

На правах рукописи



Гржегоржевский Кирилл Валентинович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ
ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА ТОРОИДАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ Mo_{138} В РАСТВОРЕ:
СОЗДАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР**

02.00.04 – физическая химия

02.00.01 – неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иваново – 2016

Работа выполнена в отделе химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики, на кафедре физической химии Института естественных наук ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
ОСТРОУШКО Александр Александрович

Официальные оппоненты:

ГУБИН Сергей Павлович,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской академии наук, лаборатория химии
обменных кластеров, главный научный
сотрудник

РУМЯНЦЕВ Евгений Владимирович
кандидат химических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», кафедра
неорганической химии, доцент

Ведущая организация:

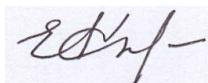
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится «**15 декабря**» **2016 г. в 13:00 часов** на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 002.106.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) по адресу 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1, тел. (4932)336272, e-mail: dissovet@isc-ras.ru, факс (4932)336237.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХР РАН по адресу 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1 и на официальном сайте ИХР РАН <http://www.isc-ras.ru/ru/deyatelnost/dissertacionnyy-sovet>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Антина Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований и степень ее разработанности. Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ), состоящие из координационных кислородных полиэдров молибдена (V/VI), представляют собой отдельный класс неорганических изо- и гетерополиоксосоединений. В состав нанокластерных ПОМ входит более ста атомов переходного металла, за что они получили название - «гигантские ПОМ». В водном растворе ПОМ диссоциируют с образованием многозарядного макроаниона. Первыми представителями данного класса полиоксосоединений стали тороидальный нанокластер Mo_{154} [1] и Mo_{132} , обладающий фуллереноподобной (кеплератной) структурой [2]. В дальнейшем были реализованы подходы контролируемого создания дефектов в структуре, направленные на увеличение реакционной способности и, в частности, на рост потенциальной каталитической активности. Таким образом, был получен дефектный тороидальный нанокластер – Mo_{138} : $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{110}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ (внешний диаметр – 3,6 нм, диаметр внутреннего отверстия 2,0 нм) [3].

Одна из ключевых особенностей нанокластерных ПОМ состоит в их способности к спонтанной агрегации в растворе с образованием полых одностенных глобул [1]. Таким образом, исследование данных объектов является актуальным с фундаментальной точки зрения, так как поведению нанокластеров присущи свойства полиэлектролитов и коллоидных систем одновременно. Кроме того, с практической точки зрения, благодаря большому количеству аквалигандов на гидрофильной поверхности ПОМ и ее отрицательному заряду возможно проведение контролируемой функционализации нанокластеров другими неорганическими ионами или органическими молекулами как за счет Ван-дер-Ваальсовых, так и за счет электростатических взаимодействий. На основе ПОМ возможно создание сенсорных материалов мембранного типа [4, 5], каталитических систем [6], нанореакторов, систем адресной доставки лекарственных веществ [7] и др. В этом контексте выбор тороидального ПОМ Mo_{138} в качестве базового нанокластера для проведения его функционализации и создания гибридных надмолекулярных структур был обусловлен следующим. Во-первых, Mo_{138} обладает большей потенциальной каталитической активностью относительно бездефектного ПОМ Mo_{154} (больше доля Mo^{V} относительно Mo^{VI}) и бóльшим поверхностным зарядом. Во-вторых, оба тороидальных нанокластера Mo_{154} и Mo_{138} существуют в водных растворах при определенной концентрации преимущественно в составе глобул, в отличие от кепператных ПОМ Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, для которых процесс глобулообразования протекает значительно медленнее [8] или в равновесии с глобулами сосуществует значительная часть нанокластеров в индивидуальной форме [9]. В результате при исследовании взаимодействия Mo_{138} с различными молекулами можно рассматривать только равновесие на границе глобула-раствор, исключая влияние индивидуальных ПОМ. В качестве объекта сравнения, в ряде проведенных исследований был выбран ПОМ кепператного типа Mo_{132} : $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot 300\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{CH}_3\text{COONH}_4$, обладающий близкими свойствами поверхности, но отличающийся по типу симметрии своей структуры (пространственному строению) и имеющий схожее, но все же

отличное от Mo_{138} поведение в растворе. В некоторых случаях в качестве объекта сравнения выступал железо-молибденовый ПОМ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}=[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}]\cdot 150\text{H}_2\text{O}$, который является структурным аналогом Mo_{132} , но отличается химическим составом.

Целью работы является разработка методов формирования в растворе и изучение физико-химических свойств новых надмолекулярных гибридных структур на основе тороидального нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{138} , полученных посредством управляемой функционализации его поверхности амфифильными молекулами (тридецил- и додецилпиридиний хлоридом – ПАВ, ТДПХ и ДДПХ соответственно), водорастворимыми неионогенными полимерами (поливиниловый спирт – ПВС и поливинилпирролидон – ПВП) и люминофором – ксантеновым красителем (родамином-Б).

Основные задачи исследования

- 1) Синтезировать ПОМ Mo_{138} , провести аттестацию его строения рядом физико-химических методов: ИК/КР-спектроскопия, ЯМР, ДРС и спектрофотометрия.
- 2) Провести сравнительный анализ структурных особенностей и признаков стабильности нанокластерной структуры ПОМ Mo_{138} , Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ методами ИК/КР-спектроскопии в процессе термодеструкции.
- 3) Исследовать кинетику деструкции Mo_{138} в водном растворе в зависимости от наличия облучения (640 нм) и состава газовой среды.
- 4) Изучить процесс образования ассоциатов с полимерами ПВС и ПВП в растворе и в пленочных образцах.
- 5) Провести контролируемую гидрофобизацию ПОМ Mo_{138} молекулами ПАВ (ТДПХ и ДДПХ) и построить модель образования надмолекулярных структур.
- 6) Изучить процесс функционализации ПОМ Mo_{138} молекулами ксантенового красителя родамина-Б в растворе, построить модель координации красителя на поверхности ПОМ.
- 7) Оценить влияние нанокластера Mo_{138} на флуоресцентные свойства красителя, изучить возможность фотосенсибилизации Mo_{138} в ассоциате ПОМ–Родамин-Б.
- 8) Выполнить анализ физико-химических характеристик поверхности гибридных надмолекулярных систем ПОМ–ПАВ и ПОМ–Краситель в процессе сорбции молекул из газовой фазы.

Научная новизна

- 1) Получены новые данные по интерпретации ИК и КР спектров нанокластеров Mo_{138} , Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ – выявлены и впервые сформулированы основные спектральные признаки деструкции полиоксометаллатной структуры. Комплексом независимых физико-химических методов проведен анализ продуктов термодеструкции тороидального ПОМ и уточнен температурный диапазон начала разложения Mo_{138} . С помощью ЯМР-спектроскопии впервые получены данные о различных типах внутрикластерных ацетатных лигандов в Mo_{138} .

2) Впервые изучено влияние облучения (в видимой области спектра) и состава газовой атмосферы на кинетику распада Mo_{138} . Установлен диапазон pH устойчивости тороидального ПОМ. Определены эффективные константы деструкции тороидального ПОМ в водном растворе.

3) Установлено соотношение компонентов в составе ассоциатов Mo_{138} –ПВС и Mo_{138} –ПВП. Обнаружен фотостабилизационный эффект в пленочных ПСК на основе данных полимеров и Mo_{138} , показано протекание процессов фотовосстановления ПОМ.

4) Впервые проведена функционализация тороидального ПОМ Mo_{138} молекулами катионных ПАВ ТДПХ и ДДПХ, разработана методика управляемой гидрофобизации поверхности нанокластера. Предложены методы экстракции в неполярные растворители и концентрирования ионных ассоциатов Mo_{138} –ПАВ.

5) Построена модель, описывающая характер взаимодействий в системе Mo_{138} –ПАВ, строение надмолекулярных структур и природу адсорбционных сил.

6) Впервые проведена функционализация поверхности тороидального (Mo_{138}) и кеплератного (Mo_{132}) ПОМ молекулами ксантенового красителя родамина-Б (РдБ): построена модель взаимодействий в растворе, методами ИК/КР-спектроскопии установлен способ координации родамина-Б на поверхности нанокластера.

7) Обнаружено тушение флуоресценции в ионных ассоциатах Mo_{138} –РдБ и Mo_{132} –РдБ: доказано протекание процессов переноса заряда (электрона) от красителя к ПОМ и образование j-агрегатов на поверхности нанокластеров. Впервые установлено влияние фотоиндуцированного переноса электрона на скорость деструкции ПОМ в водном растворе Mo_{138} и Mo_{132} .

8) С помощью адсорбции паров низкомолекулярных растворителей различной природы показано влияние функционализации тороидального ПОМ молекулами ПАВ или родамина-Б на степень гидрофобности/гидрофильности поверхности нанокластера.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты исследований структуры нанокластеров Mo_{138} , Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ методами колебательной ИК/КР-спектроскопии позволили выявить однозначные признаки деструкции ПОМ. Это, в совокупности с данными по определению природы и температуры стадий деструкции тора Mo_{138} в твердом состоянии и с данными по кинетике распада в растворе имеют большое практическое значение при анализе целостности нанокластерной структуры при создании функциональных гибридных материалов и надмолекулярных ансамблей. Реализованные подходы по функционализации Mo_{138} в растворе макромолекулами, посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и водородных связей, и молекулами ПАВ и ксантенового красителя родамина-Б – посредством электростатических взаимодействий, позволили разработать методику управляемого создания сложных гибридных надмолекулярных структур, обладающих заданной степенью гидрофобности, и в которых возможно протекание фотосенсибилизированных процессов. Изучение последних

перспективно в контексте поиска новых каталитических реакций тонкого органического синтеза.

Методология и методы диссертационного исследования

Исходя из цели и задач, поставленных в настоящей работе, были выбраны следующие методы исследования: ИК и КР спектроскопия, ЯМР и ЭПР спектроскопия, динамическое рассеяние света (ДРС), оптическая спектроскопия электронного поглощения, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, измерения электрокинетического потенциала, изотермическая калориметрия, флуоресцентная спектроскопия, низкотемпературная сорбция азота, интервальная статическая изотермическая сорбция, сканирующая зондовая и сканирующая электронная микроскопия, компьютерное моделирование (первопринципные квантово-механические расчеты). Методологической основой исследования выступали общенаучные и специальные методы, такие как эксперимент, анализ, синтез и сравнение.

Положения выносимые на защиту

1) Признаки целостности структуры тороидального (Mo_{138}) и кеплератных (Mo_{132} , $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$) нанокластеров в колебательных ИК и КР спектрах. Температурный диапазон начала термодеструкции Mo_{138} , состав продуктов деструкции и стадии процесса.

2) Кинетика деструкции ПОМ Mo_{138} в водном растворе: влияние фотоактивационных процессов и состава газовой среды.

3) Состав ассоциатов «нанокластер Mo_{138} –водорастворимый неионогенный полимер», влияние природы полимера на фотостабилизационный эффект в пленочных образцах.

4) Контролируемая гидрофобизация поверхности ПОМ Mo_{138} молекулами катионных ПАВ (ТДПХ и ДДПХ) в растворе - морфология гибридных надмолекулярных структур и их способность к экстракции.

5) Модель взаимодействий в системе Mo_{138} –ПАВ, строение надмолекулярных структур и природа адсорбционных сил.

6) Гибридные надмолекулярные структуры в системе Mo_{138} –Родамин-Б и Mo_{132} –Родамин-Б, пространственная координация молекул красителя на поверхности Mo_{138} .

7) Фотоиндуцированный перенос заряда (электрона) в ионных ассоциатах ПОМ–Родамин-Б, образование j-агрегатов на поверхности нанокластера и влияние фотоактивированного переноса электрона на деструкцию ПОМ в растворе.

8) Влияние степени гидрофобизации поверхности нанокластера Mo_{138} амфифильными молекулами на величину и характер сорбции паров низкомолекулярных растворителей различной природы.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных высокоточных и чувствительных физико-химических методов анализа, корреляцией ряда экспериментальных данных с литературными и воспроизводимостью экспериментально полученных величин.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (проекты 3.1886.2011 «Разработка физико-химических основ создания и применения новых гибридных, композитных и наноматериалов» (2012-13 г.г.); 2343 "Фундаментальные физико-химические основы получения, изучение свойств неорганических, органических, гибридных и композиционных полифункциональных материалов" (2014-16 г.г.); 4.733.2014/К "Химия, функциональные свойства и дизайн сложных органических молекул и супрамолекулярных систем" (2014-16 г.г.)); программы повышения конкурентоспособности УрФУ. Исследования поддержаны грантами РФФИ 10-03-00799 "Изучение свойств нанокластерных полиоксомолибдатов со структурой типа букибола и тороидального строения" (2012 г.); 15-03-03603 "Функционализация наноразмерных кластеров на основе полиоксомолибдатов" (2015-16 г.г.); 16-33-00570 "Фотосенсибилизационные процессы и каталитические свойства надмолекулярных систем на основе тороидального нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{138} " (2016 г.). Дополнительно финансовая поддержка исследования была неоднократно оказана в рамках конкурса научных работ УрФУ им. Б. Н. Ельцина: «Синтез, структура и физико-химические свойства нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{138} с тороидальной структурой» (2012 г.), «Изучение формирования надмолекулярных структур на основе нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{138} и катионного ПАВ в растворе» (2013 г.), «Физико-химические аспекты процесса образования ионных ассоциатов и супрамолекулярных структур в системе нанокластер Mo_{138} – катионный ПАВ ароматического ряда» (2014 г.). Исследования, представленные в данной работе, получили поддержку в рамках программы «УМНИК» (2014 -16 г.г.).

Личный вклад автора заключался в изучении литературных источников, разработке методик, проведении основных экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011г.); 20th International Symposium on Surfactants in Solution SIS2014 (Португалия, г. Коимбра, 2014г.); XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT) (г. Нижний Новгород, 2015г.); 7-ой международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения» (Республика Беларусь, г. Минск, 2015г.).

Публикации

Материалы диссертационной работы представлены в 19 публикациях, включая 1 монографию, 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук. В том числе, 2 статьи опубликованы в зарубежных рецензируемых журналах, а также 14 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

Структура диссертации

Диссертация содержит введение, четыре основные главы, заключение, список цитируемой литературы, состоящий из 135 наименований, и приложение, состоящее из 25 страниц. Работа изложена на 223 страницах машинописного текста, включая 122 рисунка и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и выбор объектов исследований, сформулирована цель и задачи работы, показана научная новизна, актуальность и практическая значимость работы, представлена информация о структуре диссертации.

В первой главе проведен комплексный анализ литературных данных о ключевых особенностях химии изополиоксосоединений, в частности, о процессах конденсации и восстановления полимолибдатных форм в растворе. Рассмотрены базовые структурные особенности гигантских нанокластерных ПОМ, физико-химические методы анализа пространственного строения и основные подходы к функционализации нанокластеров в растворе.

Во второй главе отмечена актуальность проводимых исследований по созданию надмолекулярных функциональных структур на основе нанокластерного ПОМ Mo_{138} и изучению их физико-химических свойств. В соответствии с целью данной работы сформулированы основные задачи исследования.

В третьей главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и изучения структуры (аттестация) нанокластеров, экспериментальные методики исследований.

Четвертая глава включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим разделам: «Изучение структуры нанокластерного полиоксомолибдата тороидального строения Mo_{138} »; «Образование водорастворимых ассоциатов с макромолекулами ПВС и ПВП»; «Контролируемая функционализация поверхности нанокластера Mo_{138} катионными ПАВ: тридецил- и додецилпиридиний хлорид. Создание надмолекулярных структур: влияние концентрации ПАВ и кислотности среды»; «Функционализация тороидального нанокластера Mo_{138} молекулами ксантенового красителя (Родамина-Б) в водном растворе: фотосенсибилизированные надмолекулярные структуры».

Изучение структуры нанокластерного полиоксомолибдата тороидального строения

Mo₁₃₈

Полиоксомолибдат $\text{Mo}_{138}=(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 250$) (рис.1) был синтезирован по описанной в литературе [3] методике и аттестован группой независимых физико-химических методов: ИК и КР спектроскопия, ЯМР-спектроскопия (^1H , ^{13}C в D_2O), оптическая спектроскопия электронного поглощения (спектрофотометрия), динамическое рассеяния света. Полиоксомолибдаты Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ были синтезированы по соответствующим методикам [2, 10], строение исходных ПОМ подтверждено методами ИК и КР спектроскопии путем сравнения с литературными данными.

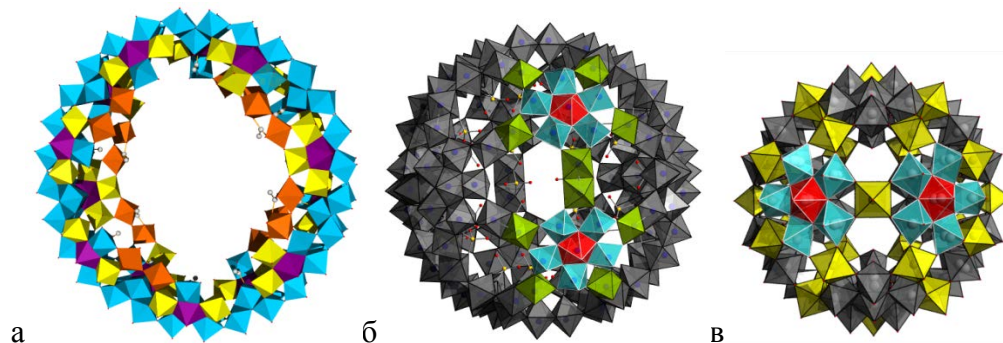


Рис.1. Пространственное строение нанокластерных ПОМ Mo_{138} (а), Mo_{132} (б) и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (в, – желтым выделены кислородные октаэдры Fe^{III}).

Проведенный сравнительный анализ колебательных ИК и КР спектров нанокластеров, Mo_{138} (тор), Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (фуллереноподобные, кеплераты) позволил провести более точное отнесение полос к определенным характеристическим колебаниям, а также установить корреляцию между активностью колебаний в ИК и КР спектрах.

В ходе дальнейшего изучения структуры Mo_{138} с помощью спектроскопии ЯМР удалось впервые идентифицировать несколько сигналов ацетат-ионов: свободных и координированных двумя различными способами в полиоксомолибдатном каркасе. Химические сдвиги в протонном спектре составили (относительно тетраметилсилана): для свободного ацетат-иона $\delta=2,07$ м.д.; для ацетат-ионов, координированных к димолибденовому мостику (т.е. обращенных во внутреннее отверстие) - $\delta=1,75$ м.д.; для ацетат-ионов, координированных к пентагональной бипирамиде (т.е. расположенных ближе к экваториальному сегменту тора) – $\delta=0,62$ м.д.

Анализ зависимости ИК и КР спектров нанокластеров Mo_{138} , Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ от температуры позволил выявить ключевые признаки деструкции нанокластерных ПОМ. Колебательные спектры были получены для образцов, прошедших ступенчатый изотермический отжиг в течение 90 мин при 100 и 150°C, и в течение 110 мин при 200°C. В результате удалось определить, что в ИК-спектрах колебательные полосы в диапазоне 900-600 cm^{-1} являются наиболее чувствительными к процессу деструкции нанокластерной структуры. Тогда как положение двух интенсивных колебательных полос ~ 960 и $555\text{--}565$ cm^{-1} остается неизменным в процессе деструкции нанокластера Mo_{138} . Для ПОМ Mo_{132} низкоэнергетическая полоса ~ 572 cm^{-1} также не меняет своего положения, только убывает ее

интенсивность. Следовательно, можно заключить, что данные полосы обладают наименьшей чувствительностью к целостности нанокластерной структуры и свойственны большинству полиоксомолибдатов. То же самое можно сказать и о полосе $\sim 968 \text{ см}^{-1}$ для Mo_{132} . Зависимость ИК-спектров Mo_{138} от температуры представлена на рис.2.

Наряду с изменениями в области ниже 1000 см^{-1} , в интервале от 1300 до 1800 см^{-1} , в котором для исходных ПОМ наблюдаются колебательные полосы ионизированной карбоксильной группы (~ 1550 , $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$), катионов аммония ($\sim 1410 \text{ см}^{-1}$) и деформационные колебания воды ($\sim 1620 \text{ см}^{-1}$), также проявляются процессы, связанные с деструкцией нанокластеров. Происходит уменьшение интенсивности полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$, что хорошо коррелирует с потерей слабосвязанной воды. При этом для всех ПОМ характерно возникновение новой полосы с максимумом около $\sim 1757\text{-}1710 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса относится к колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в недиссоциированной карбоксильной группе, в которой атом кислорода участвует в образовании водородной связи, т.к. колебания свободной группы $\text{C}=\text{O}$ проявляются при 1800 см^{-1} . Кроме того, в спектре Mo_{132} после отжига при $150\text{-}200^\circ\text{C}$ возникают две новые полосы: 1648 и 1687 см^{-1} (интенсивная). Подобное поведение наблюдается и для Mo_{138} , при отжиге на 200°C появляются полосы 1640 и 1683 см^{-1} . В обоих случаях полосу $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям NH_2 в ацетамиде, а полоса при $\sim 1680 \text{ см}^{-1}$, также характерная для ацетамида, может относиться как к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ с сильной водородной связью, так и к $\nu(\text{N-H})$ и $\delta(\text{NH}_2)$.

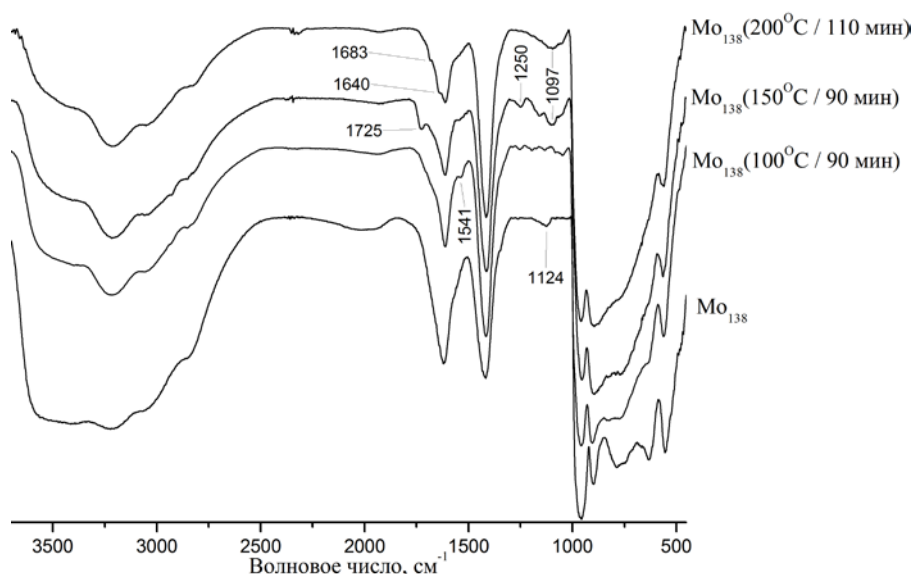


Рис. 2. Зависимость ИК-спектров нанокластерного ПОМ Mo_{138} от температуры.

Изучение зависимости КР-спектров ПОМ от температуры проводилось в условиях как изотермического отжига (рис. 3), так в условиях *in situ* (деструкция в лазерном пучке). На основе анализа спектральных данных нами были выделены следующие полосы в исходных КР-спектрах нанокластеров, по изменению в интенсивности которых можно судить о степени деструкции ПОМ: 573 , 649 и 725 см^{-1} (Mo_{138}), $306\text{-}312 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 872 \text{ см}^{-1}$ (Mo_{132}) и 975 , ~ 586 , ~ 449 , 240 см^{-1} ($\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$). Полученные результаты являются в полной степени

оригинальными и расширяют представления о механизмах деструкции нанокластерных ПОМ.

По данным ИК/КР-спектроскопии и проведенного дополнительно рентгенофазового анализа нами обнаружено, что конечным продуктом деструкции нанокластерных ПОМ Mo_{138} и Mo_{132} является оксид MoO_3 , а для железо-молибденового нанокластера – молибдат железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и MoO_3 . Термическая устойчивость нанокластеров уменьшается в ряду $\text{Mo}_{132} > \text{Mo}_{138} > \text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$.

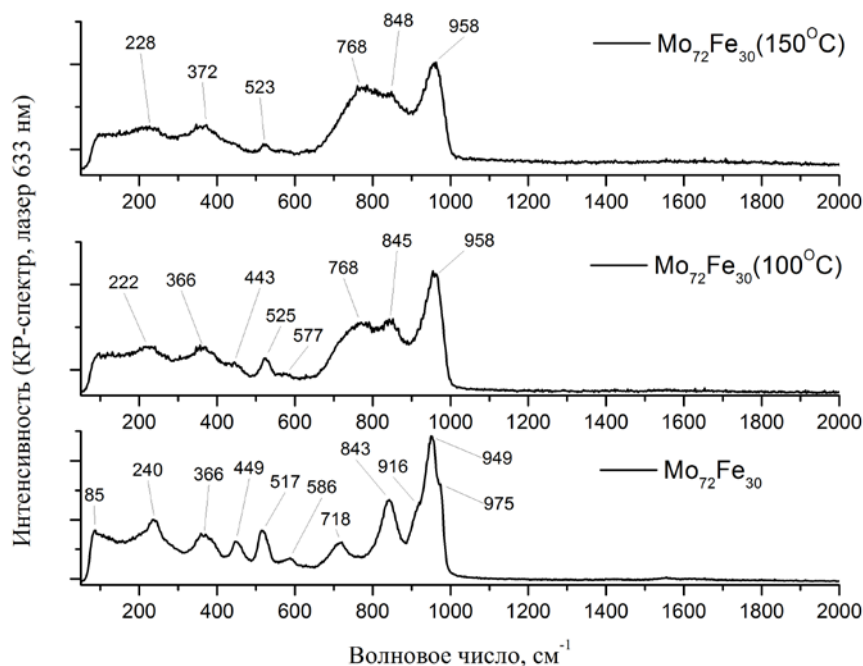


Рис. 3. Зависимость КР-спектров (лазер 633 нм) нанокластерного ПОМ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ от температуры.

Изучение зависимости ЭПР-спектров порошка Mo_{138} от температуры в диапазоне от -143 до 177°C позволило уточнить температурную границу начала деструкции тороидального ПОМ и отнести ее к интервалу $52\text{--}77^\circ\text{C}$. Именно приданных температурах структурные изменения привели к экспериментально наблюдаемому скачкообразному изменению величины g -фактора при $\sim 325\text{K}$ (т.е. 52°C) и интегральной интенсивности при $\sim 350\text{K}$ (77°C).

В результате термического анализа Mo_{138} на воздухе было зарегистрировано выделение газообразных продуктов, обладавших соотношениями массы к заряду (m/z): 18 и 44, что обусловлено отщеплением кластерной воды (максимумы скорости при 110 , 415 и 520°C) и образованием ионизованных частиц $^+\text{O}\equiv\text{CNH}_2$ или диоксида углерода CO_2 соответственно. Частицы $^+\text{O}\equiv\text{CNH}_2$ образуются в результате фрагментации молекулярного иона ацетмида, существование которого в продуктах деструкции ПОМ было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Для частиц с $m/z = 44$ максимумы скорости были отмечены при 315 , 420 и 535°C . Первая точка перегиба на кривой потери массы расположена при $\sim 80^\circ\text{C}$, что в полной мере коррелирует с температурным интервалом, в котором были зафиксированы изменения в ЭПР-спектре Mo_{138} , указывающие на начало термодеструкции ПОМ.

Изучение устойчивости структуры нанокластера Mo_{138} проводилось не только в твердом состоянии, но и в растворе, где на деструкцию ПОМ влияет, кроме температуры, еще ряд других факторов, в частности кислотность среды, режим облучения в области IVCT (интервалентного переноса заряда $\text{Mo}^V \rightarrow \text{Mo}^{VI}$), содержание O_2 в атмосфере и концентрация самого полиоксомолибдата. С помощью спектрофотометрии водного раствора нанокластера Mo_{138} установлено, что в интервале pH от 1.8 до 5.0 временная стабильность остается практически неизменной. Дополнительно нами были проведены исследования по влиянию состава газовой атмосферы (атмосфера воздух/аргон) и облучения (640 нм, область интервалентного переноса заряда $\text{Mo}^V \rightarrow \text{Mo}^{VI}$) на кинетику деструкции Mo_{138} в водном растворе ($C_{\text{ПОМ}} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Исследования проводились методом спектрофотометрии на характеристической длине волны 750 нм в экспериментальной ячейке оригинальной конструкции. В результате впервые определены эффективные константы скорости деструкции Mo_{138} в водном растворе. Установлены закономерности роста эффективной константы скорости распада ПОМ с увеличением содержания O_2 в газовой среде и в условиях облучения ($\lambda_{\text{возб}} = 640$ нм). Показана доминирующая роль процессов фотоактивации (IVCT-процессов $\text{Mo}^V \rightarrow \text{Mo}^{VI}$) при деструкции в условиях дефицита кислорода.

Образование водорастворимых ассоциатов с макромолекулами ПВС и ПВП

В рамках развития концепции создания гибридных надмолекулярных структур было изучено взаимодействие между нанокластером и биосовместимыми неионогенными полимерами – ПВС и ПВП. Нами обнаружено образование водорастворимых ассоциатов Mo_{138} –ПВС и Mo_{138} –ПВП, формирование которых происходило за счет водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между макромолекулами и поверхностными группами ПОМ Mo_{138} . Количественный состав ассоциатов был установлен методом молярных отношений по величине оптической плотности на характеристической длине волны 734 нм (гипсохромный сдвиг максимума поглощения Mo_{138} , 750 нм, из-за ассоциации с полимером). В расчете на один нанокластерный ион Mo_{138} приходится 165 мономерных звеньев ПВС и 500 мономерных звеньев ПВП. Различия в составе ассоциатов по числу мономерных звеньев обусловлены рядом факторов, в том числе – стерическим. Более гибкоцепный ПВС способен формировать на поверхности ПОМ адсорбционный слой, в котором упаковка макромолекул плотнее, чем в случае менее гибкоцепного ПВП.

В пленочных полимерно-солевых композициях (ПСК) на основе вышеописанных ассоциатов Mo_{138} –ПВС и Mo_{138} –ПВП (5 масс.% ПОМ) с помощью ЭПР-спектроскопии был обнаружен фотостабилизационный эффект при воздействии УФ излучения. Для устранения радиационного нагрева образцов была использована система воздушного охлаждения, обеспечивающая постоянство температуры $\sim 30^\circ\text{C}$. Анализ ЭПР-спектров чистых полимеров и ПСК до и после облучения ультрафиолетом показал, что введение в полимерную матрицу тороидального ПОМ приводит к уменьшению интенсивности сигналов от парамагнитных центров, возникающих в результате радиационной деструкции макромолекул. Однако, с увеличением времени облучения от 2 до 4 часов происходит потеря фотостабилизационного

эффекта, вызванная распадом нанокластера, в ходе которого могут образовываться частично восстановленные полимолибдатные формы, стабилизированные за счет взаимодействия с полимером.

Контролируемая функционализация поверхности нанокластера Mo_{138} катионными ПАВ: тридецил- и додецилпиридиний хлорид. Создание надмолекулярных структур: влияние концентрации ПАВ и кислотности среды

Реализованный подход в рамках концепции по функционализации поверхности тороидального ПОМ за счет электростатических взаимодействий с амфифильными молекулами позволил разработать методику контролируемой гидрофобизации нанокластера и формирования надмолекулярных структур. В качестве амфифильных молекул нами были выбраны ПАВ из одного гомологического ряда: тридецил- и додецилпиридиний хлорид (ТДПХ и ДДПХ соответственно). Это позволило оценить степень влияния длины углеводородного радикала на характер возникающих ионных ассоциатов в системе Mo_{138} -ПАВ, что важно, в том числе с точки зрения экономической составляющей, так как ДДПХ является более дешевым и производится многотоннажно, по сравнению с ТДПХ.

Нами были получены зависимости электрокинетического потенциала (ξ , мВ) и среднечисленного распределения частиц по размерам от концентрации ПАВ и кислотности среды: $\text{pH}=3,8$ – кислотность раствора чистого ПОМ ($C(\text{Mo}_{138}) = 4,2 \cdot 10^{-6}$ М), $\text{pH}=1,8$ – раствор, подкисленный HCl (0,1 М). В результате была построена модель, описывающая механизм адсорбции ПАВ на поверхности ПОМ и структуру возникающих надмолекулярных образований в системе « Mo_{138} – катионный однозарядный ПАВ».

В основе данной модели лежит представление об адсорбции молекул ПАВ на поверхности не отдельного нанокластера, а нанокластерной глобулы, где существует двойной электрический слой (ДЭС) – на границе глобула/раствор, в котором в качестве противоионов выступают катионы NH_4^+ и ионы водорода. Согласно предложенной модели можно выделить следующие ключевые особенности. До изоэлектрической точки с ростом концентрации ПАВ в интервале молярных соотношений $\text{Mo}_{138}:\text{ПАВ}=1:1 \div 1:65$ происходит падение по модулю величины ξ -потенциала (рис. 4а). Этому соответствует процесс адсорбции молекул ПАВ, которые замещают катионы аммония, связанные более слабо, на поверхности нанокластера. Адсорбированные молекулы ПАВ, взаимодействуя своей полярной частью с гидрофильной поверхностью ПОМ, ориентируют свой гидрофобный хвост в раствор по мере роста концентрации ПАВ в плотной части ДЭС (рис. 4б). В результате, за счет роста гидрофобности поверхности ПОМ, уменьшения защитного электрокинетического потенциала ДЭС и взаимодействия гидрофобных хвостов соседних нанокластерных глобул происходит интенсивная агрегация ионных ассоциатов Mo_{138} -ДДПХ и образование хлопьевидного осадка синего цвета. Система достигает изоэлектрической точки, что соответствует молярному соотношению $\text{Mo}_{138}:\text{ПАВ}=1:65$, при котором все центры адсорбции, доступные для электростатического связывания, на поверхности ПОМ уже заняты.

Дальнейшее увеличение концентрации ДДПХ приводит к росту по модулю ξ потенциала, но уже в положительной области его значений. Таким образом, здесь наблюдается перезарядка ДЭС на границе глобула/раствор, обусловленная гидрофобными взаимодействиями, в результате которых дополнительные молекулы ПАВ могут встраиваться между алкильными хвостами в первичном адсорбционном слое, ориентируя свои гидрофильные фрагменты, несущие положительный заряд, наружу.

Предсказанное в рамках нашей модели сохранение глобулярной структуры в гибридных надмолекулярных образованиях на основе ионных ассоциатов Mo_{138} –ПАВ (в частности ТДПХ) было подтверждено методами сканирующей зондовой и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) – диаметр глобул достигал 100 нм (рис. 4в).

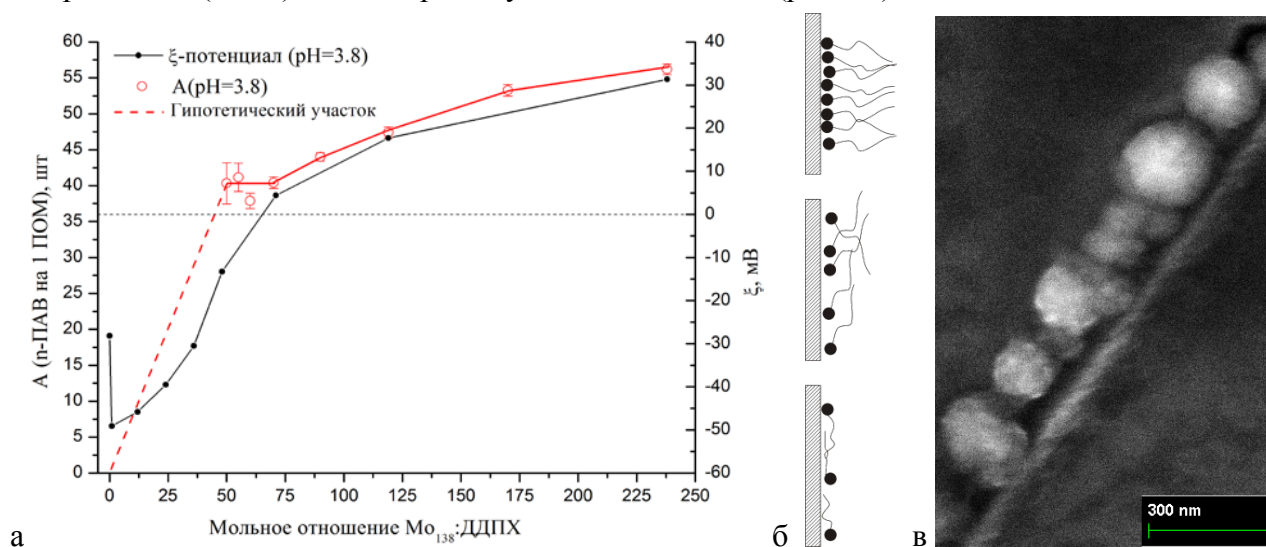


Рис.4. (а) – изотерма адсорбции ДДПХ на поверхности ПОМ Mo_{138} при pH=3,8 (красная линия) и зависимость ξ -потенциала от концентрации ПАВ (черная линия). Пунктирной линией обозначен гипотетический участок изотермы адсорбции, полученный путем экстраполяции на нулевую концентрацию ПАВ; (б) – способы ориентации молекул ПАВ с разной поверхностной концентрацией; (в) – СЭМ изображение глобулярных надмолекулярных структур на алюминиевой подложке, осажденных в изоэлектрической точке в системе Mo_{138} –ТДПХ.

При понижении кислотности среды до pH=1,8 сохранялся общий вид зависимости электрокинетического потенциала и размера частиц от концентрации ПАВ, но происходило смещение изоэлектрической точки в область меньшей концентрации ДДПХ (молярное соотношение 1:50). Кроме того, начиная с молярного соотношения ПОМ:ДДПХ=1:20 система уже теряла коллоидную устойчивость и происходило образование мелкодисперсного синего осадка.

Для более глубокого изучения механизмов адсорбции ПАВ нами были получены изотермы адсорбции ДДПХ на поверхности Mo_{138} при pH=3,8 (рис. 4а) и pH=1,8. Концентрация свободных молекул ПАВ в растворе после сорбции определялась по оптической плотности на характеристической длине волны 258 нм после удаления из раствора ионных ассоциатов Mo_{138} –ДДПХ путем центрифугирования (степень полноты

осаждения нанокластера подтверждалась отсутствием поглощения на характеристической длине волны 750 нм). В результате нами был установлен состав ионных ассоциатов Mo_{138} –ДДПХ, согласно которому при $\text{pH}=3,8$ в изоэлектрической точке на 1 ПОМ адсорбировано 40 ± 3 молекулы ДДПХ. Из них только максимально 32 молекулы ПАВ могут быть связаны электростатически с поверхностью ПОМ. Остальные, избыточные молекулы должны сорбироваться за счет гидрофобных взаимодействий, при этом, не давая вклада в перезарядку ДЭС. Нами была разработана модель, которая объясняет адсорбцию избыточных молекул ДДПХ в изоэлектрической точке благодаря их расположению во внутреннем отверстии Mo_{138} (диаметр 20 Å; длина ДДПХ – 17 Å), где их пространственная упаковка обуславливает отсутствие их вклада в перезарядку ДЭС (рис. 5а).

В условиях более кислой среды ($\text{pH}=1,8$) на основе анализа изотермы адсорбции нами было определено молярное соотношение Mo_{138} :ДДПХ=1:24, как соответствующее полной гидрофобизации поверхности нанокластерной глобулы. Для подтверждения сделанных выводов была проведена серия экспериментов по экстракции ионных ассоциатов Mo_{138} –ДДПХ, полученных при разных молярных соотношениях и кислотности среды: 1 тип – 1:24 ($\text{pH}=1,8$) и 2 тип – 1:60 ($\text{pH}=3,8$), в ряд органических растворителей (ацетон, н-бутанол, гексан, четыреххлористый углерод). Таким образом, было установлено, что ионный ассоциат 1 типа полностью экстрагировался в н-бутанол (где после воздействия ультразвука размер растворенных агрегатов достигал 900 нм в диаметре), тогда как ассоциат 2 типа концентрировался преимущественно на границе вода/бутанол. При этом замена ДДПХ на ТДПХ не привела к изменению результатов эксперимента. Следовательно, проведенная нами количественная оценка сорбции ПАВ позволила разработать методику контролируемой гидрофобизации поверхности нанокластера Mo_{138} в водном растворе.

Важно отметить, что целостность структуры нанокластера в процессе сорбции ПАВ в изоэлектрической точке и после экстракции в н-бутанол была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Также удалось установить по данным ИК-спектроскопии рост конформационной упорядоченности углеводородных цепочек ПАВ, адсорбированных на поверхности Mo_{138} .

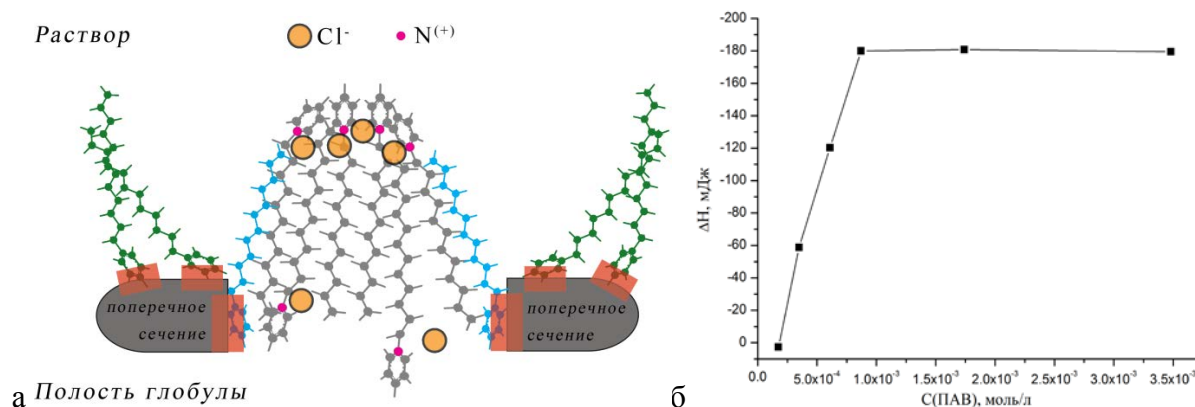


Рис.5. (а) - Модель сорбции молекул ПАВ во внутреннем отверстии тора Mo_{138} (поперечное сечение) в изоэлектрической точке при $\text{pH}=3,8$. Красными прямоугольниками обозначены центры электростатического связывания; (б) - Зависимость энтальпии

образования (на 0,00138 г. ПОМ) ионного ассоциата $\text{Mo}_{138}-(\text{ДДПХ})_n$ от концентрации ПАВ при $\text{pH}=3,8$.

Проведенные нами эксперименты по адсорбции из газовой фазы паров бензола и метанола показали, что на твердотельном образце ПОМ Mo_{138} , модифицированного молекулами ПАВ (ДДПХ), ощутимо увеличивается сорбционная способность в отношении неполярных молекул бензола по сравнению с немодифицированным образцом. В свою очередь, снижение сорбции метанола после осаждения слоя молекул ПАВ на поверхности Mo_{138} подтверждает достижение спрогнозированного эффекта гидрофобизации и возможность управления гидрофобно-гидрофильными характеристиками поверхности полиоксометаллатов.

Электростатическая природа адсорбционных сил, доминирующих до изоэлектрической точки, и гидрофобных взаимодействий после насыщения первого адсорбционного слоя была подтверждена с помощью калориметрического титрования (рис. 5б) в системе Mo_{138} -ДДПХ ($C_{\text{ПОМ}}=1,45 \cdot 10^{-5}$ М) и анализа протонных ЯМР-спектров для молярных соотношений 1:24, 1:40, 1:60 в дейтерированном ДМСО. Смещение сигналов от протонов пиридинового кольца адсорбированных молекул ПАВ и их уширение явно указывало на рост стерических затруднений для молекул ДДПХ по мере увеличения их концентрации на поверхности ПОМ, обусловленных гидрофобными взаимодействиями углеводородных цепочек. Энтальпия образования ионного ассоциата (ΔH^f) рассчитывалась по термодинамическому циклу: $\Delta H^f = \Delta H(\text{смешения р-ров ПОМ и ПАВ}) - \Delta H(\text{разб. р-ра ПОМ}) - \Delta H(\text{разб. р-ра ПАВ}) - \Delta H(\text{смешения } \text{H}_2\text{O})$. Здесь $\Delta H(\text{смешения р-ров ПОМ и ПАВ})$ – тепловой эффект смешения водных растворов Mo_{138} и ПАВ (варьировалась только концентрация ПАВ); $\Delta H(\text{разб. р-ра ПОМ})$ и $\Delta H(\text{разб. р-ра ПАВ})$ – тепловой эффект разбавления исходного раствора Mo_{138} и ПАВ; $\Delta H(\text{смешения } \text{H}_2\text{O})$ – поправка (9 мДж), включающая в себя тепловой эффект от смешения двух объемов (1,8 мл) дистиллированной воды в экспериментальной калориметрической ячейке. Величина $\Delta H(\text{разб. р-ра ПАВ})$ определялась экспериментально для самого концентрированного раствора ПАВ, полученное значение было экстраполировано на нулевую концентрацию для построения линейной зависимости теплового эффекта от концентрации ДДПХ. Предположение о линейном виде данной зависимости было сделано исходя из того, что во всех растворах ДДПХ концентрация ПАВ не превышала ККМ (критическую концентрацию мицеллообразования). В результате калориметрического титрования было установлено, что смена механизмов адсорбции происходит после изоэлектрической точки. Определенная нами величина теплового эффекта (экзотермического) адсорбции одной молекулы ДДПХ на поверхности Mo_{138} составила $1,43 \cdot 10^{-16}$ мДж (или 86,1 кДж/моль), что подтверждает электростатическую природу сил, обуславливающих адсорбцию ПАВ до полного насыщения ДЭС на границе глобула/раствор.

Функционализация тороидального нанокластера Mo_{138} молекулами ксантенового красителя (Родамина-Б) в водном растворе: фотосенсибилизированные надмолекулярные структуры

Реализованный нами подход, заключающийся в сравнительном анализе поведения нанокластерных ПОМ, обладающих схожим химическим составом, но различным пространственным строением – Mo_{138} (тор) и Mo_{132} (кеплерат), показал свою эффективность в ряде исследований физико-химических свойств, описанных выше. С этой целью мы проводили функционализацию молекулами красителя обоих нанокластеров, что позволило повысить достоверность интерпретации полученных данных. Выбор красителя, в качестве компонента для создания ионного ассоциата с ПОМ Mo_{138} , вызван поиском нового типа надмолекулярных структур, в которых была бы возможна фотосенсибилизация нанокластера, способная привести к управляемым изменениям в его электронном строении.

На основе зависимости электрокинетического потенциала и среднечисленного распределения частиц по размерам нами была построена модель, описывающая механизм адсорбции молекул РдБ на поверхности тороидального ПОМ Mo_{138} (рис. 6). С ростом концентрации РдБ в растворе Mo_{138} (рН=3,8) происходило уменьшение ξ -потенциала по модулю до изоэлектрической точки (молярное соотношение Mo_{138} :РдБ=1:32), в которой происходила интенсивная коагуляция надмолекулярных структур, состоящих из ионных ассоциатов Mo_{138} –РдБ. Таким образом, был сделан вывод об электростатической природе адсорбционных сил в данной системе.

В растворе Mo_{132} (кеплерата) было обнаружено специфичное поведение, заключавшееся, в отличие от Mo_{138} , не в образовании адсорбционного слоя РдБ на поверхности нанокластерной глобулы, а в формировании небольших надмолекулярных ансамблей, состоящих из ионных ассоциатов Mo_{132} –РдБ, с монодисперсным распределением частиц по размерам: диаметр 11 нм, что соответствует $\sim 7 \div 11$ ПОМ Mo_{132} , агрегировавшим вместе [2].

Целостность структуры обоих ПОМ (Mo_{132} и Mo_{138}) в составе ионных ассоциатов с РдБ была подтверждена с помощью ИК-Фурье спектроскопии в режиме НПВО. Подробный анализ спектров позволил установить планарное расположение молекул красителя на поверхности тороидального нанокластера (рис. 6б) – один атом азота РдБ взаимодействует с Mo_{138} за счет электростатических сил, а другой за счет донорно-акцепторного механизма. Дополнительная координация молекулы красителя осуществляется за счет образования водородных связей с ацетатной группой карбоксифенильного фрагмента.

Анализ электронного строения ионных ассоциатов Mo_{138} –РдБ и Mo_{132} –РдБ был проведен на основе оптических спектров электронного поглощения. В обоих случаях наблюдался существенный батохромный сдвиг полосы поглощения мономерных (558 нм) и димерных (522 нм) форм РдБ на ~ 10 нм (558→567 нм, 522→535 нм). В силу того, что у РдБ полоса 558 нм связана с НОМО→LUMO переходом, который поляризован в плоскости ксантенового фрагмента молекулы (что было показано нами с помощью квантово-механических расчетов методом TD-DFT), то наблюдаемый батохромный сдвиг, наряду с планарной ориентацией РдБ на поверхности ПОМ, указывает на сильное взаимодействие между компонентами

ионного ассоциата и на возможность перекрывания электронных орбиталей РдБ и поверхностных групп нанокластера. Результатом такого перекрывания может быть возникновение состояний с межмолекулярным переносом заряда (электрона).

Такие состояния были обнаружены нами для вышеописанных ионных ассоциатов, они проявлялись в спектрах электронного поглощения в виде новой полосы с максимумом ~ 588 нм, интенсивность которой существенно увеличивалась с ростом числа адсорбированных молекул РдБ. Возникновение этой полосы для ионных ассоциатов как на основе тороидального ПОМ (Mo_{138}), так и на основе кеплерата (Mo_{132}) свидетельствует о процессе переноса электрона от РдБ (донора) к нанокластеру именно в основном состоянии. Кроме того, так как спектр поглощения Mo_{132} , в отличие от спектра поглощения Mo_{138} , не перекрывается со спектром люминесценции красителя то, следовательно, перенос энергии по индукционно-резонансному механизму не может быть реализован для кеплератного ПОМ.

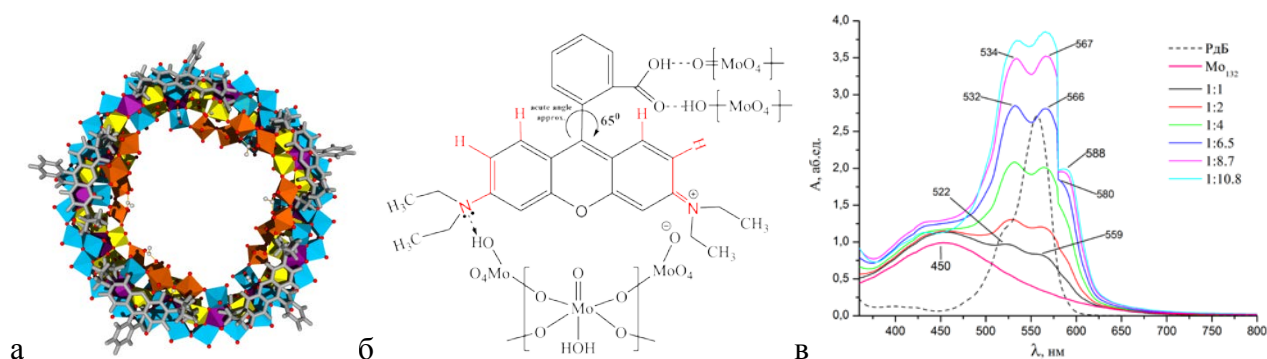


Рис. 6. (а) – Размещение молекул родамина-Б на поверхности Mo_{138} ; (б) - Схематическое изображение планарной ориентации молекулы родамина-Б на поверхности Mo_{138} ; (в) - Спектры электронного поглощения растворов чистого ПОМ Mo_{132} (темно-розовая линия), чистого родамина-Б (пунктирная линия) и ионных ассоциатов Mo_{132} :РдБ с разным молярным соотношением компонентов. Спектры сняты в области, где не происходит образование осадка, состоящего из надмолекулярных структур.

Результатом переноса электрона от красителя к нанокластеру является обнаруженное нами тушение люминесценции родамина-Б в водном растворе в присутствии нанокластера Mo_{138} или Mo_{132} . Так при молярном соотношении компонентов ПОМ:РдБ=1:1 ($C_{\text{ПОМ}}=4,2 \cdot 10^{-6}$ М) интенсивность люминесценции РдБ уменьшалась в ~ 47 раз (при введении Mo_{138}), что указывает на эффективный перенос заряда (как уже было отмечено выше, электрона) от красителя к нанокластеру. Одна из ключевых закономерностей, обнаруженная нами впервые для систем Mo_{138} -РдБ и Mo_{132} -РдБ, состоит в батохромном сдвиге полосы люминесценции родамина-Б ($581 \rightarrow 617$ нм) и в постепенном проявлении нового максимума в спектрах возбуждения люминесценции (488 нм) с ростом молярного соотношения Mo_{138} :РдБ от 1:1 до 1:9. Такое поведение может свидетельствовать о формировании на поверхности нанокластеров димеров между электростатически адсорбированными молекулами РдБ и находящимися в растворе молекулами красителя. Причем эти димеры могут быть двух типов: Н-агрегаты (структуры sandwich-типа, не люминесцирующие) – о появлении которых

свидетельствует рост оптической плотности на полосе поглощения 522 нм при добавлении ПОМ, и второй тип – J-агрегаты, которые благодаря расположению молекул РдБ под определенным углом друг к другу на поверхности ПОМ обладают люминесценцией и могут поглощать в более коротковолновой области, чем мономеры – о появлении j-агрегатов свидетельствует вышеописанные изменения в спектрах люминесценции.

Дополнительно процесс переноса электрона от РдБ к нанокластеру был подтвержден нами при изучении кинетических зависимостей деструкции ПОМ (Mo_{138} и Mo_{132}) и ионных ассоциатов ПОМ–РдБ в водном растворе в условиях фотовозбуждения (непрерывное облучение, 400-750 нм) или хранения в темноте (все растворы были не герметизированы). Степень деструкции нанокластера определялась по оптической плотности на характеристической длине волны 750 нм (для Mo_{138}) и 455 нм (для Mo_{132}). Нам удалось установить, что при облучении введение красителя существенно ускоряет процесс распада нанокластера, тогда как в темноте адсорбция РдБ на поверхности ПОМ приводит к его стабилизации, что по всей вероятности связано с переносом электрона от красителя к нанокластеру, так как в основе деструкции ПОМ в воздушной среде лежит процесс окисления Mo^{V} до Mo^{VI} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

- 1) Определены спектральные признаки деструкции (стабильности) тороидального (Mo_{138}) и кеплератных (Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$) ПОМ. Методом ИК-спектроскопии установлен спектральный регион $900\text{--}600\text{ см}^{-1}$, в наибольшей степени чувствительный к целостности структуры нанокластеров, а в КР-спектрах выделены следующие полосы, отражающие степень деструкции ПОМ: 573 , 649 и 725 см^{-1} (Mo_{138}), $306\text{--}312\text{ см}^{-1}$ и $\sim 872\text{ см}^{-1}$ (Mo_{132}) и 975 , ~ 586 , ~ 449 , 240 см^{-1} ($\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$);
- 2) Уточнен интервал начала термодеструкции Mo_{138} в твердом состоянии: $52\text{--}77^\circ\text{C}$. В процессе термодеструкции обнаружены стадии отщепления кластерной и структурной воды, выделения CO_2 и ацетамида, образование которого дополнительно подтверждено результатами ИК-спектроскопии;
- 3) Впервые определены эффективные константы скорости деструкции Mo_{138} в водном растворе. Установлен рост скорости распада ПОМ с увеличением содержания O_2 в газовой среде и в условиях облучения ($\lambda_{\text{возб}}=640\text{ нм}$). Обнаружена смена механизмов деструкции и доминирующая роль процессов фотоактивации ($\text{Mo}^{\text{V}}\rightarrow\text{Mo}^{\text{VI}}$) при деструкции в условиях дефицита кислорода.
- 4) Установлен количественный состав ассоциатов Mo_{138} : ПВС (1:165) и Mo_{138} :ПВП (1:500). Обнаружен фотостабилизационный эффект в пленочных ПСК на основе данных ассоциатов при воздействии УФ излучения, а также образование устойчивых восстановленных форм полимолибдатов за счет взаимодействия с матрицей полимера;
- 5) Разработана методика контролируемой гидрофобизации Mo_{138} молекулами ТДПХ и ДДПХ в растворе. Построена универсальная модель взаимодействий « Mo_{138} –катионный

однозарядный ПАВ», определена природа адсорбционных сил и энтальпия электростатической адсорбции ДДПХ: $1,4 \cdot 10^{-16}$ мДж/на 1 молекулу ПАВ (или 86,1 кДж/моль). Методами СЭМ и СЗМ подтверждено формирование надмолекулярных глобулярных структур Mo_{138} -ПАВ;

- 6) Впервые получены и выделены в твердом состоянии ионные ассоциаты Mo_{138} -РдБ и Mo_{132} -РдБ, в которых обнаружено тушение люминесценции красителя (падение $I_{\text{люм.}}$ в 47 раз при соотношении $\text{Mo}_{138}:\text{РдБ}=1:1$), вызванное переносом электрона в основном состоянии. Установлена планарная координация красителя на поверхности Mo_{138} и образование j-агрегатов РдБ за счет адсорбции на тороидальном (Mo_{138}) и кеплератном (Mo_{132}) ПОМ;
- 7) Построены изотермы адсорбции бензола и метанола на поверхности Mo_{138} , функционализированного молекулами ДДПХ и РдБ: показан гидрофобный характер надмолекулярных структур на основе ионных ассоциатов Mo_{138} -ПАВ.

Цитируемая литература

1. Liu, T. Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: Unprecedented self-assembly emerging from historical "blue waters" / T. Liu, E. Diemann, A. Müller // J. Chem. Educ. – 2007. – V. 84. – №. 3. – P. 526.
2. 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 // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – V. 37. – № 24. – P. 3359-3363.
3. Müller, A. Mimicking oxide surfaces: different types of defects and ligand coordination at well defined positions of a molybdenum oxide based nanocluster / A. Müller, R. Maiti, M. Schmidtman, H. Bögge, S. K. Das, W. Zhang // Chem. Comm. – 2001. – № 20. – P. 2126-2127.
4. Müller, A. Changeable Pore Sizes Allowing Effective and Specific Recognition by a Molybdenum-Oxide Based "Nanosponge": En Route to Sphere-Surface and Nanoporous-Cluster Chemistry / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Roy, A. Berkle // Angew. Chem. – 2002. – V. 114. – № 19. – P. 3756-3761.
5. Gilles, A. Highly Selective Li^+ Ion Transport by Porous Molybdenum-Oxide Keplerate-Type Nanocapsules Integrated in a Supported Liquid Membrane / A. Gilles, S. Mihai, G. Nasr, E. Mahon, S. Garai, A. Müller, M. Barboiu // Isr. J. Chem. – 2013. – V. 53. – № 1-2. – P. 102-107.
6. Rezaeifard, A. Clean and Heterogeneous Condensation of 1,2-Diamines with 1,2-Dicarbonyls Catalyzed by $\{\text{Mo}_{132}\}$ Giant Ball Nanocluster / A. Rezaeifard, M. Jafarpour, R. Haddad, H. Tavallaee, M. Hakimi // J. Cluster Sci. – 2015. – T. 26. – № 5. – P. 1439-1450.
7. Остроушко, А. А. Исследование возможности введения железо-молибденовых букиболов в организм методом электрофореза / А. А. Остроушко, И. Ф. Гетте, И. Г. Данилова, Е. А. Мухлынина, М. О. Тонкушина, К. В. Гргегорьевский // Ж. Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – №. 9-10. – С. 101-105.

8. Liu, G. Thermodynamic properties of the unique self-assembly of $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ inorganic macro-ions in salt-free and salt-containing aqueous solutions / G. Liu, T. Liu // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – № 7. – P. 2713-2720.
9. Kistler, M. L. A Complete Macroion-“Blackberry” Assembly-Macroion Transition with Continuously Adjustable Assembly Sizes in $\{\text{Mo}_{132}\}$ Water/Acetone Systems / M. L. Kistler, A. Bhatt, G. Liu, D. Casa, T. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – № 20. – P. 6453-6460.
10. 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, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – № 21. – P. 3238-3241.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для создания гибридных надмолекулярных структур с заданными свойствами на основе нанокластерных ПОМ, развития подходов по функционализации поверхности макроанионов молекулами различной природы и изучения их поведения в растворе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Остроушко, А. А. Электротранспортные, сорбционные и фотохимические свойства нанокластерных полиоксомолибдатов с тороидальной структурой / А. А. Остроушко, В. Ю. Коротаев, М. О. Тонкушина, К. В. Гржегоржевский, В. А. Важенин, И. Б. Кутяшев, Н. А. Мартынова, С. Ю. Меньшиков, Н. В. Селезнева // *ЖФХ*. – 2012. – Т. 86. – № 8. – С. 1383-1389.
2. Grzhegorzhevskii, K. V. Supramolecular structural design in a system based on nanocluster Mo_{138} and a cationic surfactant: The influence of components ratio and pH of the solution / K. V. Grzhegorzhevskii, A. A. Ostroushko // *Colloids. Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* – 2015. – V. 480. – P. 130-137.
3. Grzhegorzhevskii, K. Photoinduced charge transfer in the supramolecular structure based on toroid polyoxomolibdate Mo_{138} and xanthene dye–Rhodamine-B / K. Grzhegorzhevskii, A. Ostroushko, O. Koriakova, I. Ovchinnikova, G. Kim // *Inorg. Chim. Acta.* – 2015. – V. 436. – P. 205-213.
4. Остроушко, А. А. Взаимодействие нанокластерных полиоксометаллатов с низкомолекулярными органическими соединениями / А. А. Остроушко, Л. В. Адамова, Е. В. Еремина, К. В. Гржегоржевский // *ЖФХ*. – 2015. – Т. 89. – № 8. – С. 1292-1297.

Монографии:

5. Гржегоржевский, К. В. Основы молекулярной спектроскопии: спектры оптического поглощения и люминесценции, применение в изучении полиоксометаллатных

нанокластеров / К. В. Гржегоржевский, Остроушко А. А. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 210 с.

Тезисы докладов:

6. Остроушко, А. А. Нанокластерные полиоксометаллаты молибдена: получение, свойства и перспективы применения / А. А. Остроушко, М. О. Тонкушина, А. П. Сафронов, С. Ю. Меньшиков, Н. А. Мартынова, К. В. Гржегоржевский // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009. Екатеринбург. – 2009. – С. 585-587.
7. Остроушко, А. А. Нанокластерные полиоксомолибдаты: сравнительное изучение свойств / А. А. Остроушко, И. Г. Данилова, С. Ю. Медведева, И. Ф. Гетте, М. О. Тонкушина, А. В. Прокофьева, К. В. Гржегоржевский, Н. А. Мартынова // IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. – М: ИМЕТ РАН. – 2011. – С. 196.
8. Остроушко, А. А. Особенности образования комплексов полиоксометаллатов и водорастворимых полимеров / А. А. Остроушко, М. О. Тонкушина, К. В. Гржегоржевский, А. В. Прокофьева // 25 Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Суздаль. – 2011. – С. 486.
9. Остроушко, А. А. Нанокластерные полиоксометаллаты со структурой букибола, тора: свойства и возможности применения / А. А. Остроушко, В. Ю. Коротаев, М. О. Тонкушина, И. Г. Данилова, И. Ф. Гетте, С. Ю. Медведева, А. П. Сафронов, К. В. Гржегоржевский, А. В. Прокофьева, Н. А. Мартынова, О. В. Русских // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград. – 2011. – Т. 2. – С. 83.
10. Гржегоржевский, К. В. Термическая устойчивость и морфология твердой фазы ПОМ Mo_{138} с торообразной структурой / К. В. Гржегоржевский, М. О. Тонкушина, А. А. Остроушко // XXI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2011. – С. 299-300.
11. Гржегоржевский, К. В. Изучение формирования надмолекулярных структур на основе нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{138} и катионного ПАВ в растворе / К. В. Гржегоржевский, А. А. Остроушко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2012. – Вып. 4. – С. 57-69.
12. Гржегоржевский, К. В. Комплексообразование нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{138} с родамином 4С в растворе / К. В. Гржегоржевский, А. А. Остроушко, А. Я. Голуб // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2013. – С. 257-258.
13. Остроушко, А. А. Железо-молибденовый нанокластер $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$: энантиоселективная каталитическая активность продуктов мягкого термического разложения / А. А. Остроушко, О. В. Федорова, Ю. А. Титова, К. В. Гржегоржевский // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Самара. – 2014. – Т. 2. – С. 75.

14. Остроушко, А. А. Нанокластерные полиоксомолибдаты: синтез, аттестация, возможные области применения / А. А. Остроушко, И. Г. Данилова, И. Ф. Гетте, С. Ю. Медведева, М. О. Тонкушина, Е. А. Мухлынина, К. В. Гржегоржевский // VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». – Иваново: ОАО «Издательство «Иваново». – 2014. – С. 13.
15. Остроушко, А. А. Энантиоселективный каталитический эффект продуктов мягкого термического разложения железо-молибденового полиоксометаллата / А. А. Остроушко, О. В. Федорова, Ю. А. Титова, А. Ю. Вигоров, К. В. Гржегоржевский // 3 Всероссийская конференция с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва. – М.: Российск. ун-т дружбы народов. – 2014. – Ч. 2. – С. 207.
16. Grzhegorzhevskii, K.V. Supramolecular structure based on nanocluster POM Mo₁₃₈ and cationic surfactant in solution: the anomalous adsorption isotherm / K. V. Grzhegorzhevskii, I. G. Ovchinnikova, A. A. Ostroushko // 20 International Symposium Surfactants in Solution SIS2014. Coimbra (Portugal) / Ed.: E. F. Marques, A. J. M. Valente, J. M. Gonsalves. – 2014. – O5.6.
17. Grzhegorzhevskii, K. V. Nonreversible resonance energy transfer in the supramolecular structure based on the toroidal nanocluster Mo₁₃₈ and xanthene dye / K. V. Grzhegorzhevskii, A. A. Ostroushko, O. V. Koriakova, I. G. Ovchinnikova, G. A. Kim // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhni Novgorod. – 2015. – P. 331.
18. Adamova, L. V. Interaction of nanocluster polyoxometalates with vapors of low-molecular liquids / L. V. Adamova, E. V. Eremina, K. V. Grzhegorzhevskii, A. A. Ostroushko // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhni Novgorod. – 2015. – P. 227.
19. Grzhegorzhevskii, K. V. The supramolecular system with Nonreversible Resonance Energy Transfer based on the toroidal nanocluster Mo₁₃₈ and xanthene dye Rhodamine B / K. V. Grzhegorzhevskii, A. A. Ostroushko, O. V. Koriakova, I. G. Ovchinnikova, G. A. Kim // 7-th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2015». Minsk. – 2015. – P. 52.

В заключение автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н. Александру Александровичу Остроушко за помощь в планировании экспериментов и обсуждении полученных результатов, в подготовке рукописи диссертации, а также за оказанную многолетнюю поддержку, участие в моей научной жизни и проявление искренней учительской заботы и внимания. Автор благодарит сотрудников УрФУ Голуба А. Я., Сафронова А. П., Зеленовского П. С., Аликина Д. О., Лакизу Н. В., Важенина В. А., Адамову Л. В.; Колесова Б. А. (ИНХ им. А.В. Николаева, СО РАН); сотрудников ИОС им. И.Я. Постовского (УрО РАН) – Овчинникову И. Г., Корякову О. В., Ким Г. А.; Вовкотруб Э. Г. (ИВТЭ, УрО РАН). Автор выражает отдельную благодарность своим коллегам – Тонкушиной М. О., Русских О. В., Гагарину И. Д., своей семье за всяческую поддержку и, в особенности, своей жене за понимание и заботу.