

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

РИСІЧ АНАСТАСІЯ ВІТАЛІЇВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
Г.М. Розанцев «____»
_____ 2022 р.

СТАБІЛІЗУЮЧИЙ ЕФЕКТ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ДЛЯ ІЗО- ТА
ГЕТЕРОПОЛІВОЛЬФРАМАТИВ У ВОДНО-ЕТИЛЕНГЛІКОЛЕВИХ
РОЗЧИНАХ

Спеціальність 102 Хімія

Магістерська робота

Науковий керівник:
Розанцев Г.М., професор кафедри
неорганічної, органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор

Оцінка: _____ / _____ / _____
(бали/за шкалою ЄКТС/за
національною шкалою)
Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця 2022

АНОТАЦІЯ

Рисіч А. В. Стабілізуючий ефект етиленгліколю для ізо- та гетерополівольфраматів у водно-етиленгліколевих розчинах. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2022. – 89 с.

У магістерській роботі методами рН-потенціометричного титрування та математичного моделювання з використанням програми CLINP 2.1 в інтервалі кислотності $Z = v(\text{HCl})/v(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,00 \div 2,50$ досліджено процеси утворення ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) у підкислених водно-етиленгліколевих розчинах $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ з об'ємною часткою $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 10 \div 50$ об. % та іонною силою $I(\text{NaCl}) = 0,1 \div 0,5$ моль/л за температури 25°C. Було підібрано моделі рівноважних процесів, які адекватно описують експериментальні залежності $\text{pH} = f(Z)$, для яких методом Пітцера розраховано логарифми термодинамічних констант і розраховані стандартні енергії Гіббса реакцій утворення ІПВА з WO_4^{2-} і H^+ за різного складу змішаного розчинника. Було синтезовано та структурно охарактеризовано дві не описаних раніше в літературі солі: ізополівольфрамат із аніоном паравольфрамату-Б $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ та гетерополівольфрамоніколат(II) із аніоном зі структурою Андерсона $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. За допомогою теорії функціоналу щільності (DFT) було уточнено ІЧ-спектр та ідентифіковано будову аніону зі структурою Андерсона у складі сполуки $\text{Na}_3\text{Mn}_{0,5}[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Вперше запропоновано схеми взаємопереходів ІПВА для систем $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Ключові слова: ізополівольфрамат-аніон, термодинамічна константа, метод Пітцера, стандартна енергія Гіббса утворення, рН-потенціометрія, теорія функціоналу щільності, водно-етиленгліколеве середовище.

Табл. 13. Рис. 28. Бібліограф.: 66 посил.

ABSTRACT

RYSICH Anastasiia. Stabilizing effect of ethylene glycol for iso- and heteropolytungstates from aqueous-ethylene glycol solutions. Specialty 102 Chemistry. Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2022. – 89 p.

In this master's thesis, by the methods of pH-potentiometric titration and mathematical modeling using the CLINP 2.1 program in the acidity $Z = \nu(\text{HCl}) : \nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.0 \div 2.5$ the processes of complexation in acidified aqueous-ethylene glycol solutions $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ with a volume fraction $\phi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 10 \div 50$ vol. % and ionic strengths range $I(\text{NaCl}) = 0.1 \div 0.5$ mol/L at a temperature of 25°C were investigated. Models of equilibrium processes that adequately describe the experimental dependences $\text{pH} = f(Z)$ were determined, for which logarithms of thermodynamic constants by the Pitzer method were calculated and the standard Gibbs energies of isopoly tungstate anions formation reactions from WO_4^{2-} and H^+ at mixed organic-inorganic media were calculated. Two previously undescribed in the literature salts were synthesized and structurally characterized – isopoly tungstate with the anion of paratungstate-B $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, and heteropoly tungstate with Anderson-type anion $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Using the density functional theory (DFT), the FT-IR spectrum was refined and the structure of the Anderson-type anion in the compound $\text{Na}_3\text{Mn}_{0.5}[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ was determined. For the first time, isopoly tungstate anions cross-junction schemes for $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ systems were proposed.

Key words: isopoly tungstate anion, thermodynamic constant, Pitzer method, standard Gibbs energy of formation, pH potentiometry, density functional theory, aqueous-ethylene glycol medium.

Tabl. 13. Fig. 28. Bibliography: 66 refs.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	10
1.1 Розвиток досліджень класу сполук поліоксометалатів.....	10
1.2 Розрахунок FT-IR спектрів за допомогою квантово-хімічної теорії функціоналу щільності (DFT)	13
1.3 Модифікація структурного каркасу поліоксометалат-аніонів та їх функціоналізація	18
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	26
2.1 Стандартизація вихідних речовин	26
2.2 Інструментальні методи дослідження.....	27
2.3 Методики синтезу та хімічного аналізу солей з катіонами Ni^{2+} та Mn^{2+}	28
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ.....	31
3.1 Моделювання термодинамічних процесів утворення ізополівольфрамат-аніонів у підкислених водно-етиленгліколевих розчинах ортовольфрамату натрію.....	33
3.2 Розрахунок логарифмів термодинамічних констант методом Пітцера та термодинамічних характеристик реакцій утворення і переходів між формами ППВА	43
3.3 Синтез поліоксовольфраматів з водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчинів	51
3.3.1 Фазоутворення в системі $Mn^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O - C_2H_4(OH)_2$ за $Z = 1,00$	52
3.3.1.1 Математичне моделювання уточнених ІЧ-спектрів ізополівольфрамат-аніонів у програмі Gaussian.....	54
3.3.1.2 Рентгеноструктурний аналіз $[Na(C_2H_4(OH)_2)]_2Na_8W_{12}O_{40}(OH)_2 \cdot C_2H_4(OH)_2 \cdot 11H_2O$	57
3.3.2 Фазоутворення в системі $Ni^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O - C_2H_4(OH)_2$ за $Z = 1,00$	60
ВИСНОВКИ.....	68
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ	69
ДОДАТОК А. РЕЗУЛЬТАТИ РСА ДЛЯ $[Na(C_2H_4(OH)_2)]_2Na_8W_{12}O_{40}(OH)_2 \cdot C_2H_4(OH)_2 \cdot 11H_2O$	77
ДОДАТОК Б. РЕЗУЛЬТАТИ РСА ДЛЯ $[Na(C_2H_4(OH)_2)]_2Na_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 6H_2O$	80

ВСТУП

Актуальність роботи. На сьогоднішній момент однією з найбільш вивчених структур для ізополівольфрамат-аніонів залишається структура паравольфрамату-Б. Солі з аніоном такого типу були отримані безпосередньо як з водних, так і з водно-органічних середовищ з великою кількістю найрізноманітніших органічних і неорганічних катіонів. Однак варто зауважити, що увага до цих сполук не згасає – частково такий інтерес пов'язаний із тим, що багато його солей використовуються як ефективні протипухлинні та протималарійні препарати. Тим не менш, через великі геометричні розміри аніону для таких препаратів може спостерігатися не повномірне проникнення через мембрану атакованих клітин, і, відповідно, нижча ефективність фармакологічної дії.

Одним із новаторсько-ефективних підходів у галузі хімії поліоксометалатів є модифікація структури аніонів солей за допомогою органічних молекул, координованих до термінальних або місткових атомів кисню ізополі- або гетерополіаніонів. Такий підхід, можливо, дозволить реалізувати концепцію трансферу діючих речовин, наприклад, паравольфраматів-Б у клітини. Схожу дію серед суто-органічних молекул виявляють краун-естери, які допомагають долати зовнішню оболонку клітин, створюючи канали проходження діючих речовин. На сьогодні вже реалізовано кілька успішних прищеплень органічних молекул – похідних багатоатомних спиртів до каркасів аніону паравольфрамату-Б та до аніону зі структурою Андерсона. Дані успішні напрацювання спонукають розглянути можливість відшукування граничної структури органічного субстрату, здатного закріпитися на поверхні каркасу поліаніону та (або) замістити атоми кисню у структурі каркасу поліоксоаніону.

Метою роботи є дослідження рівноваг і розрахунок термодинамічних характеристик комплексоутворення в підкислених водно-етиленгліколевих розчинах ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА), як основи для синтезу нових

солей; характеристика будови і властивостей солей ізополі- та гетерополівольфраматів, отриманих із середовища вода:етиленгліколь.

Для досягнення мети були поставлені та вирішені наступні **завдання**:

- Методами рН-потенціометричного титрування дослідити комплексоутворення в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, порівняти результати з даними, отриманими для водних та інших водно-органічних систем;
- Створити хімічні моделі, які описують процеси комплексоутворення в розчинах, розрахувати стандартні термодинамічні характеристики ($\lg K^0$, ΔG^0) реакцій утворення ПВА з WO_4^{2-} і H^+ в середовищі вода:етиленгліколь;
- На основі результатів моделювання розробити методики синтезу і синтезувати солі з аніоном зі структурою Андерсона і катіонами Na^+ , Ni^{2+} та Mn^{2+} з середовища вода:етиленгліколь;
- Методом рентгеноструктурного аналізу встановити будову монокристалічних зразків синтезованих солей;
- Провести моделювання ІЧ-спектрів для сполук з ізополі- та гетерополівольфрамат-аніонами за допомогою квантово-хімічної теорії функціональної щільності та співвіднести експериментально отримані ІЧ-спектри з модельними.

Об'єктом дослідження є ізополі- та гетерополівольфрамат у водно-органічному середовищі та у складі солей.

Предметом дослідження є іонні рівноваги і термодинамічні характеристики утворення ПВА у підкислених водно-етиленгліколевих розчинах натрію ортовольфрамату; умови синтезу, кристалічна структура та властивості солей з ізополі- та гетерополівольфрамат-аніонами, отриманих із середовища вода:етиленгліколь, на прикладі синтезованих солей натрію паравольфрамату-Б а також натрію гексагідроксовольфраммоніколату(II) і натрію(I)-мангану(II) гексагідроксовольфрамманганату(II).

Методами дослідження, використаними у магістерській роботі є: в розчинах – рН-потенціометрія з наступною обробкою результатів методом математичного моделювання та розрахунком логарифмів концентраційних констант рівноваги утворення ізополіаніонів методом quasi-Newton (програма CLINP 2.1) і логарифмів термодинамічних констант рівноваги ($\lg K^0$) методом Пітцера (Pitzer); в твердій фазі – склад синтезованих солей встановлено методами хімічного аналізу (гравіметричний аналіз, комплексонометричне титрування), ідентифікація аніонів проведена за допомогою ІЧ-спектроскопії, склад і будову кристалічних зразків визначено методами рентгеноструктурного аналізу та рентгенофазового аналізу.

Теоретичне значення результатів роботи полягає в наступному:

- Проведено системне вивчення комплексоутворення в підкислених до $Z = \nu(\text{HCl}) : \nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,00 \div 2,50$ водно-етиленгліколевих розчинах натрію ортовольфрамату;
- Запропоновано моделі, які описують стан іонів у розчинах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ побудовані діаграми розподілу ІПВА;
- Розраховано логарифми концентраційних, термодинамічних констант та енергії Гіббса реакцій утворення ізополівольфраматів з WO_4^{2-} і H^+ і запропоновані схеми перетворень ІПВА у розчинах в залежності від різних факторів, що впливають на вивчені системи, зокрема, природи і склад розчинника;
- Розроблено методики синтезу нових паравольфрамату-Б та гетерополіоксовольфрамату з аніоном зі структурою Андерсона з водно-етиленгліколевих розчинів;
- Синтезовано та методами елементного, рентгеноструктурного і рентгенофазового аналізу охарактеризовано будову двох раніше не описаних в літературі солей;

- Розроблено та удосконалено методику моделювання ІЧ-спектрів для сполук з ізополі- та гетерополівольфрамат-аніонами методом квантово-хімічної теорії функціональної щільності.

Практичне значення. Отримані результати можуть бути використані:

- Під час модернізації курсу лекцій і лабораторних робіт із навчальних дисциплін: «Координаційна хімія», «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій», «Методи моделювання в неорганічній хімії. Методи моделювання в органічній хімії» в Донецькому національному університеті імені Василя Стуса та вищій школі України.

- Визначені оптимальні умови утворення ПВА у водно-етиленгліколевих середовищах обумовлюють спрощення розробки нових і коригування відомих раціональних методик синтезу солей поліоксовольфраматів.

- Результати встановлення кристалічної структури двох раніше невідомих поліоксометалатів можуть використовуватися міжнародною кристалографічною спільнотою й науковцями інших галузей у якості довідкового матеріалу з довжин зв'язків і величин валентних кутів у поліоксовольфрамат-аніонах.

Апробація результатів дослідження. Наукові напрацювання за результатами магістерської роботи складають тези доповіді наукової конференції та наукову статтю:

1. **Рисіч А.В.**, Усачов О.М., Радіо С.В., Розанцев Г.М. Синтез і кристалічна будова нової солі з аніоном зі структурою Андерсона–Еванса, $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ // Current chemical problems (CCP-2022): book of abstracts of the V International (XV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 22 – 24, 2022, Vinnytsia, Vasyl' Stus Donetsk National University; editorial board: O. M. Shendrik (editorin-chief) [et al.]. – Vinnytsia, 2022. – P. 56.

2. Усачев О.М., **Рысич А.В.**, Величко М.П., Розанцев Г.М., Радио С.В. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-глицериновой среде //

Вопросы химии и химической технологии / Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – № 2. – С. 47-54. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-123-2-47-54> (Scopus)

Положення, які виносяться на захист:

1. Процеси комплексоутворення в підкислених водно-етиленгліколевих розчинах натрію ортовольфрамату;
2. Термодинамічні характеристики реакцій поліконденсації з утворенням ізополівольфрамат-аніонів в підкислених водно-етиленгліколевих розчинах;
3. Методика синтезу паравольфрамату-Б з катіонами Na^+ та $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]^+$ з водно-етиленгліколевих розчинів, результати дослідження складу, будови і властивостей синтезованої солі;
4. Методика синтезу гетерополіоксовольфрамату з гетероатомом $\text{Ni}(\text{II})$ та катіонами Na^+ та $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]^+$, результати дослідження складу, будови і властивостей синтезованої солі.
5. Методика синтезу подвійного натрію(I)-мангану(II) гетерополігексавольфрамоманганату(II), результати дослідження складу, будови і властивостей синтезованої солі.
6. Методика моделювання ІЧ-спектрів для сполук з ізополі- та гетерополівольфрамат-аноном за допомогою квантово-хімічної теорії функціоналу щільності та приклад застосування обчислених спектрів під час структурної детермінації аніону у складі синтезованих у роботі солей.

Структура роботи. Магістерську роботу викладено на 89 сторінках (7 арк. У додатках), вона містить 13 таблиць (4 табл. У додатках) і 28 рисунків. Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, переліку джерел посилення, який включає 66 цитованих робіт.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Розвиток досліджень класу сполук поліоксометалатів

Систематичні дослідження над класом сполук поліоксометалатів (ПОМ) не втомлено та невпинно продовжують розвиватись в даний час [1]. Згідно з загальноприйнятою системою класифікації, ПОМ-и можна розглядати як: ізополіаніони – $M_mO_y^{q-}$, що містять у своїй структурі лише один сорт атому металу – M , або гетерополіаніони – ГПА – $X_rM_mO_y^{q-}$, у структуру яких додатково включено гетероелемент – X [2]. Характеризація ПОМ-ів, як правило, відбувається у твердому стані, і дана структурна інформація використовується в подальшому, як базис на якому надалі розробляється дослідження поведінки їх у розчинах. Але, треба враховувати той факт, що типологічна форма аніону, яка виділена в кристалічній формі, не обов'язково може бути домінуючою, і мати найбільший відсотковий вміст в розчині. У розчинах ПОМ-и можуть також утворювати сполуки таких типів, як протоновані форми або такі, що можуть зазнавати окислювально-відновних процесів. Узагальнюючи існуючі відомості про застосування та (або) дослідження комплексних сполук ПОМів треба акцентувати увагу на необхідності побудови ретельного систематичного уявлення про хімізм явищ, які є факторами стабілізуючих властивостей на ту, чи іншу форму аніону.

В контексті часу, під час вивчення структур ПОМ-ів було виявлено та послідовно класифіковано десять топологічних структур для ІПА та ГПА, які було названо за ім'ям вчених, які їх вперше структурно охарактеризували: Кеггіна, Уеллса-Доусона, Андерсона, Во, Сільвертона, Ліндквіста, Віклі, Страндберга, Фінка та Прейслера (Рисунок 1.1) [3]. Чотири аніони структур: Кеггіна, Андерсона, Ліндквіста і кластерні аніони, типу Уеллса-Доусона є найбільш поширеними серед різних відомих типів ПОМ через їхню високу

відтворюваність у процесах повторного синтезу і можливість бути утвореними декількома різними типами доповнених атомів металу [4].

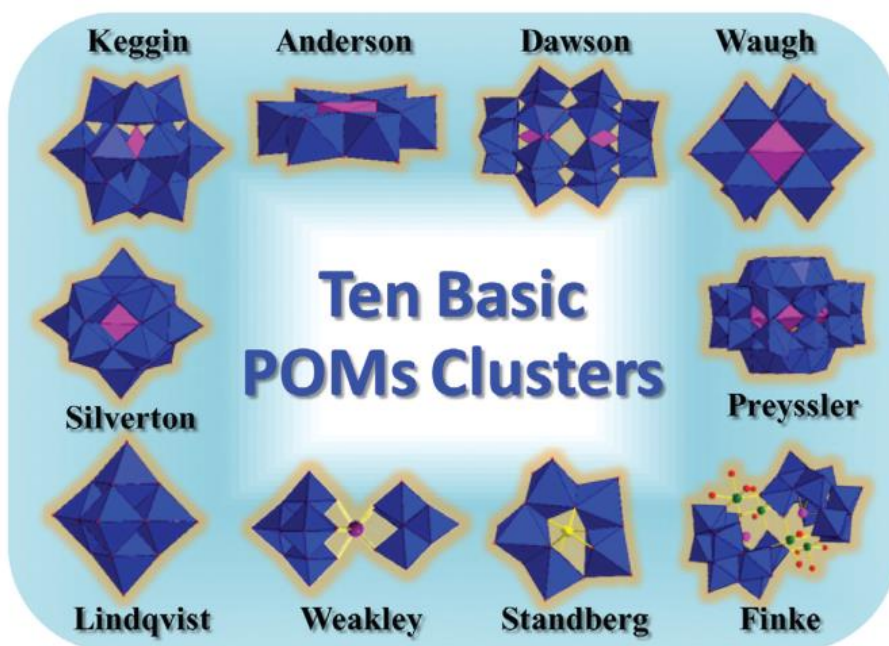


Рисунок 1.1 – Структурні топології кластерів ПОМ-ів [5].

Структура Ліндквіста – $M_6O_{19}^{n-}$ відома для ІПА та є найменшою за об’ємом і розмірами з чотирьох типів ПОМ-ів. Вона складається з шести октаедрів, які поєднуються між собою вершинами та ребрами та розташовані у формі правильного октаедра. Кожен структурний октаедр у каркасі аніону складається з іона металу в координаційній сфері якого знаходяться атоми кисню, та має чотири спільних ребра з чотирма сусідніми октаедрами [6].

Структура Кеггіна яка є найпопулярнішою для гетерополіоксометалатів, має структурну формулу $XM_{12}O_{40}^{n-}$, або XM_{12} , з тетраедрично-координованими гетероатомами та чотирма триметалічними групами, розташованими навколо центрального тетраедра [6].

Структура Андерсона-Еванса, яка зазвичай позначається як структура Андерсона, є найменшою за об’ємом та розміром серед поширених ГПА. Вона включає один гетероатом X, та має структурну формулу $XM_6O_{24}^{n-}$, або XM_6 ,

що складається з шістьох октаедрів, які мають спільні ребра, та розташовані у вигляді плоского шестикутника навколо центрального гетероатома X [6].

Структура Уеллса-Доусона, широко відома як структура Доусона, являє собою ГПА із загальною формулою $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$, або X_2M_{18} . Структуру можна розглядати як поєднання двох блоків аніонів структури Кеггіна, у кожному з яких відсутній блок M_3O_{13} та вони з'єднуються загальним кутом [6].

Окрім структурного різноманіття, ПОМ-и є дуже привабливими з точки зору їх застосування, зокрема у процесах каталізу [7,8], біотехнологіях [9-12], нанотехнологіях [13,14], медицині [15-17], високомолекулярній кристалографії [18], електрохімії [19-22], матеріалознавстві [23,24] та молекулярному магнетизмі [25], що тягне за собою необхідність глибшого розуміння та аналізу фундаментального взаємозв'язку між структурною поведінкою ПОМ-ів у твердому стані та в розчині.

Синтез ПОМ-ів досить легко здійснити, і він не завжди потребує улаштування екстремальних умов, але під час синтезу, зокрема із розчинів, потрібно враховувати наступні параметри, такі як: початкова концентрація та тип аніона оксиду металу, рН системи, кислотність системи – Z [26], іонна сила розчину, тип та концентрація гетероатома, яку планується отримати в результаті конденсації, наявність додаткових лігандів, температура реакції.

Однак, незважаючи на відносну простоту синтезу, характеристика отриманих комплексів може виявитись складною, особливо у випадку отримання комплексів із декількома видами атомів металів. Для таких випадків, часто потрібні численні додаткові фізичні методи, наприклад, навіть для визначення формули отриманої солі. Визначення кількості та розташування різних металічних центрів може бути досягнуто дифракцією рентгенівських променів на монокристалі (XRD) та за допомогою елементного аналізу на масовий вміст компонентів. Винятковим прикладом детального аналізу є дослідження підкислених водних та водно-органічних розчинів ортовольфраматів з використанням методів мас-спектрометрії з

електророзпиленням (ESI-MS), ядерного магнітного резонансу (NMR), та раманівської спектроскопії [27].

Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (EPR) та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) можуть дати уявлення про ступені окислення металевих центрів, тоді як магнітні вимірювання за методом ESR можуть виявити кількість неспарених електронів [28].

Для розчинів характеристичними методами дослідження можна назвати редокс-титриметрію, електрохімічні методи аналізу та UV-VIS спектроскопію [29].

1.2 Розрахунок FT-IR спектрів за допомогою квантово-хімічної теорії функціоналу щільності (DFT)

Методи обчислювальної хімії дедалі частіше стають все більш поширеними та доступними в методиках з'ясування електронної структури ПОМ, та передбачення їх спектральних та магнітних характеристик [29]. Теоретичний аналіз, заснований на двох методах – теорії Андерсона-Хаббарда з використанням квантово-хімічної теорії функціональної щільності (DFT) і *ab initio* розрахунків, або параметричного вирішення проблеми електронного обміну та делокалізації – забезпечують основу для подальшого дослідження багатоядерних кластерів змішаної валентності [30].

Особливу увагу привертають роботи, присвячені прямим розрахункам спектральних характеристик аніонів, зокрема IR-спектрів, які найчастіше використовуються для первинної детермінації структурного типу аніону у складі осадженої солі. Так наприклад, в роботі [31] автори досліджували вплив введення розчинника на структури ІПА $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ і $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ за допомогою порівняння експериментально отриманих FT-IR спектрів та розрахованих за квантово-хімічною теорією функціональної щільності (DFT). Вони показали гарну обчислювально-експериментальну узгодженість спектрів та довели, що, незважаючи на те, що довжина зв'язку металу з термінальними атомами кисню

трохи збільшена, деякі зв'язки Me-O, які включають псевдотермінальні атоми кисню, виявляються дуже чутливими до взаємодії з розчинником і можуть значно скорочуватися у воді. Цей результат має важливі наслідки для інших поліаніонів, що містять у своїй структурі псевдотермінальні атоми та слабо-зв'язані кисні, а також для систем із іншими довгими слабкими зв'язками.

Автори у [32] досліджували сорбцію поліоксовольфраматів, а саме паравольфраматів типу А та Б, $W_7O_{24}^{6-}$ та $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ відповідно, у шаруватих подвійних гідроксидах (ШПГ) на основі Zn^{2+} та Al^{3+} , яка супроводжувалась інфрачервоною спектроскопією послабленого повного відображення (ATR-FT-IR) *in situ*. Методика DFT була застосована для розрахунку коливального спектру вольфрамових частинок та підтвердження експериментальних спектрів, яке продемонструвало гарне узгодження для найбільш інтенсивних піків (Рисунок 1.2):

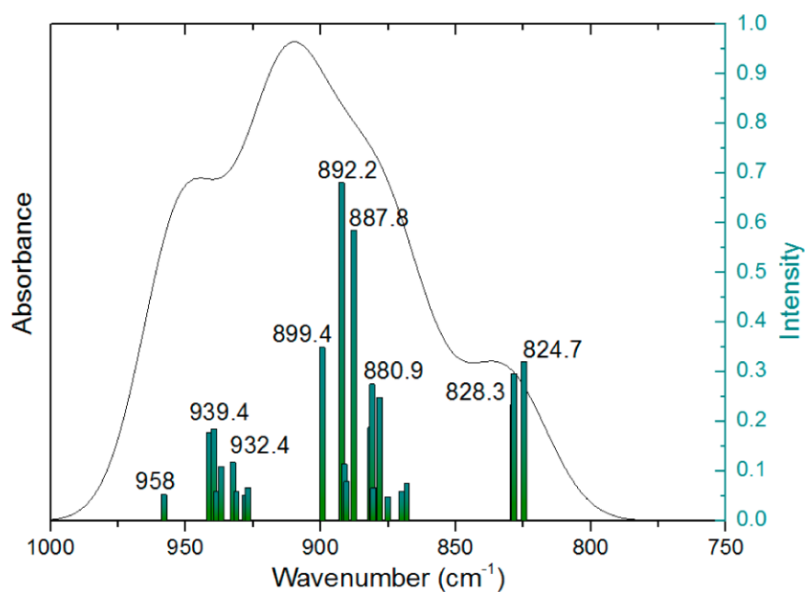


Рисунок 1.2 – ATR-FT-IR спектр ШПГ, сорбованого поліоксовольфраматом при 10^{-3} М і рН 5,06 у порівнянні з розрахованими вібраційними частотами аніону $W_7O_{24}^{6-}$ [32].

Таким чином, цей розрахунок дозволив підтвердити, що саме іони $W_7O_{24}^{6-}$ електростатично сорбуються в проміжний шар подвійного гідроксиду Zn-Al, а не присутній в розчині аніон $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$.

Також, розрахунок спектрів методом DFT та порівняння їх з експериментальними FT-IR дає змогу детально охарактеризувати скелетні структури, наприклад, малих поліоксомолібдат-іонів у газовій фазі. Так, у роботі [33] були досліджені ізольовані кластерні іони при переході від розчину до газової фази комбінацією методів ESI-MS, IR-спектроскопії в нанокрапельках гелію та DFT-розрахунків, що дали змогу отримати детальні уявлення про структурні перебудови за відсутності сольватації та ефекту кристалічного поля для нанокластерів оксидів металів. Порівняння теоретично розрахованих та експериментально отриманих спектрів показало гарну узгодженість та розумність експерименту (Рисунок 1.3):

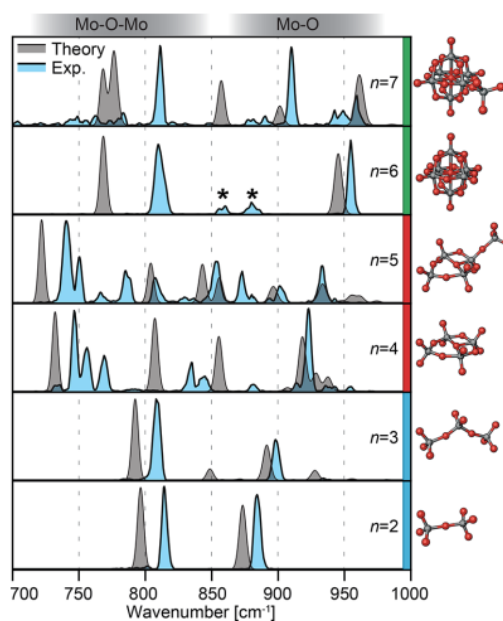


Рисунок 1.3 – Порівняння експериментальних FT-IR-спектрів іонів у нанокрапельках гелію (синій) і немасштабованих теоретичних FT-IR-спектрів, згорнутих з Гауссовими розподілами з повною шириною (сірий) для $Mo_nO_{3n+1}^{2-}$ ($n = 2 - 7$). Відповідна структура для кожного теоретичного спектру показана

праворуч. Для $n = 6$ смуги, позначені *, походять з $\text{HMo}_3\text{O}_{10}^-$ внаслідок перекривання ізотопних розподілів [33].

Використання FT-IR спектроскопії та резонансної раманівської спектроскопії разом із теорією функціональної щільності може бути застосовано і для опису коливальних та електронних структур декаванадатів $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (Рисунок 1.4) [34]. Обчислювальна модель, яка відтворила більшість коливальних особливостей з точністю до 10 cm^{-1} , була використана для ідентифікації аксіального оксо-ліганду як найбільш вірогідного положення кислотного протону у спорідненому кластері $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$. А, оскільки резонансна раманівська спектроскопія може безпосередньо досліджувати хромофори, вбудовані в складні системи, цей підхід може бути корисним для відповідей на структурні питання про ПОМ-ферментні системи.

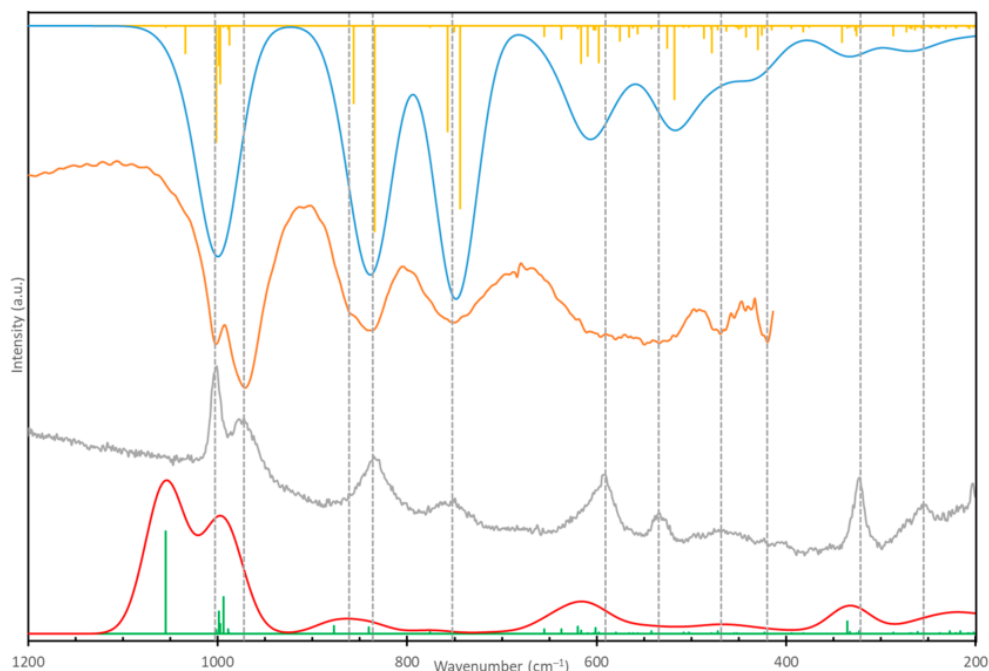


Рисунок 1.4 – Експериментальні спектри rR (сірий) і FT-IR (помаранчевий) і обчислені FT-IR (синя крива, жовті палички) і раманівські (червона крива, зелені палички) спектри для кластеру V_{10} . Вертикальні пунктирні лінії позначають положення максимальної інтенсивності

комбінаційного розсіювання або мінімумів пропускання FT-IR в експериментальних спектрах. Для наочності спектри зміщені по вертикалі [34].

Окрім теоретичних розрахунків FT-IR спектрів, за допомогою DFT можна проводити багато інших досліджень, які значно полегшують інтерпретацію отриманих результатів. Так, наприклад, у роботі [35] високо-негативно заряджений ПОМ типу Кеггіна $\text{Na}_{16}[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (NaSiNb_{12}) був використаний як ефективний твердий основний каталізатор для реакцій циклоприєднання CO_2 та конденсації Кновенагеля, де теоретичні розрахунки структури за методом DFT виявили високі негативні заряди натуральних орбіталей атомів кисню у структурі аніону типу Кеггіна 2 – $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ (Рисунок 1.5), що було підтверджено FT-IR спектрами метанолу, поглинутого ПОМ-ом.

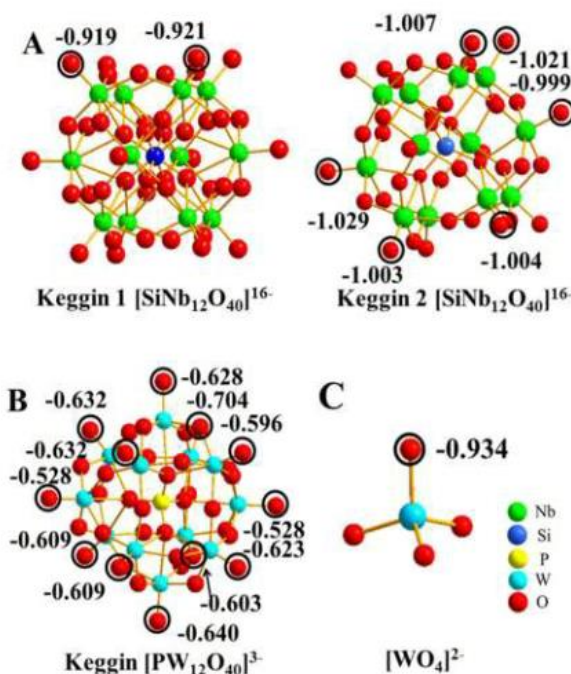


Рисунок 1.5 – Молекулярні структури та заряди натуральних орбіталей атомів кисню в аніонах (A) $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$, (B) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ і (C) WO_4^{2-} , розраховані за методом DFT [35].

УФ-спектри поглинання поліоксовольфрамату типу Ліндквіста $W_6O_{19}^{2-}$ у роботі [36] були передбачені релятивістською залежною від часу теорією функціональної щільності з кількома наборами функціоналу щільності. За допомогою базисного набору було виявлено, що гібридні функціонали із замороженими базовими наборами Slater забезпечують найкраще узгодження з експериментом, зберігаючи при цьому розумні обчислювальні вимоги. Підхід був поширений на $W_{10}O_{32}^{4-}$ і $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, що дозволяє обґрунтовано припустити, що його можна застосовувати до сімейства ПОМ-ів. Пізніше, ці ж автори дослідили участь іону $W_{10}O_{32}^{4-}$ у фотокаталізі за допомогою UV-VIS та EPR-спектроскопії [37] та показали, що теоретичні засоби DFT можуть надати вирішальну допомогу для обґрунтування експериментальних результатів і відкривають нові шляхи для подальших застосувань, що додатково демонструє роль обчислювальних засобів у галузі хімії ПОМ-ів.

1.3 Модифікація структурного каркасу поліоксометалат-аніонів та їх функціоналізація

Дослідження в галузі ПОМ-ів дали змогу відкрити низку нових сполук та вивчити їх властивості, однак, згодом було помічено, що при спробах модифікації самого каркасу тим чи іншим способом за допомогою органічних лігандів, загальна структура починає виявляти нові, не вивчені до цього властивості, що відкриває нове поле цікавих досліджень. Наприклад, при додаванні надлишку органічної компоненти в підкислений розчин ортовольфрамату натрію можуть спостерігатись два паралельних процеси: стабілізація необхідної форми аніона та самокоординація розчинника безпосередньо до W(VI) з утворенням внутрішньосферних координаційних комплексів, які активно синтезуються та вивчаються в останній час і можуть мати такі властивості, як теплові, магнітні, окислювально-відновні, оптичні і біологічно активні, а також можуть бути перспективними будівельними блоками для багатофункціональних матеріалів [38-40]. Одним із способів

утворення таких сполук ПОМ-ів є включення трис-алкоксолігандів ($R\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$) в структуру різних ПОМ-ів, зокрема, включаючи одну з найбільш гнучких до модифікування структур сімейства ПОМ-ів, а саме аніонів типу Андерсона-Еванса [41].

Нещодавно, групою Rompel та Gumerova було синтезовано перший трис-функціоналізований поліоксовольфрамат типу Андерсона $[\text{Ni}(\text{OH})_3\text{W}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}]^{4-}$ з підкисленого водного розчину Na_2WO_4 в реакції типу «one-pot», що є відправною точкою для класу трис-функціоналізованих поліоксовольфраматів типу Андерсона-Еванса [42]. Переважна більшість гібридів такого типу ПОМ-ів Андерсона були отримані з гетероатомами у вигляді катіонів металів Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , при використанні різних синтетичних шляхів [43], у той час, як триподальна функціоналізація аніонів із включеними двозарядними гетероатомами $[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ (X – гетероатом) була представлена для Ni^{2+} , Zn^{2+} та Cu^{2+} [44] і лише для аніонів типу гетерополімолібдатів.

В роботі [45] було опубліковано перший успішний синтез і повний характеристичний аналіз комплексної солі з одностороннім трис-функціоналізованим аніоном типу Андерсона-Еванса $\text{Na}_2[\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3][\text{Ni}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_3] \cdot 11,75\text{H}_2\text{O}$, що містить гетероатом. Аніон $[\text{Ni}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_3]^{4-}$ був вперше отриманий шляхом прямої модифікації початкового кластеру типу Андерсона з триподальним лігандом $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, а структурний аналіз показав, що аніони $\text{NiMo}_6\text{-Tris-NH}_3$ утворюють димери, які стабілізуються сильними водневими зв'язками з відстані від 2,059 до 2,130 Å. Таким чином, $\text{NiMo}_6\text{-Tris-NH}_3$ може бути відмінним кандидатом в якості будівельного блоку для розробки кристалів на основі оксидів металів завдяки своїй асиметричній структурі (Рисунок 1.6):

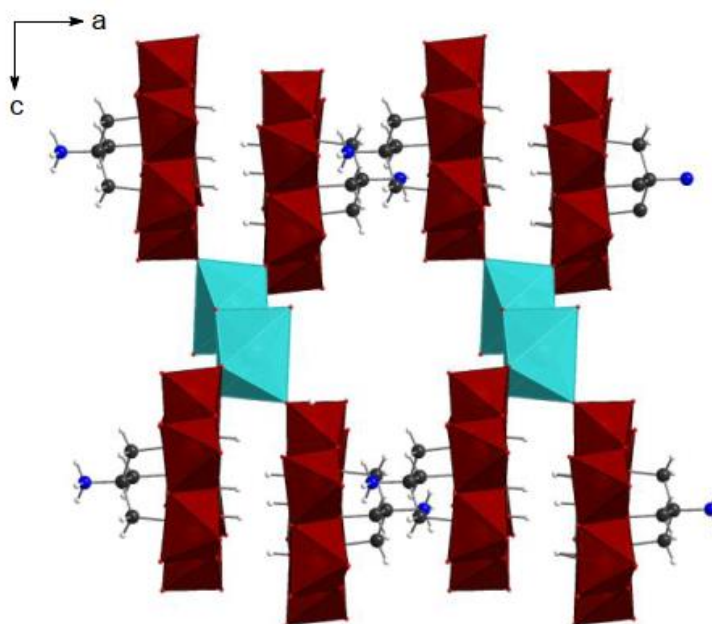


Рисунок 1.6 – Упаковка кристалів $\text{Na}_2[\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3][\text{Ni}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_3] \cdot 11,75\text{H}_2\text{O}$ (вид по осі b). Димери Na2-Na2, $\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ і H_2O для ясності опущено. Кольори: MoO_6 – темно-червоний багатогранник; NiO_6 – зелений багатогранник; NaO_6 – світло-блакитний багатогранник; O – червоні сфери; C – чорні сфери; N – сині сфери; H – світло-сірі сфери [45].

Продовжуючи вивчати можливості модифікацій каркасу на прикладі аніонів типу Андерсона, автори [45] повідомили про успішний двосторонній синтез функціоналізованого аніону Андерсона змішаного типу – $[\text{Cr}(\text{OH})_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$, який у твердому стані має протоновану і апроотоновану сторони, і довели, що даний продукт взаємодії можливий навіть у випадку, коли вихідний неорганічний аніон має лише три протони у твердому стані. Варіюючи та контролюючи умови синтезу, було отримано нову сполуку $[\text{Cr}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5\}_2\text{W}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ з гарним виходом ($> 60\%$), в якій органічні групи були вибірково прикріплені з кожного боку аніонного каркасу, та яку можна розглядати як початкову структуру для реакцій алкоксилування інших аніонів типу Андерсона.

Для отримання більш суттєвої картини про вплив різних груп на властивості поліаніонів типу Андерсона в роботі [46] було синтезовано симетричний ПОМ шляхом реакції сполучення аніону $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]^{3-}$ з похідним карбонової кислоти тетратіофульвалену (TTF) $(\text{MeS})_3\text{TTF}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})$. Симетричний TTF- MnMo_6 -TTF має дві групи TTF, які прикріплені до кожної сторони каркасу Mn -похідного аніону Андерсона в якому спостерігається взаємодія між двома фрагментами завдяки зв'язкам S-S та π - π -взаємодіям. При такому виді взаємодії утворюються ланцюгові фрагменти (Рисунок 1.7):

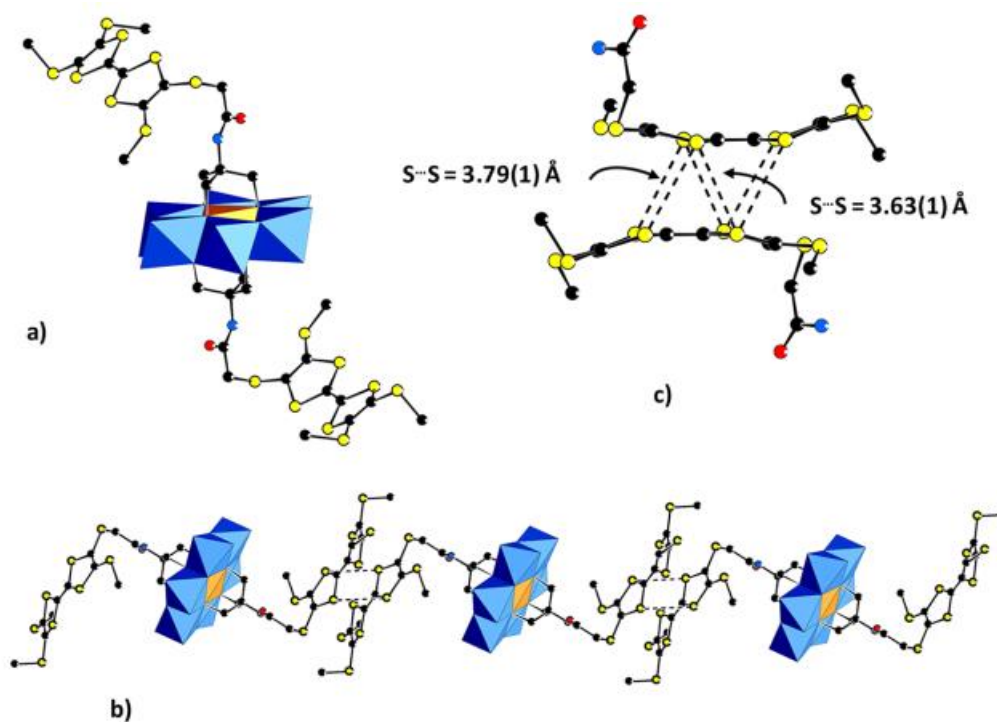


Рисунок 1.7 – Структура TTF- MnMo_6 -TTF: (a) – вигляд молекулярної структури, (b) – ланцюг, утворений супрамолекулярними взаємодіями між молекулами, (c) – вигляд збоку фрагментів TTF у взаємодії всередині ланцюга; чорні сфери – C, червоні сфери – O, жовті сфери – S, сині сфери – N, сині октаедри – MoO_6 , помаранчеві октаедри – MnO_6 . Атоми водню для ясності опущені [46].

У роботі [47] був описаний синтез першого орґано-функціоналізованого кластеру β -ізомеру типу Андерсона з Cr^{3+} у якості центрального гетероатому, $[\text{Cr}\{\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ у розчині диметилформаміду, що підтвердило гіпотезу про те, що функціоналізація за допомогою орґанічної компоненти стабілізує нестабільні конфігурації функціоналізованих кластерів типу Андерсона, в одному випадку, і при прямій її координації до частини W (VI) [48], в іншому.

На відміну від попередніх прикладів гібридизацій ПОМ-ів типу Андерсона з орґанічними одиницями через мостикові атоми кисню, у роботі [49] описано білковий комплекс поліоксовольфрамат-аніону $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}\text{O}_2(\text{Glu})]^{7-}$, який модифікований за участю двох із шести наявних атомів вольфраму, які ковалентно зв'язані з атомами кисню карбоксильної групи глутамінової кислоти (Glu). Даний тип модифікації призводить до утворення зв'язків з міжатомними відстанями W-O в ~ 2.35 Å та зменшення координаційного числа двох атомів кисню в аніоні. В якості ще один прикладу подібного білкового комплексу ПОМ-ів можна навести описаний цією ж групою в роботі [50], $(\text{TBA})_3[\text{Al}(\text{OH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCOC}_{11}\text{H}_{23}\}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (TBA-AlMo₆-LA, де TBA = тетрабутиламоній). Дана сполука була піддана випробуванням на взаємодію з сироваткою альбуміну людини (HSA), у результаті якої сильне зв'язування HAS з поліаніоном було підтверджено методом РСА (Рисунок 1.8), що відкриває багатообіцяючі можливості для розробки нових біоактивних гібридів на основі ПОМ-ів з покращеними фармакокінетичними властивостями.

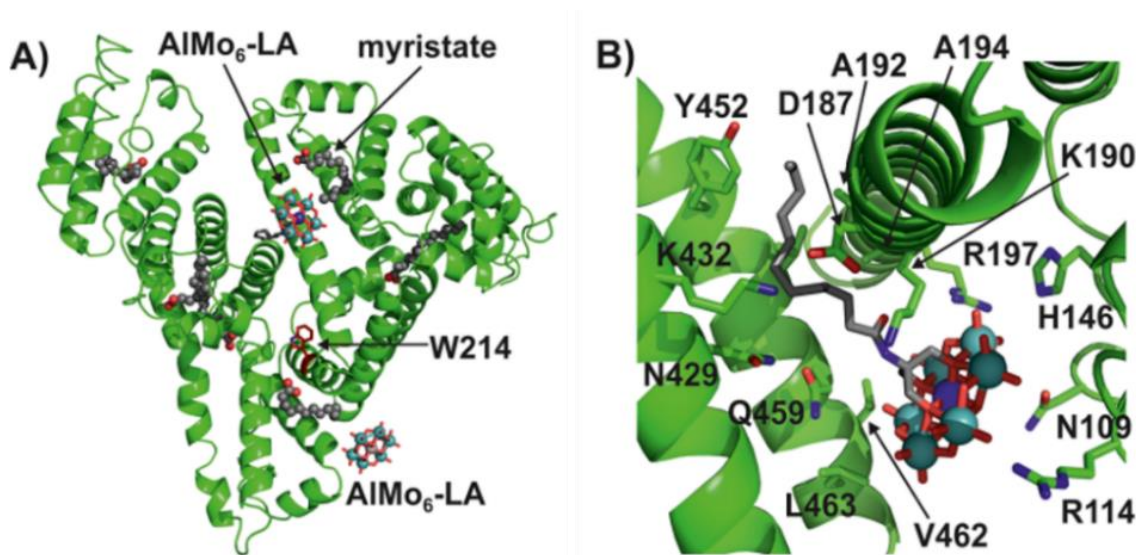


Рисунок 1.8 – Структура HSA-Myr-AlMo₆-LA. (A) – загальна структура комплексу. (B) – місце зв'язування AlMo₆-LA. Білок представлений у вигляді зелених спіралей, при цьому залишки, які беруть участь у зв'язуванні ПОМ, показані у вигляді паличок, тоді як ПОМ зображено у вигляді сфер та паличок. Кольори: зелений – білковий C; сірий – поліоксометалатний C; синій (паличка) – N; синій (сфери) – Al; блакитний – Mo; червоний – O [50].

Окрім модифікацій структур ГПА типу Андерсона, досить цікавими є й інші типи подібних аніонів. Так, у роботі [51] описаний новий Cr-центрований аніон типу Кеггіна, $\alpha\text{-CrW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ (CrW₁₂), з незвичною тетраедричною координацією структурної одиниці CrO₄, який має апріорно-нестійку геометрію, але стабілізується за рахунок порожнини нелакунарного аніону Кеггіна (Рисунок 1.9), що надає сполуці незвичні магнітні властивості.

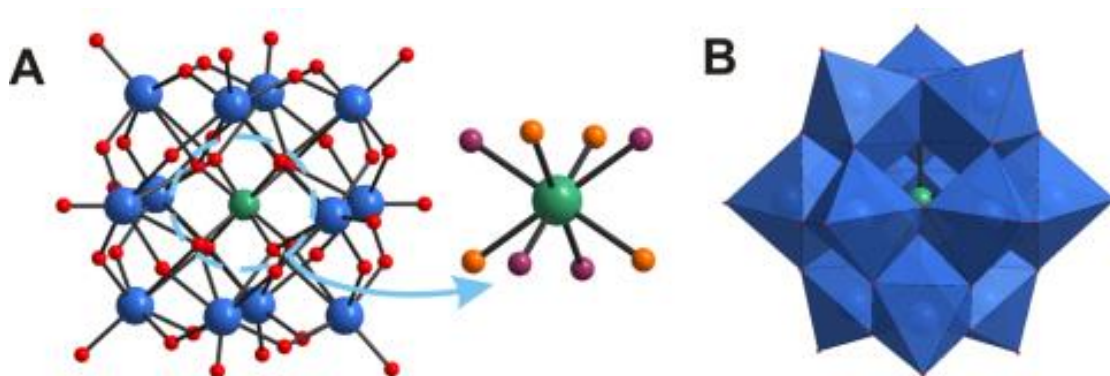


Рисунок 1.9 – Структура $\alpha\text{-CrW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$. (А) – кульково-стержневе представлення, включаючи кристалографічну розпорядкованість у CrO_4 . (В) – багатогранне представлення. Кольори: синій – W; зелений – Cr; червоний, помаранчевий і фіолетовий – O [51].

Чимале значення для створення гібридних матеріалів на основі ПОМ-ів має модифікація аніону паравольфрамату-Б, описана в [52], який є стабільним у підкислених водних розчинах ортовольфрамату натрію. Тривимірна каркасна структура нової органічно-неорганічної гібридної сполуки $[\text{Na}_6(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4][\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ встановлюється зв'язуванням шести катіонів натрію з іонами кисню аніону паравольфрамату-Б і сіткою, яка складається з водневих зв'язків $\text{N-H}\cdots\text{O}$ та $\text{O-H}\cdots\text{O}$ середньої міцності між протонованими катіонами серинолу ($\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}_2$), молекулами води та аніонами паравольфрамату-Б, що підтверджується результатами РСА (Рисунок 1.10):

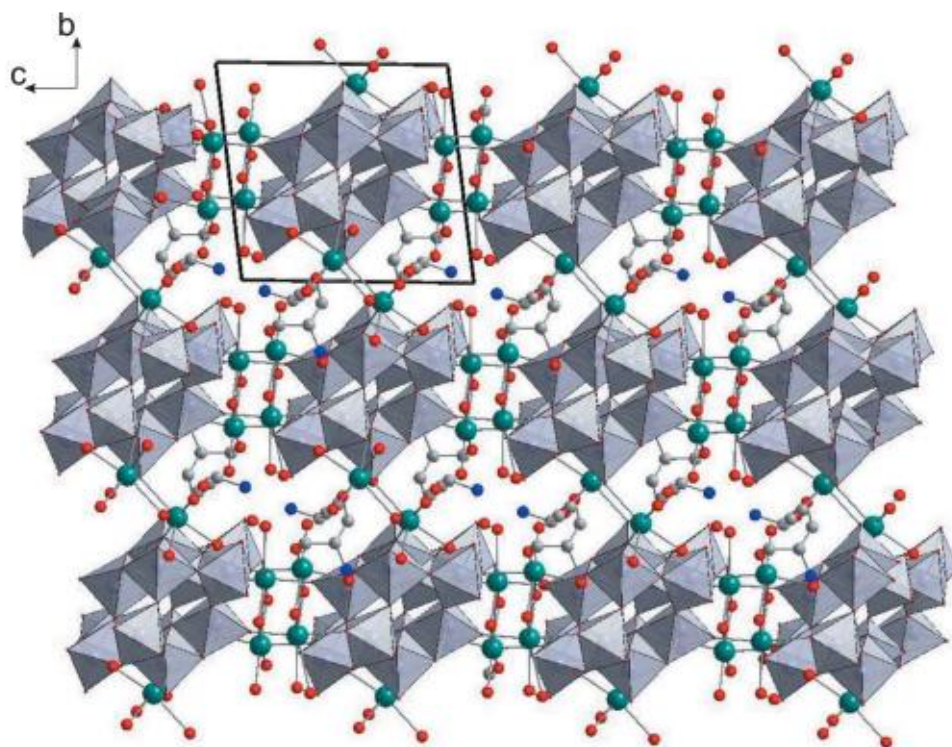


Рисунок 1.10 – Упаковка кристалів $[\text{Na}_6(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4][\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (орієнтація вздовж осі a). Кольори: $\{\text{WO}_6\}$ – сірі октаедри; Na – зелений; C – сірий; N – синій; O – червоний [52].

Всі вищенаведені приклади дозволяють побудувати детальне уявлення щодо того, яким чином можна модифікувати структурні каркаси всього сімейства ПОМ-ів для вивчення нових властивостей та способів подальшого застосування їх на практиці.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Стандартизація вихідних речовин

Вихідний розчин натрію вольфрамату з $C_w = 0,6217$ моль/л був приготований розчиненням точної наважки $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) в дистильованій воді та стандартизований гравіметрично [53] у вигляді гравіметричної форми WO_3 , $\delta = \pm 0,5\%$, а більш розведені розчини, що використовувалися при рН-потенціометричному титруванні з молярною концентрацією вольфраму з $C_w = 0,05223$ моль/л готувалися розведенням стандартизованого вихідного розчину.

Розчини HCl ($C_H = 0,025$ моль/л для титрування та $C = 1,3710$ моль/л для синтезу) готувалися з концентрованої 35% HCl (х.ч). Точна концентрація встановлювалася титруванням наважки тетраборату натрію $\delta = \pm 0,5\%$ (індикатор метилоранж) [54]. Для стандартизації використовувався перекристалізований декагідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ч), вміст води в якому було уточнено гравіметрично, після прожарювання при 500°C у муфельній печі.

Розчин хлориду ніколу (II) ($C_{\text{Ni}} = 1,045$ моль/л) готувався розчиненням точної наважки $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) в дистильованій воді. Для стандартизації використовувалося пряме комплексометричне титрування аліквоти вихідного розчину розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з $C = 0,1$ моль-екв/л у середовищі аміачного буферного розчину ($\text{pH} = 8 \div 9$, індикатор мурексид) ($\delta = \pm 0,8\%$) [55].

Розчин хлориду мангану (II) ($C_{\text{Mn}} = 1,5000$ моль/л) готувався розчиненням наважки $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) в дистильованій воді. Для стандартизації використовувалося пряме комплексометричне титрування аліквоти вихідного розчину розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з $C = 0,1$ моль-екв/л у середовищі

аміачного буферного розчину ($\text{pH} = 9 \div 10$, індикатор еріохром чорний Т) ($\delta = \pm 0,8 \%$) [56].

В якості органічного розчинника, у роботі використовувався комерційно доступний двоатомний спирт – етиленгліколь ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) у кваліфікації ч.д.а.

Насичений розчин KCl ($C_K = 3,2000$ моль/л), що використовувався для заповнення комбінованого скляного електроду готувався з наважки KCl (ос.ч) безпосереднім розчиненням її в дистильованій воді.

Водний розчин NaCl ($C_{\text{Na}} = 1,3668$ моль/л) для створення постійної іонної сили розчинів при титруванні, готувався з точної наважки солі NaCl (ч.д.а) розчиненням її в дистильованій воді.

2.2 Інструментальні методи дослідження

pH-потенціометрія. Вимірювання значень pH (похибка 0,04 од. pH) проводили на pH-метрі лабораторному «Hanna Instruments pH 211» при температурі $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в області $Z = \nu(\text{HCl}) : \nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,00 \div 2,50$. В якості індикаторного електроду використовувався комбінований скляний електрод марки «НІ 1131В» з координатами середньої ізопотенційної точки $\text{pH}_i = 7,0 \pm 0,3$ pH. Температуру досліджуваних розчинів фіксували за допомогою термокомпенсатору «ТДЛ-1000-06». Калібрування електродної пари проводилося згідно інструкції з використання приладу, за методом двоточкового настроювання ізопотенційних точок, що задавалися буферними розчинами: гідрофталату калію $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ ($\text{pH} = 4,01$) та тетраборату натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 9,18$). Для вимірювань pH в водно- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ системах, стандартний індикаторний (скляний) електрод витримувався у досліджуваній системі із змішаним розчинником (етиленгліколь + вода). Після чого проводилося вимірювання значень $\text{pH}_{\text{в-д}}$ а потім визначалося значення $\text{p}a(\text{H}^+)$ по рівнянню: $\text{p}a(\text{H}^+) = \text{pH}_{\text{в-д}} - \Delta$ [57], в якому $\text{pH}_{\text{в-д}}$ – показання приладу, Δ – поправка, що виражена у одиницях pH.

ІЧ-спектроскопія. Інфрачервоні спектри зразків синтезованих повітряно-сухих солей з матрицею KBr (ос.ч.) записували на FT-IR-спектрофотометрі Nicolet iS5 в області хвильових чисел $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ ($\delta = \pm 0,241 \text{ см}^{-1}$), кількість сканів – 32.

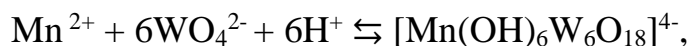
Рентгеноструктурний аналіз (РСА). Ідентифікація отриманих монокристальних зразків була проведена за допомогою приладу Bruker SMART APEX II (MoK $_{\alpha}$ -вимірювання, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, графітовий монохроматор, CCD-детектор APEX II) При роботі також була використана низькотемпературна система Oxford Cryosystems Cryostream з температурним діапазоном 80 – 500 К. Розшифровка та уточнення структури виконано у програмних пакетах SHELXL-97 та SHELXL-2016/4. Для аналізу структур та виготовлення малюнків використані програми: Diamond 4 (version 4.6.6), Mercury 3.7 (Build RC1) та VESTA (version 4.6.13596).

Рентгенофазовий аналіз (РФА). РФА зразків виконано на порошковому дифрактометрі «Siemens D500» (випромінювання CuK $_{\alpha}$, $\lambda = 1.54184 \text{ Å}$, геометрія Бреґґа-Брентано, графітовий монохроматор на дифрагованому пучку, $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$, $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$, час накопичення 20 сек. в кожній точці).

2.3 Методики синтезу та хімічного аналізу солей з катіонами Ni²⁺ та Mn²⁺

Для отримання поліоксовольфраматів Ni²⁺ та Mn²⁺ в розчинах вольфрамату натрію ($C_W = 0,10 \text{ моль/л}$) з об'ємною концентрацією $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 40 \text{ об. \%}$ створювалося необхідне значення Z введенням по краплям розчину HCl при інтенсивному перемішуванні. Після повного введення кислоти до системи додавався розчин хлориду d-металу при постійному перемішуванні до досягнення стехіометричного співвідношення між W та Me, $Y = \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{Me}^{2+})$, де Me = Ni, Mn згідно відповідних реакцій утворення ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА). Наприклад, для синтезу

солі з очікуваним аніоном $[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, до розчину Na_2WO_4 ($C_W = 0,6217$ моль/л, $V = 16,08$ мл) вводили 40,00 мл $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ і 35,50 мл дистильованої води. Далі проводилося підкислення соляною кислотою до $Z = 1,00$ ($C_{\text{HCl}} = 1,3710$ моль/л, $V = 7,29$ мл) і додавання водного розчину солі Mn^{2+} ($Y = 6:1 = 6$) згідно з реакцією:



($C_{\text{Mn}} = 1,5000$ моль/л, $V = 1,13$ мл), таким чином, щоб сумарний об'єм розчину склав $\Sigma_V = 100,00$ мл. При проведенні синтезу на всіх етапах контролювалося значення рН. Отримані осаді відділялися від маточного розчину (окрім тих, що мали структуру монокристалів), промивалися сумішню ацетону з водою у співвідношенні 1:1 для видалення залишків оклюдованого органічного розчинника та висушувалися на повітрі до постійної маси.

Обидва типи осадів – кристалічні та аморфні – аналізувалися на вміст основних компонентів за поданою нижче методикою: аналітичні наважки солей ($m = 0,0500$ г) оброблювалися сумішню 15 мл HNO_3 (63 мас. %) та 5 мл HCl (35 мас. %) та випарювалися на водяній бані до мокрого осаду. В подальшому при випарюванні отриманий осад оброблювався 20 мл HNO_3 (63 мас. %) та 70 мл розчину 2М HNO_3 . Після оброблення осаду 2М HNO_3 проводилося концентрування розчинів до 25 мл подальшим випарюванням на водяній бані. Осад $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ відфільтровувався та промивався 2М розчином HNO_3 з наступним висушуванням та прожарюванням за 850°C до постійної маси (гравіметрична форма WO_3 , $\delta = 0,5\%$) у муфельній печі. Вміст вольфраму (VI) розраховувався за формулою:

$$W(\text{WO}_3) = \frac{m(\text{WO}_3) \cdot 100\%}{m(\text{наважки})}$$

В фільтраті, що залишався після відділення $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, встановлювався вміст Mn або Ni. Вміст Ni у вигляді Ni^{2+} , що міститься у фільтраті, встановлювався за наступною методикою: спочатку фільтрат був випарений до об'єму ~ 5 мл для видалення залишків HNO_3 , а потім титрувався методом прямого комплексонометричного титрування, для чого створювалося лужне

середовище ($\text{pH} = 8 \div 9$) шляхом введення необхідної кількості аміачного буферного розчину. Отриманий розчин був відтитрований розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти $C_N = 0,1$ моль-екв/л (індикатор мурексид) до змінення жовтого забарвлення індикатору у фіолетове. Вміст Ni у перерахунку на NiO розраховувався за формулою:

$$W_{\text{NiO}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{NiO}}}{10 \cdot m_{\text{наважки}}}$$

Вміст Mn у вигляді Mn^{2+} у фільтраті встановлювався за наступною методикою: спочатку фільтрат був випарений до об'єму ~ 5 мл для видалення залишків HNO_3 , а потім титрувався методом прямого комплексонометричного титрування, для чого створювалося лужне середовище ($\text{pH} = 9 \div 10$) шляхом введення необхідної кількості аміачного буферного розчину. Для попередження процесів окислення іонів Mn^{2+} в Mn^{4+} (нерозчинна форма $\text{MnO}(\text{OH})$) до суміші вводять $\sim 0,05$ г аскорбінової кислоти та декілька кристаликів $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Отриманий розчин був відтитрований розчином динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти $C_N = 0,1$ моль-екв/л (індикатор еріохром чорний Т) до змінення червоного забарвлення індикатору у темно-синє. Вміст Mn у перерахунку на MnO розраховувався за формулою:

$$W_{\text{MnO}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{MnO}}}{10 \cdot m_{\text{наважки}}}$$

Сумарний вміст води та $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ в зразках синтезованих солей визначався за втратою маси повітряно-сухих наважок прожарених в муфельній печі при 850°C ($\delta \leq \pm 0,5\%$). Вміст Na в зразках визначався двома шляхами: або безпосередньо за результатами РСА, або за різницею у мас. % між 100% та сумою експериментально-отриманих для кожного компоненту синтезованої солі. Знайдені за результатами хімічного аналізу масові відсотки дозволяють встановити брутто-формули синтезованих солей.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

При наявності багатьох позитивних ключових моментів у використанні гліцерину, як стабілізаційного розчинника для підкислених вольфрам-вмісних систем, варто акцентувати одне з ключових питань на тому що, під час роботи по виділенню цільових продуктів з таких розчинів спостерігаються деякі складнощі, що: або сповільнюють, або створюють важко-переборні перепони для ефективного та швидкого синтезу, наприклад, такі, як не можливість повного випарювання до «сухого залишку» систем, під час концентрування розчинів за стандартною методикою видалення залишкового розчинника внаслідок високої температури випаровування гліцерину, або утворення в таких розчинах продуктів олігомеризації та полімеризації гліцерину під час упарювання та їх подальша «карамелізація», що може негативно впливати на швидкість утворення продукту та селективність виділення саме продукту із структурою монокристалу, а не аморфною.

Дані негативні явища спонукають до пошуку альтернативного, але схожого за своїми фізико-хімічними властивостями розчинника, що може також, як і гліцерин, необмежено змішуватися з водою та не призводити до миттєвого випадіння осаду вольфрамової кислоти при додаванні до нього водного розчину Na_2WO_4 . Разом із тим, даний розчинник повинен відповідати вимозі використання його як гомолога гліцерину для побудови кореляційних залежностей, що будуть доводити або спростовувати його кращу ефективність у порівнянні з розчинниками, що використовувалися у попередніх роботах та із самим гліцерином. З комерційно доступних та найбільш вдало відповідаючих заявленим параметрам було обрано найпростіший багатоатомний спирт – етиленгліколь. Його основні фізико-хімічні властивості наведені у Таблиці 3.1:

Таблиця 3.1 – Фізико-хімічні дані $C_2H_4(OH)_2$ [58] та порівняльна характеристика з раніше використаними розчинниками у попередніх роботах.

Умовні позначення до таблиці:

- AN та DN – донорність та акцепторність за Гутманом;
- Relative polarity – полярність розчинника відносно H_2O ;
- ϵ – діелектрична проникність органічного розчинника;
- D – дипольний момент органічного розчинника;
- $\eta \cdot 10^{-3}$ – динамічна в'язкість розчинника;
- α , β , π – параметри рівняння Камлета-Тафта.

Аналізуючи цю таблицю, можна зробити деякі початкові загальні припущення стосовно поведінки поліоксвольфрамат-аніонів у водних розчинах, що містять багатоатомні спирти, як стабілізуючу органічну компоненту. Перше припущення стосується того, що стабілізація аніонів високої Z-утворення у таких розчинах буде проходити на співвідносному рівні з DMFA та DMSO, що підтверджується літературними даними. Така стабілізація буде виконуватися за рахунок високих донорних властивостей атомів кисню спиртових груп, що також, як і атоми N та S, у DMFA та DMSO відповідно, містять на собі неподілені пари електронів. Друге припущення можна зробити відносно можливості селективного та препаративного синтезу солей із аніонами структури Андерсона-Еванса, засновуючись на тому, що акцепторність багатоатомних спиртів, в нашому випадку – $C_2H_4(OH)_2$,

практично рівна з акцепторністю води, яка використовується, як основний, та поки що, єдиний літературно підтверджений розчинник, для якого описані методики синтезу солей з гетерополіоксовольфрамат-аніонами та, зокрема, сполук гексавольфрамонікелат(II)-аніонів. На основі цих припущень було обрано наступну систему досліджень стабілізаційних та фізико-хімічних властивостей $C_2H_4(OH)_2$ на підкислені водні розчини Na_2WO_4 :

- Проведення рН-потенціометричного титрування систем $WO_4^{2-} - H_2O - NaCl - C_2H_4(OH)_2$ з об'ємною часткою $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 10 \div 50$ об. %, $I(NaCl) = 0,1 \div 0,5$ моль/л, HCl з концентрацією 0,025 моль/л при температурі 25°C;
- Створення моделей рівноважних перетворень в розчинах, розрахунок концентраційних констант рівноваги реакцій утворення ПВА методом quasi-Newton, побудова діаграм розподілу ПВА в залежності від кислотності розчинів;
- Розрахунок термодинамічних характеристик реакцій утворення ПВА методом Пітцера в водно-етиленгліколевих розчинах;
- Синтез та структурна характеристика солей з катіонами s та d-металів відповідних форм ізо- та гетерополівольфрамат-аніонів, що адекватно описуються підібраними моделями комплексоутворення у системах $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O - C_2H_4(OH)_2$ для підтвердження правильності обраних моделей.

3.1 Моделювання термодинамічних процесів утворення ізополівольфрамат-аніонів у підкислених водно-етиленгліколевих розчинах ортовольфрамату натрію

В результаті проведеного рН-потенціометричного титрування для системи $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O - NaCl - C_2H_4(OH)_2$ були отримані залежності $pH = f(Z)$ (Рисунок 3.1), на яких спостерігається два стрибки рН при $Z = 1,30$ та $Z = 1,60$. Дані стрибки можуть свідчити про перебіг процесів поліконденсації з

утворенням, в першу чергу, в різному ступені ($n = 1 \div 3$) протонованих форм паравольфраматів-Б та декавольфрамат-аніонів.

Рисунок 3.1 – Експериментальні залежності $pH = f(Z)$ для системи $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O - NaCl - C_2H_4(OH)_2$ з вмістом органічної компоненти $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 10 \div 50$ об. % ($C(WO_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, іонна сила $I(NaCl) = 0,5$ моль/л).

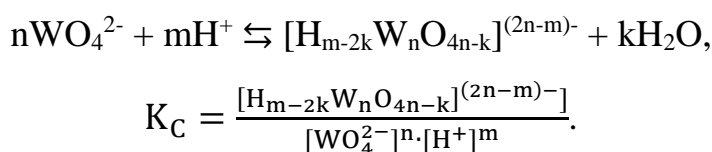
Отримані залежності $pH = f(Z)$ для розчинів з $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 10 \div 50$ об. % були покладені в основу побудови моделі рівноважних процесів, що протікають в водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчині. Для визначення області Z існування ПВА в водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчинах і характеристичності переходів між формами поліаніонів, на основі результатів титрування, було проведено математичне моделювання рівноваг з використанням програми CLINP 2.1 за методом quasi-Newton [59]. Побудова математичної моделі хімічних процесів в системі $WO_4^{2-} - H^+ - H_2O - NaCl - C_2H_4(OH)_2$ за допомогою програми CLINP 2.1 проводилася за стандартизованою методикою описаною в [60], та зводилася до послідовного пошуку такої моделі, яка у вигляді закону дії мас і рівняння матеріального балансу адекватно описала б експериментально отримані залежності $pH = f(Z)$. Для математичного відтворення моделі спочатку формували сукупність найбільш ймовірних реакцій утворення ПВА зі стандартного набору частинок. Далі проводили послідовну вибракочовну

оптимізацію моделі шляхом включення в її склад реакцій утворення тільки тих комплексів, які покращували статистичні характеристики моделі (χ^2 -критерій, критеріальна функція (CF), математичне очікування) в порівнянні з отриманими на попередніх етапах моделювання. При такому підході, у підсумку, отримували модель, що враховує всі найбільш статистично вагомі частинки. Одним з головних контролюючих параметрів при створенні моделі була критеріальна функція (CF), що є сумою квадратів відхилень між уточненими при моделюванні ($\text{pH}(\text{calc})$) і експериментальними ($\text{pH}(\text{exp})$) значеннями рН на всій кривій титрування:

$$F = \sum_{k=1}^n (\Delta \text{pH}_k)^2 = \sum_{k=1}^n (\text{pH}_k^{\text{calc}} - \text{pH}_k^{\text{(exp)}})^2,$$

де n - число експериментальних точок залежності $\text{pH} = f(Z)$, $k = 1, 2, \dots, n$.

У підсумку математичного моделювання, з довірчою ймовірністю 95% були розраховані значення логарифмів концентраційних констант рівноваги реакцій утворення ПВА, які становили хімічну модель:



Модель вважалася придатною, якщо уточнені і експериментальні значення рН не відрізнялися на $\pm 0,15$ од. рН в кожній точці титрування, виконувався глобальний критерій збіжності ($\chi^2_{\text{експ}} < \chi^2_{\text{теор}}$), та значення критеріальної функції було найбільш мінімальним з трьох попередньо отриманих.

Експериментальні залежності $\text{pH} = f(Z)$ для систем $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ з $\phi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 10 \div 50$ об. % та $I(\text{NaCl}) = 0,1 \div 0,5$ моль/л надійно описуються набором частинок, представленим в Таблицях 3.2 – 3.6 і є візуалізацією хімічної моделі рівноваг в даних системах:

Таблиця 3.2 – Значення логарифмів концентраційних констант рівноваги $\lg K_c$ реакцій утворення ПВА (з довірчою ймовірністю 95%) в системах з різним об'ємним вмістом етиленгліколю. В дужках позначені значення середньоквадратичних відхилень (S).

Таблиця 3.3 – Значення логарифмів концентраційних констант рівноваги $\lg K_c$ реакцій утворення ІПВА (з довірчою ймовірністю 95%) в системах з різним об'ємним вмістом етиленгліколю. В дужках позначені значення середньоквадратичних відхилень (S).

Таблиця 3.4 – Значення логарифмів концентраційних констант рівноваги $\lg K_c$ реакцій утворення ІПВА (з довірчою ймовірністю 95%) в системах з різним об'ємним вмістом етиленгліколю. В дужках позначені значення середньоквадратичних відхилень (S).

Таблиця 3.5 – Значення логарифмів концентраційних констант рівноваги $\lg K_c$ реакцій утворення ІПВА (з довірчою ймовірністю 95%) в системах з

різним об'ємним вмістом етиленгліколю. В дужках позначені значення середньоквадратичних відхилень (S).

Таблиця 3.6 – Значення логарифмів концентраційних констант рівноваги $\lg K_c$ реакцій утворення ПВА (з довірчою ймовірністю 95%) в системах з різним вмістом етиленгліколю. В дужках позначені значення середньоквадратичних відхилень (S).

Розраховані логарифми констант утворення іонних форм дозволили обчислити рівноважні концентрації ПВА та побудувати діаграми розподілу різних іонних форм. Аналіз діаграм розподілу проведено на прикладі системи з $I(\text{NaCl}) = 0,5$ моль/л. (Рисунок 3.2):

Рисунок 3.2 – Діаграми розподілу ПВА в системі $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ($\text{C}(\text{WO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, іонна сила $I(\text{NaCl}) = 0,5$ моль/л) при об'ємному вмісті $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$: 10 (I), 20 (II), 30 (III), 40 (IV), 50 (V) об. %: 1 – WO_4^{2-} ; 2 – $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$; 3 – $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$; 4 – $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$; 5 – $\text{HW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{9-}$; 6 – $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$; 7 – $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$; 8 – $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$; 9 – $\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{5-}$; 10 – $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$; 11 – $\text{HW}_{10}\text{O}_{32}^{3-}$; 12 – $\text{H}_2\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{2-}$; 13 – $\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32}^-$.

Аналізуючи діаграми залежності α , mol.% = $f(Z)$ та порівнюючи їх за принципом будови органічної компоненти, треба акцентувати увагу на цікавий факт, що на стабільність різних форм ПВА впливають не лише сольватаційні параметри і параметри донорності та акцепторності розчинників, а й параметр сумарної динамічної в'язкості середовища, що для багатоконпонентних систем може бути розрахованим за формулою [61]:

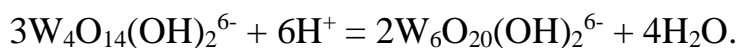
$$\eta(\Sigma) = \eta_1^\chi + \eta_2^{1-\chi},$$

де η – динамічна в'язкість чистого розчинника, або суміші розчинників, χ – мольна доля компонента у суміші.

Для перехресної оцінки впливу динамічної в'язкості на системи типу «вода-органічна компонента» та кількісної характеристики можливого впливу даного параметру на розчини, що в своєму складі містять WO_4^{2-} , було розраховано сумарні динамічні в'язкості для систем, що містять як органічний розчинник: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, DMFA, DMSO та власне $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. Результати розрахунків подано в Таблиці 3.7:

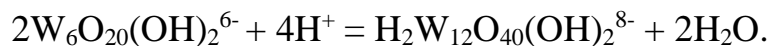
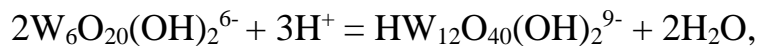
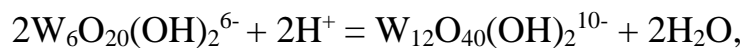
Таблиця 3.7 – Розраховані значення сумарних динамічних в'язкостей для бінарних систем вода-органічна компонента

Якщо порівняти розраховані дані у Таблиці 3.7 з діаграмами розподілу отриманими для етиленгліколю, можна побачити, що за рахунок зниження значення динамічної в'язкості відносно значень для $C_3H_5(OH)_3$, стабілізаційний ефект для аніонів $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ та $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ стає меншим і починає спостерігатися лише у більш високих значеннях об'ємного вмісту етиленгліколю у розчинах: $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 40 - 50$ об. %, тоді як для DMFA та DMSO ці ефекти зовсім відсутні – для них концентрація $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ майже не змінюється в широкому інтервалі Z і є, по суті, стаціонарною за кислотністю. Також потрібно звернути увагу на тісний взаємозв'язок між формами $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ та $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ в підкислених водно-поліолових розчинах вольфрамату натрію – у обох випадках використання багатоатомних спиртів, як стабілізуючих агентів, вміст форми $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ починає зростати лише у точці максимуму існування форми $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$, хоча при аналізі діаграм добре видно, що обидві форми з'являються з ортовольфрамат-аніону і на початковому етапі реакції з їх утворення не є конкуруючими між собою. Аналогічно до водно- $C_3H_5(OH)_3$ систем, механізми утворення даних аніонів складні та включають в себе два паралельних процеси:



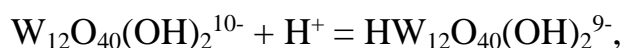
В зоні існування гепта- та паравольфраматів ($1,00 \leq Z \leq 1,50$) спостерігається картина в загальному вигляді схожа на поведінку ПВА в водно- $C_3H_5(OH)_3$ розчинах: єдиним процесом, що спостерігається є диспропорціонування аніонів типу $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ на різні форми $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ ($x = 0 \div 3$). Але тут треба акцентувати увагу на те, що у системах з $C_2H_4(OH)_2$ з'являється депротонована форма $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ і глибина реакції диспропорціонування $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ за рахунок її наявності не

дуже велика (у $C_3H_5(OH)_3$, наприклад, відразу могли утворюватися частинки $HW_{12}O_{40}(OH)_2^{9-}$, $H_2W_{12}O_{40}(OH)_2^{8-}$ та навіть $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$). Перехід $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ у форму $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ та у протоновані форми $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ відбувається за реакціями:

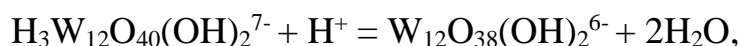
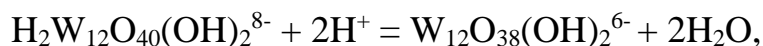


При аналізі даної зони можна відмітити, що кількість форми $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ яка утворюється у розчині мало змінюється в залежності від об'ємної частки розчинника у суміші (мольний відсоток її коливається на рівні ≤ 10 mol.%), та фактично є стаціонарною за Z , що у попередніх роботах не спостерігалось – в переважній більшості випадків стаціонарним виявлявся $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ -аніон.

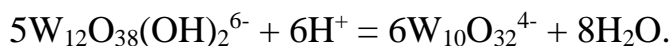
Відносне збільшення мольної частки форм $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ ($x = 1 \div 3$) у порівнянні з $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ свідчить про швидке насичення останнього протонами, причому найстабільнішою формою з високим значенням вмісту за мольною часткою є $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$:



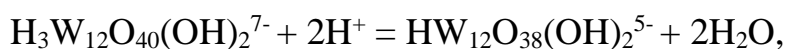
В зоні утворення мета-дека вольфраматів із збільшенням об'ємної частки органічного розчинника, спостерігається зменшення часу настання рівноваги між різними формами мета- та декавольфраматів, і відповідно, з'являється своєрідна «псевдоселективність формування» для аніонів. Так, наприклад, для систем з $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 30$ та 50 об. %. спостерігається відносне збільшення вмісту в розчинах форм $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$ та $HW_{10}O_{32}^{3-}$, що утворюються за реакціями переходів протонованих паравольфраматів:



У розчинах з $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 40$ об. %, згідно з діаграмою розподілення іонів, виявляється більш вигідним формування іону $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, кількість якого досягає 70%. Даний іон утворюється в системі з двох потоків:



Аналогічно з водно- $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, для систем з $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ спостерігається наявність в них високого вмісту аніону $\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{5-}$, що утворюється при низьких значеннях $\varphi = 10 - 20$ об. % з трипротонованої форми паравольфрамату-Б за рівнянням:



Останнє може вказувати на можливість формування в даній області гетерополіаніону зі структурою Кеггіна типу $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, що може бути привабливими для розробки методів синтезу такого типу сполук.

Відзначається, що у всьому інтервалі змін складу розчинника та іонних сил відбувається зростання значень $\lg K_c$, що спостерігалось для раніше вивчених систем. Це вказує на зниження схильності до дисоціації ізополіаніонів в менш полярному середовищі. На підставі проведеного аналізу діаграм розподілу були запропоновані схеми перетворень ізополівольфраматів в досліджуваних системах в залежності від Z і вмісту $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)$, при сталій іонній силі $I(\text{NaCl}) = 0,1 \div 0,5$ моль/л (Рисунок 3.3 – 3.6):

Рисунок 3.3 – Схема перетворень ПВА в водно- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ розчинах, при $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 10$ об. %.

Рисунок 3.4 – Схема перетворень ПВА в водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчинах, при $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 20$ об. %.

Рисунок 3.5 – Схема перетворень ПВА в водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчинах, при $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 30$ об. %.

Рисунок 3.6 – Схема перетворень ПВА в водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчинах, при $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 40 - 50$ об. %.

3.2 Розрахунок логарифмів термодинамічних констант методом Пітцера та термодинамічних характеристик реакцій утворення і переходів між формами ПВА

Отримані при обробці в програмі CLINP 2.1 логарифми концентраційних констант $\lg K_C$ залежать від концентрацій вихідних речовин і типу фонового електроліту, який вводиться для підтримання сталості іонної

сили або утворюється в результаті протікання реакції. Таким чином, $\lg K_c$ не можуть бути використані як довідниковий матеріал на відміну від логарифмів термодинамічних констант $\lg K^0$, що не залежать від концентрації і природи фонового електроліту. Для розрахунку значень $\lg K^0$ в даній роботі було використано метод Пітцера [62-64], що рекомендований IUPAC для такої процедури [65, 66]. Для її виконання була проведена інтерполяція залежностей $\lg K_c = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/л при різних концентраціях $\varphi(C_2H_4(OH)_2) = 10 \div 50$ об. %. Отримана залежність $\lg K$ для ПВА, що утворюються в різних за складом водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчинах, показана на прикладі даних для $H_3W_{12}O_{40}(OH)_2^{7-}$ на Рисунку 3.7:

Рисунок 3.7 – Розрахунок логарифмів термодинамічних констант реакцій утворення аніону $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$ при різному вмісті $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 0 \div 50$ об. %.

Для інших форм ПВА та інших сталих значеннях вмісту органічної компоненти, інтерполяція залежностей $\lg K_c = f(I)$ виконувалася за аналогічною методикою.

Аналізуючи отримані графічні залежності та порівнюючи їх із попередніми для DMFA, DMSO та гомологічного до досліджуваного $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ можна відстежити цікавий факт, що якщо для описання графіків в перших двох випадках було використане стандартне рівняння квадратичної залежності, виду: $y = \text{intercept} + B_1x + B_2x^2$, тоді як для гомологічного ряду багатоатомних спиртів дана залежність не виконується за статистичними критеріями ($R^2 \approx 0,351$) і носить більш складний характер, для описання якого треба користуватися рівнянням поліному четвертого ступеню: $y = \text{intercept} + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + B_4x^4$. На основі цього можна винести припущення про те, що вплив факторів розчинника та їх кореляція з членами рівняння Пітцера:

$$\lg K_c + \frac{\Delta z^2}{\ln 10} \left\{ f^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\text{NK}} \sum_{k=1}^{\text{NA}} m_j m_k \lambda'_{jk} \right\} = \lg K^0 + \frac{2}{\ln 10} B_1 \mu + \frac{4}{\alpha^2 \ln 10} * \\ * B_2 \{ (1 + \alpha \sqrt{\mu}) \exp(-\alpha \sqrt{\mu}) - 1 \},$$

B_1 та B_2 , що є мірами електростатичної та короткодійної взаємодії реагентів з іонами сольового фону, відповідно, не є лінійною, і, що вирішальний вклад у таку нелінійність вносить саме більша, у порівнянні з DMFA та DMSO, уповільненість процесів дисоціацій у підкислених водно-поліолових розчинах ортовольфраматів, яка виникає за рахунок більшої сумарної динамічної в'язкості середовища та утворення стабільніших контактних іонних пар.

Всі раніше отримані в даній роботі значення логарифмів концентраційних констант при різному вмісті $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 10 \div 50$ об. % в розчинах $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ при відповідних значеннях іонної сили I ($0,1 \div 0,5$, моль/л) були використані для розрахунку $\lg K^0$ реакцій

утворення ПВА. Значення $\lg K^0$ розраховані за методом Пітцера шляхом інтерполяції залежності $\lg K_c = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/л приведені в Таблиці 3.8 (в дужках вказані значення середньоквадратичних відхилень – S):

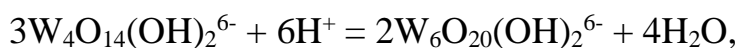
Таблиця 3.8 – Логарифми термодинамічних констант рівноваги $\lg K^0$ утворення ПВА в розчинах $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ - \text{NaCl} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ при різному вмісті $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

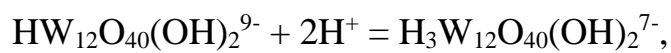
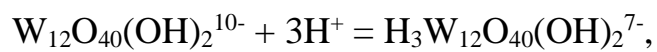
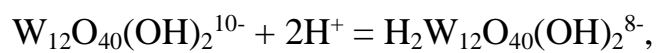
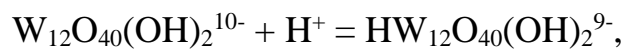
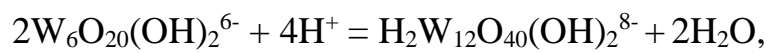
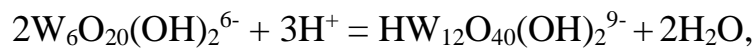
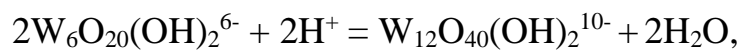
Наявність термодинамічних констант утворення дозволяє визначити величини стандартних енергій Гіббса за рівнянням $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K^0 = -2,303R \cdot T \cdot \lg K^0$, а далі енергій Гіббса взаємних переходів між аніонами в розчині. Використання величин ΔG^0 реакцій утворення ІПА дозволяє оцінити термодинамічну ймовірність між переходами різних форм ІПА, запропонованих при аналізі діаграм розподілу.

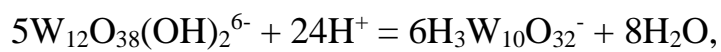
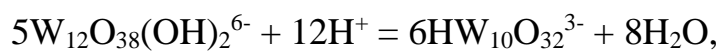
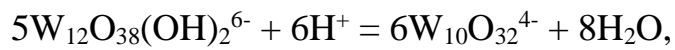
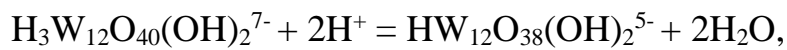
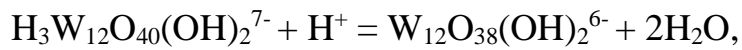
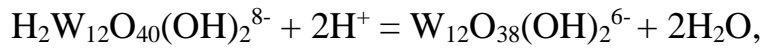
Значення ΔG^0 реакцій утворення ІПА при різних складах водно- $C_2H_4(OH)_2$ розчинника наведені в Таблиці 3.9 (числами зі знаком \pm вказані значення δ – середніх абсолютних похибок, при $t_{P, N} = (0,95; 0,05)$):

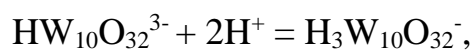
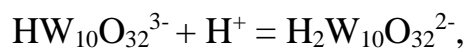
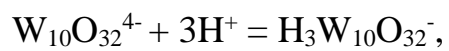
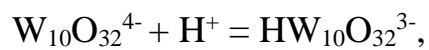
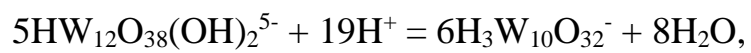
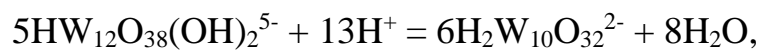
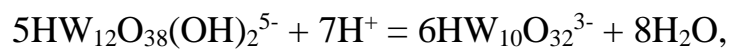
Таблиця 3.9 – Енергії Гіббса, ΔG^0 [КДж/моль], реакцій утворення ІПА з WO_4^{2-} і H^+ при різному вмісті $C_2H_4(OH)_2$ ф, об. %

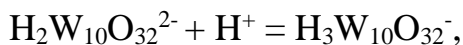
Отримані дані вільних енергій Гіббса дозволили обчислити ΔG^0 реакцій переходів між формами поліаніонів, в залежності від вмісту ф($C_2H_4(OH)_2$), об. %, що запропоновані на схемах переходів представлених вище для їх підтвердження:











Від'ємні значення стандартних енергій Гіббса для реакцій взаємоперетворення поліаніонів, наведених в схемах, підтверджують термодинамічну можливість їх перебігу.

3.3 Синтез поліоксовольфраматів з водно- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ розчинів

Під час аналізу й порівняння діаграм розподілу поліоксовольфрамат-аніонів для ряду багатоатомних спиртів можна запропонувати дуже привабливий напрямок досліджень, заснований на тому, що для області $0,5 < Z < 1,17$ спостерігається аномальний ріст часток мольних відсотків для аніонів типу $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}$ та $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, що раніше не спостерігалось для відомих підкислених водних і водно-органічних розчинів поліоксовольфраматів. Такі частинки активно використовуються в побудові моделей комплексоутворення у підкислених розчинах ортовольфрамату, але наразі методик виділення їх у складі солей у літературі не описано, що може бути пов'язано з їх стаціонарністю в розчині та швидким утворенням і трансформацією в інші ПВА. Їх існування в розчинах було підтверджено тільки за допомогою методів комп'ютерного моделювання та обрахування величини ΔG_f^0 з експериментально отриманих величин енергій Гіббса утворення зв'язків для структурних фрагментів ізополіаніонів. Також додаткова інформація про дану зону кислотності може суттєво розширити можливості синтезу сполук з аніоном $[\text{Me}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ – великий обсяг мольної частки модельного аніону $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ може вказувати на утворення аніону зі структурою Андерсона, який за будовою подібний до гексавольфрамат-аніону.

З урахуванням вже перерахованих недоліків роботи по виділенню цільових продуктів синтезу з водно- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ розчинів та позитивними результатами стабілізаційної дії етиленгліколю у співвідношенні $\phi(\text{H}_2\text{O}) : \phi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 60 : 40$ об. % на вищевказані поліоксовольфрамат-аніони, одержаними як підсумок проведеного математичного моделювання, діаграми розподілу іонних форм α , mol.% = $f(Z)$ було взято за основу для виділення з розчинів $\text{MeCl}_2 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ солей ізополі- та гетерополівольфраматів із двозарядними катіонами металів Ni^{2+} , Mn^{2+} .

3.3.1 Фазоутворення в системі $\text{Mn}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ за $Z = 1,00$

Осадження солі з катіоном Mn^{2+} було проведено за контролю рН по методиці, яка описана в Розділі 2.3. Після додавання розчину катіону Mn^{2+} до підкисленого ($Z = 1,00$) водно- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ розчину з $\phi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 40$ об. % миттєво осад не утворюється, що свідчить про наявність індукційного періоду утворення зародків кристалів. Для одержання кінцевого продукту взаємодії розчин доводилося залишати для відстоювання та повільного осадження за кімнатної температури, і лише через 130 днів у системі спостерігається утворення голчастоподібного осаду у вигляді порошку світло-жовтого кольору. Отриманий продукт взаємодії відділяли від маточного розчину за допомогою фільтрування через фільтр типу «синя стрічка» і проводили елементний аналіз на вміст основних компонентів. Елементний склад отриманої фази, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 4,96$, $\text{MnO} - 5,54$, $\text{WO}_3 - 76,41$, $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 - 13,09$ вказує на утворення комплексної солі сольватованого мангану поліоксовольфрамату, для якого була запропонована наступна брутто-формула, складу $1,50\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,50\text{MnO} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot n(\text{solvent}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, яка може відповідати

молекулярній

формулі

$\text{Na}_3\text{Mn}_{0,5}[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Після відділення першої порції осаду розчин залишили ще на 130 днів відстоюватися за кімнатної температури. Через вказаний час в системі знову спостерігається випадіння продукту реакції, але у вигляді дрібних прозорих кристалів із жовтуватим відтінком. Елементний склад отриманої фази, мас. %: Na_2O – 8,87, WO_3 – 79,61, $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ – 11,52 свідчить про утворення сольватованого натрію поліоксовольфрамату, для якого була запропонована наступна брутто-формула, складу $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n(\text{solvent}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, яка може відповідати молекулярній формулі $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Для ідентифікації та уточнення будови аніонів у складі синтезованих солей було використано ІЧ-спектроскопічний аналіз (для голчастоподібного осаду) та РСА (для кристалічної фази). Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрі (Рисунок 3.8) вказують на можливе утворення комплексної солі сольватованого мангану паравольфрамату з брутто-формулою $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MnO} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n(\text{solvent}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, однак подальші дослідження цієї солі дозволили більш точно встановити її безпосередню будову.

Рисунок 3.8 – FT-IR-спектр соли мангану, синтезованої при $Z = 1,00$ з молекулярною формулою $\text{Na}_3\text{Mn}_{0,5}[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

3.3.1.1 Математичне моделювання уточнених ІЧ-спектрів ізополівольфрамат-аніонів у програмі Gaussian

На сьогоднішній момент синтетичні пошуки та наступна детермінація структури солей, що містять в своєму складі ПВА, стикаються напряду з проблемою того, що далеко не завжди, внаслідок синтетичних операцій, утворюється продукт кристалічної будови, структуру якого можна безпосередньо детермінувати за допомогою РСА. Найчастіше за все, а у водно-органічних середовищах – в переважній більшості, продуктом синтезу є або аморфна – у вигляді порошку, або дрібнокристалічна фаза, розміри та стійкість якої не відповідають вимогам до проведення РСА. Для визначення типу будови аніонів у складі таких сполук стандартно використовують метод ІЧ-спектроскопії, де за областями «відбитків пальців»: $400 - 1200 \text{ см}^{-1}$ (область валентних та деформаційних коливань у каркасі W-O), $1200 - 2000 \text{ см}^{-1}$ та $2000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ (область характеристичних коливань, та власне – визначення наявності і типу сольватної оболонки солі), можна робити висновки про базову будову превалюючої фази. Однак, безпосередня детермінація структурного типу аніону таким методом має декілька недоліків. По-перше, визначення положення максимумів смуг поглинання в експериментальному спектрі визначається, фактично, за своєрідним «атласом спектрів», в якому наявні спектри солей ПВА зняті здебільшого зі зразків, синтезованих у водній фазі – де не має накладання або деформації піків від коливань каркасу W-O за рахунок наявності в зоні $400 - 1200 \text{ см}^{-1}$ будь-яких інших піків, окрім цільових. По-друге, під час реєстрації ІЧ-спектрів на різних спектрометрах, навіть для двох нівельовано однакових проб з одного зразку, часто спостерігається картина, коли смуги поглинання в оброблених ІЧ-спектрах мають суттєвий зсув відносно одна-одної під час порівняння спектрів. Особливо така картина спостерігається для спектрів солей ізополіаніонів, що містять у складі своєї сольватної частини великий відсоток органічної компоненти, а при різному типі координації її до катіону та (або) аніону, може спостерігатися навіть

явище розщеплення типових смуг поглинання від функціональних груп органічного розчинника та їх зсув.

Приймаючи до уваги вищевикладене, та керуючись методиками, що були описані в роботах, які розглянуто у Розділі 1.2, для більш точного описання спектру та детермінації структури аніону у складі солі з брутто-формулою $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MnO} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n(\text{solvent}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, яка описана в п.п. 3.3.1, запропоновано розрахувати групу ідеалізованих ІЧ-спектрів для аніонів $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$ та $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ в програмі Gaussian(R) 09 використовуючи метод Теорії функціоналу щільності (DFT) та розрахунковий базис LanL2DZ, що призначений для обрахування складних комплексних сполук d- та f-металів. Результати таких розрахунків подано на рис. 3.9 – 3.10.

Рисунок 3.9 – Розрахований у програмі Gaussian ІЧ-спектр для аніону $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$.

Рисунок 3.10 – Розрахований у програмі Gaussian ІЧ-спектр для аніону $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$.

Наступним кроком для уточнення будови аніону був етап співвіднесення спектрів, шляхом накладання на експериментально отримані розрахованих за DFT-методом та ІЧ-спектру чистого розчинника (рис. 3.11). Аналізуючи експериментальний ІЧ-спектр солі брутто-формули $3Na_2O \cdot 3MnO \cdot 12WO_3 \cdot n(solvent) \cdot mH_2O$ (рис. 3.8) і порівнюючи, навіть, наочно з DFT-ІЧ-спектром для аніону $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, можна бачити суттєву різницю між ними, тому надалі гіпотезу про утворення в складі солі аніону із структурою паравольфрамату-Б було відкинуто, і надалі пошук кореляцій проводився лише за структурою $[X(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$. Співвідносячи довжини хвиль та форму окремих піків та (або) їх ансамблей між експериментальним та розрахунковим спектрами, можна запропонувати, що у структурі синтезованої солі брутто-формули $3Na_2O \cdot 3MnO \cdot 12WO_3 \cdot n(solvent) \cdot mH_2O$ міститься саме гетерополіаніон типу Андерсона, $[Mn(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$. Наявність у сольватній оболонці солі органічного розчинника підтверджується характеристичними коливаннями в області $1200 - 4000\text{ см}^{-1}$, притаманними $C_2H_4(OH)_2$. В області $1250 - 1750\text{ см}^{-1}$ на експериментальному ІЧ-спектрі також можна зафіксувати, що в молекулі солі існують декілька типів координації $C_2H_4(OH)_2$ в сполуці, про що свідчать піки за 1451 та 1619 см^{-1} .

Рисунок 3.11 – ІЧ-спектр солі $\text{Na}_3\text{Mn}_{0,5}[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, синтезованої за $Z = 1,00$. Зеленим позначено розрахований DFT-ІЧ-спектр для аніону $[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$. Червоним позначений ІЧ-спектр чистого $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ для підтвердження наявності його у складі синтезованої солі.

3.3.1.2 Рентгеноструктурний аналіз $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Для проведення РСА солі, був вибраний її прозорий монокристал призматичної форми з розмірами $0,19 \times 0,11 \times 0,06$ мм. Основні кристалографічні дані: $\text{C}_6\text{H}_{40}\text{Na}_{10}\text{O}_{59}\text{W}_{12}$, $M_r = 3492,43$, триклінний, пр. гр. Р – 1, $a = 10,5537(6)$ Å, $b = 12,1559(7)$ Å, $c = 12,7452(7)$ Å, $\alpha = 74,006(4)^\circ$, $\beta = 73,943(4)^\circ$, $\gamma = 68,160(4)^\circ$, $V = 1430,93(15)$ Å³ при $T = 173$ К, $Z = 1$, $d = 4,053$ г/см³, $F_{000} = 1546$, $\mu = 24,206$ мм⁻¹, $-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 16$, 5946 незалежних відбиттів ($R_{\text{int}} = 0,1160$), з них 4155 спостерігаються з $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$; кінцеві показники недостовірності за відбиттями, що спостерігаються $R_F = 0,0910$, $wR^2 = 0,1464$ ($R_F = 0,0570$, $wR^2 = 0,1282$ за всіма незалежними відбиттями), $S = 0,977$. На Рис. 3.12 показана будова основної структурної одиниці $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Атоми Гідрогену в структурі ОН-груп аніону локалізувати не вдалося. У результаті розшифровки структури було встановлено, що аніон у даній структурі є центросиметричним. Координати атомів і основні геометричні характеристики структури наведені у табл. А.1 – А.2 Додатку А.

Рисунок 3.12 – Будова основної структурної одиниці для $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Червоним кольором позначені атоми O, сірим – позначено атоми W, жовтим – атоми Na, коричневим – атоми C, білим – атоми H. Атоми, що мають подвійне забарвлення знаходяться у міжплощинних відстанях.

Для структури $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ можна відмітити не типову катіонну підгратку для натрію – в ній одночасно присутні поліедри трьох типів будови: октаедри NaO_6 (октаедрична), одношарпкові тригональні призми NaO_7 , двошарпкові тригональні призми NaO_8 , причому одне з ребер поліедрів NaO_7 представлене атомами Оксигену OH-груп молекули $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. Даний тип координації розчинника для сполук ізополівольфраматів в літературі не описаний та, фактично, зустрічається вперше. Також потрібно відмітити досить незвичний тип упаковки катіонних поліедрів до структури аніону: двошарпкові тригональні призми NaO_8 фактично не мають спільних вершин, ребер або граней з іншими типами координаційних поліедрів натрію, а поліедри NaO_6 та NaO_7 утворюють дзеркальну тріаду, що має центром симетрії площину та поворотну вісь симетрії типу C_2 , яка розсікає молекулу навпіл по середині аніону (Рис. 3.13):

b

Рисунок 3.13 – Шари координаційних поліедрів у структурі $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, а – загальний вигляд, б – детермінована структура за типами поліедрів NaO_n (кольорами позначено NaO_6 – жовтий, NaO_7 – зелений, NaO_8 – блакитний).

Отже, у випадку системи $\text{Mn}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ визначено умови утворення та підтверджено будову нового гексавольфрамоманганату(II)

з аніоном зі структурою Андерсона $\text{Na}_3\text{Mn}_{0,5}[\text{Mn}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ та нового натрію паравольфрамату-Б $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що на катіонний склад манганвмісних осадів, одержуваних із підкислених до $Z = 1,00$ водно- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ розчинів натрію ортовольфрамату, впливає час досягнення рівноваги та швидкість осадження відповідних ізополісполук. Проведено пряме рентгеноструктурне дослідження солі $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, яка є першою відомою на даний час сіллю з аніоном паравольфрамату-Б та трьома різними поліедами NaO_n ($n = 6, 7, 8$) у катіонній підгратці.

3.3.2 Фазоутворення в системі $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ за $Z = 1,00$

Розвиваючи тематику синтезу і дослідження властивостей ПОМ на основі каркасу $\text{W}(\text{VI})$ або його похідних, треба відмітити одну з достатньо нових науково-дослідних тематик у цій області, а саме функціоналізацію каркасу аніонів ізополі- та гетерополіоксовольфраматів органічними лігандами, які, як правило, мають структуру багатоатомних спиртів із заміщеними атомами гідрогену у С-скелеті на NH_2 -групу, C_2H_5 - та CH_2OH -групи. Даний тип функціоналізації може відбуватися як у момент утворення структури поліаніону – так звана «пре-функціоналізація», так і після – «пост-функціоналізація». Такі гібридні матеріали продемонстрували цікаві властивості, включаючи фотокаталітичні та фотохромні, а також цікаву поведінку безпосередньо під час самозбирання, що може бути використано в електрохімічному накопиченні енергії.

Аналізуючи методику функціоналізації таких сполук на прикладі Cr -вмісної солі з аніоном зі структурою Андерсона, можна побачити, що багатоатомний спирт закріплюється або з однієї сторони – тип функціоналізації A-side, так і з обох сторін – A-B-side, центрального октаедру

$\text{Cr}(\text{OH})_6$. При чому, слід звернути увагу, що три OH -групи багатоатомного спирту замінюють собою еквівалентні гідроксили в структурі аніону $[\text{Cr}(\text{OH})_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$.

Резюмуючи запропоновану методику синтезу таких сполук, можна запропонувати аналогічну методику функціоналізації аніону зі структурою Андерсона, $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, у середовищі «вода-етиленгліколь» засновуючись на тому, що структура молекули $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ може дозволити замістити собою всі шість OH -груп октаедру $\text{Ni}(\text{OH})_6$: або попарно (Рисунок 3.14, а), або уособлено (Рисунок 3.14, b):

а

b

Рисунок 3.14 – Можливі типи координації молекули $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ до октаедру $\text{Ni}(\text{OH})_6$ в структурі $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$.

Методика синтезу модифікованої $\text{Ni}(\text{II})$ -вмісної солі була обрана наступна: до підкисленого ($Z = 1,00$) водного розчину Na_2WO_4 було спочатку прилито надлишок $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ у об'ємному співвідношенні $\phi(\text{H}_2\text{O}) : \phi(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 2 : 3$, потім по краплям введено розчин NiCl_2 у співвідношенні $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{WO}_4^{2-}) = 1 : 6$. Після приливання останніх крапель ніколу(II) хлориду осад миттєво не утворюється, що свідчить про рівноважний

стан досліджуваної системи. Для утворення осаду розчин було залишено за кімнатної температури на 144 доби. Після закінчення цього терміну у системі утворюється кристалічний блакитний осад, що за кольором та формою, згідно з літературними даними [42], може відповідати сполуці, до складу якої входить аніон будови $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$. Елементний склад отриманого осаду, мас. %: Na_2O – 6,61, NiO – 4,19, WO_3 – 71,15, $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ – 18,05. Розшифровка аналізу вказує на те, що осадом є комплексна сіль сольватованого ніколу полівольфрамату для якої була запропонована наступна брутто-формула, складу $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NiO} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot n(\text{solvent}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$, яка, скоріше за все, відповідає молекулярній формулі $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Оскільки в результаті процесів фазоутворення було отримано осад у вигляді монокристалів, то повну ідентифікацію структури продукту було виконано з використанням РСА. Для проведення РСА був вибраний монокристал солі призматичної форми. Основні кристалографічні дані: $\text{C}_4\text{H}_{30}\text{Na}_4\text{NiO}_{34}\text{W}_6$, $M_r = 1876,05$, трикліний, пр. гр. $P - 1$, $a = 7,1824(2) \text{ \AA}$, $b = 11,1560(3) \text{ \AA}$, $c = 12,0744(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 111,123(1)^\circ$, $\beta = 98,981(1)^\circ$, $\gamma = 107,163(1)^\circ$, $V = 824,1(0) \text{ \AA}^3$ при $T = 296 \text{ K}$, $Z = 1$, $d = 3,780 \text{ г/см}^3$, $F_{000} = 842$, $\mu = 21,58 \text{ мм}^{-1}$, $-9 \leq h \leq 9$, $-12 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 13$, 3467 незалежних відображень ($R_{\text{int}} = 0,0457$), з них 3202 спостерігаються з $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$; кінцеві показники недостовірності за відбиттями, що спостерігаються $R_F = 0,0344$, $wR^2 = 0,0771$ ($R_F = 0,0312$, $wR^2 = 0,0753$ за всіма незалежними відбиттями), $S = 1,005$. На Рисунку 3.15 показана будова основної структурної одиниці $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Наведена структура вирішена прямим методом та уточнена в анізотропному наближенні. Атоми водню знайдені в резонансному синтезі та уточнено в ізотропному наближенні з накладанням геометричних обмежень. Координати атомів і основні геометричні характеристики структури наведені у Табл. Б.1 – Б.2 додатку Б.

Рисунок 3.15 – Будова основної структурної одиниці для $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Червоним кольором позначені атоми О, сірим – позначено атоми W, зеленим – атом Ni, жовтим – атоми Na, коричневим – атоми С, білим – атоми Н.

Структура сполуки $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за типологією будови координаційних поліедрів атомів Na дуже схожа на сіль сольватованого натрію паравольфрамату-Б, що описана вище: спостерігається симетричне розташування, відносно осі повороту типу C_2 та січної площини, що перерізає молекулу навпіл через багатогранник NiO_6 , поліедрів NaO_6 та NaO_7 у вигляді октаедра та одношاپкової тригональної призми відповідно. Причому, як і у сполуці $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2\cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, для поліедрів типу NaO_7 спостерігається включення до координаційної сфери обох ОН-груп молекули етиленгліколю й утворення з них одного з суцільних ребер поліедру (Рис. 3.16):

а

б

Рисунок 3.16 – Поліедричне зображення структури $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а – загальний вигляд, б – детермінована структура за типами поліедрів NaO_n (кольорами позначено NaO_6 – жовтий, NaO_7 – зелений).

Для підтвердження однофазності виділеного зразку солі та відсутності інших домішкових сполук, зокрема, сполук із аніоном паравольфрамату-Б та гексавольфрамату $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ було виконано РФА порошку солі $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.17).

Отримані рентгенограми помітно розрізняються, що свідчить про зміну складу зразка під час тривалого зберігання на повітрі. Порівняння отриманих рентгенограм із теоретичною рентгенограмою, обчисленою за результатами РСА (рис. 3.18), показує, що рентгенограма вихідного порошку не відповідає монокристалній структурі. Таке явище часто спостерігається для вольфраматів, які містять велику кількість кристалізаційної води, і пов'язане з втратою останньої під час розтирання кристалічного зразка до

порошкоподібного стану і подальшого зберігання на повітрі. Підсумовуючи, можна зробити висновок, що досліджений зразок містить вихідну фазу, яка відповідає монокристалній структурі, і продукт(и) вивітрювання кристалогідрату на повітрі, причому співвідношення цих фаз змінюється у часі.

Рисунок 3.17 – Порошкові рентгенограми вихідного зразка та витриманого протягом 5 та 10 діб.

Рисунок 3.18 – Порівняння рентгенограм з теоретично обчисленою рентгенограмою.

ВИСНОВКИ

1. За експериментальними залежностями $pH = f(Z)$ для розчинів $WO_4^{2-} - H_2O - H^+ - NaCl - C_2H_4(OH)_2$ ($t = 25,0^\circ C$) підібрано модель комплексоутворення, яка включає реакції утворення ізополівольфрамат-аніонів $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$, $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ ($x = 1 \div 3$), $H_xW_{12}O_{38}(OH)_2^{(6-x)-}$ ($x = 0 - 1$), $H_xW_{10}O_{32}^{(4-x)-}$ ($x = 0 \div 3$).
2. За допомогою програми CLINP 2.1 розраховано логарифми концентраційних констант рівноваги утворення ізополіаніонів та побудовано діаграми розподілу ПВА в інтервалі $Z = 0,00 \div 2,50$, які можуть бути використані для розробки раціональних умов синтезу кристалічних солей.
3. Показано, що термодинамічна стаціонарність аніонів $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$ та $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ зберігається порівняно з гомологічним розчинником $C_3H_5(OH)_3$, але лише за значного об'ємного вмісту органічної компоненти $\varphi > 30$ об. %.
4. Методом Пітцера розраховано логарифми термодинамічних констант і розраховано стандартні енергії Гіббса реакцій утворення ПВА з WO_4^{2-} і H^+ за різного складу розчину вода:етиленгліколь.
5. За допомогою теорії функціоналу щільності (DFT) проведено моделювання ІЧ-спектрів поліоксовольфрамат-аніонів і встановлено наявність аніону зі структурою Андерсона у складі $Na_3Mn_{0,5}[Mn(OH)_6W_6O_{18}] \cdot nC_2H_4(OH)_2 \cdot mH_2O$.
6. Синтезовано та методами елементного, рентгеноструктурного і рентгенофазового аналізів охарактеризовано будову не описаних в літературі солей $[Na(C_2H_4(OH)_2)]_2Na_8W_{12}O_{40}(OH)_2 \cdot C_2H_4(OH)_2 \cdot 11H_2O$ та $[Na(C_2H_4(OH)_2)]_2Na_2[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ із молекулою етиленгліколі, координованої до атома Натрію в катіонній підгратці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Gumerova, N. I., & Rompel, A. (2020). Polyoxometalates in solution: speciation under spotlight. *Chemi. Soc. Rev.*, 49, 7568-7601. doi:10.1039/d0cs00392a.
2. Gumerova, N. I., & Rompel, A. (2018). Synthesis, structure and applications of electron-rich polyoxometalates. *Nat. Rev. Chem.*, 2, 0112. doi:10.1038/s41570-018-0112.
3. Taghizadeh, M., Mehrvarz, E. & Taghipour, A. (2020). Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review. *Rev. Chem. Eng.*, 36(7), 831-858. doi:10.1515/revce-2018-0058.
4. Bijelic, A., Aureliano, M., & Rompel, A. (2019). Polyoxometalates as Potential Next-Generation Metallodrugs in the Combat Against Cancer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 2980-2999. doi:10.1002/anie.201803868.
5. Zhang, M., Wei, Y., Li R., Zhu, W., Li, H., Zhang, Q., ...Li, H. (2017). Magnetic POM-based mesoporous silica for fast oxidation of aromatic sulfur compounds. *Fuel*, 209, 545-551. doi:10.1016/j.fuel.2017.08.001.
6. Veríssimo, Marta I. S., Evtuguin, Dmitry V., & Gomes, M. Teresa S. R. (2022). Polyoxometalate Functionalized Sensors: A Review. *Front. Chem.*, 08, 2296-2646. doi: 10.3389/fchem.2022.840657.
7. Wang, S.-S., & Yang, G.-Y. (2015). Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. *Chem. Rev.*, 115, 4893-4962. doi:10.1021/cr500390v.
8. Tao, M., Li, Y., Li, Y., Zhang, X., Geletii, V. Y., Wang, X. & Hill, C. L. (2020). Heterogenization of polyoxometalates as solid catalysts in aerobic oxidation of glycerol. *Catal. Sci. Technol.*, 10, 3771-3781. doi: 10.1039/D0CY00403K.
9. Bijelic, A., & Rompel, A. (2017). Ten good reasons for the use of the tellurium-centered Anderson-Evans polyoxotungstate in protein crystallography. *Acc. Chem. Res.*, 50, 1441-1448. doi:10.1021/acs.accounts.7b00109.

10. Molitor, C., Bijelic, A., & Rompel, A. (2017). The potential of hexatungstotellurate(VI) to induce a significant entropic gain during protein crystallization. *IUCrJ*, 4, 734-740. doi:10.1107/S2052252517012349.
11. Bijelic, A., & Rompel, A. (2018) Polyoxometalates: more than a phasing tool in protein crystallography. *ChemTexts.*, 4(3), 10. doi:10.1007/s40828-018-0064-1.
12. Bijelic, A., Aureliano, M., & Rompel, A. (2018). The antibacterial activity of polyoxometalates: structures, antibiotic effects and future perspectives. *Chem. Commun.*, 54, 1153-1169. doi:10.1039/C7CC07549A.
13. Wang, Y., & Weinstock, I. A. (2012). Polyoxometalate-decorated nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7479-7496. doi:10.1039/C2CS35126A.
14. Liu, Q., & Wang, X. (2020). Polyoxometalate Clusters: Sub-nanometer Building Blocks for Construction of Advanced Materials. *Matter* 2, 816-841. doi:10.1016/j.matt.2020.01.020.
15. Arefian, M., Mirzaei, M., Eshtiagh-hosseini, H., & Frontera, A. (2017). A Survey of the Different Roles of Polyoxometalates in Their Interaction with Amino Acids, Peptides and Proteins. *Dalton Trans.*, 46, 6812-6829. doi:10.1039/c7dt00894e.
16. Aureliano, M., Gumerova, N. I., Sciortino, G., Garribba, E., Rompel, A., & Crans, D. C. (2021). Polyoxovanadates with Emerging Biomedical Activities. *Coord. Chem. Rev.*, 447, 214143. doi:10.1016/j.ccr.2021.214143.
17. Guedes, G., Wang, S., Santos, H. A., & Sousa, F. L. (2020). Polyoxometalate Composites in Cancer Therapy and Diagnostics. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020(22), 2121-2132. doi:10.1002/ejic.202000066.
18. Bijelic, A., & Rompel, A. (2015). The use of polyoxometalates in protein crystallography — an attempt to widen a well-known bottleneck. *Coord. Chem. Rev.* 299, 22-38. doi:10.1016/j.ccr.2015.03.018.
19. Ross, N., Nqakala, N., Willenberg, S., Sifuba, S., & Iwuoha E. (2019). Electrochemical Properties of Polyoxometalate (H₃PMo₁₂O₄₀)-Functionalized Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄). *Electrocatalysis*, 10, 392-398. doi:10.1007/s12678-019-00523-8.

20. Ueda, T. (2018). Electrochemistry of Polyoxometalates: From Fundamental Aspects to Applications. *ChemElectroChem.*, 5(6), 823-838. doi:10.1002/celec.201701170.
21. Kemmegne-Mbouguen, J. C., Floquet, S., Zang, D., Bonnefont, A., Ruhlmann, L., Simonnet-Jégat, C., ...Cadot, E. (2018). Electrochemical properties of the $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{M}_2\text{O}_2\text{E}_2)]^{6-}$ polyoxometalate series (M = Mo(v) or W(v); E = S or O). *New J. Chem.*, 43, 1146-1155. doi:10.1039/C8NJ04451A.
22. Kemmegne-Mbouguen, J. C., Floquet, S., & Cadot, E. (2021). Electrochemical properties of the $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{M}_2\text{O}_2\text{E}_2)]^{6-}$ Polyoxometalates series (M = Mo(V) or W(V); E = S or O) in aqueous medium: application to the electroanalysis of iodates. *Comptes Rendus. Chimie*, 24(1), 91-101. doi:10.5802/crchim.57.
23. Centellas, M. S., Piot, M., Salles, R., Proust, A., Tortech, L., Brouri, D., ...Izzet, G. (2020). Exploring the self-assembly of dumbbell-shaped polyoxometalate hybrids, from molecular building units to nanostructured soft materials. *Chem. Sci.*, 11, 11072-11080. doi:10.1039/D0SC03243C.
24. Baldoví, J. J., Duan, Y., Bustos, C., Cardona-Serra, S., Gouzerh, P., Villanneau, R., ...Coronado, E. (2016). Single ion magnets based on lanthanoid polyoxomolybdate complexes. *Dalton Trans.*, 45, 16653-16660. doi:10.1039/C6DT02258H.
25. Ullah, A., Baldoví, J. J., Gaita-Ariño, A., & Coronado, E. (2021). Insights on the coupling between vibronically active molecular vibrations and lattice phonons in molecular nanomagnets. *Dalton Trans.*, 50, 11071-11076. doi:10.1039/D1DT01832A.
26. Усачев О. М., Рысич А. В., Величко М.П., Розанцев Г.М., Радио С.В.. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-глицериновой среде. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2019. Т. 2 (123). С. 47-54.
27. Fan, L., Cao, J., & Hu, C. (2015). What can electrospray mass spectrometry of paratungstates in an equilibrating mixture tell us? *RSC Adv.*, 5, 83377-83382. doi: 10.1039/c5ra18059g.

28. Bagherjeri, F. A., Vonci, M., Nagul, E. A., Ritchie, C., Gable, R., Taylor, M., ...Boskovic, C. (2016). Mixed-metal hybrid polyoxometalates with amino acid ligands: electronic versatility and solution properties. *Inorg. Chem.*, 55, 12329-12347. doi:10.1021/ACS.INORGCHEM.6B02218.
29. Boulmier, A., Antoine Vacher, A., Zang, D., Yang, Sh., Saad, A. (2018). Anderson-Type Polyoxometalates Functionalized by Tetrathiafulvalene Groups Synthesis, Electrochemical Studies, and NLO Properties. *Inorganic Chemistry, American Chemical Society*, 57(7), 3742-3752. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b02976f.
30. Wang, F., Lang, Zh., Yan, L., Stroppa, A., Poblet, M. J., & de Graaf, C. (2021). Density functional theory study of single-molecule ferroelectricity in Preyssler-type polyoxometalates. *APL Materials*, 9(2), 021109. doi:10.1063/5.0035778.
31. Courcot, B., & Bridgeman, A. (2009). Structural and Vibrational Study of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ and $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. *J. Phys. Chem. A*, 113(39), 10540-10548. doi:10.1021/jp9063438.
32. Davantes, A., Costa, D., & Lefevre, G. (2015). Infrared Study of (Poly)Tungstate Ions in Solution and Sorbed into Layered Double Hydroxides: Vibrational Calculations and In Situ Analysis. *J. Phys. Chem. C*, 119(22), 12356-12364. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01578.
33. Marianski, M., Seo, J., Mucha, E., Thomas, D., Jung, S., Schlögl, R., ...von Helden, G. (2019). Structural Characterization of Molybdenum Oxide Nanoclusters Using Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry and Infrared Action Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(13), 7845-7853. doi:10.1021/acs.jpcc.8b06985.
34. Avila, P., Ripplinger, T., Kemper, D., Domine, J., & Jordan, C. (2019). Features of Vibrational and Electronic Structures of Decavanadate Revealed by Resonance Raman Spectroscopy and Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(20), 6032-6037. doi:10.1021/acs.jpclett.9b02362.

35. Ge, W., Wang, X., Zhang, L., Du, L., Zhou, Y., & Wang, J. (2016). Fully-occupied Keggin type polyoxometalate as solid base for catalyzing CO₂ cycloaddition and Knoevenagel condensation. *Catal. Sci. Technol.*, 6, 460-467.
36. Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., Albini, A., & Bagnoli, A. (2011). Predicting the UV Spectrum of Polyoxometalates by TD-DFT. *Journal of Computational Chemistry*, 32(14), 2983-2987. doi:10.1002/jcc.21879.
37. Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., Albini, A., & Bagnoli, A. (2013). Electronic and EPR spectra of the species involved in [W₁₀O₃₂]⁴⁻ photocatalysis. A relativistic DFT investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(8), 2890-2896. doi:10.1039/C2CP43950F.
38. Yang, P., Zhao, W., Shkurenko, A., Belmabkhout, Y., Eddaoudi, M., Dong, X., ...Khashab, N. (2019). Polyoxometalate-Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks: From Tunable Structure to Customized Storage Functionality. *J Am Chem Soc.*, 141(5), 1847-1851. doi:10.1021/jacs.8b11998.
39. Cherevan, A., Nandan, S., Roger, I., Liu, R., Streb, C., Eder, D. (2020). Polyoxometalates on Functional Substrates: Concepts, Synergies, and Future Perspectives. *Adv Sci (Weinh.)*, 7(8), 1903511. doi:10.1002/advs.201903511.
40. Cameron, M., Guillemot, G., Galambos, T., Amin, S., Hampson, E., Mall Haidaraly, K., ...Izzet, G. (2022). Supramolecular assemblies of organo-functionalised hybrid polyoxometalates: from functional building blocks to hierarchical nanomaterials. *Chem Soc Rev.*, 51(1), 293-328. doi:10.1039/d1cs00832c.
41. Blazevic, A., Al-Sayed, E., Roller, A., Giester, G., & Rompel, A. (2015). Tris-Functionalized Hybrid Anderson Polyoxometalates: Synthesis, Characterization, Hydrolytic Stability and Inversion of Protein Surface Charge. *Chem. Eur. J.*, 21(12), 4762-4771. doi:10.1002/chem.201405644.
42. Gumerova, N. I., Roller, A., & Rompel, A. (2016). [Ni(OH)₃W₆O₁₈(OCH₂)₃CCH₂OH]⁴⁻: the first tris-functionalized Anderson-type heteropolytungstate. *Chem. Commun.*, 52, 9263-9266. doi:10.1039/C6CC04326G.

43. Blazevic, A., & Rompel, A. (2016). The Anderson-Evans polyoxometalate: From inorganic building blocks via hybrid organic-inorganic structures to tomorrows "Bio-POM". *Coord. Chem. Rev.*, 307, 42-64. doi:10.1016/j.ccr.2015.07.001.
44. Zhang, J., Li, Q., Zeng, M., Huang, Y., Zhang, Y., Hao, J., & Wei, Y. (2016). The proton-controlled synthesis of unprecedented diol functionalized Anderson-type POMs. *Chem. Commun.*, 52, 2378-2381. doi:10.1039/C5CC10071B.
45. Gumerova, N. I., Caldera Fraile, T., Roller, A., Giester, G., Pascual-Borras, M., Ohlin, C. A., & Rompel, A. (2019). Direct Single- and Double-Side Triol-Functionalization of the Mixed Type Anderson Polyoxotungstate $[\text{Cr}(\text{OH})_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$. *Inorganic Chemistry*, 58(1), 106-113. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b01740.
46. Boulmier, A., Vacher, A., Zang, D., Yang, S., Saad, A., Marrot, J., ... Dolbecq, A. (2018). Anderson-Type Polyoxometalates Functionalized by Tetrathiafulvalene Groups Synthesis, Electrochemical Studies, and NLO Properties. *Inorganic Chemistry*, 57(7), 3742-3752. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b02976.
47. Zhang, J., Huang, Y., Hao, J., & Wei, Y. (2017). β - $\{\text{Cr}[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3]_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$: the first organically-functionalized β isomer of Anderson-type polyoxometalates. *Inorg. Chem. Front.*, 4, 1215-1218. doi:10.1039/C7QI00199A.
48. Li, Q., & Wei, Y. (2021). Unprecedented monofunctionalized β -Anderson clusters: $[\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{W}_6\text{O}_{22}]^{6-}$, a class of potential candidates for new inorganic linkers. *Chem. Commun.*, 57, 3865-3868. doi:10.1039/D1CC00563D.
49. Molitor, C., Bilejic, A., & Rompel, A. (2016). *In situ* formation of the first proteinogenically functionalized $[\text{TeW}_6\text{O}_{24}\text{O}_2(\text{Glu})]^{7-}$ structure reveals unprecedented chemical and geometrical features of the Anderson-type cluster. *Chem. Commun.*, 52, 12286-12289. doi:10.1039/C6CC07004C.
50. Bilejic, A., Dobrov, A., Roller, A., & Rompel, A. (2020). Binding of a Fatty Acid-Functionalized Anderson-Type Polyoxometalate to Human Serum Albumin. *Inorganic Chemistry*, 59(8), 5243-5246. doi:10.1021/acs.inorgchem.9b03407.
51. Gumerova, N. I., Roller, A., Giester, G., Krzystek, J., Cano, J., & Rompel, A. (2020). Incorporation of Cr^{III} into a Keggin Polyoxometalate as a Chemical Strategy

to Stabilize a Labile $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_4\}$ Tetrahedral Conformation and Promote Unattended Single-Ion Magnet Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 142(7), 3336-3339. doi:10.1021/jacs.9b12797.

52. Sifaki, K., Gumerova, N. I., Giester, G., & Rompel, A. (2022). Crystal structure of hexasodium tetraserinolum paratungstate B decahydrate, $[\text{Na}_6(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}_2)_4][\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Acta crystallographica. Section E, Crystallographic communications*, 78(2), 207-210. doi:10.1107/S2056989022000457.

53. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ленинград : Химия, 1965. 975 с.

54. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. Москва : Наука, 1964. 400 с.

55. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Москва : Химия, 1970. 360 с.

56. Виноградов А. Н. Аналитическая химия элементов. Академия наук СССР. Москва : Наука, 1974. Т. Аналитическая химия марганца. 45 с.

57. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. Харків : Вища школа, 1981. С. 32-90.

58. Marcus, Y. (1998). *The Properties of Solvents*. Wiles Series in Solution Chemistry.

59. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков : Фолио, 2000. 288 с.

60. Пойманова Е. Ю., Розанцев Г. М., Белоусова Е. Е., Медведь А. О. Моделирование процессов образования изополивольфрамат-анионов в подкисленных водно-органических растворах натрия вольфрамата. *Вестник Новгородского государственного университета*. 2015. № 6 (89). С. 29-34.

61. Alam, M. S., Baskar, A., & Siddiq, A. Mohammed. (2017). The density, dynamic viscosity and kinematic viscosity of protic polar solvents (pure and mixed

systems) studies: A theoretical insight of thermophysical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 458-469. doi:10.1016/j.molliq.2017.12.089.

62. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Москва : Изд-во иностр. Лит., 1952. 628 с.

63. Мерный С. А., Коняев С. Д., Холин Ю. В. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа. *Вестник Харьковского университета*. 1998. № 2. С. 112-120.

64. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. Москва : Наука. 1983. 416 с.

65. Pitzer, K. S., & Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, 77(19), 2300-2308. doi:10.1021/j100638a009.

66. Бугаевский А. А., Холин Ю. В., Коняев Д. С. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера. *Журн. общей химии*. 1998. Т. 68, № 5. С. 753-757.

Додаток А. Результати РСА для
 $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Таблиця А.1

Координати атомів та еквівалентні теплові поправки у структурі $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. U_{eq} визначено як $1/3$ сліду ортогоналізованого тензора U_{ij} .

Таблиця А.2

Довжини міжатомних зв'язків d, Å у структурі
 $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Додаток Б. Результати РСА для
 $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблиця Б.1

Координати атомів та еквівалентні теплові поправки у структурі
 $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця Б.2

Довжини міжатомних зв'язків $d, \text{\AA}$ у структурі
 $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)]_2\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.