



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

**Szubsztituált akrilátionok [2+2] topotaktikus
fotodimerizációjának vizsgálata réteges kettős
hidroxidban**

KÉSZÍTETTE:

Muráth Szabolcs

I. évf. Vegyész MSc

TÉMAVEZETŐK: Dr. Pálinkó István, egyetemi docens

Dr. Sipos Pál, egyetemi docens

Szeged

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
1.1 Réteges kettős hidroxidok	4
1.2 Szilárdfázisú fotoreakciók	7
1.2.1 Szilárdfázisú topotaktikus fotodimerizáció	8
1.2.2 Topotaktikus fotodimerizáció behatárolt terű réteges kettős hidroxidban	8
2. Célkitűzés	10
3. Kísérleti rész	11
3.1 Felhasznált anyagok	11
3.2 3 mol/dm ³ koncentrációjú NaOH-oldat készítése	12
3.3 A hordozó Ca(II)Fe(III) réteges kettős hidroxid szintézise	12
3.4 A szerves-szervetlen hibrid struktúrák előállítása	13
3.5 [2+2] topotaktikus fotodimerizáció	13
3.6 Alkalmazott vizsgálati módszerek	13
3.6.1 Porrontgen diffraktometria (XRD)	13
3.6.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív röntgenfluoreszcencia spektrometria (EDX)	15
3.6.3 Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia	15
3.6.4 Számítógépes molekulamodellezés	15
4. Eredmények és következtetések	17
4.1 Az alapként szolgáló Ca ₃ Fe-LDH jellemzése	17
4.2 Az akrilát-LDH kompozitok jellemzése	19
4.2.1 A szerves-szervetlen kompozitok röntgen diffraktometriás vizsgálata	19
4.2.2 A szerves-szervetlen kompozitok pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálata	23
4.2.3 A szerves-szervetlen kompozitok energiadiszperzív röntgenfluoreszcenciás vizsgálata	26
4.2.4 A szerves-szervetlen kompozitok infravörös spektroszkópiás vizsgálata	27
4.2.5 A szerves-szervetlen kompozitok jellemzése számítógépes molekulamodelléssel	29
4.3 Az akrilátionok [2+2] topotaktikus reakciója Ca ₃ Fe-LDH nanoreaktor használatával	33
4.3.1 Az E-3-fenil-propenoátion [2+2] topotaktikus reakciója	34
4.3.2 Az E-3(4'-nitrofenil)-propenoátion [2+2] topotaktikus reakciója	36

4.3.3	Az <i>E</i> -3(2',5'-difluorfenil)-propenoátion [2+2] topotaktikus reakciója	37
4.3.4	Az <i>E</i> -3(2'-tienil)-propenoátion [2+2] topotaktikus reakciója	39
4.4	<i>A kísérletek során felhasznált karboxilátionok osztályozása</i>	40
5.	Összefoglalás	41
6.	Irodalomjegyzék	43

1. Bevezetés

1.1 Réteges kettős hidroxidok

Az utóbbi időkben a réteges kettős hidroxidok alkalmazási és kutatási szempontból is nagy érdeklődést váltottak ki. Ennek oka szerkezeti érdekességük, szintézisük többféle módja, de főleg az úgynevezett interkalációs sajátság, mely annak köszönhető, hogy a rétegek közti tér mérete változtatható. Felhasználásuk is igen sokrétű lehet. Alkalmazhatók például katalizátorhordozóként, tűzálló hatású anyagokként, anioncserélőként, és újabban gyógyhatású anyagok hordozójaként is tekintenek ezekre az anyagokra.

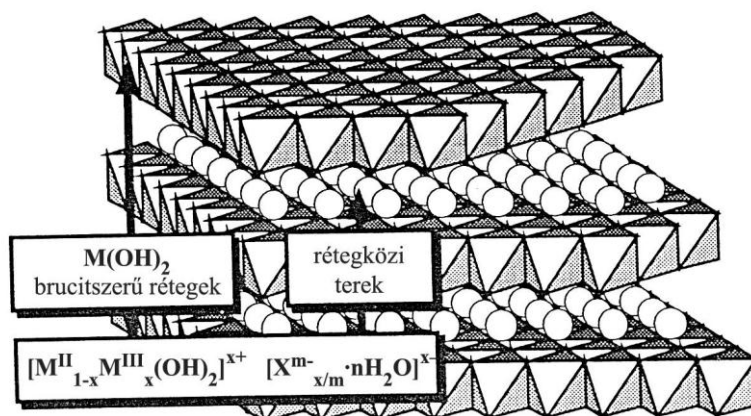
A réteges kettős hidroxidok (avagy az angol layered double hydroxide elnevezésből eredően LDH-k – a továbbiakban ezt az elterjedt rövidítést is használni fogom) alap képviselője a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ből, azaz a brucitból származtatható. Ebben az esetben a kétszeresen pozitív magnéziumionok egy részét háromszorosan pozitív alumíniumionok helyettesítik. A $\text{Mg}(\text{OH})_2$ réteges szerkezete nem szenved változást, viszont a rétegek pozitív töltésűek lesznek. Ezt a rétegek között elhelyezkedő (azaz az interkalált) anionok kompenzálják. Ezt az anyagot hidrotalcitnak nevezzük. A hidrotalcit típusú réteges kettős hidroxidok kétértékű és háromértékű fémionokat tartalmaznak a rétegekben, és általános összegképletük a következő:



Az 1. ábrán a hidrotalcit típusú LDH-kra jellemző szerkezet figyelhető meg. A réteges kettős hidroxid kétszeresen és háromszorosan pozitív fémionok által alkotott rétegekből áll, melyekhez hat hidroxidion oxigénatomja oktaéderesen koordinálódik [1]. A kationok sokféleképp variálhatók, de átmérőjük alapesetben nem térhet el túl sokkal egymástól. A rétegek által hordozott pozitív töltést a rétegek közti térben található anionok ellensúlyozzák. Ezek az ionok cserélgethetők, és méretük igen széles skálán változtatható. Amint az LDH-k általános összegképlete is mutatja, az interkalált anionok általában hidratált vagy részlegesen hidratált formában vannak jelen.

Leírtak azonban nem hidrotalcit típusú réteges kettős hidroxidokat is, melyek több lehetséges összetételben létezhetnek. Az egyetlen egyszeresen pozitív töltésű fémion, amely jellemzett LDH rétegeiben eddig előfordult, a lítiumion volt [2]. Továbbá, nem kötelező háromértékű fémiont használni a szintézishez, ugyanis olyan réteges kettős hidroxidról is beszámoltak már, amely +4-es oxidációs állapotú titánt vagy éppen ónt tartalmaz [3]. Leírtak

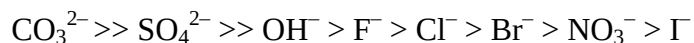
olyan anyagokat is, amelynek rétegeiben találunk kétértékű, háromértékű és négyértékű fémiont is [4]. Utóbbi példát továbbgondolva, használhatunk három különböző minőségű fémiont, de ezek nem feltétlenül különböző oxidációs állapotúak, elképzelhető, hogy anyagunkba kétfajta kétszeresen pozitív kationt, avagy kétfajta háromszorosan pozitív kationt is beépítünk [5, 6]. Szigorúan véve ezek az anyagok nem is tekinthetők kettős hidroxidoknak, de külön gyűjtőnevük nincs.



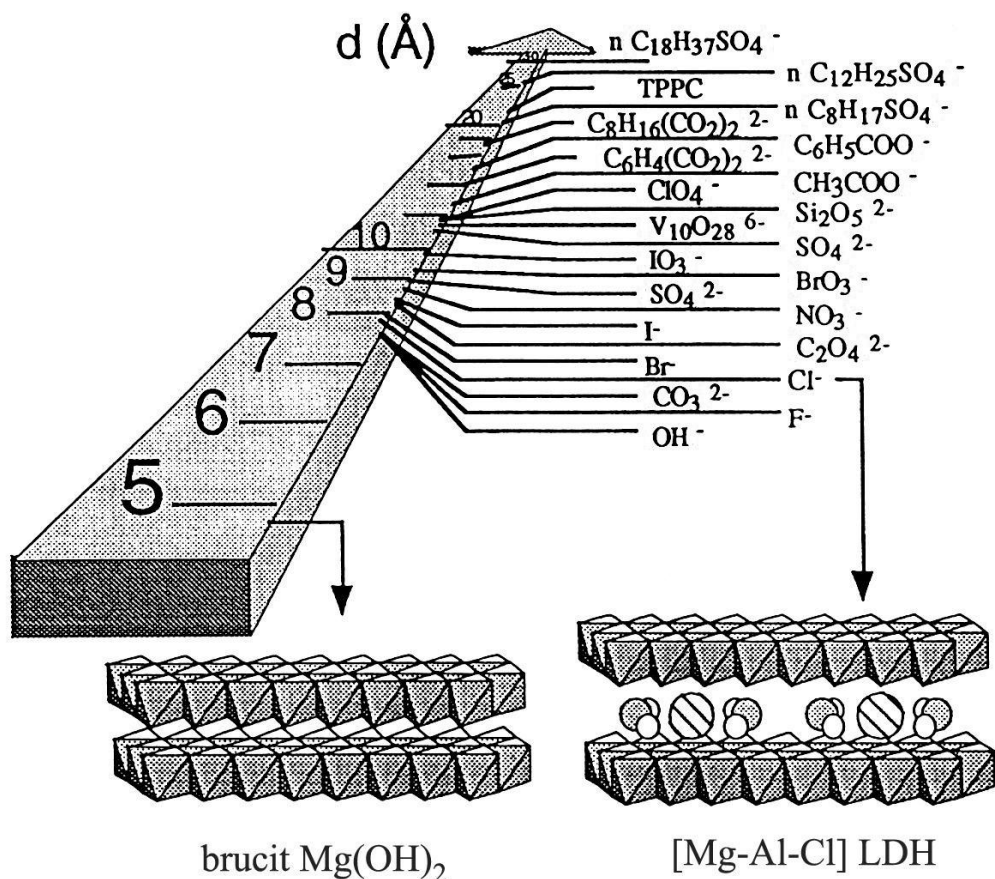
1. ábra A brucitszerű réteges kettős hidroxidok sematikus szerkezete

Egy LDH rétegtávolságán (d_0) egy réteg vastagságának és két réteg közötti távolságának összegét értjük. Egyszerű, kisméretű szervesetlen interkalált anionok esetén ez az érték $d_0 = 6-14 \text{ \AA}$ közötti, de nagyméretű, főleg szerves anionok becserélésével a rétegtávolság nagymértékben megnövelhető.

A rétegek közötti anionok, mint említettem, variálhatók, és a leggyakoribb interkalált anionok ún. liotróp sorba rendezhetők, melyből kitűnik, hogy a kétszeresen negatív töltésű anionok az egyszeresen negatív töltésűeknél erősebben kötöttek. A karbonátion kötődik legerősebben a rétegek közé, ezért, ha a réteges kettős hidroxid anioncserélő tulajdonságát ki akarjuk használni, a szintézis során gondosan ki kell zárni a légköri CO_2 -ot, mivel a karbonátionok közvetlen lecserélése más anionra gyakorlatilag lehetetlen.



Különböző anionok becserélésével elért rétegtávolságokat mutat be a 2. ábra, bár az LDH-k rétegtávolsága nem csak a rétegek közötti anion minőségétől függ, hanem attól is, hogy az milyen módon helyezkedik el a rétegek közötti térben [7].



2. ábra LDH-rétegek kitámasztásával elért rétegtávolságok

A réteges szerkezet hőkezelés hatására lépcsőzetes, fokozatos vízvesztés mellett egy bizonyos hőmérsékleten szétesik, és sok hibahellyel rendelkező, katalitikus tulajdonságú amorf keverékké alakul. Újrahidratálás során az eredeti szerkezet többé-kevésbé, avagy teljesen helyreáll, az anyag visszanyeri a kalcinálás előtti szerkezetét. Emiatt a réteges kettős hidroxidat „emlékező szerkezeteknek” nevezik, a folyamatot pedig memóriaeffektusként (*memory effect*) emlegetik [8]. Az LDH-kat azonban nem hevíthetjük fel tetszőleges mértékben anélkül, hogy az emlékező hatás ne sérüljön. Bizonyos hőmérséklet elérése után ugyanis hiába próbáljuk meg rehidratálni a kapott szerkezetet, mivel anyagunk irreverzibilis módon spinellé alakul, amely nem alakítható vissza a réteges szerkezetű vegyes hidroxiddá [9].

A réteges szerkezet megszüntetésének másik módja az úgynevezett delaminálás. A folyamat általánosan az LDH bizonyos szerves oldószerben, például *N,N*-dimetil-formamidban való szuszpendálásával hajtható végre [10]. Az eredeti struktúra ekkor szétesik, és az egyedülálló, továbbra is pozitívan töltött rétegek rendezetlen halmazt alkotnak.

Ultrahangos kezeléssel a rétegek egymástól közeléből eltávolíthatók, és kolloid szuszpenzió keletkezhet. Megvalósítható a rétegek újrendezése is, melyet az angol szakirodalom *restacking* elnevezéssel illet.

Míg a kalcinált keverénoxid kitűnő sajátságú, alapjában véve bázikus sajátságú katalizátorként felhasználható anyag, a nem kalcinált LDH is bázikus, de szabályos szerkezete miatt kevésbé aktív, mint a hevített változat, ráadásul kisebb felületű is, mert a kis rétegtávolság miatt a belső felületek nehezen, avagy egyáltalán nem hozzáférhetőek a reaktánsmolekulák számára. A felületnövelés kézenfekvő módja lehet a kitámasztás, azaz a rétegek közötti kisebb anionok cseréje nagyobbakra. Az interkalálás megoldható, de nem olyan könnyen, mint a montmorillonit kationcserélő rétegszilikát esetén (például polivanadát- és polimolibdát-kationokat használva) [11, 12]. A réteges kettős hidroxidok vízben nem duzzadnak, így közvetlen kitámasztásuk nagyméretű szerves anionokkal nem lehetséges az általános vélekedés szerint. A rétegek kitámasztására általában nagy szénatomszámú karboxilátionokat használhatunk (például adipátion, cinnamátion, dekán-1,10-dikarboxilátion, dodekán-1,12-dikarboxilátion) [7, 13-15]. Az interkalációnak köszönhetően a rétegtávolság jelentősen megnő, de az így nyert kitámasztott struktúra rosszul bírja a hőterhelést. Azonban az ilyen szerkezeteknek is van létjogosultságuk, mivel szerepelhetnek (közel) szobahőmérsékleten lejátszódó reakciók, királis szerves anionnal történő kitámasztás esetén enantioszelektív folyamatok katalizátoraiként, és felhasználhatók optikailag aktív komponensekből álló elegyek szétválasztására is. Továbbá, ha a töltéskompenzáló anionok reakcióra bírhatók a rétegek között, akkor a szabályos szerkezetű LDH befolyásolhatja az átalakulások irányát, és a zeolitok esetén már régóta ismert alakszelektív hatás megjelenése várható [16].

1.2 Szilárdfázisú fotoreakciók

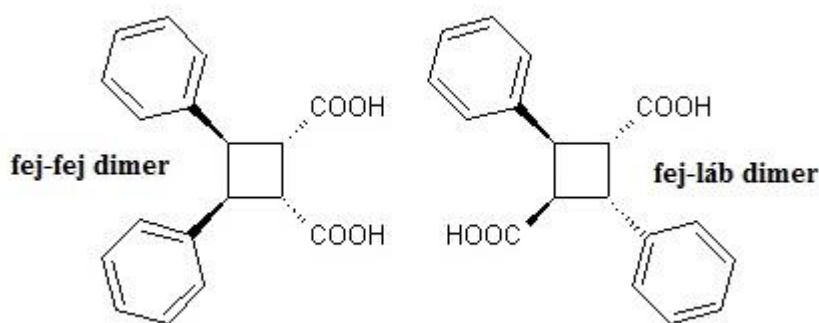
A molekulákban található vegyértékelektronok megfelelő energiájú fénnyel történő besugárzás útján gerjesztett állapotba hozhatók. Általános esetben, az alapállapotba való visszatérés hő- vagy fénykisugárzás segítségével valósul meg, azonban olyan reakciók végbemenetelével is számolhatunk, amelyek az alapállapotú részecskék számára elérhetetlenek.

A szilárdfázisban végbemenő fotoreakciók a folyamat nagyobb mértékű irányítását teszik lehetővé a fluid fázisban lezajló, ugyanazon reakcióhoz képest. Utóbbi esetben a reaktánsmolekulák több térállást vehetnek fel, és az egymáshoz viszonyított elhelyezkedésük is nagyon változatos lehet, így a lehetséges folyamatok száma is megnő, sokféle

sztereoizomer képződhet. Kristályos fázisban a reagáló molekulák orientációjának és a közöttük levő távolságnak meghatározottnak kell lennie [17, 18]. Az ilyen átalakulásokat topotaktikus reakcióknak nevezik. A részecskék korlátozott térben, például egy réteges kettős hidroxid rétegei között, a szükséges közelségbe kerülhetnek egymáshoz.

1.2.1 Szilárdfázisú topotaktikus fotodimerizáció

A [2+2] fotoiniciált cikloaddíció egy szén-szén kötés kialakulásával járó periciklusos reakció [19]. A reaktánsmolekulák minden esetben rendelkeznek alkén funkciós csoporttal is, azaz bennük szén-szén kettőskötés található. Dimerizáció esetén a termék minden esetben ciklobutánszármazék. A reakció hátránya az, hogy a termék szilárdfázisban sem egységes, de a sztereoszelektivitás az oldatokban végbemenő reakcióhoz képest nagyobb. Például az *E*-fahéjsav szilárdfázisú dimerizációja során csupán két termék keletkezik, melyek szerkezeti képlete látható a 3. ábrán [20-22]. Szerencsés eset lenne, ha a reakciót valamilyen módon szelektívebbé, netán specifikussá tehetnénk.



3. ábra Az *E*-fahéjsav fotodimerizációja után leírt két termék szerkezeti képlete, szilárdfázisban

1.2.2 Topotaktikus fotodimerizáció behatárolt terű réteges kettős hidroxidban

A fahéjsavszármazékok irányított fotodimerizációját feltérképező kutatásokat korábban is végeztek [23-26]. A nagyobb szelektivitás elérése érdekében cinnamátszármazékokkal interkalált hidrotalcitot készítettek, melyek behatárolt térrésztől remélték az irányító hatást. Fotoizomerizáció és fotodimerizáció is végbe ment a rétegek között [23]. A tapasztalatok azt mutatták, hogy a dimerek és az izomerek aránya a kétszeresen és a háromszorosan pozitív ionok rétegbeli arányától, azaz a rétegek töltéssűrűségétől függ [25].

A topotaktikus reakcióban túlnyomó részt a fej-fej kapcsolódású (HH, vagyis head-to-head) β -dimer képződött. Ez megmagyarázható azzal, hogy a fej-fej kapcsolódású terméket eredményező reakció esetén a kettőskötések közötti átlagos távolság $\sim 5,2$ Å volt (parallel

módon elhelyezkedő reaktánsionok), míg a fej-láb kapcsolódású (HT, vagyis head-to-tail) részecske (antiparallel elhelyezkedésű reaktánsionok) esetén ez az érték $\sim 7,0 \text{ \AA}$ [24].

A reakció azonban függhet az interkalált anionok minőségétől, azok elhelyezkedésétől a rétegek között, helyet hagyva a további kutatásoknak.

2. Célkitűzés

A XIX. századi felfedezésük óta sok különböző összetételű réteges kettős hidroxidot állítottak elő és jellemezték, és sok képviselőjük (például a hidrotalcit – M^{II} : Mg, M^{III} : Al – és a zöldrozsda, avagy ásványtani nevén fougérite – M^{II} : Fe, Mg, M^{III} : Fe –) megtalálható a természetben is. Több szintézismód ismert, de a legelterjedtebb az úgynevezett koprecipitációs, azaz együttes lecsapásos eljárás. Ennek során az adott fémek sóinak oldatát valamilyen bázikus kémhatású oldattal (általában NaOH és/vagy Na_2CO_3) kezeljük, leválasztjuk a fémek hidroxidjait, oxihidroxidjait, melyekből végül a réteges struktúra keletkezik.

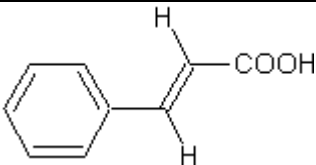
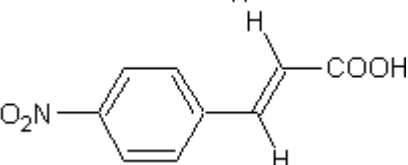
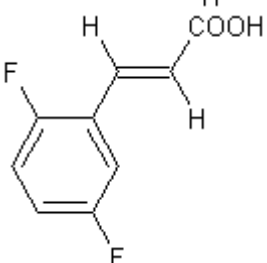
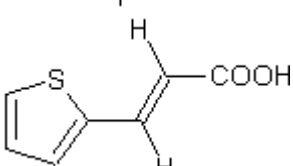
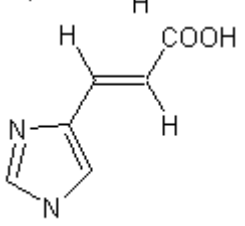
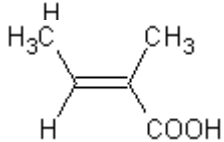
Minthogy az LDH-k rétegei közé sokféle anion ültethető, ezért munkánk során a kettős hidroxid rétegeit (melyek kalcium(II)- és vas(III)ionokat tartalmaztak) sokféle szubsztituált akriláttal támasztottuk ki azért, hogy közöttük négytagú gyűrűt eredményező [2+2] fotodimerizációs reakció lehetőségét megteremtsük és megfigyeljük, hogy fénybesugárzás hatására a folyamat lejátsszódik-e vagy sem. Arra is kíváncsiak voltunk, hogy a reakció szelektivitását az LDH, mint behatárolt terű reaktor, befolyásolja-e.

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok

A munka során a következő anyagokat használtuk fel:

- vízmentes kalcium(II)klorid (CaCl_2 , Molar Chemicals, puriss)
- kristályvizes vas(III)klorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Molar Chemicals, puriss)
- nátrium-hidroxid (NaOH, VWR International, analitikai reagens, min. 99,0 %)
- hidrogén-klorid-oldat (HCl, Molar Chemicals, analitikai reagens)
- nitrogéngáz (N_2 , Messer, 99,95 %)
- akrilsavszármazékok (Sigma-Aldrich, p.a.) (1. táblázat)

Név	Összegképlet	Szerkezeti képlet
<i>E</i> -3-fenil-propénsav	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	
<i>E</i> -3(4'-nitrofenil)-propénsav	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$	
<i>E</i> -3(2',5'-difluorfenil)-propénsav	$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_2\text{O}_2$	
<i>E</i> -3(2'-tienil)-propénsav	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$	
<i>E</i> -3(4'-imidazolil)-propénsav	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	
<i>E</i> -2,3-dimetil-propénsav	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	

1. táblázat A felhasznált akrilsavszármazékok neve, összeg- illetve szerkezeti képlete

3.2 3 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldat készítése

A csapadékok leválasztását 3 M koncentrációjú NaOH-oldattal végeztem, amelyet minden esetben tömény, nagyjából 20 M-es, de pontosan ismert összetételű lúgoldat hígításával készítettem, amely szilárd nátrium-hidroxid vízben való oldásával készült az analitikai kémiában jól bevált Sørensen-eljárás szerint. Az oldás után körülbelül 50 tömegszázalékos nátronlúg-oldatot kapunk, melyből a szilárd vegyszer állása során képződő nátrium-karbonát kiülepszik, és szűréssel eltávolítható. A koncentrált lúgoldat koncentrációját megbízható sűrűség–összetétel összefüggés alapján határoztuk meg.

3.3 A hordozó Ca(II)Fe(III) réteges kettős hidroxid szintézise

A mintákat minden esetben az úgynevezett együttlecsapásos, avagy koprecipitációs módszerrel állítottam elő. A folyamat alapelve az, hogy az adott fémek sóinak („savak”) oldatát valamilyen bázikus kémhatású oldattal (például nátrium-hidroxid, nátrium-karbonát, karbamid, urotropin) kezeljük, leválasztjuk a fémek hidroxidjait, oxihidroxidjait, melyek az öregítési folyamat (*ageing*) során átalakulnak a már megismert réteges szerkezetű anyaggá.

A szerves anionok hordozója Ca₃Fe-LDH lett. A preparátum előállítása nem bonyolult, a szintézisprotokollt már korábban jól kidolgozták, nem érzékeny sem a levegőre, sem a nedvességre, továbbá az előállításához szükséges anyagok ára is kedvező [27].

A koprecipitációs eljárás során 3 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldatot csepegtettem CaCl₂-ot és FeCl₃-ot vegyesen tartalmazó törzsoldathoz ($c(\text{Ca}^{2+}) = 0,3 \text{ M}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,1 \text{ M}$) intenzív kevertetés, valamint N₂-gáz bevezetése mellett. Utóbbi körülmény a légköri CO₂ kizárását segíti elő, amivel elkerülhető a karbonátképződés (ld. az anionok liotróp sora). A fémionokat tartalmazó közös oldat pH-ját sósav segítségével 2-es értékre állítottam be. Ez meggátolja a Fe³⁺-ionok hidrolízisét, azaz vastartalmú csapadék kiülepedését, ezáltal a törzsoldat hosszú ideig is megbízhatóan tárolható. Az ehhez az oldathoz adagolt nátronlúg mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy a szintézis végén kapott reakcióelegy pH-ja megegyezzen 13-mal ($[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$).

Lúg hozzáadása után (nagy valószínűséggel) kalcium(II)hidroxid, vas(III)hidroxid és vas(III)oxihidroxid tartalmú vörösbarna csapadék jelenik meg, azonban a szín a háromnapos kevertetési fázis végére eltűnik (azaz a réteges szerkezet kialakulása nem pillanatszerű), és kevés mellékterméket tartalmazó LDH nyerhető. Az ily módon kapott anyagot vákuum segítségével szűrtem, mialatt lúgmentesre mostam, majd szobahőmérsékleten szárítottam exsikkátorban.

3.4 A szerves-szervetlen hibrid struktúrák előállítása

A karboxilátionok rétegek közötti térbe juttatását dehidratációs-rehidratációs módszerrel hajtottam végre. A szobahőmérsékleten kiszáritott LDH mintákat csőkemencében, nitrogénáramban, 120 °C-on további hat órán át kezeltem, majd kihűlés után az elporított anyagot lúgos vizes etanol-oldathoz adtam (ebben a víz:alkohol:3 M NaOH térfogataránya 5:1:1), amiben előtte a szilárd szubsztituált akrilsavakat oldottam fel viszonylag nagy mennyiségben (a képződő akrilátionok mennyisége jóval nagyobb volt a maximálisan elfoglalható ioncserehelyek számánál). Egyhetes, inert atmoszféra (N₂) alatti és 80 °C-on folytatott kevertetés után a szilárd réteges kettős hidroxidot szűrtem, mostam, majd exszikkátorban szárítottam.

3.5 [2+2] topotaktikus fotodimerizáció

A kísérleteket mind az interkalált vegyületekkel, mind a nátrium-karboxilát sókkal elvégeztük, szilárdfázisban. 2 mg mintát kb. 200 mg kálium-bromiddal hígítottunk, majd pasztillázás után 220-400 nm hullámhossztartományban működő, nem melegítő, xenonnal töltött fényforrással (MAX-302, Asahi Spectra USA, 300 W) világítottuk be őket 60 percig. A minta és a fényforrás távolsága 25 cm volt. A kémiai reakciót FTIR spektroszkópián követtük.

3.6 Alkalmazott vizsgálati módszerek

A mintákat az alábbi módszerekkel vizsgáltuk.

3.6.1 Porróntgen diffraktometria (XRD)

A (por)róntgen diffraktometria a réteges kettős hidroxidok alapvető és elsődleges vizsgálati módszere a diffraktogram jellegzetes szerkezete miatt. Diffrakciós célokra rövid, kb. 10⁻¹⁰ m hullámhosszúságú sugárzást alkalmaznak. Ebbe a nagyságrendbe esik az LDH-k rácsállandója is, így a módszer alkalmas a krisztallitokon való elhajlási jelenségek előidézésére.

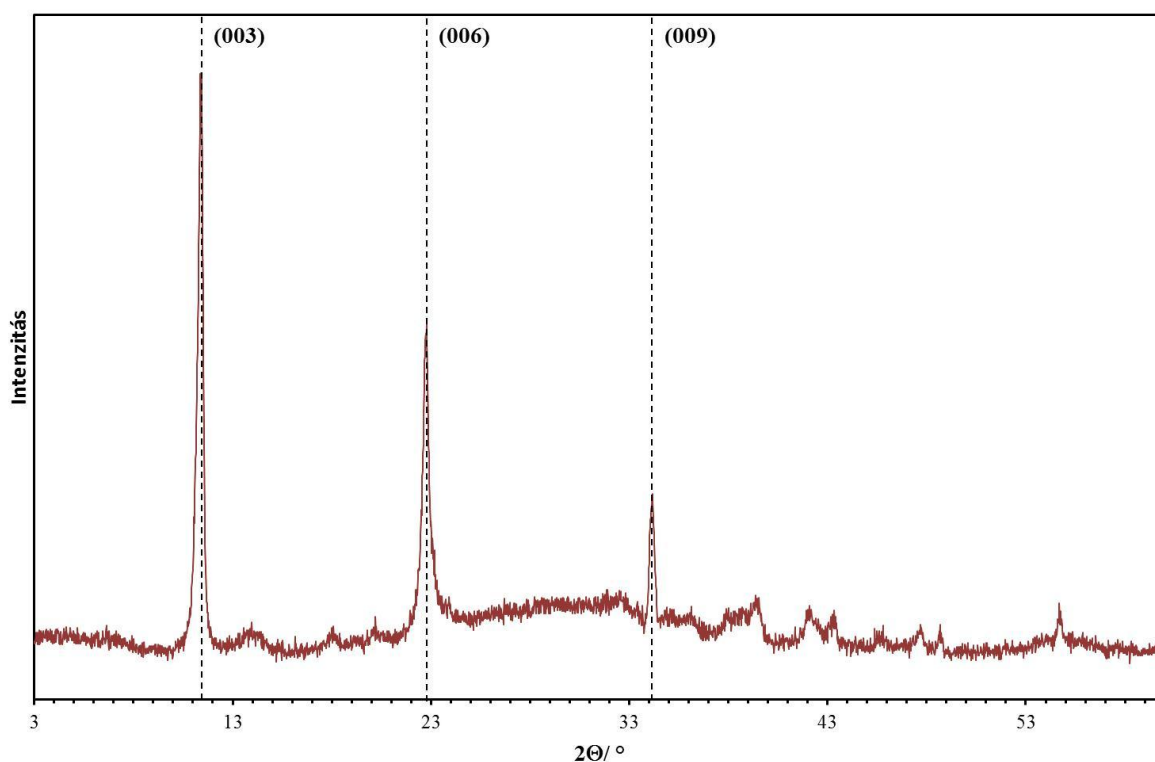
Ha fémeket nagyenergiájú elektronokkal bombázunk, akkor úgynevezett fékezési sugárzás keletkezik a fémbe hatoló elektronok lelassulásának következményeként, amelyre azonban néhány nagy intenzitású, éles csúcs szuperponálódik, amelyek a beeső elektronok és a fématomok belső elektronjainak ütközéséből erednek. Az ütközés következményeként a belső héjak egy-egy elektronja eltávozik, és helyére magasabb energiájú pályáról elektron

kerül, majd a pályák energiakülönbsége röntgenfoton formájában emittálódik. K sugárzásnak nevezik azt a röntgensugárzást, amely esetén K héjra ugrik be az elektron. Hasonlóan különböztünk meg például L és M sugárzást. A különálló vonalak jelölésére K_α , K_β stb. jelölést szokás alkalmazni.

A röntgensugarak az atommagokon (azaz a kristállysíkokon) szóródnak, és a különböző rácssíkokról visszaverődő sugárzások között erősítő interferencia lép fel, ha útkülönbségük a hullámhossz egész számú többszöröse. A diffraktogramokon a sugarak intenzitását ábrázoljuk az úgynevezett 2Θ szög függvényében, ahol Θ a beeső sugárzás és a kristállysíkok által bezárt szög.

Egy LDH röntgen diffraktogramjának legfőbb jellegzetessége a (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése. (4. ábra)

A Bragg-egyenlet ($n\lambda = 2d\sin\Theta$) és a (003) reflexióhoz tartozó 2Θ szög segítségével a réteges kettős hidroxid rétegtávolsága könnyen meghatározható.



4. ábra Egy (kevés mellékterméket tartalmazó) Ca₃Ga-LDH röntgen diffraktogramja a jellegzetes reflexiókkal [28]

A diffraktogramokat egy Philips PW1710 műszerrel vettem fel, $\text{Cu}_{K\alpha}$ sugárzást használva ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), $4^\circ/\text{perc}$ szkennelési sebesség mellett 3° és 60° 2Θ között (a réteges kettős hidroxidok esetén csupán ez az intervallum informatív). A reflexiók helyeit Gauss-típusú függvények számítógépes illesztésével határoztuk meg. Erre a $d(003)$ pontos

meghatározása miatt volt szükség, mivel ebből számítható ki a rétegtávolság. A (003), (006) és (009) reflexiók megjelenése jelzi a vizsgált minta réteges szerkezetét.

3.6.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadisperzív röntgenfluoreszcencia spektrometria (EDX)

A pásztázó elektronmikroszkópia segítségével a minta és a vákuumban rábombázott elektronok kölcsönhatásából megismerhető a minta morfológiája. Ráadásul, mivel az elektronnyalábbal való pásztázás során az anyagból arra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás lép ki, megfelelő detektorral megkapjuk a vizsgált anyag elemösszetételét is.

Az előállított anyagokat egy Hitachi S-4700 SEM berendezéssel vizsgáltuk, 10 kV gyorsító feszültség használatával, az elemösszetételt és az elemtérképet pedig a mikroszkóphoz csatolt Röntec QX2 energiadisperzív mikroanalitikai rendszerrel kaptuk meg. Mivel a módszer elektromosan vezető mintát igényel (máskülönben töltés halmozódik fel rajta, ami erősen torzítja a képet), ezért vezető réteg gyanánt az elkészített preparátumokat a mérés kivitelezése előtt vékony fémréteggel (általában arannyal) vontuk be egy Quorum Technologies SC7620 eszköz segítségével.

A hibrid szerkezetek széntartalma miatt a mintát nem széntartalmú ragasztóval rögzítettük a mintatartóra, mint általános esetben, hanem azt előbb etanolos vagy acetonos híg (kb. 1 m/m%-os) szuszpenzióba vittük, amiből pár cseppet helyzetünk a SEM-mintatartóra erősített szilíciumlapra. 15 perces 60 °C-os hőkezelés végén a szerves oldószer elpárolgott, a minta pedig készen állt a mérésre.

Érdekes és szerencsés eset, hogy az LDH lapos, lemezszerű kristályai visszatükrözik az atomi strukturáltságot. Jó felbontású transzmissziós elektronmikroszkópos képeken pedig az egyes rétegek is megfigyelhetők.

3.6.3 Fourier transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia

Az interkaláció sikeressége és az UV-bevilágítás hatása a minta és infravörös hullámhossz-tartományú fény kölcsönhatásával is vizsgálható. A mérések kivitelezéséhez 1 mg réteges kettős hidroxidot kálium-bromiddal kb. 200 mg-ra egészítettünk ki. A spektrumokat egy Bruker 66V spektrométerrel vettük fel, amely egy Bruker Hyperion 3000 IR mikroszkóphoz van csatolva. A spektrumok 256 szkenből álltak össze. Alapvonal-korrektúra után hígító anyag KBr és a hordozó $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ spektrumát is kivontuk a kapott interkalált szerkezet spektrumából, hogy közvetlenül a vendég ionokról kapjunk információkat. Utóbbi műveleteket az OPUS programcsomaggal hajtottuk végre.

3.6.4 Számítógépes molekulamodellzés

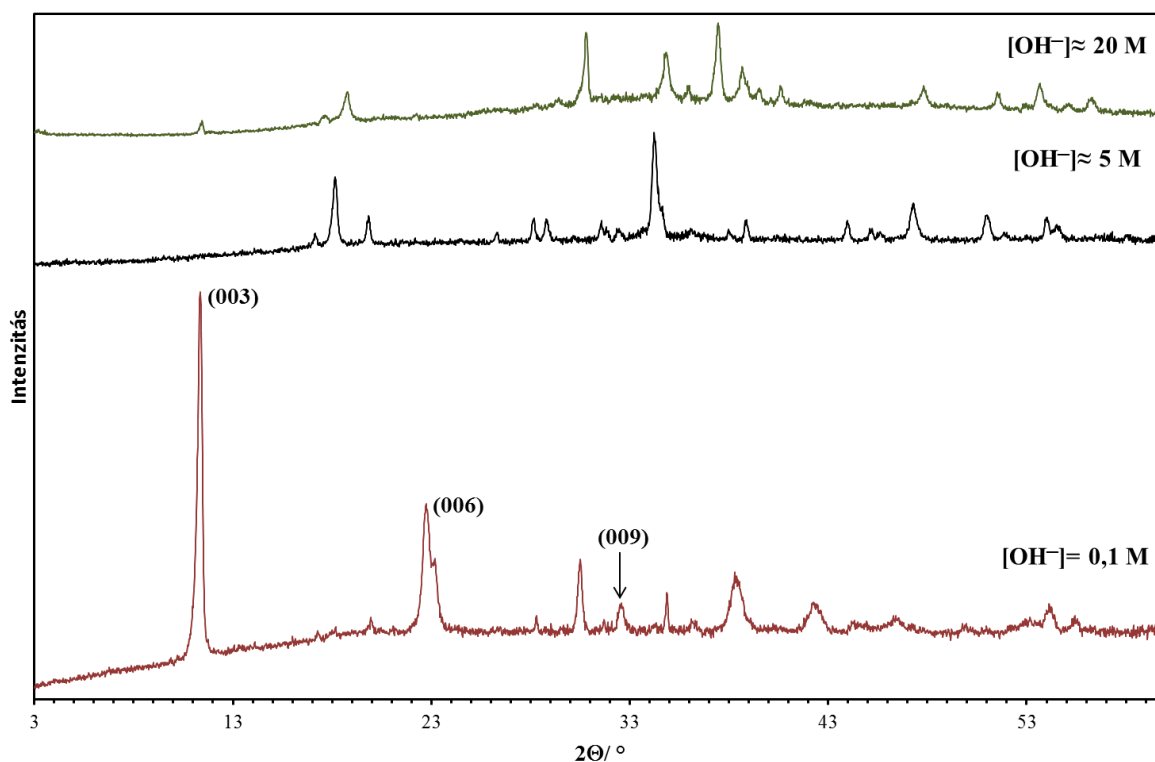
Az interkalált karboxilátion geometriai adatait teljes geometriai optimalizálással határoztuk meg, amelyet a HyperChem 8.0 programcsomagban megtalálható PM3 szemiempirikus módszerrel végeztünk el. Az optimalizálást akkor tekintettük késznek, amikor a gradiens norma 0,1 alá csökkent.

4. Eredmények és következtetések

4.1 Az alapként szolgáló $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ jellemzése

Kétértékű fémionként Ca^{2+} -iont, háromértékű fémionként pedig Fe^{3+} -iont tartalmazó réteges kettős hidroxidok már korábban is ismertek voltak.

Előzetes kísérletek és mérések során kiderült, hogy $3:1 = [\text{Ca}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ esetén képződik olyan réteges kettős hidroxid, amelyik stabilis és mellékterméktartalma viszonylag csekély. A szintézis maximális optimalása érdekében az LDH leválasztása különböző végső lúgkoncentrációk mellett is megtörtént. Az így kapott termékek röntgen diffraktogramját mutatja be az 5. ábra [29]. A minták rendre 20 M (80 ml), 5 M (80 ml) illetve 3 M NaOH-oldatok segítségével készültek 20 ml savas oldatból kiindulva. A bázislapok indexelése csak az legalsó diffraktogramra érvényes.

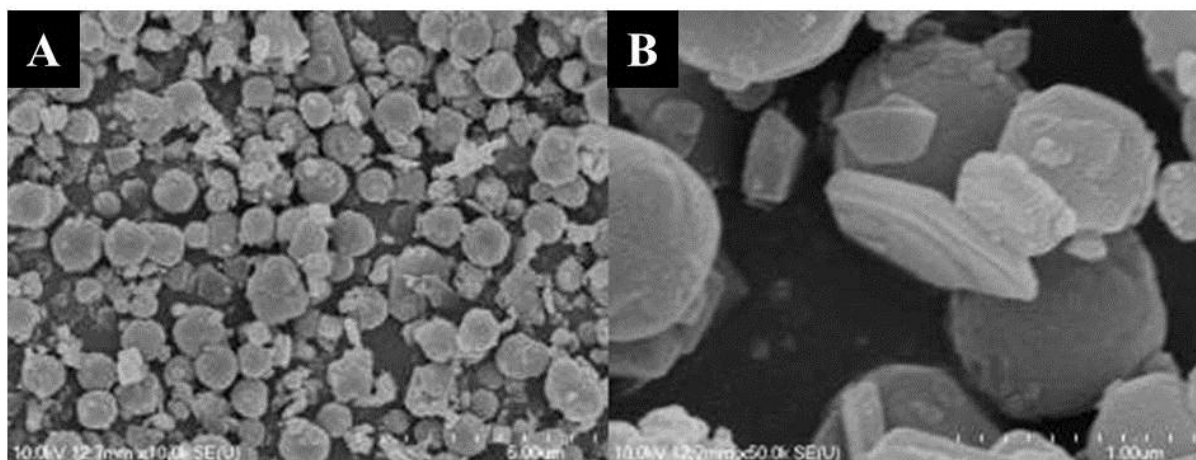


5. ábra Különböző végső pH-jú oldatokból leválasztott Ca_3Fe -termékek röntgen diffraktogramja

Megfigyelhető, hogy LDH, mint főtermék (jelentős) képződése csak a legalacsonyabb végső OH^- -ion koncentráció esetén tapasztalható. Erről a (003) reflexió nagy intenzitása árulkodik. Éppen emiatt, a későbbiekben a hordozóként alkalmazni kívánt réteges kettős hidroxidot kizárólag ezzel a módszerrel állítottuk elő.

Az ilyen módszerrel előállított réteges kettős hidroxidok rétegtávolsága $7,78 \text{ \AA}$ -nek adódik a Bragg-egyenletből számítva.

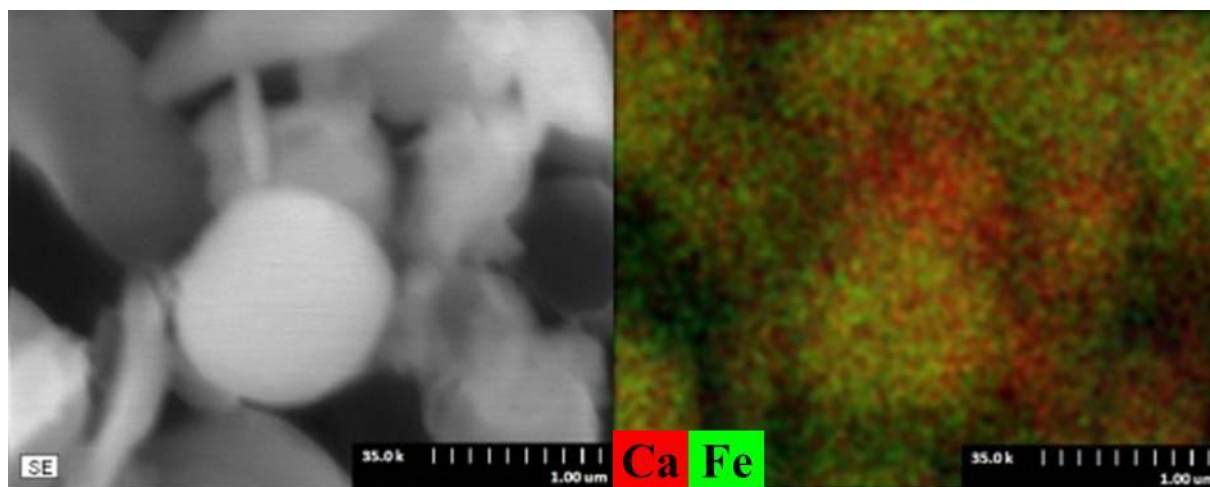
Az általunk szintetizált LDH-ról pásztázó elektronmikroszkóppal is készítettünk felvételeket (6. ábra).



6. ábra Ca_3Fe -LDH-ról készült SEM felvételek 10000-szeres (A) és 50000-szeres (B) nagyítás mellett

A B) felvételen látható a réteges kettős hidroxidokra jellemző kristálmorfológia.

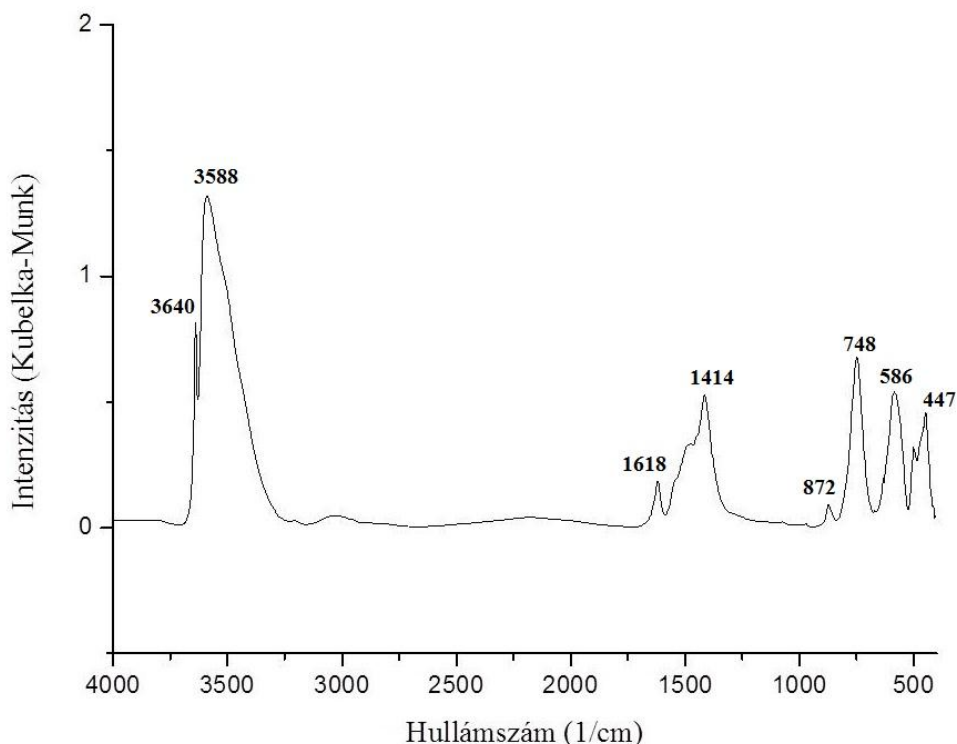
Ugyanezen mintáról felvett elemtérképeink a kalcium és vas egyenletes eloszlását mutatják, azaz nincsenek jelen külön fázisban kalcium(II)hidroxid és vas(III)hidroxid aggregátumok (7. ábra).



7. ábra Elemtérkép a Ca_3Fe -LDH-ról, 35000-szeres nagyítás mellett

A tiszta Ca_3Fe -LDH-ról felvett FTIR spektrum (8. ábra) izolált és hidrogénhíd-kötéses rendszerben található OH-csoportok jelenlétét is mutatja a mintában (3640 cm^{-1} illetve 3000 cm^{-1} hullámszám körül megjelenő sávok).

A minta spektrumában 1618 cm^{-1} hullámszámnál található sáv a rétegek között fizisorbeáltan kötött vízmolekulák deformációs rezgéséhez rendelhető. A 872 cm^{-1} -nél látható sávok pedig nagy valószínűséggel a lamellák --O--fémion--O-- kötések rezgéseinek tulajdoníthatók.



8. ábra A $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ FTIR spektruma

Infravörös spektroszkópiás módszerrel kimutatható az interkalált karbonátionok jelenléte is. Bár kiindulásképp fém-kloridokkal és nátrium-hidroxiddal dolgoztunk, az erősen bázikus közeg miatt felmerülhet az atmoszférikus szén-dioxid oldódásának problémája, ami a későbbi ioncserét ellehetetleníti.

A CO_3^{2-} -ionok jellemző rezgései 1360 cm^{-1} körül jelentkeznek. Azonban, a preparátumban ilyen hullámszámnál sávokat nem látunk, ami azt jelenti, hogy a CO_2 beoldódása elhanyagolható. A rétegek között tehát OH^- -ionok és Cl^- -ionok vannak, lehetővé téve a további kísérleteket.

A hordozó LDH rétegei között az együttes lecsapásos szintézis során felhasznált oldatokban fellelhető anionok, azaz OH^- - és Cl^- -ionok találhatók. A nagy lúgkoncentráció miatt az OH^- -ionok mennyisége minden bizonnyal nagyobb, de a pontos arány meghatározására nem volt szükség. Az ilyen LDH leírható a $\text{Ca}_3\text{Fe-Cl}$ LDH leegyszerűsített képlettel.

4.2 Az akrilát-LDH kompozitok jellemzése

Az interkalációs kísérlet elvégzése után a mintákat több módszerrel is vizsgáltuk, hogy meggyőződjünk az ioncsere sikerességéről.

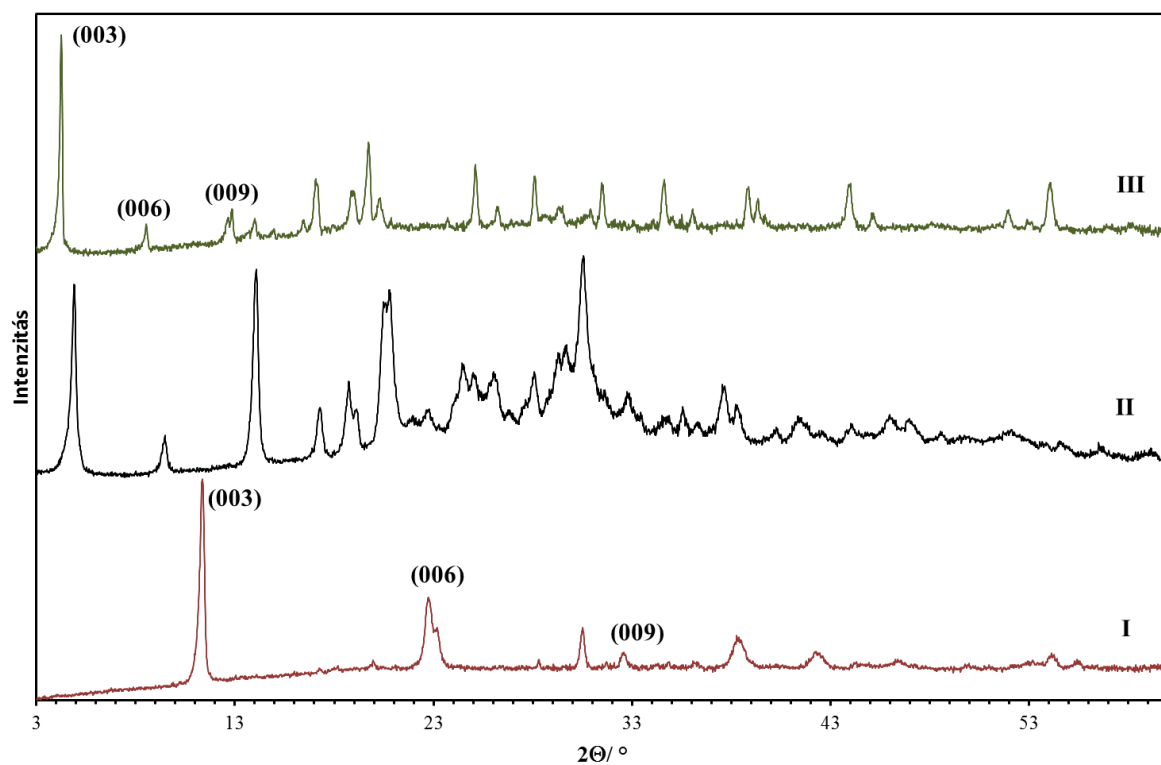
4.2.1 A szerves-szervetlen kompozitok röntgen diffraktometriás vizsgálata

Az általunk használt nagyméretű szerves anionok interkalációjának sikeressége sokszor könnyedén megmondható a röntgen diffraktogramok alapján, ugyanis a hordozó LDH rétegeiben található kicsi hidroxid- és kloridionokhoz képest nagyméretű anionok rendszerint nagy bázislaptávolság-növekedést okoznak. (Ekkor a jellemző első, (003) jelzésű reflexió a kisebb 2Θ szögek felé tolódik el.) A diffraktogramokon általában együttesen ábrázolják a gazda LDH, a vendég karbonsav nátriumsójának, illetve az ioncsere után kapott szerkezet diffraktogramját. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban ezeket rendre **I**, **II** és **III** jelölésekkel fogom feltüntetni az ábrákon, melyeken az eltolódott reflexiókat is jelölöm (9–14. ábra).

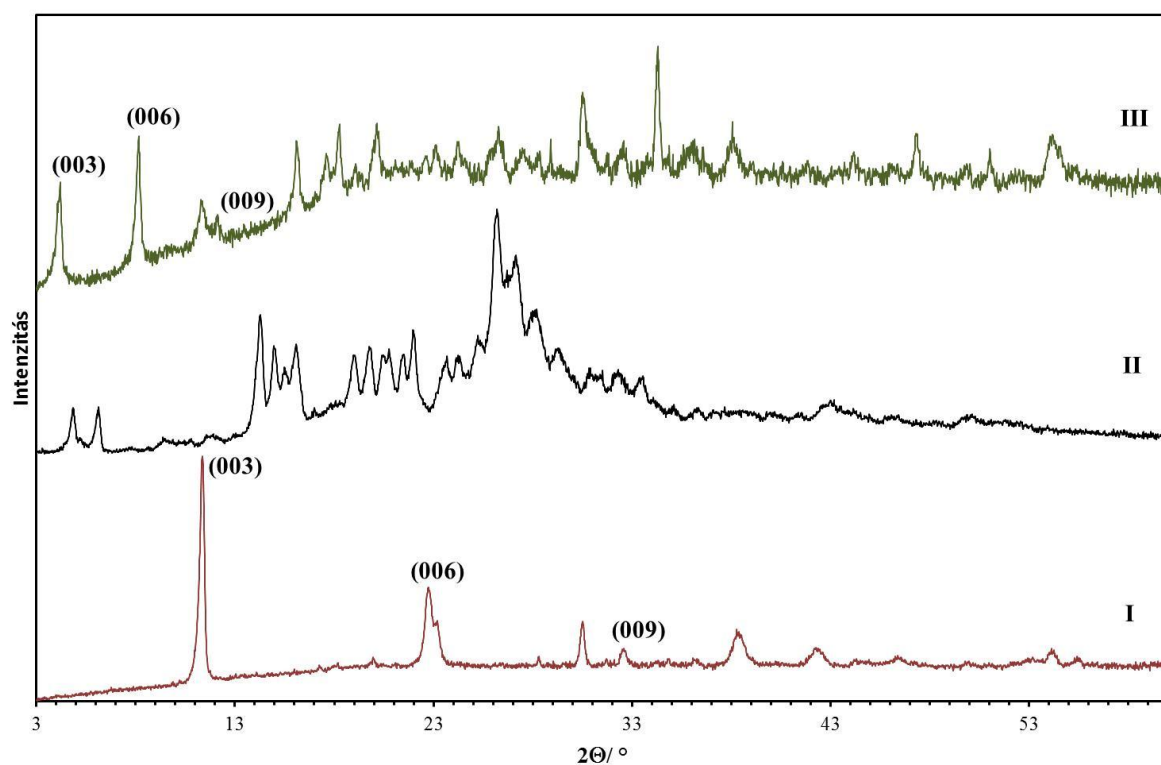
Az *E*-3-fenil-propenoácionok (9. ábra), az *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoácionok (10. ábra), az *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoácionok (11. ábra) és az *E*-3(2'-tienil)-propenoácionok (12. ábra) interkalációját követő jelentős rétegtávolság-növekedés a karboxilácionok sikeres rétegekőzi térbe való juttatását sugallja.

A remélt hatás azonban elmarad mind az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoácionok (13. ábra), mind pedig az *E*-2,3-dimetil-propenoácionok (14. ábra) esetében. Utóbbi jelenség magyarázataként két hipotézis állítható fel. Kedvezőtlen esetben előfordulhat az, hogy a szerves anionok nem épültek be a rétegek közé, azonban az is megtörténhet, hogy az anionok orientációja olyan, hogy a rétegtávolság emiatt nem változik. További vizsgálataink segítségével a változatlan rétegtávolságot is értelmezni tudtam.

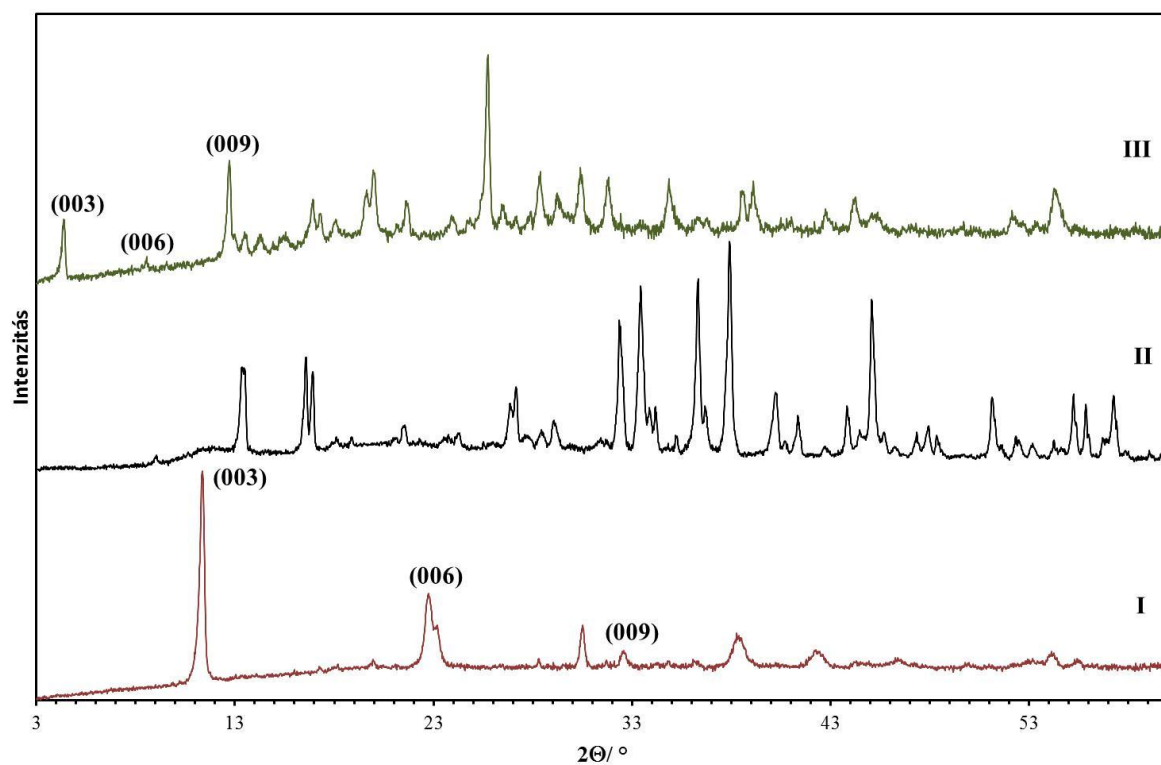
Munkánk során csak a számunkra fontos három reflexió azonosítását végeztük el, viszonylag nagy intenzitással jelennek meg ugyanis az interkalált kompozitok diffraktogramjain más indexelésű kristálylapokhoz rendelhető reflexiók.



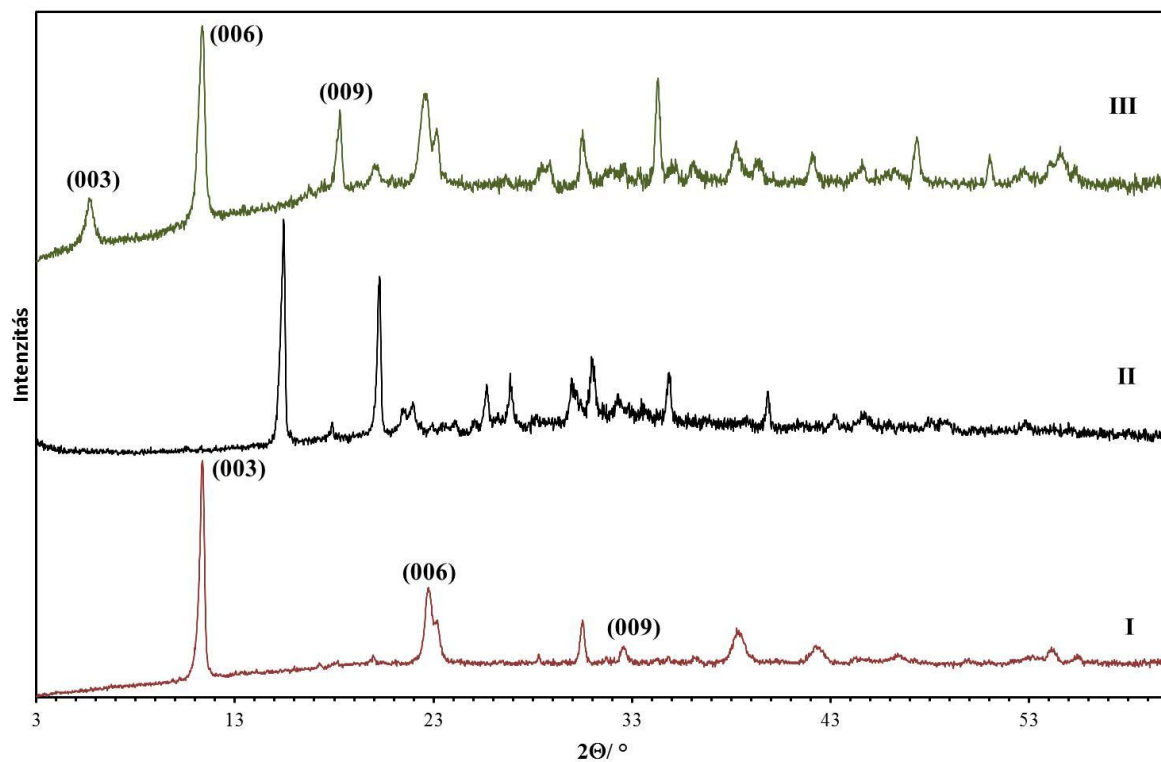
9. ábra A Ca₃Fe-LDH (I), a Na-*E*-3-fenil-propenoát (II) és az *E*-3-fenil-propenoát-LDH hibrid (III) röntgen diffraktogramja



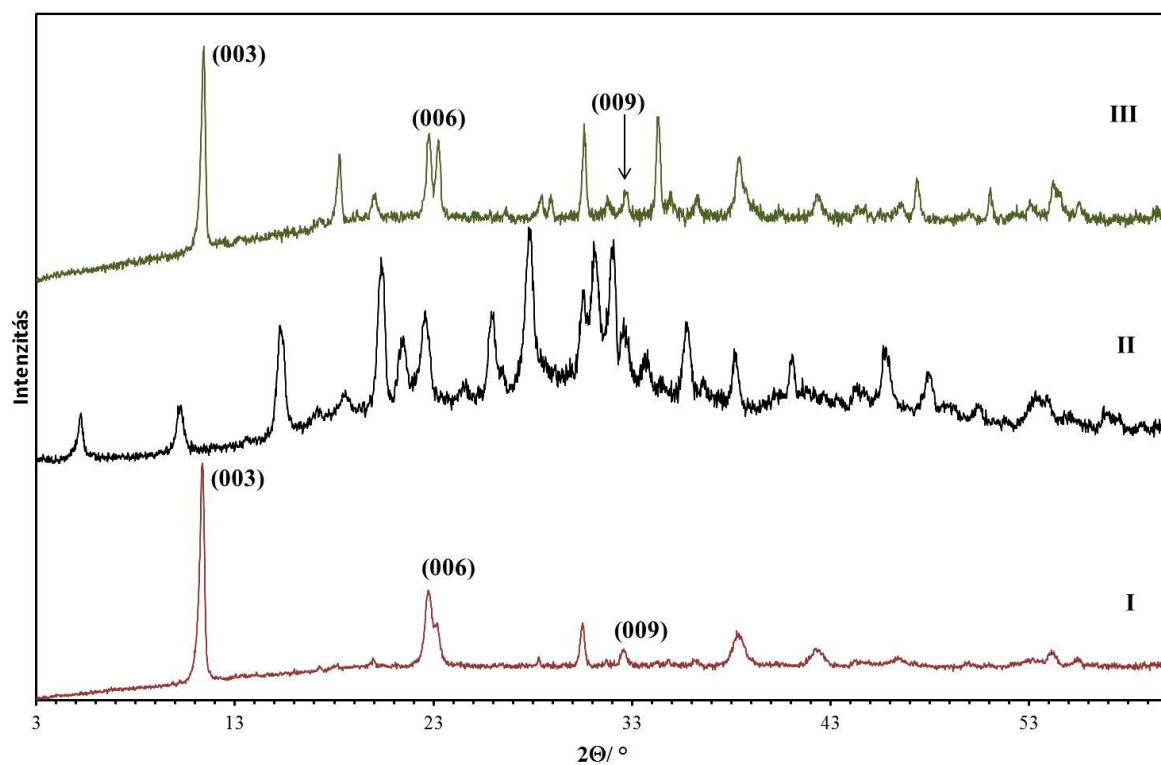
10. ábra A Ca₃Fe-LDH (I), a Na-*E*-3(4'-nitrofenil)-propenoát (II) és az *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoát-LDH hibrid (III) röntgen diffraktogramja



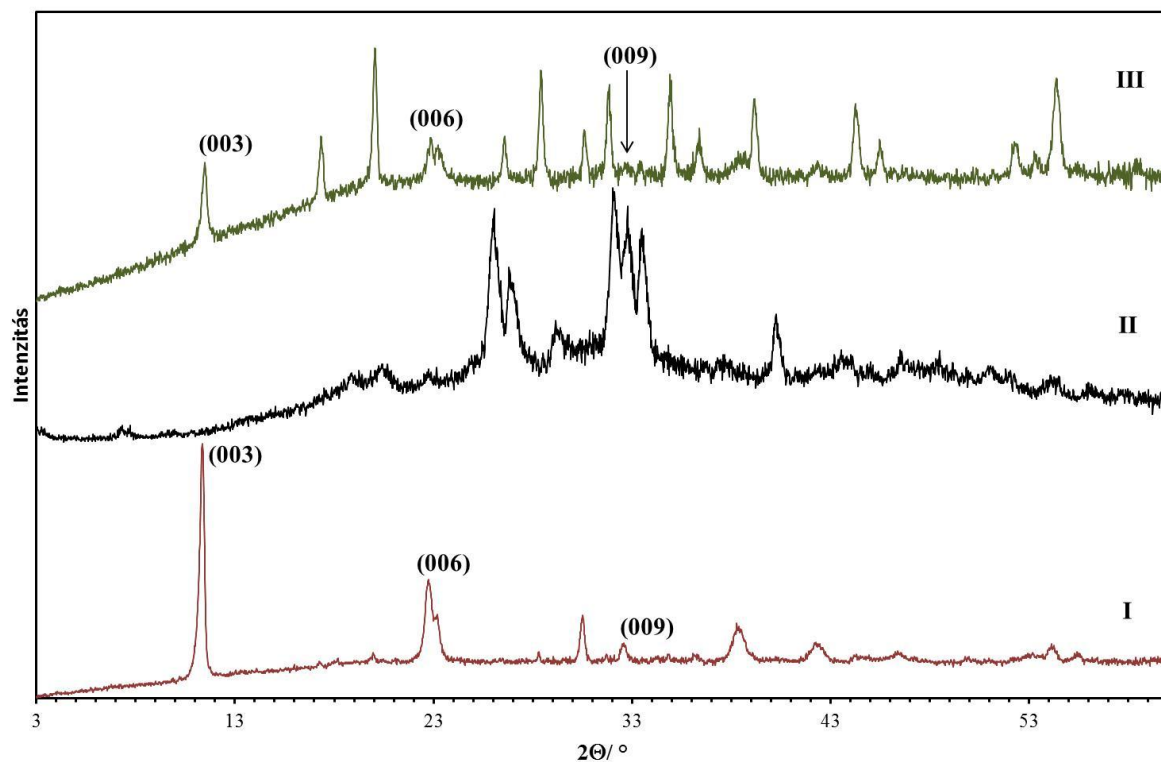
11. ábra A Ca_3Fe -LDH (I), a Na-*E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoát (II) és az *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoát-LDH hibrid (III) röntgen diffraktogramja



12. ábra A Ca_3Fe -LDH (I), a Na-*E*-3(2'-tienil)-propenoát (II) és az *E*-3(2'-tienil)-propenoát-LDH hibrid (III) röntgen diffraktogramja



13. ábra A Ca_3Fe -LDH (I), a Na-*E*-3(4'-imidazolil)-propenoát (II) és az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoát-LDH hibrid (III) röntgen diffraktogramja



14. ábra A Ca_3Fe -LDH (I), a Na-*E*-2,3-dimetil-propenoát (II) és az *E*-2,3-dimetil-propenoát-LDH hibrid (III) röntgen diffraktogramja

Az egyes szubsztituált propénsavakból kiinduló ioncsere-kísérletek során kapott preparátumok rétegtávolságát a 2. táblázat összegzi. A hordozó $\text{Ca}_3\text{Fe}-\text{Cl}$ LDH rétegtávolsága 7,78 Å.

Szubsztituált akrilsav neve	Elért rétegtávolság (Å)
<i>E</i> -3-fenil-propénsav	20,7
<i>E</i> -3(4'-nitrofenil)-propénsav	24,8
<i>E</i> -3(2',5'-difluorfenil)-propénsav	20,2
<i>E</i> -3(2'-tienil)-propénsav	15,7
<i>E</i> -3(4'-imidazolil)-propénsav	7,76
<i>E</i> -2,3-dimetil-propénsav	7,73

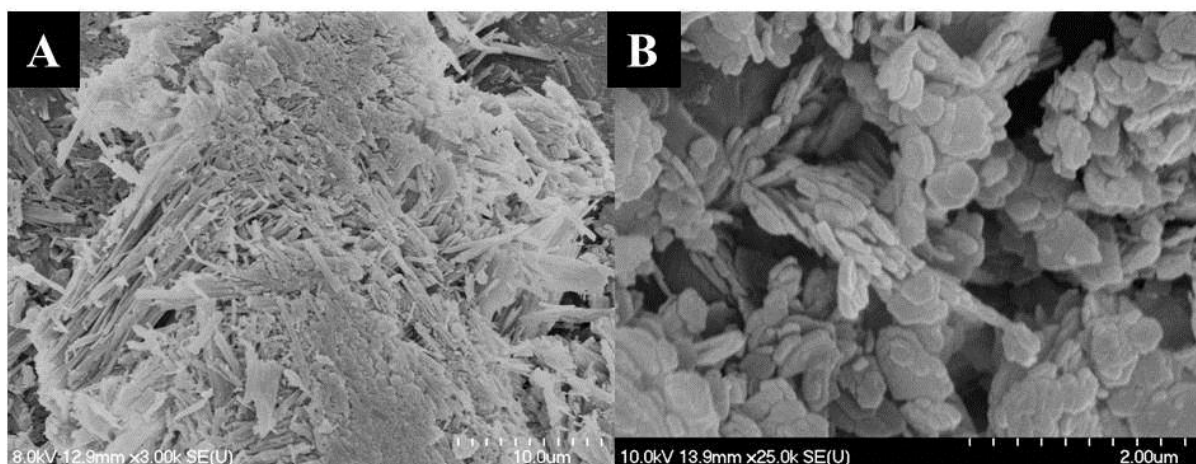
2. táblázat Különböző akrilsavszármazékokkal nyert LDH-rétegtávolságok

4.2.2 A szerves-szervetlen kompozitok pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálata

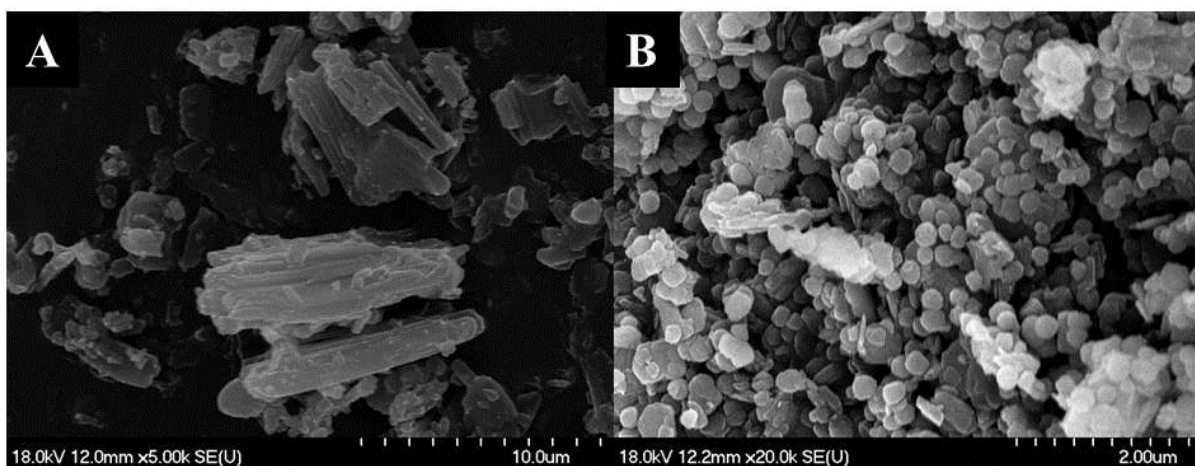
Az interkalációs kísérletek során nyert réteges kettős hidroxidok mellett a tiszta nátrium-karboxilát sókról (ezeket nátronlúg és a kérdéses sav reakciójával nyertük) is készítettünk SEM felvételeket. Az LDH-k esetén megfigyelhető lamellás szerkezetű krisztallitok visszaadják az anyagban uralkodó atomi strukturáltságot.

Feltűnő és fontos sajátosság, hogy a hidroxidokról készült felvételeken nem köszön vissza a sók esetén megismert kristálymorfológia. Következtetésképp, a szintézisek végén a szilárd anyagon megtapadt anyalúgot sikeresen lemostuk, azaz a sórészecskék nem tapadtak meg a felszínen, ami fontos az EDX felvételek értékelésekor. Továbbra sem dönthető el egyértelműen azonban az, hogy az *E*-imidazol-4-akrilsavból és az *E*-2,3-dimetil-propénsavból kiinduló szintézisek sikeresek voltak-e.

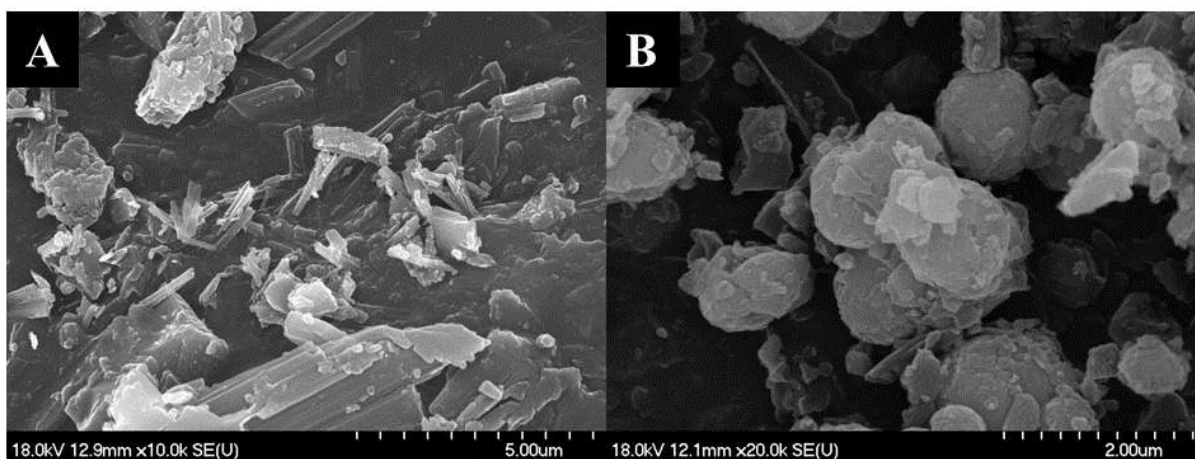
Az egyes szerkezetekről készült felvételeket a 15-20. ábráig mutatom be.



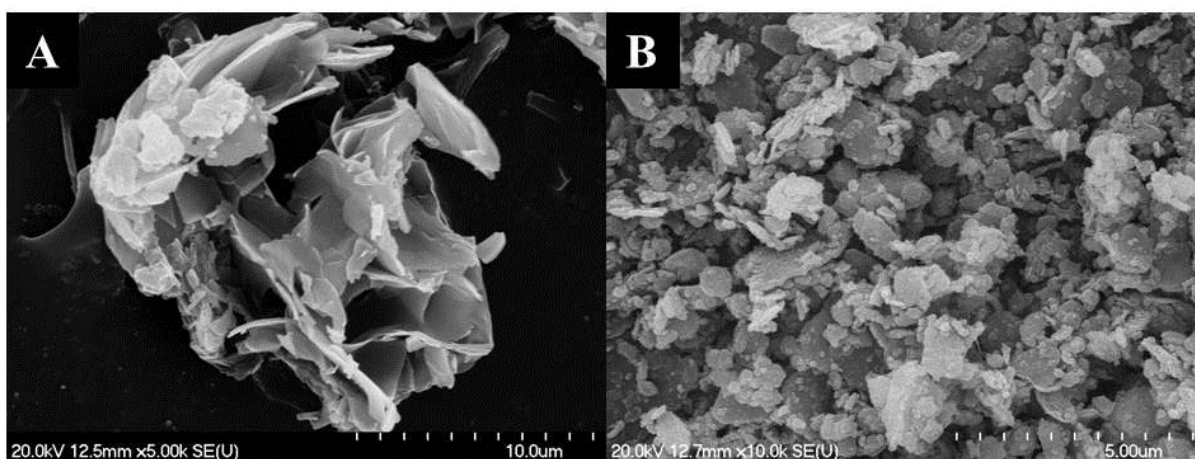
15. ábra A Na-*E*-3-fenil-propenoátról (A) és az *E*-3-fenil-propenoát-LDH kompozitról (B) készült SEM felvételek



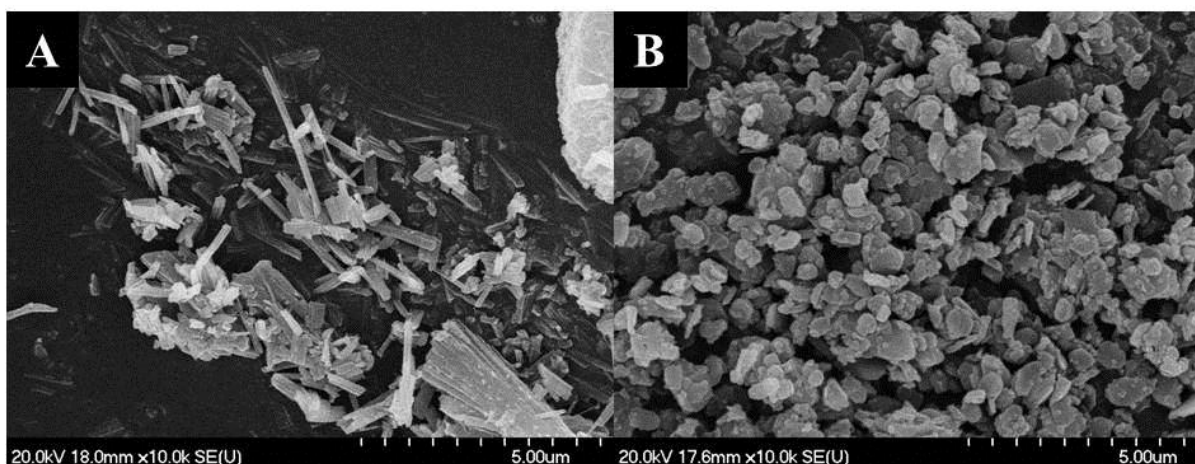
16. ábra A Na-E-3(4'-nitrofenil)-propenoátról (A) és az E-3(4'-nitrofenil)-propenoát-LDH kompozitról (B) készült SEM felvételek



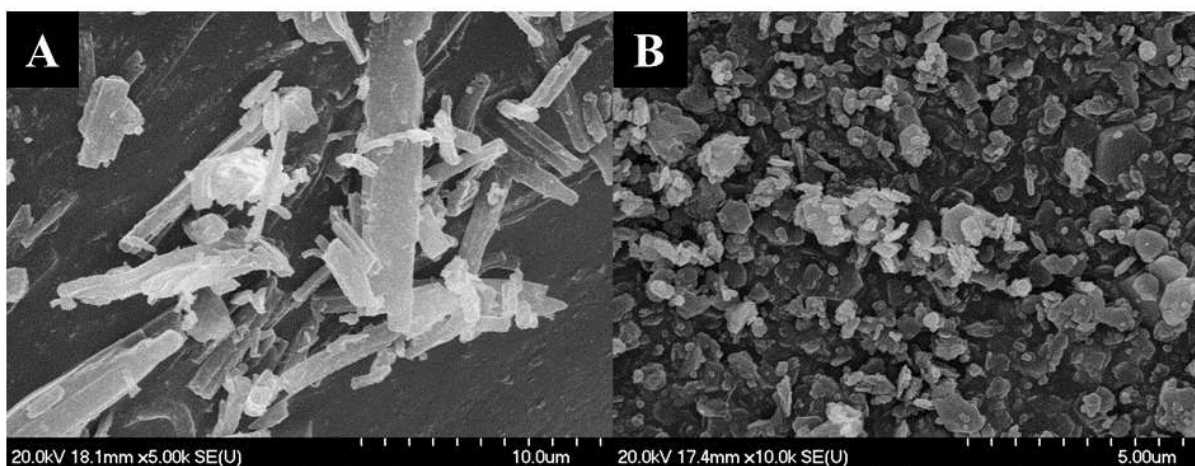
17. ábra A Na-E-3(2',5'-difluorfenil)-propenoátról (A) és az E-3(2',5'-difluorfenil)-propenoát-LDH kompozitról (B) készült SEM felvételek



18. ábra A Na-E-3(2'-tienil)-propenoátról (A) és az E-3(2'-tienil)-propenoát-LDH kompozitról (B) készült SEM felvételek



19. ábra A Na-*E*-3(4'-imidazolil)-propenoátról (A) és az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoát-LDH kompozitról (B) készült SEM felvételek



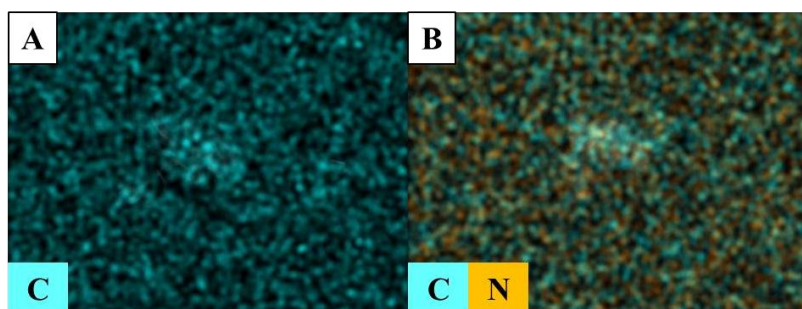
20. ábra A Na-*E*-2,3-dimetil-propenoátról (A) és az *E*-2,3-dimetil-propenoát-LDH kompozitról (B) készült SEM felvételek

4.2.3 A szerves-szervetlen kompozitok energiadiszipperzív röntgenfluoreszcenciás vizsgálata

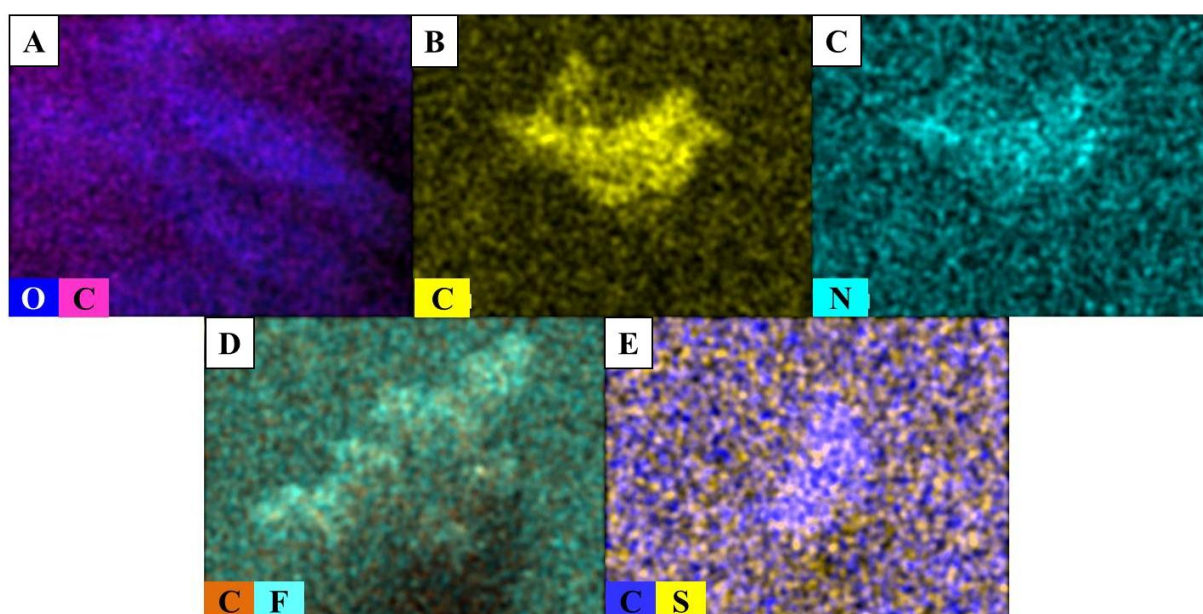
A SEM készülékhez csatolt EDX berendezés segítségével a mintában jelenlévő atomok (pl. szén, nitrogén) eloszlásának vizsgálatával további, akár meggyőző bizonyítékok is nyerhetők az ioncsere sikerességéről.

Mivel a szén-dioxid kizárása a szintézisek alatt gondosan ügyeltünk (tehát a rétegek közötti karbonátionok jelenléte kizárható), továbbá szenet, nitrogént, ként vagy fluort tartalmazó szervetlen anyagokkal nem dolgoztunk, ezért a mintában jelenlévő felsorolt elemek a szerves ionok interkalált jelenlétét bizonyítja, minthogy a SEM felvételeken felületen megtapadt nátrium-karboxilát kristályokat nem láthatunk. A technika segítségével sikeresen tudjuk tehát bizonyítani, hogy az *E*-2,3-dimetil-propénsav és az *E*-3(4-imidazolil)-propénsav savmaradékkionjai a rétegek közötti térbe kerültek, ám elrendeződésük olyan, ami a rétegtávolságot nem befolyásolja.

Az egyes akrilát–LDH kompozitokról készült elemtérképeket mutatja be a 21. ábra és a 22. ábra.



21. ábra Az *E*-2,3-dimetil-propenoácionok (A) és az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoácionok (B) rétegekőzi jelenlétét bizonyító elemtérképek, 25000-szeres nagyítás mellett



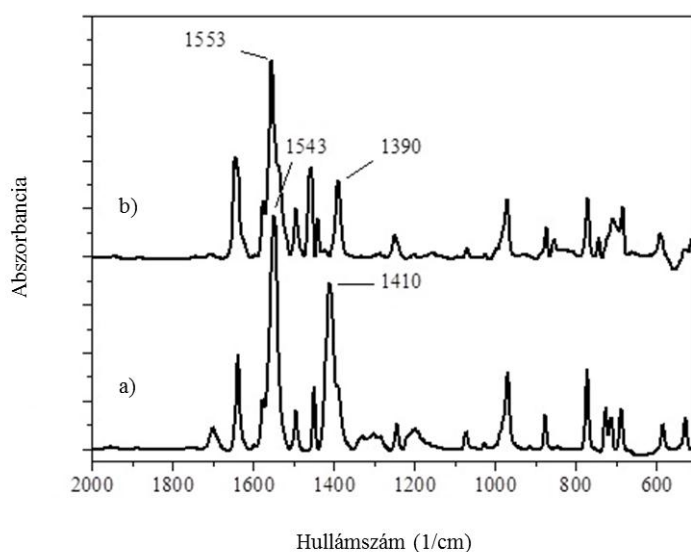
22. ábra Az *E*-3-fenil-propenoácionok (A), az *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoácionok (B és C), az *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoácionok (D) és az *E*-3(2'-tienil)-propenoácionok (E) rétegekőzi jelenlétét megerősítő elemtérképek, 25000-szeres nagyítás mellett

4.2.4 A szerves-szervetlen kompozitok infravörös spektroszkópiás vizsgálata

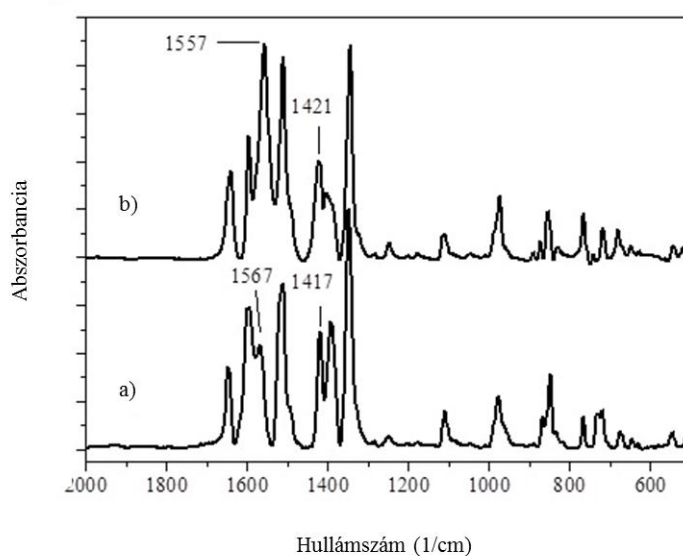
Összehasonlítás céljával felvettük a Ca_3Fe -LDH (4.1. fejezet), a Na-akrilát és az akrilát– Ca_3Fe -LDH minták IR spektrumát. Célunk annak a kiderítése volt, hogy az interkaláció során a kívánt anion ugyanolyan kémiai minőségben épült-e be a rétegek közé, mint az volt a sóban. Jól megfigyelhető, hogy mindegyik származék esetén a rétegek közé juttatott karboxilácionok spektruma eltér a tiszta nátriumsóétól. A kényelmes összehasonlíthatóság érdekében a hibridek spektrumában minden esetben kivontuk a hordozó LDH spektrumát.

Az említett különbségek azonban nem jelentősek, tehát az akrilácionok kémiai változás (pl. bomlás) nélkül épültek a rétegek közé. Sok sáv egybeesik, azonban az LDH pozitív

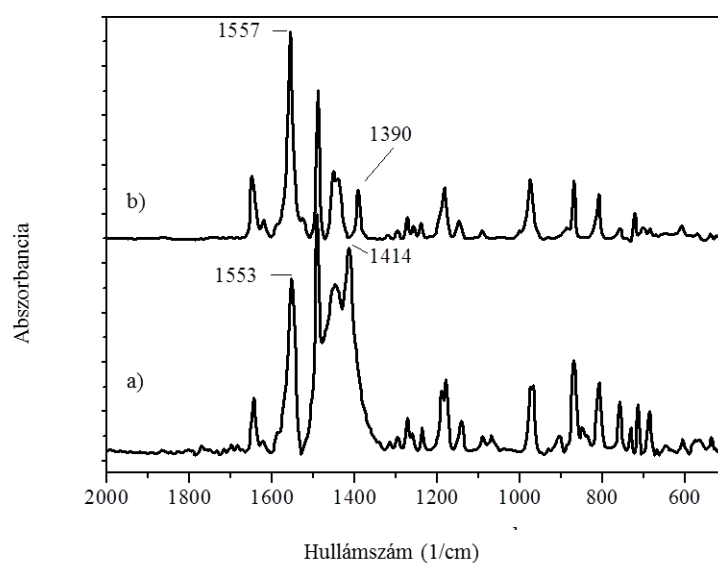
töltésű rétegeivel kölcsönható karboxilátfunkciók vegyértékrezgései kivétel nélkül más energiáknál figyelhetők meg. A karboxilátion aszimmetrikus vegyértékrezgése (ν_{asym}) $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$, a szimmetrikus vegyértékrezgése (ν_{sym}) $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ értéknél jelentkeznek, de különbség figyelhető meg az interkalátlan és a rétegek közötti anionok karboxilátcsoporthoz rendelhető sávok pozíciójában, ami a negatív töltésű funkciócsoporthoz való kölcsönhatására utal [30]. A további sávok helyének változásának hiánya azt jelzi, hogy a szerves anionok és a rétegek között további kölcsönhatások nincsenek. Az egyes spektrumok a 23–28. ábrákon találhatók.



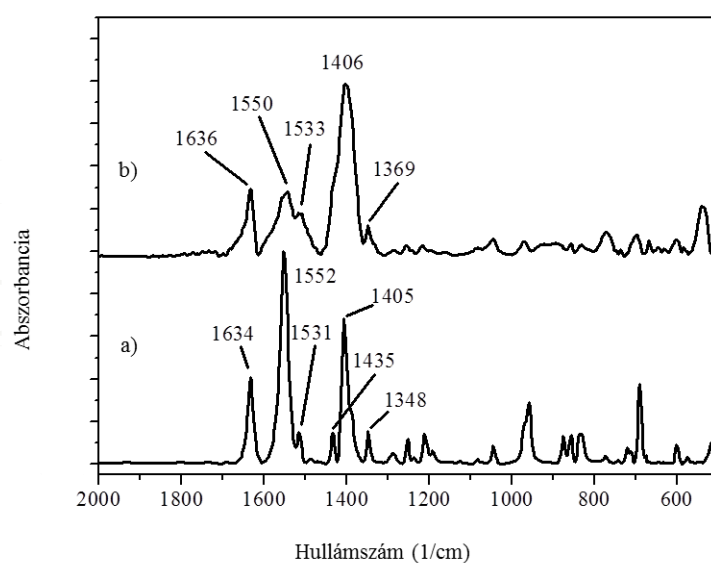
23. ábra A Na-*E*-3-fenil-propenoát (a) és a Ca₃Fe-LDH-ba interkalált *E*-3-fenil-propenoátionok (b) FTIR spektruma



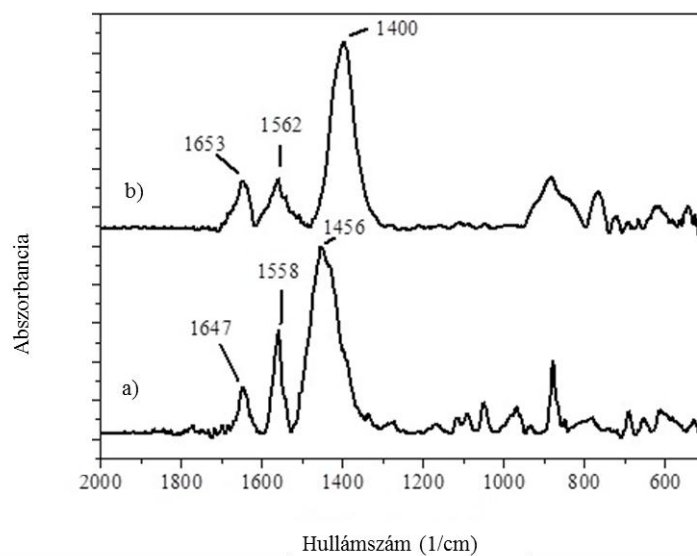
24. ábra A Na-*E*-3(4'-nitrofenil)-propenoát (a) és a Ca₃Fe-LDH-ba interkalált *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoátionok (b) FTIR spektruma



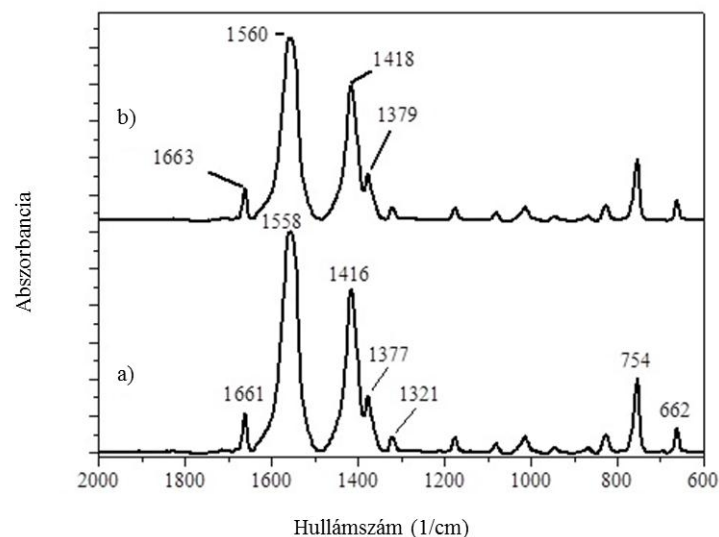
25. ábra A Na-*E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoát (a) és a Ca₃Fe-LDH-ba interkalált *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoátionok (b) FTIR spektruma



26. ábra A Na-*E*-3(2'-tienil)-propenoát (a) és a Ca₃Fe-LDH-ba interkalált *E*-3(2'-tienil)-propenoátionok (b) FTIR spektruma



27. ábra A Na-*E*-3(4'-imidazolil)-propenoát (a) és a Ca₃Fe-LDH-ba interkalált *E*-3(4'-imidazolil)-propenoátionok (b) FTIR spektruma



28. ábra A Na-*E*-2,3-dimetil-propenoát (a) és a Ca₃Fe-LDH-ba interkalált *E*-2,3-dimetil-propenoátionok (b) FTIR spektruma

4.2.5 A szerves-szervetlen kompozitok jellemzése számítógépes molekulamodellezéssel

Az interkalált réteges kettős hidroxidok számítógépes modellezése, a rétegek közötti anionok pontos elhelyezkedésének szimulációja túlmutat a csoport rendelkezésére álló számítógépes lehetőségeken. Így, bár a rétegek modellezésére nincs lehetőség, de a beágyazott akrilátionok köré rajzolható paralelepipedon paraméterei a PM3 szemiempirikus módszerrel megadhatók, és a méretek összevethetők a mérésekből adódó rétegtávolság-adatokkal.

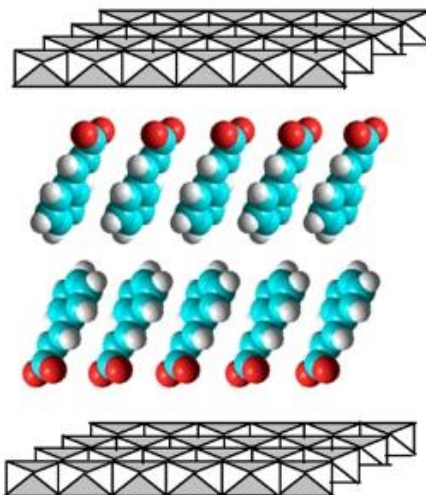
A rétegtávolság a röntgendiffraktogramokon megjelenő (003) reflexió alapján számítható. A rétegek vastagsága 5,9 Å [31], így a rétegek közötti távolság megadható. A 3. táblázatban megtalálhatók a megfelelő értékek a szerves anionok köré írható paralelepipedonok közelítő oldalhosszúságaival együtt. Ezen adatok birtokában az anionok elrendeződése jó közelítéssel megadható.

Interkalált szubsztituált akrilátion neve	Rétegtávolság (Å)	Rétegek közötti távolság (Å)	Az anion paraméterei (Å×Å×Å)
<i>E</i> -3-fenil-propenoátion	20,7	14,8	4,7×0,2×8,5
<i>E</i> -3(4'-nitrofenil)-propenoátion	24,8	18,9	4,6×0,4×9,6
<i>E</i> -3(2',5'-difluorfenil)-propenoátion	20,2	14,3	4,7×2,0×8,6
<i>E</i> -3(2'-tienil)-propenoátion	15,7	9,80	3,9×2,9×7,4
<i>E</i> -3(4'-imidazolil)-propenoátion	7,76	1,86	3,5×1,5×7,7
<i>E</i> -2,3-dimetil-propenoátion	7,73	1,83	4,6×1,8×4,9

3. táblázat Az egyes akrilát-LDH hibridek rétegtávolsága, rétegek közötti terének mérete a beültetett anion függvényében, feltüntetve azok paramétereit

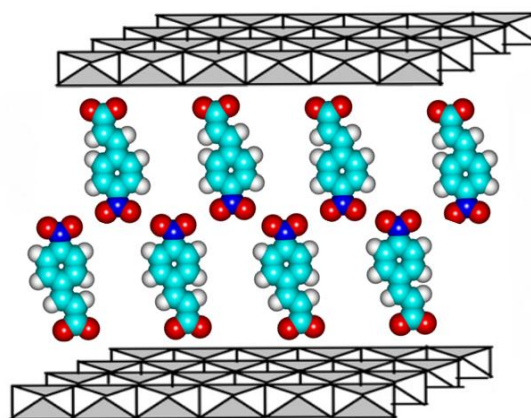
A szerves anionok rétegek közötti elrendezése változatos lehet, és függ a rajtuk található funkciós csoportoktól illetve a méretüktől. Az interkalált anionok alkothatnak mono- és multimolekulás (nagymeretű karboxilátionok esetén általában bimolekulás) réteget. A negatívan töltött molekularészek mindig az LDH rétegei felé orientálódnak. Ha a szerves ionok több réteget alkotva töltik ki a rendelkezésre álló helyet, akkor a közöttük esetlegesen fellépő C–H... π és π ... π kölcsönhatások összetartó erőt képezhetnek [32].

Az *E*-3-fenil-propenoát–Ca₃Fe-LDH rétegek közötti távolsága 14,8 Å. Az ion méretének figyelembe vételével egy olyan elrendeződés javasolható, amelyben a cinnamátionok kétsoros elrendezésben, a rétegekhez képest döntve vannak (29. ábra). Bizonyos, hogy rétegekhez koordinált vízmolekulákat is találunk [33, 34]. Bár a H₂O-molekulák mennyisége ismeretlen, a teljes szerkezeten jelenlétük sokat nem változtat, de bizonyosan hatással lehetnek a karboxilátionok dőlésszögére.



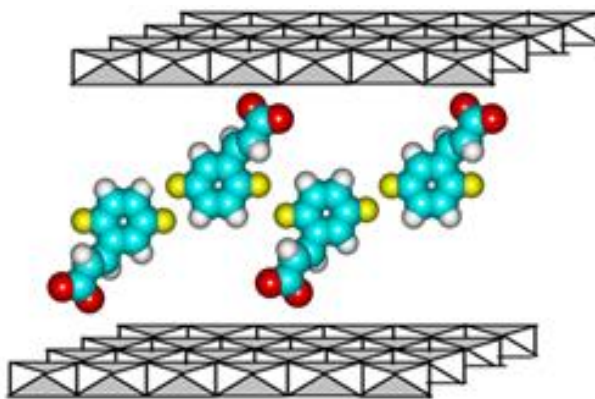
29. ábra Az *E*-3-fenil-propenoátiókok valószínűsített rétegeközi orientációja

Hasonló az *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoátiókok valószínűsített koordinációja, amely a 30. ábrán figyelhető meg.

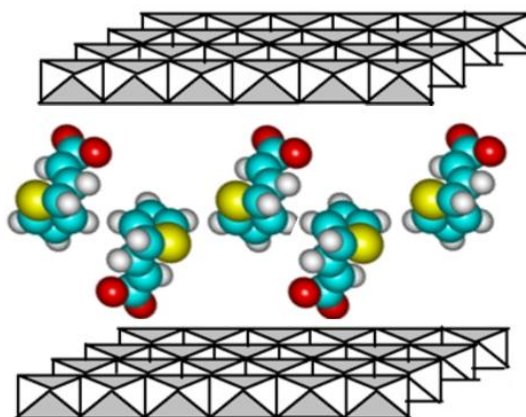


30. ábra Az *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoátiókok valószínűsített rétegeközi orientációja

Az imént ismertetett orientációs módoktól kissé eltérő az *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoátiókok és az *E*-3(2'-tienil)-propenoátiókok rétegek között elhelyezkedése, mivel az anionok számított mérete alapján az orientáció kvázi-fésűszerű. A kialakuló struktúrát nagy valószínűséggel C–H... π és π ... π kölcsönhatások stabilizálják. A javasolt szerkezetek a 31. és a 32. ábrán tekinthetők meg.

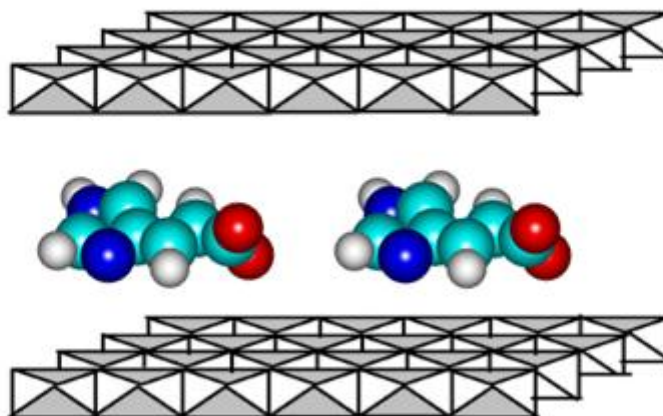


31. ábra Az *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoátionok valószínűsített rétegeközi orientációja

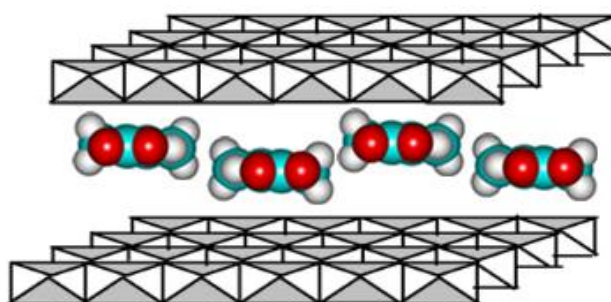


32. ábra Az *E*-3(2'-tienil)-propenoátionok valószínűsített rétegeközi orientációja

A tulajdonképpen változatlan rétegtávolságok miatt első megközelítésben azt mondhatjuk, hogy az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoátionok és az *E*-2,3-dimetil-propenoátionok interkalációja nem járt sikerrel, ám ennek ellenkezője bebizonyítható az EDX és az IR mérések segítségével. Míg az eddig tárgyalt anionok esetén a kétrétegű elrendeződést valószínűsíthettük, addig az *E*-2,3-dimetil-propenoátionok és az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoátionok paramétereire alapján kizárólag monomolekulás réteg kialakulása képzelhető el (33. és 34. ábra).



33. ábra Az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoátionok valószínűsített rétegeközi orientációja



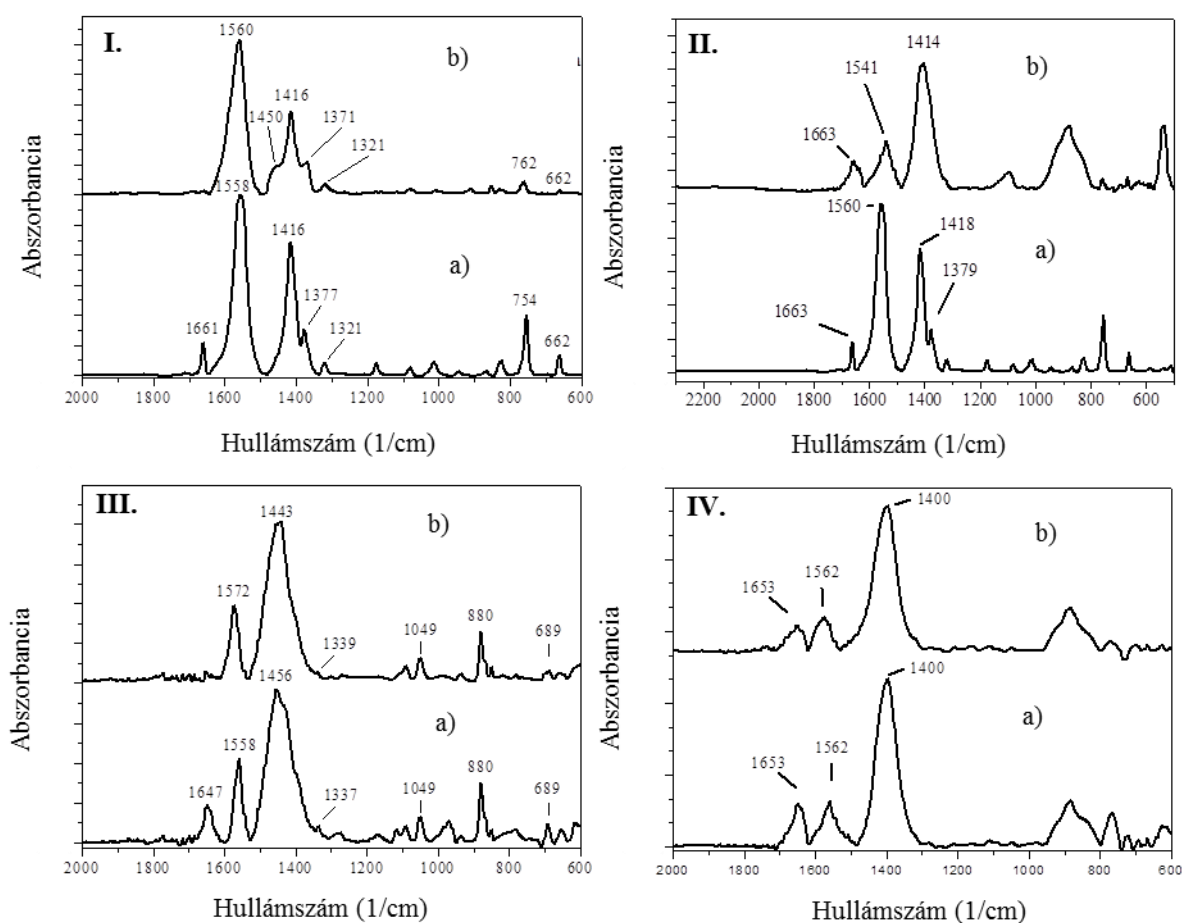
34. ábra Az *E*-2,3-dimetil-propenoátionok valószínűsített rétegeközi orientációja

4.3 Az akrilátionok [2+2] topotaktikus reakciója $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ nanoreaktor használatával

Propenoátok fotoreakciói korábban is ismeretesek voltak. (1.2 fejezet) A reakció lezajlásához a kölcsönhatásba lépő szén-szén kettőskötések 0,35–0,42 nm-nél nem lehetnek távolabb egymástól [20]. A fotoreakció lejátszódásának hiánya a rétegek közé ültetett ionok nem megfelelő elhelyezkedését jelzi. A folyamat végbemenetelét pedig az IR spektrumokon az olefinkötés vegyértékrezgéseinek ($1560\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$) csökkenő intenzitása, végső esetben pedig teljesen eltűnése sugallja. Az interkalált anionok spektrumai minden esetben a teljes szerkezet és a hordozó LDH spektrumainak különbségéből származnak.

Az *E*-2,3-dimetil-propenoátion és az *E*-3(4'-imidazolil)-propenoátionok csak a tiszta nátriumsójukban képeztek dimereket, az LDH-ba építve pedig nem történt változás (35. ábra). Az ionok interlamelláris elrendeződése (4.2.5 fejezet) alapján azt mondhatjuk, hogy a topotaktikus reakció lezajlásához szükséges iontávolság-kritérium nem teljesül, így tulajdonképpen a reakció hiánya nem meglepő.

Az intenzív karboxilátsávok továbbra is megfigyelhetők 1400 cm^{-1} és 1550 cm^{-1} hullámszámoknál.



35. ábra A Na-*E*-2,3-dimetil-propenoát (I), az interkalált *E*-2,3-dimetil-propenoátionok (II), a Na-*E*-3(4'-imidazolil)-propenoát (III) és az interkalált *E*-3(4'-imidazolil)-propenoátionok (IV) FTIR spektruma 60 percnyi fotolízis előtt (a) és után (b)

A két cinnamátion a réteges kettős hidroxid vendég anionjaként is mutatott fotoreakciót, melyről az IR spektrumok egyértelműen tanúskodnak. A két ionnal a következőkben részletesebben is foglalkozunk.

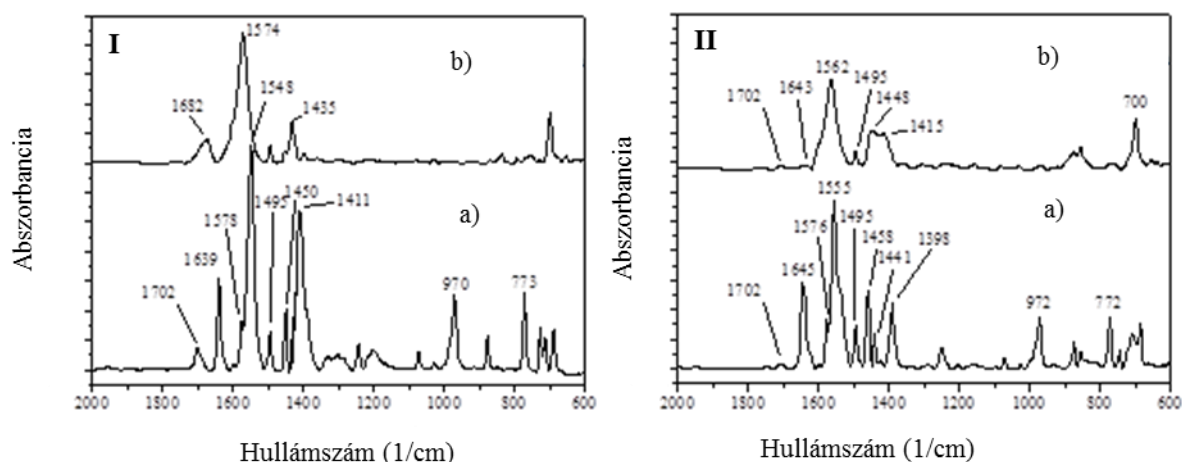
4.3.1 Az *E*-3-fenil-propenoátion [2+2] topotaktikus reakciója

A *E*-3-fenil-propénsav Na-sójának és az interkalált *E*-3-fenil-propenoátionoknak a spektrumát felvettük UV-besugárzás előtt és 60 percnyi fotolízis után is, majd az informatívnak bizonyuló 2000–600 cm⁻¹ intervallumon ábrázoltam őket (36. ábra).

A besugárzás után az olefinkötés vegyértékrezgéséhez ($\nu_{C=C}$) asszignálható sáv (1640 cm⁻¹) eltűnt, tehát a szóban forgó reakció végbement, míg az 1702 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő kis intenzitású csúcs a *Z*-izomernek tudható be.

A dimerizáció szinte teljes mértékben lejátszódott mind a só esetén, mind az interkalált szerkezetben. A 4. táblázat a fontosabb vegyértékrezgésekhez köthető sávokat foglalja össze.

Egyes értékeket korábbi szakirodalomból vettünk át [22]. (Ha nincs jelezve, akkor a megfelelő adatok az *E*-izomerre vonatkoznak.)



36. ábra A Na-*E*-3-fenil-propenoát (I) és az interkalált *E*-3-fenil-propenoátióknak (II) FTIR spektruma 60 percnyi fotolízis előtt (a) és után (b)

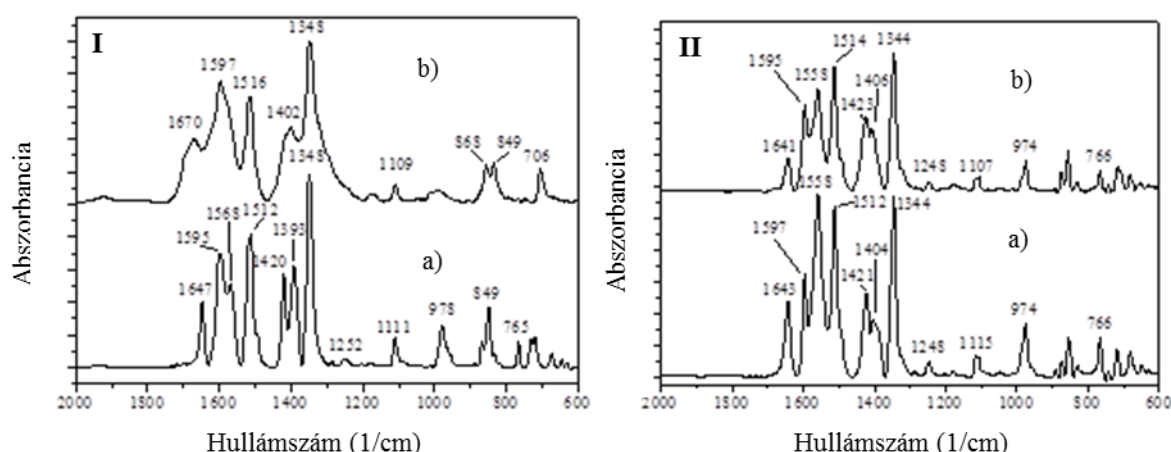
Rezgés	Monomer	Monomer anion		Dimer sav	Dimer anion	
	sav <i>irodalom</i>	Na-sóban	Interkalálva	<i>irodalom</i>	Na-sóban	Interkalálva
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1627	1639	1645	–	–	–
(alifás)		1702 (<i>Z</i>)	1702 (<i>Z</i>)			
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1680	1548	1555	?	1574	1574
(karboxilát)		1578 (<i>Z</i>)	1579 (<i>Z</i>)			
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1266,	1450	1458	1332	?	1435
(karboxilát)	1289, 1318	1435 (<i>Z</i>)	1495 (<i>Z</i>)			

4. táblázat Az IR spektrumokon megfigyelhető fő sávok *E*-3-fenil-propenoátió és *E*-3-fenil-propénsav esetén, cm^{-1} egységekben

A rétegek között lejátszódó dimerizáció utáni termék IR spektruma eltér az *E*-3-fenil-propénsav nátriumsójának spektrumától, azaz főként a fej-láb kapcsolódású dimerek vannak jelen a réteges kettős hidroxidban.

4.3.2 Az *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoátió [2+2] topotaktikus reakciója

Az *E*-cinnamátióhoz hasonlóan felvettük mind a nátrium-*E*-3(4'-nitrofenil)-propenoát, mind a megfelelő szerves-szervetlen kompozit infravörös spektrumát 0 és 60 percnyi bevilágítás után (37. ábra). Az 5. táblázatban a fontosabb vegyértékrezgésekhez köthető sávok találhatók.



37. ábra A Na-*E*-3(4'-nitrofenil)-propenoát (I) és az interkalált *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoátionok (II) FTIR spektruma 60 percnyi fotolízis előtt (a) és után (b)

A szilárd anyagok 60 perces bevilágítása után felvett spektruma alig változik az eredetiekhez képest, gyakorlatilag csak néhány csúcs intenzitásának gyengülése látható. A [2+2] topotaktikus reakció lejátszódása igen kismértékű.

Az interkalált *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoátionok esetén továbbra megfigyelhető ugyan az alifás szén-szén kettőskötéshez asszignálható sáv, ám ennek intenzitása kicsi, azaz a fotodimerizáció, legalábbis részben, lejátszódott. Az anionok rétegeközi elrendeződése alapján (30. ábra) a fej-fej kapcsolódású dimer fő keletkezése tűnik a valószínűnek.

Rezgés	Monomer anion		Dimer anion	
	Na-sóban	Interkalálva	Na-sóban	Interkalálva
$\nu(\text{C}=\text{C})$ (alifás)	1647	1643	—	—
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (karboxil)	1595	1597	1597	1595
$\nu(\text{C}-\text{O})$ (karboxil)	1420	1421	1402	1423
$\nu(\text{NO}_2)$	1512	1512	1516	1512
$\nu(\text{NO}_2)'$	1348	1348	1348	1344

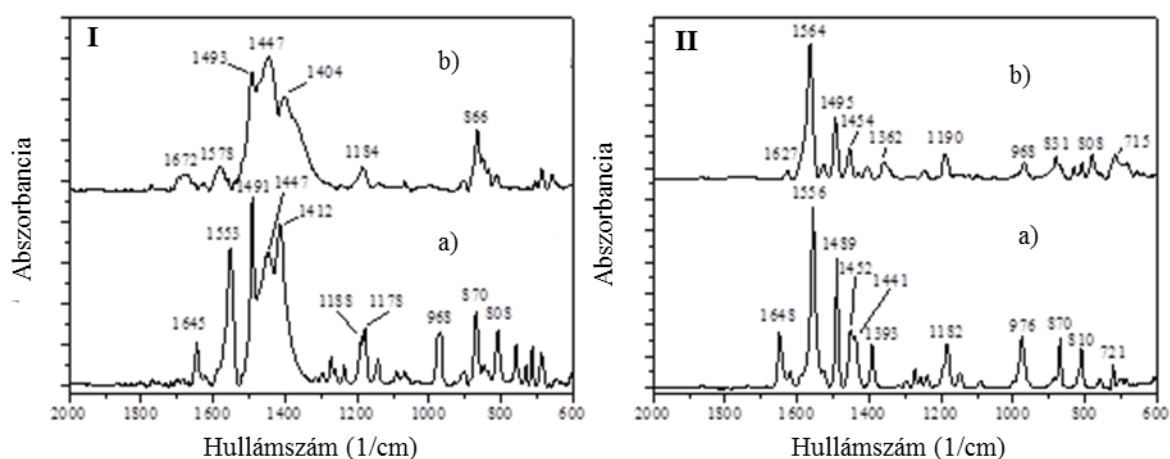
5. táblázat Az IR spektrumokon megfigyelhető fő sávok az *E*-3(4'-nitrofenil)-propenoátion esetén, cm^{-1} egységekben

4.3.3 Az *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoátion [2+2] topotaktikus reakciója

A Na-*E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoát és a só anionjaival interkalált réteges kettős hidroxid IR spektrumát felvettük 0 és 60 pernyi UV-fénnyel történő besugárzás után. A spektrumok egy részlete látható a 38. ábrán.

A periciklusos reakció lejátszódását a bevilágítatlan mintában még jól megfigyelhető, olefinkötéshez rendelhető sávok (1645 cm^{-1} a só, míg 1648 cm^{-1} a rétegeközi anionok esetén) eltűnése jelzi a bevilágítás után.

Jelentős különbség figyelhető meg a két dimer anion spektrumában. Ennek oka a reaktánsionok eltérő összekapcsolódási módja, illetve a nem rétegeközi térben elhelyezkedő részecskék nagyobb eséllyel estek át izomerizációs reakción is. Míg a karboxilátsó esetén fejláb kapcsolódású dimer keletkezése valószínűbb, az anioncsere-pozícióban található ionok fej-fej dimerek keletkezése közben mutatják a fotoreakciót.



38. ábra A Na-*E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoát (I) és az interkalált *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoátionok (II) FTIR spektruma 60 pernyi fotolízis előtt (a) és után (b)

A fontosabb rezgésekhez hozzárendelt abszorbanciamaximumokat a 6. táblázat foglalja össze.

Rezgés	Monomer anion		Dimer anion	
	Na-sóban	Interkalálva	Na-sóban	Interkalálva
$\nu(\text{C}=\text{C})$ (alifás)	1645	1648	—	—
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (karboxil)	1553	1556	1578	1564
$\nu(\text{C}-\text{O})$ (karboxil)	1447	1489	1447	1495
$\nu(\text{C}-\text{F})$	1188, 1178	1182	1184	1190

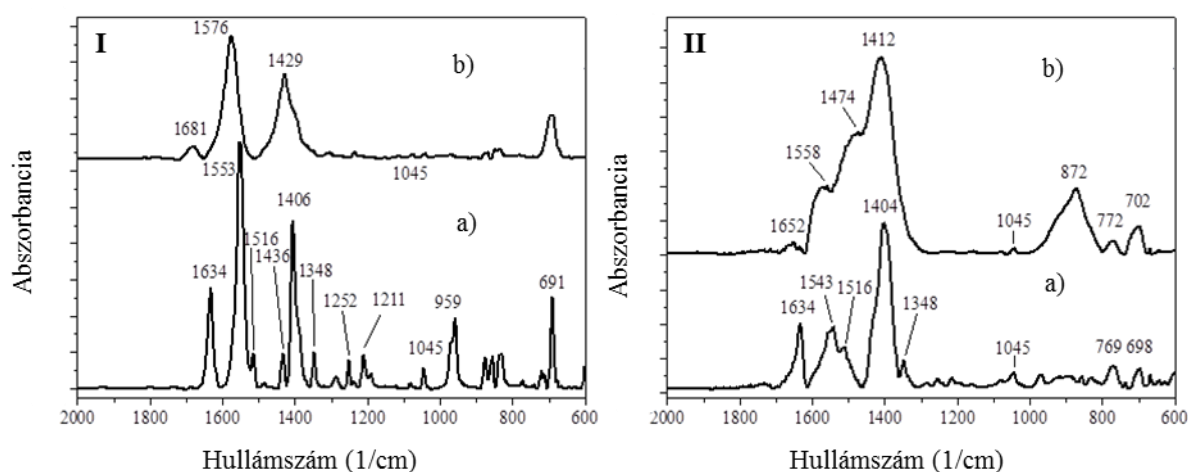
6. táblázat Az IR spektrumokon megfigyelhető fő sávok az *E*-3(2',5'-difluorfenil)-propenoátion esetén, cm^{-1} egységekben

4.3.4 Az *E*-3(2'-tienil)-propenoátion [2+2] topotaktikus reakciója

A rétegek közötti rébe juttatott *E*-3(2'-tienil)-propenoátionok spektruma a nátriumsójában található ionétól, azaz az interkaláció közben a szerves részecskék, csakúgy, mint az eddigiekben, nem sérültek, azonban mindkét esetben megfigyelhető az olefin kettőskötések nyújtórezgéséhez köthető sáv eltűnése az UV-bevilágítás után (39. ábra).

Miután a besugárzás után nyert két spektrum különböző, kijelenthető, hogy a két fotodimer eltérő konstitúciójú. A molekulamodellezés alapján (32. ábra) fej-fej dimerizáció dominál interkalált esetben, míg ezen dimer csak kis mértékben keletkezik a só bevilágítása során.

A lényeges IR-aktív rezgések a 7. táblázatban találhatók.



39. ábra A Na-*E*-3(2'-tienil)-propenoát (I) és az interkalált *E*-3(2'-tienil)-propenoátionok (II) FTIR spektruma 60 percnyi fotolízis előtt (a) és után (b)

Rezgés	Monomer anion		Dimer anion	
	Na-sóban	Interkalálva	Na-sóban	Interkalálva
$\nu(\text{C}=\text{C})$ (alifás)	1634	1634	–	–
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (karboxil)	1553	1543	1576	1558
$\nu(\text{C}-\text{O})$ (karboxil)	1436, 1406	1404	1429	1412
$\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$	691	698	691	702

7. táblázat Az IR spektrumokon megfigyelhető fő sávok az *E*-3(2'-tienil)-propenoátion esetén, cm^{-1} egységekben

4.4 A kísérletek során felhasznált karboxilátionok osztályozása

A Na-karboxilátból és a kompozitból kiinduló fotoiniciált reakciók sikerességét és a termékek szerkezetét a 8. táblázatban tüntettem fel. A hat különböző akrilátiont két csoportba sorolhatjuk. Két anion mind só, mind pedig anioncsere-pozícióban mutatta a ciklo-dimerizációs reakciót; ekkor a dimer különbözik a só és az interkalált szerkezet esetén (HT illetve HH dimerek), míg a másik esetben az interkalálatlan vegyülettel lejátsszódik a reakcióban, a rétegek között azonban nem.

Szerves anion	Kapcsolódási mód		
	Interkalálás	Interkalálva	Irodalom
<i>E</i> -3-fenil-propenoátion	HT	HH	[20, 22, 30]
<i>E</i> -3(4'-nitrofenil)-propenoátion	HT	HH	
<i>E</i> -3(2',5'-difluorfenil)-propenoátion	HT	HH	
<i>E</i> -3(2'-tienil)-propenoátion	HT	HH	
<i>E</i> -3(4'-imidazolil)-propenoátion	HT *	nincs reakció	
<i>E</i> -2,3-dimetil-propenoátion	HT *	nincs reakció	

8. táblázat A szerves anionok fotoreakcióinak összehasonlítása (*= valószínűsített)

A rétegek között reagáló anionok mérete alapján azt mondhatjuk, hogy a négytagú gyűrű az azonos kötött rétegen belüli ionok reakciójában képződik, a különböző rétegekben levő akrilátionok kettőskötései közötti távolság a topotaktikus feltételt nem teljesíti.

5. Összefoglalás

A réteges kettős hidroxidok (LDH-k) olyan réteges szerkezetű anyagok, melyek lamelláit eltérő töltésű, általában kétszeresen, illetve háromszorosan pozitív töltésű fémionok alkotják. A rétegeken megjelenő permanens pozitív töltést a rétegeközi térben fellelhető anionok semlegesítik, melyek széles skálán cserélhetők, azaz az LDH-k anioncserélő sajátosságúak. A vegyületcsalád tagjainak sokféle felhasználása ismert.

Munkánk során rétegeiben kalcium(II)ionokat és vas(III)ionokat tartalmazó réteges kettős hidroxid (azaz CaFe-LDH) nanoreaktorként való felhasználhatóságát vizsgáltuk. Ehhez szükséges volt az, hogy a reakcióba lépő részecskék negatív töltésűek legyenek, és így beépíthetők legyenek az anyagunkba, ezért olefines kettőskötést tartalmazó szubsztituált, propenoátionokkal interkalált szerves-szervetlen kompozitokat igyekeztünk előállítani, melyekben az alkén funkciócsoportokkal rendelkező részecskékre jellemző fotoiniciált [2+2] ciklizációs periciklusos reakcióit kívántuk végrehajtani. A reakció feltétele az, hogy a kölcsönhatásba lépő funkciócsoportok távolsága ne lépjen át egy küszöbértéket. Az ilyen folyamatokat topotaktikusnak nevezik.

A hordozó réteges kettős hidroxidot az együttes lecsapás módszerével állítottuk elő NaOH-oldat segítségével, inert atmoszféra alatt úgy, hogy a karbonátionok rétegeközi térbe jutását megakadályozzuk, annak nagyon erős kötődése miatt. A termék réteges szerkezetéről röntgen diffraktometriával, karbonátmentességéről Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia segítségével győződünk meg. A dehidratált szerkezetekbe bejuttattunk hat akrilátszármazékot a dehidratációs-rehidratációs módszerrel. A rehidratálás útján lejátszódó interkalációt a karbonsavak lúgos-etanolos oldatával hajtottuk végre.

A szerves-szervetlen szerkezeteket mindegyik felhasznált anion esetén sikeresen előállítottuk, melyről több módon is meggyőződünk. A rétegtávolságot a röntgen diffraktogramok alapján számoltuk ki a Bragg-egyenlet alapján. Azt tapasztaltuk, hogy két anion beépülése a bázislaptávolság megváltozása nélkül történt meg, míg négy esetben a rétegek nagymértékű kitámasztását értük el. A hibrdek morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A dehidratációs-rehidratációs művelet során az LDH-k morfológiája nem változott. A felvett elemterképeken megmutatkozó széneloszlás minden karboxilátion interlamelláris jelenlétét bizonyítja, míg az infravörös spektrumok alapján azt mondhatjuk, hogy a szerves ionok sérülés nélkül kerültek anioncsere-pozícióba.

A ciklodimerizációs reakció fotoiniciálását xenongázzal töltött, „hidegfényű” (nem melegítő) UV-Vis fényforrással végeztük. A reakció lejátszódását infravörös

spektroszkópiásan vizsgáltuk. Egyértelmű bizonyíték a reakció sikerességéről az olefines kettőskötésekhez rendelhető vegyértékrezgés intenzitásának csökkenése, ideális esetben eltűnése. Azok az anionok, melyek a rétegtávolságot nem növelték meg, képtelenek voltak reakcióba lépni a rétegek közötti behatárolt térrészben, ellenben a rétegeket kitámasztó propenoátionok rétegeközi orientációja többé-kevésbé megfelelőnek bizonyult a toposztikus reakció végbemeneteléhez. Mint kiderült, ez jól tükröződik az interkalált szerkezetekről elkészített molekulamodelleken, mely a rétegek közötti távolság és a karboxilátionok számolt mérete alapján készült. Ezek segítségével elmondható az is, hogy a reakció sztereoszelektivitását a behatárolt terű LDH, mint nanoreaktor, nagymértékben befolyásolta.

6. Irodalomjegyzék

- [1] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edition, Oxford University Press, Oxford, p. 259 (1984).
- [2] J.L. Shumaker, C. Crofcheck, S.A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, *Catal. Lett.* 115 (2007) 56.
- [3] X. Shu, W. Zhang, J. He, F. Gao, Y. Zhu, *Solid State Sci.* 8 (2006) 634.
- [4] O. Saber, H. Tagaya, *J. Porous Mater.* 10 (2003) 83.
- [5] F. Melo, N. Morlanés, *Catal. Today* 133 (2008) 374.
- [6] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, J.P. Besse, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 165.
- [7] Sz. Muráth, *Akrilát anionokkal interkalált réteges kettős hidroxidok készítése és jellemzése*, Országos Tudományos Diákköri Munka, Pécs, 2011.
- [8] K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, *Catal. Commun.* 5 (2004) 209.
- [9] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, *Clay. Clay Miner.* 43 (1995) 427.
- [10] T. Hibino, W. Jones, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1321.
- [11] J.C.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Catal.* 203 (2001) 184.
- [12] A. Corma, V. Fairness, R.M. Martín-Aranda, F. Frey, *J. Catal.* 134 (1992) 58.
- [13] Y.S. Sun, Q.Z. Jiao, Y. Zhao, D.G. Evans, X. Duan, *Chin. J. Inorg. Chem.* 17 (2001) 414.
- [14] W.T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986) 352.
- [15] W.T. Reichle, *J. Catal.* 94 (1985) 547.
- [16] J. B.Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*, DacGen Ltd., 1998, Ch. 8.2.1. p. 151.
- [17] G.M.J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* 27 (1971) 647.
- [18] Y. Sonoda, *Molecules* 16 (2011) 119.
- [19] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, pp. 896-898. (2012).
- [20] G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* (1964) 2014.
- [21] S.L. Jenkins, M.J. Almond, S.D.M. Atkinson, M.G.B. Drew, P. Hollins, J.L. Mortimore, M.J. Tobin, *J. Mol. Struct.* 786 (2006) 220.
- [22] S.D.M. Allen, M.J. Almond, J.-L. Bruneel A. Gilbert P. Hollins, J. Mascetti, *Spectrochim. Acta* 56 (2000) 2423.
- [23] J. Valim, B.M. Kariuki, J. King, W. Jones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 211 (1992) 271.

- [24] K. Takagi, H. Usami, T. Shiichi, Y. Sawaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 218 (1992) 109.
- [25] T. Shichi, K. Takagi, Y. Sawaki, *Chem. Commun.* (1996) 2027.
- [26] H.C. Greenwell, W. Jones, S.P. Newman, P.V. Coveney, *J. Mol. Struct.* 647 (2003) 75.
- [27] M. Sipiczki, *Alkáliföldfémek és vasat tartalmazó réteges kettős hidroxidok előállításának optimalizálása*, Diplomamunka, Szeged, 2010.
- [28] Sz. Muráth, *Kísérletek új típusú réteges kettős hidroxidok előállítására*, Szakdolgozat, Szeged, 2012.
- [29] D.F. Srankó, *Preparation and Structural Characterization of Alkaline Earth–Iron(III) Layered Double Hydroxides and their Acrylate-Intercalated Derivatives*, PhD Dissertation, Szeged, 2012.
- [30] M. Kalinowska, R. Świsłocka, W. Lewandowski, *J. Mol. Struct.* 834-836 (2007) 572.
- [31] J. Zhou, Z.P. Xu, S. Qiao, Q. Liu, Y. Xu, G. Qian, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 586–594.
- [32] W. Sun, Q. He, L. Lu, H. Liu, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 261.
- [33] G.R. Williams, A.J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Mater.* 16 (2004) 975.
- [34] Q.Z. Yang, D.J. Sun, C.G. Zhang, X.J. Wang, W.A. Zhao, *Langmuir* 19 (2003) 5570.