

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 гетерополисоединениями. 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 РСА¹ (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.

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

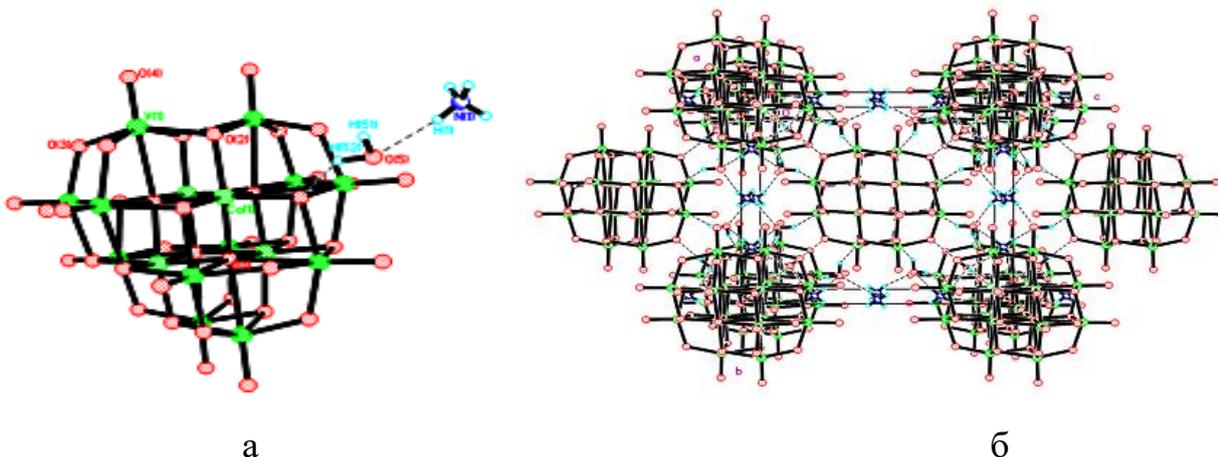


Рисунок 1- строение $[\text{NH}_4]_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: а- строение ГПА, б- способ упаковки молекул в кристалле

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 (WO_6). Эти данные позволяют утверждать, что структура гексавольфрамованадата 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.

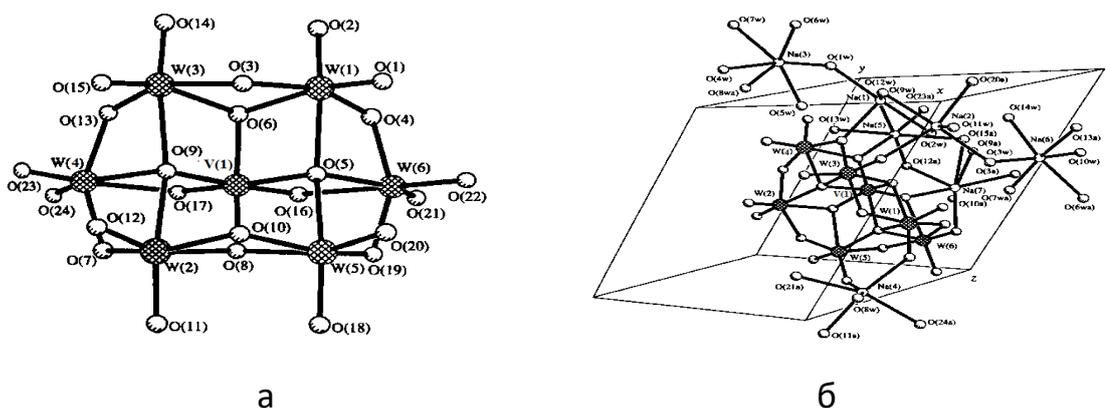


Рисунок 2 - Структура соединения $\text{Na}_7[\text{VW}_6\text{O}_{24}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: а- ГПА, б – способ упаковки молекул в кристалле

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

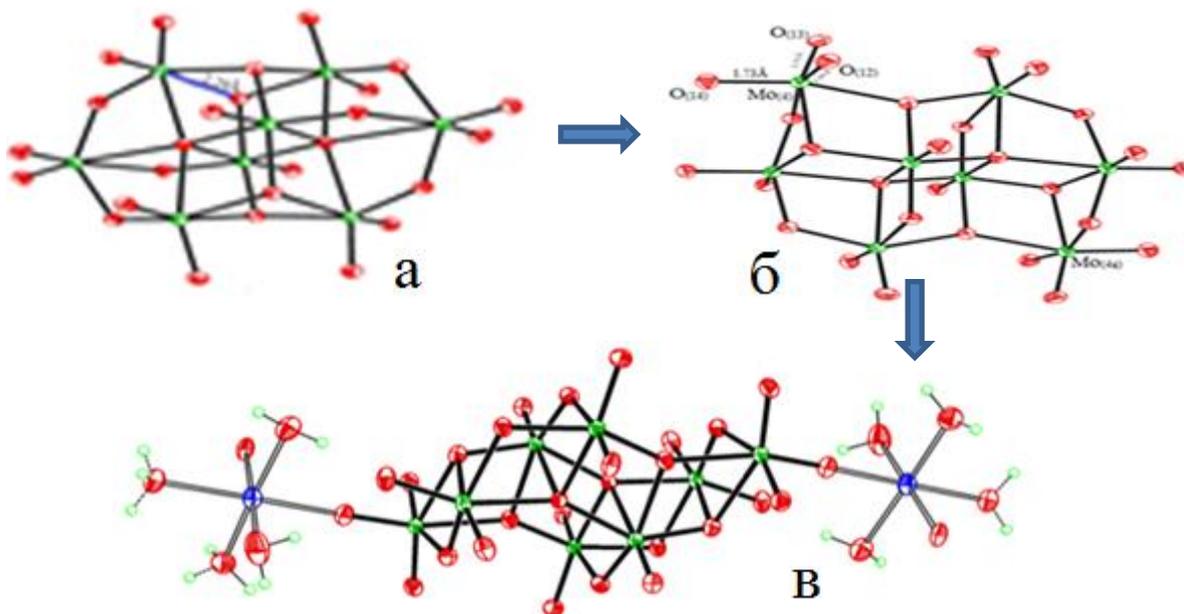


Рисунок 3 - Схема образования ГПС состава $(\text{NH}_4)_2[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:
 а- Структура полианиона $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; б- Структура промежуточного полианиона $[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{8-}$; в - Структура полианиона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

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).

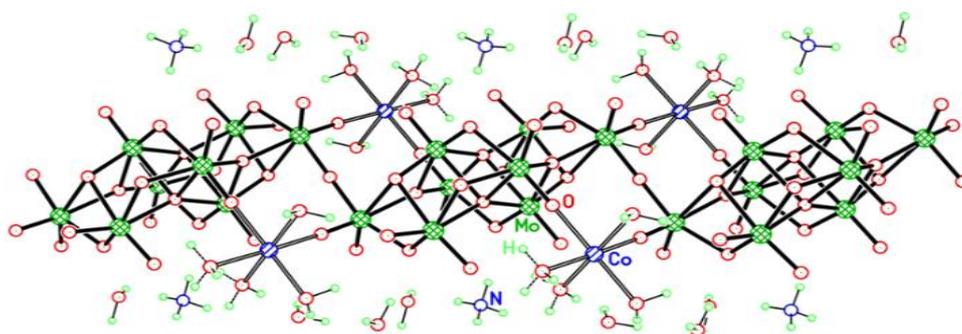


Рисунок 4 - Структура ГПС состава $(\text{NH}_4)_2[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4)_2 [\text{Mo}_8\text{O}_{28}]] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

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).

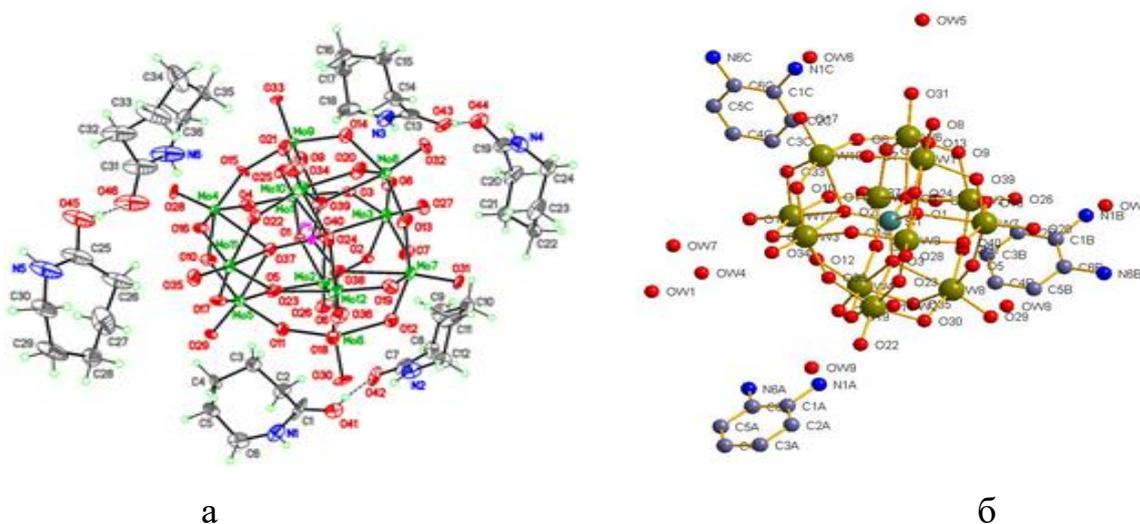


Рисунок 5 - Строение соединений: а $-(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$; б $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Данные структурных исследований синтезированных соединений представлены в таблице №1

Таблица 1

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

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

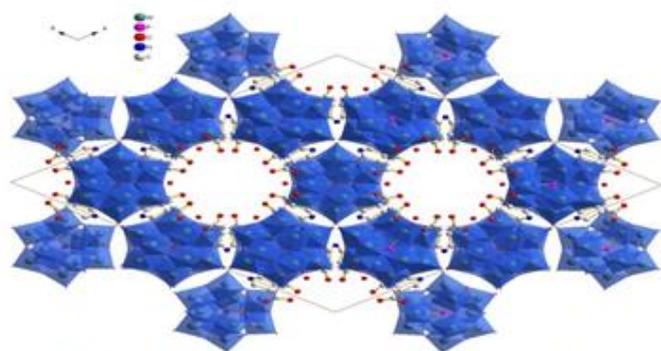


Рисунок 6 - Упаковка структуры соединения (C₆NO₂H₅)₂H₃[PW₁₂O₄₀]·2H₂O

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 DFT², 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)).

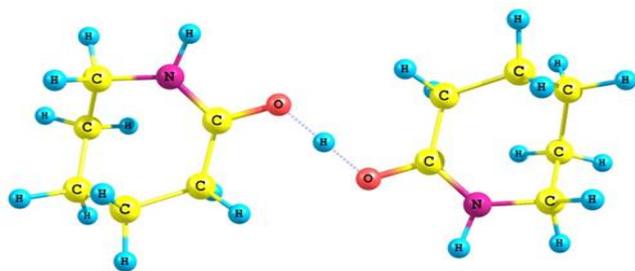


Рисунок 7- димерная протонированная циклическая форма

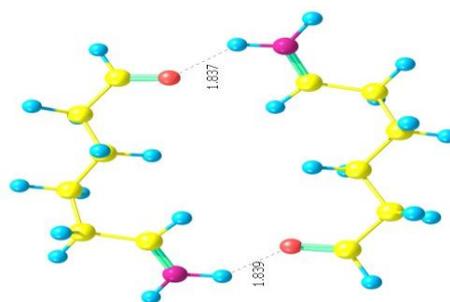


Рисунок 8- димерная дипротонированная ациклическая форма

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:

² 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.

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

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

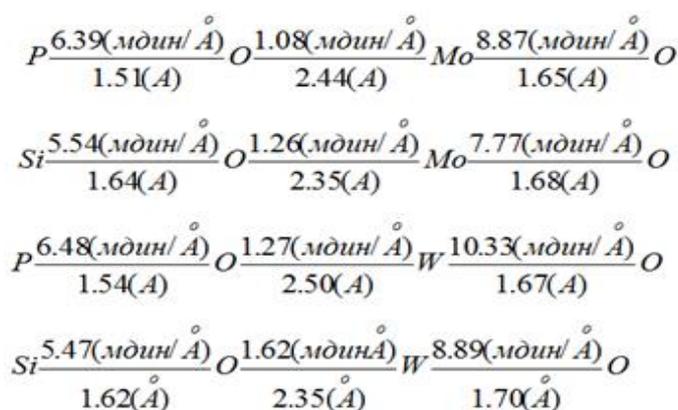
Аналогичное уравнение было выведено нами для расчета силовых постоянных ванадий-кислородных связей в синтезированных поливанадатах:

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

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

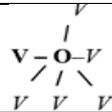
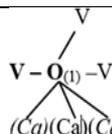
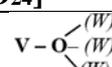


Таким образом, размер центрального тетраэдра ГПА для кремниевых соединений будет больше, чем для фосфорных. При этом силовые постоянные связей O – M во фрагменте Э – O – M увеличиваются, а длины связей уменьшаются соответственно, характер мостиковой связи

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	$\nu_s(\text{см}^{-1})$ exper.	$\nu_s(\text{см}^{-1})$ расс.	Тип связи	Сред. длина, Å	f мдин/Å	$\nu_s(\text{см}^{-1})$ exper.	$\nu_s(\text{см}^{-1})$ расс.
[V₁₀O₂₈]⁶⁻									
V=O	1.601	6.49	950	946.5	V-O-V	1.970	2.04	550	531
V-O-V	1.815 (кор.) 2.05 длин.	3.07 1.70	600 450	650 485		2.248	1.15	400	398
[Ca₄V₁₂O₄₀]¹²⁻									
V=O ₍₄₎	1.581	7.2	985	996	V-O ₍₂₎ -V Ca	1.999	1.9	520	512
V-O ₍₃₎ -V	1.824	3.0	750	642		2.380	1.0	410	371
[VW₆O₂₄]⁷⁻									
V-O-(W)	1.738	3.9	640	733		2.179	1.3	463	425
V-O-(W) (W)	1.912	2.4	616	570					
(C₆H₁₁NO)₆H₃[PMo₁₂O₄₀]					(C₆H₁₁NO)₆H₃[PW₁₂O₄₀]				
Mo=O	1.653	8.87	<u>1042</u>	<u>1050</u>	W=O	1.668	10.33	<u>1086.</u> <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>
(C₆H₁₁NO)₆H₄[SiMo₁₂O₄₀]					(C₆H₁₁NO)₆H₄[SiW₁₂O₄₀]				
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> 465	<u>433.1</u>

4. Спектры ЯМР на ядрах ⁵¹V, ³¹P, ²⁹Si, ¹H, ¹³C

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}V синтезированных декаванадатов состоит из трех синглетов (рис. 9) с хим. сдвигом δ (^{51}V) = -424.16, -500.62 и -516.05 м.д. при соотношении интенсивностей 1:2:2, что точно соответствует трем структурно –

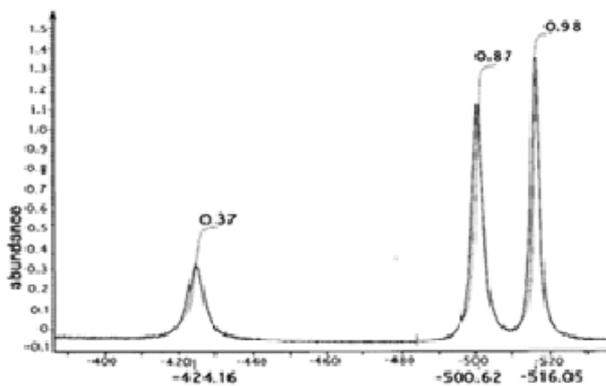


Рисунок 9- Спектр ЯМР ^{51}V в полианионе $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ в водном растворе

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

Во всех ЯМР ^{31}P и ^{29}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}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 PO_4^{3-} ($\delta=+4,3$ м.д.). Величина химического сдвига в спектрах ЯМР ^{29}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}Si для кремний -молибденовых и -вольфрамовых ГПС составляет 10.3 м.д. Эта величина близка по своему значению к разности химических сдвигов ЯМР ^{31}P аналогичных фосфорсодержащих ГПС, которая составляет 11.52 м.д.

На спектре ЯМР ^1H 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}C основного сигнала атома углерода $^{13}\text{C}(1)$ на ~ 3 м.д. по сравнению с таковым у исходного капролактама (рис.11).

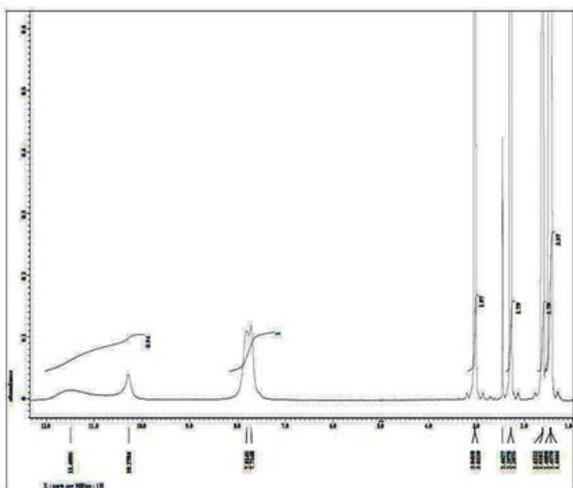


Рисунок 10 - ЯМР ^1H
ГПА $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

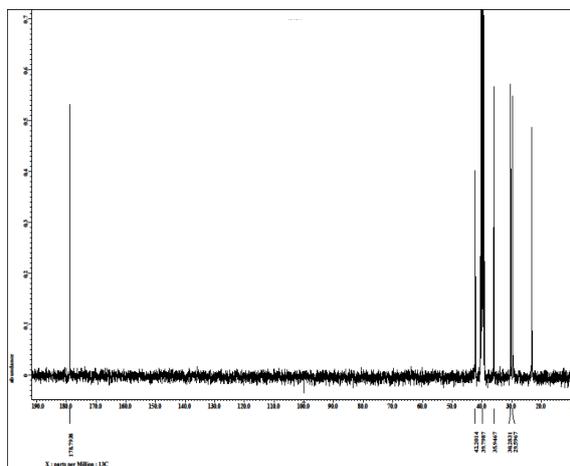


Рисунок 11- ЯМР ^{13}C
ГПА $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

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

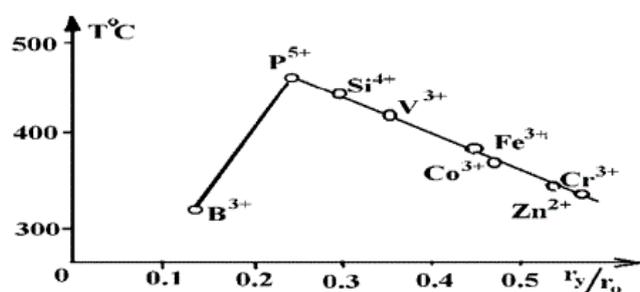
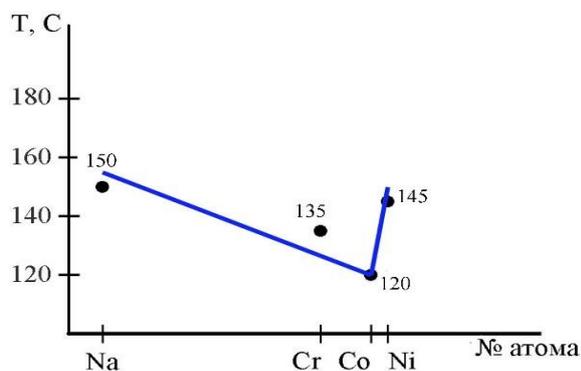


Рисунок 13 - Зависимость устойчивости ГПС от центрального атома

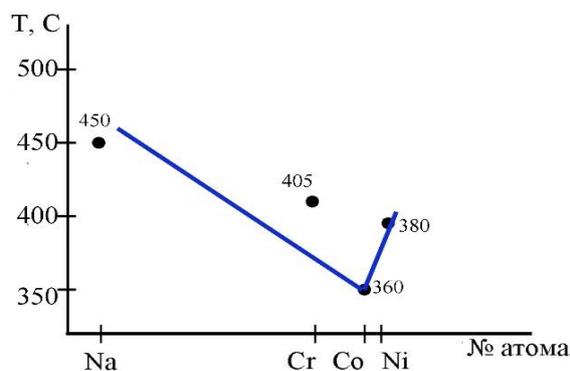
данных по термолизу ГПС, можно сделать вывод, что термическая устойчивость соединений 12 ряда со структурой Кеггина зависит от размера центрального тетраэдра, который в свою очередь напрямую зависит от гетероатома,

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 $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.³ 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.

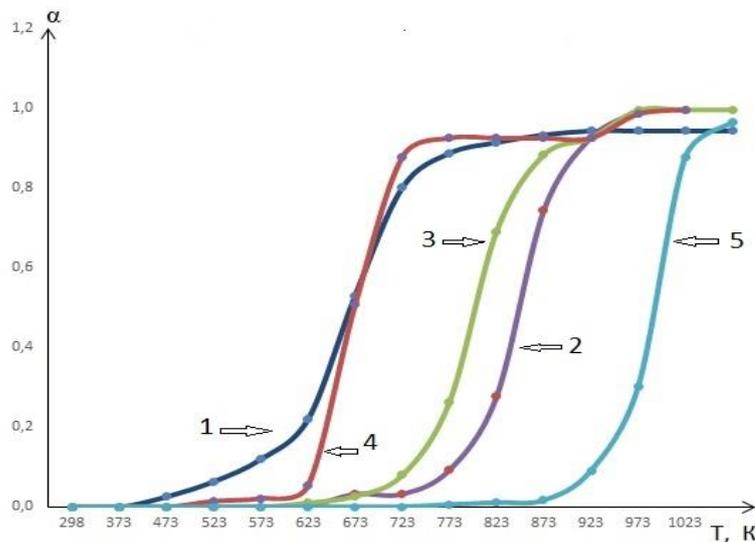


Рисунок 15 – Степень конверсии пропана: 1- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2- $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 3- $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{H}_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 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

³ 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).

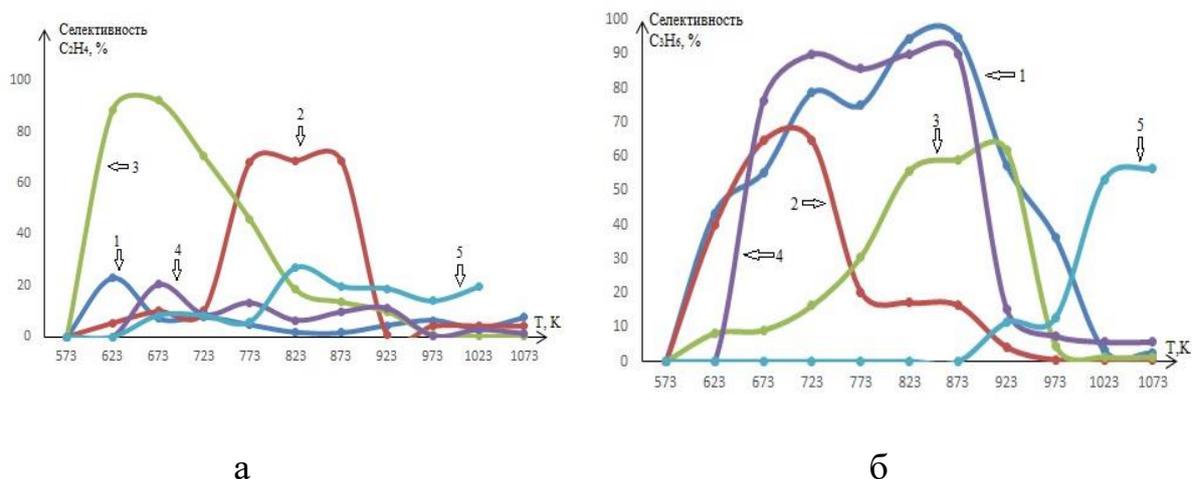


Рисунок 16 - Зависимость селективности от температуры: а - по этилену; б- по пропилену: 1- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2- $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6[\text{Ca}_4\text{V}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 3- $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{H}_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 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°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.

