**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМЕНИ И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА**

На правах рукописи

„ ■ „ л ЛАПШИН Андрей Евгеньевич

**05.2.00 8 00610-**

**СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА NaX и ZSM-И и ОРГАНО­НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДАХ**

Специальность 02.00.04-физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени
доктора химических наук.

Научный консультант - академик В.Я. Шевченко

Санкт-Петербург- 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

[ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ 8](#bookmark2)

[ГЛАВА I. СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ 16](#bookmark3)

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КЛАСТЕРОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОРИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ.

1. Кристаллическая структура CdX цеолита в гидратированной (20°С) 22

и дегидратированной (250°С) формах.

1. Кластеры CdS в полостях цеолита X. 26
2. Кластеры Se и Те в цеолитах NaX(Se) и NaX(Te). 35
3. [Структура комплексов серы в цеолите NaX(S). 43](#bookmark7)
4. [Кластеры сурьмы в каналах пористого кремнезема ZSM-11. 51](#bookmark8)
5. [Кластеры селена в каналах пористого кремнезема ZSM-11. 58](#bookmark11)
6. Кластеры теллура в каналах пористого кремнезема ZSM-11. 62

Заключение к главе I. 66

ГЛАВА II. СТРОЕНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В 70

СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ: ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФОСФАТАХ, СИЛИКАТАХ И БОРАТАХ.

1. Структура кристаллических фаз Na2ZnP207 и K2ZnP207. 72
2. Структура натрия калия цинка дифосфата NaKZnP207. 74
3. [Кристаллическая структура LiKZnP207. 80](#bookmark14)
4. [Структура LiNaZnP207. 83](#bookmark15)
5. [Кристаллическая структура K2(Zn3P4014). 86](#bookmark16)
6. [Структура полиморфных форм силиката рубидия Rb6Sii0O23. 92](#bookmark17)
7. [Кристаллическая структура силиката цезия Cs6Sii0O23. 100](#bookmark18)
8. [Кристаллическая структура бората стронция Sr4Bi4025. 107](#bookmark19)
9. Новая структурная форма тетрагидроксибората натрия NaB(OH)4. 114
10. [Термическое поведение щелочных цинкофосфатов. 119](#bookmark20)

Заключение к главе II 127

ГЛАВА III. СТРУКТУРА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО- 131

НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ.

1. [Структура L-аланин фосфата, (C3O2NH7). Н3РО4. 133](#bookmark21)
2. Кристаллическая структура ди-(Г-аланин) монофосфита 137

моногидрата, [СзОгГЛТЪ.НзРОз .Н20.

1. Структура DL-аланин сульфата, [(СзЖ^Н/Д-НгЗОД. 140
2. [Структура [С0.6Н2О] [Co.4H20.2Gly].2H2S04 144](#bookmark23)
3. Структура глицин фосфита, (С2Н5]\Ю2).НзРОз 148
4. [Структура глицин натрий нитрата, (C2H5N02).NaN03 152](#bookmark24)
5. Кристаллическая структура DL-серин сульфата моногидрата, 156 (C3H7N03)2.H2S04.H20 при 233, 295 и 343 К.
6. [**Структура L-серин фосфата, (C**3**O**3**NH**7**) Н**3**РО**4 **160**](#bookmark27)
7. Кристаллическая структура ди-(Ь-серин) фосфата моногидрата, 163 [[C3O3NH7J2.H3PO4.H2O](http://C3O3NH7J2.H3PO4.H2O) при температурах 295 и 203 К

[Заключение к главе III 168](#bookmark28)

[ГЛАВА IV. СТРОЕНИЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ. 171](#bookmark29)

1. Структура фторводорода дигидрата ц-флуоро-ц-пероксо- 175

бис(флуорооксопероксованадата) калия,

**K**3**[F(02){V0(02)F}2].HF.2H20**

1. [Кристаллическая структура дигидрата 181](#bookmark5)

аквадиоксотетрапероксодиванадататетраметиламмония [N(CH3)4]2[V202(02)4H20].2H20

1. Кристаллическая структура тригидрата 186

аквадиоксотетрапероксодиванадата калия К2[У202(02)4Н20].ЗН20

1. [Структура бис(оксодиоксоэтилендиаминтетраацетатванадата) 190](#bookmark32)

аммония,(NH4)3[{V0(02)EDTAH}2]

1. [Кристаллическая структура гидрата 197](#bookmark33)

бис(оходиоксоэтилендиаминтетра-ацетатванадата) калия,

з

**K3[{V0(02)EDTAH}2] .xH20 (x«1.6).**

1. Кристаллическая структура дигидрата 202

оксопероксонитрилотриацетатванадата калия, K2[V0(02)(N(CH2C00)3)].2H20.

[Заключение к главе IV 207](#bookmark36)

[ВЫВОДЫ 211](#bookmark37)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 217

ПРИЛОЖЕНИЯ 239

**выводы**

* Определены структуры наноразмерных кластеров CdS, S, Se и Те, сформированных в матрице цеолита X и Sb, Se и Те в силикалите ZSM-11. В CdX цеолите после обработки парами H2S в больших полостях объемом ~ 800 А3 самоорганизуются кластеры [Cd2oSi3]14+. В цеолитах NaX(Se) и NaX(Te) внутри кубооктаэдра объемом ~200 А3 формируются альтернативные кольца Se6 или Se4 и Тее, соответственно. В большой полости обнаружены кольцо Те8 и фрагмент Tei6 бесконечной цепочки атомов. В цеолите NaX(S) в кубооктаэдрах формируются кластеры (NaS)4 в виде искаженного куба; большой полости атомы S образуют альтернативные конфигурации в виде 6-членных колец с конформацией кресла, либо 8­членных колец с конформацией ванны. В силикалите ZSM-ll(Sb) в местах соприкосновения каналов образуются кластеры Sb8 в виде искаженного куба. В ZSM-ll(Se) и ZSM-ll(Te) в каналах образуются кластеры Se5 в виде 5­членных зигзагообразных цепочек и обрывки бесконечных гофрированных цепочек атомов Те с периодом 8 атомов, которые пересекаются с образованием тетраэдра Те4.

Таким образом доказано, что, подбирая подходящие структуры матриц- хозяев и условия их заполнения, внутри матриц можно сформировать наноразмерные кластеры, структура которых будет иметь как структуру соответствующего массивного тела в нормальных или экстремальных условиях, так и новые, неизвестные в массивном теле формы.

* В стеклообразующих системах: M20-Zn0-P20s (M=Li, Na, К), М20- Si02 (М= Rb, Cs) и М0-В203 (M=Sr, Na), определены структуры 11 новых кристаллических соединений и проведено исследование термического поведения шести щелочных цинкофосфатов.

В соединениях цинкофосфатов атомы переходного элемента совместно с атомами Р образуют гетеровалентные тетраэдрические анионы различной топологии, которые являются продуктом конденсации нанообъектов в виде замкнутых циклов из диортогрупп Р2О7 и тетраэдров Р04 и Zn04. Размеры

циклов варьируются от ~ 5 до 10 **А.** В слоевых структурах Na2ZnP207 и K2ZnP207 слои формируются из 5-членных циклов. Каркасы в структурах NaKZnP207, LiKZnP207 и LiNaZnP207 формируются из 6-членных циклов, в результате возникают 6- и 8- и 10-членные каналы. В наиболее сложно организованном каркасе K2Zn3(P207) можно выделить: 9-, 7-, 6-, 5- и 4­

членные циклы. Возможности объединения трех тетраэдров в одной вершине и замещения Zn на другие катионы малого размера (Li, Mg) расширяют структурные характеристики соединений. Катионы щелочных металлов группируются с 5-, 6- и 7-членными циклами.

В системах M20-Si02 (M=Cs, Rb) установлено существование ранее неизвестных фаз Cs6Siio023 и Rb6Siio023 и высокотемпературный полиморфный переход Rb6Sii0O23 из орторомбической фазы в гексагональную. Характерной чертой всех трех структур является формирование их кремнекислородного каркаса из 6-членных циклов, образованных тетраэдрами Si04, в результате чего в структуре реализуются 6- и 12-членные бесконечные каналы со средними размероми ~ 6 и 11 **А,** соответственно. Катионы располагаются в 12-членных каналах напротив 6­членных окон.

Поскольку системы, в которых получены изученные соединения являются стеклообразующими, то в стеклах этих систем установленные нанофрагменты в значительной степени определяют структуры среднего порядка.

* В системе Sr0-B203 найден новый структурный тип щелочных и щелочноземельных боратов в стронциевом борате Sr4Bi4025 со стехиометрией окислов 4:7, не встречавшейся ранее. Отличительной чертой структуры являются 14-членные вытянутые замкнутые циклы В]4025 (с размерами ~ 4 и 13 **А),** образованные в результате конденсации тройных колец, состоящих из двух тетраэдров В04 и треугольника В03.
* С высокой точностью выполнены 12 структурных определений органо-неорганических гибридных соединений (L-аланин фосфат (C302NH7).

Н3Р04, ди-(Ь-аланин) монофосфита моногидрат (C302NH7)2.H3P03.H20, DL- аланин сульфат **(C3N02H7)2-H2S04, [С0.6Н2О]** [Co.4H2O.2Glyj.2SO4, глицин фосфит (С2Н5Ж)2).Н3Р03, глицин натрий нитрат (C2H5N02)-NaN03, DL- серин сульфата моногидрат (C3H7N03)2.H2S04.H20 при Т= 233, 295, 343 К, L-серин фосфат (C3H7N03) Н3Р04,

ди-(Ь-серин) фосфата моногидрат (C303NH7)2.H3P04.H20 при Т=203, 295 К), что позволило локализовать в исследованных структурах позиции всех атомов водорода. Благодаря этому были установлены состояние и заряд органических и неорганических компонентов исследованных структур. Показано, что большинство из них построено из чередующихся отрицательно и положительно заряженных слоев, которые состоят соответственно либо только из отрицательно заряженных ионов неорганических кислот и нейтральных молекул воды, либо только из положительно заряженных ионов белковых аминокислот и нейтральных цвиттер-ионов. Помимо электростатического взаимодействия, между слоями реализуются только водородные связи, параметры и геометрия которых также установлены.