

УДК 544.016.2+546.7

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМОФОСФАТОМЕТАЛЛАТОВ С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

© 2024 г. Н. С. Лозинский^а, А. Н. Лопанов^б, Я. А. Мороз^{а,*}, Т. М. Пехтерева^а

^аИнститут физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко,
ул. Розы Люксембург, 70, Донецк, 283048 Россия

^бБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 27.03.2024 г.

Представлены результаты по синтезу и идентификации комплексных соединений гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ с вольфрамфосфатометаллатами. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа исследованы процессы и кристаллические продукты термического разложения соединений с общей формулой: $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cat} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $n = 10-13$ и установлены схемы их термоллиза. Показано, что аммонийные соли при термоллизе образуют фазы состава $\text{ZO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ или $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ со структурой фосфорвольфрамовой бронзы. Продуктами разложения натриевых солей является смесь фаз со структурами вольфраматов натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Результаты исследований могут быть использованы для прогноза термических превращений и состава продуктов термоллиза аналогичных комплексов ГМТА и вольфрамфосфатометаллатов других 3d-элементов.

Ключевые слова: гетерополиоксометаллаты, гексаметилентетрамин, термический анализ, продукты термоллиза, вольфрамовая бронза

DOI: 10.31857/S0044457X24070118, EDN: XNKGJZ

ВВЕДЕНИЕ

Исследователи в области катализа, новых материалов для возобновляемых источников энергии и медицинских препаратов широко применяют гетерополиоксометаллаты [1–11]. Вольфрамфосфатометаллаты и продукты их термоллиза представляют собой перспективные функциональные материалы для получения катализаторов реакций окисления спиртов, алкенов, алканов и других органических соединений [5, 9, 12–17], для эпоксидирования олефинов и гидроксирования алканов [14], для очистки автомобильного топлива [18, 19], в фото- и электрокаталитических процессах, в том числе для разложения воды и поглощения углекислого газа [20–27], а также для карбонилирования при участии углекислого газа [28, 29], для микроволнового синтеза углеродных наноматериалов [30], для изготовления электродов для различных систем аккумуляторных батарей [7] и композитных электрохимических датчиков [8, 31].

Наиболее высокую активность и селективность в большинстве указанных процессов проявляют комплексы кобальта, никеля, марганца и железа. Высокая биологическая активность гетерополиоксометаллатов и их органических производных позволяет рассматривать их как новый потенциальный лекарственный материал, в том числе для пролонгированной и адресной доставки лекарственных препаратов [32–39].

Известным способом получения металлооксидных наноматериалов является их синтез через промежуточные соединения — прекурсоры — с последующей их термообработкой. В качестве прекурсоров для получения соединений со структурой пирохлора и вольфрамфосфатометаллатов используют гетерополивольфрамфосфатометаллаты с 3d-элементами в координационной сфере и их органические производные [40, 41]. Синтезированные таким способом продукты применяют в качестве функциональной части катализаторов, сенсоров, магнитов и других ма-

териалов [42–49]. В то же время сведений о комплексах гетерополиоксометаллатов с лигандом гексаметилентетрамином (ГМТА) нами в литературе не найдено.

В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию термического поведения натриевых и аммонийных солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом, никелем или цинком и ГМТА во внутренней сфере комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения с общей формулой $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Cat} = \text{Na}^+$, NH_4^+ ; $\text{Z} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} ; $n = 10\text{--}13$, синтезированы взаимодействием водных растворов при температуре 20°C вольфрамофосфатометаллатов и ГМТА. Синтез натриевых и аммонийных солей вольфрамофосфатометаллатов проводили по методикам [50]. Использованные реактивы производства Реахим (Россия) имели квалификацию “ч.”.

Для синтеза $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 3.2 г 11-вольфрамофосфатокобальтата натрия (1.0 ммоль) растворили в 100 мл воды и к полученному раствору добавили 0.14 г ГМТА (1.0 ммоль), растворенного в 10 мл воды. Раствор профильтровали и поместили в чашку Петри для кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы отделили от водного раствора, перекристаллизовали из воды и высушили на воздухе. Выход продукта составил 83% от теоретического.

По аналогичной методике синтезировали комплекс $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в котором вольфрамофосфатокобальтат натрия был заменен эквивалентным количеством вольфрамофосфатокобальтата аммония. Комплексы никеля и цинка получены по аналогичным методикам, в которых вольфрамофосфатокобальтаты были заменены вольфрамофосфатоникелатами или вольфрамофосфатоцинкатами.

Для установления химического состава соединений использовали методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo Thermo Electron Corporation) и гравиметрического анализа (электронные весы WAA 60/160/X Radwag, муфельная печь Instrumental of Laboratory Mod 550-14 Fisher Scientific). Содержание воды определяли высушиванием образцов при температу-

ре 100°C до постоянной массы аналогично [51]. Количество ГМТА для натриевых солей и суммы NH_4^+ и ГМТА для аммонийных солей рассчитывали по разности между убылью массы образцов при прокаливании при температуре 700°C и содержанием в них воды. Доверительный интервал ($\pm\Delta$) с доверительной вероятностью 95% рассчитывали по результатам пяти параллельных измерений.

Вольфрамофосфатометаллаты и продукты их термолиты идентифицировали по электронным спектрам поглощения (спектрофотометр Helios Gamma, Thermo Electron Corporation), ИК-спектрам в таблетках с бромидом калия (инфракрасный спектрометр Bruker Vertex 70) и данным рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0, 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 применением синхронного термического анализа (ДСК) при скорости нагрева образцов 10 град/мин на воздухе, навески образцов 15–20 мг. Электрическое сопротивление продуктов термолиты определяли с помощью измерителя LCR DE–5000 при частоте 1 кГц в таблетках диаметром 7 мм и высотой 5 мм, сформованных под давлением 25 МПа без введения связующих. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре BRUKER AVANCE^{II}/400 в растворе D_2O при 25°C. Дополнительная информация об использованных приборах приведена в табл. S1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Химический состав синтезированных комплексов вольфрамофосфатометаллатов с ГМТА приведен в табл. 1. ИК-спектры соединений $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ аналогичны спектрам других вольфрамофосфатометаллатов 3d-элементов со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама в октаэдре WO_6 замещен на атом 3d-металла, в данном случае кобальта, а также содержат характерные полосы поглощения групп аммония и ГМТА (рис. 1, табл. 1, 2) [40, 41, 52–54]. Электронные спектры поглощения их водных растворов свидетельствуют об октаэдрическом окружении катионов кобальта, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина (рис. 2а), и аналогичны для натрие-

Таблица 1. Химический состав синтезированных комплексных соединений вольфрамфосфатометаллатов кобальта, никеля и цинка с ГМТА

Формула соединения – номер соединения римской цифрой	Найдено ±Δ/вычислено, мас. %						
	Na	NH ₄ ⁺	ГМТА	P	W	H ₂ O	3d-элемент
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(ГМТА)] · 13H ₂ O – I	3.40 ± 0.18/3.56	–	4.51 ± 0.22/ 4.35	0.98 ± 0.04/0.96	63.01 ± 0.32/62.70	7.15 ± 0.21/7.26	1.88 ± 0.10/1.83
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Ni(ГМТА)] · 13H ₂ O – II	3.51 ± 0.09/3.56	–	4.47 ± 0.17/4.35	0.94 ± 0.05/0.96	62.51 ± 0.26/62.70	7.38 ± 0.13/7.26	1.80 ± 0.12/1.82
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(ГМТА)] · 13H ₂ O – III	3.50 ± 0.32/3.56	–	4.41 ± 0.11/ 4.34	0.95 ± 0.04/0.96	62.23 ± 0.43/62.57	7.42 ± 0.24/7.25	2.00 ± 0.07/2.02
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(ГМТА)] · 10H ₂ O – IV	–	7.21 ± 0.33/7.32*	–	1.00 ± 0.03/0.98	64.69 ± 0.506/4.27	5.34 ± 0.50/5.72	1.81 ± 0.18/1.87
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Ni(ГМТА)] · 10H ₂ O – V	–	7.50 ± 0.46/7.32*	–	0.97 ± 0.04/0.98	64.82 ± 0.52/64.27	5.90 ± 0.28/5.73	1.97 ± 0.17/1.87
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(ГМТА)] · 10H ₂ O – VI	–	7.62 ± 0.49/7.31*	–	0.96 ± 0.05/0.98	64.31 ± 0.21/64.14	5.45 ± 0.33/5.71	2.01 ± 0.15/2.07

* Сумма NH₄⁺ и ГМТА

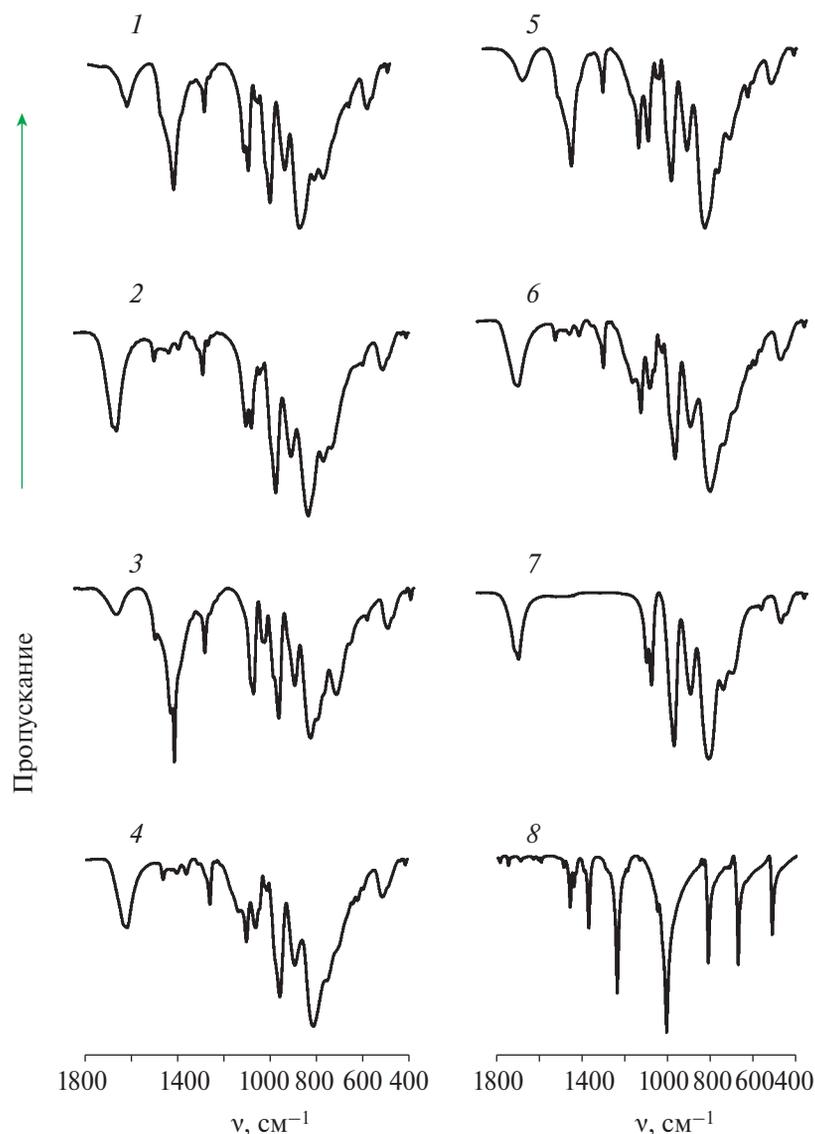


Рис. 1. ИК-спектры вольфрамфосфатометаллатов: 1 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Co(ГМТА)] · 10H₂O; 2 – Na₅[PW₁₁O₃₉Co(ГМТА)] · 13H₂O; 3 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Ni(ГМТА)] · 10H₂O; 4 – Na₅[PW₁₁O₃₉Ni(ГМТА)] · 13H₂O; 5 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Zn(ГМТА)] · 10H₂O; 6 – Na₅[PW₁₁O₃₉Zn(ГМТА)] · 13H₂O; 7 – Na₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)] · 14H₂O; 8 – ГМТА.

Таблица 2. Отнесение частот колебаний и их относительная интенсивность* в ИК-спектрах вольфрамфосфатометаллатов с ГМТА

Номер соединения	Частоты колебаний, см ⁻¹						
	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{NH}_4^+)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{W=O})$	$\nu(\text{W-O-W})$ $\nu(\text{W-O-Z})$
I	1620 ср	—	1464 сл; 1403 сл; 1361 сл	1260 ср; 1239 сл; 1023 сл	1080 ср; 1057 ср	955 с	892 ср; 819 с; 756 ср; 722 ср; 593 сл; 508 сл
II	1624 ср	—	1465 сл; 1403 сл; 1360 сл	1261 ср; 1240 сл; 1023 сл	1082 ср; 1058 ср	955 с	893 ср; 820 с; 757 ср; 721 ср; 592 сл; 510 сл
III	1625 ср	—	1464 сл; 1400 сл; 1360 сл	1263 ср; 1240 сл; 1024 сл	1080 ср; 1058 ср	956 с	895 ср; 820 с; 756 ср; 723 ср; 593 сл; 510 сл
IV	1619 ср	1403 с	1456 сл; 1364 сл; 1312 сл	1260 ср; 1270 сл; 1013 сл	1077 ср; 1055 ср	954 с	885 ср; 820 с; 751 ср; 710 ср; 592 сл; 509 сл
V	1621 ср	1400 с	1455 сл; 1361 сл; 1310 сл	1262 ср; 1271 сл; 1015 сл	1079 ср; 1060 ср	958 с	887 ср; 812 с; 751 ср; 702 ср; 592 сл; 509 сл
VI	1623 ср	1402 с	1457 сл; 1364 сл; 1314 сл	1263 ср; 1270 сл; 1013 сл	1077 ср; 1060 ср	960 с	888 ср; 811 с; 750 ср; 701 ср; 591 сл; 510 сл
VII**	1620 ср	—	—	—	1078 ср; 1057 ср	962 с	891 ср; 816 с; 754 ср; 714 ср; 592 сл; 509 сл
VIII***	—	—	1487 ср; 1457 ср; 1371 ср; 811 с	1238 с; 1006 с; 671 с	—	—	—

* с – пик сильной интенсивности, ср – средней, сл – слабой

VII** – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

VIII*** – ГМТА

вых и аммонийных солей. В спектрах поглощения растворов вольфрамфосфатокобальтатов присутствуют характерные для октаэдрических комплексов кобальта полосы поглощения с максимумом 538 нм [55]. При этом наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения комплексов при переходе от аквакомплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ к вольфрамфосфатометаллатному комплексу $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ в длинноволновую область спектра [40, 41]. При добавлении к раствору вольфрамфосфатокобальтата раствора ГМТА происходит изменение электронного спектра поглощения: образуются два максимума поглощения 505 и 527 нм (рис. 2а), что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования в данной системе с изменением силы поля лигандов в окружении катионов кобальта. Наиболее вероятным таким процессом может быть присоединение ГМТА к кобальту, входящему во внутреннюю сферу комплекса. Расщепление

пиков в ИК-спектрах синтезированных соединений в области колебаний CH_2 - и CN -групп 1460–1235 см⁻¹, принадлежащих ГМТА (рис. 1), в сравнении с ИК-спектром индивидуально ГМТА подтверждает его участие в процессе комплексообразования [49, 53]. Вольфрамфосфатометаллатные комплексы с ГМТА аналогичного состава не были известны ранее. Предполагаемая структурная формула комплексов представлена на рис. S1.

Воздушно-сухие образцы синтезированных комплексов $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют плохо сформированную кристаллическую структуру и термически не устойчивы. При нагревании $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на воздухе происходит его дегидратация, эндотермический эффект с минимумом при температуре 95°C обусловлен удалением молекул воды, аналогично комплексу $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [50]. В интервале температур 200–600°C происходит

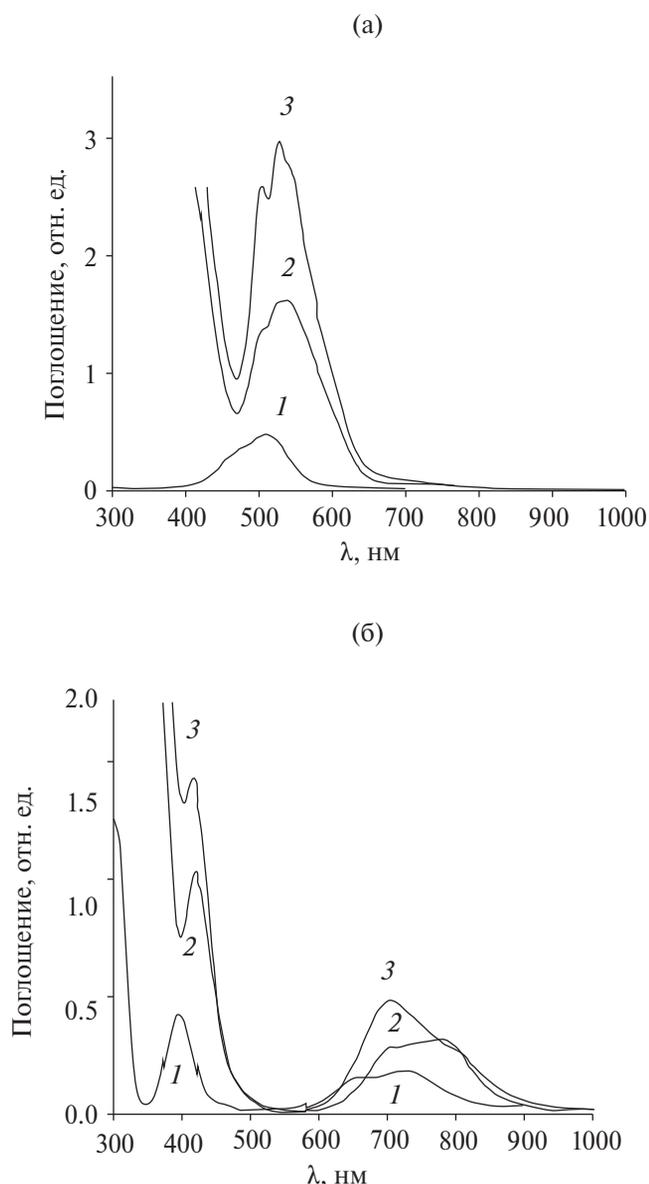


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов комплексов кобальта (а): 1 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 моль/л; 2 – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л; 3 – $\text{Na}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л и комплексов никеля (б): 1 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 моль/л; 2 – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л; 3 – $\text{Na}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 0.03 моль/л.

удаление групп аммония и разложение органических компонентов комплекса. Разделить эти процессы на отдельные стадии не удалось. По данным термогравиметрического анализа (рис. 3), ИК-спектров и РФА образцов, прокаленных при различных температурах (рис. S3), в интервале 200–450°C происходит частичное удаление групп аммония и ГМТА с образова-

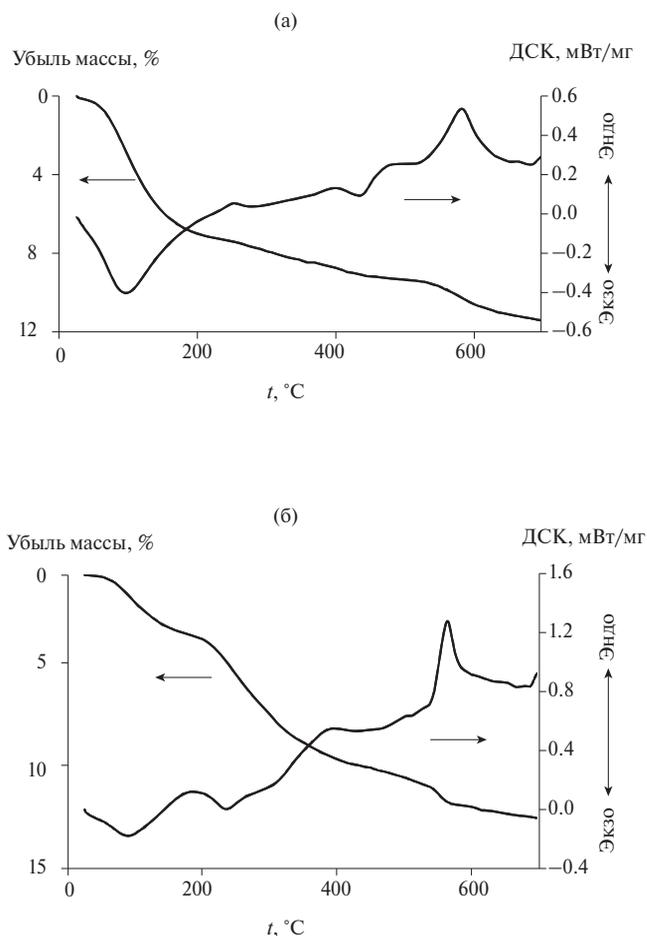


Рис. 3. Кривые термического анализа вольфрамфосфатокобальтатов: а – $\text{Na}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; б – $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

нием соединения $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ со структурой аниона Кеггина. Переход дефектной структуры аниона Кеггина $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{5-}$ в завершённую структуру $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ при термолитзе установлен ранее и для других солей вольфрамфосфатометаллатов с 3d-элементами [40, 41, 56]. Повышение температуры нагревания вольфрамфосфатокобальтата до 550–600°C сопровождается дальнейшим удалением групп аммония и разрушением структуры аниона Кеггина. Экзотермический эффект с максимумом при 590°C связан с кристаллизацией конечных продуктов термолитза – фаз состава $\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ (рис. 3, табл. 3). По данным РФА, они изоструктурны с соединением $\text{PW}_{12}\text{O}_{38.5}$ (ICDD® PDF® № 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW_8O_{26} (ICDD® PDF® № 00-050-0660). Состав фазы $\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ можно представить в виде $\text{CoPW}_{11}\text{O}_{36.5}$ или $\text{Co}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ по аналогии с вольфрамовыми бронзами Cat_xWO_3 .

Таблица 3. Результаты термического и рентгенофазового анализа вольфрамфосфатометаллатов с ГМТА

Соединение	Дегидратация		Фазовый состав продуктов термоллиза	
	$t, ^\circ\text{C}$	молей H_2O	$t, ^\circ\text{C}$	состав продуктов термоллиза
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	200	13	600	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	200	13	650	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	200	13	600	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	10	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
			600	$\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	10	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
			600	$\text{NiO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200	10	450	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$
			600	$\text{ZnO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза

Процессы удаления групп аммония и органических компонентов из вольфрамфосфатометаллатов при прокаливании в муфельной печи в среде аргона сопровождаются восстановлением продуктов термоллиза до вольфрамовой бронзы аналогично тетраметил- и тетраэтиламмониевым солям [41]. Удельное электрическое сопротивление продукта термоллиза аммонийной соли $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, полученного прокаливанием в муфельной печи при 600°C в среде аргона, составляет $1 \times 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а полученного при 600°C на воздухе – $1 \times 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, что подтверждает образование в инертной атмосфере относительно хорошо проводящих электрический ток вольфрамовых бронз. Удельное электрическое сопротивление вольфрамовых бронз щелочных металлов $\text{Na}(\text{K})_x\text{WO}_3$ составляет $0.04\text{--}3 \times 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ [57].

По данным РФА, продуктами термоллиза натриевой соли $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на воздухе является смесь фаз со структурами ди- и тетравольфраматов натрия (рис. S3, табл. 3).

Комплексы $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В спектрах поглощения растворов вольфрамфосфатоникелата и его комплекса с ГМТА в области 400–900 нм присутствуют характерные для октаэдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами 420, 708, 779 нм и 416, 704, 813 (плечо) нм соответственно (рис. 26) [58]. При этом, как и для комплексов кобальта, наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения в длинноволновую область спектра при переходе от аквакомплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ к вольфрамфосфатометаллатным комплексам $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ и $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})]^{5-}$

(рис. 26). Аналогия их ИК-спектров с комплексами кобальта $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ указывает на одинаковое их строение (рис. 1, табл. 2).

Термические превращения комплексных соединений никеля $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ протекают аналогично комплексам кобальта с образованием фазы со структурой фосфорвольфрамовой бронзы состава $\text{Ni}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ при термоллизе аммонийной соли и ди- и тетравольфрамата натрия при термоллизе натриевой соли (табл. 3, рис. S2).

Комплексы $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Комплексы ГМТА с вольфрамфосфатометаллатом, в отличие от комплексов кобальта и никеля, не имеют полос поглощения в видимой области спектра. Катион цинка Zn^{2+} с электронной конфигурацией $3d^{10}$ не имеет незаполненных электронов, т.е. диамагнитный, что позволяет использовать ЯМР-спектроскопию для изучения процессов комплексообразования. Так, в спектре ЯМР ^1H в D_2O соединения $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ наблюдается сигнал с химическим сдвигом 4.67 м. д., принадлежащий CH_2 -группам, и интенсивный пик при 4.70 м. д., обусловленный остаточным содержанием изотопа ^1H в растворителе D_2O и внесенным навеской кристаллогидрата исследуемого комплекса. Его спектр ЯМР ^{13}C имеет один синглет при 71.2 м. д. В спектре ЯМР ^1H ГМТА в D_2O , зарегистрированного в таких же условиях, кроме пика растворителя при 4.70 м. д. присутствует синглет при 4.56 м. д., принадлежащий CH_2 -группам,

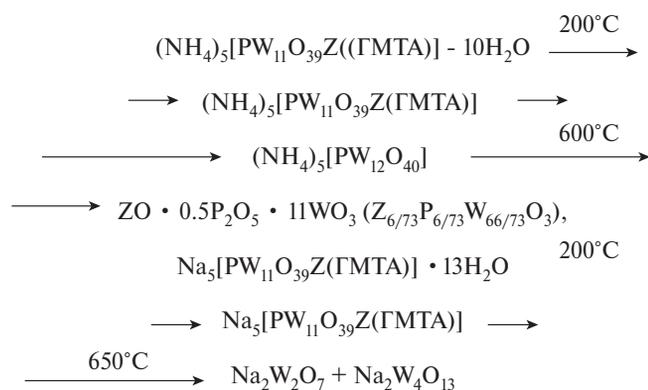


Рис. 4. Схемы термолиза аммонийных и натриевых солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем, цинком и ГМТА в координационной сфере.

а в спектре ЯМР ^{13}C наблюдается синглет при 71.1 м. д. (рис. S4). Изменение величин химических сдвигов в спектрах ЯМР синтезированного комплекса цинка в сравнении со спектрами чистого ГМТА может указывать на протекание реакции комплексообразования между вольфрамфосфатометаллатом и ГМТА с образованием комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})]^{5-}$. Аналогия их ИК-спектров с комплексами кобальта $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и никеля $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует об их одинаковом строении (рис. 1, табл. 2).

Термические превращения соединений $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{ГМТА})] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ протекают подобно комплексам кобальта и никеля с образованием фазы со структурой фосфорвольфрамовой бронзы состава $\text{Zn}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ при термолизе аммонийной соли и ди- и тетравольфрамата натрия при термолизе натриевой соли (табл. 3, рис. S2).

Процессы, протекающие при нагревании на воздухе аммонийных и натриевых солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем, цинком и ГМТА в координационной сфере, представлены на рис. 4.

В отличие от рубидиевых и цезиевых солей вольфрамфосфатометаллатов, при термолизе которых образуются соединения со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамфосфатометаллатной бронзы, натриевые соли образуют фазы со структурой поливольфраматов натрия. Установленные схемы термолиза могут быть использованы для прогноза термических превращений

комплексов ГМТА и вольфрамфосфатометаллатов с другими 3d-элементами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы соединения со структурой анионов Кеггина $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{ГМТА})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Cat} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $n = 10-13$. Вольфрамфосфатометаллатные комплексы с ГМТА аналогичного состава ранее не были известны. Изучены процессы, протекающие при нагревании этих соединений, идентифицированы кристаллические продукты и установлены общие схемы их термолиза. Продуктами термического разложения аммонийных солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем, цинком и гексаметилентетрамином при 600°C являются фазы состава $\text{ZO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ или $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ ($\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) со структурой фосфорвольфрамовой бронзы, а продуктами разложения натриевых солей является смесь фаз со структурами вольфраматов натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Полученные результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования процессов и фазового состава продуктов термолиза аналогичных вольфрамфосфатометаллатов 3d-элементов с ГМТА в координационной сфере комплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность руководству БГТУ им. В.Г. Шухова за оказанную помощь в использовании оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова, с применением которого выполнена эта работа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070118>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N. et al. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p.
<https://doi.org/10.3389/978-2-88963-233-6>
- Cameron J.M., Guillemot G., Galambos Th. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 293.
<https://doi.org/10.1039/d1cs00832c>
- Wang W., Chamoreau L.-M., Izzet G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 22. P. 12136.
<https://doi.org/10.1021/jacs.3c01716>
- Iijima J., Naruke H., Suzuki R.X. // ACS Omega. 2023. V. 8. P. 9673.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00711>
- Zhao H., Zhao Ch., Liu Zh. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 32. P. e202303989.
<https://doi.org/10.1002/anie.202303989>
- Savić N.D., Salazar Marcano D.E., Quanten T. et al. // Inorganics 2021. V. 9. P. 22.
<https://doi.org/10.3390/inorganics9040022>
- Wang J., Wang L., Yang Y. et al. // Batteries Supercaps. 2023. V. 6. № 5. P. e202200510.
<https://doi.org/10.1002/batt.202200510>
- Chen Y., Li F., Li Sh. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 135. P. 109084.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109084>
- Churipard S.R., Kanakikodi K.S., Choudhuria J.R. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 35988.
<https://doi.org/10.1039/d0ra07178a>
- Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 679.
<https://doi.org/10.1134/s0036023621050223>
- Lentink S., Marcano D.E.S., Moussawi M.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. № 31. P. e202303817.
<https://doi.org/10.1002/anie.202303817>
- Kozhevnikov I.V. Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
- Vilanculo C.B., Da Silva M.J., Teixeira M.G. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 7691.
<https://doi.org/10.1039/d0ra00047g>
- Nam W., Yang S., Kim H. // Bull. Korean Chem. Soc. 1997. V. 17. P. 625.
- Da Silva M.J., Da Silva Andrade P.H., Ferreira S.O. et al. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 2516.
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2434-0>
- Castelo B. Vilanculo, Márcio J. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2813.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ04725E>
- Muñoz M., Greber M., Tayeb K.B. et al. // Green Process. Synt. 2023. V. 12.
<https://doi.org/10.1515/gps-2023-0026>
- Fernandes S., Mirante F., Castro B.D. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 581.
<https://doi.org/10.3390/catal12060581>
- Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В. и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050093>
[Eseva E.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V. et al. // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 9. P. 979.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120090091>]
- Li J., Triana C.A., Wan W. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2444.
<https://doi.org/10.1039/d0cs00978d>
- Allmen K., Moré R., Müller R. et al. // Chem. Plus. Chem. 2015. V. 80. P. 1389.
<https://doi.org/10.1002/cplu.201500074>
- Abhik Paul, Subhasis Das Adhikary, Sandhya Kapurwana et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. P. 13152.
<https://doi.org/10.1039/d2ta02243e>
- Gu J., Chen W., Shan G.G. et al. // Mater. Today Energy. 2021. V. 21. P. 100760.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100760>
- Zhu X.H., Liu J.H., Zhao L.L. et al. // Adv. Mater. Res. 2012. V. 476–478. P. 2005.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.476-478.2005>
- Arens J.T., Blasco-Ahicart M., Azmani K et al. // J. Catalys. 2020. V. 389. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.006>
- Yingjie H., Chongtai W., Duan Hui D. et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 58. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.099>
- Hamidi H., Shams E., Yadollahi B. et al. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 3495.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.063>
- Cao Y., Chen Q., Shen C. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 26.
<https://doi.org/10.3390/molecules24112069>
- Zang D., Wang H. // Polyoxometalates. 2022. V. 1. P. 9140006.
<https://doi.org/10.26599/pom.2022.9140006>
- Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Зарутовский А.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 7. С. 1139.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X23070193>
- Veríssimo M.I.S., Evtuguin D.V., Gomes M.T.S.R. // Front. Chem. 2022. V. 10. P. 840657.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.840657>

32. *Pope M.T., Müller A. et al.* Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
33. *Prudent R., Moucadet V., Laudet B. et al.* // Chem. Biol. 2008. V. 15. № 7. P. 683.
<https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2008.05.018>
34. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Danilova I.G. et al.* // Nanosyst.-Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 3. P. 318.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349>
35. *Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu. et al.* // Nanosyst.-Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. № 1. P. 81.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112>
36. *Bijelic A., Aureliano M., Rompel A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 2980.
<https://doi.org/10.1002/anie.20180386>
37. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Grzhegorzhevskii K.V. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 301. P. 110910.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110910>
38. *Grzhegorzhevskii K.V., Shevtsev N.S., Abushaeva A.R. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 4. P. 804.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2836-1>
39. *Ostroushko A.A., Gette I.F., Brilliant S.A. et al.* // Nanotechnol. Russ. 2019. V. 14. № 3–4. P. 159.
<https://doi.org/10.1134/S1995078019020101>
40. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 878.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21080224>
[*Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Lopanov A.N. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 835.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521080069>]
41. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 185.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22020106>
42. *Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 65.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20010146>
43. *Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1061.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080139>
44. *Asif H.M., Bi R.B., Tariq M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 340.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030025>
45. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Tarasova L.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1558.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100058>
46. *Tan R.X., Wang Q.H., Xiao T.X. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1276.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080161>
47. *Vilanculo C.B., Da Silva M.J.* // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 2813.
<https://doi.org/10.1039/c9nj04725e>
48. *Wu D.-F., Takahashi K., Fujibayashi M. et al.* // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 21280.
<https://doi.org/10.1039/d2ra04119g>
49. *Голубев Д.В., Савинкина Е.В., Аль-Хазраджи А.С.Х. и др.* // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 2. С. 34.
50. *Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Алемасова Н.В.* // Вестн. ДонНУ. Сер. А. Естественные науки. 2023. № 3. С. 54.
51. *Коренев В.С., Абрамов П.А., Соколов М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1575.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100324>
52. *Gholamrezaei S., Salavati-Niasari M., Hadadzadeh H. et al.* // High Temp. Mater. Proc. 2016. V. 35. P. 723.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2015-0078>
53. *Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е., Разгоняева Г.А. и др.* // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 10. С. 683.
54. *Saravanakumar M., Chandrasekaran J., Krishnakumar M. et al.* // J. Mol. Struct. 2022. V. 1265. P. 133406.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133406>
55. *Barros Á., Artetxe B., Eletxigerra U. et al.* // Materials. 2023. V. 16. P. 5054.
<https://doi.org/10.3390/ma16145054>
56. *Gamelas J.A., Couto F.A., Trovgo M.C. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00597-8)
57. *Дробашева Т.И., Расторопов С.Б.* // Инженерный вестник Дона. 2016. № 2. С. 13.
ivdon.ru/magazine/archive/n2y2016/3576
58. *Mossotti G., Catania F., Perrucci F. et al.* // Chem. Eng. Trans. 2023. V. 99. P. 127.
<https://doi.org/10.3303/cet2399022.2>

SYNTHESIS AND THERMAL TRANSFORMATIONS OF TUNGSTENPHOSPHATEMETALLATE COMPLEXES WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

N. S. Lozinskii^a, A. N. Lopanov^b, Ya .A. Moroz^{a,*}, T. M. Pekhtereva^a

^a*Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, 283048 Russia*

^b*Shukhov Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia*

**e-mail: jaroslavchem@mail.ru*

The results of the synthesis and identification of complex compounds of hexamethylenetetramine (CH₂)₆N₄ (HMTA) with tungstenphosphatemetallates are presented. The processes and crystalline products of thermal decomposition of compounds with the general formula: Cat₅[PW₁₁O₃₉Z(HMTA)] · nH₂O, Cat=Na⁺, NH₄⁺; Z=Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺; n = 10–13 and the schemes for their thermolysis were established. It has been shown that ammonium salts during thermolysis form phases of the composition ZO · 0.5P₂O₅ · 11WO₃ or Z_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃ with the structure of phosphotungsten bronze. The decomposition products of sodium salts are a mixture of phases with the structures of sodium tungstates Na₂W₂O₇ and Na₂W₄O₁₃. The research results can be used to predict thermal transformations and the composition of thermolysis products of similar complexes of HMTA and tungstenphosphatemetallates of other 3d-elements.

Keywords: heteropolyoxometalates, hexamethylenetetramine, thermal analysis, thermolysis products, tungsten bronze