Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 544.022.58

Оригинальная статья

ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА {Mo₇₂Fe₃₀} НА ОКИСЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТОМ ЙОДИД-ИОНОВ

С.Ю. Меньшиков¹, К.А. Белозерова², А.А. Остроушко²

¹ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

620142, Россия, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

sergey.menshikov@m.ursmu.ru

²НИИ физики и прикладной математики, ФГАОУ ВО «Уральского федерального
университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

alexander.ostroushko@urfu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.853

Аннотация: Изучены каталитические свойства нанокластерного железомолибденового полиоксометаллата {Mo₇₂Fe₃₀} в растворах при реализации окисления персульфатом йодид-ионов. Использована автоматизированная установка на базе спектрофотометрического метода анализа, управляемая компьютером. Сравнение литературных данных и кинетических данных окисления йодида персульфатом показывает, что кеплерат является гетерогенным катализатором. Эти данные позволяют предполагать нерадикальный механизм для разложения персульфата на поверхности молекул кластера на первой стадии реакции окисления йодида калия. Значение эффективной энергии активации процесса указывает на каталитическое воздействие {Mo₇₂Fe₃₀} на промежуточной стадии разложения пероксида водорода.

Ключевые слова: нанокластерный железомолибденовый полиоксометаллат, кеплерат, каталитические свойства, окисление йодид-ионов, персульфат калия, пероксид водорода.

1. Введение

Пористый сферический нанокластерный полиоксометаллат (ПОМ) с уникальной структурой кеплератного типа [1, 2] {Mo₇₂Fe₃₀} – [Mo₇₂Fe₃₀O₂₅₂(CH₃COO)₁₂{Mo₂O₇(H₂O)}₂{H₂Mo₂O₈(H₂O)}(H₂O)₉₁]·150H₂O, как и родственные кеплератные структуры, представляет интерес в различных областях, таких как биомедицинская отрасль [3-5]. Указывается на его применимость в катализе [6, 7]. Находящийся в растворах ПОМ, катализирует, в частности, фотоиницируемую реакцию разложения пероксида водорода [6], а также более сложные реакции синтеза. Это относится, например, к получению бензамидозолов [7]. Соединения железа являются катализаторами реакций окисления органических соединений, известными, в частности, как реакции Фентона [8]. Актуально изучение воздействия ПОМ на различные окислительно-восстановительные реакции, к которым относится, в том числе окисление йодид-ионов в водных растворах при помощи персульфата [9]. Целью настоящей работы являлось изучение возможности и направления каталитического воздействия ПОМ на указанную стадийную реакцию, исследование ее кинетики для расширения знаний о свойствах полиоксометаллатов.

2. Экспериментальная часть

Полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ синтезировали по широко известной и используемой на практике двустадийной методике [1, 2], предварительно получая родственный ПОМ $\{Mo_{132}\}$ [10] с замещением в нем пентавалентного молибдена на ионы $Fe(III)$. В качестве исходных реагентов использовали гептамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ квалификации «х. ч.», гидразин сернокислый $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ квалификации «ч. д. а.», ацетат аммония CH_3COONH_4 квалификации «х. ч.», уксусную кислоту ледяную CH_3COOH квалификации «х. ч.», этиловый спирт медицинский C_2H_5OH 95 % и диэтиловый эфир $C_2H_5OC_2H_5$ квалификации «ч. д. а.», хлорид железа (III) шестиводный $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Panreac (содержание основного вещества 97–102 %), ацетат натрия $Na(CH_3COO) \cdot 3H_2O$ квалификации «ч. д. а.», соляную кислоту HCl квалификации «ос. ч.» и хлорид натрия $NaCl$ квалификации «ч. д. а.». Для кинетических экспериментов использовали реагенты квалификации «х. ч.».

Зависимость концентрации йода I_2 от времени при заданной температуре в интервале 15–40 °C после добавления к 100 мл 1 М раствора KI 1 мл насыщенного раствора $K_2S_2O_8$ в присутствии каталитических количеств ПОМ определяли спектрофотометрически непосредственно по изменению оптической плотности раствора при длине волны 525 нм (лаборатория L-микро). Расчет соответствующих констант скорости проводили с помощью программы Origin: функция $C = A(1 - e^{-kt})$ – Box Lucas 1, где A – предэкспоненциальный множитель, а k – константа скорости реакции.

3. Результаты и их обсуждение

Типичная кинетическая кривая накопления йода (C – текущая концентрация в момент времени t) за счет окисления йодида персульфатом приведена на рис. 1. Молярное соотношение компонентов реакционной смеси было в данном случае следующим: $H_2O : KI : K_2S_2O_8 : ПОМ = 5,6 : 0,1 : 1,7 \times 10^{-4} : 2,6 \times 10^{-7}$. Аппроксимация начальных участков кинетических кривых псевдопервым порядком реакции позволила в соответствии с уравнением $C = A(1 - e^{-kt})$ определить кажущиеся константы скорости процесса окисления и оценить эффективную энергию активации $E_A = RT_1T_2 \ln(k_{T_2} / k_{T_1})(T_2 - T_1)$. Полученное значение E_A составило 54 ± 5 кДж/моль. Относительно эффективной энергии активации процесса окисления йодида персульфатом в присутствии солей металлов, катионы

которых способны оказывать каталитическое воздействие на эту реакцию [9], вычисленная E_A довольно высока. Окисление йодида калия персульфатом калия, изученное нами в условиях, аналогичных указанным выше, в отсутствие катализатора показало значение $E_A = 83 \pm 6$ кДж/моль. В данном случае слабое каталитическое действие на реакционную систему могут оказывать стенки сосуда и микропримеси. Здесь для описания процесса также применимо, по крайней мере формально, уравнение, описывающее реакции первого порядка (см. рис. 2).

Рис. 1. Типичная временная кривая накопления йода в растворе при температуре 40 °С. Сплошная кривая – функция $C = A(1 - e^{-kt})$ – Воx Lucas 1.

Рис. 2. Результат обработки кинетической зависимости в координатах: функция $\ln[A/(A-C)]/k$ – время.

Сравнение величин E_A в присутствии и отсутствие ПОМ свидетельствует в пользу наличия его каталитического действия (см. рис. 3). При этом следует учитывать, что $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ образует в растворе полианионы, и электростатические силы отталкивания между этими частицами и анионами персульфата, йодида должны препятствовать

взаимному сближению всех названных ионов и прямому каталитическому воздействию на окислительно-восстановительный процесс. Если обратить внимание на энергию активации процесса разложения пероксида водорода в присутствии $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, то видно, что значение E_A составляет 58,74 кДж/моль [6]. Это значение близко к полученному нами для каталитического воздействия $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ на окисление йодида.

Таким образом, нельзя исключить, что катализ полиоксометаллатом проявляется на промежуточной стадии разложения пероксида водорода (формальная реакция 2), а йодид окисляется, например, атомарным кислородом (в работе [6] указывается на нерадикальный механизм разложения пероксида в присутствии ПОМ).

Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости реакции: 1 – в присутствии ПОМ, 2 – в отсутствие ПОМ. Сплошная и пунктирные линии – аппроксимации данных.

В исследованном каталитическом процессе окисления йодида не обнаружено прямо пропорциональной зависимости скорости от концентрации ПОМ, также, как и для реакции разложения пероксида водорода [6]. Это говорит о том, что с формальной точки зрения катализатор является гетерогенным. Сам анион $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ имеет размер порядка 2,5 нм, помимо этого ПОМ склонен к самоагрегации в полые глобулы размером до нескольких десятков нанометров [11], что объясняет его действие как гетерогенного катализатора. Вместе с этим высокое значение E_A без ПОМ и поведение каталитической системы, как гетерогенной, может также служить косвенным подтверждением воздействия $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ на окислительно-восстановительный процесс, т.к. катализатором разложения пероксида в принципе мог бы служить и собственно находящийся в растворе йодид-ион.

4. Заключение

Нанокластерный полиоксометаллат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, несмотря на анионную природу исходной Red/Ox пары ионов и самого ПОМ, оказывает каталитическое воздействие на окисление йодида персульфатом, снижая эффективную энергию активации. Процесс в начальном периоде описывается уравнением реакции первого порядка. Можно предположить, что действие ПОМ реализуется на промежуточной стадии – разложении пероксида водорода, а окислителем йодида служит атомарный кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А20-120061990010-7).

Библиографический список:

1. **Müller, A.** Linking icosahedral, strong molecular magnets $\{Mo_{72}^{VI}Fe_{30}^{III}\}$ to layers – a solid-state reaction at room temperature / A. Müller, E. Krickemeyer, S.K. Das, et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – V. 39. – I. 9. – P. 1612-1614. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000502)39:9<1612::AID-ANIE1612>3.0.CO;2-L.
2. **Müller, A.** Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah, et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.
3. **Elistratova, J.** Self-assembly of Gd^{3+} – bound keplerate polyanions into nanoparticles as a route for the synthesis of positive MRI contrast agents. Impact of the structure on the magnetic relaxivity / J. Elistratova, B. Akhmadeev, V. Korenev, et al. // *Soft Matter*. – 2018. – V. 14. – I. 38. – P. 7916-7925. DOI: 10.1039/c8sm01214h.
4. **Ostroushko, A.A.** The use of nanocluster polyoxometalates in the bioactive substance delivery systems / A.A. Ostroushko, I.D. Gagarin, I.G. Danilova, I.F. Gette // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2019. – V. 10. – № 3. – P. 318-349. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349.
5. **Ostroushko, A.A.** The physicochemical properties and influence on living organisms of nanocluster polyoxomolybdates as prospective bioinspired substances (based on materials from the plenary lecture) / A.A. Ostroushko, I.D. Gagarin, K.V. Grzhegorzhevskii, et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 301. – Art. № 110910. – 23 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110910.
6. **Mokhtari, R.** Visible-light driven catalase-like activity of blackberry-shaped $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ nanovesicles: combined kinetic and mechanistic studies / R. Mokhtari, A. Rezaeifard, M. Jafarpour, A. Farrokhi // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – V. 8. – I. 18. – P. 4645-4656. DOI: 10.1039/c8cy00603b.
7. **Garazhian, Z.** A nanoscopic icosahedral $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ cluster catalyzes the aerobic synthesis of benzimidazoles / Z. Garazhian, A. Rezaeifard, M. Jafarpour // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – I. 60. – P. 34854-34861. DOI: 10.1039/c9ra06581d.
8. **Fenton, H.J.H.** Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1894. – V. 65. – P. 899-911. DOI: 10.1039/ct8946500899.
9. **Indelli, A.** Activation energy measurements in the reaction between iodide and persulfate

ions in the presence of different salts / A. Indelli, E.S. Amis // Journal of the American Chemical Society. – 1960. – V. 82. – I. 2. – P. 332-338. DOI: 10.1021/ja01487a020.

10. **Müller, A.** Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and Keplerate based on molybdenum oxide / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters // Angewandte Chemie International Edition. – 1998 – V. 37. – I. 24. – P. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.

11. **Liu, T.** Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: unprecedented self-assembly emerging from historical «blue waters» / T. Liu, E. Diemann, A. Müller // Journal of Chemical Education. – 2007. – V. 84. – № 3. – P. 526-532. DOI: 10.1021/ed084p526.

References:

1. **Müller, A.** Linking icosahedral, strong molecular magnets $\{Mo_{72}^{VI}Fe_{30}^{III}\}$ to layers – a solid-state reaction at room temperature / A. Müller, E. Krickemeyer, S.K. Das, et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – V. 39. – I. 9. – P. 1612-1614. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000502)39:9<1612::AID-ANIE1612>3.0.CO;2-L.

2. **Müller, A.** Archimedean synthesis and magic numbers: «sizing» giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah, et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P. 3238-3241. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6.

3. **Elistratova, J.** Self-assembly of Gd^{3+} – bound keplerate polyanions into nanoparticles as a route for the synthesis of positive MRI contrast agents. Impact of the structure on the magnetic relaxivity / J. Elistratova, B. Akhmadeev, V. Korenev, et al. // Soft Matter. – 2018. – V. 14. – I. 38. – P. 7916-7925. DOI: 10.1039/c8sm01214h.

4. **Ostroushko, A.A.** The use of nanocluster polyoxometalates in the bioactive substance delivery systems / A.A. Ostroushko, I.D. Gagarin, I.G. Danilova, I.F. Gette // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2019. – V. 10. – № 3. – P. 318-349. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349.

5. **Ostroushko, A.A.** The physicochemical properties and influence on living organisms of nanocluster polyoxomolybdates as prospective bioinspired substances (based on materials from the plenary lecture) / A.A. Ostroushko, I.D. Gagarin, K.V. Grzhegorzhevskii, et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 301. – Art. № 110910. – 23 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110910.

6. **Mokhtari, R.** Visible-light driven catalase-like activity of blackberry-shaped $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ nanovesicles: combined kinetic and mechanistic studies / R. Mokhtari, A. Rezaeifard, M. Jafarpour, A. Farrokhi // Catalysis Science & Technology. – 2018. – V. 8. – I. 18. – P. 4645-4656. DOI: 10.1039/c8cy00603b.

7. **Garazhian, Z.** A nanoscopic icosahedral $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ cluster catalyzes the aerobic synthesis of benzimidazoles / Z. Garazhian, A. Rezaeifard, M. Jafarpour // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – I. 60. – P. 34854-34861. DOI: 10.1039/c9ra06581d.

8. **Fenton, H.J.H.** Oxidation of tartaric acid in presence of iron // Journal of the Chemical Society, Transactions. – 1894. – V. 65. – P. 899-911. DOI: 10.1039/ct8946500899.

9. **Indelli, A.** Activation energy measurements in the reaction between iodide and persulfate ions in the presence of different salts / A. Indelli, E.S. Amis // Journal of the American Chemical Society. – 1960. – V. 82. – I. 2. – P. 332-338. DOI: 10.1021/ja01487a020.

10. **Müller, A.** Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and Keplerate

based on molybdenum oxide / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998 – V. 37. – I. 24. – P. 3359-3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J.

11. **Liu, T.** Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: unprecedented self-assembly emerging from historical «blue waters» / T. Liu, E. Diemann, A. Müller // *Journal of Chemical Education*. – 2007. – V. 84. – № 3. – P. 526-532. DOI: 10.1021/ed084p526.

Original paper

**INFLUENCE OF THE NANOCLUSTER $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ POLYOXOMETALATE ON
OXIDATION OF IODIDE-IONS BY PERSULFATE**

S.Yu. Menshikov¹, K.A. Belozerova², A.A. Ostroushko²

¹*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

²*Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University named
after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.853

Abstract: Catalytic properties of the nanocluster iron-molybdenum polyoxometalate $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ in solutions during the oxidation of iodide ions by persulfate have been studied. Automated installation based on spectrophotometric method of analysis controlled by computer was used. Comparison of literary data and kinetic data on the oxidation of iodide with persulfate showed that keplerate $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ is a heterogeneous catalyst. These data allowed to assume a non-radical mechanism for persulfate decomposition on the surface of cluster molecules at the first stage of the potassium iodide oxidation reaction. The value of the effective activation energy of the process indicates the catalytic effect of $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ at the intermediate stage of the decomposition of the hydrogen peroxide.

Keywords: nanocluster iron-molybdenum polyoxometalate, keplerate, catalytic properties, oxidation of iodide ions, potassium persulfate, hydrogen peroxide.

Меньшиков Сергей Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химии ФБГОУ ВО «Уральского государственного горного университета»

Белозерова Ксения Александровна – студентка химического факультета института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии института естественных наук и математики, главный научный сотрудник, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики, института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Sergei Yu. Menshikov – Ph.D., Docent of Chemistry Department of Ural State Mining University.

Ksenia A. Belozerova – student of Chemistry Department of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin.

Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., Professor, Professor of Physical and Inorganic Chemistry Department of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Chief Researcher and Head of Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Поступила в редакцию/received: 15.08.2020; после рецензирования/reviced: 17.09.2020; принята/accepted 21.09.2020.