

---

---

## 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<sup>1, \*</sup>, А. Д. Храмова<sup>1</sup>, И. А. Зверева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-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  $^{13}\text{C}$  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  $\text{NbO}_6$ , чередующихся с ионами  $\text{K}^+$ , и ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , 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].

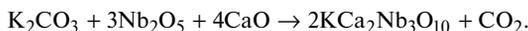
Продукты интеркаляции органических соединений в межслоевое пространство слоистых оксидов представляют интерес как прекурсоры в расщеплении оксидов на нанослой – наноразмерные объекты, обладающие большой удельной поверхностью, и являющиеся перспективными катализаторами, фотокатализаторами и материалами 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).

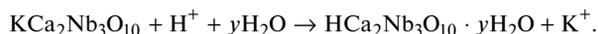
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходного соединения  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  был осуществлен высокотемпературным твердофазным методом. В качестве исходных соединений были использованы оксиды  $\text{CaO}$  (степень чистоты 99.5%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  + 99.9% (Вектон). Все вещества предварительно прокаливали для удаления следов влаги. Количества исходных реагентов брали в соответствии со стехиометрией твердофазной реакции,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  был взят в 30% избытке, для компенсации потерь при возгонке и выплавлении из таблетки при температурах синтеза:



Навески исходных веществ, взвешенные с точностью до  $1 \times 10^{-4}$  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:  $800^\circ\text{C}$  12 ч +  $1100^\circ\text{C}$  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  $\text{K}^+$  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  $\text{CaO}$  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  $120^\circ\text{C}$  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,  $150^\circ\text{C}$ ), 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-

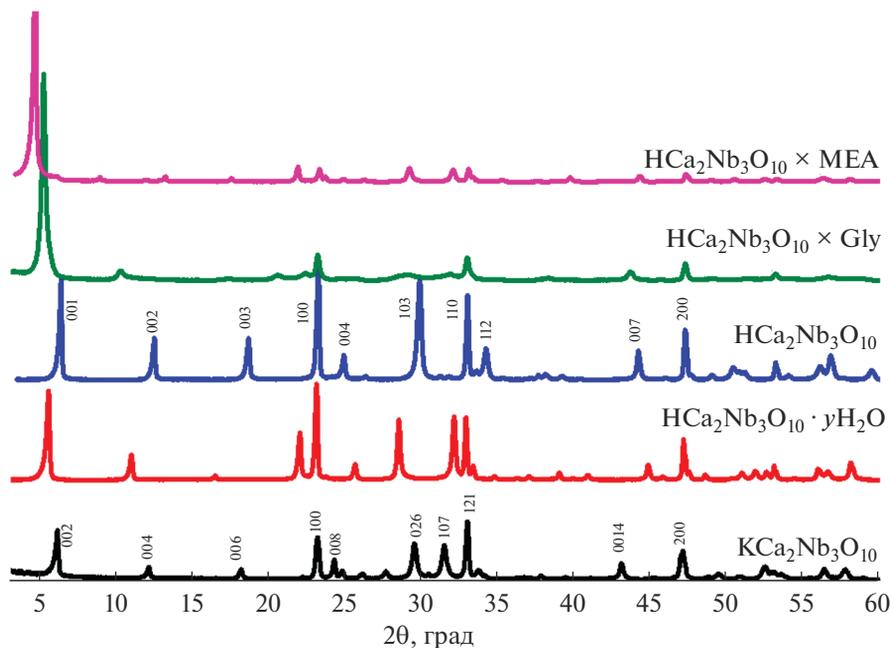


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа соединений  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$  и  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}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

ku Miniflex II,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале  $2\theta = 3^\circ\text{--}60^\circ$ , скорость  $10^\circ/\text{мин}$  с шагом  $0.01^\circ$ ), 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  $100.64\text{ MHz}$  для  $^{13}\text{C}$ ), 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 ( $0.03\text{ моль/л}$ ) а также без нагревания. Получение практически монофазных продуктов взаимодействия возможно при проведении реакции с раствором глицина концентрацией  $0.3\text{ моль/л}$ , 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  $90^\circ\text{C}$ .

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  $60^\circ\text{C}$  и выше. Оптимальными условиями при этом было найдено использование  $50\%$  раствора этаноламина при нагревании до  $60^\circ\text{C}$  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

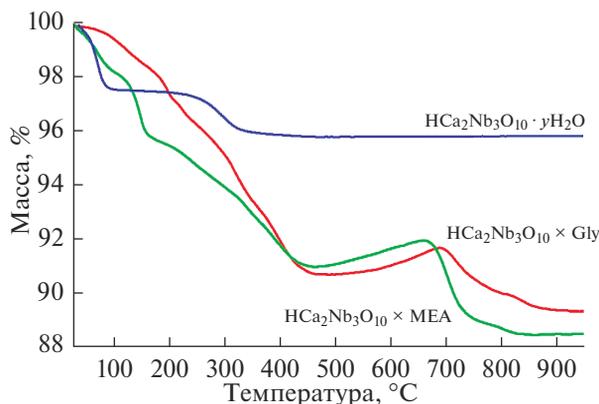


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа соединений  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$  и  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$  в атмосфере воздуха.

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  $2.7 \text{ \AA}$  по сравнению с  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  в случае глицина и на  $6.1 \text{ \AA}$  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  $\text{NH}_2$  группы и кислорода  $\text{OH}$  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-

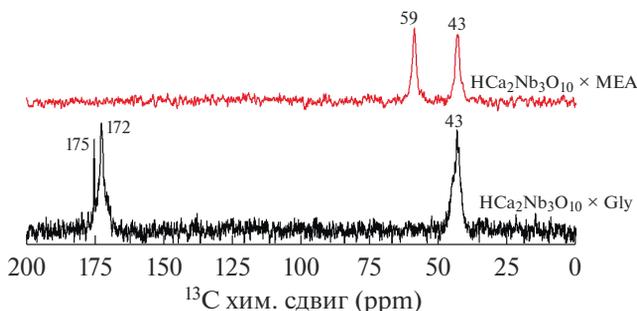


Рис. 3. Данные  $^{13}\text{C}$ -ЯМР для соединений  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$  и  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$ .

**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  $^{13}\text{C}$  ЯМР (рис. 3), в случае моноэтанолминовых производных наблюдается две основных линии при 43 и 59 ppm соответствующих атомам углерода в молекуле моноэтанолamina связанных с  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$  группами соответственно (43.9 и 63.2 ppm в жидком моноэтанолamine). Отсутствие сдвига полосы, соответствующей атому углерода, связанному с  $\text{OH}$  группой, в сторону увеличения значения ppm, характерного для образования графт-производных спиртов [10, 12, 13], свидетельствует об отсутствии ковалентного связывания между молекулой этанолamina 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  $^{13}\text{C}$  ЯМР наблюдается три полосы – при 43, 172 и узкая полоса при 175 ppm, первая из которых соответствует атому углерода при  $\text{NH}_2$  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 моноэтанолмином 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  $\text{HLaNb}_2\text{O}_7$  Dion–Jacobson layered perovskite // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 31. P. 21903–21912.