

Диагностика качества среды с помощью растений может осуществляться как комплексная оценка (мультиквантификация). Поскольку модификационная пластичность визуально легко доступна, то она является наиболее приемлемым в серии экспресс-методов мониторинга промышленной среды. Однако при более детальном анализе на клеточном и тканевом уровнях можно дифференцировать структуры листового аппарата (волоски, устьица, поверхностные ткани) для проведения специфической оценки среды, то есть иметь возможность четкой дифференциации какой именно ингредиент является особо токсичным или находится в избытке. Дифференциальная диагностика является частью наших исследований по результатам сборов 2012 года.

Таким образом, полиморфизм розеточных листьев *Capsella bursa-pastoris* является информативным индикаторным признаком, позволяющим дифференцировать экотопы по степени техногенной нагрузки в промышленном регионе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neuffer B., Linde M. *Capsella bursa-pastoris* – colonization and adaptation; a globe-trotter conquers the world. – Pl. Syst. Evol., 2000. – № 161. – P. 49-72.
2. Aksoy A, Dixon JM, Hale W.H.G. *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medikus (*Thlaspi bursa-pastoris* L., *Bursa bursa-pastoris* (L.) Shull, *Bursa pastoris* (L.) Weber). *Journal of Ecology* №86. – 1988. – P. 171–186.
3. Глухов О.З. Індикація стану техногенного середовища за морфологічною індивідуальністю рослин / О.З. Глухов, С.І. Прохорова. – *Промышленная ботаника*. – 2008. – Вып. 8. – С. 3-7.
4. Глухов О.З. Індикаційно-діагностична роль синантропних рослин в техногенному середовищі / О.З. Глухов, С.І. Прохорова, Г.І. Хархота; Донецький ботанічний сад Національної академії наук України – Донецьк: «Вебер» (Донецька філія), 2008. – С. 5-113.
5. Прохорова С.И. Изменчивость морфологических признаков популяций *Capsella bursa-pastoris* Medik. в антропогенных местообитаниях юго-востока Украины. – *Промышленная ботаника*. – 2005. – Вып. 5. – С. 66-71.
6. Тахтаджян А.Л. Жизнь растений. – Т. 5, ч. 2. – М.: «Просвещение», 1981. – С. 67-74.
7. Шмидт В.М. Математические методы в ботанике. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. – 288 с.
8. Neuffer B. Leaf morphology in *Capsella* (Cruciferae): dependency on environments and biological parameters. *Beitrieger zur biologie der Pflanzen*. – 1989. – № 64. – P. 39-54.

УДК 546.786:544.342

### СИНТЕЗ ДЕКАВОЛЬФРАМАТОВИЗВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОЙ СРЕДЫ

*Н.Н. Зайцева, Д.В. Хаустов, Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев*

*Резюме.* Синтезированы декавольфраматы тетраметиламмония, тетрабутиламмония и 2,4,6-триметилпиридиния из подкисленных до кислотности 1,60 растворов вольфрамата натрия с содержанием диметилформамида 40 объемных %. Методами химического, ИК-спектроскопического и дифференциально-термического анализов определены формулы полученных солей.

*Ключевые слова:* водно-диметилформамидная среда, декавольфрамат-анион.

#### ВВЕДЕНИЕ

Состоянию изополи- и гетерополиоксометаллат-анионов в растворах уделяется много внимания с целью определения условий образования различных изополи- и гетерополисоединений (ИПС и ГПС). Основным методом получения таких соединений является осаждение из водных растворов, которое обеспечивает высокую дисперсность продукта и его однородность [1].

При изучении образования изополивольфраматов в кислом растворе вольфрамат-иона Glemser и др. обнаружили формирование поливольфрамата Y, максимум поглощения которого находится в области 320-325 нм [2]. Corsini и сотр. обнаружили образование таких же частиц непосредственно при подкислении раствора вольфрамата до pH от 0 до 3 [3].

Этот изополианион был идентифицирован разными исследовательскими группами как додекавольфрамат  $\text{HW}_{12}\text{O}_{39}^{5-}$  [4] и как декавольфрамат  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  [5]. Последний был обнаружен в кристаллической структуре соли  $((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ , которая может быть осаждена из свежеприготовленного водного раствора и раствора трибутиламмониевой соли в ацетонитриле дает спектр поглощения с максимумом около 325 нм. Поскольку водный раствор поливольфрамата Y нестабилен и медленно превращается в равновесную смесь других изополивольфраматов, некоторое время оставался элемент неопределенности по поводу идентификации поливольфрамата Y как  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ . Termes и Pore предположили [6], что полоса 325 нм связана с наличием почти линейных W-O-W мостиков, которые соединяют половины аниона. Среди других поливольфраматов полосы переноса заряда (обычно в области 240-270 нм) имеют только  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ , которые также имеют димерные структуры, соединенные линейными W-O-W мостиками.

В данном исследовании в качестве растворителя используется диметилформамид (ДМФА). ДМФА, простейший двухзамещенный амид, интенсивно используется не только во многих лабораторных реакциях, но также в промышленных процессах как полимерный растворитель.

Интерес к получению солей с декавольфрамат-анионом вызван их фотохимической активностью, которая позволяет использовать их в качестве фотокатализаторов органического синтеза. С их помощью часто удается достигать и высшей селективности, а также успешно разрешать экологические проблемы [7-12].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследований использованы такие исходные растворы: натрия вольфрамат (ч.д.а.), хлоридная кислота (х.ч.), натрия тетраборат (ч), диметилформамид (ч.д.а.), 2,4,6-триметилпиридиний гидрохлорид (ч), тетраметиламмоний бромид (ч), тетрабутиламмоний йодид (ч). Установления точных концентраций исходных веществ проведены по описанным в литературе методикам: натрия вольфрамат – гравиметрически, гравиметрическая форма  $\text{WO}_3$  ( $\sigma = \pm 0.5 \%$ ) [13]; хлоридная кислота – кислотно-основным титрованием тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный) ( $\sigma = \pm 0.8 \%$ ) [13].

Химический анализ выделенных солей проведен по следующей методике. Содержание летучих компонентов ( $\sigma = \pm 0.5 \%$ ) в образцах синтезированных солей определялось по потере массы после прокаливания точных навесок при 773 К, а вольфрама ( $\sigma = \pm 0.5 \%$ ) – по потере массы после прокаливания точных навесок при 1073 К, процентное содержание рассчитано по формуле (1), где  $m_0$  – масса воздушно-сухого образца;  $m_T$  – масса остатка после прокаливания до постоянного значения при соответствующей температуре.

$$W = \frac{m_0 - m_T}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Содержание С, N, H, O определено газометрическим способом [13] соответственно: N из молекулярного N<sub>2</sub>, С из CO<sub>2</sub> и H из H<sub>2</sub>O.

Инфракрасные спектры (ИК) воздушно-сухих образцов синтезированных солей записаны на ИК спектрометре с преобразователем Фурье FTIR “Spectrum BXII” (Perkin-Elmer) в области волновых чисел  $\bar{\nu} = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  с образцов солей, спрессованных в тонкие диски с монокристаллическим KBr.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) солей проводили на дериватографе Q 1500 D в режиме линейного повышения температуры в диапазоне 293-1023 К. Скорость повышения температуры составляла 5 К/мин.

Установлено [14], что наибольшее количество декавольфрамат-аниона при кислотности 1,60 образуется при 40%-ном содержании диметилформаида. Поэтому наиболее удобным является выделение солей декавольфрамата с таким содержанием органического растворителя. Таким образом, для получения декавольфраматов тетраметиламмония, тетрабутиламмония и 2,4,6-триметилпиридиния в растворах Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> с содержанием ДМФА 40 об.% при интенсивном перемешивании добавляли хлороводородную кислоту для создания кислотности  $Z = 1,60$  ( $Z = \frac{\nu(\text{H}^+)}{\nu(\text{WO}_4^{2-})}$ ), а затем

добавляли избыток органического катиона. При добавлении катиона во всех трех случаях в растворе сразу образовывался светло-желтый осадок, который через неделю отфильтровывали и высушивали на воздухе. Затем для установления формул соединений, полученные вещества перетирали и подвергали химическому, ИК-спектроскопическому и дифференциально-термическому анализам.

На основе проведенного химического анализа были установлены химические формулы синтезированных соединений.

Таблица 1

Результаты химического анализа синтезированных образцов

	Содержание элементов, мас. %				Содерж. лет. комп.	Формула
	С	H	N	WO <sub>3</sub>		
Вычислено	7,06	1,58	2,57	85,25	14,75	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>4</sub> H <sub>3</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> ·4C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON
Найдено	6,75	2,20	2,73	86,50	13,89	
Вычислено	19,84	3,93	6,07	66,79	33,01	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N]H <sub>3</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> ·15C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON
Найдено	20,04	4,07	6,58	67,91	32,09	
Вычислено	16,19	2,26	3,45	75,80	24,20	(C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NH) <sub>4</sub> W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> ·3C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON
Найдено	16,00	2,25	3,46	76,50	23,50	

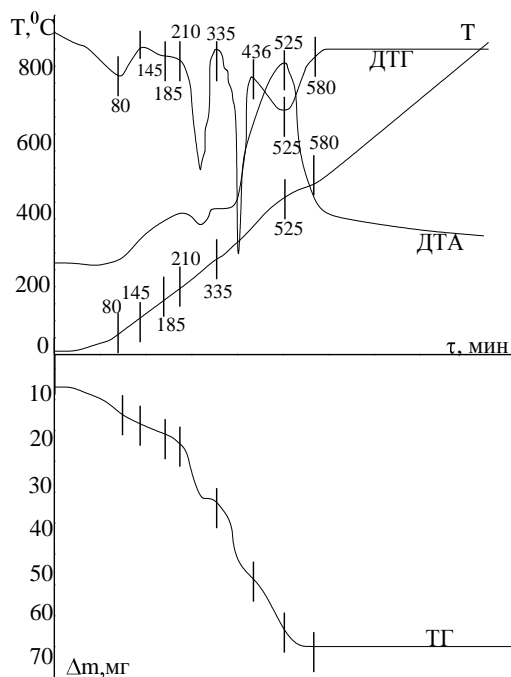


Рис. 1 Дериватограмма 2,4,6-триметилпиридиний декавольфрамата  $(C_8H_{11}NH)_4W_{10}O_{32} \cdot 3C_3H_7ON$

Термоаналитическое исследование соли с декавольфрамат-анионом и 2,4,6-триметилпиридиний катионом показали, что деградация кристаллосольвата протекает ступенчато, о чем свидетельствует количество минимумов (эндо-эффектов) на кривых ДТА и ДТГ (рис. 1). На кривой ТГ имеются площадки, которым отвечает потеря массы образца, что фиксируется эндо-эффектами кривой ДТГ. До температуры 350°C идет удаление адсорбированной и кристаллизационной частей сольватной оболочки (т.е. диметилформамида). При температуре >300°C идет процесс удаления органического катиона из образцов, что фиксируется глубоким эндо-эффектом на кривых ДТА и сопровождается убылью массы на кривой ТГ. В интервале температур 90–220°C происходит потеря 5% массы вещества,

что соответствует 2 моль ДМФА, а весь ДМФА удаляется до  $T=350^\circ C$  (еще 2,4%, что соответствует 1 моль ДМФ). Следовательно сольватная оболочка состоит из 3 моль ДМФА на 1 моль соли, формула соединения –  $(C_8H_{11}NH)_4W_{10}O_{32} \cdot 3C_3H_7ON$ .

Во всех ИК-спектрах (рис. 2, 3) наблюдаются интенсивные полосы поглощения: 960, 890, 800, 580, 435, 400 и 330  $cm^{-1}$ , обусловленные колебаниями разного типа групп  $W=O_a$ ,  $W-O_b-W$ ,  $W-O_c-W$ . Колебанию концевой связи  $W=O$  соответствуют полосы 959-976  $cm^{-1}$ , а полосы поглощения в области 400-890  $cm^{-1}$  обусловлены колебаниями мостиковых групп  $W-O-W$ .

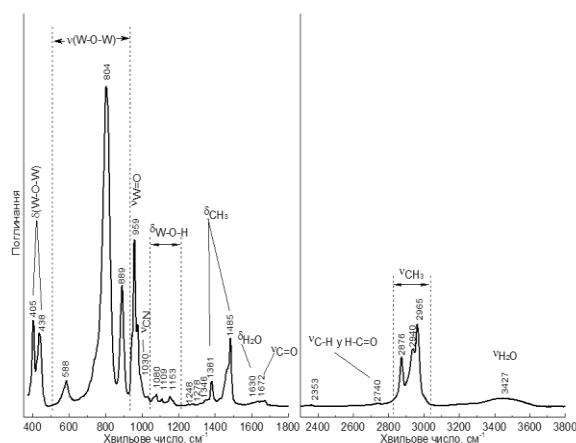


Рисунок 2 ИК-спектр тетраэтиламмоний декавольфрамата  $[(C_4H_9)_4N]H_3W_{10}O_{32} \cdot 15C_3H_7ON$ .

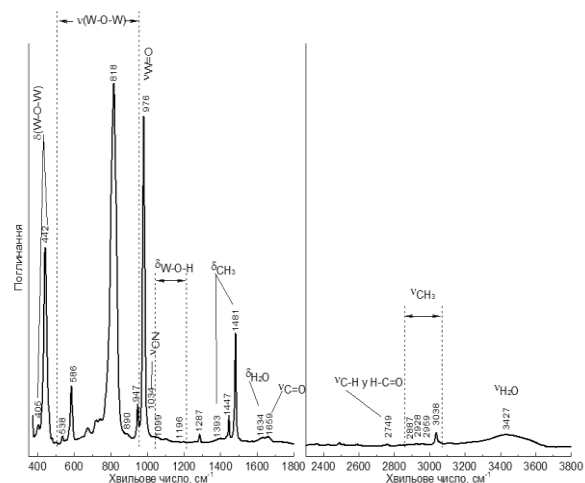


Рисунок 3 ИК-спектр тетраметиламмоний декавольфрамата  $[(CH_3)_4N]H_3W_{10}O_{32} \cdot 4C_3H_7ON$

ИК-спектры полученных соединений подобны спектрам известных декавольфраматов [1, 5, 12], что позволяет считать полосы в области вольфрам-кислородных колебаний характеристическими и использовать их для идентификации аниона в составе декавольфраматов (табл. 2).

Таблица 2

Образцы	$\nu, \text{cm}^{-1}$				
	W = O	W - O - W			
полученные в данном исследовании					
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 4\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	976	890	810	586	441
$(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NH})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	950	890	800	580	430
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 15\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$	959	889	802	584	436
литературные данные					
$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ [1]	-	870	780	590	420
$(\text{YOH})_2\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [5]	930	890	820	580	430
$\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ [12]	959	891	800	582	435

### ВЫВОДЫ

Таким образом, из водно-диметилформамидных растворов вольфрамата натрия (40 об.%) при кислотности 1,60 при введении органических катионов получены декавольфраматы тетраметиламмония, тетрабутиламмония и 2,4,6-триметилпиридиния. На основе данных химического, ИК-спектроскопического и дифференциально-термического анализов идентифицированы синтезированные соединения, предложены их формулы:  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 15\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NH})_4\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{H}_3\text{W}_{10}\text{O}_{32} \cdot 4\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поуп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. /Под ред. Э.Н. Юрченко. – Новосибирск. –Наука. – 1990. – С. 168.
2. Glemser O. Untersuchungen über parawolframate / O. Glemser, W. Höltje // Z. Naturforsch. –1965. – V. 20b, № 3. –P. 398-406.
3. Corsini A. Studies of tungstate solutions in acid medium / A. Corsini, K.S. Subramanian // J. Inorg. Nucl. Chem. –1978. –Vol. 40. –P. 1777-1779.
3. Baker L.C.W., Glick D.C. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation // Chem. Rev. – 1998. – V.98. № 1. – С. 3-49.
4. F. Chauveau, M. Boyer and B. LeMeur, C.R. Acad. Sci., 268 (1969) 479.
5. Das polywolframation Y, ein dekawolframation / E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller [et al.] // Z. Naturforsch. –1971. –Vol. 26b, № 4. –P. 365-366.
6. S.C. Termes and M.T. Pope, Inorg. Chem., 17 (1978) 500.
7. Duncan D.C. Early-time dynamics and reactivity of polyoxometalate excited states. Identification of a short-lived LMCT excited state and a reactive long-lived charge-transfer intermediate following picosecond flash excitation of  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  in acetonitrile / D.C. Duncan, T.L. Netzel, C.L. Hill // Inorg. Chem. –1995. –Vol. 34, № 18. –P. 4640-4646.
8. Texier I. Reactivity of the charge transfer excited state of sodium decatungstate at the nanosecond time scale /I. Texier, J.A. Delaire, C. Giannotti // Phys. Chem. Chem. Phys. –2000. –Vol. 2. –P. 1205-1212.
9. Maldotti A. Selective photooxidation of diols with silica bound  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$  /A. Maldotti, A. Molinari, F. Bigi // Journ. Cat. –2008. –Vol. 253. –P. 312–317.
10. Bonchio M. Hybrid photocatalytic membranes embedding decatungstate for heterogeneous photooxygenation / Bonchio M, Carraro M. // Topics in Catalysis. -2006. –V. 40. -№ 1. –С. 133-140.
11. Polyoxometalate sensitization in mechanistic studies of photochemical reactions: The decatungstate anion as a reference sensitizer for photoinduced free radical oxygenations of organic compounds / Tanielian C., Schweitzer C., Seghrouchni R. [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. – 2003.- V. 2.- С. 297-305.
12. Microporous Decatungstates: Synthesis and Photochemical Behavior / Guo Y., Hu C., Wang X. [et al.] // Chem. Mater. – 2001.-V. 13.- № 11.-С. 4058-4064.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений // Л. –Химия. – 1965. –С. 597-602.
14. Пойманова Е.Ю., Розанцев Г.М., Белоусова Е.Е. Определение условий образования декавольфрамат-анионов в водно-диметилформамидной среде. // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки, 2012. - № 1. С. 152-156.