

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ПОПОВА АЛІНА ВОЛОДИМИРІВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри фундаментальної
та прикладної хімії,
д-р хім. наук, професор
_____ Г. М. Розанцев
«___» _____ 20__ р.

ІОННІ АСОЦІАТИ Cu^{2+} –ІПВА У ВОДНО-ДМФА РОЗЧИНІ

Спеціальність 102 Хімія

Кваліфікаційна (магістерська) робота

Науковий керівник:

Г. М. Розанцев, професор кафедри
фундаментальної та прикладної хімії,
д-р хім. наук, професор

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

АНОТАЦІЯ

Попова А. В. Іонні асоціати Cu^{2+} -ІПВА у водно-ДМФА розчині. Спеціальність 102 Хімія. Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2025. – 89 с.

У магістерській роботі методами кондукто- і потенціометрії з наступним моделюванням у програмі CLINP 2.1 було досліджено взаємодії у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$. Методом кондуктометрії встановлено утворення іонних пар між аніонами паравольфрамату Б і катіонами Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_n[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-n)-}$ ($n = 0-3$)) і їх відсутність у випадку мета- і декавольфрамат-аніонів ($[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{H}_n[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{(4-n)-}$ ($n = 0-2$)). Запропоновано принципово нову модель комплексоутворення в підкислених $\text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$ розчинах WO_4^{2-} , що включають не тільки ІПВА, а й їх іонні пари з Cu^{2+} . У процесі моделювання розраховано логарифми концентраційних констант, а методом Пітцера, і термодинамічних констант та стандартні енергії Гіббса утворення іонів й іонних асоціатів. Побудовано діаграми розподілу та встановлено оптимальні області кислотності для синтезу солей, пояснено стабілізацію аніонів паравольфрамату Б утворенням іонних асоціатів. Розроблено нові методики синтезу ізополіоксовольфраматів купруму(II) із водно-диметилформамідних розчинів, проведено синтез нових декавольфраматів і паравольфраматів Б купруму(II) та методом ІЧ-спектроскопії встановлено структури аніонів у синтезованих сполуках.

Ключові слова: ізополівольфрамат-аніони та їх іонні асоціати з Cu^{2+} , моделювання рівноваг у водно-диметилформамідному середовищі, кондуктометрія і потенціометрія, метод Пітцера, термодинамічні характеристики, ІЧ-спектроскопія.

Табл. 24. Рис. 28. Бібліограф.: 69 посил.

ABSTRACT

Popova A. V. Ionic associates of Cu^{2+} -IPTA in water-DMF solution. Specialty 102 Chemistry. Vasyl Stus Donetsk National University, Vinnytsia, 2025. – 89 p.

In the master's thesis, the methods of conductometry and potentiometry with subsequent modeling in the CLINP 2.1 program were used to study the interactions in solutions of the $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ system. The conductometry method established the formation of ion pairs between paratungstate B anions and Cu^{2+} cations ($\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_n[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-n)-}$ ($n = 0-3$)) and their absence in the case of meta- and decatungstate anions ($[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{H}_n[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{(4-n)-}$ ($n = 0-2$)). A fundamentally new model of complexation in acidified $\text{H}_2\text{O}/\text{DMFA}$ solutions of WO_4^{2-} , which includes not only IPTA, but also their ion pairs with Cu^{2+} , was proposed. In the modeling process, logarithms of concentration constants were calculated, and by the Pitzer method, thermodynamic constants and standard Gibbs energies of formation of ions and ionic associates were calculated. Distribution diagrams were constructed and optimal regions Z for the synthesis of salts were established, the stabilization of paratungstate B anions by the formation of ionic associates was explained. New methods for the synthesis of copper(II) isopolyoxotungstates from water-dimethylformamide solutions were developed, new copper(II) decatungstates and paratungstates B were synthesized, and the structures of anions in the synthesized compounds were established by IR spectroscopy.

Keywords: isopolytungstate anions and their ionic associates with Cu^{2+} , modeling of equilibria in water-dimethylformamide medium, conductometry and potentiometry, Pitzer method, thermodynamic characteristics, IR spectroscopy.

Table 24. Fig. 28. Bibliography: 69 refs.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СИМВОЛІВ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1. Загальна характеристика поліоксовольфраматів.....	11
1.2. Розвиток досліджень паравольфраматів Б купруму(II).....	13
1.3. Розвиток досліджень декавольфраматів купруму(II).....	19
1.4. Розвиток досліджень гексавольфраматів купруму(II) типу Ліндквіста ...	23
1.5. Розвиток досліджень метавольфраматів купруму(II).....	26
1.6. Висновки до розділу 1.....	29
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	30
2.1. Приготування та стандартизація вихідних розчинів.....	30
2.2. Методика рН-потенціометричного титрування.....	32
2.3. Методика кондуктометричного титрування.....	33
2.4. Математичне моделювання.....	34
2.5. Методика синтезу солей.....	41
2.6. Дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії.....	42
2.7. Розрахунок поверхневої густини заряду на одиницю площі поверхні аніону.....	43
2.8. Висновки до розділу 2.....	43
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ.....	44
3.1. Рівноваги у розчинах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ за $25\text{ }^\circ\text{C}$	44
3.2. Розрахунок логарифмів термодинамічних констант методом Пітцера....	62
3.3. Фазоутворення в розчинах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$	69
3.4. Висновки до розділу 3.....	72
ВИСНОВКИ.....	73
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ.....	74
ДОДАТОК А.....	84
ДОДАТОК Б.....	88

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

- ПОВ – поліоксовольфрамат
ПІОВ – ізополіоксовольфрамат
ГПОВ – гетерополіоксовольфрамат
ПА – ізополіаніон
ПВА – ізополівольфрамат-аніон
ДМФА – диметилформамід
ІЧ – інфрачервоний
Z – кислотність
I – іонна сила розчину, моль/л
CF – критеріальна функція
φ(ДМФА) – об'ємна частка диметилформаміду в розчині, об. %
lgK_C – десятковий логарифм концентраційної константи рівноваги утворення
lgK⁰ – десятковий логарифм термодинамічної константи рівноваги утворення
lgβ – десятковий логарифм константи утворення іонного асоціату
ΔG⁰ – стандартна енергія Гіббса утворення, кДж/моль
ΔG⁰_H – стандартна енергія Гіббса утворення у перерахунку на 1 моль H⁺, кДж/моль
ΔG⁰_x – стандартна енергія Гіббса утворення іонного асоціату, кДж/моль
ΔG⁰_{xH} – стандартна енергія Гіббса утворення іонного асоціату у перерахунку на 1 моль H⁺, кДж/моль

ВСТУП

Актуальність теми дослідження

Ізополіоксовольфраматиди відносяться до координаційних сполук вольфраму(VI), в будові яких практично завжди є октаедри WO_6 , що в більшості випадків мають спільні вершини, ребра та, дуже рідко, грані. Завдяки особливостям будови вони знайшли широке використання в різних областях науки, медицини та промисловості, що вимагає створення оптимальних методик синтезу їх солей. Так вже відомі ізополіоксовольфраматиди купруму(II) застосовують у широкому спектрі галузей, серед яких слід виділити медицину, зокрема лікування ракових пухлин, каталіз, фотохімію, електрохімію й матеріалознавство.

Не зважаючи на широкий спектр їх використання, уніфікованої методики синтезу ізополіоксовольфраматидів купруму(II) ще не існує, причиною чого є недостатньо вивчені процеси поліконденсації утворення ПВА, особливо у присутності катіонів металів та за використання водно-органічних середовищ. Слід враховувати, що дослідження рівноваг процесів поліконденсації у розчинах ізополіоксовольфраматидів ускладнено перебігом складних процесів поліконденсації та комплексоутворення, які залежать від рН, концентрації, іонної сили розчинів та природи катіонів. Вивчення цих рівноваг у інтервалі кислотності $Z = C(H^+) / C(WO_4^{2-})$ важливе в першу чергу тому, що дозволяє розробити оптимальні способи синтезу та запобігати зміни складу і структури ізополіаніонів під час його виконання.

Знання термодинамічних характеристик реакцій, що відбуваються у розчинах ізополіоксовольфраматидів відіграє значну роль у розумінні процесів самозбирання під час розробки методик синтезу нових функціональних матеріалів і безпосередньо дає змогу впливати на їх каталітичні та електрохімічні властивості.

Саме тому, дослідження, описані в магістерській роботі є критично важливими як для поповнення теоретичної бази поведінки ПВА у водно-диметилформамідному розчині, так і для подальшого практичного

використання отриманих результатів під час синтезу та вивчення будови і властивостей ізополіоксовольфраматів купруму(II).

Об'єктом дослідження є іонні асоціати Cu^{2+} -ІПВА у водно-диметилформамідному середовищі та ізополіоксовольфраматів купруму(II).

Предметом дослідження є іонні рівноваги в розчинах, що містять іонні асоціати Cu^{2+} -ІПВА у водно-диметилформамідному середовищі та їх термодинамічні характеристики.

Метою роботи є дослідження взаємодій у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ ($\varphi(\text{ДМФА}) = 10-40$ об. %, $Z = 0,5-2,5$), розрахунок термодинамічних характеристик комплексоутворення, розробка методик синтезу та синтез ізополіоксовольфраматів купруму(II) із водно-ДМФА розчинів.

Для досягнення мети виконувалися наступні **завдання**:

— дослідження утворення іонних асоціатів у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$ методами кондуктометрії та потенціометрії;

— пошук моделі, що описує стан іонів й іонних асоціатів у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10-40$ об.%;

— визначення значень концентраційних констант процесів поліконденсації WO_4^{2-} , комплексоутворення й асоціації;

— розрахунок термодинамічних констант та стандартних енергій Гіббса процесів комплексоутворення й асоціації;

— побудова діаграм розподілу іонів й іонних асоціатів у діапазоні кислотності $Z = 0,5-2,5$, що дозволяють встановити область домінування певних ізополіаніонів і їх іонних асоціатів з катіоном купруму(II);

— розробка методики синтезу й синтез ізополіоксовольфраматів купруму(II);

— ідентифікація структури аніону в складі синтезованих солей.

Методи дослідження

Взаємодії у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$ було досліджено методами кондуктометричного та рН-потенціометричного титрування, а отримані результати оброблено математичним моделюванням за методом quasi-Newton у програмі CLINP 2.1, було розраховано логарифми концентраційних констант утворення іонів й іонних пар, методом Пітцера обчислено логарифми термодинамічних констант рівноваги. Ідентифікацію ПВА у складі синтезованих солей проведено за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу з Фур'є перетворенням.

Наукова новизна дослідження

Вперше вивчене комплексоутворення у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$, що дозволило:

— розробити принципово нові моделі, що описують поведінку ізополіаніонів у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$ за $C_W = 0,01$ моль/л;

— показати, що за $Z < 1,5$ утворюються іонні пари $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_n[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-n)-}$ ($n = 0-3$), ПВА в іонному асоціаті $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ полімеризується до аніону паравольфрамату Б $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, що й пояснює утворення солей паравольфраматів Б під час синтезу в значному інтервалі кислотності $Z = 1,00-1,33$, а за $Z \geq 1,5$ іонні асоціати не утворюються, а існують іони $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{H}_n[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{(4-n)-}$ ($n = 0-2$) і WO_2^{2+} ;

— розрахувати концентраційні і термодинамічні константи утворення та стандартні енергії Гіббса утворення зазначених іонів й іонних пар та показати термодинамічну можливість перебігу реакцій їх утворення;

— побудувати діаграми розподілу частинок у діапазоні кислотності $Z = 0,5-2,5$, визначити зони домінування зазначених іонів й іонних пар, встановити оптимальні області Z для синтезу солей із потрібним аніоном, розробити нові прості методики синтезу ізополіоксовольфраматів купруму(II);

— синтезувати та методом ІЧ-спектроскопії ідентифікувати структуру аніону в нових синтезованих сполуках.

Практичне значення отриманих результатів

Визначені оптимальні умови існування іонів й іонних асоціатів у $\text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$ розчинах та термодинамічні характеристики їх утворення спрощують розробку нових та корегування відомих методик синтезу ізополіоксовольфраматів. Синтезовані паравольфрамат Б купруму(II) можуть знайти застосування у створенні антимікробних покриттів та протипухлинних препаратів на їх основі, а декавольфрамат купруму(II) є перспективними у створенні селективних гетерогенних каталізаторів органічних і неорганічних реакцій. Термодинамічні характеристики утворення ПІВА та їх асоціатів з Cu^{2+} можуть поповнити бази термодинамічних величин.

Апробація результатів дослідження

Основні результати роботи були апробовані на чотирьох конференціях студентів, аспірантів і молодих учених:

— VII Міжнародній (XVII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», м. Вінниця, 19–21 березня 2024 року;

— XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine, Uzhhorod, 3–6 June 2024;

— 1st International Chemical Hub forum "Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generations", Uzhhorod, 18–20 September 2024;

— VIII Міжнародній (XVIII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», м. Вінниця, 25–27 березня 2025 року.

За матеріалами магістерської кваліфікаційної роботи опубліковано чотири тези доповідей [1-4]:

1. **Попова А. В.,** Книжник І. А., Радіо С. В., Розанцев Г. М. Дослідження утворення ізополіоксовольфраматів купруму(II) у підкислених водно-диметилформагідних розчинах ортовольфрамату натрію. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024) : зб. тез. доп. VII Міжнар. (XVII Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 19-21 березня 2024 р. Вінниця, 2024 [1].

2. **Alina Popova,** Ivan Knyzhnyk, Serhii Radio, Georgii Rozantsev. Comparison of the formation of copper(II) isopolytungstates in acidified aqueous-dimethylformamide solutions of sodium orthotungstate at dsfferent dimethylformamide concentrations. XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine 2024 (XXI ICICU) : Book of abstracts of XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU), 3-6 June 2024, Uzhhorod, 2024 [2].

3. **Alina Popova,** Serhii Radio. Procedures of synthesis of compounds with Lindquist-type hexatungstate anion. International Chemical Hub Forum “Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generation” : Book of abstracts of the 1st International Chemical Hub forum “Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generations”, 18-20 September 2024, Uzhhorod, 2024 [3].

4. **Попова А. В.,** Субботін С. Ю., Розанцев Г. М., Радіо С. В., Швед О. М. Моделювання хімічних рівноваг у підкислених водно-диметилформагідних розчинах ортовольфрамату натрію. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2025) : зб. тез. доп. VIII Міжнар. (XVIII Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 25-27 березня 2025 р. Вінниця, 2025 [4].

Структура роботи

Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, переліку використаної літератури (69 літературних джерел), двох додатків та викладена на 89 сторінках, містить 28 рисунків і 24 таблиці.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальна характеристика поліоксовольфраматів

Поліоксовольфрамати (ПОВ) відносяться до координаційних сполук вольфраму(IV), в будові яких октаедри WO_6 сполучені спільними атомами кисню, що знаходяться у вершинах або ребрах [5]. Завдяки багатоваріантності в можливому сполученні октаедрів, яка призводить до структурної різноманітності, ці сполуки мають унікальні фізичні та хімічні властивості, що й дозволяє застосовувати їх у широкому спектрі галузей науки, техніки та медицини.

Серед основних властивостей ПОВ слід виділити: окисно-відновну активність [6], здатність діяти як кислоти Льюїса [7], термічну стабільність [8], стабільність в кислих середовищах [9], фотохімічні [10] й магнітні властивості [11]. Саме завдяки своїм надзвичайним властивостям ПОВ активно використовують у каталізі [10], матеріалознавстві [12], медицині [13], електрохімії [14], фотохімії [10] й магнетохімії [15].

Для вивчення будови ПОВ використовують наступні методи: рентгенструктурний аналіз монокристалів [16], рентгенофазовий аналіз порошків та полікристалів [17], ІЧ [18] та Раманівську [19] спектроскопію.

За загальноприйнятою класифікацією, ПОВ поділяють на ізополіоксовольфрамати (ІПОВ) (рис. 1.1а) й гетерополіоксовольфрамати (ГПОВ) (рис. 1.1б) [20], а останні мають у своїй структурі гетероатом.

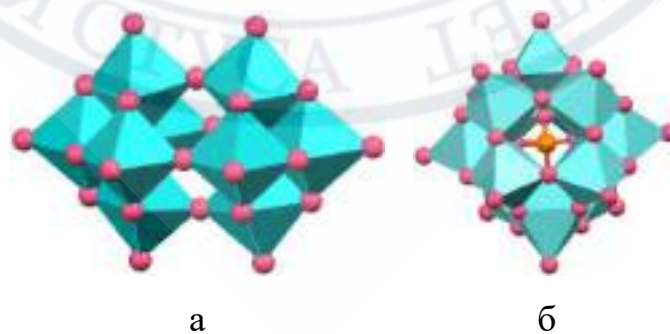


Рисунок 1.1 – Будова декавольфрамат-аніону (а) і гетерополіоксовольфрамат-аніону типу Кеггіна (б)

Загалом, підходи, які використовуються для отримання ППОВ, надзвичайно прості, вони складаються з підкислення водного розчину, що містить аніон WO_4^{2-} . Наприклад, підкислення розчину ортовольфрамату натрію призводить до утворення фрагментів, ядерність яких збільшується зі зниженням рН розчину. Однак, термін отримання таких сполук досить значний через довгий час врівноваження системи, який становить від кількох тижнів до кількох років.

ГПОВ можуть бути синтезовані, коли вводяться гетероатоми, що може привести до утворення надзвичайно великих аніонів. Варіативні складові, які мають найбільше значення для синтезу таких кластерів, можна окреслити наступним чином: концентрація аніону прекурсору, рН і тип кислоти, тип і концентрація електроліту, концентрація прекурсору гетероатомів, можливість введення додаткових лігандів, температура і розчинник [20].

У цій роботі буде увага буде зосереджена саме на ППОВ, що мають декілька переваг, у порівнянні з ГПОВ:

- невелика кількість прекурсорів для синтезу;
- можливість варіювання умов синтезу;
- селективність у каталізі;
- можливість утворення аніонів більшого розміру з великим ефективним зарядом;
- вища хімічна стійкість;
- термостабільність.

Серед основних форм ізополіаніонів (ІПА) вольфраму(VI) можна виділити наступні: $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ і $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (паравольфрамат А), $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ (паравольфрамат Б), $\alpha\text{-}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\beta\text{-}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ (метавольфрамат), $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ (декавольфрамат), $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (гексавольфрамат типу Ліндквіста) [21]. Крім того, нещодавно повідомлялося про синтез найменшого ІПА, який утримується TRIS-стабілізацією $[\text{W}_2\text{O}_6]^{2-}$ [19] та нового $[\text{W}_{24}\text{O}_{84}]^{24-}$ [22].

У водно-диметилформамідному середовищі, яке було використано у цій роботі, але за відсутності катіонів металу було запропоновано стан іонів Вольфраму(VI), який наведено на рис. 1.2 [23].

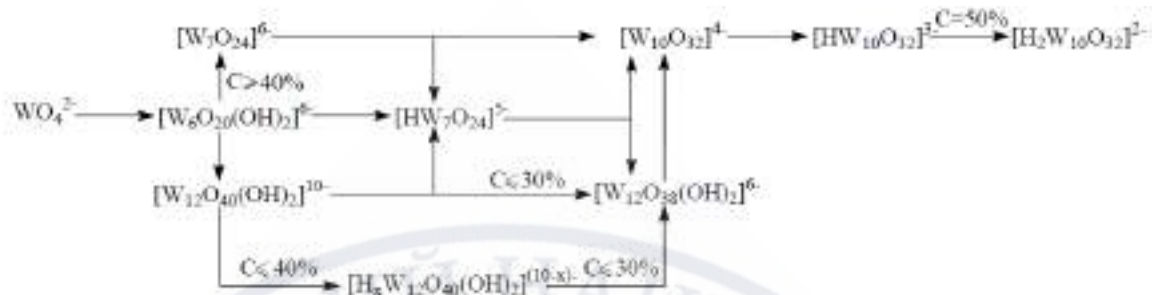


Рисунок 1.2 – Схема перетворень ПВА у водно-диметилформамідному середовищі [23]

1.2. Розвиток досліджень паравольфраматів Б купруму(II)

Аніон паравольфрамату Б $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ складається з дванадцяти викривлених октаедрів WO_6 та має високу поверхневу густину заряду $q/m = 0,833$ (q – заряд аніону, m – кількість атомів металу) [24]. Структурну формулу аніону та зображення елементарної кристалічної комірки сполуки з цим аніоном зображено на рис. 1.3.

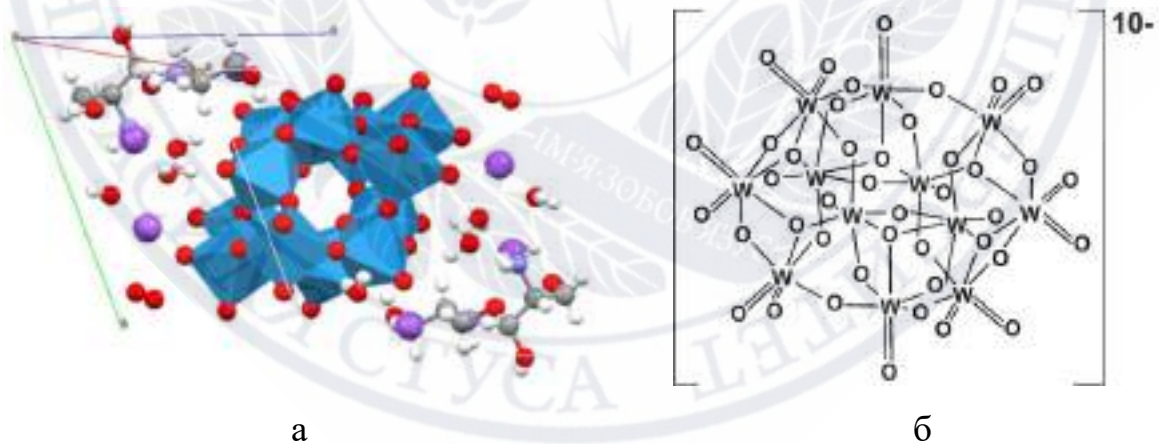


Рисунок 1.3 – Зображення елементарної кристалічної комірки сполуки, що містить паравольфрамат Б аніон (а) та схематичне зображення аніону (б) [24]

У роботі [25] було зазначено, що серед ПОВ Cu(II) описано лише солі з аніоном паравольфрамату Б. Катіони Cu(II) можуть входити до складу координаційних комплексів або утворювати гідратовані форми. У більшості

випадків паравольфрамату Б утворюються в слабко кислому середовищі, де рН знаходиться в діапазоні 3,5–6,5, що не завжди за $\text{pH} < 4,0$ сприяє стабілізації аніона паравольфрамату Б. Разом з тим, за наявності органічного ліганда можливе одержання сполук з аніоном паравольфрамату Б і за вищих значень рН. У табл. 1.1 узагальнено інформацію про склад сполук, що містять аніон паравольфрамату Б та катіон, що містить Cu(II) , а також рН, $Z = \text{C(H}^+) / \text{C(WO}_4^{2-})$, за якого були отримані ці сполуки, та прекурсори, використані для синтезу.

Таблиця 1.1 – Паравольфрамату Б купруму(II) (en = етилендіамін, bim = 2,2'-biimidazole)

Сполука	Z	pH	Прекурсори
$\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ [26]	1,29		$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3
$\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [27]	1,17	6,2	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3
$\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ [28]		6,2	$(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH
$\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ [29]		3,8	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , морфолін, CH_3COOK , HCl
$\text{Cu}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ [25]	1,29		$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3
$\text{Cu}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ [30]		4,0	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4
$\text{Cu}_3\text{H}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ [31]		4,0	$(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3
$\text{Cu}_3\text{Na}_2\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [32]		5,0	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , bim

Продовження таблиці 1.1

$\text{Cu}_3\text{Na}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [33]		4,2	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3
$\text{Cu}_3\text{KNa}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [34]		3,5	$\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOK , CH_3COOH
$\text{Cu}_2\text{Na}_6[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [25]	1,33– 1,42		$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3
$\text{CuNa}_8[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [35]		4,8	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , HCl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_8[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [36]		4,5	$(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3
$\text{Cu}_4\text{H}_2(\text{bim})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [32]		6,5	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , bim
$\text{Cu}_4\text{H}_2(\text{bim})_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ [32]		5,8	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , bim
$\text{Cu}_5(\text{en})_8[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [37]		7,0	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl , en
$\text{Cu}_3(\text{en})_6(\text{enH}_2)_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [38]		8,5	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , en
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{enH}_2)_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [37]		7,5	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl , en

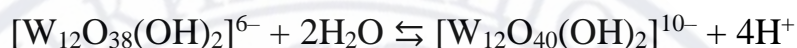
Проаналізувавши дані, що наведені у таблиці 1.1, можна зробити висновок, що для одержання сполук, які містять аніон паравольфрамату Б застосовують три типи прекурсорів: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14 сполук), $(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3 сполуки) та $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (1 сполука).

1. За використання $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ діапазон рН є досить широким (3,8–8,5), а формування аніону паравольфрамату Б відбувається самозбиранням, що реалізується завдяки реакції поліконденсації в підкислених водних або водно-органічних середовищах:



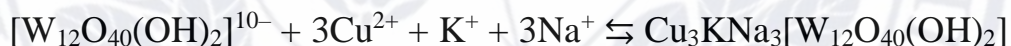
У роботі [38] значення рН розчину є досить високим, хоча у якості вихідної речовини було використано розчин оцтової кислоти. Сполуку з аніоном паравольфрамату Б за такого високого значення рН вдалося отримати лише завдяки гідротермальним умовам.

2. За використання $(\text{NH}_4)_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{pH} = 4,0\text{--}6,2$, формування аніону паравольфрамату Б відбувається за рахунок перетворення метавольфрамат-аніону у водних середовищах:



Загалом зрозуміло, що за використання розчину кислоти і прекурору, що містить метавольфрамат-аніон, автори [31, 36] мали на меті отримати сполуки з цим аніоном, проте отримали сполуки з аніоном паравольфрамату Б. Це не є оптимальною і цілеспрямованою методикою синтезу, що підтверджує необхідність її розробки.

3. За використання $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ і $\text{pH} = 3,5$ (буферний розчин $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$) отримання сполуки відбувається за рахунок реакції обміну у водному розчині:



У наведеній реакції автори [34], швидше за все, не мали на меті отримати потрібний паравольфрамат Б, що містить катіони K^+ , Na^+ і Cu^{2+} . Одержана сполука містить катіон K^+ , оскільки для синтезу був використаний буферний розчин $\text{CH}_3\text{COOK}/\text{CH}_3\text{COOH}$, який, до того ж, має досить низьке значення рН, що не характерне для ацетатного буферного розчину. Тому така методика синтезу теж не є оптимальною і цілеспрямованою.

Серед синтезованих сполук, що містять аніон паравольфрамату-Б і катіон купруму(II), найцікавішою є $\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$, що має протипухлинні властивості. Дослідження *in vitro* показали, що ця сполука має інгібіторну дію на клітини HeLa карциноми шийки матки людини, клітини SKOV-3 карциноми яєчників (рис. 1.4), клітини гепатоми HepG2 і клітини нейробластоми SHY5Y [29].

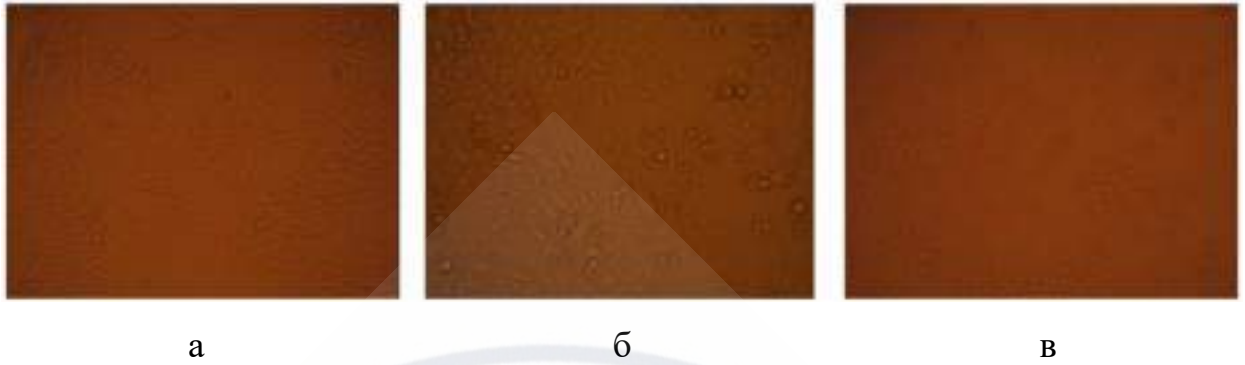


Рисунок 1.4 – Мікрофотографії (збільшення у 200 разів) сполук, що реагують з клітинами SKOV-3: без додавання сполук (а), у присутності 50 мкмоль/л $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (б), у присутності 50 мкмоль/л $\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ (в) [29]

На мікрофотографіях можна побачити, що без додавання будь-якої сполуки (рис. 1.4а) пухлинні клітини живі, мають багатокутну й веретеноподібну форму, а також прилипають до пластини. За обробки розчином з концентрацією $\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ 50 мкмоль/л майже всі пухлинні клітини гинуть (некротичні клітини круглі й не прилипають до пластини) (рис. 1.4б), що свідчить про активність знищення пухлинних клітин, яка є кращою, ніж у розчину з концентрацією $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 50 мкмоль/л (рис. 1.4в).

Не менш цікавими є антимікробні властивості сполук $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, і $\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.5) [39].

Сполука $\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ показала найбільший діаметр зони інгібування і була обрана як антимікробний наповнювач для полілактидних плівок. Останні перспективні як покриття з антимікробною активністю, зручні для застосування в лікарняних приміщеннях [39].

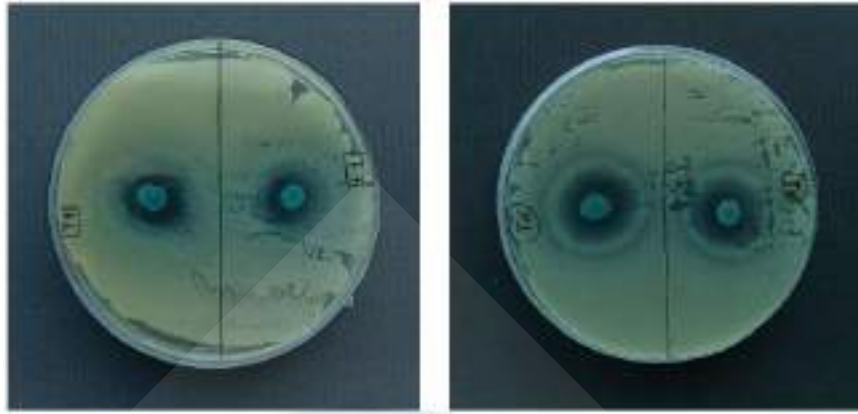


Рисунок 1.5 – Дифузійний тест на агарі ШОВ проти *E. coli*

$\text{Cu}_4\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (T6), $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (T7),
 $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (T8),
 $\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2\text{Na}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (T9) [39]

Також повідомлялося про застосування сполуки $\text{Cu}_3\text{H}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ як ефективного твердого кислотного каталізатора Бренстеда для гетерогенної каталітичної реакції гідролізу відновлюваної біомаси інуліну в напрямку виробництва фруктози (рис. 1.6) з високою конверсією інуліну (~100%) і селективністю до фруктози (~90%) при низькій температурі у водному середовищі, що є економічно доцільним. Сполука $\text{Cu}_3\text{H}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ також продемонструвала відмінну здатність до повторного використання в реакціях гетерогенного гідролізу [31].

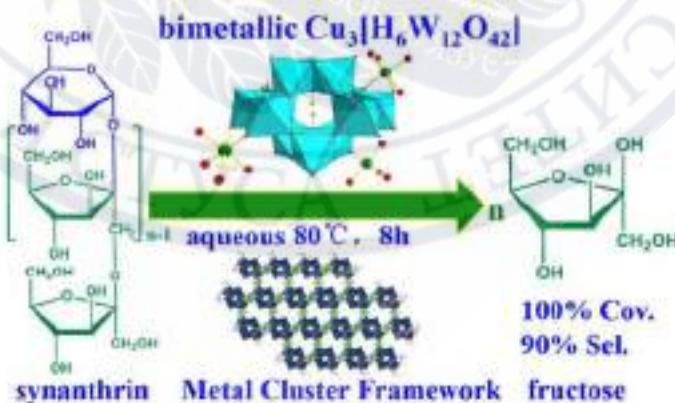


Рисунок 1.6 – Схема гідролізу інуліну з утворенням фруктози з використанням $\text{Cu}_3\text{H}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ як твердого кислотного каталізатора [31]

1.3. Розвиток досліджень декавольфраматів купруму(II)

Декавольфрамат-аніон $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ складається з десяти викривлених октаедрів WO_6 та має, порівняно з аніоном паравольфрамату Б, невисоку поверхневу густину заряду $q/m = 0,40$. Структурну формулу аніону та зображення елементарної кристалічної комірки сполуки з цим аніоном зображено на рис. 1.7.

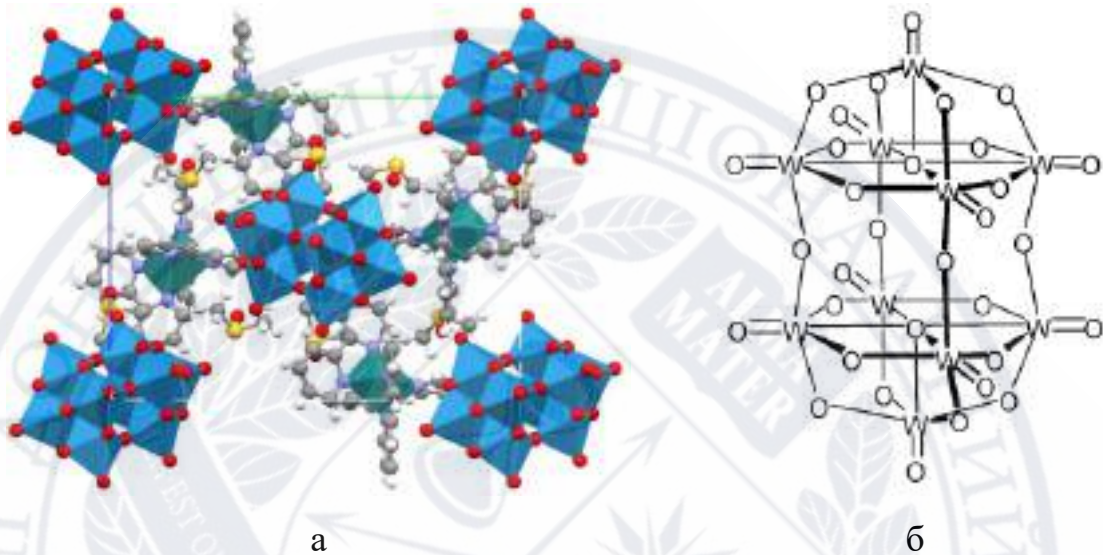


Рисунок 1.7 – Зображення елементарної кристалічної комірки сполуки, що містить декавольфрамат-аніон (а) [40] та структурна формула аніону (б) [41]

Декавольфрамати важко отримати у водному розчині через процес гідролізу. Аніон $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ існує тільки за $C > 0,1$ моль/л, а за $C < 0,1$ моль/л переходить у $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ за рахунок гідролізу. Використання водно-органічних середовищ може стабілізувати цей аніон для подальшого дослідження таких систем та виділення солей. У табл. 1.2 узагальнено інформацію про склад сполук, що містять декавольфрамат-аніон та катіон, що містить $Cu(II)$, рН, за якого були отримані ці сполуки, та прекурсори, використані для синтезу.

Таблиця 1.2 – Декавольфрамати купруму(II) (ТВА = тетрабутиламоній, L1 = 4'-(2-піридил)-2,2':6',2'-терпіридин, NPY = 3-аміно-4,4'-біпіридин, L2 = терпіридин, ВРУ = 4,4'-біпіридин, DMF = N,N-диметилформамід, бру = 2,2'-біпіридин)

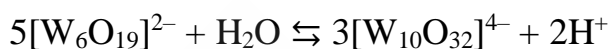
Сполука	pH	Прекурсори
$\text{Cu}_4(\text{L1})_4(\text{WO}_4)_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [42]	–	(ТВА) ₂ [W ₆ O ₁₉], Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O, L1
$\text{Cu}_4(\text{L2})_4\text{Cl}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ [43]	3,0– 6,0	[W ₁₂ O ₃₈ (OH) ₂] ⁶⁻ , Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O, HCl, L2
$\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{ВРУ})_6\text{Cl}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [44]	2,3	(ТВА) ₄ [W ₁₀ O ₃₂], Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O, ВРУ
$\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{ВРУ})_6\text{Cl}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [44]	–	(ТВА) ₄ [W ₁₀ O ₃₂], Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O, ВРУ, C ₃ H ₃ N
$\text{Cu}_2(\text{NPY})_4(\text{DMF})_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ [45]	–	(ТВА) ₄ [W ₁₀ O ₃₂], Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O, NPY, DMF, CH ₃ CN
$\text{Cu}_2(\text{бру})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [46]	5,0	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O, HNO ₃ , бру

Проаналізувавши дані, що наведені у таблиці 1.2, можна зробити висновок, що для одержання сполук, які містять декавольфрамат-аніон застосовують різні типи прекурсорів, серед яких: (ТВА)₄[W₁₀O₃₂] (3 сполуки), (ТВА)₂[W₆O₁₉] (1 сполука), [W₁₂O₃₈(OH)₂]⁶⁻ (1 сполука), Na₂WO₄ · 2H₂O (1 сполука).

1. За використання (ТВА)₄[W₁₀O₃₂] отримання сполуки відбувається за рахунок реакції обміну в органічному середовищі, наприклад:



2. За використання $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ формування декавольфрамат-аніону відбувається за рахунок перетворення гексавольфрамат-аніону типу Ліндквіста в органічному середовищі:



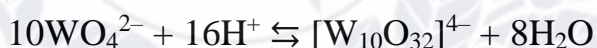
Зрозуміло, що в роботі [42] автори мали на меті одержати сполуку, що містить гексавольфрамат аніон типу Лідквіста, проте одержали сполуку з орто- і декавольфрамат-аніоном, що не можна вважати цілеспрямованою й оптимальною методикою синтезу.

3. За використання $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ формування декавольфрамат-аніону відбувається за рахунок перетворення метавольфрамат-аніону в підкислених органічних середовищах:



В роботі [43] було зазначено, що сполуку одержували за $\text{pH} = 6$, це значення є завищеним для підкисленого розчину до зони існування декавольфрамат-аніону.

3. За використання $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ формування декавольфрамат-аніону відбувається самозбиранням, що реалізується завдяки реакції поліконденсації в підкисленому водно-органічному середовищі:



Сполуки, що містять декавольфрамат-аніон найчастіше застосовують як каталізатори органічних реакцій. Саме так застосовують метал-органічні матеріали, що містять сполуки $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{BPY})_6\text{Cl}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{BPY})_6\text{Cl}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BPY = 4,4'-біпіридин) як ефективні фотосенсибілізуючі гетерогенні каталізатори для селективного C–H-алкілювання аліфатичних нітрilів (рис. 1.8). Такі матеріали показали високу каталітичну ефективність, відмінну селективність за розміром, високу стабільність і хорошу можливість повторної переробки фотокаталізатора, що й забезпечує екологічно чистий шлях для розширення діапазону доступних нітрilів [44].

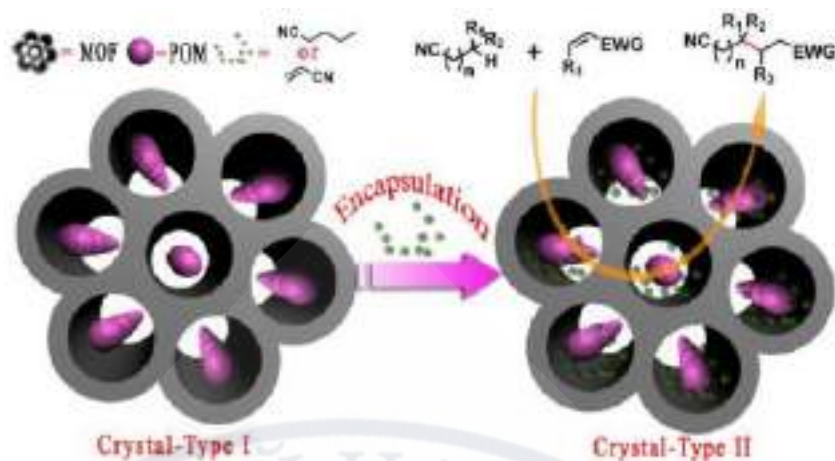


Рисунок 1.8 – Схематичне зображення фотокаталітичної реакції та перетворення кристалів I типу в кристали II типу, що спричинене інкапсуляцією каталітичного субстрату [44]

Ще одним прикладом застосування сполук з декавольфрамат-аніоном як каталізаторів органічних реакцій є метал-органічний матеріал $\text{Cu}_2(\text{NPY})_4(\text{DMF})_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (NPY = 3-аміно-4,4'-біпіридин). Було повідомлено про його застосування для фотокаталітичного окиснення циклогексану до циклогексанону та циклогексанолу молекулярним киснем у м'яких умовах (рис. 1.9) [45].

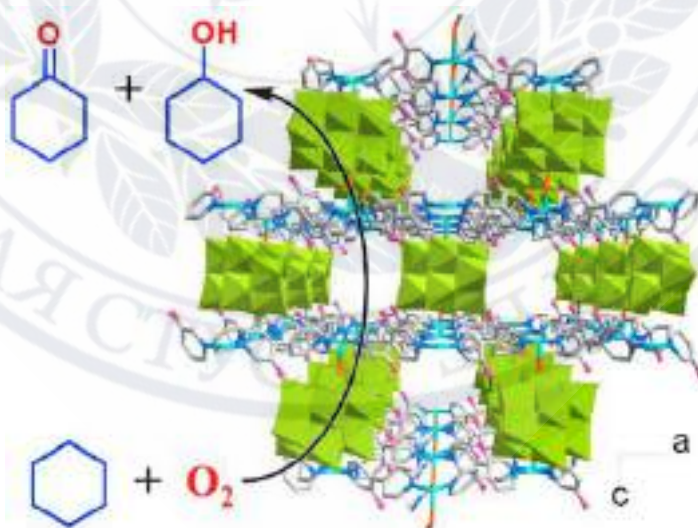


Рисунок 1.9 – Схематичне зображення фотокаталітичного окиснення циклогексану молекулярним киснем у присутності метал-органічного матеріалу $\text{Cu}_2(\text{NPY})_4(\text{DMF})_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ [45]

1.4. Розвиток досліджень гексавольфраматів купруму(II) типу Ліндквіста

Гексавольфрамат-аніон типу Ліндквіста $[W_6O_{19}]^{2-}$ складається з шести викривлених октаедрів WO_6 та має низьку поверхневу густину заряду $q/m = 0,333$. Структурну формулу аніону та зображення елементарної кристалічної комірки сполуки з цим аніоном зображено на рис. 1.10.

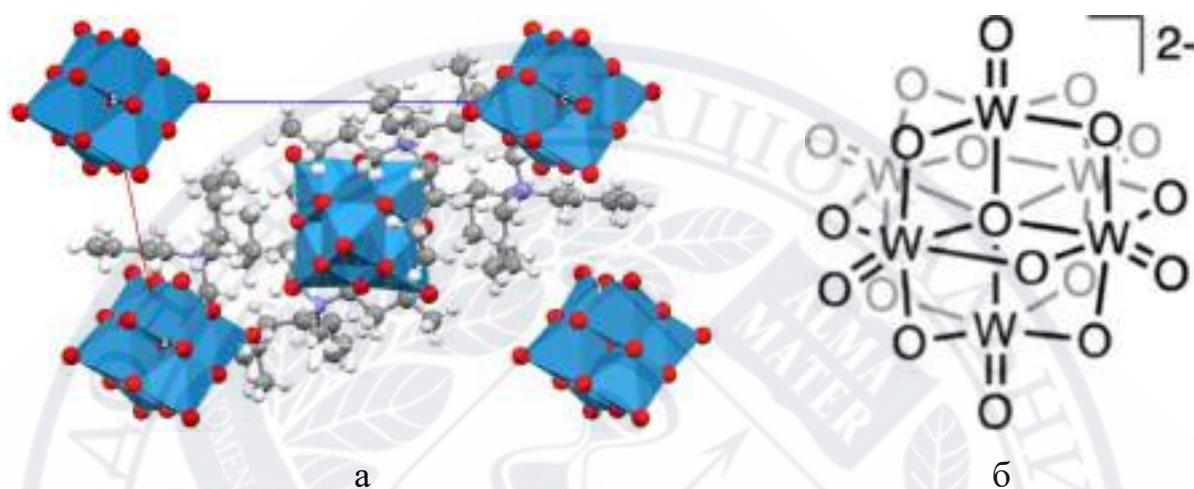


Рисунок 1.10 – Зображення елементарної кристалічної комірки сполуки, що містить гексавольфрамат-аніон типу Ліндквіста (а) [47] та структурна формула аніону (б) [48]

Гексавольфрамат-аніон типу Ліндквіста взагалі не був виявлений у водних розчинах, тому синтез сполук, що його містять, слід проводити в органічних або водно-органічних середовищах. Органічні молекули здатні створювати навколо аніона гідрофобне оточення, яке знижує його схильність до агрегації та перебудови в інші поліоксометалатні структури. Крім того, багато органічних лігандів можуть виступати в ролі просторових стабілізаторів, формуючи водневі зв'язки або слабкі донорно-акцепторні взаємодії з атомами Оксигену аніона. У табл. 1.3 узагальнено інформацію про склад сполук, що містять гексавольфрамат-аніон типу Ліндквіста та катіон, що містить $Cu(II)$, рН, за якого були отримані ці сполуки, та прекурсори, використані для синтезу.

Таблиця 1.3 – Гексавольфрамати купруму(II) з аніоном типу Ліндквіста (phen = 1,10'-фенантролін, ТВА = тетрабутиламоній, cyclen = 1,4,7,10-тетраазаціклододекан, L1 = 2-аміно-4,6-біс(2-піридил)піримідин, L2 = 4,6-ди(піридин-2-іл)-N-(4,6-ди(піримідин-2-іл)піримідин-2-іл)піримідин-2-амін, L = 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазаціклотетрадека-4,11-дієн, bimb = 1,3-біс(1-імідазол)бензен)

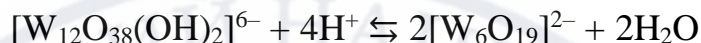
Сполука	pH	Прекурсор
$\text{Cu}(\text{phen})_3[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ [49]	5,3	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HCl, phen
$\text{Cu}(\text{cyclen})(\text{CH}_3\text{CN})[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ [50]	–	$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cyclen, CH_3CN , CH_3OH
$\text{Cu}_2(\text{L2})_2\text{Cl}_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ [51]	2,0	$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HCl, L1, CH_3OH
$\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ [52]	–	$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$, $[\text{Cu}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$, CH_3CN
$\text{Cu}_2(\text{bimb})_2(\text{C}_2\text{O}_4)[\text{W}_6\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [53]	4,0	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bimb, NH_4VO_3
$\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{phen})_4[\text{W}_6\text{O}_{19}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [54]	8,9	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaVO_3 , phen

Проаналізувавши дані, що наведені у таблиці 1.3, можна зробити висновок, що для одержання сполук, які містять гексавольфрамат-аніон типу Ліндквіста, застосовують різні типи прекурсорів, серед яких: $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ (3 сполуки), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 сполуки), $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 сполука) [3].

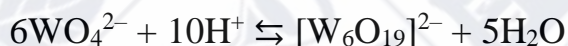
1. За використання $(TBA)_2[W_6O_{19}]$ отримання сполуки відбувається за рахунок реакції обміну в органічному середовищі, наприклад:



3. За використання $(NH_4)_6W_{12}O_{38}(OH)_2 \cdot nH_2O$ формування гексавольфрамат-аніону типу Ліндквіста відбувається за рахунок перетворення метавольфрамат-аніону в підкислених водно-органічних середовищах:



3. За використання $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ формування гексавольфрамат-аніону типу Ліндквіста відбувається самозбиранням, що реалізується завдяки реакції поліконденсації в підкисленому водно-органічному середовищі:



У роботі [54] повідомлялося про синтез сполуки, що містить гексавольфрамат-аніон типу Ліндквіста за $pH = 8,9$, що є дуже високим у порівнянні з областю існування цього аніону, що стало можливим завдяки синтезу в гідротермальних умовах.

Серед сполук, що містять гексавольфрамат-аніон типу Ліндквіста й катіон $Cu(II)$ повідомлялося про застосування сполуки $Cu_2(bimb)_2(C_2O_4)[W_6O_{19}] \cdot 4H_2O$ для каталізу реакції виділення водню. Ця сполука демонструє високу електрокаталітичну активність для генерування водню з води в кислому середовищі, що пояснюється пористою структурою сполуки, завдяки якій протони можуть легко дифундувати через пори [53].

Також було описано застосування $Cu_4O_2(OH)_2(phen)_4[W_6O_{19}] \cdot 6H_2O$ як гетерогенного каталізатора в реакції отримання 2-фенілхіноксалінів за допомогою реакцій сполучення та окислення 2-галогенанілінів з вінілазидами або 3-феніл-2Н-азиринами (рис. 1.11) в одній ємності в м'яких умовах. Ця сполука показала значну каталітичну активність та високий вихід продуктів [54].

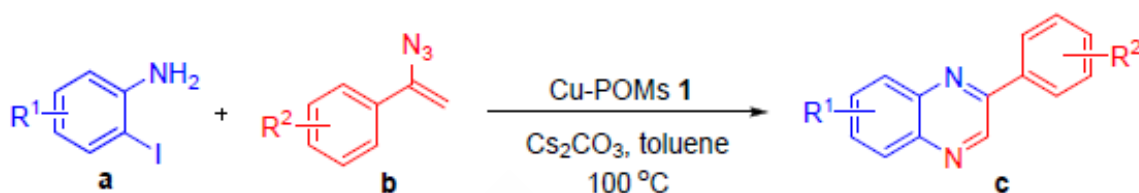


Рисунок 1.11 – Схема реакції 2-йодоанілінів (а) з (1-азидовініл)бенzenами (b) для синтезу 2-фенілхіноксалінів (с) [54]

1.5. Розвиток досліджень метавольфраматів купруму(II)

Метавольфрамат-аніон $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ складається з дванадцяти викривлених октаедрів WO_6 та має невисоку, порівняно з аніоном паравольфрамату Б, поверхневу густину заряду $q/m = 0,50$ (q – заряд аніону, m – кількість атомів металу). Структурну формулу аніону та зображення елементарної кристалічної комірки сполуки з цим аніоном зображено на рис. 1.12.

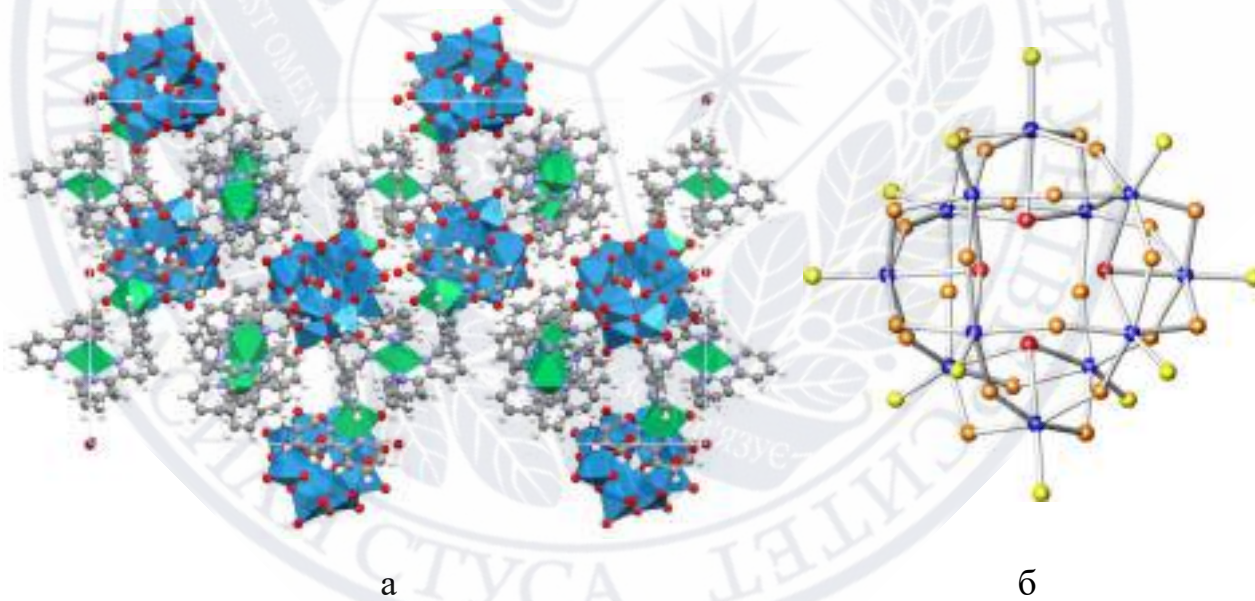


Рисунок 1.12 – Зображення елементарної кристалічної комірки сполуки, що містить метавольфрамат-аніон (а) [44] та структурна формула аніону (б) [55]

Метавольфрамат-аніон стабільний у кислому середовищі (при $pH < 5$) і утворюється переважно з інших ПВА, які стабільні при вищих значеннях pH . Разом з тим, зниження pH призводить до протонування метавольфраматів або їх перетворення в інші ПВА, такі як декавольфрамат-

аніон. Це вказує на те, що метавольфрамат-аніон є проміжною або кінцевою формою в кислому діапазоні, але нестабільною в більш лужному середовищі. У табл. 1.4 узагальнено інформацію про склад сполук, що містять метавольфрамат-аніон та катіон, що містить Cu(II), рН, за якого були отримані ці сполуки, та прекурсори, використані для синтезу.

Таблиця 1.4 – Метавольфрамати купруму(II) (phen = о-фенантролін, bpy = 2,2'-біпіридин, L1 = 2-(4,6-біс-(піридин-2-іл)піридин-2-іл)піридин, L2 = терпіридин, ТВА = тетрабутиламоній, pzta = 5-(2-піразиніл)тетразол, bipy = 4,4'-біпіридин)

Сполука	рН	Прекурсори
$\{Cu_4(phen)_8[W_{12}O_{38}(OH)_2]\}$ - $\{Cu_2(phen)_4[W_{12}O_{38}(OH)_2]\} \cdot 3H_2O$ [46]	5,0	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, phen
$Cu_4H_2(bpy)_4(C_2O_4)_2[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 13H_2O$ [56]	3,5	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, HCl, $H_2C_2O_4$, bpy, C_2H_5OH
$Cu_3(L1)_3[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 6H_2O$ [43]	2,0– 7,0	$Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]$ (або (ТВА) $_4[W_{10}O_{32}]$ чи $[W_7O_{24}]^{6-}$), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, HCl, L1
$Cu_2(L1)_2H_2[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ [43]	1,5– 3,5	$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, HCl, L1, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
$\{Cu_3(L2)_3[W_{12}O_{38}(OH)_2]\}_2 \cdot 6H_2O$ [43]	4,0– 7,0	$Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]$ (або $[W_7O_{24}]^{6-}$), HCl, L2 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
$Cu_4(pzta)_2(bipy)_4[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 8H_2O$ [57]	3,8	$(NH_4)_6[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 3H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, HCl, pzta, bipy

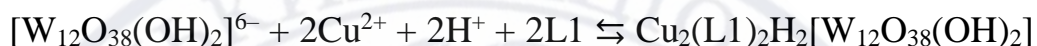
Проаналізувавши дані, що наведені у таблиці 1.4, можна зробити висновок, що для одержання сполук, які містять метавольфрамат-аніон, застосовують різні типи прекурсорів, серед яких: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (2 сполуки),

$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ (2 сполуки), $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (2 сполуки), $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ (2 сполуки), $(\text{TBA})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (1 сполука).

1. За використання $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ формування метавольфрамат-аніону відбувається самозбиранням, що реалізується завдяки реакції поліконденсації в підкисленому водно-органічному середовищі:



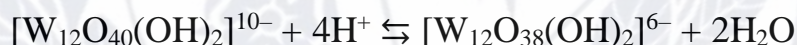
2. За використання $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ отримання сполуки відбувається за рахунок реакції обміну у водно-органічному середовищі, наприклад:



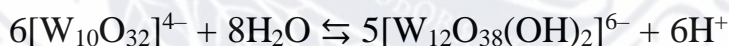
3. За використання $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ формування метавольфрамат-аніону відбувається за рахунок перетворення гептавольфрамат-аніону в підкислених водно-органічних середовищах:



4. За використання $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]$ формування метавольфрамат-аніону відбувається за рахунок перетворення аніону паравольфрамату Б в підкислених водно-органічних середовищах:



5. За використання $(\text{TBA})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ формування метавольфрамат-аніону відбувається за рахунок перетворення декавольфрамат-аніону в підкислених водно-органічних середовищах:



Зрозуміло, що в роботі [43] у разі застосування прекурсору, що містить декавольфрамат-аніон, автори мали на меті одержати сполуку з цим аніоном, проте отримали сполуку з метавольфрамат-аніоном, що не є оптимальною і цілеспрямованою методикою синтезу.

Поряд із декавольфрами та і гексавольфрами типу Ліндквіста, метавольфрами також застосовують як гетерогенні каталізатори. Прикладом може слугувати застосування сполуки $\text{Cu}_4\text{H}_2(\text{bpy})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, яка має каталітичну активність у реакції розкладу пероксиду водню до молекулярного кисню [56].

1.6. Висновки до розділу 1

За результатами аналізу літературних даних, що стосуються ПОВ з катіонами купруму(II), можна зробити наступні висновки:

1. Сполуки з аніоном паравольфрамату Б $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$:
 - стабільні переважно у водному слабо кислому середовищі;
 - їх отримують з трьох типів прекурсорів: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_6[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 3H_2O$ та $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 20H_2O$;
 - виявляють біологічну активність і каталізують реакції гідролізу.
2. Сполуки з декавольфрамат-аніоном $[W_{10}O_{32}]^{4-}$:
 - стабільні переважно у кислому органічному або водно-органічному середовищі;
 - їх отримують з чотирьох типів прекурсорів: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $(TBA)_4[W_{10}O_{32}]$, $(TBA)_2[W_6O_{19}]$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$;
 - використовуються як фотокаталізатори в органічному синтезі.
3. Сполуки з гексавольфрамат-аніоном типу Ліндквіста $[W_6O_{19}]^{2-}$:
 - нестабільні у водному, але стабільні в кислому органічному та водно-органічному середовищі;
 - їх отримують з трьох типів прекурсорів: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $(TBA)_2[W_6O_{19}]$, $(NH_4)_6[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot nH_2O$;
 - проявляють каталітичну активність у реакціях виділення водню та синтезі гетероциклічних сполук.
4. Сполуки з метавольфрамат-аніоном $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$:
 - стабільні в кислому водному і водно-органічному середовищі;
 - їх отримують з п'яти типів прекурсорів: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]$, $(TBA)_4[W_{10}O_{32}]$, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$, $[W_7O_{24}]^{6-}$;
 - проявляють каталітичну активність у реакціях розкладу пероксиду водню.
5. У більшості випадків, паравольфрамату Б синтезовано випадково під час спроб синтезувати солі з іншими поліаніонами.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Приготування та стандартизація вихідних розчинів

Для проведення дослідження комплексоутворення використовували попередньо стандартизовані водні розчини, які далі розводили органічним розчинником і водою до потрібної концентрації та потрібного співвідношення між водою й диметилформамідом, яке розраховували за рівнянням 2.1:

$$\varphi(\text{ДМФА}) = \frac{V(\text{ДМФА})}{V(\text{ДМФА}) + V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2.1)$$

де $\varphi(\text{ДМФА})$ – об'ємна частка диметилформаміду, %;

$V(\text{ДМФА})$ – об'єм диметилформаміду, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, мл.

Розчин Na_2WO_4 було приготовано розчиненням приблизно 100 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у 1 л дистильованої води, отриманий розчин витримували впродовж 14 днів і відфільтровували від осаду, що утворився. Розчин стандартизували гравіметричним методом: осадженням жовтої вольфрамової кислоти концентрованим розчином HNO_3 , промиванням 3%-вим розчином HNO_3 та прожарюванням за 800°C з контролем сталості маси (гравіметрична форма WO_3 , $\delta = 0,5\%$). Точна концентрація використаного далі розчину ортовольфрамату натрію становила 0,2968 моль/л [58].

Розчин HCl було приготовано із фіксаналу ($\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$ за 25°C), для цього в мірну колбу об'ємом 1 л кількісно переносили вміст герметичної ампули та доводили до мітки дистильованою водою. Для визначення точної концентрації розчину кислоти, наважку перекристалізованого чистого $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в дистильованій воді, нагрівали до повного розчинення та титрували з індикатором метиловим червоним. Точку еквівалентності фіксували за переходом кольору з жовтого на червоний. Попередньо прожарюванням за 500°C встановлювали гравіметричним

методом вміст води в $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Точна концентрація хлоридної кислоти становила 0,1003 моль/л ($\delta = 1,0\%$) [59].

Розчин CuCl_2 було приготовано розчиненням наважки приблизно 10 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) в 250 мл дистильованої води. Щоб встановити точну концентрацію розчину, аліквоту отриманого розчину титрували, розчином ЕДТА ($C = 0,05$ моль/л) за $\text{pH} = 6,0-7,5$, яке підтримували за допомогою додавання 0,1 моль/л розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, з індикатором мурексидом. Точку еквівалентності фіксували за переходом кольору з жовтого на фіолетовий. Точна концентрація розчину становила $C = 0,20875$ моль/л ($\delta = 1,0\%$) [60].

Розчин NaCl з концентрацією 2,5 моль/л було приготовано шляхом розчинення наважки 36,525 г (ч.д.а.), зваженої на вагах з точністю до 0,001 г, у мірній колбі на 250 мл дистильованою водою.

У якості органічного компонента розчинника був використаний диметилформамід (ДМФА, х.ч.), який змішується з водою в будь-яких співвідношеннях, а останнє змінювалося від 0 до 40 об. % і визначалося за формулою 2.1. Характеристики компонентів розчинника наведені у таблиці 2.1 [61].

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні характеристики за 298,15 К використаних компонентів розчинника (DN і DA – донорне і акцепторне число, ϵ – діелектрична проникність, μ – дипольний момент, ρ – густина, $t_{\text{плавл.}}$ – температура плавлення, $t_{\text{кип.}}$ – температура кипіння)

Компонент розчинника	Брутто-формула	DN	AN	ϵ	μ	ρ , г/см ³	$t_{\text{плавл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C
ДМФА	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	26,5	16,0	36,7	3,8	0,9445	-61	153
Вода	H_2O	17,9	54,8	80,1	1,9	1,0000	0	100

2.2. Методика рН-потенціометричного титрування

Вимірювання значень рН проводили на іономірі лабораторному «И-160МИ» з помилкою 0,05 од. рН у термостатованому стакані, що під'єднувався до термостата ($25 \pm 0,1$ °С) (рис. 2.1).

Комбінований скляний електрод марки «НІ 1131В» із координатами ізопотенційної точки $pH_i = 7,0 \pm 0,3$ од. рН був використаний у якості робочого електроду. Температуру досліджуваних розчинів фіксували за допомогою термокомпенсатору «ТДЛ-1000-06».

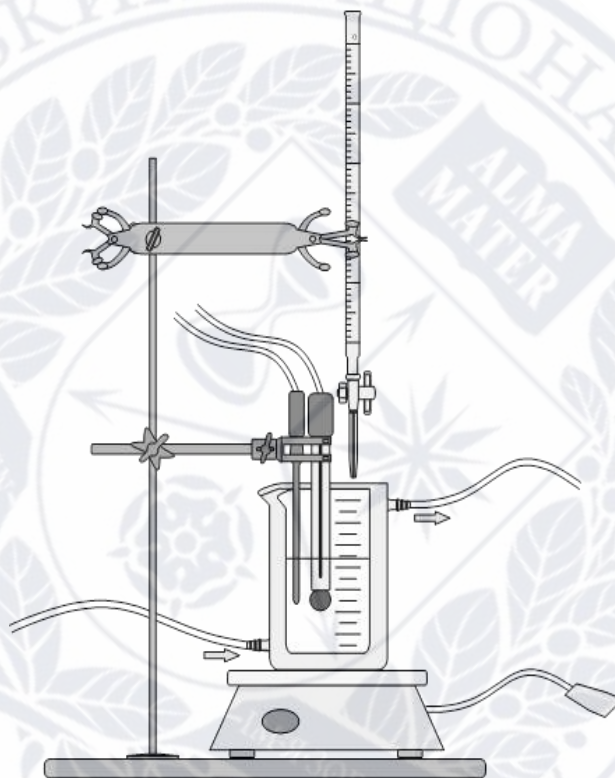


Рисунок 2.1 – Установка для титрування

Калібрування електродної пари проводили згідно з інструкцією експлуатації приладу, за методом багатоточкового налаштування ізопотенційних точок, з використанням стандартних буферних розчинів, що мали $pH = 1,68; 4,01; 6,86; 9,18$.

Перед початком титрування в досліджуваних розчинах фоновим електролітом створювали іонні сили $I = 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$ моль/л шляхом додавання необхідної кількості 2,5 моль/л розчину NaCl.

Для вимірювання рН у водно-диметилформамідному середовищі перед титруванням комбінований електрод витримували у відповідному змішаному розчиннику. Після цього проводили вимірювання рН, а потім розраховували значення $ра(H^+)$ за формулою 2.2:

$$ра(H^+) = рН - \Delta, \quad (2.2)$$

де рН – показання приладу;

Δ – поправка на водно-диметилформамідний розчинник, значення якої наведено у табл. 2.2 [23].

Такий підхід дає змогу використовувати для подальшого моделювання і розрахунків термодинамічних характеристик величини підкорегованого заміряного на приладі значення рН.

Таблиця 2.2 – Поправка Δ при розрахунку $ра(H^+)$ у водно-диметилформамідному середовищі [23]

$\phi(\text{ДМФА}), \text{об.}\%$	10	20	30	40
$\Delta, \text{од. рН}$	0,02	0,12	0,22	0,32

2.3. Методика кондуктометричного титрування

Вимірювання значень електропровідності розчину (σ , мкСм/см) проводили за допомогою кондуктометра лабораторного DDS-308A (ULAB) за $25 \pm 0,1$ °С ($\delta = 0,5$ %). Для компенсації незначних відхилень температур використовували термокомпенсатор TDS. Кондуктометричні дослідження здійснювали у системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$, у якій концентрація ортовольфрамату натрію становила $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,01$ моль/л. Титрування проводили розчином хлориду купруму з концентрацією $C(\text{CuCl}_2) = 0,013$ моль/л за інтенсивного перемішування.

У подальшому будували графік залежності значення електропровідності від співвідношення іонів WO_4^{2-} і Cu^{2+} $\sigma = f(n)$, де $n = \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{Cu}^{2+})$, а за точкою еквівалентності визначали співвідношення компонентів у іонному асоціаті.

2.4. Математичне моделювання

Для проведення математичного моделювання використовували результати виконаного рН-потенціометричного титрування. Останні для досліджуваних розчинів систем були представлені у вигляді залежностей $pH = f(Z)$. В основі математичної моделі були покладені закон діючих мас і рівняння матеріального балансу, а рівняння балансу зарядів використовували для розрахунку теоретичного значення рН. Отриману систему нелінійних рівнянь вирішували методом quasi-Newton за допомогою програми CLINP 2.1 [62].

Результати рН-потенціометричних вимірювань значення активності іонів гідрогену $a(H^+)$ не можуть бути використані як вихідні дані для побудови математичних моделей рівноважних процесів у розчинах. Тому, рівноважні концентрації $[H^+]$, які підходять для моделювання були розраховані з перераховані $a(H^+)$ за допомогою математичного апарату теорії Дебая-Гюккеля [63] (рівняння 2.3–2.5):

$$a(H^+) = 10^{-pa(H^+)}, \quad (2.3)$$

$$[H^+] = \frac{a(H^+)}{\gamma_i}, \quad (2.4)$$

$$\lg \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} - b_i \cdot I - c_i \cdot I^{\frac{3}{2}}, \quad (2.5)$$

де A – константа, значення якої залежить від температури розчину й відносної діелектричної проникності розчинника;

z_i – кількість зарядів, які несе йон « i »;

B – стала, що враховує величину температури та відносної діелектричної проникності середовища;

a_i – радіус іонної сфери, що визначає відстань найбільшого зближення іонів (іонний параметр);

b_i й c_i – параметри, які враховують хімічну природу іонів;

I – іонна сила розчину (моль/кг), яку розраховували за рівнянням 2.6:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (C_j \cdot z_j^2), \quad (2.6)$$

де C_j – концентрація йону «j» фонового електроліту;

z_j – заряд йону «j» фонового електроліту.

Іонний добуток води K_w розраховували за рівнянням 2.7:

$$K_w = \frac{K_w^0}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}}, \quad (2.7)$$

де γ_{H^+} і γ_{OH^-} – знайдені за рівнянням 2.5 середні коефіцієнти активності іонів H^+ і OH^- , що враховують іонну силу розчину.

Побудову математичної моделі рівноважної системи з використанням програми CLINP 2.1 зводили до послідовного пошуку адекватної моделі у вигляді закону діючих мас на основі фізико-хімічних вимірювань. В якості початкової моделі на основі літературних даних використовували сукупність найбільш імовірних комплексів. У випадку негативного результату, проводили послідовне ускладнення моделей введенням до їхнього складу найбільш імовірних для відповідної зони кислотності іонів й іонних асоціатів, які покращували розраховані статистичні параметри, порівняно з попередніми моделями. Для кожної експериментальної точки кривої титрування знаходили різницю розрахованих і експериментальних концентрацій протонів Δ_k за рівнянням 2.8:

$$\Delta_k = [H^+]^{(розр.)} - [H^+]^{(експ.)}, \quad (2.8)$$

де $[H^+]^{(розр.)}$ і $[H^+]^{(експ.)}$ – розраховані й експериментально визначені величини рівноважних концентрацій іонів Гідрогену, відповідно.

Таким способом, для всієї залежності намагалися мінімізувати критеріальну функцію (CF), яку обчислювали за формулою 2.9:

$$CF = \sum_{k=1}^N F(w_k \cdot \Delta_k^2), \quad (2.9)$$

де N – загальна кількість точок досліджуваної серії;

F – деяка функція;

w_k – статистична вага k -го вимірювання, яку розраховували за формулою 2.10:

$$w_k = \frac{1}{S^2(\Delta_k)} = \frac{1}{([\text{H}^+]_k^{\text{експ.}})^2} \cdot \frac{1}{S_f^2} \quad (2.10)$$

де $S(\Delta_k)$ – середньоквадратичне відхилення Δ_k ;

S_f – відносна похибка вимірювань рН, яку приймали такою, що дорівнює 0,05.

Моделі вважали достовірними, якщо виконувалась нерівність 2.11:

$$\chi_{\text{експ.}}^2 = S_0^2 \cdot f < \chi_f^2(\alpha), \quad (2.11)$$

де $\chi_{\text{експ.}}^2$ – експериментальний глобальний критерій адекватності;

$\chi_f^2(\alpha)$ – критерій статистичного розподілу для f ступенів свободи за заданого рівня значущості P ($P = 95\%$);

S_0^2 – залишкова дисперсія, яку розраховували за формулою 2.12:

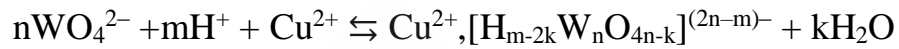
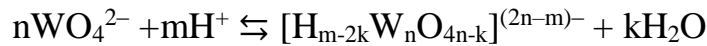
$$S_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k, \quad (2.12)$$

Для того, щоб показати відповідність між результатами моделювання та експериментальними даними, за рівнянням 2.13 розраховували суму квадратів відхилень між розрахованими та експериментально визначеними значеннями рН Q по всій кривій титрування:

$$Q = \sum_{k=1}^N (\Delta p\text{a}(\text{H}^+)_k)^2 = \sum_{k=1}^N (p\text{a}(\text{H}^+)_k^{\text{пор.}} - p\text{a}(\text{H}^+)_k^{\text{експ.}})^2, \quad (2.13)$$

У ході математичного моделювання з довірчою ймовірністю 95% було розраховано концентраційні константи рівноваги утворення K_C

індивідуальних ПВА (рівняння 2.14) й іонних пар (рівняння 2.15), відповідно до хімічної моделі:



$$K_C = \frac{[\{\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k}\}^{(2n-m)-}]}{[\text{WO}_4^{2-}]^n \cdot [\text{H}^+]^m}, \quad (2.14)$$

$$K_C = \frac{[\text{Cu}^{2+}, \{\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k}\}^{(2n-m)-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{WO}_4^{2-}]^n \cdot [\text{H}^+]^m} \quad (2.15)$$

Для кожного значення логарифму концентраційної константи $\lg K_C$ розраховували довірчий інтервал $\lg K_C \pm \varepsilon$ з рівнем значущості $P = 95\%$, де ε розраховували за формулою 2.16:

$$\varepsilon = t(P, f) \cdot S_0, \quad (2.16)$$

де t – критерій Стьюдента за рівня значущості P і кількості ступенів свободи f ;

S_0 – середньоквадратичне відхилення.

Отримані під час моделювання для різних значень іонної сили розчину (I , моль/кг) значення $\lg K_C$ дозволили методом Пітцера розрахувати логарифми термодинамічних констант $\lg K^0$ [64]. Для цього було проведено екстраполяцію залежності $\lg K_C = f(I)$ на значення $I = 0$ моль/кг. Значення іонної сили, яке було використано для екстраполяції, виражали через молярну концентрацію C_m фонового електроліту за рівнянням 2.17:

$$C_m = \frac{C_M}{\rho - \frac{C_M \cdot M}{1000}} \quad (2.17)$$

де C_M – молярна концентрація фонового електроліту, моль/л;

ρ – експериментально визначена густина розчину, г/см³;

M – молярна маса фонового електроліту, г/моль.

Для поведення визначень $\lg K^0$ використовувалися основні положення методу Пітцера та формули, що лежать у його основі.

У загальному вигляді реакція записується рівнянням 2.18:

$$0 = \sum_{i=1}^s v_i A_i, \quad (2.18)$$

де s – кількість реагентів;

v_i – стехіометричні коефіцієнти, позитивні для продуктів реакції та негативні для вихідних частинок;

A_i – реагенти.

Логарифм концентраційної константи $\lg K_C$ виражається через логарифм термодинамічної константи $\lg K^0$ та логарифми коефіцієнтів активності реагентів $\lg \gamma_i$ у вигляді рівняння 2.19:

$$\lg K_C = \lg K^0 - \sum_{i=1}^s v_i \lg \gamma_i \quad (2.19)$$

Коефіцієнти активності окремих іонів неможливо виразити у термодинамічному експерименті, тому використовували середні коефіцієнти активності електролітів γ_{\pm} для відповідних аніонів A_n^- . Середній коефіцієнт активності i -ї частинки можна визначити за спрощеною формулою Пітцера у вигляді рівняння 2.20, в якому f^Y виражається відповідно до рівняння 2.21:

$$\lg \gamma_i \approx \frac{1}{\ln 10} \left[z_i^2 f^Y + 2 \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il} + 2 \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right], \quad (2.20)$$

$$f^Y = -A^Y \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{\mu}) \right], \quad (2.21)$$

де m_j і m_k – молярності іонів сольового фону катіона «j» і аніона «k», відповідно;

NK і NA – кількість видів катіона K і аніона A , відповідно;

N – сумарна кількість видів іонів, що входять до складу фонових електролітів;

A^γ – коефіцієнт Дебая-Гюккеля для осмотичної функції;

b – параметр моделі Пітцера;

μ – іонна сила, знайдена за рівнянням 2.22:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 m_i, \quad (2.22)$$

де z_i – заряд іонів l -ого сорту в атомних одиницях.

Величини λ_{il} і λ'_{jk} розраховували за рівняннями 2.23–2.24:

$$\lambda_{il} = \beta_{il}^{(0)} - \frac{2\beta_{il}^{(1)}}{\alpha I} \frac{1}{\ln 10} [(1 + \alpha\sqrt{\mu}) \exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1], \quad (2.23)$$

$$\lambda'_{jk} = \frac{d\lambda_{jk}}{d\mu} = \frac{2\beta_{jk}^{(1)}}{\alpha^2 \mu^2} \left[\left(1 + \alpha\sqrt{\mu} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1 \right], \quad (2.24)$$

де $\beta_{il}^{(0)}$ і $\beta_{il}^{(1)}$ – параметри взаємодії i -ї частинки з l -м йоном;

α – сталий параметр моделі Пітцера;

$\beta_{jk}^{(1)}$ – параметр взаємодії j -го і k -ого сортів йонів.

Якщо A_i – незаряджений реагент, то рівняння 2.20 записується у вигляді рівняння 2.25:

$$\lg \gamma_i \approx \frac{2}{\ln 10} \sum_{l=1}^N m_l \lambda_{il}, \quad (2.25)$$

Підставляючи в рівняння 2.19 вираз для коефіцієнтів активності, отримуємо рівняння 2.26:

$$\begin{aligned} \lg K_C + \frac{\Delta z_i^2}{\ln 10} \left[f^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right] = \lg K^0 + \frac{2}{\ln 10} \sum_{l=1}^N g_1 m_l + \\ + \frac{4}{\alpha^2 \mu \ln 10} \sum_{l=1}^N q_1 m_l [(1 + \alpha\sqrt{\mu}) \exp(-\alpha\sqrt{\mu}) - 1], \end{aligned} \quad (2.26)$$

де Δz^2 , g_1 і q_1 розраховуються за рівняннями 2.27–2.29:

$$\Delta z_i^2 = \sum_{i=1}^s v_i z_i, \quad (2.27)$$

$$g_1 = - \sum_{i=1}^s v_i \beta_{il}^{(0)}, \quad (2.28)$$

$$q_1 = - \sum_{i=1}^s v_i \beta_{il}^{(1)} \quad (2.29)$$

Якщо в системі сольовий фон створюється одним або декількома електролітами за постійного співвідношення їх концентрацій, рівняння 2.26 перетворюється на рівняння 2.30:

$$\lg K_C + \frac{\Delta z_i^2}{\ln 10} \left[f^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{NA} m_j m_k \lambda'_{jk} \right] = \lg K^0 + \frac{2}{\ln 10} B_1 \mu + \frac{4}{\alpha^2 \mu \ln 10} B_2 \sum_{l=1}^N [(1 + \alpha \sqrt{\mu}) \exp(-\alpha \sqrt{\mu}) - 1], \quad (2.30)$$

де B_1 і B_2 розраховуються за рівняннями 2.31–2.32:

$$B_1 = \sum_{l=1}^N g_1 \frac{m_1}{\mu} = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_1 v_i \beta_{il}^{(0)}}{\mu}, \quad (2.31)$$

$$B_2 = \sum_{l=1}^N q_1 \frac{m_1}{\mu} = - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^s \frac{m_1 v_i \beta_{il}^{(1)}}{\mu} \quad (2.32)$$

За експериментальними $\lg K_C$ для різних μ методом найменших квадратів визначали величини $\lg K^0$, B_1 і B_2 . Параметр B_1 є мірою далекодіючих електростатичних сил взаємодії між іонами, а B_2 – короткодіючі сили взаємодії реагентів з іонами сольового фона. Якість апроксимації визначалася величиною залишкової дисперсії, яку розраховували за рівнянням 2.33:

$$S_0^2 = \frac{1}{p-3} \sum_{p=1}^p [(\lg K_{C,p})^{\text{експ.}} - (\lg K_{C,p})^{\text{розра.}}]^2, \quad (2.33)$$

де p – кількість вимірювань;

$(\lg K_{C,p})^{\text{розра.}}$ – десяткові логарифми концентраційних констант, визначені в результаті моделювання;

$(\lg K_{C,p})^{\text{розра.}}$ – десяткові логарифми концентраційних констант, розраховані із використанням $\lg K^0$, B_1 і B_2 за рівнянням 2.30 логарифм концентраційної константи.

Для кожного значення логарифму термодинамічної константи $\lg K^0$ розраховували довірчий інтервал $\lg K^0 \pm \varepsilon$ з рівнем значущості $P = 95\%$, де ε розраховували за формулою 2.34:

$$\varepsilon = t(P, f) \cdot S_0, \quad (2.34)$$

де t – критерій Стюдента за рівня значущості P і кількості ступенів свободи f ;

S_0 – середньоквадратичне відхилення.

2.5. Методика синтезу солей

Отримання паравольфраматів Б купруму(II) із розчинів з $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\%$ проводили за розробленою оптимальною методикою, яка враховувала результати моделювання. Для цього у водно-диметилформамідних розчинах ортовольфрамату натрію ($C_w = 0,1$ моль/л) створювалась необхідна кислотність $Z = 1,08\text{--}1,33$ (табл. 2.3) розчином HCl . Далі під час постійного інтенсивного перемішування додавався розчин CuCl_2 до досягнення згідно з реакціями утворення ПОВ (див. табл. 2.3), стехіометричного співвідношення $1/n = \nu(\text{Cu}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1 : 12$. Далі розчини залишали за кімнатної температури, через 3 дні збирали блакитні голчасті кристали, промивали дистильованою водою та сушили на повітрі до сталої маси.

Таблиця 2.3 – Рівняння реакцій синтезу паравольфраматів Б купруму(II)

Рівняння реакції	Z	1/n
$12\text{WO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,08	1 : 12
$12\text{WO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,17	1 : 12
$12\text{WO}_4^{2-} + 15\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,25	1 : 12
$12\text{WO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,33	1 : 12
$12\text{WO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,42	1 : 12

Отримання декавольфраматів купруму(II) проводили із розчинів з $\phi(\text{ДМФА}) = 40\%$. Для цього у водно-диметилформамідних розчинах ортовольфрамату натрію ($C_w = 0,1$ моль/л) створювалась необхідна кислотність $Z = 1,60\text{--}1,80$ (табл. 2.4) введенням розчину HCl під час інтенсивного перемішування. Далі додавався розчин CuCl_2 під час постійного перемішування до досягнення двократного надлишку до стехіометричного співвідношення $1/n = \nu(\text{Cu}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1 : 5$ відповідно до реакції утворення ШОВ (див. табл. 2.4). Далі розчини залишали за кімнатної температури, через кілька місяців збирали блакитні призматичні кристали та промивали водно-диметилформамідним розчином з $\phi(\text{ДМФА}) = 40\%$.

Таблиця 2.4 – Рівняння реакцій синтезу декавольфраматів купруму(II)

Рівняння реакції	Z	1/n
$10\text{WO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	1,60	1 : 10
$10\text{WO}_4^{2-} + 17\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuH}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{-} + 8\text{H}_2\text{O}$	1,70	1 : 10
$10\text{WO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuH}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] + 8\text{H}_2\text{O}$	1,80	1 : 10

2.6. Дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії

Інфрачервоні (ІЧ) спектри знімали з повітряно-сухих зразків у матриці з калій броміду на ІЧ спектрометрі з Фур'є перетворювачем FTIR «Spectrum ВХІІ» (Perkin-Elmer) в області хвильових чисел $\nu = 400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ ($\delta = \pm 0,8 \text{ см}^{-1}$). Для цього наважку зразку перетирали з кристалічним KBr

впродовж 20 хвилин та спресовували в тонкі диски. Під час розшифровки спектрів використовували характеристичні коливання вольфрам-оксигенового скелету, диметилформаміду й води.

2.7. Розрахунок поверхневої густини заряду на одиницю площі поверхні аніону

Для спрощення розрахунку поверхневої густини заряду аніони розглядали як еліпсоїди (рис. 2.2а), що мають три півосі a , b і c (рис. 2.2б). Визначивши довжину кожної з півосей, приблизно розраховували площу поверхні еліпсоїда за допомогою електронного ресурсу [65]. Параметри a , b і c було виміряно за допомогою програми Mercury 4.2.0.

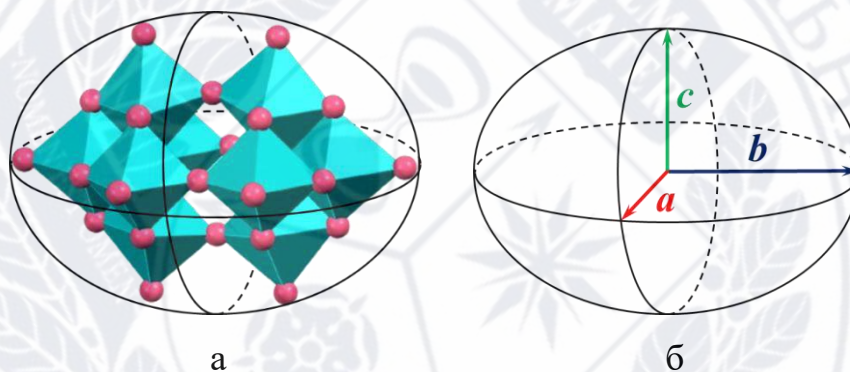


Рисунок 2.2 – Схематичне представлення декавольфрамат-аніону у вигляді еліпсоїда, який має три півосі a , b і c

2.8. Висновки до розділу 2

Використаний у роботі комплекс фізико-хімічних методів є достатнім для того, щоб провести моделювання потенціометричних даних, запропонувати схему перетворень іонів й іонних асоціатів у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+} , розрахувати термодинамічні характеристики використаних у хімічній моделі реакцій, запропонувати методику синтезу солей із заданими ПВА, синтезувати та провести ідентифікацію аніонів у складі синтезованих сполук.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Рівноваги у розчинах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ за $25\text{ }^\circ\text{C}$

Для пошуку моделі, що адекватно описувала б поведінку ізополіоксовольфрамат-аніонів у водно-диметилформамідному середовищі, результати, які були отримані за допомогою методу рН-потенціометричного титрування, обробляли з використанням програми CLINP 2.1. Вихідними даними були результати рН-потенціометричного дослідження взаємодій у розчині системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$, що представлені у вигляді експериментально отриманих залежностей $\text{pH} = f(Z)$ за температури 25°C з використанням різних іонних сил $I = 0,1-0,3$ моль/л. Сталий вміст ДМФА та концентрацію NaCl в розчині підтримували шляхом додавання ДМФА та NaCl під час приготування розчинів титрантів HCl і NaOH. Температура $25 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ підтримувалася за допомогою термостатованого стакана, що під'єднувався до термостата.

На кривих титрування (рис. 3.1) спостерігаються дві області буферності та три стрибки в інтервалі $Z = 0,90-1,10$, $1,10-1,30$ та $1,30-1,70$. Перший може відповідати утворенню гексавольфрамат-аніону, другий – паравольфрамат-аніонів, а третій – мета- і декавольфрамат-аніонів. На кривих титрування фіксується зміщення стрибків у більш високі значення кислотності при збільшенні вмісту органічного розчинника. В результаті, утворення відповідних ПВА відбувається за більш високих значень Z за збільшенням вмісту органічного розчинника, що можна пояснити незначним зменшенням ступеня дисоціації HCl у диметилформаміді. Внаслідок того, що полярному апротонному розчиннику ДМФА властива значна основність, спостерігається зміщення кривих титрування розчинів у лужну ділянку зі збільшенням концентрації органічного розчинника.

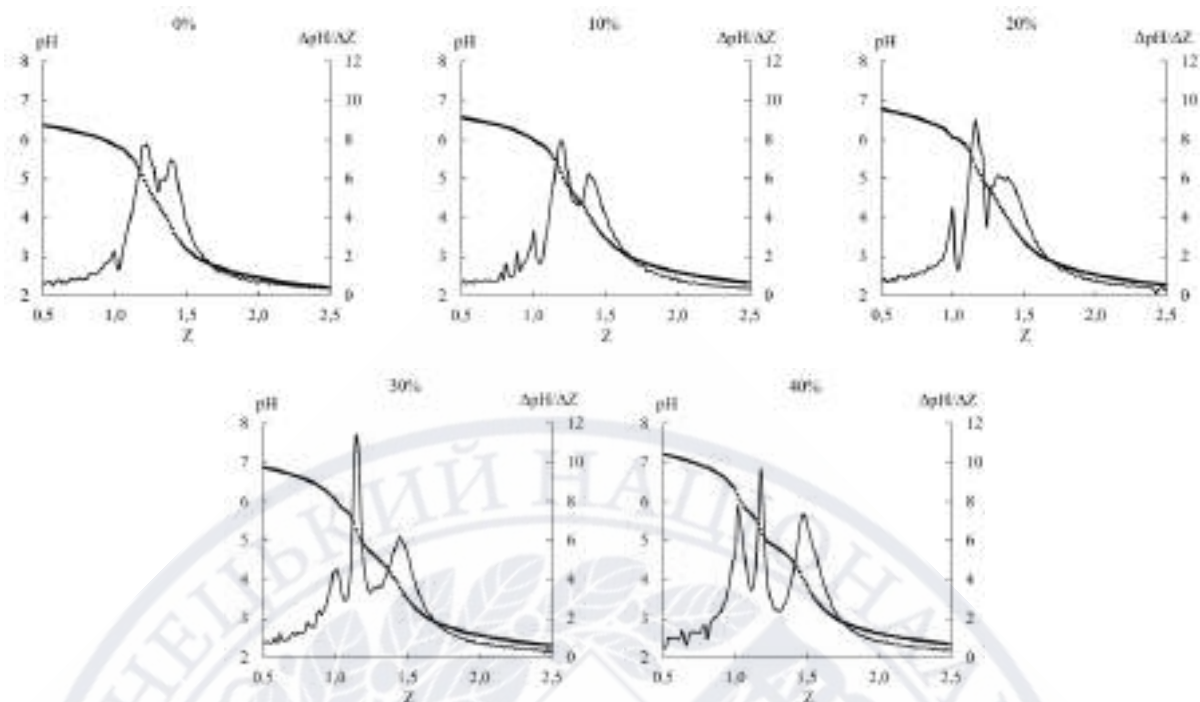


Рисунок 3.1 – Інтегральні ($\text{pH} = f(Z)$, точки) та диференціальні ($\Delta\text{pH}/\Delta Z = f(Z)$, лінії) криві титрування в $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %, $I = 0,3$ моль/л і $t = 25$ °С

Під час проведення моделювання, в першу чергу, було перевірено модель для водно-диметилформамідних розчинів систем за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % без катіонів Cu^{2+} , що запропонована в роботі [23]. Тому *Модель 1* містила наступні аніони:

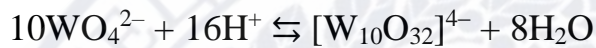
— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %: WO_4^{2-} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ і $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$;

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 20$ об. %: WO_4^{2-} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ і $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$;

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 30$ об. %: WO_4^{2-} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ і $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$;

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 40$ об. %: WO_4^{2-} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$ і $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$.

Для прикладу нижче наведено *Модель 1* для $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %.

Хімічна модель**Математична модель**

$$K_1 = \frac{[[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}]}{[\text{H}^+]^6[\text{WO}_4^{2-}]^6}$$

$$K_2 = \frac{[[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}]}{[\text{H}^+]^{14}[\text{WO}_4^{2-}]^{12}}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}]}{[\text{H}^+]^9[\text{WO}_4^{2-}]^7}$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}]}{[\text{H}^+]^{17}[\text{WO}_4^{2-}]^{12}}$$

$$K_5 = \frac{[[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}]}{[\text{H}^+]^{18}[\text{WO}_4^{2-}]^{12}}$$

$$K_6 = \frac{[[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}]}{[\text{H}^+]^{16}[\text{WO}_4^{2-}]^{10}}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Рівняння матеріального балансу

$$C = [\text{WO}_4^{2-}] + [[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}] + [[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}] + [\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}] + \\ + [\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}] + [[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}] + [[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}]$$

Рівняння балансу зарядів

$$[\text{H}^+] + 2C = 2[\text{WO}_4^{2-}] + 6[[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}] + 10[[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}] + 5[\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}] \\ + 7[\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}] + 6[[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}] + 4[[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}]$$

У табл. 3.1 наведені показники глобального критерію адекватності і критеріальної функції, а на рис. 3.2 – співставлення експериментальних та теоретичних залежностей $\text{pH} = f(Z)$.

Таблиця 3.1 – *Модель 1*. Показники глобального критерію адекватності $\chi_{\text{експ}}^2$, $\chi_{\text{теор}}^2$ і критеріальної функції (CF) за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і $I = 0,3$ моль/л

$\varphi(\text{ДМФА}), \text{ об. \%}$	$\chi_{\text{експ}}^2$	$\chi_{\text{теор}}^2$	CF
10	240,5	152,1	260,1
20	28,1	151,0	88,6
30	70,31	151,0	133,5
40	331,7	149,9	303,0

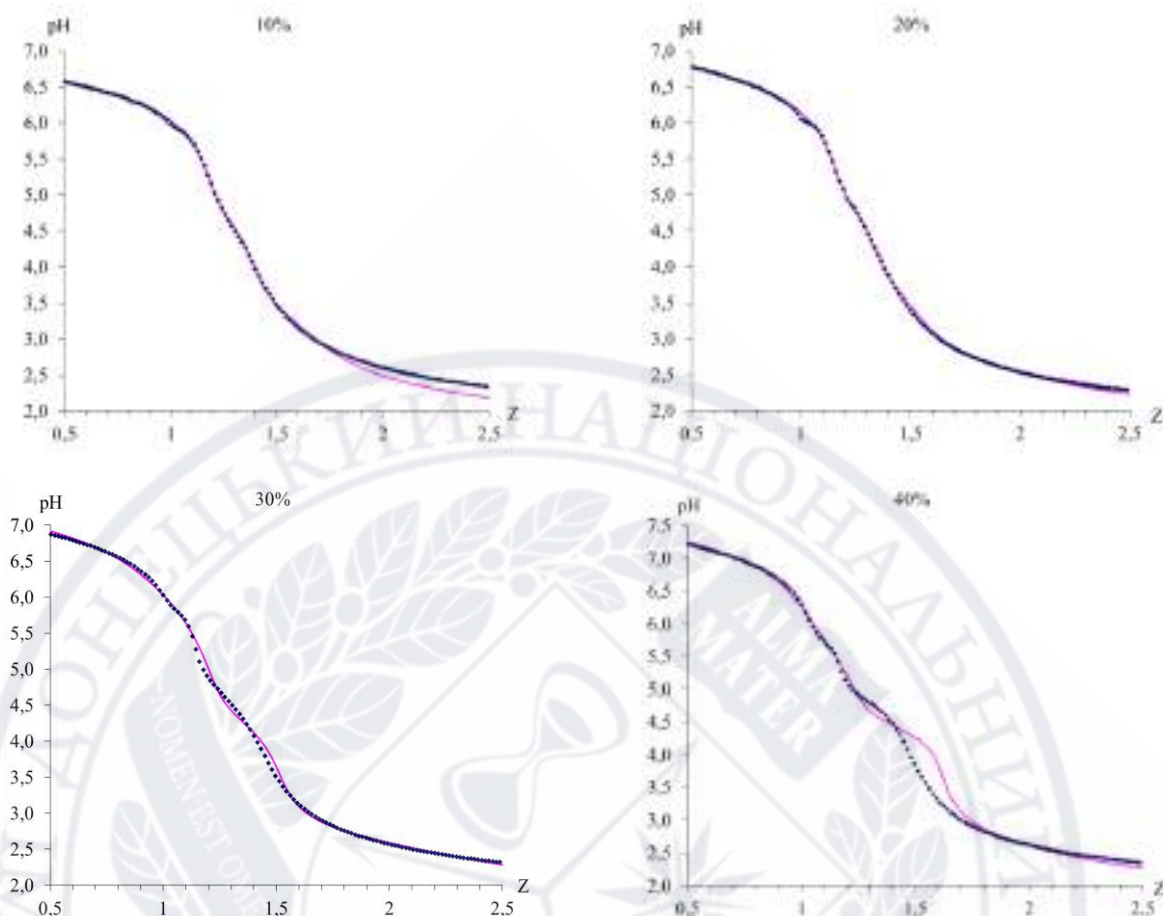


Рисунок 3.2 – *Модель 1*. Співставлення експериментальних (сині точки) та теоретичних (рожеві лінії) залежностей $pH = f(Z)$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %, $I = 0,3$ моль/л і $t = 25$ °C

Аналіз моделювання за *Моделью 1* показав, що для розчинів системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$:

— за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %, погано описуються експериментальні дані в області $Z = 1,5 - 2,5$ і модель не є оптимальною, на що вказує показник глобального критерію адекватності $\chi_{\text{експ}}^2 > \chi_{\text{теор}}^2$ і дуже високого значення критеріальної функції;

— за $\varphi(\text{ДМФА}) = 20$ об. %, погано описуються експериментальні дані в області $Z = 1,4 - 1,6$ і модель не є оптимальною, на що вказує показник досить високого значення критеріальної функції;

— за $\varphi(\text{ДМФА}) = 30$ об. %, погано описуються експериментальні дані в області $Z = 1,1 - 1,6$ і модель не є оптимальною, на що вказує показник досить високого значення критеріальної функції;

— за $\varphi(\text{ДМФА}) = 40$ об. %, погано описуються експериментальні дані в області $Z = 1,2 - 2,5$ і модель не є оптимальною, на що вказує показник глобального критерію адекватності $\chi_{\text{експ}}^2 > \chi_{\text{теор}}^2$ і дуже високого значення критеріальної функції.

Відомо [25], що під час додавання до підкислених розчинів, які містять ортовольфрамат-аніон, катіонів d- і s-металів стан іонів суттєво змінюється в результаті утворення іонних асоціатів. Оскільки *Модель 1* для водно-диметилформамідних розчинів систем за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10-40$ об. % без катіонів Cu^{2+} не виявилася оптимальною, мало сенс перевірити, як і водному розчині, наявність у розчинах досліджуваних систем іонних асоціатів з катіонами Cu^{2+} методом кондуктометричного титрування. Для цього підкислені до $Z = 1,0-1,8$ водно-диметилформамідні розчини ортовольфрамату натрію з $C(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0,01$ моль/л за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10-40$ об. % титрували розчином хлориду купруму з $C(\text{CuCl}_2) = 0,013$ моль/л. Сталий вміст ДМФА в розчині підтримувався шляхом додаванням ДМФА під час приготування розчину титранту. Температура $25 \pm 0,1$ °C підтримувалася за допомогою термостатованого стакана, що під'єднувався до термостата. Побудовані графіки залежності значення електропровідності від співвідношення іонів WO_4^{2-} і Cu^{2+} $\sigma = f(n)$, де $n = \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{Cu}^{2+})$ дозволив встановити за точкою еквівалентності співвідношення компонентів у іонних асоціатах. У результаті цих досліджень встановлено, що за $Z < 1,5$ іонні пари утворюються, а за $Z > 1,5$ – не утворюються.

Для прикладу на рис. 3.3 наведений графік залежності $\sigma = f(n)$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 40$ об. % і $Z = 1,17$. Точка перегину прямих відповідає екстремальному значенню $n \sim 12$.

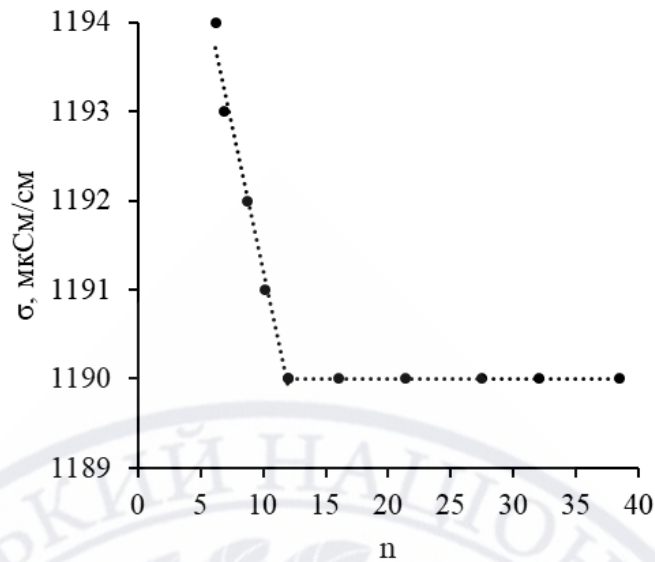


Рисунок 3.3 – Графік залежності $\sigma = f(n)$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 40$ об. % і $Z = 1,17$

Враховуючи утворення іонних асоціатів на основі *Моделі 1* було створено *Модель 2*, яка містила іонні пари за $Z < 1,5$ між ІПВА і Cu^{2+} . *Модель 2* включала наступні аніони та іонні пари:

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %: WO_4^{2-} , $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$,
 $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$,
 $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ і $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$;

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 20$ об. %: WO_4^{2-} , $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$,
 $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$,
 $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ і $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$;

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 30$ об. %: WO_4^{2-} , $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$,
 $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$,
 $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ і $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$;

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 40$ об. %: WO_4^{2-} , $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$,
 $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$,
 $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$ і $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$.

У табл. 3.2 наведені показники глобального критерію адекватності і критеріальної функції, а на рис. 3.4 – співставлення експериментальних та теоретичних залежностей $\text{pH} = f(Z)$.

Таблиця 3.2 – *Модель 2*. Показники глобального критерію адекватності $\chi^2_{\text{експ}}$, $\chi^2_{\text{теор}}$ і критеріальної функції (CF) за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і $I = 0,3$ моль/л

$\varphi(\text{ДМФА}), \text{ об. \%}$	$\chi^2_{\text{експ}}$	$\chi^2_{\text{теор}}$	CF
10	328,2	152,1	303,8
20	38,5	151,0	103,6
30	100,4	151,0	158,1
40	192,2	149,9	230,6

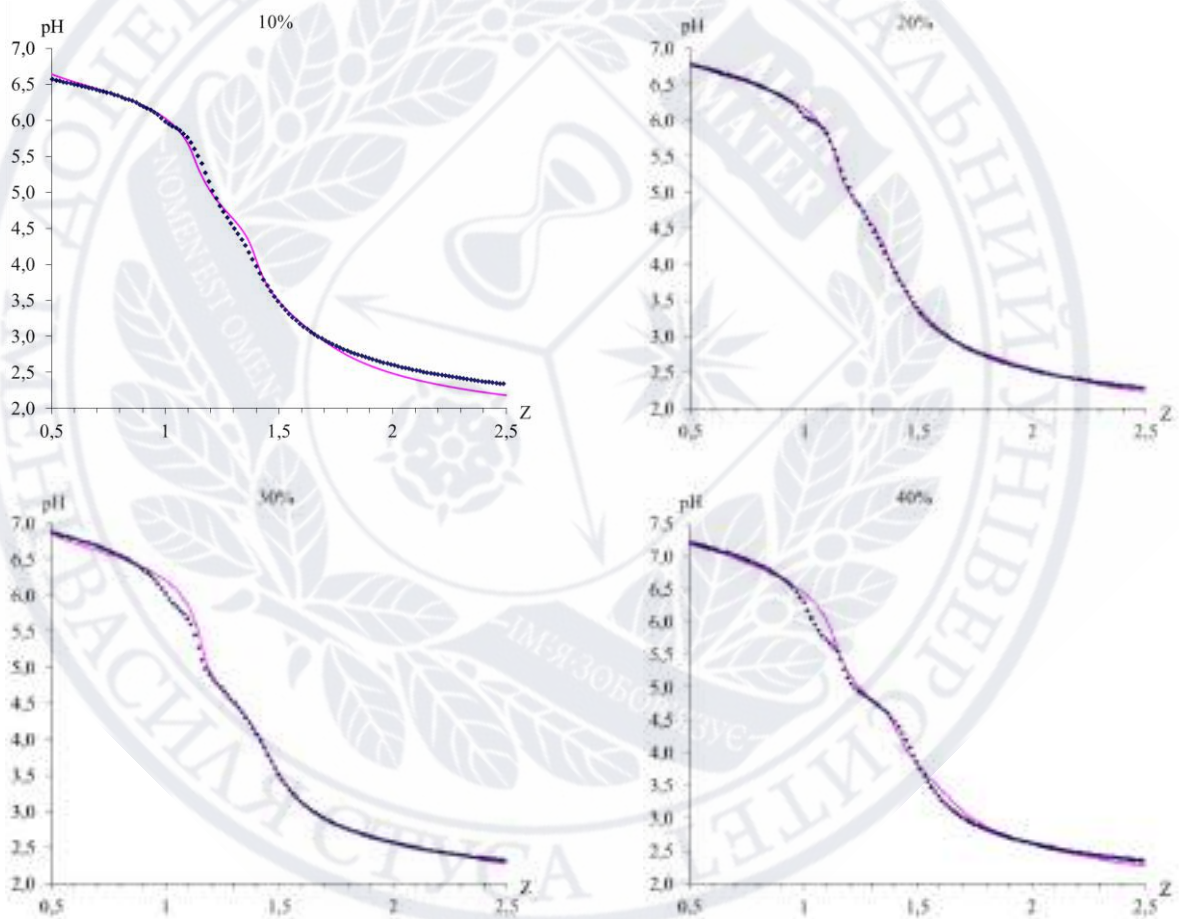


Рисунок 3.4 – *Модель 2*. Співставлення експериментальних (сині точки) та теоретичних (рожеві лінії) залежностей $\text{pH} = f(Z)$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %, $I = 0,3$ моль/л і $t = 25$ °C

Аналіз показав, що для розчинів системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %, у *Моделі 2* у порівнянні з

Моделлю 1, погіршилися статистичні показники глобального критерію адекватності й значення критеріальної функції, тому вона теж не є оптимальною і була відбракована.

Оскільки за результатами кондуктометричного титрування було встановлено, що іонні пари точно утворюються, то мало сенс перевірити модель схожу на модель для водних розчинів з катіонами Cu^{2+} , що описана в роботі [25]. *Модель 3* містила такі аніони та іонні пари: $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$ і $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$.

У табл. 3.3 наведені показники глобального критерію адекватності і критеріальної функції, а на рис. 3.5 – співставлення експериментальних та теоретичних залежностей $\text{pH} = f(Z)$.

Таблиця 3.3 – *Модель 3*. Показники глобального критерію адекватності $\chi_{\text{експ}}^2$, $\chi_{\text{теор}}^2$ і критеріальної функції (CF) за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і $I = 0,3$ моль/л

$\varphi(\text{ДМФА}), \text{ об. \%}$	$\chi_{\text{експ}}^2$	$\chi_{\text{теор}}^2$	CF
10	862,2	152,1	492,4
20	344,3	152,1	311,2
30	657,2	152,1	439,9
40	792,3	152,1	551,5

Не зважаючи на те, що показники глобального критерію адекватності й критеріальної функції значно погіршились, у порівнянні з *Моделлю 1* і *Моделлю 2*, проте для $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}20$ об. % модель добре описує область $Z = 0,5 - 1,5$, а для $\varphi(\text{ДМФА}) = 30\text{--}40$ об. % – область $Z = 1,2 - 1,5$, хоча все ще не є оптимальною. Тому було прийняте рішення покращувати *Модель 3*.

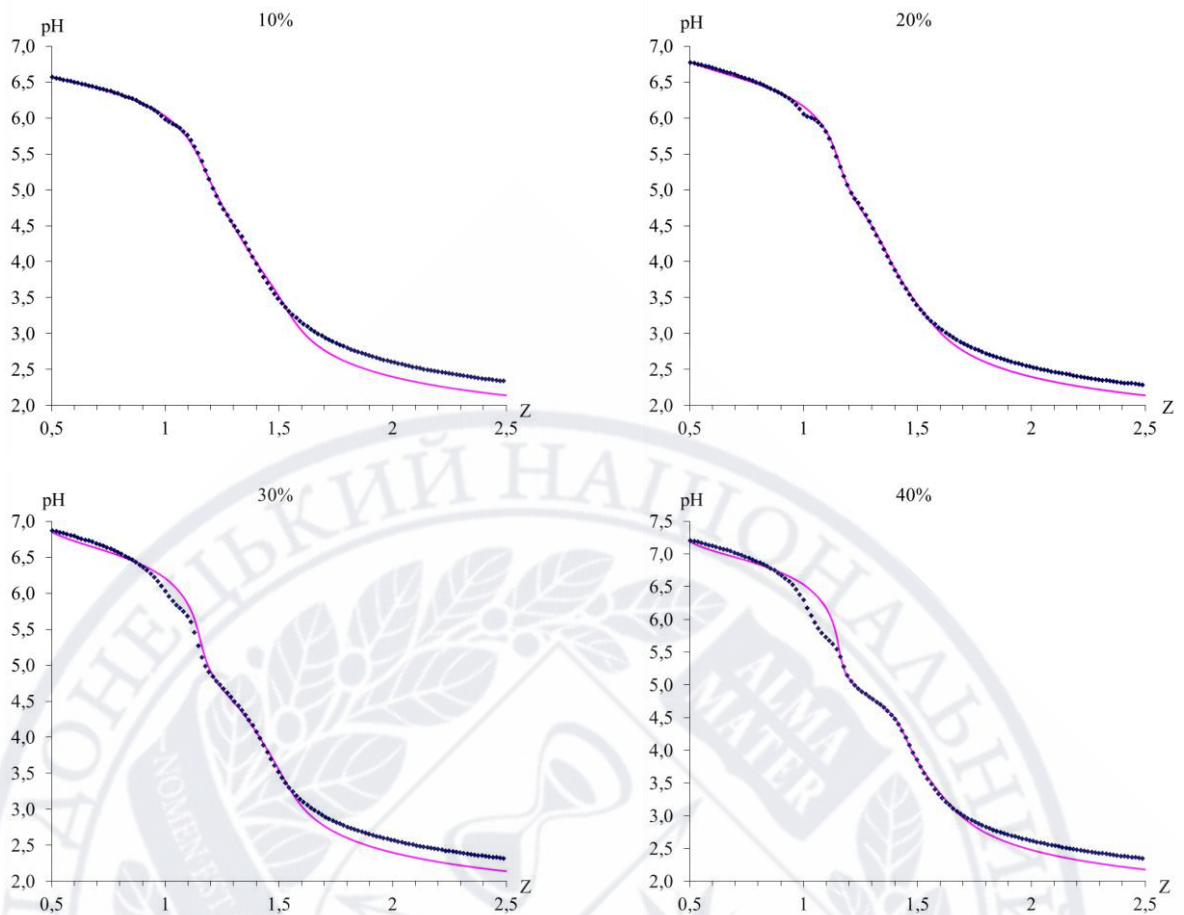


Рисунок 3.5 – *Модель 3*. Співставлення експериментальних (сині точки) та теоретичних (рожеві лінії) залежностей $\text{pH} = f(Z)$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %, $I = 0,3$ моль/л і $t = 25$ °C

Модель 3 незадовільно описує результати експерименту у випадку кислотності $Z > 1,5$. Тому, на основі *Моделі 3* було створено *Модель 4*, яку доповнили декавольфрамат-аніонами $\text{H}_a[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{(3-a)-}$ і катіоном WO_2^{2+} , які стабілізуються в органічному середовищі для $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і були в *Моделі 1*. Додатково для $\varphi(\text{ДМФА}) = 30\text{--}40$ об. % було введено іонну пару, що існує в області низьких значень Z . *Модель 4* містила такі іони та іонні пари [1, 2, 4]:

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}20$ об. %: WO_4^{2-} , Cu^{2+} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, Cu^{2+} , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, Cu^{2+} , $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, Cu^{2+} , $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, Cu^{2+} , $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$, $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$ і WO_2^{2+} ;

— для $\varphi(\text{ДМФА}) = 30\text{--}40$ об. %: WO_4^{2-} , Cu^{2+} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, CuOH^+ , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, Cu^{2+} , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, Cu^{2+} , $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, Cu^{2+} , $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, Cu^{2+} , $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$, $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$ і WO_2^{2+} .

У табл. 3.4 наведені показники глобального критерію адекватності і критеріальної функції, а на рис. 3.6 – співставлення експериментальних та теоретичних залежностей $\text{pH} = f(Z)$.

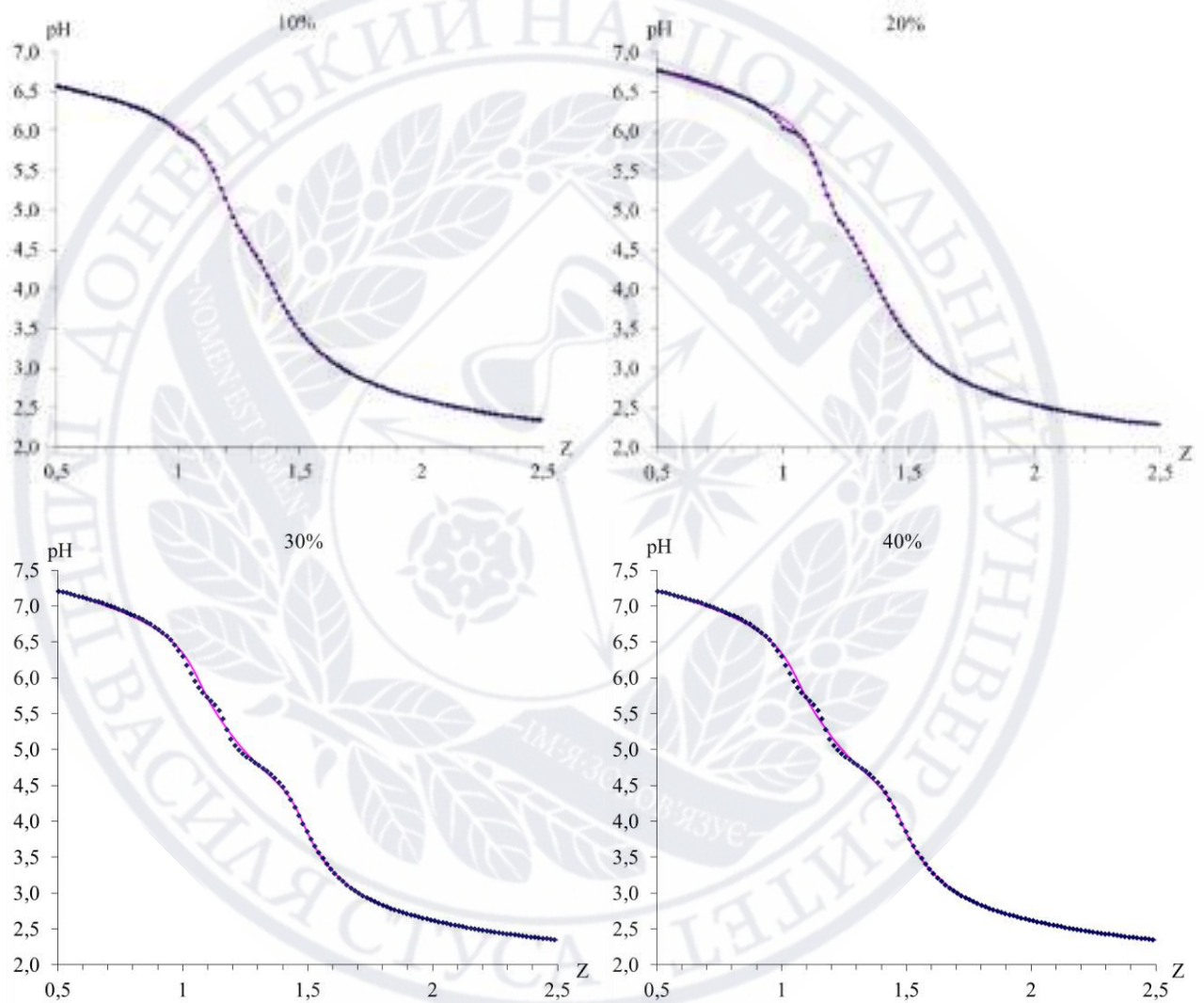


Рисунок 3.6 – *Модель 4*. Співставлення експериментальних (сині точки) та теоретичних (рожеві лінії) залежностей $\text{pH} = f(Z)$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %, $I = 0,3$ моль/л і $t = 25$ °C

Таблиця 3.4 – *Модель 4*. Показники глобального критерію адекватності $\chi_{\text{експ}}^2$, $\chi_{\text{теор}}^2$ і критеріальної функції (CF) за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і $I = 0,3$ моль/л

$\varphi(\text{ДМФА}), \text{ об. \%}$	$\chi_{\text{експ}}^2$	$\chi_{\text{теор}}^2$	CF
10	3,3	147,7	29,9
20	12,0	147,7	57,2
30	24,7	146,6	81,7
40	24,8	146,6	81,8

Аналіз *Моделі 4* показав, що для системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і $I = 0,3$ моль/л, така модель добре описує експериментальні дані і не є надлишковою, на що вказують показники глобального критерію адекватності $\chi_{\text{експ}}^2 < \chi_{\text{теор}}^2$, невисокі значення критеріальної функції та матриця Якобі.

Спроби введення у модель інших частинок або погіршували статистичні характеристики, або робили моделі надлишковими.

Розраховані логарифми концентраційних констант утворення, які наведені у додатку А, дозволили побудувати діаграми розподілу ПВА, що існують у рівновазі, залежно від кислотності у системах із різним вмістом органічного розчинника (рис. 3.7).

З аналізу діаграм розподілу йонів можна зробити наступні висновки:

— концентрація іонної пари $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ є термодинамічно стаціонарною для систем з різним вмістом ДМФА до $Z = 1$: з одного боку, цей асоціат утворюється з ортовольфрамат-аніону, а з другого, одразу ж полімеризується до аніону паравольфрамату-Б таким чином, що його концентрація майже не змінюється;

— зі збільшенням об'ємної частки ДМФА спостерігається незначне зниження сумарної концентрації усіх форм паравольфрамату-Б (рис. 3.8а);

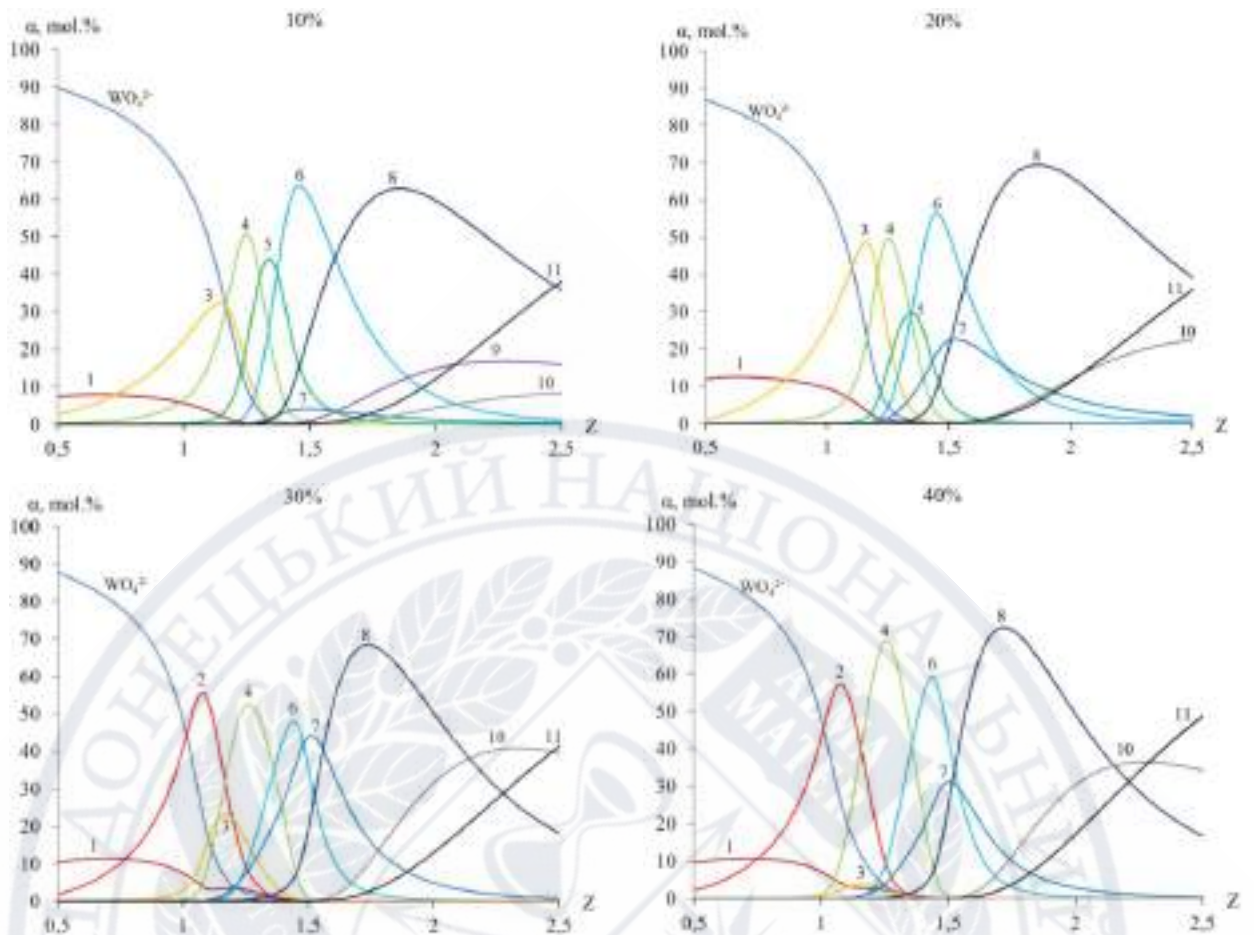


Рисунок 3.7 – Діаграми розподілу ПВА у водно-диметилформаїдному середовищі за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і $I = 0,2$ моль/л:

1 – $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; 2 – $\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$;

3 – $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; 4 – $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$;

5 – $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$; 6 – $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$; 7 – $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$;

8 – $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$; 9 – $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$; 10 – $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$; 11 – WO_2^{2+}

— зі збільшенням об'ємної частки ДМФА за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}30$ об. % спостерігається підвищення концентрації аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ (рис. 3.8б) і зменшення концентрації іонного асоціату $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$ (рис. 3.8в), сумарна концентрація декавольфрамаат-аніонів практично не змінюється (рис. 3.8г), проте за $\varphi(\text{ДМФА}) \geq 40$ об. % концентрація аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ зменшується, що пояснюється підвищенням сумарної концентрації декавольфрамаат-аніонів. Зазначеним процесам можуть відповідати наступні схеми перетворень:

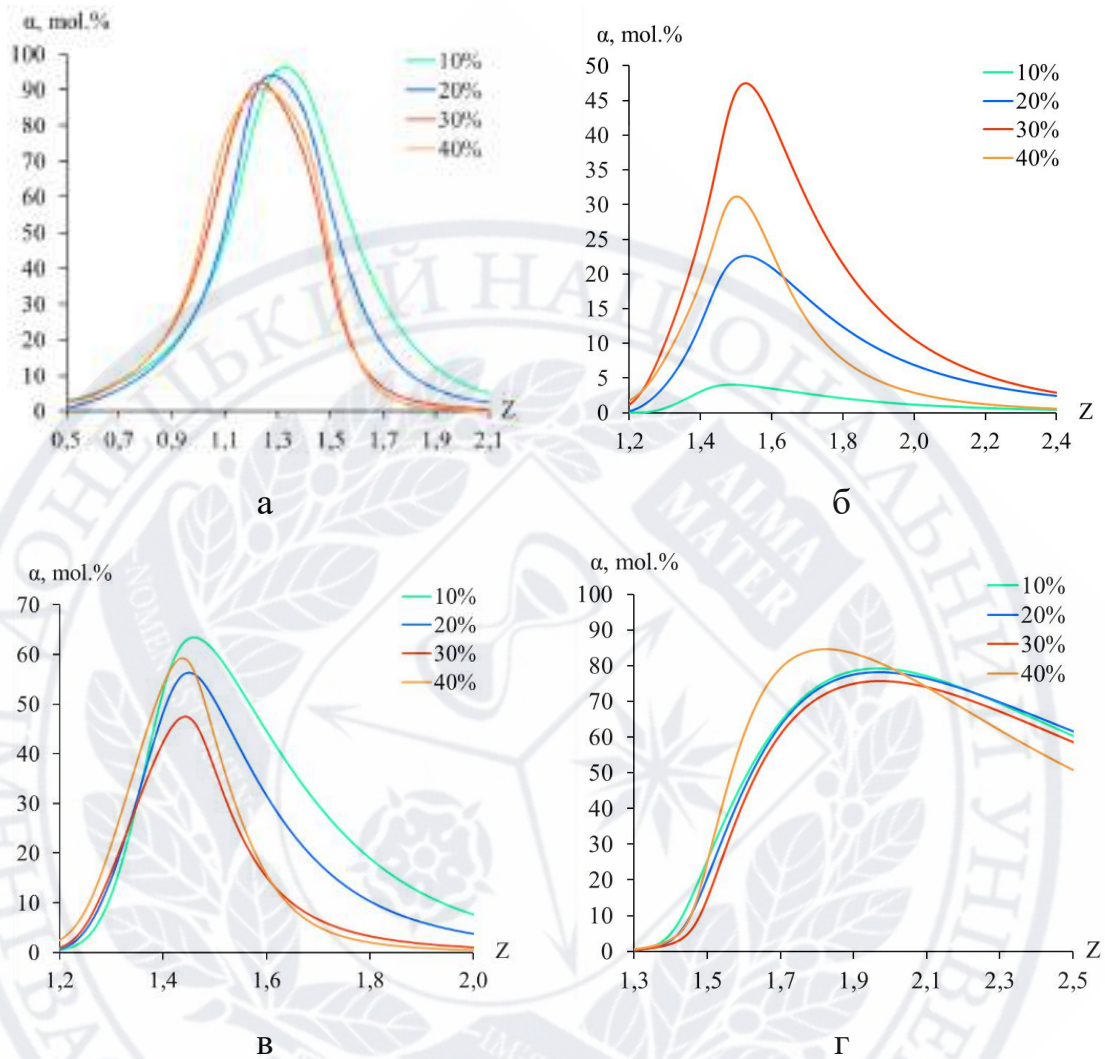
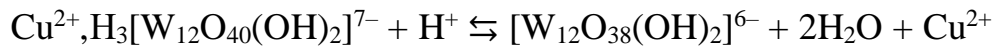


Рисунок 3.8 – Залежність сумарної мольної частки усіх форм паравольфрамату Б (а), аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ (б), іонного асоціату $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$ (в) і усіх форм декавольфрамат-аніону (г) від Z за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % і $I = 0,2$ моль/л

На підставі діаграм розподілу запропоновано схему перетворень ПВА й їх іонних асоціатів із Cu^{2+} у підкислених водно-диметилформамідних розчинах залежно від Z та $\varphi(\text{ДМФА})$ (рис. 3.9).

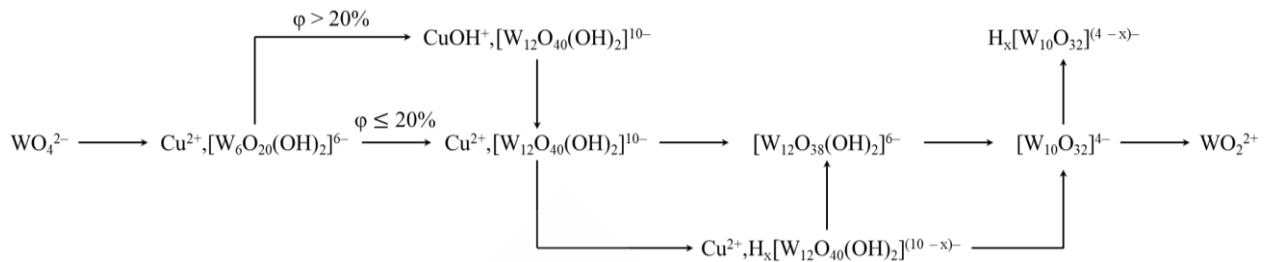


Рисунок 3.9 – Схема перетворень іонів й іонних асоціатів у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+}

Схема перетворень іонів й іонних асоціатів у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+} (див. рис. 3.9) значно відрізняється від схеми перетворень ПВА у водно-диметилформамідних розчинах без катіонів Cu^{2+} (див. рис. 1.2), в області $Z = 1,0-1,5$, де можливе існування конкуруючих форм іонів паравольфрамату Б і паравольфрамату А. Так, йону $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ відповідає $Z = 1,14$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ – $Z = 1,17$, $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$ – $Z = 1,25$, $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ – $Z = 1,28$, а $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$ – $Z = 1,33$. Усі наведені значення Z лежать в досить вузькому діапазоні, що свідчить про те, що між йонами можуть відбуватися взаємні переходи. Натомість, у роботі [25], де описано утворення іонних асоціатів з катіонами Cu^{2+} у водних розчинах, було запропоновано схему перетворення, що наведена на рис. 3.10. Ця схема схожа на схему перетворень іонів й іонних асоціатів у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+} в області $Z = 1,0-1,5$ (рис. 3.9), проте за вищих значень Z вона не враховує процеси утворення форм декавольфрамат-аніону.



Рисунок 3.10 – Схема перетворень в підкисленому водному розчині W(VI) у присутності катіонів d-металів [25]

Для того, щоб пояснити описані відмінності, було розраховано поверхневі густини зарядів на одиницю площі поверхні ПВА й іонних асоціатів, оскільки у більш полярному середовищі мають більшу схильність утворюватися частинки з меншим негативним ефективним зарядом.

Результати вимірювання параметрів a , b і c у програмі Mercury 4.2.0, а також розрахунків площі поверхні за допомогою електронного ресурсу [65] аніонів паравольфрамату Б, паравольфрамату А, мета- і декавольфрамат-аніонів у різних сполуках наведено у табл. 3.5–3.8, відповідно. Розрахунок площі поверхні аніону паравольфрамату А було проведено лише для однієї сполуки, оскільки синтезованих і кристалографічно охарактеризованих сполук із цим аніоном існує вкрай мало.

Таблиця 3.5 – Розрахунок площі поверхні аніонів паравольфрамату Б

Сполука, що містить аніон [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] ¹⁰⁻	a , Å	b , Å	c , Å	S , Å ²
Cu ₃ (CuOH) ₂ Na ₂ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 32H ₂ O [27]	4,190	5,680	5,325	321,60
Cu ₃ (CuOH) ₂ Na ₂ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 34H ₂ O [28]	4,200	5,716	5,362	325,11
Cu ₄ Na ₂ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 37H ₂ O [30]	4,180	5,712	5,339	323,09
Cu ₃ H ₄ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] [31]	4,228	5,629	5,368	325,56
Cu ₃ Na ₂ H ₂ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 18H ₂ O [32]	4,210	5,643	5,358	322,33
Cu ₃ Na ₄ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 28H ₂ O [33]	4,216	5,617	5,350	321,17
Cu ₃ KNa ₃ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 24H ₂ O [34]	4,226	5,697	5,321	323,70
CuNa ₈ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 32H ₂ O [35]	4,176	5,708	5,327	322,24
Cu(NH ₄) ₈ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 12H ₂ O [36]	4,203	5,720	5,330	324,04
Cu ₄ H ₂ (bim) ₂ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 20H ₂ O [32]	4,192	5,673	5,334	321,78
Cu ₄ H ₂ (bim) ₄ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 22H ₂ O [32]	4,167	5,686	5,355	322,13
Cu ₅ (en) ₈ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 3H ₂ O [37]	4,218	5,643	5,341	321,96
Cu ₃ (en) ₆ (enH ₂) ₂ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 6H ₂ O [38]	4,194	5,703	5,320	322,52
Cu(en) ₂ (enH ₂) ₄ [W ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂] · 6H ₂ O [37]	4,206	5,703	5,300	322,19
Середнє значення	4,200	5,681	5,338	322,82

Таблиця 3.6 – Розрахунок площі поверхні гептавольфрамат-аніону

Сполука, що містить аніон $[W_7O_{24}]^{6-}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$
$Co_2H_2(en)_6[W_7O_{24}] \cdot 8H_2O$ [66]	4,579	3,868	2,757	174,17

Таблиця 3.7 – Розрахунок площі поверхні метавольфрамат-аніонів

Сполука, що містить аніон $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$
$\{Cu_4(phen)_8[W_{12}O_{38}(OH)_2]\} \cdot \{Cu_2(phen)_4[W_{12}O_{38}(OH)_2]\} \cdot 3H_2O$ [46]	5,186	5,206	3,551	270,52
$Cu_4H_2(bpy)_4(C_2O_4)_2[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 13H_2O$ [56]	5,097	5,176	3,649	269,82
$Cu_3(L1)_3[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 6H_2O$ [43]	5,186	5,196	3,681	275,31
$Cu_2(L1)_2H_2[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ [43]	5,158	5,158	3,753	275,63
$\{Cu_3(L2)_3[W_{12}O_{38}(OH)_2]\}_2 \cdot 6H_2O$ [43]	5,161	5,175	3,631	271,54
$Cu_4(pzta)_2(bipy)_4[W_{12}O_{38}(OH)_2] \cdot 8H_2O$ [57]	5,167	5,220	3,588	271,80
Середнє значення	5,159	5,189	3,642	272,44

Таблиця 3.8 – Розрахунок площі поверхні декавольфрамат-аніонів

Сполука, що містить аніон $[W_{10}O_{32}]^{4-}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$
$Cu_4(L1)_4(WO_4)_2[W_{10}O_{32}] \cdot 10H_2O$ [42]	3,987	5,921	3,964	265,86
$Cu_4(L2)_4Cl_4[W_{10}O_{32}]$ [43]	4,000	5,866	3,965	264,47
$Cu_2^{II}Cu_2^I(BPY)_6Cl_2[W_{10}O_{32}] \cdot 3H_2O$ [44]	4,021	5,934	4,019	269,93
$Cu_2^{II}Cu_2^I(BPY)_6Cl_2[W_{10}O_{32}] \cdot C_3H_3N \cdot H_2O$ [44]	4,003	5,919	4,002	267,97
$Cu_2(NPY)_4(DMF)_2[W_{10}O_{32}] \cdot DMF \cdot 3CH_3CN$ [45]	4,004	5,960	4,019	270,17
$Cu_2(bpy)_4[W_{10}O_{32}] \cdot 2H_2O$ [46]	4,043	5,954	4,008	271,10
Середнє значення	4,010	5,926	3,996	268,25

Поверхневі густини зарядів на одиницю площі поверхні ($q/S, 1/\text{Å}^2$)
аніонів $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$, $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$, $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$,

$\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$, $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$ були розраховані і наведені у табл. 3.9. Для порівняння у таблиці також були наведені значення q/m .

Таблиця 3.9 – Розрахунок поверхневої густини заряду на одиницю площі поверхні ПВА (q – заряд аніону, S – середнє значення площі поверхні аніону, m – кількість атомів вольфраму)

ПВА	q	$S, \text{\AA}^2$	$q/S, 1/\text{\AA}^2$	q/m
$[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	-10	322,82	-0,0310	-0,833
$\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	-9	322,82	-0,0279	-0,750
$\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	-8	322,82	-0,0248	-0,667
$\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	-7	322,82	-0,0217	-0,583
$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	-6	174,17	-0,0344	-0,857
$\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	-5	174,17	-0,0287	-0,714
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$	-6	272,44	-0,0220	-0,500
$\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$	-5	272,44	-0,0184	-0,417
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	-4	268,25	-0,0149	-0,400
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	-3	268,25	-0,0112	-0,300
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	-2	268,25	-0,0075	-0,200

Поверхневі густини зарядів на одиницю площі поверхні $((q+n)/S, 1/\text{\AA}^2$, де n – заряд іонів CuOH^+ і Cu^{2+}) іонних асоціатів $\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$, $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ були розраховані і наведені у таблиці 3.10. Для порівняння у таблиці також були наведені значення $(q+n)/m$.

Таблиця 3.10 – Розрахунок поверхневої густини заряду на одиницю площі поверхні іонних асоціатів (q – заряд аніону, S – середнє значення площі поверхні аніону, m – кількість атомів вольфраму, n – заряд іонів CuOH^+ і Cu^{2+})

Іонний асоціат	$q+n$	$S, \text{Å}^2$	$(q+n)/S, 1/\text{Å}^2$	$(q+n)/m$
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	-9	322,82	-0,0279	-0,750
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	-8	322,82	-0,0248	-0,667
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	-7	322,82	-0,0217	-0,583
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	-6	322,82	-0,0186	-0,500
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	-5	322,82	-0,0155	-0,417
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	-4	174,17	-0,0230	-0,571
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	-3	174,17	-0,0172	-0,429

З результатів розрахунку видно, що поверхнева густина негативного заряду аніону $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ менша, ніж у $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, проте поверхнева густина негативного заряду аніону $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$ більша, ніж у $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$. Це пояснює утворення $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ і протонованих форм аніону паравольфрамату Б за $\varphi(\text{ДМФА}) \geq 40$ об. %, але утворення $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ і $\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) \leq 40$ об. % в схемі перетворень ПВА у водно-диметилформамідних розчинах без катіонів Cu^{2+} . Натомість, у присутності катіонів Cu^{2+} спостерігається зворотня залежність.

Поверхнева густина негативного заряду іонного асоціату $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ більша, ніж у $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, і поверхнева густина негативного заряду іонного асоціату $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$ більша, ніж у $\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}$. Це пояснює утворення у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+} саме іонних асоціатів з формами аніону паравольфрамату Б, а не гептавольфрамату.

Також мало сенс порівняти поверхневу густину негативного заряду форм мета- і декавольфрамат-аніонів, що теж є конкуруючими. Так, йону

$\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$ відповідає $Z = 1,58$, а $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ – $Z = 1,60$. З результатів розрахунку видно, що поверхнева густина негативного заряду йону $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$ більша, ніж у $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$. Це й пояснює утворення у водно-диметилформамідних розчинах саме форм декавольфрамат-аніону, а не протонуваних форм метавольфрамат-аніону.

3.2. Визначення логарифмів термодинамічних констант методом Пітцера

Відомо, що концентраційні константи залежать від концентрації й природи всіх частинок, що присутні в розчині, до яких відносяться: іони фонового електроліту, іони вихідних речовин й іони продуктів, що утворилися в результаті перебігу реакцій у системі. Тому, ці величини, на відміну від термодинамічних констант, не можуть бути використані у якості довідкового матеріалу. Має сенс розрахувати термодинамічні константи, які не залежать від концентрації й природи частинок, що присутні в розчині.

Значення логарифмів концентраційних констант за різного $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ з відповідними значеннями іонної сили $I = 0,1\text{--}0,3$ моль/кг були використані для розрахунку $\lg K^0$ реакцій утворення іонів й іонних асоціатів методом Пітцера [64] шляхом екстраполяції залежності $\lg K_C = f(I)$ на нульове значення $I = 0$ моль/кг.

Наявність термодинамічних констант утворення дозволяє визначити величини стандартних енергій Гіббса $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K^0 = -2,303RT \cdot \lg K^0$, де R – універсальна газова стала, Дж/моль · К, а T – температура, К. Використання величин ΔG^0 , ΔG^0_{H} (у перерахунку на 1 моль H^+) реакцій утворення ПВА й іонних пар дозволяє оцінити термодинамічну можливість переходів, запропонованих під час аналізу діаграм розподілу.

Екстраполяція залежностей $\lg K_C = f(I)$ для іонів та іонних пар, що утворюються у водно-диметилформамідних розчинах, показана на прикладі

даних для іонної пари $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. % (рис. 3.11).

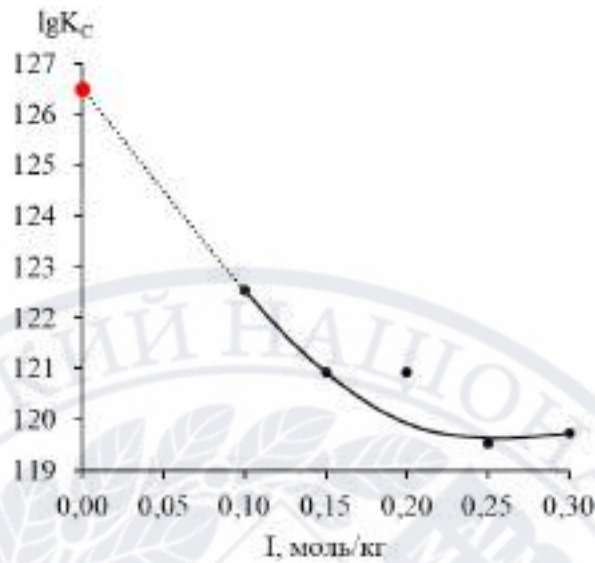


Рисунок 3.11 – Екстраполяція залежності $\lg K_c = f(I)$ для $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %

Для прикладу нижче наведений розрахунок величин ΔG^0 і ΔG^0_{H} утворення іонної пари $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %.



$$\Delta G^0 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 \cdot 126,50 = -772,17 \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta G^0_{\text{H}} = -772,17 : 14 = -51,58 \text{ (кДж/моль на 1 моль H}^+\text{)}$$

Результати розрахунку $\lg K^0$, ΔG^0 і ΔG^0_{H} реакцій утворення іонів та іонних пар за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % наведені в табл. 3.11–3.13 відповідно.

Зміна вмісту диметилформаміду в досліджуваних розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ впливає на полярність середовища, яка зменшується зі зменшенням частки води в розчині, оскільки диметилформамід є менш полярним розчинником, ніж вода. Таким чином, зі збільшенням вмісту ДМФА у всіх системах спостерігається лінійне зростання величин логарифмів концентраційних констант (рис. 3.12).

Таблиця 3.11 – Логарифми термодинамічних констант рівноваги $\lg K^0$ утворення іонів й іонних пар з WO_4^{2-} , H^+ і Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %

$\lg K^0 \pm \varepsilon$				
Йон або іонна пара	10 об. %	20 об. %	30 об. %	40 об. %
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	58,19 ± 0,13	59,10 ± 0,04	60,878 ± 0,025	62,52 ± 0,16
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$			125,50 ± 0,03	128,76 ± 0,14
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	126,50 ± 0,17	129,20 ± 0,09	131,59 ± 0,09	134,74 ± 0,11
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	132,43 ± 0,17	134,79 ± 0,20	136,93 ± 0,14	139,74 ± 0,16
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	137,35 ± 0,17	139,75 ± 0,17	–	–
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	142,82 ± 0,05	144,70 ± 0,11	147,24 ± 0,11	149,611 ± 0,016
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$	143,03 ± 0,13	146,85 ± 0,09	149,56 ± 0,12	152,63 ± 0,07
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	124,77 ± 0,06	127,83 ± 0,12	131,57 ± 0,24	135,19 ± 0,13
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	129,3 ± 0,6	–	–	–
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	131,4 ± 0,4	134,66 ± 0,13	137,56 ± 0,05	141,09 ± 0,09
WO_2^{2+}	15,65 ± 0,06	16,21 ± 0,04	17,39 ± 0,08	18,15 ± 0,07

Таблиця 3.12 – Енергії Гіббса ΔG^0 утворення іонів й іонних пар з WO_4^{2-} , H^+ і Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %

$\Delta G^0 \pm \varepsilon$, кДж/моль				
Іон або іонна пара	10 об. %	20 об. %	30 об. %	40 об. %
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	$-332,2 \pm 0,7$	$-337,36 \pm 0,22$	$-347,54 \pm 0,14$	$-356,9 \pm 0,9$
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$			$-716,42 \pm 0,19$	$-735,1 \pm 0,8$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	$-722 \pm 1,0$	$-737,6 \pm 0,5$	$-751,2 \pm 0,5$	$-769,2 \pm 0,6$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	$-756 \pm 1,0$	$-769,5 \pm 1,1$	$-781,7 \pm 0,8$	$-797,7 \pm 0,9$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	$-784,1 \pm 1,0$	$-797,8 \pm 1,0$	–	–
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	$-815,3 \pm 0,3$	$-826,0 \pm 0,6$	$-840,5 \pm 0,6$	$-854,09 \pm 0,09$
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$	$-816,5 \pm 0,7$	$-838,4 \pm 0,5$	$-853,8 \pm 0,7$	$-871,3 \pm 0,4$
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	$-712,3 \pm 0,4$	$-729,8 \pm 0,7$	$-751,1 \pm 1,4$	$-771,8 \pm 0,7$
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	-738 ± 3	–	–	–
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	$-750,3 \pm 2,3$	$-768,8 \pm 0,7$	$-785,3 \pm 0,3$	$-805,4 \pm 0,5$
WO_2^{2+}	$-89,3 \pm 0,4$	$-92,56 \pm 0,20$	$-99,3 \pm 0,4$	$-103,6 \pm 0,4$

Таблиця 3.13 – Енергії Гіббса ΔG^0_{H} (у перерахунку на 1 моль H^+) утворення іонів й іонних пар з WO_4^{2-} , H^+ і Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %

$\Delta G^0_{\text{H}} \pm \varepsilon$, кДж/моль на 1 моль H^+				
Йон або іонна пара	10 об. %	20 об. %	30 об. %	40 об. %
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	$-55,36 \pm 0,12$	$-56,23 \pm 0,04$	$-57,923 \pm 0,024$	$-59,48 \pm 0,15$
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$			$-55,109 \pm 0,014$	$-56,54 \pm 0,06$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	$-51,58 \pm 0,07$	$-52,68 \pm 0,04$	$-53,66 \pm 0,04$	$-54,94 \pm 0,05$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	$-50,40 \pm 0,06$	$-51,30 \pm 0,08$	$-52,11 \pm 0,05$	$-53,18 \pm 0,06$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	$-49,01 \pm 0,06$	$-49,86 \pm 0,06$	–	–
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	$-47,960 \pm 0,017$	$-48,59 \pm 0,04$	$-49,44 \pm 0,04$	$-50,240 \pm 0,005$
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$	$-45,36 \pm 0,04$	$-46,57 \pm 0,03$	$-47,43 \pm 0,04$	$-48,407 \pm 0,024$
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	$-44,518 \pm 0,023$	$-45,61 \pm 0,04$	$-46,94 \pm 0,09$	$-48,24 \pm 0,05$
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	$-43,42 \pm 0,19$	–	–	–
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	$-41,68 \pm 0,13$	$-42,71 \pm 0,04$	$-43,627 \pm 0,017$	$-44,75 \pm 0,03$
WO_2^{2+}	$-22,33 \pm 0,09$	$-23,14 \pm 0,05$	$-24,82 \pm 0,11$	$-25,90 \pm 0,11$

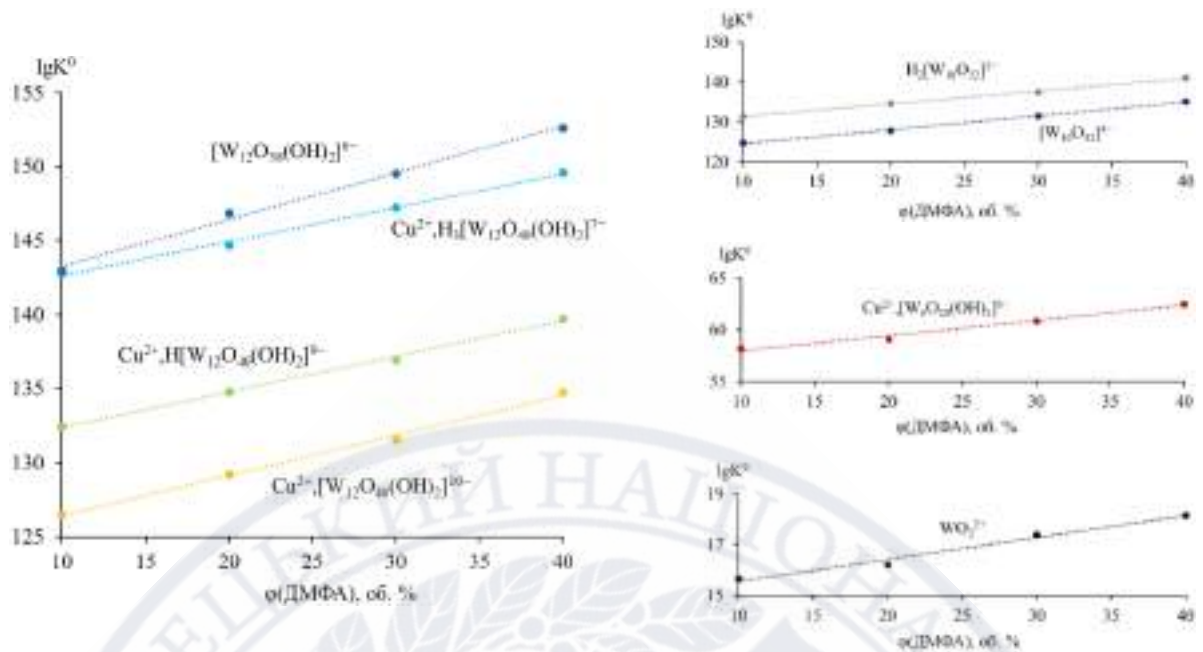
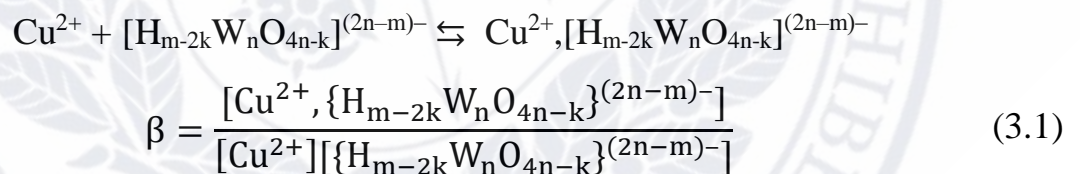
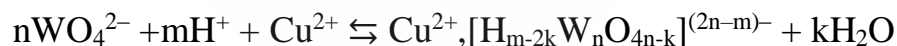


Рисунок 3.12 – Залежність $\lg K^0 = f(\varphi)$ для іонів й іонних пар у водно-диметилформамідному середовищі

Доцільно було розрахувати величину констант утворення іонних асоціатів β за рівнянням 3.1, що відповідає рівнянням реакцій між ПВА та катіонами Cu^{2+} , що відбуваються за схемою:



В свою чергу, реакції утворення ПВА і йонних асоціатів, яким відповідають розраховані за рівняннями 3.2 і 3.3 термодинамічні константи рівноваги $K_{\text{ПВА}}$ і K^0 , відбуваються за схемами:



$$K_{\text{ПВА}} = \frac{[\{\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k}\}^{(2n-m)-}]}{[\text{WO}_4^{2-}]^n \cdot [\text{H}^+]^m}, \quad (3.2)$$

$$K^0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}, \{\text{H}_{m-2k}\text{W}_n\text{O}_{4n-k}\}^{(2n-m)-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{WO}_4^{2-}]^n \cdot [\text{H}^+]^m} \quad (3.3)$$

Таким чином, з отриманих у цій роботі логарифмів термодинамічних констант рівноваги K^0 і стандартних енергій Гіббса ΔG^0 утворення іонних асоціатів та отриманих у роботі [23] логарифмів термодинамічних констант рівноваги $K_{\text{ПВА}}$ і стандартних енергій Гіббса $\Delta G^0_{\text{ПВА}}$ утворення ПВА було розраховано логарифми констант утворення β та стандартні енергії Гіббса ΔG^0_x утворення іонних асоціатів за рівняннями 3.4 і 3.5:

$$\lg\beta = \lg K^0 - \lg K_{\text{ПВА}}, \quad (3.4)$$

$$\Delta G^0_x = \Delta G^0 - \Delta G^0_{\text{ПВА}}, \quad (3.5)$$

Результати розрахунку β і ΔG^0_x , а також $\Delta G^0_{\text{хн}}$ (у перерахунку на 1 моль H^+) за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. % наведені у табл. 3.14, 3.15 і 3.16, відповідно.

Таблиця 3.14 – Логарифми констант утворення β іонних пар з ПВА і Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %

Іонна пара	10 об. %	20 об. %	30 об. %	40 об. %
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	6,5	5,8	6,1	5,8
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$			1,5	-0,5
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	8,2	8,3	7,6	5,4
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	–	–	7,0	5,7
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	–	8,2	–	–
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	7,2	–	–	–

Таблиця 3.15 – Енергії Гіббса ΔG^0_x (кДж/моль) утворення іонних пар з ПВА і Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %

Іонна пара	10 об. %	20 об. %	30 об. %	40 об. %
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	-37,68	-33,26	-34,74	-33,48
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$			-8,92	2,93
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	-46,87	-47,99	-43,72	-31,20
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	–	–	-40,70	-33,32
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	–	-46,79	–	–
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	-41,71	–	–	–

Таблиця 3.16 – Енергії Гіббса $\Delta G_{\text{хН}}^0$ (кДж/моль у перерахунку на 1 моль H^+) утворення іонних пар з ПВА і Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %

Іонна пара	10 об. %	20 об. %	30 об. %	40 об. %
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	-6,28	-5,54	-5,79	-5,58
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$			-0,69	0,23
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$	-3,35	-3,43	-3,12	-2,23
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$	–	–	-2,71	-2,22
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$	–	-2,92	–	–
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$	-2,45	–	–	–

3.3. Фазоутворення в розчинах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$

Під час розробки оптимальних умов синтезу, слід було враховувати низку складних рівноваг, які виникають у підкислених розчинах Na_2WO_4 . Для цього використовували отримані в результаті моделювання термодинамічні константи рівноваги утворення іонів й іонних асоціатів.

В попередніх підрозділах було з'ясовано, що за підкислення розчину ортовольфрамату натрію в присутності катіонів Cu^{2+} в діапазоні $Z = 1,08\text{--}1,42$, відбувається утворення іонних асоціатів із формами аніону паравольфрамату Б. Тому було проведено синтез солей із розчинів з $\varphi(\text{ДМФА}) = 10$ об. %. Для цього у водно-диметилформамідних розчинах ортовольфрамату натрію ($C_{\text{W}} = 0,1$ моль/л) створювали необхідну кислотність $Z = 1,00; 1,08; 1,17; 1,25; 1,33; 1,42$ введенням розчину HCl під час інтенсивного перемішування. Далі додавали розчин CuCl_2 під час постійного перемішування до досягнення стехіометричного співвідношення $1/n = \nu(\text{Cu}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1 : 12$. Далі розчини залишали за кімнатної температури, через 3 дні збирали блакитні голчасті кристали та промивали дистильованою водою.

Утворення кристалів спостерігалось в усіх розчинах, окрім того, де $Z = 1,42$. Не зважаючи на те, що $Z = 1,00$ відповідає аніону $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, імовірність утворення аніону паравольфрамау Б є дуже високою, про що

свідчать діаграми розподілу йонів. Природу аніону паравольфрамату Б у складі сполук ідентифікували за результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу відповідних солей. ІЧ-спектри отриманих сполук за різних Z, а також спектри декакіс(диметиламіно) паравольфрамату Б декагідрату $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [67] і диметилформаміду [68] наведено на рис. 3.13. Список максимумів та віднесення смуг наведено в додатку Б.

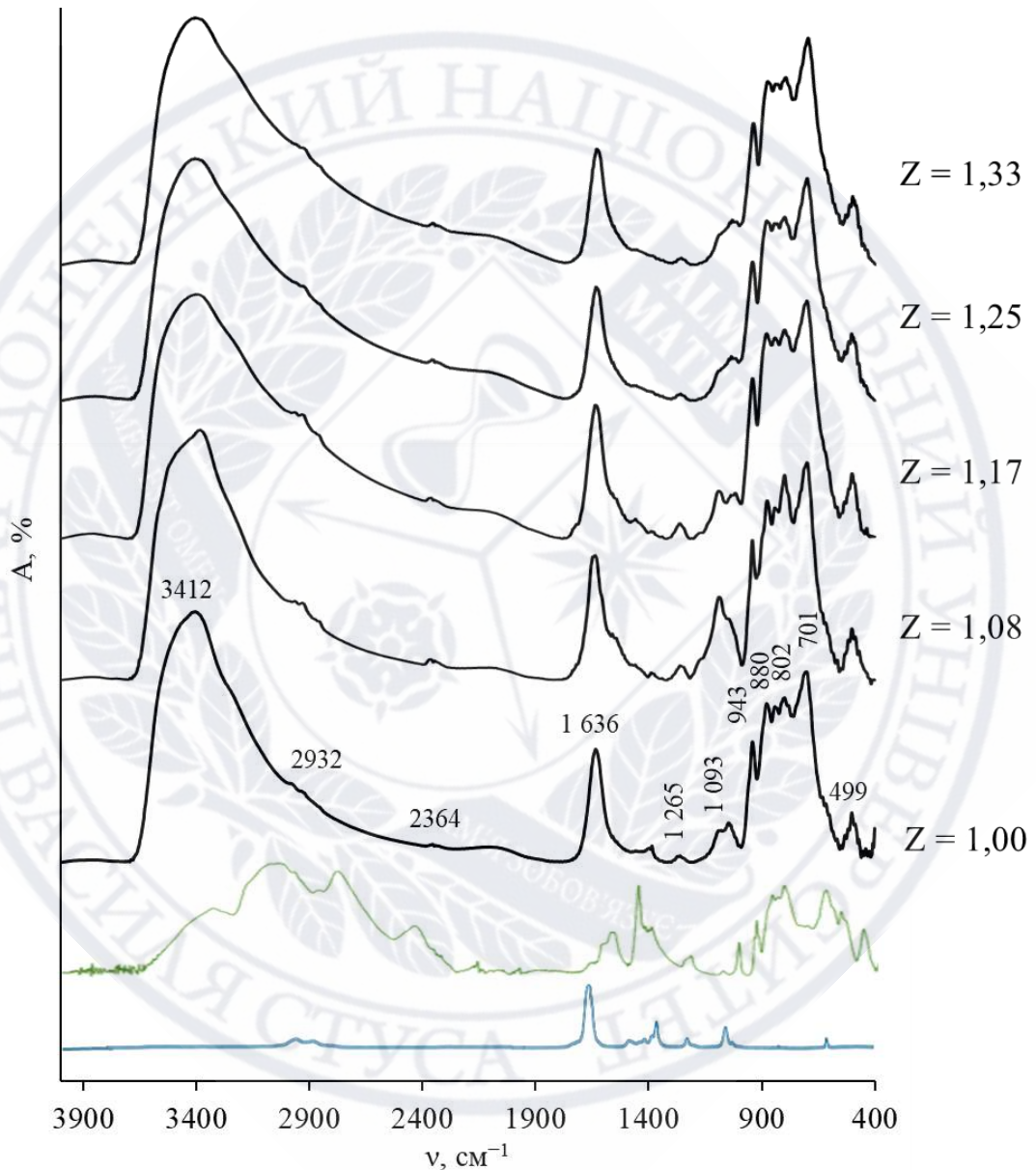


Рисунок 3.13 – ІЧ-спектри отриманих сполук за різних Z (чорні лінії), $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (зелена лінія) і диметилформаміду (синя лінія)

Також із розчину з $\phi(\text{ДМФА}) = 40$ об. % було проведено синтез солей, що містять декавольфрамат-аніон. Для цього у водно-диметилформамідному розчині ортовольфрамату натрію ($C_w = 0,1$ моль/л) створювалась необхідна кислотність $Z = 1,60; 1,70; 1,80$ введенням розчину HCl під час інтенсивного перемішування. Далі додавався розчин CuCl_2 під час постійного перемішування до досягнення двократного надлишку до стехіометричного співвідношення $1/n = \nu(\text{Cu}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1 : 5$. Далі розчини залишали за кімнатної температури, через кілька місяців збирали блакитні призматичні кристали та промивали водно-диметилформамідним розчином з $\phi(\text{ДМФА}) = 40\%$.

Утворення придатних для аналізу кристалів спостерігалось лише у розчині, де $Z = 1,60$. Ідентифікація декавольфрамат-аніону в складі отриманої сполуки проводилася на основі результатів ІЧ-спектроскопічного аналізу зразку. ІЧ-спектр отриманої сполуки за $Z = 1,60$, а також спектри декавольфрамату натрію $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ [69] і диметилформаміду [68] наведено на рис. 3.14. Список максимумів та віднесення смуг наведено в додатку Б.

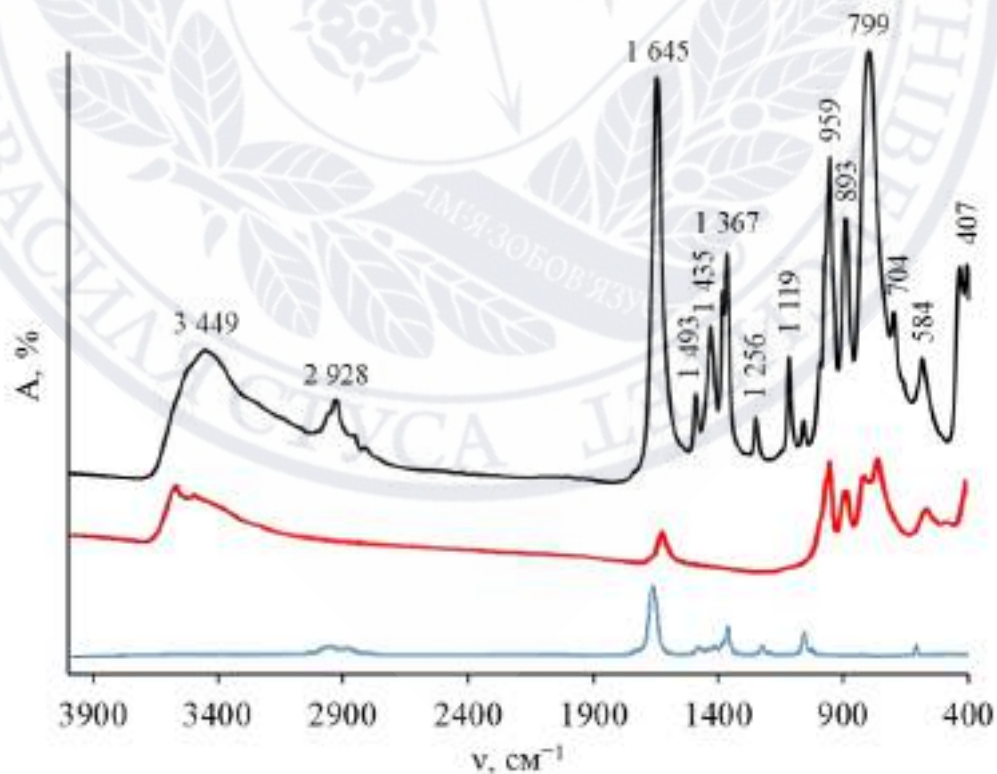


Рисунок 3.14 – ІЧ-спектри отриманих сполук за $Z = 1,60$ (чорні лінії), $\text{Na}_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (червона лінія) і диметилформаміду (синя лінія)

3.4. Висновки до розділу 3

У результаті рН-потенціометричного дослідження взаємодії в розчинах систем $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА} - \text{NaCl}$ за $t = 25 \pm 0,1$ °С з подальшим моделюванням за допомогою програми CLINP 2.1 (метод Ньютона) запропоновано хімічну модель, до якої входили реакції утворення іонних асоціатів $\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_n[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-n)-}$ ($n = 0-3$), ПВА $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, $\text{H}_n[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{(4-n)-}$ ($n = 0-2$) та катіону WO_2^{2+} .

Розраховано логарифми концентраційних, термодинамічних констант та стандартні енергії Гіббса реакцій утворення іонів й іонних асоціатів з WO_4^{2-} , H^+ і Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10-40$ об. %. Побудовано діаграми розподілу іонів й іонних асоціатів в інтервалі $Z = 0,50-2,50$, що показують зони їх домінування. Для прогнозування та оцінки ймовірності перебігу реакцій запропоновано схему перетворень іонів й іонних асоціатів у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+} за $\varphi(\text{ДМФА}) = 10-40$ об. %.

На основі даних, отриманих про схему перетворень іонів й іонних асоціатів у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+} , розроблено методики синтезу ізополіоксовольфраматів з катіонами купруму(II). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність аніонів паравольфрамату Б та декавольфрамат-аніонів у складі синтезованих сполук.

ВИСНОВКИ

Під час виконання магістерської роботи проведено ґрунтовне дослідження взаємодій у розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$ ($\varphi(\text{ДМФА}) = 10\text{--}40$ об. %, $Z = 0,5\text{--}2,5$) із виконанням докладних розрахунків термодинамічних характеристик комплексоутворення для розробки методик синтезу ізополіоксовольфраматів купруму(II) із водно-ДМФА розчинів:

1. За допомогою математичного моделювання отримано модель, що описує поведінку ПВА й іонних асоціатів у водно-диметилформамідному середовищі в присутності катіонів купруму(II).
2. Розраховано логарифми концентраційних і термодинамічних констант та стандартні енергії Гіббса утворення ПВА й їх іонних пар з катіонами Cu^{2+} , що можуть поповнити бази термодинамічних даних.
3. Побудовано принципово нові діаграми розподілу, що показують зони домінування іонів й іонних асоціатів, і запропоновано схему перетворень іонів й іонних асоціатів у водно-диметилформамідних розчинах у присутності катіонів Cu^{2+} .
4. Розроблено методики синтезу і синтезовано нові паравольфрамат Б і декавольфрамат купруму(II).
5. Підтверджено наявність аніонів паравольфрамату Б та декавольфрамат-аніонів у складі синтезованих сполук.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ

1. Попова А. В., Книжник І. А., Радіо С. В., Розанцев Г. М. Дослідження утворення ізополіоксовольфраматів купруму(II) у підкислених водно-диметилформамідних розчинах ортовольфрамату натрію. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024) : зб. тез. доп. VII Міжнар. (XVII Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 19-21 березня 2024 р. Вінниця, 2024.
2. Alina Popova, Ivan Knyzhnyk, Serhii Radio, Georgii Rozantsev. Comparison of the formation of copper(II) isopolytungstates in acidified aqueous-dimethylformamide solutions of sodium orthotungstate at dsfferent dimethylformamide concentrations. XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine 2024 (XXI ICICU) : Book of abstracts of XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU), 3-6 June 2024, Uzhhorod, 2024.
3. Alina Popova, Serhii Radio. Procedures of synthesis of compounds with Lindquist-type hexatungstate anion. International Chemical Hub Forum “Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generation” : Book of abstracts of the 1st International Chemical Hub forum “Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generations”, 18-20 September 2024, Uzhhorod, 2024.
4. Попова А. В., Субботін С. Ю., Розанцев Г. М., Радіо С. В., Швед О. М. Моделювання хімічних рівноваг у підкислених водно-диметилформамідних розчинах ортовольфрамату натрію. Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2025) : зб. тез. доп. VIII Міжнар. (XVIII Українській) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 25-27 березня 2025 р. Вінниця, 2025.
5. Pope M. T. Polyoxometalates. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2008. P. 337–382. URL: [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(07\)38005-7](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(07)38005-7) (дата звернення: 25.01.2025).

6. Redox Activity of Ce(IV)-Substituted Polyoxometalates toward Amino Acids and Peptides / S. A. M. Abdelhameed et al. *Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 59, no. 15. P. 10569–10577. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00993> (дата звернення: 26.01.2025).
7. Liu Y.-F., Hu C.-W., Yang G.-P. Recent advances in polyoxometalates acid-catalyzed organic reactions. *Chinese Chemical Letters*. 2022. P. 108097. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.108097> (дата звернення: 26.01.2025).
8. Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates / J. A. Gamelas et al. *Thermochimica Acta*. 1999. Vol. 326, no. 1-2. P. 165–173. URL: [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(98\)00597-8](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(98)00597-8) (дата звернення: 26.01.2025).
9. Gumerova N. I., Rompel A. Speciation atlas of polyoxometalates in aqueous solutions. *Science Advances*. 2023. Vol. 9, no. 25. URL: <https://doi.org/10.1126/sciadv.adi0814> (дата звернення: 26.01.2025).
10. Photochemical and electrochemical hydrogen evolution reactivity of lanthanide-functionalized polyoxotungstates / M. Arab Fasharoyeh et al. *Chemical Communications*. 2018. Vol. 54, no. 74. P. 10427–10430. URL: <https://doi.org/10.1039/c8cc06334f> (дата звернення: 26.01.2025).
11. Structure and magnetic property of a cubane-type Ni-substituted polyoxotungstate based on trivacant Dawson-type unit / R. Wan et al. *Inorganic Chemistry Communications*. 2016. Vol. 68. P. 72–75. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.04.011> (дата звернення: 26.01.2025).
12. The modified W2C@C composites derived from the polyoxotungstate-based organic complexes assisted by pyrrole for efficient counter electrode in dye-sensitized solar cells / K. Wu et al. *Surfaces and Interfaces*. 2022. Vol. 28. P. 101628. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101628> (дата звернення: 27.01.2025).

13. Polyoxometalate-Based Nanomaterials Toward Efficient Cancer Diagnosis and Therapy / F. Lu et al. *Chemistry – A European Journal*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1002/chem.202004500> (дата звернення: 27.01.2025).

14. Sharifi M., Dianat S., Hosseinian A. Electrochemical investigation and amperometry determination iodate based on ionic liquid/polyoxotungstate/P-doped electrochemically reduced graphene oxide multi-component nanocomposite modified glassy carbon electrode. *RSC Advances*. 2021. Vol. 11, no. 15. P. 8993–9007. URL: <https://doi.org/10.1039/d1ra00845e> (дата звернення: 27.01.2025).

15. Recent advances in polyoxometalate-based single-molecule magnets / Z.-X. Yang et al. *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. Vol. 492. P. 215205. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215205> (дата звернення: 27.01.2025).

16. Weakley T. J. R., Finke R. G. Single-crystal x-ray structures of the polyoxotungstate salts $K_{8.3}Na_{1.7}[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 24H_2O$ and $Na_{14}Cu[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 53H_2O$. *Inorganic Chemistry*. 1990. Vol. 29, no. 6. P. 1235–1241. URL: <https://doi.org/10.1021/ic00331a025> (дата звернення: 28.01.2025).

17. Polymorphism in tetra-butylammonium salts of Keggin-type polyoxotungstates / J. A. F. Gamelas et al. *Inorganica Chimica Acta*. 2003. Vol. 342. P. 16–22. URL: [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(02\)01151-9](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(02)01151-9) (дата звернення: 28.01.2025).

18. FT-IR, UV–VIS and EPR investigations of multicopper polyoxotungstates with BiIII as heteroatom / D. Rusu et al. *Journal of Molecular Structure*. 2001. Vol. 563-564. P. 427–433. URL: [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(00\)00828-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(00)00828-0) (дата звернення: 28.01.2025).

19. The Smallest Polyoxotungstate Retained by TRIS-Stabilization / N. I. Gumerova et al. *Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 60, no. 17. P. 12671–12675. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01188> (дата звернення: 28.01.2025).

20. Cronin L. High Nuclearity Clusters: Iso and Heteropolyoxoanions and Relatives. *ChemInform*. 2004. Vol. 35, no. 45. URL: <https://doi.org/10.1002/chin.200445256> (дата звернення: 28.01.2025).

21. Pope M. T. Polyoxo Anions: Synthesis and Structure. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 2013. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.01043-x> (дата звернення: 29.01.2025).

22. Deblonde G., Colliard I. Synthesis and structural characterization of a hydrated sodium–caesium tetracosatungstate(VI), $\text{Na}_5\text{Cs}_{19}[\text{W}_{24}\text{O}_{84}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. 2024. Vol. 80, no. 6. P. 667–670. URL: <https://doi.org/10.1107/s2056989024004778> (дата звернення: 29.01.2025).

23. Equilibria in the acidified aqueous dimethylformamide solutions of tungstate anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ / O. Y. Poimanova et al. *Journal of Coordination Chemistry*. 2014. Vol. 68, no. 1. P. 1–17. URL: <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.987136> (дата звернення: 30.01.2025).

24. Crystal structure of hexasodium tetraserinolum paratungstate B decahydrate, $[\text{Na}_6\{(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHNH}_3\}_4][\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / K. Sifaki et al. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. 2022. Vol. 78, no. 2. P. 207–210. URL: <https://doi.org/10.1107/s2056989022000457> (дата звернення: 30.01.2025).

25. Дуванова Е. С. Паравольфрамат-аніони в складі іонних пар з Mn^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} в розчині з низькою кислотністю та в складі солей : дисертація. Вінниця, 2023.

26. Дуванова Е. С., Радіо С. В. Crystal Structure of Double Sodium–Copper (II) Paratungstate B, $\text{Na}_2\text{Cu}_4[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, and Mixed Copper (II) Paratungstate B–Hydroxide, $\text{Cu}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Журнал структурної хімії. 2021. URL: https://doi.org/10.26902/jsc_id69886 (дата звернення: 01.02.2025).

27. Crystal structure of double sodium-copper(II) paratungstate B: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / S. V. Radio et al. *Journal of Structural Chemistry*. 2014. Vol. 55, no. 5. P. 879–886. URL: <https://doi.org/10.1134/s0022476614050126> (дата звернення: 01.02.2025).

28. Kong Q.-J., Zhang C.-J., Chen Y.-G. Synthesis, structure and characterization of three highly-connected 3D inorganic compounds based on paradodecatungstate-B. *Journal of Molecular Structure*. 2010. Vol. 964, no. 1-3. P. 82–87. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.11.015> (дата звернення: 01.02.2025).

29. A novel paradodecatungstate-B compound decorated by transition metal copper, $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Synthesis, structure and antitumor activities / X. Qu et al. *Inorganic Chemistry Communications*. 2015. Vol. 60. P. 126–130. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.08.006> (дата звернення: 02.02.2025).

30. Synthesis and characterization of a three-dimensional framework built up of paradodecatungstate-B clusters and transition metals as linkers / X. Qu et al. *Structural Chemistry*. 2012. Vol. 23, no. 6. P. 1867–1872. URL: <https://doi.org/10.1007/s11224-012-9994-1> (дата звернення: 02.02.2025).

31. Cu-Induced $[\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]_6^-$ polyoxometalate-based bimetallic cluster formation for renewable biomass inulin hydrolysis toward fructose production / Y. Chen et al. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2017. Vol. 4, no. 11. P. 1917–1922. URL: <https://doi.org/10.1039/c7qi00516d> (дата звернення: 02.02.2025).

32. Four novel polytungstate compounds built up of paradodecatungstate clusters and transition-metal complexes/transition metal: Synthesis, structure, and electrochemical properties / S. Gao et al. *Inorganica Chimica Acta*. 2011. Vol. 379, no. 1. P. 151–157. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.10.011> (дата звернення: 02.02.2025).

33. Iron(II) and copper(II) paratungstates B: a single-crystal X-ray diffraction study / N. I. Gumerova et al. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. 2018. Vol. 74, no. 11. P. 1252–1259. URL: <https://doi.org/10.1107/s2053229618010021> (дата звернення: 03.02.2025).

34. A new (8,3)-connected anionic 3-D open-framework based on paradodecatungstate and CuII linkers / Y.-W. Li et al. *Inorganica Chimica Acta*. 2009. Vol. 362, no. 4. P. 1078–1082. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.05.021> (дата звернення: 03.02.2025).

35. Synthesis, crystal structure, and property of one- and two-dimensional complexes based on paradodecatungstate-B cluster / B. Li et al. *Journal of Solid State Chemistry*. 2008. Vol. 181, no. 12. P. 3337–3343. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.009> (дата звернення: 04.02.2025).

36. Zhang Z. Two Novel Purely Inorganic Coordination Polymers Constructed From Bivalent Transition Metal Ions and Paratungstate Clusters. *Journal of Chemical Crystallography*. 2011. Vol. 42, no. 4. P. 333–337. URL: <https://doi.org/10.1007/s10870-011-0248-7> (дата звернення: 04.02.2025).

37. Yan B., Goh N. K., Chia L. S. Hydrothermal syntheses and crystal structures of novel one- and two-dimensional organic–inorganic hybrid materials composed of paradodecatungstate-B clusters and [Cu(en)₂]²⁺ complex groups. *Inorganica Chimica Acta*. 2004. Vol. 357, no. 2. P. 490–494. URL: [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(03\)00431-6](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(03)00431-6) (дата звернення: 04.02.2025).

38. A six-connected 3-D framework [enH₂]₂[Cu(en)₂]₃[H₂W₁₂O₄₂]·6H₂O constructed from paratungstate-based polyoxometalate units / Y. Li et al. *Inorganic Chemistry Communications*. 2012. Vol. 25. P. 35–38. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.08.005> (дата звернення: 05.02.2025).

39. Development of Functional Composite Cu(II)-Polyoxometalate/PLA with Antimicrobial Properties / E. Duvanova et al. *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 8.

P. 2510. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules27082510> (дата звернення: 06.02.2025).

40. Synthesis and crystal structure of a novel compound constructed from tris-(2,2'-bipy)ruthenium(II) and decatungstate / Z. Han et al. *Inorganic Chemistry Communications*. 2001. Vol. 4, no. 8. P. 427–429. URL: [https://doi.org/10.1016/s1387-7003\(01\)00240-4](https://doi.org/10.1016/s1387-7003(01)00240-4) (дата звернення: 07.02.2025).

41. Tzirakis M. D., Lykakis I. N., Orfanopoulos M. Decatungstate as an efficient photocatalyst in organic chemistry. *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38, no. 9. P. 2609. URL: <https://doi.org/10.1039/b812100c> (дата звернення: 07.02.2025).

42. A new supramolecular assembly composed of decatungstate polyanion and Cu/O/W heterometallic cluster / P.-P. Shen et al. *Inorganic Chemistry Communications*. 2013. Vol. 29. P. 197–200. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.12.038> (дата звернення: 10.02.2025).

43. Symmetry Breaking of α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ Depends on the Transformation of Isopolyoxotungstates / Y.-N. Chi та ін. *Inorganic Chemistry*. 2014. Т. 53, № 10. С. 5029–5036. URL: <https://doi.org/10.1021/ic500062j> (дата звернення: 12.02.2025).

44. A photosensitizing decatungstate-based MOF as heterogeneous photocatalyst for the selective C–H alkylation of aliphatic nitriles / D. Shi et al. *Chemical Communications*. 2016. Vol. 52, no. 25. P. 4714–4717. URL: <https://doi.org/10.1039/c6cc00862c> (дата звернення: 12.02.2025).

45. A novel photosensitizing decatungstate-based MOF: Synthesis and photocatalytic oxidation of cyclohexane with molecular oxygen / D. Shi et al. *Inorganic Chemistry Communications*. 2019. Vol. 100. P. 125–128. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.024> (дата звернення: 13.02.2025).

46. Devi R. N., Burkholder E., Zubieta J. Hydrothermal synthesis of polyoxotungstate clusters, surface-modified with M(II)-organonitrogen

subunits. *Inorganica Chimica Acta*. 2003. Vol. 348. P. 150–156. URL: [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(02\)01472-x](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(02)01472-x) (дата звернення: 13.02.2025).

47. Tetraalkylphosphonium polyoxometalates: electroactive, “task-specific” ionic liquids / P. G. Rickert et al. *Dalton Trans.* 2007. No. 5. P. 529–531. URL: <https://doi.org/10.1039/b614950m> (дата звернення: 17.02.2025).

48. Vanadium Substitution Dictates H Atom Uptake at Lindqvist-type Polyoxotungstates / D. Shiels et al. *Inorganic Chemistry*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c03873> (дата звернення: 17.02.2025).

49. Meng F.-X., Liu K., Chen Y.-G. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization of a New Copper Isopolytungstate: [Cu(phen)₃][W₆O₁₉]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2006. Vol. 25, no. 7. P. 837–843. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:94675989> (дата звернення: 21.02.2025).

50. Sarma M., Chatterjee T., Das S. K. A copper–cyclen coordination complex associated with a polyoxometalate anion: Synthesis, crystal structure and electrochemistry of [Cu(cyclen)(MeCN)][W₆O₁₉]. *Inorganic Chemistry Communications*. 2010. Vol. 13, no. 10. P. 1114–1117. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.06.013> (дата звернення: 24.02.2025).

51. Transformation from [W₆O₁₉]²⁻ to [W₆O₂₂]⁸⁻ stabilized by Cu(ii) complexation / F.-Y. Cui et al. *Dalton Transactions*. 2010. Vol. 39, no. 21. P. 5080. URL: <https://doi.org/10.1039/b926024b> (дата звернення: 27.02.2025).

52. Spontaneous resolution through helical association of a Cu–azamacrocyclic complex with Lindqvist-type isopolyanion / M. Sarma et al. *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41, no. 6. P. 1862–1866. URL: <https://doi.org/10.1039/c1dt11987g> (дата звернення: 03.03.2025).

53. A novel Lindqvist intercalation compound: Synthesis, crystal structure and hydrogen evolution reaction performance / Q. Shen et al. *Inorganic Chemistry*

Communications. 2019. Vol. 99. P. 64–69.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.11.013> (дата звернення: 14.03.2025).

54. Bonded- and discreted-Lindqvist hexatungstate-based copper hybrids as heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of 2-phenylquinoxalines via 2-haloanilines with vinyl azides or 3-phenyl-2H-azirines / G. Shen et al. *Dalton Transactions.* 2020. Vol. 49, no. 40. P. 13993–13998.
URL: <https://doi.org/10.1039/d0dt02625e> (дата звернення: 16.03.2025).

55. Ammonium Metatungstate, $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$: Crystallization and Thermal Behavior of Various Hydrated Species / F. Eder et al. *Crystal Growth & Design.* 2021. Vol. 21, no. 11. P. 6195–6212.
URL: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00639> (дата звернення: 17.03.2025).

56. A novel organic–inorganic hybrid based on a dinuclear copper (II)–oxalate complex, a α -metatungstate cluster $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ with catalytic activity in H_2O_2 decomposition / P. Sun та ін. *Journal of Molecular Structure.* 2010. Т. 968, № 1-3. С. 89–92. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.01.028> (дата звернення: 18.03.2025).

57. The first 3D POMOF based on α -metatungstate and mixed-ligand / S. Li та ін. *Inorganic Chemistry Communications.* 2014. Т. 44. С. 15–19.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.02.042> (дата звернення: 19.03.2025).

58. Charlot G. Qualitative Inorganic Analysis / trans. from French by R. C. Murrey. New York : John Wiley & Sons, inc., 2007. 368 p.

59. Korostelev P. Preparation of solutions for chemical-analytical work. М. : Science, 1964. 384 p.

60. Schwarzenbach G., Flaschka H. Complexometric titrations / trans. from German by H. Irving. 2nd ed. London : Methuen, 1969. 490 p.

61. The Properties of Solvents. 14th ed. New York : John Wiley & Sons, Ltd, 1998. 240 p.

62. Холін Ю. В. Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення в розчинах і на поверхні хімічно модифікованих

кремнеземів: змістовні моделі, математичні методи і їх додатки. Харків : Фоліо, 2000. 288 с.

63. Комарь Н. П. Хімічна метрологія. Харків : Вища шк., 1983. Т. 1 : Гомогенні іонні рівноваги. 207 с.

64. Pitzer K. S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry*. 1973. Vol. 77, no. 19. P. 2300–2308. URL: <https://doi.org/10.1021/j100638a009> (дата звернення: 20.03.2025).

65. Калькулятор площі поверхні еліпсоїда. *Фінансовий калькулятор*. URL: <https://fin-calc.org.ua/ua/calculator/geometry/surface/ellipsoid/> (дата звернення: 20.03.2025).

66. A new paratungstate-A-based organic–inorganic hybrid compound: Synthesis, structure and photocatalytic property of $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{H}_2\text{W}_7\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / G. Yan et al. *Solid State Sciences*. 2013. Vol. 17. P. 146–150. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.11.018> (дата звернення: 22.03.2025).

67. Deuteration and Vibrational Spectra of Dimethylammonium Paratungstate-B Hydrates / E. Majzik et al. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2020. URL: <https://doi.org/10.1002/zaac.202000283> (дата звернення: 03.04.2025).

68. National Institute of Standards and Technology. *NIST*. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry> (дата звернення: 03.04.2025).

69. Synthesis and characterization of new hybrid decatungstate anions $(\text{CTAB})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$: toward heterogeneous photocatalysis / S. Briche et al. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2023. P. 1–18. URL: <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2242267> (дата звернення: 06.04.2025).

ДОДАТОК А

Логарифми концентраційних констант утворення іонів й іонних асоціатів за

 $\varphi(\text{ДМФА}) = 10 \text{ об. \%}$ і $I = 0,1-0,3 \text{ моль/л}$

Йон або іонна пара	$\lg K_c \pm \varepsilon$				
	$I = 0,10$	$I = 0,15$	$I = 0,20$	$I = 0,25$	$I = 0,30$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	$55,11 \pm 0,18$	$54,11 \pm 0,16$	$54,19 \pm 0,26$	$53,39 \pm 0,20$	$53,60 \pm 0,22$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{10-}$	$122,54 \pm 0,13$	$120,93 \pm 0,11$	$120,92 \pm 0,18$	$119,53 \pm 0,12$	$119,72 \pm 0,14$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{9-}$	$128,32 \pm 0,15$	$126,09 \pm 0,11$	$126,52 \pm 0,18$	$124,40 \pm 0,12$	$124,69 \pm 0,15$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{8-}$	$133,47 \pm 0,14$	$130,82 \pm 0,11$	$131,21 \pm 0,18$	$129,06 \pm 0,12$	$129,13 \pm 0,15$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{7-}$	$137,74 \pm 0,15$	$134,47 \pm 0,16$	$135,40 \pm 0,19$	$132,51 \pm 0,12$	$133,40 \pm 0,16$
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}_2)]^{6-}$	$137,61 \pm 0,18$	$133,4 \pm 0,7$	$133,9 \pm 0,9$	$131,73 \pm 0,28$	$131,5 \pm 0,4$
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	$117,55 \pm 0,12$	$114,04 \pm 0,10$	$115,00 \pm 0,17$	$112,4 \pm 0,8$	$113,66 \pm 0,14$
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	–	–	$116,9 \pm 0,8$	$112,61 \pm 0,29$	$115,6 \pm 0,8$
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	$122,18 \pm 0,16$	$117,9 \pm 0,6$	$118,9 \pm 0,5$	$116,6 \pm 0,4$	$118,5 \pm 0,3$
WO_2^{2+}	$13,93 \pm 0,17$	$13,73 \pm 0,18$	$14,0 \pm 0,3$	$13,9 \pm 0,4$	$14,03 \pm 0,10$

Логарифми концентраційних констант утворення іонів й іонних асоціатів за
 $\varphi(\text{ДМФА}) = 20 \text{ об. \%}$ і $I = 0,1-0,3 \text{ моль/л}$

Йон або іонна пара	$\lg K_c \pm \varepsilon$				
	$I = 0,10$	$I = 0,15$	$I = 0,20$	$I = 0,25$	$I = 0,30$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	$56,15 \pm 0,23$	$55,80 \pm 0,20$	$56,05 \pm 0,23$	$55,10 \pm 0,19$	$55,71 \pm 0,19$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{10-}$	$124,06 \pm 0,21$	$123,21 \pm 0,18$	$123,72 \pm 0,21$	$121,48 \pm 0,17$	$122,88 \pm 0,18$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{9-}$	$129,48 \pm 0,22$	$128,10 \pm 0,20$	$128,99 \pm 0,22$	$125,0 \pm 0,7$	$126,98 \pm 0,29$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{8-}$	$134,19 \pm 0,23$	$132,86 \pm 0,19$	$133,44 \pm 0,25$	$130,67 \pm 0,18$	$132,30 \pm 0,18$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{7-}$	$138,51 \pm 0,26$	$136,79 \pm 0,25$	$137,86 \pm 0,28$	$133,5 \pm 0,7$	$134,6 \pm 0,6$
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}_2)]^{6-}$	$138,5 \pm 0,3$	$136,6 \pm 0,3$	$137,5 \pm 0,5$	$134,29 \pm 0,20$	$136,17 \pm 0,24$
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	$118,08 \pm 0,20$	$116,32 \pm 0,19$	$117,37 \pm 0,21$	—	$114,6 \pm 0,9$
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	—	—	—	$116,3 \pm 0,3$	$118,15 \pm 0,27$
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	$122,7 \pm 0,3$	$120,8 \pm 0,4$	$121,7 \pm 0,6$	$117,4 \pm 0,9$	$111,7 \pm 0,7$
WO_2^{2+}	$14,14 \pm 0,28$	$13,9 \pm 0,3$	$14,1 \pm 0,3$	$13,5 \pm 0,8$	$13,94 \pm 0,17$

Логарифми концентраційних констант утворення іонів й іонних асоціатів за

$\varphi(\text{ДМФА}) = 30 \text{ об. \%}$ і $I = 0,1-0,3 \text{ моль/л}$

Йон або іонна пара	$\lg K_C \pm \varepsilon$				
	$I = 0,10$	$I = 0,15$	$I = 0,20$	$I = 0,25$	$I = 0,30$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	$57,5 \pm 0,3$	$57,0 \pm 0,3$	$57,4 \pm 0,3$	$56,9 \pm 0,3$	$58,1 \pm 0,3$
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{10-}$	$121,06 \pm 0,24$	$119,87 \pm 0,23$	$120,79 \pm 0,25$	$119,69 \pm 0,24$	$121,92 \pm 0,26$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{10-}$	$126,9 \pm 0,3$	$125,6 \pm 0,3$	$126,5 \pm 0,3$	$125,42 \pm 0,29$	$127,1 \pm 0,3$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{9-}$	$132,98 \pm 0,25$	$131,49 \pm 0,24$	$132,06 \pm 0,26$	$131,03 \pm 0,25$	$132,60 \pm 0,26$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{8-}$	$137,2 \pm 0,5$	–	$135,9 \pm 0,9$	–	–
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{7-}$	$142,24 \pm 0,27$	$140,59 \pm 0,26$	$140,99 \pm 0,29$	$139,97 \pm 0,27$	$141,79 \pm 0,28$
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}_2)]^{6-}$	$142,6 \pm 0,3$	$140,80 \pm 0,29$	$141,4 \pm 0,3$	$140,47 \pm 0,28$	$142,39 \pm 0,29$
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	$121,69 \pm 0,22$	$120,28 \pm 0,22$	$120,44 \pm 0,23$	$120,07 \pm 0,22$	$121,57 \pm 0,23$
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	–	–	–	–	–
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	$126,5 \pm 0,3$	$125,09 \pm 0,29$	$125,3 \pm 0,3$	$125,18 \pm 0,25$	$126,60 \pm 0,27$
WO_2^{2+}	$14,72 \pm 0,18$	$14,60 \pm 0,16$	$14,62 \pm 0,19$	$14,68 \pm 0,12$	$14,84 \pm 0,14$

Логарифми концентраційних констант утворення іонів й іонних асоціатів за

$\varphi(\text{ДМФА}) = 40 \text{ об. \%}$ і $I = 0,1-0,3 \text{ моль/л}$

Йон або іонна пара	$\lg K_C \pm \varepsilon$				
	$I = 0,10$	$I = 0,15$	$I = 0,20$	$I = 0,25$	$I = 0,30$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$	$59,81 \pm 0,22$	$59,60 \pm 0,25$	$58,0 \pm 0,3$	$58,47 \pm 0,29$	$58,1 \pm 0,3$
$\text{CuOH}^+, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{10-}$	$126,01 \pm 0,17$	$125,53 \pm 0,20$	$122,00 \pm 0,23$	$122,93 \pm 0,24$	$121,93 \pm 0,26$
$\text{Cu}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{10-}$	—	$130,6 \pm 0,4$	$126,6 \pm 0,9$	$127,8 \pm 0,5$	$127,1 \pm 0,3$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{9-}$	$137,93 \pm 0,18$	$137,09 \pm 0,20$	$133,15 \pm 0,24$	$133,94 \pm 0,24$	$132,61 \pm 0,26$
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{8-}$	$142,4 \pm 0,3$	—	—	—	—
$\text{Cu}^{2+}, \text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH}_2)]^{7-}$	$147,95 \pm 0,20$	$146,86 \pm 0,21$	$142,56 \pm 0,25$	$143,27 \pm 0,26$	$141,80 \pm 0,28$
$[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}_2)]^{6-}$	$148,2 \pm 0,3$	$147,38 \pm 0,22$	$142,84 \pm 0,29$	$143,90 \pm 0,27$	$142,40 \pm 0,29$
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	$127,15 \pm 0,15$	$125,99 \pm 0,18$	$122,14 \pm 0,21$	$122,98 \pm 0,21$	$121,57 \pm 0,23$
$\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$	—	—	—	—	—
$\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$	$132,54 \pm 0,16$	$131,03 \pm 0,21$	$127,21 \pm 0,25$	$128,14 \pm 0,24$	$126,61 \pm 0,28$
WO_2^{2+}	$15,55 \pm 0,06$	$15,41 \pm 0,09$	$15,10 \pm 0,10$	$15,11 \pm 0,10$	$14,84 \pm 0,14$

ДОДАТОК Б

Список максимумів та віднесення смуг ІЧ-спектра синтезованої сполуки за

$$Z = 1,00 \text{ і } \varphi(\text{ДМФА}) = 10 \text{ об. \%}$$

$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання
400 (сл)	$\delta(\text{W-O-W})$	880 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1636 (с)	$\nu(\text{C=O})$
499 (сер)	$\nu(\text{W-O-W})$	943 (с)	$\nu(\text{W=O})$	2089 (ш)	
701 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1093 (сер)		2364 (сл)	
802 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1265 (сл)		2932 (ш)	$\nu(\text{C-H})$
843 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1382 (сл)	$\nu(\text{C-N})$	3412 (ш)	$\nu(\text{O-H})$

Список максимумів та віднесення смуг ІЧ-спектра синтезованої сполуки за

$$Z = 1,08 \text{ і } \varphi(\text{ДМФА}) = 10 \text{ об. \%}$$

$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання
407 (сл)	$\delta(\text{W-O-W})$	878 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1634 (с)	$\nu(\text{C=O})$
498 (сер)	$\nu(\text{W-O-W})$	942 (с)	$\nu(\text{W=O})$	2082 (ш)	
696 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1085 (сер)		2364 (сл)	
801 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1249 (сл)		2931 (ш)	$\nu(\text{C-H})$
843 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1460 (сл)	$\delta(\text{H-C-H})$	3391 (ш)	$\nu(\text{O-H})$

Список максимумів та віднесення смуг ІЧ-спектра синтезованої сполуки за

$$Z = 1,17 \text{ і } \varphi(\text{ДМФА}) = 10 \text{ об. \%}$$

$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання
435 (сл)	$\delta(\text{W-O-W})$	880 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1636 (с)	$\nu(\text{C=O})$
499 (сер)	$\nu(\text{W-O-W})$	943 (с)	$\nu(\text{W=O})$	2080 (ш)	
701 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1093 (сер)		2370 (сл)	
802 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1265 (сл)		2939 (ш)	$\nu(\text{C-H})$
845 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1456 (сл)	$\delta(\text{H-C-H})$	3402 (ш)	$\nu(\text{O-H})$

Список максимумів та віднесення смуг ІЧ-спектра синтезованої сполуки за

$$Z = 1,25 \text{ і } \varphi(\text{ДМФА}) = 10 \text{ об. \%}$$

$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання
438 (сл)	$\delta(\text{W-O-W})$	879 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1633 (с)	$\nu(\text{C=O})$
503 (сер)	$\nu(\text{W-O-W})$	941 (с)	$\nu(\text{W=O})$	2083 (ш)	
702 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1036 (сер)		2358 (сл)	
802 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1263 (сл)		2927 (ш)	$\nu(\text{C-H})$
845 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1445 (сл)	$\delta(\text{H-C-H})$	3406 (ш)	$\nu(\text{O-H})$

Список максимумів та віднесення смуг ІЧ-спектра синтезованої сполуки за

$$Z = 1,33 \text{ і } \varphi(\text{ДМФА}) = 10 \text{ об. \%}$$

$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання
437 (сл)	$\delta(\text{W-O-W})$	882 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1630 (с)	$\nu(\text{C=O})$
500 (сер)	$\nu(\text{W-O-W})$	942 (с)	$\nu(\text{W=O})$	2093 (ш)	
701 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1081 (сер)		2349 (сл)	
795 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1262 (сл)		2980 (ш)	$\nu(\text{C-H})$
830 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1410 (сл)	$\delta(\text{H-C-H})$	3372 (ш)	$\nu(\text{O-H})$

Список максимумів та віднесення смуг ІЧ-спектра синтезованої сполуки за

$$Z = 1,60 \text{ і } \varphi(\text{ДМФА}) = 40 \text{ об. \%}$$

$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання	$\nu, \text{см}^{-1}$	Коливання
407 (с)	$\delta(\text{W-O-W})$	893 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1435 (сер)	$\delta(\text{H-C-H})$
440 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	959 (с)	$\nu(\text{W=O})$	1493 (сл)	$\delta(\text{H-C-H})$
584 (сер)	$\nu(\text{W-O-W})$	1119 (сер)		1645 (с)	$\nu(\text{C=O})$
704 (сер)	$\nu(\text{W-O-W})$	1256 (сл)		2928 (ш)	$\nu(\text{C-H})$
799 (с)	$\nu(\text{W-O-W})$	1367 (с)	$\nu(\text{C-N})$	3449 (ш)	$\nu(\text{O-H})$