

На правах рукописи

**ДУТОВ Алексей Александрович**

**Синтез и физико-химические свойства  
гетерополисоединений и их пероксоаналогов**

Специальность - 02.00.01 - неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва-2004

Работа выполнена в Московском педагогическом государственном университете на кафедре физической и аналитической химии химического факультета

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, профессор  
КАЗИЕВ ГАРРИ ЗАХАРОВИЧ

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
ЗАЙЦЕВ БОРИС ЕФИМОВИЧ

кандидат химических наук, доцент  
МЕДВЕДЕВ ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

Ведущая **организация:** Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» июля 2004 г. в 17 часов на заседании Диссертационного Совета К.212.154.04 при Московском педагогическом государственном университете по адресу: 119021, Москва, Несвижский переулок, д. 3, зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МПГУ по адресу: 119992, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1.

Автореферат разослан «19» июля 2004 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета



Пугашова Н. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Гетерополисоединения представляют собой большой класс комплексных соединений, привлекая внимание исследователей тем, что многие из них находят широкое применение как катализаторы в различных процессах органического синтеза. Некоторые соли входят в состав фотохромных материалов, лаков, ингибирующих покрытий, фармакологических препаратов. Следует отметить особую роль ГПС в аналитической химии для обнаружения и распознавания ряда неметаллов. В настоящее время перспективным направлением является моделирование, синтез и определение структурных характеристик новых гибридных соединений, получаемых в результате сборки органических и неорганических составных блоков. Что может быть использовано для получения многофункциональных материалов, в которых уживаются магнитные, электрические и оптические свойства твердого тела.

Цель работы. В представленной работе предполагалось решить следующие основные вопросы:

- Синтез новых молибденовых и вольфрамовых ГПС со структурами Перлоффа и Кеггина в виде солей различных металлов и органических оснований.
- Изучение физико-химическими методами свойств синтезированных соединений.
- Получение и исследование пероксоаналогов некоторых ГПС структуры Кеггина.

Научная новизна работы. Получены впервые более 30 полиоксометаллатов с неорганическими и органическими катионами со структурными типами Кеггина и Перлоффа, в том числе восемь пероксогетерополисоединений. Определена кристаллическая структура семи соединений. На основании физико-химических методов анализа установлена аналогия полученных гетерополисоединений с изученными ранее. Показано, что воздействие внешней катионной оболочки проявляется, прежде всего, на колебание мостиковых связей, с увеличением радиуса катиона частота колебания увеличивается. Термогравиметрическими исследованиями показано незначительное влияние внешнесферного катиона на термическую устойчивость синтезированных соединений и указывается на влияние атома-комплексообразователя на прочность внутренних связей.

Практическая ценность. Изучение неорганически-органических гибридных соединений с использованием полиоксометаллатных групп в качестве нано-строительных блоков дает возможность реализовать огромное количество потенциально значимых функций полиоксометаллатов в таких разнообразных сферах, как катализ, молекулярный магнетизм, фотохимия и медицина. Данные термической устойчивости ГПС дают основу для детального изучения каталитической активности комплексов, на основе ГПС, применяемых в органическом синтезе и могут быть востребованы при решении вопросов связанных с проблемой понижения температуры при высокотемпературном катализе.



Данные по изучению пероксопроизводных ГПС могут использоваться для избирательного окисления органических соединений при повышенных температурах, а также являться носителями пероксида водорода и использоваться как безводные реагенты в органической химии.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены и обсуждались на научных сессиях МПГУ (2002 г, 2003 г), на III национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка, 2003, XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Казань, 2003, XXVI Congreso Latinoamericano de Quimica. 27<sup>a</sup> Reuniao Annual da Sociedade Brasileira de Quimica. Salvador, 2004, Third international symposium. Molecular design and synthesis of supramolecular architectures. Kazan, 2004.

Публикации. По материалам диссертации имеется одиннадцать публикаций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 61 таблицу и 81 рисунок. Список цитируемой литературы включает 170 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, посвященного гетерополисоединениям, их синтезу, структуре, физико-химическим свойствам и применению, экспериментальной части, включающей 4 раздела, выводов, списка литературы и приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы цели исследования.

В литературном обзоре представлен материал по истории развития химии ГПС, современное представление о строении гетеровольфрамо- и гетеромолибденометаллных комплексов и их пероксоаналогов. Приводятся данные по синтезу соединений, основным свойствам. Систематизированы и проанализированы литературные данные по исследованию различными физико-химическими методами анализа и применения гетерополисоединений.

В экспериментальной части приведены методики синтеза и характеристики использованных реагентов. В качестве исходных веществ использовали реактивы марки «ХЧ» и «ЧДА», пероксид водорода 91,2 %. Приводятся результаты химического, элементного, ИК-спектроскопического, термогравиметрического анализов для всех синтезированных соединений, а также результаты исследования методами рентгеноструктурного анализа и рентгенографии порошка. Указаны основные характеристики оборудования и приборов.

Химический анализ полученных соединений выполнялся по известным в литературе методикам. Рентгеноструктурный анализ<sup>1</sup> (РСА<sup>1</sup>) проводили на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (Мо-К<sub>α</sub> и з л  $\lambda \neq 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $\beta$ -фильтр)<sub>р</sub> и комнатной температуре. Для рентгенографического анализа (РФА) использовали ди-

<sup>1</sup> Рентгеноструктурное исследование выполнено в лаборатории НИФХИ им. Л. Я. Карпова, за что приносится глубокая благодарность В. К. Вельскому, В. Ё. Заводнику и А. И. Сташ.

фрактометры Дрон-2, URD-63 и Stoe IP с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Изучение инфракрасных спектров поглощения в интервале частот  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  осуществлялось на спектрофотометре Perkin-Elmer. Образцы снимали в вазелиновом масле или в таблетках бромида калия. Термогравиметрическое исследование проводилось на установке Паулик-Эрлей-Паулик Q-1500 в области температур  $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $10\text{ град./мин}$ . Эталонном служил прокаленный оксид алюминия.

### 1. Изучение гетерополисоединений 12-го ряда со структурой типа Кеггина

Синтез проводили по описанным в литературе, а в некоторых случаях по несколько измененным оригинальным методикам.

Для выяснения строения кристаллических образцов нам удалось охарактеризовать методом РСА  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который кристаллизуется в триклинной пространственной группе P1 с параметрами элементарной ячейки:  $a = 13,079(3)$ ,  $b = 13,795(3)$ ,  $c = 13,967(3)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,08(3)^\circ$ ,  $\beta = 103,76(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107,76(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 4,900\text{ г/см}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 2323,6(9)\text{ \AA}^3$ . Окончательные значения R-факторов:  $R1 = 0,0491$ ,  $wR2 = 0,1445$ . Структура содержит изолированные комплексные катионы  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  и молекулы кристаллизационной воды (рис. 1).

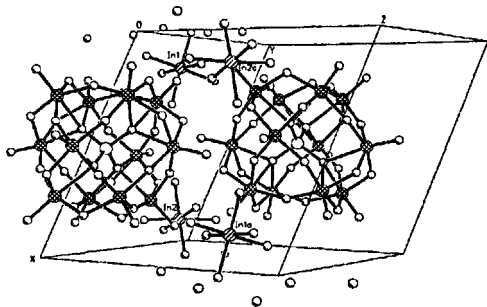


Рис 1. Упаковка структурных единиц в кристалле  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Кристаллы  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  принадлежат моноклинной сингонии, пространственная группа  $\text{P}2_1/\text{m}$ , с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9,940(2)$ ,  $b = 15,412(3)$ ,  $c = 16,201(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,42(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 4,221\text{ г/см}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 2441,0(8)\text{ \AA}^3$ . Окончательные значения R-факторов:  $R1 = 0,0398$  и  $wR2 = 0,1058$ . Связь между ГПА и катионами анилина осуществляется посредством электростатического взаимодействия и за счет образования водородных связей (рис. 2).

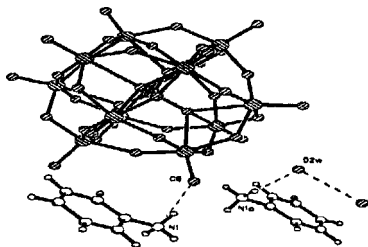


Рис. 2. Фрагмент структуры  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Сравнение ГПА со структурой типа Кеггина показало, что вследствие увеличения размера внутреннего тетраэдра  $\text{XO}_4$  при переходе от фосфора к кремнию наблюдается уплотнение расположенных во внешней сфере атомов кислорода, в то время, как позиции атомов вольфрама практически не меняются. Это в частности выражается в увеличении среднего межатомного расстояния  $\text{X-O}$  и в менее значительном уменьшении расстояния  $\text{W=O}_\kappa$ . Угол внутривольфрамовых (уголковых) кислородных мостиков  $\text{W-O}_\mu\text{-W}$  уменьшается при переходе от фосфора к кремнию, что приводит к наиболее четкому выделению триплетов  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  из каркаса ГПА в случае додекавольфрамокремниевого ГПС.

Для других соединений со структурой типа Кеггина нами был проведен РФА. Индексирование рентгенограмм проводили методом подбора изоструктурных соединений. На основании РФА полученные ГПС идентифицированы как самостоятельные соединения (табл. 1).

Таблица 1.

Данные рентгенофазового анализа соединений

Соединение	Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha,^\circ$	$\beta,^\circ$	$\gamma,^\circ$	V, Å <sup>3</sup>
Al[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	Моноклинная	11,1702	10,2411	10,8349	-	124,47	-	1021,88
Ga[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	Моноклинная	10,4500	10,2808	9,7444	-	93,440	-	1045,00
In[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	Моноклинная	10,6292	9,7626	10,2089	-	103,74	-	1029,06
Al <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	Триклинная	13,166	13,588	14,050	90,86	103,98	105,23	2345,15
Ga <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	Триклинная	13,001	13,865	13,952	90,52	101,74	108,07	2333,86
In <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	Триклинная	12,894	13,685	13,867	89,05	103,58	107,59	2263,37
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	16,388	11,823	9,622	73,22	95,41	100,38	1753,92
(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	16,977	11,806	9,985	73,98	104,51	99,58	1569,75
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	11,309	10,331	11,338	106,81	93,45	119,66	1068,52
(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	11,175	9,244	13,559	91,54	119,86	110,14	1106,17
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	13,181	12,734	13,915	78,68	110,95	112,67	2096,20
(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	13,164	13,147	11,762	120,89	112,58	82,59	1607,06
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	12,661	12,164	11,259	112,94	103,52	98,74	1494,35
(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	Триклинная	10,659	8,646	13,961	97,11	118,90	107,07	1021,13

Для характеристики полученных соединений были сняты их ИК-спектры. В ИК-спектрах соединений структуры Кеггина (рис. 3) согласно общепринятым представлениям полосы в области 1000-900 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям кратных групп  $\text{W=O}_\kappa$ , в области 900-400 см<sup>-1</sup> наблюдаются валентные колебания мостиковых связей  $\text{W-O-W}$  и ниже 600 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания связей  $\text{W-O}_\mu$ . Колебания тетраэдрических анионов  $\text{ЭO}_4$  проявляются в области 1100-800 см<sup>-1</sup> и 600 см<sup>-1</sup>. Данные ИК-спектроскопии ГПС с неорганическими катионами представлены в табл. 2.

Данные ИК-спектроскопического анализа

Соединение	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>					
	Э-О <sub>μ4</sub>	W-O <sub>μ4</sub>	W-O-W	W=O <sub>к</sub>	M-O	H <sub>2</sub> O
Al[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	415, 610, 1080	440	800, 900, 520	540, 985	540, 740	1600, 3100 – 3500
Ga[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	420, 615, 1085	440	810, 905, 520	540, 990	540, 740	1630, 3100 – 3500
In[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	425, 615, 1090	440	805, 900, 520	530, 990	530, 740	1625, 3100 – 3500
Al <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	405, 550, 1005	460	790, 890,	550, 995	540, 740	1620, 3100 – 3500
Ga <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	410, 540, 1015	465	805, 895	555, 1000	540, 740	1630, 3100 – 3500
In <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	405, 550, 1030	460	800, 890	550, 995	550, 735	1620, 3100 – 3500
[In(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sub>2</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	405, 545, 1025	460	795, 895	550, 1000	550, 750	1600, 3100 – 3500

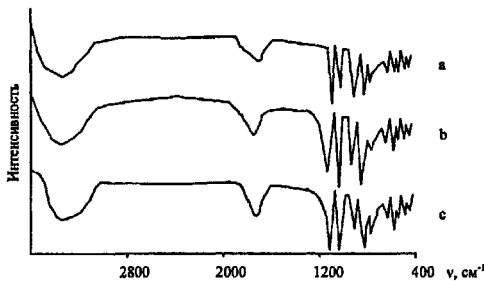


Рис. 3. ИК-спектры:  
 а) Al[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·20H<sub>2</sub>O,  
 б) Ga[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·20H<sub>2</sub>O,  
 в) In[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·20H<sub>2</sub>O

В ИК-спектре ГПС с органическими катионами наблюдаются полосы колебаний ГПА и органического катиона (табл. 3).

Таблица 3.

Данные ИК-спектроскопического анализа ГПС

Соединение	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>						
	Э-О <sub>μ4</sub>	W-O <sub>μ4</sub>	W-O-W	W=O <sub>к</sub>	H <sub>2</sub> O	C-H	N-H
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	415, 610, 1080	450	800, 900, 520	540, 985	1630, 3100-3500	660, 780, 1160, 1450, 1520, 2860, 2920,	820, 1370, 1630, 3330
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	412, 610, 1080	450	795, 895, 520	540, 985	1630, 3100-3500	665, 775, 1165, 1455, 1530, 2860, 2920	820, 1370, 1630, 3330

$(C_6H_{11}NH_3)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	420, 615, 1085	450	810, 905, 520	540, 980	1640, 3100- 3500	720, 750, 1180 1460, 2850, 2950	810, 1380, 1640, 3330
$(C_5H_5NH)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	425, 610, 1090	440	805, 900, 520	530, 980	1615, 3100- 3500	730, 1160, 2845, 2950	820, 1570, 1615, 3330
$C_5H_{10}NH_2)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	420, 610, 1090	445	800, 900, 520	535, 980	1620, 3100- 3500	730, 1160, 1460, 2855, 2950	825, 1560, 1620, 3330
$(C_6H_5NH_3)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	405, 550, 1005	460	785, 890	545, 995	1615, 3100- 3500	680, 770, 1160, 1460, 1540, 2855, 2930	820, 1380, 1620, 3330
$(C_6H_{11}NH_3)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	410, 540, 1015	465	795, 895	550, 1000	1620, 3100- 3500	725, 750, 1160, 1460, 2820, 2930	810, 1380, 1625, 3330
$(C_5H_5NH)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	405, 55, 1030	460	800, 890	550, 1000	1620, 3100- 3500	720, 1160, 1460, 2850, 2920	820, 1570, 1610, 3330
$(C_5H_{10}NH_2)_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	405, 545, 1025	460	800, 895	545, 990	1615, 3100- 3500	730, 1160, 1460, 2845, 2920	820, 1580, 1615, 3330

Сравнивая ИК-спектры ГПС можно проследить влияние центрального атома, так с увеличением размера тетраэдра  $ЭO_4$  и формального отрицательного заряда на  $ЭO_4^{x-8}$  приводит к большему взаимодействию  $W-O_{μ4}$ , что ослабляет связь  $W=O_κ$ , одновременно упрочняя связь  $W-O-W$ . Все это выражается в уменьшении частот колебаний связей  $Э-O$  и  $W=O_κ$  и увеличении частоты колебания связи  $W-O-W$  у додекавольфрамосиликатов по сравнению с додекавольфрамфосфатами. В этом проявляются цис- и транс-эффекты атома кислорода, образующего внутренний тетраэдр. Воздействие внешней катионной оболочки соединений проявляется, прежде всего, на колебании связей  $W-O-W$ , с увеличением радиуса катиона частота колебания увеличивается.

Перспективы широкого использования кристаллических ГПС в катализе реализуются в условиях относительно высоких для кристаллогидратов температур. В связи с этим использование ГПС требует детальных сведений об их термической устойчивости, количественных характеристик процессов дегидратации и разложения. Поэтому нами было проведено термогравиметрическое исследование ГПС (рис. 4), результаты которого представлены в табл. 4 и 5.



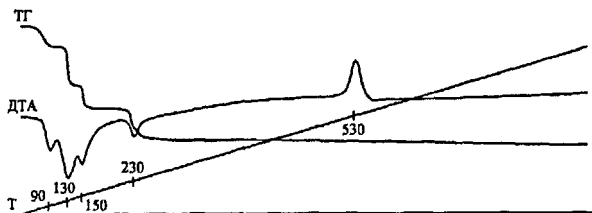


Рис. 4. Термодериватограмма  $\text{Ga}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Таблица 4.

Данные термогравиметрического анализа ГПС с неорганическими катионами

Соединение	Температура, °С				
	Эндоэффекты				Экзоэффект
$\text{Al}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	105	120	280	-	560
$\text{Ga}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	115	225	260	-	550
$\text{In}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	100	120	200	260	540
$\text{Al}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	120	260	-	-	540
$\text{Ga}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	90	130	150	230	530
$\text{In}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	110	240	-	-	520
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	140	250	-	-	525

Первые три (или четыре) эндотермических эффекта относятся к поэтапному удалению воды. Разложению ГПС соответствует экзотермический эффект при 525-560 °С, который отвечает процессу кристаллизации образовавшихся оксидных фаз.

Таблица 5.

Данные термогравиметрического анализа ГПС с органическими катионами

Соединение	Температура, °С				
	Эндоэффект	Экзоэффекты			
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120	-	390	540	645
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	-	320	460	640
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	315	355	465	640
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90	-	370	580	650
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120	-	400	505	600
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	-	380	560	620
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	310	330	435	550
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	110	-	450	525	610
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	-	430	512	590

Первый эффект соответствует процессу дегидратации. Экзоэффекты при 310-580 °С отвечают окислению и стадийному удалению органического компонента. Последний эффект характеризует кристаллизацию продуктов разложения.

Термогравиметрическое исследование синтезированных ГПС показало, что термически они довольно устойчивы. Потеря воды у соединений происходит стадийно. Первые молекулы воды удаляются в интервале 90-140 °С, а полное обезвоживание происходит при 230-280 °С. В интервале температур 520-560 °С происходит разложение ГПА, что выражается в экзотермическом эффекте. В ряду соль алюминия - соль индия значение температуры этого эффекта обратно пропорционально ионному радиусу элемента. Интересным представляется выяснение механизма окисления и удаления органических

катионов, но нами этот механизм не был изучен. Термическая устойчивость додекавольфрамосиликатов меньше чем у додекавольфрамодифосфатов.

В данной работе нами изучено использование ГПС в качестве катализаторов в реакции мягкого окисления природного газа. Каталитические свойства показаны в табл. 6.

Таблица 6.

Каталитические свойства систем

Соединение	Выход (НСОН),%	$X_{\text{п}}[\text{ЭW}_{12}\text{O}_{40}]_{\text{п}} \text{ГТ}(\text{НСОН}),\%$
$\text{Al}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3$	2,8	93
$\text{Ga}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3$	2,4	88
$\text{In}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]_3$	2,5	95
$\text{Al}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	2,4	86
$\text{Ga}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	2,4	93
$\text{In}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	2,2	92

Исследование показало, что ГПС обладают каталитической активностью, причем наибольший выход и селективность соответствуют ГПС, без нанесения их на подложку. Кремниевые ГПС оказались более лучшими катализаторами по сравнению с фосфорными.

## 2. Изучение гетерополисоединений 6-го ряда со структурой типа Перлоффа

ГПС со структурой Перлоффа синтезировали по оригинальным методикам, идентификацию проводили, используя химический и элементный анализ.

Методом РСА исследована структура  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  кристаллы которого принадлежат триклинной сингонии, пространственная группа  $P1$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 6,791(1)$ ,  $b = 11,250(2)$ ,  $c = 11,643(2)$  Å,  $\alpha = 101,29(2)^\circ$ ,  $\beta = 96,95(2)^\circ$ ,  $\gamma = 102,06(2)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2,731$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $V = 840,8$  (2) Å<sup>3</sup>. Окончательные значения  $R$  - факторов:  $R1 = 0,0225$  и  $wR2 = 0,0641$ . Кристаллическая структура содержит изолированные комплексные ионы  $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и молекулы кристаллизационной воды (рис. 5).

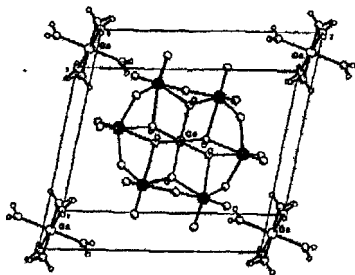


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Кристаллы  $\text{K}_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  моноклинные:  $a = 11,783(2)$ ,  $b = 11,629(2)$ ,  $c = 29,748(2)$  Å,  $\beta = 95,36(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3,355$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $V = 4058(1)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/c$ . Окончательные значения  $R$  - факторов:  $R1 = 0,0457$ ,  $wR2 = 0,1267$ . ГПА  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_4]^{6-}$  имеет комбинированную структуру, состоящую из двух ГПА 6-го ряда. Он образован совмещением двух фрагментов  $\alpha$  и  $\beta$  ГПА  $\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6^{3-}$ , из

которых удалены два октаэдра  $\text{MoO}_6$  с поворотом одного из них на  $180^\circ$  по отношению к другому по ребрам центрального атома с последующей димеризацией и образованием дужерного производного  $\text{Э}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_4^{6-}$  (рис. 6).

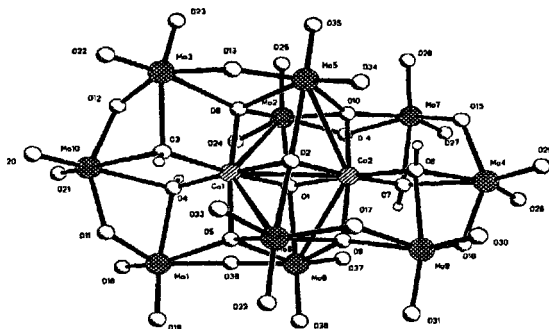


Рис. 6. Строение гетерополианиона  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_4]^{6-}$

Соединение  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 11,400(2)$ ,  $b = 11,165(2)$ ,  $c = 11,665(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.39(3)^\circ$ , пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $\rho_{\text{теор}} = 2.789 \text{ г/см}^3$ ,  $Z=2$ ,  $V = 1438,2(4) \text{ \AA}^3$ . Окончательные значения R-факторов:  $R1 = 0,039$ ,  $wR2 = 0,105$ . Кристаллическая структура состоит из ГПА  $[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ , катионов  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_3]^+$  и  $\text{H}^+$ , и молекул кристаллизационной воды (рис. 7).

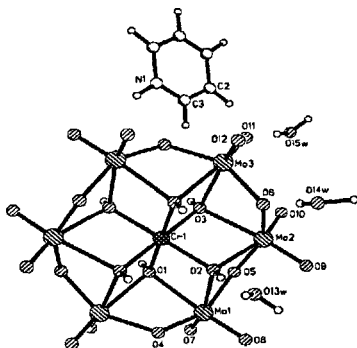


Рис 7. Кристаллическая структура  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сравнение ГПА со структурой типа Перлоффа показало, что при увеличении размера внутреннего октаэдра  $\text{Э}(\text{OH})_6$  при переходе от кобальта к хрому (хотя ионные радиусы  $\text{Co}^{3+}(0,63 \text{ \AA})$  и  $\text{Cr}^{3+}(0,64 \text{ \AA})$  практически одинаковы) приводит к увеличению средней длины связей  $\text{Mo}-\text{O}_{\mu 2}-\text{Mo}$  и  $\text{Mo}-\text{O}_{\mu 4}-\text{Mo}$  и к менее значительному увеличению расстояния  $\text{Mo}=\text{O}_\nu$ , т. е. происходит увеличение размера всего ГПА. Влияние внешней катионной оболочки нам проследить не удалось, требуется больший экспериментальный материал.

На основании данных РФА остальные ГПС идентифицированы как самостоятельные соединения (табл. 7).

Данные рентгенофазового анализа соединений

Соединение	Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	V, Å <sup>3</sup>
$K_6[Fe_2Mo_{10}O_{34}(OH)_4] \cdot 7H_2O$	Моноклиная	9,749	6,565	7,845	116,81	448,15
$(C_6H_5NH_3)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$	Моноклиная	15,923	11,583	11,342	109,29	1974,57
$(C_6H_{11}NH_3)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$	Моноклиная	13,769	11,854	11,659	112,78	1754,47
$(C_5H_5NH)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$	Моноклиная	14,567	11,798	11,411	108,62	1858,46
$C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$	Моноклиная	14,871	10,991	10,985	110,56	1681,10
$C_6H_5NH_3)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$	Моноклиная	14,782	9,613	10,608	105,07	1455,53

ИК-спектры изучаемых соединений показали полную аналогию между собой. В ИК-спектрах соединений структуры Перлоффа наблюдаются четыре группы полос поглощения характеризующих колебания каркаса ГПА. Основные колебания концевых цис- $Mo=O_2$ -групп проявляются дуплетом в области 1000-900  $cm^{-1}$  и ниже 420  $cm^{-1}$ . На эти две полосы иногда накладывается колебание всего комплексного аниона. Колебания мостиковых группировок  $Mo-O-Mo$  лежат в области 620-680  $cm^{-1}$  и 420-470  $cm^{-1}$ . Полосы в области 570-590  $cm^{-1}$  и широкая интенсивная полоса 530-550  $cm^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям  $Mo-O_{\mu 4}$ . Колебания связи  $\Xi-O_{\mu 4}$  выражаются в области 870-820  $cm^{-1}$ . Плечо при 1100-1170  $cm^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям гидроксогрупп центрального октаэдра. Колебания связей в молекулах воды проявляются при следующих частотах: 1600-1630  $cm^{-1}$ , 3100-3500  $cm^{-1}$ . Колебания связи M-O обнаруживаются при 740  $cm^{-1}$ , (рис. 7).

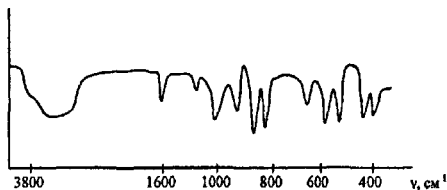


Рис. 7. ИК-спектр  
 $Ga(H_2O)_6[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$

В ИК-спектре ГПС с органическими катионами наблюдаются полосы колебаний ГПА и органического катиона (рис. 8).

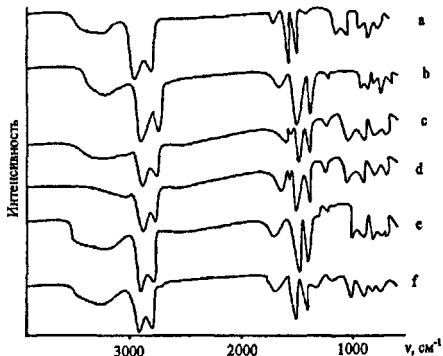


Рисунок 8. ИК-спектры:

- $(C_6H_5NH_3)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$ ,
- $C_6H_{11}NH_3)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$ ,
- $(C_5H_5NH)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$ ,
- $(C_5H_5NH)_2[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 6H_2O$ ,
- $(C_5H_{10}NH_2)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$ ,
- $(C_6H_5NH_3)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 10H_2O$

Сравнивая ИК-спектры ГПС прослеживается влияние различных факторов на смещение некоторых характеристических полос поглощения исследуемых соединений. Так, при увеличении размера центрального октаэдра происходит понижение частот колебаний связей Э-О, цис-Мо=О<sub>2</sub> и Мо-О-Мо у гексамолибденохроматов по сравнению с гексамолибденокобальтатами. Небольшое смещение или расщепление полос, характеризующих колебания молибденовых группировок обусловлено также деформацией ГПА под действием внешнесферных катионов.

При переходе от мономерной формы к димерной происходит уменьшение частоты колебаний концевых цис-Мо=О<sub>2</sub>-группировок и Мо-О-Мо связей. Кроме этого происходит увеличение частоты колебаний группировок Мо-(ОН)-Мо или Мо-(ОН)-Со и связи Со-О. Все это связано с изменением длин соответствующих связей, то есть переход от гексамолибденокобальтата к декамолибденодикобальтату приводит к укорачиванию связей концевых цис-Мо=О<sub>2</sub> и Мо-О-Мо, и удлинению связей Мо-(ОН)-Мо, Мо-(ОН)-Со и Со-О. Изменение центрального атома кобальта на железо приводит к уменьшению частот колебаний связей Э-0 и Мо=О<sub>2</sub> и увеличению частоты колебания связи Мо-О-Мо.

Термогравиметрический анализ ГПС с неорганическими катионами (рис. 9) показал, что дегидратация имеет ступенчатый характер. На кривой ДТА наблюдаются один или два эндоэффекта, сопровождающихся потерей массы, отвечающие удалению кристаллизационной воды. Разложение комплексного аниона происходит при 240-270 °С, при этом вещество теряет три или две молекулы конституционной воды. Экзотермические эффекты при 300-320 и 355-360 °С соответствуют выделению кислорода и кристаллизации аморфных продуктов распада. На термодериватограмме также наблюдается эндотермический эффект при 490 °С, отвечающий плавлению продуктов термоллиза. Удалению МоО<sub>3</sub> при 770 °С соответствует последний эндотермический эффект.

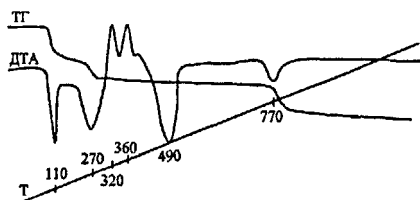


Рис. 9. Термодериватограмма  
K<sub>6</sub>[Fe<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O

Для ГПС с органическими катионами дегидратация идет в три стадии (табл. 8), причем последняя стадия совпадает с разрушением ГПА. Последующие два экзоэффекта отвечают окислению и поэтапному удалению молекул органического катиона. Экзоэф-

фект при 520-630 °С соответствует кристаллизации оксидных фаз. Удалению 6 молекул  $\text{MoO}_3$  при 750-770 °С соответствует последний эндотермический эффект.

Таблица 8.

Данные термогравиметрического анализа ГПС с органическими катионами

Соединение	Температура, °С						
	Эндоэффекты			Экзоэффекты			Эндоэффект
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	110	190	240	420	490	530	
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	90	180	240	390	530	630	760
$(\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2)_4[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	90	200	240	390	440	520	770
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100	190	240	400	450	550	750
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	90	165	240	370	520	590	770

Исходя из термогравиметрических данных димерные соединения более термически устойчивы, по сравнению с мономерными. Вероятно, это связано с более сложным перекрыванием связей в димерных ГПА. Сравнивая температуру разложения димерных ГПС, видим, что железосодержащие соединения стабильнее аналогичных кобальтовых.

### 3. Исследование изополисиоидинов

Методом РСА исследована структура  $\text{Na}_{10}\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , кристаллы которого принадлежат триклинной сингонии, пространственная группа  $P1$ , с параметрами элементарной ячейки:  $a=11.788(2)$ ,  $b=12.447(2)$ ,  $c=22.065(4)$  Å,  $\alpha=86.20(3)^\circ$ ,  $\beta=86.30(3)^\circ$ ,  $\gamma=66.13(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}}=4.027$  г/см<sup>3</sup>,  $V=2293.7(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ . Строение изополианиона представлено на рис. 10.

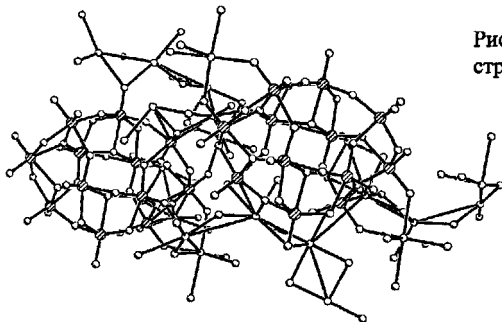


Рис. 10. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Na}_{10}\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Соединение  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a=12.892(3)$ ,  $b=9.283(2)$ ,  $c=19.184(4)$  Å,  $\beta=92.50(3)^\circ$ ,  $V=2293.7(9)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/n$ ,  $\rho_{\text{выч}}=2.317$  г/см<sup>3</sup>,  $Z=2$ . Кристаллическая структура  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  состоит из ИПА  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , катионов  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2]^+$  и молекул кристаллизационной воды (рис.11).

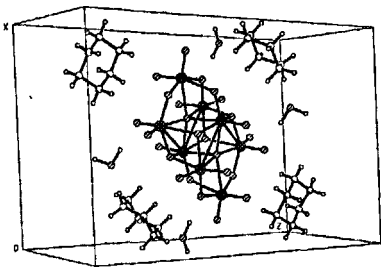


Рисунок 11. Упаковка  
 $[C_5H_{10}NH_2]_4[Mo_8O_{26}] \cdot 4H_2O$  в кристалле.

#### 4. Исследование пероксогетерополисоединений

Твердые образцы пероксодекавольфрамофосфатов и силикатов водорода, алюминия, галлия и индия получали, выдерживая на холоду додекавольфрамофосфаты и силикаты с 91,2 % раствором пероксида водорода в течение 15 дней. Содержание активного кислорода определяли титрованием перманганатом калия навески образцов, взятых из твердой и жидкой фаз, результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9.

Содержание пероксида водорода в пероксогетерополисоединениях

Соединение	Содержание активного кислорода, %
$H_3[PW_{12}O_{36}(O_2)_4] \cdot 29H_2O$	3,69
$Al[PW_{12}O_{36}(O_2)_4] \cdot 2H_2O \cdot 20H_2O$	5,65
$Ga[PW_{12}O_{36}(O_2)_4] \cdot H_2O \cdot 20H_2O$	4,70
$In[PW_{12}O_{36}(O_2)_4] \cdot H_2O \cdot 20H_2O$	4,64
$H_4[SiW_{12}O_{36}(O_2)_4] \cdot 18H_2O$	3,92
$Al_4[SiW_{12}O_{36}(O_2)_4]_3 \cdot 6H_2O \cdot 20H_2O$	6,07
$Ga_4[SiW_{12}O_{36}(O_2)_4]_3 \cdot 3H_2O \cdot 20H_2O$	5,02
$In_4[SiW_{12}O_{36}(O_2)_4]_3 \cdot 3H_2O \cdot 20H_2O$	4,99

Данные, позволяющие сравнить строение пероксогетерополисоединений (ПППС) и ГПС, были получены при изучении ИК-спектров твердых образцов. В ИК-спектрах ПППС присутствуют полосы, характерные для ГПА  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  и  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$  описанные выше. Различие состоит в том, что появляются полосы в области  $1550-1570 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие деформационные колебания (O-O-H), полосы при  $2300-2400 \text{ см}^{-1}$  и  $3100-3200 \text{ см}^{-1}$  отвечающие валентным колебаниям (O-O-H). Для связи O-O характерна полоса поглощения при  $880 \text{ см}^{-1}$ , но ее выделить не удалось из-за наложения с полосой валентных колебаний связи W-O-W ( $890 \text{ см}^{-1}$ ) (табл. 10).

Таблица 10.

Данные ИК-спектроскопического анализа соединений

Соединение	Частота колебаний, $\text{см}^{-1}$						
	$\text{Э-O}_{\mu 4}$	$\text{W-O}_{\mu 4}$	$\text{W-O-W}$	$\text{W=O}_k$	$\text{M-O}$	$\text{O-O-H}$	$\text{H}_2\text{O}$
$H_3[PW_{12}O_{36}(O_2)_4] \cdot 29H_2O$	415, 610, 1080	440	800, 895, 520	540, 980	-	1550, 2320, 3150	1600, 3200- 3500
$Al[PW_{12}O_{36}(O_2)_4] \cdot 2H_2O \cdot 20H_2O$	415, 610, 1080	440	800, 900, 520	540, 985	540, 740	1555, 2340, 3160	1600, 3200- 3500

$\text{Ga}[\text{PW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	420, 615, 1085	440	810, 905, 520	540, 990	540, 740	1540, 2345, 3165	1630, 3200- 3500
$\text{In}[\text{PW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	425, 615, 1090	440	805, 900, 520	530, 990	530, 740	1545, 2350, 3170	1625, 3200- 3500
$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	400, 550, 1000	460	790, 885,	550, 995	-	1560, 2345, 3165	1620, 3200- 3500
$\text{Al}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	405, 550, 1005	460	790, 890,	550, 995	540, 740	1565, 2350, 3170	1620, 3200- 3500
$\text{Ga}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	410, 540, 1015	465	805, 895	555, 100 0	540, 740	1555, 2360, 3170	1630, 3200- 3500
$\text{In}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	405, 550, 1030	460	800, 890	550, 995	550, 735	1550, 2355, 3180	1620, 3200- 3500

При введении в молекулу ГПС активного кислорода происходит уширение полос, характеризующих колебания  $\text{O}-\text{O}_{\mu 4}$  и полос поглощения с в я  $\text{W}=\text{O}_k$ , р а к т е р остальных полос поглощения полностью сохраняется. Сопоставление ИК-спектров ПГПС и ГПС свидетельствует о том, что в ПГПС сохраняются без изменений центральный тетраэдр и связи  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ . В тоже время уширение полосы колебания связи  $\text{W}=\text{O}_k$  происходит, по-видимому, вследствие замены атомов концевых кислорода на группы  $(\text{O}_2)^2$ .

Термогравиметрическим анализом установлено, что полученные образцы могут содержать в своем составе кристаллизационную перекись водорода, удаляющуюся при 70-75 °С и воду. Дегидратация происходит в два этапа. Первые молекулы воды удаляются в интервале 90-120 °С, а полное обезвоживание происходит при 150-200 °С. В интервале температур 280-300 (для кислот) и 500-510 °С (для солей) происходит разложение ГПА с выделением кислорода, что выражается экзотермическом эффекте. В области 500-570 °С происходит кристаллизация продуктов разложения. Из таблицы 11 видно, что изменение внешнего катиона не сказывается на термической стабильности синтезированных пероксогетерополикомплексов.

Таблица 11.

Данные термогравиметрического анализа пероксогетерополисоединений

Соединение	Температура, °С			
	Экзоэффект	Эндоэффекты		Экзоэффекты
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	-	90	180	300 530
$\text{Al}[\text{PW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	75	100	200	510 560
$\text{Ga}[\text{PW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	70	100	180	510 570
$\text{In}[\text{PW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	75	120	190	510 570
$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-	100	180	280 500
$\text{Al}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	70	100	150	510 570
$\text{Ga}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	75	90	165	500 560
$\text{In}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{36}(\text{O}_2)_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	75	90	180	500 570



1. Впервые синтезировано 35 полиоксометаллатов с неорганическими и органическими катионами, установлено, что синтезированные соединения относятся к структурным типам Кеггина и Перлоффа.
2. Индивидуальность синтезированных соединений определена химическим, элементным, рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами.
3. Рентгеноструктурным методом анализа определено кристаллическое строение основного додекавольфрамосиликата индия, кислого додекавольфрамфосфата анилина, гексамолибденокобальтата(III) галлия, декамолибденодикообальтата(III) калия и кислого гексамолибденохромата пиридиния. Рассчитаны координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры в структуре соединений, а также длины связей и валентные углы.
4. Методами рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов исследованы кристаллы синтезированных соединений. Определены координационное строение, сингония, параметры элементарных ячеек.
5. На основании физико-химических методов анализа установлена аналогия полученных гетерополисоединений с изученными ранее. Показано, что воздействие внешней катионной оболочки проявляется в ИК-спектрах, прежде всего, на колебание мостиковых связей, с увеличением радиуса катиона частота колебания увеличивается. А также выявлено, что увеличение размера центрального атома приводит к ослаблению взаимодействия концевых атомов кислорода с атомами вольфрама и молибдена, и одновременно упрочнению связей между мостиковыми атомами. Все это выражается в смещении некоторых полос в более высокочастотную область у додекавольфрамосиликатов по сравнению с додекавольфрамфосфатами.
6. Термогравиметрическими исследованиями установлено, что в синтезированных гетерополисоединениях дегидратация происходит ступенчато. Показано незначительное влияние внешнесферного катиона и указывается на влияние атома комплексобразователя на прочность внутренних связей и, соответственно, на значения термических эффектов обезвоживания и разрушения комплексов.
7. Впервые синтезированы и исследованы пероксогетерополисоединения с фосфором и кремнием в качестве комплексобразователя, показано, что активный кислород присутствует как внутри гетерополианиона, так и в виде кристаллизационной перекиси водорода.
8. Проведено каталитическое исследование соединений в реакции мягкого окисления метана, которое показало, что ГПС обладают каталитической активностью, причем наибольший выход и селективность соответствуют ГПС, без нанесения их на подложку. Вольфрамосиликаты оказались более лучшими катализаторами по сравнению с вольфрамфосфатами.

**Результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Г. З. Казиев, А. А. Дутов, Сауль О. Киньонес, В. К. Вельский, В. Е. Заводник, М. А. Карамнов. Рентгеноструктурное исследование октамолибдата пиперидина. // Журн. структурной химии 2003. Т 44. № 5. с. 960-962. **0,19** п. л. (авторский вклад 40 %).
2. Г. З. Казиев, М. А. Карамнов, С. Ольгин Киньонес, В. К. Вельский, А. И. Сташ, А. А. Дутов. Рентгеноструктурное исследование додекавольфрамосиликата (IV) индия. // Журн. Неорг. Химии. 2003. Т. 48. № 5. с. 782-788. 0,44 п. л. (авторский вклад 40 %).
3. Г. З. Казиев, А. А. Дутов, С. Ольгин Киньонес, В. К. Вельский, В. Е. Заводник, Антонио Д. Ита. Синтез и исследование гексамолибденокобальтата(III) галлия. // Журн. Неорг. Химии. 2003. Т. 48. № 7. с. 1079-1084. 0,38 п. л. (авторский вклад 33 %).
4. Г. З. Казиев, А. А. Дутов, Сауль О. Киньонес, В. К. Вельский, В. Е. Заводник. Синтез и кристаллическая структура додекавольфрамата натрия. Тезисы докладов III национальной кристаллохимической конференции, г. Черноголовка, 19-23 мая 2003. с. 113-114. 0,12 п. л. (авторский вклад 25 %).
5. Г. З. Казиев, А. А. Дутов, С. Ольгин Киньонес, В. К. Вельский, А. И. Сташ, Антонио Де Ита. Исследование декамолибденодикообальтата(III) калия. Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 21-26 сентября 2003, г. Казань, с. 293. 0,12 п. л. (авторский вклад 35 %).
6. Г. З. Казиев, А. А. Дутов, С. Ольгин Киньонес, В. К. Вельский, А. И. Сташ, Антонио Де Ита. Рентгеноструктурное исследование кислого гексамолибденохромата(III) пиридиния. // Координационная химия. 2004. Т. 30. № 2. с. 83-86. 0,25 п. л. (авторский вклад 40 %).
7. Г. З. Казиев, А. А. Дутов, С. Ольгин Киньонес, В. К. Вельский, В. Е. Заводник, Т. Эрнандес-Пэрес, А. А. Канаев. Синтез и рентгеноструктурное исследование декамолибденодикообальтата(III) калия. // Журн. Неорг.Химии. Т. 49. № 5. с. 743-750. 0,50 п. л. (авторский вклад 35 %).
8. Л. В. Козлова, Ю. С. Мардашев Г. З. Казиев, А. А. Дутов, S. Holguin Quinones, A. De Ita da la Torre. Гетерополисоєдинения как катализаторы мягкого окисления метана. Научные труды Московского педагогического университета. Серия естественные науки. М.: Прометей. 2004 г. С. 202-205.0,25 п. л. (авторский вклад 25 %).
9. Г. З. Казиев, А. А. Дутов, S. Holguin Quinones, Ю. Г. Михайлюта, Ж. О. Руденко, А. De Ita da la Torre. Синтез и исследование медноаммониевых солей гетерополиокислот молибдена 6-го ряда с различными комплексообразователями. Научные труды Московского педагогического университета. Серия естественные науки. М.: Прометей. 2004 г. С. **196-198.0,19** п. л. (авторский вклад 30 %).

10. G. Z. Kaziev, A. A. Dutov, S. Holgin Q, V. K. Belskii, V. E. Zavodnik, L. A. Morales S. Síntesis y estudio del hexamolibdocobaltato(III) de galio. XXVI Congreso Latinoamericano de Química. 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 30 de maio a 2 de junho de 2004, Salvador, p. 283.0,06 п.л. (авторский вклад 25 %).
11. G. Z. Kaziev, A. A. Dutov, Saul H. Quinones, V. K. BePskii, A. I. Stash. Synthesis and Study of Acid Aniline Dodecatungstenphosphate. Тезисы докладов Third international symposium. Molecular design and synthesis of supramolecular architectures. 20-24 September, 2004, Kazan, Russia, p. 76.0,06 п. л. (авторский вклад 40 %).



№23971