

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМОФОСФАТЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ТЕРМОЛИЗА

© 2023 г. Я. А. Мороз^{1,*}, Н. С. Лозинский¹, А. Н. Заритовский¹, А. Н. Лопанов²,
В. В. Бурховецкий³, В. А. Глазунова³

¹ Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург 70, Донецк, 283050 Россия

² Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

³ Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина, Донецк, 283050 Россия

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Поступило в редакцию 4 апреля 2023 г.

После доработки 9 июня 2023 г.

Принято к печати 11 июня 2023 г.

Методами дифференциально сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии исследованы процессы термолитиза вольфрамфосфата ферроцена $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ и вольфрамфосфатотерратов общей формулы $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$ [$Cat = (NH_4)^+, Rb^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$] со структурой аниона Кеггина. Идентифицированы кристаллические продукты их термического разложения – фазы со структурой пирохлора и вольфрамовых бронз. Синтезированные соединения являются катализаторами реакций окисления органических соединений и получения углеродных наноматериалов.

Ключевые слова: полиоксовольфрамфосфаты, продукты термолитиза, катализаторы, углеродные наноматериалы

DOI: 10.31857/S0044460X23070193, EDN: HIRIRV

Полиоксометаллаты привлекают внимание исследователей в областях химического катализа, медицины, материаловедения и других разделов науки и технологий [1–12]. Ведутся разработки фото- и электрокаталитических процессов с участием этого типа соединений в реакциях окисления органических веществ, разложения воды для производства водорода, создания материалов для накопления энергии и т. д. [13–18]. Из-за их высоких характеристик биологической активности, особенно противоопухолевой и антивирусной, органические производные полиоксометаллатов рассматриваются как новые перспективные противоопухолевые лекарственные соединения [19–22]. Получение многих металлооксидных наноматериалов и органо-неорганических гибридных ма-

териалов основано на первоначальном синтезе комплексов металлов в качестве прекурсоров для последующей их термической обработки [23–27]. Гетерополивольфрамметаллаты являются прекурсорами низкотемпературного синтеза соединений со структурой пирохлора и вольфрамовых бронз [28, 29]. Продукты их термолитиза представляют интерес в качестве катализаторов, сенсорных и магнитных материалов, керамики и т. д. Комплексные соединения железа, кобальта, никеля с органическими лигандами используют в качестве прекурсоров для приготовления катализаторов получения углеродных нанотрубок и других наноматериалов [30]. Сильные кислотные свойства ($pK < 0$) и высокие окислительно-восстановительные потенциалы делают полиоксометаллаты

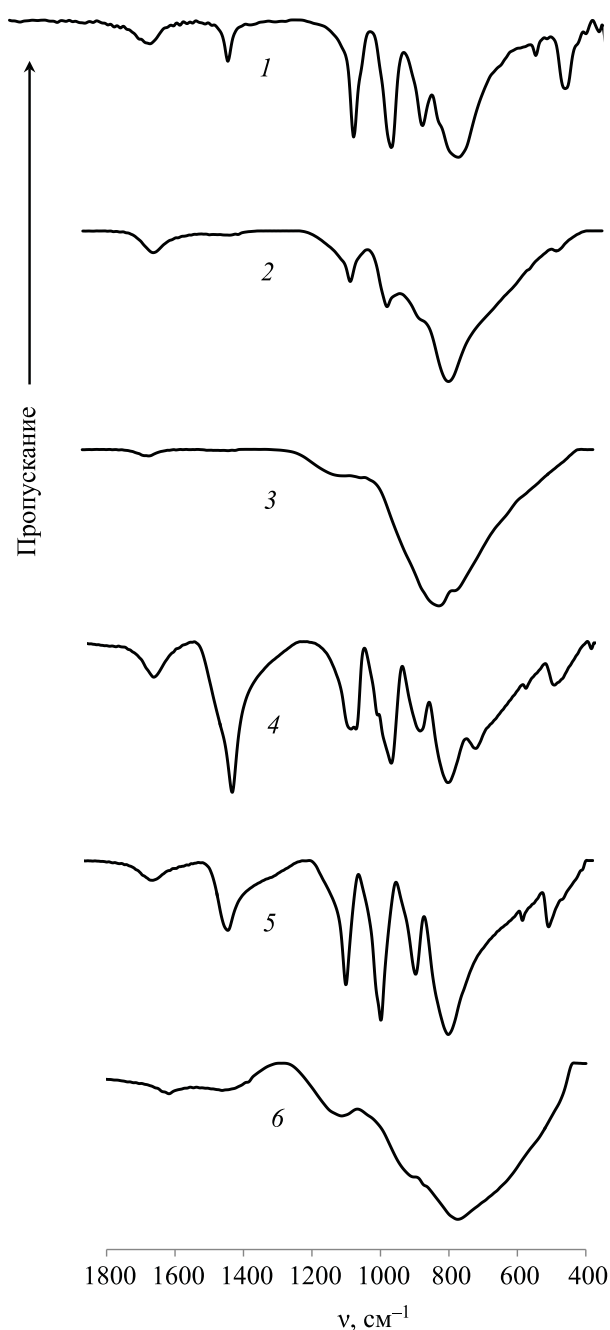
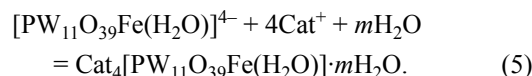
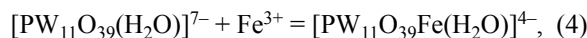
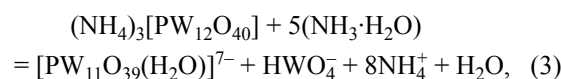
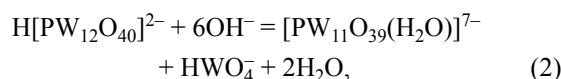
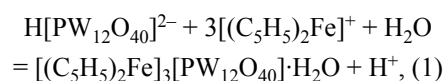


Рис. 1. ИК спектры вольфрамфосфатов. 1 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$, 2 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$, прокаленный при $450^\circ C$, 3 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$, прокаленный при $600^\circ C$; 4 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$, 5 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$, прокаленный при $450^\circ C$, 6 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$, прокаленный при $600^\circ C$.

привлекательными в качестве ингибиторов окислительной и пленкообразующей коррозии металлов и сплавов [31]. В данной работе представлены результаты по синтезу додекавольфрамфосфата ферроцена и ундекавольфрамфосфатоферратов аммония, рубидия, цезия и тетраметиламмония, исследованию процессов и продуктов их термического разложения.

Соединения $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ и $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$, где $Cat = (NH_4)^+$, Rb^+ , Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$, синтезированы из водных растворов при температуре $20\text{--}25^\circ C$ по реакциям (1)–(5).



ИК спектр $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ в области валентных колебаний металлоокислородного каркаса аналогичен спектрам известных вольфрамфосфатов со структурой аниона Кеггина. Кроме этого, ИК спектр содержит характерные полосы поглощения ферроцена в области $700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ [31]. ИК спектры $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$ аналогичны спектрам других вольфрамфосфатометаллатов $3d$ -элементов, в которых один атом вольфрама замещен на атом другого металла [28, 29] (рис. 1), а также содержат характерные полосы поглощения катионов аммония и тетраметиламмония [32–34]. Электронный спектр поглощения водного раствора синтезированного вольфрамфосфатоферрата в области $400\text{--}800\text{ нм}$ аналогичен спектру ундекавольфрамфосфатоферрата [35] (рис. 2). Результаты химического анализа, ИК и электронной спектроскопии позволяют отнести полученные соединения к полиоксовольфрамфосфатам со структурой аниона Кеггина.

Синтезированные вольфрамфосфаты термически не устойчивы. При нагревании до

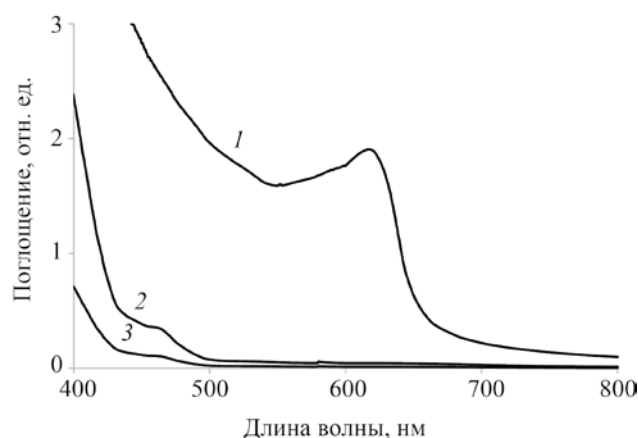


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов ферроцена $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ (0.1 моль/л, 1), $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$ (0.002 моль/л, 2) и ундекавольфрамфосфатоферрата $[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{4-}$ (3).

200°C додекавольфрамфосфата ферроцена $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ происходит удаление одной молекулы воды. Дальнейшее нагревание этого соединения на воздухе приводит к окислению ферроцена, разложению комплекса и кристаллизации продуктов термолитиза, чему соответствуют экзоэффекты при 285, 350 и 576°C (рис. 3а, табл. 1). Прибыль массы при 285°C на кривой ТГ, вероятно, обусловлена окислением железа, образовавшегося при распаде ферроцена, кислородом воздуха с образованием оксидов железа. В атмосфере аргона разложение комплекса и кристаллизация продуктов термолитиза сопровождается экзоэффектами при 333 и 556°C (рис. 3б), увеличения массы образца на кривой ТГ нет. Дегидратация ундекавольфрамфосфатоферрата аммония $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 15H_2O$ происходит в три стадии, которым соответствуют эндоэффекты при 90, 240 и 305°C (рис. 3в). В интервале температур 400–500°C происходит частичное удаление групп аммония и кристаллизация фазы со структурой додекавольфрамфосфата аммония $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$ (рис. 4, табл. 1). Переход дефектной структуры аниона Кеггина $[PW_{11}O_{39}Z]^{n-}$ в завершённую структуру $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ при термолитизе вольфрамфосфатометаллатов установлен ранее и для других 3d-элементов [28, 29, 36]. Дальнейшее повышение температуры приводит к удалению групп аммония и кристаллизации фазы со структурой

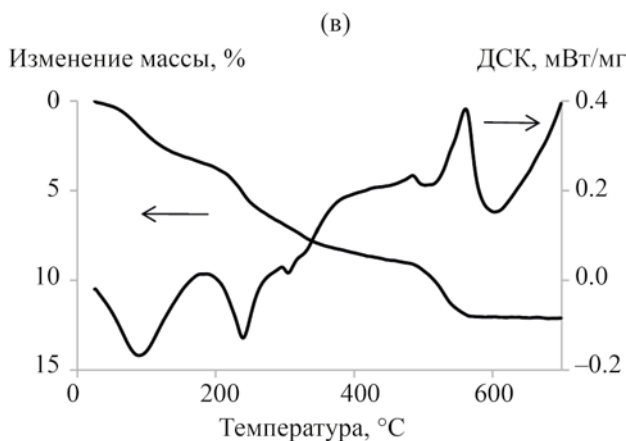
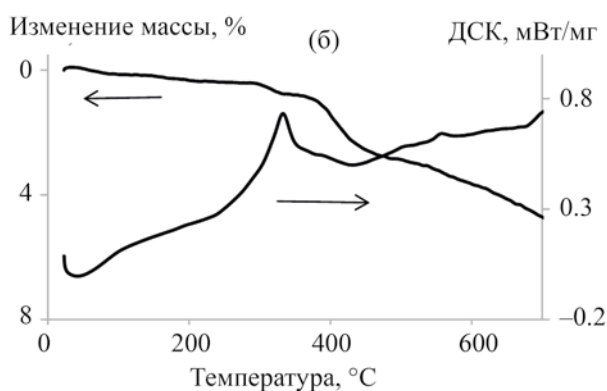
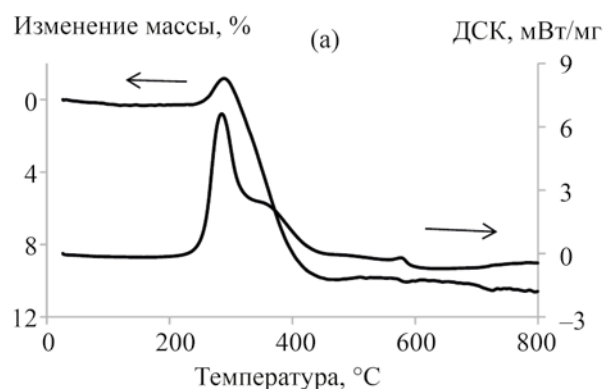


Рис. 3. Термогравитогаммы вольфрамфосфатов $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ на воздухе (а), $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ в аргоне (б) и $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$ на воздухе (в).

турой фосфорвольфрамовой бронзы, которому соответствует экзоэффект при 560°C. По данным рентгенофазового анализа (РФА) эта фаза структурна с соединениями $PW_{12}O_{38.5}$ (ICDD PDF

Таблица 1. Состав продуктов термолитиза вольфрамфосфатов

Соединение	Кристаллизация продуктов термолитиза	
	$t, ^\circ\text{C}$	фазовый состав продуктов термолитиза
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	600	$3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 24\text{WO}_3$ ($\text{Fe}_{9/43}\text{P}_{3/43}\text{W}_{36/43}\text{O}_3$) фосфорвольфрамовая бронза
	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
$\text{Rb}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	600	$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 22\text{WO}_3$ ($\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$) фосфорвольфрамовая бронза
	600	ГВБ + пироклор
	800	ГВБ + пироклор
$\text{Cs}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	600	ГВБ + пироклор + $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
	800	ГВБ + пироклор
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	450	$\text{Cat}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
	600	$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 22\text{WO}_3$ ($\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$) фосфорвольфрамовая бронза

№ 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW_8O_{26} (ICDD PDF 00-050-0660), которые были получены прокаливанием при 600°C вольфрамфосфорной кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [37]. Состав фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 22\text{WO}_3$ можно представить в виде $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}$, $\text{FePW}_{11}\text{O}_{37}$ или $\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$, а продукт термолитиза додекавольфрамфосфата ферроцена $3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 24\text{WO}_3$ – в виде $\text{Fe}_{9/43}\text{P}_{3/43}\text{W}_{36/43}\text{O}_3$ (табл. 1). Аналогичные по химическому составу фазы для соединений вольфрама и железа не были известны ранее.

Дегидратация рубидиевой и цезиевой соли ундекавольфрамфосфатоферрата происходит до 200°C , а в интервале температур $550\text{--}600^\circ\text{C}$ – кристаллизация продуктов термолитиза: фаз со структурой пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы (табл. 1, рис. 4, 5). На рентгенограмме вольфрамфосфатоферрата рубидия, прокаленного при температуре 600°C , присутствуют рефлексы двух фаз – гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) (ICDD PDF № 01-070-0803) и пироклора (ICDD PDF № 00-050-1861). Рентгенограмма вольфрамфосфатоферрата цезия, прокаленного при 600°C , содержит рефлексы трех фаз: пироклора, гексагональной вольфрамовой бронзы (ICDD PDF № 00-047-0566) и $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (ICDD PDF № 00-050-1857), а рентгенограмма образца, прокаленного при 800°C , указывает на присутствие двух фаз – пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы (ICDD PDF № 01-081-1244).

Для вольфрамфосфатоферрата тетраметиламмония в интервале температур $300\text{--}600^\circ\text{C}$ на воз-

духе происходит разложение и окисление органических компонентов комплекса и кристаллизация продуктов термолитиза (рис. 1, 4, 5 табл. 1). По данным термогравиметрического анализа, ИК спектроскопии и РФА, в интервале $300\text{--}450^\circ\text{C}$ удаляется два моля тетраметиламмониевых катионов на 1 моль соединения с образованием $\text{Cat}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ со структурой аниона Кеггина. Повышение температуры нагревания вольфрамфосфатоферрата до $550\text{--}600^\circ\text{C}$ сопровождается дальнейшим удалением органических компонентов, разрушением структуры аниона Кеггина и кристаллизацией продукта термолитиза – фазы состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 22\text{WO}_3$ со структурой фосфорвольфрамовой бронзы [37]. В среде аргона окисление органических компонентов продуктов термолитиза протекает с участием в реакции кислородсодержащих вольфраматов с восстановлением их до вольфрамовых бронз. При этом удельное электрическое сопротивление продуктов термолитиза тетраметиламмониевой соли вольфрамфосфатоферрата, прокаленной в аргоне, составляет $10\text{ кОм}\cdot\text{м}$, что в 3×10^5 раз меньше, чем у полученных на воздухе ($3\times 10^6\text{ кОм}\cdot\text{м}$), это подтверждает образование в инертной атмосфере сравнительно хорошо проводящих электрический ток вольфрамовых бронз. Удельное электрическое сопротивление классических вольфрамовых бронз щелочных металлов Cat_xWO_3 составляет $0.04\text{--}3\text{ кОм}\cdot\text{м}$ [38].

Таким образом, процессы, протекающие при нагревании рубидиевой, цезиевой, аммонийной и тетраметиламмониевой солей вольфрамфосфато-

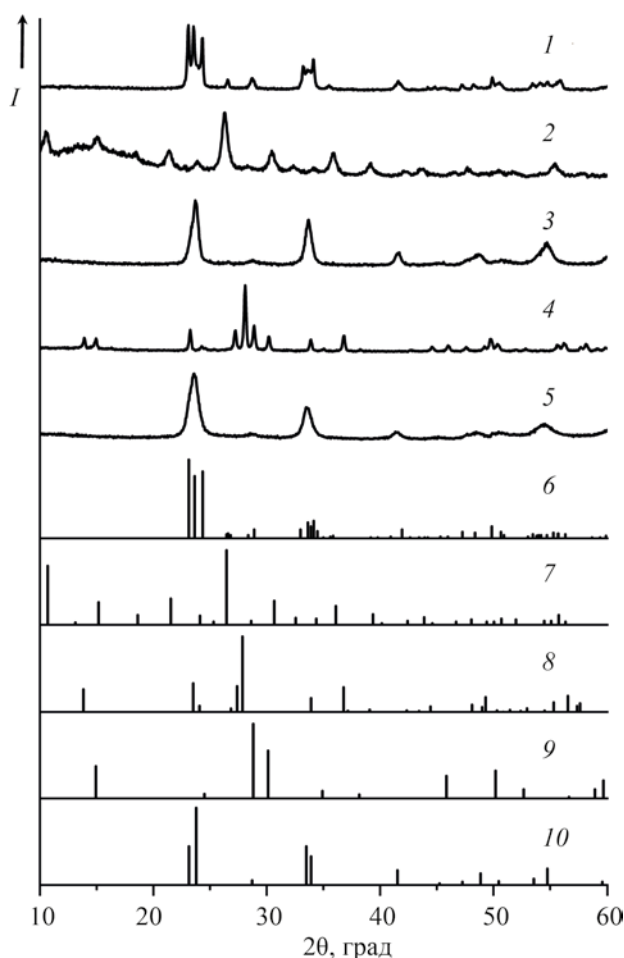
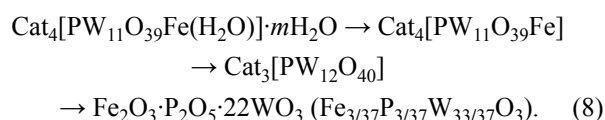
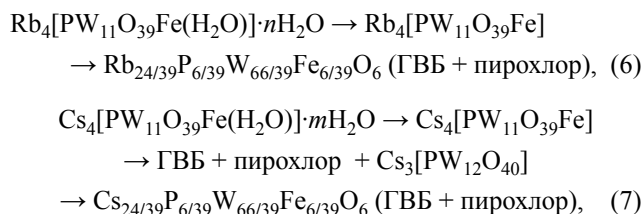


Рис. 4. Рентгенограммы вольфрамфосфатов, прокаленных на воздухе, и штрихрентгенограммы вольфраматов из базы данных ICDD. 1 – $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ при $600^\circ C$, 2 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$ при $450^\circ C$, 3 – $(NH_4)_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 14H_2O$ при $600^\circ C$, 4 – $Rb_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 11H_2O$ при $600^\circ C$, 5 – $\{(CH_3)_4N\}_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 8H_2O$ при $600^\circ C$, 6 – PW_8O_{26} (ICDD 01-050-0662), 7 – $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 9.5H_2O$ (ICDD 00-050-0305), 8 – $Rb_{0.28}WO_3$ (ICDD 01-070-0803), 9 – $RbNi_{0.25}W_{1.75}O_6$ (ICDD 00-050-1861), 10 – $PW_{12}O_{38.5}$ (ICDD 00-041-0369).

феррата на воздухе и в инертной атмосфере можно представить схемами термолитза (6)–(8).



Установленные схемы термолитза, вероятно, имеют более общий характер и могут быть использованы для прогноза термического поведения и фазового состава продуктов термолитза вольфрамфосфатометаллатов других 3d-элементов с неорганическими и органическими катионами во внешней сфере комплексов.

Полиоксовольфрамфосфатоферраты и продукты их термолитза – фазы со структурой пироклора и вольфрамовой бронзы, являются перспективными соединениями для приготовления катализаторов реакций окисления органических соединений [39–43]; показана высокая их активность и селективность в реакции окисления изопропилового спирта в ацетон [6]. Установлено, что полученные соединения являются прекурсорами катализаторов в микроволновом синтезе углеродных наноматериалов. Обработка смеси терморасширенного графита и железосодержащих вольфрамфосфатов микроволновым электромагнитным излучением сопровождается быстрым и интенсивным разогревом реакционной массы и приводит к образованию, согласно данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, набора различных углеродных наноструктур, в котором, кроме пакетов графеновых плоскостей и скроллов (свитков графеновых плоскостей), характеризующих терморасширенный графит, зафиксированы индивидуальные углеродные нанотрубки и жгуты из них (рис. 6) [30].

Таким образом, синтезированы додекавольфрамфосфат ферроценния $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ и ундекавольфрамфосфатоферраты общей формулы $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$, $Cat = (NH_4)^+, Rb^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$ со структурой аниона Кеггина. Изучены процессы, протекающие при нагревании этих соединений и установлены схемы их термолитза; идентифицированы кристаллические продукты их термического разложения: фазы со структурой фосфорвольфрамовой бронзы состава $Fe_{9/43}P_{3/43}W_{36/43}O_3$ для додекавольфрамфосфата ферроценния, пироклора и вольфрамовой бронзы $Cat_{24/39}P_{6/39}W_{66/39}Fe_{6/39}O_6$ для рубидие-

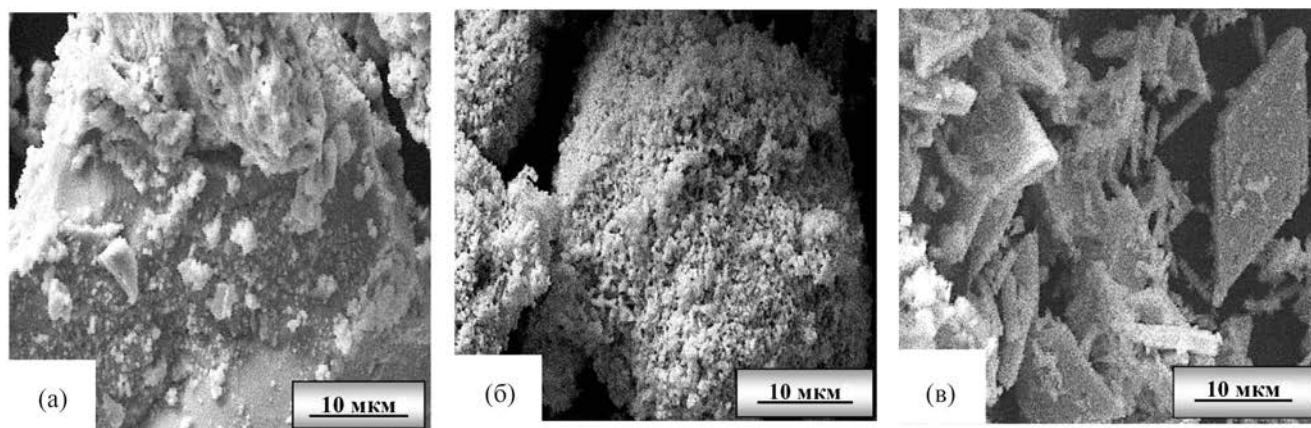


Рис. 5. Морфология частиц продуктов термолитза ундекавольфрамфосфатфerrатов $(\text{NH}_4)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Cs}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б) и $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (в), прокаленных на воздухе при 600°C . Сканирующая электронная микроскопия, контраст во вторичных электронах, $\times 2500$.

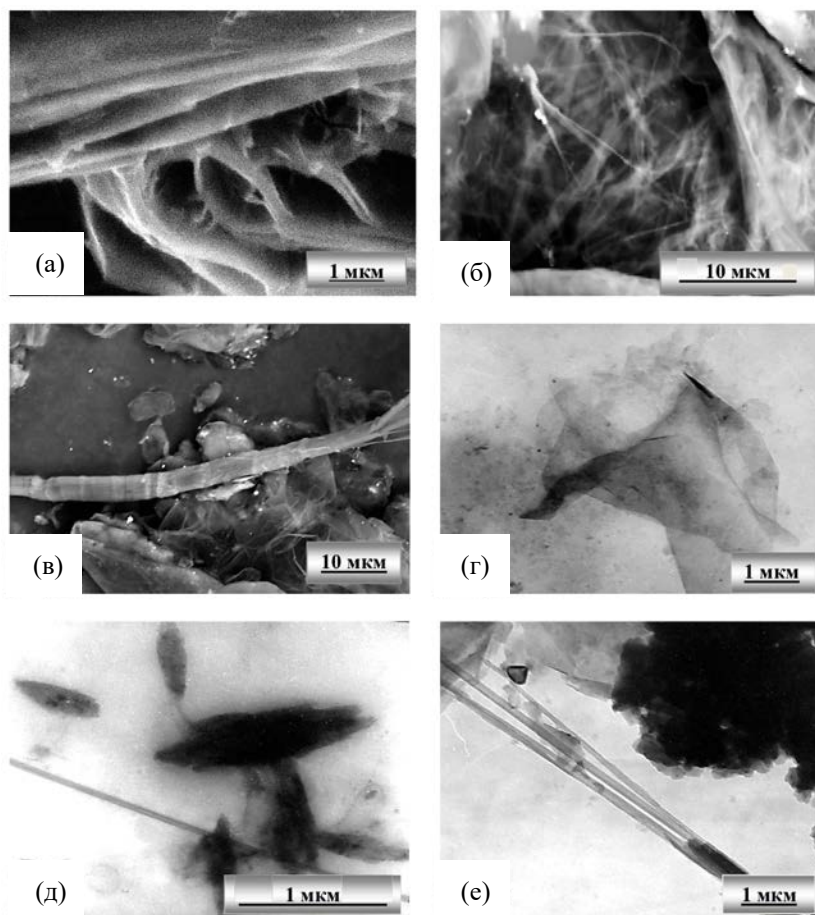


Рис. 6. Морфология частиц углеродных наноматериалов, полученных при микроволновом нагреве смеси терморасширенного графита и железосодержащих вольфрамфосфатов $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, в, е) и $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б, г, д). а, б – пакеты графеновых плоскостей и углеродных нанолитов; в, г – скроллы; д – углеродная нанотрубка; г – жгут из нанотрубок; а, б, в – сканирующая электронная микроскопия: а – $\times 10000$; б – $\times 2500$; в – $\times 1000$; контраст во вторичных электронах (а); обратно рассеянных электронах (б, в); г, д, е – просвечивающая электронная микроскопия: г, е – $\times 10000$; д – $\times 30000$.

вой и цезиевой соли ундекавольфрамофосфатоферрата и фосфорвольфрамовой бронзы состава $\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$ для аммонийной и тетраметилламмониевой соли ундекавольфрамофосфатоферрата. Аналогичные по химическому составу фазы $\text{Rb}_{24/39}\text{P}_{6/39}\text{W}_{66/39}\text{Fe}_{6/39}\text{O}_6$, $\text{Cs}_{24/39}\text{P}_{6/39}\text{W}_{66/39}\text{Fe}_{6/39}\text{O}_6$, $\text{Fe}_{9/43}\text{P}_{3/43}\text{W}_{36/43}\text{O}_3$ и $\text{Fe}_{3/37}\text{P}_{3/37}\text{W}_{33/37}\text{O}_3$ не были известны ранее. Синтезированные соединения и продукты их термолитиза являются катализаторами реакций окисления органических соединений кислородом воздуха и прекурсорами катализаторов микроволнового синтеза углеродных наноматериалов.

Полученные результаты исследований могут быть полезны для прогнозирования фазового состава продуктов термолитиза аналогичных вольфрамфосфатометаллатов с 3d-элементами в координационной сфере и щелочными металлами или органическими катионами во внешней сфере комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав соединений установлен методами атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo Thermo Electron Corporation, ошибка метода составляет 5%), электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6490 LV JEOL, оснащенный спектрометром волновой дисперсии INCA WAVE, исследования проводили по 10 точкам, ошибка метода – 5%) и гравиметрического анализа (ошибка метода – 0.04%). Тонкую структуру продуктов термолитиза вольфрамфосфатометаллатов изучали на электронном микроскопе JEM-200A фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ. Идентификацию вольфрамфосфатометаллатов и продуктов их термолитиза проводили по электронным и ИК спектрам поглощения и данным рентгенофазового анализа. Использовали спектрофотометр Helios Gamma Thermo Electron Corporation и инфракрасный спектрометр Vertex 70. Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение) в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ со скоростью 1 град/мин. Термогравиметрические исследования проводили на анализаторе STA 449 F1 Jupiter одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией

при скорости нагрева образцов 10 град/мин на воздухе и в среде аргона, навески образцов 15–20 мг. Электрическое сопротивление продуктов термолитиза определяли с помощью измерителя LCR DE–5000 в таблетках диаметром 7 мм, высотой 4 мм, сформованных под давлением 25 МПа без введения связующих.

Исследование каталитических свойств синтезированных соединений в процессе получения углеродных наноматериалов осуществляли путем нагрева смеси терморасширенного графита и железосодержащих вольфрамфосфатов в кварцевом реакторе диаметром 10 мм длиной 70 мм в атмосфере азота микроволновым излучением частотой 2450 МГц мощностью 1000 Вт в течение 5 мин [30].

Додекавольфрамофосфат ферроцена. 6.39 г (2.0 ммоль) $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 70 мл дистиллированной воды и к полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли 25 мл раствора хлорида ферроцена в этаноле. Образовавшийся осадок серовато-синего цвета, характерного для ионов ферроцена, отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Для приготовления раствора хлорида ферроцена к 0.37 г (2.0 ммоль) ферроцена, растворенного в 20 мл этанола, добавляли 0.54 г (2.0 ммоль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл этанола. Полученный раствор имеет электронный спектр, аналогичный спектру ионов ферроцена (рис. 2) [31]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1626 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$), 1417 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1082 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}$), 982 cm^{-1} ($\text{W}=\text{O}$), 897 cm^{-1} , 804 cm^{-1} , 596 cm^{-1} , 519 cm^{-1} ($\text{W}-\text{O}-\text{W}$). Найдено, %: $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ 15.79; P 0.90; W 64.02; H_2O 0.50. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ 16.16; P 0.90; W 63.89; H_2O 0.52.

Ундекавольфрамофосфатоферрат аммония. К 6.44 г (2.0 ммоль) $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, не растворимого в воде, добавляли 70 мл дистиллированной воды и 0.8 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Полученную смесь перемешивали для растворения додекавольфрамофосфата аммония и перехода его в раствор в виде ундекавольфрамофосфата аммония, затем добавляли 0.54 г (2.0 ммоль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл воды. Полученную смесь растворов профильтровывали через бумажный фильтр и помещали в чашку Петри. Через несколько суток образовавшиеся

кристаллы желтого цвета отделяли от маточного раствора и перекристаллизовывали из воды. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1616 ср (H–O–H), 1400 с (NH_4^+), 1074 ср (P–O), 1061 ср (P–O), 962 с (W=O), 883 ср , 806 с , 731 ср , 592 сл , 513 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: NH_4^+ 2.38; P 1.00; W 65.69; Fe 1.80; H_2O 8.83. $(\text{NH}_4)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: NH_4^+ 2.35; P 1.01; W 65.76; Fe 1.82; H_2O 8.79.

Синтез ундекавольфрамофосфатоферратов рубидия, цезия и тетраметиламмония проводили по методикам, приведенным в работе [44], в которых хлорид цинка заменили эквивалентным количеством хлорида железа

Ундекавольфрамофосфатоферрат рубидия. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1624 ср (H–O–H), 1060 ср (P–O), 960 с (W=O), 887 ср , 805 с , 733 ср , 591 сл , 513 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: Rb 10.22; P 0.93; W 61.39; H_2O 6.48; Fe 1.68. $\text{Rb}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Rb 10.39; P 0.94; W 61.45; H_2O 6.57; Fe 1.70.

Ундекавольфрамофосфатоферрат цезия. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1626 ср (H–O–H), 1061 ср (P–O), 960 с (W=O), 885 ср , 807 с , 732 ср , 592 сл , 513 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: Cs 15.21; P 0.90; W 58.04; H_2O 6.23; Fe 1.62. $\text{Cs}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Cs 15.27; P 0.89; W 58.10; H_2O 6.21; Fe 1.60.

Ундекавольфрамофосфатоферрат тетраметиламмония. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1636 ср (H–O–H), 1485 ср , 1385 ср (C–H), 1288 сл (C–N), 1062 ср (P–O), 958 с (W=O), 887 ср , 805 с , 732 ср , 591 сл , 512 ср (W–O–W, W–O–Fe). Найдено, %: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 9.12; P 0.98; W 63.09; H_2O 5.27; Fe 1.73. $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 9.29; P 0.97; W 63.36; H_2O 5.08; Fe 1.75.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
2. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science / Eds S. Roy, D.C. Crans, T.N. Parac-Vogt. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p. doi 10.3389/978-2-88963-233-6
3. Zhou X., He P., Zhang C. // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P. 11529 doi 10.1021/acsomega.0c00693
4. Segado Centellas M., Piot M., Salles R., Proust A., Tortech L., Brouri D., Hupin S., Abécassis B., Landy D., Bo C., Izzet G. // Chem. Sci. 2020. Vol. 11. P. 11072.
5. Liu O., Wang X. // Matter. 2020. Vol. 2. P. 816.
6. Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560. doi 10.1134/S0453881118050039; Cherednichenko L.A., Moroz Y.A. // Kinet. Catal. 2018. Vol. 59. N 5. P. 572. doi 10.1134/S0023158418050038
7. Zhao S., Zhao X., Zhang H., Li J., Zhu Y. // Nano Energy. 2017. Vol. 35. P. 405.
8. Patel A., Narkhede N., Singh S., Pathan S. // Cat. Rev. Sci. Eng. 2016. Vol. 58. N 3. P. 337. doi 10.1080/01614940.2016.1171606
9. Coronel N.C., da Silva M.J., Ferreira S.O., da Silva R.C., Natalino R. // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. N 1. P. 302. doi 10.1002/slct.201802616
10. Lang Z., Miao J., Lan Y., Xu X., Cheng C. // APL Mater. 2020. Vol. 8. P. 120702. doi 10.1063/5.0031374
11. Удалова Л.И., Адонин С.А., Абрамов Р.А., Корольков И.В. Соколов М.Н. // Коорд. хим. 2017. Т. 43. № 6. С. 352. doi 10.7868/S0132344X17050097; Udalova L.I., Adonin S.A., Abramov P.A., Korolkov I.V., Sokolov M.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. N 6. P. 368. doi 10.1134/S1070328417050086
12. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 12. С. 1601. doi 10.1134/S0036023613120206; Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. N 12. P. 1475. doi 10.1134/S003602361401015X
13. Torlak Y. // JOTCSA. 2018. Vol. 5. N 3. P. 1169. doi 10.18596/jotcsa.420009
14. Ilyas Z., Ma J., Li L., Liang C., Li H., Hua Y., Wang C. // Funct. Mater. Lett. 2020. Vol. 13. N 5. P. 2051022. doi 10.1142/S1793604720510224
15. Han L., Liu X., Wang X., Jiang X., You C., Liu X., Li Y., Hua Y., Wang C. // J. Solid State Electrochem. 2018. Vol. 22. P. 237. doi 10.1007/s10008-017-3734-9
16. Guillén-López A., Espinosa-Torres N., Cuentas-Gallegos A.K., Robles M., Muñoz J. // Carbon. 2018. Vol. 130. P. 623. doi 10.1016/j.carbon.2018.01.043

17. Allmen K., Moré R., Müller R., Soriano-López J., Linden A., Patzke G.R. // *ChemPlusChem*. 2015. Vol. 80. P. 1389. doi 10.1002/cplu.201500074
18. Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F., Liu T., Yan J.S., Zhang J. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66, N 5. P. 679. doi 10.1134/S0036023621050223
19. Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity / Eds M.T. Pope, A. Müller. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
20. Prudent R., Moucadel V., Laudet B., Barette C., Lafanechère L., Hasenknopf B., Li J., Bareyt S., Lacôte E., Thorimbert S., Malacria M., Gouzerh P., Cochet C. // *Chemistry and Biology*. 2008. Vol. 15. N 7. P. 683. doi 10.1016/j.chembiol.2008.05.018
21. Cao Z., Yang W., Min X., Liu J., Cao X. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 134. P. 108904 doi 10.1016/j.inoche.2021.108904
22. Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu., Gette I.F., Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Danilova I.G. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. Vol. 12. N 1. P. 81. doi 10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112
23. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // *ЖНХ*. 2020. Т. 65. № 1. С. 65. doi 10.31857/S0044457X20010146; Semenov S.A., Musatova V.Y., Drobot D.V., Dzhardimalieva G.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. N 1. P. 61
24. Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В., Волчкова Е.В., Джардималиева Г.И. // *ЖНХ*. 2020. Т. 65. № 8. С. 1061. doi 10.31857/S0044457X20080139; Pronin A.S., Semenov S.A., Drobot D.V., Volchkova E.V., Dzhardimalieva G.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. N 8. P. 1173. doi 10.1134/S0036023620080136
25. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноконкомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
26. Kang Z., Wang Y., Wang E., Lian S., Gao L., You W., Hu C., Xu L. // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 129. P. 559. doi 10.1016/j.ssc.2003.12.012
27. Asif N.M., Bi Bi R., Tariq M., Shaheen N., Khalid M., Nadeem M., Khan M. Ali, Ansari T.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. N 3. P. 340. doi 10.1134/S0036023621030025
28. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А. // *Неорг. матер.* 2021. Т. 57. № 8. С. 878. doi 10.31857/S0002337X21080224; Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Loranov A.N., Chebyshev K.A. // *Inorg. Mater.* 2021. Vol. 57. N 8. P. 835. doi 10.1134/S0020168521080069
29. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. // *ЖНХ*. 2022. Т. 67. № 2. С. 185. doi 10.31857/S0044457X22020106; Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Loranov A.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. N 2. P. 166. doi 10.1134/S0036023622020103
30. Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Демко Я.В., Заритовская Т.А. // *Вестн. Новгородск. гос. ун-ва*. 2021. № 4. С. 24. doi 10.34680/2076-8052.2021.4(125).24-28
31. Sruthi G., Shakeela K., Shanmugam R., Ranga Rao G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 3329. doi 10.1039/c9cp06284j
32. Andrade A.L., Fabris J.D., Ardisson J.D., Valente M.A., Ferreira J.M.F. // *J. Nanomater.* 2012. Article ID 454759. doi 10.1155/2012/454759
33. Rafiei B., Ahmadi Ghomi F. // *J. Crystallogr. Mineral.* 2013. Vol. 21. N 2. P. 25.
34. Patel K., Patel A. // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. P. 425. doi 10.1016/j.materresbull.2011.10.026
35. Коренев В.С., Абрамов П.А., Соколов М.Н. // *ЖНХ*. 2022. Т. 67. № 11. С. 1575. doi 10.31857/S0044457X22100324; Korenev, V.S., Abramov, P.A. Sokolov, M.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. P. 1763. doi 10.1134/S0036023622600897
36. Gamelas J.A., Couto F.A., Trovgo M.C., A. Cavaleiro M.V., Cavaleiro J.A.S., Pedrosa de Jesus J.D. // *Thermochim. Acta*. 1999. Vol. 326. P. 165. doi 10.1016/S0040-6031(98)00597-8
37. Mioč U.B., Dimitrijević Ž., Davidović M., Mitrović M.M., Colombari Ph. // *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 3705. doi 10.1007/BF00357338
38. Дробашева Т.И., Расторопов С.Б. // *Инженерный вестник Дона*. 2016. № 2. Ст. № 6. 13 с.
39. Kozhevnikov I.V. *Catalysis by Polyoxometalates*. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
40. Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F., Liu T., Yan J.S., Zhang J. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. N 5. P. 679. doi 10.1134/S0036023621050223
41. Wang C., Hua Y., Tong Y. // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. N 22. P. 6755. doi 10.1016/j.electacta.2010.05.094
42. Kuznetsova L.I., Detusheva L.G., Fedotov M.A., Likholobov V.A. // *J. Mol. Catal. (A)*. 1996. Vol. 111. N 1–2. P. 81. doi 10.1016/1381-1169(96)00207-5
43. Мороз Я.А., Савоськин М.В. // *Вестн. ДонНУ. Сер. А. Естественные науки*. 2020. № 1. С. 72.
44. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А. // *ЖОХ*. 2022. № 1. С. 147. doi 10.31857/S0044460X22010164; Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Loranov A.N., Chebyshev K.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N 1. P. 101. doi 10.1134/S1070363222010145

Iron-Containing Polyoxotungstophosphates and Their Thermolysis Products

Ya. A. Moroz^{a,*}, M. S. Lozinskii^a, A. N. Zaritovskii^a, A. N. Lopanov^b,
V. V. Burkhovetskii^c, and V. A. Glazunova^c

^a L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, R. Luksemburg str., 70, Donetsk, 83050 Ukraine

^b V.G. Shukhov Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

^c A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 83050 Ukraine

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Received April 4, 2023; revised June 9, 2023; accepted June 11, 2023

Thermolysis of ferrocenium tungstophosphate $[(C_5H_5)_2Fe]_3[PW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$ and tungstophosphatoferrates with the general formula of $Cat_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot mH_2O$, where $Cat = (NH_4)^+$, Rb^+ , Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$, with the Keggin anion structure were studied using differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, and electron microscopy. The crystalline products of their thermal decomposition – phases with the structure of pyrochlore and tungsten bronzes – were identified. The synthesized compounds are catalysts for the oxidation reactions of organic compounds and the production of carbon nanomaterials.

Keywords: polyoxotungstophosphates, thermolysis products, catalysts, carbon nanomaterials