

Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучения гетерополикислот

Г.М.Максимов

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. академика Лаврентьева, 5, факс (383) 235–5756*

В обзоре обобщены данные по известным структурам полиоксометаллатов. Прослежены изменения в этой области, произошедшие за последние 10 лет. Подробно рассмотрены гетерополикислоты как частный случай полиоксометаллатов: их состав и структура, методы синтеза, устойчивость, кислотность. Библиография — 309 ссылок.

Оглавление

I. Введение	480
II. Полиоксометаллаты с известными структурами	481
III. Полиоксометаллаты, известные в виде протонных кислот	482

I. Введение

Полиоксометаллаты — обширный класс полиоксоанионов, образованных металлами V и VI групп Периодической системы элементов.^{1–3} Их можно представить общими формулами $(M_mO_y)^{x-}$ (изополианионы (ИПА)), $(X_nM_mO_y)^{x-}$ (гетерополианионы (ГПА)), где M — Mo, W, V, реже Nb, Ta или смесь этих элементов в высших степенях окисления, X — гетероатом. Изо- и гетерополианионы — исторически сложившиеся названия, данные в свое время семействам типичных представителей этих классов. С развитием химии этих соединений (особенно бурным в последние 25 лет) грань между ИПА и ГПА стала стираться, что привело к более общему названию — полиоксометаллаты.¹ Недавно² было предложено использовать еще более общее название — металл-кислородные кластеры. Но при внимательном рассмотрении оказывается, что ИПА и ГПА являются лишь островом (хотя и солидным) в необъятном море металл-кислородных кластеров. Поэтому пока мы будем пользоваться термином полиоксометаллаты, или полиоксоанионы. Для частного случая — наличие одного или нескольких гетероатомов X внутри лигандной сферы полиоксометаллата со связями X—O — твердо придерживаются термина гетерополианионы. То же относится к свободным протонным кислотам ГПА — их однозначно называют гетерополикислотами (ГПК).

Набор входящих в полиоксометаллаты элементов M ограничен атомами, имеющими подходящее сочетание ионного радиуса и заряда и способными образовывать $d\pi$ - pp -связи элемент — кислород. Для гетероатомов X такого ограничения нет. Если учесть, что гетероатомы могут находиться не только внутри, но и снаружи полиоксометаллатной

сферы, то понятно, что в качестве X могут выступать едва ли не все элементы Периодической системы, исключая подгруппу благородных газов. Разнообразие атомов X и M и их соотношений предопределяет существование огромного количества полиоксометаллатов.

Диапазон применения этих соединений довольно широк и включает такие области, как катализ, аналитическая химия, медицина, электроника, защитные покрытия и многие другие. О непрерывно растущем интересе исследователей к ГПА и ИПА свидетельствует обширная обзорная литература. За 10 лет, прошедшие после выхода в свет в 1983 г. монографии Поупа,¹ было опубликовано около 100 обзоров на английском, немецком, русском, японском, китайском, польском, чешском и испанском языках, посвященных синтезу, строению, свойствам и применению ГПА и ИПА. Укажем некоторые, наиболее полные и интересные обзоры. Так, структура полиоксометаллатов рассматривалась в работах^{2,4–7}, а их спектров — в работах^{8,9}. Достаточно подробно освещено применение полиоксометаллатов в катализе^{10–14}, в аналитической химии,^{15–19} для изготовления фотохромных покрытий²⁰ и в фармакологии.¹⁷ Имеются обзоры по применению полиоксометаллатов в электрокатализе²¹ и фотокатализе.²² Больше половины всех обзоров посвящено использованию полиоксометаллатов в катализе, что свидетельствует об эффективности их применения в качестве катализаторов. Можно сказать, что в очень значительной степени интерес ИПА и ГПА (особенно ГПА и ГПК) обусловлен их применением в катализе. Частота появления обзоров, касающихся строения, химии и применения полиоксометаллатов в катализе и аналитической химии, достаточна, чтобы следить за быстрыми изменениями в этих отраслях знаний. Вместе с тем уже давно (20 лет) не было обзоров по химии дефектных ГПА и их комплексов, а детальный обзор по химии ГПК³ опубликован более 30 лет назад.

Богатая химия ИПА и ГПА предопределила появление огромного количества спектральных данных, обзоры и каталоги которых весьма полезны, но малочисленны. Также был бы полезен обзор нетрадиционных областей применения ИПА и ГПА, включая нетрадиционные каталитические реакции.

Г.М.Максимов. Научный сотрудник лаборатории катализа комплексными соединениями металлов Института катализа СО РАН. Область научных интересов: химия полиоксометаллатов, катализ гетерополикислотами. Телефон (383) 35–0284.

Дата поступления 29 ноября 1995 г.

Что касается промышленного применения полиоксометаллатов, то этот вопрос освещен крайне слабо. Помимо широкого повсеместного применения ГПА в аналитических целях в масштабах промышленных и научных лабораторий, есть указания на использование ГПА и ГПК только в качестве катализаторов.^{11, 20, 23–25}

Цели настоящего обзора: проследить изменения в структурной химии полиоксометаллатов, происшедшие после выхода монографии¹, представить их многообразие. Особый упор сделан на изучении современного состояния химии ГПК в связи с их применением в кислотном катализе.

II. Полиоксометаллаты с известными структурами

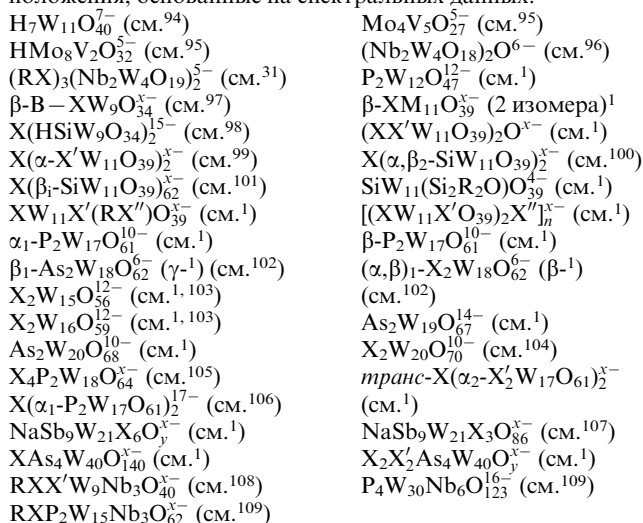
После выхода классического труда Поупа¹ появилось огромное число работ по определению структур полиоксометаллатов методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Всего за 10 лет количество новых структур утроилось. Широкое внедрение в практику исследований ЯМР-спектроскопии высокого разрешения позволило также во многих случаях получить данные, по информативности близкие к данным РСА. Это внесло существенную лепту в прогресс химии полиоксометаллатов. В настоящее время нельзя сколь-нибудь уверенно судить о структуре нового полиоксоаниона без данных РСА или ЯМР-спектроскопии.

Принципы построения полиоксометаллатов подробно рассмотрены в работах^{1, 2, 4, 5}, поэтому этого вопроса мы касаться не будем. Ниже приведены брутто-формулы всех найденных ИПА и ГПА, существующих в растворах в виде дискретных анионов, полимерных анионов и анионов, определенных только в твердом состоянии, для которых установлены структуры (см. работы^{26–93}). Обобщая их особенность — синтез в растворах или из растворов. Для органических производных ИПА и ГПА указаны структуры, различающиеся по строению неорганического каркаса аниона. Под неорганическим каркасом понимается пространственная решетка, состоящая в основном из атомов Мо, W, V, Nb (иногда Ta и Cr) с присоединенными атомами любых элементов, кроме С, N и H. Критерии различия структур: количество атомов в неорганическом каркасе, расположение атомов относительно друг друга без учета типа атомов, способ соединения атомов, изомерия. Искажения структур, связанные с изменением типа атомов (например, при замене W на Мо, Р на As и т.п.), не учитывались, не учитывались также и нюансы вторичной структуры (расположение анионов и протонирование в кристаллической решетке), кроме случаев непосредственного присоединения катионов к каркасу аниона (например, в декаванадате лантана). При наличии гомологического ряда указана общая структурная формула (R — органический остаток). Если известен единственный представитель с данной структурой, то приводится полный состав его аниона.

Литературные ссылки даны для каждой структуры на один источник (для гомологического ряда, как правило, первый), в котором структура достаточно хорошо описана, или на единственный источник (по возможности даны ссылки на обзоры, содержащие описания структур). Приведены ИПА и ГПА, структуры которых определены методом РСА. $M_5O_{12}(NO)_2R_4^{2-}$ (см.²⁶) $M_7O_{24}^{6-}$ (см.¹) $M_{10}O_{28}^{x-}$ (возможно с R)¹ $(V_3O_8)_n$ (см.¹) $V_4O_8XR_4^{2-}$ (см.⁶) $H_6As_6V_4O_{30}^{4-}$ (см.¹) $V_5O_{14}^{3-}$ (см.⁶) $V_5O_{22}R_2(PR)_5^{2-}$ (см.²⁸) $V_6O_{10}(AsR)_6^{2-}$ (см.²⁹) $(RX)_4V_6O_{19}$ (см.³¹) $V_{10}O_{26}^{4-}$ (см.¹) $M_6O_{19}^{x-}$ (возможно с R)^{1, 6} $M_{10}O_{32}^{4-}$ (возможно с R)^{1, 6} $Nb_8O_{10}R_{20}$ (см.²⁷) $V_4O_{12}^{3-}$ (см.¹) $V_4O_8R_4^{4-}$ (см.⁶) $(V_5O_{14})_n$ (см.¹) $V_5O_9XR_4^{2-}$ (см.⁶) $V_6O_{10}R_9$ (см.⁶) $V_6O_8R_6^{2-}$ (см.³⁰) $V_9O_{16}R_4^{7-}$ (см.⁶) $La_2V_{10}O_{28}$ (см.³²)

$V_{10}O_{24}(ASR)_3^{4-}$ (см.²⁹) $H_4V_{10}O_{14}(PO_4)_7^{5-}$ (см.³⁴) $H_3V_{12}As_4O_{43}^{7-}$ (см.²) $H_3Mn_3V_{12}O_{40}^{3-}$ (см.³⁵) $XV_{13}O_{38}^{7-}$ (см.¹) $V_{14}As_8O_{42}X^{x-}$ (см.²) $XV_{15}O_{36}^{6-}$ (см.⁶) $XV_{18}O_{42}^{x-}$ (см.¹) $HV_{19}O_{49}^{8-}$ (см.¹) $Mn_2V_{22}O_{64}^{10-}$ (см.³⁵) $(Se_2MoO_8)_n$ (см.⁴¹) $Mo_4O_{11}R'NOR^{2-}$ (см.²⁶) $HXM_4O_{15}R^{x-}$ (см.¹) $H_2As_6Mo_4O_{32}^{4-}$ (см.⁴²) $Mo_5O_{10}(O_2)_8^{6-}$ (см.⁴⁴) $Mo_5O_{17}R_4NO^{3-}$ (см.²⁶) $Mo_5O_{17}R_4NO(RhR)_2$ (см.²⁶) $Mo_6O_{10}R_{12}$ (см.⁶) $RAsMo_6O_{21}^{x-}$ (см.¹) $AsCoMo_6O_{30}^{4-}$ (см.⁴⁶) $(H_9NaP_4Mo_6O_{31})_n$ (см.⁴⁸) $Mo_8O_3R_n^{x-}$ (7 изомеров)^{1, 6} $(Cu_2Mo_8O_{28})_n$ (см.⁵⁰) $(Mo_8P_6O_{36})_n$ (см.⁵²) $Mo_{10}O_{34}^{8-}$ (см.¹) $Na_2Mo_{10}N_2O_{28}R_5^{4-}$ (см.⁵³) $Mo_{10}O_{29}R_9(NO)_3^{2-}$ (см.²⁶) $Te_6Mo_{12}O_{60}^{12-}$ (см.⁵⁵) $(H_{14}Fe_2Mo_{12}P_8O_{62})_n$ (см.⁵⁷) $NaMo_{12}O_{54}(PR)_4^{9-}$ (см.⁵⁹) $Mo_{13}O_{40}(XR)_8^{2+}$ (см.⁶⁰) $H_6As_{10}Mo_{24}O_{90}^{8-}$ (см.⁶²) $Ce_4Mo_{29}O_{100}^{14-}$ (см.⁶⁴) $Mo_{36}O_{110}(NO)_4$ (см.⁶⁵) $X_8Mo_{58}O_{200}^{28-}$ (см.⁶⁷) $H_3W_6O_{22}^{5-}$ (см.⁶⁸) $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ (пара-вольфрамат)¹ $Mn(Nb_6O_{19})_{12}^{2-}$ (см.¹) $(RX)_2(Nb_2W_4O_{19})_2^{x-}$ (2 изомера)³¹ $RX(M_6O_{19})_5^{5-}$ (см.³¹) $V_5Mo_8O_{40}^{7-}$ (см.¹) $XM_4O_{24}^{3-}$ (см.⁷¹) $XM_6O_{24}^{x-}$ (Андерсона)¹ $HS_2W_8O_{31}^{7-}$ (см.⁷³) $\beta-A-XM_9O_{34}^{x-}$ (см.¹) $Mg_8SiW_9O_{37}^{x-}$ (2 изомера)⁷⁵ $XW_{10}O_{36}^{x-}$ (см.¹) $\beta-XM_{11}O_{39}^{x-}$ (см.⁷⁶) $\alpha-XM_{12}O_{40}^{x-}$ (Кеггина, возможно с R)¹ $PV_{14}O_{42}^{9-}$ (см.¹) $Cu_2Si_2Mo_{18}O_{66}^{12-}$ (см.¹) $P_4W_{14}O_{38}^{12-}$ (см.⁸⁰) $P_6W_{18}O_{79}^{x-}$ (см.⁸⁰) $KP_2W_{20}O_{72}^{13-}$ (см.⁸²) $As_2W_{21}O_{69}^{6-}$ (см.¹) $P_8W_{48}O_{184}^{x-}$ (см.⁸⁵) $XH_4NaW_{17}O_{56}F_6^{x-}$ (см.⁸⁷) $H_2SbW_{18}O_{60}^{7-}$ (см.⁷⁴) $\alpha_2-P_2W_{18}O_{62}^{8-}$ (см.⁸⁸) $\alpha-A-Ge_2Ti_6W_{18}O_{77}^{14-}$ (см.⁸⁹) $X_4X_2W_{18}O_{64}^{x-}$ (см.¹) $H_2Sb_2W_{22}O_{76}^{12-}$ (см.⁷⁴) $H_3P_5Co_9W_{27}O_{116}^{16-}$ (см.⁹¹) $цис-X(X_2W_{17}O_{61})_2^{x-}$ (см.¹) $Na_2Sb_8W_{36}O_{222}^{x-}$ (см.⁷⁴) $XAs_4Co_2W_{40}O_{140}^{23-}$ (см.¹) $X_2X'M_{10}O_{42}^{x-}$ (см.¹) $(XX'M_{10}O_{42})_n$ (см.¹) $Se_4V_{10}O_{37}^{8-}$ (см.³³) $V_{12}O_{32}R^{4-}$ (см.⁶) $XV_{12}As_8O_{40}^{x-}$ (см.²) $V_{13}O_{34}^{3-}$ (см.³⁶) $XV_{14}O_{40}^{9-}$ (см.¹) $H_4V_{14}O_{50}(PR)_8^{6-}$ (см.³⁷) $H_2V_{15}As_6O_{42}^{6-}$ (см.²) $V_{18}O_{44}R^{x-}$ (см.³⁸) $V_{22}O_{54}X^{x-}$ (см.³⁹) $V_{34}O_{82}^{10-}$ (см.⁴⁰) $(Mo_3O_{10})_n$ (2 изомера)¹ $Mo_4O_3R_n^{x-}$ (10 изомеров)⁶ $H_4As_4Mo_4O_{26}^{4-}$ (см.¹) $(Mo_4P_2O_{16})_n$ (см.⁴³) $Mo_5O_{16}R^{3-}$ (см.⁶) $Mo_5O_{17}R_4NORhR^{x-}$ (см.²⁶) $(HMo_5O_{16})_n$ (см.¹) $(RX)_2Mo_6O_{24}^{4-}$ (2 изомера)¹ $SeS_3Mo_6O_{33}^{8-}$ (см.⁴⁵) $(Nd_2TeMo_6O_{24})_n$ (см.⁴⁷) $Mo_6O_{17}(P_2R)_2^{6-}$ (см.⁴⁹) $Mg_2Mo_8O_{22}R_{10}^{2-}$ (см.⁶) $H_2TeMo_8O_{31}^{4-}$ (см.⁵¹) $Mo_{10}O_{28}R_4^{4-}$ (см.⁶) $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ (см.¹) $NiMo_{10}P_4O_{46}^{8-}$ (см.⁵⁴) $Mo_{12}O_{36}R_4^{4-}$ (см.⁶) $As_2Mo_{12}O_{42}^{6-}$ (см.⁵⁶) $(H_{14}X_3P_8Mo_{12}O_{42})_n$ (см.⁵⁸) $H_4As_4Mo_{12}O_{50}^{4-}$ (см.¹) $Mo_{14}O_{46}^{10-}$ (см.⁶¹) $H_{31}Na_{14}Mo_{24}P_{17}O_{128}^{6-}$ (см.⁶³) $Mo_{36}O_{112}^{8-}$ (см.¹) $NaH_{15}Mo_{42}O_{109}R_7^{7-}$ (см.⁶⁶) $W_4O_{16}^{4-}$ (см.¹) $H_4W_{11}O_{38}^{6-}$ (см.⁶⁹) $RXM_6O_{39}^{x-}$ (см.³¹) $(RU)_2(TiW_5O_{19})_2^{4-}$ (см.³¹) $(RX)_5(Nb_2W_4O_{19})_2^{3-}$ (см.³¹) $V_8Mo_4O_{36}^{8-}$ (см.¹) $X_6Mo_5O_{183}(NO)_6^{6-}$ (см.⁷⁰) $X_2M_5O_{21-23}^{x-}$ (см.¹) $H_2S_2W_6O_{31}^{4-}$ (см.⁷²) $\alpha-A-XM_9O_{34}^{x-}$ (см.¹) $\alpha-B-XW_9O_{33}^{x-}$ (см.⁷⁴) $XM_9O_{32}^{x-}$ (см.¹) $\alpha-ZM_{11}O_{39}^{x-}$ (см.¹) $PW_{10}Ni_3O_{39}^{x-}$ (см.⁷⁷) $\beta-XM_{12}O_{40}^{x-}$ (см.¹) $\gamma-PV_2W_{10}O_{40}^{5-}$ (см.⁷⁸) $PMo_4V_9O_{41}^{8-}$ (см.⁷⁹) $P_4W_8O_{40}^{12-}$ (см.¹) $H_3P_5W_{18}O_{78}^{20-}$ (см.⁸⁰) $P_2W_{19}O_{69}^{14-}$ (см.⁸¹) $X_2W_{21}O_{71}^{6-}$ (см.⁸³) $XP_5W_{30}O_{110}^{x-}$ (см.⁸⁴) $\alpha-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ (см.⁸⁶) $H_2XW_{18}O_{60}^{x-}$ (см.¹) $\alpha-X_2M_{18}O_{62}^{6-}$ (Доусона)¹ $\beta_2-As_2W_{18}O_{62}^{6-}$ (см.⁸⁸) $\beta-A-Si_2X_6W_{18}O_{87}^{x-}$ (см.⁹⁰) $XSb_9W_{21}O_{86}^{18-}$ (см.¹) $X(\alpha-X'M_{11}O_{39})_2^{x-}$ (см.¹) $X_4P_4W_{30}O_{112}^{x-}$ (см.¹) $(RuClP_2W_{17}O_{61})_2O^{16-}$ (см.⁹²) $XM_{12}O_{42}^{8-}$ (Декстера–Силвертона)¹ $XCu_4O_{16}^{3-}$ (см.⁹³)

Соединения, о структуре которых имеются только предположения, основанные на спектральных данных:



Описание изомеров $\text{Mg}_8\text{SiW}_9\text{O}_{37}$ (см.⁷⁵) дано недостаточно четко, что вызывает сомнения в их адекватности.

Выше названы полиоксометаллаты со степенью конденсации атомов М в полианионе не менее 4. Нельзя не признать, что такое деление выглядит несколько искусственным, поскольку реально к полиоксоанионам относятся соединения со степенью конденсации 2 и 3. Поуп¹ начинал рассмотрение полиоксометаллатов с самых низших полиоксоанионов (со степенью конденсации 2, но без органических производных), Чен и Зубиета⁶ — со степенью конденсации 3. В остальных обзорах по ИПА и ГПА очень часто ограничиваются описанием структур полиоксоанионов, начиная со степени конденсации 5 или 6 и не объясняя причин ограничения. Таким образом, к моменту написания данного обзора методом РСА определены структуры 176 полиоксометаллатов. Существование еще 36-ти структур предполагается по каким-либо спектральным данным. Кроме того, существуют десятки полиоксометаллатов, структурные формулы которых основаны только на данных элементного анализа.

III. Полиоксометаллаты, известные в виде протонных кислот

Как уже упоминалось выше, интерес к ГПК и их солям в очень значительной степени вызван их применением в катализе, в первую очередь — в кислотном катализе. Известно большое количество разнообразных ГПК, однако в лабораторной практике применяют лишь некоторые из них, такие как $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, гораздо реже $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ и $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$. На наш взгляд, это является следствием недостатка информации о существующих ГПК. Опыт применения ГПК в кислотном катализе показывает, что не всегда действие ГПК сводится только к их действию как сильной кислоты. Свойства ГПК (в том числе и каталитические) существенно, а иногда и принципиально, различаются в зависимости от структуры и состава. В этом смысле для исследователей еще остается широкое поле деятельности. В отличие от полиоксометаллатов в целом, количество вновь полученных ГПК за последние 10 лет изменилось мало. Синтезированы лишь несколько новых ГПК со структурой Кеггина и одна ГПК нового структурного типа. Повидимому, основные типы ГПК уже открыты, но возможности вариаций состава внутри структурных типов еще велики.

В этом разделе приведены сведения о ГПК, которые существуют в твердом состоянии или хотя бы в виде

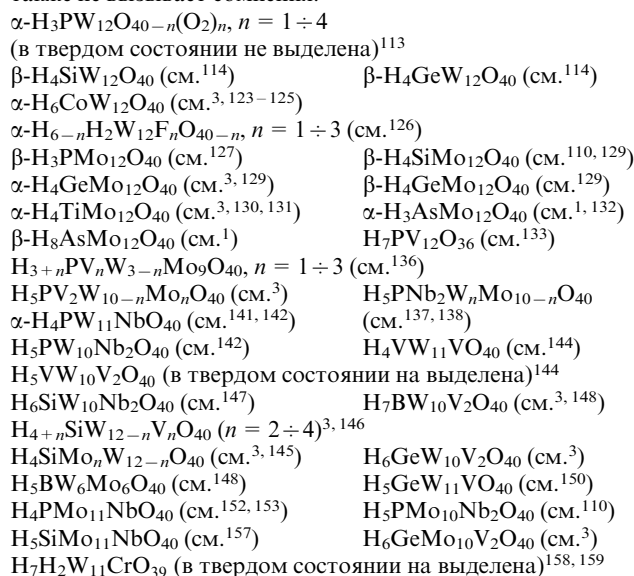
концентрированного (не менее $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) раствора. Ниже кратко перечислены свойства ГПК, имеющие важное значение при их использовании в кислотном катализе: состав и структура, устойчивость, кислотность, доступность.

Далее для краткости в тексте будут применяться сокращенные обозначения ГПК (без атомов Н и О), дающие представления о составе неорганического каркаса.

1. Гетерополикислоты со структурой Кеггина

По числу известных соединений ГПК со структурой Кеггина представляют собой наиболее обширный и важный класс полиоксометаллатов. Назван он по имени английского исследователя Кеггина, впервые точно определившего структуру аниона этого класса (рис. 1)¹. В табл. 1 приведены состав и температура начала разложения известных ГПК со структурой Кеггина, существование которых не вызывает сомнения.

Существование следующих ГПК со структурой Кеггина также не вызывает сомнения.



Существование указанных ниже ГПК требует дальнейшего подтверждения (в скобках даны температуры начала разложения в твердом состоянии в °С).

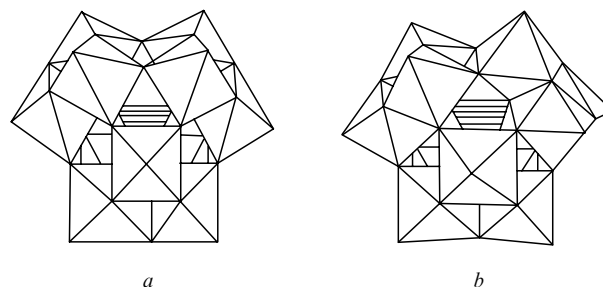
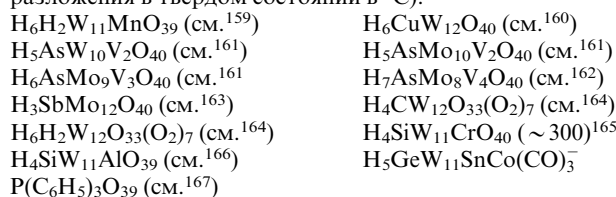


Рис. 1. Структуры α - (a) и β -изомеров (b) ГПК Кеггина: 12 октаэдров MO_6 окружают тетраэдр XO_4

Таблица 1. Известные ГПК со структурой Кеггина

ГПК	$T, ^\circ\text{C}^a$	Ссылка	ГПК	$T, ^\circ\text{C}^a$	Ссылка
$\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	400	3, 110–112	$\alpha\text{-H}_6\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	390 ^b	128
$\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	370	3, 110, 112	$\alpha\text{-H}_8\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	445 ^b	128
$\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	370	3, 110, 112	$\text{H}_3\text{PW}_{12-n}\text{Mo}_n\text{O}_{40}$, $n = 1 \div 11$	~ 490 для $n = 6$	3, 110, 134, 135
$\alpha\text{-H}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	20	3, 110	$\text{H}_{3+n}\text{PV}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}$, $n = 1 \div 4$	~ 300 для $n = 1$	110, 139, 140
$\alpha\text{-H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$	240	3, 110, 112	$\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}$	450	143
$\alpha\text{-H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$	~ 453	3, 115	$\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{11}\text{ZrO}_{40}$	450	143
$\alpha\text{-H}_5\text{GaW}_{12}\text{O}_{40}$	380	116, 117	$\alpha\text{-H}_6\text{PW}_{11}\text{BiO}_{40}$	150	143
$\alpha\text{-H}_4\text{CW}_{12}\text{O}_{40}$	280	118, 119	$\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{11}\text{CeO}_{40}$	150	143
$\alpha\text{-H}_5\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}$	~ 400	120–122	$\text{H}_6\text{ZnW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$	~ 300	149
$\alpha\text{-H}_6\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}$	320	3, 112, 121, 123	$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	442 400	110, 151 140
$\alpha\text{H}_5\text{FeW}_{12}\text{O}_{40}$	~ 390	122, 123	$\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	~ 412	110, 151
$\alpha\text{-H}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$	~ 370	3, 123, 124	$\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$	~ 396	110, 151
$\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	300	3, 110, 112	$\text{H}_5\text{SiMo}_{11}\text{VO}_{40}$	110	154, 155
$\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	200 300 370 ^b	3, 110 112 128	$\text{H}_6\text{SiMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	200	3, 155, 156

^a Температура начала разложения в твердом состоянии. ^b При скорости нагревания 300° в час.

Гетерополианионы, существование которых вызывает сомнение:

$\text{H}_4\text{ZrW}_{12}\text{O}_{40}$ (см.¹⁶⁸) $\text{H}_4\text{TeW}_{12}\text{O}_{40}$ (200)^{169, 170}
 $\text{H}_4\text{SeW}_{12}\text{O}_{40}$ (47)^{168, 171} $\text{H}_8\text{SeW}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ (187)¹⁷¹
 $\text{H}_6\text{SeW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (см.¹⁷²) $\text{H}_7\text{TeW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ (см.¹⁷³)
 $\text{H}_8\text{TeW}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ (~ 300)^{173, 174} $\text{H}_8\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2\text{O}_{40}$ (см.¹⁷⁷)
 $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$, $n = 4 \div 7$ (см.^{175, 176})

Разнообразие ГПК обусловлено вариациями центрального гетероатома X и состава лигандной сферы. Сведения о некоторых ГПК, приведенных выше (в основном с разными X), не подкреплены надежными спектральными данными, а опираются лишь на результаты химического анализа, и их существование требует дальнейшего подтверждения. К примеру, As^{5+} склонен к образованию ГПА типа As_2W_{21} и $\text{As}_2\text{Mo}_{18}$, а ГПА типа Кеггина для него не характерны. Однако введение V в лигандную сферу иногда стабилизирует ту или иную структуру ГПА (точно установлены случаи стабилизации при $\text{X} = \text{V}^{5+}$, S^{6+}), поэтому возможно образование стабильных ГПК состава $\text{H}_{3+n}\text{As}(\text{W}, \text{Mo})_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$.

Сомнительно существование Zr-содержащих ГПК, поскольку Zr^{4+} имеет слишком большой размер, чтобы поместиться в центральной полости ГПА Кеггина. К тому же, он не образует соединений с координационным числом 4. Синтез ZrW_{12} проводили из фторидного комплекса. Учитывая, что фтор образует с Zr^{4+} очень прочный комплекс,¹⁶⁸ можно предположить, что данное соединение является на самом деле фторсодержащей ГПК с неизвестной структурой.

При рассмотрении ГПК с $\text{X} = \text{Se}^{4+}$, Te^{4+} , As^{3+} , как справедливо отмечал Поуп,¹ «нельзя игнорировать влияние неподеленной пары электронов, содержащейся у гетероатома».

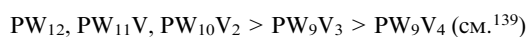
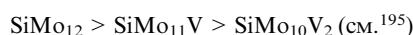
Соединения состава $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$ устойчивы при $n = 1 \div 3$.¹⁷⁹ При синтезе соединений с $n > 3$ известными методами происходит их частичное разрушение с потерей V, причем потери V тем больше, чем больше значение n . В чистом виде ГПК с $n > 3$ практически не могут быть получены.^{142, 146, 179} Спектроскопическими методами показано,

что при разрушении $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$ некоторое количество ванадия переходит в катионную часть с одновременным выбросом лишнего фосфора в виде H_3PO_4 (см.^{179, 180}). Химический состав смеси при этом не меняется или меняется гораздо медленнее, чем происходит синтез ГПК. Поэтому предполагаемые ГПК с $n = 4 \div 7$ являются, скорее всего, смесями ГПК с $n = 1 \div 3$, H_3PO_4 и VO_2^+ .

В патентах, посвященных применению ГПК в катализе, иногда встречаются упоминания о заведомо несуществующих ГПК (соответствующие ГПА устойчивы в средах, близких к нейтральным). К таким ГПК относятся $\text{H}_n\text{PW}_9\text{X}_{3-n}\text{Zr}_3\text{O}_{37}$ ($n = 6 \div 7$; $x = 0, 1$; $\text{X} = \text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} , $\text{Z} = \text{Co}^{2+}$, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}),¹⁸¹ $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$, $\text{H}_9\text{CoW}_6\text{O}_{24}$, $\text{H}_7\text{AsMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{H}_9\text{PMo}_9\text{O}_{34}$ (см.¹⁸²) и др. В этих случаях правильное говорить о катализаторах соответствующего состава, но не об индивидуальных ГПК. То же самое относится и к $\text{SiMo}_{10}\text{Sn}_2$.

Целый ряд ГПК со структурой Кеггина получен катионным обменом, например, $\text{H}_2\text{W}_{11}\text{Mo}$ (см.¹⁸³), TiMo_{12} (см.¹⁸⁴), InMo_{12} (см.¹⁸⁵) и комплексные ГПК состава X_{11}Z ($\text{X} = \text{Mo}$ или W).^{1, 186–193} Они существуют в виде разбавленных растворов, о возможности их существования в твердом состоянии или в виде концентрированных растворов почти ничего не известно.

Замена W или Mo в лигандной сфере ГПК на V неоднозначно сказывается на устойчивости ГПК. По устойчивости в водных растворах ГПК можно расположить в следующие ряды:



Все V-содержащие ГПК на самом деле являются смесями ГПК с разными значениями n (см.^{139, 144, 179, 195}). Относительно легко были синтезированы лишь PMo_{11}V и PW_{11}V .

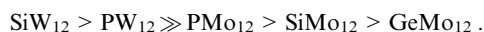
Таблица 2. Гидролитические свойства ГПК в водных растворах

ГПК	Температура, °C				
	70	110	200	250	270
SiMo ₁₂	x	x	—	—	—
PMo ₁₂	o	x	—	—	—
PW ₁₂	o	o	o	+	+
P ₂ W ₁₈	o	o	o	o	o
SiW ₁₂	o	o	o	o	o
P ₂ Mo ₁₈	o	o	x	—	—

Примечание. Растворы выдерживали в запаянных ампулах в течение 24 ч, $C_{ГПК} = 0.45 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (Кеггина) и $0.225 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (Доусона).¹⁹⁶ Здесь и далее приняты следующие обозначения: o — соединение стабильно (осадка нет); + — соединение частично стабильно (раствор мутный, но осадок не выпадает); x — соединение нестабильно (значительный осадок); * — соединение почти стабильно.

Также смесями являются PMo_{12–n}W_n (см.¹⁷⁹), PW_{12–n}Nb_n (см.¹⁴²) и, по-видимому, все остальные смешанно-лигандные ГПК при $n > 1$.

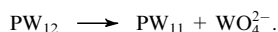
Устойчивость разных ГПК в водных растворах изучалась методами ЯМР ¹⁷O (по скорости изотопного обмена с H₂¹⁷O) и путем наблюдения образования осадков в концентрированных растворах (табл. 2). По этим данным был построен следующий ряд устойчивости ГПК:



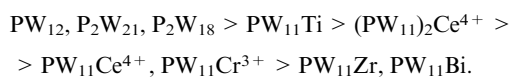
Отсюда видно, что больше, чем X, на устойчивость ГПК влияет состав лигандной сферы: ГПК с W много устойчивее, чем ГПК с Mo. Были изучены и продукты гидролиза этих ГПК. При гидролизе SiMo₁₂ и GeMo₁₂ из растворов выпадали осадки MoO₃, SiO₂, GeO₂. Из раствора PMo₁₂ также выпадал MoO₃ (H₂MoO₄), а в растворе накапливалось соединение P₂Mo₁₈, образующиеся по предполагаемой реакции:



Гидролиз PW₁₂ протекает, по-видимому, по другому механизму.



Дальше PW₁₁ гидролиз не идет.¹⁹⁶ На основании данных по эфирной экстракции в присутствии минеральных кислот был построен ряд устойчивости разных W-содержащих ГПК к кислотному гидролизу в концентрированных водных растворах:



В этих опытах соединение PW₁₁Cr³⁺ образовывалось как малоустойчивый компонент в смеси с PW₁₂ и P₂W₂₁ (см.¹⁴³). В органических и водно-органических средах ГПК более стабильны, чем в воде.¹¹⁰

Гидролитические превращения в разбавленных растворах изучены лишь на примере PMo₁₂. При концентрации 0.01 моль · л^{–1} и меньше PMo₁₂ разрушается в воде, давая ненасыщенные ГПА типа PMo₁₁ и PMo₉, по-видимому, по механизму щелочного гидролиза за счет уменьшения кислотности раствора. При концентрации 0.001 моль · л^{–1} исходной ГПК в растворе уже почти нет.¹⁹⁷ Опираясь на общие данные

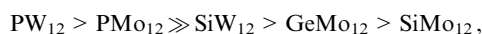
Таблица 3. Термостойкость ГПК, оцененная по методу Цигдиноса (2 г ГПК прогревают 3 ч на воздухе, затем перемешивают в 50 мл воды в течение 30 мин)¹⁹⁶

ГПК	Температура изотермического нагревания, °C						
	180	250	300	350	370	390	400
SiMo ₁₂	+	x	x	—	—	—	—
GeMo ₁₂	o	o	+	—	—	—	x
SiW ₁₂	o	o	*	*	*	+	x
PMo ₁₂	o	o	o	o	o	+	x
PW ₁₂	o	o	o	o	o	o	o

об уменьшении степени полимеризации W и Mo с разбавлением растворов,¹⁹⁸ резонно предположить, что в разбавленных растворах должны гидролизироваться все ГПК, хотя в разной степени и с разной скоростью. Поэтому следует весьма осторожно относиться ко всем данным, касающимся разбавленных (менее 0.01 моль · л^{–1}) растворов ГПК.

Также с вниманием надо относиться ко многим опубликованным данным о термической стабильности ГПК (см. выше). Источником многочисленных ошибок является отнесение положения экзотермического пика на кривой дифференциального термического анализа к температуре разложения ГПК.¹¹⁰ При этом часто игнорируются такие факторы, как зависимость скорости разложения ГПК от скорости нагрева и возможность структурных изменений, инициируемых подводом тепла. Так, указаны явно завышенные температуры разложения для таких ГПК (в °C), как PW₁₂ (620), SiW₁₂ (530), BW₁₂ (420) и др.¹⁹⁹ В этом плане корректной выглядит работа¹¹², где измерения сопровождались контролем с привлечением метода ЯМР ¹H. В ней указано, что не все ГПК могут быть получены в безводном состоянии. Так, H₂W₁₂, BW₁₂, SiMo₁₂, GeMo₁₂ разлагаются в процессе простой дегидратации.

Цигдинос¹¹⁰ предложил использовать для оценки термостойкости метод проверки разворимости ГПК после прокаливания в изотермическом режиме. Этот метод показал, что ГПК с Mo медленно разлагаются уже при комнатной температуре, а выше определенной температуры (для PMo₁₂ — 350°C, для SiMo₁₂ — 200°C) разложение ускоряется. Этот метод был применен и в отношении других ГПК (табл. 3). Построен ряд термической устойчивости ГПК:



который не совпадал с рядом гидролитической устойчивости.¹⁹⁶ Метод Цигдиноса позволяет в какой-то мере оценить термостойкость ГПК, но не учитывает возможность твердофазных превращений.

Подробно термические превращения изучали на примерах следующих соединений: SiMo_{12–n}V_n, PMo_{12–n}V_n, PW₁₂, PW₁₁Z, PMo₁₂. С помощью метода ЯМР показано, что смесь SiMo₁₁V и SiMo₁₀V₂ плавко разрушается в интервале температур от 110 до 400°C.¹⁵⁵ Полное разложение SiMo₁₁V происходит при 300°C,²⁰⁰ а SiMo₁₀V₂ относительно устойчива до 200°C, ее полное разложение происходит в интервале 300–400°C.¹⁵⁶ Структурных перестроек при этом не происходит.

Гетерополикислоты PMo_{12–n}V_n ($n = 1 \div 3$) становятся нерастворимыми после прокаливания при 200–400°C,²⁰¹ причем термостойкость их падает с увеличением n . Данные о температурах разложения, определенные с помощью дериватографии и колебательной спектроскопии, у разных авторов различаются (табл. 4). Найденная тенденция^{151,203}

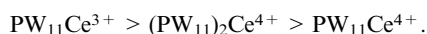
Таблица 4. Температура разложения ГПК типа $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$

ГПК	n	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	Ссылка
PMo_{12}	0	433	203
PMo_{11}V	1	442	151
$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	2	412	151
PMo_9V_3	3	396	151
PMo_8V_4	4	293	203
$\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$	0–3	460	202

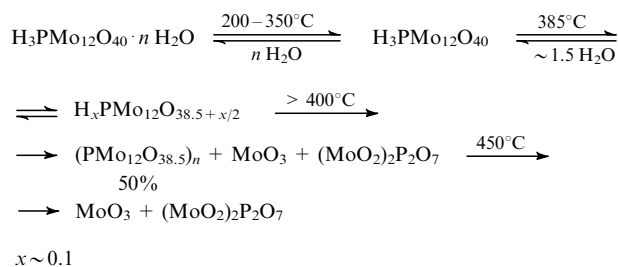
представляется очевидной, но полученные значения, учитывая падение растворимости,²⁰¹ кажутся завышенными. Полное обезвоживание происходит в интервале температур от 380 до 410°C.²⁰² Изучение механизма терморазложения V-содержащих ГПК показало, что при прокаливании происходит выброс ванадия и фосфора, при этом стабилизируются соединения с меньшим содержанием ванадия.²⁰⁴

После прокаливании в течение 2–5 ч при 110–400°C кислота PW_{12} полностью сохраняет свою растворимость, при этом неизменным остается и спектр ЯМР³¹P (–15.0 м.д.). После прокаливании при 500°C ГПК становится частично растворимой, и в спектре ЯМР³¹P появляются новые линии при –12.5 и –13 м.д. Прокаленная при температуре выше 600°C PW_{12} полностью нерастворима.²⁰⁵ Методом рентгенографии установлено, что ГПК начинает видоизменяться при 400°C.¹¹¹ При 420°C начинают удаляться солеобразующие протоны без образования фазы WO_3 (см.^{206,207}). Образующуюся при 420°C фазу разные исследователи называют одинаково — ангидрид, но строение ей приписывают разное: $\text{PW}_{12}\text{O}_{38.5}$ (см.²⁰⁸) или $\text{PW}_{12}\text{O}-\text{O}-\text{PW}_{12}$ (см.²⁰⁷). Вопрос о действительной структуре PW_{12} в интервале температур 400–500°C остается неясным.

Термостойкость комплексных ГПК типа PW_{11}Z ($\text{Z} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Bi}, \text{Ce}$) изучалась методами ИК- и ЯМР³¹P-спектроскопии после прокаливании в изотермическом режиме. Оказалось, что PW_{11}Ti и PW_{11}Zr устойчивы до 450°C (разложение до оксидных фаз происходит в интервале 450–500°C), PW_{11}Bi частично разлагается при температурах выше 150°C, а при температуре выше 300°C — полностью с образованием Bi-соли PW_{12} . Комплекс $\text{PW}_{11}\text{Ce}^{4+}$ начинает переходить в $(\text{PW}_{11})_2\text{Ce}^{4+}$ уже при 150°C и исчезает из продуктов термолита в интервале температур 300–400°C в зависимости от времени прокаливании. После прокаливании образцы растворяются не полностью за счет образования солей Ce^{3+} . Из-за последующего разложения $(\text{PW}_{11})_2\text{Ce}^{4+}$ в продуктах термолита появляются PW_{12} , H_3PO_4 , $\text{PW}_{11}\text{Ce}^{3+}$. По термостабильности ГПК с Ce можно расположить в ряд¹⁴³



Вопросу термостабильности PMo_{12} посвящено большое число работ. Наибольшая информация получена при использовании комбинации методов термического анализа, рентгенофазового анализа и спектроскопии ЯМР³¹P (см.^{197,209}). Образцы PMo_{12} сохраняют полную растворимость после прогрева до 350°C. Прокаленный при 385°C образец все еще растворяется почти полностью, но медленней. После прокаливании при 400°C и выше образцы растворяются лишь частично, причем отношение $\text{Mo}:\text{P}$ в растворах отличается от 12:1 (см.¹⁹⁷). На основании полученных результатов предложена следующая схема термических превращений:²⁰⁹

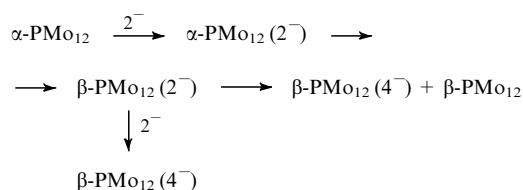


Фаза с $x = 0.1 \div 1.0$ легко растворима и на воздухе с влажностью 80–90% превращается в PMo_{12} за 2–4 дня. Авторы работы¹⁹⁷ предположили, что фаза $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{38.5})_n$ представляет собой катион-анионный комплекс $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{39}][\text{PMo}_{12}\text{O}_{38}]^+$. Анионная часть комплекса легко взаимодействует с водой, а катионная — плохо, но тоже с регенерацией исходной ГПК.

Образование ангидрида (или ангидридных фаз), по-видимому, общая черта тех ГПК, которые могут существовать в безводном состоянии. Частичная (5–10%) потеря протонов происходит уже при простой дегидратации ГПК.¹¹² Постепенная потеря протонов в интервале температур от 300 до 450°C отмечалась и для ZnW_6Mo_6 (см.¹⁴⁹).

Температуры разложения смешанных ГПК $\text{SiMo}_{12-n}\text{W}_n$ прямо зависят от n и являются промежуточными между таковыми для SiMo_{12} и SiW_{12} (см.²¹⁰).

Гетерополианионы Кеггина способны обратимо присоединять электроны.¹ Это свойство сохраняют и соответствующие ГПК. Так, были восстановлены PW_{12} (см.¹), SiW_{12} , BW_{12} , H_2W_{12} (см.²¹¹) (присоединением 6 $\bar{e}$); SiMo_{12} (см.¹²⁸), PMo_{12} (см.²¹²) (4 $\bar{e}$); фторсодержащие метавольфрамовые кислоты²¹³ (6–24 $\bar{e}$); многие другие ГПК (1–2 $\bar{e}$). Восстановление по-разному сказывается на свойствах ГПК. Так, соединение $\text{AsMo}_{10}\text{V}_2$ (если оно существует) при присоединении двух электронов теряет V (см.¹⁶¹). Соединения с W не меняют состав и структуру при восстановлении (по крайней мере, после присоединения 6 $\bar{e}$). Молибденсодержащие ГПК часто претерпевают изомеризацию $\alpha \rightarrow \beta$ (см.^{1,110,212}). Например, при восстановлении в растворе происходят превращения:



Стабильная форма $\beta\text{-PMo}_{12}$ (4 $\bar{e}$) при окислении в воде снова быстро переходит в $\alpha\text{-PMo}_{12}$. В водном диоксиде этот процесс идет медленнее.²¹² Считается, что $\alpha\text{-SiMo}_{12}$ ведет себя аналогично.^{1,110} Однако методом рентгеноструктурного анализа найдено, что восстановленная SiMo_{12} (4 $\bar{e}$) имеет структуру α -изомера.²¹⁴

Термическая стабильность восстановленных ГПК изучалась на примере SiMo_{12} . Оказалось, что образцы восстановленной ГПК более стабильны, чем исходная SiMo_{12} . Восстановленная гетерополиокислота $\beta\text{-PMo}_{12}$ (4 $\bar{e}$) устойчива в водном растворе вплоть до 180°C и значительно превосходит по этому показателю $\alpha\text{-PMo}_{12}$ (см.²¹⁵).

Высокая кислотность — важнейшее свойство ГПК, позволяющее создавать на их основе эффективные кислотные катализаторы. Этому свойству всегда уделяется много места в обзорах, касающихся применения ГПК. Кислотность ГПК Кеггина изучалась разными методами. В их числе —

Таблица 5. Константы кислотной диссоциации ГПК в различных растворителях при 25°C (см.²¹⁷)

ГПК	Ацетон			Этанол			Уксусная кислота
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁
H ₃ PW ₁₂	1.6	3.0	3.98	1.6	3.0	4.1	4.77
H ₄ PW ₁₁ V	1.8	3.2	4.37	—	—	—	4.74
H ₅ PW ₁₀ V ₂	—	—	—	—	—	—	4.78
H ₄ SiW ₁₂	2.0	3.61	5.3	2.0	3.96	6.3	4.97
H ₃ PMo ₁₂	2.0	3.62	5.3	1.8	3.41	5.1	4.70
H ₄ PMo ₁₂ (1 e ⁻)	2.1	3.69	5.5	1.9	3.77	5.9	—
H ₄ PMo ₁₁ V	2.1	3.73	5.6	1.9	3.74	5.8	4.68
H ₄ SiMo ₁₂	2.1	3.90	5.9	—	—	—	4.78
H ₄ GeW ₁₂	—	—	—	—	—	—	4.25
H ₅ GeW ₁₁ V	—	—	—	—	—	—	4.65
H ₆ GeW ₁₀ V ₂	—	—	—	—	—	—	4.60
HClO ₄	—	—	—	—	—	—	4.87
HBr	—	—	—	—	—	—	5.6
H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	—	7.0
HCl	4.0	—	—	—	—	—	8.4
HNO ₃	—	—	—	3.57	—	—	10.1

индикаторный метод, измерение коэффициентов диффузии и ионной проводимости, ионный обмен, термодесорбция оснований, спектроскопия ЯМР ¹H,²⁰ кинетические методы,^{10, 13, 125, 216} измерение констант диссоциации в растворах (табл. 5).

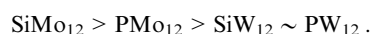
Показано, что все изученные ГПК — сильные многоосновные бренстедовские кислоты. В растворах они сильнее таких минеральных кислот, как H₂SO₄, HBr, HCl, HNO₃ и даже HClO₄. Это обусловлено большим размером ГПА (диаметр 10–12 Å) при относительно низком заряде. В воде ГПК Кеггина полностью диссоциированы, и определить первые три константы диссоциации невозможно, но это можно сделать в полярных органических растворителях (см. табл. 5). Обращает на себя внимание слабая зависимость силы ГПК от их состава, хотя и здесь можно выделить некоторые закономерности: 1) ГПК с W сильнее, чем ГПК с Mo; 2) с увеличением основности ГПК их кислотность уменьшается; 3) при восстановлении кислотность ГПК уменьшается.

Некоторую настороженность вызывает то, что константы диссоциации измерены в сильно разбавленных (~10⁻⁵ моль·л⁻¹) растворах, и индивидуальность ГПК в них не была подтверждена. Однако есть основания считать, что поправка на гидролиз ГПА может синхронно повлиять на значения констант диссоциации ГПК, не затрагивая выявленных общих тенденций.

При введении атомов V в состав ГПК их основность увеличивается и кислотность уменьшается. Причем такие ГПК, как PMo₉V₃ и PW₉V₃ протонируются уже в своих растворах.^{218, 219} Не все протоны эквивалентны в пятиосновной GaW₁₂ (см.²²⁰). Восстановленные PMo₁₂ и SiMo₁₂ (4 e⁻) имеют связанные с гетерополианионом протоны, но все равно остаются сильными кислотами по первым 3–4 протонам.^{221, 222} Даже сильно восстановленная H₂W₁₂F (12 e⁻) дает аморфный коричневатый порошок общего состава H₁₉W₁₂O₃₉F, сохраняющий кислый характер.²¹³

Кислотность концентрированных растворов ГПК в воде выше кислотности растворов серной и хлорной кислот той же концентрации на 1–1.5 единиц функции Гам-

мета *H*₀ (см.^{13, 217}). Кислотность концентрированных растворов ГПК уменьшается в ряду



Этот порядок не совпадает с порядком изменения констант диссоциации, возможно, из-за солевых эффектов или влияния гидролиза.

Кислотность ГПК в нитробензоле оценивалась по константам комплексообразования с хлоральгидратом. Был получен следующий ряд:¹³



Из приведенных данных следует, что кислотность разных ГПК в растворах по-разному меняется при изменении концентрации и природы растворителя.

Высокую кислотность в растворах демонстрируют также и смешанные ГПК типа XMo_{12-n}W_n, причем она усиливается с увеличением *n* (см.^{135, 223}). По-видимому, высокая кислотность — общая черта всех ГПК типа Кеггина.

Методами электропроводности, ИК-спектроскопии и термодесорбции оснований показано, что ГПК сохраняют высокую кислотность и в твердом состоянии (более высокую, чем алюмосиликат). В безводных ГПК протоны локализованы, но их подвижность увеличивается при температурах выше 150°C для PW₁₂ и SiW₁₂ и при температурах выше 250°C для PMo₁₂ и SiMo₁₂. Каталитическая активность твердых ГПК в кислотно-катализируемых реакциях обычно изменяется в ряду



что почти полностью согласуется с рядом кислотности в растворах.¹³

По данным адсорбционной калориметрии, протонные центры PW₁₂ достаточно однородны и близки по силе к центрам Н-морденита; PW₁₂, считающаяся среди ГПК самой сильной кислотой, имеет кислотные центры с *H*₀ < -8.2 (см.²⁰). Сочетанием ГПК с SbCl₅ можно получить суперкислоты с *H*₀ = -14.52 и даже ниже.²²⁴

Распределение кислотных центров PW₁₂ и SiW₁₂ по силе подробно изучено индикаторным методом в сочетании с

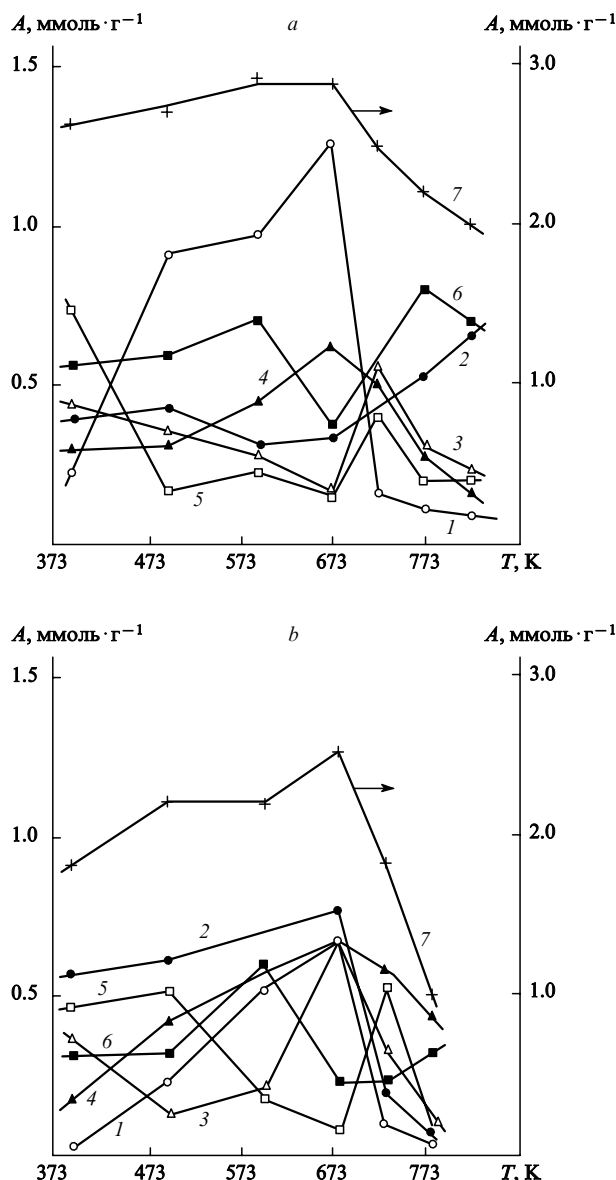


Рис. 2. Распределение кислотных центров (A) в PW_{12} (a) и SiW_{12} (b) в зависимости от температуры.²²⁵ Теоретические значения количества протонных центров: 1.04 для PW_{12} , 1.39 для SiW_{12} . Значения функции Гамма: $H_0 \leq -5.6$ (1), $-5.6 < H_0 \leq -3.0$ (2), $-3.0 < H_0 \leq 1.5$ (3), $1.5 < H_0 \leq 3.3$ (4), $3.3 < H_0 \leq 5.0$ (5), $5.0 < H_0 \leq 6.8$ (6), $H_0 \leq 6.8$ (7)

титрованием *n*-бутиламинон (рис. 2). Наибольшее количество сильных кислотных центров с $H_0 \leq -5.6$ наблюдается у ГПК после прокаливании в интервале температур 300–400°C, а после 400°C их количество резко уменьшается. Соединение PW_{12} имеет большее число кислотных центров, чем SiW_{12} (см.²²⁵). Такое поведение ГПК хорошо согласуется с данными об их термостойкости.

Методом термодесорбции оснований изучена кислотность ГПК $P\text{Mo}_{12-n}V_n$ ($n = 0 \div 3$). При введении V в молекулу $P\text{Mo}_{12}$ кислотные центры становятся неоднородными, их сила и количество убывают с увеличением n (см.²²⁶). После вакуумирования при 350°C такие ГПК приобретают центры Mo^{5+} и V^{4+} и связанную с ними льюисовскую кислотность.²²⁷

Наибольшее значение в практике имеют ГПК с $X = P^{5+}$, в частности, PW_{12} , $P\text{Mo}_{12}$ и $P\text{Mo}_{12-n}V_n$, благодаря их относительно высокой стабильности и доступности. Не случайно все известные ныне примеры промышленного использования

ГПК как катализаторов основаны на применении именно этих ГПК. Для кислотного катализа исключительную важность приобрела ГПК PW_{12} , так как она имеет наибольшую термостойкость и кислотность, а методы ее синтеза разработаны достаточно подробно. В России $P\text{Mo}_{12}$ имеет более низкую цену, но худшие технологические свойства (меньшую устойчивость к гидролизу и восстановлению аниона органической средой).

2. Гетерополикислоты со структурой Доусона

Структуру соединений этого типа впервые определил Доусон в 1953 г. (рис. 3). Состав известных ГПК структуры Доусона приведен ниже (в скобках даны температуры, в °C, начала разложения в твердом состоянии):

$\alpha\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ (210) ^{1, 3, 110, 228}	$\alpha\text{-H}_6\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ (см. ^{1, 3, 110})
$\alpha\text{-H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ (> 120) ^{1, 3, 110, 229}	$\alpha\text{-H}_6\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ (см. ^{1, 3, 110})
$\alpha\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{62}$ (см. ³)	$\alpha\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{14}\text{Mo}_4\text{O}_{62}$ (см. ³)
$\alpha_1\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$ (см. ²³⁰)	$\alpha_2\text{-H}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$ (см. ²³⁰)

Существование некоторых ГПК структуры Доусона требует подтверждения. К ним относятся $\text{H}_6\text{PAsW}_{18}\text{O}_{62}$ (см.²³¹), $\text{H}_{6+n}\text{P}_2\text{Mo}_{18-n}\text{V}_n\text{O}_{62}$ (см.²³²). Соединения этого типа сравнительно немногочисленны. Также немногочисленны и сведения о них.

Активность исследователей в области синтеза и изучения ГПК структуры Доусона невелика. Кроме указанных выше, в виде разбавленных водных растворов катионным обменом были получены ГПК состава $X_2W_{17}Z$, где $X = \text{As}^{5+}$, P^{5+} ; $Z = \text{Sn}^{4+}$, Ge^{4+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} (см.^{190, 233–235}). О возможности их существования в твердом состоянии или в виде концентрированных растворов ничего не известно. Гетерополикислота $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ce}^{4+}$ не была получена, а $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ti}$ существует в концентрированном растворе (с содержанием 43%) только в смеси с другими ГПК.¹⁴² β -Гетерополикислоты Доусона не получены. Сообщалось о синтезе $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$ в концентрированном растворе,²³¹ но позже было найдено, что при подкислении раствора соли эта ГПК разрушается до PW_{12} и $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ (см.¹⁴²).

В сильноокислых растворах ГПК $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$, $\alpha\text{-As}_2\text{W}_{18}$ и $\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_{18}$ вполне устойчивы и даже устойчивее, чем соответствующие ГПК Кеггина ($\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ очень стабильна при гидролизе в воде, а $\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_{18}$ — менее стабильна) (см. табл. 2). В отличие от них, $\alpha\text{-As}_2\text{Mo}_{18}$ медленно разлагается в присутствии сильных кислот.¹¹⁰

Относительно подробно изучалась термостойкость $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$. Методом ДТА при скорости нагрева 2.5 град·с

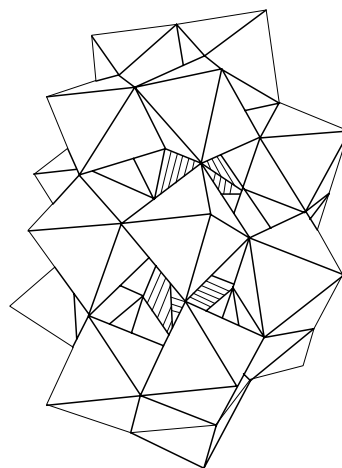


Рис. 3. Структура ГПК Доусона (α -изомер). Два фрагмента XM_9 ГПА Кеггина соединены в димер

мин⁻¹ было найдено, что α -P₂W₁₈ обезвоживается при 350°C. Хотя на кривой ДТА не было четкого экзотермического пика, который обычно относят к точке разложения ГПК, был сделан вывод, что α -P₂W₁₈ разлагается при 640°C.²³⁶ Другие авторы²⁰⁷ заметили, что при нагревании α -P₂W₁₈ ведет себя иначе, чем PW₁₂. Они не обнаружили ангидрида и предположили (без каких-либо доказательств), что эта ГПК разлагается сразу до WO₃, причем температура разложения не была ясна. Было замечено, что после прокаливания при 400°C в течение двух часов ГПК перестала растворяться. Впоследствии²³⁷ эти же авторы записали спектры ЯМР ³¹P прогретых образцов, но и они не прояснили ситуацию.

В наиболее обстоятельной работе²²⁸ термические превращения α -P₂W₁₈ изучали с применением комплекса методов: ДТА (скорость нагрева 2.5 град·мин⁻¹), ЯМР ¹H, ИК-спектроскопии. Показано, что безводная ГПК не может быть получена, а последней фазой, сохраняющей структуру исходной ГПК, является H₆P₂W₁₈O₆₂·2.6 H₂O, причем в этой фазе все протоны не гидратированы. Данная фаза образуется в интервале от 225 до 250°C, а при дальнейшем повышении температуры происходит постепенный отрыв протонов. Кристаллизация 18 WO₃·P₂O₅ начинается при температуре около 610°C (при выбранной скорости нагревания), но деформация структуры исходной ГПК отмечена еще при 210°C. Какие фазы существуют в интервале температур 210–610°C, осталось неясным.

Термические превращения α -P₂Mo₁₈ изучали также путем сочетания методов ДТА, ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. В интервале температур 120–300°C наблюдались четыре *эндо*-эффекта, обусловленные дегидратацией и частичным разложением ГПК. Было найдено, что при 270°C образовывалась фаза H₆P₂Mo₁₈O₆₂·3 H₂O с негидратированными протонами. При дальнейшем нагревании наблюдалось изменение структуры ГПК, а кристаллизация оксидной системы происходила при 530°C.²²⁹ При термоллизе α -P₂W₁₈ и α -P₂Mo₁₈ ведут себя аналогично.

Гетерополиокислоты Доусона могут быть восстановлены без изменения структуры, по крайней мере при присоединении 6ē (см.²³⁸), причем они восстанавливаются легче, чем соответствующие ГПК Кеггина.¹¹⁰ В работе²³⁸ найдено, что стабильны ГПК Доусона, восстановленные на четное число электронов.

Прямое определение кислотной силы ГПК Доусона индикаторным методом затруднено из-за их окрашенности. Удалось лишь показать,²³⁹ что для P₂W₁₈ значение H₀ меньше –3.0. Но по некоторым косвенным данным можно судить о высокой кислотности ГПК Доусона. Так, у восстановленных P₂Mo₁₈ (2ē) и P₂Mo₁₈ (4ē) титруются все протоны (8 и 10 соответственно), и лишь у P₂Mo₁₈ (6ē) не титруются последние два протона.²³⁸ Восстановленная P₂W₁₈ (2ē) также является сильной кислотой, она титруется по всем восьми протонам.²⁴⁰ Отмечено, что восстановленные ГПК вольтфрама являлись более сильными кислотами, чем восстановленные ГПК молибдена.²³⁸ В кислотно-катализируемой реакции конверсии метанола P₂W₁₈ почти также активна, как и PW₁₂, даже после предварительного восстановления водородом.²³⁹ А при синтезе метил-*трет*-бутилового эфира ГПК Доусона оказались даже более активными, чем ГПК Кеггина,¹³ что говорит не только об их очень высокой кислотности, но и о специфичности каталитического действия. В реакции разложения изобутилпропионата P₂W₁₈ менее активна, чем ГПК Кеггина,¹²⁵ но эти данные нуждаются в проверке, так как не ясен вопрос о термостойкости α -P₂W₁₈: в условиях подготовки (вакуумирование в течение 8 ч при 150°C)¹²⁵ ГПК может видоизменяться.

Методы синтеза ГПК Доусона менее разработаны и менее доступны, чем для ГПК Кеггина. Этим же объясняется и небольшое число работ, в которых данные ГПК применялись в качестве катализаторов. Недавно были найдены условия синтеза α -P₂W₁₈ и α -P₂Mo₁₈ электролизом с

почти количественными выходами.¹⁴² В России производится только аммониевая соль P₂W₁₈, другие ГПК Доусона или их соли не производятся.

Примеры практического применения ГПК Доусона неизвестны. Можно упомянуть лишь японский патент²⁴¹, в котором указано, что P₂Mo₁₈ можно использовать в промышленном процессе гидратации изобутилена вместо нестабильной PMo₁₂.

3. Другие гетерополиокислоты и изополиокислоты

Состав других изополиокислот и гетерополиокислот, отличных от ГПК Кеггина и Доусона, существование которых надежно установлено, приведен ниже (в скобках дана температура (°C) начала разложения в твердом состоянии):

H ₆ As ₂ W ₂₁ O ₆₉ (см. ^{1, 142})	H ₆ P ₂ W ₂₁ O ₇₁ (150) ²⁴²
H ₈ TeMo ₆ O ₂₄ (Андерсона) ²⁴³	H ₉ FeMo ₆ O ₂₄ (см. ^{3, 110, 244, 245})
H ₉ CrMo ₆ O ₂₄ (см. ^{3, 110, 142, 245})	H ₅ IMo ₆ O ₂₄ (см. ^{3, 110})
H ₉ CoMo ₆ O ₂₄ (см. ^{3, 110, 142, 245})	H ₈ ThMo ₁₂ O ₄₂ (125) ^{110, 246}
H ₈ CeMo ₁₂ O ₄₂ (Декстера – Силвертона) ^{3, 110}	H ₈ UMo ₁₂ O ₄₂ (120) ^{110, 247}
H ₈ NpMo ₁₂ O ₄₂ (см. ²⁴⁸)	H ₂ Ln ₂ XMo ₁₂ O ₄₂ (см. ²⁴⁹)
H ₆ MnMo ₉ O ₃₂ (см. ^{110, 250})	H ₉ NaF ₆ W ₁₈ O ₅₆ (см. ²⁵¹)
H ₁₀ (PW ₁₁ O ₃₉) ₂ Ce (300) ¹⁴³	β-H ₄ Mo ₈ O ₂₆ (см. ²⁵²)
H ₈ Mo ₃₆ O ₁₁₂ (см. ²⁵³).	

Существование некоторых ГПК требует подтверждения:

H ₉ AlMo ₆ O ₂₄ (270) ^{110, 254}	H ₉ GaMo ₆ V ₆ O ₂₄ (270) ^{110, 254}
H ₁₁ (SiW ₁₁ SnO ₃₉) ₂ Co(CO) ₃ (см. ¹⁶⁷)	
H ₉ (PW ₁₁ SnO ₃₉) ₂ PdC ₃ H ₅ (см. ¹⁶⁷).	

Структура многих ГПК неизвестна:

h-H ₅ BW ₁₂ O ₄₀ (см. ¹)	H ₁₀ NiW ₁₇ F ₄ O ₅₅ (см. ²⁵⁵)
H ₁₆ S ₂ W ₁₆ V ₄ O ₇₂ (см. ¹⁴⁴)	H ₆ V ₂ Mo ₁₂ O ₄₄ (см. ²⁵⁶)
H ₈ VMo ₆ O ₂₄ (см. ²⁵⁷)	H ₄ V ₂ W ₈ O ₃₁ (см. ²⁵⁸)
H ₂ W ₁₀ VO ₃₃ (см. ²⁵⁹)	H ₁₈ W ₂₄ VO ₈₃ (см. ²⁵⁹)
H ₄ SW ₈ V ₂ O ₃₄ (225–300) ²⁶⁰	10 WO ₃ ·V ₂ O ₅ (см. ²⁶¹)
H ₆ As ₂ Mo ₂ O ₁₂ (см. ³)	H ₃ AsMo ₃ O ₁₃ (см. ³)
V ₂ O ₅ ·I ₂ O ₅ (см. ³)	BeW ₉ (см. ¹¹⁰)
WO ₃ ·n H ₂ O ₂ (n = 0.4 ÷ 0.7) ²⁶²	Te ⁴⁺ + W ₁₂ (200) ^{169, 170}
Te ⁴⁺ + W ₁₈ (см. ²⁶³)	Te ⁴⁺ + W ₉ V ₃ (см. ¹⁷³)
Se ⁴⁺ + W ₈ V ₄ (300) ^{173, 174}	W : Te ⁶⁺ = 4 – 18 (см. ²⁶⁴)
Se ⁴⁺ + W ₁₂ (47) ^{168, 171}	Se ⁴⁺ + W ₁₀ V ₂ (см. ¹⁷²)
Se ⁴⁺ + W ₈ V ₄ (187) ¹⁷¹	Se ⁴⁺ + W ₈ V ₃ (см. ²⁶⁵)
Se ⁴⁺ + W ₇ V ₃ (см. ²⁶⁵)	Se ⁴⁺ + W ₆ V ₃ (см. ²⁶⁵)
Sb ³⁺ + W (см. ²⁶⁶)	As ⁵⁺ + W (см. ²⁶⁶)
M – F – W (M = Nb, V, Fe, Al) ²⁶⁷	M – F – Mo (M = V, Ti) ²⁶⁷
As ³⁺ + W (см. ²⁶⁸)	

Гетерополиокислоты, существование которых вызывает сомнение:

H ₈ CeMo ₁₀ O ₃₆ (см. ²⁶⁹)	H ₈ CeMo ₈ O ₃₀ (см. ²⁶⁹)
H ₈ CeW ₁₂ O ₄₂ (см. ²⁷⁰)	H ₆ CeW ₁₀ O ₃₅ (см. ²⁷⁰)
H ₄ CeW ₈ O ₂₈ (см. ^{270, 271})	H ₅ CeW ₈ O ₂₈ (см. ²⁷¹)
H ₆ ThUW ₁₈ O ₆₁ (см. ²⁷²)	H ₈ SiW ₁₁ O ₃₉ (см. ²⁷³)

Гетерополиокислоты β-H₄Mo₈O₂₆, H₈Mo₃₆O₁₁₂, BeW₉, H₁₀NiW₁₇F₄O₅₅, H₈CeMo₁₀O₃₆, H₈CeMo₈O₃₀, H₅CeW₈O₂₈, H₆ThUW₁₈O₆₁ в твердом состоянии не выделены. Наиболее многочисленны ГПК со структурой Андерсона (рис. 4). Катионным обменом были получены разбавленные растворы GaW₆ (см.²⁷⁴) и NiMo_{6–n}W_n (n = 0 ÷ 6),²⁷⁵ но об устойчивости этих ГПК ничего не известно.

Как правило, основность ГПК Андерсона (кроме ГПК с X = I⁷⁺) равна 3–4, остальные протоны жестко связаны с ГПА. Устойчивость таких ГПК низка. Так, FeMo₆ и CoMo₆ стабильны в водных растворах несколько недель,²⁴⁵ но в твердом состоянии все ГПК Андерсона могут быть выделены лишь выпариванием при низкой температуре. Сила их кислотных центров неизвестна. Можно лишь предположить, что титруемые протоны достаточно слабо связаны с ГПА. Примеры использования таких ГПК тоже неизвестны.

Структуру молибденовых ГПК с гетероатомами, имеющими высокие координационные числа, впервые пра-

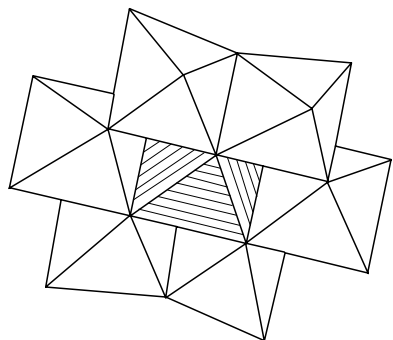


Рис. 4. Структура ГПК Андерсона.
Шесть октаэдров MO_6 окружают центральный октаэдр XO_6

вильно описали Декстер и Силвертон в 1968 г. (рис. 5).¹ Устойчивость таких ГПК низка. В водных растворах они постепенно разлагаются, но кристаллогидраты можно хранить в течение некоторого времени.^{246, 247} При нагревании UMo_{12} теряет часть кристаллизационной воды в интервале температур от 40 до 120°C, а дальше начинает разлагаться. Ее аналоги ведут себя так же.²⁴⁷ Минимальная степень гидратации ThMo_{12} соответствует наличию десяти молекул воды. Быстрое обезвоживание при нагревании до 200°C дает соединение $\text{ThO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, которое растворяется в воде, но не является исходной ГПК. Медленное нагревание до 125°C ведет к получению того же соединения, но оно уже теряет способность к растворению. В водных растворах эти ГПК медленно разлагаются до комплексов типа X_nMo_{12} ($n = 2 \div 3$).²⁴⁶ В результате становится возможным получить ГПК с отношением $\text{Mo}:\text{X} < 12$, которые на самом деле являются смесями исходных ГПК и их комплексов. Определена структура одного из этих комплексов $\text{H}_2\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{UMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (рис. 6). Это соединение не является солью ГПК, так как Nd ковалентно связан с ГПА. Эта двухосновная комплексная ГПК — сильная кислота по обоим ступеням. Она почти не растворима в воде ($7 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$),^{249, 276} поэтому представляет интерес для гетерогенного кислотного катализа как единственный пример нерастворимой ГПК.

Из других подобных комплексных ГПК были получены разбавленные водные растворы кислот состава $\text{CeMo}_{12}\text{Nb}$ и $\text{CeMo}_{12}\text{Nb}_2$, структуры которых пока не установлены.²⁶⁹

Гетерополиокислоты Декстера–Силвертона — сильные кислоты. Так, у NpMo_{12} пять из восьми протонов образуют

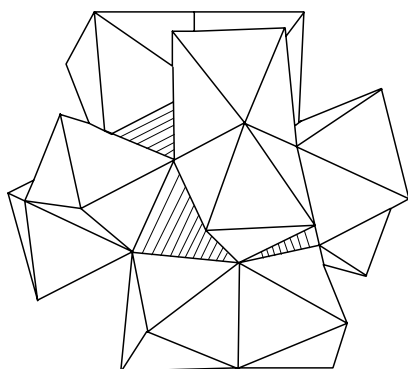


Рис. 5. Структура ГПК Декстера–Силвертона: 12 октаэдров MoO_6 окружают центральный икосаэдр XO_{12}

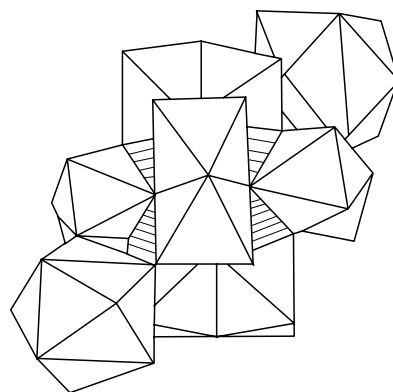


Рис. 6. Структура ГПК $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{XMo}_{12}\text{O}_{42}$.
К аниону Декстера–Силвертона присоединены две трехшапочные тригональные призмы Ln^{3+}

ионы H_3O^+ (см.²⁴⁸), а CeMo_{12} так же активна в кислотно-катализируемой реакции синтеза метил-*трет*-бутилового эфира, как и PMo_{12} (см.²⁷⁷). Синтез эфира — единственная известная попытка использования ГПК подобного типа в качестве катализатора, вероятно, вследствие их малой доступности и низкой устойчивости.

Относительно подробно изучена ГПК типа P_2W_{21} (рис. 7). Она вполне устойчива при хранении в растворе и в твердом состоянии. Изучая термостабильность P_2W_{21} только методом ДТА, французские авторы²⁰⁷ заключили, что P_2W_{21} так же устойчива, как и PW_{12} . Позже²³⁷ они же нашли, что все-таки P_2W_{21} и PW_{12} по-разному ведут себя при нагревании. С применением ИК-спектроскопии и ЯМР ^{31}P было найдено, что при нагревании в интервале температур 150–300°C и в растворе, и в твердом состоянии P_2W_{21} переходит в PW_{12} . Измерения функции кислотности Гаммета H_0 концентрированных водных растворов показали, что при одинаковых концентрациях P_2W_{21} является даже более сильной кислотой, чем PW_{12} , хотя в пересчете на один протон их кислотности приблизительно одинаковы.²⁴² Примеры применения P_2W_{21} неизвестны. Высказано предположение о существовании ГПК $\text{As}_2^{5+}\text{W}_{21}$, но ее не выделяли. Близкой

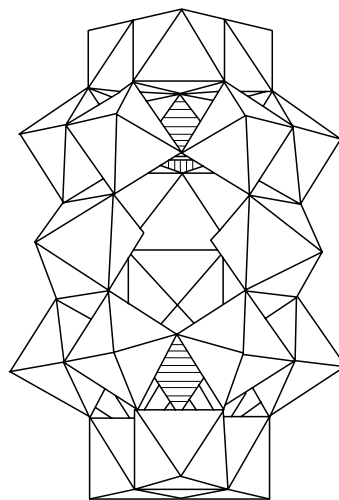


Рис. 7. Структура ГПК $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}$.
Три октаэдра $\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})$ соединяют два фрагмента PW_9 ГПА Кеггина

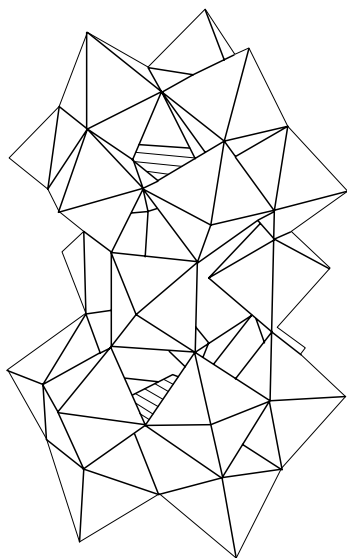
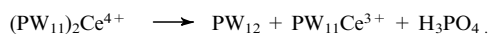


Рис. 8. Структура ГПК $H_6As_2W_{21}O_{69}$. Октаэдр $WO_5(H_2O)$ и две пирамиды WO_5 соединяют два фрагмента AsW_9 , в которых октаэдры WO_6 окружают пирамиды AsO_3

по строению является ГПК $As_2^{3+}W_{21}$ (рис. 8), но свойства ее не изучены.

Чрезвычайно устойчива к действию кислот и щелочей NaF_6W_{18} (рис. 9).^{251, 278} По-видимому, существуют комплексные ГПК на ее основе.^{251, 255} Свойства подобных ГПК также не изучены; вероятно, их исследование сдерживается неудобством синтеза.

Гетерополиоксид (PW₁₁)₂Ce⁴⁺ (рис. 10) вполне устойчива в твердом состоянии при умеренных температурах. При температуре свыше 300°C происходят следующие превращения:



В смесях продуктов термолитиза всегда присутствует и исходная ГПК. Разложение до оксидных фаз наблюдается в интер-

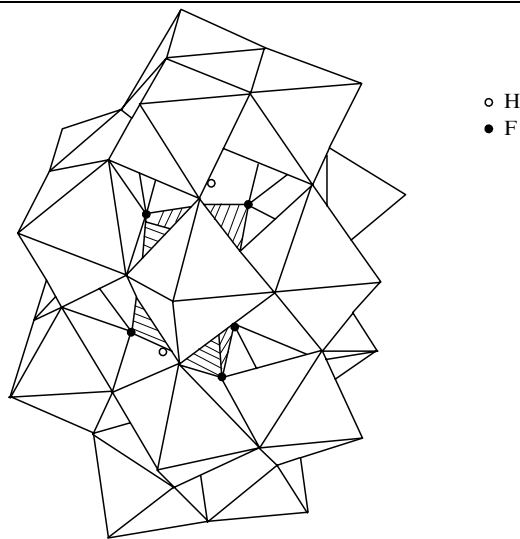


Рис. 9. Структура ГПК $H_7H_2NaF_6W_{18}O_{56}$. Тригональная призма Na^+ и два протона занимают центральную полость ГПА со структурой, близкой к структуре ГПА Дюсона

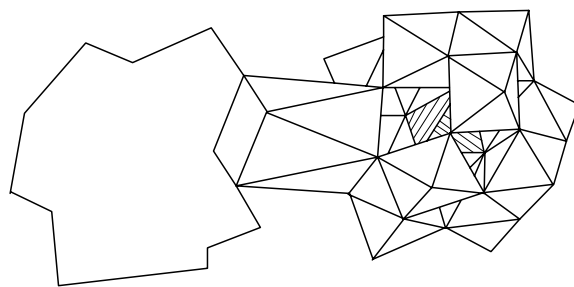


Рис. 10. Структура ГПК $H_{10}(PW_{11}O_{39})_2Ce$. Квадратная антипризма CeO_8 соединяет два фрагмента PW_{11} ГПА Кеггина

вале температур 450–500°C.¹⁴³ Вероятно, существуют и другие комплексные ГПК с ионами лантаноидов и актиноидов.

Гетерополиоксид $Mn^{4+}Mo_9$ (рис. 11) можно получить в твердом состоянии, но растворы ее малоустойчивы.^{110, 250} Также малоустойчива кислота $H_8As_4Mo_{12}O_{50}$, полученная катионным обменом в виде разбавленного водного раствора. Она является сильной кислотой: первые четыре водорода диссоциированы полностью, а еще четыре — частично.²⁷⁹

При электролизе раствора, содержащего $NaAsO_2$ и Na_2WO_4 в мольном отношении 1:11, получен концентрированный раствор, в котором 50% вольфрама находилось в виде $H_7AsH_2W_{18}O_{60}$. Но в твердом состоянии эту ГПК не выделяли и ее свойства не исследовали.¹⁴²

Гетерополианионы $XP_5W_{30}O_{110}^{X-}$ устойчивы в сильноокислых (6M HCl) водных растворах,²⁸⁰ что позволяет предполагать наличие соответствующих ГПК. Однако специально такие ГПК не выделяли и не исследовали.

Как уже упоминалось выше, имеется ряд ГПК, о которых известно только то, что они существуют. По типу их поведения можно предположить, что смешанные ГПК $Mo-V$ и $W-V$ имеют структуру Кеггина. Но возможно и другое их строение. Высказано (но не доказано) предположение, что $S-W-V$ ГПК имеет структуру, аналогичную P_2W_{20} (см.¹⁴⁴). Согласно данным ПМР, все ее протоны гидратированы,²⁶⁰ т.е. это довольно сильная кислота.

Гетерополиоксиды, содержащие гетероатом X с неподеленной парой электронов (Se^{4+} , Te^{4+} , Sb^{3+} , As^{3+}), в силу координационного строения полиэдра XO_n (обычно тригональная пирамида) не могут иметь структуру Кеггина, ранее им приписанную. Известны ГПА строения: $X_2W_{21}O_{69}^{6-}$, $H_2XW_{18}O_{60}^{7-}$, $X_4W_{40}O_{140}^{29-}$ и $X_9W_{21}O_{86}^{19-}$. Вероятно, синтезиро-

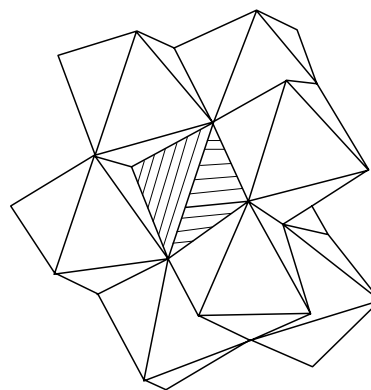


Рис. 11. Структура ГПК $H_6XMo_9O_{32}$. Девять октаэдров MoO_6 окружают центральный октаэдр XO_6

ванные с такими гетероатомами ГПК имеют одну из приведенных выше структур или являются смесями ГПК с подобными структурами. Все эти ГПК — сильные кислоты^{173, 263, 281} со средней термостабильностью (до 200°C), но часть протонов у них сохраняется вплоть до 500°C.¹⁷⁰

Сильными кислотами являются ГПК, содержащие Te^{6+} (см.²⁶⁴).

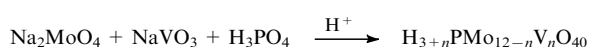
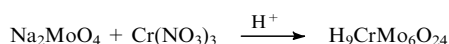
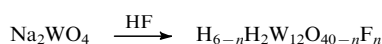
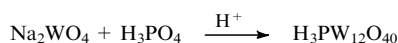
Кислотам, синтезированным в присутствии HF, приписаны структуры соответствующих ГПК Кеггина.²⁶⁷ Однако опыт работ^{126, 251, 255} показывает, что нельзя игнорировать влияния F^- на структуру ГПА и сводить действие HF к простому действию кислоты. Известны два варианта синтеза таких ГПК: на основе метавольфрамата¹²⁶ или на основе $\text{NaF}_6\text{W}_{18}$ (см.²⁵¹). Применительно к условиям синтеза²⁶⁷ более вероятен второй вариант, но это, конечно, требует подтверждения.

Можно подвергнуть сомнению существование некоторых ГПК, на которые есть указания в литературе. Так, ГПК с отношением $\text{Mo}:\text{Ce}$ меньше 12 уже упоминались выше. Известно, что ион Ce^{4+} с вольфрамом не образует ГПА со структурой Декстера–Силвертона,¹ поэтому нет и соответствующей ГПК CeW_{12} . В сильноокислой среде не существуют ГПК, содержащие ионы W^{6+} и Ce^{3+} или Ce^{4+} (см.^{1, 142}). То же можно сказать в отношении ГПК состава UThW_{18} . Гетерополианион SiW_{11} является предшественником кислоты SiW_{12} и в виде свободной кислоты не существует.¹

Из изополикислот в растворах известны лишь кислоты Mo^{6+} . При подкислении растворов путем катионного обмена или электродиализом получают растворы, стабильные в течение 1 сут.¹⁴² Полагают, что Mo содержится в них в виде $\beta\text{-Mo}_8$ (см.²⁵²) или Mo_{36} (см.²⁵³). Такие растворы пригодны для синтеза MoO_3 или нанесенных катализаторов $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (см.²⁵²).

4. Методы синтеза гетерополикислот

Известно несколько методов синтеза ГПК. Наиболее общий из них — подкисление раствора смеси исходных реагентов.^{1, 3, 110, 139, 250}



Далеко не во всех случаях реакция идет гладко и в соответствии со стехиометрией. Иногда требуется избыток гетероатомов (например, $\text{X} = \text{B}^{3+}$, Si^{4+} при синтезе XW_{12} или $\text{X} = \text{P}^{5+}$, As^{5+} при синтезе X_2W_{18}), или поддержание соответствующей температуры (низкой для малоустойчивых ГПК, или, наоборот, кипячение для X_2W_{18}), или определенный порядок смешивания реагентов. Если компонент, содержащий X, труднорастворим, приходится применять специальные меры для его перевода в раствор.²⁶⁷

Подкисление можно осуществлять несколькими способами. Самый распространенный — подкисление минеральной кислотой (обычно HCl или H_2SO_4), после чего выделяют ГПК из раствора солей методом эфирной экстракции.^{1, 3, 110, 250} Однако этот метод выделения имеет массу недостатков: узкий круг экстрагируемых ГПК (Кеггина, Доусона, типа X_2W_{21} и $\text{NaF}_6\text{W}_{18}$), наименее устойчивые из которых могут разлагаться при экстракции из-за очень высокой кислотности раствора, незначительный выход ГПК (например, для PW_{12} не более 80%,²⁸² а реально меньше), пожароопасность, необходимость использования посторон-

него реагента, большое количество сточных вод, коррозия оборудования, загрязнение продукта минеральной кислотой. Есть и достоинства: возможность очистки ГПК от примесей, не экстрагируемых эфиром (например, от ненасыщенных ГПК), или разделения смесей ГПК, экстрагируемых при разной кислотности. Несмотря на недостатки, этот метод до сих пор применяется в промышленности для синтеза PW_{12} и SiW_{12} и в лабораторной практике.

Другой способ состоит в подкислении катионообменными смолами.^{3, 110, 250} С его помощью могут быть получены почти все известные ГПК. Этот способ можно считать наиболее универсальным из всех известных. У него также имеются свои недостатки и достоинства. К первым относятся необходимость регенерации смол, что ведет к появлению сточных вод, необходимость концентрирования разбавленных растворов ГПК; ко вторым — отсутствие коррозии, очень высокий выход ГПК (100% по W или Mo), универсальность, «мягкость» подкисления, высокая степень очистки от катионов. Гетерополикислоты Декстера–Силвертона можно получить только таким путем, так как ионный обмен позволяет удалять катионы даже из труднорастворимых солей ГПК. После катионного обмена получают разбавленные растворы ГПК, из которых продукт выделяют либо выпариванием, либо высаливанием кислотой.²⁸³ Возможно сочетание двух методов — подкисление кислотой и ионообменными смолами.^{284, 285}

Третий способ подкисления, самый прогрессивный — электрохимический. Он заключается в электрохимическом удалении катионов из исходного раствора и компенсации их протонами. Процесс проводят в электродиализаторах проточного (когда все компоненты находятся в растворе) или непроточного (растворы с осадками, как при синтезе SiW_{12})²⁸⁶ типов. В анодной камере находится раствор исходных компонентов, в катодной — раствор щелочи. Камеры разделены мембраной на основе катионообменной смолы. При пропускании через аппарат тока катионы через мембрану уходят в катодную камеру, а анолит подкисляется.

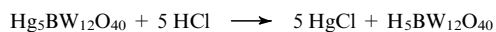
Соединения, содержащие W, Mo и анионы гетероатома, не способны пройти сквозь мембрану. При подкислении в анолите они взаимодействуют между собой, образуя ГПК. В катодите накапливается щелочь, которую затем можно вновь использовать для приготовления исходного раствора. Единственные побочные продукты синтеза — газообразные H_2 и O_2 , образующиеся за счет разложения воды на электродах. К преимуществам данного метода относятся высокий выход ГПК (100% по W и Mo), отсутствие твердых и жидких отходов, возможность обходиться без побочных реактивов. К недостаткам — использование специального оборудования, в том числе опасного (мощные источники тока), необходимость дополнительной очистки ГПК от примесей (например, избытка X или примесных ГПК) и наблюдения за концентрацией катиона в анолите. Однако главные преимущества метода — высокий выход ГПК и отсутствие отходов — компенсируют его недостатки, поэтому в настоящее время он развивается наиболее интенсивно.

Методом электродиализа получены почти все известные важнейшие ГПК, такие как SiW_{12} (см.^{286, 287}), BW_{12} (с доочисткой эфирной экстракцией),²⁸⁸ PW_{12} (см.^{282, 289}), P_2W_{21} (см.²⁴²), P_2Mo_{18} , $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$, PMo_6W_6 , CoMo_6 , $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$, $\text{PW}_{12-n}\text{V}_n$, $\text{PW}_{12-n}\text{Nb}_n$ ($n = 1, 2$),¹⁴² а также новые ГПК, такие как PW_{11}Ti , PW_{11}Zr , PW_{11}Bi , PW_{11}Ce , $(\text{PW}_{11})_2\text{Ce}$ (см.¹⁴³). В системе, содержащей As^{3+} и W^{6+} , получена смесь ГПК, на 90% состоящая из $\text{As}_2^{3+}\text{W}_{21}$ и $\text{H}_2\text{As}^{3+}\text{W}_{18}$. При оценке возможностей электродиализа был сделан вывод, что этот метод пригоден для синтеза ГПК, стабильных в виде концентрированных водных растворов. Этим способом оказалось невозможным получить ГПК типа $\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$, $\text{NaP}_5\text{W}_{30}$ и многие другие. Обнаружились и ограничения метода. Так, из-за химических процессов, протекающих при медленном электрохимическом подкислении, не

удается получить PMo_{12} . Растворы некоторых ГПК (например, содержащих Cr^{3+}) имеют высокое электрическое сопротивление, что препятствует катионному обмену через мембрану.¹⁴²

Кроме синтеза ГПК, электродиализ применяется для получения H_2WO_4 повышенной чистоты²⁹⁰ и солей метавольфрамата.^{291–295} Сообщалось о создании промышленного электродиализатора мощностью 50–70 т вольфрама в год и общей площадью мембран 2.5 м² (см.²⁹⁷).

Упомянем еще один (устаревший) метод подкисления — метод разложения солей,^{3, 110} например, согласно реакциям³



Исходные соли ГПК получены, в свою очередь, с использованием минеральных кислот. Таким образом, этот способ является модификацией способа подкисления исходных растворов минеральными кислотами. Ранее этот метод имел препаративное значение, но в настоящее время утратил его.

Следующий по важности способ синтеза ГПК — взаимодействие простых соединений (оксидов или кислот). Так, фосфорномолибденовые кислоты могут быть получены из H_3PO_4 и MoO_3 (H_2MoO_4).



Состав продукта зависит от условий проведения реакции: соотношения реагентов, температуры и времени реакции. При мольном отношении $\text{Mo} : \text{P} = 12$ и кипячении в течение 3–5 ч в раствор переходит ~70% Mo в виде PMo_{12} . Продукт после упаривания выделяется в твердом виде, но для очистки от избытка H_3PO_4 его надо перекристаллизовать. Лучший вариант для синтеза PMo_{12} — четырехкратный избыток Mo . В этом случае сразу образуется чистая кислота PMo_{12} , а избыток Mo используется в следующих циклах синтеза. С избытком H_3PO_4 (оптимально $\text{Mo} : \text{P} = 3$) после кипячения и выстаивания при 20°C в течение 15–17 сут образуется P_2Mo_{18} . Лучше использовать MoO_3 , так как H_2MoO_4 обычно загрязнена аммиаком.³ При отношении $\text{Mo} : \text{P} = 12$ можно добиться полного растворения MoO_3 с получением чистой PMo_{12} , если в раствор добавить органический растворитель (например, *трет*-бутанол) или осуществить восстановление PMo_{12} ($4\bar{e}$) с последующим реокислением.²⁹⁶ При отношении $\text{Mo} : \text{P} < 12$ получаются смеси ГПК составов P_2Mo_{18} , PMo_{12} , PMo_{11} , PMo_9 (см.^{3, 197}), поэтому надо признать неудачной попытку повысить выход PMo_{12} применением при синтезе избытка H_3PO_4 75–100%.²⁹⁷ Если MoO_3 предварительно подвергнуть механохимической активации, скорость его растворения сокращается до нескольких минут даже без применения избытка H_3PO_4 (как, например, при синтезе P_2Mo_{18}).²⁹⁸

Для каталитических целей не всегда важно, какая из P – Mo –ГПК содержится в растворе, так как все они — сильные кислоты. Иногда достаточно простого перевода MoO_3 в раствор с H_3PO_4 (это достигается при отношении $\text{Mo} : \text{P} \approx 6$), чтобы получить активный катализатор.^{293, 300}

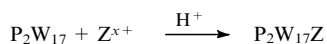
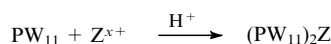
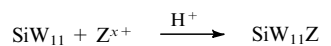
Так же можно получить некоторые V -содержащие ГПК. Так, PMo_{11}V синтезируют кипячением суспензии MoO_3 и V_2O_5 в растворе H_3PO_4 при стехиометрических соотношениях реагентов за 5–6 ч с количественным выходом.^{301, 302} Гетерополиокислоту $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ получить уже сложнее: нужны избыток V_2O_5 и время порядка 20 сут. Если применять гидротермальные условия, процесс ускоряется, в этом случае даже возможно ввести W в состав ГПК.³⁰² Время синтеза $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n$ ($n = 1 \div 6$) уменьшается до 1–2 сут, если V_2O_5 предварительно растворить в разбавленном растворе H_2O_2 при низкой температуре и мольном отношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1.5 \div 40$ (см.³⁰³).

После кипячения суспензии MoO_3 в растворе Na_3AsO_4 образуется раствор Na -соли $\text{As}_2\text{Mo}_{18}$, из которого ГПК можно выделить эфирной экстракцией или катионным обменом.^{3, 250} Взаимодействием в растворах оксидов или кислот были синтезированы ГПК составов $\text{H}_3\text{AsMo}_3\text{O}_{13}$ и $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$ с еще неизвестными структурами.³

При синтезе W -содержащих ГПК рассматриваемым способом встречаются большие трудности. Исходные реагенты H_2WO_4 и WO_3 имеют очень низкую реакционную способность и почти не растворяются в кислых растворах. Лишь свежесозданная при температуре ниже 50°C H_2WO_4 реагирует с H_3PO_4 с выходом ГПК до 92%.³ Кроме PW_{12} , при этом образуются другие P – W -ГПК, от которых, также как и от других примесей, приходится избавляться эфирной экстракцией.³⁰⁴ Разновидностью этого метода является способ синтеза через галогениды Mo или W . Галогениды быстро гидролизуются с образованием кислородных кислот Mo и W , которые сразу реагируют с гетероатомом (см.²⁶⁸).

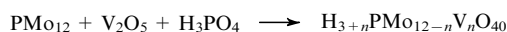
Таким образом, способ получения ГПК из исходных кислот и оксидов имеет ограничения, связанные с низкими растворимостью или реакционной способностью исходных соединений. Реально с его помощью можно получить лишь некоторые ГПК, содержащие Mo и V , тогда как для целей кислотного катализа наиболее интересны W -содержащие ГПК. Для облегчения синтеза или уменьшения количества отходов возможно комбинирование методов. Например, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 можно растворять в растворе Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 или NaVO_3 , а затем подкислять каким-либо методом.¹⁴² Другое приложение способа — синтез катализаторов ГПК/носитель за счет образования ГПК непосредственно на поверхности носителя.^{305, 306}

Третий способ синтеза ГПК, который можно отнести к общим, состоит в их получении через другие ГПА или ИПА.¹ Этот метод почти всегда применяется при синтезе комплексных ГПК, при этом исходными веществами служат ненасыщенные ГПА.^{1, 142, 143}



Учитывая огромное разнообразие ионов Z , ненасыщенных ГПА и их сочетаний, можно не сомневаться, что данным способом можно получить множество новых ГПК.

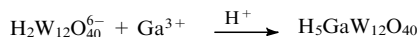
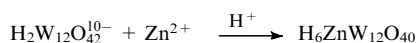
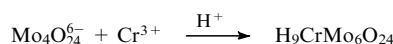
Ненасыщенный гетерополианион PW_{11} служит источником для синтеза кислоты P_2W_{21} (см.^{242, 289}). V -Содержащие ГПК иногда удобно получать из более простой ГПК.³⁰⁷



$$n = 1 \div 3$$

β -Гетерополиокислоты Кеггина легко получают при восстановлении ($4\bar{e}$) в растворах α -ГПК Кеггина.^{1, 110, 130, 212} Из полиненасыщенных ГПА типа PMo_9 удобно конструировать ГПК определенного состава с определенным положением других атомов в структуре.¹³⁶

Часто при синтезе разных ГПК исходят из изополианионов W , Mo , Nb . Так получены почти все ГПК структуры Андерсона, Декстера–Силвертона и Кеггина, у которых гетероатомом служит ион переходного металла. При синтезе этот ион необходимо удерживать в растворе, последний для этого должен иметь кислую реакцию. В таких случаях наиболее подходящим источником лигандов является ИПА.



При этом можно использовать и готовые изополикислоты.²⁶⁶ В некоторых случаях использование ИПА особо предпочтительно. Так, при синтезе PW_{12} электролизом, чтобы избежать образования P_2W_{21} , анион PO_4^{3-} следует добавлять в подкисляемый раствор лишь после полного превращения иона WO_4^{2-} в ИПА.²⁸⁹ Соединение $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$ является единственным удобным источником Nb при синтезе Nb-содержащих ГПК. Кислоты $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{XMo}_{12}\text{O}_{42}$ получают из уже готовых ГПК Декстера – Силвертона.²⁴⁹

Наконец, следует отметить специфический способ синтеза ГПК CW_{12} и ее пероксоаналога путем растворения WC_2 в H_2O_2 (см.^{118, 119, 164}).

В некоторых патентах^{181, 308, 309} встречается способ синтеза ГПК путем прокаливания их аммониевых или тетраалкиламмониевых солей. Однако при термическом удалении аммониевых катионов происходит разрушение структуры ГПА. Подобные методы можно рассматривать как методы синтеза катализаторов, отвечающих составу исходных солей ГПА, но не самих ГПК.

Литература

1. М.Т.Попе. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag, Berlin, 1983
2. М.Т.Попе, А.Мюллер. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 34 (1991)
3. Е.А.Никитина. *Гетерополисоединения*. Госхимиздат, Москва, 1962
4. В.И.Спицын, Е.А.Торченкова, Л.П.Казанский. В кн. *Неорганическая химия. Т.10. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1984. С.65
5. М.А.Порай-Кошиц, Л.О.Атовмян. В кн. *Кристаллохимия. Т.19. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1985. С.3
6. Q.Chen, J.Zubieta. *Coord. Chem. Rev.*, **114**, 107 (1992)
7. H.Reuter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1185 (1992)
8. М.А.Федотов. *Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ*. Наука, Новосибирск, 1986
9. Э.Н.Юрченко. *Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1986
10. И.В.Кожевников. *Катализ кислотами и основаниями*. Изд-во Новосибирского ун-та, Новосибирск, 1991
11. Y.Izumi, K.Urabe, M.Onaka. *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*. Kodansha, Tokyo, 1992
12. *Activation and Functionalization of Alkanes*. (Ed. C.L.Hill). Wiley-Interscience, New York, 1989
13. Y.Ono. In *Perspectives in Catalysis. (A Chemistry for 21st Century)*. (Eds J.M.Tomas, K.I.Zamaraev). Blackwell, Oxford, 1992. P. 431
14. И.В.Кожевников. *Успехи химии*, **62**, 510 (1993)
15. Г.В.Прохорова, Е.Н.Дорохова, О.И.Гуренцова, Е.А.Осипова. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **33**, 523 (1992)
16. T.Hori, S.Himeno. *Bunseki Kagaku*, **40**, 507 (1991)
17. E.J.Baran. *Acta Farm. Bonaerense*, **11**, 155 (1993)
18. Е.Н.Семеновская. *Журн. аналит. химии*, **41**, 1925 (1986)
19. Л.И.Лебедева, Д.Н.Николаева. *Пробл. совр. аналит. химии*, (4), 142 (1983)
20. A.Kishimoto, T.Kudo. *Kino Zairyo*, **12**, 22 (1992)
21. B.Keita, L.Nadjo. *Mater. Chem. Phys.*, **22**, 77 (1989)
22. E.Papaconstantinou. *Chem. Soc. Rev.*, **18**, 1 (1989)
23. M.Misono, N.Nojiri. *Appl. Catal.*, **64**, 1 (1990)
24. R.Zheng, E.Wang. *Huaxue Tongbao*, 12 (1984)
25. Z.Chen, C.Liu, M.Li. *Xiandai Huagong*, **10**, 28 (1990)
26. P.Gouzerh, Y.Jeannin, A.Proust, F.Robert, S.-G.Roh. In *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity (Topics in Molecular Organization and Engineering. V. 10)*. (Eds M.T.Pope, A.Muller). Kluwer Academic Publishers, Holland, 1994. P. 115
27. D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, P.F.Rodesiler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1112 (1968)
28. Q.Chen, J.Zubieta. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 261 (1993)
29. M.I.Khan, Y.Chang, Q.Chen, H.Hope, S.Parking, D.P.Goshorn, J.Zubieta. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1197 (1992)
30. Q.Chen, J.Zubieta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1180 (1993)
31. V.W.Day, W.G.Klemperer. In *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity (Topics in Molecular Organization and Engineering. V. 10)*. (Eds M.T.Pope, A.Muller). Kluwer Academic Publishers, Holland, 1994. P. 87
32. Ю.Н.Сафьянов, Э.А.Кузьмин, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **242**, 603 (1978)
33. T.Ozeki, H.Ichida, Y.Sasaki. *Acta Crystallogr. Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **43**, 1662 (1987)
34. V.Soghomonian, Q.Chen, R.C.Haushalter, J.Zubieta, C.J.O'Connor. *Science*, **259**, 1596 (1993)
35. H.Ichida, K.Nagai, Y.Sasaki, M.T.Pope. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 586 (1989)
36. D.Hou, K.S.Hagen, C.L.Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5864 (1992)
37. A.Muller, K.Hovemeier, R.Rohlfing. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1192 (1992)
38. A.Muller. *Nature*, **352**, 115 (1991)
39. A.Muller, E.Krickemeyer, M.Penk, R.Rohlfing, A.Armatage, H.Boege. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1674 (1991)
40. A.Müller, R.Rohlfing, J.Döring, M.Penk. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 588 (1991)
41. C.Robl, K.Haake. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1786 (1992)
42. M.I.Khan, Q.Chen, J.Zubieta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 356 (1993)
43. E.W.Corcoran, Jr. *Inorg. Chem.*, **29**, 157 (1990)
44. I.Persdottes, L.Trystsberg, R.Stomberg. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **40**, 1 (1986)
45. C.Robl, K.Haake. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 397 (1993)
46. J.Martin-Frère, Y.Jeannin, F.Robert, J.Vaissermann. *Inorg. Chem.*, **30**, 3635 (1991)
47. М.С.Григорьев, Ю.Т.Стручков, А.М.Федосеев, А.Б.Юсов, А.И.Яновский. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2507 (1992)
48. R.C.Haushalter, F.W.Lai. *Inorg. Chem.*, **28**, 2904 (1989)
49. И.А.Кроль, З.А.Старикова, В.С.Сергиенко, Е.О.Толкачева. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2817 (1990)
50. F.Ho, T.Ozeki, H.Ichida, H.Miyamae, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 467 (1988)
51. H.Ichida, A.Yagasaki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 27 (1991)
52. L.A.Mundi, K.G.Strohmaier, D.P.Goshorn, R.C.Haushalter. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8182 (1990)
53. A.Proust, P.Gouzerh, F.Robert. *Inorg. Chem.*, **32**, 5291 (1993)
54. E.K.Andersen, J.Viladsen. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 748 (1993)
55. C.Robl, M.Frost. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 248 (1992)
56. Y.Ozawa, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, 1733 (1987)
57. L.A.Meyer, R.C.Haushalter. *Inorg. Chem.*, **32**, 1579 (1993)
58. L.A.Mundi, R.C.Haushalter. *Inorg. Chem.*, **31**, 3050 (1992)
59. G.Cao, R.C.Haushalter, K.G.Strohmaier. *Inorg. Chem.*, **32**, 127 (1993)
60. H.K.Chae, W.G.Klemperer, D.E.Paez Loyo, V.W.Day, T.A.Eberspacher. *Inorg. Chem.*, **31**, 3187 (1992)
61. T.Yamase. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3055 (1991)
62. A.Müller, E.Krickemeyer, M.Penk, V.Wittebren, J.Doering. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 88 (1990)
63. R.C.Haushalter, F.W.Lay. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 743 (1989)
64. Е.П.Самохвалова, В.Н.Молчанов, И.В.Татьянина, Е.А.Торченкова. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **30**, 108 (1989)
65. S.Zhang, D.Liao, M.Zhao, Y.Tang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 835 (1986)
66. M.I.Khan, J.Zubieta. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10058 (1992)
67. А.М.Федосеев, М.С.Григорьев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **297**, 111 (1987)
68. H.Hartl, R.Palm, J.Fuchs. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1492 (1993)

69. T.Lehmann, J.Fuchs. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **43**, 89 (1988)
70. S.Zhang, G.Huang, M.Shao, Y.Tang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 37 (1993)
71. C.Venturello, R. D'Aloisio, J.C.J.Bart, M.Ricci. *J. Mol. Catal.*, **32**, 107 (1985)
72. H.Hashimoto, T.Iwamoto, H.Ichida, Y.Sasaki. *Polyhedron*, **10**, 649 (1991)
73. M.Leyrie, A.Teze, G.Herve. *Inorg. Chem.*, **24**, 1275 (1985)
74. B.Krebs, R.Klein. In *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity (Topics in Molecular Organization and Engineering. V.10)*. (Eds M.T.Pope, A.Muller). Kluwer Academic Publishers, Holland, 1994. P. 41
75. J.R.Guenter, W.Bensch. *J. Solid State Chem.*, **69**, 202 (1987)
76. J.Bas-Serra, I.Todorut, G.B.James, R.Acerete, L.C.W.Baker. In *Int. Chem. Congr. Pacific Basins Soc. (Abstract INOR 776)*. Honolulu, 1989.
77. C.J.Gomes-Garcia, E.Coronado, L.Ouahab. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 649 (1992)
78. P.J.Domaille, R.L.Harlow. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2108 (1986)
79. Э.Н.Юрченко, Л.П.Соловьева, Р.Ф.Клевцова, Л.Г.Детушева, Л.А.Глинская. *Журн. структ. химии*, **26**, 118 (1985)
80. J.Fuchs, R.Palm. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **43**, 1529 (1988)
81. C.M.Tourne, G.F.Tourne. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2411 (1988)
82. J.Fuchs, R.Palm. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **39**, 757 (1984)
83. C.M.Tourne, G.F.Tourne, T.J.R.Weakley. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2237 (1986)
84. M.H.Alizadeh, S.P.Harmalker, Y.Jeannin, J.Martin-Frere, M.T.Pope. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2662 (1985)
85. R.Contant, A.Teze. *Inorg. Chem.*, **24**, 4610 (1985)
86. T.J.R.Weakley. *Polyhedron*, **6**, 931 (1987)
87. S.H.Wasfi, C.E.Costello, A.L.Rheingold, B.S.Haggerty. *Inorg. Chem.*, **30**, 1788 (1991)
88. H.Neubert, J.Fuchs. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **42**, 951 (1987)
89. T.Yamase, T.Ozeki, H.Sakamoto, S.Nishiya, A.Yamato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 103 (1993)
90. Y.Lin, T.J.R.Weakley, B.Rapko, R.G.Finke. *Inorg. Chem.*, **32**, 5095 (1993)
91. T.J.R.Weakley. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1406 (1984)
92. W.J.Randall, T.J.R.Weakley, R.G.Finke. *Inorg. Chem.*, **32**, 1068 (1993)
93. M.T.Averbuch, A.Durit, J.C.Guitel. *J. Solid State Chem.*, **36**, 381 (1981)
94. J.J.Hastings, O.W.Howarth. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 209 (1992)
95. O.W.Howarth, L.Pettersson, I.Andersson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1799 (1991)
96. V.W.Day, W.G.Klemperer, C.Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6030 (1987)
97. W.H.Knoth, P.J.Domaille, R.D.Farlee. *Organometallics*, **4**, 62 (1985)
98. Z.Wang, N.Wu, S.Wang. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **8**, 343 (1992)
99. M.A.Fedotov, B.Z.Pertsikov, D.K.Danovich. *Polyhedron*, **9**, 1249 (1990)
100. L.Qu, Z.Niu, J.Liu, Y.Chen, B.Zhao, J.Peng. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **12**, 1434 (1991)
101. Z.Niu, L.Qu, Y.Chen, J.Peng, J.Liu. *Yingyong Huaxue*, **9**, 46 (1992)
102. H.Neubert, J.Fuchs. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **42**, 951 (1987)
103. R.Contant, R.Thouvenot. *Can. J. Chem.*, **69**, 1498 (1991)
104. R.Contant. *Can. J. Chem.*, **65**, 568 (1987)
105. W.H.Knoth, P.J.Domaille, R.L.Harlow. *Inorg. Chem.*, **25**, 1577 (1986)
106. L.Qu, S.Wang, J.Peng, Y.Chen, G.Wang. *Polyhedron*, **11**, 2645 (1992)
107. J.Liu, S.Liu, L.Qu, M.T.Pope. *Transition Met. Chem. (London)*, **17**, 314 (1992)
108. R.G.Finke, M.G.Droege. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7274 (1984)
109. D.J.Edlund, R.J.Saxton, D.K.Lyon, R.G.Finke. *Organometallics*, **7**, 1692 (1988)
110. G.A.Tsigdinos. *Top. Curr. Chem.*, **76**, 1 (1978)
111. А.А.Бабад-Захряпин. *Журн. неорг. химии*, **3**, 2313 (1958)
112. В.Ф.Чуваев, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **232**, 1124 (1977)
113. Л.И.Кузнецова, Р.И.Максимовская, М.А.Федотов, К.И.Матвеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 733 (1983)
114. C.Rocchiccioli-Deltcheff, M.Fournier, R.Frank, R.Thouvenot. *Inorg. Chem.*, **22**, 207 (1983)
115. W.Wilde, C.Backer, H.J.Lunk. *Z. Chem.*, **29**, 346 (1989)
116. Х.И.Лунк, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2492 (1991)
117. Х.И.Лунк, М.Б.Варфоломеев, Н.Б.Шамрай, А.Э.Халилов, Л.Г.Максимова, Л.В.Тумурова. *Журн. неорг. химии*, **35**, 443 (1990)
118. T.Kudo. *Nature*, **312**, 537 (1984)
119. Пат. 60-251130 Япония; *Chem. Abstr.*, **105**, 9256 (1986)
120. H.J.Lunk, M.Salmen, H.Weiner, C.Baeker, W.Wilde, D.Muller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **568**, 171 (1989)
121. K.Nomiya, M.Misono. *Polyhedron*, **2**, 955 (1983)
122. H.J.Lunk, H.Weiner, M.Salmen, C.Baeker. In *Chem. Ges. Karl-Marx-Univ, DDR. Akad. Wiss, Leipzig. DDR Zentralinst. Organ. Chem*, 1988. P.117
123. D.H.Brown. *J. Chem. Soc.*, 3322 (1962)
124. L.C.W.Baker, T.P.McCutcheon. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4503 (1956)
125. C.Hu, M.Hashimoto, T.Okuhara, M.Misono. *J. Catal.*, **143**, 437 (1993)
126. F.Chauveau, P.Doppelt, J.Lefebvre. *J. Chem. Res. (S)*, 155 (1981)
127. S.Himeno, T.Osakai, A.Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1335 (1989)
128. J.Amiel, P.Rabette, D.Olivier. *C. R. Acad. Sci., Ser.C*, **267**, 1703 (1968)
129. R.Massart, P.Souchay. *C. R. Acad. Sci.*, **257**, 1297 (1963)
130. З.Ф.Шахова, Е.Н.Семеновская. *Журн. неорг. химии*, **7**, 1084 (1962)
131. А.А.Давыдов, О.И.Гончарова. *Успехи химии*, **62**, 118 (1993)
132. Н.Я.Воловая, Р.И.Максимовская, М.А.Федотов, С.А.Моросанова. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1468 (1984)
133. R.Hadenbruch, H.Hahn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **467**, 126 (1980)
134. H.Orita, T.Hayakawa, M.Shimizu, K.Takehira. *Appl. Catal.*, **77**, 133 (1991)
135. Н.А.Полотебнова, Я.Л.Неймарк. *Журн. неорг. химии*, **13**, 3071 (1968)
136. Пат. 4522934 США; *Chem. Abstr.*, **103**, 76891 (1985)
137. Пат. 3227518 США; *Chem. Abstr.*, **64**, 9284 (1966)
138. L.Qu, L.Ma, J.Liu, Y.Chen, J.Peng, M.Yu. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **12**, 950 (1991)
139. Р.И.Максимовская, Л.И.Кузнецова, О.А.Субочева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 473 (1987)
140. E.Codot, C.Marchal, M.Fournier, A.Teze, G.Herve. In *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity (Topics in Molecular Organization and Engineering. V.10)*. (Eds M.T.Pope, A.Muller). Kluwer Academic Publishers, Holland, 1994. P. 315
141. L.Ju, Y.Gu. *J. Fudan Univ. Nat. Sci.*, 147 (1985)
142. Г.М.Максимов, Р.И.Максимовская, И.В.Кожевников. *Журн. неорг. химии*, **39**, 623 (1994)
143. Г.М.Максимов, Р.И.Максимовская, И.В.Кожевников. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2279 (1992)
144. Л.В.Деркач, А.Маркес Риос, Р.И.Максимовская. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2531 (1989)
145. W.Hou, Q.Yan. *Wuji Huaxue Xuebao*, **7**, 366 (1991)
146. Н.А.Полотебнова, Т.Р.Каганская, В.Ф.Лазарева, З.И.Соколова. В кн. *Химические и физико-химические методы исследования соединений. (Вопросы химии и хим. технологии, межвузовский сб.)*. Кишинев, 1980. С.118
147. L.Ghizdavu, G.Marcu. *Rev. Roum. Chim.*, **24**, 569 (1979)
148. И.К.Латичевский, Н.А.Полотебнова. *Журн. неорг. химии*, **18**, 3298 (1973)
149. Л.К.Курмангузиева, Б.А.Беремжанов. *Прикл. и теорет. химия (Алма-Ата)*, **5**, 14 (1974)
150. А.А.Козленко, Л.Р.Борзенкова, В.Н.Борзенков. В кн. *Химия координационных соединений. Сорбционные процессы*. Штиинца, Кишинев, 1977. С.39
151. K.Bruckman, J.Haber, E.M.Serwicka, E.N.Yurchenko, T.P.Lazarenko. *Catal. Lett.*, **4**, 181 (1990)
152. М.И.Забоева, В.И.Саврулина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 524 (1968)
153. М.И.Забоева, Т.Н.Бондарева, З.Г.Штейгер, В.И.Саврулина. *Журн. неорг. химии*, **13**, 127 (1968)
154. Р.Ф.Клевцова, Л.А.Глинская, Э.Н.Юрченко, В.С.Сергиенко, М.А.Порай-Кошиц, Л.Г.Детушева, В.И.Алексеев. *Журн. структ. химии*, **27**, 101 (1986)

155. Н.Н.Чумаченко, Р.И.Максимовская, Д.В.Тарасова, Э.Н.Юрченко, И.В.Ярославцева. *Кинетика и катализ*, **25**, 653 (1984)
156. R.I.Maksimovskaya, N.N.Chumachenko, D.V.Tarasova. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **28**, 111 (1985)
157. Ю.Ф.Шкаравский. *Укр. хим. журн.*, **28**, 1114 (1962)
158. А.И.Груба, Л.А.Данилейко, Я.А.Мороз, В.С.Сергиенко. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2520 (1982)
159. K.Nomiya, M.Miwa. *Polyhedron*, **3**, 1161 (1984)
160. D.H.Brown, J.A.Maig. *J. Chem. Soc.*, 3946 (1962)
161. Н.А.Полотебнова, К.К.Радул. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **17**, 227 (1972)
162. К.К.Радул, Н.А.Полотебнова. В кн. *Химия координационных неорганических и органических соединений*. Штинца, Кишинев, 1978. С.16
163. G.C.Bhattacharya, Salil Kumar Roy. *J. Indian Chem. Soc.*, **50**, 359 (1973)
164. T.Kudo, H.Okamoto, K.Matsumoto, Y.Sasaki. *Inorg. Chim. Acta*, **111**, L27 (1986)
165. В.И.Спицын, И.Д.Колли, Г.А.Гордеева. *Журн. неорг. химии*, **20**, 947 (1975)
166. В.И.Спицын, И.Д.Колли, Т.И.Богатырева. *Журн. неорг. химии*, **20**, 2262 (1975)
167. Пат. 4196136 США; *Chem. Abstr.*, **93**, 220938 (1980)
168. С.А.Моросанова, Е.Н.Семеновская, Е.Н.Дорохова. В кн. *Химия соединений Мо(VI) и W(VI)*. Наука, Новосибирск, 1979. С.85
169. Е.Ш.Ганелина. *Журн. неорг. химии*, **7**, 1570 (1962)
170. Л.В.Деркач, Г.Д.Готова, В.Н.Шафранский, Е.В.Архипова. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1086 (1987)
171. Л.В.Деркач, Т.Д.Гуцул, Ю.Т.Никифоров, Г.Д.Перестан. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **20**, 1759 (1984)
172. Н.А.Полотебнова. *Журн. неорг. химии*, **10**, 1498 (1965)
173. Л.В.Деркач, Н.Льонг, Х.Эдельтраут. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **20**, 962 (1977)
174. Л.В.Деркач, С.Я.Полищук, Г.А.Киоссе, Г.Д.Володина. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1473 (1984)
175. H.Chen, Z.Wu, C.Chen. *Fujian Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **3**, 95 (1987)
176. В.П.Третьяков, Л.К.Волкова, Г.П.Зимцева, Е.С.Рудаков. *Кинетика и катализ*, **34**, 183 (1993)
177. G.Gu, B.Zhu, Y.Xu. *Huaxue Shijie*, **29**, 529 (1988)
178. М.М.Годнева, Д.Л.Мотов. *Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы*. Наука, Ленинград, 1980
179. Р.И.Максимовская. В кн. *Физико-химические основы практического использования изо- и гетерополисоединений*. Днепропетровск, 1983. С.47
180. Л.Г.Детушева, Э.Н.Юрченко, С.В.Ткачев. *Координац. химия*, **9**, 1220 (1983)
181. Пат. 4898989 США; *Chem. Abstr.*, **114**, 23420 (1991)
182. Пат. 4792627 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 149613 (1986)
183. P.Courtin, J.Lefebvre. *Can. J. Chem.*, **64**, 220 (1986)
184. Л.П.Цыганок, А.Б.Вишниккин, Е.В.Новак. *Журн. неорг. химии*, **30**, 646 (1985)
185. Л.П.Цыганок, С.В.Малабенский, Г.В.Мальцева. *Координац. химия*, **10**, 333 (1984)
186. M.Fournier, R.Massart. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276**, 1517 (1973)
187. T.J.R.Weakley, S.A.Malik. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2935 (1967)
188. Л.И.Лебедева, Кам Кыонг. *Журн. неорг. химии*, **12**, 3401 (1967)
189. Ю.Ф.Шкаравский. *Журн. неорг. химии*, **11**, 120 (1966)
190. A.Shouten, B.Cros. *Polyhedron*, **1**, 283 (1982)
191. C.Tourne. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **266**, 702 (1968)
192. F.Zonnevrijle, C.M.Tourne, G.F.Tourne. *Inorg. Chem.*, **21**, 2742 (1982)
193. F.Zonnevrijle, C.M.Tourne, G.F.Tourne. *Inorg. Chem.*, **21**, 2751 (1982)
194. E.Wang, Y.Liu. *Huaxue Xuebao*, **48**, 801 (1990)
195. Л.Г.Детушева, Э.Н.Юрченко, М.А.Федотов, И.В.Ярославцева. *Координац. химия*, **9**, 1383 (1983)
196. A.Aoshima, T.Yamaguchi. *Nippon Kagaku Kaishi*, 2237 (1985)
197. Р.И.Максимовская, В.М.Бондарева. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1298 (1995)
198. N.I.Simon, E.Gulari. *Polyhedron*, **3**, 1001 (1984)
199. M.B.Varfolomeev, V.V.Burlyayev, T.A.Toporenskaya, H.I.Lunk, W.Wilde, W.Hilmer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 185 (1981)
200. Н.Н.Чумаченко, Д.В.Тарасова, Р.И.Максимовская, Э.Н.Юрченко, И.В.Ярославцева. *Журн. неорг. химии*, **29**, 710 (1984)
201. H.Qi, Q.Yan, X.Fu. *Wuji Huaxue*, **5**, 1 (1989)
202. A.C.Dieu, P.Reich, E.Schreier, H.G.Jerschke, G.Ohlmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **B526**, 86 (1985)
203. A.Bielanski, A.Malecka, J.Poznizek. *J. Therm. Anal.*, **35**, 1699 (1989)
204. C.Rocchiccioli-Deltcheff, M.Fournier. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3913 (1991)
205. Р.И.Максимовская. В кн. *Химия, строение и применение изо- и гетерополисоединений. Всесоюз. семинар. (Тез. докл.)*. Днепропетровск, 1990. С.11
206. Е.Я.Роде, М.П.Соколова. *Журн. неорг. химии*, **3**, 2323 (1958)
207. A.Oulmekki, D.Oliver, G.Herve, F.Lefebvre. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **311**, 619 (1990)
208. J.G.Highfield, B.K.Hodnett, J.B.McMonagle, J.B.Moffat. In *Proc. of the 8th Int. Congr. on Catalysis. V.5*. Berlin (West). Dechema, Frankfurt am Main, 1984. P.611
209. В.М.Бондарева, Т.В.Андрюшкевич, Р.И.Максимовская, Л.М.Плясова, А.В.Зиборова, Г.С.Литвак, Л.Г.Детушева. *Кинетика и катализ*, **35**, 129 (1994)
210. W.Hou, Q.Yan. *Wuji Huaxue Xuebao*, **7**, 366 (1991)
211. K.Piepgress, M.T.Pope. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1586 (1987)
212. A.Aoshima, T.Yamaguchi. *Nippon Kagaku Kaishi*, 641 (1986)
213. F.Chauveau, P.Doppelt, J.Lefebvre. *Bull. Soc. Chim. Fr., Part 1*, 197 (1983)
214. E.Wang, L.Xu, E.Shen, Z.Wang, Y.Lin, S.Jin. *Huaxue Xuebao*, **50**, 849 (1992)
215. A.Aoshima, T.Yamaguchi. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1161 (1986)
216. M.Misono. *Mater. Chem. Phys.*, **17**, 103 (1987)
217. I.V.Kozhevnikov, K.I.Matveev. *Appl. Catal.*, **5**, 135 (1983)
218. Р.И.Максимовская, М.А.Федотов. *Журн. неорг. химии*, **30**, 103 (1985)
219. О.А.Холдеева, Р.И.Максимовская. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1349 (1992)
220. Т.А.Денисова, Л.Г.Максимова. В кн. *VI Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. (Тез. докл.)*. Нальчик, 1988. С.61
221. H.Hahn, G.Schmidt. *Naturwissenschaften*, **49**, 513 (1962)
222. H.Hahn, W.Becker. *Naturwissenschaften*, **49**, 513 (1962)
223. Я.Л.Неймарк, Н.А.Полотебнова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **13**, 28 (1970)
224. Y.Zhou, G.Gao, E.Wang. *Shiyou Huagong*, **15**, 277 (1986)
225. A.K.Ghosh, J.B.Moffat. *J. Catal.*, **101**, 238 (1986)
226. E.M.Serwicka, K.Bruckman, J.Haber, E.A.Paukshtis, E.N.Yurchenko. *Appl. Catal.*, **73**, 153 (1991)
227. D.Casarin, G.Centi, P.Jiru, V.Lena, Z.Tvaruzkeva. *J. Catal.*, **143**, 325 (1993)
228. С.В.Киселев, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **27**, 699 (1982)
229. Г.К.Майлиева. Дис. канд. хим. наук. ИФХ, Москва, 1984
230. R.Massart, R.Contant, J.M.Fruchert, J.P.Ciabrin, M.Fournier. *Inorg. Chem.*, **16**, 2916 (1977)
231. E.Vandalen, M.G.Mellon. *Anal. Chem.*, **36**, 1068 (1964)
232. E.B.Wang, L.H.Gao, J.F.Liu, Z.X.Liu, D.H.Yan. *Huaxue Xuebao*, **46**, 757 (1986)
233. C.M.Tourne, G.F.Tourne, S.A.Malik, T.J.R.Weakley. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3875 (1970)
234. S.A.Malik, T.J.R.Weakley. *J. Chem. Soc. A*, 2647 (1968)
235. C.M.Tourne, G.F.Tourne. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1124 (1969)
236. Х.И.Лунк, М.Б.Варфоломеев, В.Хильмер. *Журн. неорг. химии*, **28**, 936 (1983)
237. A.Oulmekki, F.Lefebvre. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 601 (1992)
238. E.Papaconstantinou, M.T.Pope. *Inorg. Chem.*, **6**, 1152 (1967)
239. H.Hayashi, J.B.Moffat. *J. Catal.*, **77**, 473 (1982)
240. M.T.Pope, E.Papaconstantinou. *Inorg. Chem.*, **6**, 1147 (1967)
241. Пат. 01-14106 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 215689 (1989)
242. О.М.Куликова, Р.И.Максимовская, С.М.Куликов, И.В.Кожеников. *Изв. АН. Сер. хим.*, 494 (1992)
243. З.Ф.Шахова, Ку Тхань Лонг. *Журн. неорг. химии*, **9**, 1848 (1964)
244. H.Weiner, H.I.Lunk, R.Stosser, R.Luck. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **572**, 164 (1989)
245. L.C.W.Baker, B.Loev, T.P.McCutcheon. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2374 (1950)

246. Е.А.Торченкова, П.Байдала, В.С.Смулова, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **199**, 120 (1971)
247. П.Байдала, В.С.Смулова, Е.А.Торченкова, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **197**, 339 (1971)
248. Е.А.Торченкова, А.М.Голубев, А.С.Сапрыкин, Н.Н.Крот, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **216**, 1073 (1974)
249. Е.П.Самохвалова, В.Н.Молчанов, И.В.Татьянина, Е.А.Торченкова. *Координац. химия*, **16**, 1277 (1990)
250. *Руководство по неорганическому синтезу. Т.6.* (Под ред. Г.Брауэр). Мир, Москва, 1986
251. T.L.Jorgis, M.Kozik, L.C.W.Baker. *Inorg. Chem.*, **29**, 4584 (1990)
252. Н.Н.Чумаченко, Д.В.Тарасова, Л.Г.Детушева, И.П.Оленькова, Э.Н.Юрченко, Г.Н.Крюкова, О.В.Атюшова. *Кинетика и катализ*, **25**, 425 (1984)
253. K.H.Tytco, G.Baethe, K.Mehmke. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **555**, 98 (1987)
254. Б.Н.Иванов-Эмин, Л.А.Филатенко, М.Ф.Ющенко, Б.Е.Зайцев, В.И.Ивлиева, А.И.Ежов. *Координац. химия*, **1**, 1332 (1975)
255. G.Marcu, I.Ciogolas, I.Todorut. *Rev. Roum. Chim.*, **24**, 715 (1979)
256. Н.А.Полотебнова, Э.Ф.Ткач. *Журн. неорг. химии*, **14**, 1040 (1969)
257. Э.Ф.Ткач, Н.А.Полотебнова. *Журн. неорг. химии*, **16**, 210 (1971)
258. P.Courtin, J.Lefebvre, B.Araki, J.Livage. *Nouv. J. Chim.*, **7**, 115 (1983)
259. J.Lemerle, J.Vandano, J.Lefebvre. *Nouv. J. Chim.*, **6**, 19 (1982)
260. Д.Ф.Такежанова, Д.У.Бегалиева, А.К.Ильясова, А.Б.Бектуров. *Докл. АН СССР*, **226**, 605 (1976)
261. Э.Ф.Ткач. *Учен. зап. Кншинев. ун-та*, **85**, 57 (1965)
262. Пат. 62-36008 Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 69639 (1987)
263. Е.Ш.Ганелина, В.А.Боргояков. *Журн. неорг. химии*, **16**, 214 (1971)
264. Е.Ш.Ганелина, Л.А.Бубнова. *Журн. неорг. химии*, **19**, 159 (1974)
265. Л.В.Деркач, Н.Льонг. Э.Херцберг. В кн. *Химия координационных соединений. Сорбционные процессы*. Штиинца, Кишинев, 1977. С.35
266. Пат. 3425794 США; *Chem. Abstr.*, **70**, 69678 (1969)
267. Пат. 3428415 США; *Chem. Abstr.*, **70**, 79607 (1969)
268. Пат. 3446577 США; *Chem. Abstr.*, **71**, 23322 (1969)
269. V.I.Spitzin, E.A.Torchenkova, Nguen-Djeu, W.F.Tschuawaw. *Allg. Prakt. Chem.*, **22**, 55 (1971)
270. E.Wang, S.Zhao, Y.Zhou, J.Liu, R.Zheng. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **3**, 155 (1982)
271. R.Ripan, I.Todorut. *Rev. Roum. Chim.*, **11**, 1279 (1966)
272. R.Ripan, I.Todorut. *Rev. Roum. Chim.*, **16**, 235 (1971)
273. E.Wang, E.Li, Y.Duan, Y.Zhang, Y.Zhou. *Shiyou Huagong*, **21**, 470 (1992)
274. Л.П.Цыганок, Т.В.Клейнерман. *Журн. неорг. химии*, **21**, 2741 (1976)
275. E.Matijevic, M.Kerker, H.Beyer, F.Theuberg. *Inorg. Chem.*, **2**, 581 (1963)
276. Е.П.Самохвалова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1989
277. G.M.Maksimov, I.V.Kozhevnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **39**, 317 (1989)
278. F.Chauveau, P.Doppelt, J.Lefebvre. *Inorg. Chem.*, **19**, 2803 (1980)
279. P.Souchay, R.Contant. *Bull. Soc. Chim. Fr., Part 1*, 3287 (1973)
280. I.Creaser, M.C.Heckel, R.J.Neitz, M.T.Pope. *Inorg. Chem.*, **32**, 1573 (1993)
281. Е.Ш.Ганелина, М.Б.Краснопольская. *Журн. неорг. химии*, **14**, 3057 (1969)
282. С.М.Куликов, О.М.Куликова, Р.И.Максимовская, И.В.Кожевников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1944 (1990)
283. П.Байдала, Е.А.Торченкова, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **196**, 1344 (1971)
284. Пат. 3288562 США; *Chem. Abstr.*, **66**, 30584 (1967)
285. Пат. 3361518 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 61053 (1968)
286. L.Chen, Y.Liu, Y.Chen. *J. Solid State Chem.*, **68**, 128 (1987)
287. Пат. 3947332 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 7885 (1976)
288. J.Peng, E.Wang, R.Zheng. *Kexue Tongbao*, **31**, 526 (1986)
289. О.М.Куликова, Р.И.Максимовская, С.М.Куликов, И.В.Кожевников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1726 (1991)
290. Э.Г.Тарасова, В.П.Золотавин, А.Ю.Додобаев, Л.Е.Угрюмова. *Комплекс. использ. минер. сырья*, **3**, 53 (1989)
291. D.E.Collier, C.J.Couch, D.N.Hingle. *Hydrometall. 81, Proc. Soc. Chem. Ind. Symp.* 1981. P.G5/1; *Chem. Abstr.*, **99**, 126292 (1983)
292. В.Яо, Q.Zhang, В.Ду. *Huaxue Shiji*, **5**, 240 (1983)
293. Пат. 85103826 Китай; *Chem. Abstr.*, **109**, 45247 (1988)
294. L.Chen, Y.Liu, Y.Chen. *J. Solid State Chem.*, **68**, 132 (1987)
295. R.Olah, K.Vadasdi. In *Membranes and Membrane Separation Process: Proc. Int. Symp.*, Torun, 1989. P.365
296. А.Аошима, Т.Ямагучи. *Nippon Kagaku Kaishi*, 969 (1987)
297. А.с. 1039875 СССР; *Бюл. изобрет.*, **33**, 87 (1983)
298. Пат. 2019518 Российская Федерация; *Бюл. изобрет.*, **17**, 81 (1994)
299. А.с. 706109 СССР; *Бюл. изобрет.*, **48**, 18 (1979)
300. Пат. 82-99556 Япония; *Chem. Abstr.*, **97**, 183021 (1982)
301. Пат. 3508649 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **106**, 7083 (1987)
302. Пат. 55-46964 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 137168 (1978)
303. А.с. 1782934 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47**, 86 (1992)
304. Y.Gu, M.Cui. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **6**, 674 (1985)
305. О.И.Гончарова, А.А.Давыдов, Т.М.Юриева, Т.Кх.Шокхирева. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 119 (1982)
306. А.Огата, А.Казусака, Y.Ямазак, М.Еньо. *Chem. Lett.*, **15** (1989)
307. И.В.Кожевников, К.И.Матвеев, В.Е.Тарабанько. *Координац. химия*, **4**, 952 (1978)
308. Пат. 4565801 США; *Chem. Abstr.*, **98**, 216176 (1983)
309. Пат. 4916101 США; *Chem. Abstr.*, **113**, 12752 (1991)

ADVANCES IN POLYOXOMETALATES SYNTHESIS AND HETEROPOLYACIDS STUDING

G.M.Maksimov

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

5, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090, Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)235-5756

In the review the data on known polyoxometalate structures have been generalized. Changes for last 10 years in this area have been traced. The compositions, structures, synthesis methods, stabilities, and acidities of heteropolyacids as the particular part of polyoxometalates have been elaborately discussed. Bibliography — 309 references.

Received 29th November 1995