

УДК 546(786+654):546.05:543.427.34

О. Ю. Марійчак, А. О. Захарчук, Г. М. Розанцев, С. В. РадіоДонецький національний університет імені Василя Стуса,
НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» НДЧ,
вул. 600-річчя, 21–215А, Вінниця, 21027, Україна**СИНТЕЗ ЛАНТАН(III)-ВМІСНИХ ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУК
ІЗ АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА–УІКЛІ З ВОДНО–
ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ**

Встановлено умови утворення La(III)-вмісних поліоксовольфраматів у підкислених до кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ / органічний розчинник (ацетон, ацетонітрил, етанол; співвідношення вода: органічний розчинник = 50:50 об.%). Встановлено, що під час висолювання додаванням органічного розчинника відбувається кристалізація середніх солей $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 32-35$). Методом ІЧ-спектроскопії показано належність аніону $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ у складі виділених солей до структури Пікока–Уіклі та відсутність сольватних молекул у складі кристалічного продукту. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність синтезованих солей (за рівномірним контрастом поверхонь зразків під час сканування в режимі зворотнорозсіяних електронів та за результатами рентгеноспектрального мікроаналізу), визначено розміри зерен (від 140–300 нм для солі, виділеної з системи вода: ацетон, до 300–450 нм для солі, виділеної з системи вода: етанол). Проведене дослідження дозволило розширити перелік органічних розчинників, які можуть бути використані для синтезу середніх солей із гетерополіаніоном зі структурою Пікока–Уіклі з водно-органічних розчинів. Використання ацетонітрилу та етанолу для виділення $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ може бути застосоване для синтезу солей із іншими гетероатомами-лантаноїдами.

Ключові слова: поліоксометалат, гетерополіаніон, лантан, вольфрамат, ІЧ-спектроскопія, мікроморфологія поверхні, синтез, водно-органічний розчин.

ВСТУП

У наш час La(III)-вмісні поліоксометалати привертають увагу дослідників насамперед з огляду на прояв каталітичних [1–4] і люмінесцентних властивостей [5–6]. Наприклад: сіль із лакуарним аніоном зі структурою Кеггіна, $\text{DA}_{11}[\text{La}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ (DA – катіон децилтриметиламонію) є високоефективним і селективним каталізатором окислення різних субстратів, включаючи алкени, алкеноли, сульфіді, силан і спирт лише з одним еквівалентом H_2O_2 у якості окислювача за 25 °С, а сам каталізатор можна легко відновлювати та повторно використовувати без зниження каталітичної активності, яка становитиме понад 95% [2]; координаційний полімер $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ag}_6\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6\text{L}_4(\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2)]$ на основі метавольфрамат-аніону $([\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-})$ та 2-піразинкарбонової кислоти (L) демонструє фотолюмінесцентні властивості завдяки перенесенню заряду з ліганда на La^{3+} [6]. Крім цього, La(III)-вмісні поліоксометалати є новим типом протон-провідного матеріалу й мають перспективи використання у електрохімічних пристроях, наприклад, $\text{La}_{0.67}(\text{H}_2\text{O})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6\{[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [7] та $\text{La}-\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}-\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ [8] демонструють високу протонну провідність.

Такі практично корисні властивості підвищують зацікавленість до способів отримання як ізополі- (наприклад, сіль $\text{Na}_2\text{La}_2[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 44\text{H}_2\text{O}$ з димеризованим лакунарним метавольфрамат-аніоном зі структурою Кеггіна [9], сіль $\text{K}_6\text{Na}_4[\text{H}_{32}\{\text{La}_4(\text{WO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}[\text{W}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2\text{L}_4\}_3]\cdot (\sim 105\text{H}_2\text{O})$ із дипероксо гептавольфрамат-аніоном [10]), так і гетерополівольфраматів (наприклад, сіль із трилакунарним похідним аніону зі структурою Кеггіна $\text{Na}_{12}\text{H}_3[\{\text{La}_3\text{O}_3(\text{OH})_2\}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [11], сіль із аніоном зі структурою Пікока–Уклі $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_7[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [12]), дослідження їхньої кристалічної будови та мікроморфології. Варто також зазначити, що публікації, спрямовані на дослідження умов синтезу та характеризацію властивостей саме La(III)-вмісних поліоксвольфраматів, порівняно з іншими лантанойдами, наразі залишаються менш чисельними.

У представленій роботі встановлено умови синтезу солей із гетерополідекавольфрамолантанідат(III)-аніоном зі структурою Пікока–Уклі з водно-органічних розчинів. Вперше для виділення таких солей використано ацетонітрil та етанол, що розширює базу органічних розчинників, за допомогою яких можуть бути синтезовані монокристалні зразки середніх солей $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Виділені сполуки досліджено методами ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідні речовини. Розчин Na_2WO_4 готували розчиненням $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) у дистильованій воді. Розчин HNO_3 готували з концентрованої HNO_3 (х. ч., $w = 63\%$). Точну концентрацію Na_2WO_4 визначали гравіметрично (гравіметрична форма WO_3 , $\delta = 0.5\%$), а HNO_3 – титруванням точних наважок перекристалізованого натрію тетраборату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (індикатор метиловий червоний, $\delta = 0.5\%$) за методиками, використаними в попередніх роботах [13–15]. Розчин $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ готували розчиненням $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) у дистильованій воді. Концентрацію La(III) визначали прямим комплексонометричним титруванням розчином трилону Б в ацетатному буферному розчині з рН 5.5 (74.8 г $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), 1 фіксанал CH_3COOH) (індикатор ксиленоловий оранжевий).

ІЧ-спектроскопічний аналіз. Інфрачервоні (ІЧ) спектри повітряно-сухих зразків синтезованих солей записано на ІЧ спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin–Elmer) (діапазон хвильових чисел 400–4000 cm^{-1} , масова частка зразка в матриці з кристалічного KBr (ос.ч) становила 0.5%).

Атомно–абсорбційна спектроскопія. Визначення вмісту Na(I) в солях ($\delta = 2\%$) проведено на атомно–абсорбційному спектрометрі «Сатурн-3» в полум'ї ацетилен–повітря, використовуючи в якості джерела резонансного випромінювання високочастотну безелектродну лампу ВСБ-2 ($\lambda = 589.6$ нм, сила струму $I = 70$ мА).

Мікроскопічний аналіз. Мікроскопічні дослідження проведено методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія). Сканування поверхні порошків $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ здійснено для перетертих повітряно–сухих зразків, нанесених на графітовий скотч у режимі зворотно-розсіяних електронів (BEC) під час елементного аналізу, та в режимі вторинних електронів (SEI) під час дослідження мікроморфології поверхні одержаних солей. Матеріал катода – лантану гексаборид, LaB_6 ; розмір зони збудження під час точ-

кового елементного аналізу становив $d = 5$ мкм в діаметрі та до 5 мкм у глибину; під час сканування в режимі ВЕС використано прискорювальну напругу 20 кВ; під час сканування в режимі SEI прискорювальна напруга складала 10 кВ. Елементний аналіз виконано на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

Методика синтезу. Для синтезу $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ було використано 0.05 М розчину Na_2WO_4 , підкислені до кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$, до яких за ретельного перемішування по краплях додавали стехіометричну кількість розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ відповідно до загальної схеми:



Такий підхід вже був раніше успішно використаний для синтезу ізоструктурних солей із гетерополіаніоном зі структурою Пікока–Уіклі та іншими Ln(III)-гетероатомами, $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ce, Gd, Ho, Er, Tm, Yb) [13–17].

Після зливання компонентів у стехіометричному співвідношенні La: W = 1:10 до розчинів системи додавали органічні розчинники (до 50 об.%): ацетон (ч. д. а.) (система 1), ацетонітрил (ч. д. а.) (система 2), етанол (ч. д. а., 96%) (система 3). Додавання органічного розчинника приводило до опалесценції системи й до утворення кристалічного осаду білого кольору, який з'являвся приблизно за добу. Протягом перших 4 годин після додавання органічного розчинника системи 1–3 перемішували на магнітній мішалці, після чого залишали за 279 К на 3 доби. Далі отримані осади білого кольору відокремлювали від маточного розчину фільтруванням через фільтр «синя стрічка», промивали холодними сумішами дистильована вода: ацетон (50:50 об.%, система 1), дистильована вода: ацетонітрил (50:50 об.%, система 2), дистильована вода: етанол (50:50 об.%, система 3), висушували на повітрі до постійної маси й досліджували методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та SEM.

Методика аналізу. Хімічний аналіз виділених солей проводили за наступною методикою. Вміст води ($\delta = 0.5\%$) у зразках синтезованих солей визначали за втраченою масою після прожарювання точних наважок за 773 К. Аналіз на вміст W(VI), Na^+ та La^{3+} у синтезованих солях проводили з однієї наважки повітряно-сухого зразка в декількох паралельних пробах. Наважки солей (~0.2000 г) обробляли сумішню концентрованих кислот HCl (15 мл) і HNO_3 (5 мл) та упарювали на водяній бані до вологого залишку, потім додавали ще 10 мл HNO_3 та знову випарювали майже досуха. Після цього приливали по 70 мл дистильованої води та витримували протягом 2 годин на водяній бані, що приводило до утворення осаду $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тоді як катіони La(III) та Na(I) залишалися в розчині. Осад відокремлювали фільтруванням через подвійний незолений фільтр «синя стрічка», промивали теплим 3%-ом розчином HNO_3 , прожарювали за 1073 К до гравіметричної форми WO_3 .

В отриманому фільтраті визначали вміст катіонів La(III) та Na(I) прямим комплексонометричним титруванням і методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Визначення вмісту La(III) проводили комплексонометричним титруванням. Для цього фільтрат упарювали майже досуха, додавали дистильовану воду до кінцевого об'єму 100 мл й відбирали аліквоту (1.00 мл). Розчин випарювали до 20 мл

й додавали 30 мл ацетатного буферного розчину (рН 5.5), після чого проводили титрування окремих аліквот розчином трилона Б. Точку еквівалентності фіксували візуально за зміною забарвлення індикатора ксиленолового оранжевого з рожевого на жовте ($\delta = 0.5\%$). У розчині, який залишався після відокремлення $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ визначали вміст Na^+ ($\delta = 1\%$) методом атомно-абсорбційної спектроскопії після попередньої побудови градууювального графіка за стандартним розчином NaCl .

Знайдені за результатами хімічного аналізу масові проценти дозволили встановити брутто-формули отриманих солей. Результати хімічного аналізу солей, виділених із водно-органічних розчинів $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ /розчинник подано в табл. 1.

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу солей,
отриманих за $Z = 0.80$ із водно-органічних розчинів систем 1–3

Table 1

The results of chemical analysis of salts isolated
at $Z = 0.80$ from aqueous-organic solutions for systems 1–3

Результати хімічного аналізу	w, мас. %			
	Na_2O	La_2O_3	WO_3	H_2O
Знайдено для осаду, виділеного з системи 1 (вода: ацетон, 50:50 об.%) за $Z = 0.80$	8.0	4.7	68.2	18.5
Розраховано для $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$	8.2	4.8	68.4	18.6
Знайдено для осаду, виділеного з системи 2 (вода: ацетонітрил, 50:50 об.%) за $Z = 0.80$	8.2	4.8	69.0	17.6
Розраховано для $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$	8.3	4.9	69.1	17.7
Знайдено для осаду, виділеного з системи 3 (вода: етанол, 50:50 об.%) за $Z = 0.80$	8.2	5.0	69.8	17.4
Розраховано для $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	8.4	4.9	69.5	17.3

РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Умови синтезу. На даний час відомо три способи синтезу солей із гетерополідекавольфраомолантанідат(III)-аніоном, $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$). Перший спосіб, запропонований у 1971 р. [18], полягає у підкисленні розчину Na_2WO_4 ацетатною кислотою до рН 6.5–7.5 та додаванні розчинів нітратів або хлоридів лантанодів за 90°C та ретельного перемішування. Одержання кристалічного осаду відбувається під час повільної кристалізації за кімнатної температури або за охолодження розчину до 5°C . Солі, які отримують за допомогою такого способу, часто не є середніми, а найчастіше містять два протони в катіонній підґратці: $\text{M}_7\text{H}_2[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na, K, Cs, CH}_6\text{N}_3$) [1, 18]. Проте, у [19] було показано, що використання цього способу приводить до отримання суміші трьох солей – двох гетерополівольфрама-тів (з аніоном зі структурою Пікока–Уіклі та з асиметричним гетерополіаніоном із лакунарними похідними від аніонів зі структурою Ліндквіста та Кеггіна) та натрію паравольфраму Б $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, а не до одержання однофазного продукту.

Другий спосіб, запропонований у 2006 р. [20], полягає у підкисленні розчину до необхідної кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80\text{--}1.30$ та стабілізації рН шляхом введення ацетатного буферного розчину зі значенням рН, яке відповідає кислотності Z отримання гетерополіаніону з заданою кількістю протонів, та додаванні надлишку розчину талію нітрату. Використання даного способу [20–21] дозволило цілеспрямовано виділяти тільки аморфні талієві солі з Ho(III)- і Nd(III)-гетероатомами, як середні, так і з заданим числом протонів: $\text{Ti}_{9-n}\text{H}_n[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2\text{--}4$, $m = 7\text{--}9$) [20] та $\text{Ti}_{9-n}\text{H}_n[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\text{--}3$, $m = 7\text{--}11$) [21]. Третій спосіб, запропонований у [13–17], передбачає використання стехіометричних кількостей реагентів ($\nu(\text{Ln}^{3+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 10 : 8$). При цьому введення H^+ досягається додаванням сильної нітратної кислоти, що виключає утворення буферного розчину і дозволяє розглядати введений з кислотою іон H^+ як реагент, який повністю витрачається у реакції самозбирання аніону $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Завдяки використанню даної методики у [13–17] було цілеспрямовано виділено ізоструктурні середні солі $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) [13–17] з середовища вода: ацетон (50:50 об.%).

У даній роботі з середовища вода: ацетон (50/50 об.%, система 1) так само було виділено $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Також було встановлено, що заміна ацетона на інший органічний розчинник, такий як ацетонітрил (система 2) або етанол (система 3), приводить до виділення кристалічних осадів білого кольору $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (див. табл. 1).

Характер коливань каркасу Вольфрам–Оксиген в ІЧ-спектрах повітряно-сухих зразків солей свідчить про наявність у їхньому складі гетерополіаніону 10-го ряду зі структурою Пікока–Уїклі, $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (рис. 1). При цьому коливання, які б свідчили про наявність кристалосольватних молекул органічного розчинника, в ІЧ-спектрах відсутні, що підтверджує саме кристалогідратний склад виділених солей.

Такий набір коливань в ІЧ-спектрах виділених солей є характерним для сайт-групи гетерополіаніона $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}\text{--}\text{Lu}$) і є ідентичним до ІЧ-спектрів солей, будова яких була досліджена методом рентгеноструктурного аналізу [16–17].

Мікроморфологія поверхні

Мікроскопічний аналіз, виконаний у режимі SEI, показав, що поверхні зерен $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мають нечіткі розмиті границі. Розміри зерен зразків знаходяться у межах 140–300 нм (для солі, виділеної з системи 1), 200–400 нм (для солі, виділеної з системи 2) та 300–450 нм (для солі, виділеної з системи 3) (рис. 2).

Рівномірний контраст поверхонь зразків у режимі ВЕС свідчить про однофазність одержаних сполук (рис. 3).

На мікрофотографіях порошоків $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 35, 33, 32$) у характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл La, Na, W, O без сегрегацій і ліквідацій, що підтверджує однофазність продуктів синтезу (рис. 4–6).

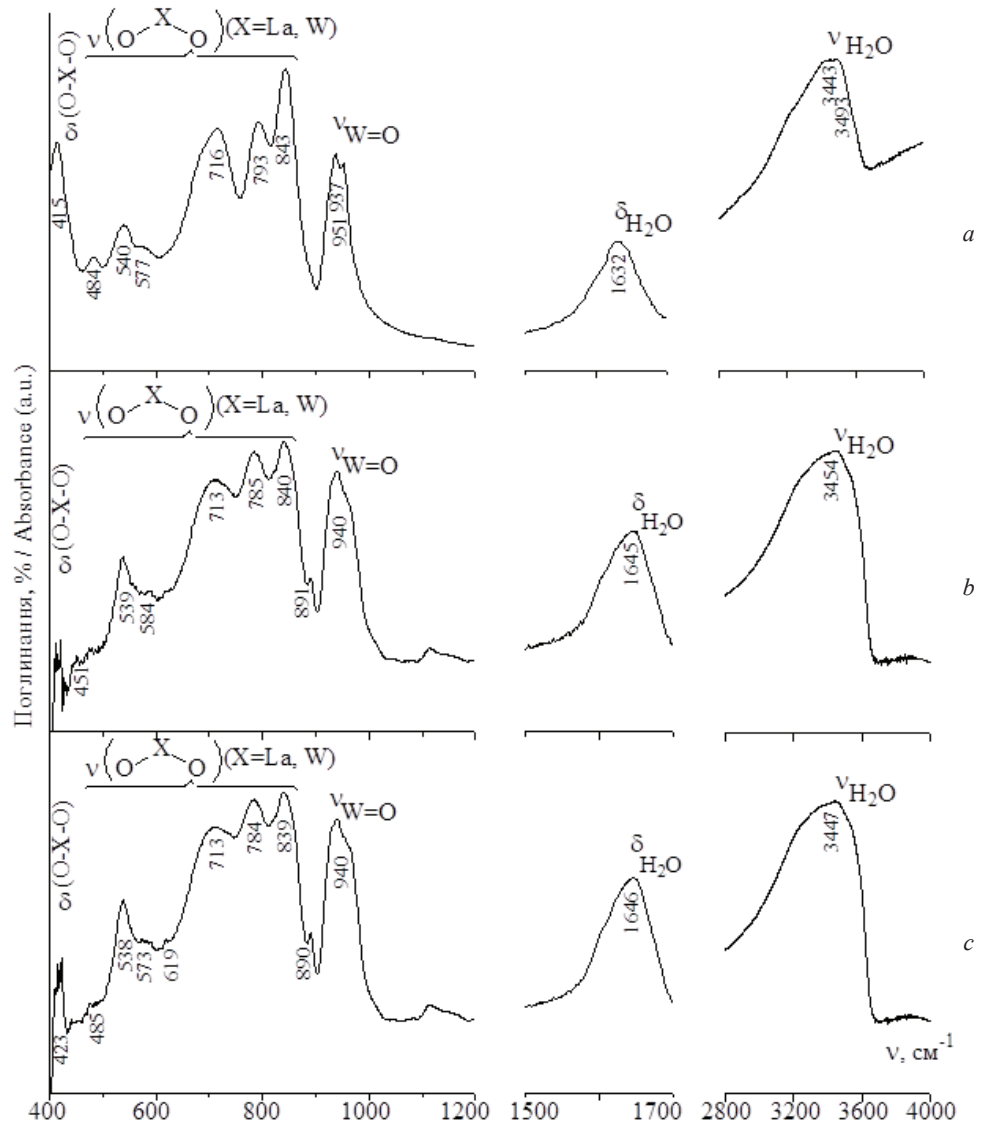


Рис. 1. ІЧ-спектри солей $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$: *a* – віділено з системи 1, $n = 35$; *b* – віділено з системи 2, $n = 33$; *c* – віділено з системи 3, $n = 32$

Fig. 1. FT-IR spectra for $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$: *a* isolated from system 1, $n = 35$; *b* – isolated from system 2, $n = 33$; *c* – isolated from system 3, $n = 32$

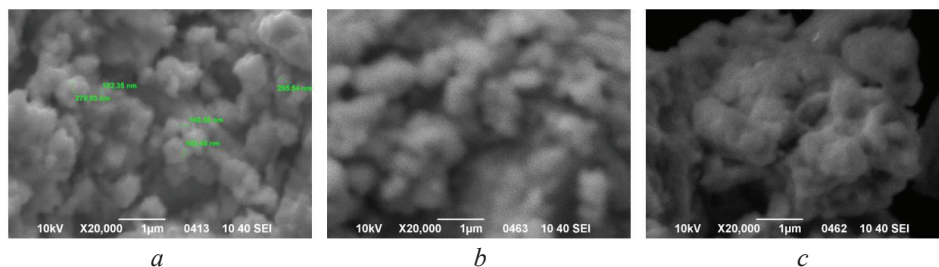


Рис. 2. SEM-зображення поверхні порошків $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у режимі SEI ($\times 20\,000$ разів):
a – сіль, виділена з системи 1, $n = 35$; *b* – сіль, виділена з системи 2, $n = 33$; *c* – сіль,
 виділено з системи 3, $n = 32$.

Fig. 2. SEM image for $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ powder surfaces in SEI mode ($\times 20,000$):
a – isolated from system 1, $n = 35$; *b* – isolated from system 2, $n = 33$;
c – isolated from system 3, $n = 32$.

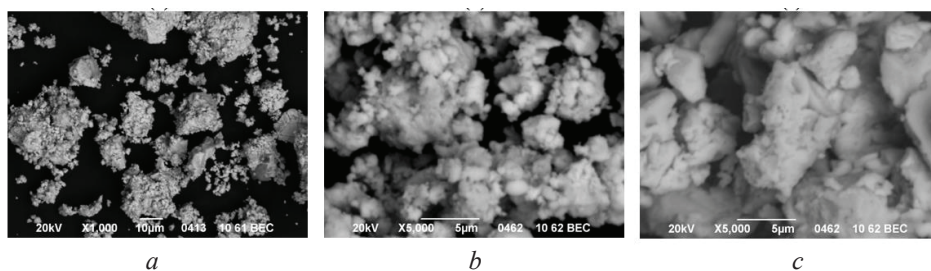


Рис. 3. SEM-зображення поверхні порошків $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у режимі BEC
 ($\times 1\,000$ та $\times 5\,000$ разів): *a* – сіль, виділена з системи 1, $n = 35$; *b* сіль, виділена з системи 2,
 $n = 33$; *c* – сіль, виділено з системи 3, $n = 32$

Fig. 3. SEM image for $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ powder surfaces in BEC mode
 ($\times 1,000$ and $\times 5,000$): *a* – isolated from system 1, $n = 35$; *b* – isolated from system 2,
 $n = 33$; *c* – isolated from system 3, $n = 32$

Незначні відхилення від однорідності зображення поверхні, які спостерігаються на сумарних картах (наведено ліворуч на рис. 4–6), обумовлені екрануванням від рельєфу поверхні досліджуваних зразків.

Рентгеноспектральний мікроаналіз, проведений у різних областях поверхні порошків із різною площею, підтвердив результати хімічного аналізу (див. табл. 1) та склав для усіх зразків $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мольне відношення елементів La: Na: W = 1:9:10.

Отже, проведене дослідження дозволило розширити перелік органічних розчинників, які можуть бути використані для синтезу середніх солей із гетерополіаніоном зі структурою Пікока–Уіклі з водно-органічних розчинів. Використання

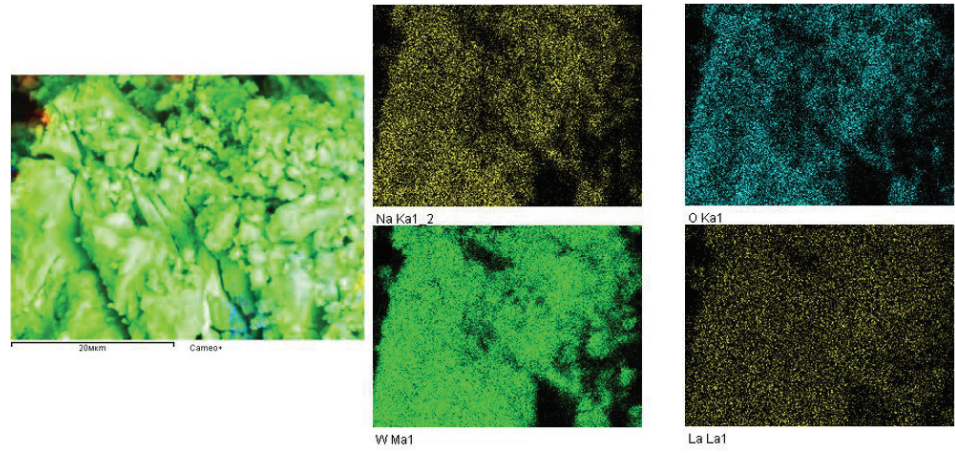


Рис. 4. Зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$ в характерному рентгенівському випромінюванні

Fig. 4. Image of the $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation

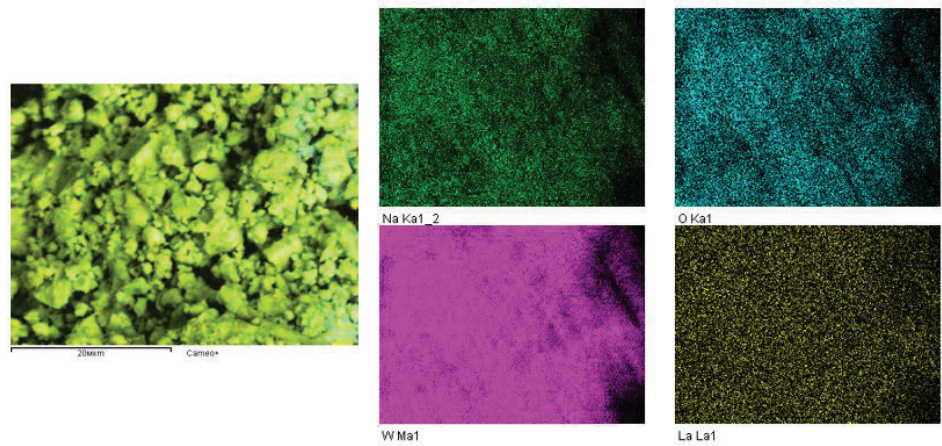


Рис. 5. Зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ в характерному рентгенівському випромінюванні

Fig. 5. Image of the $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation

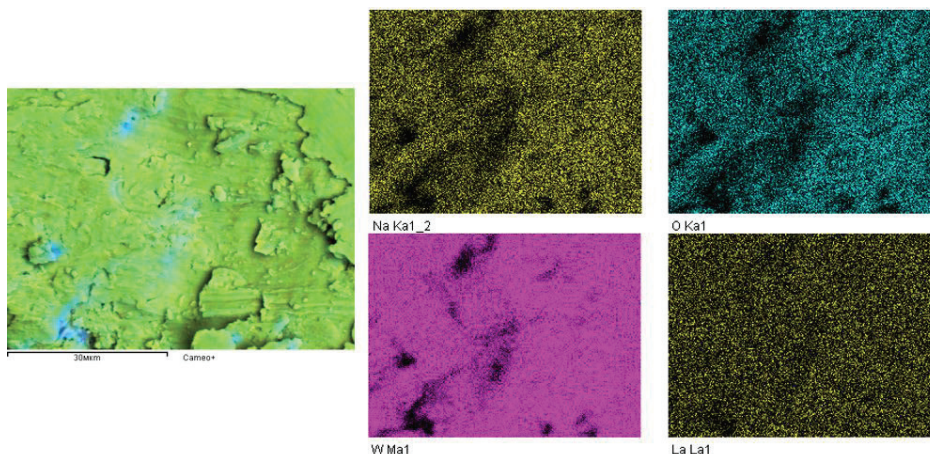


Рис. 6. Зображення поверхні порошку $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ в характеристичному рентгенівському випромінюванні

Fig. 6. Image of the $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ powder surface in the characteristic X-ray radiation

ацетонітрилу та етанолу для виділення $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ може бути застосоване для синтезу солей із іншими гетероатомами-лантананоїдами.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови утворення La(III)-вмісних поліоксовольфраматів у підкислених до кислотності $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ розчинах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ /органічний розчинник (співвідношення вода: органічний розчинник (ацетон, ацетонітрил, етанол) = 50:50 об.%). Встановлено, що під час висолювання додаванням органічного розчинника відбувається кристалізація середніх солей $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 32-35$).

2. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що аніон $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ у складі виділених солей належить до структури Пікока-Уіклі. В ІЧ-спектрах сполук відсутні валентні та деформаційні коливання, які б могли свідчити про наявність сольватних молекул органічних сполук у складі кристалічного продукту.

3. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність синтезованих солей і визначено розміри зерен синтезованих зразків (від 140–300 нм для солі, виділеної з системи вода: ацетон, до 300–450 нм для солі, виділеної з системи вода: етанол).

ПОДЯКА

Робота виконана у відповідності до програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України (проект 0122U000762).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Chen Y., Zhao Sh., Song Y.-F.* An efficient heterogeneous catalyst based on highly dispersed $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles on mesoporous silica for deep desulfurization // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2013. – Vol. 466. – P. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.030>
2. *Zhao S., Jia Y., Song Y.-F.* Highly efficient and selective oxidation of various substrates under mild conditions using a lanthanum-containing polyoxometalate as catalyst // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2013. – Vol. 453. – P. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.014>
3. *Lotfian N., Heravi M. M., Mirzaei M., Daraie M.* Investigation of the uncommon basic properties of $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (Ln = La, Ce, Nd, Gd, Tb) by changing central lanthanoids in the syntheses of pyrazolopyranopyrimidines // *J. Mol. Struct.* – 2020. – Vol. 1199. – Art. No. 126953. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126953>
4. *Lu Y., Yue Ch., Liu B., Zhang M., Li Y., Yang W., Lin Y., Pan Y., Sun D., Liu Y.* The encapsulation of POM clusters into MIL-101(Cr) at molecular level: $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}@\text{MIL-101}(\text{Cr})$, an efficient catalyst for oxidative desulfurization // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2021. – Vol. 311. – Art. No. 110694. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110694>
5. *Shi X., Wang Z., Takei T., Wang X., Zhu Q., Li X., Kim B.-N., Sun X., Li J.-G.* Selective Crystallization of Four Tungstates ($\text{La}_3\text{W}_3\text{O}_{12}$, $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{La}_4\text{W}_8\text{O}_{45}$, and $\text{La}_6\text{W}_6\text{O}_{15}$) via Hydrothermal Reaction and Comparative Study of Eu^{3+} Luminescence // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57, N11. – P. 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00807>
6. *Lv Y., Chen Y.-G., Li X.-M.* A Ag–La coordination polymer with metatungstate and 2-pyrazinecarboxylic acid. Synthesis, structure and luminescence // *Inorg. Chem. Comm.* – 2014. – Vol. 45. – P. 33–35. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.03.044>
7. *Khan S. U., Liu B.-L., Akhtar M., Du J., Peng J., Zhao X., Xi W. G., Zang H.-Y., Li Y.-G.* Proton conductive watery channels constructed by in situ generated 3D lanthanide connected monolacunary polyoxometalate // *Inorg. Chem. Comm.* – 2018. – Vol. 97. – P. 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.036>
8. *Yan T.-T., Xuan Zh.-X., Wang Sh., Zhang X., Luo F.* Facile one-pot construction of Polyoxometalate-based lanthanide-amino acid coordination polymers for proton conduction // *Inorg. Chem. Comm.* – 2019. – Vol. 105. – P. 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.003>
9. *Ismail A. H., Dickman M. H., Kortz U.* 22-Isopolytungstate Fragment $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{4-}$ Coordinated to Lanthanide Ions // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48, N4. – P. 1559–1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
10. *Song L., Zhang D., Ma P., Liang Zh., Wang J., Niu J.* Lanthanide-containing peroxoisopolytungstate with tetrahedral WO_4^{2-} template core, $[\text{Ln}_4(\text{WO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}\{\text{W}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2\}_4]^{14-}$ // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – Vol. 15, N23. – P. 4597–4600. <https://doi.org/10.1039/C3CE40343B>
11. *Tomsa A.-R., Muresan L., Koutsodimou A., Falaras P., Rusu M.* Synthesis and characterisation of two new lanthanide sandwich-type heteropolyoxometalates // *Polyhedron.* – 2003. – Vol. 22, N21. – P. 2901–2909. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00456-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00456-X)
12. *Almeida Paz F. A., Balula M. S. S., Cavaleiro A. M. V., Klinowski J., Nogueira H. I. S.* A lanthanum(III) complex with a lacunary polyoxotungstate: $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_2[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr. E.* – 2005. – Vol. E61. – P. i28–i31. <https://doi.org/10.1107/S1600536805003557>
13. *Mariichak O. Yu., Ivantsova E. S., Rozantsev G. M., Radio S. V.* Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology // *Питання хімії та хімічної технології.* – 2015. – № 3. – С. 38–44.
14. *Марійчак А. Ю., Розанцев Г. М., Радіо С. В.* Синтез, ИК-спектроскопический анализ и микроморфология поверхности Ce(III) и Ce(IV)-содержащих гетерополивольфраматов с анионом со структурой Пикока-Уикли // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2017. – Т. 22, № 3 (63). – С. 42–52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388)
15. *Марійчак О. Ю., Олексій Ю. А., Розанцев Г. М., Радіо С. В.* Синтез, ІЧ-спектроскопічний аналіз і микроморфологія поверхні Ho(III)-вмісних поліоксовольфраматів // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2020. – Т. 25, № 3 (75). – С. 63–75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211723](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211723)
16. *Mariichak O. Yu., Ignatyeva V. V., Baumer V. N., Rozantsev G. M., Radio S. V.* Heteropoly decatungstolanthanidates(III) with Peacock-Weakley type anion: Synthesis and crystal structure of isostructural salts $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Gd, Er) // *J. Chem. Crystallogr.* – 2020. – Vol. 50, N3. – P. 255–266. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>
17. *Mariichak O. Y., Kaabel S., Karpichev Y. A., Rozantsev G. M., Radio S. V., Pichon C., Bolvin H., Sutter J.-P.* Crystal Structure and Magnetic Properties of Peacock-Weakley Type Polyoxometalates $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ (Ln = Tm, Yb): Rare Example of Tm(III) SMM // *Magnetochem.* – 2020. – Vol. 6, N4. – Art. No. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>

18. Peacock R. D., Weakley T. J. R. Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions // J. Chem. Soc. A. – 1971. – P. 1836–1839. <https://doi.org/10.1039/J19710001836>
19. Ortiz-Acosta D., Feller R. K., Scott B. L., Del Sesto R. E. Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate, $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$, Containing Two Distinct Isopolyanions // J. Chem. Crystallogr. – 2012. – Vol. 42, N7. – P. 651–655. <https://doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>
20. Rozantsev G. M., Ignatyeva V. V. Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, N9. – P. 1509–1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
21. Rozantsev G. M., Ignatyeva V. V. Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstoneodimates: Study and Modeling // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – Vol. 33, N9. – P. 641–647. <https://doi.org/10.1134/S1070328407090035>

Стаття надійшла до редакції: 15.11.2022

O. Yu. Mariichak, A. O. Zakharchuk, G. M. Rozantsev, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Research Laboratory «Chemistry of Polyoxometalates and Complex Oxide Systems» of the Department for Research, vul. 600-richchia, 21–601, Vinnytsia, 21027, Ukraine

SYNTHESIS OF LANTHANUM(III)-CONTAINING HETEROPOLY COMPOUNDS WITH THE PEACOCK-WEAKLEY TYPE ANION FROM AQUEOUS-ORGANIC SOLUTIONS

Conditions necessary for the formation of La(III)-containing polyoxotungstates in solutions of the system $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}/\text{Solvent}$ (Solvent = acetone, acetonitrile, ethanol; 50/50 vol.% H_2O : Solvent ratio) acidified to acidity $Z = v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ were elaborated. It was established that during salting out, the addition of an organic solvent leads to the crystallization of normal salts, $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 32-35$). Using FT-IR spectroscopy, it was shown that the anion $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ in the composition of the isolated salts belongs to the Peacock–Weakley type of structure and the absence of solvent molecules in the composition of the crystalline product was established. Using the method of scanning electron microscopy, the single-phase nature of the synthesized salts was established (according to the uniform contrast of the surface of the samples during scanning in the backscattered electron mode and according to the results of energy dispersive X-ray microanalysis), and the grain sizes were determined (from 140–300 nm for the salt isolated from the H_2O : acetone medium, to 300–450 nm for the salt isolated from the H_2O : ethanol system). Microphotographs of powders of $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ salts powders in characteristic X-ray emission do not show zones with different surface morphology, and demonstrate uniform distributions of Na, La, W, and O without segregation, which confirms the single-phase nature of the samples isolated from aqueous-organic solutions. The conducted research made it possible to expand the list of organic solvents that can be used for the synthesis of normal salts with a heteropoly anion with a Peacock–Weakley type of structure from aqueous-organic solutions. The use of acetonitrile and ethanol for $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ isolating can be extended to the synthesis of salts with other lanthanide heteroatoms.

Key words: polyoxometalate, heteropoly anion, Lanthanum, tungstate, FT-IR spectroscopy, surface micromorphology, synthesis, aqueous-organic media.

REFERENCES

- Chen Y., Zhao Sh., Song Y.-F. *An efficient heterogeneous catalyst based on highly dispersed $\text{Na}_4\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles on mesoporous silica for deep desulfurization*. Appl. Catal. A-Gen. 2013, vol. 466, pp. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.030>
- Zhao S., Jia Y., Song Y.-F. *Highly efficient and selective oxidation of various substrates under mild conditions using a lanthanum-containing polyoxometalate as catalyst*. Appl. Catal. A-Gen. 2013, vol. 453, pp. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.014>
- Lotfian N., Heravi M. M., Mirzaei M., Daraei M. *Investigation of the uncommon basic properties of $[\text{Ln}(\text{W}_3\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) by changing central lanthanoids in the syntheses of pyrazolopyranopyrimidines*. J. Mol. Struct. 2020, vol. 1199, Art. No. 126953. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126953>
- Lu Y., Yue Ch., Liu B., Zhang M., Li Y., Yang W., Lin Y., Pan Y., Sun D., Liu Y. *The encapsulation of POM clusters into MIL-101(Cr) at molecular level: $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}@\text{MIL-101(Cr)}$, an efficient catalyst for oxidative desulfurization*. Micropor. Mesopor. Mat. 2021, vol. 311, Art. No. 110694. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110694>
- Shi X., Wang Z., Takei T., Wang X., Zhu Q., Li X., Kim B.-N., Sun X., Li J.-G. *Selective Crystallization of Four Tungstates ($\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{La}_4\text{W}_8\text{O}_{45}$, and $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{13}$) via Hydrothermal Reaction and Comparative Study of Eu^{3+} Luminescence*. Inorg. Chem. 2018, vol. 57, no 11, pp. 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00807>
- Lv Y., Chen Y.-G., Li X.-M. *A Ag–La coordination polymer with metatungstate and 2-pyrazinecarboxylic acid. Synthesis, structure and luminescence*. Inorg. Chem. Comm. 2014, vol. 45, pp. 33–35. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.03.044>
- Khan S. U., Liu B.-L., Akhtar M., Du J., Peng J., Zhao X., Xi W. G., Zang H.-Y., Li Y.-G. *Proton conductive watery channels constructed by in situ generated 3D lanthanide connected monolacunary polyoxometalate*. Inorg. Chem. Comm. 2018, vol. 97, pp. 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.036>
- Yan T.-T., Xuan Zh.-X., Wang Sh., Zhang X., Luo F. *Facile one-pot construction of Polyoxometalate-based lanthanide-amino acid coordination polymers for proton conduction*. Inorg. Chem. Comm., 2019, vol. 105, pp. 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.003>
- Ismail A. H., Dickman M. H., Kortz U. *22-Isopolytungstate Fragment $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$ Coordinated to Lanthanide Ions*. Inorg. Chem., 2009, vol. 48, no 4, pp. 1559–1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
- Song L., Zhang D., Ma P., Liang Zh., Wang J., Niu J. *Lanthanide-containing peroxoisopolytungstate with tetrahedral WO_4^{2-} template core, $[\text{Ln}_4(\text{WO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}\{\text{W}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2\}_4]^{14-}$* . CrystEngComm. 2013, vol. 15, no 23, pp. 4597–4600. <https://doi.org/10.1039/C3CE40343B>
- Tomsa A.-R., Muresan L., Koutsodimou A., Falaras P., Rusu M. *Synthesis and characterisation of two new lanthanide sandwich-type heteropolyoxometalates*. Polyhedron. 2003, vol. 22, no 21, pp. 2901–2909. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00456-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00456-X)
- Almeida Paz F. A., Balula M. S. S., Cavaleiro A. M. V., Klinowski J., Nogueira H. I. S. *A lanthanum(III) complex with a lacunary polyoxotungstate: $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{La}(\text{W}_3\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$* . Acta Crystallogr. E. 2005, vol. E61, pp. i28–i31. <https://doi.org/10.1107/S1600536805003557>
- Mariichak O. Yu., Ivantsova E. S., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Thulium–Containing Heteropoly Tungstate With Peacock–Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2015, no 3, pp. 38–44.
- Mariichak O. Yu., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Synthesis, FTIR spectroscopy, and surface micromorphology of Ce(III) and Ce(IV)-containing heteropoly tungstates with Peacock–Weakley structure of anion*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 3(63), pp. 42–52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388) (in Russian)
- Mariichak O. Yu., Oleksii Yu. A., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Synthesis, FT–IR spectroscopy and surface micromorphology of Ho(III)–containing polyoxotungstates*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 3(75), pp. 63–75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211723](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211723) (in Ukrainian)
- Mariichak O. Yu., Ignatyeva V. V., Baumer V. N., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Heteropoly decatungstolanthanidates(III) with Peacock–Weakley type anion: Synthesis and crystal structure of isostructural salts $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_3\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Er}$)*. J. Chem. Crystallogr. 2020, vol. 50, no 3, pp. 255–266. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>

17. Mariichak O.Y., Kaabel S., Karpichev Y.A., Rozantsev G.M., Radio S.V., Pichon C., Bolvin H., Sutter J.-P. *Crystal Structure and Magnetic Properties of Peacock–Weakley Type Polyoxometalates $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$): Rare Example of Tm(III) SMM*. Magnetochem. 2020, vol. 6, no 4, Art. No. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>
18. Peacock R. D., Weakley T.J.R. *Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions*. J. Chem. Soc. A. 1971, pp. 1836–1839. <https://doi.org/10.1039/J19710001836>
19. Ortiz-Acosta D., Feller R. K., Scott B. L., Del Sesto R. E. *Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate, $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})_2\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$, Containing Two Distinct Isopolyanions*. J. Chem. Crystallogr. 2012, vol. 42, no 7, pp. 651–655. <https://doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>
20. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions*. Russ. J. Inorg. Chem. 2006, vol. 51, no 9, pp. 1509–1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
21. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstoneodimates: Study and Modeling*. Russ. J. Coord. Chem. 2007, vol. 33, no 9, pp. 641–647. <https://doi.org/10.1134/S1070328407090035>