

УДК 544.022.58

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА Mo_{138} И КАТИОННОГО ПАВ В РАСТВОРЕ

К.В. Гржегоржевский, А.А. Остроушко

Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
kirillica5@mail.ru

Аннотация: Взаимодействие нанокластера Mo_{138} тороидального строения с ПАВ тридецилпиридиний хлоридом в водном растворе изучено методами спектрофотометрии, ИК-спектроскопии. Динамическим лазерным светорассеянием определено распределение частиц по размерам и их ξ -потенциал. Построена модель взаимодействия Mo_{138} и ПАВ при различном соотношении их концентраций, которая подтверждена с использованием сканирующей зондовой и электронной микроскопии.

Ключевые слова: нанокластер, полиоксомолибдат, ПАВ, поверхностно-активное вещество, надмолекулярные структуры, глобулы, модель взаимодействия.

Полиоксомолибдат Mo_{138} , общая формула $(NH_4)_{32} [Mo_{110}^{VI} Mo_{28}^V O_{416} H_6 (H_2O)_{58} (CH_3CO_2)_6] \cdot xH_2O$, ($x \sim$), представляет собой нанокластер тороидальной формы (рис. 1). Он синтезируется методом самосборки из водного раствора при комнатной температуре [1]. Нанокластер имеет внешний диаметр 3,7 нм, диаметр внутреннего отверстия 2,0 нм и хорошо растворяется в полярных растворителях, диссоциируя на ионы аммония и полиоксоанион с зарядом (-32). Вследствие небольшого размера, нанокластеры Mo_{138} имеют избыточную поверхностную энергию, которую они стремятся уменьшить, формируя в растворе сферические полые глобулы переменного состава, диаметр которых лежит в интервале от 50 до 500 нм (согласно данным динамического и статического лазерного светорассеяния) [2]. В такой нанокластерной глобуле торы не контактируют непосредственно друг с другом, они связаны через молекулы воды и катионы аммония, играющие роль противоионов. Первые стабилизируют структуру агрегата за счет образования большого числа водородных связей, а вторые, минимизируя электростатическое отталкивание полиоксоанионов, выстраивают катионные мостики, что также ведет к повышению устойчивости надмолекулярных образований.

Устойчивость структуры полиоксомолибдата очень чувствительна к pH среды, температуре, освещению, и зависит от концентрации в растворе самого Mo_{138} . Изучение кинетических параметров взаимодействий в таких системах с веществами, способными принимать участие в процессах синтеза новых иерархических наноструктур методом самосборки из

раствора, имеет фундаментальную ценность, вскрывая механизмы стабилизации подобных систем и механизмы, отвечающие за создание наноматериалов, обладающих заданными свойствами. Данная работа посвящена изучению взаимодействия нанокластеров Mo_{138} с молекулами ПАВ в растворе.

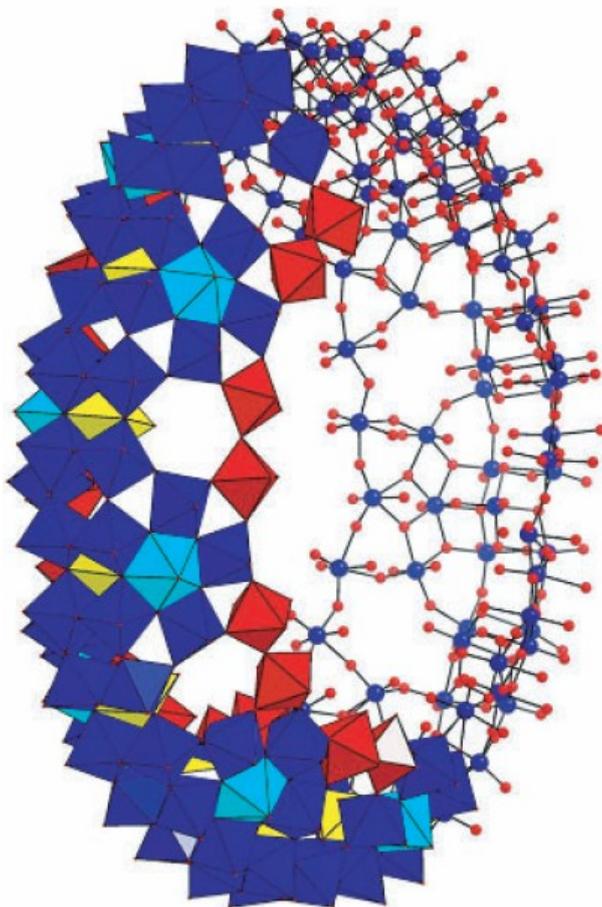


Рис. 1. Полиоксомолибдат Mo_{138} тороидального строения

Была проведена серия экспериментов по комплексообразованию Mo_{138} с ПАВ тридецилпиридиний хлоридом (см. рис. 2).

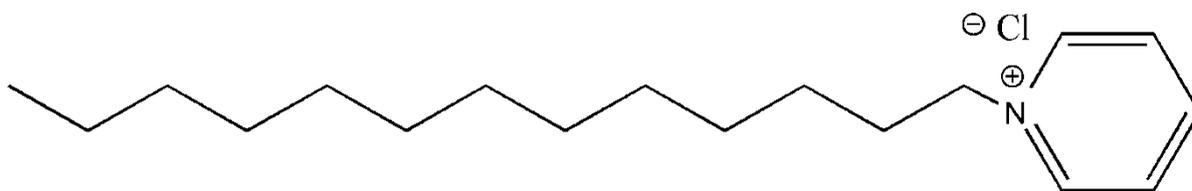


Рис. 2. Катионное поверхностно-активное вещество тридецилпиридиний хлорид

Положительный заряд этого катионного ПАВ локализован на азоте в пиридиновом кольце, а в качестве неполярного конца выступает алкильная

цепь из 13 атомов углерода. Метод спектрофотометрии для водных растворов с разным соотношением компонентов в комплексе $N(Mo_{138})/N(\text{ПАВ})$ показал скачкообразную зависимость коэффициента экстинкции при $C(Mo_{138}) = 6,088 \times 10^{-7}$ моль/л, в результате чего определить постоянный состав комплекса не удалось. Для визуальной качественной оценки процесса комплексообразования были приготовлены более концентрированные растворы ($C(Mo_{138}) = 4,26 \times 10^{-6}$ моль/л) с различным соотношением Mo_{138} и ПАВ, что соответствует следующим расчетным соотношениям компонентов в комплексе $N(Mo_{138})/N(\text{ПАВ})$ 1/1, 1/12, 1/24, 1/36, 1/38, 1/48, 1/60, 1/66, 1/71, 1/74, 1/76, 1/79, 1/83, 1/119, 1/179, 1/238. У данных растворов наблюдалось немонотонное изменение свойств, выражающееся в увеличении или уменьшении степени опалесценции и количества выпавшего осадка. По присутствию этих признаков судили об образовании комплекса Mo_{138} – ПАВ, который при недостаточно большой концентрации молекул ПАВ (из-за неполярного конца тридецилпиридиния, обращенного наружу) является гидрофобным и склонен к коагуляции и дальнейшей седиментации. С целью уточнения механизмов комплексообразования между нанокластером и молекулами ПАВ в растворе были проведены измерения ξ -потенциал (см. рис. 3) (на основе эффекта Доплера для светорассеяния в коллоидных растворах) и распределения частиц по размерам методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛС). Измерения проводились на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-Zeta Plus.

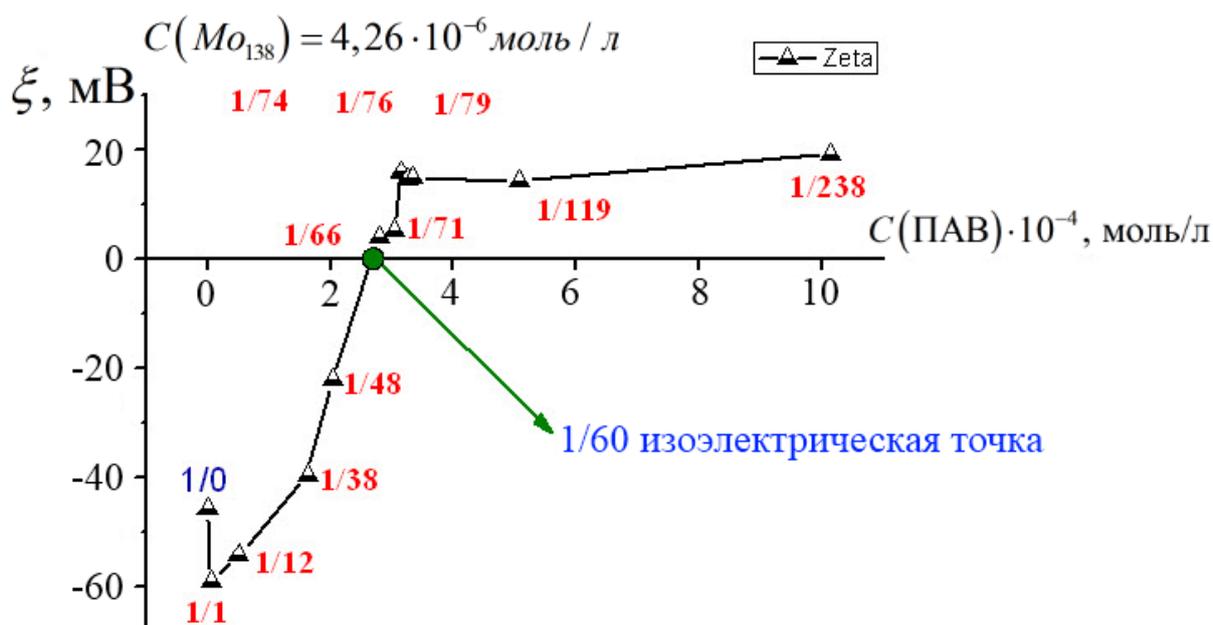


Рис. 3. Зависимость ξ -потенциала системы от теоретического состава комплекса

На зависимости ξ -потенциала от концентрации компонентов в растворе видно, что изначально раствор чистого Mo_{138} обладает большим по модулю значением ξ -потенциала. Этот факт, наряду с данными по распределению частиц по размерам в растворе (рис. 4), говорит о наличии коллоидных частиц, обладающих двойным электрическим слоем (ДЭС) и высокой агрегативной устойчивостью.

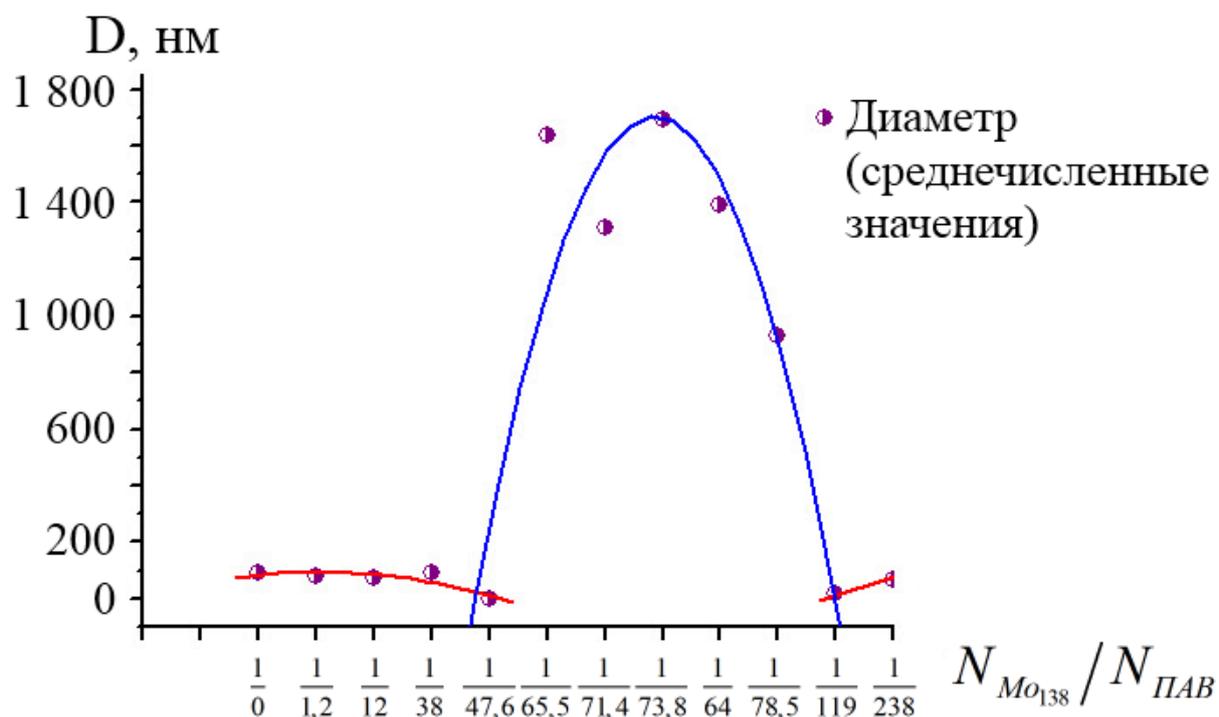


Рис. 4. Среднечисленные значения диаметра частиц в растворе, измеренные методом ДЛС

При добавления малых количеств ПАВ, соответствующих теоретическому соотношению компонентов в комплексе – 1/1, наблюдается резкое увеличение ξ -потенциала по абсолютной величине. Это можно интерпретировать как результат адсорбции одной молекулы ПАВ на нанокластере, при которой происходит вытеснение локализованных вокруг него протонов и катионов аммония NH_4^+ из плотной части двойного электрического слоя в количестве, большем единицы.

По мере дальнейшего добавления ПАВ наблюдается увеличение количества выпадающего осадка, что обусловлено заполнением первого адсорбционного слоя молекулами ПАВ, которые ориентируются своим неполярным концом наружу, делая поверхность нанокластера гидрофобной. Таким образом, с последующим ростом числа адсорбированных молекул ПАВ соотношение площади гидрофобной и гидрофильной поверхности у глобул достигает критического значения, при

котором происходит резкое уменьшение растворимости, что наряду с уменьшением по модулю величины ξ -потенциала, отвечающего за агрегативную устойчивость системы, приводит к коагуляции таких глобул и формированию хлопьевидных частиц осадка. Следует отметить, что нанокластерные глобулы в растворах имеют широкое распределение по размерам, поэтому глобулы более маленького размера, первыми достигая критического соотношения между гидрофильной и гидрофобной поверхностью, выпадают в осадок раньше, а в случае больших концентраций ПАВ такие маленькие глобулы могут выступать в качестве центров коагуляции более крупных глобул.

Увеличение концентрации ПАВ постепенно переводит систему в метастабильное состояние, которое начинает проявляться в области концентрации компонентов, соответствующей расчетному составу комплекса 1/36. Об этом свидетельствует зависимость процесса осадкообразования от наличия в системе центров коагуляции и уменьшение по модулю значений ξ -потенциала.

Рост количества выпадающего осадка продолжается в системе вплоть до соотношения 1/60. При этом соотношении раствор, имевший изначально голубую окраску, обесцвечивается и образуется большое число хлопьевидных частиц, которые стремительно коагулируют, формируя рыхлый осадок темно-синего цвета (см. рис. 5). Данное соотношение компонентов в растворе соответствует изоэлектрической точке системы - ξ -потенциал проходит в этой концентрационной области через нулевое значение.

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ происходит перезарядка двойного электрического слоя комплекса, а система продолжает находиться в метастабильном состоянии, о чем также говорит зависимость процесса осадкообразования от наличия в системе центров коагуляции. Это же можно сказать, глядя на значения ξ -потенциала, которые не превышают 10 мВ. Однако, последующий рост концентрации ПАВ, начиная с соотношения 1/83, приводит к постепенному уменьшению количества выпадающего осадка и степени обесцвечивания раствора. После достижения концентрации ПАВ значения $5,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л (т.е. соотношения 1/119) и выше наблюдается рост агрегативной устойчивости системы Mo_{138} - ПАВ, что отражается и на росте по модулю значений ξ -потенциала до 19 мВ (при соотношении 1/238). Следствием этого является прекращение процесса осадкообразования, при этом растворы не теряют способности опалесцировать – молекулы ПАВ заполняют второй адсорбционный слой вокруг нанокластера.



Рис. 5. Фотография раствора при расчетном соотношении компонентов в комплексе – 1/60

Важным является тот факт, что расчетные соотношения компонентов в комплексе, задаваемые путем подбора необходимого соотношения Mo_{138} и ПАВ в растворе могут не совпадать с истинными. Поэтому нами была проведена оценка реального состава комплекса, существующего, когда система находится в изоэлектрической точке. С помощью спектрофотометрии был получен градуировочный график для различных концентраций ПАВ, который обладал прямолинейной зависимостью на участке рабочих концентраций (от 0 до $5,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Затем раствор, с расчетным составом комплекса Mo_{138} – ПАВ, равным 1/60, был отцентрифугирован в течение 2 минут при 3 000 об/мин. После этого был снят спектр электронного поглощения данного раствора, который представлен на рис. 6.

С помощью градуировочного графика была определена концентрация оставшихся в растворе свободных молекул ПАВ, которые не приняли участие в образовании комплекса. Эта величина, в пересчете на один нанокластер составила 15 свободных молекул. Следовательно, из 60 молекул ПАВ, предназначавшихся для каждого полиоксомолибдата Mo_{138} , комплекс образовали только 45. Таким образом, можно сделать вывод, что и при меньших концентрациях поверхностно-активного вещества реальный состав комплекса Mo_{138} – ПАВ отличается от расчетного.

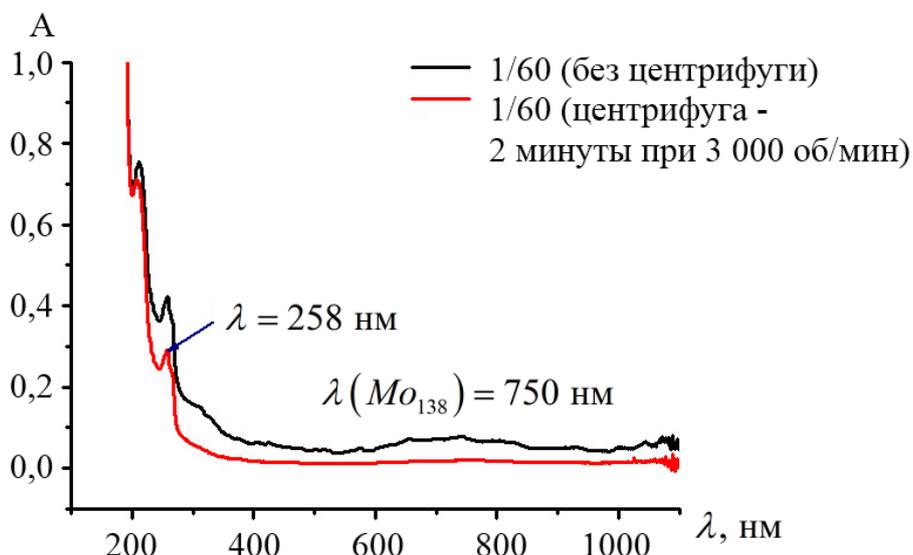


Рис. 6. Спектр электронного поглощения для системы Mo_{138} – ПАВ с теоретическим соотношением компонентов в комплексе – 1/60

На основе анализа полученных данных была построена модель взаимодействия молекул ПАВ со сферическими глобулами, собранными из нанокластеров Mo_{138} , в зависимости от соотношения компонентов (рис. 7).

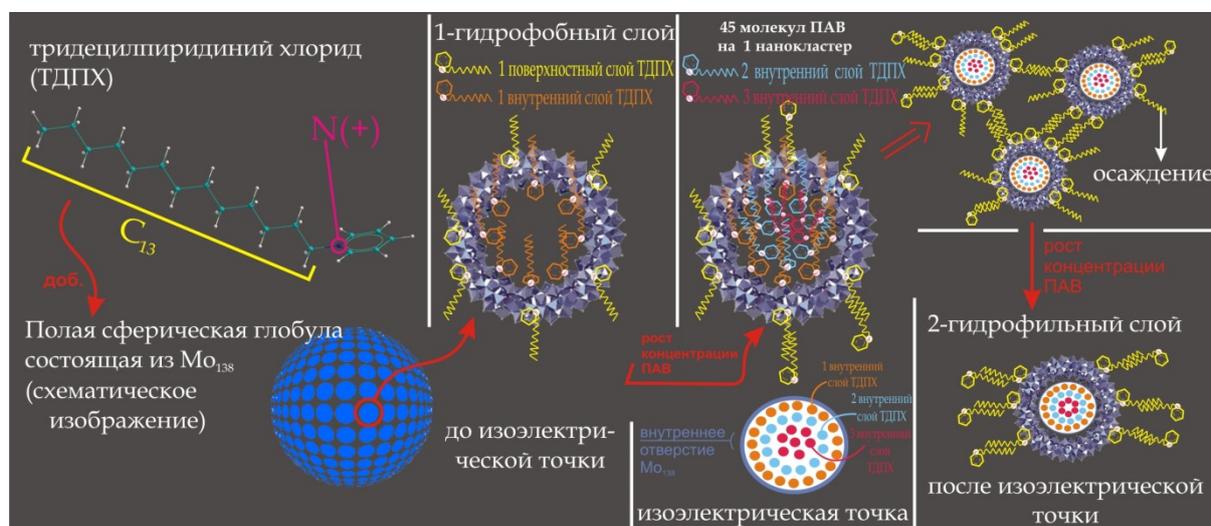


Рис. 7. Модель, описывающая механизм комплексообразования Mo_{138} и тридецилпиридиний хлорида в зависимости от роста концентрации последнего

Полярный конец катионного ПАВ тридецилпиридиний хлорида за счет сил электростатического взаимодействия прикрепляется к поверхности сферической глобулы из Mo_{138} , при этом происходит вытеснение части протонов и катионов аммония NH_4^+ из плотной части двойного электрического слоя, что приводит к уменьшению по модулю ξ -потенциала. Здесь необходимо учитывать неоднородный характер

распределения молекул ПАВ по поверхности глобулы, в результате чего на начальных этапах адсорбции могут возникать своеобразные «адсорбционные островки», рядом с которыми дальнейшая адсорбция ПАВ протекает с меньшими энергетическими затратами – уже адсорбировавшиеся молекулы ПАВ выступают как своеобразные катализаторы адсорбции.

По мере роста количества адсорбированных молекул ПАВ, поверхность нанокластерной глобулы становится все более гидрофобной, все больший вклад в понижение агрегативной устойчивости вносит гидрофобное взаимодействие между неполярными концами молекул ПАВ соседних глобул. Наряду с этим происходит рост числа противоионов в плотной части ДЭС сферических агрегатов, в качестве которых теперь выступают не протоны и катионы аммония, а прочно удерживаемые адсорбционными силами молекулы тридецилпиридиний хлорида.

Согласно принципу эквивалентности зарядов, ожидается, что система Mo_{138} – ПАВ достигнет изоэлектрической точки при соотношении компонентов в комплексе $1/32$. Но следует учитывать, что эффективный заряд поверхности нанокластера, входящего в состав глобулы меньше, чем (-32) , так как он частично компенсируется протонами и катионами аммония, играющими роль межмолекулярных мостиков, стабилизирующих глобулу. Запишем его условно как $(32-x)$, где x – число однозарядных противоионов и не превышает 10. Нами было обнаружено, что реальный состав комплекса в изоэлектрической точке равен $1/45$. Это может быть обусловлено тем, что адсорбция молекул ПАВ поверхностью нанокластера происходит не последовательно – молекула за молекулой, а скачкообразно, – когда при достижении определенного значения градиента химического потенциала молекул ПАВ между внутренним объемом полиоксомолибдатной глобулы и раствором происходит единовременная адсорбция нескольких молекул поверхностно-активного вещества. Стоит отметить, что только $(32-x)$ молекул ПАВ могут быть связаны с поверхностью нанокластера Mo_{138} электростатически. Остальные молекулы ПАВ могут либо заполнять пространство внутреннего отверстия нанокластера (диаметр которого 2 нм, что, при внешнем диаметре пиридинового кольца порядка $2,8\text{Å}$, дает возможность для плотного размещения там около 40 молекул ПАВ), либо уже далее образовывать второй адсорбционный слой, вплетаясь своими неполярными хвостами в обращенную наружу неполярную часть первого адсорбционного слоя (см. рис. 7).

Следствием полной компенсации заряда нанокластера молекулами ПАВ является потеря системой агрегативной устойчивости, которая

обеспечивалась силами электростатического отталкивания одноименно заряженных полиоксомолибдатных глобул. В результате происходит полная коагуляция всех агрегатов, химический и структурный состав которых был подтвержден методом ИК-спектроскопии. На рис. 8 представлен ИК-спектр отфильтрованных и высушенных на воздухе частиц осадка, выпавших при достижении системой изоэлектрической точки, а в табл. 1 набор полос в ИК-спектре чистого нанокластера.

В спектре осадка, состава $Mo_{138} - (PAB)_{45}$, присутствуют характерные для структуры полиоксомолибдата полосы поглощения в так называемой области «отпечатков пальцев» - от 1500 до 500 cm^{-1} . Часть из этих полос, относящихся к валентным колебаниям $Mo-O$, смещена гипсохромно относительно ИК-спектра чистого Mo_{138} . Очень интересным является отсутствие в спектре полосы 985 cm^{-1} , что указывает на появление в системе ограничений, приводящих к исчезновению целого типа колебаний.

Таблица 1. Набор полос в ИК-спектре чистого нанокластера

Тип колебания	Положение полосы в спектре, cm^{-1}
$\nu(NH_4^+)$	3153
$\delta(H_2O)$	1615
$\delta(NH_4^+)$	1401
$\nu(Mo-O)$	985, 959, 905
Нерасшифрованные	847, 799, 744, 670, 664, 559

Данное явление может служить косвенным подтверждением того, что вначале молекулы ПАВ адсорбируются во внутреннем отверстии нанокластера путем непосредственного контакта с его поверхностью. А затем, по мере заполнения поверхности, молекулы ПАВ, занимают весь оставшийся объем поры нанокластера, что приводит к существенному повышению жесткости молекулы и, как следствие, к потере одной колебательной степени свободы. Такая модель хорошо согласуется с обнаруженным нами скачкообразным характером сорбции молекул ПАВ из раствора, а так же выглядит вполне логичной в рамках следующих рассуждений: при добавлении молекул ПАВ в раствор нанокластера возникающий градиент химического потенциала стремится уменьшиться, равномерно распределяя молекулы ПАВ по всему объему раствора. Этот же градиент возникает и на границе [раствор]-[внутренний объем нанокластерной глобулы], это приводит к тому, что молекулы ПАВ устремляются во внутреннее пространство глобул, выбирая единственно возможный путь – через центральные отверстия в нанокластерах этой глобулы. Но обладающие отрицательным зарядом поверхности

нанокластеры Mo_{138} не дают пройти сквозь внутреннее отверстие молекулам ПАВ, удерживая их за счет электростатических сил (рис. 7).

Кроме характеристических полос Mo_{138} , в спектре присутствуют характеристические полосы тридецилпиридиний хлорида. Но наибольший интерес вызывает наличие полос при 2919 и 2850 cm^{-1} (антисимметричные и симметричные колебания группы CH_2 соответственно), которые чувствительны к изменению конформации углеводородной цепи.

Согласно литературным данным [3, 4], такое положение этих полос говорит о высокой степени упорядоченности неполярных частей молекул ПАВ, адсорбированных во внутреннем отверстии полиоксомолибдата, что служит еще одним подтверждением предложенной нами модели взаимодействия молекул ПАВ с нанокластерными полиоксомолибдатами Mo_{138} в растворе.

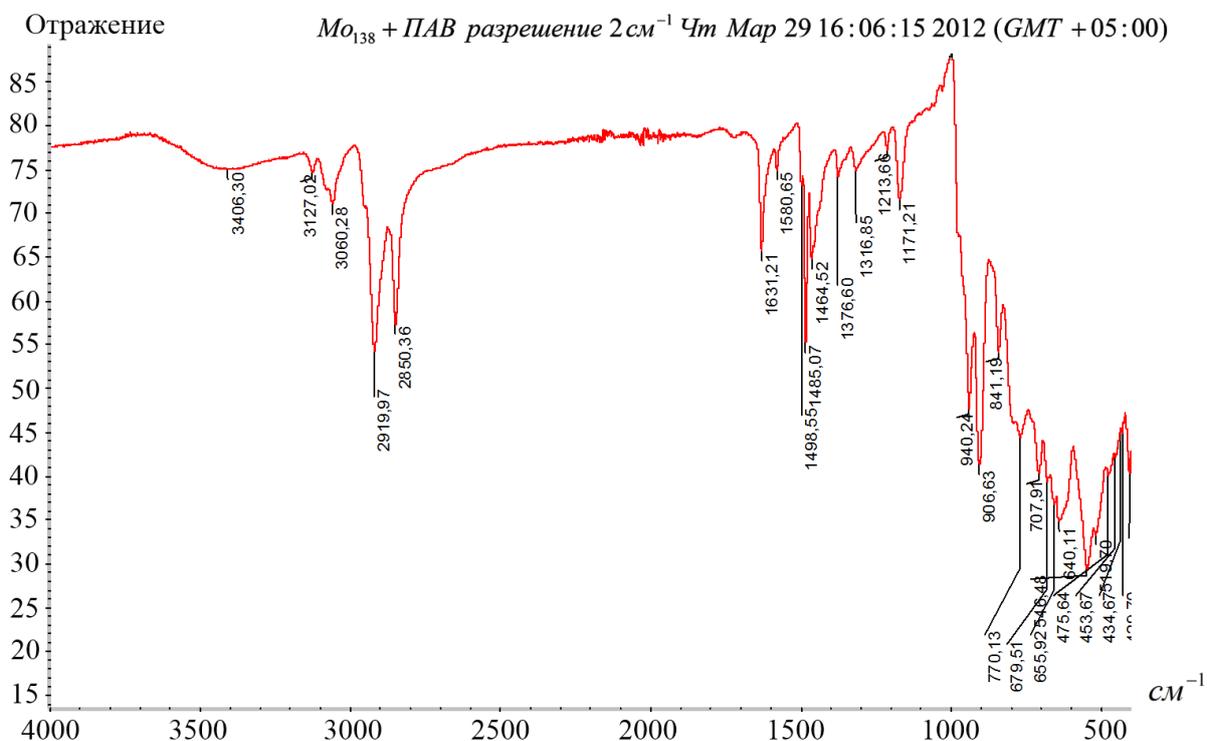


Рис. 8. ИК-спектр, полученный в режиме НПВО (ИК-Фурье спектрометр Thermo Nicolet 6700), сухих частиц осадка при реальном соотношении компонентов в комплексе 1/45

После прохождения изоэлектрической точки с ростом концентрации молекул ПАВ происходит заполнение ими второго адсорбционного слоя, что приводит к повышению гидрофильности поверхности образующихся комплексов и к увеличению их агрегативной устойчивости за счет роста ξ

- потенциала перезаряженного двойного электрического слоя. Система стабилизируется.

Не менее интересным является то, что падение по модулю ξ - потенциала до достижения системой изоэлектрической точки происходит намного быстрее, чем его дальнейший рост при перезарядке ДЭС, обусловленной формированием второго адсорбционного слоя молекул ПАВ на поверхности нанокластера. Причиной такого поведения может быть наличие, наряду с адсорбцией, конкурирующего процесса с участием ПАВ, например, мицеллообразования. Результатом этого процесса является то, что заполнение второго адсорбционного слоя нанокластера молекулами ПАВ лимитируется концентрацией свободных молекул тридецилпиридиний хлорида, которые не принимают участие в мицеллообразовании.

Еще одним доказательством существования описанных в данной модели комплексов, состоящих из нанокластерных глобул и молекул ПАВ, являются данные сканирующей зондовой и электронной микроскопии.

На рис. 9 представлено изображение частиц осадка, сделанных с помощью сканирующего зондового микроскопа NT-MDT NTEGRA Prima, на котором отчетливо видны ранее описанные глобулы. Следует отметить хорошую адгезию частиц осадка как к стеклу, так и к металлу, что обеспечило легкость нанесения частиц осадка из раствора на подложку из слюды путем простого обмакивания ее в раствор в момент осадкообразования.

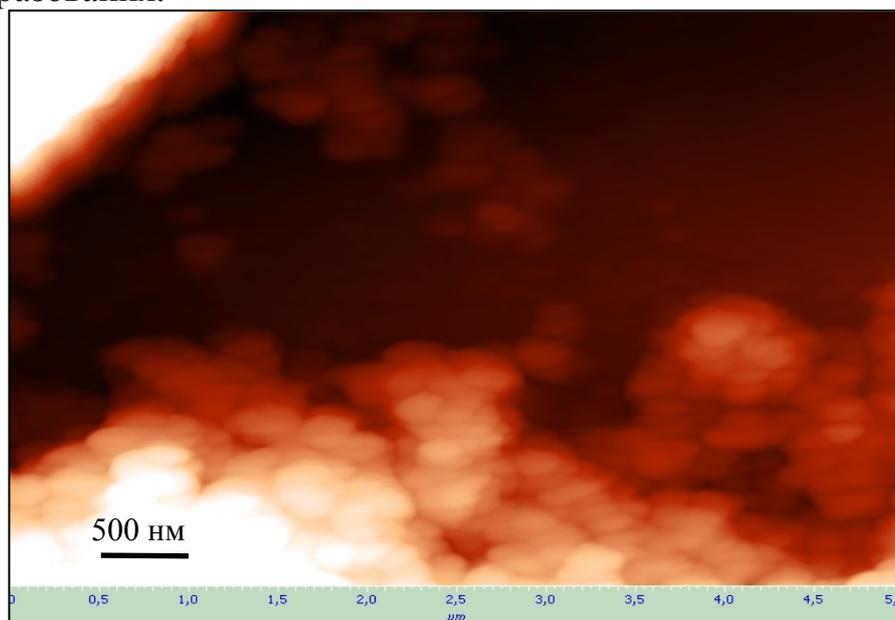


Рис. 9. СЗМ-изображение частиц осадка, полученных из раствора, при реальном соотношении компонентов в комплексе 1/45, нанесенных на подложку из слюды

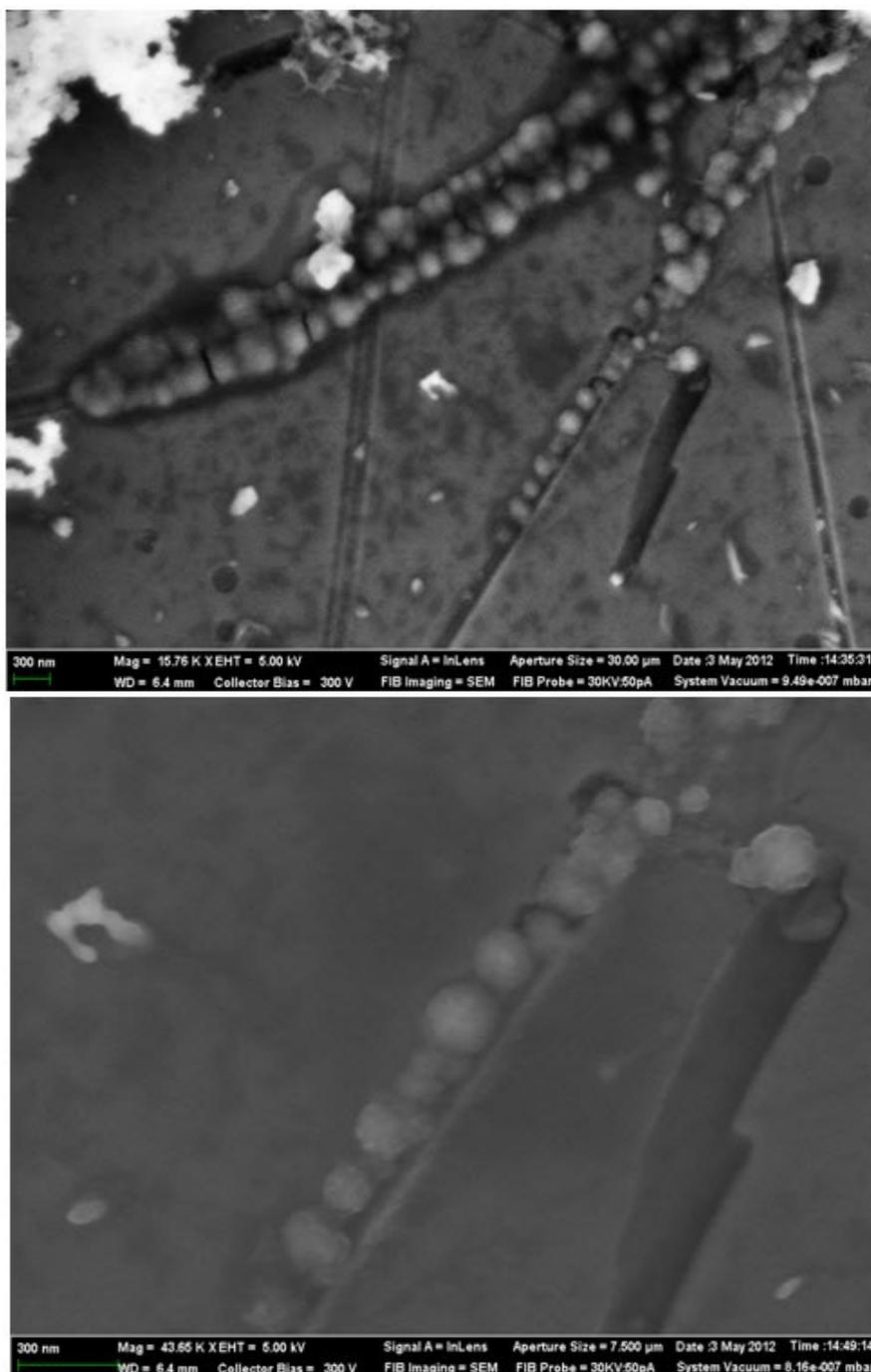


Рис. 10. СЭМ-изображение частиц осадка, полученных из раствора, при реальном соотношении компонентов в комплексе 1/45, нанесенных на подложку из алюминия

Исследование комплекса Mo_{138} – ПАВ методом сканирующей электронной микроскопии было затруднено разрушением нанокластерных глобул при помещении их на алюминиевой подложке в камеру СЭМ в условиях высокого вакуума. Однако за счет использования для пробоподготовки лиофильной сушки удалось предотвратить разрушение части образца (см. рис. 10). Глобулы в основном располагались во

впадинах, которые принято считать центрами физической адсорбции. Та часть образца, которую сохранить без изменений при помещении в вакуум не удалось, представляет из себя рыхлое образование с сильно разветвленной структурой. Мы предполагаем, что причина сохранения отдельных глобул в местах, удаленных от крупных скоплений, заключается в том, что при вакуумировании удаляется вода, необходимая для поддержания глобулярного каркаса, и там, где есть большое количество соседних глобул с ориентированными наружу неполярными концами ПАВ, происходит разрушение нанокластерных сферических агрегатов за счет взаимодействия этих неполярных концов – молекулы ПАВ, прочно связанные с Mo_{138} , как бы - «растаскивают» глобулу, образуя разветвленную пространственную структуру.

Обнаруженная способность отдельных глобул адсорбироваться во впадинах рельефа поверхности дает принципиальную возможность сборки из них сложных пространственных структур с применением метода литографии.

Таким образом, методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии удалось дополнительно подтвердить существование изучаемых комплексов $Mo_{138} - (ПАВ)_{45}$ и определить их размер, который составляет порядка 200 нм, что хорошо коррелирует с данными динамического лазерного светорассеяния. Однако до конца неизученным остается характер сорбции молекул ПАВ на нанокластере Mo_{138} , что требует проведения дополнительных исследований, направленных на поиск адсорбционных центров и на изучение жесткости молекул нанокластера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00799.

Библиографический список:

1. **Müller, A.** Mimicking oxide surfaces: different types of defects and ligand coordination at well defined positions of a molybdenum oxide based nanocluster / A. Müller, R. Maiti, M. Schmidtman, H. Bögge, S.K. Das, W. Zhang // *Chemical Communications*. – 2001. – № 20. – P. 2126-2127.
2. **Liu, T.** Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: unprecedented self-assembly emerging from historical «Blue Waters» / T. Liu, E. Diemann, A. Müller // *Journal of Chemical Education*. – 2007. – V. 84. – № 3. – P. 526-532.
3. **Liu, G.** Thermodynamic properties of the unique self-assembly of $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ inorganic macro-ions in salt-free and salt-containing aqueous solutions / G. Liu, T. Liu // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – № 7. – P. 2713-2720.
4. **Mantsch, H.H.** Fourier transform infrared spectroscopy of aqueous systems: applications to the study of biological membranes / H.H. Mantsch, D.G. Cameron, J. Umemura, H.L. Casal // *Journal of Molecular Structure*. – 1980. – V. 60. – P. 263-268.