

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.022.58

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА
Mo₁₃₂ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2014 г. А. А. Остроушко*, А. П. Сафронов*, М. О. Тонкушина*,**,
В. Ю. Коротаев*, А. Ю. Барков*

*Уральский федеральный университет (Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики),
Екатеринбург

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт иммунологии и физиологии, Екатеринбург

E-mail: Alexandre.Ostroushko@usu.ru

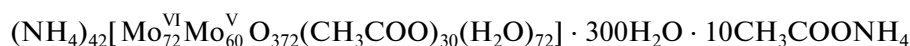
Поступила в редакцию 21.01.2014 г.

Термохимическим методом изучено взаимодействие твердого нанокластерного полиоксометаллата Mo₁₃₂ со структурой кеплерата с растворителями различной природы: вода, спирты, гексан, тетра-хлорметан. Помимо этого для анализа взаимодействий в системах твердый полиоксометаллат – органическое соединение в газовой среде использован метод ЯМР-спектроскопии. Получены данные о сорбционных взаимодействиях нанокластера Mo₁₃₂ с камфарой.

Ключевые слова: нанокластерные полиоксометаллаты, сольвенты, сорбция, теплота взаимодействия, ЯМР-спектроскопия.

DOI: 10.7868/S0044453714120231

Нанокластер Mo₁₃₂ [1]



со структурой типа кеплерата (букибола) является одним из первых синтезированных соединений данного класса. Структура полиоксометаллата, образованная молибден-кислородными полиэдрами (пентагональные бипирамиды, октаэдры), стабилизируется ацетатными и водными лигандами, кроме того, молекулы воды присутствуют в его внутренней полости.

Уникальное строение подобных полиоксометаллатов делает весьма интересным изучение их свойств и дает перспективы практического использования. Наличие внутренней полости в структуре полиоксометаллатов и пор определенного размера на поверхности позволяет им селективно обмениваться молекулами различных веществ с внешней средой. Вследствие этого появляется возможность создания сорбентов, катализаторов, мембран [2, 3], способных разделять смеси веществ, при этом основой, включающей полиоксометаллаты, могут служить полимерные компоненты, с которыми кеплераты образуют комплексы или ассоциаты [4–7].

Сорбция молекул кеплератами может происходить как из растворов [8, 9], так и из газовой среды [10]. Молекулы сорбируемых соединений могут удерживаться на поверхности кеплератов, а также проникать во внутреннюю полость, что мы

отметили выше. Возможность попадания внутрь кеплератной структуры молекул органических соединений ограничивается, в частности, их молекулярной массой и строением молекулы. Предположено [10], что внутри полиоксометаллата сорбированные вещества удерживаются более прочно. Также известно, что обычная вода внутри полости кеплерата находится в структурированном состоянии [11]. Можно полагать, что энергетическое состояние молекул других соединений в указанной полости отличается от исходного. По данным [10] было сделано предположение об обмене молекул воды во внутренней полости кеплерата на молекулы органических соединений (спиртов). Если принять во внимание отмеченное выше и наличие в структуре полиоксометаллатов переходных металлов, становится понятным обнаружение у ряда кеплератов каталитических свойств в реакциях с участием органических соединений [12–14].

Для установления характера сорбционного взаимодействия полиоксометаллатов с различными веществами представилось целесообразным изучение его термохимическим методом, что и легло в основу настоящей работы. Было проведено исследование взаимодействия с полиоксометаллатом Mo₁₃₂ веществ (сольвентов) различ-

Энтальпия взаимодействия Mo_{132} с органическими растворителями, Дж/г

Растворитель	Дегидратированный	Гидратированный
Вода	-38.1	1.0
Метанол	-38.2	-33.3
Этанол	-24.3	-16.6
<i>n</i> -Бутанол	0.2	-1.4
<i>трет</i> -Бутанол	5.8	13.2
CCl_4	5.4	3.2
Гексан	11.6	11.7

ной природы: воды, спиртов, тетрахлорметана, гексана. В данной работе для получения дополнительной информации мы использовали метод ЯМР-спектроскопии, анализируя растворенные в D_2O образцы Mo_{132} , предварительно сорбирующие органические соединения из газовой среды.

В настоящее время, как мы отмечали, актуальным остается вопрос о селективности сорбции различных веществ молекулами кеплератов. В проведенных ранее исследованиях по сорбции Mo_{132} веществ из газовой среды [10] было показано, что циклогексанол, несмотря на размеры молекулы, превышающие диаметр пор в поверхности нанокластера 3.02 \AA [15], способен проникнуть внутрь полости изучаемого кеплерата. Для объяснения подобных фактов в настоящее время используется понятие так называемой "гибкой поры", кроме того, прохождению молекулами поры способствует изменение их конформации. Для расширения имеющейся информации о селективности сорбции органических молекул внутренней полостью изучаемых кеплератов в настоящей работе проведены эксперименты с бициклическим соединением – камфарой. Это соединение было выбрано для экспериментов, в том числе, по причине его достаточно высокой летучести, которая необходима для изучения сорбции из газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиоксометаллата Mo_{132} с кеплератной структурой описан в работе [1], данная методика была применена для получения образцов в настоящей работе. Исходными веществами служили гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации "х.ч.", гидразин серноокислый $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ квалификации "ч.д.а.", ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ квалификации "х.ч.", уксусная кислота ледяная CH_3COOH квалификации "х.ч.". В качестве сольвентов использовали следующие: метанол CH_3OH фирмы Мерск квалификации "ч.",

этиловый спирт "х.ч." $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96.2%, *трет*-бутиловый спирт $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ квалификации "ч.д.а.", изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ квалификации "х.ч.", *n*-бутанол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ квалификации "ч.д.а.", гексан C_6H_{14} квалификации "ч.", углерод четыреххлористый CCl_4 квалификации "х.ч.", камфара $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ квалификации "ч."

Дегидратацию образца кеплерата Mo_{132} проводили посредством выдержки его при 100°C до стабилизации массы. Для получения образца Mo_{132} с насыщенной гидратной оболочкой нанокластер выдерживали в насыщенных парах воды при комнатной температуре.

Тепловые эффекты в ходе термохимических исследований измеряли при помощи микрокалориметра типа Кальве марки ДАК-1-1. Навески полиоксометаллата (0.050–0.065 г) помещали в герметичные стеклянные ампулы. В рабочую ячейку калориметра заливали 6 мл дистиллированной воды или соответствующего растворителя. Ампулы термостатировали в рабочей камере установки при комнатной температуре, а затем их разбивали специальным устройством. В ходе эксперимента определяли выделившееся (поглощенное) в ходе опыта интегральное количество теплоты.

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. Для количественных измерений использовали аналитические весы типа ACCULAB ALC (Sartorius Group). Образцы кеплерата Mo_{132} для взвешивания извлекали из рабочей камеры в закрытых стеклянных бюксах. Запись спектров ЯМР ^1H образцов кеплерата Mo_{132} , растворенных в тяжелой воде, проводили при помощи спектрометра "Bruker DRX-400" на рабочей частоте 400 МГц, в качестве внутреннего стандарта использовали 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонат натрия (ДСС).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам калориметрических исследований растворение кеплерата Mo_{132} с насыщенной гидратной оболочкой в воде имело эндотермический характер, теплота растворения имела небольшое значение, что было отмечено нами и ранее [5]. Взаимодействие полиоксометаллата Mo_{132} с водой после предварительной дегидратации при 100°C , напротив, приобретало экзотермический характер, значение теплоты сольватации составляло около -38 Дж/г (таблица). Процесс дегидратации проводили с сохранением исходного полиоксометаллатного каркаса [16],

что подтверждалось данными рентгенографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Кеплерат Mo_{132} , как гидратированный, так и дегидратированный, активно сольватировался метанолом и этанолом с экзотермическим эффектом. С увеличением молекулярной массы спиртов экзотермический эффект уменьшался и энтальпия сольватации становилась положительной (таблица). В ранее проведенных экспериментах по сорбции из газовой среды [10] количество сорбированного полиоксометаллатом этилового спирта было больше по сравнению с более тяжелыми соединениями и уменьшалось в ряду спиртов по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения. Это коррелирует с полученными в настоящей работе данными.

При сравнении энтальпии взаимодействия с полиоксометаллатом бутанола и *трет*-бутанола (таблица) становится очевидно, что влияние оказывает не только длина углеводородного радикала, но и его разветвленность. Молекулы спиртов, имеющих разветвленное строение и соответственно большую “посадочную площадку”, хуже взаимодействуют с полиоксометаллатом, что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями при сольватации.

Также были определены теплоты сольватации кеплерата Mo_{132} неполярными сольвентами — гексаном и тетрахлорметаном. Для этих сольвентов характерен эндотермический эффект сольватации: 11.6 и 5.4 Дж/г соответственно (см. таблицу). Как видно, сольватация полиоксометаллата неполярными веществами не дает выигрыша с точки зрения энергии системы. Ранее наблюдали увеличение количества поглощаемых молекул спиртов при замене в составе полиоксомолибдата ацетатных групп на хлорацетатные [17], обладающие дополнительным электроотрицательным заместителем, что указывает на существенную роль в ходе сорбции спиртов наличия полярных групп в структуре полиоксометаллата.

Интересную информацию удалось получить с использованием спектроскопии ЯМР образцов полиоксометаллата, насыщенных в газовой среде этанола, *трет*-бутанола, *n*-бутанола, гексана.

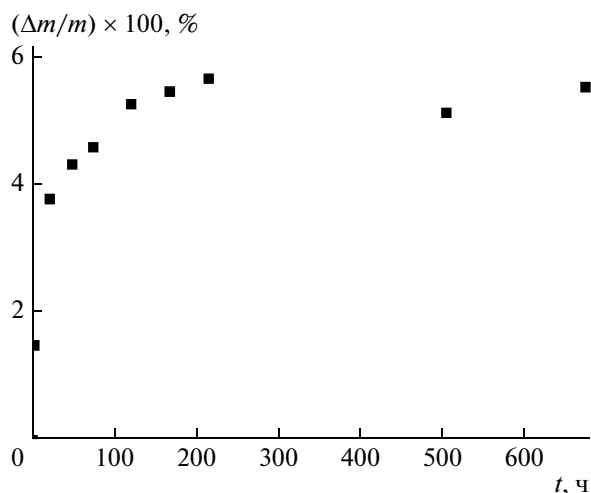
Спектр ЯМР ^1H кеплерата Mo_{132} , выдержанного в парах этанола, (D_2O , δ , м.д.): 0.82 (уш. с, Me-связанный), 1.00 (уш. с.), 1.16 (уш. с, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 2.04 (уш. с, Me-свободный), 3.63 (уш. с, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). В спектре данного образца наблюдаются два набора сигналов, соответствующих кластеру Mo_{132} с ацетатными лигандами [8] и этанолу. О наличии в растворе кластера свидетельствует экранированный сигнал метильной группы ацетатного лиганда в виде уширенного синглета при ~ 0.82 м.д. Сигналы протонов метильной и метиленовой групп этанола наблюдаются в виде уширенных синглетов при 1.16 и 3.63 м.д. с интегральными

интенсивностями $\sim 3 : 2$ соответственно, а их химические сдвиги совпадают с таковыми для раствора этанола в D_2O ($\delta(\text{CH}_3) = 1.17$ м.д., $\delta(\text{CH}_2) = 3.65$ м.д., внутренний стандарт ТМС) [18]. Уширение сигналов этанола может быть следствием затрудненного вращения вокруг связей $\text{O}-\text{C1}$ и $\text{C1}-\text{C2}$ в этоксильном фрагменте. При этом в спектре исследуемого образца отсутствуют сигналы воды. Эти факты могут свидетельствовать об обмене водных лигандов, непосредственно связанных с молибденом полиоксометаллатного каркаса, на молекулы этанола и находятся в полном соответствии с обнаруженным экзотермическим эффектом взаимодействия этого спирта с полиоксометаллатом (см. таблицу).

В литературе имеются сведения [19, 20] о получении новых нанокластеров путем замещения у кеплерата Mo_{132} ацетатных лигандов на остатки других органических и неорганических кислот. Кроме ацетатных лигандов, в структуре нанокластера Mo_{132} присутствуют водные лиганды, также стабилизирующие полиоксометаллатный каркас. Замещение водных лигандов на этанольные должно оказывать влияние на физико-химические свойства получаемого соединения.

Результаты ЯМР-спектроскопии показали, что при растворении в тяжелой воде образцов кеплерата Mo_{132} , сорбировавших *трет*-бутанол, *n*-бутанол, гексан, происходит разрушение кеплерата. Так, в спектре системы, содержащей *n*-бутанол, обнаруживается соответствующий сорбат, но сигналы ацетатных групп не соответствуют структуре кеплерата Mo_{132} . В спектрах образцов, содержавших *трет*-бутанол и гексан, также обнаружены компоненты разрушенных полиоксометаллатов. Можно полагать, что при наличии в молекулах полиоксомолибдата растворителей, взаимодействие с которыми не дает энергетического выигрыша, в D_2O происходит очень энергичная пересольватация тяжелой водой, которая и приводит к “взрыву” молекул нанокластера Mo_{132} . В связи с этим полученные данные по изучению тепловых эффектов сольватации и ЯМР-спектроскопии хорошо коррелируют между собой. Устойчивыми при растворении в тяжелой воде “контейнерами” с органическими молекулами внутри оказываются кеплераты, поглотившие вещества, взаимодействие с которыми выгодно термодинамически в соответствии с полученными нами данными.

Эксперимент по сорбции кеплератом Mo_{132} насыщенных паров камфары при комнатной температуре показал, что процесс сорбции происходит (рисунок), при этом после десорбции на воздухе масса сорбента возвращается к первоначальной. Это свидетельствует о том, что происходит обратимая физическая адсорбция. По-видимому, молекулы камфары не проникают во внутреннюю полость нанокластера Mo_{132} . Таким образом, гео-



Прирост массы Δm предварительно дегидратированного образца Mo_{132} при выдерживании его в парах камфары относительно первоначальной массы m этого образца.

метрия, размер и жесткость молекул бициклического соединения служат естественным ограничением для его проникновения через поры полиоксометаллата. Если размер молекулы камфары составляет 5.7 \AA , то диаметр поры в поверхности кеплерата Mo_{132} порядка 3 \AA [15]. Отметим также, что имеется существенное отличие в сорбции камфары полиоксометаллатом в исходном (гидратированном) состоянии и после термообработки. Без предварительной дегидратации он сорбировал камфару в количестве, не превышающем 2% от исходной массы сорбента, а дегидратированный — до 5.5%.

Таким образом, показано, что энергетически выгодна сольватация полиоксометаллата Mo_{132} водой и легкими спиртами (метанол, этанол). Молекулы легких спиртов способны замещать водные лиганды в структуре полиоксометаллата. Более тяжелые спирты и неполярные вещества энергетического выигрыша при взаимодействии с полиоксометаллатом не дают. Сорбция молекул камфары из газовой среды на Mo_{132} происходит, по-видимому, во внешней сфере молекул кеплерата.

Результаты исследований получены в рамках выполнения госзаказа Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. В. 37. № 24. С. 3360.
2. Popa A.M., Hu L., Crespy D. et al. // *J. Membrane Sci.* 2011. V. 373. № 1–2. P. 196.
3. Müller A., Gouzerh P. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 22. P. 7431.
4. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Тонкушина М.О. // *Журн. неорганической химии.* 2009. Т. 54. № 4. С. 666.
5. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. // *Там же.* 2010. Т. 55. № 5. С. 868.
6. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др. // *Журн. прикладной химии.* 2010. Т. 83. № 2. С. 334.
7. Остроушко А.А., Сафронов А.П., Тонкушина М.О. // *Журн. физической химии.* 2014. Т. 88. № 2. С. 293.
8. Ziv A., Grego A., Kopilevich S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 18. P. 6380.
9. Schäffer C., Todea A.M., Bögge H. et al. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. № 35. P. 9634.
10. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Мартынова Н.А. // *Журн. физической химии.* 2010. Т. 84. № 6. С. 1135.
11. Henry M., Bögge H., Diemann E. et al. // *J. Mol. Liquids.* 2005. V. 118. № 1–3. P. 155.
12. Besson C., Schmitz S., Capella K.M. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 33. P. 9852.
13. Kopilevich S., Gil A., Garcia-Ratés M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 31. P. 13082.
14. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Коротаев В.Ю. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2012. Т. 57. № 9. С. 1292.
15. Müller A., Bögge H., Henry V. // *Comp. rend. Chem.* 2005. V. 8. № 1. P. 47.
16. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2009. Т. 54. № 2. С. 204.
17. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др. // *Там же.* 2010. Т. 55. № 8. С. 1336.
18. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman. A. // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. № 21. P. 7512.
19. Müller A., Das S.K., Talismanov S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2003. В. 42. S. 5039.
20. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. // *Ibid.* 2003. В. 42. S. 2085.