



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

Réz-tartalmú réteges kettős hidroxid előállítása, szerkezetvizsgálata és egy alkalmazási lehetőségének bemutatása

KÉSZÍTETTE:
Mészáros Rebeka Ildikó
Vegyész Msc. I.évfolyam

TÉMAVEZETŐK: Dr. Ádók Mónika
Dr. Sipos Pál

Szeged
2014

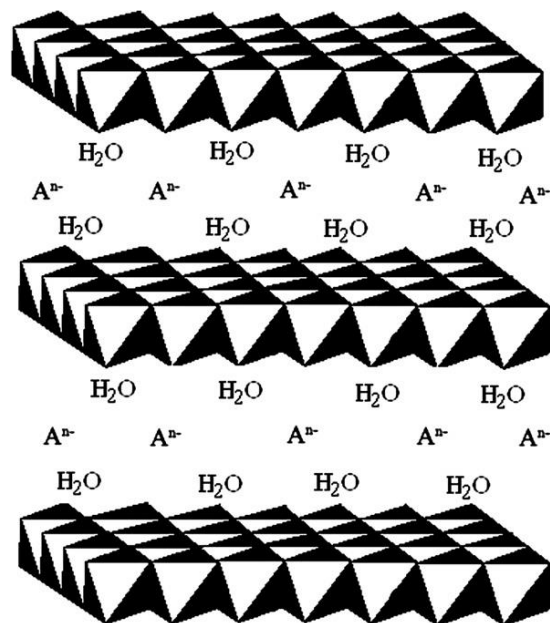
Tartalomjegyzék

1. Irodalmi áttekintés	3
Réteges kettős hidroxidok szerkezete.....	3
Réteges kettős hidroxidok előállítási módszerei	5
Réteges kettős hidroxidok felhasználási lehetőségei.....	7
A kísérletek alatt használt szerkezetvizsgáló módszerek elmélete	7
2. Célkitűzés.....	11
3. Kísérleti rész	12
Felhasznált anyagok	12
Kísérletek Cu-Fe LDH előállítására többféle módszerrel	12
A CuFe LDH sikeres szintézisének menete	14
A CuFe LDH alkalmazása katalizátorként.....	15
4. Eredmények bemutatása és értékelése	17
A különböző módszerekkel előállított, Cu(II)- és Fe(III)-tartalmú anyagok szerkezetvizsgálata röntgendiffraktometriával (XRD).....	17
A sikeres CuFe-LDH vizsgálata közép infravörös spektroszkópiával.....	21
CuFe-LDH vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, SEM-EDS).....	22
CuFe-LDH vizsgálata termikus módszerrel.....	23
CuFe-LDH kísérleti alkalmazása katalizátorként folyamatos áramú reaktorban.....	25
5. Összefoglalás	29
6. Irodalomjegyzék	30

1. Irodalmi áttekintés

Réteges kettős hidroxidok szerkezete

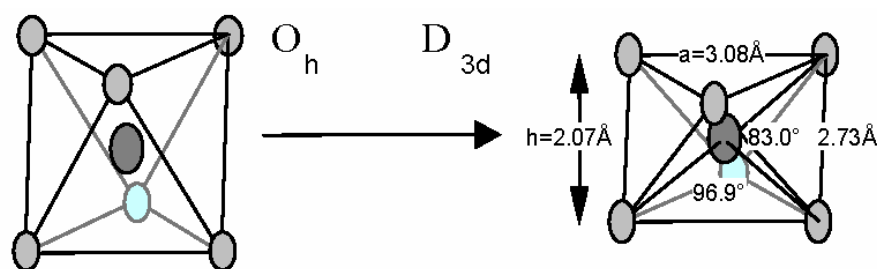
A réteges kettős hidroxidok (layered double hydroxides, röviden LDH) igen érdekes és különleges szerkezettel rendelkeznek, amely után az utóbbi évtizedben nagy érdeklődést mutatnak a kutatók világszerte. A leggyakrabban használt képviselőik a hidrotalcitok [1], amelyek réteges szerkezete a brucit szerkezetéből származtatható, azonban a Mg(II) ionok egy része helyett Al(III) ion található a rendszerben. A brucit $[\text{Mg(OH)}_2]$, Mg^{2+} -ionokból és az ezt oktaéderesen körülvevő hidroxid-ionokból áll. [2] A rétegek úgy alakulnak ki, hogy az oktaéderek éleik mentén csatlakoznak egymáshoz. A réteges kettős hidroxidok — a brucittal ellentétben — képesek az anioncserére, ezért szokták őket a kationcserélő agyagásványokkal párhuzamba állítva anioncserélő rétegszilikátoknak is nevezni, de ez a szóhasználat nem helyes, mivel szilikátot nem tartalmaznak. [3] Mivel pozitív többlettöltéssel rendelkeznek a rétegek a különböző szerkezetekben, ezeket kompenzálni kell, amit a rétegek közötti térben lévő részlegesen hidratált, egyszerű anionok tesznek lehetővé. Ezeket az anionokat viszonylag könnyen cserélhetjük ki szerves anionokra vagy akár összetett szervetlen anyagokra, ekkor interkalált réteges kettős hidroxidokat kapunk. A réteges kettős hidroxidok közé sorolhatóak a nem brucit-szerű hidrokalcium-alapú anyagok is [4], ahol a Ca(II) ion szerepel kétértékű ionként. A rétegekben a Ca(II) -ion hetes koordinációjú, a hetedik koordinációs helyet egy rétegek közötti víz molekula tölti ki, a háromértékű ionokat pedig 6 hidroxid koordinálja. Az egymáson elhelyezkedő rétegek alkotják a réteges kettős hidroxidok magasabb rendű szerkezetét, amely magába foglalja a töltés kiegyenlítő anionokat és a rétegek közötti vízmolekulákat. A réteges kettős hidroxidokat alkotó fémionok általában oktaéderes geometriájúak, de a magasabb rendű szerkezetek (politípusok) sok egyéb tulajdonságtól is függenek. Ilyen tulajdonság a fémionok mérete, illetve távolsága, valamint az interkalált anionok jellege. A rétegek közötti térben elhelyezkedő anyagfélések és a vázat alkotó fémionok között gyenge kölcsönhatások vannak jelen (ezért is könnyen cserélhetők az anionok). Ezek az anionok lehetnek: halogenidok (kloridok, fluoridok), oxo-anionok (karbonátok, nitrátok, szulfátok), anion komplexek (ferro- és ferricianid), valamint szerves anionok (karboxilátok, alkil-szulfátok). [5]



1. ábra: Réteges kettős hidroxidok szerkezete

A réteges kettős hidroxidok rétegeit alkotó kétértékű és háromértékű fémionok a periódusos rendszer harmadik és negyedik periódusában találhatók főként. Kétértékű kationok általában: Mg, Ca, Cu, Co, Zn, Mn, háromértékű kationok általában: Fe, Al, Cr, Mn, Ga. Az ionsugár a kétértékű ionok esetén 0,65-0,8 Å, míg háromértékű ionok esetén 0,62-0,69 Å. Az Al^{3+} ion kivételt képez, ugyanis itt az ionsugár csak 0,5 Å. Ezek alapján a nagyobb ionsugarú fémionok (Ca, Cd, Sc, La) úgy tűnnek, mintha nem lennének kompatibilisek a valódi brucit-szerű rétegekkel, azonban számos példa van ezek sikeres előállítására. A réteges kettős hidroxidok kialakíthatóak Li-Al egyértékű-háromértékű ionok és a Co-Ti kétértékű-négyértékű ionok együttműködésével is vagy kettőnél több különböző kationnal a rétegekben. Ez meg is figyelhető általában az LDH ásványokban, amelyek változatos mennyiségben tartalmaznak ilyen elemeket. [6,7]

Ezekben a réteges kettős hidroxidokban a fémionok oktaéderes környezete távol van attól, hogy szabályos poliéder legyen. Az oktaéder erősen lapított az egymáson elhelyezkedett rétegek irányba, csökkentve a szimmetriát az O_h -tól a D_{3d} -ig, amint azt a 2. ábra is mutatja a ZnAl-on alapuló réteges kettős hidroxidban. Minél nagyobb az átlagos fémionsugár, annál laposabb az oktaéder, ezáltal csökken a rétegvastagság és nő a távolság a két fémion között.



2. ábra: Az $M(OH)_6$ oktaéder lapítottsága a ZnAl-réteges kettős hidroxidban

Réteges kettős hidroxidok előállítási módszerei

A réteges kettős hidroxidok szintézisére a viszonylag egyszerű, konvencionális módszerek mellett egyre több speciális előállítási módot ismerhettünk meg az évek folyamán. Az általam is legtöbbet használt és egyben a legegyszerűbb szintézis az együttes lecsapás módszere. A folyamat során két-, illetve háromvegyértékű fémionok telített vizes oldatát használjuk. Ezt az oldatot állandó sebességgel adagoljuk egy keverővel ellátott vizet tartalmazó reaktorba. Ezután adjuk hozzá a lúgot tartalmazó oldatot, aminek következményeként megjelenik a két fémion hidroxidcsapadékának keveréke. A pH-t lehet állandó értéken tartani, ekkor lassan és egyszerre adagoljuk a két- és háromértékű fémionokat és a lúgos oldatot a rendszerhez, szabályozva a különböző töltésű fémionok arányát a kialakuló réteges kettős hidroxidban. [8] Gyakran alkalmazzák a szintézist nagy túltelítettség mellett is, ilyenkor a rendszer pH-ja folyamatosan változik a szintézis során, melynek az az előnye, hogy sokkal egyszerűbb maga az előállítás folyamata, azonban a kialakuló részecskék szélesebb mérettartományon oszlanak el, kevésbé szabályosak. Ekkor általában magas koncentrációjú NaOH oldatba csepegtetik a különböző fémionokat tartalmazó törzsoldatot, így beépülnek az LDH rétegek közé hidroxidionok is. Viszont a szintézis során fém-hidroxidok is kialakulhatnak, mint melléktermékek, melynek következményeként nehezen szabályozható a fémionok aránya, a kristályossági fok pedig rosszabb lesz az előzőleg említett konstans pH értéknél szintetizált réteges kettős hidroxidoknál (javítható ez a kristályossági fok hőkezeléssel a szintézis után). [9]

Ismeretes olyan módszer, ahol karbamidot használnak a szintézis során (urea módszer). A karbamid hidrolízise a hőmérséklet beállításával jól szabályozható és így az oldat pH-ját is tudjuk szabályozni indirekt módon. De a rétegek közé karbonát ionok is kerülnek, melyek jelenléte nem feltétlenül előnyös a későbbi felhasználás céljából, illetve igen nehezen

cserélhetők le más anionokra, valamint a pH-t csak adott pontig tudjuk emelni, így például Ca(II)-tartalmú LDH-k szintézisére ez a módszer nem alkalmazható. [10]

Az ioncsere eljárást interkalált LDH-k esetén alkalmazzuk. Ez az eljárás igen hasznos abban az esetben, ha az együttes lecsapás módszere nem alkalmazható. Ilyen eset például, ha a fémion és az anion között egyéb reakció, például komplexképződés is lejátszódhat, esetleg ha az adott fémion vagy anion nem stabil az általunk alkalmazott lúgoldatban. Ennél az eljárásnál a kívánt anionokra cseréljük a rétegek közötti tér anionjait, és így speciális anionokkal kitámasztott LDH-kat kapunk.

Hatékony előállítási módszer lehet réteges kettős hidroxidok esetében a mechanokémiai jellegű szintézis. Itt mechanikai erő hatására alakulnak a megfelelő termékekké a kiindulási anyagok. Az energiaközlés általában valamilyen malomban történik (például: golyósmalom, rázómalom). Ez az eljárás elsősorban szerves anyagok előállítására használható. De ismeretesek olyan reakciók is, ahol szerves anyagok szintézisére használják, például oxidáció, ciklizáció vagy esetleg acilezés is végbe mehet mechanokémiai úton. [11] MgAl-LDH szintézissel foglalkoztak a Tohoku egyetem munkatársai, ahol két részre bontották az előállítás menetét: először víz hozzáadása nélkül, szárazon őrlték a két kiindulási hidroxidot ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ és $\text{Al}(\text{OH})_3$ 3:1-es arányban). A második lépésben vizet adtak a rendszerhez és 2 óra nedves őrlés következett. Réteges kettős hidroxid csak akkor keletkezik, ha vizet adunk a rendszerhez, tehát a száraz őrlés szakaszban egyáltalán nem keletkezik a kívánt termék. A mintához adott víz nagy része adszorbeálódik az anyag felületén, így a sztöchiometrikus mennyiségnél több vízre van szükség a szintézis során, hogy az LDH teljes mértékben kialakuljon. Vastartalmú réteges kettős hidroxidokat is lehetséges így előállítani, bár a szintézis menetében vannak különbségek, így azokat minden esetben optimalizálni kell. [12]

Réteges kettős hidroxidok előállítása lehetséges szonokémiai úton is. Szonokémiának azt az eljárást nevezzük, amikor a reakciót ultrahang segítségével hajtjuk végre. A 20 kHz – 800 Hz-ig tartó tartományt nevezzük ultrahangnak. Nyomáshullámként terjed az ultrahang a közegben, nyomást gyakorolva annak molekuláira. Ahogy az ultrahang terjed, halad előre, összenyomja a teret és a mögötte lévő térben a nyomás nagymértékben lecsökken. [13] Ennek a nyomáscsökkenésnek az lesz a következménye, hogy jelentősen megnő a molekulák közti távolság, megszakad a közeg folytonossága és a fluidumban üregek fognak kialakulni. Ezeket az üregeket kavitációs buborékoknak szokás nevezni, a folyamat neve kavitáció és ez csak folyadékokban jöhet létre természetes úton. A kavitációs buborékok hatásai attól függenek nagy mértékben, hogy milyenek az őket létrehozó ultrahang fizikai paraméterei: intenzitása,

illetve frekvenciája. Ha az ultrahangos kezelést vizes közegben hajtjuk végre, akkor létrejöhetnek gyökök, illetve különböző kémiai reagensek. A gyökök leggyakrabban hidroxilgyökök, de kis mennyiségben hidrogén-peroxid is előfordul, melyek elősegíthetik a vízben oldott egyéb anyagok oxidációját. Az ultrahangos szintéziseknél fontos a külső nyomás, az oldat hőmérséklete, valamint az oldat anyagi minősége. A réteges kettős hidroxidok ultrahangos szintézisére az irodalomban is található egy-két példa (NiMgAl-LDH előállítása, majd később Ce-ionok beépítése [14]), de korántsem olyan népszerű ez az előállítási mód, mint például az együttes lecsapás.

Réteges kettős hidroxidok felhasználási lehetőségei

A réteges kettős hidroxidok a természetben is előfordulnak, [15] de mivel általában kémiai hasznosítás a célunk, többnyire mesterségesen szoktuk őket előállítani. A primer réteges kettős hidroxidok, illetve az interkalált LDH-k is egyaránt széleskörűen felhasználhatók. Az LDH részecskék, filmek, illetve aktivált (dehidratált) formái hatékonyan alkalmazhatók katalizátorként szilárd formában. Alkalmazhatók ezen kívül szennyvíztisztításban a különböző struktúrájú réteges kettős hidroxidok akár a káros radioaktív fémek anionos komplexeinek (halogenidionok, oxoanionok), valamint a szerves anionok eltávolításában is. Mivel nem, vagy nagyon kis mértékben mérgezőek, valamint kiváló a biokompatibilitásuk, ezért a gyógyászatban is potenciónálisan használhatják őket. A gyógyszer-molekulák sejtbe való jutását is segíthetik a MgAl-LDH-k, amelyet hordozóként alkalmaznak, illetve fontos összetevője lehet bizonyos gyógyszer-készítményeknek. A katalitikus reakciókban elsősorban hőkezelt és ritkábban hőkezelés nélküli LDH-t használjuk. Nanoreaktorként történő alkalmazás esetén inkább olyan réteges kettős hidroxidokat használnak, ahol a rétegek közötti térbe juttatott szerves anyagok reakcióba léphetnek egymással, és a rendelkezésre álló tér korlátozottsága miatt befolyásolja a reakció szelektivitását. Ezen kívül lehetnek biológiailag aktív vegyületek (szerves szintionok hordozói), szenzorok, illetve elektródok is.

A kísérletek alatt használt szerkezetvizsgáló módszerek elmélete

A (por)röntgen diffrakció a leggyakrabban alkalmazott szerkezetvizsgáló módszer a réteges kettős hidroxidok vizsgálatánál. A mérés során a műszer egyenletesen forgatja a mintát, így változtatva a mintára eső röntgensugarak szögét. A röntgensugarak

energiatartománya 100 eV és 100 keV között található. Röntgensöveket használnak általában a megfelelő sugárzás eléréséhez, ezekben nagyfeszültséggel gyorsítanak fókuszált elektronsugarakat és ezt vezetik bele a réz anódba. Amikor az elektronok elérik az anód Coulomb-erőterét, lelassulnak, és az energiájuk egy részét kisugározzák folytonos spektrumú röntgensugárzás formájában. Ha az atomokkal is ütköznek, akkor elektronokat üthetnek ki a belső héjról, melynek következtében üres helyek keletkeznek. Ezek az üres helyek egyből pótlódnak egy kisebb energiájú külső héjról származó elektronnal, és az ekkor felszabaduló energia közel monokromatikus és az atomra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás formájában távozik. Ez a sugárzás lesz fontos számunkra, ugyanis ha ezt a mintára bocsájtjuk, akkor kölcsönhatásba lép az atomok elektronjaival, amelyek a tér minden irányába fogják szórni a röntgen fotonokat. Ha a röntgen foton energiája (hullámhossza), változatlan marad a szórócentrumon bekövetkező szóródást követően, akkor rugalmas szóródásról beszélünk, amit Thomson-szórásnak is neveznek és ezt a szórást vesszük figyelembe a diffrakciós vizsgálatoknál. A diffraktogramok x tengelyén a 2θ szöget tüntetjük fel. A θ itt a beesési sugár és a kristálysíkok által bezárt szög. Az y tengelyen általában a röntgensugárzás intenzitását szoktuk ábrázolni. A vizsgált minták rétegeinek távolságát a Bragg-egyenlet alapján számoljuk ki:

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

ahol n az elhajlás rendje, λ a röntgen fotonok hullámhossza, d a kristályrács síkjainak távolsága, θ pedig a Bragg szög. A röntgendiffrakciós méréseknél a kristályatomok távolságát mérjük úgy, hogy regisztráljuk az elhajlított sugarakat.

A Scherrer-egyenlet segítségével pedig a részecskeméret határozható meg:

$$D = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(ahol B egy alakra jellemző állandó, λ a röntgen-sugárzás hullámhossza, β a félérték-szélesség radiánban, és θ itt is a Bragg szög).

A közép infravörös spektroszkópia (IR) szintén nagyon fontos szerkezetvizsgáló módszer az LDH-k vizsgálatánál. Az analitikai hullámszámtartomány ebben az esetben $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Ennél a módszernél a vizsgált minta rezgési és forgási energiaátmeneteiről nyerhetünk információkat. Csak azok a rezgések gerjeszthetők (IR aktívak), amelyek során a molekula dipólusmomentuma változik. Az IR spektrum x tengelyén a hullámhossz vagy hullámszám szerepel, míg az y tengelyen a transzmittancia vagy az abszorbancia. Az IR spektrumon az egyes sávok funkciós csoportokhoz rendelhetők. Ugyanaz a funkciós csoport rezgésének megfelelő csúcs mindig ugyanazon a hullámhosszon jelenik meg a spektrumon.

Az IR spektrum alapján mind a funkciós csoport, mind a vegyület azonosítható. Elsősorban minőségi analízisre használjuk, és más molekulaszpektroszkópiákkal kiegészítve (pl.: NMR) teljes szerkezet felderítést tesz lehetővé. Az infravörös spektroszkópia alapulhat az IR sugárzás abszorpcióján, reflexióján és emisszióján. Leggyakrabban az abszorpciós technikát alkalmazzuk, mely során az anyag az ω rezgéseinek megfelelő hullámszámú fényt nyeli el, és a spektrumban abszorpciós sáv jelenik meg. A spektrométerben az összes optikai eszköznek IR áteresztőnek kell lennie. Vizes oldatok mérésére gyakorlatilag nem alkalmas. A minta előkészítésénél KBr-dal eldörzsöljük a szilárd mintát, amelynek aránya 1:100 és pasztilla készítése nélkül mérjük. Erre azért van szükség, mert egyes esetekben a mintáink nem bírják a pasztillázással járó nyomást és hőfejlődést.

A réteges kettős hidroxidok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (Scanning Electron Microscope, röviden SEM) szokták vizsgálni. A mintákat elektronokból álló sugárral világítják meg, eltérést mutatva a fénymikroszkópokkal szemben. Az elektronmikroszkópok felbontása akár 0,1 nm is lehet, ha sikerül kiküszöbölni a lencsehibákat. Ezeknél a mikroszkópoknál mágneses lencsét alkalmaznak, és ezek olyan tulajdonsággal rendelkeznek, hogy képesek inhomogén forgásszimmetrikus mágneses teret létesíteni. Ahhoz hogy a mintához eljusson az elektronsugár veszteség nélkül, vákuumot kell használnunk minden esetben. A pásztázó elektronmikroszkópok a tárgy felületéről visszavert sugarakat vizsgálják és a katódsugaras képalkotáshoz hasonlóan a minta felszínét pontról-pontra képezi le az alkalmazott sugárnyaláb. A mintáról visszaverődő röntgensugárzás lehetővé teszi, hogy elemanalízist végezzünk, de ehhez szükség van egy energiadiszperzív spektrométerre (EDS). [16] Ennél a módszernél a karakterisztikus röntgensugárzás energiáját vizsgáljuk, mely a vizsgált atomra jellemző.



3. ábra: Pásztázó elektronmikroszkóp

A réteges kettős hidroxidok szerkezetvizsgálatának másik jellemző módszere a termogravimetria. Ekkor a minta tömegének változását mérik a hőmérséklet függvényében, melyet szabályozott program szerint változtatnak. Fontos megadni a TG-görbék deriváltjait is,

melyek a tömegváltozás sebességéről nyújtanak információt. A DTG módszer lehetővé teszi a kis tömegváltozással járó, illetve az egymáshoz közeli hőmérsékleteken lejátszódó folyamatok szétválasztását. A termogravimetriás módszerrel jellemezhető az LDH dehidratációja, oxidációja, bomlása során végbemenő folyamatok. Ezekre jellemző, hogy adott hőmérsékleten mérhető sebességgel indulnak meg és a vizsgált tulajdonság megváltozása viszonylag gyorsan, szűk hőmérséklet-tartományban következik be. Mivel a hőmérsékletváltozás hatására történő átalakulások a minta anyagi minőségére jellemző hőmérsékleten indulnak meg, a módszer kiválóan alkalmazható kvalitatív analízisre. A mintát körülvevő atmoszféra jellege is alapvetően meghatározza a lejátszódó folyamatokat: inert gáz alkalmazásakor az oxidációs folyamatok visszaszorulnak, a bomlási folyamatok kerülnek előtérbe.

2. Célkitűzés

A célunk az volt, hogy előállítsunk egy olyan réteges kettős hidroxidot, amely 2:1 arányban tartalmaz rezet és vasat. A réz a természetben is előforduló átmeneti fém, amelynek három oxidációs formája van. A természetben a Cu(II) forma van jelen legnagyobb mennyiségben, a talajban, vizekben és különböző ásványi vegyületei formájában. A réz nem rendelkezik markáns egészségkárosító tulajdonságokkal, relatív toxicitása alacsony, így alkalmazása nem rejt olyan veszélyeket magában, mint például a palládium, ólom, vagy egyéb nehézfémek, amelyek ugyan gyakran alkalmazott katalizátorok, azonban toxikusak, allergének. Fontos kiemelni a rézvegyületek gazdasági jelentőségét is, ugyanis nagyságrendekkel olcsóbbak, mint a legtöbb katalizátorként alkalmazható átmenetifém. A réz számos kémiai átalakulást katalizál, jellemzően keresztkapcsolási reakciókat, de ezen kívül alkalmazható nitro-csoport redukciójára, cikloaddációs reakciókra, valamint alkoholok oxidációjára is. Mivel mind az inter-, mind az intramolekuláris keresztkapcsolási reakciókat is elősegíti, ezért a réz a gyógyszerkémiai szintézisek gyakran alkalmazott katalizátorai közé sorolható, ennek következtében pedig a rézkatalízis központi szerepet tölthet be különböző hatóanyagok előállításában.

Munkám során egy CuFe-LDH elkészítését tűztem ki célul, hiszen ebben az esetben a vas(III), mint vegyértékváltó fémion szintén katalizátorként funkcionálhat egyes reakciókban. A vas(III)-iont jellemzően az epoxidációs reakciók katalizátoraként szokták megemlíteni. Az epoxidáció az egyik legfontosabb szerves kémiai reakció, mivel az epoxid gyűrű számos módon felnyílhat, lehetőségessé téve ezzel a bonyolult szerves struktúrák kialakulását. A réz és a vas együttes beépítésével tehát elméletben egy olyan új katalizátorhoz juthatunk, amely ha aktivitásában nem is múlja felül a korábban alkalmazottakat, de gazdaságosan előállítható és több típusú reakcióban alkalmazható.

A CuFe-LDH előállítására irodalmi előzményt a kísérletek kezdetén nem találtunk. Egyes réz-tartalmú réteges kettős hidroxidok szintézisére voltak kísérletek, például CuAl- [17, 18], CuCr- [19], illetve vegyes típusú CuMgFe-LDH [20], de egyetlen esetben sem fordult elő tisztán Cu(II) és Fe(III) a szerkezetben.

A CuFe-réteges kettős hidroxid előállításához számos gyakran alkalmazott, és ritkábban előforduló szintézismódszert kívántunk kipróbálni, de a sikerhez végül külső támogatás is kellett. Nejati és munkatársai közleménye a kísérleti munkám közben jelent meg [21], ezután a célunk kissé módosult: a sikeres szintézist követően egy széleskörű szerkezetvizsgálatot kívántunk megvalósítani, illetve egy katalitikus alkalmazási lehetőséget tesztelni. Az említett

publikációban ugyanis diklórfenoxi-ecetsav vizekből való eltávolítására kívánták felhasználni az előállított réteges kettős hidroxidot.

3. Kísérleti rész

Felhasznált anyagok

A kísérletek során felhasznált réz(II)-szulfát ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 98%), réz(II)-nitrát ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, 97%), valamint vas(III)-klorid ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 97%) és vas(III)-nitrát ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, 98%) a Molar Chemicals Kft.-től, az alkalmazott szilárd, tablettá formájú nátrium-hidroxid a VWR Kft.-től származott. Az 1-propanol, illetve az etilén-glikol Sigma-Aldrich termékek voltak. Az oldatkészítéshez kétszer desztillált vizet, az inert atmoszféra biztosításához nagytisztaságú N_2 -gázt (99,95%) használtunk, ami a Merck-től szereztünk be. Az alkalmazott vegyszereket további tisztítás nélkül használtam fel.

A szilárd NaOH-ból $\sim 20 \text{ mol/dm}^3$ -es oldatot készítettünk, amit szűrés után azonnal felhasználtunk az elkarbonátosodás elkerülése érdekében [22]. A 20 M-os NaOH-ból hígítással 3 mol/dm^3 -es oldatot készítettünk. A kiindulási tömény lúg pontos koncentrációját sűrűségméréssel határoztuk meg [23].

Kísérletek Cu-Fe LDH előállítására többféle módszerrel

Első alkalommal az együttes lecsapás módszerét alkalmaztam a szintézis során. A kiindulási anyagok a következők voltak: réz(II)-szulfát ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), valamint vas(III)-klorid ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$). Ezek 2:1 arányú keverékéből készítettem oldatot, majd ehhez csepegtettem hozzá a megfelelő mennyiségű 3 mol/dm^3 koncentrációjú NaOH oldatot folyamatos kevertetés mellett. A pH-t 10-es értékre állítottam be, ugyanis az együttes lecsapással előállított LDH-k egy olyan pH tartományban készülnek, ahol egyidejűleg van jelen a kétvegyértékű, illetve a háromvegyértékű ion hidroxid csapadéka. Ebben az esetben ez a 7-10 közötti pH tartomány. [18] Ezt az elegyet 1 napon keresztül kevertettem szobahőmérsékleten, majd speciális szűrőberendezéssel leszűrtem az anyagot (Nalgene, lúgálló műanyagból készült szűrőfeltét $0,45 \mu\text{m}$ pórusátmérőjű Versapor membránszűrővel). A szűrés után a keletkezett szilárd terméket exikkátorban, P_2O_5 felett tároltam.

Másodszor újabb együttes lecsapásos technikával, de más kiindulási anyaggal próbálkoztunk. Ennél a reakciónál a réz(II)-forrás $0,12 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, a vas(III)-forrás pedig $0,06 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ oldat volt. A pH-t 8,5-re állítottam be, Trujillano és munkatársainak leírása alapján. [20] A továbbiakban a szintézis menete nem változott az előzőleg említett módszertől.

Következő módszerként a mechanokémiai utat, az őrlést alkalmaztuk. Mivel az együttes lecsapás módszere nem bizonyult sikeresnek, új szintézismódszerhez folyamodtunk, mivel a mechanikai erővel történő előállítás bizonyos, a szokásostól eltérő összetételű óntartalmú LDH-k esetén már sikeresnek bizonyult korábban a kutatócsoportban. A szintézis során két mintát készítettem és mindkettő $0,3 \text{ g}$ $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ -t és $0,3 \text{ g}$ $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -t tartalmazott. Ezeken a keverékeken először 1 óra száraz őrlést végeztem $11,6 \text{ 1/s}$ frekvencián. A golyó/minta arányt 100-nak választottam meg. Ezután mindkét mintához adtam $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH oldatot, de eltérő mennyiségben. Az elsőhöz $200 \text{ }\mu\text{L}$ -t a másikhoz $300 \text{ }\mu\text{L}$ -t. Ezeket ismét őrltem a malomban még 2 órán keresztül, ezt a lépést nedves őrlésnek nevezzük. Az őrlés paramétereit (ferekvencia, idő, kiindulási anyagok mennyisége) a már korábban, ón- és vas(III)-tartalmú réteges kettős hidroxidok sikeres előállítására optimált rendszer alapján választottam meg.

A negyedik reakcióút a szonokémiának nevezett eljárason alapult, mely során ultrahangkádban végeztem el a szintézist. A gyakorlat során mindig $0,6 \text{ g}$ összmennyiségű anyagból indultunk ki, amely az én esetemben $0,3 \text{ g}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ és $0,3 \text{ g}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ volt. Ezt a két anyagot 30 percre golyós malomba tettük, előőrlés céljából, ami aktiválja a mintát alkotó részecskéket. Az eljárásnak száraz őrlésnek kellett lennie, folyadék nem került a rendszerbe, majd hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű NaOH-t és 3 órára ultrahangkádba helyeztük a rendszert.

Ezután megpróbálkoztunk azzal a technikával, hogy nem két komponensű elegyből indulunk ki, hanem egy harmadik anyagot is teszünk a rendszerbe, tehát vegyes hidroxidot képzünk. Alapul a MgFe LDH-t vettem, hiszen ennek előállítása régebb óta ismeretes [24] és az irodalomban is találunk számos megfelelő receptet [25]. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (6 mmol) és $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (24 mmol) elegyéhez 10 mmol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -t adtam, amit 50 cm^3 térfogatban készítettem el és a pH-ja 2 volt. Egy másik főzőpohárban 8 mmol $0,16 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH oldatot és 20 mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ -t elegyítettem. Ezt az oldatot csepegtettem hozzá a MgFeCu-oldathoz. A végső pH 10,5-es volt. Az egész oldatot 1 napig $80 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten kevertettem mágneses keverővel. Végül leszűrtem a kapott szuszpenziót a korábban említett szűrőberendezéssel és 3-4 napig száradni tettem egy exikkátorba. Ezt a vegyes hidroxidos módszert úgy is kipróbáltam, hogy először készítettem egy MgFe-LDH-t, amelyben a fémionok aránya 2:1 volt. Miután kialakult az LDH, hozzáadtam $0,01 \text{ mol}$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ -t és így kevertettem tovább egy hétig, majd szűrtem és desztillált vízzel mostam.

A CuFe LDH sikeres szintézisének menete

Nejati és munkatársainak publikációja [21] hozta meg az áttörést a munkámban. Ez a közlemény a korábban leírt kísérletek elvégzése után jelent meg és az első leírása egy (NO_3) -CuFe-LDH-nak. Itt a kísérleti $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ arány 2 volt, amit víz és 1-propanol oldószeres közegben készítettek el és közben 8,5-ös pH-nak megfelelő OH^- koncentrációt állítottak be. Felületaktív anyagként etilén-glikolt adtak a rendszerhez. A $0,15 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH oldatot cseppenként adagolták a 35 mL össztérfogatú oldathoz, amely 0,0012 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ -t, 0,0006 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ -t és az ezeket feloldó 15 mL desztillált vizet, valamint 15 mL 1-propanolt és 5 mL etilén-glikolt tartalmazott. N_2 atmoszféra alatt az elkészült sűrű szuszpenziót szobahőmérsékleten kevertették 24 óráig. A keveréket centrifugába tették 20 percre 1300-as fordulatszámon, ezután átmosták desztillált vízzel és 70°C -on, vákuumban szárították. Ettől a recepttől annyiban tértem el, hogy én a kevertetés után teflonszűrővel szűrtem le az anyagot és átmostam desztillált vízzel, hogy a különböző szerves oldószerek (1-propanol, etilén-glikol) távozzanak a rendszerből. Ezután a leszűrt anyagot szárítószekrényben szárítottam 70°C -on 1 napig.

Mivel a termék tartalmazott vas-hidroxidot is, a tiszta, melléktermékektől mentes LDH-fázis előállításának érdekében a Fe(III) mennyiségét felére csökkentem. Ekkor 0,0012 mol Cu(II)-ből indultam ki, de a 0,0006 mol Fe(III) helyett csak 0,0003 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ot tettem a rendszerbe. Az oldószermennyiség változatlanul 15 mL desztillált víz, 15 mL n-propanol és 5 mL etilén-glikol volt.

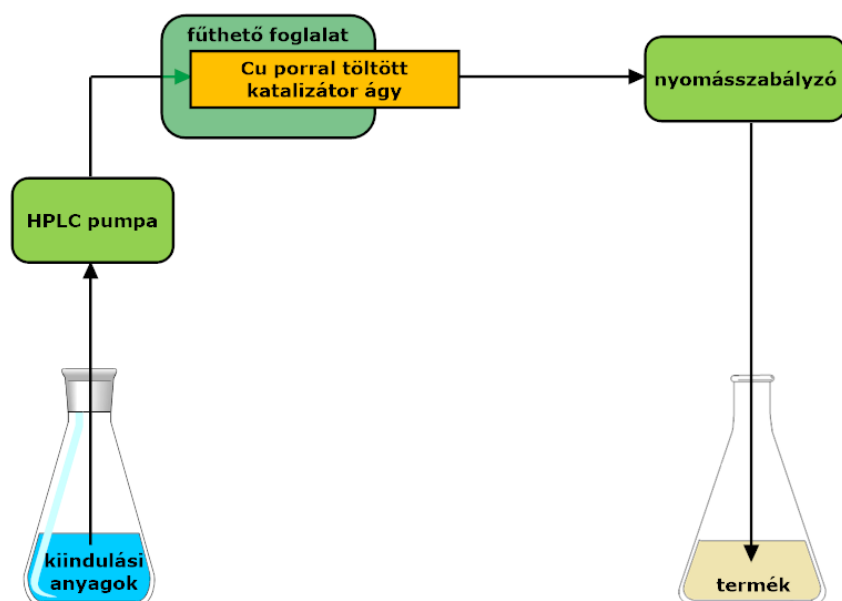
Megkísértem a léptéknövelést is, ekkor 0,9706 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -ből, valamint 0,4047 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ból indultam ki, amit 43 mL desztillált víz, 43 mL n-propanol és 14 mL etilén glikol elegyében oldottam fel. 24 óra kevertetés után, szűrtem, desztillált víz segítségével átmostam és exikkátorban szárítottam.



4. ábra: CuFe réteges kettős hidroxid szűrés előtt

A CuFe LDH alkalmazása katalizátorként

Az elkészített CuFe-LDH-t kipróbáltuk katalitikus reakcióban, amit a Gyógyszerésztudományi Karon dr. Ötvös Sándor vezetésével végezték el. Itt egy manapság egyre sűrűbben használt technikát ismertem meg, a folyamatos áramú szintézismódszert. Ennek lényege az, hogy a reakció egy szűk vezetéken való áramláskor következik be a különböző komponensek között és az áramló fázis folyadék halmazállapotban tartalmazza a komponenseket. [26] A szűk vezetékekben lamináris áramlás jön létre, így a komponensek nagyobb felületen tudnak érintkezni. [27] Ezen kívül a hőmérséklet eloszlása egyenletes és gyors egy ilyen folyamatos áramú reaktorban [28], ennek köszönhetően a mellékreakciók visszaszoríthatók, valamint a termék szelektivitása is nő [29]. A reakciókörülményhez szükséges magas nyomást moduláris nyomásszelepekkel biztosítják, melyeket könnyedén össze lehet kötni az áramlásos reaktorral, így biztonságosan és szabályozottan érhető el a kívánt nyomás. [30]



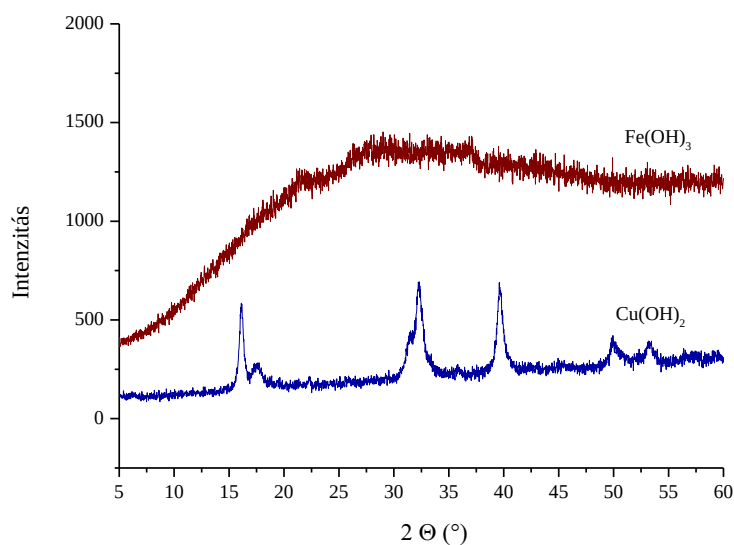
5. ábra. Folyamatos áramú reaktor sematikus elrendezése.

Az 5. ábrán látható elrendezésben réz porral töltött katalizátorágy látható, a mi esetünkben ez a CuFe-LDH-val volt megtöltve. A kísérlet során egy HPLC pumpával áramoltatták a kiindulási anyagokat egy vezetéken keresztül a katalizátor ágyon, és egy szedőedényben fogták fel a keletkezett terméket. Egy fűtőegységben helyezték el a katalizátor oszlopot, hogy a hőmérséklet szabályozható legyen, valamint a rendszerhez egy nyomásszabályzó szelep is társult.

4. Eredmények bemutatása és értékelése

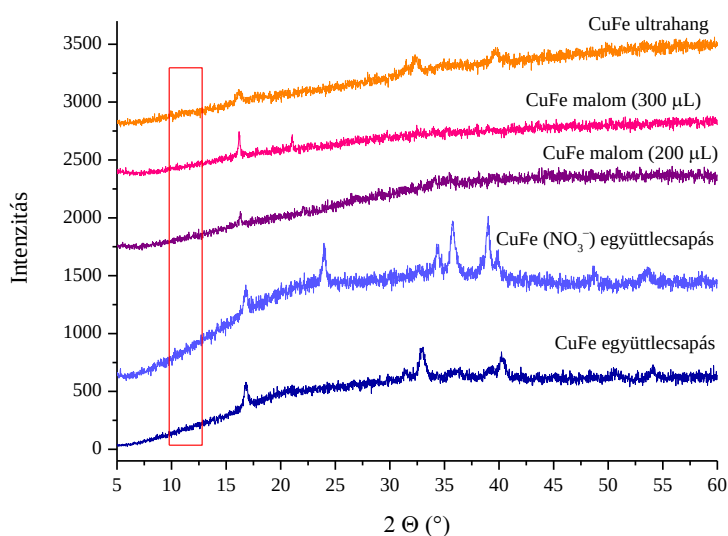
A különböző módszerekkel előállított, Cu(II)- és Fe(III)-tartalmú anyagok szerkezetvizsgálata röntgendiffraktometriával (XRD)

A méréseket egy Rigaku MiniFlex II típusú porröntgendiffraktométerrel végeztem el. A mérési tartomány 4° – 60° (2θ) volt, valamint a szkennelési sebességet 4° /percre állítottam be. A mérés során $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -sugárzást ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) alkalmaztam.



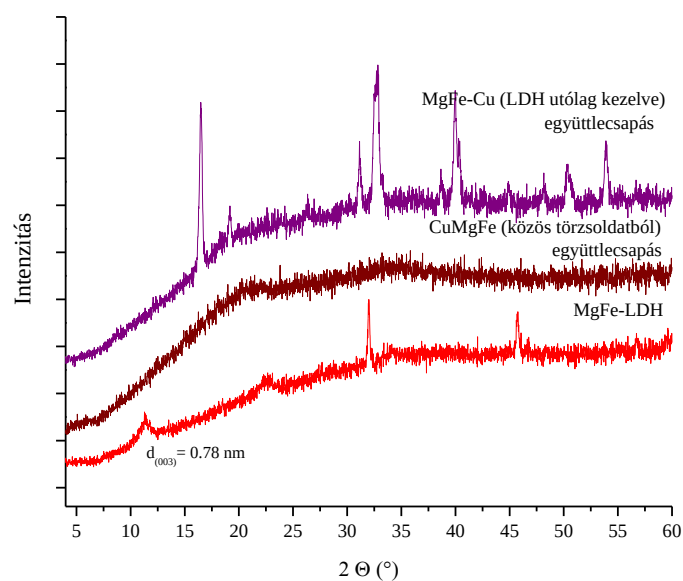
6. ábra. A réz-hidroxid és vas-hidroxid röntgendiffraktogramja.

Az összehasonlítás kedvéért a 6. ábrán bemutatom a réz(II)-hidroxid és a vas(III)-hidroxid diffraktogramjait. Az ábrán első ránézésre is látszik, hogy egyik csapadéknak sincs reflexiója a 9 – 14 2θ tartományban, ahol a réteges kettős hidroxidokra jellemző elsődleges (003)-as reflexió meg szokott jelenni.



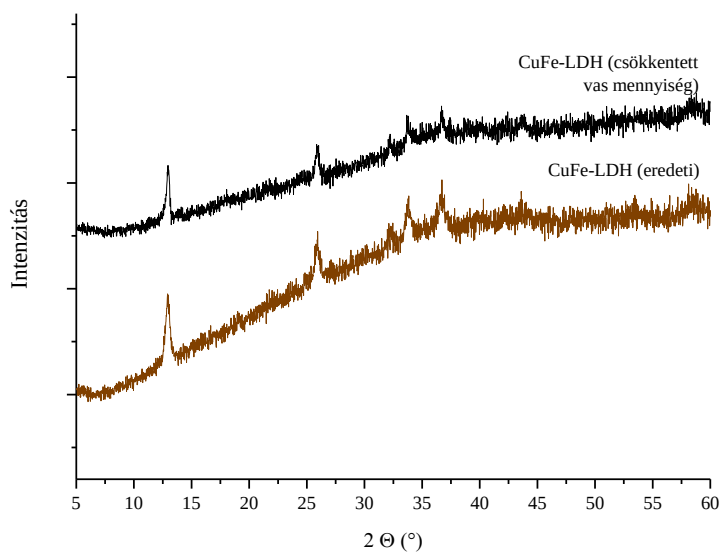
7. ábra. A különböző szintézismódszerekkel előállított termékek diffraktogramjai.

A 7. ábrán láthatóak a kipróbált szintézisek termékeinek röntgendiffraktogramjai (együttes lecsapás, ultrahang, rázómalom). Jól látható, hogy az LDH-kra jellemző (003)-as reflexió nem jelent meg, ami azt jelenti, hogy nem alakult ki a réteges kettős hidroxid egyik esetben sem. Ennek a csúcsnak kellene a legintenzívebbnek lennie a röntgen-diffraktogramon, de ezen kívül 006-os és 009-es reflexiókat is kellene látnunk. Az ábrán az is jól látható, hogy a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -ra jellemző csúcsok, illetve a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorf szerkezetéből adódó alapvonal emelkedés is megfigyelhető. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy valószínűleg a réteges kettős hidroxid kialakulása helyett, a két hidroxid fizikai keverékét sikerült előállítani.



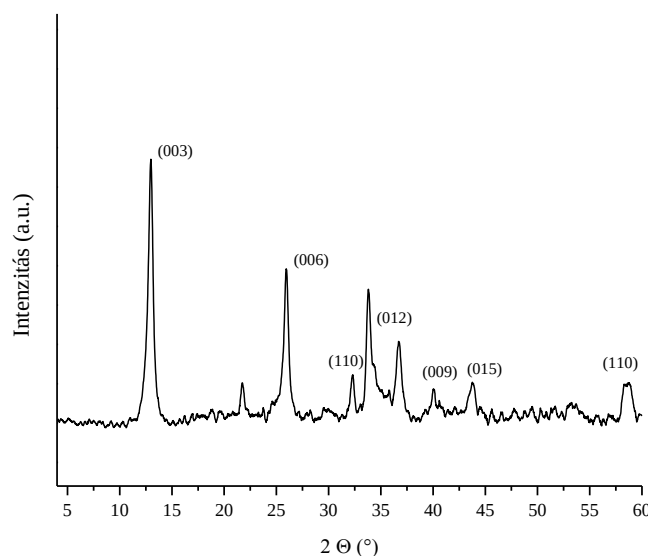
8. ábra: Vegyes típusú réteges kettős hidroxid kísérletének diffraktogramjai és a MgFe-LDH diffraktogramja

A 8. ábrán bemutatott MgFeCu vegyes hidroxid előállításának esetében sem látunk LDH-ra jellemző csúcsokat, még akkor sem ha MgFe LDH-ból indultunk ki. Az ábrán látható, hogy a MgFe réteges kettős hidroxid előállítása sikeres volt, de amint hozzáadtuk a réz(II)-tartalmú oldatot, ez a jellemző reflexió eltűnt és újra egy fizikai keveréket kaptunk.



9. ábra: A sikeresen előállított CuFe-LDH diffraktogramja és a CuFe-LDH csökkentett vas mennyiségből kiindulva.

A 9. ábrán látható, hogy a réteges kettős hidroxidokra jellemző (003)-as reflexió megjelenik, sőt a (006) és (009) reflexiók is kivehetőek. Mivel a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ melléktermék jelenléte erős alapvonalemelkedést okozott, a második szintézis során a kiindulási Fe-mennyiségét felére csökkentettem. Ezzel valószínűleg az LDH szerkezete nem módosult, hiszen a legtöbb esetben csak adott arányban képesek a két- és háromértékű fémionok a rétegekbe beépülni (pl. CaAl-LDH esetén csak 2:1), csupán a melléktermék mennyiségét csökkentettem a keletkező termékben. [31]



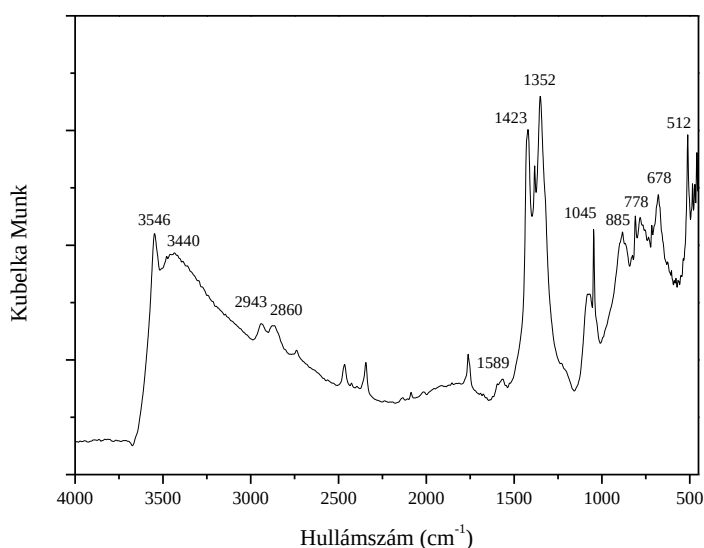
10. ábra: A sikeresen előállított CuFe-LDH diffraktogramja (alapvonalkorrigálva)

A 10. ábra egy alapvonal korrigált diffraktogram, melyen megjelöltem az LDH-ra jellemző reflexiókat. A Bragg-egyenletbe való behelyettesítéssel a $d = 0,68$ nm-es rétegtávolságot kapjuk, ami egy kicsit kisebb a szokásosnál (a CaAl-LDH rétegtávolsága például $0,74$ nm). Ennek oka valószínűleg a keskenyebb rétegvastagság lehet. A (003)-as és (006)-os reflexió felhasználható a Scherrer-egyenlet segítségével a részecskeátmérő meghatározásához (a c tengely irányába, tehát a részecskék “vastagsága”). A rácsparaméterek összefoglalva:

d / nm	a / nm	c / nm	D / nm
0,68	0,55	2,04	23,27

A sikeresen előállított CuFe-LDH vizsgálata közép infravörös spektroszkópiával

A méréshez egy BIO-RAD Digilab Division FTS-65 A/896 FT-IR spektrofotométert használtam diffúz reflektancia feltétellel, ahol a felbontás 4 cm^{-1} volt. 10 mg mintához 300 mg KBr-ot kevertem és így végeztem el a méréseket. Egy minta spektrumához 256 interferogrammot gyűjtöttem. A kiértékelést a Win-IR program segítségével hajtottam végre.

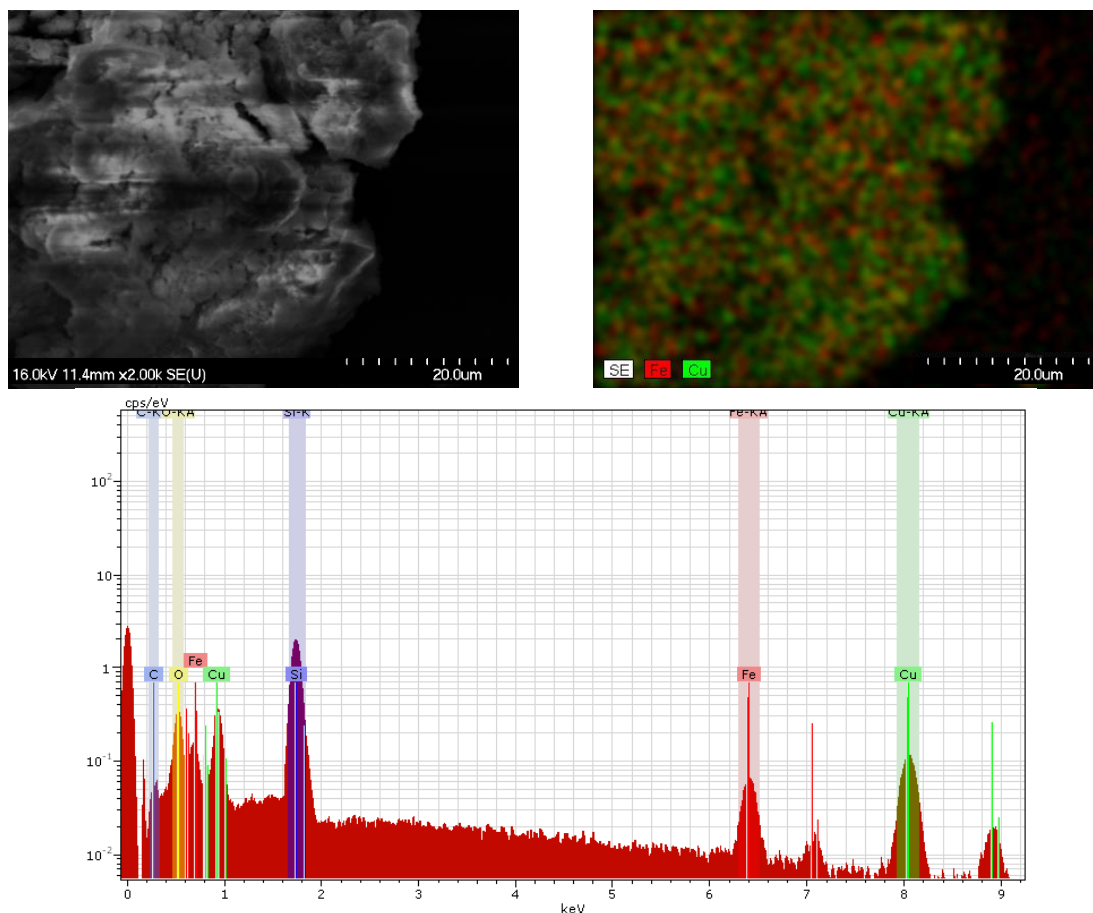


11. ábra: CuFe-LDH infravörös spektruma

A 11. ábrán bemutatott CuFe LDH spektrumon megfigyelhetők a réteges kettős hidroxidokra jellemző csúcsok és tartományok: 3546 cm^{-1} -nél a szerkezeti monomer OH^- -csoportra, a 3000 cm^{-1} feletti széles tartomány pedig a H-hidas kötéssel hálózatba rendezett OH^- -csoportokra jellemző, $885\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ közötti részen a fém–O–fém kötések elnyelési sávjai jelennek meg. Ezekon kívül a CO_3^{2-} ion is megjelenik a spektrumon, az 1352 cm^{-1} -es csúcs ahhoz rendelhető. 1589 cm^{-1} -nél megjelenik a rétegeközi víz deformációs rezgéséből származó csúcs. A propanol jelenlétére is találunk bizonyítékot, tehát a szűrés során nem tűnt el teljesen a mintából. Ezek a csúcsok 2943 , 2860 és 1045 cm^{-1} -nél láthatóak.

CuFe-LDH vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, SEM-EDS)

A keletkezett réteges kettős hidroxidok morfológiáját egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk, valamint az ehhez csatolt energiadisperzív fluoreszcens spektrométerrel (Röntec QX2) elemtérképet készítettünk a mintáról.

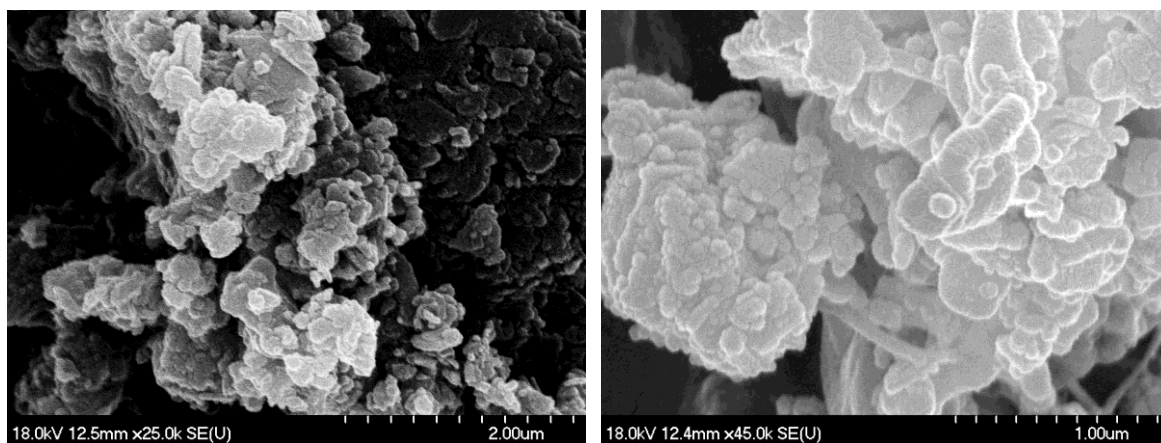


12. ábra: A CuFe LDH elemtérképe(2000x nagyításnál) és EDX spektruma.

A 12. ábrán bemutatott CuFe réteges kettős hidroxid elemtérképén látszódik, hogy a vas és a réz egyenletesen helyezkedik el a mintában, tehát ez is igazolja, hogy nem csak a két hidroxid fizikai keverékéről van szó. A SEM-EDX csupán félkvantitatív analízist tesz lehetővé, ez alapján a egy lehetséges kémiai összetétel felírható, ahol a réz és a vas aránya 1,76. Ez azt jelenti, hogy a kevesebb Cu(II) ion épül be a rétegekbe, mint ami a 2:1-es arányhoz szükséges lenne.

Minta	Cu		Fe		Kémiai összetétel
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	
CuFe-LDH	32.44	22.34	16.21	12.69	$\text{Cu}_{0.64}\text{Fe}_{0.36}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ez magyarázhatja azt a tényt is, hogy a kristályok morfológiája amorfabb, mint a szokásos, ahogy ez a 13. ábrán is látszódik, ugyanis a réteges kettős hidroxidokra a hatszögletű kristályok jellemzőek általában.

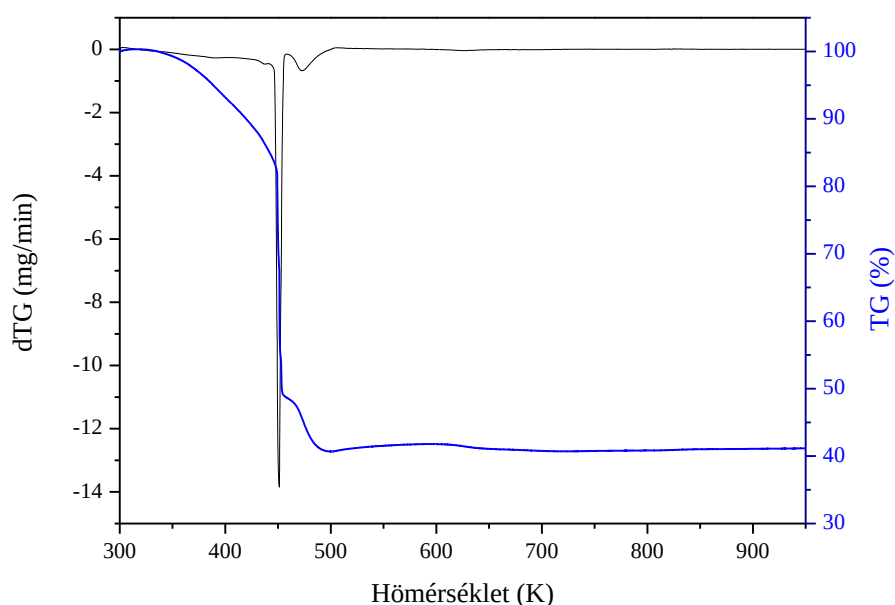


13. ábra: A CuFe-LDH elektronmikroszkópos felvételei.

A 13. ábrán jól látható hogy a CuFe-réteges kettős hidroxid nem rendelkezik olyan szabályos kristályokkal, mint amit az eddig szintetizált, alkáliföldfém ionokat tartalmazó réteges kettős hidroxidoknál láttunk.

CuFe-LDH vizsgálata termikus módszerrel

Az anyag termikus sajátságait termogravimetriás (TG) mérésekkel határoztam meg, és megadtam a TG görbék első deriváltjait is (DTG). A méréseket egy MOM Q-1500D derivatográfal végeztem el 2°C/perc felfűtési sebességet alkalmazva, levegő atmoszféra alatt.



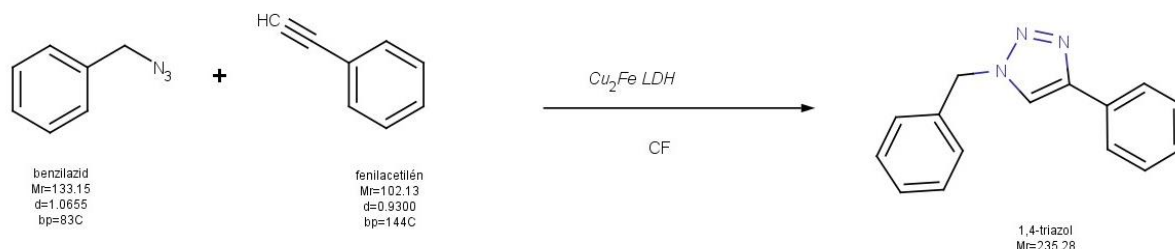
14. ábra: A CuFe-LDH termogravimetriás görbéi

Első pillantásra a TG és DTG görbék nem a réteges kettős hidroxidokra jellemző képet mutatják. Általános esetben az LDH-k három-négy lépésben alakulnak át egy keverék oxiddá, mely során tömegük mintegy 30-60%-át veszítik el. Először a fizisorbeált víz távozik el, ez a lépés azonban a szárítókemencékben szárított minták esetén többnyire nem jelenik meg. A rétegek közötti víz általában fokozatosan lép ki (400 K – 473 K), és utána a dehidroxiláció válik domináns folyamattá (550 K – 750 K), ez a szerkezeti víz távozását jelenti, végül a folyamat a rétegszerkezet összeomlásával zárult (1000 K körül). [32] Ezek a hőmérsékleti tartományok azonban nagyon erősen függenek a szerkezetet alkotó fémionok anyagi minőségétől.

A CuFe-LDH esetén ezzel szemben már sokkal alacsonyabb hőmérsékleten, 481 K-en, egy nagyon hirtelen lépésben következik be a tömegcsökkenés. A fizisorbeált víz eltávozásának hiánya nem meglepő, hiszen a minta szárítókemencében lett szárítva előzetesen. Egyes réteges kettős hidroxidoknál, amik oxidációra hajlamos fémionokat tartalmaztak, mint a Co(II), Fe(II) és Mn(II) már korábban is megfigyelték, hogy spontán oxidáció játszódik le hőkezelés hatására levegőn. Ebben az esetben a dehidroxiláció kedvezményezett és már alacsonyabb hőmérsékleten is lejátszódik, sőt átfedhet a dehidratációval. [33]

CuFe-LDH kísérleti alkalmazása katalizátorként folyamatos áramú reaktorban

A különböző reakciókat egy H-Cube® típusú áramlásos reaktorban „No H₂” üzemmódban végezték el. A bemért katalizátor 1g Cu₂Fe-LDH volt, ahol az oszlop paraméterei: 4,6x50 mm. Egy HPCL pumpa (K-120 típusú Knauer WellChrom) segítségével biztosították a reakcióelegy folyamatos áramoltatását a katalizátorágyon. A reakcióban 5 ml analitikai tisztaságú diklórmetán volt az oldószer, amiben 52 µl benzil-azidot és 70 µl fenil-acetilént oldottak fel. Az alkalmazott segédanyagok 2,9 µl *N,N*-diizopropil-etil-amin (DIPEA) és 1 µl ecetsav voltak. A DIPEA és az ecetsav a reakciósebességet tovább gyorsítják, és a melléktermékek kialakulását gátolják, azáltal, hogy amíg a bázis a rézzel komplexet képez, valamint az alkin deprotonálódását gyorsítva elősegíti a réz-acetilid kialakulását, addig a sav a C-Cu kötés hasadásának sebességét hidrolízis útján gyorsítja, valamint a bázis nem kívánt melléktermékeket eredményező tulajdonságát is pufferezi. [34] Termékként 1,2,3-triazol terméket kaptak. A reakciók között 1 ml/perc áramlási sebességgel 5 percig átmosták a katalizátorágyat. Egy tesztreakció során meghatározták az optimális nyomást, hőmérsékletet és áramlási sebességet, melyek a következők lettek: 100 bar nyomás, 100 °C hőmérséklet és 0,5 ml/perc áramlási sebesség.

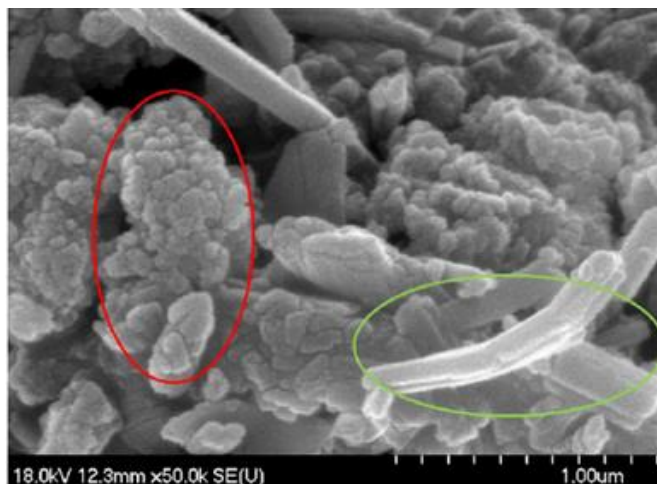


15. ábra. A benzil-azid és fenil-acetilén között lejátshódó reakció.

100 bar nyomáson és szobahőmérsékleten az elért konverzió csupán 3 % volt, de 100 bar nyomáson és 100 °C-on 100 %-os konverziót értek el. NMR vizsgálatokkal végezték el a konverziók számítását, illetve a triazol termékek azonosítását. Egy Bruker Avance DRX 400 típusú FT-NMR spektrométerrel vették fel az ¹H NMR és ¹³C NMR spektrumokat. Tetrametil-szilánt alkalmaztak belső standardként, valamint a mintákat CDCl₃ oldószerben 30 °C-on vizsgálták. A mérési frekvenciák: ¹H 400,1 és ¹³C 100,6 MHz voltak. ¹³C NMR esetében a mintakoncentrációtól függően több ezres nagyságrendű volt a scan-szám, míg ¹H NMR esetén 32. A spektrumok feldolgozását TopSpin 3.0 szoftverrel végezték. Az 1,2,3-triazol termék, valamint a kiindulási azid ¹H NMR spektrumaiban hozzárendelt jeleinek

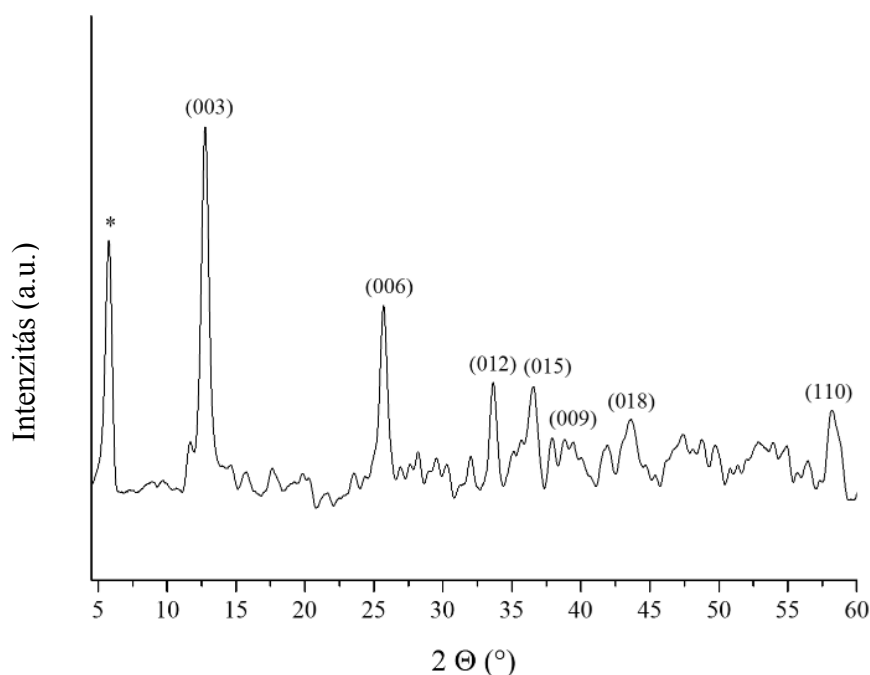
integrálásával számították ki a konverziókat. A reakciókat nem én végeztem el, de a kísérletek során megfigyelőként jelen voltam.

A felhasznált katalizátort 10 óra reakcióidő után újra megvizsgáltuk különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel, és nem tapasztaltunk változást az LDH szerkezetében, csupán némi szerves szennyeződést találtunk a felületen megkötődve. Ezt láthatjuk a 16. ábrán, ahol a zölddel bekarikázott rész a CuFe-réteges kettős hidroxid, a pirossal bekarikázott pedig a szerves anyag a felületen.



16. ábra. SEM kép a 10 óra reakcióidőig használt CuFe-LDH-ról

Ezt a megfigyelést támasztja alá a minta röntgendiffraktogramja is (17. ábra).



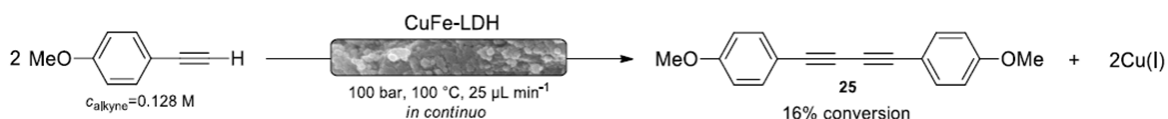
17. ábra: A CuFe-LDH diffraktogramja 10 óra reakcióidő után folyamatos áramú reaktorban (alapvonalkorrigálva)

A 17. ábrán csillaggal jelölt reflexió valószínűleg a szerves anyag lerakódásának, felületre történő kikristályosodásának tudható be. A röntgendiffraktogram alapján meghatározott rácsparaméterek a következők:

d /nm	a /nm	c /nm	D / nm
0,68	0,32	2,05	24,84

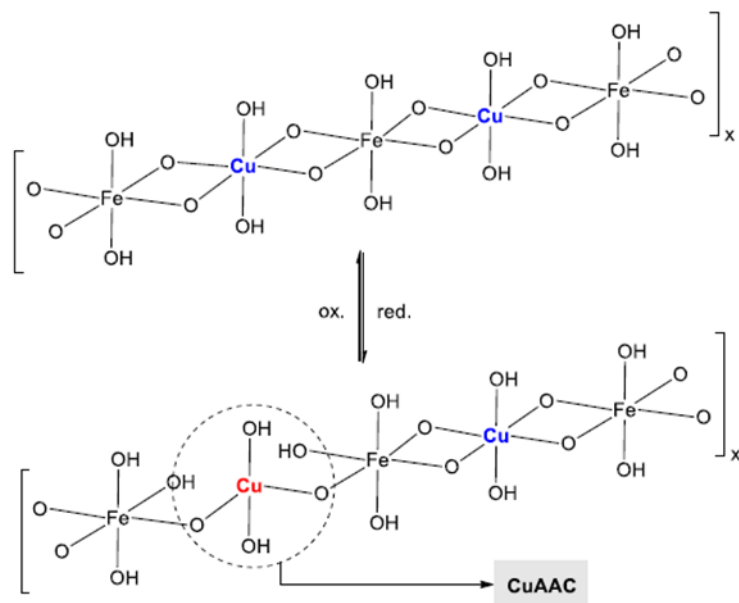
Ezt összehasonlítva a korábban kapott eredményekkel, megfigyelhető, hogy gyakorlatilag nincs változás a paraméterekben, csupán a részecskék átlagos vastagsága nőtt valamelyest.

Végül egy javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára. A „klikk”-reakciót többféle kiindulási aziddal és alkinnel is elvégezték a kísérletek során, majd végeztek egy tesztreakciót, amelyből kihagyták a kiindulási azidot és csak egy etinil-anizol alkint vezettek keresztül a rendszeren ugyanazokkal a paraméterekkel, amelyekkel eddig is dolgoztak, azzal a változtatással, hogy lassabb volt az áramlási sebesség. A 18. ábrán mutatom be a Cu(II)-t Cu(I)-é történő redukcióját, ahol az etinil-anizol a redukálószer. A reakcióban 16 %-os konverzióval keletkezik a feltüntetett termék.



17. ábra. Etinil-anizol intermolekuláris kapcsolása, amelyet a Cu(II) redukciója kísér.

A CuFe-LDH szerkezetében az oktaédes geometria átalakul tetraédesré, kialakul egy hibahely és a Cu(I) aktív centrumként fog viselkedni a feltüntetett reakcióban, így lényegében a Cu(I) katalizálja az alkinek és azidok között lejátszódó „klikk”-reakciót (19.ábra).



18. ábra. Cu(II)/Cu(I) átalakulás az LDH rétegének részletében

Ez a szerkezeti átalakulás *in continuo* történik, és valószínűleg reverzibilis, hiszen a reakció a légköri oxigén kizárása nélkül ment végbe, így az oldószerben oldott O₂ visszaoxidálhatja a Cu(I)-et Cu(II)-vé. Természetesen nem zárható ki egyéb mechanizmus sem, akár az előbb leírtat kísérően, például a katalizátor felületén nyomokban megmaradt 1-propanol oxidációja, habár a termékben nem tudtuk kimutatni az alkohol oxidációs termékekeit, mint aldehidet vagy karbonsavat.

5. Összefoglalás

Összességében elmondhatjuk, hogy sikeresen előállítottam a feladatul kitűzött Cu_2Fe réteges kettős hidroxidot, valamint tökéletesítettünk is rajta azzal, hogy fele mennyiségű vasat használtunk fel a szintézisek egy részénél, mellyel intenzívebb reflexiókat kaptunk a röntgendiffraktometriás vizsgálatok során. Sikerült bebizonyítani a szerkezet létrejöttét nem csak röntgendiffraktometriával, hanem infravörös spektroszkópiával és pásztázó elektronmikroszkóppal is.

Továbbá sikeresen alkalmaztuk katalizátorként a kapott szilárd terméket folyamatos áramú reaktorban, amelyből megállapíthatjuk, hogy a CuFe réteges kettős hidroxid kiváló katalizátora az alkidok és azidok közötti „klikk”-reakcióknak.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Brown, G.; Gastuche, M.C. *Clay Miner.* 1967, 7, 193.
- [2] X. Duan, J. Lu, D. G. Evans, *Assembly Chemistry of Anion Intercalated Layered Materials*, in: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier (2011)
- [3] Evans, D.G.; Slade, R.C.T.; *Struct. Bond.*, 119, 1–89. (2006)
- [4] Taylor, W.H.F. *Mineral. Mag.*, 39, 377. (1973)
- [5] V. Rives *Layered Double Hydroxides: Present And Future*, (2001)
- [6] Lin, Meng-Chang, Chang, Fu-Tsung, Uan, Jun-Yen, *J. Mat. Chem.*, 20, 6524. (2010)
- [7] Velu, S., Suzuki, K., Osaki, T., Ohashi, F., Tomura, S., *Mat. Res. Bull.*, 34, 1707-1717. (1999)
- [8] Meyn M., Beneke K., Lagaly G., *Inorg. Chem.*, 29 5201 (1990).
- [9] Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S., *J. Catal.*, 101 352 (1986).
- [10] Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1439 (1998).
- [11] Dushkin V.A., *Chemistry for Sustainable Development*, 12 251 (2004).
- [12] Jia, C., Zhang, X., Li, S., *Chin. J. Chem.*, 30 277 (2012).
- [13] Santos M.H., Lodeiro C., Martínez C.J., *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [14] Neto M.R.O., Ribeiro P.F.N., Perez C.A.C., Schmal M., Souza M.V.M.M., *Appl. Clay Sci.*, 48 542 (2010).
- [15] Mills, S. J., Christy, A. G., Génin, J. M. R., Kameda, T., Colombo, F., *Mineral. Mag.*, 75, 1289-1336 (2012)
- [16] Csanády A., Kálmán E., Konczos G., *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó 129 148 160 166 (2009).
- [17] Y. Lwin, M. A. Yarmo, Z. Yaakob, A. B. Mohamad, W. R. Wan Daud, *Mat. Res. Bul.* 36, 193–198 (2001)
- [18] S. Britto, P.V. Kamath, *J. Solid State Chem.* 182, 1193–1199, (2009)
- [19] C. Depége, L. Bigey, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, *J. Solid State Chem.* 126, 314–323 (1996)
- [20] R. Trujillano, M. J. Holgado, J. L. González, V. Rives, *Solid State Science* 7, 931–935. (2005)
- [21] K. Nejati, S. Davary, M. Saati, *Applied Surface Science* 280, 67–73. (2013)
- [22] P. Sipos, P.M. May, G.T. Hefter, *Analyst* 125, 955–958. (2000)
- [23] P.M. Sipos, G. Hefter, P.M. May, *J. Chem. Eng. Data* 45, 613–617. (2000)
- [24] Y. Seida, Y. Nakano, *Water Res* 34, 1487–1494. (2000)
- [25] Vulic, T., Reitzmann, A., Ranogajec, J., Marinkovic-Neducin, R., *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 110, 227-233 (2010)
- [26] P. Tundo, G. Moraglio, F. Trotta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 881–890. (1989)
- [27] A. J. deMello, *Nature* 442, 394–402. (2006)
- [28] T. Schwalbe, V. Autze, G. Wille, *Chimia*, 56, 636–646. (2002)
- [29] V. Hessel, D. Kralisch, N. Kockmann, T. Noël, Q. Wang, *ChemSusChem*, 6, 746–789. (2013)
- [30] T. Razzaq, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Chem. Eng. Technol.*, 32, 1702–1716. (2009)
- [31] R. L. Frost, S. J. Palmer, F. Theiss, *J. Raman Spectrosc.*, 42, 1163 – 1167. (2011)
- [32] K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, A. Kareiva, *Cent. Eur. J. Chem.* 9 (2) 275–282. (2011)
- [33] Auerbach, S. M., Carrado, K., Dutta, P.K., *Handbook Of Layered Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York p. 418-419. (2004)
- [34] C. Shao, X. Wang, Q. Zhang, S. Luo, J. Zhao, Y. Hu, *J. Org. Chem.* 76, 6832-6836. (2011)