



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

TDK dolgozat

Nikkel és mangán aminosav komplexek kiépítése réteges kettős hidroxidokban

Készítette:

Ziegenheim Szilveszter

Vegyész Msc

I. évfolyam

Témavezetők:

Dr. Pálinkó István

Varga Gábor

Szeged, 2014

Tartalom

Tartalom	1
1 Irodalmi áttekintés.....	2
1.1.....	2
1.1 A réteges kettős hidroxidok	2
1.1.1 Réteges kettős hidroxidok előállítása	3
1.1.2 A rétegek közti anionok lecserélésének módszerei	4
1.1.3 Az LDH-k szerkezetének vizsgálati módszerei	5
1.2 Fém-aminosav komplexek.....	6
1.3 Bioinspirált katalízis	7
1.4 Heterogén katalízis	9
2 Célkitűzés.....	10
3 Kísérleti rész.....	11
3.1 Felhasznált anyagok	11
3.2 Aminosavak interkalálása.....	11
3.3 Fém-aminosav komplexek kiépítése és interkalálása.....	12
3.4 Mérési módszerek.....	13
4 Eredmények és értékelésük	14
4.1 Az LDH-k szintézise	14
4.2 Aminosavak interkalálása a rétegek közé.....	15
4.2.1 L-prolin interkalálása acetonban	16
4.2.2 DL-valin interkalálása acetonban.....	20
4.2.3 Interkalálás 2-propanolban.....	24
4.3 Ni-aminosav komplexek létrehozása a korábban interkalált aminosavakkal	26
4.4 Oldatban létrehozott komplexek interkalálása	30
4.5 ATR és PAS mérések	32
5 Összefoglalás.....	37
6 Irodalomjegyzék.....	39
7 Köszönetnyilvánítás	41
8 Melléklet.....	42

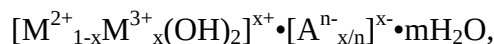
1 Irodalmi áttekintés

1.1 A réteges kettős hidroxidok

A réteges kettős hidroxidok (angolul layered double hydroxides, továbbiakban LDH-k) a természetben is előforduló, de könnyen és olcsón szintetizálható anyagok. Széleskörű felhasználási lehetőségeik miatt az utóbbi években intenzív kutatások tárgyaivá váltak. Rétegeik közé igen sokféle anyag beépíthető, használhatók gyógyszer-molekulák hordozóiként, katalitikus aktivitásuk miatt füstgázok SO_x és NO_x tartalmának eltávolítására, vagy, az interkalált anionok viszonylag könnyű cserélhetőségét kihasználva, vizek $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ tartalmának csökkentésére. [1, 2]

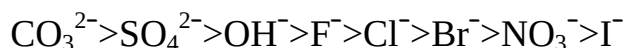
Szerkezetük brucithoz ($\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$) hasonló, rétegeik egymáson helyezkednek el, közéjük víz és anionok épülnek be. Ezt szemlélteti az 1. ábra. Az LDH-k rétegeit általában kettő- és három vegyértékű fémionok alkotják, melyeket OH^- -ionok vesznek körül oktaéderes elrendezésben. A háromértékű fémionok beépülése pozitív töltésű rétegeket eredményez, ennek a töltésnek a kiegyenlítéséhez van szükség a rétegek között az anionok beépülésére. Ezek az anionok viszonylag könnyen cserélhetőek, így sok lehetőségünk nyílik az LDH-k módosítására.

A réteges kettős hidroxidok általános formulával a következőképpen adhatók meg [3]:



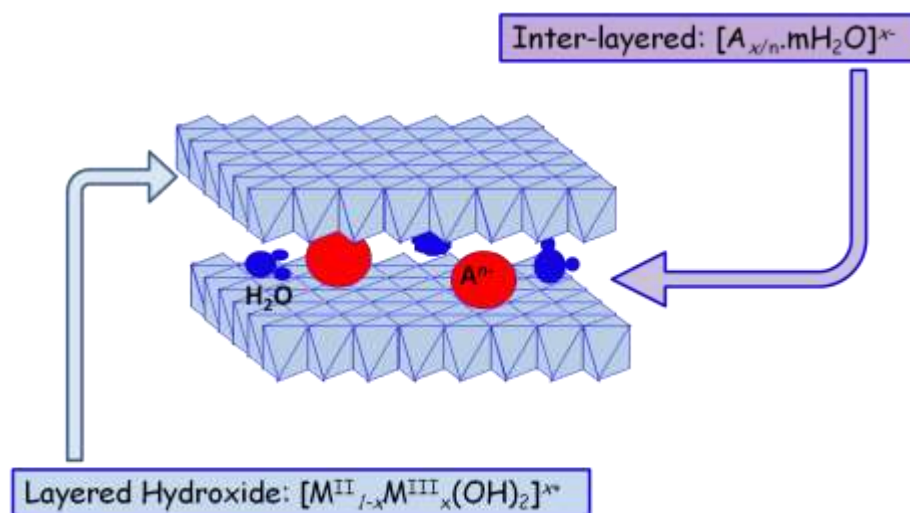
ahol x a háromértékű fémionok anyagmennyisége az összes fémion anyagmennyiségéhez viszonyítva, n az anion töltése, m pedig a hidratált anionnal a rétegek között kötött vízmolekulák száma. Az $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ arány általában 2-4 között mozog ($0,2 < x < 0,33$), ezzel befolyásolhatjuk a rétegek töltéssűrűségét és ioncserélő aktivitását is. Ha a háromértékű ionok arányát ennél nagyobbra növeljük, a töltéssűrűség növekedése az elemi cella geometriai paramétereinek megváltozását okozza.

A rétegek közötti negatív töltésű részecskék nagyon sokfélék lehetnek, halogenidek, oxoanionok, komplex anionok, aminosavak anionos formái vagy akár anionos polimerek. A különböző anionok különböző erősséggel épülnek be a rétegek közé, ezért képesek vagyunk kicserélni őket. A megkötődés erősségének sorrendje az egyszerű anionok esetében [4]:



Látszik, hogy a legerősebben a karbonátion kötődik, ezért amennyiben munkánk során annak beépülése nem kívánatos, az előállítás során inert atmoszférát kell biztosítani (ez általában N_2). A polimertartalmú LDH-k gyakran tartalmaznak NO_3^- , ClO_4^- , vagy Cl^- -ionokat, melyekre azért van szükség, hogy csökkenteni lehessen a rétegek közti elektrosztatikus erőket a nagyméretű szerves anionok beépíthetőségének érdekében [5]. Az LDH-k szerkezete hőkezelés hatására

összeomlik (az LDH anyagi minőségétől függően, de általában 773 K környékén), és amorf keverénoxid alakul ki. Vizes vagy vízgőzös kezelés hatására az oxid rehidratálódik, és a réteges szerkezet helyreáll (memória effektus) [6]. Ez a jelenség kitűnően felhasználható nagyobb anionok beépítésére a rétegek közé.



1. ábra Réteges kettős hidroxidok sematikus szerkezete

1.1.1 Réteges kettős hidroxidok előállítása

A réteges kettős hidroxidok előállítása sokféle módszerrel lehetséges, ezek közül a leggyakrabban az együttes lecsapás módszerét alkalmazzák.

A módszer lényege, hogy a két és háromértékű fémek sóit megfelelő arányban tartalmazó oldatot lúgos oldatba csepegtetik. A pH-t általában állandó értéken tartják, és lassan adják a lúgos oldathoz a sóoldatot, így jól szabályozható a fémionok aránya a kialakuló rétegekben és ezen keresztül a rétegek töltése, ami fontos a további interkalációs eljárásoknál. Amennyiben a konstans pH érték nem szükséges, az eljárás egyszerűbb, ekkor alkalikus oldatba helyezik a fémionokat (általában ez magas koncentrációjú NaOH-oldat). Ekkor a fémionok aránya kevésbé szabályozható, és a kristályossági fok is kisebb, mint az állandó pH-n készített LDH-ké, és melléktermékként kialakulhatnak a fémek hidroxidjai is [7].

A kristályossági fokot befolyásolhatja még például a hőmérséklet, a keverés ideje és sebessége, valamint az oldatok koncentrációja is.

A fémeknek többnyire klorid- vagy nitrát-sóit szokták használni az előállítás során, azok könnyű cserélhetősége miatt. A karbonátionok igen nehezen cserélhetők, ezért ezek beépülését igyekeznek elkerülni [8].

Egy másik előállítási módszerben a karbamid hidrolízisének hőmérsékletfüggését használják ki a pH indirekt szabályozására. Ekkor azonban CO_3^{2-} -ionok interkalálódnak a rétegek közé, amelyeket nagyon nehéz lecserélni. Az SNAS (Separate Nucleation and Aging Steps) eljárás során a komponenseket nagyon gyorsan kevertetik egy kolloidmalomban, ezzel felgyorsítva a gócképződést. Az SNAS eljárás elég drága, de a karbamid hidrolízises módszerhez hasonlóan nagyon jó a keletkező LDH-k kristályossági foka, és a keletkező kristályok méretbeli szórása is kicsi.

1.1.2 A rétegek közti anionok cserélésének módszerei

A dehidratáció-rehidratáció módszere:

Az LDH-k szerkezete kalcinálás hatására felbomlik, a folyamat során több lépésben (a felületen megkötött, majd a rétegek közti víz elvesztése, a rétegek közti anionok bomlása, a struktúra összeomlása) a fémek oxidjainak keveréke keletkezik. A hőkezelés sikeréhez az LDH anyagi minőségétől függően körülbelül 550°C szükséges. Vizes vagy vízgőzös kezelés hatására azonban az úgynevezett memória effektusnak köszönhetően rehidratálódnak, visszanyerik réteges szerkezetüket. Amennyiben ezt a kezelést a megfelelő anionokat tartalmazó vizes oldatban hajtjuk végre, a kalcinálás előtt a rétegek között található anionok kicserélhetők. Ez az eljárás alkalmas nagyméretű szerves anionokat tartalmazó LDH-k készítésére. A rehidratáció során itt is érdemes N_2 -atmoszféra alatt dolgozni, ha el akarjuk kerülni a karbonátionok interkalálódását. Azonban nehéz tiszta interkalált LDH-t így előállítani, mert gyakran a kalcinált anyagnak csak egy része nyeri vissza réteges szerkezetét. Az 1000°C felett végzett kalcinálás után a szerkezet nem rekonstruálható [9].

Direkt anioncsere:

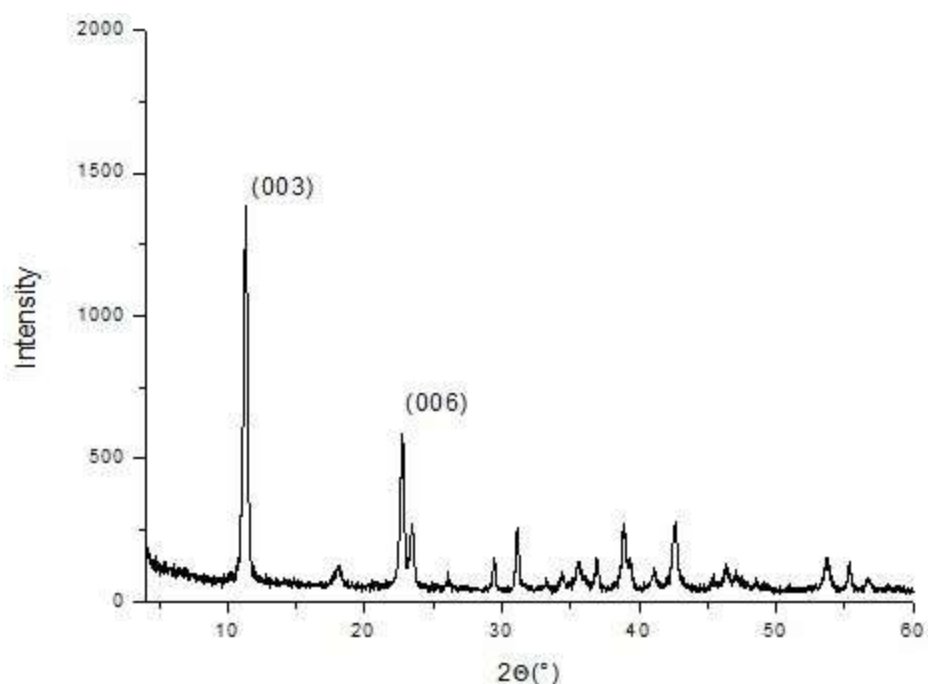
Ez a módszer az anionok rétegek közt való megkötődésének erősségén alapszik. Különösen hasznos akkor, ha az együttes lecsapás módszerénél a fémionok valamelyike vagy a használt anion nem stabilis lúgos közegben, esetleg nincs oldható sója az adott pH-n. Az anioncsere főleg a rétegek és a cserélődő anionok közti elektrosztatikus kölcsönhatásoktól függ, illetve az anionok mérete is nagyban befolyásolja. A csere a magasabb töltéssűrűségű anionoknak kedvez, ezen felül pedig inkább a kétértékűeknek. Tehát a korábban leírt kötődés erősségi sorrend alapján a kiindulási LDH készítéséhez gyakran alkalmazzák a fémek klorid- vagy nitrát-sóit. A karbonát beépülését a korábbiakban leírthoz hasonlóan kerülhetjük el.

Általában a magasabb hőmérséklet gyorsítja az anioncserét. Az oldat pH-jának magasabbnak kell lennie négynél, hogy a hidroxidréteg ne károsodjék, illetve fontos, hogy az interkalálni

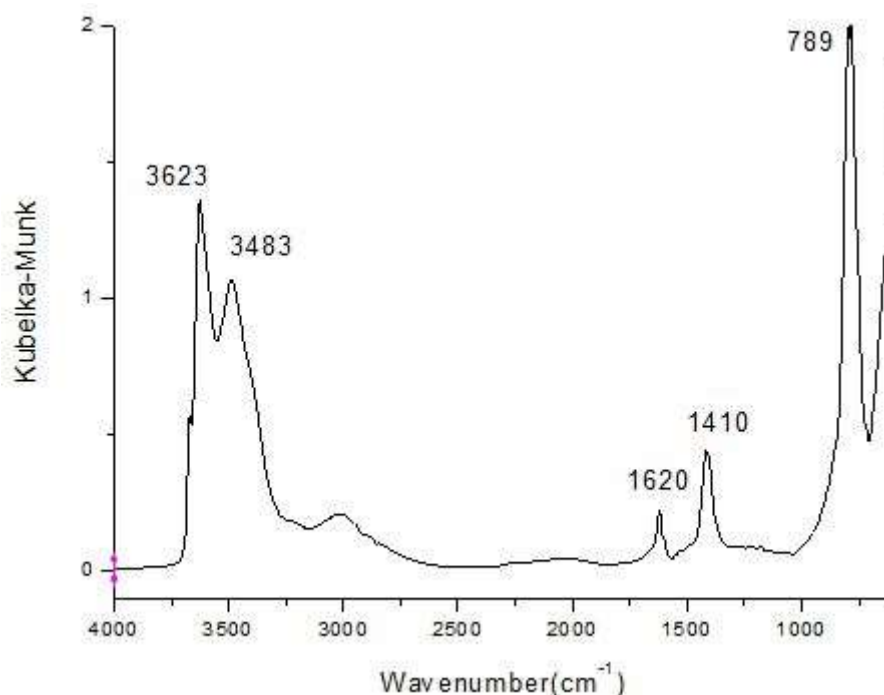
kívánt molekula anionos formában maradjon. A felhasznált oldószerek többnyire vizes keverékek, de a szerves oldószerek vagy szerves-vizes keverékek használata kedvez a szerves anionok beépülésének. Ezzel a módszerrel sok szerves és szervetlen anion interkalálható, mint például a karboxilátok, a foszfátok vagy aminosavak anionos formái [10].

1.1.3 Az LDH-k szerkezetének vizsgálati módszerei

Az LDH-k egyik leginkább elterjedt szerkezetvizsgáló módszere a röntgendiffraktometria. Azonosításukra kiválóan alkalmasak a (003) és a (006) Miller indexű síkok reflexiói, amelyek jól mutatják az anyag réteges szerkezetét (2. ábra).



2. ábra Az LDH-k jellemző röntgendiffraktogramja



3. ábra. LDH-k jellemző IR spektruma, a méréshez diffúz reflektancia feltétet alkalmazva

Egy másik azonosításra is alkalmas mérési módszer az infravörös spektroszkópia, az analitikai hullámhossz-tartományon ($4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$).

Ehhez kis mennyiségű szilárd, szárított mintát keverünk össze KBr-al, ami ekkor "fehér" anyagként viselkedik, a ráeső sugárzást hullámhossztól függetlenül veri vissza. Az LDH-kra jellemző csúcsok: a kb. $3400\text{--}3800\text{cm}^{-1}$ tartományon megjelenő széles csúcs a szabad és hidrogénkötéssel kötött OH^- -csoportok jelenlétére utal; az 1620 cm^{-1} körüli csúcs a rétegek közti vízmolekulák rezgésének jele. Ha karbonátionok is interkalálódnak azt nagyjából 1360 cm^{-1} hullámszám-értéknél megjelenő csúcs jelzi (3. ábra).

Pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóp segítségével vizsgálhatjuk az LDH-k morfológiáját is. Kristályaik jellemzően lapos, réteges elrendeződést mutatnak.

Jellegzetes termikus sajátságai miatt gyakran lehetnek alanyai ilyen típusú méréseknek is (TG, DTG). Hőkezelésük során tömegükből három lépésben veszítenek, először a felszínükön fizikailag kötött víz távozik, azután a rétegek között interkalálódott vízmolekulák távoznak, legvégül pedig a rétegekben található szerkezeti víz, ez utóbbi a szerkezetük összeomlását okozza.

1.2 Fém-aminosav komplexek

Az aminosavak a fehérjék alkotóelemei, amik az élő szervezet építőegységei,

nélkülözhetetlenek a biokémiai folyamatok során, létfontosságúak az életben maradáshoz. Jó kelátképző anyagok, amino- vagy karboxilcsoportjukon keresztül könnyen képesek átmeneti fémekhez kapcsolódni [11].

Az elmúlt években sok tanulmány irányult az aminosavak átmenetifémekkel alkotott komplexeinek vizsgálatára. Az aminosav–fémion kölcsönhatások felelősek például sok enzim aktivitásáért, az enzimek struktúrájának stabilizálásáért. A fém-aminosav komplexek viselkedésének tanulmányozásával jó modellt alkothatunk az élő szervezetekben lejátszódó fém-fehérje kölcsönhatásokról és segíthetnek azok szerkezetének felderítésében.

Az átmenetifém-ionok aminosavak anionjaival alkothatnak olyan semleges töltésű komplexeket, amelyek vízzoldékonyak. A legtöbb aminosav kétfogú ligandumként viselkedik NH_2 - és COO^- -csoportjaikkal kapcsolódva. Ezek a semleges komplexek oxidos felületekkel kölcsönhatásba léphetnek hidrogénkötéseken keresztül, ezzel lehetőséget biztosítva a homogén komplexek heterogenizálására [12].

A nikkel igen fontos nyomelem az élőlények számára, sok enzimhez kapcsolódik, például kofaktorként kötődik a bélrendszerben a vas felvételéért felelős fehérjékhez. Valamint ismeretes a természetben Ni(II) -tartalmú szuperoxid dizmutáz enzim is (továbbiakban Ni(II) -SOD enzim), ami az igen reaktív szuperoxid-gyökanion diszproporcionálódását katalizálja bizonyos baktérium-törzsek esetén.

A komplexeik létrehozásánál ügyelni kell a megfelelő pH beállítására, a kapcsolódó csoportoknak nem szabad protonált állapotban lenniük (nem lehet savas a pH), és például a Ni^{2+} -ionok esetében ügyelni kell arra is, hogy lúgos tartományba se kerüljön az oldat, mert ott hidroxidja csapadék formájában kiválik az oldatból 7,8-es pH érték környékén.

A mangán szintén nagyon fontos nyomelem az élő szervezetek számára. Sokféle enzim kofaktorának része (ligázok, oxidoreduktázok). Az eukarióta mitokondriumokban valamint sok prokarióta szervezetben található Mn(II) -tartalmú szuperoxid dizmutáz enzim (Mn-SOD enzim). Korábban már történtek kísérletek mangánkomplexek réteges szerkezetű anyagokba való beépítésére [13], ehhez hasonlóan igyekeztünk mi is beépíteni a komplexeinket LDH-ba.

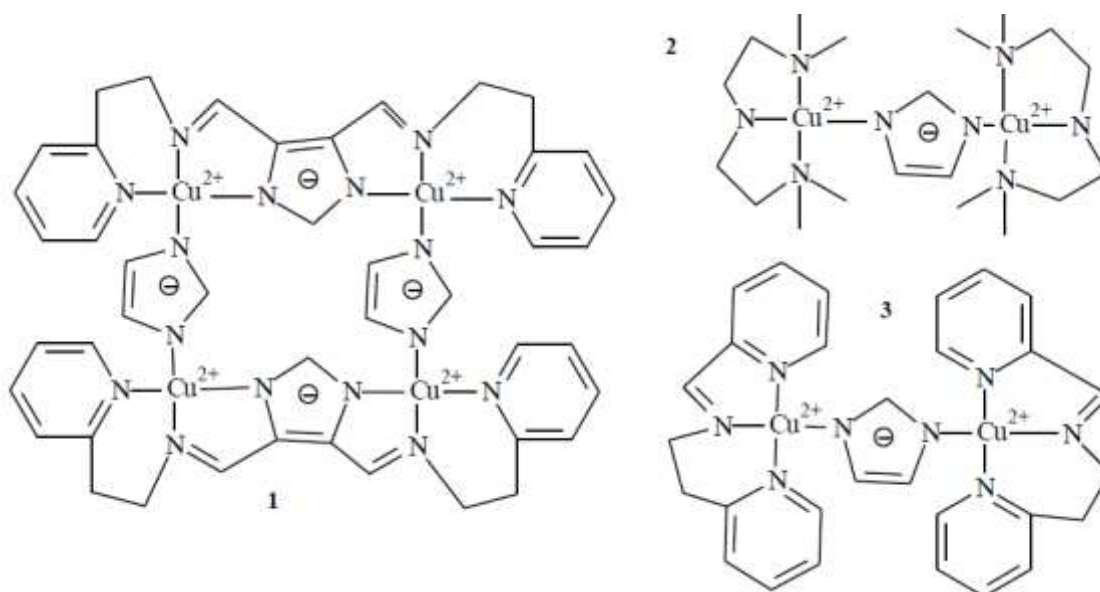
1.3 Bioinspirált katalízis

Az enzimek az élő szervezetek katalizátorai, nagy hatékonyságuk miatt kézenfekvő lenne a laboratóriumi használatuk, azonban csak nagyon szűk nyomás-, és hőmérséklettartományban, valamint fiziológiai pH-n képesek optimális működésre. További hátrányuk ezen kívül az, hogy homogén katalizátorok, ezért visszanyerésük nehézkes.

Ezeknek a hátrányoknak a kiküszöbölésére vagy csökkentésére alkalmas módszer például az

enzimek vagy azok aktív centrumának megkötése szilárd hordozón, anélkül, hogy az aktivitását és szelektivitását elveszítené. Egy másik megoldás az enzimek funkcionális modellezése. Ekkor nem másoljuk le az aktív centrum szerkezetét, csak olyan modell molekulát igyekszünk előállítani, mely hozzá hasonlóan viselkedik.

Erre jó példa (a kiterjedt irodalommal rendelkező) Cu,Zn-SOD enzimek funkcionális modellezése.



4. ábra Cu,Zn-SOD enzim funkcionális modelljei

A Cu,Zn-SOD enzim szerkezeti és funkcionális modellezésére irányuló kutatások több kutatócsoport érdeklődését is felkeltették az utóbbi évtizedekben, és mivel a SOD enzimek közül ez a leginkább kutatott, ezen a példán mutatom be, hogyan lehetséges a szerkezeti, illetve funkcionális modellezés. Közlemények sora született meg, amelyekben a Cu,Zn-SOD enzim szerkezetét utánzó modellkomplexeket vizsgáltak [14-17]. A természetes enzim szerkezetéből adódóan a vizsgálatok során leginkább imidazoláthidat tartalmazó vegyületeket tanulmányoztak (4. ábra). A pontos szerkezetet szilárd állapotban röntgendiffrakciós módszerrel és infravörös spektroszkópiával határozták meg, míg vizes oldatban a leggyakrabban használt mérési módszerek az UV-Vis és ESR spektroszkópia, valamint a potenciometria voltak. Az esetek nagy többségében vizsgálták a komplexek mágneses tulajdonságait is. A szerkezeti modellezésen kívül számos olyan munkát közöltek, amelyekben a modellkomplex szerkezete ugyan nem hasonlított a Cu,Zn-SOD enzim aktív centrumához, de működésileg igen jól utánozta azt [18, 19]. Ezekben az esetekben egymagvú réz(II)komplexeiről van szó, amelyekben ligandumként az előzőekhez hasonlóan imidazol, makrociklusos vegyületeket, illetve aminokat alkalmaztak.

1.4 Heterogén katalízis

A heterogén katalízis sok előnnyel rendelkezik a homogén katalízissel szemben (a termék könnyen elválasztható a katalizátortól, így az újrafelhasználás könnyebb; bizonyos reakcióknál a szelektivitás nagy, stb.), ezért a szilárd hordozó felületére, illetve annak belsejében rögzített fémkomplexek felhasználása heterogén katalizátorként igen elterjedt. Az utóbbi évtizedekben sok esetben használták őket oxidációs-redukciós, polimerizációs, illetve más szerves kémiai reakciók katalizátoraiként. Ilyen reakciók lehetnek például a hidrogén-peroxid bontása, szuperoxid gyökök dizmutálása, epoxidálás, stb. Szilárd hordozóként szervesetlen mátrixokat alkalmaztak (mint például fém-oxidok, agyagásványok, zeolitok, szilikagél), mivel a szervesetlen hordozóknak számos előnye van például a szerves hordozókkal szemben. Nagyon fontos a kémiai stabilitás (bizonyos esetekben a kémiai inertség), ami a szervesetlen hordozók egyik nagy előnye. A kitűnő mechanikai stabilitás is indokolja használatukat, csakúgy, mint a termikus stabilitás (jobban ellenállnak a hőmérsékletváltozásnak, mint például a polimerek). Az enzimek funkcionális modelljeinek szintézise és heterogenizálása is egyre elterjedtebb módszer [20].

A hordozón való megkötésük fiziszorpcióval, ionos vagy kovalens kötéssel történhet. Fiziszorpció esetén a kötés könnyen feloldható, az enzim hidrogénhíd- vagy van der Waals kötésekkel kapcsolódik a hordozóhoz, előnye, hogy a térszerkezetet csak nagyon kis mértékben képes módosítani. Az ionos és kovalens kötéseknel kevésbé valószínű a hordozóról való lemosódás, azonban a megkötött enzim térszerkezetét megváltoztathatják, mely hatására az enzim deaktiválódhat. Ez utóbbi esetben mind az enzim, mind a hordozó használhatatlanná válik [10]. Például tormából kinyert peroxidázt rögzítettek szilika mikrorészecskékre kovalens kötéssel, és tanulmányozták az így nyert anyag peroxidáz aktivitását és stabilitását. A rögzített enzim élettartamának felezési ideje a szabad enzimhez képest 50 °C-on 2-ről 52 órára emelkedett, valamint DMSO 20%-nál töményebb vizes oldatában a rögzített enzim mutatott nagyobb aktivitást [21].

Ugyanakkor az enzimek, illetve katalitikus sajátságú molekulák heterogenizálása nemcsak valamely szilárd hordozó felületén, hanem szervesetlen mátrixok „belsejében” is lehetséges. Erre a célra korábban zeolitokat használtak, és ez adta az ötletet, hogy LDH-kat, mint szervesetlen mátrixokat, heterogenizálásra használjunk [22].

A csoportunkban korábban, a katalitikus aktivitás fokozásának céljából rögzítettek aminosavak anionjait (L-prolinátion) az LDH-k rétegei között, és egészen jó eredményeket értek el a benzaldehid és aceton keresztaldol kondenzációja során [23]. Illetve már történtek próbálkozások folyamatos áramú reaktorokban történő katalitikus folyamatokban való

felhasználásukra, de fémkomplexek interkalálására korábban még nem történtek próbálkozások.

2 Célkitűzés

Célul tűztük ki, hogy a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ rétegei közé prolint, illetve valint interkaláljunk a dehidratáció-rehidratáció, a direkt anioncsere, vagy az együttes lecsapás módszerével.

Amennyiben ezek közül bármelyik sikeresnek bizonyul, ebben az esetben az interkalálás körülményeinek az optimalizálása volt a további feladat. Az interkalálást leginkább befolyásoló tényezők a pH, az oldószer, a hőmérséklet, illetve a cserélni kívánt anionok milyensége, valamint mennyisége. A körülmények szisztematikus változtatásával kívántuk elérni a lehető legnagyobb mennyiségű aminosav beépítését.

Amennyiben az optimalizálás is sikeresnek bizonyul, abban az esetben a beépített aminosavakkal kellett Ni(II) illetve Mn(II) tartalmú komplex vegyületeket kialakítanunk a rétegek között, és természetesen azt is célul tűztük ki, hogy ezt a részlépést is optimalizáljuk.

A továbbiakban az is a céljaink között szerepelt, hogy a komplexeket szerves oldószerben, oldatfázisban állítsuk elő, majd így kíséreljük meg beépíteni a rétegek közé.

A távlati céljaink között pedig katalitikus alkalmazás szerepel.

Természetesen a munka során nem csak a szintézis szerepelt a feladataim között, hanem az előállított anyagok szerkezetvizsgálata is.

3 Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok

A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ előállításához a kísérletek első szakaszában kristályvízmentes kalcium(II)-kloridot (CaCl_2) és alumínium(III)-klorid hexahidrátot ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) használtunk fel, a későbbiekben pedig kalcium(II)-nitrát tetrahidrátot ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) illetve alumínium(III)-nitrát nonahidrátot ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Az aminosavak, amelyek anionos formáit interkaláltuk, az L-prolin és a DL-valin voltak. A nikkel-aminosav komplexek kialakításához a kloridos LDH mintáknál nikkel(II)-klorid hexahidrátot ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a nitrátos LDH minták esetén pedig nikkel(II)-nitrát hexahidrátot ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) használtunk fel. A mangán-aminosav komplexek létrehozásához mangán(II)-klorid tetrahidrátot ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) használtunk. A lúgoldatok (nátrium-hidroxid) hígítással készültek, a tömény oldat elkészítéséhez szilárd NaOH-ot használtunk. Oldószerként acetont, 2-propanolt és abszolút etanolt alkalmaztunk. Az összes anyag a Sigma Aldrich Chemical Co. Terméke volt.

3.2 Aminosavak interkalálása

A kísérleti munka során először LDH-t állítottunk elő. Az előállítás módja a klorid- és a nitrátionokat tartalmazó oldat esetén hasonló volt, 0,3 mol kalcium só és 0,15 mol alumíniumsó oldottunk fel 100 cm^3 desztillált vízben, majd az oldat pH-ját N_2 -atmoszféra alatt 3M-os NaOH-oldatot felhasználva 13-as értékre állítottuk, ahol az LDH lecsapódik.

Ezután az elkészített LDH-k rétegei közé igyekeztünk L-prolin illetve DL-valin aminosavak anionjait beépíteni a direkt anioncsere módszerével. A direkt anioncserét enyhe lúgos közegben végeztem. A kísérlet során a változó paraméterek az oldószer, a cserélni kívánt anionok, a bemért NaOH mennyisége, és, a kísérlet második felében, a bemért aminosav mennyisége voltak.

Oldószerként acetont alkalmazva, a minták készítésének általános sémája a következő volt: 0,4 g LDH-ból, és 0,25 g aminosavból (nagy feleslegben véve az LDH Al(III)-ion tartalmához viszonyítva) 50 ml acetonban szuszpenziót készítettünk. Ehhez N_2 -atmoszféra alatt NaOH-oldatot adtunk (mindkét aminosav esetében a bemért mennyiségek: $1,05 \times 10^{-6}$, $1,05 \times 10^{-5}$, $1,05 \times 10^{-4}$ illetve $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH), majd egy héten át kevertettük. 2-propanolt alkalmazva oldószerként, a minták készítésének általános sémája a következő volt: 0,3 g LDH-ból és $1,25 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$, 5×10^{-4} mol aminosavból 50 ml 2-propanolban szuszpenziót készítettünk, amihez N_2 -atmoszféra alatt NaOH-ot adtunk (mindkét aminosav esetében a bemért

mennyiségek: $1,23 \times 10^{-5}$ illetve $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH), majd egy héten át kevertettük. A kapott szilárd anyagokat szűrtük, majd szárítottuk.

Bár a pH skála nem alkalmazható hagyományos módon a szerves oldószerekre, a NaOH-dal való lúgosításra mindenképp szükség volt, hogy az aminosavak az oldatban anionos formában legyenek jelen, valamint az LDH-k szerkezete se sérüljön. A hozzáadott mennyiségek kiválasztásánál az aminosavak pK_a értékét vettük figyelembe, melynek értéke az L-prolinnál 6,490, míg a DL-valinnál 6,005.

3.3 Fém-aminosav komplexek kiépítése és interkalálása

Az aminosavakkal interkalált mintákat röntgendiffraktometriával és infravörös spektroszkópiával jellemeztük, és a kedvező eredményeket mutatókban igyekeztünk Ni-komplexet kialakítani. Ehhez az LDH-k Al(III)-ion tartalmához számított maximum 30%-os aminosav-beépüléssel számolva, a mintából újra szuszpenziót készítettünk a megfelelő oldószerben, és az aminosav mennyiségéhez viszonyítva kezdetben 1:1, majd a későbbiekben 4:1 illetve 40:1 arányban a nikkel megfelelő sóját a rendszerhez adtuk ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ és $NiCl_2 \cdot 6H_2O$). A pH beállítását itt is N_2 -atmoszféra alatt, NaOH-oldattal végeztük. Ilyen típusú interkalált Mn(II)-aminosav komplexeket eddig nem készítettünk.

A munka későbbi részében először Ni-aminosav komplexet állítottunk elő, majd ezt próbáltuk interkalálni a rétegek közé. A komplexek előállítása során 50 cm^3 abszolút etanolban $1,25 \times 10^{-4}$ mol illetve $2,5 \times 10^{-4}$ mol aminosavat, és annak mennyiségéhez viszonyítva 1/4 illetve 1/6 arányban nikkel-nitrát hexahidrátot ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) oldottunk fel, majd egy órán át kevertettük. Ezután hozzáadtunk az oldathoz 0,3 g LDH-t, az oldat pH értékét 7 körülire állítottuk $3,15 \times 10^{-5}$ mol NaOH hozzáadásával (a szuszpenzió pH-jának méréséből számolva). A későbbi kísérletek során, szintén abszolút etanolban dolgozva, 5×10^{-4} illetve $2,5 \times 10^{-4}$ mol aminosavat és nikkel-nitrát hexahidrátot ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) illetve mangán(II)-klorid tetrahidrátot ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) használtunk fel a komplexek előállításához. Ekkor az aminosav:fém arányok 4:1 illetve 40:1 voltak. Itt is, mint korábban 0,3 g LDH-t adtunk a rendszerhez. A lúgosítást ezeknél a kísérleteknél $2,25 \times 10^{-8}$ mol NaOH-al végeztük (az etanol proton transzfer aktivitási koefficienséből számolva). A szűk pH-tartomány elérésére azért volt szükség, hogy a kialakuló komplexek megfelelő formában legyenek jelen a szuszpenzióban, az LDH szerkezete ne sérüljön, és ne csapódjon ki a nikkel(II)-hidroxid sem (a $Ni(OH)_2$ 7,6-7,8 pH-érték körül csapódik le). A szuszpenziót legalább 48 órán át kevertettük, ezután a mintákat szűrtük, majd szárítottuk.

3.4 Mérési módszerek

Az XRD felvételek egy Rigaku MiniFlex II típusú Röntgen pordiffraktométerrel készültek 3° és 60° között (2θ), $4^\circ/\text{perc}$ szkennelési sebességgel, $\text{CuK}\alpha$ sugárzást ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) használva.

Az infravörös spektroszkópai méréseket analitikai hullámhossz-tartományon ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) végeztük. A mintakészítés során 300 mg KBr-hoz 30 mg LDH-mintát kevertünk, porítottuk, majd diffúz reflektancia feltéten mértük. A spektrumokat BIO-RAD 18 Digilab Division FTS-65 A/896 FT-IR spektrofotométerrel vettük fel, 4 cm^{-1} felbontással, egy spektrumhoz 256 interferogramot gyűjtve. A kétsugaras színeképeket a KBr egysugaras színeképének segítségével állítottuk elő. A kiértékeléshez a WinIR programot használtuk. A $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományon alapvonal-korrekción végeztünk, amennyiben az szükséges volt.

Az ATR (attenuated total reflectance) spektrumokat szintén a korábban említett FT-IR spektrofotométerrel vettük fel. Az ATR feltét használata transzmissziós spektroszkópiánál napjainkban az egyik legelőnyösebb, mivel gyakorlatilag nem igényel mintaelőkészítést, nagyon rövid a mintavételi úthossz, és a sugár mintába való behatolása is kicsi.

A PAS (photoacoustic spectroscopy) a fotoakusztikus jelenségre épülő spektroszkópia. Az effektus lényege, hogy az anyagok fényelnyelés után hanghullámokat gerjesztenek. A fotonból abszorbeált energia kis lokális felmelegedést okoz, ezen keresztül pedig az anyag hőtágulásával egy nyomáshullámot vagy hangot.

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM - scanning electron microscope) hasonlóan működik a hagyományos fénymikroszkópokhoz, csupán fénysugarak helyett elektronsugarakat használnak a minták megvilágításához. Felbontásuk akár $0,1 \text{ nm}$ -es is lehet (fénymikroszkóp felbontásának ezerszerese), a nagyítás mértéke nagyon széles skálán mozog. Itt csiszolt üveglencsék helyett mágneses lencsét használnak, melyek inhomogén forgásszimmetrikus mágneses tereket képeznek, ezen kívül vákuum alkalmazására is szükség van, hogy az elektronsugár veszteség nélkül elérje a mintát. A detektor a minta felületéről visszavert sugarakat (szekunder elektronok, karakterisztikus röntgensugárzás) használja képalkotáshoz, a minta felszínének feltérképezését a sugárnyaláb pontról pontra végzi, a katódsugaras képalkotáshoz hasonlóan.

A szintetizált felületi komplexek elemtérképét egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóphoz csatolt energiadisperzív röntgenanalizátor (Röntec QX2) segítségével tanulmányoztuk.

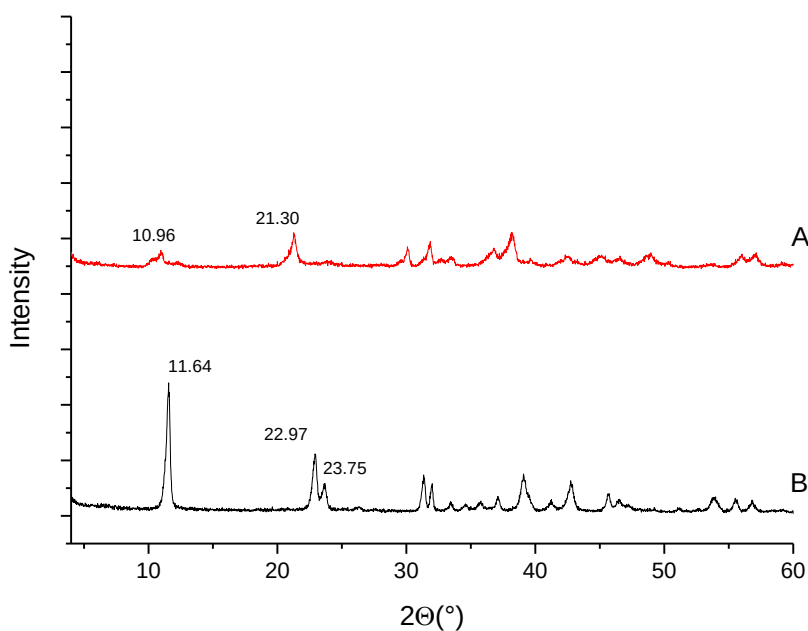
4 Eredmények és értékelésük

4.1 Az LDH-k szintézise

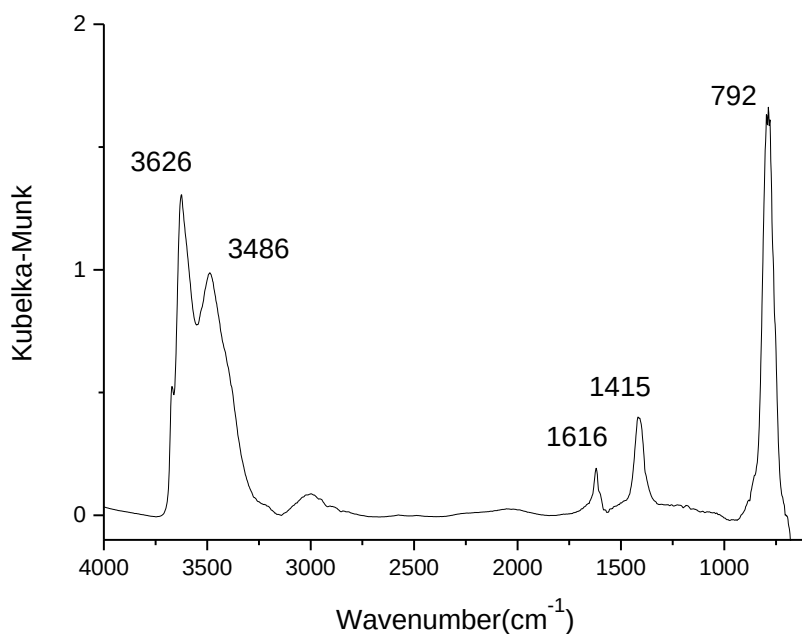
Az LDH-k előállítása sikeres volt, ezt jól mutatja az 5. ábrán B-vel jelzett kloridsókból készült minta röntgendiffraktogramján $11,6^\circ$ 2Θ értéknél látható (003) sík reflexiója, és a 23° érték körül megjelenő (006) sík reflexiója. A nitrátsókból készült minta esetén ezek a reflexiók 11° (003) és $21,3^\circ$ (006) 2Θ érték környékén jelentek meg, amint azt az 5. ábra A jelű diffraktogramján látszik.

Hasonló következtetések vonhatók le a felvett infravörös spektrum alapján is, amely a 6. ábrán látható. Jól kivehető az izolált OH^- -csoportokra jellemző csúcs 3620 cm^{-1} hullámszám értéknél, valamint a hidrogénkötéssel kapcsolódó OH^- -csoportokra jellemző 3000 cm^{-1} körüli széles csúcs is. Az 1620 cm^{-1} -hullámszámnál megjelenő csúcs szintén jellemző az LDH-kra, ez a rétegek közötti vízmolekulák rezgéseinek a jele. Az 1000 cm^{-1} alatt látható csúcsok a fém–oxigén kötések rezgései, ezek színeképben megjelenő csúcsának helye az LDH-t alkotó fémek minőségétől függően változhat, esetünkben 800 cm^{-1} körüli értéknél látható.

A szintézis reprodukálható volt, többszöri előállítás során a hasonló módszerrel készült LDH minták nem mutattak lényeges eltéréseket.



5. ábra. A: NO_3^- -sókból készített LDH, B: Cl^- -sókból készített LDH



6. ábra A Cl⁻-sókkal készített LDH infravörös színeképe

4.2 Aminosavak interkalálása a rétegek közé

Az oldószerek megválasztásánál könnyen elérhető, nagy mennyiségben alkalmazott szerves oldószereket választottunk. Tudjuk, hogy a szerves oldószerek segítik a szerves anionok rétegek közé való beépülését. Az anioncsere során nemcsak maguk az anionok cserélődnek ki a rétegek között, hanem az oldószermolekulák is. A rétegek közé kerülő szerves oldószerek ideiglenesen megnövelik a rétegek távolságát, így segítve elő a nagyobb anionok beépülését. A szerves oldószerek rétegek közé való beépülésének jele az IR spektrumokon a 3000 cm⁻¹ hullámszám érték körül megjelenő széles csúcs. Az egyik oldószer, mely megfelel ezeknek a szempontoknak az acetone.

A röntgendiffraktogramokon az acetoneban készült minták esetében csak minimális rétegtávolság-növekedés látható. Ennek oka valószínűleg az, hogy az oldószer és a kicserélődött anionok is „befekszenek” a rétegek közé, így nem okozva jelentős távolságnövekedést a rétegek között.

4.2.1 L-prolin interkalálása acetonban

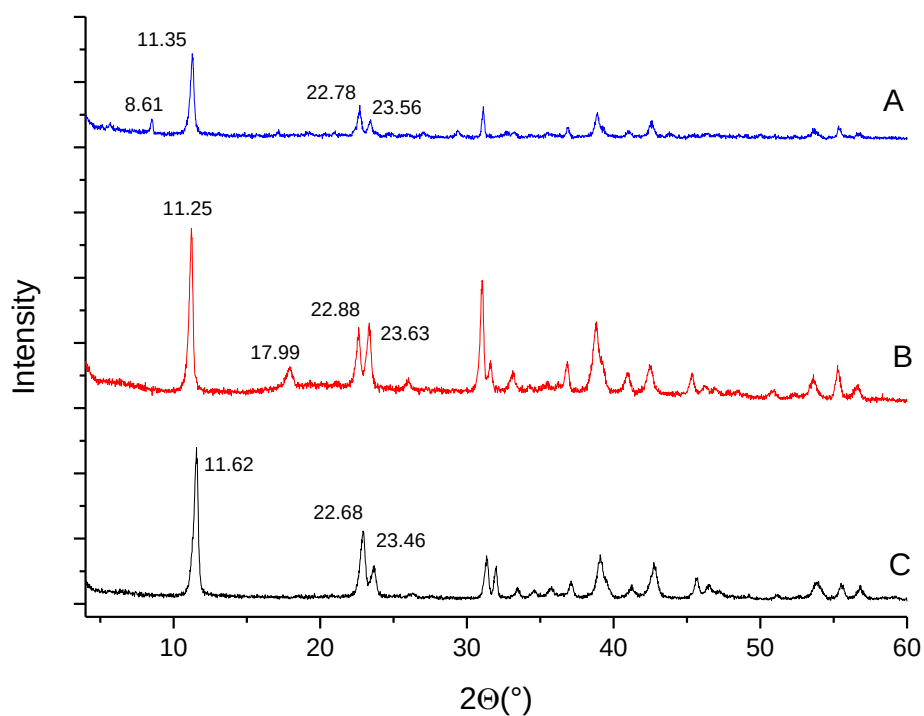
A korábban leírtak alapján a változó paraméter a minták készítése során a szuszpenzióhoz adott NaOH mennyisége volt – ezt négy nagyságrendben változtattam a kísérletek során. Az L-prolin acetonban való rossz oldhatósága miatt kezdetben a kevertetés során fűtöttük, ekkor barnás színű szuszpenzió keletkezett, és gyakran így is kiült a csapadék az edény falára. A falon lévő szilárd anyagot acetonnal nem tudtam maradéktalanul lemosni, ilyenkor desztillált vízzel mostam, majd külön szűrtem a szuszpenzióban maradt mintából. A későbbi kísérletek során csökkentettük az aminosav mennyiségét, ezzel ezeket a problémákat kiküszöböltük.

Az $1,05 \times 10^{-4}$ és az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH hozzáadásával készített mintákat többször is elkészítettem, mivel, amint az a későbbiekben látszik, az infravörös spektroszkópiai mérések jó eredményt mutattak. Az ismételt elkészítés során nitrátsókból készített LDH-t használtunk, a tapasztalatok alapján így is jól működött a reakció.

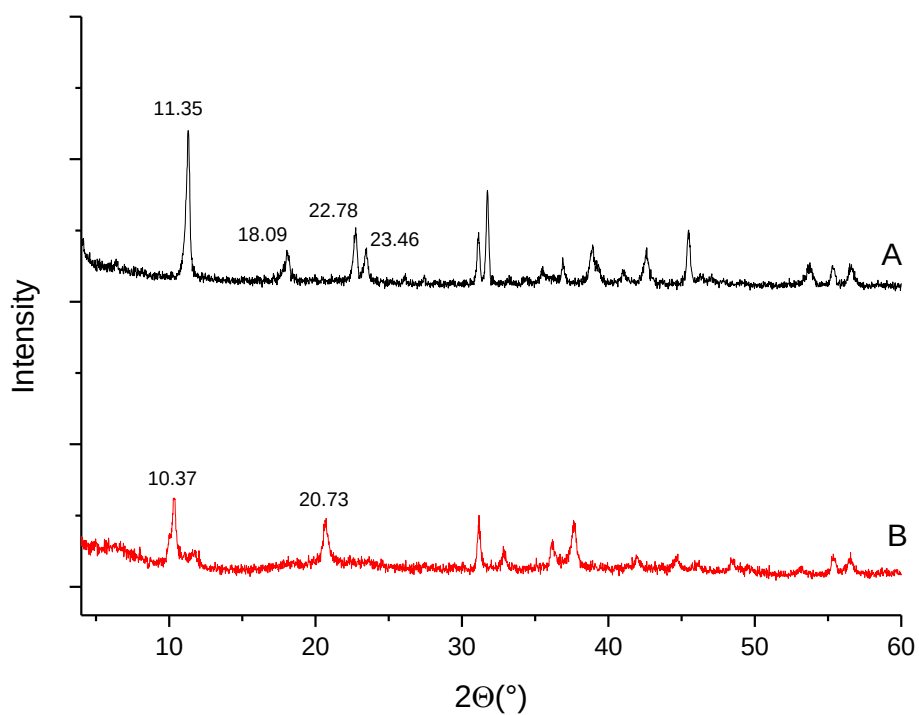
Az XRD mérések során azt tapasztaltuk, hogy az LDH-k szerkezete jól megmaradt, néhány esetben kevés melléktermék keletkezése volt tapasztalható. A (003) és a (006) reflexiók is megmaradtak, az eltérés a kiindulási LDH-től mindkét esetben minimális ($\sim 0.3^\circ$ 2Θ érték körüli eltérések a rétegtávolság növekedésének irányában). A (006) reflexiók esetén néhány esetben megfigyelhető, hogy nem egy, hanem két csúcsként jelennek meg a diffraktogramon, ennek oka az, hogy a rétegek nem tökéletesen párhuzamosan helyezkednek el egymáson. A melléktermék képződése a hozzáadott NaOH mennyiségének növekedésével csökkent, a két alacsonyabb mennyiségű NaOH-ot tartalmazó szuszpenzióból készült minta esetén szinte mindig, a magasabbaknál csupán egy esetben figyelhető meg.

A hasonlóságuk miatt a dolgozatban nem mutatom be az összes minta spektrumát, csupán a mellékterméket tartalmazók közül egyet a 7. ábra B jelű diffraktogramján és a további kísérletekben felhasznált minták spektrumait a 7. ábra A jelű diffraktogramján, és a 8. ábra mindkét diffraktogramján.

Az infravörös spektroszkópiával végrehajtott mérések alátámasztják az LDH-k szerkezetének megmaradását, a korábban leírt jellemző csúcsok megjelennek a mintákban. A N_2 -atmoszféra alatt dolgozva is megtalálható a karbonátionok jelenlétére utaló csúcs a mintákban. A karbonátionok jelenléte nem jelent gondot az LDH-k további felhasználása során, hiszen azokat katalízisre akarjuk felhasználni, amit vélhetően nem zavarják meg. Problémát azzal okozhatnak, ha kiszorítják vagy korábbi beépülésük esetén már interkalálódni sem engedik a megkötni kívánt anyagot.

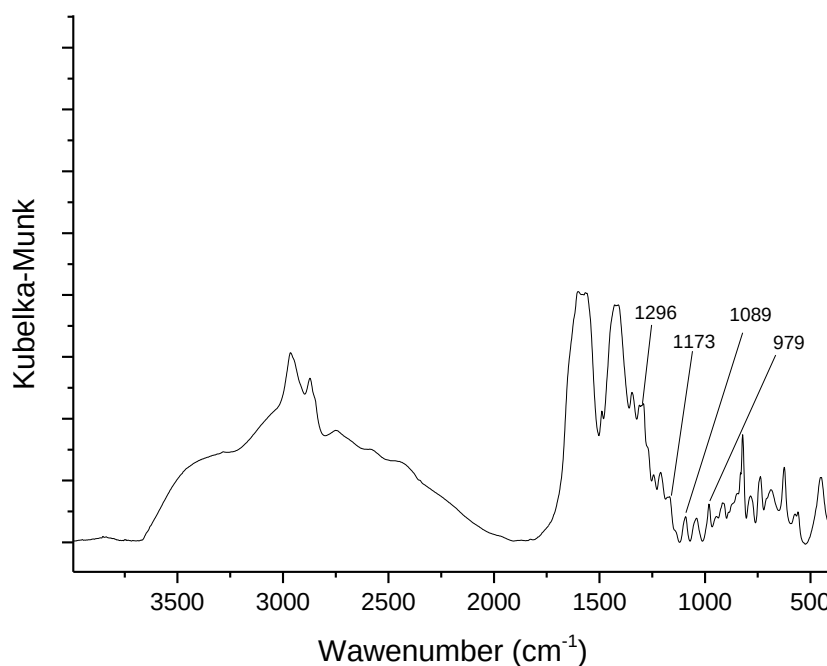


7. ábra A: az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült minta, **B:** az $1,05 \times 10^{-6}$ mol NaOH felhasználásával készült minta és **C:** a kiindulási LDH diffraktogramjai



8. ábra A: az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült, valamint **B:** az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH és nitrátsók felhasználásával készült minták diffraktogramjai

Az L-prolin spektrumának jellemző csúcsai találhatók az LDH-k jelszegény 1300 cm^{-1} –900 cm^{-1} intervallumon. A minták készítése során felhasznált NaOH mennyiségétől függően különböző csúcsok jelentek meg a spektrumokban. A saját mintákról készített színeképeket korábbi szakirodalom, és a kutatócsoport által korábban végzett mérési eredmények alapján vizsgáltam. A szakirodalom által leírt jellemző csúcsok az informatív tartományon főleg az aminosav CH_2 -csoportjaitól származnak (1292 cm^{-1} , 1253 cm^{-1} , 1168 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} és 1033 cm^{-1} hullámszám értékeknél). Az ennél alacsonyabb hullámszám-tartományban (979 cm^{-1} , 945 cm^{-1} , 911 cm^{-1} hullámszám értéknél) a C–N valamint a C–C kötések rezgéseinek színeképe jelenik meg. Magasabb hullámszám értéken is jelennek meg jellemző csúcsok a spektrumokon, azonban ezek egybeesnek a karbonátionok jelenlétére utaló csúccsal (1360–1470 cm^{-1}), így ezeket nem látjuk külön csúcsként.



9. ábra A Na-L-prolinát IR spektruma

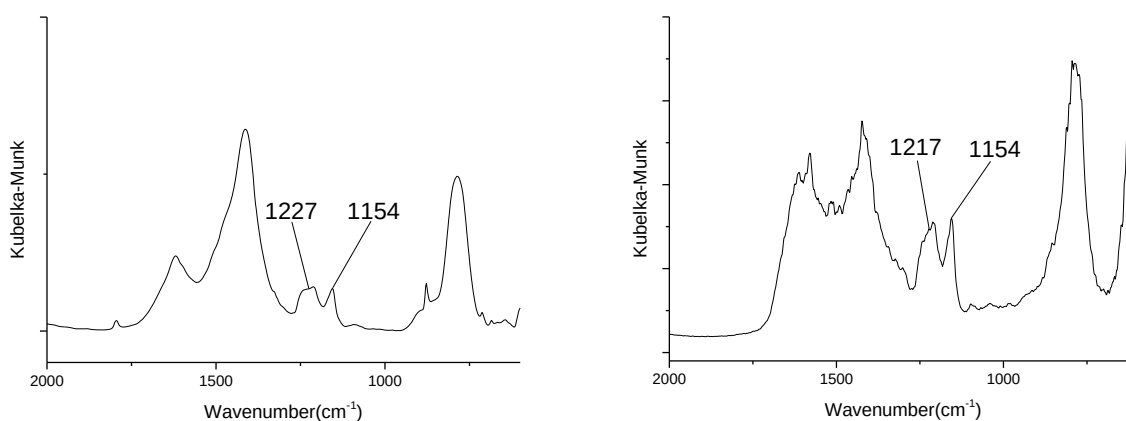
Ezeket az értékeket alátámasztja a kutatócsoportunkban korábban végzett mérés is melyet a 9. ábrán láthatunk.

Az általunk készített minták esetén a spektrumokon a két kisebb mennyiségű NaOH felhasználással készült minta esetén a CH_2 -csoportokra jellemző magasabb hullámszámú csúcsok jelentek meg (1150–1317 cm^{-1} tartományba esők) nagyobb intenzitással, de

megtalálhatók az $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ tartományba eső csúcsok is kisebb intenzitással. Az $1,05\times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült minta esetén az intenzitása a megjelenő L-prolinra jellemző csúcsoknak fordított, az $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban megjelenők intenzitása nagy, míg a magasabb hullámszámon megjelenőké kicsi. Az $1,05\times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült minták spektrumán egyik tartományon sem látható az L-prolinra jellemző nagy intenzitású csúcs. A sikeresen interkalált minták nitrátsókból készített LDH-val való létrehozása hasonló eredményeket mutatott. Az interkalálás során különböző pH értékeken az aminosavak deprotonáltsága különböző mértékű lehet, magasabb pH értéken az aminocsoport is protont ad le. A különböző mértékben deprotonált aminosavak különböző térszerkezetben épülhetnek be a rétegek közé, emiatt jelennek meg különböző elnyelési sávok a színeképeken.

A spektrumokon 3000 cm^{-1} hullámszámnál megjelenik egy széles csúcs, ez az oldószer bizonyos mértékű visszamaradására utal.

A korábban leírt mintakerakódásokat összehasonlítva a szuszpenzióban maradt mintákkal, a hasonló körülmények között készült mintáknál hasonló csúcsok megjelenését tapasztaltuk, azonban a szuszpenzióban maradtak spektrumában nagyobb intenzitással jelennek meg a csúcsok. Ezt jól szemléltetik a 10. ábrán látható IR spektrumok.



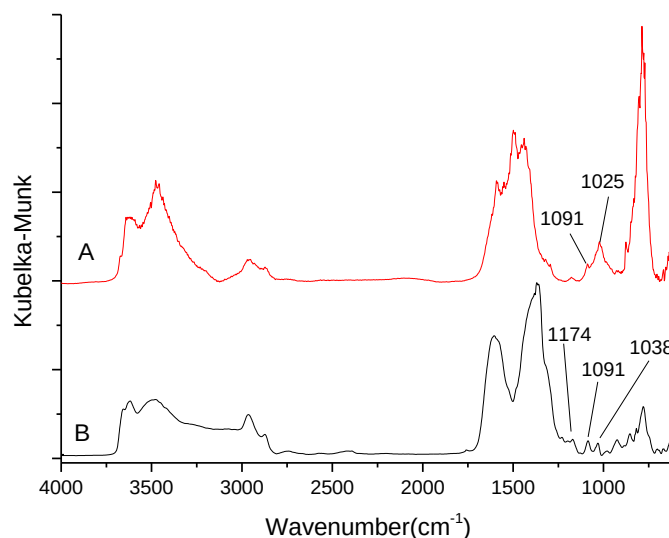
Desztillált vízzel lemosott

Szuszpenzióban maradt

10. ábra A $1,05\times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült minták

Az olyan minták esetén amelyek IR spektrumai tartalmazzák az LDH-k és az L-prolin spektrumaira jellemző csúcsokat is, valószínűsíthetjük, hogy az aminosavak interkalálása sikeres volt. A Ni-L-prolin komplexek létrehozásához az IR spektrumban megjelenő nagyobb intenzitású L-prolinra jellemző csúcsok megjelenése alapján az $1,05\times 10^{-4}$ és az $1,05\times 10^{-5}$ mol

NaOH felhasználásával készült mintákat választottam. Ezek IR spektrumát szemlélteti a 11. ábra. A további IR mérések eredményei a mellékletben szerepelnek.

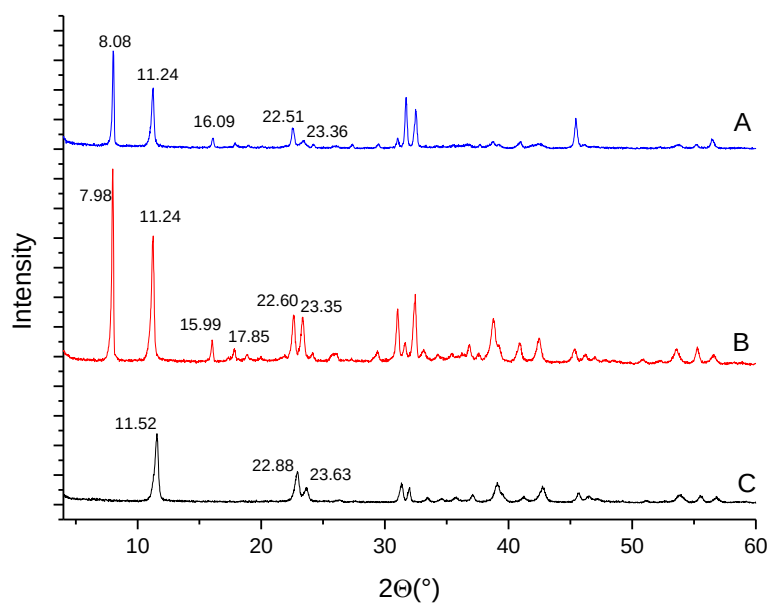


11. ábra A: $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült minta IR spektruma
B: $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült minta IR spektruma

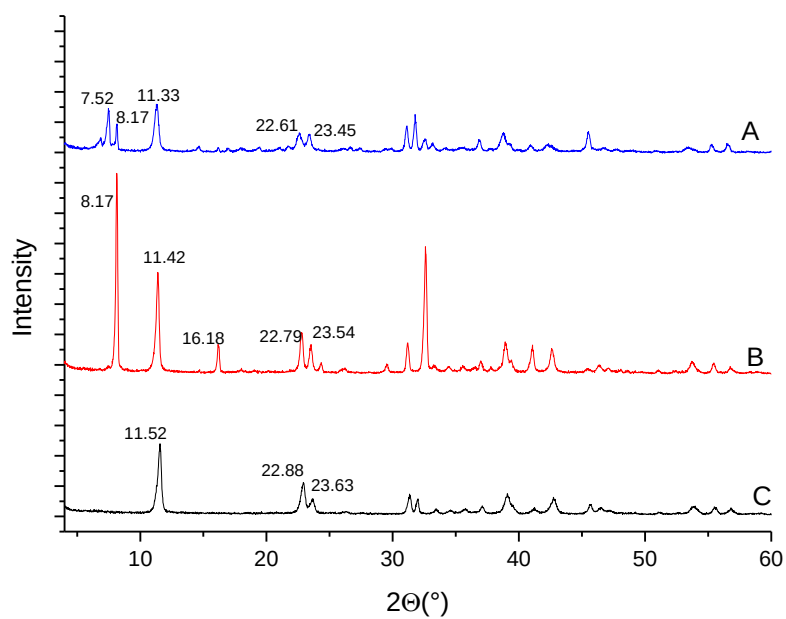
4.2.2 DL-valin interkalálása acetonban

A minták készítésének módja az L-prolinnal interkalált mintáknál leírtakhoz hasonló. A DL-valin oldatossága acetonban nagyobb az L-prolinénál, ezért nem kellett a kísérlet során fűtést alkalmaznunk.

A 12. és 13. ábrán látható röntgendiffraktogramok alapján azt feltételezhetjük, hogy az LDH szerkezete mindegyik minta esetén megmaradt. Mind a (003) sík reflexiója $11,3^\circ$, mind a (006) sík reflexiói 23° 2θ érték körül jól láthatóak. Ezeken kívül minden minta diffraktogramján láthatók új reflexiók 8° és 16° 2θ érték körül. Ezek valószínűleg a DL-valin kristályok (001) és (002) síkjainak reflexiói. Ott, ahol alacsonyabb mennyiségű NaOH-ot használtunk az interkaláció során, melléktermék képződése figyelhető meg, az L-prolináttal interkalált mintákhoz hasonlóan.



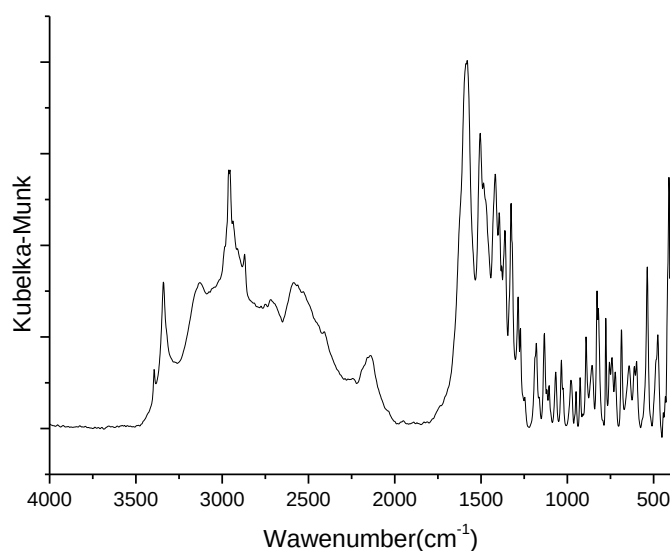
12. ábra. **A:** az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült minta, **B:** az $1,05 \times 10^{-6}$ mol NaOH felhasználásával készült minta és **C:** a kiindulási LDH spektruma diffraktogramjai



13. ábra **A:** az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült minta, **B:** az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült minta és **C:** a kiindulási LDH diffraktogramjai

Az IR spektrumok vizsgálata is azt mutatja, hogy az LDH-k szerkezete nem sérült jelentősen, erre a 3000 cm^{-1} hullámszám felett megjelenő csúcsok utalnak (OH-csoportok vegyértékrezgései).

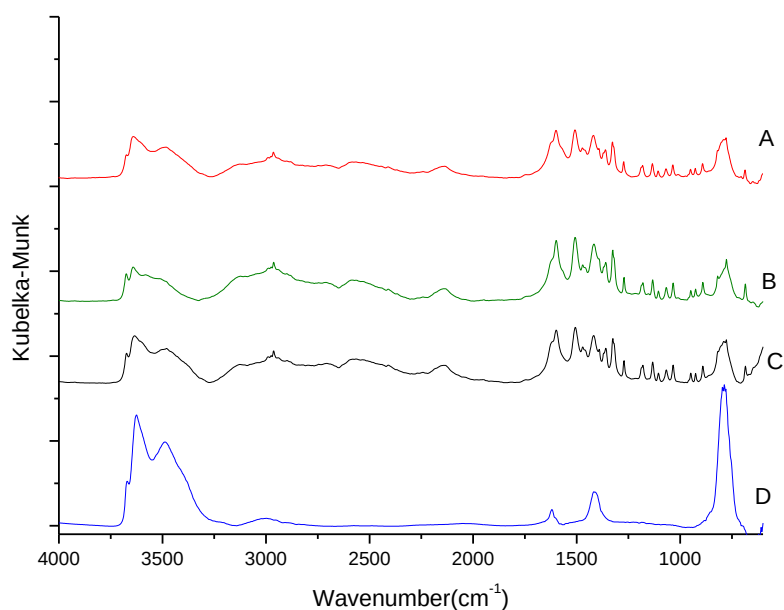
Irodalmi adatok alapján a DL-valin CH- és CH_3 -csoportjainak rezgései az 1320 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} , illetve 1460 cm^{-1} hullámszám értéknél kellene megjeleníteniük. A 14. ábrán látható IR spektrum azt mutatja, hogy a számunkra informatív jellegű $600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományon is sávokban gazdag. (A korábban említett informatív tartományban megjelenő nagyobb csúcsok közül néhány hullámszám értéke: 1320 cm^{-1} , 1283 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1134 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} .)



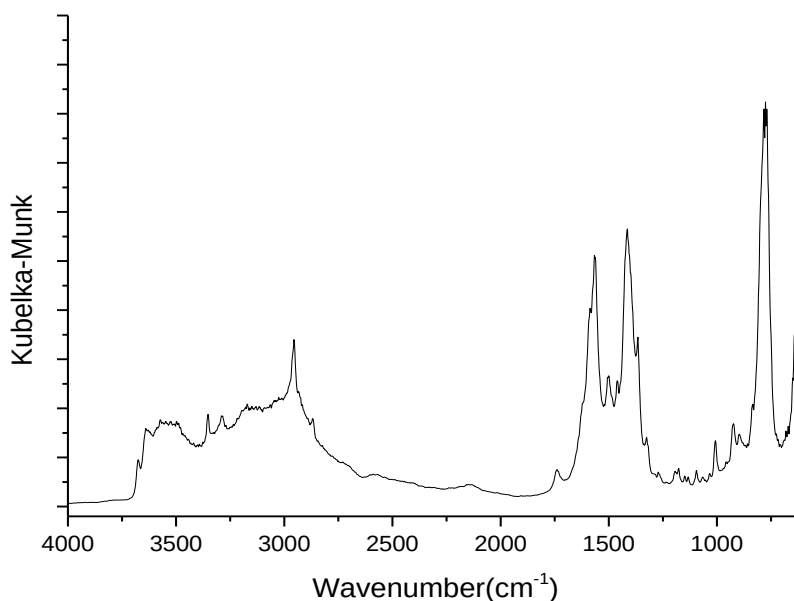
14. ábra Na-DL-valinát IR spektruma

Az általunk készített minták közül az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült minta kivételével mindhárom esetben arra a következtetésre jutottunk, hogy az aminosav só a réteges kettős hidroxid felszínén kötődött meg. Ennek jele a korábban bemutatott XRD spektrumokon megjelenő DL-valinatra jellemző reflexiók megjelenése. Ezen kívül az IR spektrumokon megfigyelhető, hogy a korábban teljesen elkülönülő rétegekőzi vízmolekulák rezgéseiből adódó csúcs illetve a karbonátionok jelenlétére utaló csúcs sem válik külön, vagy jelenik meg nagyobb intenzitással, mint azt a DL-valinát hasonló hullámszám értékeknél megjelenő csúcsaitól várnánk. Ez jól látszik a 15. ábrán látható spektrumokon. A felszínen való megkötődés miatt nem tudunk következtetéseket levonni a rétegek közötti térbe való beépülésről.

Az interkalálás során legtöbb NaOH felhasználásával meglúgosított minta IR spektrumán, melyet a 16. ábra szemléltet, jól elválnak a karbonácion jelenlétére utaló (1415 cm^{-1}) ezen kívül megjelennek a DL-valinra jellemző csúcsok az LDH-k spektrumszegény hullámszám-tartományában (1324 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 1177 cm^{-1} , 1012 cm^{-1}).



15. ábra **A:** az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült, **B:** az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült, **C:** az $1,05 \times 10^{-6}$ mol NaOH felhasználásával készült és **D:** a kiindulási LDH IR spektrumai



16. ábra Az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült minta IR spektruma

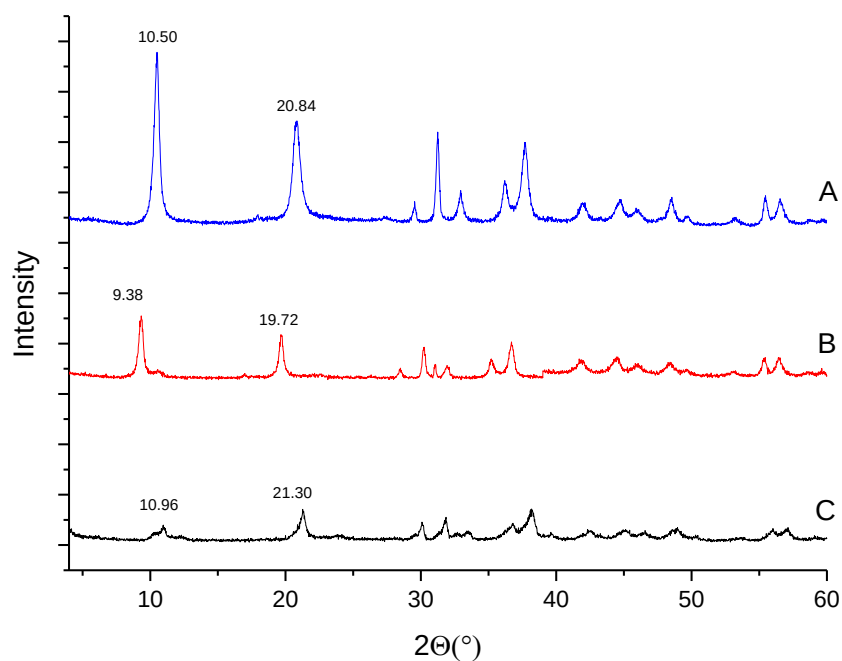
A további kísérletekben a nikkell-komplex létrehozásához a fent leírt eredmények miatt az interkalálás során $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH hozzáadásával lúgosított mintát használtam fel.

4.2.3 Interkalálás 2-propanolban

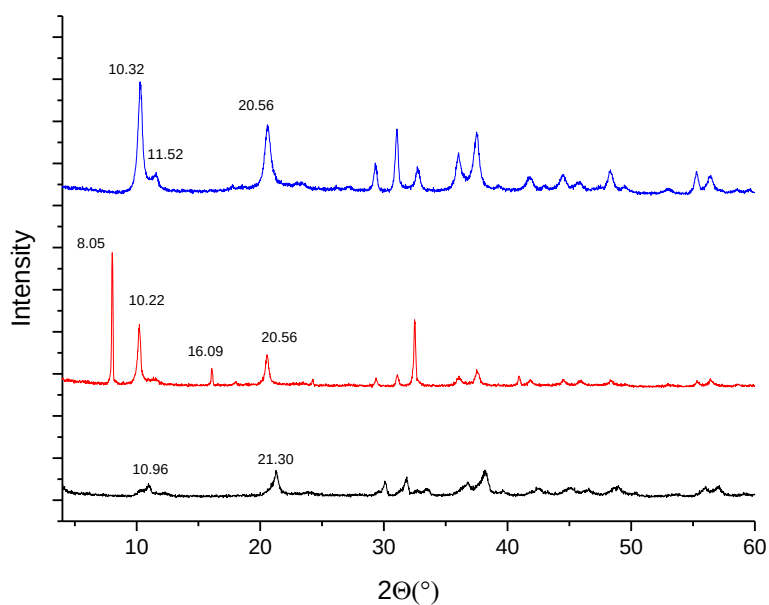
A kísérletek során itt már két paramétert is változtattam, az interkalálándó aminosav anyagmennyiségét, és a kevertetés során használt NaOH mennyiségét. Az aminosav mennyiségének változtatására irodalmi adatok alapján, és a korábban acetonos oldatban a DL-valinát felszínen való megkötődése miatt éreztük szükségét. A 2-propanolt az acetonhoz hasonló szempontok alapján választottuk oldószerként.

A röntgendiffraktogramok minden esetben azt mutatják, hogy az LDH-k szerkezete megmaradt. Mikor $2,5 \times 10^{-4}$ mol és az 5×10^{-4} mol L-prolint igyekeztünk interkalálni $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH-t felhasználva, a minták kis rétegtávolság növekedést mutattak. Ugyanez $1,25 \times 10^{-4}$ mol aminosav felhasználásával végzett kísérlet során nem volt tapasztalható.

A DL-valinnal végzett kísérlet során $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH-t felhasználva a minták XRD spektrumain, ahogy korábban az acetonban végrehajtott kísérletek során, itt is megjelennek a DL-valinára jellemző reflexiók, míg $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH-t felhasználva ezek már nem láthatóak.



17. ábra A: a $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és az $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült minta, **B:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült minta diffraktogramja és **C:** a kiindulási LDH diffraktogramja

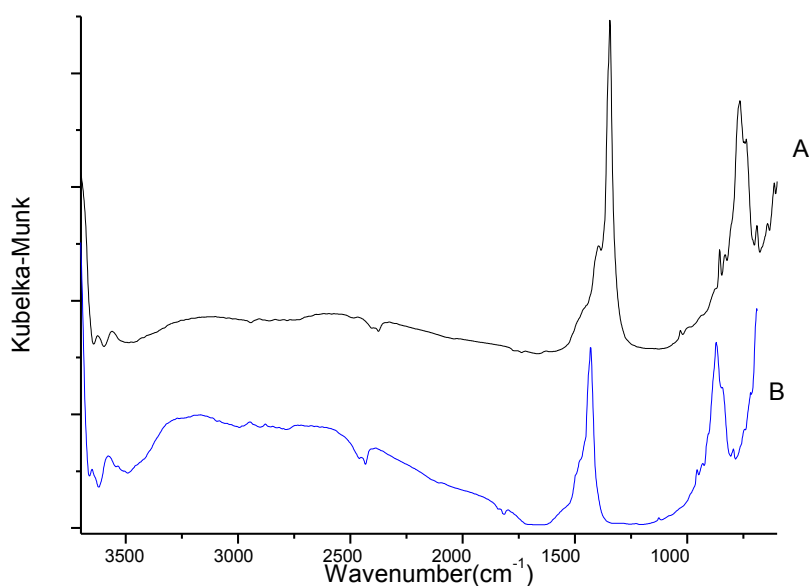


18. ábra A: a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült minta, **B:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült minta, valamint **C:** a kiindulási LDH diffraktogramja

Hasonlóságuk miatt csupán két L-prolin (17. ábrán) és két DL-valin felhasználásával készült minta diffraktogramját (18. ábrán) mutatom itt be, a további spektrumok dolgozatomban mellékletében tekinthetők meg.

Az IR színeképek vizsgálata azt mutatja, hogy az LDH szerkezete nem sérült, azonban a $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ hullámhossz-tartományban nem, vagy csak igen kis intenzitással jelentek meg csúcsok a kísérletek során. Ebből arra következtünk, hogy egyik aminosav sem interkalálódott a rétegek közé. A spektrumok hasonlósága miatt nem mutatom be mindegyiket itt, csupán egy DL-valin és egy L-prolin felhasználásával készült minta spektrumát, melyek a 19. ábrán láthatók. A további mérési eredmények a dolgozat mellékletében találhatók meg.

Ezek alapján úgy tűnik, hogy a minták rétegei közé egyik aminosav sem épült be. Ennek oka lehet az, hogy a 2-propanol az acetonhoz képest kevésbé képes a rétegek ideiglenes eltávolítására, vagy az aminosavak nem voltak képesek az oldatban kellő mértékben deprotonálódni. Ezért ezeket a mintákat nem használtuk fel további, az interkalált fém–aminosav komplexek létrehozását megcélzó kísérleteinkben.



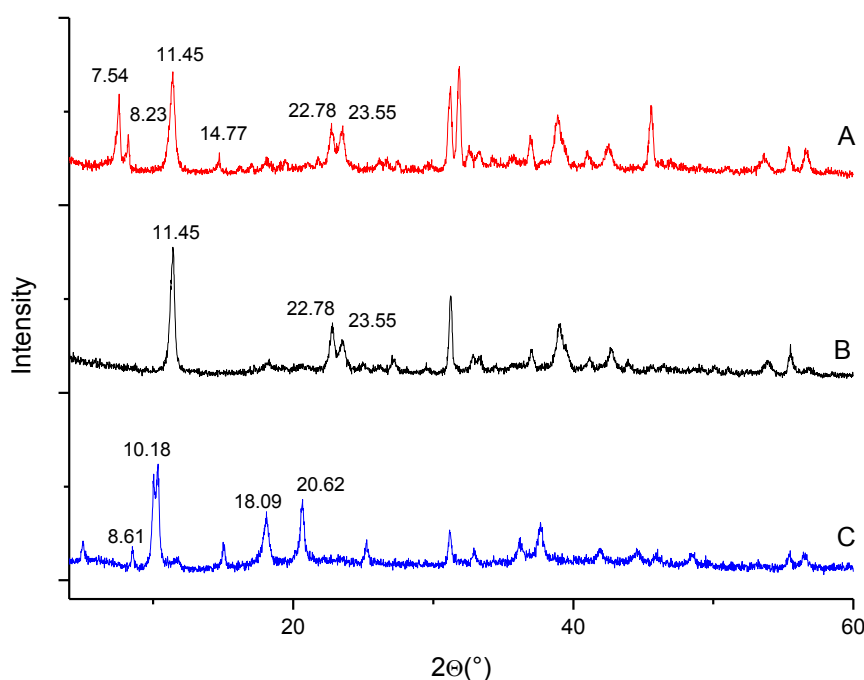
19. ábra A: a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült és **B:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült minták IR spektrumai

4.3 Ni–aminosav komplexek létrehozása a korábban interkalált aminosavakkal

Nikkel–aminosav komplexet a korábban leírt három mintában próbáltunk meg létrehozni. A

kezdetben használt 1:1 Ni:aminosav arányt alkalmazva nem kaptunk mérhető mennyiségű mintát, ezért a kísérletek összeállítása során körülbelül 4:1-es aminosav:Ni molarány kialakítására törekedve adtuk a szuszpenzióhoz az anyagokat. A lúgosításhoz $3,3 \times 10^{-7}$ mol NaOH-ot használtunk, a későbbi kísérletek során pedig nem adtunk a rendszerhez lúgot.

A 20. ábrán bemutatott diffraktogramok alapján látható, hogy az LDH-k szerkezete megmaradt, megtalálhatók mind a (003) mind a (006) síkok reflexiói a diffraktogramokon. Az L-prolinát interkalálása során kevésbé lúgosított minta diffraktogramján, mely a 20. ábra C görbéje, a komplex kialakítására tett kísérlet után többféle melléktermék képződése látható. Az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal interkalált minta, ami a 20. ábra B görbéje, valamint a DL-valinnal $1,05 \times 10^{-3}$ NaOH felhasználásával interkalált minta diffraktogramja, melyet a 20. ábra A görbéje ábrázol, nem változott jelentősen a kísérlet hatására, bár az utóbbinál megnőtt a melléktermékekre utaló reflexiók intenzitása.



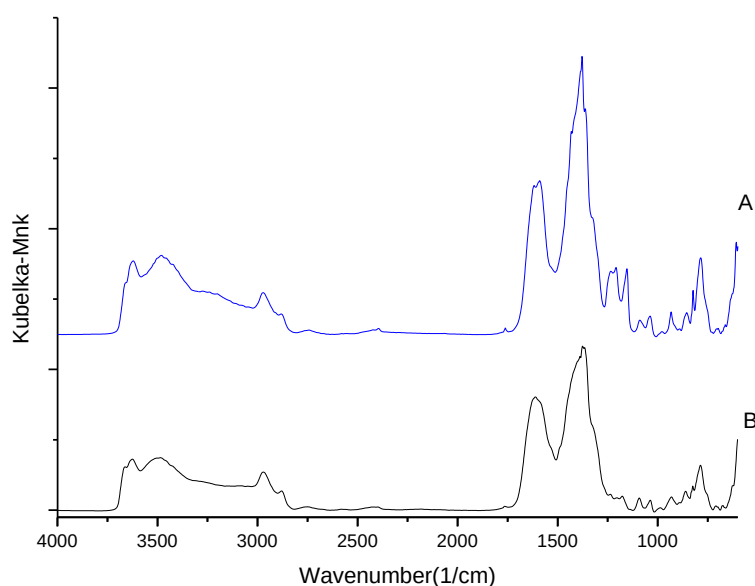
20. ábra Röntgendiffraktogramok a komplexképzési kísérlet után; **A:** az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült DL-valináttal, **B:** az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal és **C:** az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal interkalált minta

Az IR spektrumokat is felvéve azokat összehasonlítottuk a komplex létrehozására tett kísérlet előtti IR spektrumokkal. A minták szinképe alátámasztja a röntgendiffraktogram alapján levont következtetést, miszerint az LDH-k szerkezete nem sérült a kísérlet során.

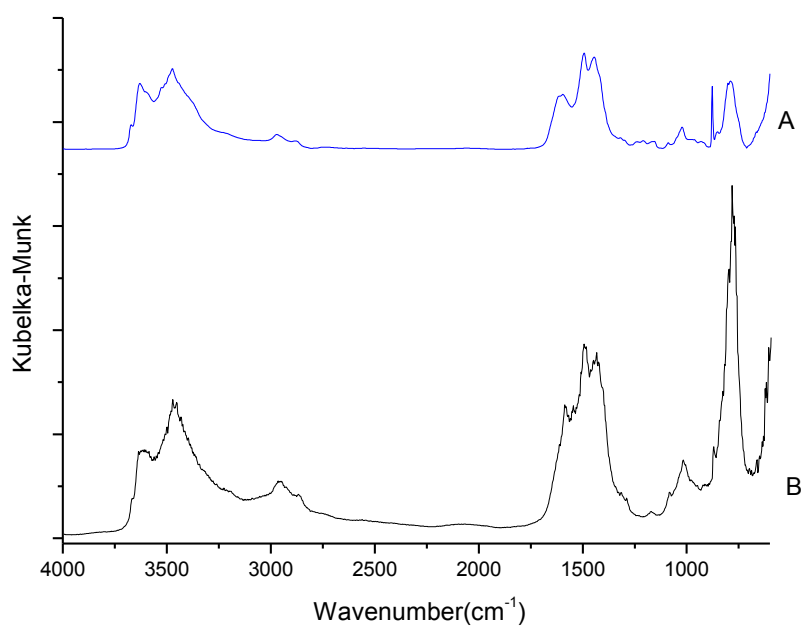
A komplexek létrehozásának kísérlete előtti és utáni minták infravörös spektroszkópiás méréseinek spektrumai a 21.-23. ábrákon láthatók. Mindegyik esetben elmondható, hogy a korábban kötődött aminosavak anionok megmaradtak a mintákban, azonban egy kivételtől eltekintve nem jelennek meg új vagy eltolódott csúcsok, melyek a fém beépülésére utalnának.

A 22. ábrán láthatjuk, hogy az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal interkalált minta IR spektrumában a korábbi, az L-prolinátra jellemző csúcsok mellett megjelent 876 cm^{-1} hullámszám értéknél egy új csúcs. Ez lehet az eredeti minta spektrumán látott 777 cm^{-1} körül található csúcsból kivált, korábban is meglévő elnyelési sáv, vagy lehet egy új fémion jelenlétének a jele is. A fémion–oxigén kötésekből adódó rezgési spektrumok jellemzően ennek a hullámszám-tartománynak a közelében jelennek meg.

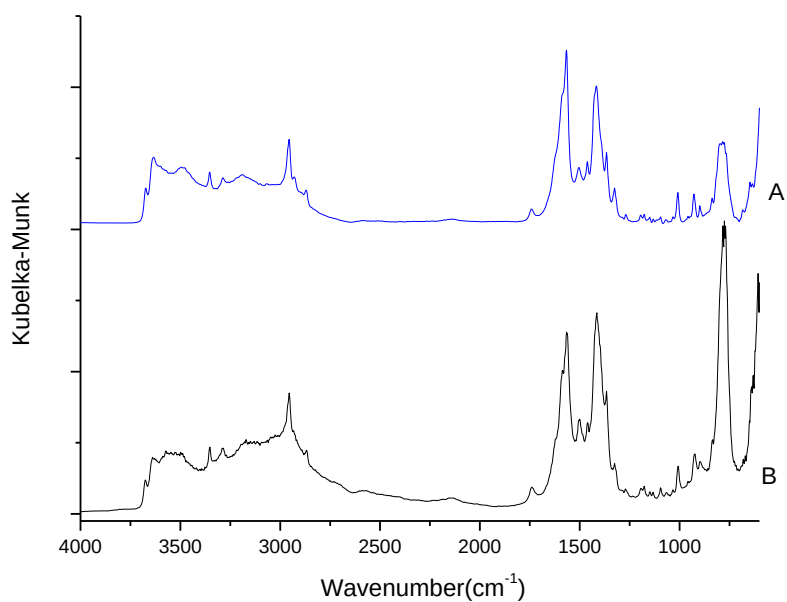
A lúgosítás nélkül végrehajtott komplexkiépítési kísérletek során az eddigiekhez hasonlóak a tapasztalatok.



21. ábra A: a komplex létrehozásának kísérlete utáni és **B:** az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal interkalált minták IR spektrumai



22. ábra. A: a komplex létrehozásának kísérlete utáni és **B:** az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal interkalált minták IR spektrumai

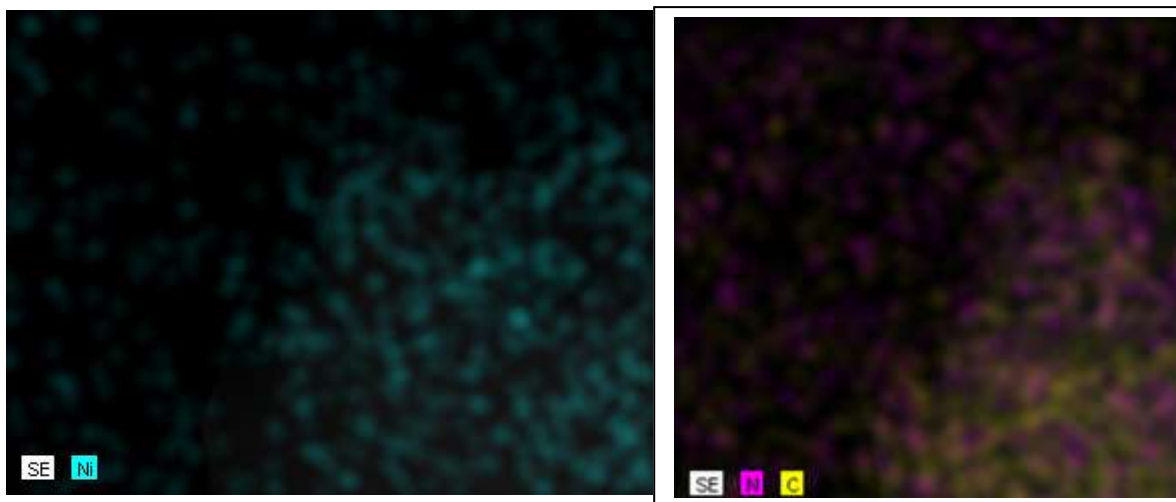


23. ábra. A: a komplex létrehozásának kísérlete utáni és **B:** az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült DL-valináttal interkalált minták IR spektrumai

Ezek alapján nem tudjuk egyértelműen eldönteni, hogy a komplexek létrehozására tett kísérlet sikeres volt-e. Amennyiben a korábban levont következtetések, és feltételezések helytállóak

voltak, és az aminosavak beépültek a rétegek közé, megállapíthatjuk, hogy a kísérlet során ez az állapot nem változott, továbbra is a rétegek között találhatóak. A nikkel–aminosav komplexek létrejöttére nem utal egyértelmű jel a mintákban, a legbiztosabb eredmény az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal interkalált minta IR spektruma mutatja, a komplex létrehozásának kísérlete után.

Erről a mintáról EDX felvételeket is készítettünk, amint az a 24. ábrán látható. Ebből megállapítható, hogy a szén és nitrogén eloszlása a mintában egyenletes, és hasonló eloszlást mutat a nikkel is.



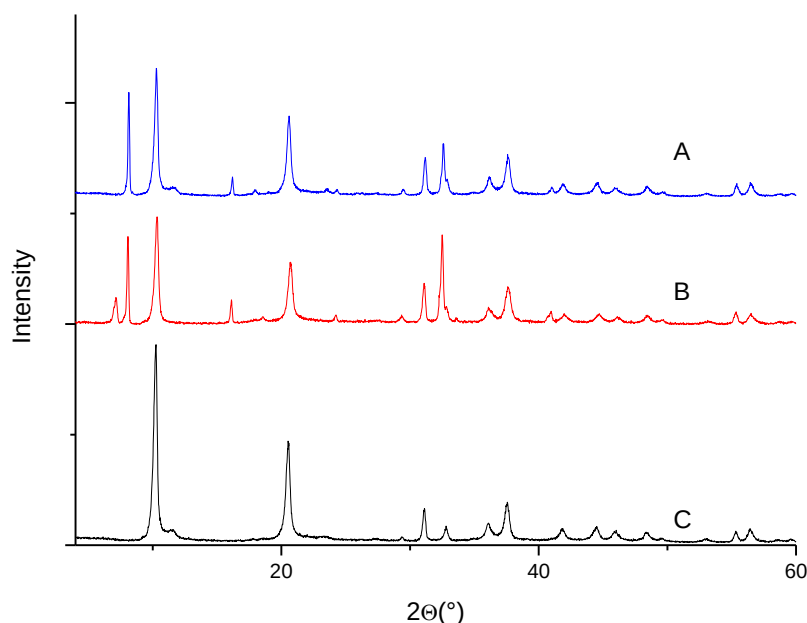
24. ábra Az $1,05 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával készült L-prolináttal interkalált minta Ni-komplexének elemtérképe (15000-es nagyítás)

4.4 Oldatban létrehozott komplexek interkalálása

A kísérletek során a változtatott paraméterek az interkalálni kívánt aminosav mennyisége ($1,25 \times 10^{-4}$ mol és $2,5 \times 10^{-4}$ mol) és a Ni:aminosav molarány (1:4 illetve 1:6) voltak, lúgosításhoz pedig $3,15 \times 10^{-5}$ mol NaOH-ot használtunk. Ezekkel a paraméterekkel nem sikerült érdemi eredményt elérni, ezért a későbbi kísérletekben 5×10^{-4} illetve $2,5 \times 10^{-4}$ mol aminosavat és ezekhez viszonyítva 4:1 illetve 40:1 molarányban $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot illetve $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -t használtam fel a komplexek kialakítására. Az interkalálás során a lúgosításhoz $2,25 \times 10^{-8}$ mol NaOH-ot használtunk. Oldószernek, az acetonnál leírt szempontok alapján, az abszolút etanolt választottuk.

A korábbi kísérletek sikertelensége miatt a dolgozatban csak a második módon készített minták mérési eredményeit mutatom be, a többi mérési eredmény a dolgozatom mellékletében tekinthető meg.

Az XRD mérések alapján az LDH szerkezete megmaradt. Azonban az eredeti reflexiókon túl, a Ni(Mn)-DL-valinát–CaAl-LDH-król készült diffraktogramokon megjelent három új reflexió (8° 16° és 24° 2Θ értékeknél), melyek az LDH jelentős rétegtávolság-növekedésére utalnak (25. ábra). Az interkaláció azonban nem ment végbe teljeskörűen, mivel megtalálhatók az eredeti (003), (006) és a (009) reflexiók is.

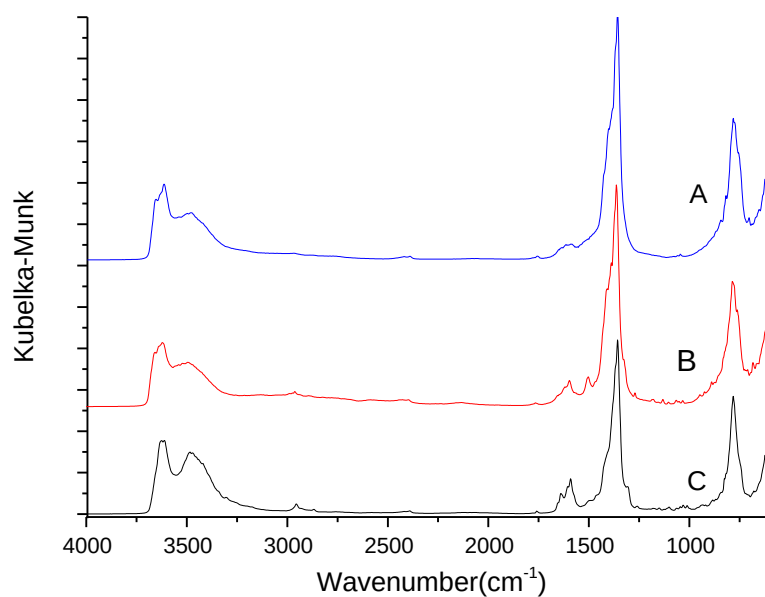


25. ábra: **A:** a DL-valin:Ni 40:1 arányban készített komplexét, **B:** a DL-valin:Mn 4:1 arányban készített komplexét és **C:** az L-prolin:Ni 40:1 arányban készített komplexét tartalmazó minták diffraktogramjai

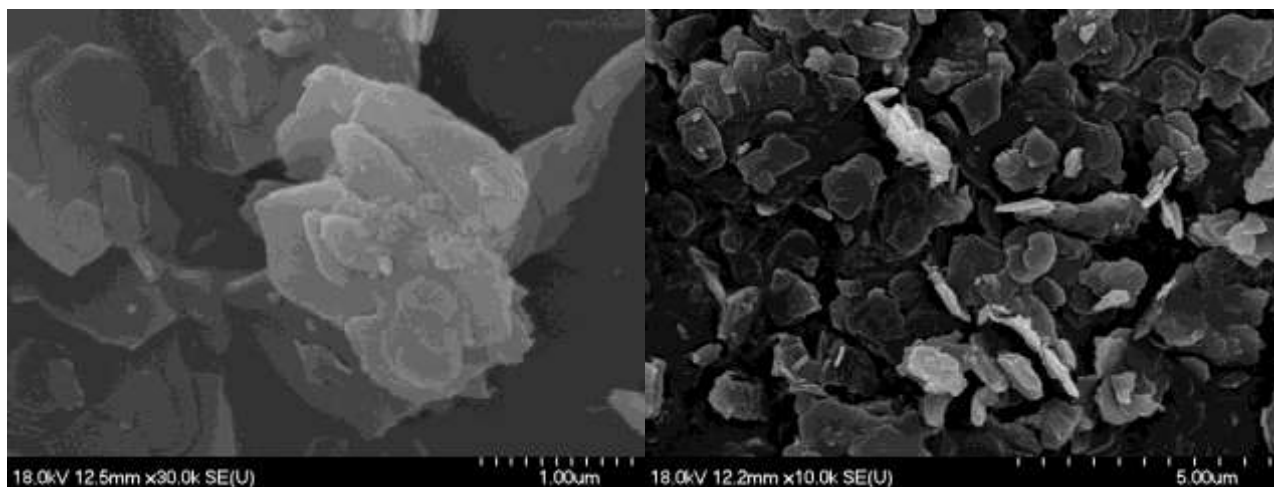
Az infravörös spektroszkópai mérések is biztató eredményeket mutattak, szinte minden spektrumon megjelentek az aminosavak sóira jellemző csúcsok az $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ujjlenyomat-tartományban. Ezek közül mutat be néhányat a 26. ábra.

Mivel ezek az IR mérési eredmények jól szemléltetik az eredményeket, a további mérési eredmények a dolgozat mellékletében tekinthetők meg. Az XRD mérések a 25. ábrán bemutatottaktól csak az egyes reflexiók intenzitásában térnek el, így ezek is a dolgozat mellékletében tekinthetők meg.

A minták közül néhányat SEM-el is megvizsgáltunk, ezek a mérések is alátámasztják az LDH-k szerkezetének megmaradását, amint az a 27. ábrán látszik is.



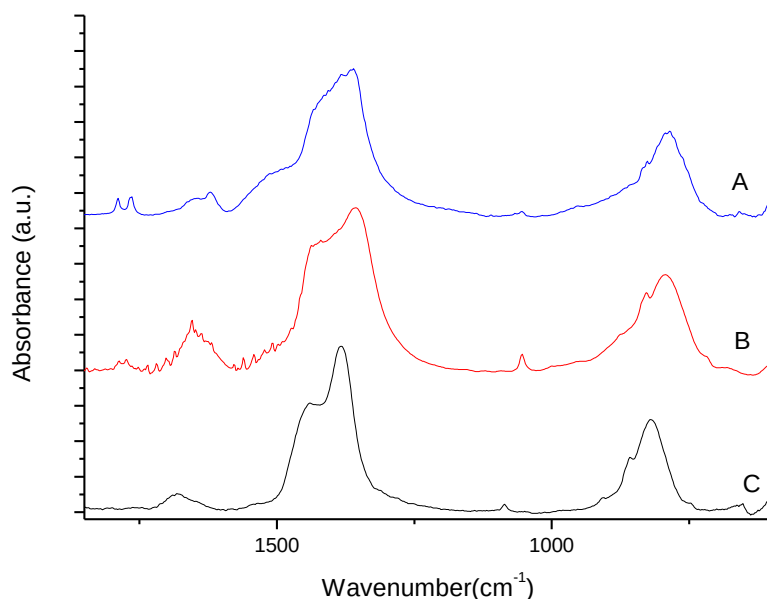
26. ábra: **A:** az L-prolin:Ni 40:1 arányban készített komplexét, **B:** a DL-valin:Ni 40:1 arányban készített komplexét és **C:** a DL-valin:Mn 4:1 arányban készített komplexét tartalmazó minták IR spektrumai



27. ábra A Ni-DL-valin-LDH (balra) és a Mn-DL-valin-LDH (jobbra) SEM felvételei

4.5 ATR és PAS mérések

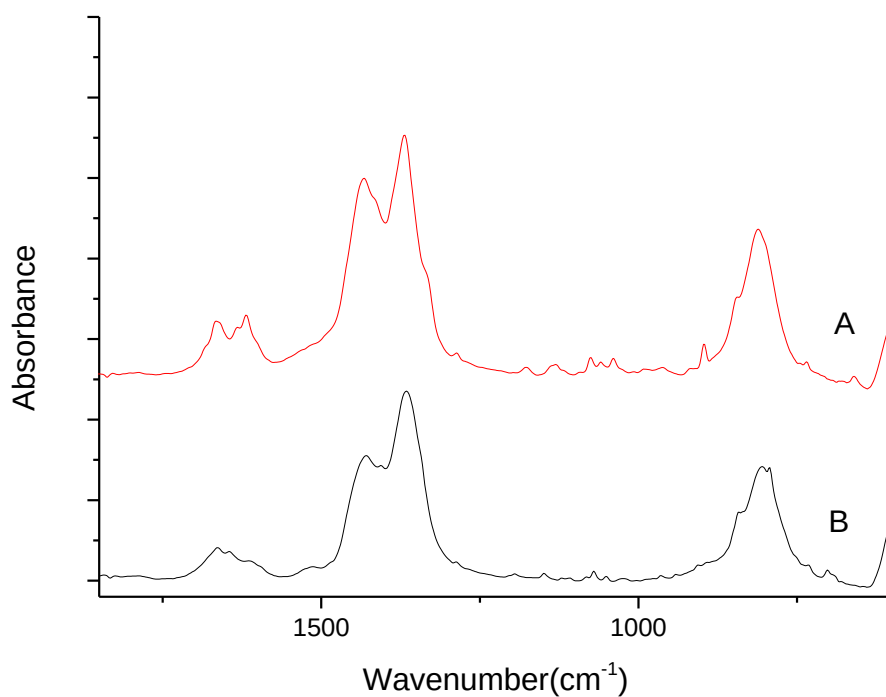
Az eddig bemutatott mérések során legjobb eredményt mutató mintákat ATR-IR és PAS-IR módszerekkel vizsgáltuk tovább. A különböző IR mérések közti különbséget a 28. ábra mutatja az LDH-k ujjenyomat-tartományában, a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ spektrumain.



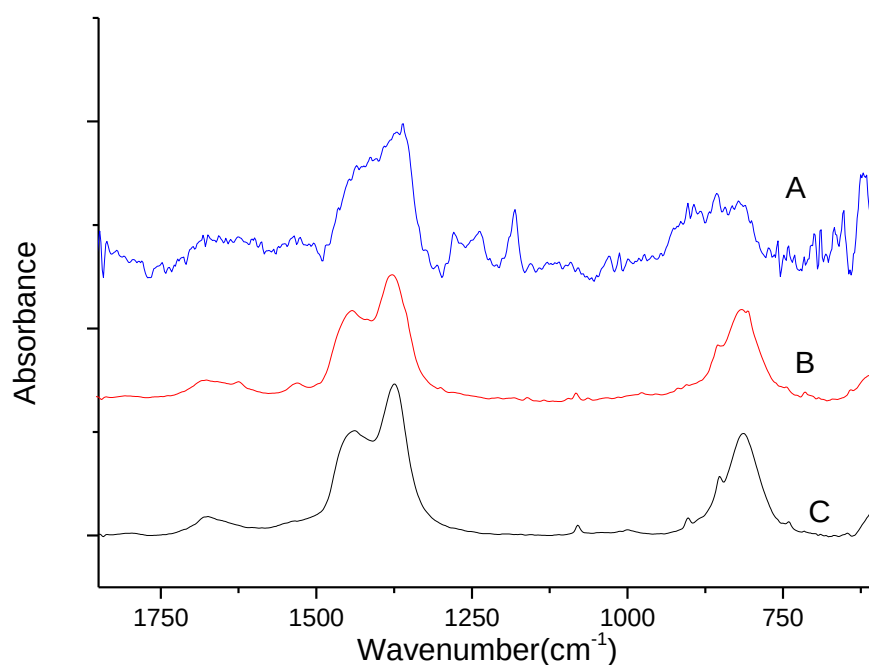
28. ábra **A:** a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ FT-IR diffúz reflektancia, **B:** $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ PAS-IR és **C:** $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ ATR-IR spektrumainak ujjlenyomat-tartománya

Az y tengelyen nem konkrét mértéket jelenítünk meg, mivel mindhárom mérési technika más típusú adatot detektál.

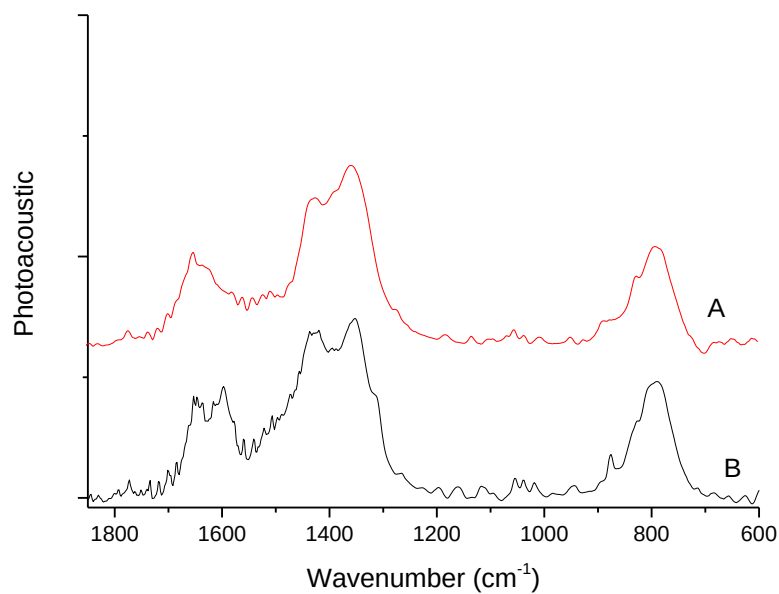
Az előre elkészített komplexekkel végrehajtott interkalálási kísérletekben valínát ligandummal készített minták mutatták a legjobb eredményeket. Mivel a PAS-IR módszerrel a tömbi fázist, az ATR-IR mérésekkel pedig a minta felszínét, illetve annak közvetlen közelét vizsgáljuk, ezért a mérések összehasonlításából információt kaphatunk arról, hogy az interkalálás során megkötődött részecskék a felszínen, vagy a rétegek között helyezkednek el. Az ATR-IR spektrumok azt mutatják, hogy kevés komplex vagy aminosav megkötődött a felszínen is, de a PAS-IR mérésekből arra következtethetünk, hogy a rétegek közé is sikerült interkalálnunk a komplexeket. Ez megerősíti a korábbi feltételezést, melyet a diffraktogramokon látható nagy rétegtávolság növekedésből vontunk le, miszerint komplexek interkalálódtak a rétegek közé. A készített ATR-IR spektrumokat a 29. és a 30. ábrák szemléltetik, a PAS-IR mérések eredményeit pedig a 31. és 32. ábrák mutatják be.



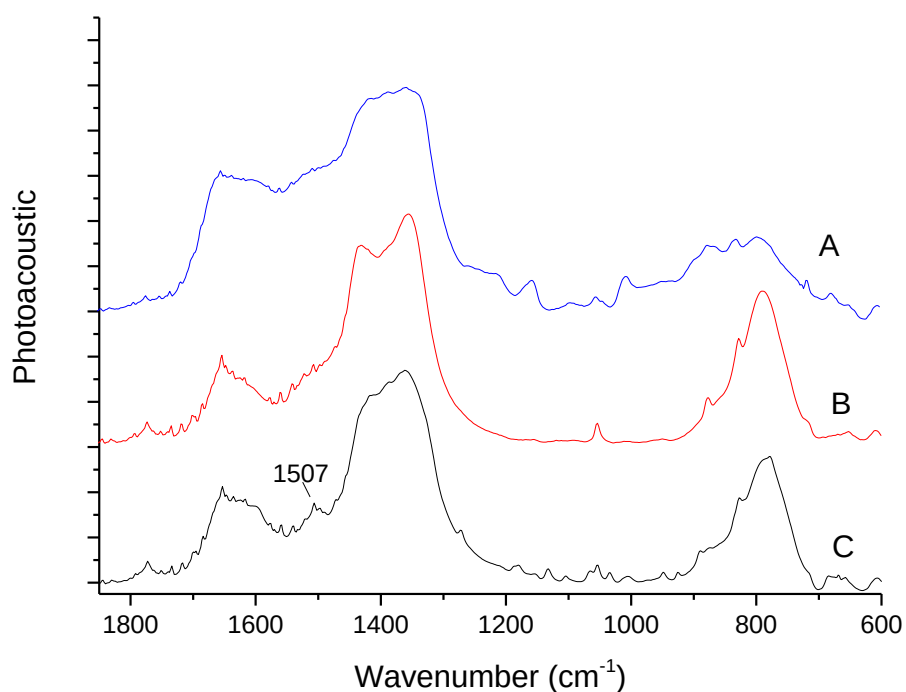
29. ábra **A:** a Mn-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Mn = 4:1) és **B:** a Mn-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Mn = 40:1) minták ATR-IR spektrumai



30. ábra **A:** az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült DL-valináttal interkalált minta ATR-IR spektruma a komplexképzési kísérlet után, **B:** az 5×10^{-4} mol Ni-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Ni = 40:1) és **C:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol Ni-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Ni = 40:1) minták ATR-IR spektrumai



31. ábra A: Mn-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Mn = 40:1) és **B:** a Mn-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Mn = 4:1) minták PAS-IR spektrumai



32. ábra A: az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával készült DL-valináttal interkalált minta PAS spektruma a komplexképzési kísérlet után, **B:** $2,5 \times 10^{-4}$ mol Ni-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Ni = 40:1) és **C:** az 5×10^{-4} mol Ni-DL-valinát–CaAl-LDH (DL-valin:Ni = 40:1) minták PAS-IR spektrumai

A 32. ábra C jelű görbájén megjelölt csúcs (1507 cm^{-1} hullámszámnál) valószínűleg a karboxilcsoport egyik rezgésének jele, melyek a komplexképzés miatt eltolódtak. Ezek a csúcsok valószínűleg a többi minta esetében is megjelennek, azonban a komplexek kis mennyisége miatt nem válik ki a mellette található csúcsból. Ez a komplexek képződésének bizonyítéka lehet.

A prolinnal kialakított fémkomplexek a mérési eredmények alapján nem épültek be az LDH-ba. Ennek oka valószínűleg az, hogy a rendszerben kialakított pH nem volt kedvező a beépüléshez.

A komplexekkel sikeresen interkalált mintákról megpróbáltunk elemtérképet készíteni SEM-EDX készülékkel, azonban a fémionok mennyisége túl kicsi volt, így nem láttunk semmit.

A kísérletek során UV-VIS spektrofotométerrel igyekeztünk megmérni az aminosavak beépülési arányát is. Ismert koncentrációjú aminosavat tartalmazó oldatot, majd ebből egy hígítási sort készítettünk, melyeket megmérve felvettünk egy kalibrációs egyenest. Ezután a mintákról levett szűrletet megvizsgáltuk a spektrofotométerrel, és a kalibrációs görbe segítségével próbáltuk azok koncentrációját meghatározni. Sajnos, irreális eredményeket kaptunk, így ezeket méréseket nem használtuk.

5 Összefoglalás

Munkám során nikkel(II)- és mangán(II)-ionok valinnal és prolinnal alkotott komplexeit igyekeztem kiépíteni $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ rétegei között. Ennek a célnak az eléréséhez kétféle módszerrel dolgoztam. A kísérletek első szakaszában megpróbáltam az aminosavakat az LDH rétegei közé interkalálni, majd a sikeres beépítést követően igyekeztünk rétegek között lévő aminosavakkal a Ni-komplexeiket létrehozni. Mn(II) központi iont tartalmazó komplexeiket ezzel a módszerrel ezidáig nem tudtunk előállítani.

Az aminosavak interkalálását szerves oldószerekben végeztem, a direkt anioncsere módszerével. A kísérletek során igyekeztem az optimális körülményeket (pH, oldószer, hőmérséklet, beépíteni kívánt aminosav mennyisége) megtalálni, hogy az interkaláció minél nagyobb hatásfokú legyen. A készített mintákban az LDH állapotát röntgendiffraktometriával, az aminosavak beépülését pedig IR spektroszkópia segítségével vizsgáltam.

Az oldószerek közül a prolin és a valin esetében is az acetone bizonyult a legjobbnak, mindkét aminosavat sikerült ebben az oldószerben dolgozva interkalálnunk. Mindkét aminosavat szobahőmérsékleten sikerült beépíteni a rétegek közé; a prolinnal folytatott kísérletek során próbáltunk magasabb hőmérsékletet alkalmazni, a rossz oldhatóság miatt, azonban ez nem járt pozitív eredményekkel. Az aminosavat az LDH mennyiségéhez képest nagy feleslegben adva annak felszínén való megkötődését tapasztaltuk. A prolin beépülése, a szuszpenzióhoz 10^{-4} , illetve 10^{-5} mol nagyságrendben NaOH-ot adva mutatta a legjobb eredményeket, míg ez a valin esetén 10^{-3} mol nagyságrendnyi NaOH-ot hozzáadva bizonyult jónak. Így három mintában, két prolinnal illetve egy valinnal interkalált LDH-ban próbáltunk komplexet kialakítani.

2-propanolt alkalmazva oldószerként nem sikerült az aminosavak interkalálása. Ennek oka az lehetett, hogy a propanolban a hasonló mértékű lúgosítás nem volt elegendő az aminosavak anionos formában tartásához, vagy a 2-propanol sokkal kevésbé segíti a szerves anionok beépülését a rétegek közé, mint az acetone.

Az aminosavakkal sikeresen interkalált LDH-kban a komplexek kiépítésére tett kísérlet során a komplexek kialakulására nem kaptunk egyértelmű bizonyítékot, azonban a magasabb pH-n interkalált prolintartalmú minta IR spektruma, a komplexképzési kísérlet elvégzése után biztató eredményt mutatott. Ezt a mintát a SEM-EDX módszerrel vizsgálva a kapott elemtérképen jól látható a Ni egyenletes eloszlása, amiből arra következtethetünk, hogy a komplexek kialakultak az LDH-ban. A komplexek létrehozásakor a nehézséget annak a szűk pH tartománynak az elérése adja, melyen a komplexek anionos formában vannak jelen, és nem válik le a Ni(OH)_2 .

A kísérletek későbbi szakaszában az előre létrehozott nikkel- és mangán-aminosav

komplexekeket igyekeztünk a rétegek közé interkalálni, abszolút etanolt használva oldószerként. 10^{-8} mol nagyságrendű NaOH-al lúgosítva a rendszereket, a valint ligandumként tartalmazó interkalált minták vizsgálata azt mutatja, hogy a komplexek beépültek a rétegeink közé. Ezt igazolják az ATR-IR és a PAS-IR mérések is. A prolinnal kialakított komplexek valószínűleg nem épültek be a rétegek közé. Ennek oka az lehet, hogy a rendszerben kialakított pH nem volt kedvező a beépüléshez.

6 Irodalomjegyzék

- [1] A. Schönhals, A., *Polymer*, 53 (2012) 2245.
- [2] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. bin Hussein, *Appl. Clay Sci.* 56 (2012) 68.
- [3] S. Velu, S., Shah, N., Jyothi, T.M., Sivasanker, S., *Mic. Mes. Mater.*, 33 61 (1999).
- [4] N. Muksing, R. Magaraphan, S. Coiai, E. Passaglia, U.G. Akpan, B.H. Hameed, *Exp. Polymer Lett.* 5 (2011) 428.
- [5] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma, *J. Catal.* 221 (2004) 62.
- [6] P.J. Purohit, D.-Y. Wang, F. Emmerling, A.F. Thünemann, G. Heinrich, *Polym. Comp.* 31 (2010) 744 (2010).
- [7] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* 29 5201 (1990).
- [8] Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S., *J. Catal.* 101 352 (1986).
- [9] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1439.
- [10] W. Tongamp, Q. Zhang, F. Saito, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9210.
- [11] D.P. Barondeau, C.J. Kassmann, C.K. Bruns, J.A. Tainer, E.D. Getzoff, *Biochem.*, 43 (2004) 8038.
- [12] A.E. Martin, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2579.
- [13] A.M. Machado, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Coll. Interface Sci.* 254 (2002) 158.
- [14] P.K. Coughlin, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1446.
- [15] P.K. Coughlin, A.E. Martin, J.C. Dewan, E.-I. Watanabe, J.E. Bulkowski, J.-M. Lehn, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1004.
- [16] C.-L. O'Young, J.C. Dewan, H.R. Lilienthal, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7291.
- [17] R.N. Patel, N. Singh, K.K. Shukla, U.K. Chauhan, *Spectrochim. Acta Part A* 61 (2005) 287-297
- [18] D. Kovala-Demertzi, A. Galani, M.A. Demertzis, S. Skoulika, C. Kotoglou, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 358-364
- [19] A.E. Martin, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2579-2583
- [20] P.K. Coughlin, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1446-1451
- [21] P.K. Coughlin, A.E. Martin, J.C. Dewan, E.-I. Watanabe, J.E. Bulkowski, J.-M. Lehn, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1004-1009
- [22] R. Duchateau, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3525-3542
- [23] M. Sipiczki, D.F. Srankó, Gy. Szöllösi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Top. Catal.* 55 (2012) 858-864.

[24] Y. Iamamoto, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L.S. Iwamoto, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, J. Mol. Catal. A Chem. 116 (1997) 405-420

7 Köszönetnyilvánítás

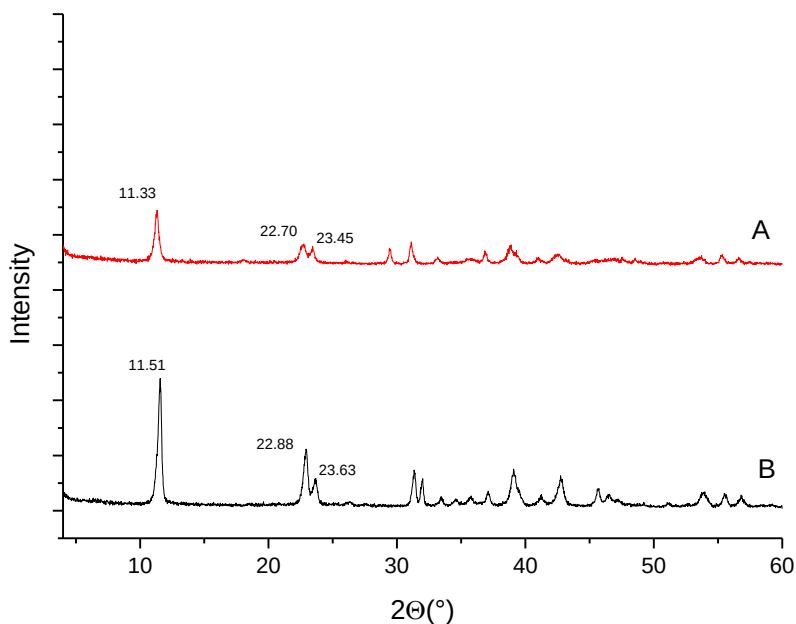
A dolgozatom végén szeretnék köszönetet mondani az Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport tagjainak, akik segítettek a munkám során.

Köszönet illeti témavezetőmet, Dr. Pálinkó István egyetemi docenst és Varga Gábor PhD hallgatót, amiért elkezdhettem ezen a területen dolgozni, és munkám során mindig bátran fordulhattam hozzájuk segítségért.

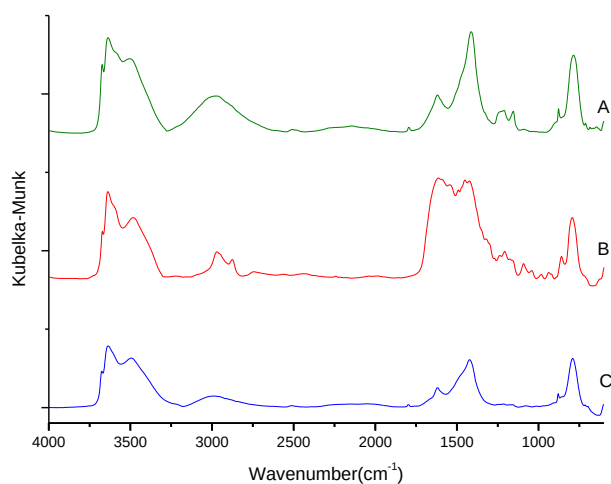
Munkájukat ezúton is még egyszer köszönöm.

8 Melléklet

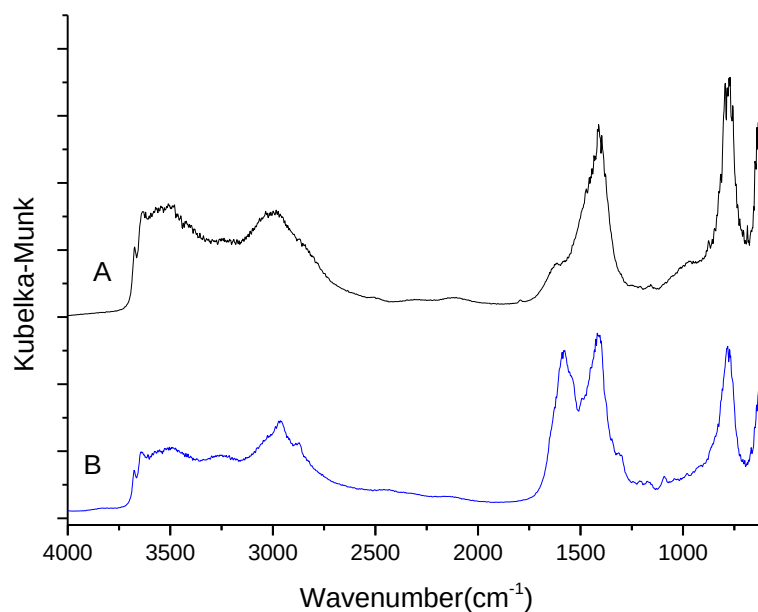
Az acetonban végzett kísérleteknél a prolin interkalálása során kivált mintáknál a röntgen-diffraktogramokon nem volt jelentős eltérés a szuszpenzióban maradt mintához képest, csupán az IR spektrumokon látható a különbség.



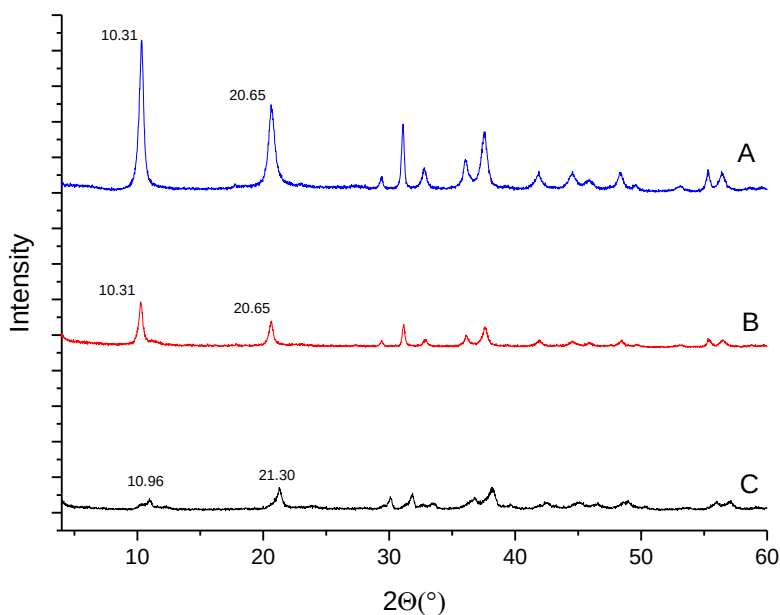
33. ábra. **A:** az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával, L-prolináttal interkalált minta és **B:** a kiindulási LDH diffraktogramja



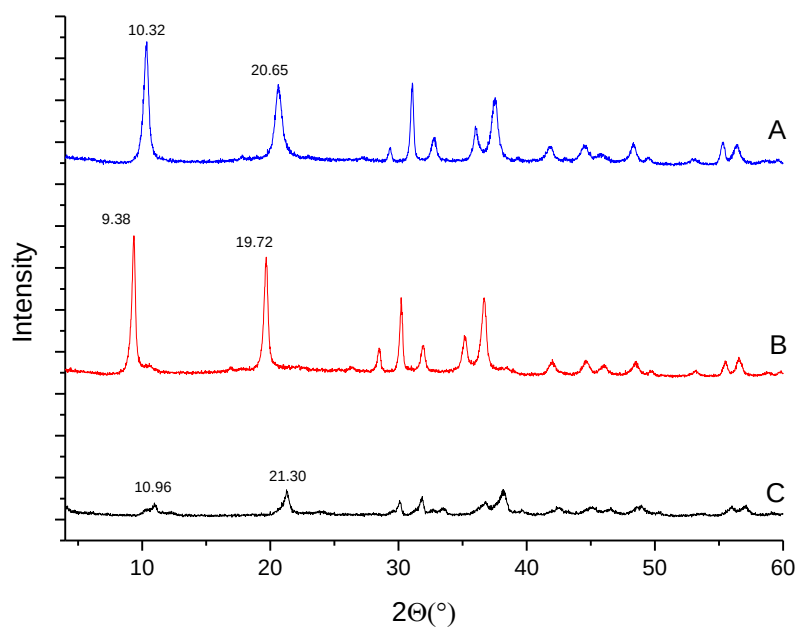
34. ábra. **A:** az $1,05 \times 10^{-6}$ mol NaOH felhasználásával, L-prolináttal interkalált, majd desztillált vízzel mosott, **B:** az $1,05 \times 10^{-6}$ mol NaOH felhasználásával L-prolináttal interkalált szuszpenzióban maradt és **C:** az $1,05 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával L-prolináttal interkalált, majd desztillált vízzel mosott minták IR spektrumai



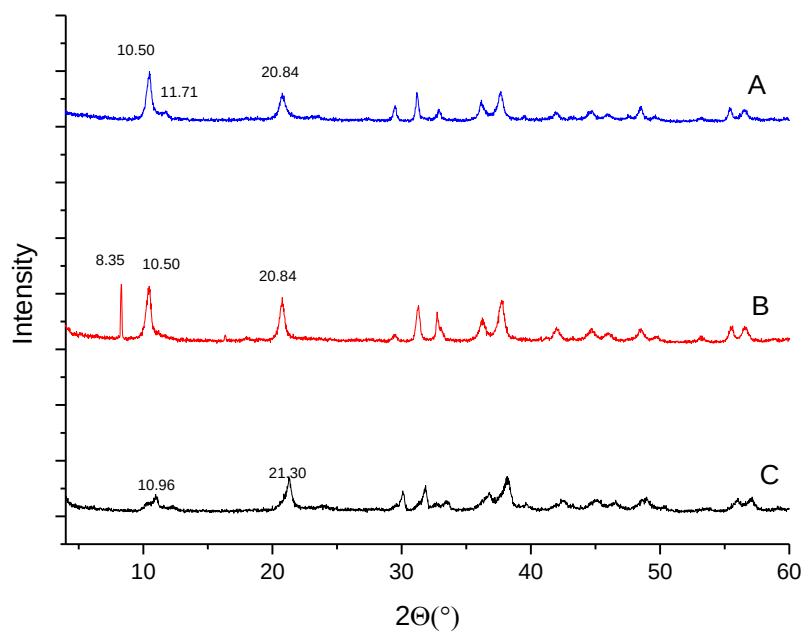
35. ábra A: az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával L-prolináttal acetonban interkalált, majd desztillált vízzel mosott és **B:** az $1,05 \times 10^{-3}$ mol NaOH felhasználásával L-prolináttal acetonban interkalált szuszpenzióban maradt minták IR spektrumai



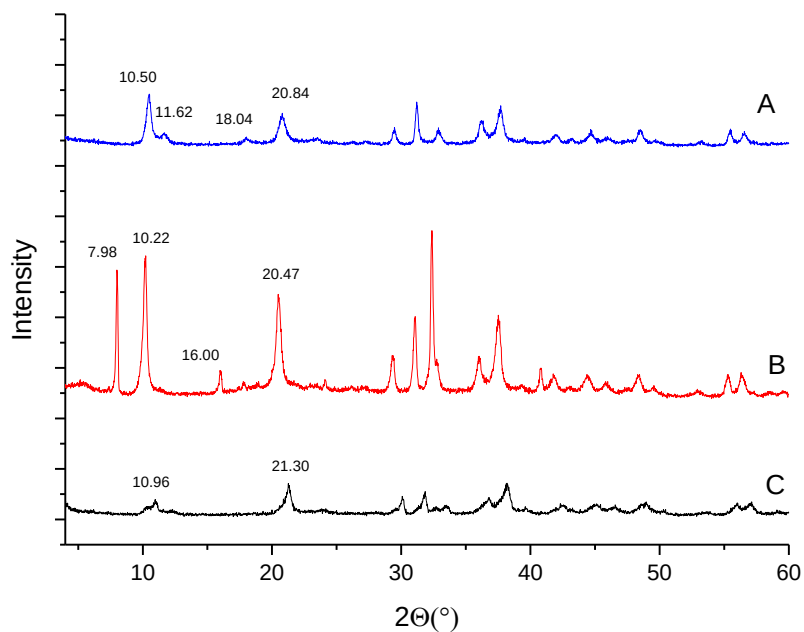
36. ábra. A: $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával 2-propanolban készült, **B:** $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával 2-propanolban készült és **C:** a kiindulási LDH diffraktogramjai



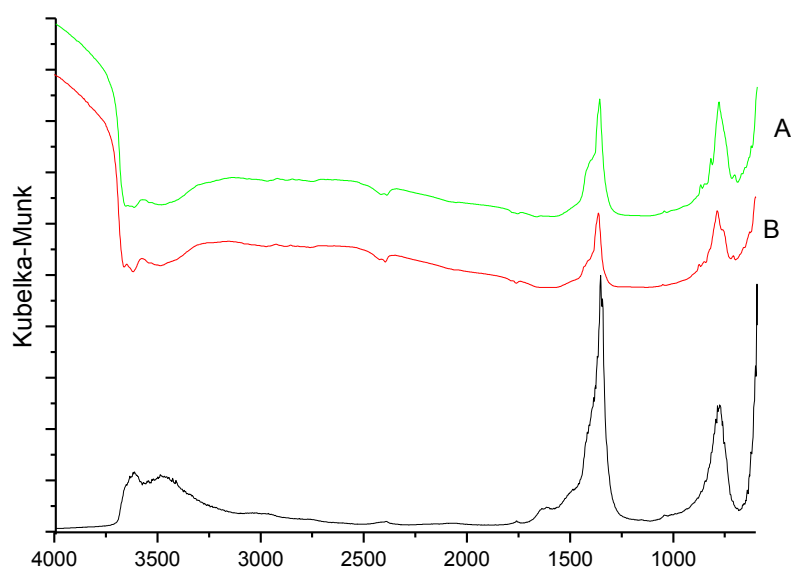
37. ábra. **A:** 5×10^{-4} mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH, **B:** 5×10^{-4} mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával, 2- propanolban készült minták és **C:** a kiindulási LDH diffraktogramjai



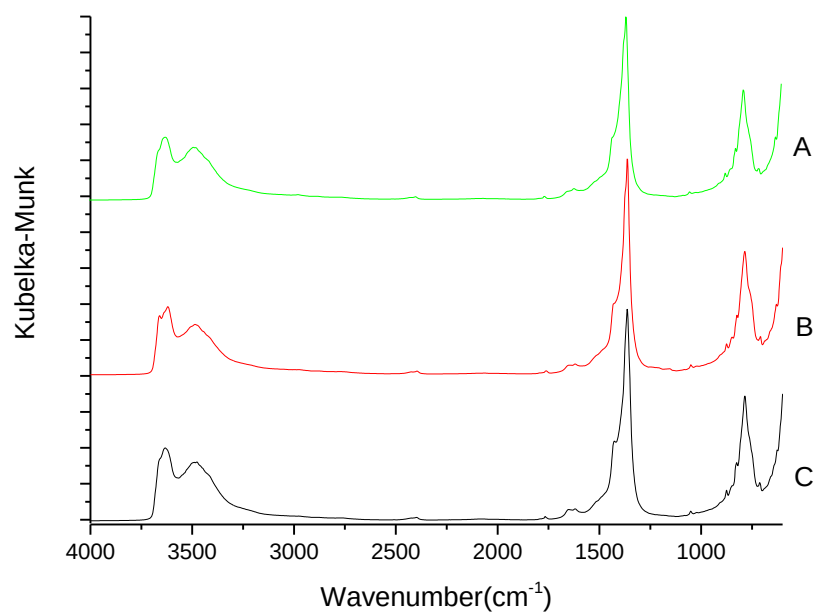
38. ábra. **A:** $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH, **B:** $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával, 2-propanolban készült minták és **C:** a kiindulási LDH diffraktogramjai



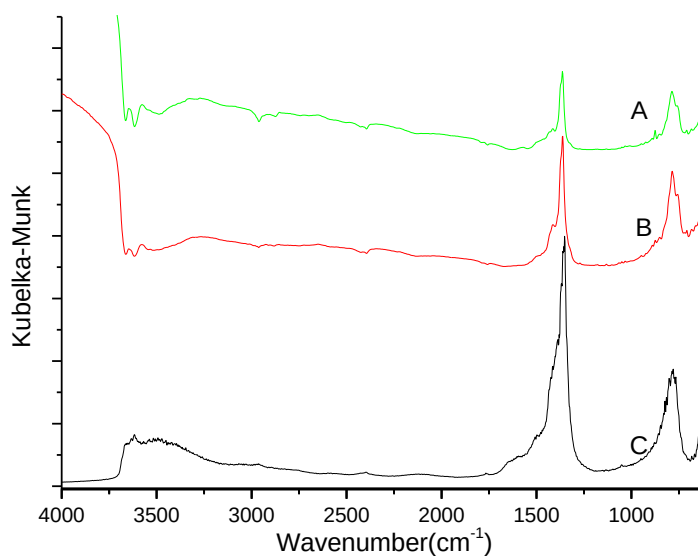
39. ábra. **A:** 5×10^{-4} mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH, **B:** 5×10^{-5} mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával, 2- propanolban készült minták és **C:** a kiindulási LDH diffraktogramjai



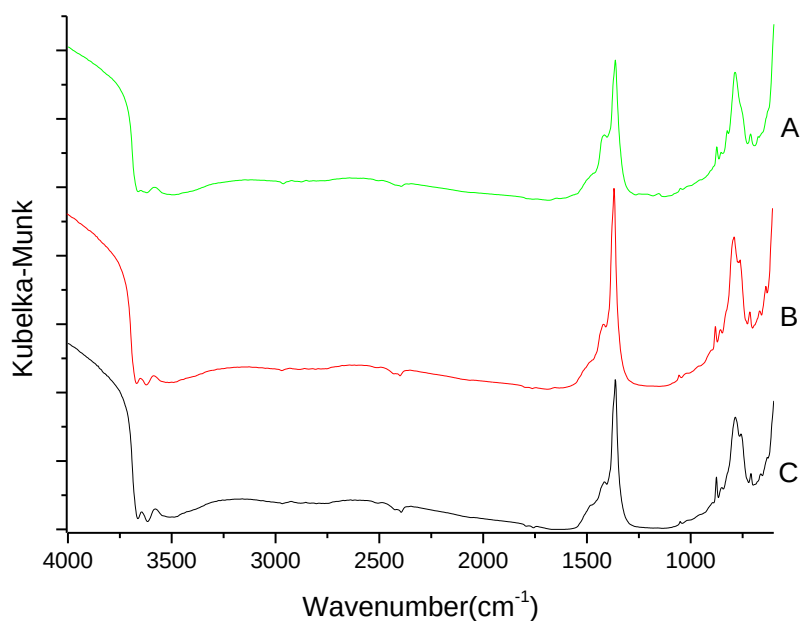
40. ábra **A:** 5×10^{-4} mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH, **B:** $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával és **C:** $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával, 2- propanolban készült minták IR spektrumai



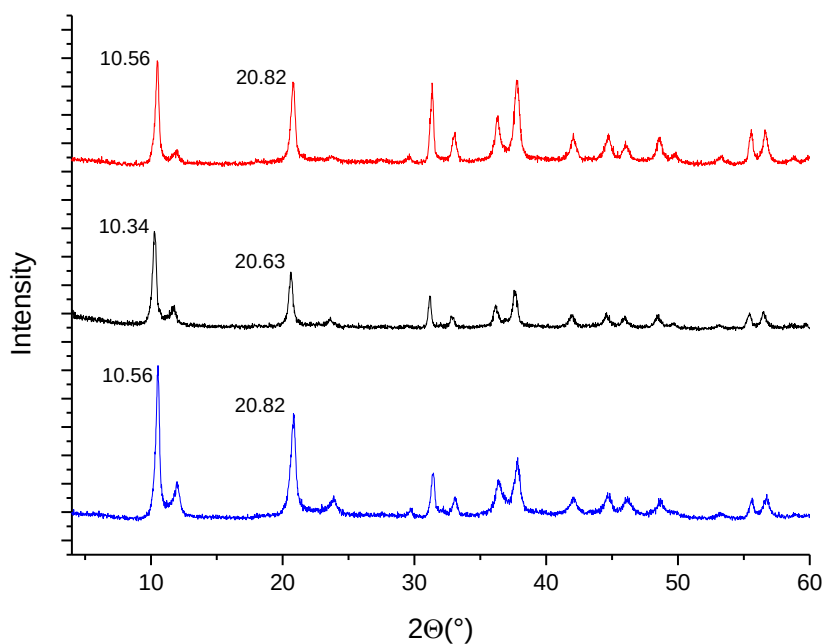
41. ábra **A:** 5×10^{-4} mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH, **B:** $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH és **C:** $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával, 2-propanolban készült minták IR spektrumai



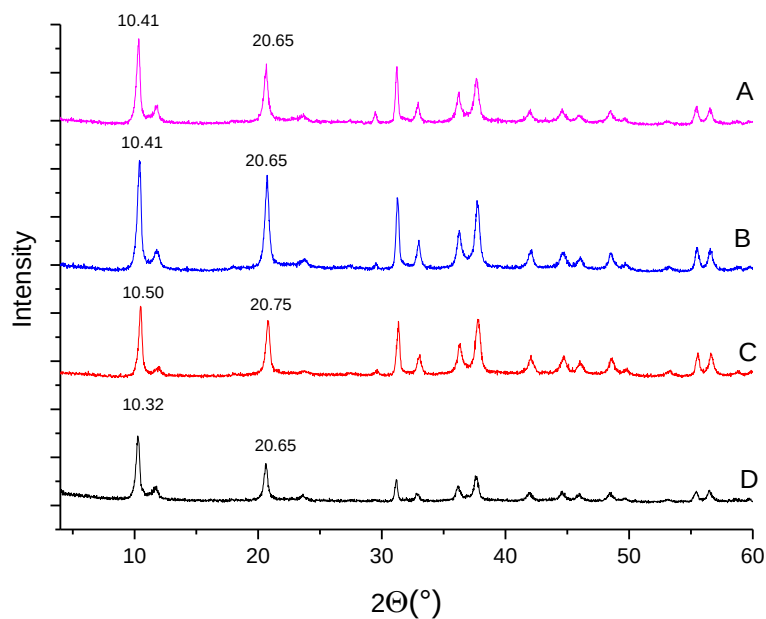
42. ábra **A:** 5×10^{-4} mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH, **B:** $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH és **C:** $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-5}$ mol NaOH felhasználásával, 2-propanolban készült minták IR spektrumai



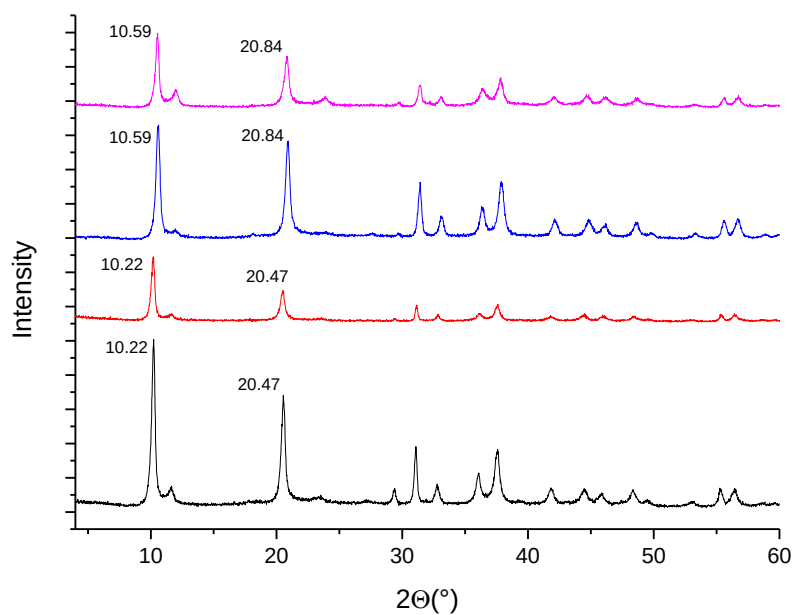
43. ábra **A:** 5×10^{-4} mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH, **B:** $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH és **C:** $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és $1,23 \times 10^{-4}$ mol NaOH felhasználásával, 2-propanolban készült minták IR spektrumai



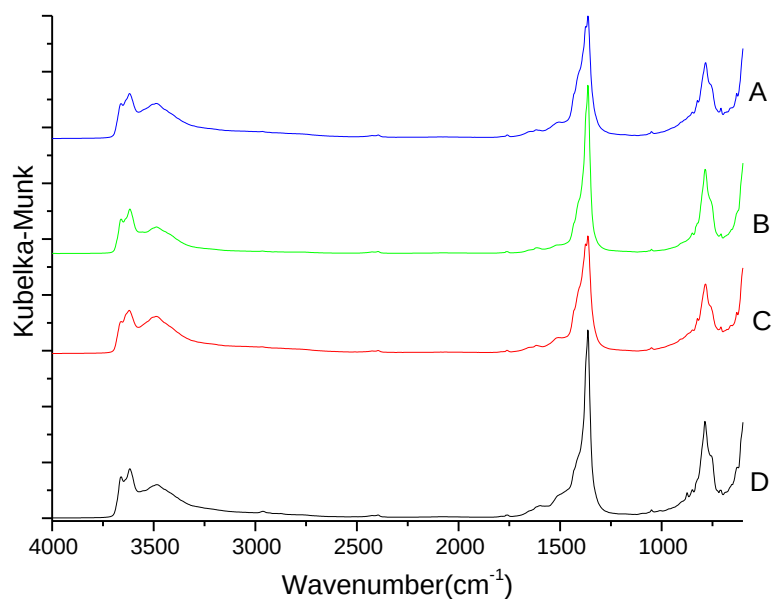
44. ábra. Az LDH-k XRD spektruma Ni-aminosav komplexek beépítési kísérlete után: **A:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 6:1 arányú, **B:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 4:1 arányú és **C:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú keverékeiből készült komplexek



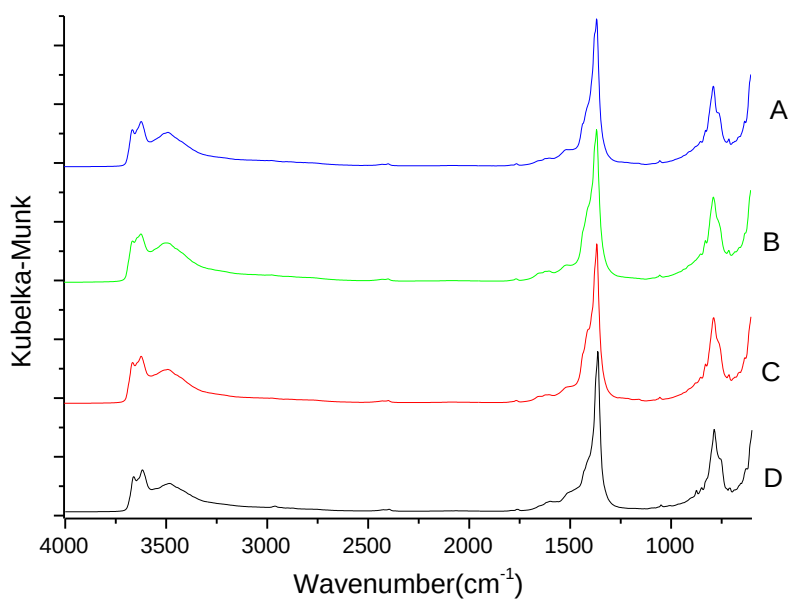
45. ábra. **A:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 6:1 arányú, **B:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 4:1 arányú, **C:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 6:1 arányú és **D:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 4:1 arányú keverékeiből készült komplexek diffraktogramjai



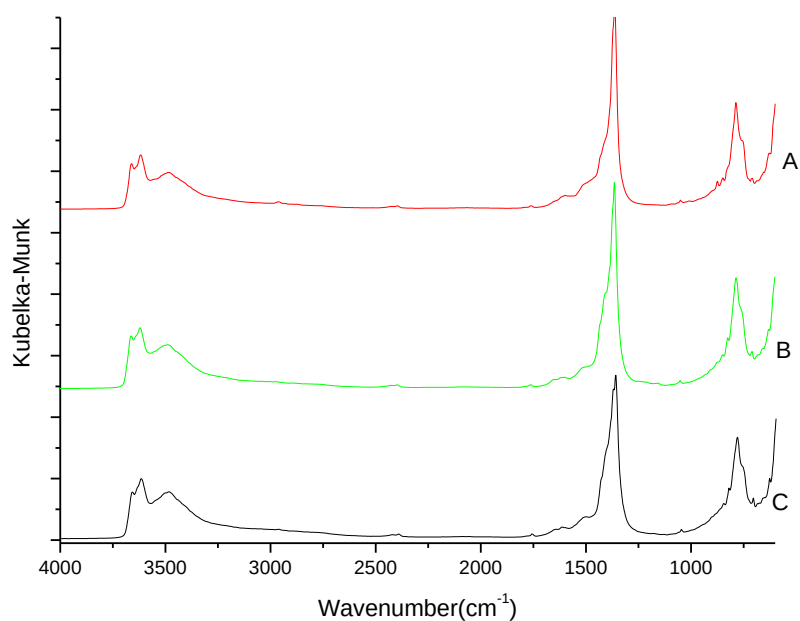
46. ábra. **A:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú, **B:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 4:1 arányú, **C:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú és **D:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 4:1 arányú keverékeiből készült komplexek diffraktogramjai



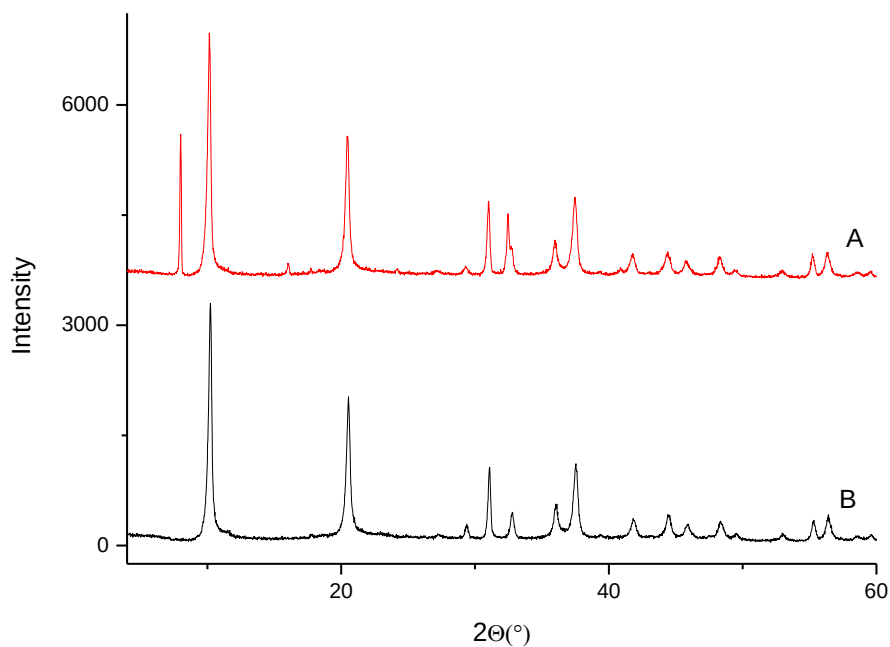
47. ábra. **A:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú, **B:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 4:1 arányú, **C:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú és **D:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 4:1 arányú keverékeiből készült komplexek IR spektrumai



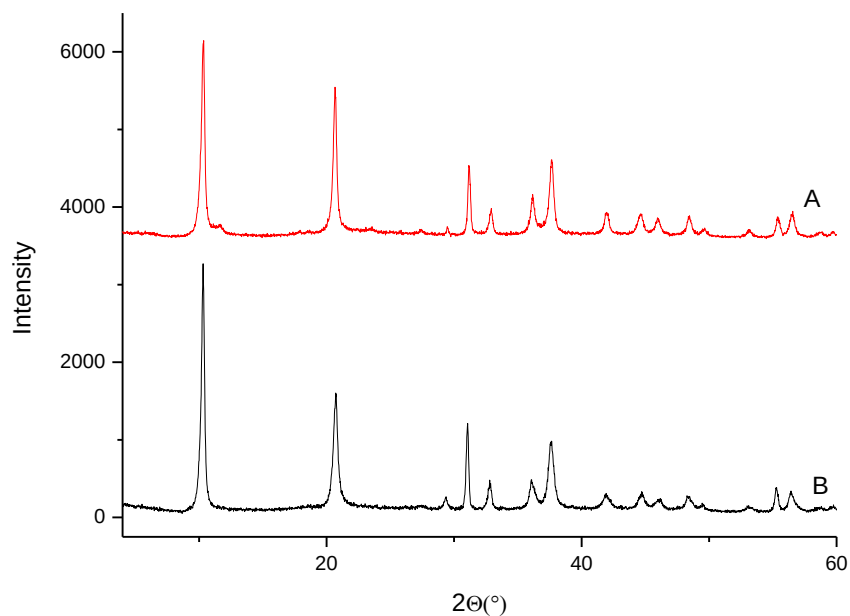
48. ábra. **A:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú, **B:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 4:1 arányú, **C:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú és **D:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 4:1 arányú keverékeiből készült komplexek IR spektrumai



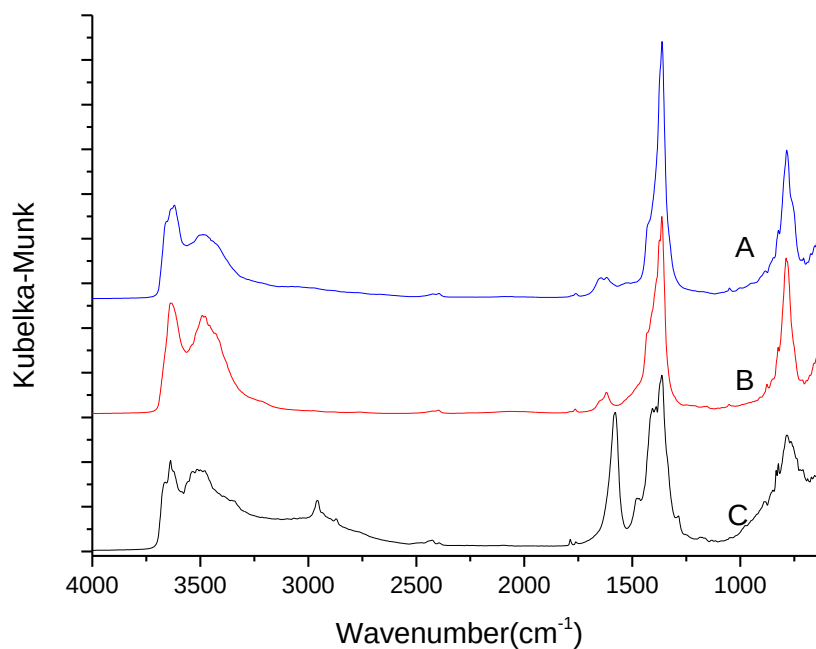
49. ábra. Az LDH-k IR spektruma Ni-aminosav komplexek beépítési kísérlete után: **A:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 6:1 arányú, **B:** az $1,25 \times 10^{-4}$ mol L-prolin és Ni(II) 4:1 arányú és **C:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol DL-valin és Ni(II) 6:1 arányú keverékeiből készült komplexek



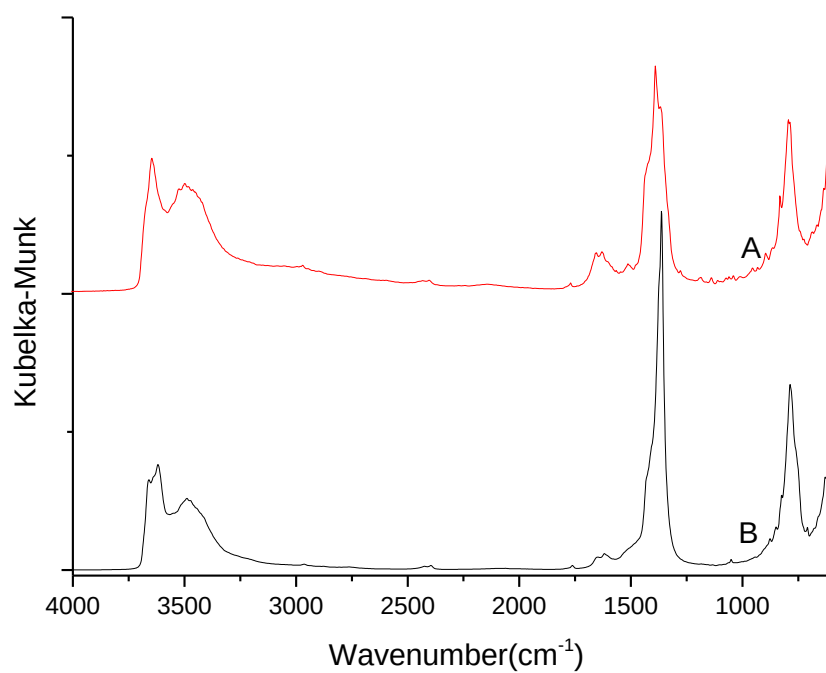
50. ábra. Az LDH-k XRD spektruma fém-aminosav komplexek beépítési kísérlete után: **A:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol valin:Ni 40:1 arányban készített komplexe, **B:** A: $2,5 \times 10^{-4}$ mol prolin:Ni 40:1 arányban készített komplexe



51. ábra. Az LDH-k XRD spektruma fém-aminosav komplexek beépítési kísérlete után: **A:** az 5×10^{-4} mol L-prolin:Mn 40:1 arányában készített komplexe, **B:** 5×10^{-4} mol L-prolin:Mn 4:1 arányában készített komplexe



52. ábra. Az LDH-k IR spektruma fém-aminosav komplexek beépítési kísérlete után: **A:** a $2,5 \times 10^{-4}$ mol L-prolin:Ni 40:1 arányában készített komplexe, **B:** az 5×10^{-4} mol L-prolin:Mn 4:1 arányában készített komplexe, **C:** az 5×10^{-4} mol L-prolin:Mn 40:1 arányában készített komplexe



53. ábra Az LDH-k IR spektruma fém-aminosav komplexek beépítési kísérlete után: **A:** az 5×10^{-4} mol DL-valin:Ni 40:1 arányában készített komplexe, **B:** az 5×10^{-4} mol DL-valin:Mn 40:1 arányában készített komplexe