

На правах рукописи



Нгуен Ван Банг

**Синтез и физико-химические исследования гетерополиметаллатов с  
органическими внешнесферными катионами**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2020

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

**Научный руководитель:** **Казиев Гарри Захарович**  
доктор химических наук, профессор кафедры общей химии Института биологии и химии «Московский педагогический государственный университет».

**Официальные оппоненты:** **Ковальчукова Ольга Владимировна**  
доктор химических наук, профессор кафедры общей химии факультета физико-математических и естественных наук «Российского университета дружбы народов»

**Цховребов Александр Георгиевич**  
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФИЦ института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Защита диссертации состоится « 22 » декабря 2020 г. в 14 час. 00 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 0200.002 «Химические науки» при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан « 19 » ноября 2020 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
ПДС 0200.002 «Химические науки»  
кандидат химических наук



Е. Б. Маркова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Химия гетерополисоединений (ГПС) – одно из современных направлений развития координационной химии. Интерес ученых по всему миру к ГПС объясняется необычностью и сложностью образующихся структур, и уникальностью проявляемых ими свойств. Металл-кислородные октаэдры  $d^0$ - элементов, образующие различные по форме и сложности каркасы полианионов, устойчивы как в твердом виде, так и в водном растворе. Они способны связываться с катионами различного типа с образованием соединений, перспективных для промышленного использования. Одной из областей применения ГПС является катализ. Их часто используют для обнаружения и разделения многих элементов (например, Si, Ti, P, As, Ge и др.) в аналитической практике, в качестве осадителей белков в биохимии, в качестве ингибиторов коррозии, а также в электронике и фотографии. Активно изучается вопрос применения ГПС в медицине в качестве противовирусных и противоопухолевых средств. В последние годы особенно популярно создание новых композитных материалов на основе наноразмерных комбинированных гетерополисоединений.

Однако, получение ГПС с прогнозируемым строением и физико-химическими свойствами довольно трудная синтетическая задача, зависящая от множества факторов. Поэтому детальное рассмотрение малейших нюансов в изменении условий проведения синтеза и подробное изучение образующихся структур является актуальной проблемой в химии гетерополисоединений, решение которой дает возможность разработки надежных, воспроизводимых методик для ведения целенаправленного синтеза.

**Целью работы** являлось подробное изучение условий гидротермального синтеза гибридных органо-неорганических ГПС, получение новых структур, исследование строения и физико-химических свойств с помощью комплементарных методов, среди которых РСА, РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопия, термогравиметрия. Определение закономерностей изменения физико-химических свойств однотипных ГПС в ряду: синтез – состав – строение – свойства.

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

- подробное изучение условий синтеза ГПС и влияние таких факторов, как температура, концентрации реагирующих веществ, рН среды, время протекания реакции,
- получение новых гибридных органо-неорганических гетерополисоединений,

- изучение строения полученных ГПС методами РСА, РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопии,
- исследование термической устойчивости синтезированных соединений,
- определение влияния комплексообразователя, атома полианиона и внешнесферного катиона на физико-химические свойства ГПС,
- на основе литературных и полученных экспериментальных данных, определение закономерностей изменения физико-химических свойств синтезированных соединений в ряду: синтез – состав – строение – свойство.

В качестве **объекта исследования** были выбраны ГПС 6-го ряда со структурой типа Перлоффа и 12-го ряда со структурой типа Кеггина с органическими внешнесферными катионами.

**Предметом исследования** являлись гексамолибдометаллаты хрома(III), железа(III) и кобальта(III) с глицином, аланином и пиридин-3-карбоновой кислотой во внешней сфере, а также додекамолибдо- и -вольфрамометаллаты бора(III), кремния(IV) и фосфора(V) с пиридин-3-карбоновой кислотой и капролактамом во внешней сфере.

**Методология и методы.** Методологическую основу исследования составили различные комплементарные физико-химические методы, позволяющие подробно охарактеризовать строение полученных соединений. Структуры 6 соединений были определены методом РСА, являющимся самым точным в определении монокристаллических структур, с использованием двухкоординатного детектора Rayonix SX165 CCD. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программы *iMOSFLM*. Для исследования строения мелкодисперсных образцов применялся рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре «Emma» с использованием программного обеспечения WinXPower. Строение всех синтезированных соединений в растворе исследовалось с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектроскопии на спектрометре *JOELJNM-ECX-400*.

ИК-спектры соединений регистрировали в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на Фурье спектрометре Nicolet 380 в отраженном свете. Полученные спектры обрабатывали с помощью программы OMNIC и сравнивали с ИК-спектрами исходных реагентов и с ранее изученными изоструктурными соединениями.

Термическая устойчивость синтезированных соединений исследовалась на дериватографе Паулик-Эрдей-Паулик в диапазоне температур  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

**Научная новизна:**

1. На основании известных и модифицированных методов были синтезированы 14 органо-неорганических гетерополисоединений 6-ого и 12-го ряда, из которых 12 получены впервые.
2. Изучено влияние температуры, концентрации, рН среды и времени проведения синтеза на процесс формирования кластерных комбинированных полиметаллатов гидротермальным методом.
3. Определены структурные характеристики синтезированных соединений.
4. Рассчитаны силовые постоянные металл-кислородных связей и их зависимость от поляризующего действия центрального атома.
5. Определена зависимость физико-химических свойств синтезированных соединений от их состава и строения.

Полученные данные позволяют сформулировать условия проведения синтеза для получения ГПС с определенными структурными характеристиками и физико-химическими свойствами. Результаты исследования способствуют развитию представлений о химии ГПС в целом.

**На защиту выносятся:**

1. Синтез органо-неорганических гетерополимолибдатов и -вольфраматов 6-ого и 12-ого ряда.
2. Результаты структурных и физико-химических исследований синтезированных соединений.
3. Теоретическое обоснование изменений физико-химических свойств в зависимости от условий синтеза, состава и строения синтезированных соединений.

**Обоснованность и достоверность научных результатов** гарантируется комплексным подходом к решению поставленных задач с применением аттестованных измерительных приборов и апробированных, взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью результатов, согласующихся с данными всестороннего анализа литературы по теме исследования, а также публикацией полученных материалов.

**Теоретическая и практическая значимость полученных данных.** Подробное изучение влияния условий синтеза, кристаллизации, состава ГПС в растворе позволило сформулировать подходящую и надежную методику получения новых органо-неорганических ГПС, перспективных в качестве селективных катализаторов органического

синтеза. Проведенные исследования способствуют развитию и расширению представлений в области координационной химии молибдена и вольфрама.

Результаты структурных исследований депонированы в Кембриджском Банке Структурных Данных (The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)) и могут быть использованы в качестве справочных материалов.

**Степень разработанности темы исследования.** На кафедре общей химии МПГУ много лет изучают физико-химические свойства гетерополисоединений ванадия, молибдена и вольфрама. Были синтезированы и исследованы изо- и гетерополимолибдаты и вольфраматы, а также их пероксоаналоги с неорганическими и органическими внешнесферными катионами. Впервые получен изо-октамолибдат дикообальтат(III) аммония состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , димерные и полимерные гетерополимолибдаты кобальта и никеля с ранее не описанными структурными характеристиками. На модельных реакциях были проведены исследования по определению каталитической активности гетерополисоединений. Важным для детального понимания изменений физико-химических свойств ГПС является зависимость этих свойств от природы комплексообразователя, атома полианиона и структуры ГПС.

**Личный вклад автора** состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации, непосредственной разработке условий синтеза и синтезе исследуемых ГПС, проведении комплекса физико-химических исследований и обработки полученных данных; в анализе и обобщении результатов, их апробации и публикации.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация полностью соответствует паспорту научной специальности 02.00.01 – неорганическая химия, в частности областям исследований: процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; химическая связь и строение неорганических соединений.

**Апробация результатов исследования.** Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях, семинарах и конкурсах научных работ:

1. XVII Congreso Colombiano de Química Bucaramanga "Aportes de la química a los desafíos del siglo XXI", Bucaramanga, Colombia, Octubre 22 al 27 de 2017.
2. Летняя школа-конференция молодых ученых «Моделирование умных материалов» г. Суздаль, Россия. 3 – 6 июля 2018 г.

3. Международная научно-практическая конференция The Fifth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” в Российском университете дружбы народов (РУДН), г. Москва, 22 - 26 апреля 2019 г.
4. Mendeleev 2019, XI International Conference on Chemistry for Young Scientists. September 9-13/ 2019 Saint Petersburg, Russia.

**Публикации.** Основные результаты исследования по теме диссертации изложены в 5 научных работах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, списка цитируемой литературы, включающего 209 наименований, и приложений. Работа изложена на 170 страницах печатного текста и содержит 77 рисунка, 42 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **Синтез гетерополисоединений с органическими катионами.**

Гетерополиметаллаты достаточно легко и результативно реагируют с ароматическими аминами, пиридиновыми и пуриновыми основаниями, аминокислотами в водной среде с образованием весьма устойчивых продуктов. При этом окисление органических катионов не наблюдается, а образуются кислые соли в зависимости от условий синтеза. Данные соли устойчивы к гидролизу и диспропорционированию в растворах, в твердом виде достаточно стабильны при нагревании до 300°C.

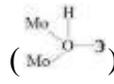
Все синтезированные гетерополисоединения являются кристаллическими. По-видимому, на характер кристалличности определяющее влияние оказывает вид и структура полианионов, которые в процессе солеобразования не претерпевают существенных изменений.

Литературные данные и наши исследования показали, что при подкислении раствора, содержащего  $\text{MoO}_4^{2-}$ , происходит быстрый переход анионов тетраэдрической конфигурации в октаэдрическую с последующей конденсацией октаэдров. Особое значение при синтезе соединений имеет рН-раствора, концентрация, температура и время выдержки реагирующих компонентов, до начала кристаллизации. Некоторые реакции проводились нами в автоклаве при температуре 120-150°C.

Химический состав синтезированных соединений был установлен масс-спектральным методом на установке ЭМАЛ-2, наличие кристаллизационной воды термogrавиметрическим методом.

### Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ синтезированных соединений

Для выяснения строения кристаллических образцов были использованы РСА и РФА методы. Синтезированные соединения 6-го ряда со структурой типа Перлоффа состоят из ГПА  $[\text{ЭMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]^{3-}$  (где Э – Cr(III), Fe(III), Co(III)), трех катионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , двух органических молекул (глицин, аланин, пиридин-3-карбоновая кислота) и пяти молекул кристаллизационной воды (рисунки 2, 3, 4).

В ГПА шесть атомов молибдена образуют искаженные октаэдры  $\text{MoO}_6$ , расположенные в виде кольца, внутри которого находится полость, занятая атомом комплексообразователем. В каждом из шести октаэдров каркаса полианиона можно выделить две концевые молибден-кислородные связи ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), две двойные мостиковые связи ( $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ) и две связи с  $\mu^3$ -мостиковыми атомами кислорода (). Комплексообразователь находится в центре почти правильного октаэдра, в вершинах которого расположены гидратированные атомы кислорода. Графическое изображение ГПА 6-го ряда и его структурный фрагмент представлены на рисунке 1.

В синтезированных соединениях внешнесферные органические молекулы представляют собой цвиттер-ионы с положительным зарядом, локализованным на  $-\text{NH}_3-$  группе и отрицательным зарядом, делокализованным по  $-\text{COO}-$ фрагменту. Вследствие делокализации отрицательного заряда, расстояния  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}-$  в карбоксильной группе выравнены и составляют около  $1.263(\text{Å})$  и  $1.268(\text{Å})$ .

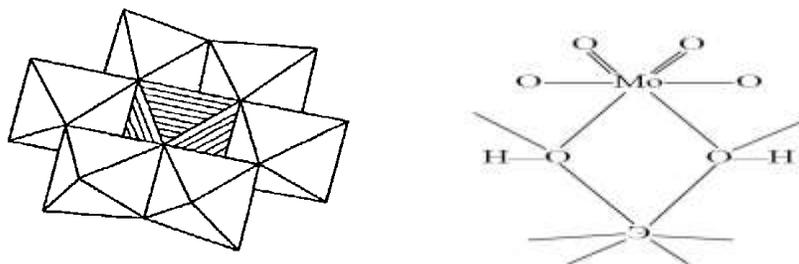


Рисунок 1. Графическое изображение ГПА 6-го ряда и его структурный фрагмент

Оба кислорода карбоксильной группы глицина, аланина, пиридин-3-карбоновой кислоты образуют прочные водородные связи с  $\mu^3$ -мостиковыми атомами кислорода ГПА. Все внешнесферные катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  связаны между собой и с ГПА электростатически, а также

за счет образования трехмерных сеток межмолекулярных водородных связей O—H...O с участием мостиковых атомов кислорода (Mo—O—Mo) каркаса полианиона. Структуры представлены на рисунках 2, 3, 4.

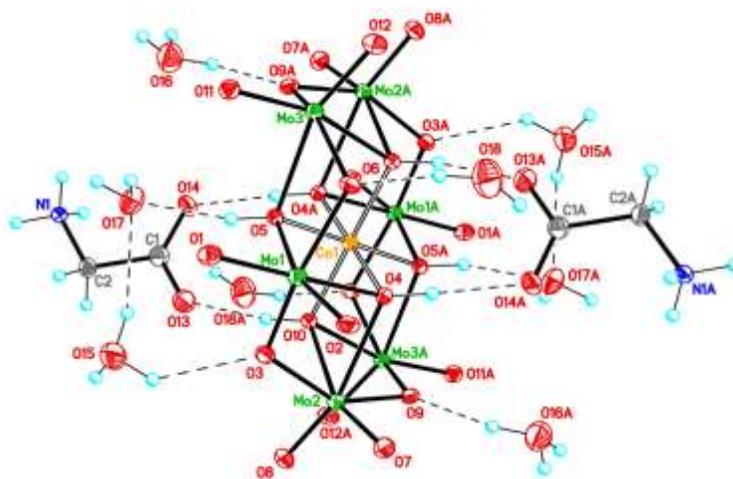


Рисунок 2. Структура гексамолибдокобальтата глицина  
 $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

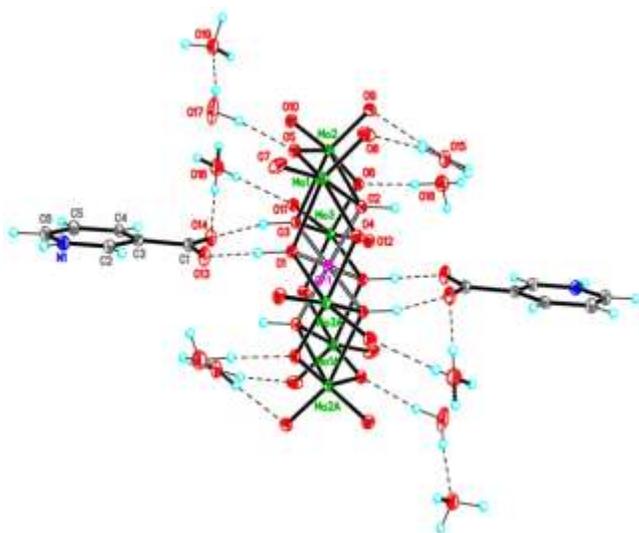


Рисунок 3. Структура гексамолибдохромата пиридин-3-карбоновой кислоты  
 $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

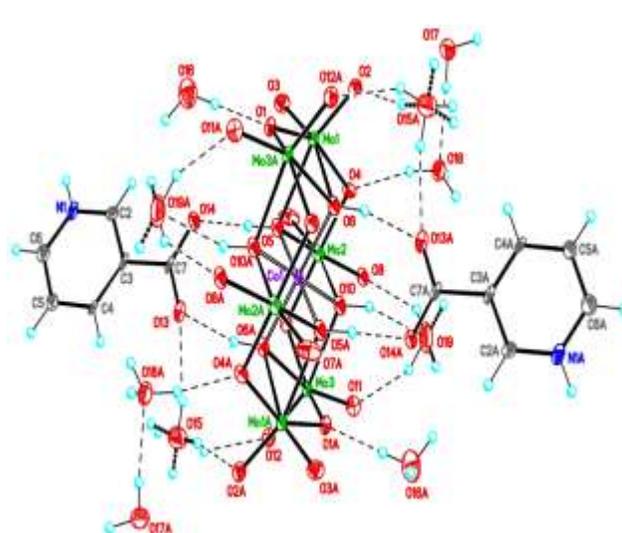


Рисунок 4. Структура гексамолибдокобальтата пиридин-3-карбоновой кислоты  
 $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

По данным РСА синтезированные соединения 12-го ряда со структурой Кеггина состоят из изолированных комплексных гетерополианионов  $[\text{ЭM}_{12}\text{O}_{40}]^n$  и внешнесферных катионов. Поскольку данные соединения изоструктурны, рассмотрим строение гетерополианионов на примере додекамолибдосиликат-иона состава  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ . Основу ГПА составляют 12 металл-кислородных октаэдров  $\{\text{MoO}_6\}$ , которые распределены по

четырем треугольным блокам  $\{Mo_3O_{13}\}$  и связаны между собой общими вершинами (рисунок 5).

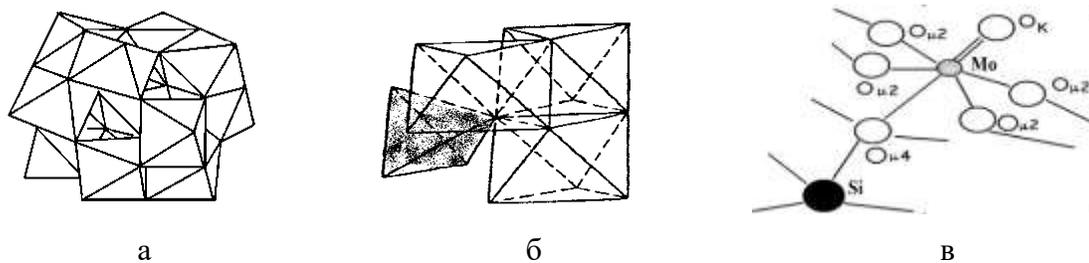


Рисунок 5. Строение додекамольбдосиликат-иона состава  $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ .

Внешнесферные катионы (рисунок 6), включающие протонированные молекулы капролактама, вступают в сложные межмолекулярные взаимодействия с полианионом и между собой. В молекуле капролактама связь между атомом азота и углеродом карбонильной группы полярна, поэтому подвержена воздействию внешних факторов (полярных агентов, температуры). Она легко разрывается с образованием полимерных цепочек, что и ожидалось в ходе эксперимента (рисунок 8).

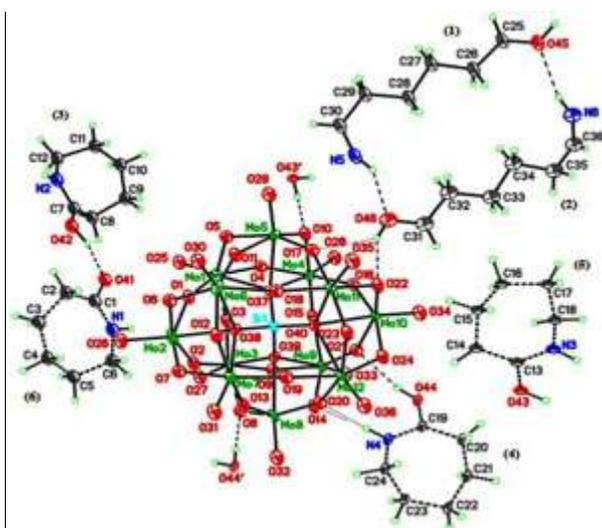


Рисунок 6. Строение додекамольбдосиликата(IV) капролактама состава  $H_4[SiMo_{12}O_{40}](C_6H_{11}NO)_6$

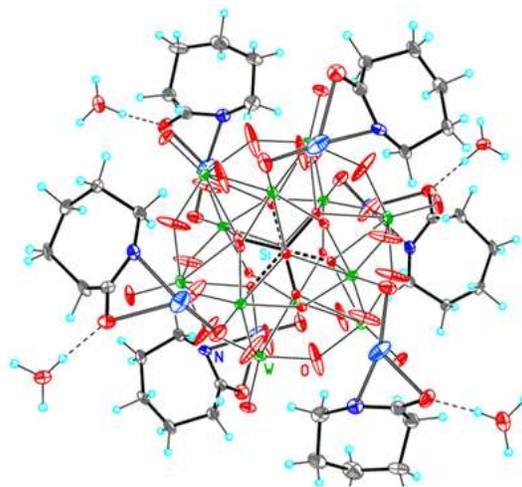


Рисунок 7. Структура додекавольфрамселиката(IV) натрийкапролактама состава  $(H_3O)_4[SiW_{12}O_{40}](NaC_6H_{10}NO)_6$

Однако, проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что лишь у двух молекул капролактама, находящихся в положениях (1) и (2), наблюдается раскрытие алифатического кольца и формирования дикатионного димера за счет прочных  $N_6-H...O_{45}$  и  $N_5-H...O_{46}$  водородных связей. Нейтральная молекула капролактама в положении (6) имеет частичную заселенность позиции (50%), и за счет образования водородной связи  $O_{41}-H...O_{42}$  с монопротонированным фрагментом (3) составляет с ним положительно заряженный димер.

Еще одна протонированная молекула капролактама разупорядочена по двум положениям (4) и (5) с равными заселенностями 0.5:0.5.

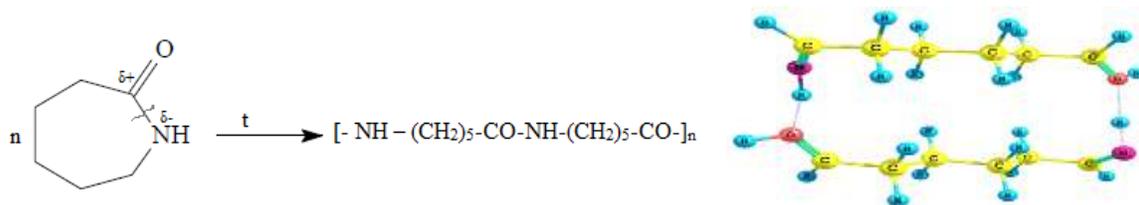


Рисунок 8. Схема полимеризации капролактама

Для остальных соединений был проведен рентгенофазовый анализ. Сравнительный анализ РСА и РФА показал, что синтезированные соединения индивидуальны, не содержат посторонних примесей, изоморфны, а параметры элементарных ячеек близки между собой. Индексирование проводили с использованием программы “WinXPow”, а также методом подбора изоструктурных соединений. Плотность соединений была определена в четыреххлористом углероде по методу Сыромятникова при 25°C. На основе полученных данных были рассчитаны формульные единицы (Z). Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные структурных исследований синтезированных соединений

	Соединение/ Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>	d г/см <sup>3</sup>	Z
1	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [CrMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Моноклинная	14.567	11.798	11.411	90.00	108.62	90.00	1858.46	2.731	2
2	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [FeMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Моноклинная	15.923	11.583	11.342	90.00	109.29	90.00	1974.43	2.665	2
3	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [CoMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Моноклинная	11.031	12.055	12.492	90.00	94.18	90.00	1656.86	2.652	2
4	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [CrMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Моноклинная	14.871	10.991	10.985	90.00	110.56	90.00	1681.10	2.706	2
5	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [FeMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Моноклинная	13.769	11.854	11.659	90.00	112.78	90.00	1754.52	2.661	2
6	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [CoMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Моноклинная	14.782	9.613	10.608	90.00	105.07	90.00	1455.55	2.796	2
7	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [CrMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Триклинная	9.164	10.644	10.824	95.97	109.86	105.06	937.22	2.502	1
8	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [FeMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ Триклинная	9.613	10.608	10.782	101.36	96.95	102.23	1038.17	2.665	1

	Соединение/ Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>	d г/см <sup>3</sup>	Z
9	(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> [CoMo <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O/ Триклинная	9.230	10.700	10.850	95.95	110.01	105.11	949.94	2.481	1
10	H <sub>5</sub> [BW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O/ Триклинная	12.740	11.990	10.740	67.26	109.02	117.11	1324.21	7.120	2
11	(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>-</sup> (NaC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO) <sub>6</sub> / Моноклинная	13.744	11.073	23.464	90.00	90.20	90.00	3570.71	4.100	2
12	(H <sub>4</sub> [SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO) <sub>6</sub> / Моноклинная	19.945	13.340	28.110	90.00	110.75	90.00	6994.33	2.232	4
13	H <sub>3</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO) <sub>6</sub> / Моноклинная	24.210	12.330	25.355	90.00	117.56	90.00	6710.33	2.479	4
14	H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O/ Моноклинная	19.109	4.835	13.962	90.00	117.28	90.00	1146.50	4.350	1

### ИК-спектроскопический анализ синтезированных ГПС

Для подтверждения индивидуальности синтезированных соединений и определения характера межатомных связей были зарегистрированы ИК-спектры поглощения. В ИК-спектрах хорошо видны характеристичные полосы поглощения как молекул органических составляющих, так и колебания, характерные для металл-кислородных связей полианионов.

Для определения влияния центрального атома и количественных оценок металл-кислородных связей были рассчитаны силовые постоянные (f) этих связей. Расчеты проводились с использованием литературных<sup>1,2</sup> и полученных нами рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических данных. Для сравнительного анализа и подтверждения закономерностей влияния центрального атома на структурные и физико-химические свойства соединений были также рассмотрены структурные данные гексамолибдородиата(III), синтезированного в нашей лаборатории ранее<sup>3</sup>.

Исследования показали, что изменение поляризующего действия (ПД – отношение заряда иона к его радиусу) в ряду Cr<sup>3+</sup>(3.95)→Fe<sup>3+</sup>(3.80)→Co<sup>3+</sup>(4.00)→Rh<sup>3+</sup>(3.70), приводит к соответствующему изменению силовых постоянных и межатомных расстояний этих связей,

<sup>1</sup>Казанский, Л. П. Гетерополикомплексы. Молекулярное, протонное и электронное строение: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01 / Казанский Леонид Петрович. – М. - 1987. - С. 352.

<sup>2</sup>Cotton F. A., Wing R. M. Properties of metal-to-oxygen bond, especially molybden-oxygen bond. / Inorgan. Chem., 1965, v. 4, p. 865-873.

<sup>3</sup>Казиев Г. З., С. Ольгин Киньонес, Бельский В. К., Заводник В. Е., Осминкина И. В. «Синтез, термический анализ, ИК-спектры и кристаллическая структура гексамолибдородиата(III) галлия» // Журн. неорган. химии. Т.47. №1. с.18-22. 2002.

что, несомненно, сказывается на физико-химических свойствах этих соединений. Данные представлены в таблице 2 и рисунке 9.

Таблица 2. Характеристики Me –O связей синтезированных ГПС

Тип связи	Число связей	Средняя длина М-О связей (Å)	Силовая постоянная f (мдин/Å)	$\nu$ (см-1) полученные	$\nu$ (см-1) рассчитанные
<b>[CrMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup></b>					
<b>Mo=O</b>	12	1.710	6.89	910.0	919.0
<b>Mo–O–Mo</b>	6	1.936	3.19	612.4	625.3
<b>Mo–O–Mo</b> Cr	6	2.286	1.42	426.5	417.2
<b>Cr–O</b>	6	1.968	2.09 <sup>1</sup>	552.9	535.9
<b>[FeMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-4</sup></b>					
<b>Mo=O</b>	12	1.708	6.95	902.1	923.0
<b>Mo–O–Mo</b>	6	1.942	3.13	597.7	619.4
<b>Mo–O–Mo</b> Fe	6	2.302	1.38	419.0	411.3
<b>Fe–O</b>	6	2.004	2.05	535.2	526.2
<b>[CoMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup></b>					
<b>Mo=O</b>	12	1.719	6.64	890.2	902.2
<b>Mo–O–Mo</b>	6	1.945	3.11	637.5	617.4
<b>Mo–O–Mo</b> Co	6	2.297	1.40	401.4	414.2
<b>Co–O</b>	6	1.921	2.22 <sup>1</sup>	650.7	544.5
<b>[RhMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-3</sup></b>					
<b>Mo=O</b>	12	1.703	7.10	939.8	932.9
<b>Mo–O–Mo</b>	6	1.944	3.11	635.5	617.4
<b>Mo–O–Mo</b> Rh	6	2.281	1.44	430.4	420.1
<b>Rh–O</b>	6	2.008	2.03 <sup>1</sup>	540.6	496.4

<sup>4</sup>Tamara J. Lukianova. Crystal structure of an organic–inorganic hybrid compound based on morpholinium cations and a  $\beta$ -type Anderson polyanion / Tamara J. Lukianova, Vasyl Kinzhybalo and Adam Pietraszko // Acta Cryst. -2015. - E71. - P. 1345–1348.

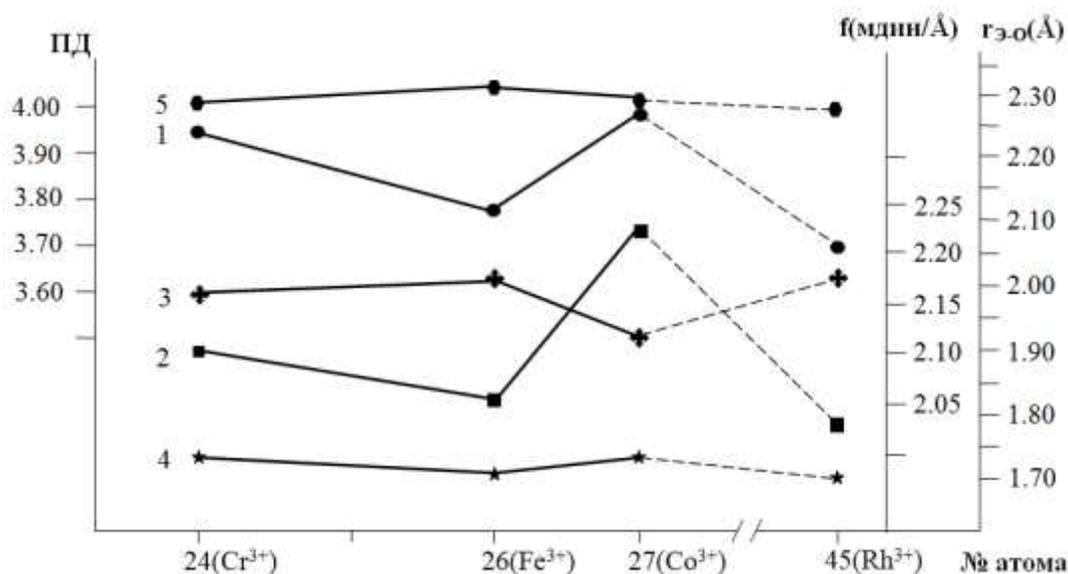
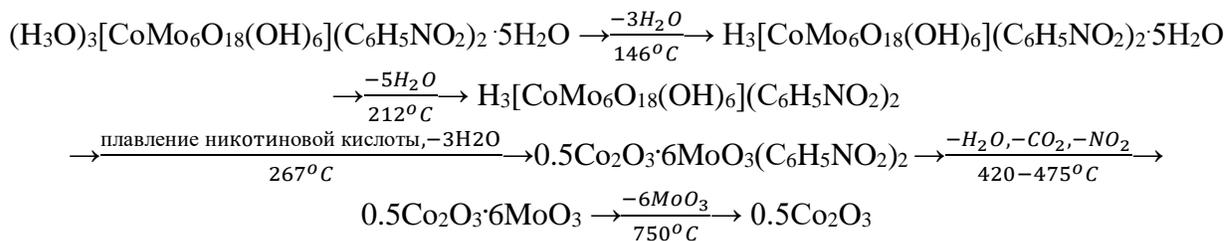


Рис. 9. Зависимость физических свойств ГПА 6-го ряда от порядкового номера комплексообразователя (Э)

1. Зависимость ПД от (Э), 2. Зависимость силовой постоянной  $f$  связи Э–О,
3. Зависимость средней длины связи Э–О (Å), 4. Зависимость средней длины связи Мо=О (Å),
5. Зависимость средней длины связи (Э–)О–Мо (Å)

Определение термической устойчивости ГПС является актуальным, вследствие применения этих соединений в качестве катализаторов при различных температурах. Общепринято рассматривать термическую устойчивость ГПС 6-го ряда со структурой типа Перлоффа по величине температуры третьего эндотермического эффекта, что связано с удалением протонированных атомов кислорода центрального октаэдра в виде трех молекул воды, разрушением кристаллической решетки и перекристаллизацией гетерополианиона. Результаты термогравиметрического анализа гексамолибдокобальтата пиридин-3-карбоновой кислоты представлены на схеме и рисунке 10.



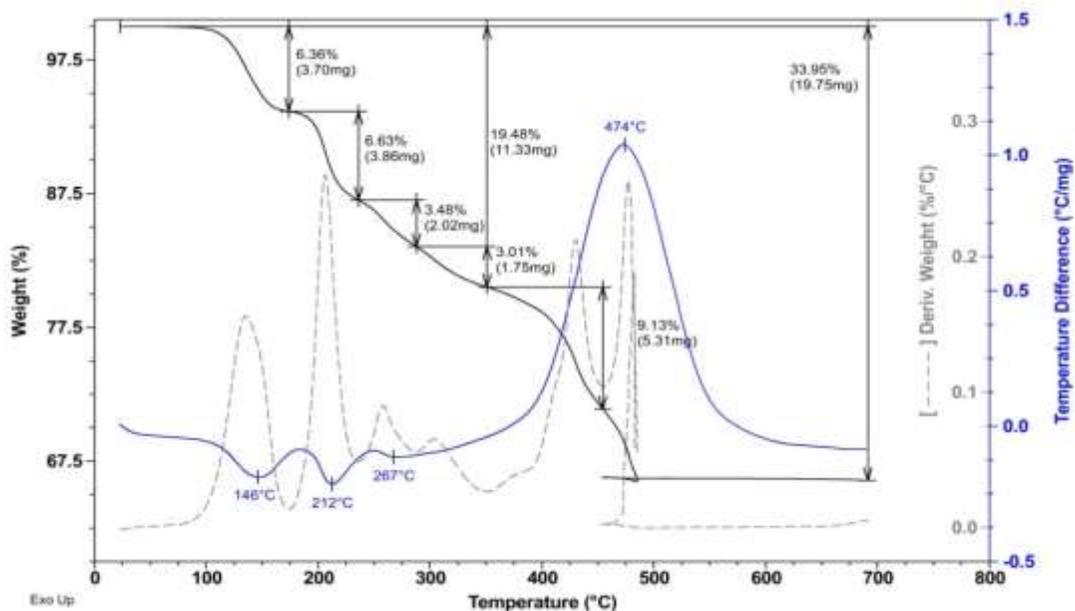


Рисунок 10. Термограмма  $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{CoMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Увеличение силовой постоянной Э-О связи центрального октаэдра, приводит к повышению температуры третьего эндотермического эффекта и, соответственно, к термической устойчивости всего ГПС 6-ряда. Анализ показал, что эти изменения соответствуют ряду:  $\text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Co}^{3+}$  (рисунок 11).

В этом же ряду, вследствие трансвлияния происходит ослабление связей органических внешнесферных катионов с гетерополианионами, что приводит к соответствующим изменениям растворимости синтезированных ГПС (рисунок 12).

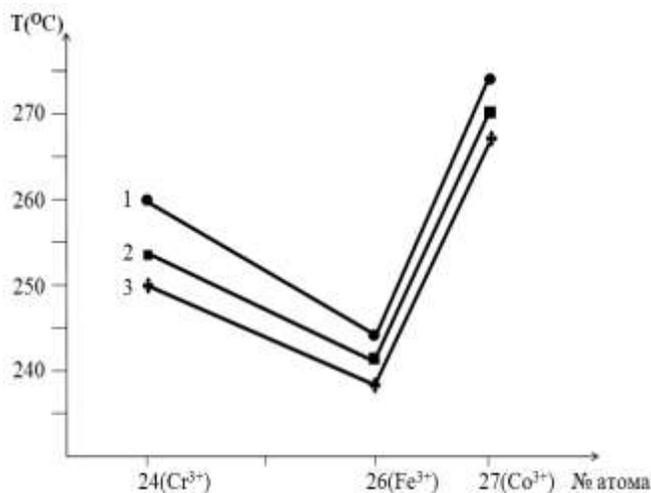


Рисунок 11. Зависимость термической устойчивости ГПС 6-го ряда от гетероатома для соединений: 1-глицина; 2-аланина; 3-никотиновой кислоты.

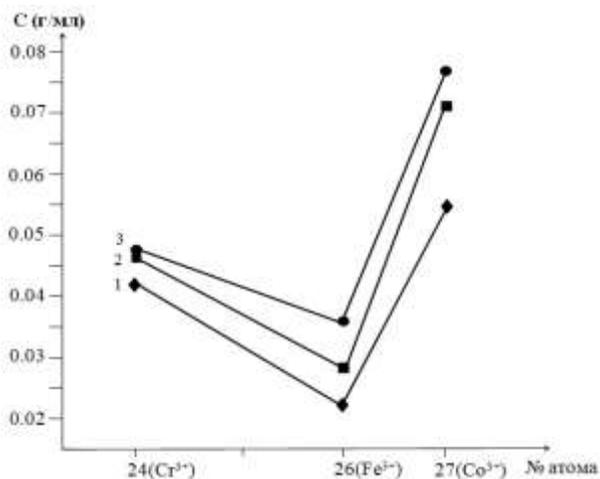


Рисунок 12. Зависимость растворимости ГПС 6-го ряда от гетероатома для соединений: 1-глицина; 2-аланина; 3-никотиновой кислоты.

Аналогичные закономерности прослеживаются и для других соединений, что вполне подтверждает принцип транс-влияния, описанный Л. О. Атовмяном и М. А. Порай-Кошицем для оксосоединений молибдена и вольфрама<sup>5</sup>.

Исследования ГПС 12-го ряда показали, что также, как и для ГПС 6-го ряда, с уменьшением ПД гетероатома при переходе от фосфора ( $n^{5+}/r = 12.95$  мдин/Å) к кремнию ( $n^{4+}/r = 10.25$  мдин/Å) происходит уменьшение силовых постоянных ( $f$ ) и увеличение межатомных расстояний ( $r$ ) связей Э–О центрального тетраэдра ЭО<sub>4</sub>. В соответствии с принципом трансвлияния, силовые постоянные связей –\*О<sub>4</sub>\*–М уменьшаются, а концевые связи М=О<sub>к</sub> во фрагменте Э–\*О<sub>4</sub>\*–М=О увеличиваются, что приводит к соответствующим изменениям межатомных расстояний. При этом характер мостиковых связей М–О<sub>2</sub>–М практически не меняется. Происходит лишь небольшое увеличение углов этих связей. Следует подчеркнуть, что силовые постоянные связей М=О<sub>к</sub> закономерно падают с увеличением размеров внутреннего тетраэдра. В целом силовые постоянные связей W=O больше чем для связей Мо=O, что указывает на их большую прочность и устойчивость соединений. Результаты анализов для ГПС 12-го ряда представлены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики М-О связей синтезированных ГПС

Тип связи	Число связей	Средняя длина М-О связей (Å)	Силовая постоянная $f$ (мдин/Å)	$\nu$ (см <sup>-1</sup> ) полученные	$\nu$ (см <sup>-1</sup> ) рассчитанные
[SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>					
<b>Mo=O</b>	12	1.682	7.77	970.8	975.9
<b>Mo-O-Mo (кор.)</b>	24	1.839	4.28	726.1	724.3
<b>Mo-O-Mo (длин.)</b>	24	2.017	2.56	558.0	560.2
<b>(Si)-O-Mo</b>	12	2.352	1.26	389.0	393.0
<b>Si-O-(Mo)</b>	4	1.639	5.54 <sup>1</sup>	945.0	956.4
[PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>					
<b>Mo=O<sub>к</sub></b>	12	1.653	8.87	1050.0	1042.7
<b>Mo-O-Mo (кор.)</b>	24	1.833	4.37	725.3	731.9
<b>Mo-O-Mo (длин.)</b>	24	1.955	3.02	600.3	608.4
<b>(P)-O-Mo</b>	12	2.445	1.08	370.0	363.8
<b>P-O-(Mo)</b>	4	1.518	6.39 <sup>1</sup>	1050.0	1008.9
[SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup>					
<b>W=O<sub>к</sub></b>	12	1.696	9.15	1050.4	1022.2
<b>W-O-W (кор.)</b>	24	1.856	5.13	750.6	765.4
<b>W-O-W (длин.)</b>	24	1.917	4.27	680.5	698.3
<b>(Si)-O-W</b>	12	2.389	1.52	400.0	416.63

<sup>5</sup>М. А. Порай-Кошиц. Строение изополи- и гетерополисоединений / М. А. Порай-Кошиц, Л. О. Атовмян // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – 1985. – Т. 19. М.: ВИНТИ. – С. 3-75.

Тип связи	Число связей	Средняя длина М-О связей (Å)	Силовая постоянная f (мдин/Å)	$\nu$ (см <sup>-1</sup> ) полученные	$\nu$ (см <sup>-1</sup> ) рассчитанные
<b>Si—O-(W)</b>	4	1.628	5.47 <sup>1</sup>	825.0	950.3
[PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup>					
<b>W=O</b>	12	1.668	10.33	1086.0	1085.7
<b>W—O—W(кор.)</b>	24	1.925	4.51	717.7	719.7
<b>W—O—W(длин.)</b>	24	1.898	4.17	690.1	691.1
<b>(P)—O—W</b>	12	2.499	1.27	380.8	379.8
<b>P—O—(W)</b>	4	1.532	6.48 <sup>1</sup>	1070.0	1016.0

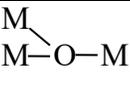
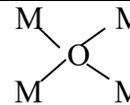
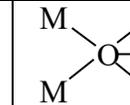
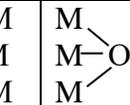
Сравнительный термогравиметрический анализ синтезированных ГПС 12-го ряда с ранее изученными показал, что эта устойчивость возрастает в ряду:



Следует отметить, что органо-неорганические ГПС термически менее устойчивы по сравнению с ГПС, содержащими неорганические внешнесферные катионы. Очевидно, это связано с экзотермическими эффектами, которые наблюдаются при горении органических фрагментов и возможными при этом окислительно-восстановительными реакциями. Об этом свидетельствует и образование при термической обработке синтезированных соединений молибденовых и вольфрамовых «синей».

Исследования показали, что с увеличением длины металл-кислородной связи происходит увеличение координационного числа атома кислорода (таблица 4).

Таблица 4. Зависимость К.Ч. атома кислорода от средней длины М–О связи<sup>6</sup>.

Тип связи и Коорд. число атома кислорода	M=O К.ч. = 1	M—O—M К.ч. = 2	 К.ч. = 3	 К.ч. = 4	 К.ч. = 5	 К.ч. = 6
Средняя длина Мо-О связи (Å)	1.715	1.942	2.003	2.293	2.363	-
Средняя длина W-О связи (Å)	1.685	1.942	2.228	2.363	2.442	-
Средняя длина V-О связи (Å) <sup>7</sup>	1.61	1.88	1.97	-	-	2.22

<sup>6</sup>Казиев, Г. З. Синтез, строение, свойства гетерополимолибдатов и вольфраматов неорганическими и органическими катионами: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.01 / Казиев Гарри Захарович. - М., 2003.- 246 с.

<sup>7</sup> Казиев, Г. З. Синтез и кристаллическая структура изополиванадата натрия [Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>H<sub>2</sub>[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]-4H<sub>2</sub>O / Г. З. Казиев, А. В. Орешкина, С. О. Киньонес, А. Ф. Степнова, В. Е. Заводник, А. де Ита, Д. А. Алексеев // Координационная химия. -2010. - Т.36. - N 12. - С.899-902.

При разработке методов синтеза ГПС важным вопросом является определение строения ГПА в растворах, и одним из наиболее эффективных методов исследования этих задач является ЯМР-спектроскопия.

Исследование показало наличие всех сигналов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , относящихся к органическим составляющим ГПС и их соответствие спектрам ЯМР исходных органических молекул. Это указывает на включение органической молекулы в структуру нового комплекса, сохранность его общей структуры и отражает влияние ГПА на сигналы протонов органического катиона участвующих в образовании водородной связи с полианионом.

В результате исследований было установлено, что протонсодержащий мостиковый кислород присутствует только в молибденовых ГПА 6-го ряда. Нами это было доказано методами РСА и ЯМР спектроскопии. На спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается всего лишь один сигнал с химическим сдвигом 2.0000 м.д., что говорит о наличии и об одинаковом характере всех шести протонов в гексамолибдометаллат-ионе. Это может служить прекрасным доказательством образования ГПА шестого ряда со структурой типа Перлоффа.

В синтезированных гексамолибдометаллатах с органическими внешнесферными катионами происходит смещение этого сигнала в область 2.0789 м.д., что указывает на участие данного протона в образовании водородных связей с молекулами воды и органическими внешнесферными катионами.

Во всех спектрах синтезированных кремний содержащих ГПС 12-го ряда наблюдается смещение линий ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в сторону больших значений относительно линии незакомплексованных  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Это связано со степенью взаимодействия атомов кислорода комплексообразователя с атомами молибдена и вольфрама координационной сферы. Величина химического сдвига в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в гетерополианионе  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  составила  $\delta = -74.6$  м.д., для  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  эта величина составляет  $\delta = -84.9$  м.д относительно линии эталона – тетраметилсила ( $\delta(\text{TMS}) = -73.4$  м.д). Следует отметить, что разность химических сдвигов ЯМР  $^{29}\text{Si}$  между молибденовыми и вольфрамовыми ГПС составляет 10.3 м.д. Эта величина близка по своему значению к разности химических сдвигов ЯМР  $^{31}\text{P}$  аналогичных фосфорсодержащих ГПС и составляет 11.52 м.д. (рисунки 13, 14).

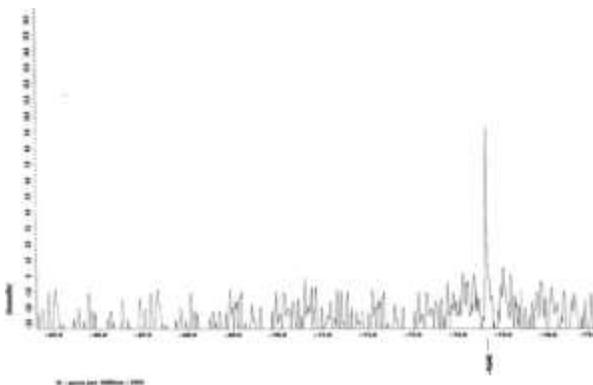


Рисунок 13. ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ГПА  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

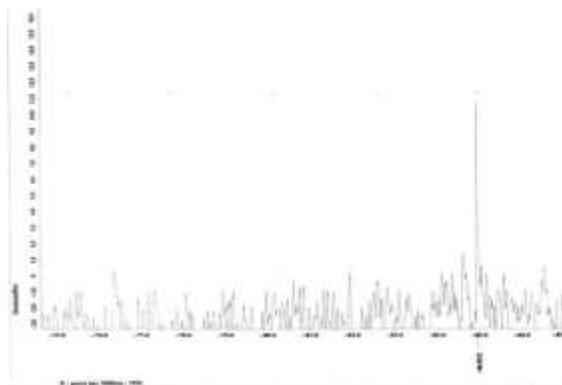


Рисунок 14. ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ГПА  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$

Сравнение полученных нами спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в растворах со спектрами кристаллических гетерополиоксидов  $\text{H}_4[\text{SiO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]$  и  $\text{H}_4[\text{SiO}_4\text{W}_{12}\text{O}_{36}]$  показало практически одинаковые значения химических сдвигов, что также указывает на сохранение строения ГПА в растворах.

Изучая спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных капролактамовых ГПС, мы видим, что наряду с сигналом N-H ( $\delta = 7.71$  м.д.) свободного капролактама, наблюдается сигнал с химическим сдвигом  $\delta = 10.28$  м.д. (рисунок 15), который, по-видимому, появляется в связи с протонированием атома кислорода карбонильной группы и образованием водородной связи между двумя молекулами капролактама. Это предположение подтверждается также тем, что данный сигнал уширяется с повышением температуры, что указывает на наличие обменных эффектов. Образование димерных капролактамовых катионов приводит также к слабому смещению в спектре  $^{13}\text{C}$  основного сигнала атома углерода  $^{13}\text{C}(1)$  на  $\sim 3$  м.д. по сравнению с таковым у исходного капролактама (рисунок 16).

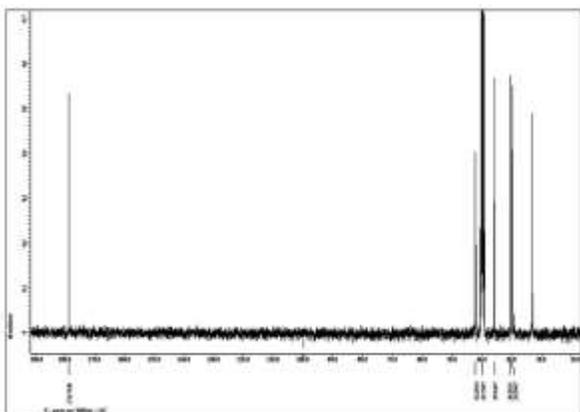


Рисунок 15. ЯМР  $^{13}\text{C}$  капролактама ГПА  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

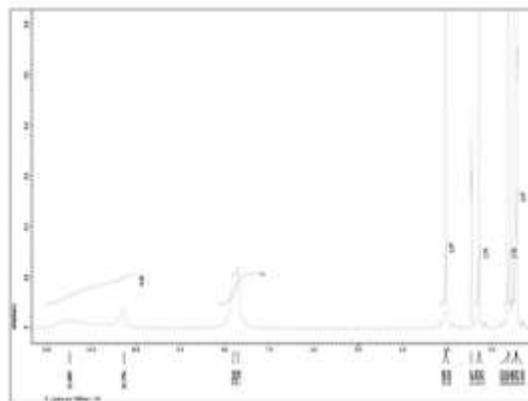


Рисунок 16. ЯМР  $^1\text{H}$  капролактама ГПА  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

<sup>8</sup> Федотов, М.А. Структурные аспекты ЯМР в химии полиметаллатов V, Mo, W / М.А. Федотов, Р.И. Максимовская // Журнал структурной химии. -2006. - Т.47.- N 5.- С.961-984.

Внешнесферный органический фрагмент не оказывает особого влияния на структуру гетерополианиона, однако становится значимыми с точки зрения формирования внутримолекулярных полостей и каналов, увеличения эффективной поверхности, что важно, например, для проведения каталитических реакций.

Например, гетерополианионы в полиэдрах кислого додекавольфрамофосфата пиридин-3-карбоновой кислоты, упаковываются таким образом, что возникают сквозные каналы. Внутри канала располагаются атомы кислорода никотиновой кислоты. Ближайшее расстояние между этими атомами по диагонали канала с учетом наличия разупорядочения молекул никотиновой кислоты составляет 8.84 Å. Вычитая величину Ван-дер-Ваальсового радиуса атомов кислорода, который равен 1.52Å<sup>9</sup>, получим диаметр каналов, который составляет 5.80 Å.

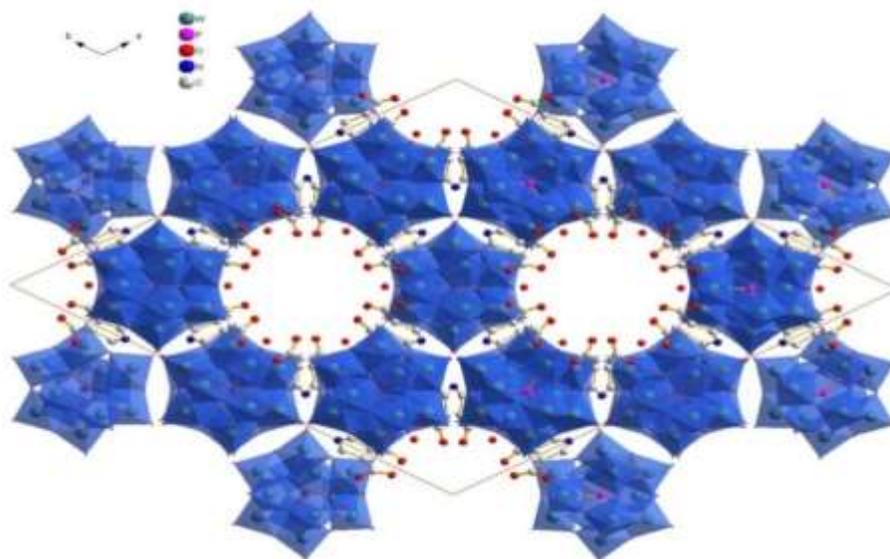


Рисунок 17. Упаковка структуры соединения в кристалле вдоль оси  $c$ <sup>10</sup>.

Полученные результаты исследований позволяют, подбирая условия синтеза и изменяя природу внешнесферного катиона центрального атома полианиона, разрабатывать новые подходы к направленному синтезу и получать гетерополиисоединения, востребованные в плане практического использования.

<sup>9</sup>Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.

<sup>10</sup>Г. З. Казиев. Исследование кислого додекавольфрамофосфата пиридин-3-карбоновой кислоты состава  $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$  / Г. З. Казиев, О. А. Кириченко, А. И. Сташ, С. Ольгин Киньонес, Е. Соловьева, Yu-Sheng Chen // Журнал структурной химии. – 2014. - Том 55. № 4. – С. 708-715.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 14 органо-неорганических ГПС, из них впервые 9 соединений 6-го ряда со структурой типа Перлоффа (гексамолибдометаллаты хрома(III), железа(III), кобальта(III) с глицином, аланином и пиридин-3-карбоновой кислотой во внешней сфере) и 5 соединений 12-го ряда со структурой типа Кеггина (додекавольфрамоборат(III) пиридин-3-карбоновой кислоты, додекамолибдосиликат(IV) капролактама, додекавольфрамосиликат(IV) натрийкапролактама были синтезированы впервые). Индивидуальность соединений определена элементным, рентгенографическим, ЯМР- и ИК-спектроскопическими методами.

2. Методом РСА определено кристаллическое строение трех ГПС 6-го ряда (гексамолибдокобальтата(III) глицина, гексамолибдохромата(III) и -кобальтата(III) пиридин-3-карбоновой кислоты), а также трех ГПС 12 ряда (додекавольфрамосиликата(IV) натрийкапролактама, додекамолибдосиликата(IV) и додекамолибдофосфата(V) капролактама). Рассчитаны координаты атомов, длины связей и валентные углы.

3. Методом РФА определены сингония и параметры элементарных ячеек остальных восьми ГПС. Определены их пикнометрические плотности и рассчитаны их числа формульных единиц ( $Z$ ). Детально исследована пространственная организация ключевых неорганических и органических составляющих этих соединений.

4. Для молибденовых и вольфрамовых соединений была проведена количественная оценка силовых постоянных металл-кислородных концевых и мостиковых связей. Установлена взаимосвязь между силовыми постоянными и частотами полносимметричных колебаний этих связей, в зависимости от комплексообразователя и атома полианиона (Mo, W).

5. На основе совокупности спектральных (ИК, ЯМР), структурных (РСА, РФА), термогравиметрических методов анализа синтезированных и ранее изученных соединений предложено: а) объяснение различной координации атома кислорода полианиона в зависимости от среднего межатомного расстояния; в) рассчитаны силовые постоянные металл-кислородных связей и их зависимость от природы комплексообразователя; г) предложены критерии, определяющие термическую устойчивость ГПС.

6. На основании полученных экспериментальных и литературных данных показана закономерность, связывающая физико-химические параметры синтезированных ГПС с их составом и пространственной конфигурацией основных структурных фрагментов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1) Г. З. Казиев, О. А. Кириченко, А. Ф. Степнова, Saul Holguin Quinones, Morales Sanchez Leticia Andrea, Нгуен Ван Банг «Синтез и исследование кислого додекавольфрамаборна пиридин-3-карбоновой кислоты состава  $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ » // *Sciences of Europe*. – **2016**. – No 5(5). –С. 100–105.

2) А. Ф. Степнова, Г. З. Казиев, Нгуен Ван Банг, В. Н. Хрусталева, В. А. Перминова, S. Holguin Quinones «Синтез и исследование кристаллической структуры кислого гидратированного комплекса додекавольфрамосиликата с натрий-капролактамовыми фрагментами состава  $(H_3O)_4[Na_6(C_6H_{10}NO)_6][SiW_{12}O_{40}]$ » // *Вестник Тверского государственного университета*. – **2017**. - №4. - Серия: Химия. – С. 7–13.

3) Степнова А. Ф., Казиев Г. З., Дороватовский П. В., Зубавичус Я. В., Saul Holguin Quinones, Нгуен Ван Банг, Хрусталева В.Н. «Исследование кислого (тетракапролактама) додекамолибдосиликата состава  $(C_6H_{11}NO)_{4,5}H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ » // *Журнал структурной химии*. – **2018**. – Том 59, № 3. – С. 649–656. (Scopus, Web of Science)

4) Казиев Гарри Захарович, Степнова Анна Федоровна, Нгуен Ван Банг, Хрусталева Виктор Николаевич, Дороватовский Павел Владимирович, Сауль Ольгин Киньонес. «Синтез и исследование гексамолибдохромата пиридин-3-карбоновой кислоты состава  $(C_6H_5NO_2)_2(H_3O)_4[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 4H_2O$ » // *Бутлеровские сообщения*. – **2019**. – Том 59, №7. – С. 50-55.

5) Г. З. Казиев, А. Ф. Степнова, Нгуен Ван Банг, П. В. Дороватовский, В. Н. Хрусталева, Сауль Ольгин Киньонес «Синтез и исследование гексамолибдокобальтата(III) аминоэтановой кислоты состава  $(H_3O)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot (H_3NCH_2COO)_2 \cdot 5H_2O$ » // *Известия Академии наук. Серия химическая*. –**2020**. – Том 69, № 5. –С. 1030-1034. (Scopus, Web of Science)

Нгуен Ван Банг (Вьетнам)

**Синтез и физико-химические исследования гетерополиметаллатов с органическими внешнесферными катионами.**

Выполнены экспериментальные исследования по синтезу, строению и физико-химическим свойствам новых синтезированных органо-неорганических гетерополисоединений 6-го и 12-го ряда. Методами РСА и РФА определены их структурные характеристики. Рассчитаны силовые постоянные металл-кислородных связей и их зависимость от поляризующего действия центрального атома. На основе совокупности спектральных (ИК, ЯМР), структурных (РСА, РФА), термогравиметрических методов анализа синтезированных и ранее изученных соединений показана закономерность, связывающая физико-химические параметры синтезированных ГПС с их составом и пространственной конфигурацией основных структурных фрагментов.

Nguyen Van Bang (Vietnam)

**Synthesis and physico-chemical studies of heteropolyoxometallates with outer-sphere organic cations.**

The experimental researches on the synthesis, structure, and physico-chemical properties of new synthesized organo-inorganic heteropoly compounds of the 6th and 12th series were carried out. Their structural characteristics were determined by XRC and XRF methods. The force constants of metal-oxygen bonds and their dependence on the polarizing action of the central atom are calculated. Based on a combination of spectral (IR, NMR), structural (XRC, XRF), and thermogravimetric methods for the analysis of synthesized and previously studied compounds, a pattern that connects the physico-chemical parameters of synthesized HPC with their composition and spatial configuration of the main structural fragments is shown.