

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСАНА С НАНОКЛАСТЕРНЫМИ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТАМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ, ВКЛЮЧАЮЩИМИ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

© 2020 г. А. А. Остроушко^{а,*}, Л. В. Адамова^а, К. В. Гржегоржевский^а, Е. В. Ковеза^а

^аУральский федеральный университет (Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики), Екатеринбург, Россия

*e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2019 г.

После доработки 07.07.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Получены новые данные о термодинамике и молекулярных механизмах взаимодействия диоксана с нанокластерными полиоксомолибдатами кеплератного и торообразного типа, их композициями, содержащими водорастворимые неионогенные полимеры – поливиниловый спирт и поливинилпирролидон, а также между компонентами таких композиций. Использованы гравиметрический вариант равновесной интервальной сорбции, с расчетами по термодинамическому циклу, инфракрасная спектроскопия. На основе построенных изотерм сорбции, концентрационных зависимостей энергии Гиббса проведен анализ влияния природы сорбатов и сорбентов на параметры процессов сорбции, в том числе в сравнении диоксана с другими низкомолекулярными соединениями, существенно отличающимися полярностью и способностью к образованию водородных связей: метанол, бензол, ацетон, этилацетат.

Ключевые слова: нанокластерные полиоксометаллаты, водорастворимые полимеры, диоксан, органико-неорганические композиции, сорбция, термодинамика, межмолекулярные взаимодействия, инфракрасная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453720040159

Потенциальная возможность использования нанокластерных полиоксометаллатов (ПОМ) на основе молибдена, обладающих уникальной кеплератной или торообразной структурой [1–5], их композиций с полимерами в качестве компонентов мембранных, сорбционных, сенсорных, каталитических систем, материалов для диагностики и терапии в биомедицине [6–13], определяет необходимость изучения их взаимодействия с соединениями различной природы. В этом плане ранее была изучена термодинамика процессов сорбции полиоксометаллатами, в том числе ПОМ в составе полимерных пленок, сорбатов в виде полярных и неполярных молекул-зондов – метанола, бензола из их паров [14–18], а также ацетона [19] и других веществ [20, 21]. Показана возможность управления сорбционными характеристиками ПОМ (гигантских нанокластеров) за счет их модифицирования поверхностно-активными веществами [16]. В ходе исследования сорбционных свойств композиционных пленок, содержащих водорастворимые неионогенные полимеры и ПОМ, удалось получить с использованием термодинамического цикла также данные о взаи-

модействии ПОМ с полимерами [18], что важно для понимания совместимости полиоксометаллатных и полимерных компонентов, обладающих, в частности, способностью к взаимной стабилизации [22]. Таким образом, накоплены экспериментальные результаты, позволяющие сделать определенные обобщения и выводы относительно закономерностей наблюдаемых сорбционных явлений, прогнозирования сравнительных термодинамических параметров сорбции для разных веществ.

В настоящей работе в качестве объекта изучения (сорбата) выступает диоксан:



Диэтилендиоксид или 1,4-диоксан – циклический простой эфир, – относится к широко используемым веществам, он применяется, в частности, как достаточно универсальный растворитель. От изученных ранее соединений, сорбируемых ПОМ [14], диоксан отличается по своей природе способностью к образованию водородных связей с протонсодержащими молекулами (водой) при от-

сутствии собственного дипольного момента. Этот момент делает интересным с научной и практической точки зрения изучение сорбционных свойств диоксана по отношению к сорбентам на основе нанокластерных полиоксометаллатов. Такие данные позволяют существенно дополнить имеющуюся картину сорбционных процессов с участием ПОМ. Изучение сорбции диоксана полиоксометаллатами и композициями, содержащими полимерные компоненты, стало предметом экспериментальных исследований. Используемый в ходе исследований метод инфракрасной спектроскопии дал возможность установить характер межмолекулярных взаимодействий между диоксаном, ПОМ, полимерными компонентами. Кроме того, экспериментальные данные дополнены сравнительными результатами изучения сорбции этилацетата, еще одного из широко применяемых на практике летучих веществ, существенно отличающегося по своей химической природе от диоксана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанокластерных полиоксометаллатов проводили, используя широко известные апробированные методики [1–5], что относится как к кеплератным, так и торообразным структурам. Исходными веществами служили следующие реагенты: гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.”, гидразин сернокислый $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, хлорид натрия NaCl и гидроксид натрия NaOH квалификации “ч. д. а.”, уксусная кислота ледяная CH_3COOH , ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ “х. ч.”, хлорид аммония NH_4Cl и соляная кислота HCl квалификации “ос. ч.”, хлорид железа(III) шестиводный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Panreac (содержание основного вещества 97–102%). Получены пористые сферические нанокластерные полиоксометаллаты кеплератного типа $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot 300\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{CH}_3\text{COONH}_4(\text{Mo}_{132})$; $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 150\text{H}_2\text{O}(\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30})$ и торообразный кластер $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{110}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с $x \sim 250$ (Mo_{138}).

Полимерсодержащие композиции получали путем растворения неионогенных полимеров в дистиллированной воде на водяной бане, введения в них водных растворов соответствующих ПОМ в заданных пропорциях, отливки и сушки в чашках Петри на воздухе пленок толщиной не более 100 мкм. Окончательную сушку полимеров и композиций (содержание ПОМ 5 и 25 мас. %) осуществляли при комнатной температуре при остаточном давлении 10^{-1} Па. В качестве полимеров использовали поливинилпирролидон (ПВП)

с молекулярной массой 58000 марки К29-32, Acros Organics, а также поливиниловый спирт (ПВС) марки “ч.” (по ГОСТ 6-05-05-190-87).

Изучение сорбции диоксана и этилацетата (оба квалификации “х. ч.”) было реализовано на установке, основной частью которой служили предварительно откалиброванные спиральные кварцевые весы с чувствительностью 0.3×10^3 м/кг, отклонение весов от первоначального положения в ходе сорбции регистрировали при помощи микрокатетометра В-630 (погрешность измерений ± 0.005 мм). Опыты [14, 23] в разных интервалах относительного давления диоксана от 0 до 100% проводили после откачки воздуха до остаточного давления 10^{-3} Па, поддерживая заданную температуру 298 К. Погрешность измерения количества сорбируемого вещества навеской сорбента не превышала 3% относительно определяемой массы сорбата. Для изучения межмолекулярных взаимодействий и состояния ПОМ [14, 24] после сорбционных экспериментов была использована ИК-спектроскопия – спектрометр Shimadzu IR Spirit-T, съемка спектров проводилась в режиме НПВО с использованием стекол из селенида цинка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбционные взаимодействия между диоксаном, полиоксометаллатами, полимерсодержащими композициями

В ходе проведенных экспериментальных исследований получены изотермы сорбции диоксана (рис. 1), а также концентрационные зависимости удельной энергии Гиббса (рис. 2). Для удобства сравнения результатов кривые скомбинированы на рисунках соответствующим образом. Установлено, что среди изученных ПОМ диоксан сорбируется 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 Mo_{132} , устойчивый в среде паров органических соединений [14], обладает кристаллической структурой, в которой поры кеплерата (у Mo_{132} большего размера, чем у $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$) и его внутренняя полость хорошо доступны [19] для молекул сорбата. В отличие от Mo_{132} торообразный ПОМ внутренней полостью не обладает, а $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ кроме того, что его полость имеет меньший размер, отличается составом группировок, которые могут играть роль потенциальных сорбционных центров.

Из двух изученных полимерных компонентов поливинилпирролидон поглощает диоксан в существенных количествах, по-видимому, за счет сильного индукционного взаимодействия между функциональными группами полимера и молекулами сорбата. Введение полиоксометаллатов, обладающих более низкими сорбционными свой-

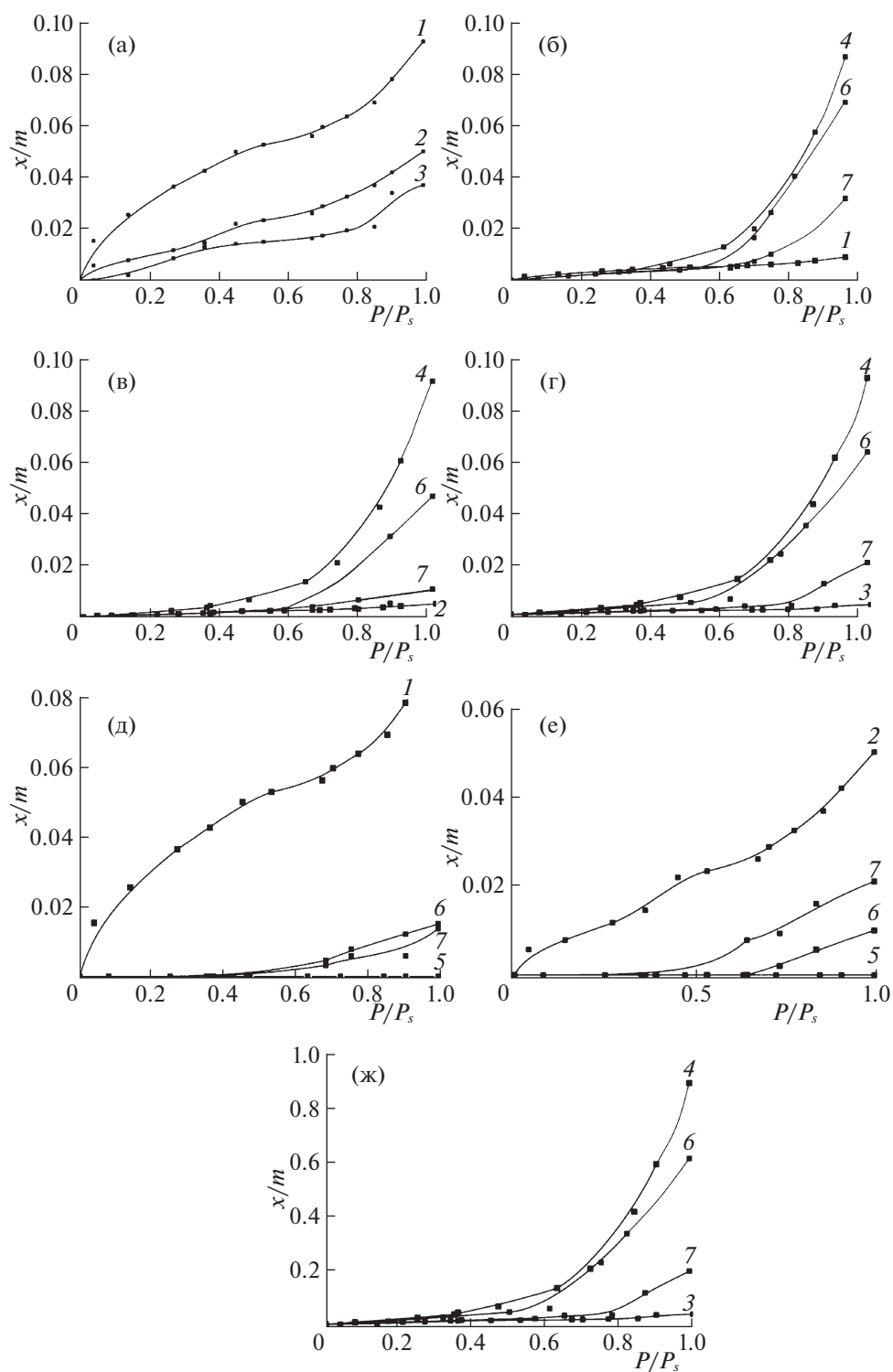


Рис. 1. Изотермы сорбции паров диоксана: x/m – соотношение массы сорбата и сорбента; P/P_s – относительное давление паров. Сорбенты: а – полиоксомолибдаты (1 – Mo_{132} , 2 – Mo_{138} , 3 – $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$); б–ж – пленочные композиции, б–г – ПВП–ПОМ; д–ж – ПВС–ПОМ; б, д – полимер– Mo_{132} ; в, е – полимер– $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$; г, ж – полимер– Mo_{138} ; 4 – ПВП, 5 – ПВС; композиции, содержащие 5% (6) и 25% (7) ПОМ соответственно.

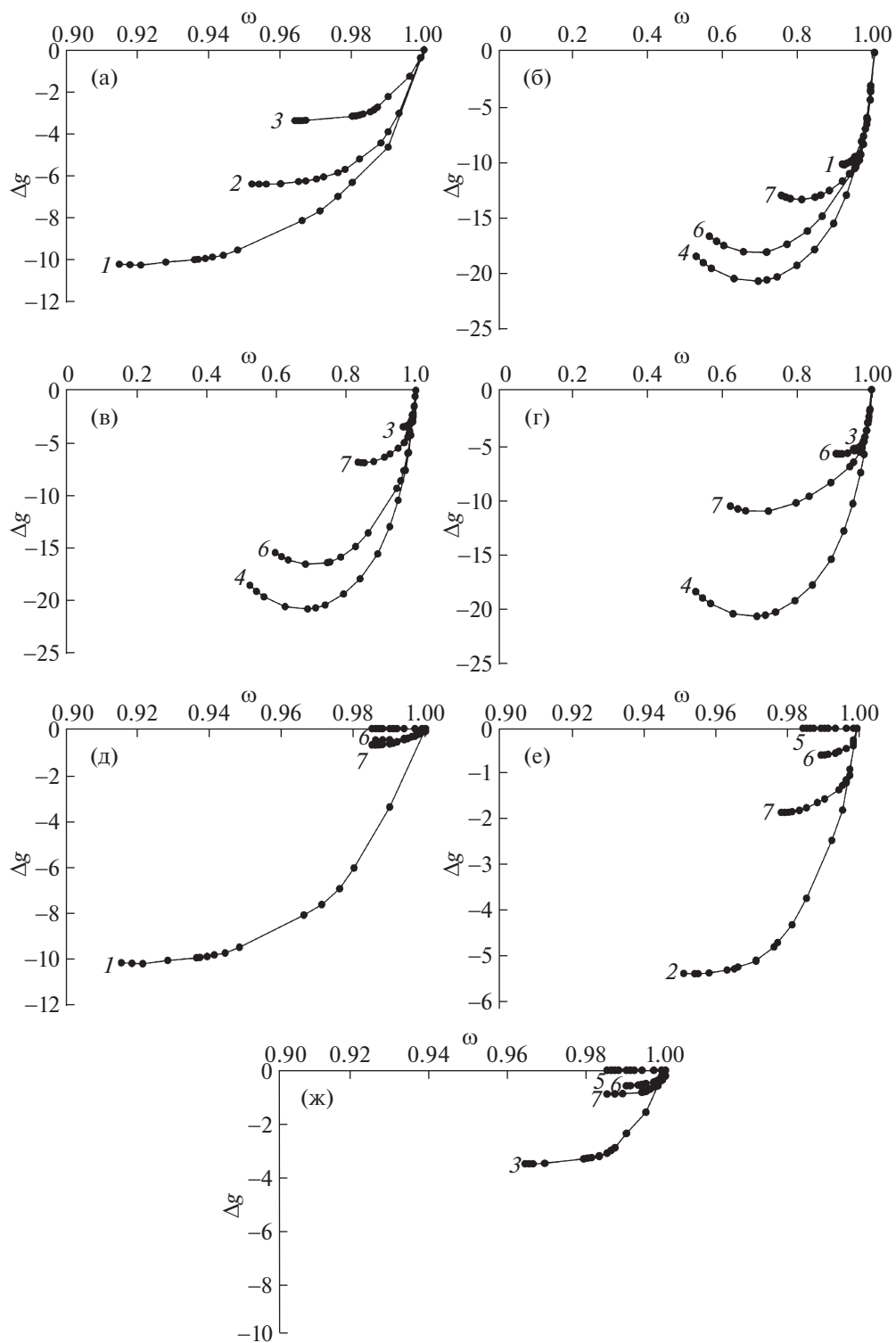


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергии Гиббса (Дж/г) процессов сорбции диоксана. Сорбенты: а – полиоксомолибдаты (1 – Mo_{132} , 2 – Mo_{138} , 3 – $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$); б–ж – пленочные композиции; б–г – ПВП–ПОМ; д–ж – ПВС–ПОМ; б, д – полимер– Mo_{132} ; в, е – полимер– $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$; г, ж – полимер– Mo_{138} ; 4 – ПВП, 5 – ПВС; композиции, содержащие 5% (б) и 25% (7) ПОМ соответственно.

ствами, 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].

В противоположность ПВП поливиниловый спирт, функциональные группы макромолекул которого сильно ассоциированы между собой за счет водородных связей, диоксан практически не поглощает во всех интервалах относительного давления паров. Добавка в пленки поливинилового спирта ПОМ приводит к возникновению способности композиций сорбировать и, следовательно, транспортировать через пленки диоксан при формировании соответствующих мембран [13]. В составе композиций на основе ПВС Mo_{132} уже не демонстрирует максимальную сорбционную способность по сравнению другими изученными ПОМ. Причиной этого может быть термодинамически выгодное взаимодействие компонентов указанной композиции между собой [18]. 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. Следует отметить, что ПВС, как матричный компонент, относится к широко доступным и дешевым полимерам.

Анализ сорбционной способности ПОМ и полимерсодержащих композиций по отношению к органическим соединениям различной природы (табл. 1) показывает, что ПОМ, исходно имеющие гидрофильную поверхность, существенно лучше сорбируют полярные соединения (метанол, ацетон), по сравнению с неполярным бензолом. При этом более универсальным сорбентом для подобных молекул является среди изученных ПОМ Mo_{132} . Вместе с тем, в ряде случаев (различные системы ПОМ—органическое вещество) существенное влияние на процессы сорбции, по видимому, оказывает способность сорбата к образованию водородных связей (табл. 1). Взаимодействие при участии водородных связей может осуществляться, в частности, за счет значительного количества молекул гидратационной воды ПОМ. Так диоксан, будучи молекулой с нулевым дипольным моментом [25], тем не менее обладает способностью к возникновению таких связей [26] с молекулами воды за счет наличия атомов кислорода и неплохо сорбируется ПОМ, на что указывает величина предельной сорбции и предельное

Таблица 1. Характеристики процессов сорбции: предельная сорбция (мас. %)/ ΔG (Дж/г)

Компоненты системы	Метанол	Бензол	Ацетон	Диоксан
	$\mu = 1.65$	$\mu = 0$	$\mu = 2.84$	$\mu = 0$
	$E = 26$	$E = 0$	$E = 11.3$	$E = 13.8$
Mo_{132}	17/–16	2/–0.7	16/–1.6	9/–10
$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$	2/–1	0.5/–0.3	6/–0.5	3.5/–4
Mo_{138}	24/–5	2/–0.4	2/–0.6	4/–6

Обозначения: μ – дипольный момент в Дебаях [25], E – энергия водородных связей с водой (кДж/связь) [26].

Таблица 2. Предельные параметры сорбции полиоксометаллатами этилацетата

Параметр	ПОМ		
	Mo_{132}	$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$	Mo_{138}
Сорбция, мас. %	4	0.2	0.8
ΔG , Дж/г	–2.6	–1	–1.1

значение удельной энергии Гиббса. Диоксан, как и метанол, ацетон, способен растворяться в воде. Важно при этом также отсутствие возможности образования водородных связей молекулами диоксана между собой, что способствует его преимущественному взаимодействию с водой в составе ПОМ.

Полученные данные позволяют прогнозировать поведение систем сорбат-сорбент на основе ПОМ. Можно предположить, что сорбция эфиров (в частности, этилацетата) должна протекать менее активно, например, по сравнению с метанолом, так как молекулы эфира хоть и обладают дипольным моментом порядка 1.81 Д, но не имеют такой склонности к образованию водородных связей, как спирт. Эксперименты по измерению предельной сорбции этилацетата на образцах Mo_{132} , значение которой составило 4 мас. %, подтвердили прогноз. Данные по сорбции этилацетата внесены в табл. 2. Характер изотерм сорбции этилацетата полиоксометаллатами и концентрационных зависимостей энергии Гиббса в целом близок к тому, что мы наблюдали для диоксана, поэтому, для того, чтобы не перегружать статью графическими материалами, для этилацетата они не приводятся. Следует полагать, что дополнительное накопление информации о сорбционных процессах с участием ПОМ перспективно и позволит выявить новые физико-химические закономерности указанных явлений.

*Изучение межмолекулярных взаимодействий
между диоксаном, компонентами композиций
полиоксометаллат–полимер*

Анализ состояния полиоксометаллатов после проведения сорбционных экспериментов путем сравнения их ИК-спектров со спектрами исходных ПОМ [14, 24] показал, что все три ПОМ не подверглись деструкции после воздействия диоксана, что особенно важно отметить для $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, признаки частичной деструкции которого были обнаружены после воздействия бензола и метанола [14]. В спектрах ПОМ и их полимерсодержащих композиций, тем не менее, происходили изменения, обусловленные взаимодействиями с сорбатом на молекулярном уровне, что прокомментировано ниже.

Наблюдаемые в спектре Mo_{132} изменения (рис. 3а) обусловлены протеканием процесса в цикле: десорбция слабосвязанной воды – сорбция диоксана – десорбция диоксана – сорбция равновесного количества воды из атмосферы. На конечной стадии цикла в ИК-спектре наблюдаются характеристические полосы, указывающие на присутствие диоксана (1451, 1366, 1115, 1082, 1044, 887 cm^{-1}) [27]. При анализе спектра нами было выделено два диапазона частот, в которых наблюдаются изменения относительно спектров исходных веществ [24, 27]. Первый диапазон от 1720 до 1100 cm^{-1} характеризует изменения, связанные с ацетатными группами ПОМ. Здесь наблюдается смещение полосы 1542 \rightarrow 1562 cm^{-1} и существенный рост ее интенсивности. Сибатно с этим происходит рост интенсивности сигнала в области \sim 1350 cm^{-1} , что проявляется в соответствующем изменении контура наблюдаемой многокомпонентной полосы в интервале 1420–1300 cm^{-1} . Обе полосы (1542, 1350 cm^{-1}) относятся к валентным колебаниям диссоциированной карбоксильной группы. Наряду с этим в спектре возникают интенсивные колебания водородосвязанной кетогруппы при 1715 cm^{-1} , а также проявляется полоса средней интенсивности при 1178 cm^{-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 изменения микрогидратного окружения в структуре кластера из-за уменьшения содержания слабосвязанной воды на последней стадии сорбционного цикла. При этом для диоксана [27] наблюдается существенное смещение только для одной характеристической полосы 1366 \rightarrow 1377 cm^{-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 подтверждение этой концепции можно отметить наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы 1414 cm^{-1} , относящейся к колебаниям катиона аммония, что, указывает на вовлеченность групп NH_4^+ в межмолекулярные водородные связи. Второй спектральный интервал, который заслуживает внимания, располагается в диапазоне от 1100–500 cm^{-1} и связан с изменениями в структурных фрагментах металло-кислородного каркаса нанокластера. В частности, наблюдаются следующие частотные сдвиги полос: 966 \rightarrow 968 cm^{-1} (рост интенсивности), 713 \rightarrow 706 cm^{-1} (уширение полосы), 561 \rightarrow 557 cm^{-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 диоксана, и/или изменение микрогидратного окружения на внешней и внутренней поверхности нанокластера. Наиболее сильным признаком взаимодействия молекул диоксана с поверхностью ПОМ, по-видимому, является существенный рост интенсивности полосы 968 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям терминальных атомов кислорода нанокластера.

У нанокластера $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ после сорбции/десорбции диоксана в ИК-спектре (рис. 3б) отсутствуют характеристические полосы, связанные с присутствием сорбата, т.е. диоксан десорбируется полностью. При этом наблюдаются спектральные изменения, связанные с поведением ацетатных групп: смещение полосы 1527 \rightarrow 1545 cm^{-1} , сопровождающееся ростом ее интенсивности. Полоса 1342 cm^{-1} также проявляется в спектре с большей интенсивностью, однако, как и для полосы 1407 cm^{-1} (относящейся к симметричным колебаниям ацетатных групп), для нее не наблюдается каких-либо смещений [24]. 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 кислород-

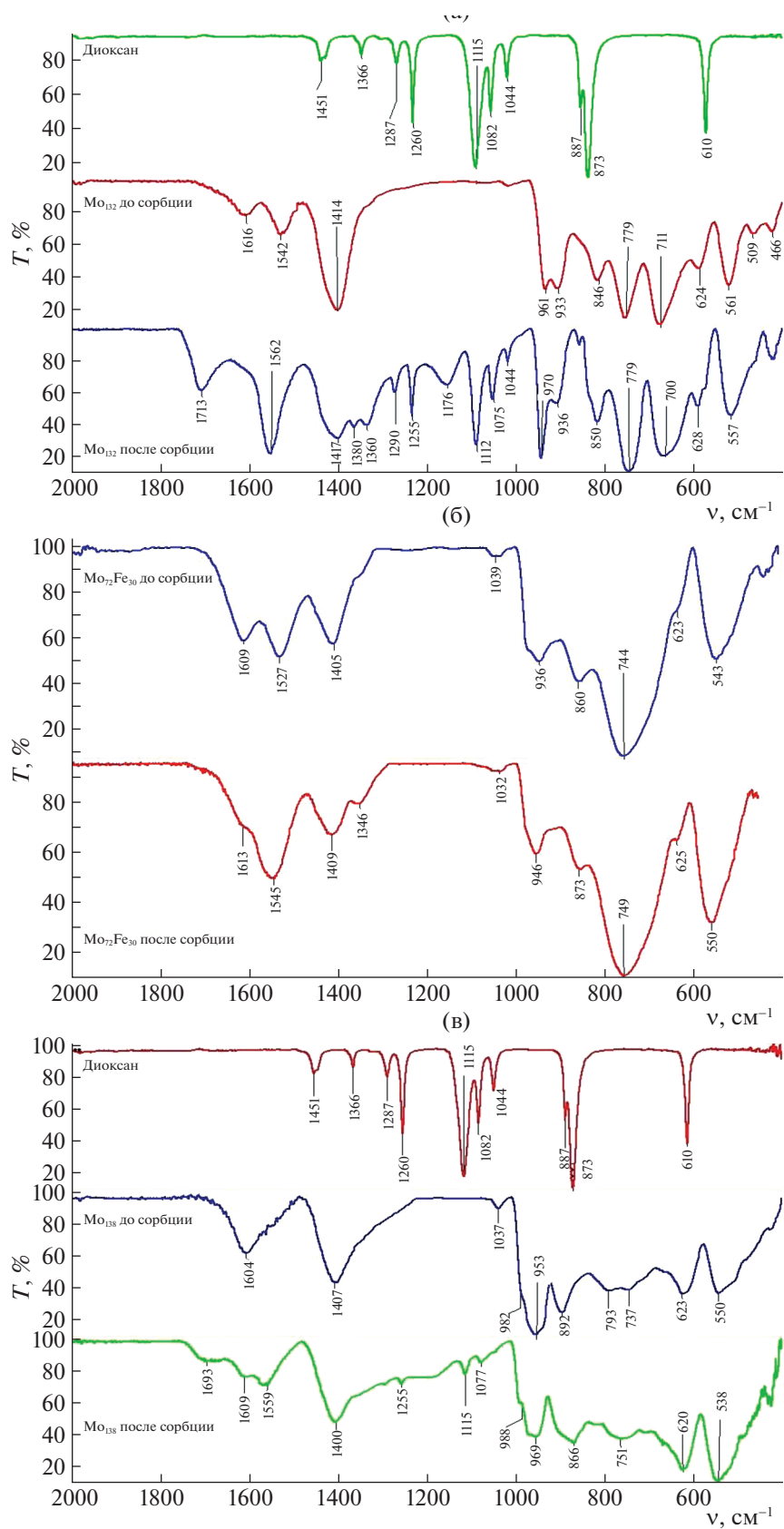


Рис. 3. ИК-спектры образцов Mo₁₃₂ (а), Mo₇₂Fe₃₀ (б), Mo₁₃₈ (в) до и после сорбции диосгена.

ных октаэдров железа, мы не ожидали существенного изменения характера взаимодействия сорбата с железо-молибденовым ПОМ. Однако, наблюдаемые спектральные изменения указывают на меньшее сродство диоксиана 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 $\text{Mo}-\text{OH}$ и $\text{Mo}=\text{O}$, обеспечивают удержание диоксиана 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 наблюдали наличие сорбата и характерные сильные изменения в данной области ($1720-1100\text{ см}^{-1}$), при этом для $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ в спектре отсутствуют сигналы сорбата (диоксиана), 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 $\text{Mo}=\text{O}$, $936 \rightarrow 946\text{ см}^{-1}$ 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 диоксиана. Однако важно подчеркнуть небольшой рост интенсивности полосы, связанной с валентными колебаниями связей $[\text{Mo}/\text{Fe}]-\text{O}-\text{Mo}$ [24], что говорит о влиянии микрогидратного окружения на характер колебания данных структурных фрагментов.

На рис. 3в для тороидального нанокластера Mo_{138} , несмотря на отличие его структуры от кеплерата Mo_{132} , мы наблюдаем схожую с пред-

ставленной на рис. 3а спектральную картину в интервале частот $1720-1100\text{ см}^{-1}$. В частности, наблюдается существенный рост интенсивности полосы 1550 см^{-1} , которая смещается до 1564 см^{-1} . Наряду с этим в спектре проявляются интенсивные колебания водородо-связанной кетогруппы 1693 см^{-1} и маятниковые колебания метильной группы 1189 см^{-1} . Оба этих сигнала, по всей видимости, указывают на наличие протонированных ацетат-ионов (молекул уксусной кислоты). На наличие в образце следов диоксиана указывают слабые по интенсивности, но отчетливые острые характеристические сигналы 1255 , 1110 и 1077 см^{-1} [27]. Таким образом, принимая во внимание также результаты изучения спектров ПОМ в цикле сорбции/десорбции диоксиана на Mo_{132} , можно проследить связь между сродством диоксиана к нанокластеру и присутствием на его поверхности ацетатных групп и катионов аммония. Основываясь на анализе интенсивности полос диоксиана в спектре нанокластера Mo_{138} , можно сделать, по крайней мере, оценочный вывод о том, что в структуре кеплерата Mo_{132} остается значительно большее количество сорбируемого диоксиана, чем в структуре тороидального ПОМ. Такое поведение может являться следствием большой кривизны поверхности, образующей тороидальный ПОМ в отличие от кеплератного нанокластера, что, вероятно, приводит к возрастанию стерических затруднений координации диоксиана к поверхности ПОМ Mo_{138} . В результате сорбции/десорбции диоксиана происходят изменения в спектральной области, характеризующей колебания каркаса нанокластера. Наблюдается высокочастотный сдвиг максимумов многокомпонентной полосы, $982 \rightarrow 988\text{ см}^{-1}$, $955 \rightarrow 969\text{ см}^{-1}$, $939 \rightarrow 952\text{ см}^{-1}$ [24], наряду с этим происходит расщепление сигнала 892 на две компоненты (886 и 866 см^{-1}), а для сигналов 793 и 737 см^{-1} напротив, наблюдается схождение с образованием широкого максимума поглощения 751 см^{-1} . Низкочастотный сдвиг наблюдается только для полосы $550 \rightarrow 538\text{ см}^{-1}$. Все эти признаки указывают на чувствительность металло-кислородного каркаса нанокластера, с одной стороны, к сорбции диоксиана, а с другой – к изменениям микрогидратного окружения в кластере.

ИК-спектры систем ПОМ–полимер (рис. 4) до и после взаимодействия позволяют судить о следующем. Описанные выше эксперименты по сорбции диоксиана пленками ПВП и ПВС показали, что для поливинилового спирта не наблюдается экспериментально значимой величины адсорбции диоксиана, тогда как для поливинилпирролидона сорбция происходит в значительных количествах. Свидетельством последнего является расщепление интенсивной полосы 1653 см^{-1} ,

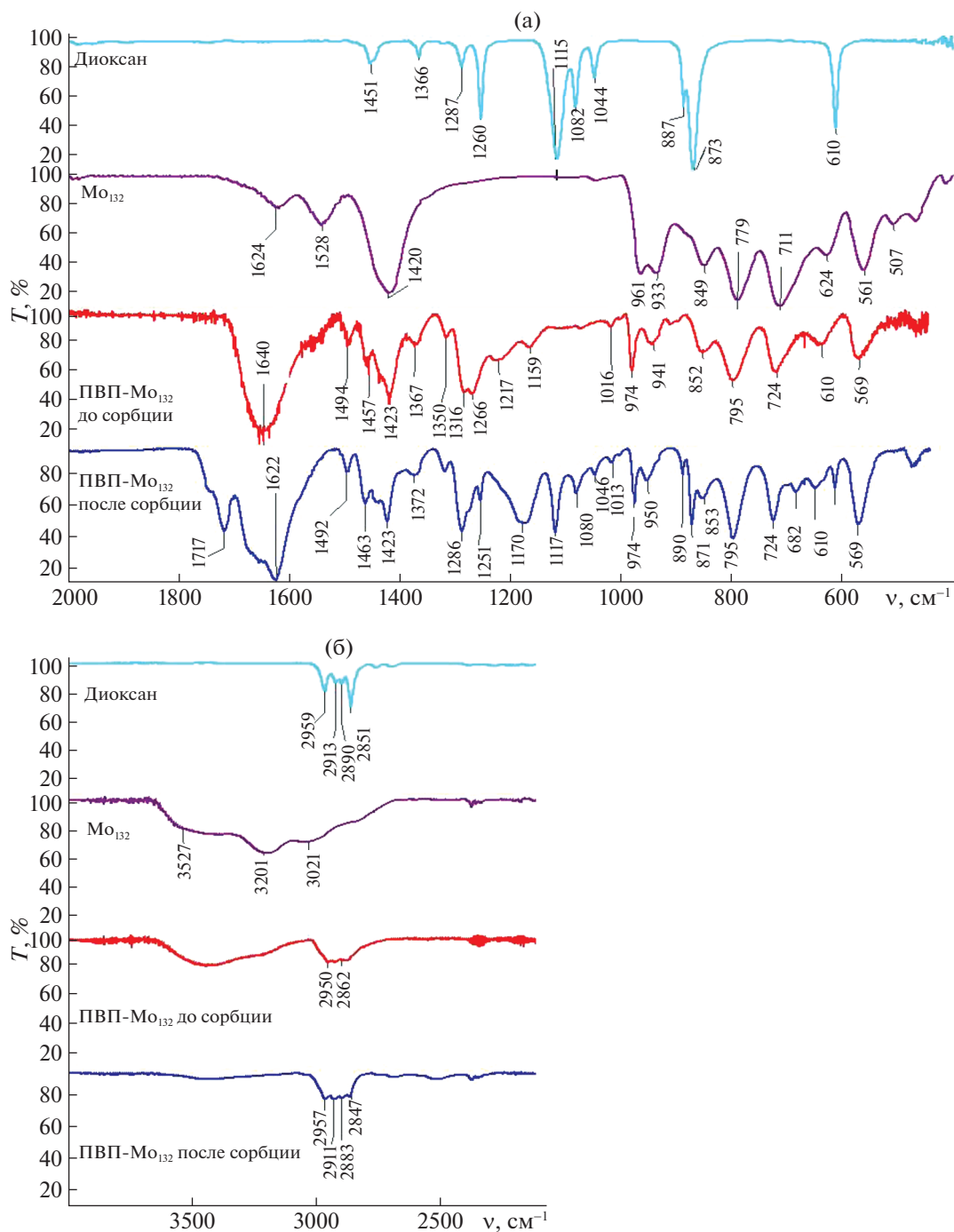


Рис. 4. ИК-спектры образцов композиций ПОМ – полимер: а – ПВП-Мо₁₃₂ в диапазоне частот менее 2000 см⁻¹ до и после сорбции диоксана; б – ПВП-Мо₁₃₂ в диапазоне 4000–2000 см⁻¹; в – ПВС-Мо₁₃₂; г – ПВС- Мо₇₂Fe₃₀.

относящейся к валентным колебаниям кетогруппы в лактаме [28], на четыре компонента разной интенсивности: 1744, 1717, 1667, 1623 см⁻¹. Такое поведение указывает на существование четырех типов неэквивалентных лактамных фрагментов, отличающихся характером образованных водородных связей между группой С=О и водородо-

донорным центром. Наряду с этим наблюдается многократный рост интенсивности полосы 1166 см⁻¹, которая дополнительно претерпевает высокочастотный сдвиг до 1175 см⁻¹. Эта полоса относится к ножничным деформационным колебаниям группы СН₂ углеводородного остова полимера. Увеличение интенсивности сигнала мо-

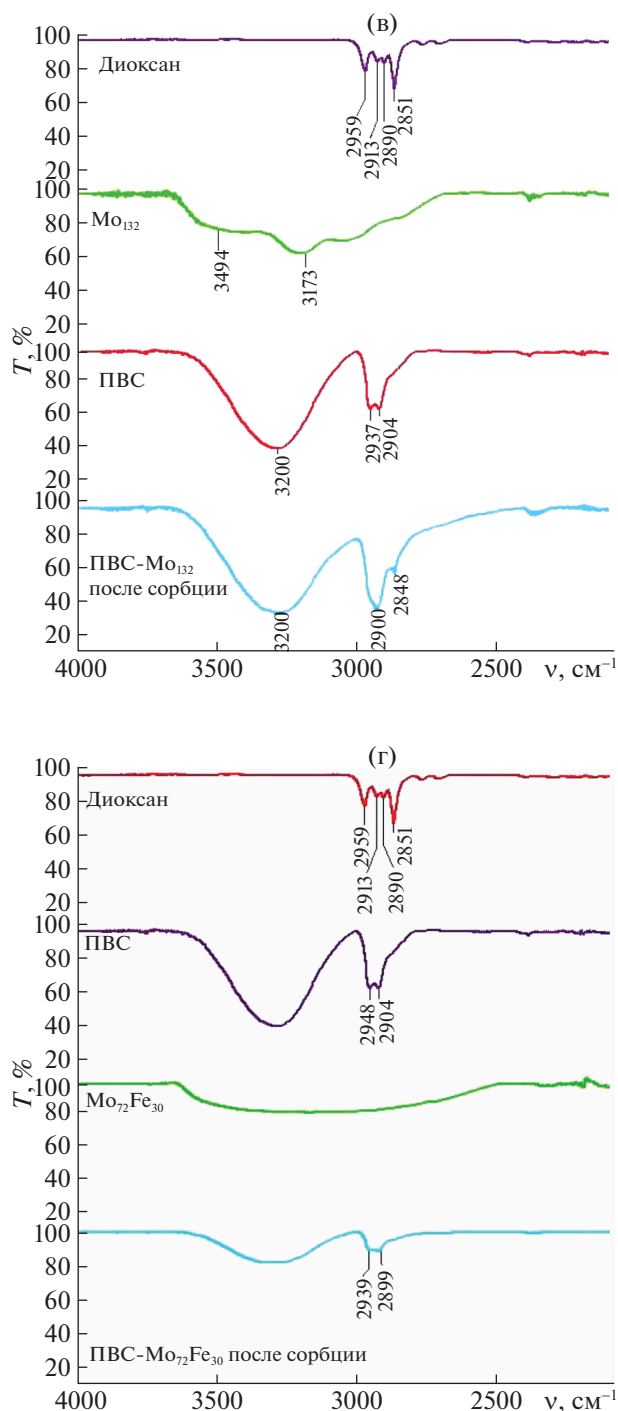


Рис. 4. Окончание

жет 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- Mo_{132} (25% ПОМ) 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 cm^{-1} следует отметить присутствие сигналов лактамного фрагмента ПВП [28], положение и относительная интенсивность которых практически не отличается от полос в спектре чистого ПВП после сорбции диоксана, в дополнение к этому на 1562 cm^{-1} наблюдается интенсивное плечо, связанное с колебанием карбоксильных групп в Mo_{132} . В области ниже 1000 cm^{-1} присутствует весь набор колебательных полос, отвечающих структуре исходного ПОМ [24], что указывает на сохранение нанокластерного каркаса. Кроме того, в данной композиции наблюдаются полосы поглощения диоксана.

При изучении композиций ПВС- Mo_{132} и ПВС- $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, после сорбционных экспериментов и десорбции на воздухе не обнаружен остаточный диоксан (рис. 4), это является значимым результатом для первой системы, т.к. некоторое количество диоксана в чистом Mo_{132} присутствует даже после нагрева образца на воздухе (50°C, 2 ч). Такое поведение, вероятно, связано с тем, что макромолекулы ПВС покрывают внешнюю поверхность нанокластера и препятствуют ее взаимодействию с диоксаном. Можно полагать, что сорбция диоксана во внутренней полости ПОМ является более слабой, что и приводит к полному удалению диоксана из композиций. Структура нанокластеров сохраняется после сорбционных экспериментов в обеих композициях.

В результате проведенных исследований установлено достаточно высокое термодинамическое сродство молекул диоксана к нанокластерным полиоксометаллатам, несмотря на неполярность данного низкомолекулярного соединения. Способность диоксана сорбироваться на ПОМ в ощутимых количествах обусловлена, по-видимому, возможностью образования им водородных связей с молекулами воды, входящими в состав ПОМ. Наиболее активно сорбирует диоксан среди изученных ПОМ Mo_{132} . Поливинилпирролидон активно поглощает диоксан, тогда как поливиниловый спирт практически не сорбирует это соединение. Введение в ПВС полиоксометаллатов позволяет создать на основе индифферентной полимерной матрицы молекулярное сито, которое способно сорбировать и осуществлять транспорт диоксана через пленочную мембрану. Установлено сохранение базовой структуры ПОМ Mo_{132} , $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, Mo_{138} в цикле сорбции/десорбции диоксана. Особенно важно подчеркнуть этот факт для железосодержащего ПОМ, так как ранее у него были отмечены деструктивные признаки под воздействием паров метанола и бензола [14]. Показан определяющий вклад природы поверх-

ности полиоксометаллатов в термодинамику взаимодействия сорбата с ПОМ.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства образования и науки РФ (проект № 4.6653.2017/8.9), при поддержке Программы повышения конкурентоспособности УрФУ (соглашение № 02.А03.21.0006). Авторы благодарят Корнева М.Ю. за помощь при проведении спектроскопических исследований образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. № 24. P. 3360.
- Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al. // *Chem. Commun.* 1999. № 10. P. 927.
- Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999. V. 38. P. 3238.
- Müller A., Maiti R., Schmidtman M. et al. // *Chem. Commun.* 2001. P. 2126.
- Liu T., Diemann E., Müller A. // *J. Chem. Educ.* 2007. V. 84. P. 526.
- Kurth D.G., Lehmann P., Volkmer D. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. № 21. P. 3989.
- Müller A., Gouzerh P. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 22. P. 7431.
- Besson C., Schmitz S., Capella K.M. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 33. P. 9852.
- Kopilevich S., Gil A., Garcia-Ratés M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 13082.
- Elistratova J., Akhmadeev B., Gubaidullin A. et al. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 5271.
- Ostroushko A.A., Danilova I.G., Gette I.F., Tonkushina M.O. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 4. P. 500.
- Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Tonkushina M.O. et al. // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. № 9. P. 1811.
- Popa A.M., Hu L., Crespy D. et al. // *J. Membrane Sci.* 2011. V. 373. № 1–2. P. 196.
- Ostroushko A.A., Adamova L.V., Eremina E.V., Grzhegorzhevskii K.V. // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. № 8. P. 1439.
- Ostroushko A.A., Adamova L.V., Eremina E.V. // *Ibid.* 2017. V. 91. № 8. P. 1536.
- Grzhegorzhevskii K.V., Adamova L.V., Eremina E.V., Ostroushko A.A. // *Ibid.* 2017. V. 91. № 3. P. 561.
- Ostroushko A.A., Adamova L.V., Eremina E.V. // *Ibid.* 2017. V. 91. № 8. P. 1536.
- Ostroushko A.A., Adamova L.V., Koveza E.V. // *Ibid.* 2018. V. 92. № 11. P. 2242.
- Ostroushko A.A., Adamova L.V., Eremina E.V. et al. // *Ibid.* 2017. V. 91. № 7. P. 1313.
- Ostroushko A.A., Safronov A.P., Tonkushina M.O. et al. // *Ibid.* 2014. V. 88. № 12. P. 2179.
- Ostroushko A.A., Tonkushina M.O., Martynova N.A. // *Ibid.* 2010. V. 84. № 6. P. 1022.
- Ostroushko A.A., Vazhenin V.A., Tonkushina M.O. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 4. P. 483.
- Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
- Grzhegorzhevskii K.V., Zelenovskiy P.S., Koryakova O.V., Ostroushko A.A. // *Inorg. Chimica Acta.* 2019. V. 489. P. 287.
- Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1982. Т. 1. С. 963.
- Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
- Mizuno K., Imafuji S., Fujiwara T. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 16. P. 3972.
- Мельникова О.А., Самкова И.А., Мельников М.Ю. и др. // *Успехи современного естествознания.* 2016. № 8. С. 42.