

УДК 543.429.23;543.42.061

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРКАЛЯТОВ И ГРАФТ-ПРОИЗВОДНЫХ $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ПО ДАННЫМ МНОГОЯДЕРНОГО ЯМР

© 2020 г. М. Г. Шеляпина\*, И. П. Лушпинская, С. А. Курносенко,  
О. И. Силуков, И. А. Зверева

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*\*e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru*

Поступило в Редакцию 8 октября 2019 г.

После доработки 21 октября 2019 г.

Принято к печати 24 октября 2019 г.

Методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  установлено, что при формировании органо-неорганических гибридов  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с метиламином и бутиламином происходит образование интеркалированных алкиламиниевых катионов, в то время как вхождение метанола в межслоевое пространство  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  сопровождается образованием ковалентных связей.

**Ключевые слова:** органо-неорганические гибриды, перовскитоподобные слоистые оксиды, интеркаляция, графтинг

**DOI:** 10.31857/S0044460X20040241

Гибридные органо-неорганические композиты в настоящее время широко применяются при разработке инновационных функциональных материалов, применяющихся в фотовольтаике, фотокатализе, оптоэлектронике и фармацевтике [1]. В качестве неорганической части перспективно использование слоистых перовскитоподобных оксидов, которые сами по себе проявляют фотокаталитическую активность [2]. Модификация  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  различными способами позволяет в несколько раз повысить его эффективность как фотокатализатора [3].

Протонированные формы слоистых перовскитоподобных оксидов, будучи твердыми кислотами, способны реагировать с некоторыми органическими соединениями с образованием органо-неорганических гибридов. В зависимости от типа связи между органическими и неорганическими частями гибрида формируются интеркаляты или графт-производные. Оба вида

гибридов имеют свои области применения, и при разработке метода синтеза важно контролировать выход продуктов реакции. В качестве метода контроля можно использовать ядерно-магнитный резонанс, чрезвычайно чувствительный к распределению электронной плотности вблизи ядра, на котором наблюдается резонанс, и, следовательно, к типу химической связи.

Метод многоядерного ЯМР мы применяли для контроля образования связи в органо-неорганических гибридах, полученных на основе  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и простейших аминов и спиртов. В качестве прекурсора для синтеза протонированной формы использовали  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , полученный твердофазным методом [4]. Протонированную форму  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  получали в избытке 0.1 н. раствора  $\text{HNO}_3$  в течение 12 ч при комнатной температуре с последующим центрифугированием и сушкой при пониженном давлении.

Метиламиновое производное  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{MeNH}_2$  получено при взаимодействии  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с избытком 37%-ного водного раствора метиламина при  $60^\circ\text{C}$  в течение 7 сут при постоянном перемешивании. Поскольку введение больших молекул аминов и спиртов в структуру соединения  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  затруднено, для синтеза гибрида, включающего бутиламин и метанол, в качестве прекурсора использовали метиламиновое производное. Для получения аддукта с бутиламином  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{BuNH}_2$  порошкообразный  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{MeNH}_2$  перемешивали 7 сут с избытком 90%-ного водного раствора бутиламина при комнатной температуре, а для получения метанольного производного  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{MeOH}$  – с избытком 90%-ного водного раствора метанола в течение 7 сут при  $60^\circ\text{C}$ . Продукты взаимодействия центрифугировали, промывали ацетоном и сушили в эксикаторе.

На каждом этапе синтеза фазовый состав контролировали методом рентгенофазового анализа (Bruker D2 Phaser,  $\text{CuK}_\alpha$ ). По данным РФА, перовскитоподобная слоистая структура сохраняется. Протонирование подтверждается данными энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (INCAx-act, Oxford Instruments), а именно отсутствием линии калия, а также уменьшением параметров элементарной ячейки (пространственная группа симметрии  $I4/mmm$ ,  $a = 3.87 \text{ \AA}$ ,  $c = 29.74 \text{ \AA}$  для  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и  $a = 3.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 27.55 \text{ \AA}$  для  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) [4]. Полученные органо-неорганические соединения также, как и исходная протонированная форма, могут быть проиндексированы в тетрагональной сингонии, при этом наблюдается существенное увеличение параметра  $c$  свидетельствующее об увеличении межслоевого расстояния (расстояние между центрами близлежащих слоев). Рассчитанные в результате обработки данных рентгенофазового анализа значения межслоевого расстояния составили  $13.78 \text{ \AA}$  для  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $17.7 \text{ \AA}$  для  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{MeOH}$ ,  $21.97 \text{ \AA}$  для  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{MeNH}_2$  и  $24.23 \text{ \AA}$  для  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{BuNH}_2$ .

Для определения степени гидратации и температуры удаления воды и органических молекул использовали метод синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим

анализом выделяющихся газов (Netzsch STA 409 CD-QMS 403/5). Количество органических молекул в гибридах определяли с помощью CHN-анализа (Euro EA3028-HT), данных термогравиметрии и масс-спектрометрии выделяющихся газов.

В результате установлены формулы гибридов:  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}(\text{MeNH}_2)_{0.85}(\text{H}_2\text{O})_{0.65}$ ,  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}(\text{BuNH}_2)_{0.70}(\text{H}_2\text{O})_{0.60}$  и  $\text{H}_{1.0}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9.0}(\text{CH}_3\text{O})_{1.0}(\text{H}_2\text{O})_{0.15}$ . Согласно данным термического анализа, метанольное производное, разложение которого начинается при  $\sim 300^\circ\text{C}$ , термически более устойчиво по сравнению с производными аминов, разлагающимися при нагревании выше  $100^\circ\text{C}$ . Это может свидетельствовать в пользу образования с метанолом графт-производных, а не интеркалята.

Для идентификации образования интеркалятов или графт-производных для полученных гибридов были записаны спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$ . Спектры ЯМР были сняты на приборе Bruker Avance III 400WB, управляемом программой Topspin (версия 3.2), с использованием 4 мм ротора. Скорость вращения варьировали от 0 до 14 кГц. Для повышения интенсивности спектров  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  использовали метод кросс-поляризации. В качестве внутреннего стандарта для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  использовали  $\text{Me}_4\text{Si}$ . В качестве внешнего стандарта  $^{15}\text{N}$  использовали  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (при частоте вращения 2.5 кГц сигнал 39.3 м. д. относительно жидкого  $\text{NH}_3$ ).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS метанольного производного  $\text{H}_{1.0}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9.0}(\text{CH}_3\text{O})_{1.0}(\text{H}_2\text{O})_{0.17}$  наблюдается один сигнал при 70 м. д., что свидетельствует о формировании ковалентной связи  $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ , т. е. об образовании графт-производного. Сигнал метанола в свободном состоянии находится при 49 м. д. На формирование графт-производного указывает и форма линии статического спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ , характерная для аксиального тензора магнитного экранирования. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигналы, соответствующие протонам решетки, по сравнению с исходным  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  заметно уширена (более чем в 2 раза) и смещена в область сильного поля на 2.5 м. д. [4], что указывает на возрастание магнитного экранирования протонов решетки вследствие взаимодействия с группой  $\text{CH}_3$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  метиламиновых и бутиламиновых производных однозначно указывают на формирование интеркалятов с протонированными формами аминов  $\text{MeNH}_3^+$  и  $\text{BuNH}_3^+$ . Интенсивность спектральных линий  $^1\text{H}$  протонов решетки  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  уменьшается, сигналы  $^{15}\text{N}$ , характерные для  $\text{NH}_3^+$ , находятся при 33 ( $\text{MeNH}_3^+$ ) и 45 м. д. ( $\text{BuNH}_3^+$ ). Для бутиламиниевого гибрида был дополнительно записан статический спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Уменьшение параметра анизотропии тензора магнитного экранирования на ядрах  $^{13}\text{C}$  по мере удаления от группы  $\text{NH}_3^+$  указывает на большую подвижность концевых атомов углерода. Группа  $\text{NH}_3^+$  образует электростатическую связь с отрицательно заряженным перовскитным слоем.

Таким образом, для рассматриваемого класса соединений многоядерная спектроскопия ЯМР – надежный метод идентификации образования интеркалятов или графт-производных органо-неорганических гибридов и контроля качества полученных соединений.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-

00184) с использованием оборудования Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», а также Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yao K., Wang X., Xu Y.X., Li F., Zhou L. // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. P. 3131. doi 10.1021/acs.chemmater.6b00711
2. Takata T., Furumi Y., Shinohara K., Tanaka A., Hara M., Kondo J.N., Domen K. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 1063. doi 10.1021/cm960612b
3. Родионов И.А., Зверева И.А. // Усп. хим. 2016. Т. 85 № 3. С. 248; Rodionov I.A., Zvereva I.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 3. P. 248. doi 10.1070/RCR4547
4. Shelyapina M.G., Nefedov D.Y., Kostromin A.V., Silyukov O.I., Zvereva I.A. // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. N 5. P. 5788. doi 10.1016/j.ceramint.2018.12.045

## Identification of Formation of Intercalates and Grafted Organic Derivatives of $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ by Multinuclear NMR Data

M. G. Shelyapina\*, I. P. Lushpinskaya, S. A. Kurnosenko, O. I. Silyukov, and I. A. Zvereva

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru*

Received October 8, 2019; revised October 21, 2019; accepted October 24, 2019

Using  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{15}\text{N}$  NMR method, it was established that the formation of organo-inorganic hybrids of  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  with methylamine and butylamine produces intercalated alkylamino cations, while the introduction of methanol into the interlayer space of  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  is accompanied by the formation of covalent bonds.

**Keywords:** organo-inorganic hybrids, perovskite-like layered oxides, intercalation, grafting