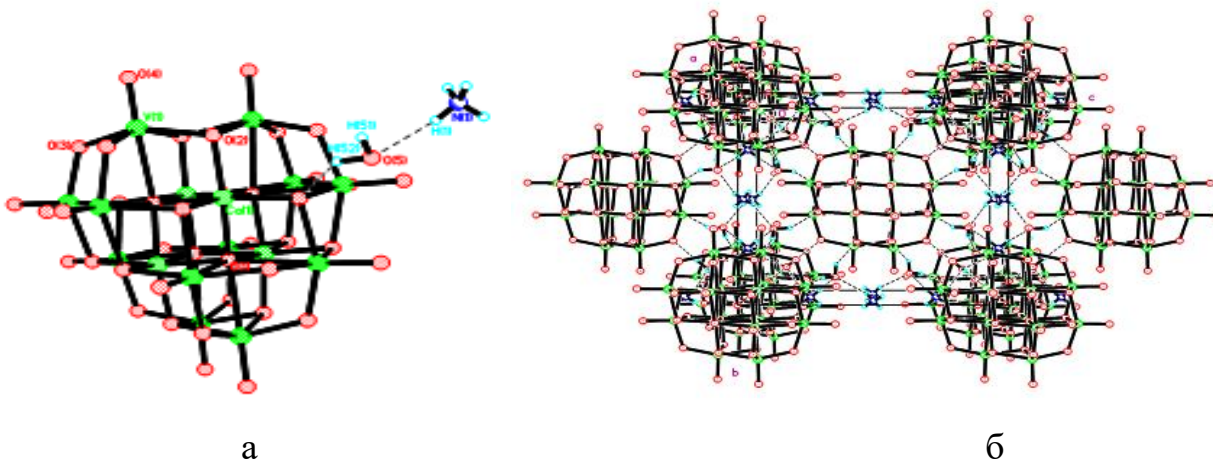


Рисунок 1- строение  $[\text{NH}_4]_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : а- строение ГПА, б- способ упаковки молекул в кристалле

Для данного соединения впервые показано наличие четырех шестикоординированных атомов кислорода, которые связывают два различных вида металл-кислородных октаэдров. Также в гетерополианионе присутствуют 12 кратных концевых атомов кислорода, что делает полученную структуру несколько схожей с гетерополианионами 12 ряда типа Кеггина. Однако стоит подчеркнуть, что синтезированный додекаванадат кальция не относится к данному структурному типу.

РСА другого синтезированного ванадиевого ГПС,  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_7[\text{VW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , показал принципиальное различие между металл-кислородными связями в полианионе  $[\text{VW}_6\text{O}_{24}]^{7-}$  (рис. 2) и аналогичных связей в классическом гетерополианионе  $[\text{ЭM}_6\text{O}_{18}\text{O}_{24}\text{H}_6]^{-n}$ , а также отсутствие гидратированных мостиковых атомов кислорода, связывающих центральный атом ванадия и атомы вольфрама координационной сферы ( $\text{WO}_6$ ). Эти данные позволяют утверждать, что структура гексавольффрамованадата натрия состава  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_7[\text{VW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не относится к гетерополиисоединениям шестого ряда со структурой типа Перлоффа.



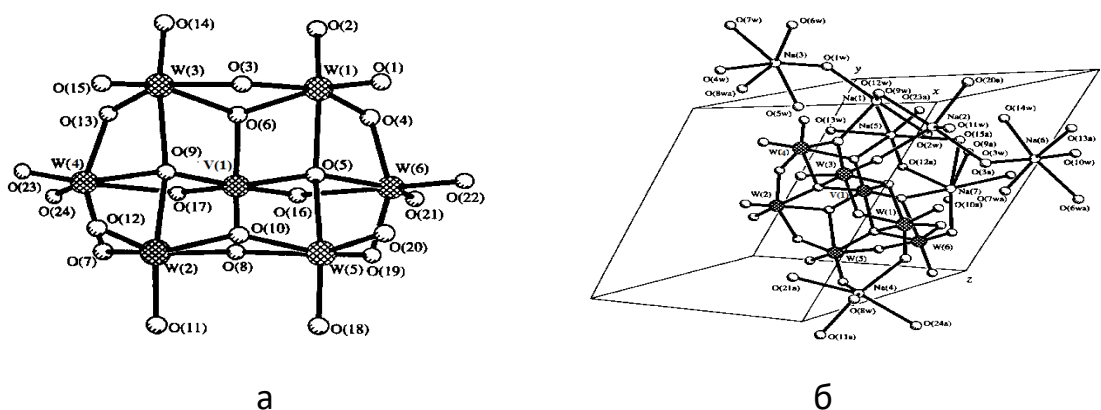


Рисунок 2 - Структура соединения  $\text{Na}_7[\text{VW}_6\text{O}_{24}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ : а- ГПА, б – способ упаковки молекул в кристалле

Еще одну яркую кристаллическую структуру удалось получить на основе октамолибдат-иона (рис.3).

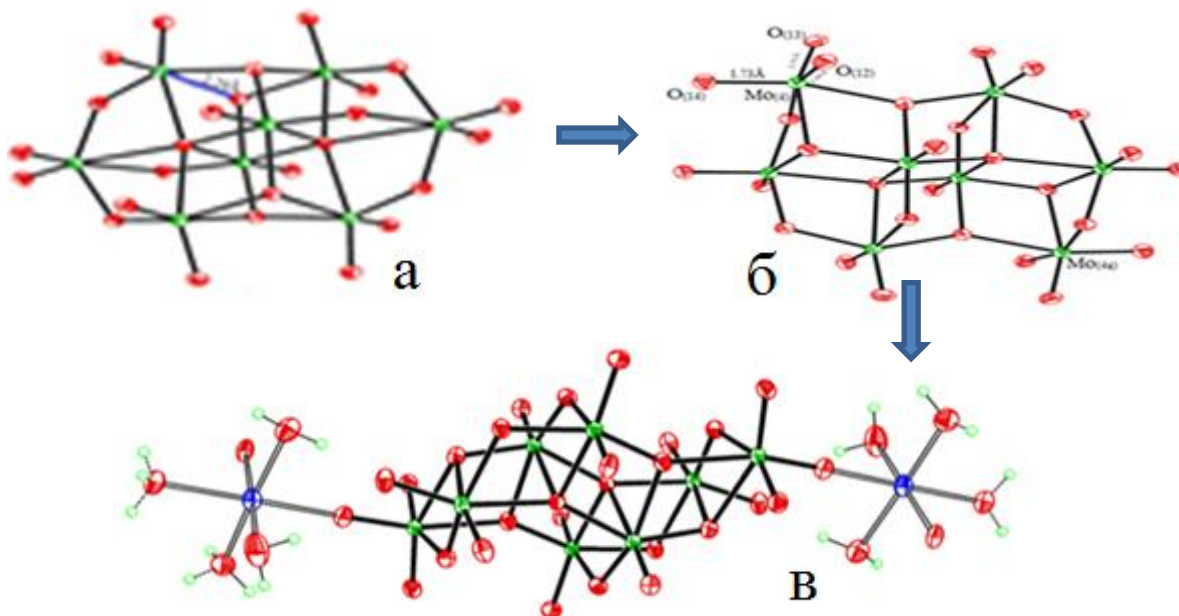


Рисунок 3 - Схема образования ГПС состава  $(\text{NH}_4)_2[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  
а- Структура полианиона  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ; б- Структура промежуточного полианиона  $[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{8-}$ ; в - Структура полианиона  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{2-}$

Данное соединение противоречит существующему для ГПС так называемому ограничению Липскомба, согласно которому в одном октаэдре, образующем координационную сферу ГПА, не может быть больше двух концевых кратных металл-кислородных связей. Полианион  $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]\}^{2-}$  содержит два атома молибдена, имеющих по три концевых атома кислорода. При этом два атома кислорода связаны с атомами

молибдена кратной связью, другие два атома кислорода образуют прочные связи с гидратированными атомами кобальта,  $\text{Mo}_{(1a)} \frac{1.74(\text{Å})}{\Delta = 0.30} \text{O}_{(8a)} \frac{2.08(\text{Å})}{\Delta = 0.16} \text{Co}_{(1)} \frac{2.10(\text{Å})}{\Delta = 0.14}$   
 $\text{O}_{(14)}^* \frac{1.73(\text{Å})}{\Delta = 0.31} \text{Mo}_{(4)}^*$  которые выступают в качестве мостиков, связывающих два фрагмента  $\{\text{Mo}_8\text{O}_{28}\}$ . Еще одна пара атомов кислорода выступает также в качестве внешних мостиков, связывающих атомы молибдена соседних фрагментов, образуя при этом полимерную цепочку  $[-(\text{Mo}_8\text{O}_{26})-\text{O}_{(12)}-(\text{Mo}_8\text{O}_{26})^*]_n$  (рис.4).

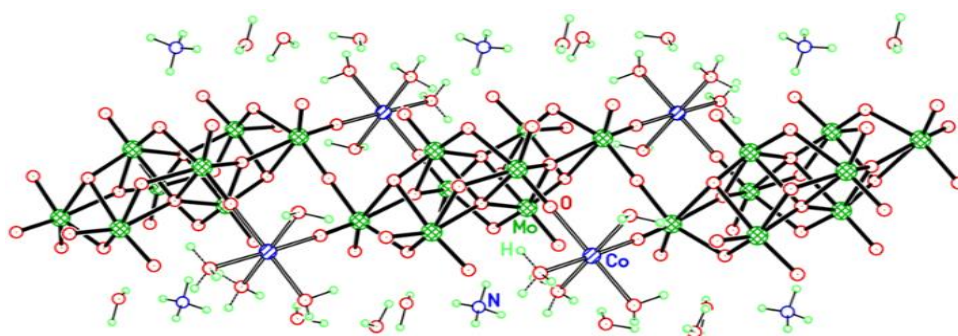


Рисунок 4 - Структура ГПС состава  $(\text{NH}_4)_2[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4)_2 [\text{Mo}_8\text{O}_{28}]] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Также был синтезирован ряд молибденовых и вольфрамовых ГПС со структурой Кеггина с молекулами капролактама, фенилендиамина и пиридин-3-карбоновой кислоты во внешней координационной сфере (рис. 5 а, б).

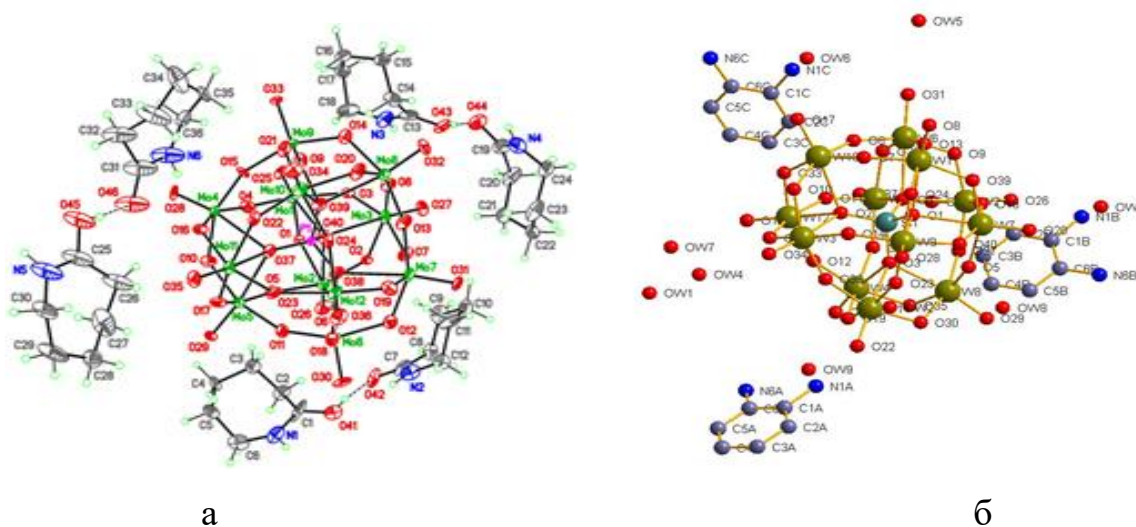


Рисунок 5 - Строение соединений: а  $-(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ; б  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Данные структурных исследований синтезированных соединений представлены в таблице №1

Таблица 1

|    | Соединение/сигнония  | $\rho$<br>г/см <sup>3</sup> | a, Å  | b, Å  | c Å   | $\alpha^\circ$ | $\beta^\circ$ | $\gamma^\circ$ | V(Å) <sup>3</sup> | Z  |
|----|--|-----------------------------|-------|-------|-------|----------------|---------------|----------------|-------------------|----|
| 1  | [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]<br>H[V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ]·8H <sub>2</sub> O<br>триклинная                                      | 2.50                        | 8.22  | 9.97  | 11.80 | 71.71          | 71.11         | 86.11          | 867.03            | 1  |
| 2  | [Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]<br>H <sub>3</sub> [V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ]·2H <sub>2</sub> O<br>триклинная  | 2.83                        | 8.36  | 10.43 | 11.28 | 61.42          | 72.15         | 85.11          | 859.16            | 1  |
| 3  | [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub><br>[V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ]·6H <sub>2</sub> O<br>моноклинная   | 2.56                        | 8.87  | 10.87 | 11.12 | 65.14          | 74.11         | 74.11          | 907.4             | 1  |
| 4  | [Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>4</sub><br>[V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ]·4H <sub>2</sub> O<br>триклинная                            | 2.38                        | 8.55  | 10.83 | 11.63 | 105.5          | 99.38         | 101.29         | 989.9             | 1  |
| 5  | [NH <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> H <sub>6</sub><br>[Ca <sub>4</sub> V <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·<br>12H <sub>2</sub> O<br>кубическая  | 2.33                        | 13.52 | 13.52 | 13.52 | 90.0           | 90.0          | 90.0           | 2470.4            | 2  |
| 6  | Na <sub>7</sub> [VW <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·<br>14H <sub>2</sub> O<br>триклинная  | 3.82                        | 8.00  | 11.15 | 11.33 | 60.89          | 73.96         | 83.62          | 847.5             | 2  |
| 7  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ]<br>·4H <sub>2</sub> O<br>триклинная   | 3.18                        | 7.82  | 10.04 | 10.58 | 113.49         | 100.80        | 105.27         | 693.85            | 1  |
| 8  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Co<br>(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub><br>[Mo <sub>8</sub> O <sub>27</sub> ]·6H <sub>2</sub> O<br>триклинная                      | 3.07                        | 8.63  | 9.48  | 12.21 | 104.33         | 109.91        | 100.82         | 868.18            | 1  |
| 9  | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO) <sub>6</sub> H <sub>3</sub><br>[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]<br>моноклинная   | 2.48                        | 24.21 | 12.33 | 25.35 | 90.0           | 117.56        | 90.0           | 6710.0            | 4  |
| 10 | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO) <sub>6</sub> H <sub>3</sub><br>[SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]<br>моноклинная  | 2.23                        | 19.94 | 13.34 | 28.11 | 90.0           | 110.75        | 90.0           | 6994.0            | 4  |
| 11 | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO) <sub>6</sub> H <sub>3</sub><br>[SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]<br>моноклинная   | 3.46                        | 24.30 | 12.37 | 25.47 | 90.0           | 116.97        | 90.0           | 6823.0            | 4  |
| 12 | (C <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub><br>[SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·<br>2H <sub>2</sub> O<br>(290K)<br>гексагональная<br>призма | 3.63                        | 33.01 | --    | 12.01 | 90.0           | 90.0          | 120            | 11337.0           | 9  |
| 13 | (C <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub><br>[SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·  | 3.73                        | 33.07 | --    | 24.23 | 90.0           | 90.0          | 120            | 22950.0           | 18 |

|    |   |      |       |       |       |       |        |        |         |   |
|----|---|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|---|
|    | 2H <sub>2</sub> O<br>(100K)/гексагональная призма   |      |       |       |       |       |        |        |         |   |
| 14 | (C <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub><br>[BW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·2H <sub>2</sub> O<br>триклинная       | 7.12 | 12.75 | 11.99 | 10.74 | 67.26 | 109.02 | 117.11 | 831.6   | 2 |
| 15 | (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub><br>H <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]<br>·9H <sub>2</sub> O<br>тригональная | 4.10 | 13.68 | 14.59 | 15.88 | 98.89 | 101.83 | 114.15 | 2729.05 | 2 |
| 16 | (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub><br>H <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]<br>·9H <sub>2</sub> O<br>тригональная | 4.05 | 13.70 | 14.60 | 15.75 | 98.86 | 101.77 | 114.45 | 2730.05 | 2 |
| 17 | (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub><br>H <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]<br>·9H <sub>2</sub> O<br>тригональная | 3.96 | 12.25 | 13.54 | 17.98 | 96.89 | 94.83  | 125.15 | 2741.05 | 2 |

Важной особенностью структур исследуемых соединений является способ упаковки молекул в кристалле. Гетерополианионы в полиэдрах упаковываются

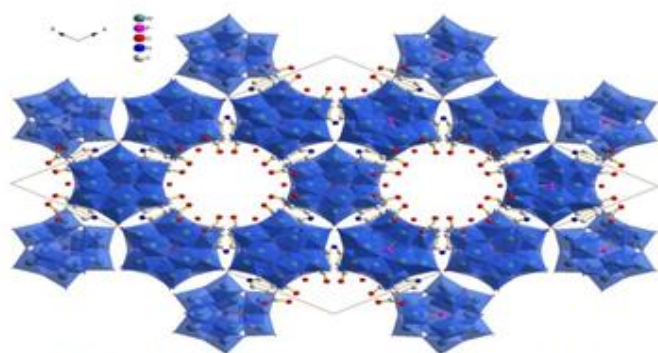


Рисунок 6 - Упаковка структуры соединения (C<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·2H<sub>2</sub>O

таким образом, что вдоль оси z возникают сквозные каналы (рис. 6).

В частности, РСА додекавольфрамофосфата пиридин-3-карбоновой кислоты показал, что внутри канала диаметром 5,80 Å располагаются атомы кислорода

никотиновой кислоты. Сама структура синтезированного соединения состоит из изолированного комплексного ГПА типа Кеггина, двух протонированных молекул никотиновой кислоты и двух молекул кристаллизационной воды.

Особенности ассоциации молекул капролактама вокруг различных ГПА побудило нас к проведению квантово-химического моделирования электронной структуры молекулы капролактама в синтезированных капролактамовых ГПС

методом DFT<sup>2</sup>, которое показало, что протонирование атома кислорода термодинамически более выгодно, чем протонирование атома азота ( $\Delta E_{\text{протон. по O}} = 0$  (ккал/моль) и  $\Delta E_{\text{протон по N}} = +13,91$  (ккал/моль)), что и реализуется на практике в рассмотренных соединениях; димерная протонированная циклическая форма является устойчивой относительно сумм протонированной и нейтральной форм ( $\Delta E = -38,31$  (ккал/моль)), в то время как димерная дипротонированная ациклическая форма неустойчива относительно суммы двух монопротонированных ациклических форм ( $\Delta E = +9,17$  (ккал/моль)).

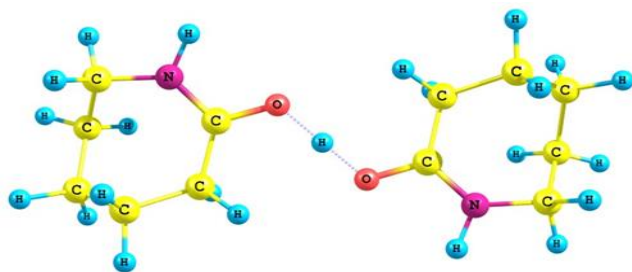


Рисунок 7- димерная протонированная циклическая форма

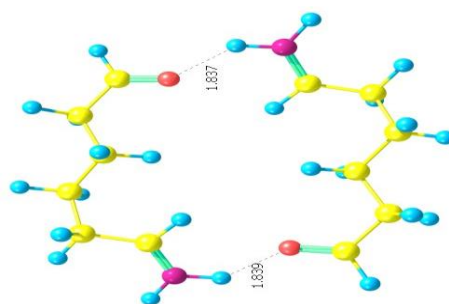


Рисунок 8- димерная дипротонированная ациклическая форма

### 3. ИК-спектроскопическое исследование синтезированных ГПС

Было проведено ИК-спектроскопическое исследование всех синтезированных соединений. Экспериментально полученные частоты колебаний основных групп атомов в ГПА хорошо согласуются с ранее описанными структурами такого типа.

Для определения влияния центрального атома и количественных оценок металл-кислородных связей в синтезированных гетерополимолибдатах и вольфраматах с использованием полученных нами рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических данных были рассчитаны силовые постоянные металл-кислородных связей по уравнениям, предложенным английскими учеными Коттоном и Вингом и обработанные Л. П. Казанским:

<sup>2</sup> Выражаю благодарность к.х.н., доценту международного уровня Михаилу Алексеевичу Рябову за проведение моделирования электронной структуры и выполнение квантово-механических расчетов методом DFT, обсуждение и предоставление результатов.

$$R_{(Mo-O)} = 1.26 \cdot 1/\sqrt{f} + 1.23 \quad (\text{Å}) \text{ для молибдена,}$$

$$R_{(W-O)} = 1.44 \cdot 1/\sqrt{f} + 1.22 \quad (\text{Å}) \text{ для вольфрама.}$$

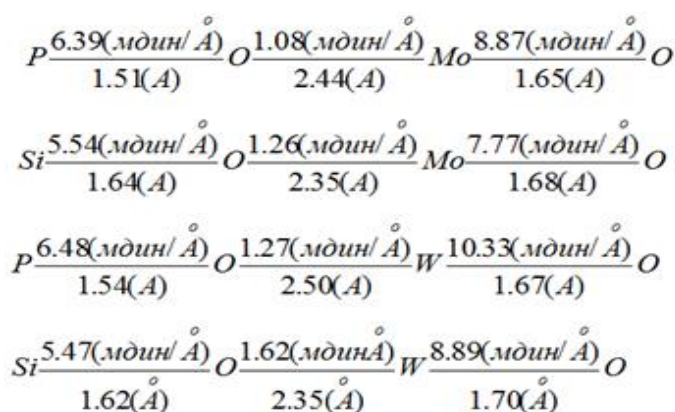
Аналогичное уравнение было выведено нами для расчета силовых постоянных ванадий-кислородных связей в синтезированных поливанадатах:

$$R_{(V-O)} = 1.2 \cdot 1/\sqrt{f} + 1.13 \quad (\text{Å}) \text{ для ванадия.}$$

Используя рассчитанные по указанным уравнениям силовые постоянные связей, можно оценить в первом приближении частоты их валентных колебаний. Возможно выполнение и обратной задачи: зная экспериментальные значения частот валентных симметричных колебаний и рассчитав по уравнению  $\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m_1+m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$  значения силовых постоянных этих связей, можно приблизительно оценить их межатомные расстояния. Экспериментальные и расчетные данные представлены в табл.2.

Исследования синтезированных соединений со структурой полианиона типа Кеггина показали, что уменьшение силовых постоянных (f), а значит, увеличение межатомных металл-кислородных расстояний тетраэдрического фрагмента происходит с уменьшением поляризующего действия гетероатома.

Схема 1

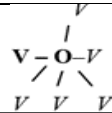
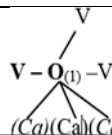
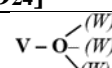


Таким образом, размер центрального тетраэдра ГПА для кремниевых соединений будет больше, чем для фосфорных. При этом силовые постоянные связей O – M во фрагменте Э – O – M увеличиваются, а длины связей уменьшаются соответственно, характер мостиковой связи

остается прежним. Происходит лишь небольшое увеличение углов этих связей для кремниевых ГПА. Силовые постоянные связей M=O закономерно падают с увеличением размеров внутреннего тетраэдра или с увеличением расстояний Э-

О. В целом, силовые постоянные связей  $W=O$  больше чем для связей  $Mo=O$ , что указывает на их большую прочность. Результаты проведенного анализа представлены на схеме 1. Аналогичные закономерности прослеживаются и для других соединений, что вполне подтверждает принцип транс-влияния, описанный Л.О. Атовмяном и М.А.Порай-Кошицем для оксосоединений молибдена и вольфрама.

Таблица 2

| Тип связи  | Сред. длина, (Å)              | f мдин/Å     | $\nu_s$ ( $cm^{-1}$ )<br>экспер. | $\nu_s$ ( $cm^{-1}$ )<br>расс. | Тип связи   | Сред. длина, Å | f мдин/Å | $\nu_s$ ( $cm^{-1}$ )<br>экспер. | $\nu_s$ ( $cm^{-1}$ )<br>расс. |
|--|-------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|---|----------------|----------|----------------------------------|--------------------------------|
| <b>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup></b>   |                               |              |                                  |                                |   |                |          |                                  |                                |
| V=O  | 1.601                         | 6.49         | 950                              | 946.5                          | V-O-V   | 1.970          | 2.04     | 550                              | 531                            |
| V-O-V  | 1.815<br>(кор.)<br>2.05 длин. | 3.07<br>1.70 | 600<br>450                       | 650<br>485                     |                | 2.248          | 1.15     | 400                              | 398                            |
| <b>[Ca<sub>4</sub>V<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>12-</sup></b>                                |                               |              |                                  |                                |   |                |          |                                  |                                |
| V=O <sub>(4)</sub>   | 1.581                         | 7.2          | 985                              | 996                            | V-O <sub>(2)</sub> -V<br>Ca   | 1.999          | 1.9      | 520                              | 512                            |
| V-O <sub>(3)</sub> -V  | 1.824                         | 3.0          | 750                              | 642                            |              | 2.380          | 1.0      | 410                              | 371                            |
| <b>[VW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>7-</sup></b>   |                               |              |                                  |                                |   |                |          |                                  |                                |
| V-O-(W)  | 1.738                         | 3.9          | 640                              | 733                            |              | 2.179          | 1.3      | 463                              | 425                            |
| V-O-(W)<br>(W)   | 1.912                         | 2.4          | 616                              | 570                            |   |                |          |                                  |                                |
| <b>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]</b>  |                               |              |                                  |                                | <b>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]</b>  |                |          |                                  |                                |
| Mo=O   | 1.653                         | 8.87         | <u>1042</u>                      | <u>1050</u>                    | W=O   | 1.668          | 10.33    | <u>1086.</u><br><u>0</u>         | <u>1085.7</u>                  |
| Mo-O-Mo (кор.)   | 1.833                         | 4.34         | <u>608.4.</u>                    | <u>600.3.</u>                  | W-O-W (кор.)  | 1.925          | 4.51     | <u>717.7</u>                     | <u>719.7</u>                   |
| Mo-O-Mo (длин.)  | 1.955                         | 3.02         | <u>729.5</u>                     | <u>725.3.</u>                  | W-O-W (длин.)   | 1.898          | 4.17     | <u>690.1</u>                     | <u>691.1</u>                   |
| (P)-O-Mo   | 2.445                         | 1.08         | <u>364.0</u>                     | <u>370.</u>                    | (P)-O-W   | 2.499          | 1.27     | 380.8                            | <u>379.8</u>                   |
| <b>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]</b> |                               |              |                                  |                                | <b>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]</b> |                |          |                                  |                                |
| Mo=O   | 1.682                         | 7.77         | <u>976.1</u>                     | <u>970.8</u>                   | W=O   | 1.703          | 8.89     | <u>1007</u>                      | <u>1005</u>                    |
| Mo-O-Mo (кор.)   | 1.839                         | 4.28         | <u>560.3</u>                     | <u>558.</u>                    | W-O-W (кор.)  | 1.860          | 5.06     | <u>760.2</u>                     | <u>760.6</u>                   |
| Mo-O-Mo (длин.)  | 2.017                         | 2.56         | <u>724.4</u>                     | <u>726.1.</u>                  | W-O-W (длин.)   | 1.938          | 4.02     | <u>677.5</u>                     | <u>677.7</u>                   |
| (Si)-O-Mo  | 2.352                         | 1.26         | <u>393.1</u>                     | <u>389.</u>                    | (Si)-O-W  | 2.352          | 1.62     | <u>430.1.</u><br>465             | <u>433.1</u>                   |

#### 4. Спектры ЯМР на ядрах <sup>51</sup>V, <sup>31</sup>P, <sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C

При разработке методов синтеза ГПС важным вопросом является определение строения ГПА в растворах. ЯМР – спектроскопия - один из

наиболее эффективных методов исследования этих задач. Спектр ЯМР  $^{51}\text{V}$  синтезированных декаванадатов состоит из трех синглетов (рис. 9) с хим. сдвигом  $\delta$  ( $^{51}\text{V}$ ) = -424.16, -500.62 и -516.05 м.д. при соотношении интенсивностей 1:2:2, что точно соответствует трем структурно –

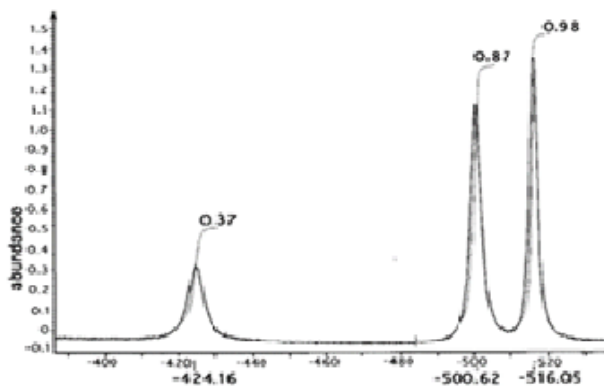


Рисунок 9- Спектр ЯМР  $^{51}\text{V}$  в полианионе  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  в водном растворе

неэквивалентным типам атомов ванадия в полианионе. Полученные нами результаты полностью соответствуют литературным данным.

Во всех ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^{29}\text{Si}$  – спектрах синтезированных капролактамовых кремневых и

фосфорных додекамолибдатов и вольфрамовых наблюдается смещение синглетов атомов как фосфора, так и кремния в сторону больших значений относительно линий их эталонов сравнения. Очевидно, это связано с экранированием центрального атома ГПА металлами координационной сферы. В случаях вольфрамовых ГПА степень экранирования центрального атома выше по сравнению с молибденовыми ГПА. Так, химический сдвиг ЯМР  $^{31}\text{P}$  для гетерополианиона  $[\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$  проявляется в области -3.48 м.д., а для  $[\text{PO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$  - в области -15.00 м.д. относительно линии незакомплексованного  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\delta=+4,3$  м.д.). Величина химического сдвига в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в гетерополианионе  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  составила  $\delta = -74,6$  м.д., для  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  эта величина составляет  $\delta= - 84,9$  м.д. относительно линии эталона – тетраметилсилана ( $\delta(\text{TMS}) = - 73,4$  м.д.). Следует отметить, что разность между химическими сдвигами ЯМР  $^{29}\text{Si}$  для кремний -молибденовых и -вольфрамовых ГПС составляет 10.3 м.д. Эта величина близка по своему значению к разности химических сдвигов ЯМР  $^{31}\text{P}$  аналогичных фосфорсодержащих ГПС, которая составляет 11.52 м.д.

На спектре ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных капролактамовых ГПС наряду с сигналом N-H ( $\delta=7.71$  м.д.) свободного капролактама наблюдается сигнал с



химическим сдвигом  $\delta=10.28$  м.д. (рис.10), который, по-видимому, появляется в связи с протонированием атома кислорода карбонильной группы и образованием водородной связи между двумя молекулами капролактама. Это предположение подтверждается также тем, что данный сигнал уширяется с повышением температуры, что указывает на наличие обменных эффектов. Образование димерных капролактамовых катионов приводит также к слабopольному смещению в спектре  $^{13}\text{C}$  основного сигнала атома углерода  $^{13}\text{C}(1)$  на  $\sim 3$  м.д. по сравнению с таковым у исходного капролактама (рис.11).

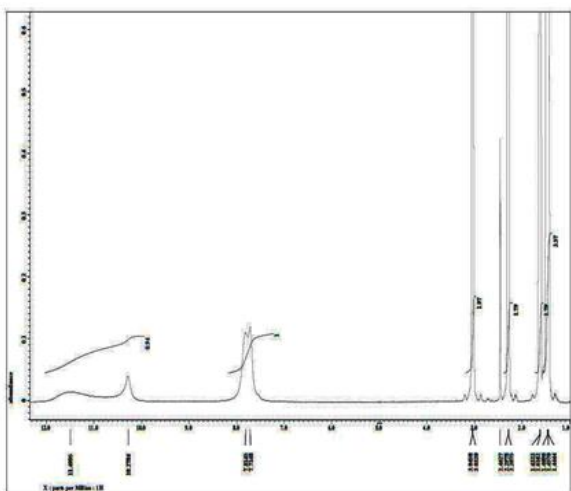


Рисунок 10 - ЯМР  $^1\text{H}$   
ГПА  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

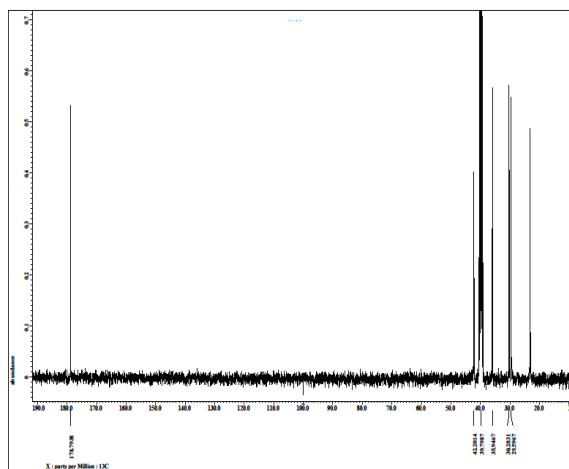


Рисунок 11- ЯМР  $^{13}\text{C}$   
ГПА  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

#### 4. Термогравиметрическое исследование синтезированных соединений

Был проведен термогравиметрический анализ соединений и предложены схемы термического разложения. Данные термогравиметрического анализа приведены в таблице № 3.

Таблица 3

| Соединение  | № атома катиона в гпс | I Эндо эффект | II Эндо-эффект | разложение | Кристаллизация |
|---|-----------------------|---------------|----------------|------------|----------------|
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_7[\text{VW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                               | 11                    | 125           | 150            | 450        | 450            |
| $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                             | 24                    | 120           |                | 430        | 650-700        |
| $[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 27                    | 120           | 150            | 160-360    | 580-675        |
| $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                   | 28                    | 120           | 140            | 420        | 550-630        |
| $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_7[\text{VW}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                               | 11                    | 120           | -              | 340        | -              |
| $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                           | 27                    | 120           | 145            | 200-380    | 580-600        |

Схемы термического разложения соединений были подтверждены ИК- и РФА методами образцов после каждого термо-эффекта.

Проведя анализ литературных и полученных нами экспериментальных

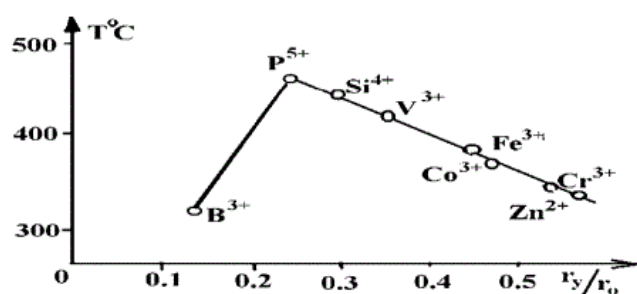
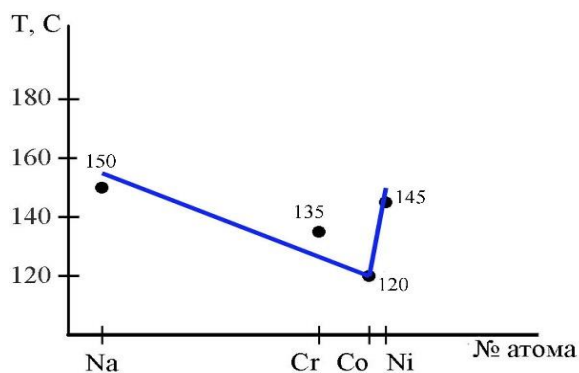


Рисунок 13 - Зависимость устойчивости ГПС от центрального атома

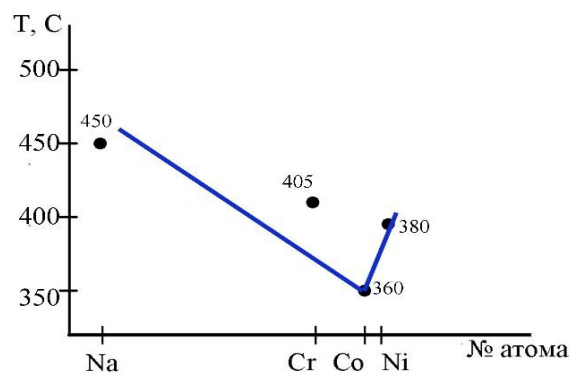
данных по термолизу ГПС, можно сделать вывод, что термическая устойчивость соединений 12 ряда со структурой Кеггина зависит от размера центрального тетраэдра, который в свою очередь напрямую зависит от гетероатома,

расположенного внутри. Изменение термической устойчивости комплексов в зависимости от центрального атома в них показано на рис.13.

Сравнивая термограммы изоструктурных ванадатов, можно заметить, что в ряду Na-Cr-Co-Ni кривая дегидратации и термического разложения полианиона изоструктурных ванадатов имеют схожий вид. Следовательно, можно сделать вывод, что устойчивость полианиона зависит от скорости процесса дегидратации соединения и разрушения внешнесферного катиона. Соответственно, чем быстрее происходит разложение внешнесферного катиона, тем быстрее разрушается соединение в целом (рис. 14).



а



б

Рисунок 14 - Кривые термического разложения: а) - внешнесферных катионов и б) - полианиона синтезированных соединений

## 5. Изучение каталитической активности синтезированных ГПС

Нами была исследована каталитическая конверсия пропана в этилен и пропилен на катализаторах на основе гетерополисоединений четырех различных

структурных типов: кислого декаванадата хрома состава  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , додекаванадата кальция аммония состава  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , гексамолибденокобальтата аммония состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{H}_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , додекавольфрамофосфата пиридин-3 карбоновой кислоты состава  $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3</sup> Полученные данные сравнивались с результатами проведенного термического крекинга (рис. 15).

В ходе термокрекинга процесс конверсии газа начинался только после температуры 773 К, и спустя 100 К составлял лишь 2%. Основным продуктом при этом являлся метан. При дальнейшем увеличении температуры степень конверсии пропана возрастала, но при этом увеличивался также и выход тяжелых углеводородов. Процесс зауглероживания наступал в диапазоне 900-1100 К.

Применение синтезированных полиметаллатов в качестве катализаторов приводило к тому, что конверсия газа начиналась при значительно более низких температурах, зауглероживание при этом наступало при более высоких.

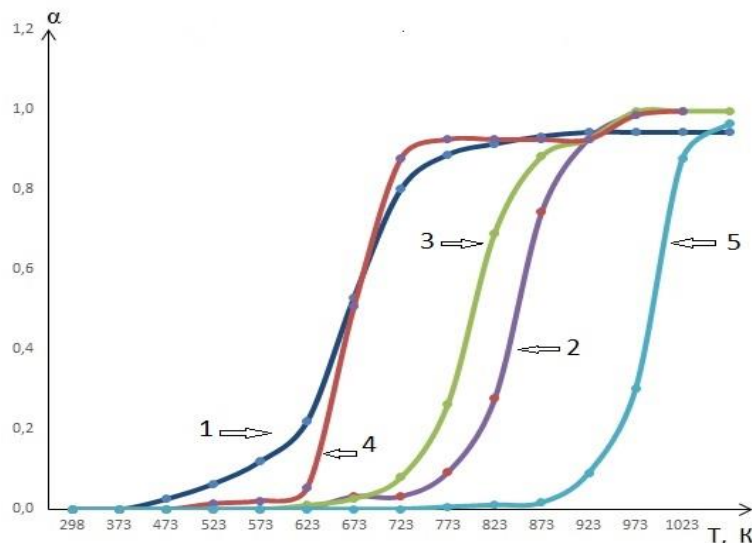


Рисунок 15 – Степень конверсии пропана: 1-  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2-  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 3-  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{H}_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 4-  $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 5- термокрекинг

<sup>3</sup> Выражаю благодарность к.х.н. Екатерине Борисовне Марковой за проведение каталитического крекинга пропана, обсуждение и предоставление результатов.

Использование синтезированных гетерополисоединений в качестве катализаторов реакции конверсии пропана приводит к значительному увеличению выходов легких олефинов (этилена и пропилена) по сравнению с термическим процессом в зависимости от температуры и природы используемого катализатора во всем изученном интервале температур (рис. 16).

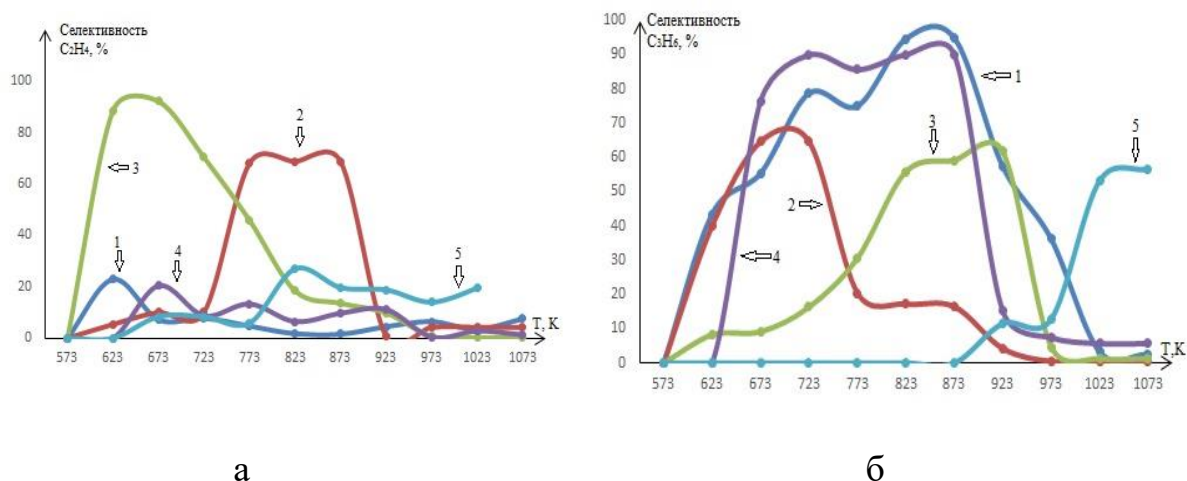


Рисунок 16 - Зависимость селективности от температуры: а - по этилену; б- по пропилену: 1- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2- $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 3- $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{H}_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 4-  $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 5- терморекинг

## Выводы

1. Сформулированы современные направления развития химии гетерополисоединений с неорганическими и органическими внешнесферными катионами. Проведены исследования по определению закономерностей изменения физико-химических свойств в ряду синтез – состав - строение - свойства.

2. Разработаны новые и модифицированы известные методы эффективного направленного синтеза ГПС. Использование автоклава дало возможность проведение синтеза в течение длительного времени, при повышенной температуре (до  $200^\circ\text{C}$ ) без изменения концентрации. Синтезировано в виде монокристаллов 17 соединений с органическими и неорганическими внешнесферными катионами, из которых 14 получены впервые.

3. Все синтезированные соединения были изучены масс-спектральным, РСА, РФА, ЯМР, ИК-спектрометрическим и термогравиметрическим методами анализа. Используемый комплекс физико-химических методов является комплементарным, что позволяет достоверно утверждать предложенный состав, строение и свойства синтезированных соединений.

4. Методом РСА установлены кристаллические структуры 13 соединений. Было показано, что два из них обладают несвойственными для данного класса соединений кристаллическими структурами и не имеют аналогов.

5. На основании литературных данных для молибденовых и вольфрамовых соединений и выведенного нами уравнения для ванадиевых соединений была произведена количественная оценка силовых постоянных металл-кислородных концевых и мостиковых связей. Установлена зависимость между силовыми постоянными и частотами полносимметричных колебаний концевых и мостиковых групп в зависимости от центрального атома ГПА, указывающая на взаимное цис- и трансвлияние атомов в полианионе.

6. Сделано отнесение полос колебаний на ИК-спектрах к определенным типам связей. На основании полной идентичности ИК- и ЯМР- спектров кристаллических ГПС и их водных растворов сделан вывод о сохранении структуры ГПА в растворе.

7. Подробно изучен термолиз синтезированных соединений. Предложены схемы термического разложения, выявлена зависимость устойчивости однотипных ванадатов от их внешнесферных катионов, а также зависимость устойчивости гетерополимолибдатов и вольфрамовых от центрального атома.

8. В ходе модельной реакции конверсии пропана была доказана каталитическая способность некоторых из синтезированных соединений. Показано, что применение синтезированных гетерополисоединений в качестве катализаторов реакции конверсии пропана приводит к значительному снижению температуры протекания процесса. Основными продуктами крекинга пропана в ходе катализируемого процесса являлись этилен и пропилен (в зависимости от катализатора). Применение синтезированных ГПС приводит к существенному

увеличению выходов легких олефинов по сравнению с термическим процессом в зависимости от температуры и природы используемого катализатора во всем изученном интервале температур.

**Основное содержание работы изложено к следующим работам:**

1) Степнова, А. Ф. Синтез и исследование (гексакапролактама) триония додекамолибденофосфата  $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$ / А.Ф. Степнова, Г. З. Казиев, П. В. Дороватовский, С. Ольгин Киньонес, Я.В. Зубавичус, В. Н. Хрусталева, Л. К. Васянина// Журнал общей химии. - 2016. - № 7. - том 86 (148). – С. 1164-1169. (0, 6 п. л., авторство не разделено).

2) Степнова, А. Ф. Физико-химическое исследование октамолибденокобальтата (II) аммония состава  $(NH_4)_2[Co(H_2O)_4]_2[Mo_8O_{27}] \cdot 6H_2O$ / А. Ф. Степнова, Г. З. Казиев, S. Hoiguin Quinones, В. Н. Хрусталева, Antonio de Ita, Н. А. Панурин// Журнал структурной химии. - Сентябрь - октябрь 2015. - № 5. - Том 56. - С. 971-977. (0,7 п. л., авторство не разделено).

3) Степнова, А. Ф. Рентгеноструктурное исследование октамолибдата аммония/ А. Ф. Степнова, Г. З. Казиев, S. Н. Quinones, В. Н. Хрусталева, А. В. Орешкина, L. Moralez Sanchez // Журнал общей химии. -2014. - № 9. - том 84 (146). - С. 1409-1413 (0,5 п. л., авторство не разделено).

4) Степнова, А. Ф. Синтез и исследование кислого изополиванадата хрома (III) состава  $[Cr(H_2O)_6]H_3[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ / А.Ф. Степнова, С. Ольгин Киньонес, Г.З. Казиев, О.А. Кириченко, А.В. Орешкина, Л.А. Моралес Санчез // Координационная химия. – Июнь 2013. - №6. - Том 39. - С. 374-376. (0,3 п. л., авторство не разделено).

5) Степнова, А. Ф. Синтез, кристаллическая структура и термический анализ кислого додекаванадата состава  $(NH_3 \cdot H_2O)_6 \cdot H_{12}[Ca_4V_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ / А. Ф. Степнова, А. В. Орешкина, Г.З. Казиев, S. Holguin Quinones, А. И. Сташ// Журнал неорганической химии. – Июнь 2012. - №6. - Том.57. - с.853-856. (0,4 п. л., авторство не разделено).

б) Степнова, А. Ф. Синтез и кристаллическая структура изополиванадата натрия  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ / А. Ф. Степнова, Г. З. Казиев, А. В. Орешкина, С. О. Киньонес, В. Е. Заводник, А. де Ита, Д. А. Алексеев // Координационная химия. – Декабрь 2010. - №12. - Том. 36. - с.899-902. (0,4 п. л., авторство не разделено).

7) Степнова, А. Ф. Синтез и исследование физико-химических свойств кислого изополиванадата гексааквакобальтата (III) аммония состава  $[(\text{NH}_4)_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ / А. Ф. Степнова, Г. З. Казиев, А. В. Орешкина, С. Ольгин Киньонес, А. И. Сташ, Л. А. Моралес Санчез // Координационная химия. - Октябрь 2011. - № 10. - Том. 37. - С. 768-773. (0,6 п. л., авторство не разделено).

8) Stepnova, A. F. Syntesis and structural investigation of ammonium octamolybdenodicobaltat (II) with the composition  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ / A.F. Stepnova, G.Z. Kaziev, Saul H. Quinones, V.N. Khrustaley, N.A. Panurin // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Екатеринбург. - 2016. - С. 213. (0,06 п. л., авторство не разделено).

9) Степнова, А.Ф. Синтез и исследование додекамолибденофосфат капролактама состава  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ / А.Ф. Степнова, Г.З. Казиев, Saul H. Quinones, В.Н. Хрусталеv // Успехи синтеза и комплексообразования. I Всероссийская молодежная школа-конференция. Тезисы докладов. – Москва: Российский университет дружбы народов. – 25-28 апреля 2016. – С. 234. (0,06 п. л., авторство не разделено)

10) Stepnova, A. F. Syntesis and study of aminomethyl dihydroquercetin dodecatungstenphosphate / A.F. Stepnova, S.H. Quinones, G.Z. Kaziev, O.A. Kirichenko, A. I. Stash, A. De Ita // Химия и полная переработка биомассы леса. Тезисы докладов. – С.-Петербург (пос. Репино). -2010.- С.121 . (0,06 п. л., авторство не разделено).

11) Степнова, А. Ф. Синтез и изучение строения кислого гетерополиванадата кальция состава  $(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{H}_{12}[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ / А.Ф.

Степнова, S. Holguin Quinones, Г.З. Казиев, А.В. Орешкина // Успехи синтеза и комплексообразования. I Всероссийская научная конференция. Тезисы докладов. – Москва: Российский университет дружбы народов. – 18-22 апреля 2011. – С. 238. (0,06 п. л., авторство не разделено).

12) Stepnova A.F. Synthesis and physicochemical study of ammonium hexahydrogen dodecavanadate / A. V. Oreshkina, G. Z. Kaziev, A. F. Stepnova, S. H. Quiñones, A. I. Stash, L.A. Morales Sánchez, S. A. Morales Hernández, Antonio de Ita de la Torre// Revista Electrónica: Humanidades, Tecnología y Ciencia del Instituto Politécnico Nacional. - enero-junio 2015 . - Vol.12.- pp. 1-6. ISSN: 2007-1957



СТЕПНОВА Анна Федоровна (Россия)

**Синтез и физико- химические исследования изо- и гетерополиметаллатов  
ванадия, молибдена и вольфрама**

Выполнены экспериментальные исследования по синтезу, строению и физико-химическим свойствам новых изо- и гетерополиметаллатов ванадия, молибдена и вольфрама с неорганическими и органическими внешнесферными катионами. Полученные данные позволили установить закономерность изменения физико-химических свойств данных веществ в зависимости от их состава и структуры. Рассчитаны силовые постоянные металл-кислородных связей в ГПА. Изучены процессы термоллиза. Доказана каталитическая активность синтезированных веществ в реакции конверсии пропана в этилен и пропилен.

**Stepnova Anna Fedorovna (Russia)**

**Synthesis and physico - chemical studies of iso - and heteropolyoxometalates of  
vanadium, molybdenum and tungsten**

The experimental researches on the synthesis, structure and physico-chemical properties of new iso - and heteropolyoxometalates of vanadium, molybdenum and tungsten with inorganic and organic outer-sphere cations was done. The obtained data allowed to set the regularity of changes in the physico-chemical properties of these substances depending on their composition and structure. It was calculated force constant of the metal-oxygen bonds in HPA. It was studied the process of thermolysis. The catalytic activity of the synthesized compounds in the reforming reaction of propane to ethylene and propylene was proved.

