

На правах рукописи



Пойманова Елена Юрьевна

**ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТ-АНИОНЫ В ВОДНО-
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ И ИХ СОЛИ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар – 2018

Работа выполнена на кафедре неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» и кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич,
профессор кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Усачева Татьяна Рудольфовна,
заведующая кафедрой общей химической технологии, доцент ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

кандидат химических наук
Нетреба Евгений Евгеньевич, доцент
Таврической академии (СП) ФГАОУ ВО
«Крымский федеральный университет
им. В.И. Вернадского»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «27» июня 2018 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 231

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Возможность применения изополивольфраматов (ИПВ) в различных отраслях науки, техники и медицины требует решения проблемы создания воспроизводимых и целенаправленных методик синтеза ИПВ, базирующихся на предварительном исследовании состояния изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в растворах. Исходя из анализа литературных данных, эта проблема частично решена только для водных растворов, несмотря на то, что введение органического растворителя, как дополнительного параметра для изменения условий существования ИПВА, значительно расширяет возможности получения солей с изополианионами, выделение которых из чисто водных растворов оказывается невозможным.

Введение органического растворителя оказывает стабилизирующее действие на ряд ИПВА, в первую очередь, на гексавольфрамат-анион со структурой Линдквиста и декавольфрамат-анион, построенный из лакунарных производных W_5O_{18} структуры Линдквиста. Соли с этими анионами ($W_6O_{19}^{2-}$ и $W_{10}O_{32}^{4-}$) находят применение в качестве экологически безопасных, возобновляющихся, легко активируемых селективных катализаторов реакций окисления в органическом синтезе, а продукты их термолитического разложения используются в нанотехнологии при создании композиций для радиоэлектроники. Однако систематического исследования, как условий образования таких анионов, так и установления взаимосвязи состава анионов в водно-органических растворах с выделяемыми в составе солей, проведено не было. Именно поэтому результаты, полученные в диссертационной работе, представляют, как научную, так и практическую ценность с точки зрения получения новых справочных данных по термодинамическим характеристикам образования ИПВА в водно-диметилформамидных (водно-ДМФА), водно-диметилсульфоксидных (водно-ДМСО), водно-ацетонитрильных (водно-АН) растворах, установления условий целенаправленного синтеза монокристаллических декавольфраматов и характеристики их строения.

Исследованиями полиоксометаллатов занимаются научные школы под руководством М.Т. Pope (Georgetown University, USA), Ulrich Kortz (Jacobs University, Germany), L. Cronin (The University of Glasgow, United Kingdom), В.П. Федина, М.Н. Соколова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Российская Федерация), Г.З. Казиева (Московский педагогический государственный университет, Российская Федерация), Г.М. Розанцева (Донецкий национальный университет, Украина), Z. Zhang, M. Sadakane, W. Ueda (Hokkaido University, Japan), A. Rompel (Universität Wien, Austria), A. Dolbecq (Université de Versailles Saint-Quentin, France), J. Zhang, Y. Huang, Y. Wei (Tsinghua University, P. R. China), E. Coronado (Molecular Science Institute, Spain) и др.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой данной работы грантовыми проектами МОН Украины: «Изополи- и

гетерополисоединения d- и f-элементов и модифицированный биоактивный кальция гидроксиапатит для медицины» (№ госрегистрации 0110U003465) и «Полиоксометаллаты элементов V и VI групп в растворах, твердой фазе и медицинских композициях с гидроксиапатитом» (№ 0113U001530).

Цель работы: изучение равновесий и расчет термодинамических характеристик комплексообразования в подкисленных водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов, как основы для создания методик целенаправленного синтеза солей с необходимым анионом; синтез и характеристика строения и свойств солей этих анионов с органическими и неорганическими катионами.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- методами pH-потенциометрии и электронной спектроскопии в УФ и видимой области исследовать комплексообразование в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН), сравнить результаты с данными, полученными для водных систем;
- создать химические модели, описывающие комплексообразование в растворах, рассчитать стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^0$, ΔG^0) реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ в водно-органических растворах;
- выяснить влияние растворителя на условия образования ИПВА;
- на основе результатов моделирования разработать методики синтеза и синтезировать кристаллические соли с ИПВА и катионами $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, Ba^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} из водно-органических растворов;
- идентифицировать состав, изучить строение, термическую устойчивость выделенных кристаллических солей.

Научная новизна результатов.

Проведено системное изучение комплексообразования в водно-органических растворах изополивольфрамат-анионов. Предложены модели, которые описывают состояние ионов в растворах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН), построены диаграммы распределения ИПВА в интервале кислотности $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0,00 - 2,50$. Рассчитаны концентрационные, термодинамические константы и энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ и предложены схемы превращений ИПВА в растворах в зависимости от кислотности раствора, природы и состава растворителя.

Показано, что образование декавольфрамат-аниона $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ при низком содержании органического растворителя возможно из мета- и протонированных гепта-, и паравольфрамат Б-анионов, а при высоком ($\varphi(\text{Solvent}) \geq 40\%$) – только из двух последних. При выдерживании водно-ДМФА и водно-ДМСО растворов во времени доля декавольфрамат-анионов возрастает в результате их образования из метавольфрамат-анионов $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$.

Разработаны методики синтеза изополивольфраматов из водно-органических растворов, по которым синтезированы новые кристаллические декавольфраматы бария, кобальта и никеля. Определены интервалы термической устойчивости декавольфрамат-аниона в составе солей. Показано, что полная десольватация декавольфраматов бария и кобальта ведет к разрушению декавольфрамат-аниона с образованием MWO_4 и WO_3 ($M=Ba, Co$).

Практическая значимость. Полученные в диссертации результаты используются при чтении лекций и при выполнении лабораторных работ по дисциплине «Координационная химия» в ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» и по дисциплине «Химия» в ГОУ ВПО «Донецкий национальный медицинский университет им. М.Горького».

Определены оптимальные условия существования ИПВА, что обуславливает упрощение разработки новых и корректировки известных методик синтеза полиоксвольфраматов. Синтезированные декавольфраматы перспективны в качестве селективных катализаторов реакций окисления органических соединений.

Синтезированы и изучены новые соединения, не имеющих аналогов в литературе. Результаты рентгеноструктурных исследований трех новых соединений $(Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3)_2[W_{10}O_{32}] \cdot (C_3H_7NO)_2$ (CCDC 1018995), $[Co(C_3H_7NO)_5]_2[W_{10}O_{32}]$ (CCDC 1035468), $[Ni(C_2H_6SO)_5(H_2O)]_2[W_{10}O_{32}]$ (CCDC 1548831) депонированы в Международном банке структурных данных Cambridge Crystallographic Data Centre в виде CIF-файлов и могут быть использованы как справочный материал.

Обнаруженные микробиологические свойства $W_{10}O_{32}^{4-}$ – ингибирующее действие в отношении грамположительной микрофлоры – *S. aureus* и дрожжеподобных грибов *C. albicans* – могут обусловить их применение при создании антибактериальных и противогрибковых композиций.

Основные положения, которые выносятся на защиту:

1. Комплексообразование в подкисленных водно-диметилформаamidных, водно-диметилсульфоксидных и водно-ацетонитрильных растворах вольфрамата натрия с образованием изополивольфрамат-анионов;
2. Методики синтеза изополивольфраматов с катионами $[(C_4H_9)_4N]^+$, Ba^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} из водно-органических растворов;
3. Исследование состава, строения и свойств новых изополивольфраматов методами элементного анализа, ИК- и рамановской спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения в УФ и видимой области, рентгенофазового, рентгеноструктурного методов анализа, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии.

Личный вклад соискателя. Соискателем лично выполнены экспериментальные работы, проанализированы и систематизированы литературные источники, проведено математическое моделирование взаимодействий в водно-органических растворах, выполнена обработка и анализ полученных результатов, сделаны предварительные выводы.

Постановка задач, выбор направления исследований, обсуждения, обобщения, окончательный анализ и выводы по полученным результатам исследований проводились совместно с научным руководителем, а публикации подготовлены совместно с соавторами.

Апробация работы. Результаты работы представлены, доложены и обсуждены на *Всеукраинских* и *Всероссийских* научных конференциях: IV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2012), «Химические Каразинские чтения» (Харьков, 2012), «Химические проблемы современности» (Донецк, 2013, 2014), «Современные проблемы химии» (Киев, 2013), XIX Украинская конференция по неорганической химии (Одесса, 2014), «Химическая термодинамика и кинетика» (Донецк, 2011, Великий Новгород, 2013, 2015, Тверь, 2016), «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015), «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2015), XX, XXI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (Dubna, 2016, 2017), XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2017).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 29 научных публикациях, в том числе в 13 статьях в специализированных научных изданиях и 16 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 192 страницах. Содержит 23 таблицы и 108 рисунков, 7 приложений. Работа состоит из введения, списка обозначений и сокращений, 4 глав, выводов, списка литературных источников, включающего 191 наименование, и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи, указана научная новизна и практическое значение исследования.

В **первом разделе** представлен обзор литературы, в котором собраны, обобщены и проанализированы материалы о состоянии ионов вольфрама (+6) в водных и водно-органических растворах, о структуре и термодинамических характеристиках ИПВА, способах синтеза и возможности практического использования солей с гекса- и декавольфрамат-анионами. Показано, что литературные данные о состоянии ионов в водно-органических растворах и термодинамических характеристиках ИПВА являются ограниченными, а данные о свойствах солей и подходах к их получению являются немногочисленными и имеют несистематический, а зачастую противоречивый характер, особенно при высоких значениях кислотности растворов. Критический анализ публикаций позволил наметить пути реализации поставленных задач.

Второй раздел содержит описание использованных в работе методик эксперимента и характеристику методов исследования. Измерение значений рН (ошибка 0,04 ед. рН) проводили на иономере лабораторном «И-160» (электроды «ЭСЛ 63-07Ср» и «ЭВЛ-1МЗ», термокомпенсатор ТКА-7.1) при $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ с последующим моделированием равновесий в растворе при помощи программы CLINP 2.1, расчетом логарифмов концентрационных (метод Ньютона (quasi-Newton)) и термодинамических (метод Питцера (Pitzer)) констант образования ИПВА, построением диаграмм распределения ИПВА α , мол.% = $f(Z)$. Анализ содержания $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ в растворах проводили с помощью электронной спектроскопии поглощения в УФ и видимой области (двухлучевой спектрофотометр Specord 200 («Analytik Jena») в диапазоне $\lambda = 210-1100$ нм). Состав синтезированных солей устанавливали методами химического, атомно-абсорбционного (спектрометр «Сатурн-3», $\delta = \pm 2\%$), ИК-спектроскопического (ИК-спектрометр с Фурье преобразованием FTIR Spectrum BXII («Perkin-Elmer»), $\Delta = \pm 0.8$ см⁻¹), рамановской спектроскопии (CARS микроскоп «SOLAR ТП»), термического (дериватограф Q 1500 D, $\Delta = \pm 10^\circ\text{C}$), рентгенспектрального микроанализа и сканирующей (растровой) микроскопии (аналитический комплекс сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV), рентгенофазового (рентгендифрактометры «ДРОН-3» и SIEMENS D500, CuK_α -излучение, Ni-фильтр) и рентгеноструктурного (монокристалльный дифрактометр «Xcalibur-3» («Oxford Diffraction»), MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор «Sapphire-3») анализа. Расшифровку и уточнение кристаллической структуры проводили в программе SHELX-97.

Третий раздел «Комплексообразование в растворах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН)» посвящен изучению состояния ИПВА в водно-органических растворах.

Исходными данными при изучении процессов комплексообразования ИПВА в водно-органических растворах были результаты рН-потенциометрического исследования взаимодействий в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО или АН) с $\varphi(\text{Solvent})=0-50\%$ (для АН $\varphi=0-40\%$) с $C_{\text{W}}=0,01$ моль/л и разных ионных силах $I(\text{NaCl}) = 0,10-0,50$ моль/л при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Выбор содержания органического растворителя обусловлен максимально возможной концентрацией WO_4^{2-} в водно-органическом растворе. В ходе титрования были получены зависимости, на которых независимо от условий наблюдалось два скачка, соответствующих областям образования пара- и метавольфрамат-анионов. Экспериментально полученные зависимости $\text{pH} = f(Z)$ ($Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-})$) на примере водно-ДМСО системы представлены на рисунке 1.

Построение модели химических процессов в ходе моделирования с помощью программы CLINP 2.1 сводилось к последовательному поиску такого набора реакций образования индивидуальных ИПВА, который в виде закона действующих масс и уравнений материального баланса

адекватно описал бы экспериментально полученные зависимости. Исходные модели включали в себя реакции образования ИПВА в водных растворах, которые в результате последовательной выбраковки дополнялись реакциями образования дека- и гексавольфрамат-анионов, которым свойственно образование в водно-органической среде. В процессе моделирования основными критериями адекватности моделей были выбраны: $\Delta \text{pH} = |\text{pH}_{(\text{эксп.})} - \text{pH}_{(\text{теор.})}| \leq 0,15$ ед. pH; критериальная функция (Criterion function, CF), которая оценивает относительную погрешность проведенных вычислений; χ^2 -критерий, при этом экспериментальная величина не должна превышать теоретически рассчитанную; матрица Якоби, позволяющая определить избыточность предложенной модели.

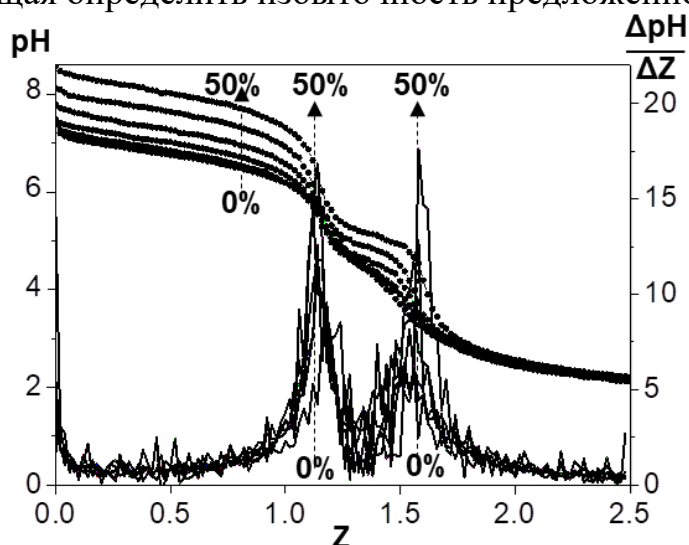


Рисунок 1 – Интегральные (точки) и дифференциальные (линии) кривые титрования раствором HCl систем $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-H}_2\text{O-DMCO}$ ($t = 25,0^\circ\text{C}$) ($\varphi=0\text{-}50\%$) при $I(\text{NaCl})=0,4$ моль/л

В результате моделирования процессов была подобрана химическая модель, рассчитаны логарифмы концентрационных констант ($\lg K_{m,n}$) реакций образования изополивольфрамат-анионов по уравнению $n \text{WO}_4^{2-} + m \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k}]^{(2n-m)-} + k \text{H}_2\text{O}$ ($Z = m/n$), с использованием которых построены диаграммы распределения существующих в равновесии анионов в соответствии с Z и $\varphi(\text{Solvent})$ в системах (рис. 2-4).

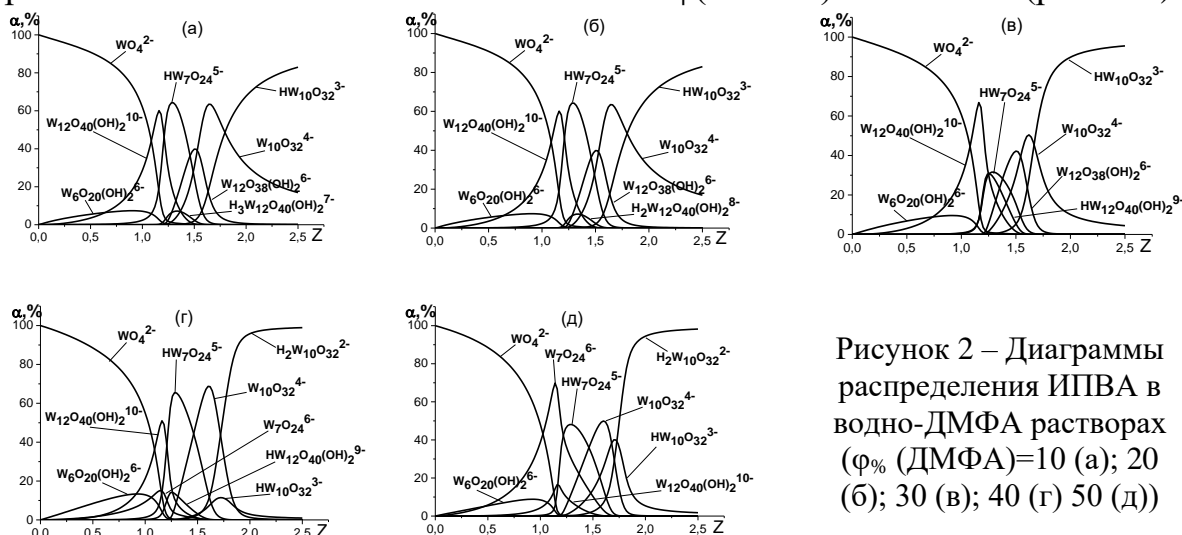


Рисунок 2 – Диаграммы распределения ИПВА в водно-ДМФА растворах ($\varphi\%$ (ДМФА)=10 (а); 20 (б); 30 (в); 40 (г) 50 (д))

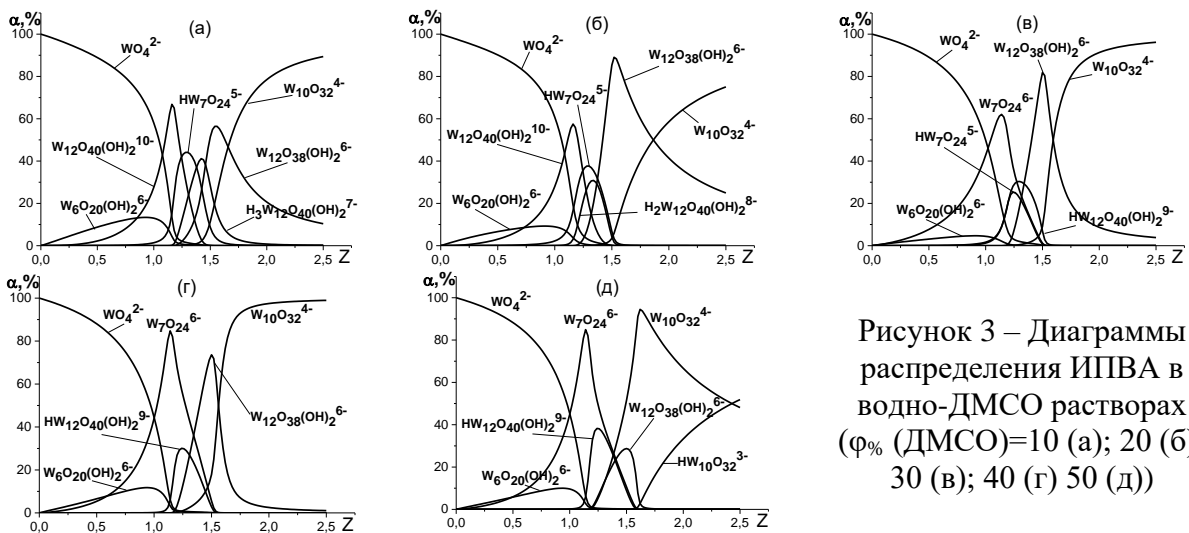


Рисунок 3 – Диаграммы распределения ИПВА в водно-ДМСО растворах ($\phi\%$ (ДМСО)=10 (а); 20 (б); 30 (в); 40 (г) 50 (д))

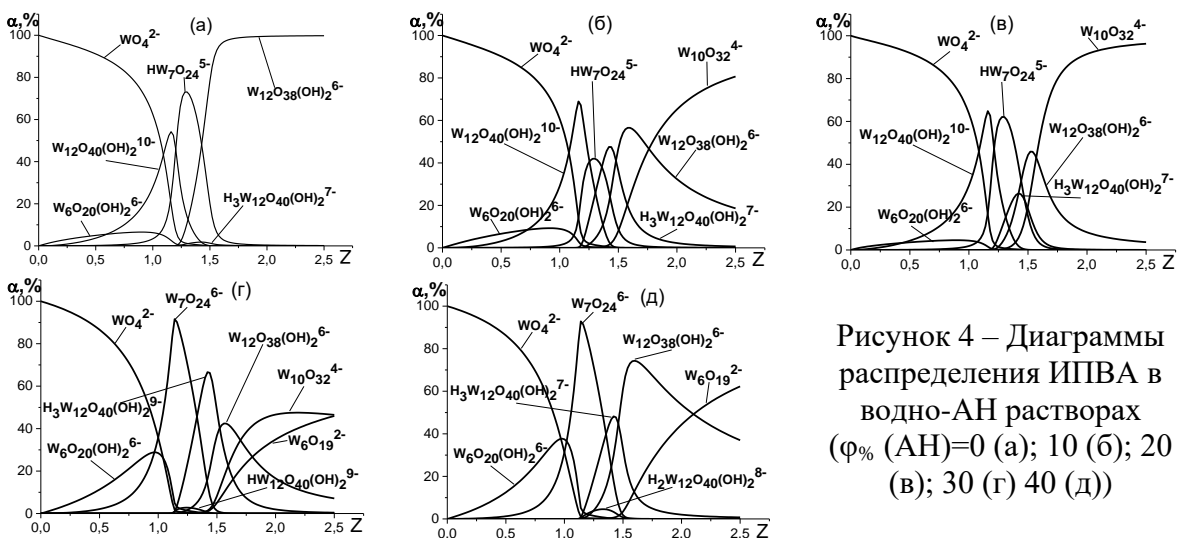


Рисунок 4 – Диаграммы распределения ИПВА в водно-АН растворах ($\phi\%$ (АН)=0 (а); 10 (б); 20 (в); 30 (г) 40 (д))

Диаграммы распределения ИПВА свидетельствуют о том, что состав смешанного растворителя влияет как на качественный, так и на количественный состав раствора. Полученные зависимости позволили определить зоны доминирования разных ИПВА, что необходимо учитывать при синтезе соответствующих солей.

Оказалось, что декавольфрамат-анионы при изученной концентрации в водном растворе не образуются, но уже при $\phi=10\%$ органического растворителя эти ионы стабилизируются. Последнее подтверждается появлением в электронном спектре поглощения характеристического пика при 325 нм, интенсивность которого возрастает с ростом содержания ДМФА в растворе (рис. 5, а). Причем при $\phi(\text{ДМФА})=40\%$ в растворе отсутствует метавольфрамат-анион. Диаграммы распределения ионов в водно-ДМСО растворах показывают, что поведение ионов схоже с системой с ДМФА, однако метавольфрамат-анион не исчезает из моделей при высоком содержании ДМСО. Спектры поглощения также подтверждают наличие декавольфрамат-анионов в

растворах (рис. 5, б), а в растворе с содержанием ДМФА 40-50% и ДМСО 50% образуются еще и протонированные формы декавольфрамат-аниона.

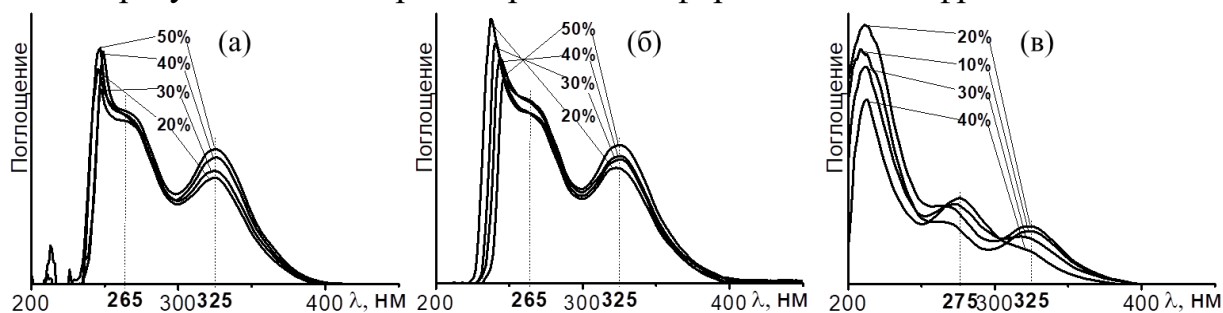


Рисунок 5 – Электронные спектры поглощения растворов $C_W=5 \cdot 10^{-3}$ М при $Z=1,60$ с различным $\varphi\%$ (а) ДМФА, (б) ДМСО, (в) АН

Для ацетонитрильной системы существенным отличием является то, что при содержании АН 30% и выше в растворе фиксируется гексавольфрамат-анион $W_6O_{19}^{2-}$, чего не наблюдалось в ДМФА и ДМСО растворах. Это отражается и в электронных спектрах поглощения растворов с различным содержанием АН, где при $\varphi > 30\%$ происходит уменьшение интенсивности пика 325 нм и возрастание интенсивности пика 275 нм, который характерен для гексавольфрамат-аниона со структурой Линдквиста (рис. 5, в).

Для приведения термодинамических характеристик к стандартному виду $\lg K_{m|n}$ были пересчитаны в термодинамические константы с применением метода Питцера путем экстраполяции зависимости $\lg K_{m|n} = f(\mu)$ на значение $\mu = 0$ моль/кг. По уравнению изотермы были рассчитаны энергии Гиббса (ΔG^0) реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ , которые для наглядности и удобства сравнения параллельно протекающих процессов пересчитаны на 1 моль H^+ по уравнению реакции (ΔG_H^0). Логарифмы термодинамических констант и энергии Гиббса, характеризующие процессы образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ , рассчитанные для всех растворителей и при всех составах растворителей (табл. 1-3), могут быть использованы в качестве справочных величин.

На основе величин ΔG_H^0 проведена оценка последовательно-параллельных процессов образования ИПВА в водно-ДМФА, ДМСО, АН растворах (табл. 4), которая позволила обнаружить наиболее вероятные из них и предложить схему переходов между ИПВА (рис. 6).

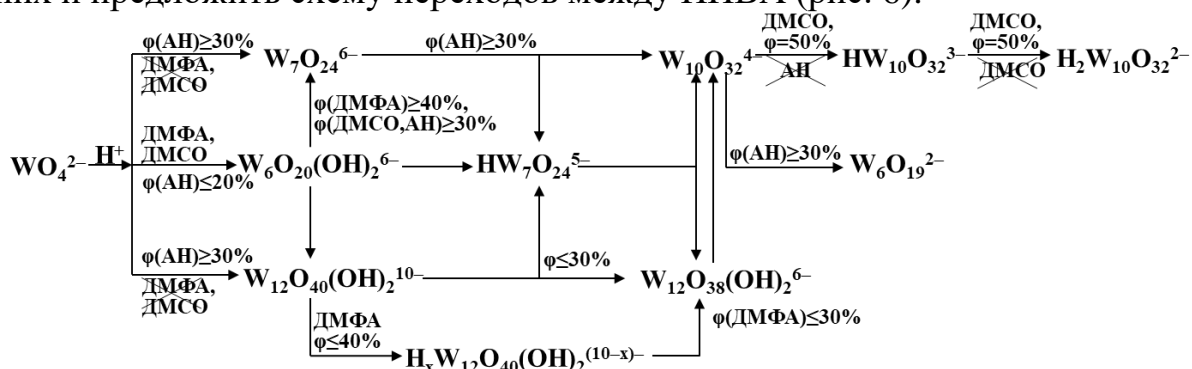


Рисунок 6 – Схема превращений ИПВА в водно-органических растворах при подкислении

Таблица 1 – Логарифмы термодинамических констант и энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ при разных φ (ДМФА)

ИПВА	$\lg K^0 \pm \delta / \Delta G^0 \pm \delta (\Delta G^0_H), \text{ кДж/моль}$				
	φ (ДМФА)=10 %	φ (ДМФА)=20 %	φ (ДМФА)=30 %	φ (ДМФА)=40 %	φ (ДМФА)=50 %
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	51,68±0,27 / -294,5±1,5 (-49,08)	53,29±0,22 / -304,1±1,3 (-50,68)	54,82±0,42 / -312,8±2,4 (-52,13)	56,67±0,45 / -323,4±2,6 (-53,89)	58,69±0,38 / -334,9±2,2 (-55,81)
$W_7O_{24}^{6-}$	-	-	-	73,45±0,38 / -419,3±2,2 (-52,41)	78,50±0,36 / -447,9±2,1 (-55,99)
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	118,3±0,3 / -675,3±1,7 (-48,24)	120,9±0,3 / -689,6±1,9 (-49,26)	124,0±0,3 / -707,5±1,5 (-50,54)	129,3±0,2 / -738,0±0,9 (-52,71)	132,8±0,4 / -757,7±2,2 (-54,12)
$HW_7O_{24}^{5-}$	74,12±0,24 / -422,9±1,4 (-46,99)	76,96±0,15 / -439,1±0,9 (-48,79)	77,76±0,02 / -443,7±0,1 (-49,30)	80,48±0,32 / -459,2±1,8 (-51,02)	83,22±0,25 / -474,8±1,4 (-52,76)
$HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-}$	-	-	129,9±0,3 / -741,0±1,5 (-49,40)	134,0±0,2 / -764,4±1,1 (-50,96)	-
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	-	131,6±0,3 / -751,0±1,5 (-46,94)	-	-	-
$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	135,6±0,3 / -773,6±1,5 (-45,51)	-	-	-	-
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	140,8±0,1 / -803,5±0,3 (-44,64)	142,9±0,2 / -815,1±1,3 (-45,28)	147,0±0,3 / -839,0±1,4 (-46,61)	-	-
$W_{10}O_{32}^{4-}$	121,8±0,1 / -694,7±0,4 (-43,42)	124,0±0,3 / -707,2±1,4 (-44,20)	127,3±0,2 / -726,4±1,4 (-45,40)	131,2±0,2 / -748,8±1,3 (-46,80)	136,9±0,3 / -781,0±1,5 (-48,81)
$HW_{10}O_{32}^{3-}$	-	127,2±0,2 / -725,8±1,4 (-42,70)	131,4±0,2 / -749,7±1,4 (-44,10)	136,2±0,3 / -776,9±1,5 (-45,70)	142,2±0,3 / -811,2±1,4 (-47,72)
$H_2W_{10}O_{32}^{2-}$	-	-	-	139,7±0,2 / -797,1±1,3 (-44,28)	146,3±0,2 / -834,9±1,3 (-46,38)

11

Таблица 2 – Логарифмы термодинамических констант и энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ при разных φ (ДМСО)

ИПВА	$\lg K^0 \pm \delta / \Delta G^0 \pm \delta (\Delta G^0_H), \text{ кДж/моль}$				
	φ (ДМСО)=10 %	φ (ДМСО)=20 %	φ (ДМСО)=30 %	φ (ДМСО)=40 %	φ (ДМСО)=50 %
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	52,01±0,25 / -297,0±1,4 (-49,49)	52,66±0,11 / -300,6±0,6 (-50,11)	53,53±0,20 / -305,6±1,1 (-50,94)	55,70±0,36 / -318,0±2,1 (-53,00)	58,13±0,17 / -331,9±1,0 (-55,31)
$W_7O_{24}^{6-}$	-	-	72,25±0,22 / -412,5±1,3 (-51,56)	73,89±0,24 / -421,8±1,3 (-52,73)	78,42±0,21 / -447,7±1,2 (-55,97)
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	118,0±0,4 / -673,7±2,2 (-48,12)	119,0±0,3 / -679,3±1,9 (-48,52)	-	-	-
$HW_7O_{24}^{5-}$	73,24±0,25 / -418,2±1,4 (-46,46)	73,74±0,28 / -421,0±1,6 (-46,77)	76,49±0,28 / -436,7±1,6 (-48,52)	-	-
$HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-}$	-	-	129,3±0,3 / -738,2±1,7 (-49,21)	135,6±0,3 / -774,2±1,7 (-51,61)	140,6±0,2 / -802,6±1,3 (-53,51)
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	-	131,6±0,3 / -751,4±1,5 (-46,96)	-	-	-
$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	134,4±0,3 / -767,5±1,6 (-45,14)	-	-	-	-
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	139,2±0,3 / -794,9±1,4 (-44,16)	142,0±0,2 / -810,7±1,4 (-45,04)	146,2±0,2 / -834,7±1,4 (-46,37)	152,4±0,3 / -870,0±1,4 (-48,33)	158,6±0,3 / -905,5±1,4 (-50,30)
$W_{10}O_{32}^{4-}$	120,6±0,2 / -688,5±1,4 (-43,03)	121,8±0,2 / -695,6±1,4 (-43,48)	125,8±0,2 / -718,3±1,4 (-44,90)	131,3±0,2 / -749,4±1,4 (-46,84)	137,7±0,2 / -786,1±1,4 (-49,13)
$HW_{10}O_{32}^{3-}$	-	-	-	-	140,6±0,2 / -802,6±1,4 (-47,21)

Таблица 3 – Логарифмы термодинамических констант и энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ при разных $\varphi(AH)$

ИПВА	$\lg K^0 \pm \delta / \Delta G^0 \pm \delta (\Delta G^0_H), \text{кДж/моль}$			
	$\varphi(AH)=10 \%$	$\varphi(AH)=20 \%$	$\varphi(AH)=30 \%$	$\varphi(AH)=40 \%$
$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	51,44±0,25 / -293,7±1,4 (-48,95)	51,66±0,11 / -294,9±0,66 (-49,15)	54,60±0,25 0 / -311,7±1,4 (-51,95)	55,98±0,25 / -319,6±1,4 (-53,27)
$W_7O_{24}^{6-}$	-	-	71,22±0,24 / -406,6±1,4 (-50,82)	72,80±0,24 / -415,6±1,4 (-51,95)
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	116,4±0,26 / -664,4±1,5 (-47,46)	119,5±0,3 / -682,3±1,5 (-48,73)	-	-
$HW_7O_{24}^{5-}$	73,41±0,24 / -419,1±1,3 (-46,57)	74,94±0,24 / -427,8±1,3 (-47,54)	-	-
$H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$	-	-	136,1±0,2 / -776,9±1,4 (-48,56)	141,4±0,2 / -807,3±1,4 (-50,45)
$H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$	133,0±0,2 / -759,1±1,3 (-44,65)	136,8±0,2 / -781,0±1,4 (-45,94)	140,0±0,2 / -799,2±1,3 (-47,01)	146,4±0,2 / -835,8±1,3 (-49,17)
$W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$	139,0±0,2 / -793,5±1,3 (-44,08)	142,0±0,2 / -810,4±1,3 (-45,02)	144,5±0,2 / -824,7±1,3 (-45,82)	-
$W_{10}O_{32}^{4-}$	117,3±0,2 / -669,8±1,3 (-41,86)	122,9±0,3 / -701,7±1,5 (-43,86)	123,7±0,2 / -706,4±1,3 (-44,15)	125,6±0,2 / -717,2±1,3 (-44,83)
$W_6O_{19}^{2-}$	-	-	74,27±0,2 / -424,0±1,3 (-42,40)	76,46±0,2 / -436,5±1,3 (43,65)

12

Таблица 4 – Оценка некоторых последовательно-параллельных процессов образования ИПВА в водно-ДМФА, ДМСО, АН растворах

Уравнения параллельных реакций переходов ИПВА	$\Delta G^0_H, \text{кДж/моль}, \varphi(\text{Solvent})=10\%$		
	ДМФА	ДМСО	АН
$12/7HW_7O_{24}^{5-} + 18/7H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 9/7H_2O$	-30,54	-30,35	-29,18
$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-} + 4H^+ \rightleftharpoons W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 2 H_2O$	-32,14	-30,30	-29,80
$10/7HW_7O_{24}^{5-} + 22/7 H^+ \rightleftharpoons W_{10}O_{32}^{4-} + 16/7 H_2O$	-28,82	-29,01	-22,63
$5/6 W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + H^+ \rightleftharpoons W_{10}O_{32}^{4-} + 4/3 H_2O$	-25,12	-26,07	-18,59

Для всех растворителей отмечен рост $\lg K^0$ с увеличением доли органического растворителя. Данная зависимость может быть достаточно хорошо описана полиномом второй степени ($\lg K^0(W_{10}O_{32}^{4-}) = 0,0053\varphi^2 + 0,0568\varphi + 120,78$ ($R^2 = 0,9995$)), но при этом не отражает влияния качественных характеристик растворителя на процесс комплексообразования. Прямолинейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции константы равновесия образования ИПВА от диэлектрической проницаемости растворителя связана с влиянием последней на коэффициент активности, но не учитывает в полной мере проявления специфических и неспецифических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества. Поэтому были получены одно-, двух- и трехпараметровые уравнения зависимости констант от сольватохромных параметров смешанных растворителей – полярности (π), основности (β), кислотности (α). Наиболее адекватно зависимость $\lg K^0$ от состава растворителя описывает трехпараметровое уравнение Камлета-Тафта: $\lg K^0_{\text{ИПВА}} = \lg K_0 + r \cdot \pi + a \cdot \alpha + b \cdot \beta$, где $\lg K^0_{\text{ИПВА}}$ – константа образования ИПВА; $\lg K_0$ представляет собой величину $\lg K_{\text{ИПВА}}$ в некоторой гипотетической среде с нулевыми α , β , π (или, в первом приближении, в вакууме). Это подчеркивает важность кислотно-основных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества. Например, образование декавольфрамат-аниона наиболее чувствительно к основности растворителя ($\lg K(W_{10}O_{32}^{4-}) = -208,43 \cdot \pi + 200,42 - 33,03 \cdot \alpha - 232,79 \cdot \beta$ ($R^2 = 0,9999$)), которая увеличивается с ростом доли ДМФА, ДМСО или АН, что и приводит к стабилизации этого иона.

Процессы взаимных переходов ИПВА со временем особенно важны при разработке методик синтеза, в первую очередь, монокристаллических образцов. Оказалось, что с течением времени доля декавольфрамат-аниона в водно-органических растворах не опускается ниже 45 %, что позволяет прогнозировать синтез декавольфраматов и из выдержанных растворов.

Исследование противомикробного действия полиоксометаллатов открывает перспективы для их использования в качестве дезинфекторов и средств для лечения инфекционных заболеваний. Обнаружено выраженное ингибирующее (значительная задержка роста) действие раствора Na_2WO_4 ($C = 5 \cdot 10^{-2} M$) – HCl ($Z = 1,60$) – H_2O – ДМФА ($\varphi = 40\%$) в отношении грамположительной микрофлоры – *S. aureus* и дрожжеподобных грибов *S. albicans*.

Анализ состояния ИПВА в растворах позволил разработать методики синтеза изополивольфраматов из водно-органических растворов с органическим ($[(C_4H_9)_4N]^+$) и неорганическими катионами (Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), идентифицировать их, изучить строение и свойства. Этому вопросу посвящен **четвертый раздел «Синтез полиоксовольфраматов из водно-органических растворов»**.

При осаждении изополивольфраматов тетрабутиламмония (ТБА) из водно-ДМФА растворов только при высоких кислотностях 1,42-1,60 получены индивидуальные декавольфраматы тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N]_4W_{10}O_{32} \cdot 2C_3H_7ON \cdot H_2O$, а при низких кислотностях 1,14-1,29 получены смеси гепта- и декавольфраматов, что доказано идентификацией анионов на основе характеристических полос в области вольфрам-кислородных колебаний $400-1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 7, а). Термолиз солей протекает в несколько этапов с последовательной потерей растворителя из состава соли, а затем и органического катиона. Аналогичная картина наблюдается и для солей с ТБА, выделенных из водно-ДМСО растворов. Причем содержание органического растворителя не существенно влияет на состав соли при кислотности 1,60 – выделяется только декавольфрамат ТБА. Из водно-ацетонитрильных растворов с 10 и 20% содержанием АН выделены кристаллосольваты декавольфраматов тетрабутиламмония, а из 30 и 40% – смеси гекса- Линдквиста и декавольфраматов. Следует подчеркнуть, что гексавольфраматы ТБА получены только в ацетонитрильных растворах.

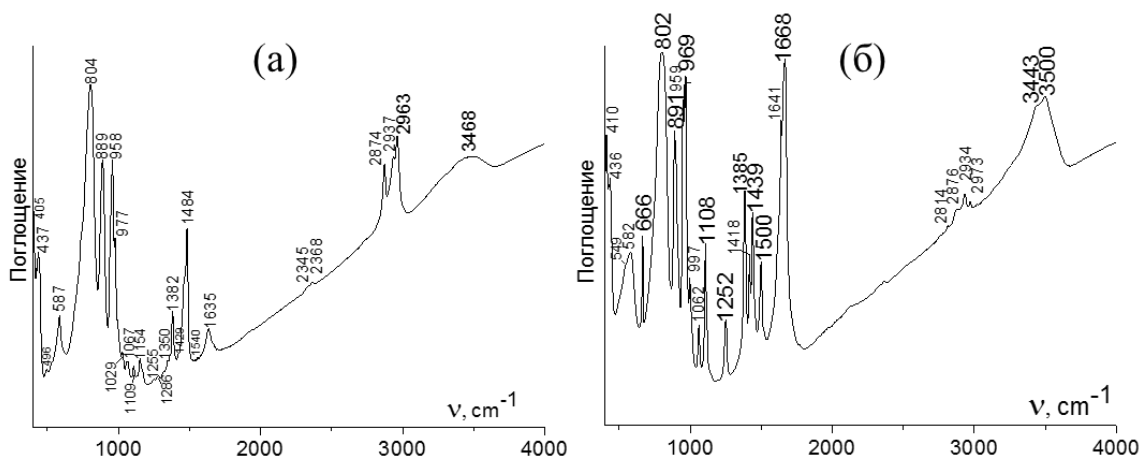


Рисунок 7 – ИК-спектры синтезированных декавольфраматов: (а) – $[(C_4H_9)_4N]_4W_{10}O_{32} \cdot 2C_3H_7ON \cdot H_2O$; (б) – $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (C_3H_7NO)_2$

Оказалось, что органический катион осаждает из водно-органических растворов индивидуальными только декавольфраматы, поэтому дальнейшее фазообразование проводилось с Co^{2+} , Ni^{2+} и Ba^{2+} . Осаждение изополивольфраматов из водно-ДМФА растворов катионом кобальта(+2) привело к образованию при кислотностях 1,14-1,29 гептавольфраматов кобальта: $Co_3W_7O_{24} \cdot 23H_2O$; $Co_3W_7O_{24} \cdot 21H_2O$; $Co_3W_7O_{24} \cdot 19H_2O$, а при кислотностях 1,42-1,50 – гидропаравольфраматов кобальта: $Co_3H_4[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 11H_2O$ и $Co_3H_4[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 10H_2O$. Осаждение ИПВА катионом бария(+2) приводит к несколько другим результатам. Индивидуальные гептавольфраматы образуются только при кислотности 1,14-1,17 ($Ba_3[W_7O_{24}] \cdot 9H_2O$, $Ba_5[HW_7O_{24}]_2 \cdot 5H_2O$), а при кислотности выше 1,29 вначале из раствора выделяется фаза более труднорастворимого гептавольфрамата бария ($Ba_5[HW_7O_{24}]_2 \cdot 5H_2O$), а после его отделения начинают выпадать кристаллы декавольфрамата бария

(Ba₂[W₁₀O₃₂]·4C₃H₇NO). Следует отметить, что аморфные гепта- и паравольфраматы – только гидраты, а сольватную оболочку содержат только кристаллы декавольфраматов.

Для получения декавольфраматов кобальта (+2) и бария (+2) из водно-ДМФА и декавольфрамата никеля (+2) из водно-ДМСО растворов при Z=1.60 необходимо предварительное концентрирование раствора. Образованию кристаллов декавольфрамата кобальта (+2) предшествует образование промежуточного гетерополианиона со структурой Кеггина, а декавольфрамата бария – гептавольфрамата бария. Интересно отметить, что только кристаллические соли декавольфраматов являются кристаллосольватами, в то время как порошковые ИПВА кобальта и бария – гидраты. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы кристаллические декавольфраматы [Ni(C₂H₆SO)₅(H₂O)]₂[W₁₀O₃₂], [Co(C₃H₇NO)₅]₂[W₁₀O₃₂] и [Ba(H₂O)₂(C₃H₇NO)₃]₂[W₁₀O₃₂]·(C₃H₇NO)₂. Состав солей подтверждали методами химического и рентгенспектрального анализов, анион идентифицировали ИК- (рис. 7, б) и рамановской, а также электронной спектроскопией поглощения, а структура расшифрована методом РСА. Основные кристаллографические данные, полученные для монокристаллов декавольфраматов кобальта, бария и никеля, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Кристаллографические данные декавольфраматов

Соединение	[Co(C ₃ H ₇ NO) ₅] ₂ [W ₁₀ O ₃₂]	[Ba(H ₂ O) ₂ (C ₃ H ₇ NO) ₃] ₂ [W ₁₀ O ₃₂]·(C ₃ H ₇ NO) ₂	[Ni(C ₂ H ₆ SO) ₅ (H ₂ O)] ₂ [W ₁₀ O ₃₂]
Формула	C ₃₀ H ₇₀ Co ₂ N ₁₀ O ₄₂ W ₁₀	C ₂₄ H ₆₄ Ba ₂ N ₈ O ₄₄ W ₁₀	C ₂₀ H ₆₄ Ni ₂ O ₄₄ S ₁₀ W ₁₀
Молекулярная масса	3199,32	3282,01	3285,23
Симметрия	Триклинная		
Пр.гр. симметрии	P-1		
T, К	293		
Длина волны (Å)	0,71073		
a, b, c (Å)	11,2239(7) 12,2221(10) 13,9184(8)	11,899 (3) 12,1313 (11) 13,341 (2)	11,9339(7) 12,2083(6) 12,6976(9)
α, β, γ [°]	71,380 (6) 89,506(5) 72,144(6)	70,417 (11) 64,254 (18) 87,185 (12)	75,235(5) 71,289(6) 87,785(4)
V (Å ³)	1713,8(2)	1623,75 (5)	1692,44(17)
Z	1		
ρ _{выч.} , г/см ³	3,100	3,356	3,223
μ(МоК _α , мм ⁻¹)	17,270	18,920	17,854
F(000)	1450	1468	1492
Отражения измер. / независ.	19204 / 9566 [R(int) = 0,055]	26454 / 14686 [R(int) = 0,047]	29586 / 15312 [R(int) = 0,0717]
Набл. отраж.: R _F (wR ₂)	0,0488, 0,0940	0,0435 0,0687	0,0492 0,0946
Все отраж.: R _F (wR ₂)	0,0694 0,1036	0,0764 0,0787	0,0816 0,1121
S	0,983	0,981	0,950

Центросимметричный анион $W_{10}O_{32}^{4-}$ в структурах полученных декавольфраматов имеет типичное строение (рис. 8–10). Два лакунарных фрагмента W_5O_{18} в центросимметричном декавольфрамат-анионе $W_{10}O_{32}^{4-}$ связаны зеркально-симметрично четырьмя атомами кислорода с образованием октаэдрической полости. Полианион содержит четыре различные группы атомов кислорода: 10 концевых атомов ($O_t = O(1), O(8), O(11), O(14), O(16)$, и их симметрично эквивалентные атомы), 16 атомов ($O_b = O(2)–O(5), O(7), O(9), O(12), O(15)$ и их симметрично эквивалентные атомы), связанных друг с другом через атомы W ребрами октаэдра, 4 атома ($O_e = O(10), O(13), O(10A), O(13A)$), связанных через атомы W углами октаэдра, и 2 атома ($O_c = O(6), O(6A)$), координированных к пяти атомам W. Расстояния W—O в полианионе составляют: W— $O_t = 1,710–1,743 \text{ \AA}$, W— $O_b = 1,897–1,979 \text{ \AA}$, W— $O_e = 1,851–1,927 \text{ \AA}$, и W— $O_c = 2,232–2,354 \text{ \AA}$ (рис. 10). Октаэдры WO_6 в $W_{10}O_{32}^{4-}$ значительно искажены, на что указывают углы связей (теоретически прямые углы связей O—W—O варьируются в пределах $74,3–104,2^\circ$, а углы в теоретически линейных фрагментах варьируются от $152,2$ до $179,0^\circ$).

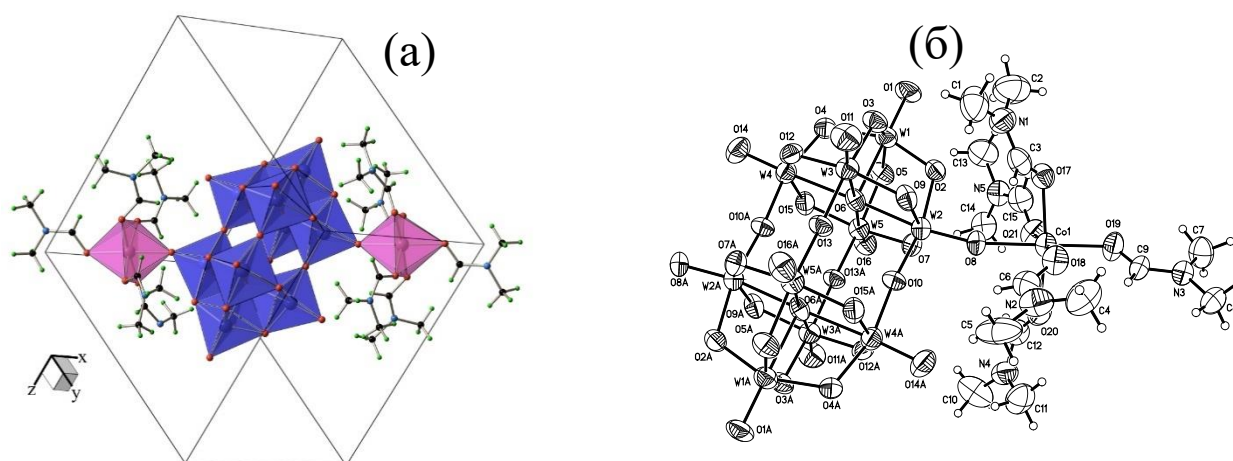


Рисунок 8 – $[Co(C_3H_7NO)_5]_2[W_{10}O_{32}]$: (а) Проекция структуры вдоль направления $[010]$; (б) Основная структурная единица кристалла. Симметрически эквивалентные атомы отмечены буквами «А»

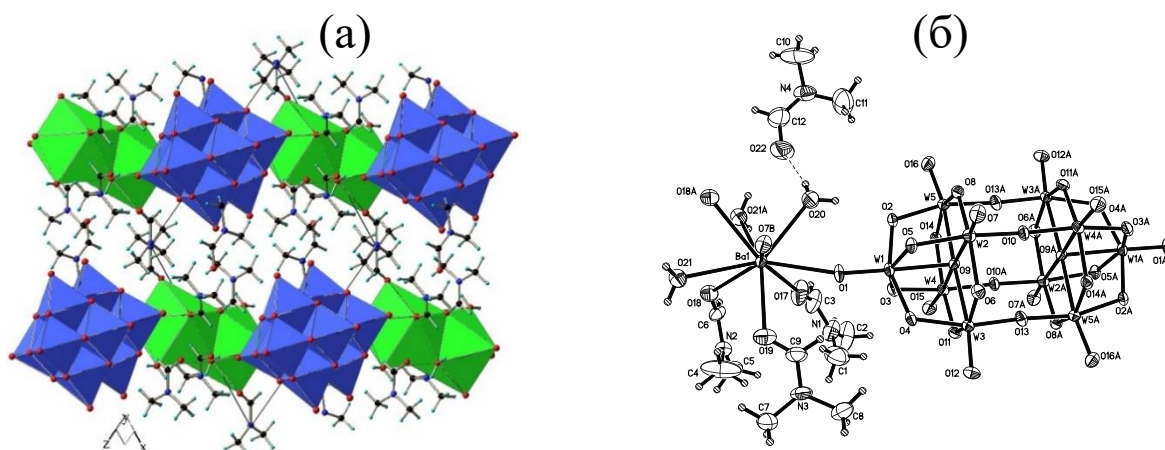


Рисунок 9 – $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (C_3H_7NO)_2$: (а) Проекция структуры вдоль направления $[010]$; (б) Основная структурная единица кристалла. Симметрически эквивалентные атомы отмечены буквами «А» и «В»

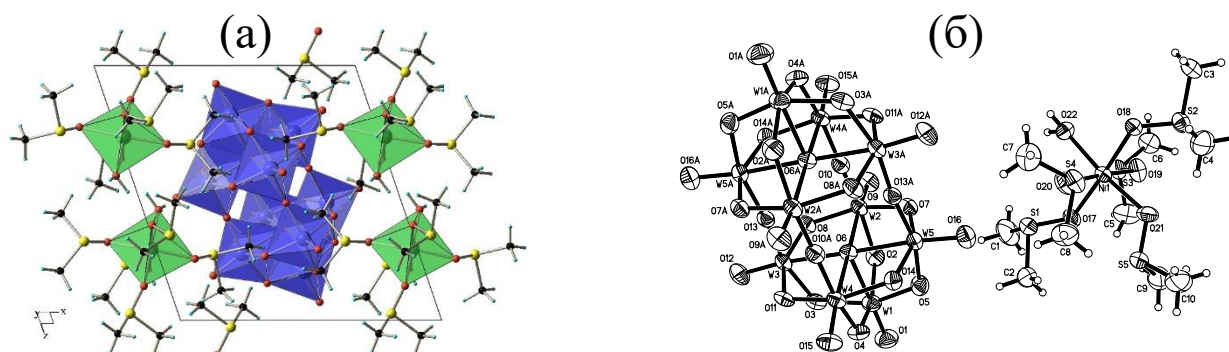


Рисунок 10 – $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$: (а) Проекция структуры вдоль направления $[010]$; (б) Основная структурная единица кристалла. Симметрически эквивалентные атомы отмечены буквами «А»

Координационный многогранник атома кобальта представляет собой октаэдр (расстояния $\text{Co}-\text{O}$ в пределах 2,048-2,107 Å), одной из вершин которого является атом $\text{O}(8)$ аниона, остальные вершины заняты карбонильными атомами кислорода пяти молекул ДМФА (рис. 8, б). Октаэдр CoO_6 искажен, о чем свидетельствуют как углы связей (теоретически прямые углы $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ изменяются в пределах 84,8–95,4° (среднее – 89,975°), так и углы теоретически линейных фрагментов изменяются от 170,7 до 177,7° (среднее – 174,933°)). Симметрически независимой частью структуры комплекса является один такой октаэдр и половина аниона, и, следовательно, основной структурной единицей комплекса является анион $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ и два катионных полиэдра $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]^{2+}$. В элементарной ячейке (рис. 8, а) структурная единица $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ занимает центр симметрии $\left[\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right]$ и вытянута вдоль направления $[11\bar{1}]$. Взаимодействия между ближайшими единицами комплекса являются ван-дер-ваальсовыми.

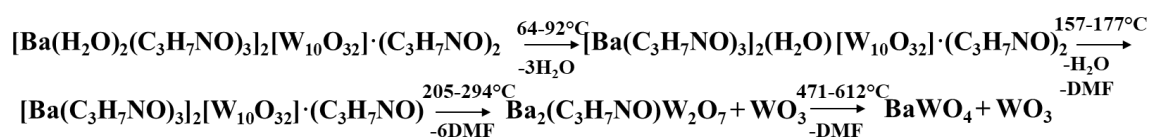
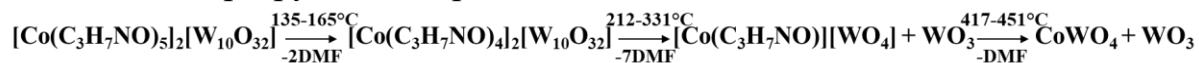
Координационным многогранником атома бария является одношапочная квадратная антипризма, основание которой составляют атомы O молекулы воды $\text{O}(21)$, карбонильный атом $\text{O}(18)$ одной из молекул ДМФА и эквивалентные им атомы $\text{O}(21\text{A})$ и $\text{O}(18\text{A})$; экваториальными атомами O являются $\text{O}(17)$ и $\text{O}(19)$, которые относятся к двум другим молекулам ДМФА, $\text{O}(20)$ от другой молекулы воды и $\text{O}(7\text{B})$, отнесенный к аниону; вершиной антипризмы выступает «вершинный» атом аниона $\text{O}(1)$. Центр основания антипризмы совпадает с центром симметрии, поэтому две такие одношапочные антипризмы имеют общее основание, образуя катионный комплекс $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2^{4+}$. Еще одна молекула ДМФА является кристаллизационной и образует водородные связи с двумя молекулами воды в структуре (рис. 9, б).

Атом никеля в структуре $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ координирован пятью атомами кислорода, принадлежащими разным молекулам ДМСО, и одной молекулой воды. Координационным многогранником является искаженный октаэдр, расстояния $\text{Ni}-\text{O}$ лежат в

пределах 2.018-2.082Å. Структура соли построена из изолированных катионных комплексов $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_5(\text{H}_2\text{O})]_2^{4+}$ и анионов $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ (рис. 10, б), находящихся в пустотах между катионными комплексами.

Сканирующей электронной микроскопией показано, что поверхность солей декавольфраматов после перетирания построена из сферических зерен, размер которых находится в пределах 200–400 нм. Соединения являются стойкими при измельчении в порошок – их порошковые дифрактограммы полностью соответствуют полученным при РСА монокристаллов. Отсутствие примесных линий на дифрактограммах, а также равномерный контраст поверхности образцов в режиме обратно рассеянных электронов, также указывают на их однофазность. Кроме того, это является подтверждением того, что выделенные декавольфраматы – единственные кристаллические продукты синтезов.

Термическое разложение солей происходит в несколько этапов последовательной десольватации с конечной кристаллизацией MWO_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ba}$) и WO_3 по следующим схемам. Декавольфрамат-анион в составе солей разрушается при $t > 200^\circ\text{C}$.



ВЫВОДЫ

1. По экспериментальным зависимостям $\text{pH} = f(Z)$ для растворов $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Solvent}$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, АН) ($t=25,0^\circ\text{C}$) подобрана модель комплексообразования, которая включает реакции образования изополивольфрамат-анионов $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{H}_x\text{W}_7\text{O}_{24}^{(6-x)-}$ ($x=0-1$), $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ ($x=0-3$), $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{H}_x\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{(4-x)-}$ ($x=0-3$), построены диаграммы распределения ИПВА в интервале $Z = 0,00 - 2,50$.
2. Изучено состояние ИПВА в водно-органических растворах, рассчитаны концентрационные, термодинамические константы и стандартные энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} и H^+ при разных составах растворителя.
3. Установлено, что разная природа растворителей проявляется не только в неспецифических взаимодействиях между молекулами растворителя и ИПВА, но и в специфических взаимодействиях. Наиболее адекватно зависимость константы от содержания растворителя описывает трехпараметровое уравнение Камлета-Тафта, что подчеркивает необходимость учета различных кислотно-основных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества.
4. Установлено, что образование декавольфрамат-аниона наиболее чувствительно к основности растворителя, которая увеличивается с ростом доли ДМФА, ДМСО или АН, что приводит к стабилизации этого иона. На

основе этого объяснено протекание гидролитического превращения метавольфрамат-аниона в $W_{10}O_{32}^{4-}$ в водно-органических растворах, что необходимо учитывать при разработке методик синтеза новых солей.

5. Установлено различное влияние органического и неорганического катиона на комплексообразование ИПВ из водно-органических растворов, которое проявляется в том, что органический катион осаждает индивидуальными только декавольфраматы, а используя неорганические катионы, можно также выделять гидраты гептавольфраматов, гидрогептавольфраматов, паравольфраматов Б с соответствующими катионами.

6. Результаты исследования состояния ИПВА в растворах положены в основу создания методик синтеза монокристаллических декавольфраматов с органическим ($[(C_4H_9)_4N]^+$) и неорганическими (Co^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+}) катионами. Синтезированы и структурно охарактеризованы кристаллические декавольфраматы $[Ni(C_2H_6SO)_5(H_2O)]_2[W_{10}O_{32}]$, $[Co(C_3H_7NO)_5]_2[W_{10}O_{32}]$ и $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (C_3H_7NO)_2$. Методом ДТА изучена термическая устойчивость солей и показано, что окончательными продуктами термолитического разложения являются WO_3 и MWO_4 ($M=Ba, Co$). Сканирующей электронной микроскопией показано, что поверхность солей декавольфраматов после перетирания построена из сферических зерен, размер которых находится в пределах 200–400 нм.

7. Из анализа структурных данных длин связей и значений валентных углов в соединениях с декавольфрамат-анионом установлено, что состав катионной подрешетки, наличие координации катиона к аниону через терминальные атомы кислорода либо отсутствие ковалентных связей между катионом и анионом, а также наличие или отсутствие сольватной оболочки практически не оказывает влияния на значения длин связей $W-O$ и величины валентных углов $O-W-O$ в анионе $W_{10}O_{32}^{4-}$.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Пойманова, Е.Ю. Декавольфрамат никеля, $[Ni(C_2H_6SO)_5(H_2O)]_2[W_{10}O_{32}]$: синтез из водно-диметилсульфоксидного раствора, определение кристаллической структуры, ИК- и КР-спектроскопический анализ, микроморфология поверхности / Е.Ю. Пойманова, А.О. Медведь, С.В. Радио, В.Н. Баумер, Г.М. Арзуманян, Н.В. Дорошкевич, Е.В. Хомутова, Е.Е. Белоусова, Г.М. Розанцев, В.Т. Панюшкин // Журнал структурной химии. -2018. – Т. 59, № 1. – С. 149-157. DOI: 10.1134/S0022476618010225
2. Poimanova, O. Yu. Hexakis(dimethylsulfoxide-O)-cobalt(II) hexatungstate, $[Co(C_2H_6OS)_6][W_6O_{19}]$: synthesis from aqueous-dimethylsulfoxide solution, crystal structure determination, FT-IR and Raman spectroscopy analysis, and surface micromorphology / O. Yu. Poimanova, S. V. Radio, A. O. Medvid, O. A. Kretova, K. Ye. Bilousova, V. N. Baumer, G. M. Arzumanian, N. V. Doroshkevich, V. T. Panyushkin // Journal of

Coordination Chemistry. -2018. - Vol. 71, № 3. - P. 444–456. DOI: 10.1080/00958972.2018.1440394

3. Poimanova, O. Yu. Equilibria in the acidified aqueous-dimethylformamide solutions of tungstate-anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ / O. Yu. Poimanova, S. V. Radio, K. Ye. Bilousova, V. N. Baumer, G. M. Rozantsev // Journal of Coordination Chemistry. -2015. - Vol. 68, № 1. - P. 1–17. DOI: 10.1080/00958972.2014.987136

4. Poimanova, O. Yu. Phase formation in the system $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{ON} - \text{H}_2\text{O}$. Synthesis, crystal structure and characterization of novel Cobalt (II) decatungstate $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ / O. Yu. Poimanova, S. V. Radio, K. Ye. Bilousova, D.V. Khaustov, V. N. Baumer, G. M. Rozantsev // Journal of Coordination Chemistry. - 2015. - Vol. 68, № 23. - P. 4170–4183. DOI: 10.1080/00958972.2015.1090563

5. Пойманова, Е.Ю. Термодинамические и кинетические аспекты образования изополивольфрамат-анионов в водно-органических растворах / Е.Ю. Пойманова, Е.Е. Белоусова, Е.А. Кретьова, А.О. Медведь, Г.М. Розанцев // Вестник Тверского государственного университета. – 2016. № 4. -С. 168-183.

6. Пойманова, Е.Ю. Синтез изополивольфраматов бария из водно-диметилформамидных растворов / Е. Ю. Пойманова, А. О. Медведь, И.С. Коломоец, Г. М. Арзуманян, Н. В. Дорошкевич, Е. В. Хомутова, Е. Е. Белоусова, Г. М. Розанцев // Наука Кубани. – 2016. № 4. -С. 4-11.

7. Пойманова, Е.Ю. Моделирование процессов образования изополивольфрамат-анионов в подкисленных водно-органических растворах натрия вольфрамата / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Е.Е. Белоусова, А.О. Медведь // Вестник Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого. Сер.: Физико-математические науки. - 2015. - Т. 89, № 6. - С. 29-34.

8. Пойманова, Е.Ю. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-диметилсульфоксидной среде / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, А.С. Божий. // Вопросы химии и химической технологии. –2013. –№ 5. – С. 127-132.

9. Пойманова, Е.Ю. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-ацетонитрильной среде / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Е.Е. Белоусова, Е.С. Чунтук // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. –2014. –№ 2. С. 126-130.

10. Пойманова, О.Ю. Залежність стану системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMSO}(40\text{об.}\%) - \text{H}_2\text{O}$ від часу витримування / О.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, К.С. Білоусова, Н.Н. Зайцева // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. –2014. –№ 1. С. 166-169.

11. Пойманова, Е.Ю. Определение условий образования декавольфрамат-анионов в водно-диметилформамидной среде /

Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Е.Е. Белоусова // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. –2012. –№ 1. –С. 152-156.

12. Загальская (Пойманова), Е.Ю. Анализ состояния вольфрама (VI) в разбавленных водном и ацетонитрильном растворах / Е.Ю. Загальская, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. –2010. –Вип. 14 (162). –С.40-48.

13. Загальская (Пойманова), Е.Ю. Синтез паравольфраматов кальция / Е.Ю. Загальская, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. –2008. –Вип. 134 (10). –С. 47-53.

14. Poimanova, O.Yu. Phase formation of isopolytungstates in aqueous organic solutions / O.Yu. Poimanova, K.Ye. Bilousova, A.M. Medved // XX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists. -Dubna, 2016. -P. 206-211.

15. Poimanova E. Synthesis and crystal structure of new decatungstates of Cobalt(II), Barium(II) and Nickel (II)/ E. Poimanova, S. Radio , A. Medved , E. Kretova, E. Belousova, V. Panyushkin // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. - N. Novgorod, 2017. – P. 225.

16. Пойманова Е.Ю. Полиоксовольфрамат-анионы в водно-органических растворах / Е.Ю. Пойманова, А.О. Медведь, Е.Е. Белоусова, В.Т. Панюшкин // XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). - Иваново, 2017. – С. 81.

17. Пойманова, Е.Ю. Влияние состава растворителя на образование изополивольфрамат-анионов / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Е.Е. Белоусова, А.О. Медведь // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». – Иваново, 2015. – С. 148.

18. Пойманова, Е.Ю. Образование изополивольфрамат-анионов в водно-диметилформамидных растворах и получение их солей / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Е.Е. Белоусова, А.О. Медведь // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». -Улан-Удэ, 2015.– С. 166-168.

19. Пойманова, Е.Ю. Моделирование равновесий образования изополивольфрамат-анионов в подкисленных водно-органических растворах натрия вольфрамата / Е.Ю.Пойманова, Г.М.Розанцев, Е.Е.Белоусова, А.О.Медведь // Пятая международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». -Великий Новгород, 2015.– С. 174-176.

20. Пойманова, Е.Ю. Фазообразование в системе $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{ON} - \text{H}_2\text{O}$. Синтез, кристаллическая структура и свойства нового декавольфрамата $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ / А.О.Медведь, Е.Ю.Пойманова, Е.Е.Белоусова, Е.С.Чунтук // Научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Химические проблемы современности-2015». - Донецк, 2015.– С. 29-31.

21. Пойманова, Е.Ю. Полиоксвольфрамат-анионы в водно-диметилформамидной среде и их соли / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев // XIX Українська конференція з неорганічної хімії. – Одеса, 2014. –С. 145.
22. Пойманова, О.Ю. Залежність стану системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl--NaCl--DMSO}(40\text{об.}\%)\text{--H}_2\text{O}$ від часу витримування / О.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Н.М. Зайцева, А.О. Медвідь // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення-2014». – Донецьк, 2014. –С. 73.
23. Пойманова, Е.Ю. Моделирование равновесий образования полиоксвольфрамат-анионов в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl--NaCl--DMFA}$ (ДМСО) (0–50 об.%) – H_2O / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Д.В. Хаустов, Н.Н. Зайцева // Третья международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». – Великий Новгород, 2013. –С. 124-126.
24. Пойманова, Е.Ю. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-диметилсульфоксидной среде / А.С. Божий, Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Д.В. Хаустов // XIV Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 2013. –С. 11.
25. Пойманова, Е.Ю. Изополивольфраматы в водно-органических растворах / А.С. Божий, Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». – Дніпропетровськ, 2013. –С. 54.
26. Пойманова, Е.Ю. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-диметилформамидной среде / Е.Ю. Пойманова, Г.М.Розанцев, Д.В. Хаустов // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення-2013». – Донецьк, 2013. –С. 21.
27. Пойманова, О.Ю. Синтез декавольфраматів на основі дослідження стану ізополівольфрамат-аніонів у водно-органічних розчинах / О.С. Божій, О.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев // IV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2012». – Харків, 2012. –С. 20-21.
28. Пойманова, О.Ю. Умови існування декавольфрамат-аніонів $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ у середовищі вода-диметилформамід / О.С. Божій, О.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев // IV Міжнародна (III Всеукраїнська) конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: –Київ, 2012. –С. 341.
29. Загальская (Пойманова), Е.Ю. Моделирование равновесий образования полиоксвольфрамат-анионов в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HCl--NaCl--DMFA--H}_2\text{O}$ с содержанием диметилформамида 0 – 50 об.% / Е.Ю. Загальская, Г.М. Розанцев, Е.Е. Белоусова, А.С. Ляшенко // Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». –Донецк, 2011. –С. 46-47.