

УДК 546(786+661):546.05:543.427.34

**О. Ю. Марійчак<sup>1</sup>, О. Ю. Поповська<sup>2</sup>, Г. М. Розанцев<sup>1,2</sup>, С. В. Радіо<sup>1,2,\*</sup>**<sup>1</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса, НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» науково-дослідної частини  
\* radio@donnu.edu.ua<sup>2</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса, факультет хімії, біології і біотехнологій, кафедра неорганічної, органічної та аналітичної хімії  
вул. 600-річчя, 21–215А, Вінниця, 21027, Україна

## СИНТЕЗ НАТРІЮ ГЕТЕРОПОЛІДЕКАВОЛЬФРАМО-ЄВРОПАТУ(III) ІЗ ПЛАСТИНЧАСТОЮ МІКРОМОРФОЛОГІЄЮ ПОВЕРХНІ

Встановлено умови утворення Eu(III)-вмісного гетерополіоксовольфрамату у підкисленому до кислотності  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$  розчині системи  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Встановлено, що під час висолювання додаванням органічного розчинника (пропан-2-ону) відбувається кристалізація середньої солі  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  із пластинчастою мікроморфологією поверхні. Методами ІЧ- та КР-спектроскопії встановлено набір коливань, характерний для гетерополівольфрамат-аніону зі структурою Пікока–Уїклі,  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що розмір зерен порошку  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  знаходиться у межах до 500 нм. Однофазність солі підтверджено за рівномірним контрастом поверхні зразка під час сканування в режимі зворотнорозсіяних електронів та за рівномірним розподілом Eu, Na, W, O під час сканування поверхні в характеристичному рентгенівському випромінюванні.

**Ключові слова:** поліоксометалат, гетерополіаніон, гетерополівольфрамат, Європій(III), мікроморфологія поверхні, ІЧ-спектроскопія, КР-спектроскопія, синтез.

### ВСТУП

Цікавість до вивчення Eu(III)-поліоксовольфраматів викликана в першу чергу люмінесцентними властивостями таких сполук, які обумовлені енергетичними переходами електронів внутрішнього f-підрівня, захищеного від зовнішнього впливу електронами  $5s^25p^6$  [1]. Так, у [2] було отримано нову фотолюмінесцентну шарувату нанокмпозитну плівку іонного комплексу, утвореного поліоксовольфрамоевропіат(III)-аніоном  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  і катіоном гексадецилтриметиламонію  $\text{C}_{16}\text{TA}^+$ . Сіль отримано шляхом супрамолекулярного самозбирання з  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  та  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  у підкисленому ацетатною кислотою водному розчині за методикою, запропонованою Пікоком та Уїклі [3]. У [4] отримано й досліджено  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Eu-POM) і розроблено новий спосіб виявлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  (на рівні ppm) на основі флуоресценції шляхом виготовлення стабілізованих тонких і прозорих люмінесцентних плівок, які складаються з Eu-POM та екологічно чистого хітозану (CS). Підготовлені плівки Eu-POM/CS виглядають червоними під дією ультрафіолетового випромінювання ( $\lambda = 365$  нм). Плівки Eu-POM/CS досліджено методом флуоресцентної спектроскопії й встановлено, що інтенсивність їх флуоресценції є набагато вищою за флуоресценцію твердої солі Eu-POM.

У [5] синтезовано кристалічну сіль  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  за методикою, запропонованою Пікоком й Уїклі [3], з використанням  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рН 7–7,5) та  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в розчині за 80–90 °С. Одержану сіль було використано для отримання кристалічних солей за реакцією обміну в розчині з рН 6,5 та іонами  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$  в катіонній підґратці –  $\text{Eu}_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (S1),  $\text{Sm}_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$  (S2) та  $\text{Tb}_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (S3). Виділені солі охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, елементного аналізу, термогравіметричного аналізу, що дозволило підтвердити присутність аніону  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  у їх складі та їхню ізоструктурність. Також досліджено фотофізичні властивості, такі як спектри флуоресценції та тривалість флуоресценції. Окрім характеристичної емісії  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ ) для S1 та S2, сполука S3 також виявляє характеристичну емісію  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,4}$ ), що автори зв'язують із різними механізмами передачі енергії, тобто S2 підкоряється резонансному механізму від  $\text{Sm}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$ , а S3 – механізму крос-релаксації від  $\text{Tb}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$ . Отже, робота [5] підтверджує, що кристалічна структура та склад визначають люмінесцентні механізми і, в кінцевому рахунку, впливають на люмінесцентні характеристики, що має велике значення під час розробки та створення матеріалів і пристроїв із корисними оптичними характеристиками на основі неорганічних Ln(III)-вмісних поліоксовольфраматів.

У [6] зусилля були спрямовані на розробку активних люмінесцентних датчиків та перемикачів на основі  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  та агарози. Було отримано високопрозорі гнучкі тонкі плівки, які демонструють сильне червоне випромінювання Eu(III), а люмінесценція таких тонких плівок виявляється чутливою до кислот і основних газів – люмінесценція таких тонких плівок пригнічується газом HCl і відновлюється газом  $\text{NH}_3$ . Це може не тільки привести до перспективного використання таких нанокompatитних плівок у люмінесцентних зондах, але й забезпечить простий спосіб реалізації люмінесцентного перемикача за допомогою двокомпонентної гібридної плівкової системи.

У [7] було синтезовано тонкі одношарові плівки на основі  $\text{Na}_9[(\text{Eu}_m\text{Tb}_n\text{Ce}_{1-m-n})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , які здатні до люмінесцентного випромінювання. Для отриманих плівок характерна кольорова люмінесценція в широкому діапазоні (синє, зелене, червоне та біле випромінювання), що досягається шляхом регулювання мольного співвідношення  $\text{Ce}^{3+}$ :  $\text{Tb}^{3+}$ :  $\text{Eu}^{3+}$  в аніоні  $[(\text{Eu}_m\text{Tb}_n\text{Ce}_{1-m-n})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  зі статистично розподіленими лантаноїдами в позиції гетероатома. Автори у [7] зазначають, що одержані ними тонкі плівки є плоскими, однорідними, з низькою шорсткістю поверхні та потенційно придатними для створення оптичних функціональних матеріалів на основі поліоксометалатів і використання в повнокольорових дисплеях.

У результаті проведеного аналізу наукової літератури встановлено, що Eu(III)-вмісні гетерополівольфрамати є перспективними для застосування в якості люмінесцентних матеріалів. Це може бути використано для розробки нових комбінованих матеріалів для OLED, а поєднання в одній матриці декількох іонів лантаноїдів може забезпечити широкий кольоровий діапазон екранів моніторів. Все це висуває високі вимоги до методик синтезу вихідних матриць, що робить дану роботу актуальною. Тому з метою розробки експресної методики синтезу Eu(III)-вмісної гетерополісполуки  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  було проведено дослід-

дження взаємодії у водному розчині системи  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  за  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$  та запропоновано спосіб отримання однофазного зразка  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  із пластинчастою мікроморфологією поверхні, який виконується за простою процедурою за короткий час.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

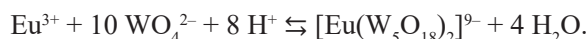
**Вихідні речовини.** Розчин  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  приготовлено розчиненням  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) у дистильованій воді. Точну концентрацію ( $C_w = 0.5230$  моль/л) встановлено гравіметрично (гравіметрична форма  $\text{WO}_3$ ,  $\delta = 0.8\%$ ). Розчин нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$  ( $C = 0.8701$  моль/л) приготовлено з концентрованої  $\text{HNO}_3$  (х.ч.). Точну концентрацію встановлено титруванням наважки натрію тетраборату ( $\delta = 0.8\%$ ). Для стандартизації використано наважки натрію тетраборату  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ч.), вміст води в якому визначено гравіметрично після ізотермічного прожарювання за 773 К. Методики стандартизації розчинів було змістовно висвітлено в [8]. Розчин європію(III) нітрату ( $C_{\text{Eu}} = 0.1325$  моль/л) приготовлено розчиненням наважки  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ос.ч.) у нітратній кислоті з наступним двократним випарюванням до мокрого залишку й розчиненням у дистильованій воді. Концентрацію  $\text{Eu}^{3+}$  визначено за описаною в [9] методикою прямим комплексометричним титруванням в ацетатному буферному розчині ( $\text{pH} = 5-6$ ; індикатор ксиленоловий оранжевий) ( $\delta < 1.0\%$ ).

**Коливальна спектроскопія.** Інфрачервоний спектр повітряно-сухого зразку солі записано на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням FTIR Spectrum BXII (Perkin–Elmer), область сканування  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . Для реєстрації ІЧ-спектру використано тонкий диск із перетертої наважки солі  $0.0030 \text{ г}$  з кристалічним KBr (ос.ч.). Фур'є-КР-спектр записано за кімнатної температури для повітряно-сухого зразка на спектрометрі Bruker FRA-106 (роздільна здатність  $2 \text{ см}^{-1}$ , кількість сканувань 152,  $I = 1.8 \text{ А}$ , область сканування  $80-3600 \text{ см}^{-1}$ ).

**Атомно-абсорбційна спектроскопія.** Вміст Натрію(I) ( $\delta = 2\%$ ) визначено на атомно-абсорбційному спектрометрі «Сатурн-3М» (аналітична лінія  $\lambda(\text{Na}) = 589.6 \text{ нм}$ , високочастотна безелектродна лампа ВСБ-2, сила струму  $I = 70 \text{ мА}$ , полум'я ацетилен-повітря).

**Мікроскопічний аналіз.** Експеримент із скануючої електронної мікроскопії (SEM) проведено на мікроскопі JSM-6490LV (JEOL). Для сканування повітряно-сухий зразок нанесено на графітовий скотч. Фазовий аналіз виконано у режимі зворотно розсіяних електронів (BEI), а дослідження мікроморфології поверхні – в режимі вторинних електронів (SEI). Рентгеноспектральний мікроаналіз виконано на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments), катод – лантану гексаборид ( $\text{LaB}_6$ ), прискорююча напруга  $10-20 \text{ кВ}$ .

**Методика синтезу та хімічного аналізу солі.** Для синтезу солі стехіометричну кількість  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  додано за інтенсивного перемішування до  $0.1 \text{ М}$  розчину  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , підкисленого до кислотності  $Z = \nu(\text{HNO}_3)/\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0.80$  ( $\nu(\text{HNO}_3)$  та  $\nu(\text{Na}_2\text{WO}_4)$  – вихідні кількості нітратної кислоти та натрію вольфрамату відповідно). Таке значення  $Z$  згідно з [10–11] відповідає утворенню в розчині гетерополідекавольфрамоевропіату(III)-аніону,  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ :



Синтез  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  проведено таким способом. До 63.64 мл дистильованої води додано 19.44 мл розчину натрію вольфрамату ( $C = 0.5144$  моль/л) та по краплях за інтенсивного перемішування додано 9.37 мл розчину  $\text{HNO}_3$  ( $C = 0.8535$  моль/л). Після цього дуже повільно по краплях додано 7.55 мл розчину  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  ( $C = 0.1325$  моль/л) за ретельного перемішування. Після отримання кінцевого розчину до нього додано 100 мл пропан-2-ону (ч.д.а.), щільно закрито та розчин із утвореним осадом залишено зберігатися протягом 3 діб за 279 К. Після цього пластинчастий осад білого кольору було відокремлено від маточного розчину шляхом фільтрування через одинарний фільтр «синя стрічка», промито холодною сумішшю дистильована вода: пропан-2-он (об. %: 50:50), висушено на повітрі до постійної маси. Після цього одержаний пластинчастий осад охарактеризовано методами хімічного аналізу, ІЧ- і КР-спектроскопії, СЕМ.

Хімічний аналіз одержаних пластинчастих кристалів білого кольору проведено за методикою, аналогічною до описаної в [8, 10–11]. Результати хімічного аналізу: розраховано (мас. %) для безбарвних пластинчастих кристалів  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Na}_2\text{O}$  8.2;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  5.2;  $\text{WO}_3$  68.1;  $\text{H}_2\text{O}$  18.5; знайдено (мас. %):  $\text{Na}_2\text{O}$  8.0;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  5.0;  $\text{WO}_3$  67.8;  $\text{H}_2\text{O}$  18.4; вихід 91%.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Синтез, ІЧ- та КР-спектроскопічний аналіз  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ .** Із водного розчину системи  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  за  $Z = 0.80$  з додаванням пропан-2-ону (50 об. %) отримано безбарвні пластинчасті кристали  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ , склад яких встановлено за результатами хімічного аналізу, а віднесення аніону до структурного типу Пікока–Уіклі зроблено за даними ІЧ- і КР-спектроскопії.

Так, характер коливань у каркасі Вольфрам–Оксиген в ІЧ- і КР-спектрах повітряно-сухого зразка виділеної солі (рис. 1–2) свідчить про наявність у її складі гетерополіаніона 10-го ряду зі структурою Пікока–Уіклі,  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .

Такий набір коливань в ІЧ-спектрі виділеної солі  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) є характерним для сайт-групи гетерополіаніона  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ) і є ідентичним до ІЧ-спектрів солей, кристалічна будова яких надійно встановлена методом рентгеноструктурного аналізу [10–11].

Ідентифікацію КР-спектра  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2) здійснено порівнянням із результатами, описаними в [12–13]. Інтенсивні піки в області 930–980  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до коливань зв'язків між атомами Вольфраму та термінальними атомами Оксигену  $\nu(\text{W}=\text{O})$ , тоді як пік за 893  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до коливань  $\nu(\text{Ln}-\text{O}-\text{W}, \text{O}-\text{Ln}-\text{O}, \text{O}-\text{W}-\text{O})$  у центральному поліедри гетерополіаніону  $\{\text{EuO}_8\}$  та зв'язаними з ним атомами Вольфраму двох лакунарних фрагментів  $\text{Ln}-\text{O}-\{\text{W}_5\text{O}_{17}\}$ . Піки з максимумами за 841  $\text{cm}^{-1}$  та 551  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до коливань  $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ . Піки, які спостерігаються за нижчих енергій – в області від 137 до 492  $\text{cm}^{-1}$ , – ідентифіковано як деформаційні коливання  $\delta(\text{W}=\text{O}/\text{O}-\text{W}-\text{O}/\text{Ln}-\text{O}-\text{W})$ .

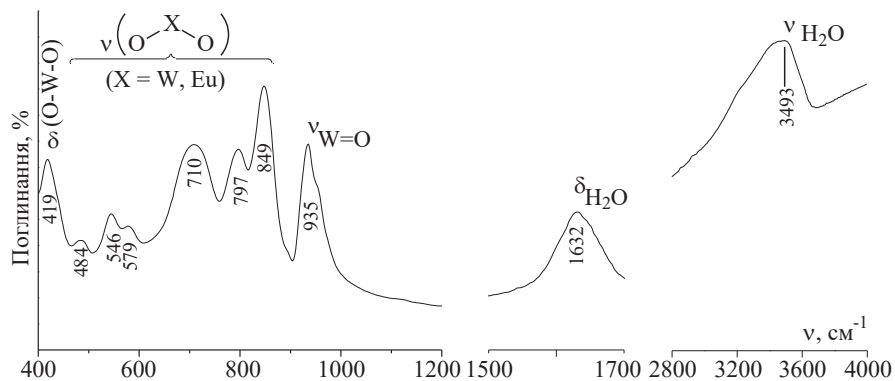


Рис. 1. ІЧ-спектр  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (у KBr)

Fig. 1. FT-IR spectrum for  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (in KBr)

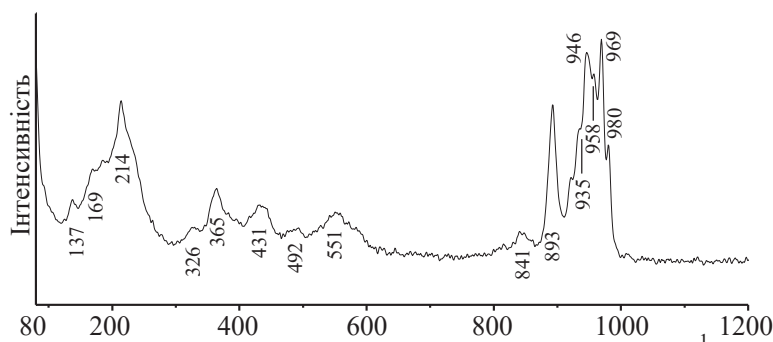


Рис. 2. КР-спектр  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2. Raman spectrum for  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$

**Мікроморфологія поверхні  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ .** Синтезовану сіль  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Результати аналізу показали, що зображення поверхні одержаної солі в режимі вторинних електронів (SEI) має нечіткі розмиті границі (рис. 3). Розмір зерен зразка після перетирання пластинчастого зразку становить до 500 нм. Рівномірний контраст поверхні в режимі зворотнорозсіяних електронів (BEC) свідчить про однофазність одержаного зразка (рис. 4).

На мікрофотографіях порошка солі в характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні, та спостерігається рівномірний розподіл Eu, Na, W та O без сегрегацій і лікваций, що додатково підтверджує однофазність продукту синтезу (рис. 5). Незначна нерівномірність

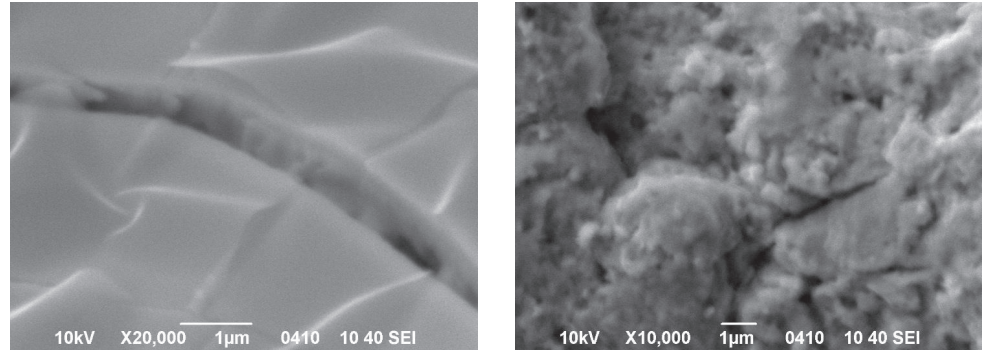


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні порошка солі  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  у режимі вторинних електронів: *ліворуч* – пластинчастий повітряно-сухий зразок ( $\times 20\,000$ ); *праворуч* – зразок після перетирання ( $\times 10\,000$ )

Fig. 3. SEM image for  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  air-dry salt in the secondary electron mode: on the left – plate air-dry sample ( $\times 20,000$ ); on the right – a sample after grinding ( $\times 10,000$ )

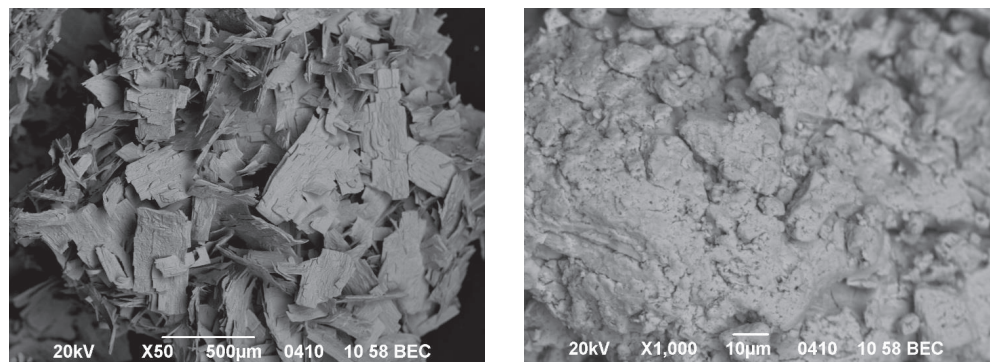


Рис. 4. СЕМ-зображення поверхні порошка солі  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  у режимі зворотно розсіяних електронів: *ліворуч* – пластинчастий повітряно-сухий зразок ( $\times 50$ ); *праворуч* – зразок після перетирання ( $\times 1\,000$ )

Fig. 4. SEM image for  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  air-dry salt sample in the mode of backscattered electrons: on the left – plate air-dry sample ( $\times 50$ ); on the right – a sample after grinding ( $\times 1,000$ )

у контрасті, яка спостерігається на зображенні, пов'язана з неоднорідністю рельєфу поверхні.

Рентгеноспектральний мікроаналіз, проведений у різних областях поверхні порошка з різною площею підтвердив результати класичного хімічного аналізу та склав для  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  мольне відношення елементів Eu: Na: W = 1.0:8.8:10.1 (розраховане Eu: Na: W = 1.0:9.0:10.0).

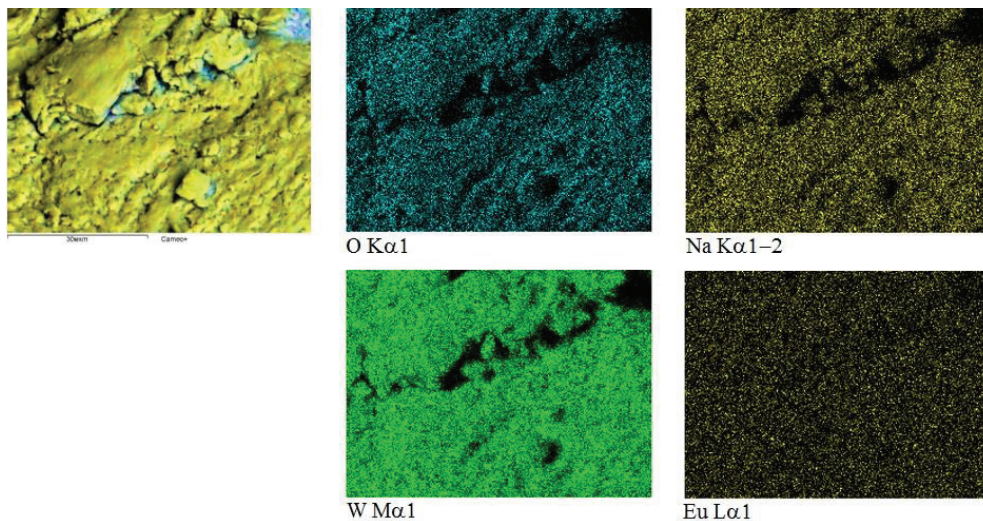


Рис. 5. СЕМ-зображення поверхні порошка  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  в характерному рентгенівському випромінюванні

Fig. 5. Image of the  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  powder surface in the characteristic X-ray radiation

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови синтезу кристалічного натрію гетерополідекавольфрамоевропіату(III)  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  із пластинчастою мікроморфологією поверхні. Для раціонального синтезу необхідно використовувати підкислений нітратною кислотою до  $Z = 0,80$  водний розчин  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  з відношенням  $\nu(\text{Eu}) : \nu(\text{W}) = 1 : 10$  та висолювання дією пропан-2-оном.

2. Методами ІЧ- та КР-спектроскопії встановлено набір коливань, характерний для гетерополідекавольфрамоевропіат(III)-аніону зі структурою Пікока-Уїклі,  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .

3. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що розмір зерен порошку  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  знаходиться у межах до 500 нм. Однофазність солі підтверджено рівномірним контрастом поверхні в режимі зворотнорозсіяних електронів та за рівномірним розподілом Eu, Na, W, O під час сканування поверхні зразка солі в характерному рентгенівському випромінюванні.

## ПОДЯКА

Робота виконана у відповідності до програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України (проект № 0122U000762).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Sugeta M., Yamase T.* Crystal Structure and Luminescence Site of  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*– 1993. – Vol. 66, N2. – P. 444–449. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.444>
2. *Zhang T.R., Lu R., Zhang H.Y., Xue P. Ch., Feng W., Liu X.L., Zhao B., Zhao Y.Y., Lia T.J., Yao J.N.* Highly ordered photoluminescent self-assembled films based on polyoxotungstoeuropate complex  $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$  // *J. Mater. Chem.*– 2003. – Vol. 13, N3. – P. 580–584. <https://doi.org/10.1039/B210965D>
3. *Peacock R.D., Weakley T.J.R.* Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions // *J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor.*– 1971. – P. 1836–1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
4. *Lu J., Kang Q., Xiao J., Wang T., Fang M., Yu L.* Luminescent, stabilized and environmentally friendly  $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -T Chitosan films for sensitive detection of hydrogen peroxide // *Carbohydrate Polymers.*– 2018. – Vol. 200. – P. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.038>
5. *Liu S.-M., Zhang Zh., Li X.-H., Jia H.-J., Liu S.-X.* Synthesis and photophysical properties of crystalline  $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -based polyoxometalates with lanthanide ions as counter cations // *J. Alloys Compounds.*– 2018. – Vol. 761. – P. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.144>
6. *Wang Z., Zhang R., Ma Y., Peng A., Fua H., Yao J.* Chemically responsive luminescent switching in transparent flexible self-supporting  $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$  agarose nanocomposite thin films // *J. Mater. Chem.*– 2010. – Vol. 20, N2. – P. 271–277. <https://doi.org/10.1039/B917739F>
7. *Zhang H., Li X., Zhang L., Zhou Y., Ren X., Liu M.* Color-tunable and white-light emitting thin films based on pure inorganic polyoxometalates  $\text{Na}_9\text{Eu}_m\text{Tb}_n\text{Ce}_{1-m-n}\text{W}_{10}\text{O}_{36}$  // *J. Alloys Compounds.*– 2018. – Vol. 749. – P. 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.277>
8. *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 // *Вопр. химии и хим. технологии.*– 2015.– № 3. – С. 38–44. URL: <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2015/3/Mariichak.pdf>
9. *Schwarzenbach G., Flaschka H.A.* Complexometric Titrations. Methuen and Co., Ltd., London, 1969.– 490 p.
10. *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>
11. *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 // *Magnetochemistry.*– 2020. – Vol. 6, N4. – P. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>
12. *Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y.* Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates,  $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La–Yb): the contribution of 4<sup>th</sup> electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates // *J. Alloys Compounds.*– 1996. – Vol. 234, N2. – P. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)
13. *Subintoro P.J., Carter K.P.* Structural and vibrational properties of lanthanide Lindqvist polyoxometalate complexes // *Dalton Trans.*– 2024. – Vol. 53, N22. – P. 9526–9539. <https://doi.org/10.1039/D4DT00786G>

Стаття надійшла до редакції 04.05.2024



O. Yu. Mariichak<sup>1</sup>, O. Yu. Popovska<sup>2</sup>, G. M. Rozantsev<sup>1,2</sup>, S. V. Radio<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Vasyl' Stus Donetsk National University, Research Laboratory «Chemistry of Polyoxometalates and Complex Oxide Systems» of the Department for Research

<sup>2</sup>Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Biology, and Biotechnology, Department of Inorganic, Organic and Analytical Chemistry vul. 600–richchia, 21–215A, Vinnytsia, 21027, Ukraine

## SYNTHESIS OF SODIUM HETEROPOLY DECATUNGSTOEUROPATE(III) WITH PLATE-LIKE SURFACE MICROMORPHOLOGY

In order to develop an express procedure for the synthesis of the Eu(III)-containing heteropoly compound  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ , a study of the interaction in an aqueous solution of the  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  system acidified to an acidity of  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$  was carried. A procedure for obtaining a single-phase sample of  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  is proposed, which is performed by a simple technique in a short time, which does not exceed 5 days from the addition of reactants to obtaining the target product with a yield of more than 90%. It was established that during salting out, the addition of an organic solvent (propan-2-one) results in the crystallization of  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  normal salt with plate-like surface micromorphology. The set of oscillations characteristic for the heteropoly tungstate anion with the Peacock–Weakley type of structure,  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , was established by the methods of FT-IR spectroscopy and FT-Raman spectroscopy. By the method of FT-IR spectroscopy the absence of organic solvent molecules (propan-2-one) in the composition of the crystalline product was established. The revealed set of vibrations in the FT-IR and Raman spectra of the isolated salt (the most intense valence vibrations at 710, 797, 849, and 935  $\text{cm}^{-1}$  in the FT-IR spectrum; intense bands in the region of 930–980  $\text{cm}^{-1}$  in the Raman spectrum) is characteristic of the site group of the heteropoly anion  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  (Ln = La–Lu) and is identical to the FT-IR and Raman spectra of salts, the crystal structure of which has been reliably established by single crystal X-ray diffraction analysis. By the method of scanning electron microscopy, it was shown that the grain size of  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  powder is up to 500 nm. The single phase of the salt was confirmed by the uniform surface contrast in the backscattered electron imaging (BEI) mode and by the uniform distribution of Eu, Na, W, and O during the scanning of the surface in the characteristic X-ray radiation.

**Key words:** polyoxometalate, heteropoly anion, heteropoly tungstate, Europium, surface micromorphology, FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy, synthesis.

## REFERENCES

1. Sugeta M., Yamase T. *Crystal Structure and Luminescence Site of  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$* . Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993, vol. 66, no 2, pp. 444–449. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.444>
2. Zhang T. R., Lu R., Zhang H. Y., Xue P. Ch., Feng W., Liu X. L., Zhao B., Zhao Y. Y., Lia T. J., Yao J. N. *Highly ordered photoluminescent self-assembled films based on polyoxotungstoeuropate complex  $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$* . J. Mater. Chem. 2003, vol. 13, no 3, pp. 580–584. <https://doi.org/10.1039/B210965D>
3. Peacock R. D., Weakley T. J. R. *Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions*. J. Chem. Soc. A Inorg. Phys. Theor. 1971, pp. 1836–1839. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710001836>
4. Lu J., Kang Q., Xiao J., Wang T., Fang M., Yu L. *Luminescent, stabilized and environmentally friendly  $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -T Chitosan films for sensitive detection of hydrogen peroxide*. Carbohydrate Polymers. 2018, vol. 200, pp. 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.038>
5. Liu S.-M., Zhang Zh., Li X.-H., Jia H.-J., Liu S.-X. *Synthesis and photophysical properties of crystalline  $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -based polyoxometalates with lanthanide ions as counter cations*. J. Alloys Compounds. 2018, vol. 761, pp. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.144>

6. Wang Z., Zhang R., Ma Y., Peng A., Fua H., Yao J. *Chemically responsive luminescent switching in transparent flexible self-supporting  $[EuW_{10}O_{36}]^9-$  agarose nanocomposite thin films*. J. Mater. Chem. 2010, vol. 20, no 2, pp. 271–277. <https://doi.org/10.1039/B917739F>
7. Zhang H., Li X., Zhang L., Zhou Y., Ren X., Liu M. *Color-tunable and white-light emitting thin films based on pure inorganic polyoxometalates  $Na_mEu_nTb_mCe_{1-m-n}W_{10}O_{36}$* . J. Alloys Compounds. 2018, vol. 749, pp. 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.277>
8. 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.
9. Schwarzenbach G., Flaschka H. A. *Complexometric Titrations*. Methuen and Co., Ltd., London, 1969, 490 p.
10. 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  $Na_q[Ln(W_5O_{18})_2] \cdot 35H_2O$  ( $Ln=Gd, Er$ )*. J. Chem. Crystallogr. 2020, vol. 50, no 3, pp. 255–266. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>
11. 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  $Na_q[Ln(W_5O_{18})_2]$  ( $Ln = Tm, Yb$ ): Rare Example of Tm(III) SMM*. Magnetochemistry. 2020, vol. 6, no 4, pp. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>
12. Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. *Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates,  $Na_xH_2Ln(III)(W_5O_{18})_2 \cdot nH_2O$  ( $Ln: La-Yb$ ): the contribution of  $4f^0$  electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates*. J. Alloys Compounds. 1996, vol. 234, no 2, pp. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02112-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02112-4)
13. Subintoro P. J., Carter K. P. *Structural and vibrational properties of lanthanide Lindqvist polyoxometalate complexes*. Dalton Trans. 2024, vol. 53, no 22, pp. 9526–9539. <https://doi.org/10.1039/D4DT00786G>