

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ
НЕИНОГЕННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ**

Направление подготовки 04.04.01 «Химия»

Образовательная программа «Химия»

Зав. кафедрой
д. х. н., проф. В. Я. Сосновских



Магистерская диссертация

**Ковезы
Екатерины Валерьевны**



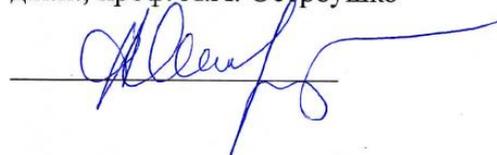
Нормоконтролер:
асс. С. А. Усачев



Научный руководитель
к.х.н., доц. Л. В. Адамова



Научный консультант
д.х.н., проф. А.А. Остроушко



Екатеринбург
2019

РЕФЕРАТ

Изучена статическая равновесная изотермическая сорбция паров диоксана, этилацетата и метанола полиоксометаллатами ПОМ со структурой букибола (Mo_{132} , $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$) и тора (Mo_{138}), а также полимерно-солевыми композициями, содержащими ПОМ. Рассчитаны изменения химических потенциалов компонентов и энергии Гиббса взаимодействия ПОМов, полимеров, композиций с низкомолекулярными жидкостями. Оценены энергии Гиббса и энтропии взаимодействия компонентов систем ПОМ – полимер. Методами ИК- спектроскопии исследована стабильность структуры ПОМ до и после сорбции.

Установлено, что наибольшую сорбционную способность все исследованные ПОМ проявляют к диоксану, наименьшую – к этилацетату. Максимальное сродство к сорбатам проявляет Mo_{132} , минимальное – $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, Mo_{138} занимает промежуточное положение.

Установлено, что ПВП и ПВС сорбируют метанол в существенно больших количествах по сравнению с композициями, содержащие ПОМ. Такая же закономерность наблюдается для систем ПВП – ПОМ в случае диоксана. ПВС практически не поглощает диоксан, но введение ПОМ в пленки поливинилового спирта приводит к возникновению сорбционной способности пленки.

Для всех исследованных композиций ПОМ -полимер обнаружено уменьшение энергии Гиббса взаимодействия компонентов и возрастание энтропии, которое может быть связано с разрыхлением и частичным разрушением кристаллической структуры ПОМ при внедрении в нее полимерных цепей

Обнаружено, что структура полиоксомолибдатов стабильна в парах диоксана, а также сохраняется в полимерно-солевых композициях до и после сорбции.

Работа включает в себя 53 страницы, , 20 рисунков, 3 таблицы, 50 библиографических ссылок.

МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполнена в лаборатории сорбции кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, института естественных наук и математики, Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	1
МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	7
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	8
1 Обзор литературы	8
1.1 Получение и аттестация полиоксометаллатов	8
1.2 Строение нанокластерных полиоксометаллатов со структурой букибола	8
1.3 Строение нанокластерных полиоксометаллатов с структурой тора	10
1.4 Термодеструкция полиоксометаллатов	10
1.5 Взаимодействие полиоксометаллатов с низкомолекулярными жидкостями	12
1.6 Поливиниловый спирт.....	14
1.7 Поливинилпирролидон.....	15
1.8 Полимерно-солевые композиции	16
1.9 ИК – Спектроскопия.....	19
2 Постановка задачи.....	21
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	23
3.1 Объекты исследования.....	23
3.2 Методика синтеза объектов исследования	24
3.2.1 Методика синтеза Mo_{132}	24
3.2.2 Методика синтеза $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$	24
3.3 Методика эксперимента	25
3.3.1 Весовой метод статической сорбции	25
3.3.2 ИК-спектроскопия.....	27
3.3.3 Микроскопическое изучение пленочных полимерсодержащих композиций	27
3.4 Расчет концентраций компонентов и термодинамических параметров взаимодействия компонентов изученных систем с сорбатом и друг с другом.	28
4 Результаты и их обсуждение	30
4.1.1 Изотермы сорбции паров диоксана и этилацетата	30
4.1.2 Энергия Гиббса взаимодействия полиоксометаллатов с парами диоксана и этилацетата	31
4.2 Взаимодействия систем ПОМ-полимер с парами метанола	31
4.2.1 Изотермы сорбции	31
4.2.2 Энергии Гиббса взаимодействия композиций ПОМ-полимер с метанолом	32
4.3 ИК – спектроскопические исследования Mo_{132} , Mo_{138} , $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$	36
4.3.1 Взаимодействие диоксана с ПОМ.....	36

4.3.1.1 Mo ₁₃₂	36
4.3.1.2 Mo ₇₂ Fe ₃₀	38
4.3.1.3 Mo ₁₃₈	39
4.3.1 Композиции ПОМ-полимер.....	40
ВЫВОДЫ	42
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ:	43

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПОМ – полиоксометаллат;

$\text{Mo}_{132} - (\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot 300\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{CH}_3\text{COONH}_4$;

$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30} - [\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 150\text{H}_2\text{O}$;

$\text{Mo}_{138} - (\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$;

ПВП – поливинилпирролидон

ПВС – поливиниловый спирт

ИК-спектроскопия – Инфракрасная спектроскопия

m – масса навески;

$\Delta\mu_1$ – разности удельных химических потенциалов низкомолекулярной жидкости;

$\Delta\mu_2$ – разности удельных химических потенциалов полиоксометаллата;

ω_1 – весовая доля низкомолекулярной жидкости;

ω_2 – весовая доля полиоксометаллата;

Δg^m – средняя удельная энергия Гиббса взаимодействия полиоксометаллата с сорбатом;

P/Ps – относительное давление пара низкомолекулярной жидкости;

T – абсолютная температура;

Mt/M ∞ – отношение массы поглощенных паров сорбата за время t к равновесному количеству поглощенных паров;

R – абсолютная газовая постоянная.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокластерные полиоксомолибдаты (ПОМ) – уникальный класс соединений на основе молибдена, молекулы которых состоят из сотен атомов и имеют разнообразные структуры, в частности, сферические и торообразные. Их структура включает внутренние полости и поры на поверхности, заполненные водой, которая может замещаться молекулами органических соединений. Благодаря своему строению нанокластерные полиоксомолибдаты имеют интересные физико-химические свойства и возможности применения. Потенциальная возможность использования нанокластерных полиоксометаллатов определяет необходимость изучения их взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями.

Полиоксомолибдаты являются перспективными материалами не только в качестве индивидуальных соединений, но и в составе полимерно-солевых композиций.

Композиционные системы, включающие ПОМ и водорастворимые полимеры, могут быть использованы при разработке сенсорных, каталитических материалов, мембран для разделения смесей органических веществ, в качестве нанокапсул для адресной доставки биологически активных веществ. Сорбционные характеристики таких композиций по отношению к парам низкомолекулярных жидкостей позволяют оценить механизмы процессов, происходящих в этих системах, а также термодинамические параметры взаимодействия компонентов, определяющие целевые свойства систем.

Ранее для ряда полиоксомолибдатов было изучено взаимодействие с низкомолекулярными жидкостями различной природы (НМЖ) термодинамическим и сорбционным методами. Обнаружена роль полярности сорбата и структуры ПОМ в термодинамике взаимодействия ПОМ – низкомолекулярная жидкость и ПОМ – полимер.

Данная работа является продолжением такого рода исследований и посвящена исследованию сорбционных свойств нанокластерных полиоксометаллатов разной структуры на основе молибдена, а также композиций ПОМ – полимер по отношению к парам жидкостей разной полярности, определению термодинамических параметров взаимодействия компонентов, оценке устойчивости ПОМ в среде низкомолекулярных жидкостей

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Получение и аттестация полиоксометаллатов

В Германии в университете Билефельда в 1995 году в лаборатории профессора Мюллера в молибденовой сини был обнаружен первый нанокластерный полиоксометаллат на основе молибдена. Этот кластер имеет форму тора и диаметр 3,6 нм [1]. В 1998 году был получен первый сферический кластер (букибол) или «кеплерат», как их назвали создатели, соответствующий Кеплеровской модели космоса и его концепции движения планет [2].

Важное и сложное было в открытии данных соединений доказать структуру и состав. Ученые провели работу по аттестации полиоксометаллатов комплексом современных независимых методов. Главную роль в расшифровке структуры нанокластеров сыграл рентгеноструктурный анализ на монокристаллах. Таким образом получилось рассчитать положение атомов в молекуле каждого полиоксометаллата. Химическую формулу соединений и молекулярную массу определили методами статистического лазерного светорассеяния, масс-спектрометрии в сочетании с элементным анализом. Помимо этого, было проведено динамическое лазерное светорассеяние, термогравиметрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, рамановская спектроскопия [3, 4].

1.2 Строение нанокластерных полиоксометаллатов со структурой букибола

Одним из представителей семейства нанокластерных полиоксомолибдатов со структурой букибола является:



В каркас данного кластера входят 12 блоков $\{\text{Mo}_{11}\}$ – результатом их взаимного расположения является возникновение структуры усеченного икосаэдра, поверхность, которого имеет 20 пор размером 0.6-0.8 нм и внутреннюю полость. Диаметр полиоксомолибдата Mo_{132} составляет 2.9 нм [5].

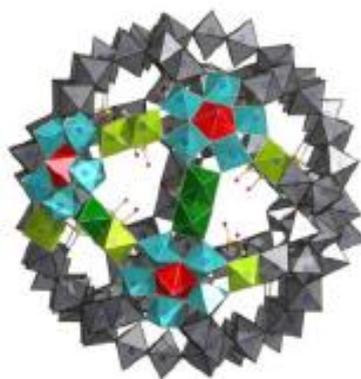


Рисунок 1.1 – Пространственная структура нанокластера Mo_{132} со структурой букибола

Анионы кеплератов представляют собой полые сферические молекулы, в обычных условиях заполненные кристаллизационной (капсулированной) водой. Они могут быть использованы для доставки гостевых молекул – катионов небольших размеров – во внутреннее пространство кластера, которые координируют атомы кислорода сульфатных или гидрофосфатных лигандов. Большие катионы образуют связи с атомами кислорода циклов $\{Mo_9O_9\}$, ограничивающих поры, таким образом, «закрывая» вход во внутреннюю полость для небольших молекул и ионов, что в ряде случаев приводит к упорядочению молекул воды, заключенных внутри полиоксометаллатного остова.

Еще один из представителей структуры букибол:



Отличием его от Mo_{132} является наличие в каркасе $Mo_{72}Fe_{30}$ октаэдров трехвалентного железа, которые за счет реакции замещения, реализуемой в методе самосборки, вводятся в остов Mo_{132} на место димолибденовых мостиков – $\{Mo_2\}$. Следствие этого обмена является уменьшение диаметра до 2.5 нм [6].

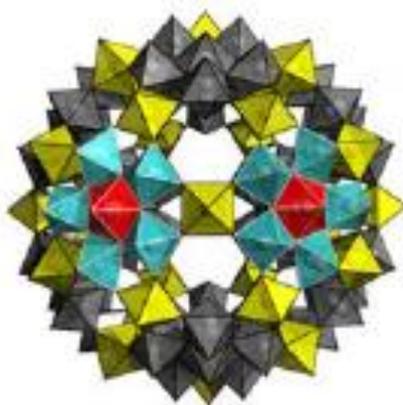


Рисунок 1.2 – Пространственная структура нанокластера $Mo_{72}Fe_{30}$ со структурой букибола

ПОМ проявляют следующие благоприятные свойства: растворимость в воде, способность обратимо поглощать различные органические соединения [7], образовывать комплексы [8], способность к разложению в течение определенного времени [7,8] и движению под действием слабых электрических полей [7]. Химическая структура букиболов на основе полиоксометаллатов определяет возможность их использования в качестве наноконтейнеров. Благодаря наличию внутренней полости и порам в поверхности возможно введение внутрь таких нанокластеров различных веществ, в том числе лекарственных, что делает их перспективными с точки зрения создания нанокапсул для адресной доставки лекарств в организме [5]. Авторы провели ряд исследований и не выявили токсического действия $Mo_{72}Fe_{30}$ на организм экспериментальных животных, в отличие от Mo_{132} [9]. Благодаря отсутствию в структуре $Mo_{72}Fe_{30}$ токсичного

пятивалентного молибдена, данный кластер в жидкой среде со временем разлагается на безвредные для организма соединения. В экспериментах на животных показано, что ПОМ относится к IV классу токсических веществ (малотоксичные) [10,11]. $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ также может найти применение в разработке метода лечения геморрагической анемии и железодефицитной анемии у человека [12].

1.3 Структура нанокластерных полиоксометаллатов с структурой тора

Из данного класса ПОМ наибольший интерес представляет $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{110}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ - (Mo_{138}), поскольку он получается из тех же реагентов, что и кеплерат Mo_{132} , но взятых в других пропорциях, особенностью структуры этого ПОМ является наличие бидентатных лигандов, в качестве которых выступают ацетатные группы. Бидентатный лиганд способен за счет координации к определенным атомам молибдена повысить структурную устойчивость ПОМа. Методика синтеза данного нанокластера [13] позволяет воспроизводимо получать специфическую тороидальную структуру с увеличенным содержанием Mo^{V} ($\text{Mo}^{\text{V}}:\text{Mo}^{\text{VI}} = 28:110$). Вследствие этого Mo_{138} обладает потенциально высокой каталитической активностью. Органические фрагменты в каркасе Mo_{138} теоретически способны участвовать в дополнительной координации сорбируемых на поверхности тора молекул [13].

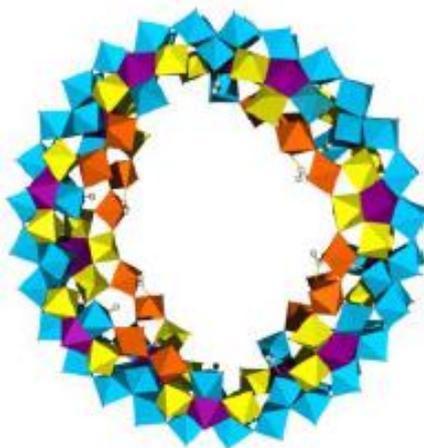


Рисунок 1.3 – Пространственная структура нанокластера Mo_{138} со структурой тора

1.4 Термодеструкция полиоксометаллатов

Важной характеристикой для ПОМ является устойчивость их структуры как в растворах, так и в твердом состоянии, в котором они образуют кристаллическую форму. Есть данные о том, что кеплератный каркас Mo_{132} устойчив к нагреванию до 190°C [14]. При изучении термодеструкции Mo_{132} на воздухе и в азоте было установлено, что разложение носит сложный многостадийный характер [15]. Термическое разложение

Mo₁₃₂ протекает в три основных этапа, сопровождающихся интенсивной убылью массы образцов и наличием термических эффектов. На первом этапе (до температуры порядка 190°C) в газовую фазу переходит практически одна вода. При 190-200°C начинается второй этап разложения Mo₁₃₂. На этом этапе продуктами термического разложения на воздухе и в азоте являются ацетамид и ацетонитрил, присутствующие в значительном количестве. Оба этапа сопровождаются эндотермическим эффектом [16].

На третьем этапе термического разложения на воздухе и в азоте появляется разница. На воздухе при 410°C наблюдается стадия окисления возникающих при термической деструкции низших оксидов молибдена. Конечный твердый продукт термического разложения имеет светлую окраску, характерную для MoO₃. Продукты термического разложения Mo₁₃₂ в азоте имеют темную, почти черную окраску, характерную для низших оксидов молибдена. При температуре 800°C происходит испарение MoO₃ [17].

Термодеструкция букибола Mo₇₂Fe₃₀ проходит протекает при более низких температурах. ИК-спектроскопическим исследованием было установлено, что после выдержки при 90°C вид спектра идентичен спектру исходного Mo₇₂Fe₃₀, но после выдержки при 100°C растворимость продуктов термообработки резко падает, что говорит о деструкции каркаса; таким образом полиоксометаллатный каркас Mo₇₂Fe₃₀ устойчив до температуры не выше 90 °C. При дальнейшем повышении температуры продуктами деструкции является углекислый газ и вода при 190°C, следующие две стадии - выделение воды при 220°C и 250°C, сопровождающиеся поглощением тепла, и две стадии выделения углекислого газа при 250 и 370°C, вторая стадия сопровождается экзотермическим эффектом. Стабилизация массы наблюдается после 400°C с последующим образованием оксидов. Конечным продуктом термического разложения Mo₇₂Fe₃₀ является смесь Fe₂(MoO₄)₃ и MoO₃ [16].

Термический анализ Mo₁₃₈, имеющего форму тора, показал, что на первых стадиях происходит отщепление воды, выделение ацетамида и диоксида CO₂. [16]. Выделение азота, входящего в состав ПОМ, может происходить и в виде небольших количеств аммиака [17,19]. При высоких температурах молибденсодержащие кеплераты разлагаются на более простые соединения молибдена. В таких соединениях может сохраняться часть химических связей, присущих исходному соединению, фиксируемых в ИК-спектрах [20]. Полиоксометаллатный каркас Mo₁₃₈ устойчив до температуры не более 110°C [16].

1.5 Взаимодействие полиоксометаллатов с низкомолекулярными жидкостями

Потенциальная возможность использования нанокластерных полиоксометаллатов (ПОМ) на основе молибдена, обладающих уникальной кеплератной или торообразной структурой [1-5], в качестве компонентов мембранных, сорбционных, сенсорных, каталитических систем, материалов для диагностики и терапии в биомедицине, определяет необходимость изучения их взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями.

В работе [21] было проведено исследование взаимодействия с полиоксометаллатом Mo_{132} веществ (сольвентов) различной природы: воды, спиртов, тетрахлорметана, гексана. Сорбцию органических соединений из газовой среды, включая камфару, проводили путем поглощения изучаемыми образцами насыщенных паров органических соединений в сорбционной камере при комнатной температуре и внешнем атмосферном давлении. Эксперимент продолжали до насыщения образцов сорбируемым веществом по массе, затем сорбент помещали на открытом воздухе и наблюдали за убылью его массы вплоть до полной стабилизации. Время установления сорбционного равновесия составляло от 3 до 15 суток. После образцы нагревали при температуре 50°C до неизменной массы [21].

Как для термически обработанного, так и для непрогретого образца Mo_{132} десорбция на воздухе поглощенных веществ при комнатной температуре происходит частично. Образцы продолжают удерживать от 3,5 до 5,5 % спиртов, таким образом, можно предположить, что при сорбции органические соединения взаимодействуют как с внешней, так и с внутренней поверхностью кеплерата. Вероятно, сорбат, оставшийся после десорбции при комнатной температуре, находился внутри полости кеплерата и был связан более прочно [16].

Изучение сорбционных характеристик Mo_{138} по отношению к парам органических соединений (гексан, CCl_4 , спирты) показало, что ПОМ Mo_{138} способен поглощать их при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) [7]. Однако, в отличие от кеплератов, при десорбции на воздухе при этой же температуре торы не удерживают органические соединения, поскольку не имеют внутренней полости, присущей кеплератам. Внутреннее отверстие тора в данном случае не способствует удержанию органических молекул при десорбции. Масса образцов после десорбции становится несколько меньше первоначальной за счет частичного вытеснения воды сорбатом [22].

В отличие от Mo_{132} и Mo_{138} сорбция органических веществ полиоксометаллатом $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ происходит в две стадии: поглощение органических веществ, деструкция букибола [23].

Таким образом, $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ оказался менее стабильным, чем Mo_{132} и Mo_{138} под воздействием паров органических соединений [23].

Авторами [24] изучена кинетика и равновесная изотермическая интервальная сорбция паров метанола, ацетона и бензола полиоксометаллатами со структурой букибола (Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$) и тора (Mo_{138}). Рассчитаны изменения химических потенциалов компонентов и средние энергии Гиббса взаимодействия полиоксометаллатов с низкомолекулярными жидкостями [24]. Изотермы сорбции для всех трех исследуемых полиоксометаллатов имеют ступенчатый характер, связанный со сложным строением ПОМ и различными механизмами процесса на разных стадиях. Изученные образцы имеют большую сорбционную способность и большее термодинамическое сродство к метанолу, чем к бензолу. Максимальное сродство к сорбатам проявляет Mo_{132} , наименьшее – $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, Mo_{138} занимает промежуточное положение. Обнаружен также аномальный ступенчатый вид и кинетических кривых сорбции. Установлено, что образцы Mo_{132} и Mo_{138} стабильны в парах сорбатов и сохраняют свою базовую структуру в процессе сорбции в отличие от нестабильного $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, структура которого разрушается под действием низкомолекулярных соединений [24].

Авторами [7] была проведена оценка удельной поверхности $S_{уд}$ ПОМ методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического сорбтометра TriStar 3020 (Micromeritics). В случае сорбции молекул азота N_2 , которые не способны к высокоэнергетическому взаимодействию с ПОМ, значения удельной поверхности образцов очень малы. Для сферического кеплерата Mo_{132} значения удельной поверхности, рассчитанной по сорбции азота, составляет порядка $2 \text{ м}^2/\text{г}$ [7]. Это значение выше, чем для торообразного ПОМ, так как у Mo_{132} имеется внутренняя полость, которая доступна для молекул азота. Полученные значения сравнивали с величинами $S_{уд}$, рассчитанными по сорбции паров бензола. Во всех случаях значения эффективной удельной поверхности по бензолу выше, чем по азоту, что соответствует сорбционной способности образцов. Это означает, что взаимодействие ПОМ с жидкостями разной полярности протекает по механизму хемосорбции [25].

Полиоксомолибдаты применяются не только как индивидуальные компоненты, но и в виде композиций с водорастворимыми неионогенными полимерами, такими как поливиниловый спирт и поливинилпирролидон.

1.6 Поливиниловый спирт

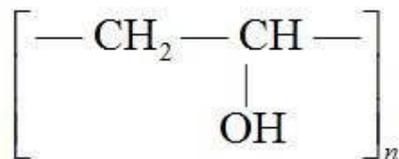


Рисунок 1.4 Структурная формула поливинилового спирта

Поливиниловый спирт (ПВС) — синтетический водорастворимый, биосовместимый, термопластичный полимер. Впервые был получен в 1924 году В. Германом и В. Генелем. В отличие от большинства полимеров на основе виниловых мономеров, ПВС не может быть получен непосредственно из соответствующего мономера -винилового спирта (ВС). Синтез ПВС осуществляется реакцией щелочного/-кислотного гидролиза или алкоголиза сложных поливиниловых эфиров. Основным сырьем для получения ПВС служит поливинилацетат (ПВА) [26]. К основным способам получения ПВС можно отнести различные варианты омыления ПВА в среде спиртов или в воде в присутствии оснований и кислот.

Молекулярная масса ПВС в зависимости от способа получения лежит в пределах 5000 – 1000000. Молекулярно-массовое распределение определяется условиями получения исходного поливинилацетата.

ПВС – твердый полимер белого цвета без вкуса и запаха, нетоксичен. ПВС может кристаллизоваться при термообработке в интервале 80 – 225°C, достигая степени кристалличности 68%. Макромолекулы обычного ПВС содержат 1,0 – 2,5% звеньев, присоединенных по типу «голова к голове», и имеют атактическое строение.

ПВС является сильно структурированным полимером за счет наличия большого числа водородных связей между гидроксильными группами. При комнатной температуре в связанном состоянии находится около 70% гидроксильных групп. Практически полное разрушение водородных связей наступает при 150°C. Ввиду наличия большого числа водородных связей ПВС растворяется лишь в горячей воде (при температуре 80 – 100°C) при перемешивании в течение 2 – 4 час. Водные растворы ПВС нестабильны: при хранении: через несколько часов после приготовления начинается гелеобразование. Для придания такому раствору первоначальных свойств его следует, перемешивая, прогреть при 80 – 90°C в течение 0,5 – 1,5 ч.

С увеличением в ПВС количества остаточных ацетатных групп от 5 до 30% (масс.) в связи с уменьшением плотности упаковки макромолекул скорость растворения полимера повышается, а температура растворения понижается. ПВС, содержащий 8 – 10%

остаточных ацетатных групп, уже растворяется в воде при комнатной температуре. Растворы ПВС с увеличением содержания в нем ацетатных групп становятся более стабильными, а при содержании более ~16 % остаточных ацетатных групп гель вообще не образуется. ПВС применяется в медицине, в качестве поверхностно-активного вещества, для получения загустителей и адгезионных материалов, в пищевой продукции в качестве эмульгатора.

1.7 Поливинилпирролидон

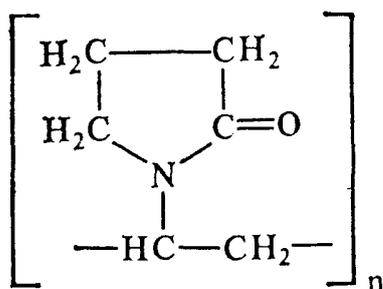


Рисунок 4.5 – Структурная формула поливинилпирролидона

Поливинилпирролидон является биосовместимым, синтетическим полимером, растворимым в воде. Впервые его синтезировал Вальтер Реппе, зарегистрировавший патент в 1939 году, в качестве одного из самых интересных производных ацетилен в химии. Впервые N-винилпирролидон синтезирован прямым винилированием α -пирролидона ацетиленом. Позже были разработаны и другие методы его синтеза, получившие название «косвенного» винилирования. Эта группа методов основана на реакциях отщепления (дегидрогалоидирование, дегидратация и т. А.) и замещения (перевинилирование). Наибольший интерес представляет метод винилирования ацетиленом, так как он используется и в лабораторной практике, и в промышленности. Вторая группа синтезов имеет лишь лабораторное значение.

Поливинилпирролидон (ПВП) — представляет собой желто-белый порошок с температурой размягчения 140-160. При длительном нагревании при температуре 140-150 полимер приобретает оранжево-бурую окраску и теряет способность растворяться в воде и в органических растворителя пленки или таблетки из ПВП хрупки и гигроскопичны. При хранении без специальных мер предосторожностей полимер содержит 5—6% влаги. Механические свойства пленки и таблетки сильно зависят от содержания влаги, которая является пластификатором. Поливинилпирролидон не оказывает вредного действия при ингаляции, абсорбции кожей, внутривенном вливании, не вызывает сенсбилизации ни при первичном, ни при вторичном введении.

Замечательной особенностью поливинилпирролидона является способность его растворяться в воде и большинстве органических растворителей. Ограничение растворимости определяется лишь сильным возрастанием вязкости с ростом концентрации. Так, фракции полимера с мол. весом ~40 000 дают водные растворы с содержанием ПВП до 60%. Имеются указания о возможности получения высокомолекулярных образцов, не способных растворяться в воде, но набухающих в ней. Растворимость ПВП в воде обусловлена наличием лактамной группировки. Найдено, что ПВП обладает способностью сорбировать молекулы воды, причем сорбция так велика, что, по-видимому, каждая пептидная связь является сорбирующим центром [27].

Интересным свойством поливинилпирролидона, имеющим большое практическое значение, является его высокая адсорбирующая способность и склонность к комплексообразованию. Поливинилпирролидон связывает многие вещества, в том числе лекарственные препараты, токсины, красители. Показано, что поливинилпирролидон образует комплексы с сульфатами, натрийсалицилатом, хлорамфениколом, бензойной, п-аминобензойной, о-, м-, п-гидробензойной, салициловой кислотами, фенобарбиталом, фенилбутаноном, адренкортикотропином, новокаином, пенициллином, тетрациклином и другими соединениями. При введении таких препаратов совместно с поливинилпирролидоном продолжительность их действия на организм резко возрастает [27].

Наличие комплекса интересных, в некоторых отношениях уникальных, свойств позволяет использовать поливинилпирролидон в самых разнообразных областях. Особую важность представляет способность поливинилпирролидона сорбировать лекарственные вещества и токсины. Это свойство используется в медицинской практике, с одной стороны, для продления действия лекарств, с другой — для выведения безвредных токсинов из организма человека и животных [27].

Поливинилпирролидон также как поливиниловый спирт находит применение в композициях с полиоксомалибатами.

1.8 Полимерно-солевые композиции

Полимерсодержащие композиции, включающие ПОМ, представляют интерес для создания на их основе полупроницаемых мембран, каталитических систем, средств адресной доставки. С точки зрения адресной доставки приводится ряд факторов, которые указывают на осуществимость транспортировки различных соединений, находящихся во внутренней полости или присоединенных к кеплерата [28]. К таким факторам авторы относят: достаточную электрофоретическую подвижность полианионов кеплератов,

способность к образованию комплексов или ассоциатов ПОМ с органическими полимерными [29,30] и низкомолекулярными веществами, деструкция ПОМ с течением времени, благодаря чему они не накапливаются в организме, их низкая токсичность, что относится, в частности, к соединению $Mo_{72}Fe_{30}$ [31]. Биосовместимые и водорастворимые полимеры могут оказывать на ПОМ стабилизирующее действие, а при введении его в организм, полимер будет играть роль оболочки для пролонгированного действия лекарства [32].

Рентгенографически обнаружена стабилизация ПВС при введении Mo_{132} , полианион которого, по-видимому, имеет обобществленные электроны и обладает способностью отдавать часть из них без разрушения собственной структуры, что приводит к рекомбинации радикалов. Авторы полагают, что Mo_{132} может быть использован для фоторадиационной стабилизации других промышленно значимых полимерных материалов [33].

Для понимания процессов, происходящих в полимерно-солевых системах, были изучены теплоты образования композиций (ΔH), содержащих водорастворимые неионогенные полимеры и соединения кеплератного типа: ПВП – Mo_{132} , ПВС – Mo_{132} , ПВП – $Mo_{72}Fe_{30}$, Энтальпии смешения композиций ПВП – Mo_{132} и ПВС – Mo_{132} положительны во всей области составов. Энтальпии смешения композиций ПВП – $Mo_{72}Fe_{30}$ отрицательны во всем диапазоне содержания кеплерата, тогда как для композиции ПВС – $Mo_{72}Fe_{30}$ напротив, ΔH положительны [34].

Термодинамика взаимодействия компонентов полимерно-солевой системы ПВС- Mo_{132} была изучена методом сорбции. Использовали метод, предложенный А. А. Тагер [35]. Данный метод основан на фундаментальном положении термодинамики о том, что ΔG является функцией состояния и не зависит от пути процесса, а определяется только разностью конечных и начальных состояний. Поэтому для энергии Гиббса смешения может быть записан цикл уравнений, аналогичный циклу Гесса [33].

Для системы полимер – ПОМ цикл может быть записан в следующем виде:

При этом за начальное состояние принято 1 г полимера I, 1 г ПОМ II и достаточно большое количество растворителя, конечным состоянием будет система, содержащая оба компонента в этом растворителе.

Суммы энергий Гиббса процессов, идущих по двум путям, должны быть равны. Следовательно:

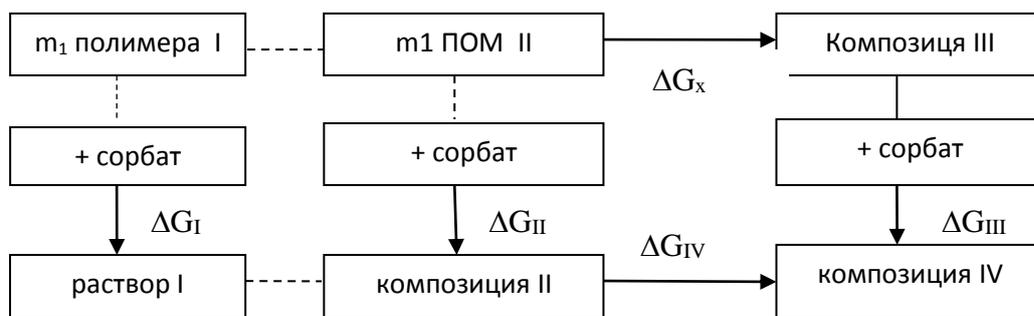


Рисунок 1.4 – Термодинамический цикл, где ΔG_I , ΔG_{II} , ΔG_{III} – энергии Гиббса смешения 1 г. полимера, ПОМ и их смесей с НМЖ

В случае, когда растворитель взят в большом количестве, можно допустить, что при сливании двух очень разбавленных растворов I и II $\Delta G_{IV} = 0$.

$$-\Delta G_x - \Delta G_{III} = -\Delta G_I - \Delta G_{II} - \Delta G_{IV} \quad (1.1)$$

Тогда уравнение примет вид:

$$-\Delta G_x = \Delta G_{III} - (\Delta G_I + \Delta G_{II}) \quad (1.2)$$

ΔG_I , ΔG_{II} , ΔG_{III} – энергии Гиббса смешения полимера, ПОМ и их смеси с общей НМЖ, рассчитанные на 1 г компонентов или на 1 г их смеси.

Среднюю энергию Гиббса смешения Δg_x определяют по уравнению:

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}) \quad (1.3)$$

ω_1 , ω_2 – массовые доли компонентов в композиции.

Для определения энергии Гиббса взаимодействия компонентов в полимерно-солевой композиции в работе [32] исследовали сорбцию метанола образцами ПВС, ПОМ и композиций, содержащих разное количество Mo_{132} (5%, 25%). Наибольшую сорбционную способность имеет ПВС, при введении Mo_{132} сорбция закономерно снижается. На основании экспериментальных изотерм были рассчитаны энергии Гиббса взаимодействия ПОМ с ПВС. Обнаружено, что взаимодействие ПВС - Mo_{132} происходит при уменьшении энергии Гиббса ($\Delta g_{взаим} < 0$); отрицательное значение которой растет при увеличении содержания ПОМ в композиции. При этом процесс сопровождается эндотермическим эффектом [25]. Расчет энтропии взаимодействия ПОМ-ПВС по уравнению:

$$\Delta g_{взаим} = \Delta H - T\Delta S \quad (1.4)$$

показал, что смешение сопровождается возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$). Рост энтропии в системе ПВС - Mo_{132} авторы [36] связывают с разрыхлением и частичным разрушением кристаллической структуры при внедрении в нее полимерных цепей, а

также с возможностью более неравномерного распределения при этом букиболов в системе [36].

1.9 ИК – Спектроскопия

ИК–Спектроскопия является одним из методов оценки стабильности структуры полиоксомолибдатов.

Методами колебательной спектроскопии был проведен анализ целостности полиоксометаллатной структуры после воздействия сорбатов. Для нанокластерного ПОМ Mo_{138} основные изменения ИК-спектра относительно спектра ПОМ, не подвергавшегося сорбционным взаимодействиям (табл. 1), локализованы в области $860-630\text{ см}^{-1}$, здесь наблюдается уширение полос при 780 и 748 см^{-1} , причем после сорбции бензола это уширение незначительно, а после сорбции метанола существенно возрастает. Наряду с этим, после сорбции в обоих случаях уменьшается интенсивность полосы 952 см^{-1} , и после сорбции метанола появляется также сильно уширенная полоса при 860 см^{-1} . При этом положение максимумов полос после сорбции относительно исходного Mo_{138} не меняется.

Такую картину авторы объясняют неполным восстановлением равновесного распределения молекул нанокластерной воды, как частично замещенной в процессе сорбции, так и десорбированной вместе с молекулами сорбата, после его удалении на воздухе (анализ ИК-спектров сорбентов указывает на отсутствие в них сорбатов). Это объяснение коррелирует с полярной и неполярной природой сорбентов: величина адсорбции метанола на порядок больше, чем бензола вследствие большего сродства метанола к гидрофильной поверхности. Таким образом, метанол замещает большее число слабосвязанных молекул нанокластерной воды и увлекает часть из них при десорбции. Соответственно, после сорбции/десорбции метанола изменения в ИК-спектре ПОМ также более существенные [24].

Для нанокластера Mo_{132} наблюдается схожая зависимость: после сорбции/десорбции бензола и метанола происходит уширение полосы с максимумом при 714 см^{-1} по сравнению со спектром кеплерата в исходном состоянии (табл. 1). Наряду с этим, аналогично описанному выше случаю, падает интенсивность полосы 963 см^{-1} и растет интенсивность полосы 900 см^{-1} (для случая с бензолом в меньшей степени, чем для метанола). При этом остальные полосы не уширены, и положение максимумов во всем исследованном спектральном интервале не изменяется. Здесь также хорошо видна корреляция между степенью изменения спектральных характеристик ПОМ и полярностью сорбата: разрушения полиоксометаллатного каркаса не происходит, однако присутствуют

существенные изменения в расположении молекул слабосвязанной нанокластерной воды. В противоположность этому нанокластерный ПОМ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, по-видимому, разрушается процессе сорбции/десорбции. Для него наблюдается сильное уширение полос в интервале от 1000 до 600 cm^{-1} относительно полос исходного соединения (таблица 1.1), при этом исчезает полоса с максимумом при 473 cm^{-1} [24].

Таблица 1.1 ИК-спектры исходных ПОМ [24]

Состав соединения	Набор полос в ИК-спектре (НПВО)/отнесение полос
Mo_{138}	3350s – $\nu(\text{OH})$; 3150s – $\nu(\text{NH}_4^+)$; 2946s/2817s – $\nu(\text{CH})$; 1604m – $\delta(\text{OH})$; 1404m – $\delta(\text{NH}_4^+)$; 952s, 937s/892m – $\nu(\text{Mo}=\text{O})$; 784s/740s – $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$; 617m/541m – $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$
Mo_{132}	3394s – $\nu(\text{OH})$; 3195s – $\nu(\text{NH}_4^+)$; 3040s/2848m – $\nu(\text{CH})$; 1618m – $\delta(\text{OH})$; 1540m – $\nu(\text{COO}^-)$; 1421s – $\delta(\text{NH}_4^+)$; 963s, 936s/883m, 851s, – $\nu(\text{Mo}=\text{O})$; 789s/714s – $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$; 629m, 562m, 510m, 469m, 414w – $\delta(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$
$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$	3332m – $\nu(\text{OH}$ –слаб. водородн. св.); 3180m м– $\nu(\text{OH}$ –сильн. водородн. св.); 3035m – $\nu(\text{CH})$; 1614m – $\delta(\text{OH})$; 1533s – $\nu(\text{COO}^-)$; 1409m, 1347w – $\delta(\text{COO}^-)$; 964m/945m, 852s – $\nu(\text{Mo}=\text{O})$; 750vs – $\nu(\text{Me}[\text{Mo}, \text{Fe}]-\text{O}-\text{Mo})$; 626m, 545s, 437w – $\delta(\text{Me}[\text{Mo}, \text{Fe}]-\text{O}-\text{Mo})$

2 Постановка задачи

Как следует из литературного обзора, нанокластерные полиоксомолибдаты (ПОМ) – уникальный класс соединений на основе молибдена, молекулы которых состоят из сотен атомов и имеют разнообразные структуры, в частности, сферические и торообразные. Их структура включает внутренние полости и поры на поверхности, заполненные водой, которая может замещаться молекулами органических соединений. Благодаря своему строению нанокластерные полиоксомолибдаты имеют интересные физико-химические свойства и возможности применения. Потенциальная возможность использования нанокластерных полиоксометаллатов определяет необходимость изучения их взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями.

Большой интерес представляют системы, содержащие полиоксомолибдаты в составе полимерной пленки. Композиционные системы, включающие ПОМ и водорастворимые полимеры, могут быть использованы при разработке сенсорных, каталитических материалов, мембран для разделения смесей органических веществ, в качестве нанокапсул для адресной доставки биологически активных веществ. Сорбционные характеристики таких композиций по отношению к парам низкомолекулярных жидкостей позволяют оценить механизмы процессов, происходящих в этих системах, а также термодинамические параметры взаимодействия компонентов, определяющие целевые свойства систем.

Ранее для ряда полиоксомолибдатов было изучено взаимодействие с низкомолекулярными жидкостями различной природы (НМЖ) термохимическим и сорбционным методами. Показана роль полярности сорбата и структуры ПОМ в термодинамике взаимодействия ПОМ – низкомолекулярная жидкость и ПОМ – полимер.. Обнаружен аномальный ступенчатый вид кинетических кривых сорбции. Установлено, что образцы Mo_{132} и Mo_{138} стабильны в парах сорбатов и сохраняют свою базовую структуру в процессе сорбции в отличие от нестабильного $Mo_{72}Fe_{30}$, структура которого разрушается под действием низкомолекулярных соединений [24]. Показано, что взаимодействие ПОМ с жидкостями разной полярности протекает по механизму хемосорбции.

Данная работа является продолжением такого рода исследований и посвящена исследованию сорбционных свойств нанокластерных полиоксометаллатов разной структуры на основе молибдена, а также композиций ПОМ – полимер по отношению к парам жидкостей разной полярности, определении термодинамических параметров взаимодействия компонентов, оценке устойчивости ПОМ в среде низкомолекулярных жидкостей.

Задачами работы являлись:

- Синтез ПОМ: Mo_{132} , $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, Mo_{138}
- Получение композиций ПОМ-полимер
- Изучение сорбции паров диоксана, этилацетата, метанола индивидуальными компонентами и композициями
- Расчет параметров термодинамического взаимодействия изученных систем с сорбатами
- ИК – спектроскопическое исследование ПОМ и композиций

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования были использованы ПОМы: Mo_{132} , $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, Mo_{138} и полимеры ПВС и ПВА.

- поливиниловый спирт ПВС квалификации «хч», производства Японии, соответствующий марке 6/1 (ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой порядка 15000
- поливинилпирролидон ПВП (молекулярная масса 58000, K29-32, Acros Organics)

Полиоксомолибдаты были синтезированы нами по известным методикам [40-42].

Исходные вещества для синтеза ПОМов

В качестве исходных веществ использовались следующие соединения:

- гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч»
- аммиак водный NH_4OH квалификации «осч» 23-5 (ГОСТ 24147-80)
- ацетат аммония $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ квалификации «хч»
- гидразин серноокислый $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ квалификации «чда»
- уксусная кислота ледяная CH_3COOH (ГОСТ 61-75)
- этиловый спирт медицинский $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95%
- диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ квалификации «чда»
- гидроксид натрия NaOH квалификации «чда»
- хлорид аммония NH_4Cl квалификации «осч»
- хлорид железа (III) шестиводный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Panreac (содержание основного вещества 97-102%)
- ацетат натрия $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда»
- соляная кислота HCl квалификации «осч»
- хлорид натрия NaCl квалификации «чда»
- гексан C_6H_{14} квалификации «осч»
- метанол C_3OH квалификация «осч»
- 1-4 диоксан $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ квалификация «хч»
- диэтиловый эфир квалификация «хч»

На образцах ПОМов, полимерных пленок, а также композициях ПОМ – полимер была изучена сорбция НМЖ. Характеристики сорбатов приведены в таблице 3.1. Собственный размер молекул V_w был рассчитан по методу групповых вкладов [37].

Таблица 3.1 Характеристика сорбатов

Сорбат	V_w , см ³ /моль [37]	Дипольный момент, D [38]	Давление насыщенного пара, Па [39]
Диоксан	48.3	0	5.3×10^4
Этилацетат	68.45	1.81	1.3×10^4
Метанол	22.5	1.7	1.7×10^4

3.2 Методика синтеза объектов исследования

3.2.1 Методика синтеза Mo₁₃₂

Навеску ГМА 5,6 г растворяли в 250 мл дистиллированной воды на водяной бане, затем добавляли 12,5 г ацетата аммония и 0,8 г сернокислого гидразина. Полученный раствор перемешивали 10 минут, потом доливали в него 83 мл 50% уксусной кислоты и оставляли на 4 дня в темноте. По истечении этого срока полученный осадок отфильтровывали, промывали 90%-м этанолом и диэтиловым эфиром, сушили на воздухе [40].

3.2.2 Методика синтеза Mo₇₂Fe₃₀

Навеску хлорида железа (III) шестиводного 1,1 г растворяли в 75 мл воды, затем добавляли ацетат натрия 1,1 г и ранее полученный Mo₁₃₂ 1,4 г. Получившуюся смесь перемешивали непрерывно в течение 24 часов. Далее добавляли 1 мл 1М соляной кислоты и хлорид натрия 2,0 г, нагревали до 90°C и фильтровали горячим. Фильтрат после охлаждения до комнатной температуры оставляли на 2-3 дня. Выпавшие в осадок кристаллы отфильтровывали, промывали холодной дистиллированной водой и высушивали на воздухе [41].

3.2.3 Методика синтеза Mo₁₃₈

Навеску ГМА 2,0 г растворяли в 75 мл дистиллированной воды на водяной бане, затем добавляли 9,0 мл уксусной кислоты и 0,05 г сернокислого гидразина. Полученную смесь перемешивали 75 минут и оставляли на 3 недели. Полученный осадок

отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной дистиллированной воды и оставляли сушиться на воздухе [42].

Для аттестации ПОМ была использован метод ИК – спектроскопии.

3.2.4 Приготовление полимерсодержащих растворов и пленок

Навеску сухого ПВС необходимой массы брали на аналитических весах, добавляли дистиллированную воду объема, требуемого для получения 3% по массе раствора, нагревали на водяной бане до полного растворения, остужали. Брали на аналитических весах навеску полиоксометаллата требуемой массы, растворяли в дистиллированной воде. Сливали два раствора с требуемым соотношением полимер-полиоксометаллат, тщательно перемешивали. Растворы систем ПВП-ПОМ и готовили аналогично, но без нагревания на водяной бане [16]. Пленки ПВС, ПВП и ПСК получали на стеклянной подложке. Удаление воды из пленок производили сначала на воздухе, а затем при остаточном давлении 10^3 Па. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

3.3 Методика эксперимента

3.3.1 Весовой метод статической сорбции

Принцип метода заключается в определении количества сорбированного вещества по разности весов навески сорбента до и после сорбции. Для проведения сорбционных опытов применялась установка, схема которой приведена на рисунке 3.1.

Установка состоит из двух основных частей: вакуумной, служащей для создания остаточного давления воздуха 10^{-3} Па, и рабочей, в которой непосредственно производятся сорбционные измерения.

Рабочая часть А помещена в воздушный термостат, снабженный нагревателем и контактным термометром. Вакуумная часть В состоит из вакуумного насоса, понижающего давление до 1 Па, диффузионного масляного насоса 2, создающего в системе остаточное давление 10^{-3} Па, форбаллона 3, увеличивающего объем вакуумной части, и ловушки 4, применяемой для удаления посторонних веществ.

Рабочей частью установки является разъемный цилиндрический сосуд 5, к головке которого подвешиваются спиральные весы Мак-Бена. К нижнему концу спирали присоединена тонкостенная стеклянная чашка с навеской сорбента 6. В установке могут находиться несколько сосудов Мак-Бена для параллельного изучения нескольких образцов полимеров. Ампула 7 содержит жидкость, пары которой сорбируются.

Предварительно прокаленные кварцевые спирали имеют чувствительность $\approx 0.3 \cdot 10^3$ м/кг. Для измерения давления пара НМЖ над образовавшейся системой

использован U-образный ртутный манометр 8. Перед проведением опытов образцы и жидкости предварительно обезгаживали. Полиоксометаллаты обезгаживали путем их вакуумирования при остаточном давлении 10^{-3} – 10^{-4} Па до постоянного веса. Обезгаживание низкомолекулярной жидкости проводили путем ее попеременного замораживания и размораживания с одновременным вакуумированием замороженной жидкости при остаточном давлении 10^{-3} Па [44].

Опыты по сорбции велись при $T = 298$ К и остаточном давлении 10^{-3} Па. Для этого пары НМЖ подавали на образец последовательно увеличивающимися порциями. После подачи паров с помощью катетометра В-630, позволяющего делать замеры с точностью до 0.005 мм, следили за растяжением кварцевых спиралей во времени. О достижении равновесия судили по неизменным показателям катетометра в течение времени, равного или превышающего время изменения длины спирали. После установления равновесия производили измерение давления пара.

Количество растворителя, поглощенное 1 г ПОМ, рассчитывали по формуле:

$$x/m = (\Delta l \cdot y)/m,$$

где Δl – удлинение спирали (мм), соответствующее состоянию равновесия, y – цена деления спирали (г/мм), m – масса навески (г).

Полученные данные представляли в виде изотерм сорбции, построенных в координатах x/m в зависимости от относительного давления пара P/P_s .

Суммарная относительная погрешность величины x/m не превышает 3%, погрешность в определении P/P_s – 0.5%.

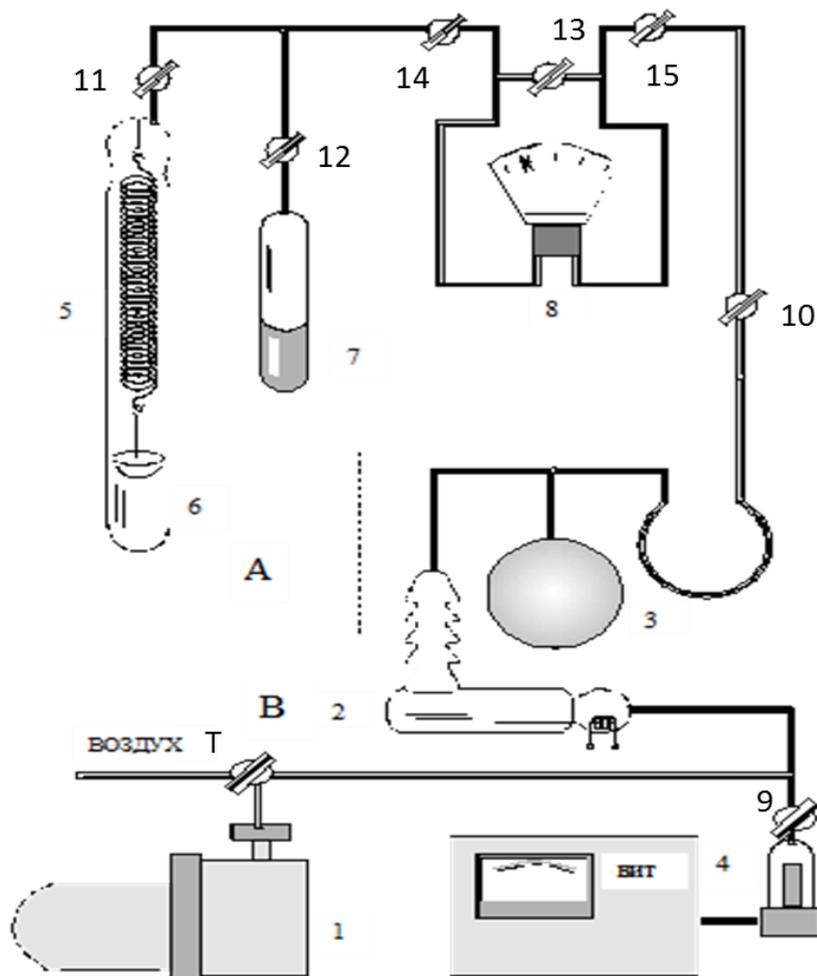


Рисунок 3.1 – Схема сорбционной установки

3.3.2 ИК-спектроскопия

Измерение спектров проводилось для твердотельных образцов на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в режимах НПВО и диффузионного отражения. Для всех полученных спектров проводилась коррекция соответственно режиму съемки в программном обеспечении OMNIC.

3.3.3 Микроскопическое изучение пленочных полимерсодержащих композиций

Изучение пленочных композиций, приготовленных по методике 3.2.4, проводились на микроскопе Olympus BX-51. Микроскопический метод дает возможность определить образование и структуру кристаллов.

Из рисунка 3.2 видно, что система гетерогенна и содержит кристаллы ПОМ в аморфной пленке ПВП.

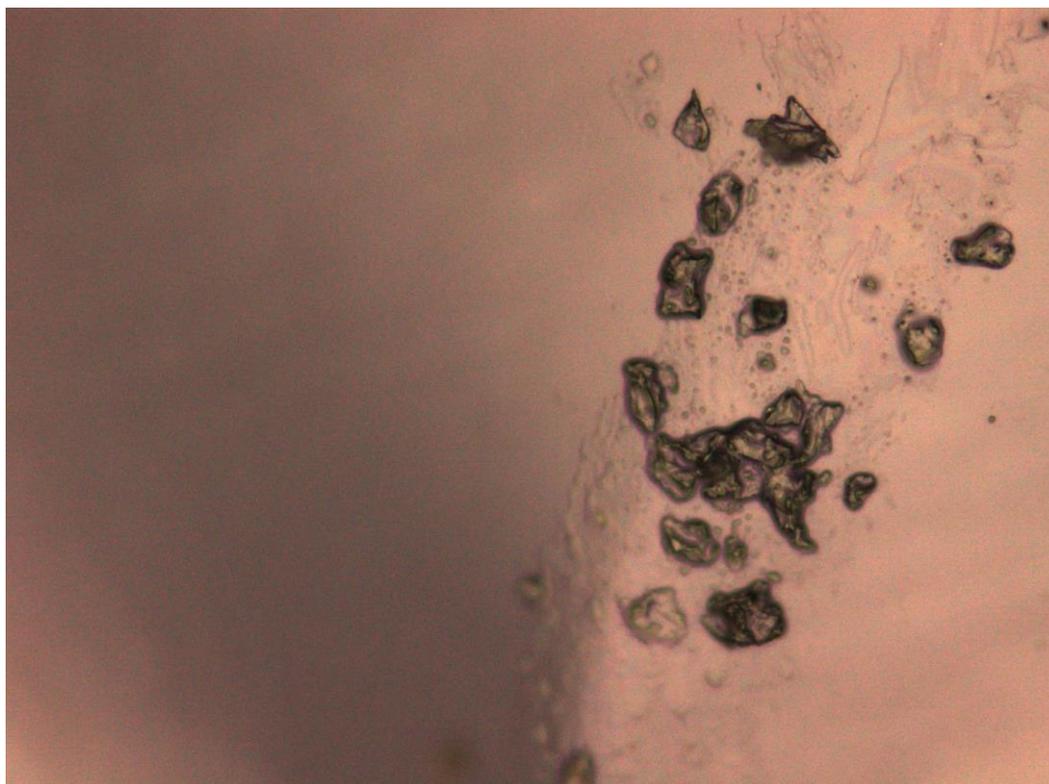


Рисунок 3.2 – $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ в составе пленки ПВДФ

3.4 Расчет концентраций компонентов и термодинамических параметров взаимодействия компонентов изученных систем с сорбатором и друг с другом.

На основании изотерм сорбции были рассчитаны изменение химического потенциала сорбата, ПОМа, полимера или композиций, и энергии Гиббса смешения полимера и композиций с сорбатором.

Зная количество поглощенного вещества в заданном интервале относительного давления паров, рассчитывали весовую долю ПОМ в системе по уравнению:

$$\omega_2 = \frac{m}{m+x} = \frac{1}{1+x/m}, \quad (3.1)$$

где m – масса навески, x – масса НМЖ.

Зная, что $\omega_1 + \omega_2 = 1$, рассчитывали весовую долю сорбата:

$$\omega_1 = 1 - \omega_2 = 1 - \frac{1}{1+x/m} = \frac{x/m}{1+x/m}. \quad (3.2)$$

На основании экспериментально полученных изотерм сорбции рассчитывали разности удельных химических потенциалов органического соединения:

$$\Delta\mu_1 = (RT/M_1) \ln(P/P_s), \quad (3.3)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, M_1 – молярная масса сорбата, P/P_s – относительное давление сорбата.

Изменение химического потенциала ПОМ рассчитывали по уравнению Гиббса – Дюгема:

$$\Delta\mu_2 = (\omega_1/\omega_2)d(\Delta\mu_1), \quad 3.4$$

Зная, $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$, рассчитывали удельную энергию Гиббса взаимодействия ПОМ и пленок ПОМ=полимер с сорбатом:

$$\Delta g^m = \omega_1\Delta\mu_1 + \omega_2\Delta\mu_2 \quad 3.5$$

К кривым концентрационных зависимостей средних удельных энергий Гиббса взаимодействия, отнесенным к массе композиции, проводили касательные в области разбавленных систем, где зависимость Δg^m от ω_2 является прямолинейной. Отрезки, отсекаемые на оси ординат, представляют собой энергии Гиббса ΔG_i , отнесенные к 1г индивидуальных компонентов или их смесей. Полученные таким образом значения ΔG_i для ПОМ, полимеров и их смесей различного состава подставляли в уравнение (1.3) для расчета средней энергии Гиббса взаимодействия ПОМ с полимерами

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Взаимодействие систем ПОМ-полимер с парами диоксана и этилацетата

4.1.1 Изотермы сорбции паров диоксана и этилацетата

Данные по сорбции паров диоксана и этилацетата для полиоксомолибдатов Mo_{132} , $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, Mo_{138} приведены в виде изотерм сорбции.

Оказалось, что пары обеих НМЖ сорбируются в более значительных количествах кеплератом Mo_{132} , тогда как два других ПОМ Mo_{138} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ сорбируют его слабее. Причиной наблюдаемого явления может быть то, что поры кеплерата Mo_{132} имеют больший размер, чем у $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ и его внутренняя полость хорошо доступна [19] для молекул сорбата. В отличие от Mo_{132} торообразный ПОМ Mo_{138} внутренней полостью не обладает.

При этом сорбционная способность всех изученных ПОМ по отношению к этилацетату значительно меньше, чем к диоксану. Это может быть обусловлено значительно большим размером молекулы этилацетата, которым недоступны внутренняя полость полиоксометаллатов.

Изотермы сорбции диоксана на образцах ПОМ, полимеров и полимерно-солевых композиций свидетельствуют что из двух изученных полимерных компонентов поливинилпирролидон поглощает диоксан в существенных количествах, что может быть связано с его способностью к комплексообразованию (стр. 15). Введение полиоксометаллатов, обладающих более низкими сорбционными свойствами, закономерно снижает сорбционную способность указанного полимера по отношению к диоксану. При этом существенным фактором снижения сорбционной способности полимера является его сильное, энергетически выгодное взаимодействие с ПОМ, как, в частности, в системе ПВП- $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, в которой энтальпия взаимодействия полимера и ПОМ отрицательна во всем диапазоне концентраций компонентов [20].

Иначе ведут себя композиции с поливиниловым спиртом, макромолекулы которого сильно ассоциированы между собой за счет водородных связей; ПВС диоксан практически не поглощает во всех интервалах относительного давления паров. Введение в пленки поливинилового спирта ПОМ приводит к возникновению способности композиций сорбировать диоксан. Таким образом, наличие в полимерной пленке полиоксометаллатов дает возможность получить мембраны, включающие практически индифферентную по отношению к диоксану матрицу с компонентом, выполняющим роль молекулярного сита.

В составе композиций на основе ПВС Mo_{132} уже не демонстрирует максимальную сорбционную способность по сравнению с другими изученными ПОМ. Причиной этого

может быть термодинамически выгодное взаимодействие компонентов указанной композиции между собой, что будет показано в разделе 4.2.3.

4.1.2 Энергия Гиббса взаимодействия полиоксометаллатов с парами диоксана и этилацетата

На основании изотерм сорбции были рассчитаны изменения химического потенциала диоксана, ПОМа, полимера или композиций, а также энергии Гиббса смешения полимера и композиций с диоксаном.

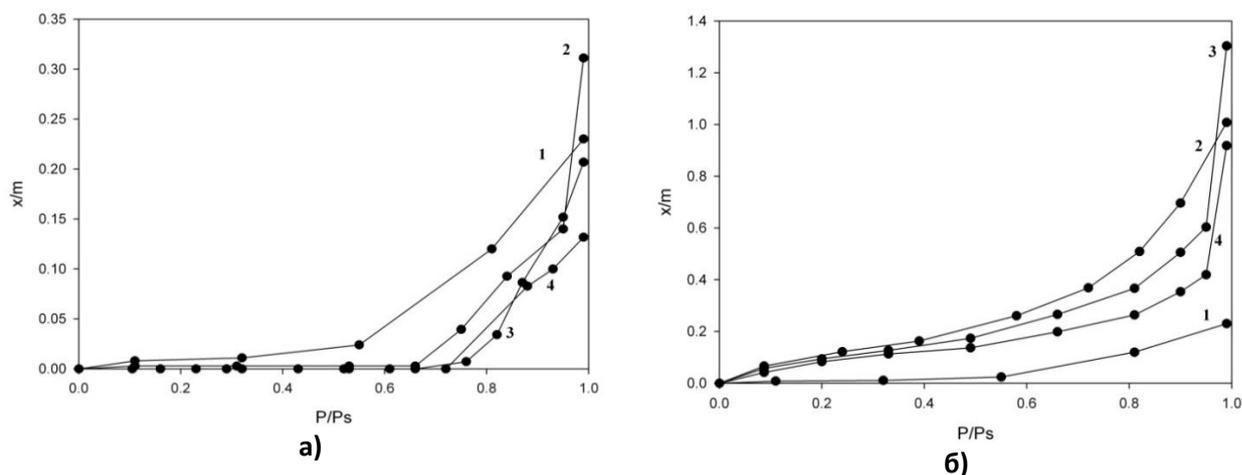
Концентрационные зависимости средних удельных энергий Гиббса взаимодействия ПОМ с диоксаном и ЭА, для полимеров и композиций ПОМ-полимер, лежат в области отрицательных значений энергий Гиббса. Расположение всех кривых соответствует расположению изотерм: чем больше сорбционная способность полиоксометаллатов, ПОМ или композиции по отношению к низкомолекулярным жидкостям, тем более отрицательна энергия Гиббса их взаимодействия.

Сорбционная способность ПОМ по отношению к диоксану на порядок выше, чем к этилацетату. В соответствии с этим предельное значение удельной энергии Гиббса взаимодействия Mo_{132} с метанолом составляет -10 Дж/г. Для этилацетата эта величина равна -2,5 Дж/г.

4.2 Взаимодействия систем ПОМ-полимер с парами метанола

4.2.1 Изотермы сорбции

Данные по сорбции паров метанола для, индивидуальных полимеров и плёнок, включающих ПОМ, представлены на рисунке 4.5. Здесь же приведены полученные ранее изотермы сорбции метанола полиоксомолибдатами [25]. Вид полученных изотерм сорбции согласуется с изотермами сорбции метанола пленками ПВС– Mo_{132} , изученными ранее [32]. Из рисунка видно, что для индивидуальных компонентов наблюдаются те же закономерности, что и для диоксана и ЭА. ПВП сорбирует метанол значительно больше, чем поливиниловый спирт. Наибольшую сорбционную способность по отношению к метанолу среди ПОМов проявляет Mo_{132} , наименьшую – $Mo_{72}Fe_{30}$, Mo_{138} занимает промежуточное положение [25]. Композиции, содержащие ПВП, также сорбируют метанол в существенно больших количествах по сравнению с композициями на основе ПВС. Исключение составляет композиция состава ПВП с 25% $Mo_{72}Fe_{30}$, обладающая аномально низкой сорбционной способностью. Такое резкое понижение способности сорбировать пары НМЖ обычно связывают с сильным взаимодействием компонентов композиции [45].



Введение в состав полимерной пленки полиоксометаллата, сорбирующего метанол слабее полимера, закономерно приводит к снижению сорбционной способности системы, это наблюдается как для композиций ПВП–Mo₁₃₂, ПВП–Mo₁₃₈, ПВП–Mo₇₂Fe₃₀, так и для изученной ранее системы ПВС – Mo₁₃₂ [25]. При введении ПОМ в пленки ПВС, сорбирующего метанол слабее полиоксометаллата, происходит снижение сорбционной способности по сравнению с чистым ПОМ (ПВС–Mo₁₃₈), и напротив, если он сорбирует пары лучше, то повышает сорбционную способность системы в целом (ПВС–Mo₇₂Fe₃₀).

4.2.2 Энергии Гиббса взаимодействия композиций ПОМ-полимер с метанолом

Данные по сорбции паров метанола для изученных образцов приведены в таблицах А.50–А.61 и представлены на рисунке 4.6. На рисунке приведены концентрационные зависимости средних удельных энергий Гиббса взаимодействия изученных ПОМ с метанолом. Для всех систем эти кривые лежат в области отрицательных значений Δg . Расположение кривых соответствует расположению изотерм: чем больше сорбционная способность пленки по отношению к метанолу, тем более отрицательна энергия Гиббса их взаимодействия.

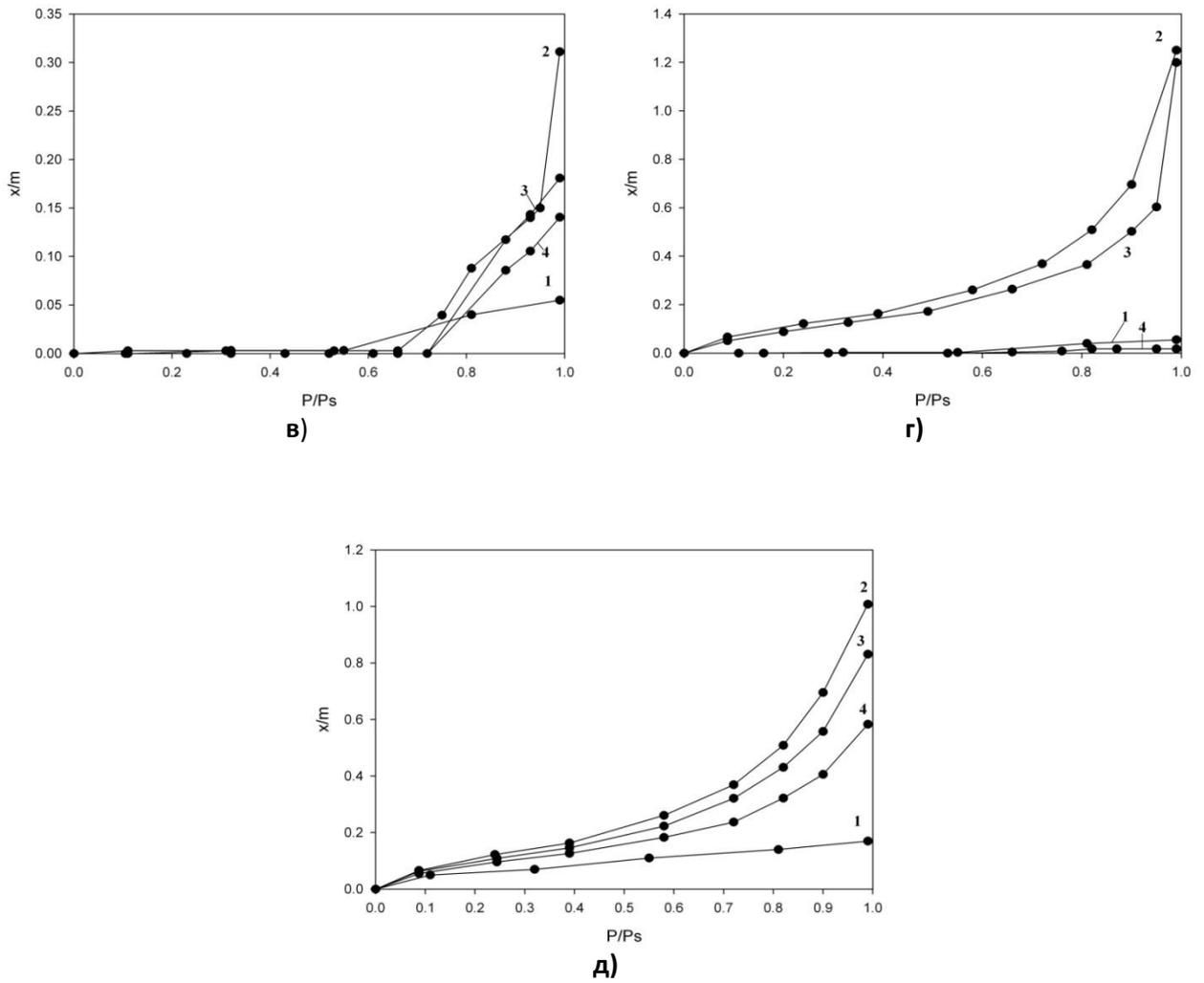


Рисунок 4.5 – Изотермы сорбции метанола пленками композиций: ПВС-Мо₁₃₈ (а), ПВП–Мо₁₃₈ (б), ПВС–Мо₇₂Fe₃₀ (в), ПВП–Мо₇₂Fe₃₀ (г), ПВП–Мо₁₃₂ (д), а также индивидуальными компонентами этих систем. 1 – ПОМ; 2 – полимер; 3, 4 – композиции, содержащие 5% (3) и 25 (4) % ПОМ

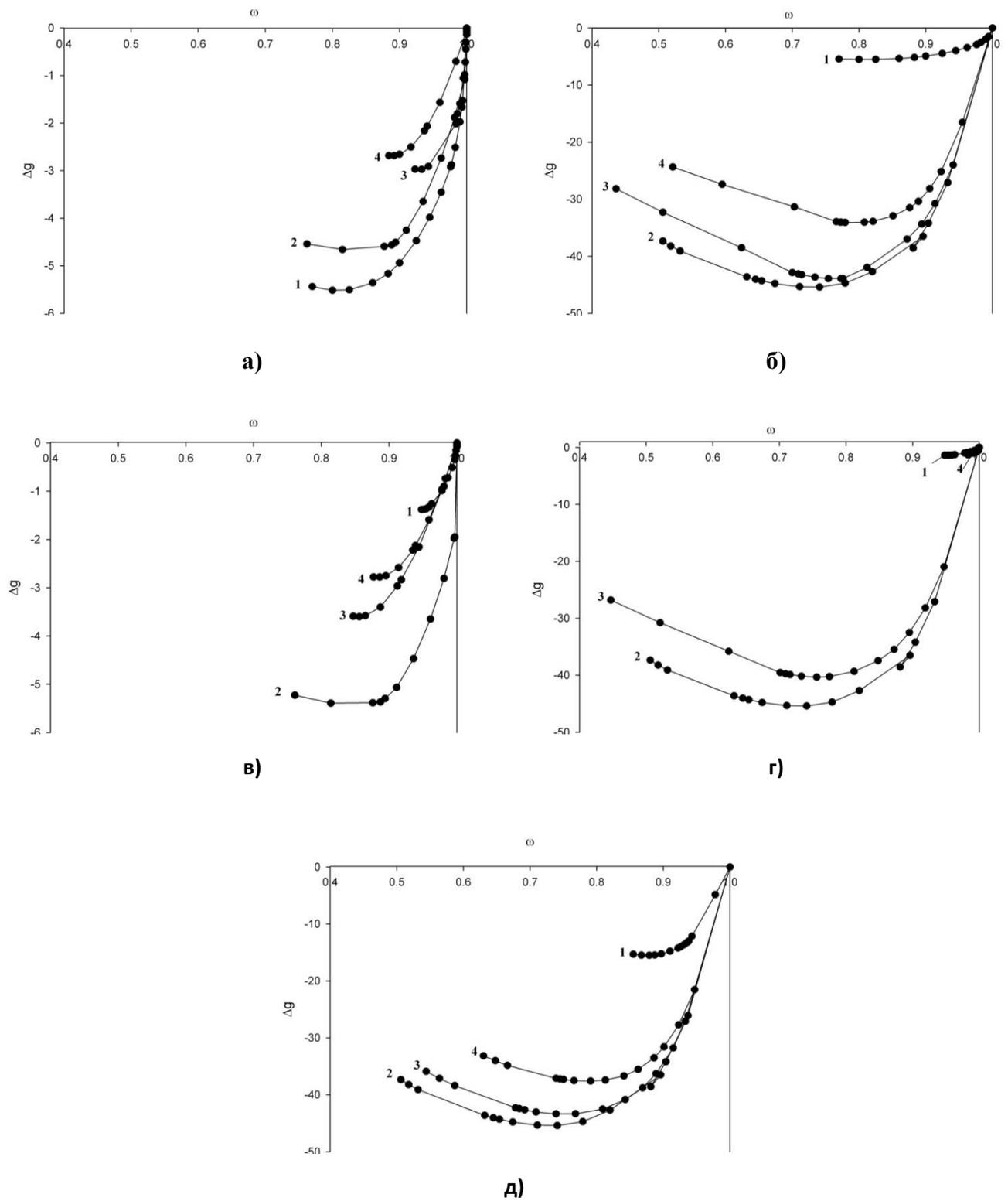


Рисунок 4.6 – Концентрационные зависимости энергий Гиббса взаимодействия паров метанола с композициями: ПВС-Mo₁₃₈ (а), ПВП-Mo₁₃₈ (б), ПВС-Mo₇₂Fe₃₀ (в), ПВП-Mo₇₂Fe₃₀ (г), ПВП-Mo₁₃₂ (д)

4.2.3 Термодинамика взаимодействия компонентов в композициях ПОМ-полимер

Значения энергий Гиббса взаимодействия индивидуальных компонентов и композиций с метанолом (Δg) позволили с помощью термодинамического цикла (стр. 17) по уравнению (4.3) рассчитать энергию Гиббса взаимодействия $\Delta g_{\text{вз}}$ ПОМ с изученными полимерами. Полученные данные приведены в таблице 4.1.

Видно, что образование всех исследованных композиций ПОМ - полимер сопровождается уменьшением энергии Гиббса, которое возрастает с ростом содержания ПОМа в композиции. При этом для всех изученных систем взаимодействие полиоксометаллатов с ПВП сопровождается более отрицательным значением $\Delta g_{\text{вз}}$, чем с ПВС, т.е. термодинамически более выгодно. Причиной этого является, по-видимому, более высокая способность поливинилпирролидона к комплексообразованию с ионами переходных металлов [27] и взаимодействию с неорганическими объектами, к которым относятся полиоксомолибдаты (стр. 7-10).

В таблице приведены также полученные ранее значения энтальпий взаимодействия исследованных ПОМ с полимерами в пленочных композициях ($\Delta h_{\text{вз}}$) [34]. С использованием энтальпии взаимодействия полимеров с полиоксометаллатами по уравнению $\Delta g_{\text{взаим}} = \Delta H - T\Delta S$ был рассчитан также энтропийный фактор взаимодействия ($T\Delta s_{\text{вз}}$) этих компонентов.

Видно, что термодинамически выгодное образование всех исследованных композиций ПОМ - полимер сопровождается возрастанием энтропии независимо от знака теплового эффекта. Рост энтропии может быть связан с разрыхлением и частичным разрушением кристаллической структуры полиоксомолибдата при внедрении в нее полимерных цепей, а также с возможностью более неравномерного распределения при этом ПОМов в системе [46]. Еще одним фактором роста энтропии может быть дегидратация ионов и функциональных групп, выступающих в качестве лигандов. При этом высвобождаемы молекулы воды приобретают трансляционную подвижность, в результате энтропия возрастает [47].

Для системы ПВП– $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ величины $\Delta g_{\text{вз}}$ значительно более отрицательной по сравнению с другими системами полимер–ПОМ. Для данной системы во всем интервале концентраций компонентов наблюдаются отрицательные значения энтальпии взаимодействия компонентов. Это означает, что в композиции происходит энергетически выгодное взаимодействие между полиоксометаллатом и ПВП (таблица 4.1), высокое положительное значение имеет и энтропийный фактор, весьма существенно влияющий на

взаимодействие компонентов в рассматриваемых системах [25]. Существенное повышение энтропии системы ПВП–Mo₇₂Fe₃₀, в особенности при большем содержании ПОМ, может быть связано с тем, что полимер, не обладающий собственной кристаллической структурой, максимальным образом способствует разрушению исходной кристаллической структуры полиоксометаллата и аморфизации материала. Именно потому, что термодинамическое сродство компонентов ПВП и Mo₇₂Fe₃₀ друг к другу очень велико, сорбционное взаимодействие с парами метанола для этих пленок минимально в ряду других исследованных нами композиционных объектов (рисунок 4.5).

Таблица 4.1 Термодинамические характеристики* систем ПОМ–полимер

Полимер	Полиоксометаллат													
	Mo ₁₃₂						Mo ₁₃₈		Mo ₇₂ Fe ₃₀					
	5 % масс.			25 % масс.			5% масс.	25% масс.	5 % масс.			25 % масс.		
	Δg_{63}	Δh_6	$T\Delta s_{63}$	Δg_{63}	Δh_{63}	$T\Delta s_{63}$	Δg_{63}	Δg_{63}	Δg_{63}	Δh_{63}	$T\Delta s_{63}$	Δg_{63}	Δh_{63}	$T\Delta s_{63}$
ПВС	-1.9	2.0	3.9	-6.1	4.0	10.1	-3.2	-4.5	-2.7	7.0	9.7	-3.2	16.0	19.2
ПВП	-6.0	16.5	22.5	-9.3	23	32.3	-3.3	-7.8	-13.2	-2.0	11.2	-57.4	-6.0	51.4

*Значения Δg_{63} ; Δh_{63} ; $T\Delta s_{63}$ приведены в Дж/г композиции.

4.3 ИК – спектроскопические исследования Mo₁₃₂, Mo₁₃₈, Mo₇₂Fe₃₀

4.3.1 Взаимодействие диоксана с ПОМ

Были изучены ИК спектры исходных компонентов сорбционных систем (ПОМ, полимеры) и сорбата – диоксан. Изменения в таких спектрах могут быть использованы для анализа взаимодействий на молекулярном уровне как между компонентами сорбентов, так и взаимодействия между диоксаном, отдельными компонентами сорбентов и сорбирующими системами в целом.

4.3.1.1 Mo₁₃₂

Наблюдаемые в спектре изменения обусловлены протеканием процесса в цикле: десорбция слабосвязанной воды – сорбция диоксана – десорбция диоксана – сорбция равновесного количества воды. На конечной стадии цикла в ИК спектре наблюдаются характеристические полосы, указывающие на присутствие диоксана (1451, 1366, 1115, 1082, 1044, 887 см⁻¹). При анализе спектра нами было выделено два диапазона частот, в которых наблюдаются изменения относительно спектров исходных веществ [48]. Первый диапазон от 1720 до 1100 см⁻¹ характеризует изменения, связанные с ацетатными

группами [49]. Здесь наблюдается смещение полосы $1542 \rightarrow 1562 \text{ см}^{-1}$ и существенный рост её интенсивности. Симбатно с этим происходит рост интенсивности сигнала в области $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, что проявляется в соответствующем изменении контура наблюдаемой многокомпонентной полосы в интервале $1420\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. Обе полосы (1542 см^{-1} , 1350 см^{-1}) относятся к валентным колебаниям диссоциированной карбоксильной группы. Наряду с этим в спектре возникают интенсивные колебания водородносвязанной кетогруппы при 1715 см^{-1} , а также проявляется полоса средней интенсивности при 1178 см^{-1} , относящаяся к маятниковым колебаниям метильной группы в уксусной кислоте. Подобное поведение указывает на активное участие фрагментов уксусной кислоты, как на поверхности, так и внутри кластера (структурные лиганды), во взаимодействии с молекулами диоксана, а также может быть следствием изменением микрогидратного окружения в структуре кластера из-за уменьшения содержания слабосвязанной воды на последней стадии сорбционного цикла. При этом для диоксана наблюдается существенное смещение только для одной характеристической полосы $1366 \rightarrow 1377 \text{ см}^{-1}$, которое связано с крутильными колебаниями СН-групп. Данное смещение в рамках модели гармонического осциллятора может быть связано с ростом силовой постоянной связи в выше описанных группах, что, вероятно, указывает на уменьшение акцепторных свойств атомов кислорода в молекуле диоксана, которое вызывает соответствующее перераспределение электронной плотности в связях кольца. Уменьшение акцепторных свойств, в свою очередь, может быть, обусловлено участием данных атомов кислорода в образовании водородных связей с присутствующими на поверхности кластера катионами аммония, гидроксогруппами и аквалигандами. В подтверждении этой концепции можно отметить наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы при 1414 см^{-1} относящейся к колебаниям катиона аммония, что, указывает на вовлеченность NH_4^+ групп в межмолекулярные водородные связи.

Второй спектральный интервал, который заслуживает внимания, располагается в диапазоне от $1100\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ и связан с изменениями в структурных фрагментах металло-кислородного каркаса нанокластера. В частности, наблюдаются следующие частотные сдвиги полос: $966 \rightarrow 968 \text{ см}^{-1}$ (рост интенсивности), $713 \rightarrow 706 \text{ см}^{-1}$ (уширение полосы), $561 \rightarrow 557 \text{ см}^{-1}$ (уширение полосы). Подобные изменения могут быть обусловлены теми же факторами, которые привели к изменениям в первом спектральном интервале – Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия и образование водородных связей с молекулой диоксан, и/или изменение микрогидратного окружения на внешней и внутренней поверхности нанокластера. Наиболее сильным признаком взаимодействия, вероятно, молекул диоксана

с поверхностью ПОМ, по-видимому, является существенный рост интенсивности полосы при 968 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям терминальных атомов кислорода нанокластера. Структура кеплерата Mo_{132} после сорбции осталась неизменно.

4.3.1.2 $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$

У нанокластера $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, который является структурным аналогом ПОМ Mo_{132} [6], после сорбции/десорбции диоксана в ИК-спектре отсутствуют характеристические полосы, связанные с присутствием сорбата, т.е. диоксан десорбируется полностью [49]. При этом наблюдаются спектральные изменения, связанные с поведением ацетатных групп: смещение полосы $1527 \rightarrow 1545\text{ см}^{-1}$, сопровождающееся ростом её интенсивности. Полоса 1342 см^{-1} также проявляется в спектре с большей интенсивностью, однако, как и для полосы при 1407 см^{-1} (относящейся к симметричным колебаниям ацетатных групп), для неё не наблюдается каких-либо смещений [48]. Это может указывать на специфический, избирательный характер отклика ацетатных групп в структуре ПОМ на изменения микрогидратного окружения. Поскольку поверхность обоих кластеров, $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ и Mo_{132} содержит близкие по природе адсорбционные центры (вершины кислородных полиэдров молибдена), то, несмотря на наличие кислородных октаэдров железа, мы не ожидали существенного изменения характера взаимодействия сорбата с железо-молибденовым ПОМ. Однако наблюдаемые спектральные изменения указывают на меньшее сродство диоксана к поверхности $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, чем к поверхности Mo_{132} . При этом поверхность внутренней полости обоих нанокластеров также имеет схожую природу и, следовательно, предпочтительное удержание в ней сорбата, относительно внешней поверхности ПОМ, должно было быть обусловлено стерическим фактором, либо образованием водородных связей с остаточной внутрикластерной водой. Однако, в случае $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ диоксан десорбируется полностью, что говорит о наличии принципиального отличия между двумя кеплератами - $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ и Mo_{132} . Кроме полиэдров железа, вклад которых, безусловно, присутствует, но не является ключевым, в структуре железо-молибденового ПОМ отсутствуют катионы аммония и свободные, внеструктурные, остатки уксусной кислоты на поверхности. По всей видимости, именно группы NH_4^+ , CH_3COO^- , в совокупности с терминальными группами Mo-OH и Mo=O , обеспечивают удержание диоксана на поверхности ПОМ в случае Mo_{132} . В пользу этой гипотезы говорят вышеотмеченные спектральные изменения в области колебаний карбоксильных групп. Так, для Mo_{132} мы наблюдаем наличие сорбата и характерные сильные изменения в данной области ($1720\text{--}1100\text{ см}^{-1}$), при этом для $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ в спектре отсутствуют сигналы сорбата (диоксана), а сигналы ацетатных групп, в основном, не меняют своих положений

и, в случае симметричных валентных колебаний карбоксильной группы, даже не меняют своей интенсивности.

Возвращаясь непосредственно к каркасу нанокластера $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, стоит отметить, что для него характерно смещение полосы, связанной с валентными колебаниями группы $\text{Mo}=\text{O}$, при $936 \rightarrow 946 \text{ см}^{-1}$ и рост ее интенсивности, а также смещение полосы $873 \rightarrow 860 \text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям терминальных групп $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ и $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. Для остальных полос кластера наблюдаются незначительные сдвиги ($749 \rightarrow 744 \text{ см}^{-1}$, $623 \rightarrow 625 \text{ см}^{-1}$, $543 \rightarrow 555 \text{ см}^{-1}$), что указывает на малую вовлеченность соответствующих структурных фрагментов в процесс сорбции/десорбции диоксана. Однако, важно подчеркнуть небольшой рост интенсивности полосы, связанной с валентными колебаниями связей $[\text{Mo}/\text{Fe}]-\text{O}-\text{Mo}$ [48], что говорит о влиянии микрогидратного окружения на характер колебания данных структурных фрагментов.

4.3.1.3 Mo_{138}

Для тороидального нанокластера [13], несмотря на радикальное отличие его структуры от кеплерата Mo_{132} , мы наблюдаем схожую спектральную картину в интервале $1720 - 1100 \text{ см}^{-1}$. В частности, наблюдается существенный рост интенсивности полосы на 1550 см^{-1} , которая смещается до 1564 см^{-1} . Наряду с этим в спектре проявляются интенсивные колебания водородосвязанной кетогруппы при 1693 см^{-1} и маятниковые колебания метильной группы при 1189 см^{-1} . Оба этих сигнала, по всей видимости, указывают на наличие протонированных ацетат ионов (молекул уксусной кислоты). На наличие в образце следов диоксана указывают слабые, но острые характеристические сигналы при 1255 см^{-1} , 1110 см^{-1} и 1077 см^{-1} [49]. Таким образом, принимая во внимание результаты эксперимента по сорбции/десорбции диоксана на Mo_{132} , можно проследить связь между сродством диоксана к нанокластеру и присутствием на его поверхности ацетатных групп и катионов аммония. Согласно анализу интенсивности полос диоксана в спектре нанокластера Mo_{138} , можно сделать оценочный вывод, что в структуре кеплерата Mo_{132} остается значительно больше количество сорбируемого диоксана, чем в структуре тороидального ПОМ. Такое поведение может являться следствием большой кривизны поверхности тороидального ПОМ в отличие от фуллереноподобного нанокластера, что, вероятно, приводит к возрастанию стерических затруднений при координации диоксана к поверхности ПОМ.

В результате сорбции/десорбции диоксана происходят изменения в спектральной области, характеризующей колебания каркаса нанокластера. Наблюдается высокочастотный сдвиг максимумов многокомпонентной полосы, $982 \rightarrow 988 \text{ см}^{-1}$,

955→969 cm^{-1} , 939→952 cm^{-1} [48], наряду с этим происходит расщепление сигнала при 892 на две компоненты (886 cm^{-1} и 866 cm^{-1}), а для сигналов при 793 cm^{-1} и 737 cm^{-1} напротив, наблюдается схождение с образованием широкого максимума при 751 cm^{-1} . Низкочастотный сдвиг наблюдается только для полосы 550→538 cm^{-1} . Все эти признаки указывают на чувствительность металло-кислородного каркаса нанокластера, с одной стороны, к сорбции диоксана, а с другой –к изменениям микрогидратного окружения в кластере.

Таким образом, для всех кластеров можно сделать вывод о сохранении их структуры в ходе процесса сорбции/десорбции диоксана, а также об определяющем вкладе природы поверхности в величину сродства сорбата к поверхности ПОМ.

4.3.1 Композиции ПОМ-полимер

Для создания композиций, как сказано выше, нами были выбраны неионогенные водорастворимые полимеры ПВС и ПВП, а в качестве нанокластерных ПОМ были выбраны кеплераты Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$. Выбор данных нанокластеров обусловлен логикой эксперимента, направленный на поиск закономерностей влияния различной природы поверхности на характер взаимодействия в многокомпонентной системе «ПОМ-полимер-диоксан». Предварительные эксперименты по сорбции диоксана пленками ПВП и ПВС показали, что для поливинилового спирта не наблюдается экспериментально значимой величины адсорбции диоксана, тогда как для поливинилпирролидона сорбция происходит в значительных количествах и сопровождается радикальной перестройкой межмолекулярных взаимодействий в макромолекулярных цепочках полимера. Свидетельством этого является расщепление интенсивной полосы 1653, относящейся к валентным колебаниям кетогруппы в лактаме [50], на четыре компонента разной интенсивности: 1744, 1717, 1667, 1623 cm^{-1} . Такое поведение указывает на существование четырех типов неэквивалентных лактамных фрагмента, отличающихся характером образованных водородных связей между группой $\text{C}=\text{O}$ и водорододонорным центром. Наряду с этим наблюдается многократный рост интенсивности полосы 1166, которая дополнительно претерпевает высокочастотный сдвиг до 1175. Эта полоса относится к ножничным деформационным колебаниям группы CH_2 углеводородного остова полимера. Увеличение интенсивности сигнала может быть обусловлено поляризацией связи в указанном фрагменте, либо снятием стерических затруднений. Последняя причина кажется наиболее вероятной вследствие низкой кислотности протона метиленовой группы.

Анализ системы ПВП-Мо₁₃₂ (25%) показал, что наблюдаемые спектральные изменения являются следствием суперпозиции эффектов, обусловленных сорбционным поведением каждого из компонентов системы в отдельности. В подтверждение вышесказанного в спектре композиций в интервале 1720-1500 см⁻¹ присутствуют сигналы лактамного фрагмента ПВП [50], положение и относительная интенсивность которых практически не отличается от спектра чистого ПВП после сорбции диоксана, в дополнении к этому при 1562 см⁻¹ наблюдается интенсивное плечо, связанное с колебанием карбоксильных групп в Мо₁₃₂. В области ниже 1000 см⁻¹ присутствует весь набор колебательных полос, отвечающих структуре исходного ПОМ [48], что указывает на сохранение нанокластерного каркаса. Кроме того, в данной композиции наблюдаются полосы поглощения диоксана.

При рассмотрении композиций ПВС-Мо₁₃₂ и ПВС-Мо₇₂Fe₃₀, обнаружено, что в обеих системах после сорбции отсутствует остаточный диоксан, что является особенным значимым результатом для системы, содержащей кеплерат Мо₁₃₂, поскольку для данного ПОМ, как было показано выше, характерно содержание определённого количества диоксана даже после нагрева образца на воздухе. Такое поведение, вероятно, связано с тем, что макромолекулы ПВС покрывают внешнюю поверхность нанокластера и препятствуют её взаимодействию с диоксаном. При этом сорбция диоксана во внутренней полости является более слабой, что приводит к полному удалению диоксана из композиций. Что касается структуры нанокластеров, то она также сохраняется в обеих композициях.

Рисунок 4.10 ИК-спектры для образца ПВП-Мо₁₃₂ после сорбции диоксана

Рисунок 4.11 ИК-спектры для образца ПВС-Мо₁₃₂ после сорбции диоксана

Рисунок 4.12 ИК-спектры для образца ПВС-Мо₇₂Fe₃₀ после сорбции диоксан

ВЫВОДЫ

1. Изучена статическая равновесная сорбция паров метанола, диоксана и этилацетата полиоксометаллатами со структурой букибола (Mo_{132} и $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$) и тора (Mo_{138}) и полимерными композициями, содержащими ПОМ. Рассчитаны изменения химических потенциалов компонентов и средние энергии Гиббса взаимодействия ПОМ, полимеров, композиций ПОМ - -полимер с низкомолекулярными жидкостями, а также компонентов полимерно-солевых композиций друг с другом. Методом ИК-спектроскопии проведена оценка стабильности структуры ПОМ под действием диоксана.
2. Установлено, что наибольшую сорбционную способность все исследованные ПОМ проявляют к диоксану, наименьшую – к этилацетату. Максимальное сродство к сорбатам проявляет Mo_{132} , минимальное – $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, Mo_{138} занимает промежуточное положение.
3. Показано, что сорбционная способность ПВП и композиций на его основе значительно больше по сравнению с ПВС. Для полимеров, сорбирующих НМЖ, введении в состав пленок ПОМ, обладающих более низкими сорбционными свойствами, закономерно снижает сорбционную способность композиции.
4. Обнаружено, что для поливинилового спирта, который диоксан вообще не поглощает, введение кластеров в полимерную пленку приводит к возникновению способности сорбировать. Таким образом, наличие ПОМов дает возможность получить мембрану, включающую индифферентную полимерную матрицу с компонентами, выполняющим роль молекулярного сита.
5. ИК-спектроскопическим методом установлено сохранение структуры ПОМ в ходе процесса сорбции/десорбции диоксана, а также установлен определяющий вклад природы поверхности ПОМов во взаимодействие сорбата с ПОМ.
6. Рассчитаны энергии Гиббса и энтропии взаимодействия компонентов системы ПОМ-полимер. Для всех систем обнаружено уменьшение энергии Гиббса и возрастание энтропии при образовании полимерно-солевых систем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu T., Diemann E., Muller A. Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: Unprecedented self-assembly emerging from historical “Blue Waters” // *Jour. of Chem. Ed.* – 2007. – V. 85, № 3. – P. 526–532.
2. Hall N. Brining inorganic chemistry to life // *The Royal Soc. of Chem.* – 2003. – № 7. – P. 803–805.
3. Muller A., Bögge H., Henry M. Coordination chemistry under confined conditions: a simplified illustrative view // *R. Chimie.* – 2005. – №8. – P. 47–56.
4. Muller A., Fedin V. P., Kuhlmann C. et al. A hydrogen-bonded cluster with ‘onion-type’ structure, encapsulated and induced by a spherical cluster shell: $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{HCO}_2)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ // *Chem. Commun.* – 1999. – № 10. – P. 927–928.
5. Гржегоржевский К.В. Физико-химические свойства полиоксомолибдата тороидального строения Mo_{138} : магист. дис.– Екатеринбург, 2012. – 52 с.
6. Muller A., Kögerler P., Dress A. W. M. Giant metal-oxide-based spheres and their topology: from pentagonal building blocks to keplerates and unusual spin systems // *Coord. Chem. Reviews.* – 2001. – V. 222, № 1. – P. 193–218.
7. Остроушко А. А., Тонкушина М. О., Мартынова Н. А. Особенности явлений массы и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой фуллерена // *Журнал физической химии.* – 2010. – Т. 84. – №. 6. – С. 1135-1140.
8. Остроушко А. А., Сенников М. Ю., Тонкушина М. О. Взаимодействие полиоксометаллата Mo_{132} с поливиниловым спиртом // *Журнал неорганической химии.* – 2009. – Т. 54. – №. 4. – С. 666-673.
9. Остроушко А. А. и др. Исследование хронической токсичности молибденовых и железо-молибденовых нанокластерных полиоксометаллатов // *Уральский медицинский журнал.* – 2011. – №. 11. – С. 75-79.
10. Остроушко А.А., Данилова И.Г., Медведева С.Ю., Гетте И.Ф., Тонкушина М.О. Изучение безопасности молибденовых нанокластерных полиоксометаллатов, предназначенных для адресной доставки лекарственных веществ // *Уральский медицинский журнал.* 2010. Т. 9, № 74. С. 114–117
11. Ostroushko A.A., Danilova I.G., Gette I.F. et al. Study of safety of Molybdenum and Iron-Molybdenum Nanocluster Polyoxometalates Intended for Targeter Delivery of Drugs // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology.* 2011. № 2. С. 557–560.

12. Пат. 2671077 РФ // Б. И. – 2018, № 31. – С. 11.
13. Гржегоржевский К. В. Физико-химические свойства и функционализация полиоксомолибдата тороидального строения Mo_{138} в растворе: создание надмолекулярных структур: дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2016. – 198 с.
14. Изарова, Н.В. Полиоксометаллаты как строительные блоки для синтеза наноразмерных молекулярных комплексов и координационных полимеров.: дис. канд. хим. наук. 02.00.01 / Изарова Наталья Валентиновна. – Новосибирск, – 2006. – 215 с.
15. Хабриев, Р. У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / Р.У. Хабриев. – М : Медицина, 2005. – 832 с.
16. Тонкушина М. О. Физико-химические свойства нанокластерных полиоксомолибдатов и полимерсодержащих композиций на их основе: дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2015. – 142 с.
17. Остроушко А. А., Тонкушина М. О., Сафронов А. А. и др. Термическое поведение полиоксометаллата Mo_{132} // Журн. неорг. химии. –2009. –Т. 54, № 2. – С. 204–211.
18. Bielanska, A. Thermal stability of giant wheel type polyoxomolybdates and their derivatives /A. Bielanska, A. Malecka-Lubanska, A. Micek-Pnicka, E. Diemann // Jour. of Mol. Struct. –2003. – V. 656. – P. 55–65.
19. Bielanski, A. Thermal properties of $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{138}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ approximately $250\text{H}_2\text{O}$: on the route to prove the complexity of a nanostructured landscape especially with different type of H_2O ligands embedded in an ‘ocean’ of water molecules / A. Bielanski, A. Malecka-Lubanska, A. Micek-Pnicka, A. Müller, E. Diemann // Inorg. Chimica Acta. – 2002. –V. 338. – P. 7–12.
20. Остроушко А. А., Коротаев В. Ю., Тонкушина М. О. и др. Электротранспортные, сорбционные, и фотохимические свойства нанокластерных полиоксомолибдатов с тороидальной структурой // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 8. – С. 1383–1389.
21. Остроушко А. А. и др. Взаимодействие нанокластерного полиоксометаллата Mo_{132} с растворителями //Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – №. 12. – С. 1977-1977.
22. Остроушко А. А., Коротаев В. Ю., Тонкушина М. О. и др. Электротранспортные, сорбционные, и фотохимические свойства нанокластерных полиоксомолибдатов с тороидальной структурой // Журн. физ. химии. – 2012.–Т.86, № 8. – С. 1383–1389

23. Остроушко А. А., Тонкушина М. О., Сафронов А. А. и др. Изучение устойчивости в твердом состоянии полиоксометаллата $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ со структурой букибола // Журн. неорг. химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 930–936.
24. Остроушко А. А., Адамова Л.В., Еремина Е.В., Гржегоржевский К.В. Взаимодействие нанокластерных полиоксометаллатов с низкомолекулярными органическими соединениями // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – №. 8. – С. 1292-1297.
25. Ерёмина Е.В. Взаимодействие нанокластерных полиоксометаллатов с парами жидкостей различной полярности: магист. дис.– Екатеринбург, 2016. – 57 с.
26. Бойко В. В. Синтез поливинилового спирта в водно-спиртовых средах : дис. – М. :2004.
27. Сидельковская Ф.А. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. — М.: Наука, 1970. – 150 с.
28. Остроушко А. А., Данилова И.Г., Гетте И.Ф., Тонкушина М.О. Изучение поведения ассоциатов пористых сферических кластеров кеплератного типа $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ с катионами металлов в условиях электротранспорта // Журн. неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – №. 4. – С. 561-561.
29. Ziv A., Grego A., Kopilevich S., Zeiri L., Miro P., Bo C., Müller A., Weinstock I.A. Flexible Pores of a Metal Oxide-Based Capsule Permit Entry of Comparatively Larger Organic Guests // J. Am. Chem. Soc. 2009. 131. 6380–6382.
30. Ostroushko A.A., Tonkushina M.O., and Martynova N.A. Mass and Charge Transfer in Systems Containing Nanocluster Molybdenum Polyoxometallates with a Fullerene Structure // Rus. J. Phys. Chem. A, 2010, Vol. 84, No. 6, pp. 1022–1027.
31. Остроушко А. А., Гетте И. Ф., Данилова И. Г., Мухлынина Е.А. , Тонкушина М. О., Прокофьева А. В., Морозова М. В. Исследование возможности введения железо-молибденовых букиболов в организм методом электрофореза // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – №. 9-10. – С. 101-105.
32. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu., and Tonkushina M.O. Interaction of Polyoxometalate Mo_{132} with Poly(vinyl alcohol) // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2009, Vol. 54, No. 4, pp. 611–617.
33. Остроушко А. А., Сенников М. Ю., Тонкушина М. О. Взаимодействие полиоксометаллата Mo_{132} с поливиниловым спиртом // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – №. 4. – С. 666-673.

34. Ostroushko A. A., Safronov A. P., Tonkushina M. O. Thermochemical study of interaction between nanocluster polyoxomolybdates and polymers in film compositions //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Т. 88. – №. 2. – С. 295-300.
35. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. - М.: Научный мир, 2007.
36. Остроушко А. А., Тонкушина М. О., Сафронов А. А. Новые данные изучения полиоксометаллата молибдена со структурой букибола, содержащего ацетатные группы, и композиций на его основе //Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – №. 5. – С. 868-873.
37. Мищенко К. А., Равдель А. А. Краткий справочник физических величин. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
38. Кревелен Д. В. В., Ходжеванов Ф. Ф. Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ. – Химия, 1976. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
39. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
40. 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. 3360–3363
41. 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, Sh. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann //Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1999. – V. 38. – P. 3238–3241.
42. 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, K. D. Samar, W. Zhang // Chem. Commun. – 2001. – P. 2126–2127. [26], 27,28
43. Никитина Ю. С., Петрова Р. С. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хроматографии. – М.: изд-во МГУ, 1990. – 318 с.
44. Остроушко А. А., Адамова Л. В., Ковеза Е. В. Сорбционные и термодинамические характеристики композиций водорастворимых неионогенных полимеров и нанокластерных полиоксомолибдатов //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 11. – С. 1748-1752.

45. Остроушко А. А., Тонкушина М. О., Сафронов А. А. Новые данные изучения полиоксометаллата молибдена со структурой букибола, содержащего ацетатные группы, и композиций на его основе //Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – №. 5. – С. 868-873.
46. Сафронов А. А. и др. Энтальпия комплексообразования поливинилового спирта, полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона с ионами меди и кадмия в водном растворе //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т. 46. – №. 5. – С. 867-867.
47. Grzhegorzhevskii K. V. et al. Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclusters: A vibrational spectroscopy study //Inorganica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 489. – P. 287-300.
48. Mizuno K. et al. Hydration of the CH Groups in 1, 4-Dioxane Probed by NMR and IR: Contribution of Blue-Shifting CH \cdots OH $_2$ Hydrogen Bonds //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – №. 16. – P. 3972-3978.
49. Мельникова О. А. и др. Ик-спектроскопическое изучение химической структуры полимерных комплексов лекарственных веществ на основе поливинилпирролидона //Успехи современного естествознания. – 2016. – №. 8-0. – С. 42-49.

a