
СИНТЕЗ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ И ГЛИЦИНОМ

© 2020 г. О. И. Силуков^{1, *}, А. Д. Храмова¹, И. А. Зверева¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: oleg.silyukov@spbu.ru

Поступила в редакцию 30.09.2019 г.
После доработки 22.11.2019 г.
Принята к публикации 05.02.2020 г.

Новые гибридные органо-неорганические производные $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{OM}$ ($\text{OM} = \text{MEA}, \text{Gly}$) были синтезированы путем интеркаляции моноэтаноламина и глицина в межслоевое пространство протонированного слоистого ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Полученные соединения были охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового, термогравиметрического, элементного анализа и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, ниобаты, слоистые соединения, моноэтаноламин, глицин, интеркаляция, органо-неорганические соединения

DOI: 10.31857/S0132665120030178

ВВЕДЕНИЕ

Ряд слоистых перовскитоподобных оксидов с общей формулой $A'[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, относящихся к фазам Диона–Якобсона, активно изучался с тех пор, как соединения состава $A'\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($A' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) были впервые получены [1]. Наиболее хорошо изученным среди них является оксид $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, структура которого состоит из двумерных слоев перовскита, состоящих из соединенных вершинами октаэдров NbO_6 , чередующихся с ионами K^+ , и ионов Ca^{2+} , заселяющих 12-координированные позиции в центре перовскитовых блоков [2]. Оксид $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ путем ионного обмена в кислоте может быть преобразован в свою протонированную и гидратированную форму $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, в литературе обычно обозначаемую согласно ранее определенному составу как $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [3]. Протонированная и гидратированная форма оксида $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ способна к интеркаляции органических аминов [4] и может быть расщеплена на нанослой со структурой перовскита через интеркаляцию объемных органических оснований, обычно с последующим физическим воздействием (встряхивание или ультразвуковая обработка) [5, 6].

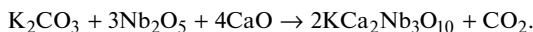
Продукты интеркаляции органических соединений в межслоевое пространство слоистых оксидов представляют интерес как прекурсоры в расщеплении оксидов на нанослой – наноразмерные объекты, обладающие большой удельной поверхностью, и являющиеся перспективными катализаторами, фотокатализаторами и материалами для электроники [7]. Также имеется возможность использования интеркалятов в синтезе гибридных материалов и их нанослоев с поверхностью, модифицированной ко-

валентно связанными с ней органическими группами (графтинг), потенциально имеющих множество практических приложений [5].

Ранее в литературе уже сообщалось о получении производных слоистых перовскитоподобных оксидов (в том числе производных $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) с аминами и спиртами [10], однако, за исключением публикаций [11, 12], возможность получения органо-неорганических соединений с аминоспиртами и аминокислотами на основе слоистых перовскитоподобных оксидов не рассматривалась (в частности для простейших представителей этих классов). В представленной работе описывается успешный синтез производных $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ интеркалированных моноэтаноломином (МЕА) и аминокусусной кислотой (Gly).

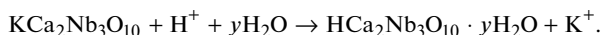
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходного соединения $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ был осуществлен высокотемпературным твердофазным методом. В качестве исходных соединений были использованы оксиды CaO (степень чистоты 99.5%), Nb_2O_5 и K_2CO_3 + 99.9% (Вектон). Все вещества предварительно прокаливали для удаления следов влаги. Количества исходных реагентов брали в соответствии со стехиометрией твердофазной реакции, K_2CO_3 был взят в 30% избытке, для компенсации потерь при возгонке и выплавлении из таблетки при температурах синтеза:



Навески исходных веществ, взвешенные с точностью до 1×10^{-4} г, тщательно смешивали и перетирали в гептане в течение полутора часов с использованием планетарно-шаровой мельницы Pulverisette 7 classic line. Полученную шихту прессовали в таблетки по 0.5 г, которые термообработывали в силитовой печи в две стадии: 800°C 12 ч + 1100°C 20 ч, с промежуточным перетиранием шихты.

Протонированная и гидратированная форма оксида $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ была получена путем замещения ионов K^+ в исходном соединении $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ на протоны, в соответствии с реакцией:



Порошок исходного оксида $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ суспендировали в 50-кратном избытке 12 М раствора азотной кислоты. Полученную таким образом суспензию перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем вещество отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в эксикаторе, заполненном CaO в течение 24 ч. Дегидратированная форма протонированного оксида $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ была получена путем дегидратации исходного соединения $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ путем нагревания до 120°C в течение 1 ч. Результаты рентгенофазового анализа показали, что соединения $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ были однофазными (рис. 1).

С целью определения возможности и отработки оптимальных условий получения производных $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с аминокусусной кислотой ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$) и моноэтаноломином ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{МЕА}$) были проведены серии опытов. Синтез проводили путем прямой одностадийной реакции в закрытых стеклянных сосудах при перемешивании или гидротермальных автоклавах с тефлоновыми сосудами, в ходе которых варьировалась температура (25, 60, 90, 150°C), длительность эксперимента (1, 3, 7, 14 сут) и соотношение исходных веществ (250 мг оксида + 20 мл водного раствора аминокусусной кислоты с концентрацией 0.3, 0.03 моль/л или 20 мл водного раствора моноэтаноломина с концентрацией 10, 50, 70, 90, 100%).

Идентификацию полученных гибридных органо-неорганических соединений осуществляли с использованием методов рентгеновской дифракции (дифрактометр Riga-

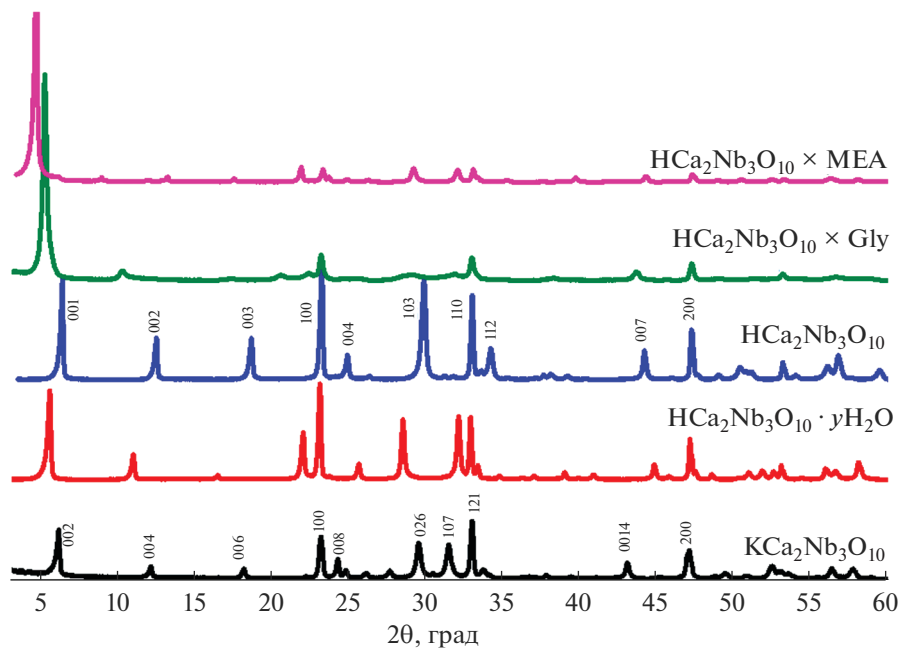


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа соединений $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$ и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$.

ku Miniflex II, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале $2\theta = 3^\circ\text{--}60^\circ$, скорость $10^\circ/\text{мин}$ с шагом 0.01°), термогравиметрического анализа (термомикровесы TG 209 F1 Libra, Netzsch в диапазоне температур $30\text{--}950^\circ\text{C}$, скорость нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере осушенного воздуха), ядерного магнитного резонанса (спектрометр Bruker Avance III 400 WB, частота 100.64 MHz для ^{13}C), а также элементного CHN анализа (анализатор Euro EA3028-HT).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов было установлено, что взаимодействие $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с глицином практически не протекает в случае использования достаточно разбавленного раствора (0.03 моль/л) а также без нагревания. Получение практически монофазных продуктов взаимодействия возможно при проведении реакции с раствором глицина концентрацией 0.3 моль/л , при нагревании $60\text{--}150^\circ\text{C}$, в течение 3 и более сут.

Оптимальными условиями, с точки зрения получения монофазного продукта с максимальным содержанием внедренного глицина является недельный синтез при температуре 90°C .

В случае реакции $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с моноэтаноламином протекание процесса возможно при использовании водного раствора аминспирта с концентрацией менее 90% , при нагревании до 60°C и выше. Оптимальными условиями при этом было найдено использование 50% раствора этаноламина при нагревании до 60°C в течение 7 дней.

Результаты рентгенофазового анализа полученных по оптимальным методикам образцов производных с моноэтаноламином ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$) и глицином ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$), в сравнении с исходной протонированной и гидратированной

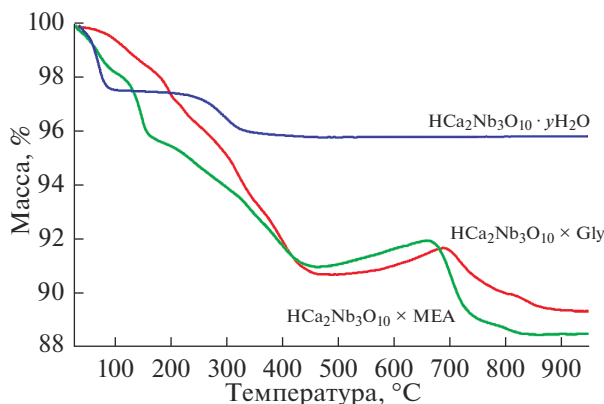


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа соединений $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$ и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$ в атмосфере воздуха.

формой $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, а также дегидратированной формой $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ представлены на рис. 1. Полученные соединения могут быть проиндексированы в тетрагональной сингонии. Рассчитанные параметры кристаллической решетки для полученных соединений представлены в табл. 1. Согласно результатам расчета, в обоих случаях при переходе от протонированного ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ к соответствующим гибридным соединениям наблюдается увеличение параметра решетки c , соответствующее увеличению межслоевого расстояния от одного слоя перовскита до другого на 2.7 \AA по сравнению с $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ в случае глицина и на 6.1 \AA в случае этаноламина. Сравнивая полученные значения с линейными размерами органических молекул, можно заключить, что наблюдаемое увеличение межслоевого расстояния в случае моноэтаноламина сопоставимо с длиной органической молекулы ($\sim 5.2 \text{ \AA}$). Это может свидетельствовать о расположении молекулы этаноламина в межслоевом пространстве в вертикальном положении с координацией азота NH_2 группы и кислорода OH группы с противоположными слоями. В случае глициновых производных наблюдается увеличение межслоевого расстояния значительно меньше длины молекулы глицина ($\sim 5.2 \text{ \AA}$). Это указывает в пользу возможного горизонтального расположения внедренных молекул.

Термогравиметрический анализ полученных образцов в атмосфере воздуха (рис. 2) показывает, что полученные соединения теряют массу в несколько этапов в ходе нагре-

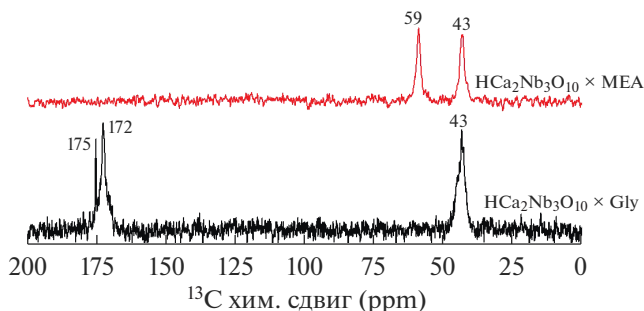


Рис. 3. Данные ^{13}C -ЯМР для соединений $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$ и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки слоистого оксида $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ и его производных

Образец	a, b (Å)	c (Å)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	3.86	14.71
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot \text{yH}_2\text{O}$	3.83	15.90
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	3.85	14.38
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$	3.84	17.17
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$	3.85	20.48

вания вплоть до температур порядка 850–900°C. Суммарная массопотеря в ходе нагревания составила 11.5% в случае $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$, в случае $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$ – 10.6%. Состав полученных образцов, рассчитанный из результатов термогравиметрического анализа и CHN анализа соответствует формулам: $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{Gly}$ и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 0.35\text{H}_2\text{O} \cdot 0.9\text{MEA}$.

По данным ^{13}C ЯМР (рис. 3), в случае моноэтаноламиновых производных наблюдается две основных линии при 43 и 59 ppm соответствующих атомам углерода в молекуле моноэтаноламина связанных с NH_2 и OH группами соответственно (43.9 и 63.2 ppm в жидком моноэтанолаmine). Отсутствие сдвига полосы, соответствующей атому углерода, связанному с OH группой, в сторону увеличения значения ppm, характерного для образования графт-производных спиртов [10, 12, 13], свидетельствует об отсутствии ковалентного связывания между молекулой этаноламина и слоистым оксидом, которое можно было бы ожидать в случае внедренного аминок спирта. Для производного $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$ по данным ^{13}C ЯМР наблюдается три полосы – при 43, 172 и узкая полоса при 175 ppm, первая из которых соответствует атому углерода при NH_2 молекулы глицина, находящейся в форме цвиттер-иона или анионной форме. Оставшиеся две полосы можно отнести к атому углерода карбоксильной группы аминокислоты находящейся в цвиттер-ионной и анионной формах соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований впервые удалось охарактеризовать интеркалированные глицином и моноэтаноламином производные ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot \text{yH}_2\text{O}$, полученные путем прямого внедрения органических молекул в водных суспензиях при умеренных температурах. Данные результаты позволяют расширить диапазон известных для слоистых перовскитоподобных оксидов реакций внедрения органических молекул аминок спиртов и аминокислот в межслоевое пространство.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00915).

Исследования выполнены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ. Авторы благодарят РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”, РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, РЦ “Методы анализа состава вещества” РЦ “Магнитно-резонансные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dion M., Ganne M., Tournoux M. Nouvelles familles de phases $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ a feuillets perovskites // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 11. P. 1429–1435.
2. Fukuoka H., Isami T., Yamanaka S. Crystal Structure of a Layered Perovskite Niobate $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. P. 40–45.

3. *Jacobson A.J., Lewandowski J.T., Johnson J.W.* Ion exchange of the layered perovskite $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ by protons // *J. Less Common Met.* 1986. V. 116. № 1. P. 137–146.
4. *Jacobson A. J., Johnson J. W., Lewandowski J. T.* Intercalation of the layered solid acid $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ by organic amines // *Mater. Res. Bull.* 1987. V. 22. № 1. P. 45–51.
5. *Jacobson A.J., Johnson J.W., Lewandowski J.T.* Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $\text{KCa}_2\text{Nan-3Nb}_n\text{O}_{3n+1}$. ($3 < n < 7$) // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. № 23. P. 3727–3729.
6. *Schaak R.E., Mallouk T.E.* Prying Apart Ruddlesden–Popper Phases: Exfoliation into Sheets and Nanotubes for Assembly of Perovskite Thin Films // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 11. P. 3427–3434.
7. *Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N.* Liquid Exfoliation of Layered Materials // *Science.* 2013. V. 340. № 6139. P. 1226419–1226419.
8. *Tahara S., Ichikawa T., Kajiwara G., Sugahara Y.* Reactivity of the Ruddlesden–Popper Phase $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ with Organic Compounds: Intercalation and Grafting Reactions // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 9. P. 2352–2358.
9. *Tahara S.* Preparation of Inorganic–Organic Hybrids via Intercalation and Grafting Reactions of Protonated Forms of Ion-Exchangeable Layered Perovskites. Thesis Submitted To Waseda University Seiichi Tahara. 2007.
10. *Tahara S., Sugahara Y.* Interlayer Surface Modification of the Protonated Triple-Layered Perovskite $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with n – Alcohols // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 22. P. 9473–9478.
11. *Han Y.-S., Park I., Choy J.-H.* Exfoliation of layered perovskite, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, into colloidal nanosheets by a novel chemical process // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 4. P. 1277–1282.
12. *Wang Y., Nikolopoulou M., Delahaye E., Leuvre C., Leroux F., Rabu P., Rogez G.* Microwave-assisted functionalization of the Aurivillius phase $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$: diol grafting and amine insertion vs. alcohol grafting // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 35. P. 7104–7114.
13. *Cattaneo A.S., Ferrara C., Marculescu A.M., Giannici F., Martorana A., Mustarelli P., Tealdi C.* Solid-state NMR characterization of the structure and thermal stability of hybrid organic–inorganic compounds based on a HLaNb_2O_7 Dion–Jacobson layered perovskite // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 31. P. 21903–21912.