

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ТИОДИАЦЕТАТ-АНИОНАМИ

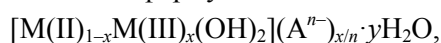
Е.А. Чернова, Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, О.И. Бухтояров

В работе исследована возможность интеркаляции тиодиацетат-анионов в структуру магний-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов методом соосаждения и методом анионного обмена. Методом рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии показано, что тиодиацетат-анионы внедряются в межслоевое пространство СДГ. Полученные материалы представляют интерес как сорбенты для ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, интеркаляция, тиодиацетат-анионы, рентгенофазовый анализ.

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют класс природных и синтетических материалов общей формулы:



где М(II), М(III) – катионы двух- и трехвалентных металлов, таких как Mg(II), Zn(II), Ni(II), Al(III), Fe(III), Cr(III); A^{n-} – межслоевой анион, например, нитрат-, сульфат-, хлорид-анион; x – доля ионов трехвалентного металла в слое СДГ; y – количество молекул воды в межслоевом пространстве соединения [1].

Структура СДГ является производной структуры брусита, $Mg(OH)_2$ (структурный тип CdI_2), в котором катионы металла располагаются в октаэдрическом окружении гидроксильных групп. Октаэдры формируют слои. Частичное изоморфное замещение ионов магния на ионы трехвалентного металла, например алюминия, приводит к возникновению положительного заряда слоев – происходит формирование структуры СДГ. Нейтрализацию заряда осуществляют анионы, локализованные в межслоевом пространстве образца. Кроме анионов между слоями СДГ располагаются молекулы воды. Сеть водородных связей, существующая между гидроксильными группами слоев, анионами и молекулами воды, придает слоистой структуре дополнительную стабильность [2].

Слои СДГ способны различным образом располагаться друг относительно друга. Данное явление приводит к возникновению двух основных политипов: политипа 3R с ромбоэдрической симметрией и политипа 2H с гексагональной симметрией. Политип 3R характерен для природного минерала гидроталькита, состав которого выражается формулой $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$. Большинство синтетических СДГ изоструктурны гидроталькиту, поэтому их часто называют «гидроталькитоподобными материалами» [3].

Важным свойством СДГ является их способность к интеркаляции, что позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами для конкретных практических целей [1–3]. Интеркаляция может быть осуществлена методом соосаждения и методом анионного обмена. В случае метода соосаждения смешанный раствор солей двух- и трехвалентных металлов добавляют в реактор, содержащий раствор модификатора. При этом внедрение модификатора в межслоевое пространство происходит непосредственно в процессе формирования слоистой структуры образца [4]. Метод анионного обмена позволяет ввести модификатор за счет реакции замещения исходного межслоевого аниона [5]. Данный метод осуществляется в два этапа. На первом этапе синтезируется СДГ-прекурсор, содержащий в межслоевом пространстве нитрат- или карбонат-анион (нитратная или карбонатная форма СДГ, соответственно). Как правило, в качестве исходного межслоевого аниона выбирают нитрат-анион, поскольку он легко вступает в реакцию анионного обмена [3]. На втором этапе осуществляется взаимодействие СДГ-прекурсора с раствором аниона-модификатора. Величина pH раствора модификатора, температура и кристалличность модифицируемого образца оказывают влияние на степень интеркаляции, а также на способ упаковки молекул-модификаторов в межслоевом пространстве СДГ.

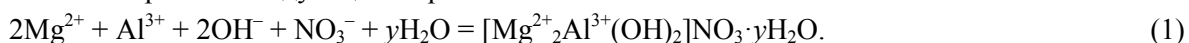
Особый интерес представляет изучение особенностей интеркаляции СДГ различными комплексами, содержащими атомы азота или серы, поскольку в результате можно получать сорбенты ионов тяжелых металлов [6–7].

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности интеркаляции тиодиацетат-анионов в структуру магний-алюминиевых СДГ. Соответственно цели были поставлены следующие задачи: синтезировать магний-алюминиевые СДГ в нитратной форме; провести интеркаляцию образцов методом соосаждения и методом анионного обмена; с помощью метода рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии выявить структурные особенности полученных материалов.

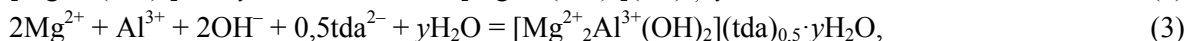
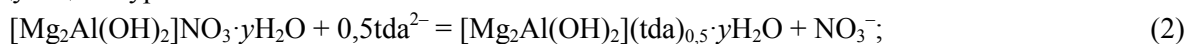
Экспериментальная часть

Синтез образцов

В табл. 1 приведены условия синтеза, а также сокращенные обозначения образцов. Нитратная форма магний-алюминиевого СДГ была приготовлена методом соосаждения. Для этого смешанный раствор нитратов магния и алюминия объемом 50 мл с молярным соотношением Mg : Al, равным 2 : 1 (общая концентрация солей 0,75 моль/л), по каплям добавляли к водному раствору нитрата натрия (1,5 моль/л) объемом 100 мл при перемешивании магнитной мешалкой. Синтез вели при постоянном значении pH 10,0 ± 0,05. Постоянство pH поддерживали добавлением в реактор раствора гидроксида натрия (2,0 моль/л). Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом, предварительно откалиброванным по буферным растворам со значением pH 1,68, 4,01, и 9,18. По окончании осаждения полученную суспензию подвергали термостатированию. Химическая реакция, лежащая в основе процесса, может быть выражена следующим образом:



Интеркаляцию тиодиацетат-анионов методом анионного обмена проводили путем взаимодействия навески нитратной формы СДГ с водным раствором тиодиацетата натрия при постоянном перемешивании. Внедрение тиодиацетат-анионов в межслоевое пространство СДГ методом соосаждения осуществляли аналогично получению нитратной формы СДГ, только вместо водного раствора нитрата натрия использовали раствор тиодиацетата натрия. Процессы, протекающие в ходе интеркаляции методом анионного обмена (2) и методом соосаждения (3), можно выразить следующими уравнениями:



где tda^{2-} – тиодиацетат-анион.

Таблица 1

Условия синтеза образцов

Образец	Условия синтеза
MgAl-NO ₃	Соосаждение при pH 10,00. Время термостатирования 28 ч. Температура 90 °С
MgAl-tda-1	Соосаждение при pH 10,00. Время термостатирования 28 ч. Температура 90 °С
MgAl-tda-2	Соосаждение при pH 10,00. Время термостатирования 5 ч. Температура 90 °С
MgAl-tda-3	Анионный обмен при pH 8,00 в течение 50 мин
MgAl-tda-4	Анионный обмен при pH 8,00 в течение 1,5 ч
MgAl-tda-5	Анионный обмен при pH 8,00 в течение 2 ч

Методы исследования полученных образцов

Количество ионов магния и алюминия в составе образцов устанавливали методом комплексонометрии [8]. Количественное содержание азота и серы определено с помощью автоматического анализатора Perkin Elmer 2400 и барийметрического титрования, соответственно. Количество молекул кристаллизационной воды на одну формульную единицу СДГ оценивали по разности масс образцов, высушенных при температурах 100 и 180 °С [9].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, 40 кВ, 40 мА) в диапазоне углов 2θ от 5 до 70° с шагом 0,05°. Для характеристики структуры СДГ использовали параметры элементарной ячейки *c* и *a*. Параметр *c*

Физическая химия

зависит от размера межслоевого аниона. Параметр a характеризует расстояние между двумя катионами в слое. Для кристаллов с политипом 3R параметры c и a рассчитываются по следующим формулам:

$$c = 3d_{003};$$

$$a = 2d_{110},$$

где d_{003} и d_{110} – межплоскостные расстояния отражений (003) и (110) на рентгенограмме образца, Å.

Параметры d_{003} и d_{110} рассчитывали по уравнению Вульфа – Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны, Å; d – величина межплоскостного расстояния, Å; θ – угол отражения. Величину межслоевого пространства (h) СДГ вычисляли по разности между значением межплоскостного расстояния отражения (003) и толщиной слоя СДГ, которая равна 4,80 Å [1].

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) были сняты на спектрометре Renishaw InVia Reflex. При этом использовали длину волны возбуждающего излучения 514,0 нм (аргоновый лазер).

Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены формулы синтезированных образцов, выведенные на основании химического анализа. Атомное соотношение катионов магния и алюминия в слоях образцов практически соответствует расчетному значению. Атомное соотношение Al/S для образцов, синтезированных методом соосаждения, стремится к двум, что соответствует практически полной нейтрализации заряда катионов алюминия в слоях с помощью тиодиацетат-анионов. В случае образцов, модифицированных методом анионного обмена, по мере увеличения времени интеркаляции, атомное соотношение Al/S также стремится к двум, что свидетельствует о постепенном замещении нитрат-ионов на тиодиацетат-анионы.

Таблица 2

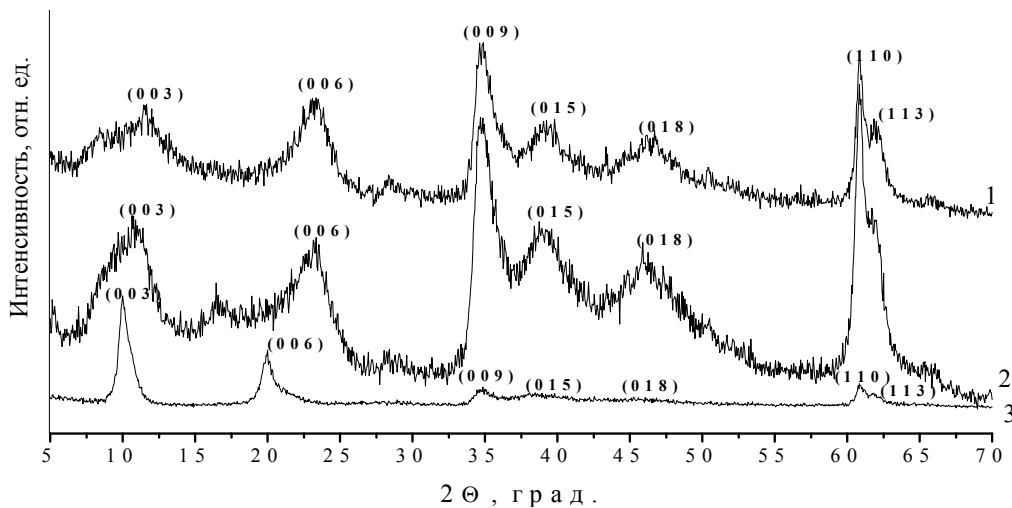
Химические формулы образцов СДГ

№	Образец	Химическая формула	Атомное отношение		
			Mg/Al	Al/N	Al/S
1	MgAl-NO ₃	[Mg _{0,69} Al _{0,31} (OH) ₂](NO ₃) _{0,31} ·1,00 H ₂ O	2,20	1,00	–
2	MgAl-tda-1	[Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂](ТДА) _{0,14} (NO ₃) _{0,03} ·0,30 H ₂ O	1,99	–	1,99
3	MgAl-tda-2	[Mg _{0,65} Al _{0,35} (OH) ₂](ТДА) _{0,10} (NO ₃) _{0,08} ·0,39 H ₂ O	1,98	–	2,02
4	MgAl-tda-3	[Mg _{0,67} Al _{0,33} (OH) ₂](ТДА) _{0,11} (NO ₃) _{0,04} ·1,04 H ₂ O	1,99	–	2,72
5	MgAl-tda-4	[Mg _{0,67} Al _{0,32} (OH) ₂](ТДА) _{0,16} ·0,98 H ₂ O	1,98	–	2,11
6	MgAl-tda-5	[Mg _{0,66} Al _{0,34} (OH) ₂](ТДА) _{0,17} ·0,95 H ₂ O	1,98	–	2,04

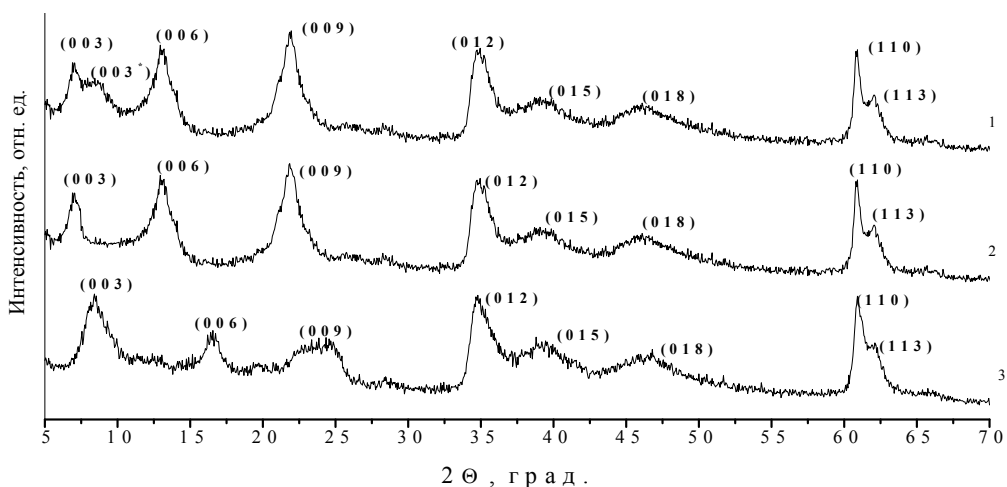
На рентгенограммах всех образцов (рис. 1) присутствует набор рефлексов, характерный для структуры СДГ [2, 3]. Для образца MgAl-NO₃ максимумы рефлексов (003), (006), (009) соответствуют углам 2θ , равным 10, 20, 35°, соответственно. В случае образцов, интеркалированных методом соосаждения, максимумы данных рефлексов смещаются в область средних углов, что характерно для уменьшения расстояния между слоями СДГ. На рентгенограммах образцов, модифицированных методом анионного обмена, напротив, наблюдается смещение максимумов рефлексов в область малых углов, что связано с увеличением межслоевого пространства СДГ. На рентгенограмме образца MgAl-tda-3 наблюдаются рефлексы (003) и (003)', которые свидетельствуют о наличии межслоевых областей, в которых тиодиацетат-анионы различным образом ориентированы относительно металлгидроксидных слоев. Данное явление, называемое в иностранной литературе «interstratification», характерно для процесса интеркаляции слоистых материалов [10].

В табл. 3 представлены результаты расчета структурных параметров полученных образцов. Величина межслоевого пространства СДГ меняется в зависимости от способа интеркаляции и количества анионов-модификаторов и молекул воды в нем. Так, для образцов MgAl-tda-1 и MgAl-tda-2 величина h меньше по сравнению с образцом нитратной формы СДГ. Для образцов MgAl-tda-3, MgAl-tda-4, MgAl-tda-5, напротив, наблюдается увеличение межслоевого пространства.

Согласно расчетам в программе Chem3D [11], размер тиодиацетат-аниона составляет 7,55 Å. В геометрическом приближении [12] можно оценить, под каким углом располагается анион-модификатор по отношению к слоям СДГ. По нашим расчетам, в образцах MgAl-tda-1, а также MgAl-tda-2, тиодиацетат-анионы располагаются под углами 21 и 25° относительно слоев двойного гидроксида. В образце MgAl-tda-3 присутствуют межслоевые области, в которых тиодиацетат-анионы располагаются под углом 46° (параметр d_{003} равен 5,47 Å) и области, в которых их положение практически перпендикулярно по отношению к слоям (в случае, когда параметр d_{003} равен 12,62 Å). Анионы ориентируются под углом 50° по отношению к слоям в образце MgAl-tda-5.



а)



б)

Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а) 1 – MgAl-tda-1; 2 – MgAl-tda-2; 3 – MgAl-NO₃;
б) 1 – MgAl-tda-3; 2– MgAl-tda-4; 3 – MgAl-tda-5

Таблица 3

Структурные параметры полученных образцов

Образец	d_{003} , Å	c , Å	h , Å	d_{110} , Å	a , Å
MgAl-NO ₃	8,80	26,40	4,00	1,52	3,04
MgAl-tda-1	7,52	24,90	2,72	1,52	3,04
MgAl-tda-2	8,03	24,09	3,23	1,52	3,04
MgAl-tda-3	12,62	37,86	7,80	1,52	3,04
MgAl-tda-4	12,32	36,96	7,52	1,52	3,04
MgAl-tda-5	10,54	31,64	5,75	1,52	3,04

На расположение тиодиацетат-анионов относительно слоев СДГ оказывает влияние количество молекул кристаллизационной воды в межслоевом пространстве образца: чем больше молекул воды содержит СДГ, тем больше угол, образуемый плоскостью, в которой лежит анион, и плоскостью слоя, и, следовательно, больше межслоевое расстояние. При малом количестве кристаллизационной воды в образце, межслоевые анионы стремятся образовывать водородные связи с гидроксильными группами поверхности слоев, способствуя стабилизации структуры СДГ. При этом плоскость, в которой располагаются анионы, практически горизонтальна плоскости слоев. С увеличением влажности образца анионы формируют максимальное количество водородных связей с молекулами воды, при этом увеличивается угол между плоскостью аниона и плоскостью слоя [13].

Спектры комбинационного рассеяния для образцов MgAl-NO₃ и MgAl-tda-4 приведены на рис. 2. Расшифровка КР-спектров, проведенная с использованием источников [14–16], представлена в табл. 4.

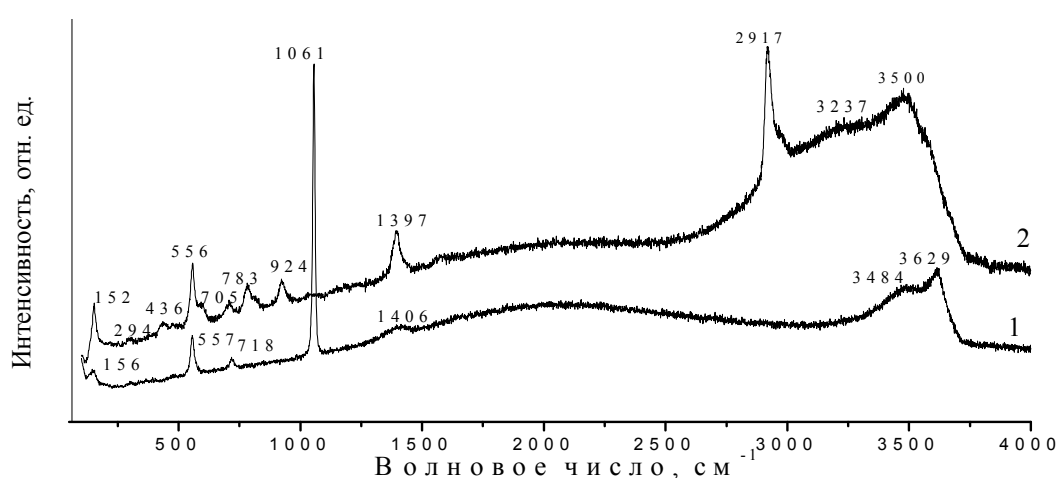


Рис. 2. КР-спектры образцов: 1 – MgAl-NO₃; 2 – MgAl-tda-4

Таблица 4

Расшифровка КР-спектров полученных образцов

Группа атомов	Волновое число, см ⁻¹
Валентные колебания Mg / Al–ОН	557
Валентные колебания межслоевых анионов: NO ₃ ⁻	1061
Валентные колебания ОН-групп слоев СДГ и молекул воды	3237, 3500, 3484, 3629
Валентные колебания связей С–Н СН ₂ -групп тиодиацетат-анионов	2917
Валентные колебания связей С–С	924
Валентные колебания S–C	781
Валентные колебания –COO ⁻ -групп	1397

Общий вид КР-спектра образца MgAl-NO₃ согласуется со спектрами нитратной формы магний-алюминиевых СДГ, полученных другими исследователями и содержит моды колебаний всех групп атомов, характерных для СДГ [14]. Интеркаляция образцов тиодиацетат-анионами меняет вид спектра: исчезает мода колебаний нитрат-ионов, появляются полосы поглощения, соответствующие тиодиацетат-анионам. Наличие в КР-спектре мод колебаний аниона-модификатора дополнительно подтверждает интеркаляцию магний-алюминиевых СДГ.

Выводы

Осуществлена интеркаляция тиодиацетат-анионов в межслоевое пространство магний-алюминиевых СДГ методом соосаждения и методом анионного обмена. По данным РФА, в результате интеркаляции получены образцы с различными межслоевыми расстояниями. Установлено, что содержание кристаллизационных молекул воды в образцах оказывает влияние на спо-

соб ориентации анионов-модификаторов по отношению к слоям СДГ. Методом КР-спектроскопии дополнительно доказано внедрение тиодиацетат-анионов в межслоевое пространство образцов. Наличие тиосодержащего комплексона в межслоевом пространстве полученных образцов позволяет рассматривать их в качестве потенциальных сорбентов для катионов переходных металлов.

Авторы выражают благодарность Селезневой Н.В. (Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина) и Елисееву А.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии.

Литература

1. Layered double hydroxides: present and future / edit. by V. Rives. – New York: Nova Publishers, 2001. – 439 p.
2. Химическая модификация слоистых двойных гидроксидов – новый путь к получению функциональных нанокompозитных материалов / А.В. Лукашин, С.В. Калинин, А.А. Вертегел и др. // ДАН. – 1999. – Т. 369, № 6. – С. 781–783.
3. Braterman, P.S. Layered Double hydroxides (LDH) / S.P. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberrу // Handbook of layered materials / Ed. by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker, Inc. – 2004.
4. Crepaldi, E.L. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações / E.L. Crepaldi, J.B. Valim // Química Nova. – 1998. – Vol. 26. – P. 300–311.
5. Исследование анионного обмена в слоистых двойных гидроксидов с использованием триптической метки / А.В. Лукашин, Е.В. Лукашина, А.А. Елисеев и др. // ДАН. – 2004. – Т. 396, № 2. – С. 208–211.
6. Pavlovic, I. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate / I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga // Appl. Clay Sci. – 2009. – Vol. 43. – P. 125–129.
7. Handbook of Clay Science / eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 1224 p.
8. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
9. Бельская, О.Б. Исследование процесса формирования платиновых центров на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов. 1. Влияние природы межслоевого аниона на структурные характеристики алюмомагниевого слоистого гидроксида и процесс формирования оксидной фазы / О.Б. Бельская, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 5. – С. 778–786.
10. Kaneyoshi, M. Exchange of interlayer terephthalate anions from a Mg–Al layered double hydroxide: formation of an intermediate interstratified phases / M. Kaneyoshi, W. Jones // Chem. Phys. Letters. – 1998. – Vol. 296. – P. 183–186.
11. <http://scistore.cambridgesoft.com>
12. Kameda, T. Preparation of organic acid anion-modified magnesium hydroxides by coprecipitation: A novel material for the uptake of heavy metal ions from aqueous solutions / T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka // J. Phys. Chem. Solids. – 2009. – Vol. 70. – P. 1104–1108.
13. Hansen, H. Synthesis and properties of hexacyanoferrate interlayered in hydrotalcite. I. Hexacyanoferrate (II) / H. Hansen, C. Koch // Clays and Clay Miner. – 1994. – Vol. 42. – P. 170–179.
14. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives / W. Kaganya, R. Baddour-Hadjesn, F. Kooli et al // Chem. Phys. – 1998. – Vol. 236. – P. 225–234.
15. Tsyganok, A.I. Incorporation of transition metals into Mg–Al layered double hydroxides: coprecipitation of cations vs their precomplexation with an anionic chelator / A.I. Tsyganok, A. Sayari // J. Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179. – P. 1830–1841.
16. X-ray structures and far-infrared and Raman-spectra of tetrahedral thiophenolato and selenophenolato complexes of zinc (II) and cadmium (II) / N. Ueyama, T. Sugavara, K. Sasaki et al. // Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27. – P. 741–747.

Поступила в редакцию 27 ноября 2012 г.

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF LAYERED DOUBLE
HYDROXIDES INTERCALATED WITH THIODIACETATE-ANIONS**

In the present study the possibility of thiodiacetate anions intercalation into the magnesium-aluminium layered double hydroxides by means of coprecipitation and anion-exchange methods was investigated. The intercalation of thiodiacetate anions was confirmed by means of X-ray powder diffraction method and Raman spectroscopy. The obtained materials are promising sorbents for heavy metal cations.

Keywords: layered double hydroxides, intercalation, thiodiacetate anions, X-ray powder diffraction method.

Chernova Ekaterina Alexandrovna – Postgraduate Student, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669.

Чернова Екатерина Александровна – аспирант, кафедра «Физическая и прикладная химия», Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: ekaova@rambler.ru

Zherebtsov Dmitry Anatolievich – PhD (Chemistry), Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Galimov Damir Muratovich – Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Галимов Дамир Муратович – инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: dgalimov985@rambler.ru

Bukhtoyarov Oleg Ivanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Physical and Applied Chemistry Subdepartment, Kurgan State University. 25, Gogol avenue, Kurgan, 640669

Бухтояров Олег Иванович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая и прикладная химия», Курганский государственный университет. 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: lo1404@mail.ru