

Fotokatalizátor és nanoreaktor – réteges kettős hidroxidok kétféle hasznosítása

PhD értekezés

Timár Zita



Témavezetők: Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár

Dr. Sipos Pál, egyetemi tanár

Kémiai Doktori Iskola

Szerves Kémiai Tanszék

Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

Természettudományi és Informatikai Kar

Szeged

2020

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1 A réteges kettős hidroxidok felépítése.....	6
2.2 Réteges kettős hidroxidok előállítási és interkalációs módszerei.....	8
Együttes lecsapás.....	8
Karbamid hidrolízis.....	9
Mechanokémiai módszer.....	10
Szonokémiai módszer.....	10
Dehidratáció-rehidratáció.....	11
Delamináció-újrarétegzés és direkt anioncsere.....	11
2.3. Réteges kettős hidroxidok, mint katalizátorok.....	13
Réteges kettős hidroxidok, mint katalizátor prekursorok.....	13
Katalizátorhordozóként funkcionáló réteges kettős hidroxidok.....	14
Réteges kettős hidroxidok, mint heterogén katalizátorok.....	15
Réteges kettős hidroxidok alkalmazása fotokatalizátorként.....	16
Réteges kettős hidroxidok, mint nanoreaktorok.....	17
3. Célkitűzés.....	19
4. Kísérleti rész.....	20
4.1 A MnCr-LDH előállítása.....	20
4.2. A MnCr-LDH fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata: a metilénkék bontása.....	20
4.3 Az acetát-, illetve benzoátionok interkalálása CaAl-réteges kettős hidroxid rétegei közé.....	21

4.4. A rétegek közötti észterképződési reakció CaAl-LDH rétegei között lévő acetát-, illetve benzoát-ionok részvételével.....	22
4.5. Az L-ciszteinát interkalálása CaAl-LDH rétegei közé.....	22
4.6. Az L-ciszteinát rétegek közötti oxidációs reakciója.....	23
4.7. Az <i>E</i> -, illetve a <i>Z</i> -cinnamát interkalálása MgAl- és ZnAl-LDH rétegei közé	23
4.8. <i>E</i> -cinnamát fénybesugárzásra történő rétegek közötti <i>E-Z</i> izomerizációs reakciója.....	24
4.9. A felhasznált műszerek és mérési paraméterek.....	24
4.10. A szilárd fázisú magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR).....	25
5. Eredmények és értékelésük.....	27
5.1 A MnCr-LDH szintézise a kísérleti körülmények optimalizálásával és a szintézis sikerességének bizonyítása.....	27
A MnCr-LDH előállítása.....	27
A MnCr-LDH fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata a metilénkék bontási reakciójában.....	31
5.2 Acetát-, illetve benzoátionok interkalálása és észterképződési reakciói CaAl-LDH rétegei között.....	37
Acetátion interkalációja a direkt anioncsere módszerével.....	37
Acetátion interkalációja az együttes lecsapás módszerével.....	39
Az együttes lecsapás segítségével interkalált acetátion rétegek közötti észterképződési reakciója	40
A benzoátion interkalációja.....	42
Az együttes lecsapás segítségével interkalált benzoátion rétegek közötti észterképződési reakciója	43
5.3 Ciszteinát interkalációja és rétegek közötti oxidációja CaAl-LDH rétegei között.....	44
Az L-Ciszteinát interkalációja.....	44
Az L-ciszteinát rétegek közötti oxidációja.....	48
5.4 <i>E</i> - és <i>Z</i> -cinnamát interkalálása és a rétegek közötti <i>E-Z</i> izomerizáció MgAl- és ZnAl-LDH részvételével.....	52
<i>E</i> -cinnamát interkalálása MgAl- és ZnAl-LDH rétegei közé	52

Az E-cinnamátion MgAl- és ZnAl-LDH rétegei között lejátszódó rétegeközi izomerizációja 57

6. Összefoglalás.....64

7. Summary.....67

8. Irodalomjegyzék.....69

9. Köszönetnyilvánítás.....75

1. Bevezetés

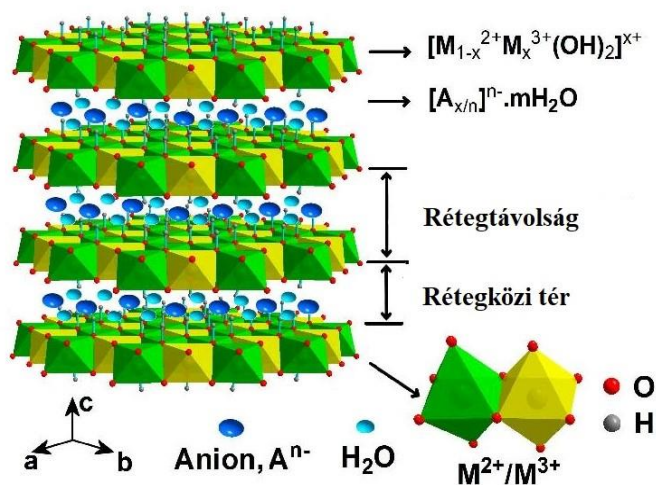
Napjainkban az alap- és alkalmazott kutatások során valamint az ipari folyamatokban fontossá vált a zöld kémia alapelveinek szem előtt tartása. Ennek fényében olyan technológiák, illetve anyagok fejlesztése került előtérbe, melyek minimalizálják, vagy teljes mértékben megakadályozzák a káros anyagok, illetve melléktermékek keletkezését vagy pedig a már a környezetbe kijutott potenciális szennyezőket bontják le vagy hasznosítják különféle ipari folyamatokban. Ezeknek a céloknak a megvalósítására gyakran alkalmaznak multifunkciós, réteges szerkezetű anyagokat, amelyek katalizátorként, ioncserélőként, esetleg adszorbensként működnek. Ilyen réteges szerkezetű anyagok a réteges kettős hidroxidok (LDH-k) is, melyekkel doktori munkám során foglalkoztam. Az LDH-k a természetben is előforduló réteges szerkezetű, szervetlen anioncserélő agyagásványok. Az LDH-k rétegei rendszerint két- és háromértékű fémionokat tartalmaznak, melyeket hidroxidionok vesznek körbe leggyakrabban oktaédes elrendeződésben, a rétegek közötti teret pedig különböző méretű és fajtájú, könnyen cserélhető szerves vagy szervetlen anionok alkotják. Az anioncserélő tulajdonságból adódóan az LDH-k igen széleskörűen alkalmazhatók, mint katalizátorok, gyógyszerhatóanyag hordozók, polimer adalékanyagok, és mint ahogy a következőkben bemutatom, mint fotokatalizátorok és nanoreaktorok. Fotokatalizátorként alkalmasak lehetnek különböző vízben található szennyező anyagok fénybesugárzás hatására történő bontására, ugyanis megfelelő sávszélességgel rendelkeznek, ami alkalmassá teszi őket redoxi reakciókban történő részvételre. Nanoreaktorként történő felhasználás során pedig a meghatározott méretű rétegek közötti tér meglétét használjuk ki a lejátszódó reakciók szabályozására.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A réteges kettős hidroxidok felépítése

A réteges kettős hidroxidok (angolul *layered double hydroxides*, a továbbiakban LDH) a réteges szerkezetű agyagásványok családjába tartozó, természetben is fellelhető szervetlen anyagok, melyek szerkezete anioncserélő tulajdonságuknak köszönhetően viszonylag könnyen módosítható, ezáltal széleskörűen alkalmazhatók [1]. Az LDH-k szerkezetüket tekintve a hidrotalcitok családjába tartoznak, amely nevet az 1842-ben, Svédországban felfedezett első LDH-ról kapta [2]. A csoport nevét adó hidrotalcit a $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ összegképlettel írható le, és a brucitéhoz $[Mg(OH)_2]$ hasonló szerkezettel rendelkezik. (A továbbiakban az LDH-k rövidített elnevezésében az azt alkotó fémionokat is fel fogjuk tüntetni, a fenti esetben pl. MgAl-LDH formában.) A hidrotalcit szerkezete úgy alakul ki, hogy a brucit $Mg(OH)_2$ rácsába izomorf helyettesítéssel Al^{3+} fémionok épülnek be, ezáltal pozitív többlettöltést adva a rétegeknek, a rétegek közötti térben pedig a pozitív töltést kompenzáló hidratált anionok helyezkednek el (1. ábra) [3,4].

Az LDH fém-hidroxid rácsában a koordinációs geometria eltér a szabályos oktaédes elrendeződéstől. A valós szerkezetet torzult oktaédes elrendeződés jellemzi (D_{3d}), amelyre jellemzőek a megnövekedett kötésszögek és kötéstávolságok szemben a szabályos oktaédes geometriával [5]. A fémionokhoz nemcsak 6 darab hidroxidion koordinálódhat, létezik olyan eset is, amikor ez a koordinációs szám 7. Az ilyen típusú LDH-kat hidrokalumitoknak nevezzük, és az egyik leggyakrabban előforduló képviselőjük a CaAl-LDH [6].



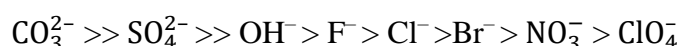
1. ábra A réteges kettős hidroxid szerkezetének sematikus ábrája [5].

A réteges kettős hidroxidok rétegeit rendszerint kétszeres (M(II): Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+}), illetve háromszoros (M(III): Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+}) pozitív töltésű fémionok alkotják, bár az irodalomban található példa négyszeres (Sn^{4+} , Pd^{4+} , Zr^{4+}), illetve egyszeres pozitív (Li^+) fémion-tartalmú LDH-kra is [7-12].

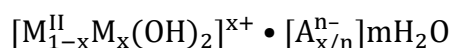
A rétegek közötti térben található, a rétegek pozitív töltését kompenzáló anionok sokfélék lehetnek, melyek a következő csoportokba sorolhatók:

- halogenidok (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- nemfémes oxoanionok: (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- , stb.)
- összetett fémes oxoanionok (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, stb.)
- átmenetifém-ionok anionos komplexei ($Fe(CN)_6^{2-}$ · $[RuCl_5H_2O_2]^{2-}$ stb.)
- szerves anionok (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^{2-}$, stb.)
- anionos polimerek (PSS, PVS, stb.) [13].

A rétegek közötti anionok viszonylag könnyen cserélhetők, attól függően, hogy mennyire erősen kötődnek a rétegekhez. A kötődés erőssége pedig az anionok ionsugarától, illetve a töltéssűrűségétől függ leginkább. A megkötődés erősségének sorrendje egyszerű anionok esetén a következő [14]:



Amint az a megkötődés sorrendjén is jól látszik a legerősebben kötődő anion a CO_3^{2-} , ezért a szintézis során N_2 atmoszférát kell biztosítani, ha a későbbiekben anioncsere végrehajtása a cél [15]. Mindezeket összegezve a réteges kettős hidroxidokat a következő általános formulával írhatjuk le:



ahol n az anionok töltése, m a rétegek között kötött vízmolekulák száma a hidratált anionokkal, x az M^{III} fémionok móltörtjét adja meg az M^{III} - és M^{II} -ionok összes anyagmennyiségéhez mérten [16]. Az x értéke általában 0,2-0,4 között mozog, és viszonylag könnyen változtatható, ezzel befolyásolva a rétegek töltéssűrűségét és ioncsere-kapacitását [17]. Ha x mennyiségét növeljük, akkor nő a rétegek és a rétegek közötti tér töltése, ami változást okoz az elemi cella geometriai paramétereiben [18]. Erre a jelenségre példát láthatunk a $[RuCl_5H_2O_2]^{2-}$ komplex

ZnAl-LDH rétegei közé való interkalálása esetén, amikor is az alacsony pH-n végrehajtott szintézis eredményeként a Zn:Al arány nagymértékben csökkent [19].

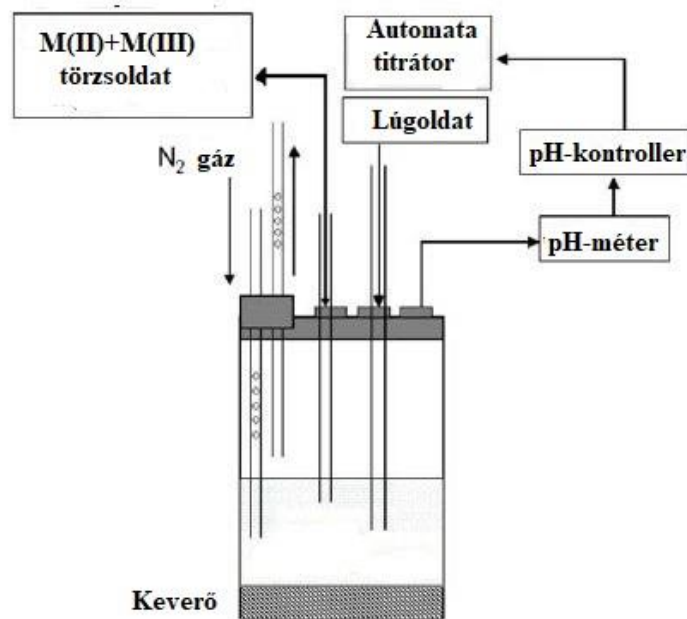
2.2 Réteges kettős hidroxidok előállítási és interkalációs módszerei

A réteges kettős hidroxidokkal kapcsolatos irodalomban az egyik leggyakrabban használt fogalom az interkaláció, mely a szerves vagy szervetlen vegyületek bejuttatását jelenti a réteges szerkezetű LDH rétegek közötti terébe. A kicserélődés alapvetően függ a pozitív töltésű réteg és a rétegek közötti anionok között fennálló kölcsönhatások erősségétől és a hidratáció megváltozásából származó entalpiaváltozástól. Az interkaláció sikerességét több tényező is befolyásolja, úgymint a pH, a rétegek kémiai összetétele, az anion anyagi minősége, valamint a közeg tulajdonságai. A szintézisre és az interkalációra számos módszer áll rendelkezésre. Egyesek közülük mindkét típusú reakcióra alkalmasak. A következőkben röviden a lehetséges szintézis- és interkalációs utakat tárgyalom.

Együttes lecsapás

A réteges kettős hidroxidok előállítására leggyakrabban alkalmazott módszer az együttes lecsapás, melynek során a megfelelő két- és háromértékű fémionok közös törzsoldatához adjuk hozzá a szükséges mennyiségű lúgoldatot. A pH növekedésével (pH=10-13) a réteges szerkezet kialakulása, illetve a rétegek közötti anionok beépülése egyidőben megy végbe. Az együttes lecsapás kiválóan alkalmazható mind szintézis, mind pedig interkalációs módszerként is [20]. Az együttes lecsapás végrehajtható a megfelelő pH érték alapján kiszámolt és hozzáadott lúgmennyiséggel, illetve automatizált rendszerben a lúgoldat folyamatos adagolásával a pH-t állandó értéken tartva. Az első módszer során a fémionok közös törzsoldatához, illetve az interkalálendő oldatához adjuk egy adagban a kiszámított lúgmennyiséget. Állandó értéken tartott pH-val való együttes lecsapás során (2. ábra) a törzsoldatot és a lúgoldatot is egy közös, az interkalálendő oldatát is tartalmazó reakcióedénybe adagolja a számítógéppel vezérelt automata pumparendszer, amely a beépített pH mérő segítségével szabályozza a hozzáadott oldatok mennyiségét, így biztosítva állandó pH-t a rendszerben [22]. Az együttes lecsapással történő szintézismódszer előnye az, hogy könnyen kivitelezhető, a törzsoldat megfelelő arányban tartalmazza a két- és háromértékű fémionokat, így biztosítva azt, hogy minél kevesebb amorfszervetlen melléktermék képződjék a rétegalkotó komponensekből. A módszer hátránya az, hogy nem alkalmazható olyan esetben, amikor a magas lúgkoncentráció mellett a két- vagy

háromértékű fémion, vagy az anion nem stabilis, illetve az egymás közötti reakció a kedvezményezett [23]. Ezt a módszert alkalmazták korábban már olyan különleges termer LDH szintézisére is, mint például TiLiAl-LDH [24], illetve sikeresen interkaláltak olyan bioaktív molekulákat, mint például az ATP [25] vagy pedig olyan gyógyszerhatóanyagokat, mint például a diklofenák [26], ibuprofén [27] és a naproxen [28].



2. ábra Az együttes lecsapás elvégzésére szolgáló automatizált rendszer sematikus ábrája [21].

Karbamid hidrolízis

Nagy kristályossági fokú LDH-k szintézisére egy másik gyakran alkalmazott módszer a karbamid hidrolízis módszere. A szintézis során a karbamid, ami egy gyenge, vízben jól oldódó Brønsted bázis, hő hatására bomlani kezd, melynek eredményeképpen a rendszerben beálló 9,35-ös pH alkalmas különböző típusú fém-hidroxidok leválasztására. A módszer hátránya az, hogy az előállítás során a rétegek közé karbonát épül be, aminek következtében direkt interkalációs módszerekkel nem lehet anioncserét végrehajtani. A karbamid hidrolízis további hátránya az, hogy csak 9,35-ös pH-n leváló fémhidroxidok esetén alkalmazható, így a szintézismódszer felhasználása korlátozott [29, 30]. Ilyen módszerekkel állítottak elő olyan réteges kettős hidroxidokat, mint például a fázistiszta NiAl-LDH [31].

Mechanokémiai módszer

A mechanokémiai szintézismódszer a mechanikai energia hatására végbemenő átalakulásokat foglalja magában. Ez az energia származhat őrlésből, aprításból és még sok más mechanikai megmunkálásból, melyek hatására a felület aktiválódik, így téve lehetővé a szilárd fázisú reakciók végrehajtását [32]. A mechanokémiai szintézis lehetővé teszi, hogy viszonylag kis mennyiségű oldószerrel (nedves őrlés) vagy pedig teljesen oldószermentes (száraz őrlés) közegben fázistiszta, kristályos és melléktermék-mentes LHD-t állítsunk elő, a zöld kémiai alapelveknek is megfelelővé téve a szintézist [33]. A mechanokémiai előállítás kapcsán beszélhetünk golyós malommal, illetve kézi (dörzsmozsár) szintézisről is [34]. Az első réteges kettős hidroxid, amelyet mechanokémiai úton állítottak elő, a MgAl-LDH volt, amelyet egy úgynevezett egylépéses őrléssel szintetizáltak $Mg(OH)_2$ és $AlCl_3 \times 6H_2O$ együttes őrlésével [35]. A mechanokémiai úton történő előállítás egy következő lépcsőfokát jelentette a kétlépeses őrlés alkalmazása, mely során az első lépésben, a megfelelő fémsók együttes őrlése után, a felület aktiválását követően, kevés mennyiségű víz illetve lúgodat hozzáadásával a második őrlési lépésben megy végbe az izomorf helyettesítés, közel fázistiszta réteges kettős hidroxidot eredményezve [36]. A kétlépeses módszer nem igényel fém-hidroxid prekursorokat így olyan fémek is felhasználhatók, melyek hidroxidjai nem stabilisak. A módszer továbbfejlesztett változata során a száraz őrlést oldat fázisú utókezelés követi – ezt mechano-hidrotermális módszernek nevezi az irodalom [37]. A mechanokémiai szintézis hatékonysága függ a száraz illetve nedves őrlés időtartamától, a hozzáadott víz illetve lúg mennyiségétől, az alkalmazott atmoszférától illetve a minta és a golyó tömegarányától [38]. Mechanokémiai úton állítottak elő például ZnAl-LDH-t melyet fotokatalizátorként használtak fel a rodamin B bomlása során [39], de fellelhető olyan munka is az irodalomban, mely során sikeresen állítottak elő CaSn-LDH-t [40]. A mechanikai energiaközlést nemcsak szintézismódszerként hanem interkalációs módszerként is alkalmazzák. Sikeresen interkaláltak metilnarancsot CuAl-LDH rétegei közé [41], de szintetizáltak már ciszteinát-, illetve tirozinát-tartalmú CaFe-LDH-kat is [42].

Szonokémiai módszer

A szonokémiai módszer olyan szintézis illetve interkalációs módszer, amelynek során ultrahangos besugárzással történő aktiválás hatására történik meg a réteges kettős hidroxid kialakulása vagy az anioncsere. A jelenség alapja az, hogy az ultrahang hullámok terjedésük során az előttük lévő teret összenyomják, így a mögöttük lévő térrészben a nyomás csökken. A folyadékban ez a redukált nyomás azt eredményezi, hogy a molekulák a lehető legtávolabb kerülnek egymástól, így kavitációs üregek alakulnak ki, amelyek egymással ütközve hőenergiát

adnak át a szétesett részecskéknél, így aktiválva őket. További előny még az, hogy az ultrahangos besugárzás hatására a szintézist akár alacsonyabb hőmérsékleten is hatékonyan végre lehet hajtani kevesebb idő alatt, a részecskeméret pedig kontrollálható. NiFe-LDH előállításánál a fémionok 4:1-es mólarányban történő alkalmazásával és 3 órás szonikálási idővel sikeresen elérték szabályos gömb alakú és egyenletes eloszlású részecskéket létrejöttét, így alkalmassá téve szuperkondenzátorként történő felhasználásra a réteges kettős hidroxidot [43]. Mindemellett az ultrahangos kezelést más módszerekkel kombinálva igen nagy hatékonyságú szintézisek kivitelezésére is számos példa található az irodalomban [44]. Az ultrahangos kezelést sikeresen alkalmazták az együttes lecsapás kiegészítéseként NiAl-LDH szintézisének [45], de hatékonynak bizonyult mechanokémiai őrlés utókezeléseként is (mechano-hidrotermális módszer) fázisztiszta cinkszegény ZnAl-LDH [46] és tetraboráttal interkalált LiAl-LDH előállításánál is [47].

Dehidratáció-rehidratáció

A hidrokalcitok szerkezete hőkezelés hatására (általában 773 K környékén) összeomlik és amorf keverékként alakul ki. Vizes vagy vízgőzös kezelés hatására a vegyes oxid szerkezete helyreáll, amit az irodalom memória effektusként említ. Az LDH-nak ez a tulajdonsága lehetőséget ad olyan nagyméretű anionok bevitelére a rétegek közötti térbe, amelyek más úton nem juttathatók be. A módszer további előnye még az, hogy a réteges kettős hidroxid szerkezete a rehidratáció során nem teljesen tökéletesen alakul vissza növelve ezzel például az anyag katalitikus aktivitását vagy az adszorberként használható felületét. A módszer hátránya az, hogy olyan anionok esetén nem alkalmazható, amelyek csak szerves közegben épülnek be a rétegek közé, a vizes közeg hiánya ugyanis akadályozza a rehidratáció során történő szerkezetvisszaépülést, illetve további reakciók léphetnek fel a keverékként (LDO) és az interkalálhatóak között [48, 49]. A dehidratáció-rehidratáció módszerével interkaláltak már L-prolinátot, illetve indol-2-karboxilátot CaFe-LDH rétegei közé [50], és tartarátot ZnAl-LDH-ba [51].

Delamináció-újrarétegzés és direkt anioncsere

Amint azt az előzőekben látni lehetett a réteges kettős hidroxidok szintézismódszerei kiválóan alkalmasak interkaláció végrehajtására is. Ez az állítás fordítva már nem igaz, ugyanis léteznek olyan interkalációs technikák, melyek előállításra nem alkalmazhatók, ilyen például a delamináció-újrarétegzés és a direkt anioncsere. A hirotalcitok egyik tulajdonsága az, hogy, hasonlóan más réteges anyagokhoz [52, 53], bizonyos oldószerek hatására (dimetil-szulfoxid, DMF, N-metil-pirrolidon) a réteges szerkezet meg bomlik, és monorétegeket tartalmazó

szuszpenzió alakul ki. Az oldószer eltávolítása után a rétegek visszarendeződnek. Ez a módszer lehetőséget nyújt olyan nagyméretű anionok bevitelére a rétegek közé, ami a korlátozott rétegek közötti tér miatt más módszerrel nem végrehajtható [54-56]. Az irodalomban megtalálható néhány érdekes példa között említhető például a laktát enzim bevitele ZnAl-LDH rétegei közé a delaminációs módszer alkalmazásával [57].

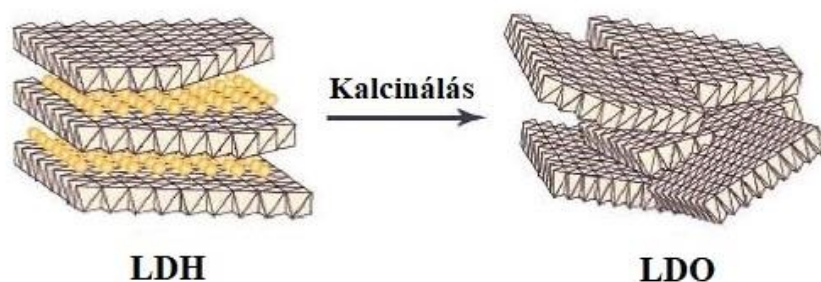
A direkt anioncsere igen hasznos interkalálási módszer, hiszen segítségével olyan anionok építhetők be, amelyek lúgodatban nem stabilisak vagy pedig a hidroxidrétegekkel reakcióba léphetnek, ezért az együttes lecsapás módszere nem alkalmazható. A kicserélődés alapjául az anionok különböző kötődési erőssége szolgál, mely szerint a rétegekhez gyengébben kötődő anion viszonylag könnyen lecserélhető egy nála erősebben kötődő anionra. Ez alapján alkotta meg Miyata az úgynevezett liotróp sort mind egyszeresen mind pedig kétszeresen negatív töltésű anionokra is [58]. Termodinamikai szempontból az anioncsere a pozitív töltésű rétegek és a negatív töltésű rétegek közötti anionok között lévő kötésektől, illetve a hidratációs energia változásától függ. Az anioncsere során egy gyengébben kötődő anion lecserélhető egy erősebben kötődőre, ami energiefel szabadulással jár, és stabilabb rendszerhez vezet. A felszabaduló energia a solvatációra fordítódik, ami segíti a gyengébben kötődő anion távozását. Ennek a technikának a lényege az, hogy a már előre előállított LDH-t hozzáadjuk az interkalálható aniont tartalmazó oldathoz, így biztosítva lehetőséget az ioncsere végbemeneteléhez. Az interkaláció hatékonysága az anion réteghez való affinitásán kívül függ a felhasznált oldószertől, a pH-tól és a rétegek összetételétől is [59]. A direkt anioncsere egy igencsak elterjedt interkalációs módszer, így az irodalomban számos példa található az alkalmazására. Ezzel a módszerrel állítottak elő ibuprofénnel interkalált MgAl- és MgFe-LDH-kat, és az így szintetizált réteges kettős hidroxidok esetében lassabb és fokozatosabb hatóanyag leadást tudtak produkálni szemben az együttes lecsapással létrehozott mintával [60]. További példa még a direkt anioncsere alkalmazására a különböző típusú antibiotikumok interkalálása MgAl-LDH rétegei közé [61], illetve nukleozid-monofoszfátok LiAl-, MgAl-, ZnCr- és NiAl réteges kettős hidroxidba történő bevitele [62].

2.3 Réteges kettős hidroxidok, mint katalizátorok

A réteges kettős hidroxidok szerkezete az anioncserélő tulajdonságukból kifolyólag viszonylag könnyen módosítható, az így kialakított szerkezetek széleskörűen felhasználhatók, mint gyógyszerhatóanyag-hordozók [63,64], katalizátorhordozók [65], polimer töltőanyagok [66,67], illetve nanoreaktorok. A réteges kettős hidroxidoknak nagy jelentőségük van a heterogén katalízisben is, ugyanis gyakran szerepelnek katalizátorok prekurzoraként vagy katalizátorként. A következőkben a réteges kettős hidroxidoknak a heterogén katalízisben történő felhasználását fogom taglalni részletesebben.

Réteges kettős hidroxidok, mint katalizátor prekurzorok

Az LDH-k kiválóan alkalmazhatók katalizátor prekurzorként olyan reakciókban ahol fém-oxid vagy fém a katalizátor. A réteges kettős hidroxidokat kalcinálva (3. ábra) vagy pedig redukciónak alávetve jól diszpergált fém-oxid, illetve fém részecskék keletkeznek aktív helyeket biztosítva a katalitikus reakciókhoz [68]. A fém-oxidok széles körben alkalmazott heterogén katalizátorok, melyek kristályossága, illetve felületi hibahelyeik befolyásolják katalitikus viselkedésüket [69,70]. Sikeresen alkalmaztak MgMnAl vegyes oxidokat toluol oxidációs reakciójának katalizátoraként, melyhez prekurzorként mangánionokkal adalékolt MgAl-LDH-t használtak, amelyet 600 °C-on, 4 órán keresztül kalcináltak [72]. Az így keletkezett oxidok nagyobb katalitikus aktivitást mutattak, mint a permanganáttal interkalált prekurzor MgAl-LDH. CoZnAl-LDH 500 °C-on történő kalcinálásával állítottak elő CoZnAl vegyes oxidokat metán szén nanocsövekké történő alakításának katalizálására [73], ahol a hőkezeléssel előállított fém-oxid a fémionok homogén eloszlása miatt megnövekedett katalitikus aktivitást mutatott. További példa még a különböző összetételben szintetizált $Pd_xCu_{0,4}Mg_{5,6-x}Al_2(OH)_{16}CO_3$ réteges kettős hidroxidok fém-oxidokká történő kalcinálása és alkalmazása a glicerín hidrogenolízise során [74], ahol arra a következtetésekre jutottak, hogy az előállított katalizátorok teljesítménye megnövekedett, ami a H_2 Pd és Cu közötti könnyű terjedésének volt köszönhető. CoMnFe-LDH-ből előállított vegyes oxidot alkalmaztak a metilénkéék bontásához; itt a Mn^{3+} -nak köszönhetően csökkent a rekombinációra való hajlam, így a katalizátor élettartama megnőtt [75].



3. ábra Fém-oxid-katalizátor előállítását réteges kettős hidroxid kalcinálásával [71].

Katalizátorhordozóként funkcionáló réteges kettős hidroxidok

Az LDH-k nemcsak prekuzorként, hanem katalizátorhordozóként is szolgálhatnak. A katalitikusan aktív anionok (például szervetlen és komplex anionok, biomolekulák) beépítése a rétegek közötti térbe illetve adszorpciója a felületen segít a katalitikusan aktív centrum stabilitásának növelésében, így lehetőség nyílik változatosabb reakciókörülmények közötti felhasználásra, illetve a katalizátor könnyen szeparálhatóvá válik a rendszertől, amin segíti az újrafelhasználást. A rétegek közötti tér korlátozott mérete miatt a katalitikusan aktív anionok csak bizonyos helyekre építhetők be a rétegek közé. Ennek következtében a reaktánsok csak bizonyos jól meghatározott módon találkozhatnak az aktív centrumokkal a rétegek között, és így megnövekszik a katalizátorok szelektivitása [69,76]. Katalitikusan aktív molekula immobilizációját hajtották végre, amikor a *Candida rugosa* mikroorganizmusból származó lipázt rögzítették MgAl-, ZnAl-, és NiAl-LDH felületén. Az ilyen módon immobilizált enzimet adipinsav észter szintéziséhez használták fel [77]. ZnAl-LDH rétegei közé rögzített vas(II)-porfirin komplexek aktív rendszernek bizonyultak (90%-os konverzió) a ciklooktén, ciklohexén és ciklohexán jodozil-benzol oxidálószerrel történő oxidációja során [78]. Az irodalomban több példa van még különböző bioinspirált átmenetifém-tartalmú [Mn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III)] aminosav komplexek szintézisére, illetve CaAl-LDH-ba való interkalálására, melyeket sikeresen használtak fel a ciklohexén perecetsavval, illetve jodozil-benzollal történő oxidációjában, illetve Ullmann-típusú éterképzésben is [79-82]. Igen magas szelektivitásértékeket sikerült elérni az oxidációs reakciókban: perecetsav oxidálószerrel túlnyomóan epoxid, míg jodozil-benzol esetén döntően *cis*-diol képződött. A katalizátorok újrafelhasználhatósága is kitűnő volt.

Réteges kettős hidroxidok, mint heterogén katalizátorok

Az LDH-k önmagukban is képesek betölteni a katalizátor szerepét. Ráadásul alkalmazásuk környezetvédelmi és gazdasági szempontból is előnyös, mivel előállításuk viszonylag olcsó, egyszerűen kezelhetők, elválasztásuk a reakció elegytől aránylag könnyen kivitelezhető, ezáltal újrafelhasználhatók, ráadásul biokompatibilisek. Az LDH-k, összetételüktől függően, működhetnek mind szilárd báziskatalizátorként, mind fémtartalmú katalizátorokként [69,83,84].

Szilárd bázikus katalizátorként való alkalmazása első lépéseként az LDH-t hőkezelésnek vetik alá, azaz dehidratálják a rendszert (LDO), így eliminálva a katalitikus aktivitást csökkentő komponenseket, mint például a karbonátionokat. Következő lépésként a rehidratáció következtében a szerkezet visszaépülése során a rétegek közötti térbe is OH^- anionok épülnek vissza így hozva létre egy Brønsted báziscentrumokban gazdag katalizátort [58,59, 85-87].

Ilyen módon alkalmaztak MgAl-LDH-t sztearinsav-monoetanolamid, metil-sztearát és etanol-aminből történő szintézisének [88], ahol az LDH aktiválása kalcinálást követő rehidratálással történt. Szintén MgAl-LDH-t alkalmaztak benzaldehid és acetofenon részvételével történő Claisen-Schmidt [89], és a különféleképpen szubsztituált benzaldehid és aceton között [90], illetve gliceraldehid acetamid és etil-acetoacetát között végbemenő Knoevenagel [91] kondenzációs reakciókban. További példa még a MgAl-LDH és ZnAl-LDH alkalmazására Wittig [92], illetve Henry [93] reakciókban. Mindegyik reakciónál az LDH aktiválása volt az első lépés, ami kalcinálást követő rehidratálást jelentett. Ez részecskeméret csökkenést egyúttal a bázikus centrumok számának növekedését is jelentette, ami által megnövekedett a kompozit katalitikus aktivitása és szelektivitása is.

A réteges kettős hidroxidok lehetnek elektrokémiai reakciók katalizátorai is. Egy ilyen példa a víz elektrolízise. Ebben a reakcióban az oxigénfejlődés egy lassú reakció, melyhez nagy túlfeszültség szükséges, amely nagymértékben csökkenti a hidrogén keletkezésének hatékonyságát. A túlfeszültség csökkentésére, ezáltal a hidrogén fejlődésének hatékonyságának növelésére elektrokatalizátorok felhasználása szükséges. A leghatékonyabb ilyen típusú katalizátorok az IrO_2 és a RuO_2 , ezek viszont a nemesfémek korlátozott hozzáférhetősége és a jelentős anyagi vonzatok miatt csak gazdaságtalanul alkalmazhatók. Ez szükségessé tette olyan alternatív katalizátorok kidolgozását, amik olcsóbbak és elérhetőbbek. Az átmenetifém-tartalmú réteges kettős hidroxidok megfelelnek ezeknek az elvárásoknak, emellett pedig előnyös tulajdonságuk még az, hogy viszonylag könnyen adalékolhatók például grafénnel [94] vagy szén kvantumpötyökkel [95], így növelve a kompozit redoxi aktivitását [96,97].

Az irodalomban számos példa található réteges kettős hidroxidok által katalizált, vízbontás során történő oxigénfejlesztésre. Egyik ilyen példa CoNi-LDH felhasználása [98]. A mag-héj szerkezetből adódóan a Co^{2+} aktív helyek könnyebben hozzáférhetővé váltak, és emellett a réteges elrendeződés elősegítette a rétegek közötti anionok gyors mozgását ezzel növelve a reakció sebességét és csökkenve a túlfeszültséget. Alkohol oxidációja során, már alacsony hőmérsékleten is hatékony és szelektív katalizátornak bizonyult a ZnCo-LDH [99]. Nemcsak két-, hanem háromfémű LDH felhasználására is találhatunk példát, ilyen a NiFeCr-LDH alkalmazása [100], ami a kísérletekből nyert eredmények alapján hatékonyabb katalizátornak bizonyult, mint a NiFe-LDH. Oxigénfejlesztési reakciókhoz a réteges kettős hidroxidok nemcsak önmagukban, hanem valamilyen más típusú anyagokkal alkotott úgynevezett hibrid katalizátor formájában is alkalmazhatók. A katalitikusan aktív LDH-t kombinálva egy elektromosan jobban vezető anyaggal hatékonyabb elektrontranszport érhető el, így egy még nagyobb teljesítményű elektrokatalizátorhoz juthatunk. Ilyen típusú hibridet állítottak elő NiFe-LDH és grafén rétegeinek keverékéből, amely hatékonyabb katalizátornak bizonyult, mint a NiFe-LDH [101]. Előállították és sikeresen alkalmazták ennek a típusú réteges kettős hidroxidnak a szén nanocsövekkel alkotott kompozitját is [102]. Vékonyréteggént inert hordozóra felvitt NiAl-LDH-arany nanorészecske kompozit sikeres elektrokatalizátornak bizonyult a metanol oxidációjában [103].

Réteges kettős hidroxidok alkalmazása fotokatalizátorként

Az alap- és fejlesztőkutatások során egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek az olyan technológiák fejlesztésére, amelyek legalább nem károsítják a környezetet és hozzájárulnak a fenntartható fejlődéséhez. Ilyen megoldás például a napenergia felhasználása a vízben és levegőben lévő szennyezők lebontására. Ezeknek a folyamatoknak a véghezviteléhez félvezetőkre, úgynevezett fotokatalizátorokra van szükség, amelyekben fénybesugárzás hatására lyuk-elektron pár képződik, mégpedig úgy, hogy a vegyértéksávból a vezetési sávba átkerül egy elektron, pozitív töltésű lyukat hagyva maga után. A keletkező lyuk-elektron párok miatt ezek az anyagok képesek lesznek töltésátmenettel járó reakciókban részt venni, amely során elektron donorokkal és akceptorokkal lépnek kölcsönhatásba. A leggyakrabban alkalmazott ilyen fotokatalizátorok a TiO_2 , az SnO_2 , a Bi_2WO_6 és a CdS, azonban ezeknél az anyagoknál könnyen lejátszódik az úgynevezett rekombináció jelensége, ami a fotokémiai aktivitás végét jelenti. További hátrányuk az, hogy fényabszorpciós képességük korlátozott, ami csökkenti fotokatalitikus hatékonyságukat [104,105]. Ezeknek a problémáknak a megoldására a kutatók célul tűzték ki a katalizátorok fotokatalitikus hatékonyságának a javítását, amelyet fémes vagy nemfémes

anyagokkal való dópólással képzeltek el, de többen szintetizáltak félvezető kompozitokat is, melyek sáv szélessége hangolható, így működésük hatékonyabbá válik. Az LDH-k alkalmazhatók fotokatalizátorként, ugyanis a rétegek jól diszpergált fémionokkal rendelkeznek és nagy fajlagos felületüknek köszönhetően adszorpciós kapacitásuk is megfelelő [106,107]. A kutatások fő irányvonalát a szennyvizekben fellelhető szennyező szerves anyagok bontása adja. MgZnAl-LDH-t használtak prekurzorként fenol és 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav bontása során. Az első lépésben kalcinálták a réteges kettős hidroxidot, majd az így keletkezett fotokatalizátor aktivitását vizsgálták a Zn^{2+} -ionok mennyiségének függvényében [108]. Végeredményként arra jutottak, hogy a katalitikus aktivitás abban az esetben volt a legnagyobb, amikor kis mennyiségű Zn^{2+} -t tartalmazott a rendszer (5 w%). Ekkor a bontás 70%-os volt 6 óra alatt. ZnFe-LDH-t alkalmaztak a metil-lila és malachitzöld bontása során. Az LDH, összehasonlítva az adott fémek oxidjaival (ZnO , Fe_2O_3), jobb fotokatalitikus aktivitást mutatott [109]. ZnCr-LDH látható fényel történő besugárzás mellett sikeresen bontotta a rodamin B-t, a rodamin 6G-t és a 4-kloro-2-nitrofenolt [110]. A titántartalmú réteges kettős hidroxidok alkalmazásával több alkalommal is találkozhatunk az irodalomban: NiTi-LDH hatékonysága, amelyet metilénkék bontására használtak, felülmúlta a ZnO , ZnS , TiO_2 , NiO és a Degussa P25 teljesítményét is [111]. Egy másik publikációban platina nanorészecskével dópolt ZnTi-LDH-t alkalmaztak rodamin B bontására [112]. Nemcsak a fent felsorolt LDH-kat alkalmazzák fotokatalizátorként, hanem réteges hármas (vagy terner) hidroxidokat is, mint például a $ZnCuGa$ -LDH-t, a $ZnCuAl$ -LDH-t [113] és a $NiAlCe$ -LDH-t [114], CO_2 fotoredukációjához és a $NiCoTi$ -LDH-t a rodamin B festékanyag bontásához [115].

Réteges kettős hidroxidok, mint nanoreaktorok

A réteges kettős hidroxidok nanoreaktorként való alkalmazása lehetőséget jelent arra, hogy mind az ipari mind pedig a laboratóriumi technológiákat egy környezettudatosabb irányba terelhessük a zöld kémiai megfontolások szerint. A zöld kémia alapelvei között szerepel például a szelektív reakciókra való törekvés, ezáltal a káros vagy haszontalan melléktermékek mennyiségének csökkentése vagy teljes megszüntetése (minek köszönhetően a költségek jelentősen redukálhatók), de fontos még a környezetbarát oldószerek használata vagy pedig a teljesen oldószermentes körülmények biztosítása.

A nanoreaktorok olyan, a nanométeres mérettartományban lévő anyagok, melyek meghatározott méretű zárt teret biztosítanak a reaktánsnak/reaktánsoknak, ezáltal irányíthatóvá téve a reakciópartnerek térhelyzetét és találkozási pontját a reakció során, így kontrollálva a reakciókat [116,117].

Nanoreaktorok lehetnek például üreges szerkezetű nanorészecskék [118], mikroemulziók [119], blokk kopolimerek [120], vagy például réteges szerkezetű szervesetlen anyagok, mint a réteges kettős hidroxidok. A hidrotalcitok rendelkeznek a szűk mérettartománnyal rendelkező (nanométeres) reakciótérrel, ráadásul ioncsere kapacitásuknak köszönhetően a reaktánsok bejuttatása és a termékek eltávolítása is könnyű. Viszonylag kevés olyan munkát publikáltak, ami a réteges kettős hidroxidok ilyen jellegű felhasználást vizsgálta volna. Ezek egyike volt az, amely CaFe-LDH nanoreaktorként történő felhasználását mutatta be különféle akrilátszármazék fotoiniciált [2+2] topotaktikus ciklizációs reakcióiban. Az akrilátok interkalációja után a fénybesugárzást közvetlenül a szilárd mintán végezték el, a reakció sikerességét pedig infravörös spektrumokkal bizonyították [121].

A grafén kvantumpöttyök nagy fotostabilitással rendelkező környezetbarát anyagok, így nem véletlen kiemelkedő népszerűségük a szenzorika területén. Hátrányuk az, hogy a léghőben lévő hidroxilgyökök könnyen károsíthatják szerkezetüket, ezáltal rontva hatékonyságukat. Song és munkatársai, kutatásuk során, ezeket a kvantumpöttyöket interkalálták MgAl-LDH rétegei közé, meggátolva ezzel a hidroxilgyökök és a kvantumpöttyök kölcsönhatását, így érve el a szenzor élettartamának növekedését, és a NO₂ szelektív érzékelését [122].

Sikeresen alkalmaztak réteges kettős hidroxidokat rétegeközi polimerizációs reakciók során. Példaként említhető a vinilbenzol-szulfonát ZnAl-LDH rétegei között történő rétegeközi polimerizációja poli(sztírol)-szulfonáttá [123,124]. Léteznek példák rétegeközi észterképződési reakcióra, mint például a NiAl-LDH rétegei között lejátszódó (interkalált) etilén-glikol és ciklohexán-karbonsav részvételével történő reakció. A kapott eredmények alapján az észterképződés nemcsak, hogy sikeres volt, hanem az LDH alkalmazása mellett az észterre vonatkozó konverzió 91%-ra nőtt az oldat fázisban tapasztalt 7,22%-os konverzióhoz képest [125]. Egy másik típusú észterezési reakcióban ZnCr-, ZnAl-, MgAl-, CuCr- és CoAl-LDH rétegei közé interkalált benzoát-, illetve acetát ionoknak o-alkilezési reakcióit vizsgálták benzil-bromiddal illetve 1-bromoaktánnal ultrahangos besugárzás mellett, oldószermentes körülmények között. A hidrotalcitok hatékony nanoreaktornak bizonyultak, a reakciók szelektívek voltak alkilezés termékére, ezzel párhuzamosan a mellékreakciók háttérbe szorultak [126,127]. További példa még a rétegeközi reakciókra az L-ciszteinát Br₂-mal, illetve H₂O₂-al történő oxidációs reakciója MgAl-LDH rétegei között, amelynek eredményeként bróm felhasználása esetén L-ciszteinátot, hidrogén-peroxid alkalmazása mellett pedig cisztein szulfonátot kaptak termékként [128].

3. Célkitűzés

Doktori munkám során a réteges kettős hidroxidoknak kétféle felhasználási módját, mégpedig a fotokatalizátorként, illetve nanoreaktorként történő lehetséges alkalmazását vizsgáltam. Mindkét felhasználás potenciálisan alkalmas a különböző szintézisek minél környezetbarátabb körülmények közötti kivitelezésére. A fotokatalitikus úton történő lebontás ígéretes alternatíva a vizekben előforduló szerves szennyezők eltávolítására. Megfelelően megválasztott fotokatalizátorok alkalmazása mellett ezek a folyamatok hatékonyan kivitelezhetők. A nanoreaktorok fejlesztése egy másik igen ígéretes perspektíva, amelynek célja a melléktermékmentes szintézisek megvalósítása. A PhD értekezéshez elvégzett kísérleti munka során a kitűzött célok a következők voltak:

- MnCr-réteges kettős hidroxid szintézise a kísérleti körülmények optimalizálásával; a szintézis sikerességének bizonyítása;
- az előállított MnCr-LDH fotokatalitikus aktivitásának jellemzése a metilénkék bontásán keresztül; a katalitikus reakció paramétereinek optimalizálása;
- benzoát- illetve acetátionok interkalálása CaAl-LDH rétegei közé az interkalálás körülményeinek optimalizálásával és az interkalálás sikerességének bizonyítása különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel;
- az interkalált benzoát-, illetve acetátionok és benzil-bromid rétegeközi észterképződési reakcióinak végrehajtása CaAl-LDH nanoreaktorban; a reakció paramétereinek optimalizálása;
- L-ciszteinát interkalációja CaAl-LDH rétegei közé a szintéziskörülmények optimalizálásával és az interkalálás sikerességének bizonyítása;
- L-ciszteinát CaAl-LDH rétegei között történő oxidációja H_2O_2 és Br_2 oxidálószer alkalmazásával, a megfelelő reakciókörülmények megtalálásával;
- *E*- és *Z*-cinnamát interkalálása MgAl- és ZnAl-LDH-ba a szintéziskörülmények optimalizálásával és az interkaláció lejátszódásának igazolása különböző szerkezetvizsgálati módszerekkel;
- interkalált *E*-cinnamát UV-fénnyel való besugárzásával történő *E-Z* izomerizációs reakciójának végrehajtása a reakciókörülmények vizsgálatával.

4. Kísérleti rész

4.1 A MnCr-LDH előállítása

A MnCr-réteges kettős hidroxid előállításakor az együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk, melynek során $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (0,03 mol) és $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (0,015 mol) fém sók közös 100 cm^3 -es törzsoldatát használtunk, és ehhez adtuk hozzá a kiválasztott pH eléréséhez szükséges 3 M-os NaOH-oldatot, N_2 atmoszféra alkalmazása mellett. Az így elkészített reakcióelegyet 24 órán keresztül kevertettük, majd a kapott szilárd csapadékot szűrtük, desztillált vízzel mostuk és szárítószekrényben, 12 órán keresztül, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítottuk. Az így kapott mintát szuszpendáltuk 100 cm^3 desztillált vízben, majd $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -os öregítésnek vetettük alá. Az öregítést követően a mintát szűrtük, mostuk desztillált vízzel és etanollal, végül szárítottuk $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, 24 órán keresztül. Az optimális paraméterek megtalálásához szisztematikusan változtattuk a pH-t (8–11), a hőmérsékletet (25 – $80 \text{ }^\circ\text{C}$) és a Mn^{2+} és Cr^{3+} ionok arányát (2:1–4:1). A szintézis sikerességének bizonyításához röntgendiffraktometriát (XRD), közép infravörös spektroszkópiát (MIR), termogravimetriát (TG/DTG), pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM), energiadiszipatív röntgenanalízist (SEM-EDX), UV-látható diffúz reflektancia spektroszkópiát (UV-DRS) és röntgen fotoelektron spektroszkópiát (XPS) használtunk.

4.2 A MnCr-LDH fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata: a metilénkék bontása

A reakció előtt elkészítettük a metilénkék 30 mg/dm^3 -es oldatát, majd ehhez adtuk hozzá a KH_2PO_4 puffert a megfelelő $\text{pH} = 9$ elérése érdekében. Ezután hozzáadtunk a MnCr-LDH-ból 1 mg-ot az oldathoz és 1 órán keresztül sötétben kevertettük a reakcióelegyet az adszorpciós-deszorpciós egyensúly beállításához. Ezután következett a reakcióelegy higanykatódos lámpa alatt történő kevertetése 300 percen keresztül szobahőmérsékleten. A kísérleti munka során a változtatott paraméterek a következők voltak: pH (7–10), hőmérséklet (8 – $50 \text{ }^\circ\text{C}$), a minta hőkezelésének hatása (kísérletek 200 , 500 és $750 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcinált LDH-val), és a metilénkékoldat koncentrációja (10 – 30 mg/dm^3). A metilénkék bomlását UV-VIS spektrofotometriával követtük. A katalizátor szerkezetének megmaradását pedig

röntgendiffraktometriás, illetve röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérésekkel igazoltuk.

4.3 Az acetát-, illetve benzoátionok interkalálása CaAl-réteges kettős hidroxid rétegei közé

Az acetátionokkal történő interkalálást az együttes lecsapás módszerével végeztük el, ahol az első lépésében feloldottunk 0,1 mol nátrium-acetátot 100 cm³ butanol-víz oldószerkeletben (1:1). Ezután hozzáadtuk a 3 M-os NaOH-oldatot és végül a Ca(NO₃)₂×4H₂O (0,03 mol) és Al(NO₃)₂×9H₂O (0,015 mol) sók közös törzsoldatát, mindezt N₂ atmoszféra alatt. Ezután a rendszert 2 napig kevertettük szobahőmérsékleten, majd a mintát szűrtük, mostuk desztillált vízzel és 60 °C-on, egy éjszakán át szárítottuk. Minden műveletet N₂ atmoszféra alatt végeztünk el.

A benzoátionokkal interkalált CaAl-LDH előállításához alkalmaztuk az együttes lecsapás, a delamináció-újrarétegzés, valamint a direkt anioncsere módszerét is. Az együttes lecsapással történő interkalálást az acetátionokkal történő szintézishez hasonlóan hajtottuk végre.

A delamináció-újrarétegzés módszer alkalmazásakor első lépésként CaAl-LDH-t szintetizáltunk az együttes lecsapás módszerével. Az elkészített CaAl-LDH-ből 0,5 g-ot szuszpendáltunk 10 cm³ formamidban, majd a benzoésav (2 g) lúgos vizes (10 cm³) oldatát adtuk hozzá a rendszerhez N₂ atmoszféra alatt. Végül a mintát három napig kevertettük, majd szűrtük, mostuk és szárítottuk a fentiek szerint.

Direkt anioncsere esetén, 0,065 mol benzoésavat oldottunk fel etanolos-lúgos vizes (1:4) oldószerkeletben, ezután hozzáadtuk az oldathoz az együttes lecsapással előre szintetizált CaAl-LDH-t (0,5 g) N₂-atmoszféra alkalmazása mellett. Ezt követően a rendszert egy hétig kevertettük szobahőmérsékleten, majd a mintát szűrtük, mostuk és szárítottuk a fentiekkel azonos módon.

Az interkaláció sikerességét mind az acetátionokkal, mind pedig a benzoátionokkal interkalált CaAl-LDH esetében röntgendiffraktometriával igazoltuk.

4.4 A rétegek közötti észterképződési reakció CaAl-LDH rétegei között lévő acetát-, illetve benzoát-ionok részvételével

Az acetátion, illetve benzoátion észterzési reakciói során megvizsgáltuk azt, hogy milyen hatással van a rendszerre az, ha változtattuk a benzil-bromid mennyiségét (10 μ l, 20 μ l, 40 μ l, 130 μ l), a hőmérsékletet (25-100 °C), és a reakcióidőt (1–5 óra).

Az acetátion rétegek közötti reakciójának optimális reakciókörülményei: 0,1 g együttes lecsapással szintetizált, acetáttal interkalált CaAl-LDH, 130 μ l benzil-bromid, 5 óra kevertetés 100 °C-on, majd szűrés, metanolos mosás, szárítószekrényben szárítás 80°C-on.

A benzoátion rétegek közötti reakciójának optimális körülményei: 0,1 g együttes lecsapással szintetizált, benzoáttal interkalált CaAl-LDH, 130 μ l benzil-bromid, 5 óra kevertetés 100 °C-on, majd szűrés, metanolos mosás, szárítószekrényben szárítás 80°C-on.

A kapott szilárd anyagokat röntgendiffraktometriás, illetve pásztázó elektronmikroszkópiás módszerekkel, a folyadék fázist pedig infravörös spektroszkópiával tanulmányoztuk.

4.5 Az L-ciszteinát interkalálása CaAl-LDH rétegei közé

Az L-ciszteinát interkaláláshoz az együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk. A szintézis során L-ciszteint ($6,2 \times 10^{-3}$ mol), a törzsoldatokhoz $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (0,03 mol) és $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (0,015 mol) sókat, metanolt, illetve 3 M NaOH-oldatot használtunk. Első lépésként feloldottuk a $6,2 \times 10^{-3}$ mol L-ciszteint 65 cm^3 metanolban, majd ehhez adtunk 3 M koncentrációjú NaOH-oldatot úgy, hogy a pH \sim 13,1 legyen. Ezután következett a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (0,03 mol) és az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ sók (0,015 mol) közös 100 cm^3 -es törzsoldatának hozzáadása N_2 atmoszféra alatt. A reakcióelegyet 3 napig kevertettük 65 °C-on, ezután a mintát szűrtük, metanollal mostuk és szárítószekrényben szárítottuk 80 °C-on.

Az optimális reakcióparaméterek megtalálásához változtattuk az L-cisztein anyagmennyiségét ($3,4 \times 10^{-4}$ mol– $6,2 \times 10^{-3}$ mol), a felhasznált oldószert (metanol, etanol, izopropanol), az interkalálás módszerét (direkt anioncsere, együttes lecsapás) és a hőmérsékletet (25 °C, 65 °C). Az interkalálás sikerességét röntgendiffraktometriás mérésekkel bizonyítottuk.

4.6 Az L-ciszteinát rétegekőzi oxidációs reakciója

Az L-ciszteináton végrehajtott rétegekőzi oxidációt úgy kiviteleztek, hogy 0,1 g L-ciszteináttal interkalált CaAl-LDH-t (Cys-LDH) szuszpendáltunk 8,4 cm³ metanolban, majd ehhez adtuk 60 µl, illetve 100 µl peracetsavat (Cys-LDH : oxidálószer = 1:2, 1:4). Ezután a reakcióelegyet 60 percen keresztül kevertettük szobahőmérsékleten, majd szűrés után a mintát szárítószekrényben szárítottuk 80 °C-on.

A rétegekőzi oxidációs reakciók során változtattunk a felhasznált oxidálószer minőségén és mennyiségén (H₂O₂, peracetsav, 1,367×10⁻⁴ mol–1,641×10⁻³ mol, illetve a hozzáadott oldószeren (víz, metanol, etanol) és a reakcióidőn (10–60 perc). A felhasznált L-ciszteináttal interkalált LDH mennyisége (0,1 g), az oldószer mennyisége (8,4 cm³), illetve a reakció hőmérséklete (25 °C) minden kísérlet során állandó volt.

A reakció sikerességét röntgendiffraktometriás, illetve Raman spektroszkópiás mérésekkel igazoltuk.

4.7 Az E-, illetve a Z-cinnamát interkalálása MgAl- és ZnAl-LDH rétegei közé

E-, illetve Z-cinnamáttal interkalált ZnAl- és MgAl réteges kettős hidroxidok szintézisét az együttes lecsapás módszerével hajtottuk végre. Az első lépésben feloldottunk 0,065 mol E-, illetve Z-fahéjsavat etanol-víz (1:1) oldószerkelegyen, majd ehhez adagoltuk szabályozottan a NaOH-oldatot (2 M) és a Zn(NO₃)₂×6H₂O (0,033 mol), illetve a Mg(NO₃)₂×6H₂O (0,033 mol) és az Al(NO₃)₃×9H₂O (0,0165 mol) sók közös törzsoldatát oly módon, hogy a pH-t állandó értéken tartottuk (pH = 8 ZnAl-LDH esetén és pH = 10.5 MgAl-LDH esetén), végig N₂ atmoszférát alkalmazva. Az reakcióelegyetek egy napig kevertettük szobahőmérsékleten, majd centrifugálás után szilárd mintákat víz-etanol eleggyel mostuk és szárítószekrényben szárítottuk 80 °C-on.

Az interkaláció sikerességét röntgen diffraktometriás mérésekkel igazoltuk.

4.8 Az *E*-cinnamát fénybesugárzásra történő rétegeközi *E-Z* izomerizációs reakciója

Az izomerizációs reakciónál a fénybesugárzást higanygőz, illetve 254 és 365 nm-en sugárzó UV lámpával végeztük el. A fénybesugárzást végrehajtottuk az *E*-cinnamáttal interkalált réteges kettős hidroxidok metanolos szuszpenzióján, illetve magukon a szilárd mintákon is. A reakciók során a következő paramétereket változtattuk: az alkalmazott besugárzás hullámhossza (higanygőz, 254 nm, 365 nm), a besugárzott minta halmazállapota (szuszpenzió, szilárd) és a besugárzás időtartama (1 óra–1 nap).

Az izomerizáció sikerességét röntgendiffraktometriás, UV-VIS spektrofotometriás, illetve infravörös és szilárd fázisú magmágneses rezonancia spektroszkópiás (MAS NMR) módszerekkel bizonyítottuk.

4.9 A felhasznált műszerek és mérési paraméterek

A röntgendiffraktometriás méréseket egy Rigaku Miniflex II készüléken hajtottuk végre, CuK α sugárzást ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) alkalmazva. A méréseket 3° és 70° 2θ között végeztük el $4^\circ/\text{perc}$ szkennelési sebességgel. A reflexiókhoz tartozó 2θ pontos értékét Gauss-típusú függvények számítógépes illesztésével határoztuk meg. A rétegtávolságokat az első, legintenzívebb reflexió helyzetéből, a Bragg-egyenlet segítségével határoztuk meg.

A MIR méréseket egy BIO-RAD Digilab Division FTS-65 A/896 FT-IR spektrofotométerrel végeztük el 4 cm^{-1} -es felbontással, egy spektrumhoz pedig 1024 interferogramot gyűjtöttünk. A mérések során ATR és DRS feltéteket, illetve DTGS és MCTS detektorokat használtunk. DRS feltétellel történő mérés esetén szükség volt mintaelőkészítésre, mely során a mintából és KBr-ből szilárd keveréket hoztunk létre. A spektrumok feldolgozása során először alapvonal korrekciót hajtottunk végre, majd a spektrumokat simítottuk, amennyiben ez szükséges volt.

Az UV-VIS spektrofotometriás mérések egy Shimadzu UV-1650 készüléken történtek az 500–200 nm-es hullámhossz tartományban, szobahőmérsékleten.

Az előállított mintáink morfológiáját és összetételét pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) és energiadiszperzív fluoreszcenciás mikroanalízis (SEM-EDX) segítségével vizsgáltuk. Az alkalmazott mikroszkóp egy Hitachi S-4700 volt $10\text{--}18 \text{ kV}$ -os gyorsító feszültséggel, melyhez egy Röntec QX2 energiadiszperzív mikroanalitikai rendszer volt

csatolva. Ennek segítségével határoztuk meg a minták elemösszetételét, és vettük fel az elemtérképeket.

A fotokatalitikusan aktív MnCr-LDH tiltott sáv szélességét (band gap) egy Ocean Optics USB4000 spektrométerrel határoztuk meg. A spektrumokat DH-2000-BAL UV-NIR fényforrással történő besugárzás mellett, diffúz reflektancia módban, BaSO₄ referencia segítségével vettük fel, és a „Spectra Suite” programcsomag segítségével elemeztük. A tiltott sáv szélességeket a Tauc ábrázolásmód segítségével grafikusán határoztuk meg, az adatok Kubelka–Munk függvénné alakítását követően [129].

A Raman spektroszkópiás méréseket egy Thermo Scientific DXR konfokális Raman mikroszkóppal végeztük 780 nm-es lézertényel történő besugárzással, az adatokat a 3200–600 cm⁻¹-es tartományban detektálva.

4.10 A szilárd fázisú magmágneses rezonancia spektroszkópia (NMR)

A szilárd fázisú NMR spektroszkópia egyike az olyan mérési módszereknek, melyekkel pontos képet kaphatunk az adott réteges kettős hidroxid szerkezetéről. A réteges szerkezet meg bomlásának és újraépülésének, illetve az interkaláció folyamatának követésére többféle mag mérését is alkalmaztak már (¹H, ²H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ²⁵Mg, ²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P, ³⁵Cl, ⁵¹V, ⁷¹Ga, ⁷⁷Se, ¹¹⁹Sn, stb.) A mérések értelmezhetőségének lehetővé tételének érdekében nagyfelbontású felvételeket kell készíteni. Ahhoz hogy a jelszélesedést okozó hatásokat kiküszöböljük, ezáltal jól értelmezhető nagyfelbontású spektrumokat kapjunk, geometriájában és pulzusszekvenciáiban alkalmas technikát kell alkalmazni. A geometriához kapcsolódó mérés technikát Magic Angle Spinning (MAS)-nek nevezzük, melynek során a mintát egy speciálisan kialakított mérőfejbe helyezzük, amely a külső mágneses tér irányával egy precízen állítható szöget zár be, és a mintatartót is mozgatja. A mágikus szög értéke, amivel a minta ferdén és gyorsan mozog $\theta = 54,74^\circ$. Ez az eljárás a mintában forgási szimmetriákat hoz létre, ami az izotróp fázisban fennálló mozgások részleges szimulációját szolgálja, így jobb felbontású spektrumokat mérhetünk. A MAS akkor a leghatásosabb, ha sikerül a mintát olyan sebességgel forgatni, hogy nagyobb legyen az átlagolni kívánt kölcsönhatás értékénél [130,131,132]. Az irodalomban számos példát találhatunk réteges kettős hidroxidok mérésére szilárd fázisú NMR-el. ²H szilárd NMR mérések alkalmasnak bizonyultak olyan paramágneses réteges kettős hidroxidok lokális szerkezetének a meghatározására, mint például a NiAl-LDH

[133]. MgAl- és MgGa-LDH hő hatására bekövetkező bomlását követték ^{27}Al és ^{71}Ga NMR spektroszkópiával [134]. Szintén ^{27}Al magmágneses rezonancia spektroszkópiát alkalmaztak *p*-amino-szaliciláttal interkalált MgAl-, ZnAl-, és CaAl-LDH-k estén is, ahol a gyógyszerhatóanyag termikus bomlását követték más mérési módszerekkel együtt (XRD, IR) és bebizonyították, hogy az NMR mérésekkel pontosabban meg lehetett határozni a minta Al-tartalmát illetve az esetleges szennyeződések is jobban kimutathatók voltak [135].

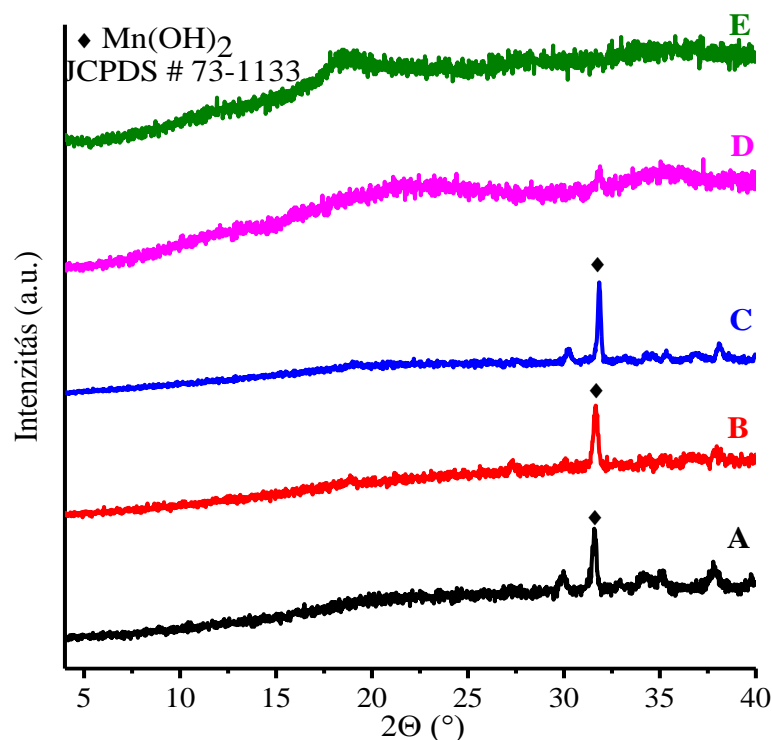
5. Eredmények és értékelésük

5.1 A MnCr-LDH szintézise a kísérleti körülmények optimalizálásával és a szintézis sikerességének bizonyítása

A MnCr-LDH előállítása

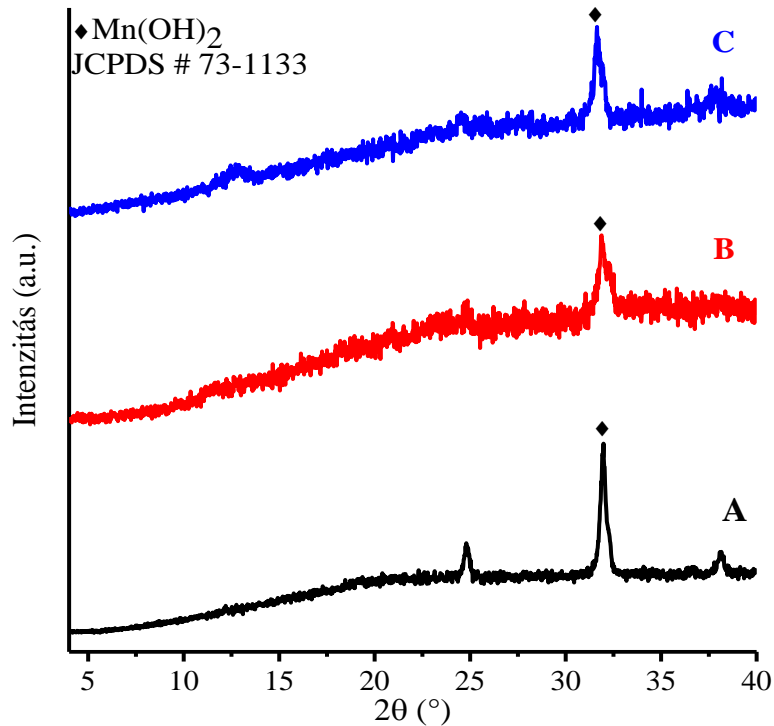
Kísérleti munkánk során krómtartalmú réteges kettős hidroxidot, mint fotokatalizátort alkalmaztunk egy általunk kiválasztott modellreakció elősegítésére. Az első lépés a fotokatalizátor szintézise volt, majd pedig a katalizátor jellemzését végeztük el különféle szerkezetvizsgáló módszerekkel, amit a fotokatalitikus aktivitás mérése követett metilénkék fény hatására történő bontási reakciójában.

A szintézisekhez minden esetben az együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk. A szintéziskörülmények optimalizálása során megvizsgáltuk a pH, az alkalmazott hőmérséklet és fémion arány változásának hatásait. A legtöbb esetben nem sikerült LDH-t készítenünk, a diffraktogramokon a $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -re jellemző reflexiók jelentek meg (JCPDS # 73-1133, 4. ábra).



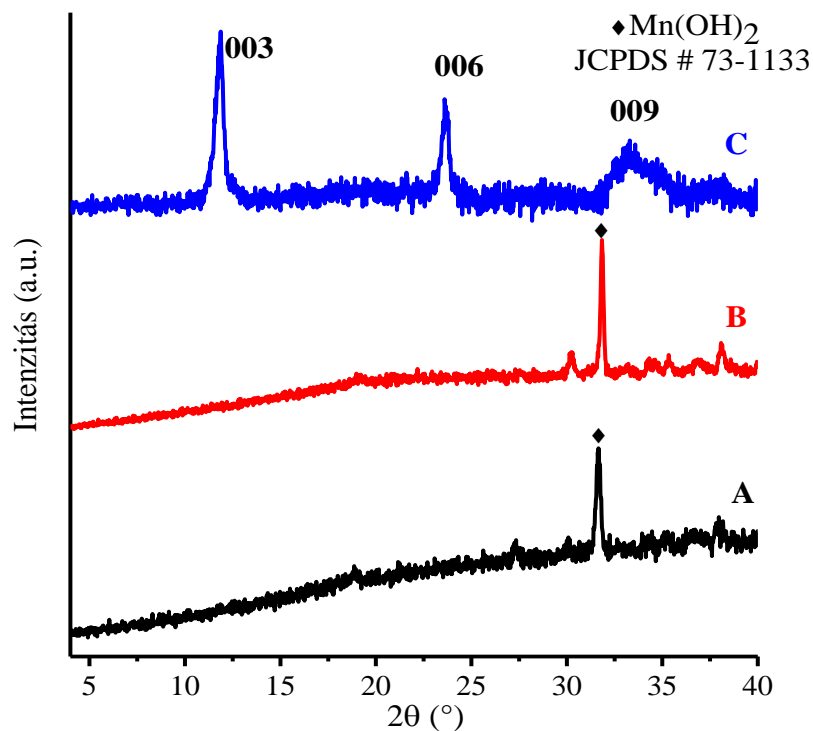
4. ábra MnCr-LDH szintéziskörülményeinek optimalizálását bemutató röntgendiffraktogramok: 25 °C-on, 2:1-es Mn^{2+} és Cr^{3+} arány mellett: A: pH=9, B: pH=10, C: pH= 11; illetve pH=10-es értéken, 25 °C-on különböző Mn^{2+} : Cr^{3+} arány mellett: D: 3:1, E: 4:1.

Ugyanakkor 2:1-es Mn:Cr arány beállításával, pH = 10 értéken és 80 °C-on történő szintézis során (5/C ábra) még részben amorf LDH fázis leválását tapasztaltuk [136].



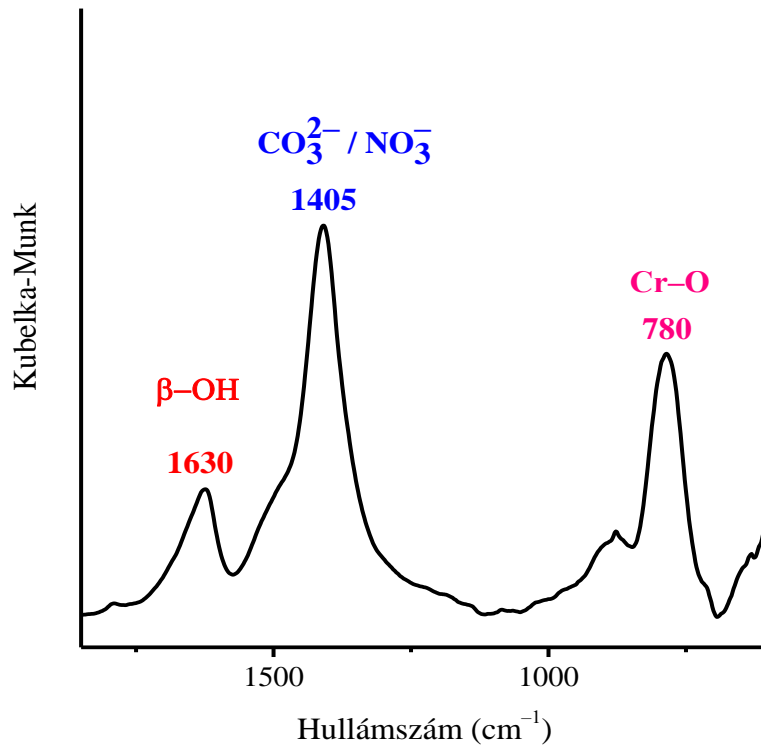
5. ábra MnCr-LDH szintézisére tett kísérlet a szintézishőmérséklet változtatásával 2:1-es Mn²⁺:Cr³⁺ arány mellett, pH=10 értéken: A: T=40 °C, B: T=60 °C, C: T=80 °C.

A kristályosság növelésének érdekében különféle hőmérsékleteken történő öregítéssel próbálkoztunk (6. ábra). Megállapítottuk, hogy az amorf MnCr-vegyület 80 °C-on történő 24 órás utókezelése (öregítése) fázisztiszta MnCr-LDH kialakulásához vezetett. Ezt bizonyítják a röntgendiffraktogramok, amelyeken jól láthatók az LDH-kra jellemző a 003, 006 és 009-es reflexiók. A reflexiók pozíciója alapján számított rétegtávolság $d = 0,744$ nm, az elemi cella paraméterei pedig $a = b = 4,7$ nm és $c = 2,23$ nm voltak. A kapott értékek közel állnak az irodalomban találhatóéhoz [137,138] ami szintén az előállítás sikerességét jelzi. Az általunk előállított minta BET felülete $56,4$ m²/g volt, ami valamelyest nagyobb, mint amit az irodalom a rokon CuNiCr- [139] és CoMnFe-LDH-k [140] esetén közöl (ezek az értékek 52 m²/g körüliek voltak). A sikeres szintézisre további bizonyítékul szolgáltak még a mintáról készített MIR spektrum (7. ábra), a pásztázó elektronmikroszkópiás felvétel és a SEM-EDX elem térkép (8. ábra) is.



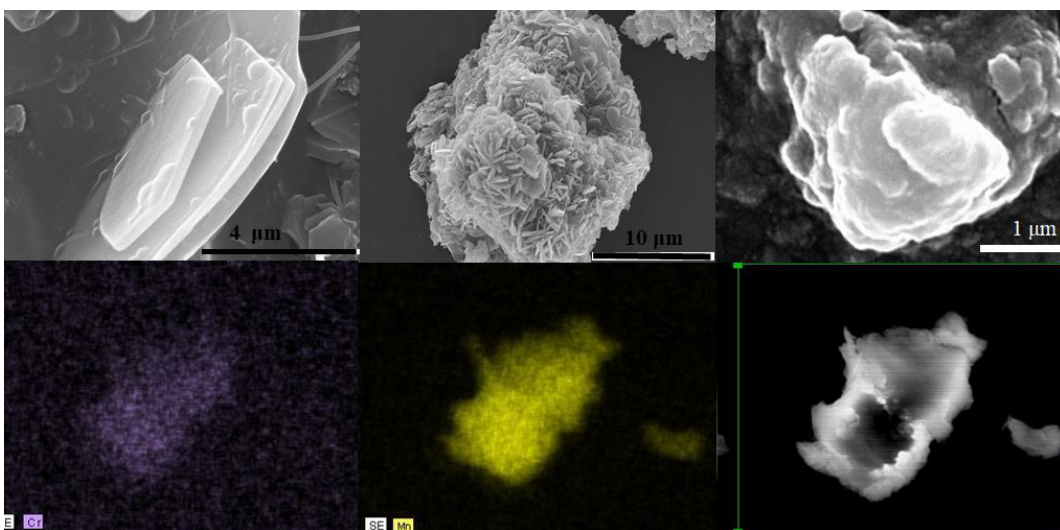
6. ábra MnCr-LDH szerkezetének változását bemutató röntgendiffraktogram az öregítés hőmérsékletének a változtatásával: A: T=40 °C, B: T=60 °C, C: T=80 °C.

A fázistiszta LDH infravörös spektrumán (7. ábra) az 1405 cm^{-1} -nél megjelenő karakterisztikus ν_3 rezgés a rétegeközi NO_3^- -hoz tartozik, de mivel a CO_3^{2-} -hoz tartozó jellemző ν_2 IR elnyelés is igen közel van ehhez az értékhez, ezért feltételezhető némi karbonát jelenléte is a rendszerben. A 780 cm^{-1} és 1630 cm^{-1} -hez tartozó csúcsok pedig a réteges kettős hidroxidokra jellemző fém–oxigén, esetünkben Cr–O vegyértékrezgés és a $\beta\text{-OH}$ rezgésekhez rendelhetők [141,142].



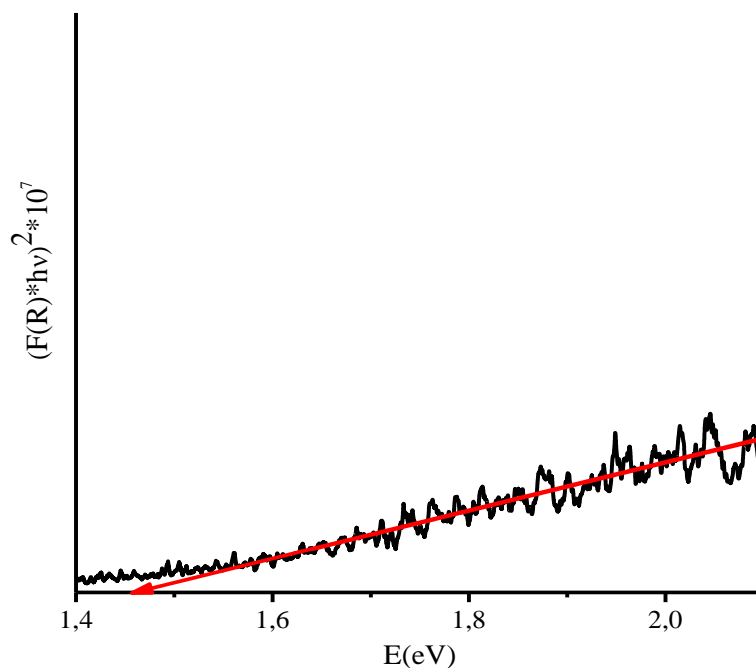
7. ábra Az optimális reakciókörülmények között sikeresen előállított MnCr-LDH infravörös spektruma.

A pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felvételeken (8. ábra) megjelenő lamellás hatszögletű morfológia szintén a réteges kettős hidroxidok egyik sajátja, a SEM-EDX elem térképen (8. ábra) pedig jól látszik, hogy az LDH-t alkotó Mn²⁺ és Cr³⁺ fémionok egyenletesen oszlanak el a mintában.



8. ábra MnCr réteges kettős hidroxidról készült pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felvételek és SEM-EDX elem térképek.

A szerkezeti információk mellett fontos volt tudnunk azt, hogy az általunk előállított LDH megfelel-e a fotokatalizátorokkal szemben támasztott követelményeknek, aminek egy nagyon fontos jele a megfelelő tiltott sáv szélesség. Az előállított LDH tiltott sáv szélességet UV-DRS módszer segítségével határoztuk meg (9. ábra). A kapott érték 1,46 eV volt, amely abban a 3,1 eV–1,23 eV-os tartományban van, ahova a többi, a félvezetők csoportjába sorolható réteges kettős hidroxid esik [143].

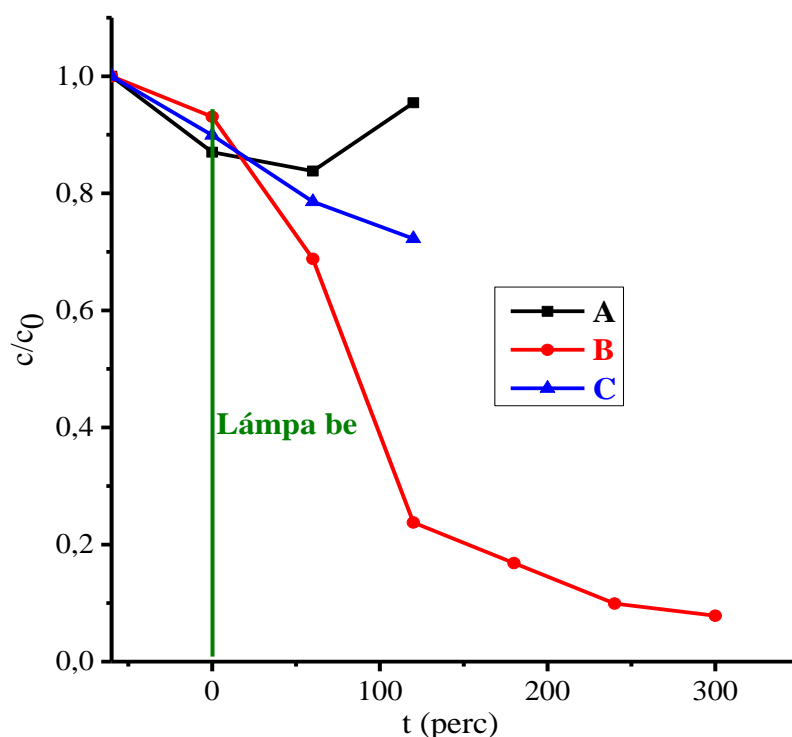


9. ábra MnCr-LDH tiltott sáv szélesség értékének meghatározása UV-DR spektrum segítségével.

A MnCr-LDH fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata a metilénkék bontási reakciójában

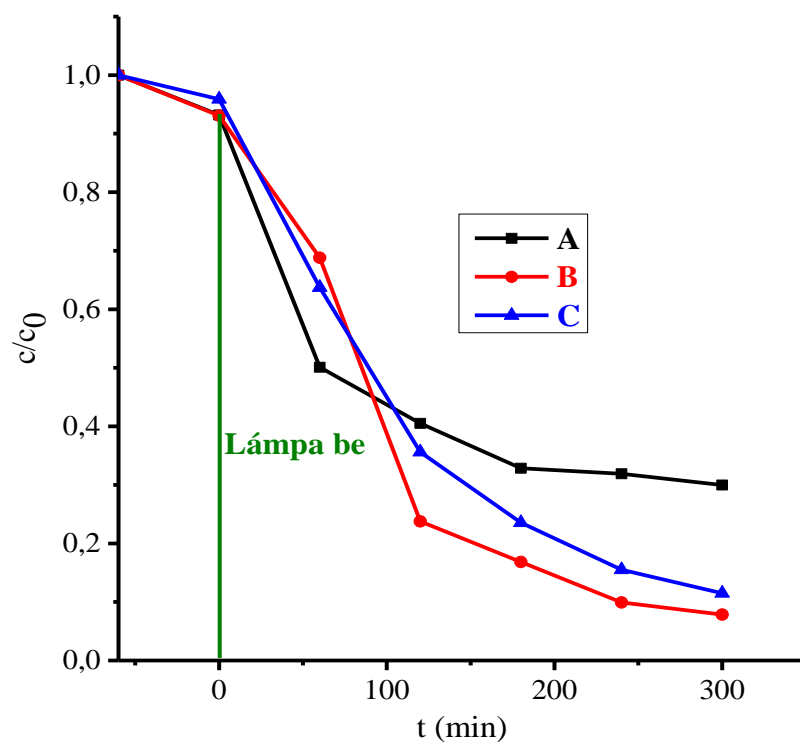
A MnCr-LDH sikeres szintézisét követően munkánk következő állomása volt az anyag fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata a metilénkék szobahőmérsékletű (25 °C) bontási reakciójában. A reakciót UV-fénnyel való besugárással váltottuk ki. Minden reakció előtt szükség volt a rendszer 1 órán át tartó sötétben történő kevertetésére az adszorpciós-deszorpciós egyensúly elérése érdekében. A reakcióelegy pH-ja volt az első és legfontosabb megvizsgált bontást befolyásoló tényező (10. ábra). A metilénkék c/c_0 -ban kifejezett fogyásának időbeli lefutásából megállapítható, hogy a legnagyobb mértékű fogyás pH = 9 esetén (10/B ábra)

következett be. Ekkor már 60 perc után is nagyobb mértékű volt a csökkenés, mint akár a magasabb, akár az alacsonyabb pH értéken végzett kísérleteknél (10/A és C ábra). A 7-es pH-jú reakcióeleggyel történő reakció esetében (10/A) a görbe felfelé futását valószínűleg egy képződött melléktermék eredményezte, amely szintén elnyeli az UV fényt. Tehát megállapítható, hogy a metilénkék bomlása erősen pH függő, és az optimális érték a pH = 9 volt [144,145].



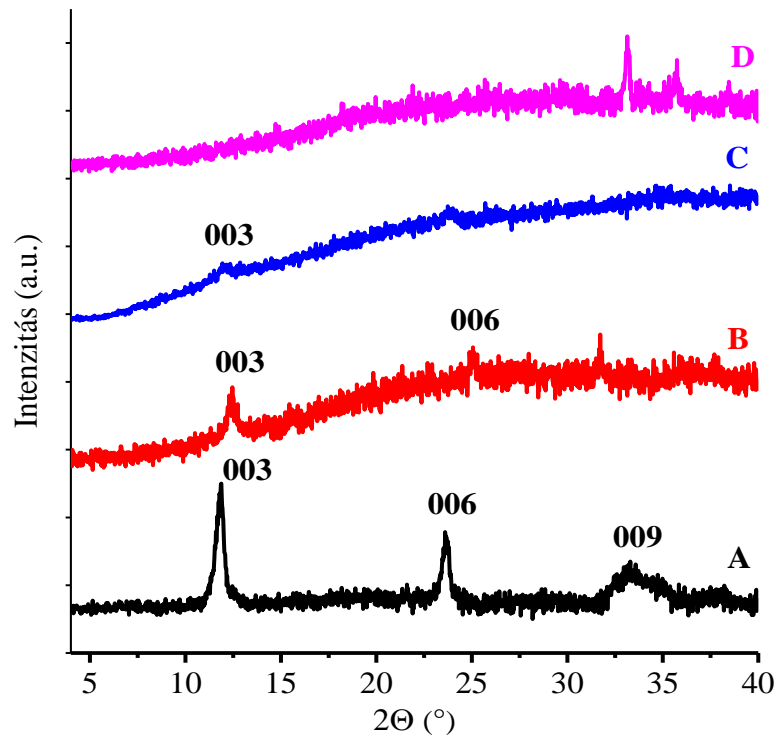
10. ábra A metilénkék fotodegradációjának időfüggése A: pH = 7, B: pH = 9, pH = 10 esetén (T = 25 °C-on, $c_0 = 30 \text{ mg/dm}^3$).

A pH változtatása mellett a metilénkék oldat kiindulási koncentrációja is számottevően befolyásolta a szerves festék bontását (11. ábra). Az eredményeket feltüntető ábrán jól látszik, hogy 30 mg/dm^3 esetén (11/B ábra) igen nagy hatékonyságú volt a bontási reakció, míg akár kisebb (20 mg/dm^3 , 11/A ábra), akár nagyobb (40 mg/dm^3 , 11/C ábra) kiindulási metilénkék koncentráció esetén jelentős visszaesést tapasztaltunk. Mindezek alapján megállapítható, hogy az optimális szubsztrátkoncentráció 30 mg/dm^3 volt.

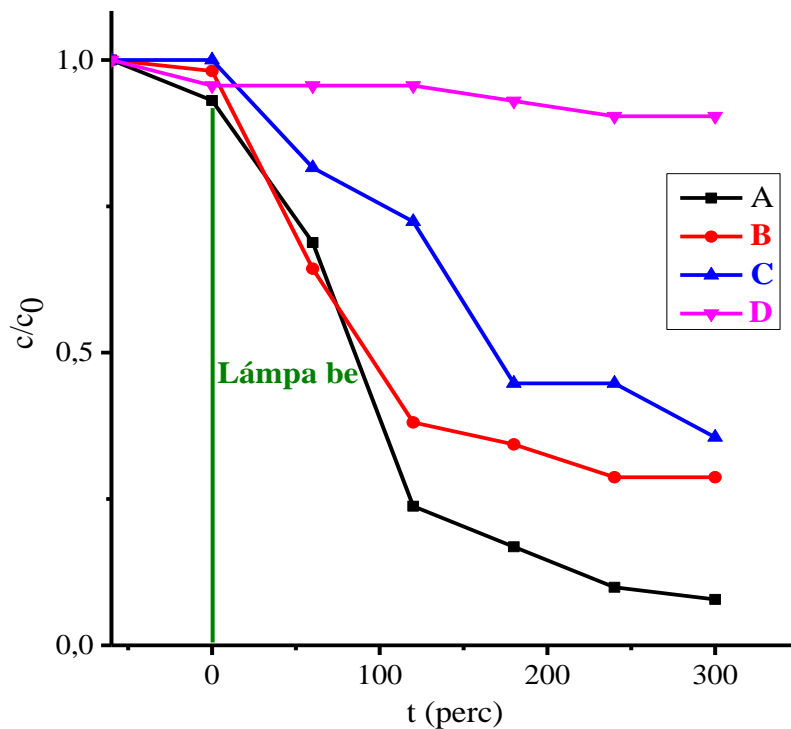


11. ábra A metilénkék fotodegradációjának időfüggése különféle kiindulási koncentrációk esetén, 25 °C-on és 9-es pH-n: A: 20 mg/dm³, B: 30 mg/dm³, C: 40 mg/dm³.

Miután megtaláltuk az optimális reakciókörülményeket (pH = 9, $c_0 = 30 \text{ mg/dm}^3$) megvizsgáltuk azt, hogy milyen hatékonysággal megy végbe a bontás, ha az alkalmazott MnCr-LDH-t hőkezeljük, ezért a katalizátort a felhasználása előtt 24 órán keresztül hevítettük 250 °C, 500 °C, illetve 750 °C-on. A 12. ábrán lévő röntgendiffraktogramokon jól látszik, hogy a kiindulási fázistiszta réteges szerkezet (12/A ábra) a kalcinálási hőmérséklet növelésével fokozatosan roncsolódik, majd pedig 750 °C-on (12/D ábra) teljesen megszűnik. A hőkezelt minták metilénkék bontási aktivitását vizsgálva (13. ábra) megállapítottuk, hogy a hőkezelés hatására a fotokatalitikus aktivitás csökken, sőt a keverénoxid fázis már nem mutatott említésre méltó aktivitást. Mindez azt jelenti, hogy a MnCr-LDH esetén a fotokatalitikus aktivitáshoz a rendezett réteges szerkezet jelenléte alapvető. Ez a viselkedés teszi egyedivé ezt az anyagot a többi réteges kettős hidroxidhoz képest, amelyeknél a fotokatalitikus aktivitás hőkezelés hatására megnövekszik [146,147].

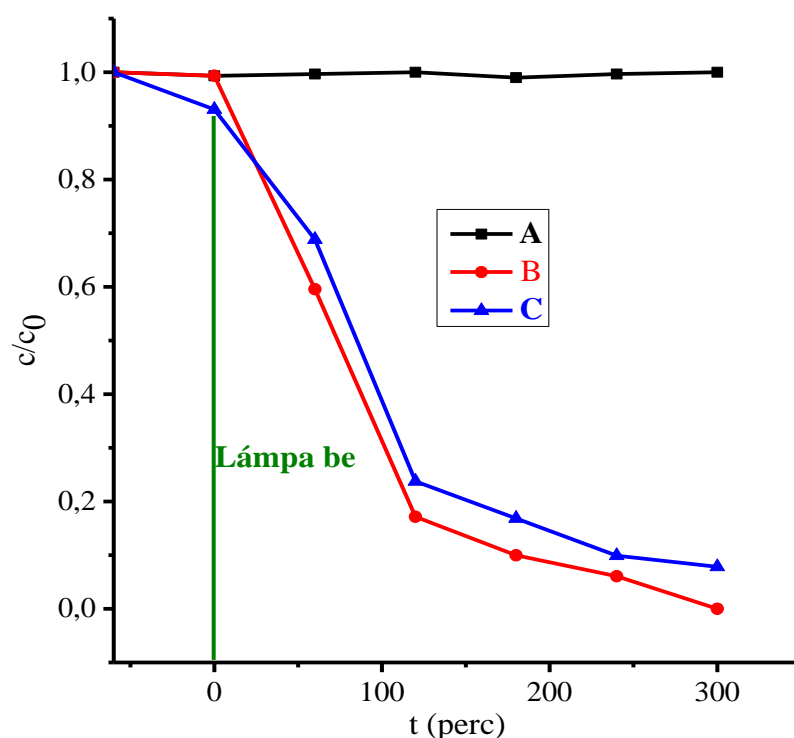


12. ábra MnCr-LDH szerkezetének változását bemutató röntgendiffraktogramok a kalcinálás hőmérsékletének függvényében: A: nem kalcinált, B: 250 °C, C: 500 °C, D: 750 °C.



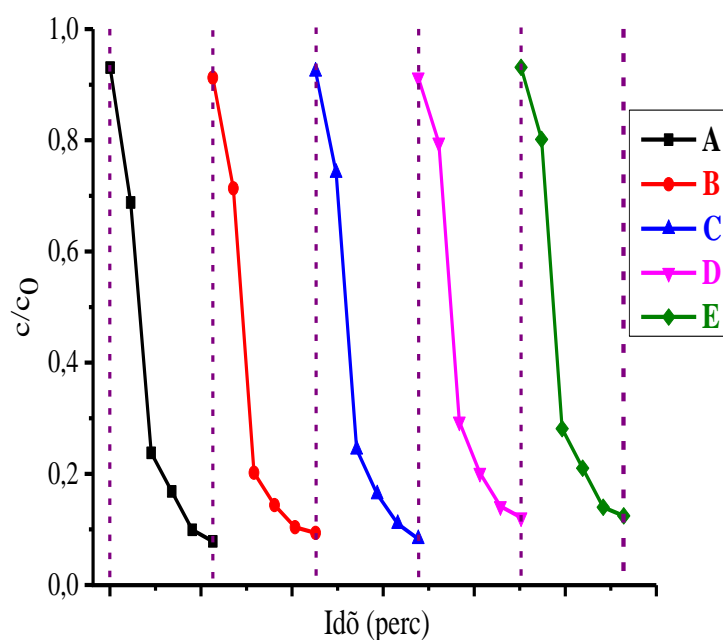
13. ábra Metilénkék fotodegradációja a fotokatalizátor különböző hőmérsékleten történő kalcinálásának függvényében: A: nem kalcinált, B: 250 °C, C: 500 °C, D: 750 °C, $C_0 = 30 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH} = 9$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A MnCr-LDH hatékonyságának további vizsgálatára összehasonlítóképpen elvégeztük a fotodegradációt az optimális reakció paraméterekkel (pH=9, 25 °C, $c_0=30 \text{ mg/dm}^3$) katalizátor hozzáadása nélkül (14/A ábra), illetve a kereskedelmi forgalomban is kapható Degussa P25 TiO₂ fotokatalizátor felhasználásával (14/B ábra). A grafikonokból tisztán látszik, hogy katalizátor hozzáadása nélkül (14/A ábra) a reakció nem ment végbe, viszont az általunk előállított LDH-ról (14/C ábra) elmondható, hogy katalitikus aktivitása megközelíti a Degussa P25 TiO₂ fotokatalizátorét (14/B ábra).



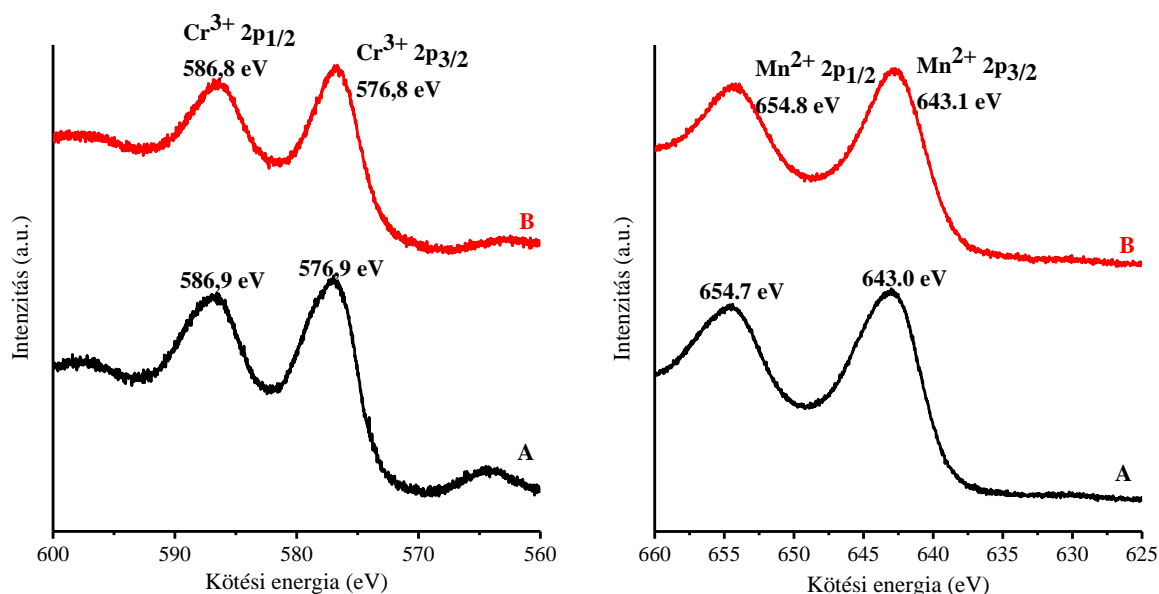
14. ábra A fotokémiai bontás végrehajtása: A: MnCr nélkül, B: Degussa P25 TiO₂ katalizátorral, C: MnCr-LDH-val, $C_0=30 \text{ mg/dm}^3$, pH=9, T=25 °C.

Vizsgáltuk a MnCr-LDH újrafelhasználhatóságát is 5 egymást követő cikluson keresztül, úgy hogy a már használt katalizátort csupán leöblítettük az oldószerrel. A mért fotodegradáció-idő grafikonokon (15. ábra) jól látszik, hogy a fotokatalizátor ugyanolyan hatékonysággal működött az ötödik ciklus során is, ami azt jelenti, hogy az előállított MnCr-LDH igen stabilis, és a fotokorrózióval szemben ellenálló.



15. ábra Metilénkék fotodegradációja a MnCr-LDH egymás után öt cikluson keresztül történő felhasználása során, $c_0 = 30 \text{ mg/dm}^3$; $\text{pH} = 9$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a katalizátor nem szenvedett jelentős szerkezeti változást. Fotoelektron spektroszkópiás mérésekkel (16. ábra) igazoltuk, hogy a reakció előtti kötési energia változatlan maradt a bontás után is (Mn^{2+} esetén 654 eV és 643 eV, Cr^{3+} esetén 586 eV és 576 eV). Ennek tükrében vizsgáltuk a MnCr-LDH újrafelhasználhatóságát egymásután öt cikluson keresztül. Az ezt bemutató grafikonon (15. ábra) jól látszik, hogy a fotokatalizátor ugyanolyan hatékonysággal működött az ötödik ciklus során is, ami azt jelenti, hogy az előállított MnCr-LDH igen stabilis és a fotokorrózióval szemben ellenálló.



16. ábra A MnCr-LDH fotokatalitikus reakció előtt (A) és után (B) készült röntgen fotoelektron spektrumai.

Eredményeinket összegezve tehát elmondhatjuk, hogy sikeresen állítottunk elő MnCr-LDH-t, amely aktív és újrafelhasználható fotokatalizátornak bizonyult a metilénkéék bontási reakciójában.

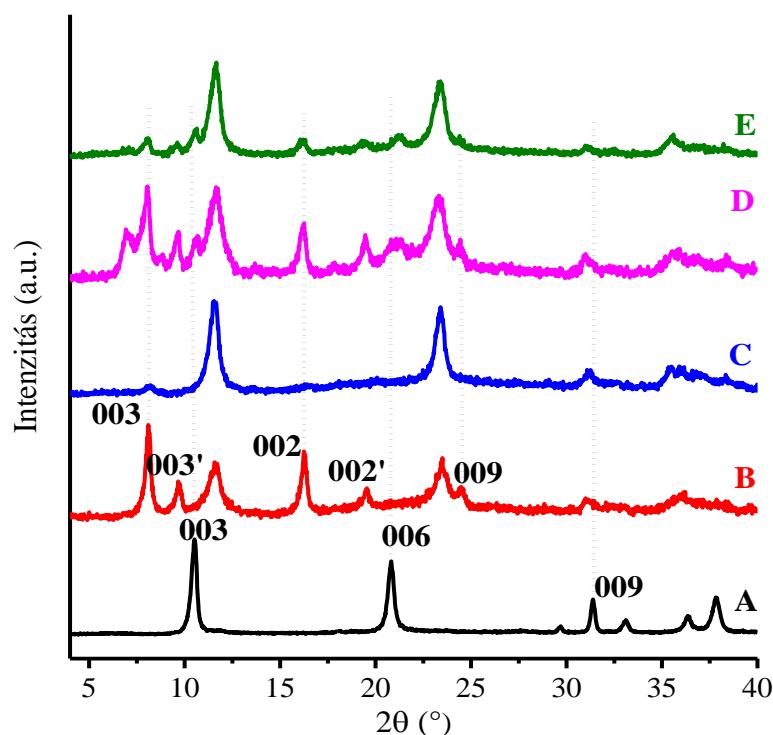
5.2 Acetát-, illetve benzoátionok interkalálása és észterképződési reakciói CaAl-LDH rétegei között

Acetátion interkalációja a direkt anioncsere módszerével

Az acetátion interkalációját először a direkt anioncsere módszerével kíséreltük meg. Ennek első lépéseként az interkalálendő mennyiségének változtatásával kerestük az optimális acetátmennyiséget (17. ábra). A kísérleteket követően kapott szilárd anyagokról készült röntgendiffraktogramokon jól látszik, hogy minden esetben megjelentek a réteges szerkezethez rendelhető 001, 002 és 003-as reflexiók, méghozzá a kisebb 2θ irányba ($8,1^\circ 2\theta$ körül) eltolódva a nitráttartalmú CaAl-LDH-hoz képest ($10,5^\circ 2\theta$), azaz a rétegtávolság 0,842 nm-ről 1,091 nm-re növekedett. Az eltolódás mellett még az is megfigyelhető, hogy ezek a reflexiók megduplázódtak, és a megjelenő 001', 002' és 003' reflexiók szintén a kisebb 2θ irányba tolódtak ($9,6^\circ 2\theta$) el, ami szintén rétegtávolság növekedést jelentett (0,842 nm-ről 0,921 nm-re). Ez azt jelenti, hogy különböző rétegtávolságú fázisok találhatók ebben a rendszerben, amit

az irodalom *stageing* effektusnak nevez [148,149]. Az interkalált LDH-nak ez a fajta kiépülése, mint zavaró tényező állt volna fenn a későbbiekben, ugyanis a rétegek közötti észterképződési reakciónál bonyolultabb lenne a folyamat követését, így ezeket a mintákat a későbbiekben nem használtuk.

A 0,0879 mol acetáttal történő kísérlet (17/C ábra) sem bizonyult sikeresnek, ugyanis a diffraktogramon megjelenő $8,1^\circ$ 2θ -nál lévő 001-es reflexió nagyon kis intenzitással jelent meg a többi jelhez képest, ami azt jelzi, hogy az anion valószínűsíthetően nem interkalálódott.

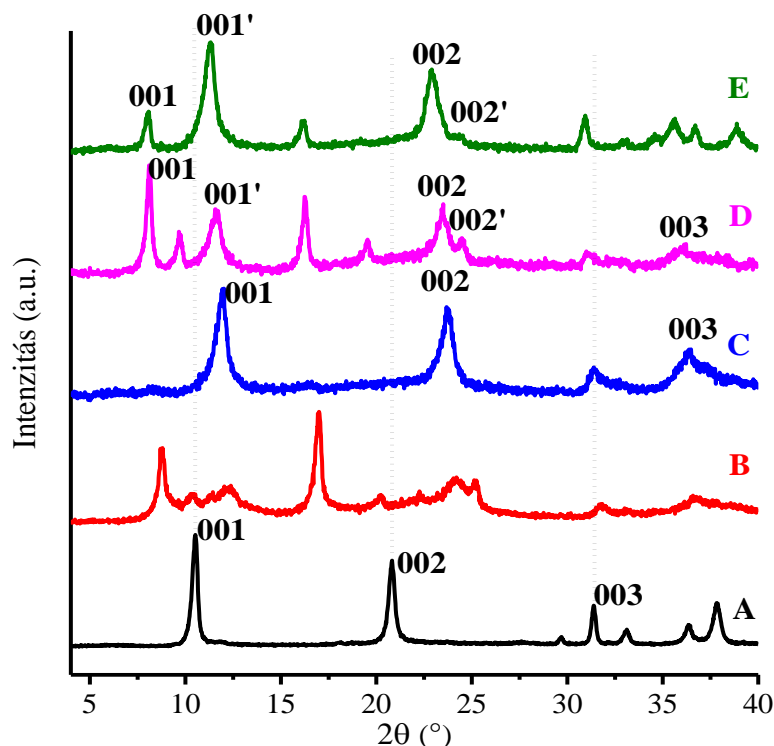


17. ábra Az acetátion CAI-LDH-ba történő interkalációjára tett kísérletek után kapott diffraktogramok az interkalálható anyag mennyiségének változtatásával propanol-víz (1:4) oldószerkeletben. A: $n_{\text{acetát}} = 0$ mol, B: $n_{\text{acetát}} = 0,1$ mol, C: $n_{\text{acetát}} = 0,0789$ mol, D: $n_{\text{acetát}} = 0,0578$ mol, E: $n_{\text{acetát}} = 0,0367$ mol.

Az előző kísérletben kapott eredmények alapján a 0,1 mol nátrium-acetát hozzáadásával tettünk kísérletet az interkalációra különféle oldószerkelet felhasználásával (18. ábra). A diffraktogramokat elemezve megállapítható, hogy interkalációra utaló jelek több oldószerkelet esetén megfigyelhetők, de *stageing* mentes interkalációt sehol sem tudtunk megvalósítani.

Kísérleteink eredményét összesítve elmondható, hogy direkt anioncsere esetén nem kaptunk fáziszista interkalált terméket sem az acetát anyagmennyiségének, sem a felhasznált

oldószerkelet fajtájának változtatásával, így a továbbiakban az együttes lecsapás módszerével kíséreltük meg az interkalálást.

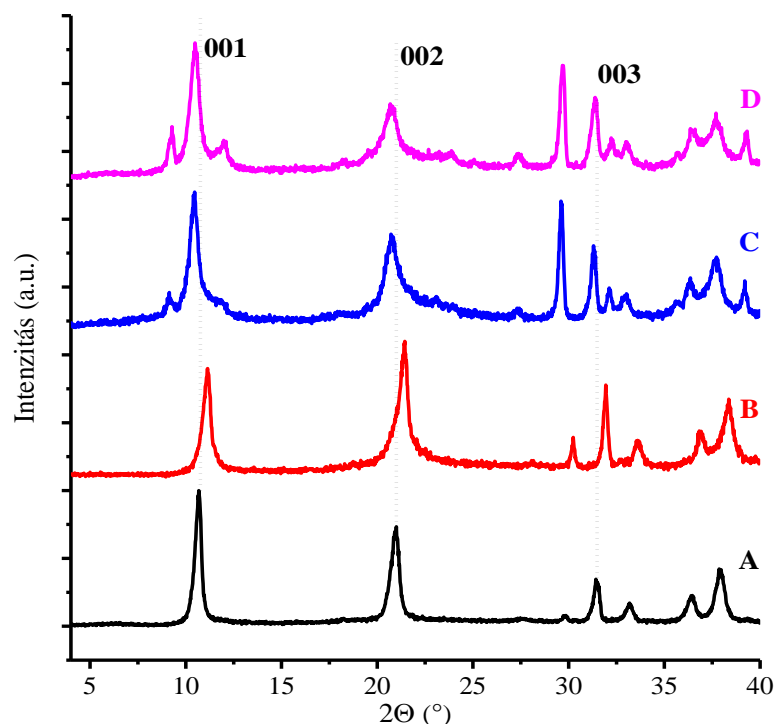


18. ábra Az oldószerhatás vizsgálata 0,1 mol nátrium-acetát hozzáadásával történő szintézis esetén 1:4 arányú oldószerkeletekben. Röntgendiffraktogramok: A: CaAl-LDH, B: aceton-víz; C: etanol-víz; D: propanol-víz, E: butanol-víz.

Az acetátionok interkalációja az együttes lecsapás módszerével

Vizes közegű, 0,1 mol nátrium-acetát hozzáadása mellett végzett reakció esetén (19/B ábra) nem beszélhetünk az acetátion interkalációjáról, valószínűsíthetőleg hidroxidionok épültek be a szerkezetbe.

Propanol-víz és butanol-víz oldószerkeletek alkalmazása esetén (19/C és D ábra) azonban már sikeres interkalációról beszélhetünk ugyanis a rétegtávolság 0,827 nm-től 0,847 nm-re nőtt. A kismértékű, de jól detektálható és reprodukálható növekedés pedig az acetát- és a nitrátionok ionrádiusza közötti különbségből ered (0,162 nm, illetve 0,146 nm). A rétegek közötti észterezési reakció végrehajtására a butanol-víz oldószerkeletben szintetizált mintát használtuk fel.

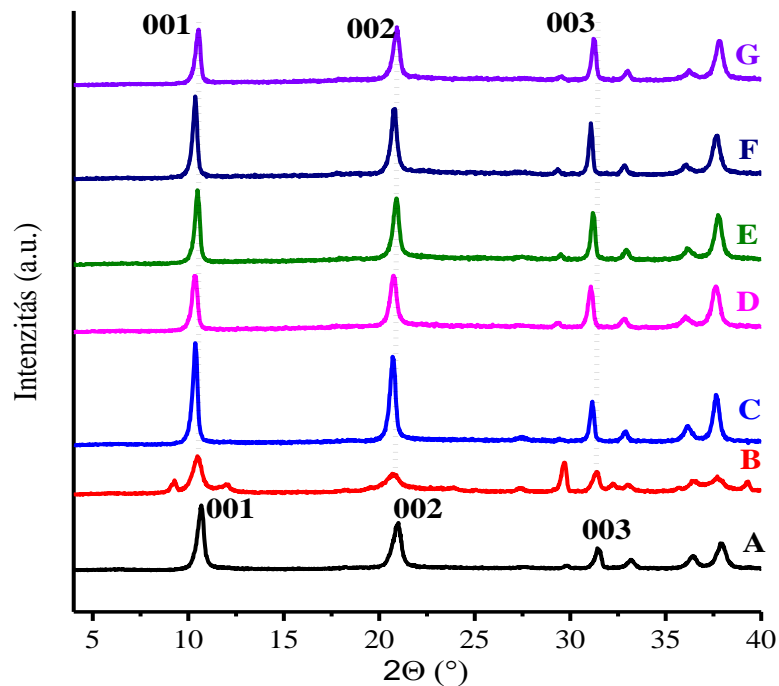


19. ábra Az oldószerhatás vizsgálata 0,1 mol nátrium-acetát hozzáadásával történő szintézis esetén vízben, illetve 1:4-es arányú oldószerkezegekben. Röntgendiffraktogramok: A: CaAl-LDH, B: víz, C: propanol-víz, D: butanol-víz.

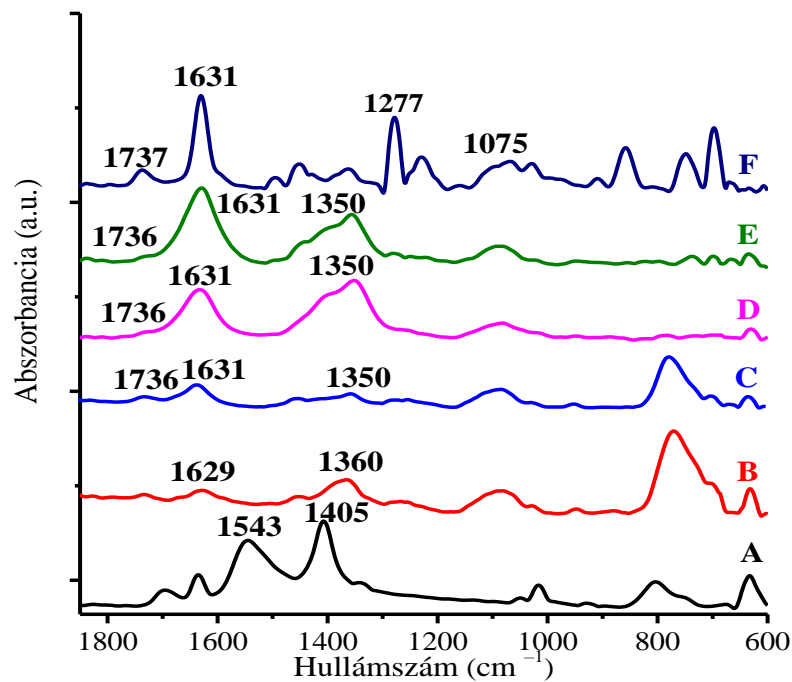
Az együttes lecsapás segítségével interkalált acetátion rétegekőzi észterképződesi reakciója.

Az optimális reakcióparaméterek megtalálásához változtattuk a hozzáadott benzil-bromid mennyiségét (10 μ l, 20 μ l, 40 μ l, 130 μ l), a hőmérsékletet (25-100 $^{\circ}$ C) és a reakcióidőt (1–5 óra). Mivel értékelhető eredményeket 130 μ l benzil-bromiddal 100 $^{\circ}$ C-on végrehajtott kísérletek során kaptunk, így a továbbiakban ezeknek az eredményeknek a részletezésére szorítkozom. A reakció eredményeként azt várjuk, hogy a reakció során bromidionokra cserélődnék a rétegekőzi anionok. Mivel az acetát- és a bromidion rádiusza között relatíve kis különbség van (0,162 nm [150] és 0,195 nm [151]), ezért nagymérvű rétegtávolság változásra nem számíthatunk. Valóban, a 20. és 21. ábrákon látható röntgendiffraktogramokat elemezve megállapítható, hogy a reakciók során a reakcióidőtől függetlenül a 003-as reflexiók pozíciója nem változott számottevően (20/B ábra, 10,5 $^{\circ}$ 2 θ). Tehát a diffraktogramok nem adnak segítséget annak eldöntésére, hogy az észterképződesi reakció végbement-e vagy sem. Az észterképződesi bizonyítására a reakció után kapott szőrletek infravörös spektroszkópiás vizsgálatát alkalmaztuk. Az 1–4 óra reakcióidő után nyert mintákról készült infravörös spektrumokon (21/B-E ábra) már láthatók az észterképződesi megindulását jelző sávok (1075

cm⁻¹, 1277 cm⁻¹ és 1737 cm⁻¹), amelyek igazán jól megfigyelhetővé 5 órás reakcióidő után váltak (21/F ábra).



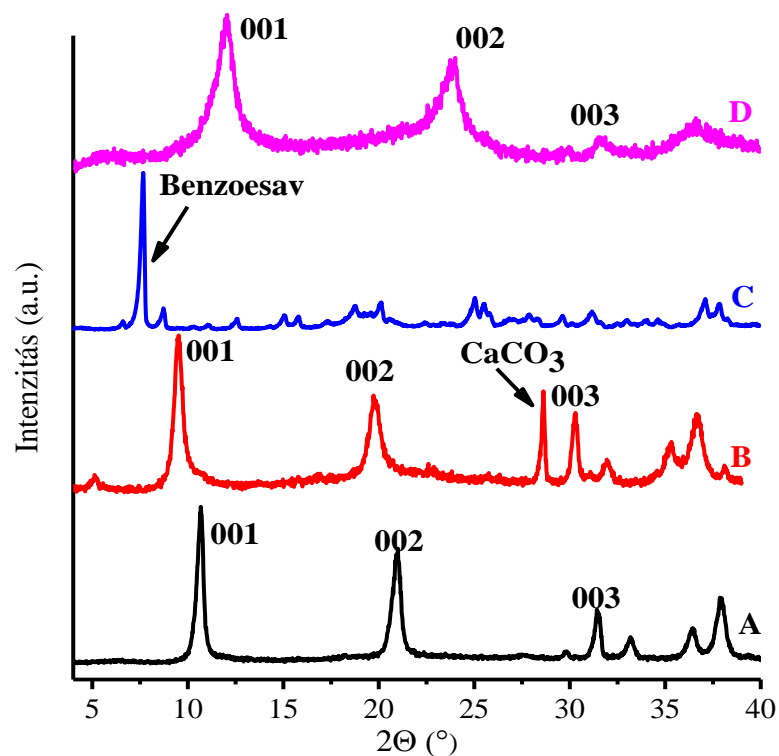
20. ábra Rétegeközi észterképződési időfüggési kísérletek eredményeképpen kapott röntgendiffrakto-gramok (130 µl benzil-bromid hozzáadása, 100°C). A: CaAl-LDH, B: acetát-CaAl-LDH (referencia), C: 1 óra, D: 2 óra, E: 3 óra, F: 4 óra, G: 5 óra.



21. ábra Különböző időtartamú észterképződési reakciók után nyert szűrletek infravörös spektumai 130 µl hozzáadott benzil-bromid esetén 100 °C-on: A: nátrium-acetát, B: 1 óra, C: 2 óra, D: 3 óra, E: 4 óra, F: 5 óra.

A benzoátionok interkalációja

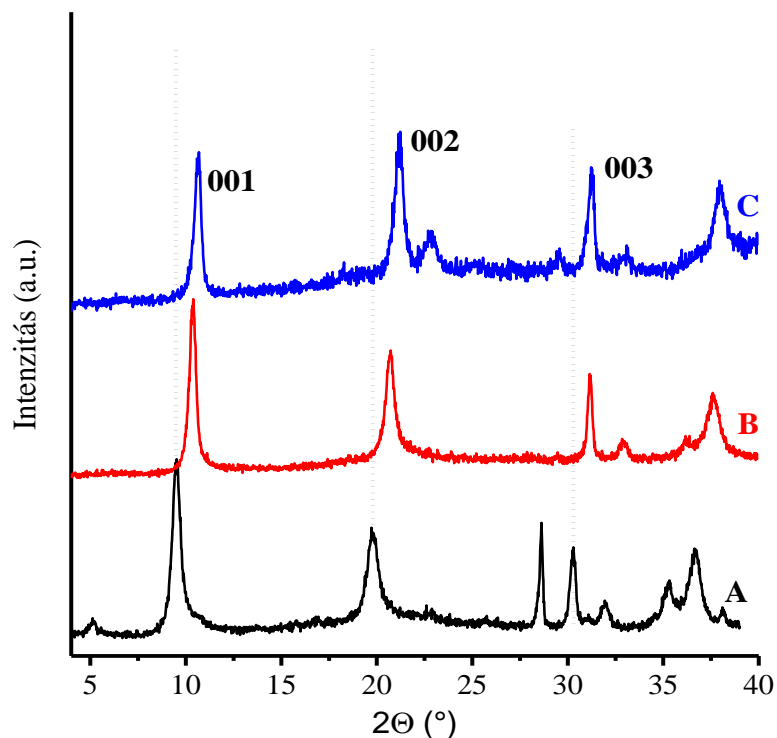
Benzoátion interkalációját, hasonlóan az acetátionhoz, több módszerrel is megkíséreltük kivitelezni. A direkt anioncsere és az együttes lecsapás módszere mellett még delamináció-újrarétegzés módszerét is alkalmaztuk (22. ábra). Rétegtávolság növekedést csak az együttes lecsapás esetén tapasztaltunk (22/B ábra), amikor 0,827 nm-ről 0,927 nm-re változott a rétegtávolság. A delamináció-újrarétegzési módszer alkalmazásakor nem alakult vissza az LDH fázis (22/C ábra), a $7,6^\circ$ 2θ értéknél megjelenő reflexió a benzoésavhoz köthető [153]. Direkt anioncsere esetén (22/D ábra) pedig a reflexiók a nagyobb 2θ irányba mozdultak el, ami rétegtávolság csökkenést jelent. Erre két magyarázat is lehet, amelyek közül az egyik az, hogy a benzoátion nem interkalálódott a rétegek közé, a másik pedig az, hogy bejutott a rétegek közé, de nem a réteg síkjára merőlegesen, hanem azzal párhuzamosan helyezkedik el. Az utóbbi két módszerrel nyert mintákat az észterképződési reakcióban nem használtuk; az előbbinél a réteges szerkezet hiánya, az utóbbinál az interkalálás sikerességének bizonytalansága miatt.



22. ábra Benzoátionok különféle módszerekkel megkísérelt interkalációja utáni röntgen-diffraktogramok. A: CaAl-LDH (referencia), B: együttes lecsapás, C: delaminálás-újrarétegzés, D: direkt anioncsere.

Az együttes lecsapás segítségével interkalált benzoátió rétegek közötti észterképződési reakciója

Ebben az esetben is a reakció után kinyert szilárd anyagot röntgendiffraktometriával, a szűrletet pedig infravörös spektroszkópiával vizsgáltuk, keresve a jeleket bromidion beépülésére a rétegek közé, illetve az észter, a benzil-benzoát képződésére. 40 μl , illetve 130 μl benzil-bromid hozzáadása utáni reakcióban szerepet játszó szilárd anyagokról készült röntgendiffraktogramokon (23. ábra) jól látszik, hogy a reakciót követően a reflexiók eltolódtak a nagyobb 2θ irányba (23/B és C ábra) a benzoáttartalmú CaAl-LDH-hoz képest (23/A ábra), ami rétegtávolság csökkenést jelent, mégpedig 0,927 nm-ről 0,827 nm-re. Bromidion interkalációja esetén ez volt a várható eredmény, ugyanis a benzoátió ionsugara (0,595 nm [154]) nagyobb, mint a bromidioné (0,196 nm).

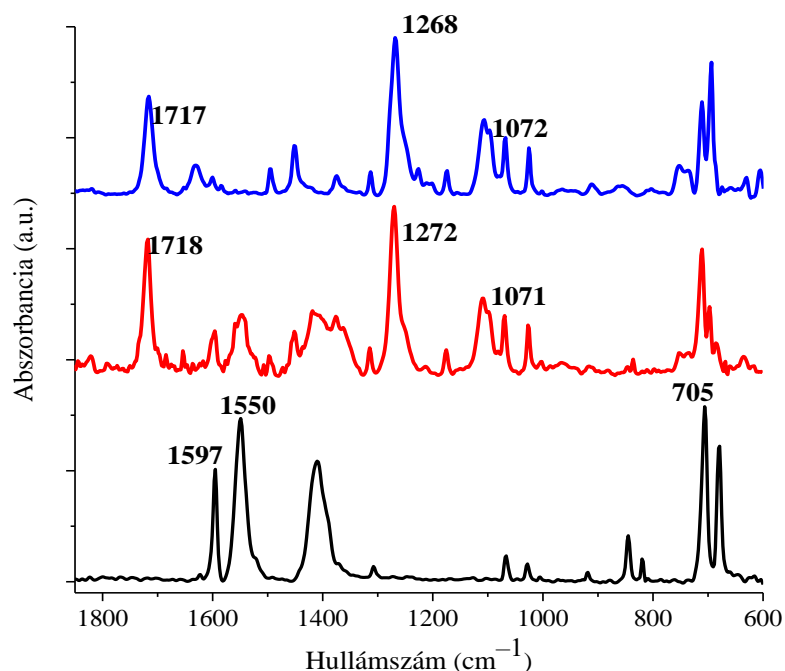


23. ábra A benzoát-CaAl-LDH és változó mennyiségű benzil-bromid 100 °C-on végrehajtott 5 órás észterképződési reakciója után kapott szilárd anyagok röntgendiffraktogramjai. A: benzoát-CaAl-LDH (referencia), B: 40 μl , illetve C: 130 μl benzil-bromid hozzáadása.

Megvizsgálva a reakció utáni szűrletek infravörös spektrumait (24. ábra) az látható, hogy a benzoátió karboxilátrezgései eltűntek, helyette megjelentek az észterkötésre jellemző

rezgési sávok 1070 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} és 1720 cm^{-1} körül [127]. Ez a megfigyelés a benzilbenzoát képződését bizonyítja.

Tehát összességében elmondható az, hogy benzoátiót sikeresen interkaláltuk az együttes lecsapás módszerével, és a rétegeközi észterképződés is végbement 100 °C -on, 5 órás reakcióidővel, $40\text{ }\mu\text{l}$, illetve $130\text{ }\mu\text{l}$ benzil-bormid hozzáadásával.



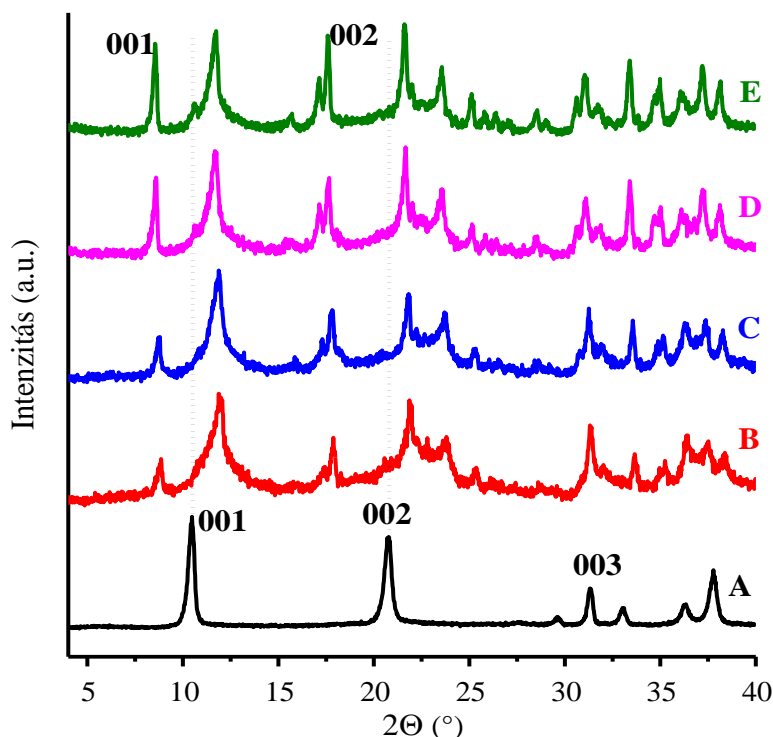
24. ábra A benzoát-CaAl-LDH és változó mennyiségű benzil-bromid 100 °C -on végrehajtott 5 órás észterképződési reakciója után nyert szűrletek infravörös spektumai. A: benzoát-CaAl-LDH (referencia), B: $40\text{ }\mu\text{l}$ és C: $130\text{ }\mu\text{l}$ benzil-bromid hozzáadása.

5.3 Ciszteinát interkalációja és rétegeközi oxidációja CaAl-LDH rétegei között

Az L-Ciszteinát interkalációja

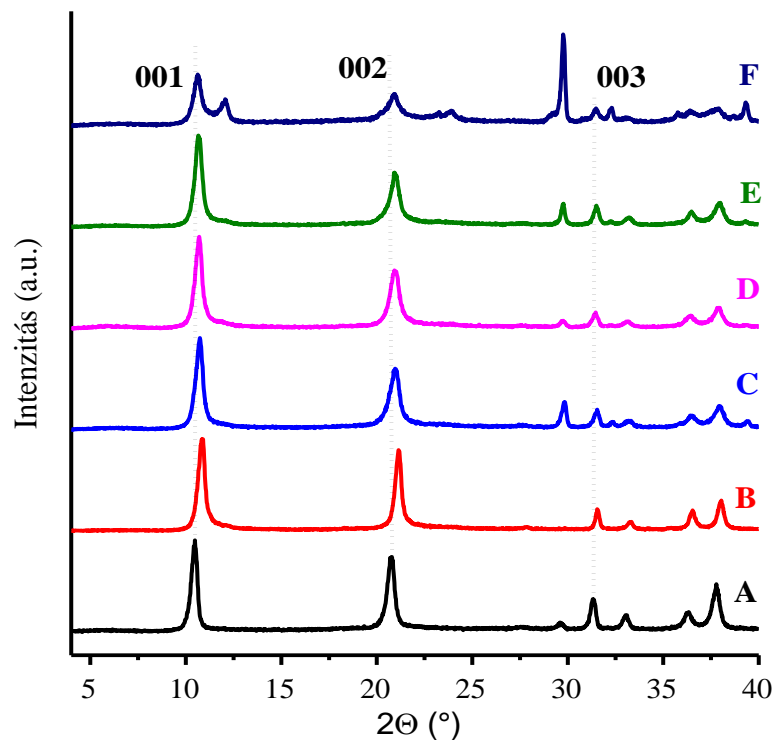
Az interkalációt először a direkt anioncsere módszerével kíséreltük meg az L-ciszteinát mennyiségének változtatásával, szobahőmérsékleten, etanolt alkalmazva oldószerként. Az így kapott mintákról készült röntgendiffraktogramokat pedig a 25. ábrán mutatjuk be. A diffraktogramokon jól látszik, hogy minden alkalmazott L-ciszteinát mennyiségnél a 001-es és 002-es reflexiók eltolódtak a kisebb 2θ szögek irányába, azaz rétegtávolság növekedést tapasztaltunk, ami egyértelműen az interkaláció sikerességére utal. Ugyanakkor a kapott anyag

messze nem volt fázisztiszta, amint azt még megfigyelhető nagyszámú csúcs jelzi, így ezeket a mintákat további kísérletek végrehajtására nem használtuk.

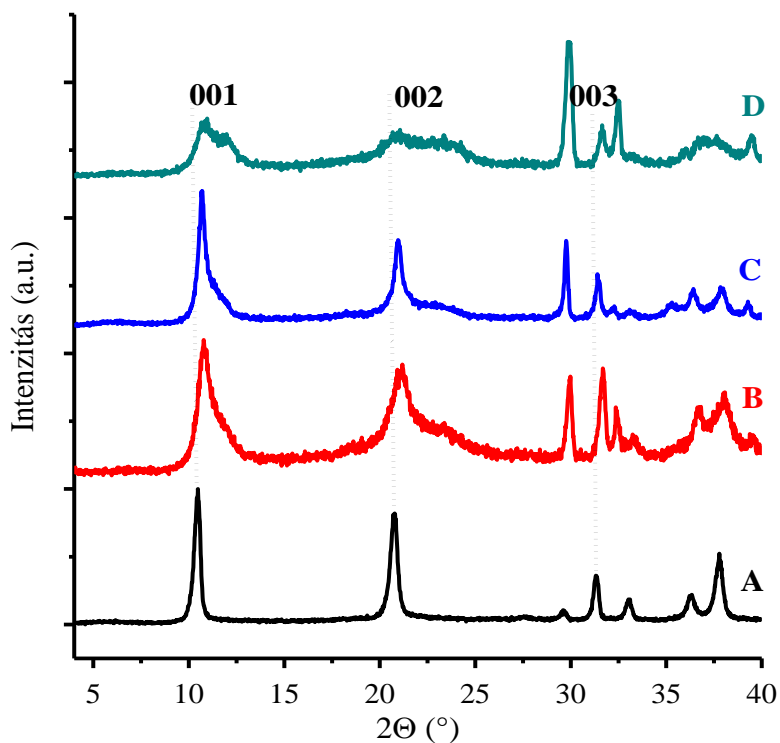


25. ábra L-ciszteinát interkalációjára történő kísérletek eredményeként kapott anyagok diffraktogramjai különféle L-ciszteinát koncentrációk esetén (interkalációs módszer: direkt anioncsere, 25°C, etanol). A: CaAl-LDH (referencia), B: $n = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, C: $n = 3,5 \times 10^{-4}$ mol, D: $n = 4,5 \times 10^{-4}$ mol, E: $n = 5,5 \times 10^{-4}$ mol.

A következő lépésben csak az interkalációs technikát változtattuk meg, mégpedig az együttes lecsapás módszerére. Ugyan a direkt anioncserével ellentétben itt egy sokkal letisztultabb diffraktogramot kaptunk (26. ábra), az alkalmazott L-ciszteinát mennyiségétől függetlenül egységes rétegtávolságokkal, ám a rétegtávolság 0,842 nm-ről 0,819 nm-re csökkent. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az L-ciszteinát nem jutott be a rétegek közé, sőt a nitrácion is elhagyta a rétegeközi teret, helyette valószínűsítőleg hidroxidion épült be. A fázisztiszta LDH minták képződése miatt megtartottuk az együttes lecsapást, mint módszert, és megpróbáltuk megkeresni azokat az egyéb tényezőket, amelyek sikeres interkalációhoz vezethetnek. Először az oldószert variáltuk (27. ábra), ám ennek nem volt a kísérleti cél szempontjából kívánatos hatása az interkalációra.

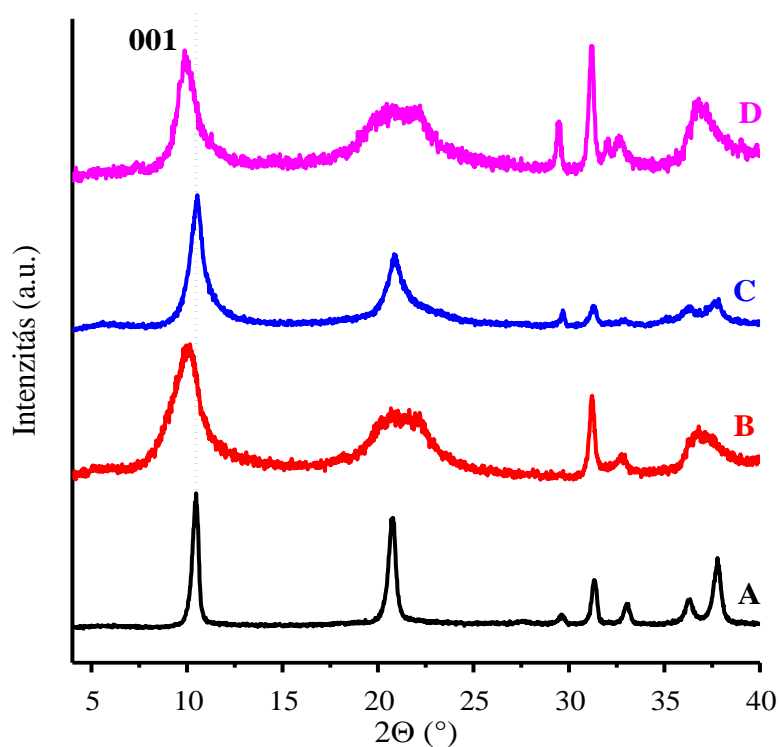


26. ábra L-ciszteinát interkalációjára történő kísérletek eredményeként kapott anyagok diffraktogramjai különféle L-ciszteinát koncentrációk esetén (interkalációs módszer: együttes lecsapás, szobahőmérséklet, etanol oldószer). A: CaAl-LDH (referencia), B: $n = 2,5 \times 10^{-4}$ mol, C: $n = 3,5 \times 10^{-4}$ mol, D: $n = 4,5 \times 10^{-4}$ mol, E: $n = 5,5 \times 10^{-4}$ mol.



27. ábra L-ciszteinát együttes lecsapással végrehajtott interkalációjának oldószerfüggése 25°C-on. A: CaAl-LDH (referencia), B: etanol, C: izopropanol, D: metanol.

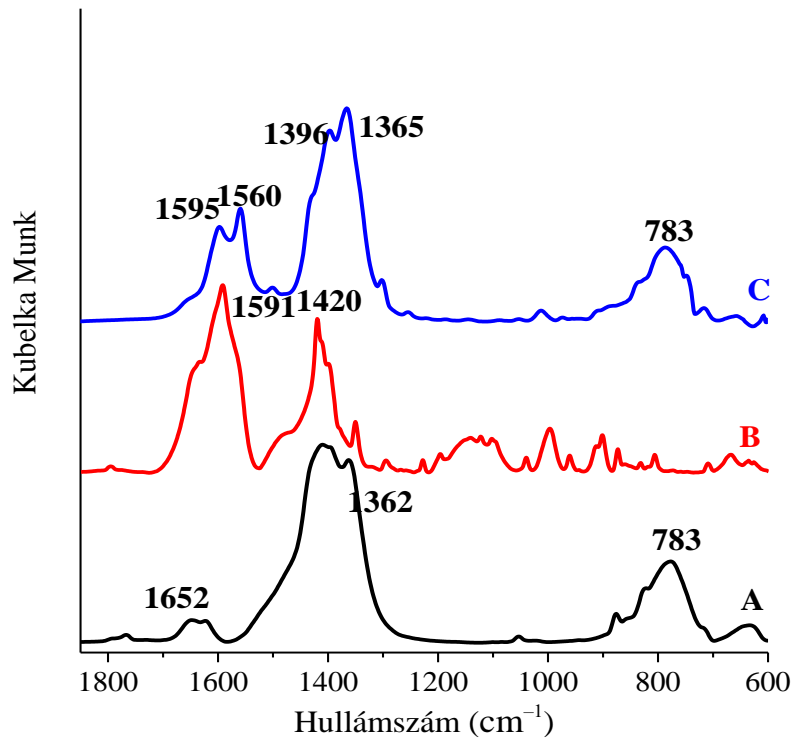
A következő változtatott paraméterek az alkalmazott hőmérséklet és az oldószer voltak (28. ábra). Az interkaláció metanol (28/D ábra) alkalmazása tűnt sikeresnek, ekkor a rétegtávolság 0,842 nm-ről 0,895 nm-re nőtt.



28. ábra L-ciszteinát együttes lecsapással végrehajtott interkalációjának oldószerfüggése 65 °C-on: A: CaAl-LDH (referencia), B: etanol, C: izopropanol, D: metanol.

A metanolos közegben szintetizált mintáról készült infravörös spektrumot (29/C ábra) összehasonlítva a nitráttartalmú LDH (29/A ábra), illetve a nátrium-ciszteinát (29/B ábra) spektrumaival azt láthatjuk, hogy az LDH-hoz tartozó csúcsokon kívül megjelennek még a ciszteinához tartozó aszimmetrikus illetve a szimmetrikus karboxilátrezgések is 1595 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} és 1396 cm^{-1} -nél, azaz a mintánk tartalmazza az L-ciszteinát iont. Az aszimmetrikus karboxilát rezgés megkettőződése azzal magyarázható, hogy a karboxilátion kétféleképpen is koordinálódik, mégpedig monodentát és bidentát ligandumként is [155].

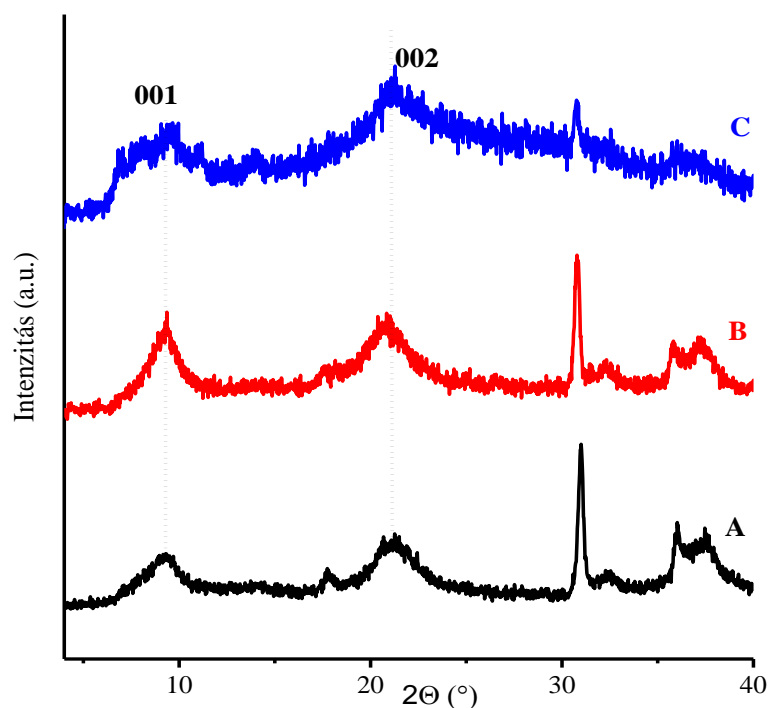
Összességében elmondható, hogy az L-ciszteinát CaAl-LDH-ba történő interkaláció sikeres volt 0,75 g aminosav anion hozzáadásával, 65 °C-on, metanolban.



29. ábra Metanolos közegben szintetizált L-ciszteinát–CaAl-LDH infravörös spektrumának összehasonlítása a megfelelő referenciákkal. A: CaAl-LDH (referencia), B: nátrium-L-ciszteinát (referencia), C: L-ciszteinát–CaAl-LDH.

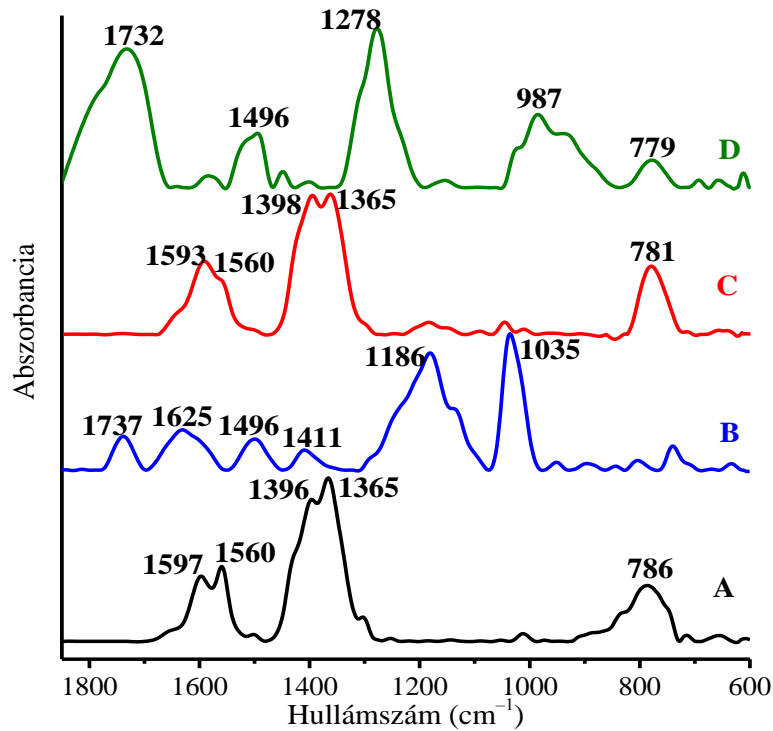
Az L-ciszteinát rétegeközi oxidációja

A reakció után kapott szilárd anyagot röntgendiffraktometriával, a szűrletet pedig Raman spektroszkópiával vizsgáltuk. Ennél az oxidációs reakciónál az irodalom alapján az egyik lehetséges út a cisztein cisztinné történő oxidálódása, de agresszívebb vagy nagyobb mennyiségű oxidálószer alkalmazásával cisztein-szulfén-, szulfín- vagy szulfonsav is keletkezhet [156, 157]. A továbbiakban azt a két esetet mutatom be, amikor 60 µl ($7,983 \times 10^{-4}$ mol), illetve 100 µl ($1,367 \times 10^{-3}$ mol) perecetsavat adtunk a metanolban szuszpendált L-ciszteinát–CaAl-LDH-hoz, és a reakcióelegyet 60 percig kevertettük. 60 µl perecetsav esetén a reakció utáni szilárd anyag röntgendiffraktogramja (30/B ábra) nem ad biztos információt az oxidáció sikerességét illetően, ugyanis jól látszik, hogy a kiindulási ciszteinnel interkalált LDH-hoz képest (30/A ábra) nem történt lényegi változás. 100 µl perecetsav hozzáadása esetén ($1,367 \times 10^{-3}$ mol) a röntgendiffraktogramon (30/C ábra) a reflexiók pozíciójában nem történt változás, viszont a jelek kiszélesedtek és zajosabbá váltak, ami a szerkezet részleges roncsolódását és/vagy kristályosságának csökkenését jelenti.



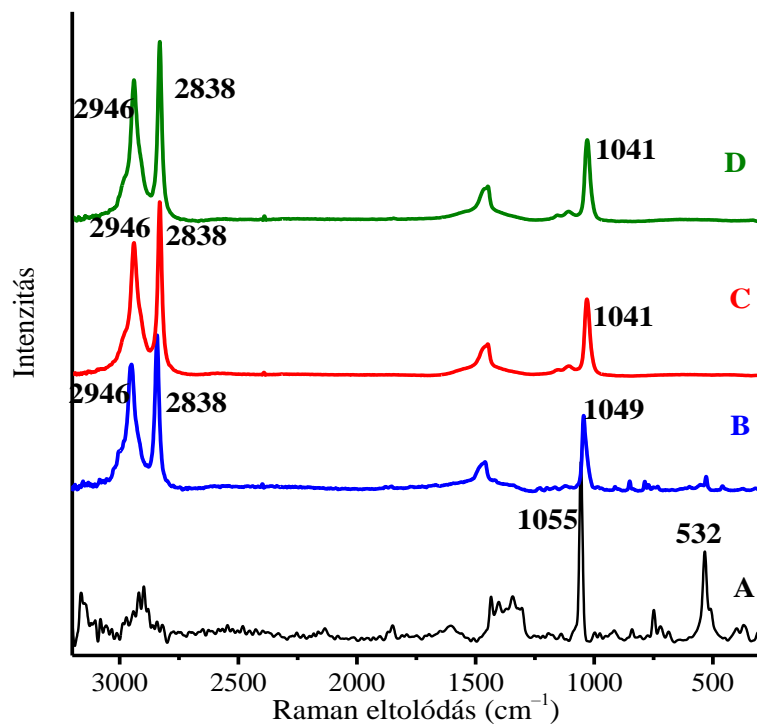
30. ábra L-ciszteinát különböző mennyiségű perecetsavval történő rétegeközi oxidációja után kapott diffraktogramok. A: L-ciszteinát–CaAl-LDH (referencia), B: 60 μl perecetsav, illetve C: 100 μl perecetsav hozzáadása után (szobahőmérséklet, 60 perc kevertetés).

A 60 μl perecetsav alkalmazása mellett végrehajtott reakció utáni szilárd minta infravörös spektruma az LDH-hoz tartozó rezgési sávokon (781 cm^{-1} és 1365 cm^{-1}) túl tartalmazza a ciszteinához rendelhető aszimmetrikus, illetve szimmetrikus karboxilátfrekvenciákra jellemző sávokat (1593 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} és 1398 cm^{-1}), ez pedig azt jelenti, hogy a ciszteinát nagy része nem alakult át. Arra, hogy a ciszteinát egy része mégis oxidálódott arra egy 1186 cm^{-1} -nél megjelenő rezgési sáv utal, ez ugyanis a cisztein-szulfonsavhoz köthető aszimmetrikus $-\text{SO}_3^-$ csoportfrekvencia [158]. 100 μl perecetsav hozzáadása esetén mintáról készült infravörös spektrumot (31/D ábra) összehasonlítva a ciszteináttal interkalált LDH-val, (32/A ábra) látszik, hogy a ciszteinához tartozó rezgések eltűntek. Az egyetlen, ami megmaradt, az a CaAl-LDH Al–O kötéséhez tartozó elnyeléssáv 779 cm^{-1} -nél. A reakció utáni szilárd anyag spektruma L-cisztein-szulfonsav anionjának jelenlétére utal (sávok 1496 és 1732 cm^{-1} -nél). A spektrumon látható két rezgési sáv 987 cm^{-1} és 1278 cm^{-1} -nél, amelyek nem köthetők se a ciszteinához se a cisztein-szulfonsav anionjához. Ezek az L-cisztein-szulfonsavhoz tartozó aszimmetrikus és szimmetrikus SO_2 rezgések [159,160].



31. ábra L-ciszteinát rétegekőzi oxidációjának eredményeit bemutató infravörös spektrumok A: L-ciszteinát–CaAl-LDH, B: cisztein-szulfonsav metanolos oldata; a szilárd anyagok spektrumai C: 60 μ l perecetsav, illetve D: 100 μ l perecetsav hozzáadása után (szobahőmérséklet, 60 perc kevertetés).

A perecetsavas reakció utáni szűrletről készült Raman spektrumok (32/C és D ábra) szinte teljesen ugyanolyanok, mint a cisztein-szulfonsav oldatának (32/B ábra) spektruma. Az 1038 cm^{-1} , a 2838 cm^{-1} és a 2946 cm^{-1} -nél lévő elnyelések az aszimmetrikus SO_3^- , illetve a CH_2 -csoportokhoz tartoznak.



32. ábra L-ciszteinát rétegekőzi oxidációjának eredményeit bemutató Raman spektrumok: A: L-ciszteinát–CaAl-LDH (referencia), B: L-cisztein-szulfonsav nátriumsója (referencia); a szűrlet spektrumai C: 60 μl perecetsav, illetve D: 100 μl perecetsav hozzáadása után (25 $^{\circ}\text{C}$, 60 perces kevertetés).

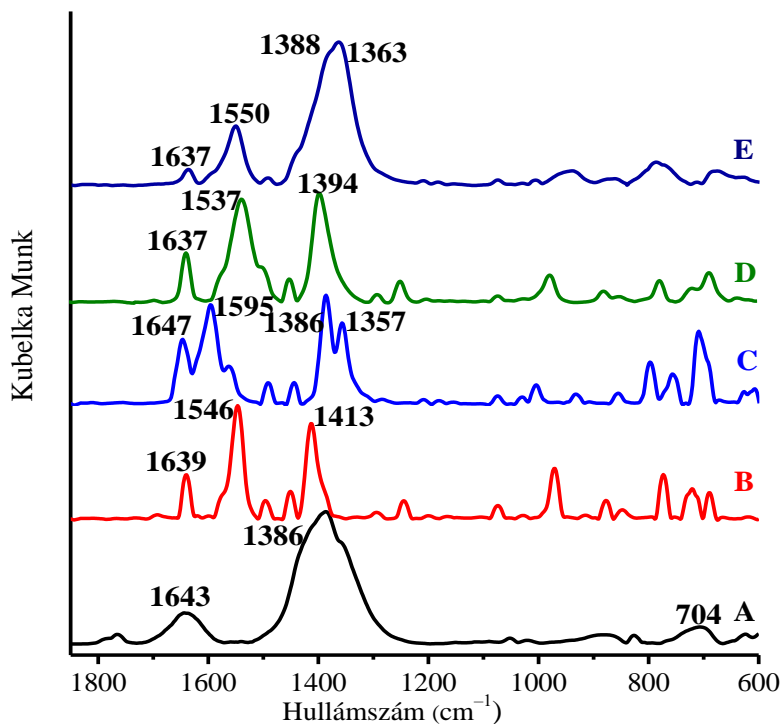
Az eredményeket összegezve elmondható, hogy 100 μl perecetsav felhasználása mellett a rétegekőzi ciszteinátionokat oxidálni tudtuk egyrészt cisztein-szulfináttá, ami a rétegek között maradt, másrészt cisztein-szulfonáttá, melynek egy része a rétegekőzi térben maradt, másik része pedig a szűrletbe távozott.

5.4 *E*- és *Z*-cinnamát interkalálása és a rétegek közötti *E-Z* izomerizáció MgAl- és ZnAl-LDH részvételével

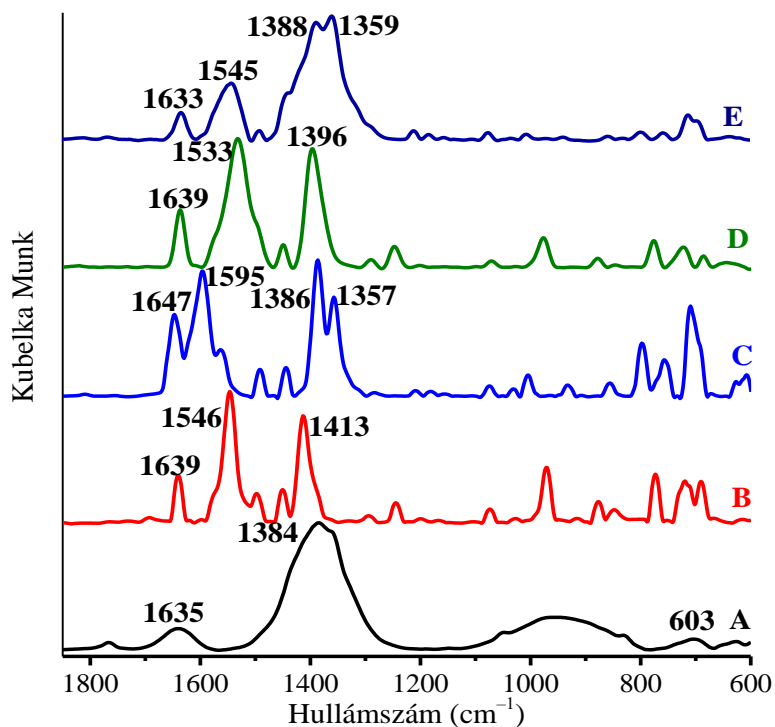
***E*-cinnamát interkalálása MgAl- és ZnAl-LDH rétegei közé**

Az első lépés az izomerizáció kiindulási anyagának, illetve a végtermékének, az *E*-, illetve *Z*-cinnamátionok interkalálása volt, amire az együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk (szintéziskörülmények: szobahőmérséklet, állandó pH, ami ZnAl-LDH esetén pH = 8, MgAl-LDH esetén pedig pH = 10 volt, etanol-víz oldószerkeverék).

Az *E*- és *Z*-cinnamátionokkal interkalált MgAl-LDH (33/D és E ábra) és ZnAl-LDH (34/D és E ábra) infravörös spektrumain megjelentek a nitráttartalmú LDH-k sávjai (33/A, 34/A ábra) és a megfelelő cinnamátionok rezgései is (33/B és C, 34/B és C ábra). Ezek a rezgések hasonló értékeknél helyezkednek el, ilyen például 1640 cm⁻¹ körüli elnyelés, ami az LDH β-OH rezgéséhez, illetve a cinnamátion karboxilátcsoportjához tartozó karbonilrezgéshez is asszignálható. Ilyen átlapolódás látható még az 1380/1360 cm⁻¹-nél lévő elnyelés esetén is (33/A, C, E és 34/A, C, E ábra), ami a réteges kettős hidroxidhoz tartozó rétegek közötti ν₃ nitrátból, illetve ν₂ karbonátból és a cinnamátion aszimmetrikus karboxilátrezgéséből is származhat. Ezeknek a rezgéseknek az együttese azt mutatja, hogy a MgAl-LDH és ZnAl-LDH tartalmazza a cinnamátionokat. Az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilátrezgések mindkét interkalált LDH esetén megtalálhatók a spektrumban, ami szintén a cinnamátionok [162] jelenlétére utal, pozícióik pedig az *E*-cinnamát-MgAl-LDH esetén 1534 cm⁻¹ és 1394 cm⁻¹ (33/D ábra), *Z*-cinnamát-MgAl-LDH-nál pedig 1550 cm⁻¹ és 1388 cm⁻¹ (33/E ábra). Az izomerizáció termékének későbbi azonosítása miatt is fontos információ az, hogy a két sztereoizomer esetén más az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilátrezgések közötti távolság cm⁻¹-ben (ΔCOO⁻(*Z*) = 162 cm⁻¹ és ΔCOO⁻(*E*) = 143 cm⁻¹). Az *E*-, illetve *Z*-cinnamátionokkal interkalált ZnAl-LDH esetén is hasonló eredményeket kaptunk (ΔCOO⁻(*Z*) = 157 cm⁻¹ és ΔCOO⁻(*E*) = 137 cm⁻¹).

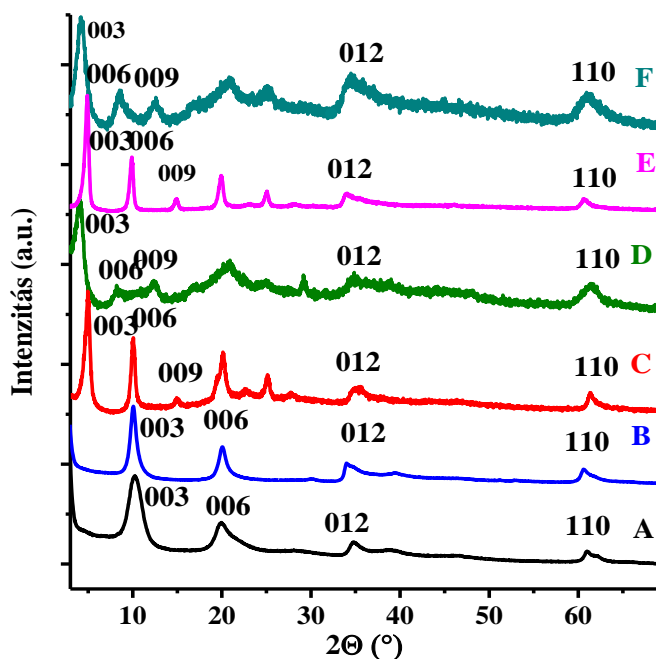


33. ábra Az *E*- és *Z*-cinnamátionok interkalálása MgAl-LDH rétegei közé – az anyagok MIR spektrumai. A: MgAl-LDH, B: *E*-cinnamát Na-só, C: *Z*-cinnamát Na-só, D: *E*-cinnamát–MgAl-LDH, E: *Z*-cinnamát–MgAl-LDH.

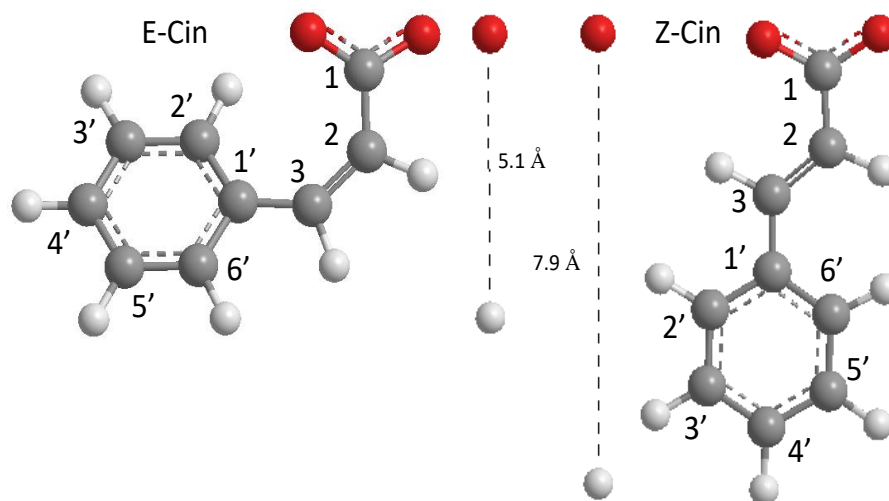


34. ábra Az *E*- és *Z*-cinnamátionok interkalálása ZnAl-LDH rétegei közé – az anyagok IR spektrumai. A: ZnAl-LDH, B: *E*-cinnamát Na-só, C: *Z*-cinnamát Na-só, D: *E*-cinnamát–ZnAl-LDH, E: *Z*-cinnamát–ZnAl-LDH.

A röntgendiffraktogramokon (35. ábra) jól látszik, hogy az interkalációt követően a reflexiók mindkét interkalált szerves ion és LDH minta esetén (35/C és E ábra) a kisebb 2θ -k felé mozdultak el, ami rétegtávolság (vagyis egy réteg vastagsága + a rétegek közötti tér mérete) növekedést jelent. Az interkalált *E*-izomer esetén mindkét LDH-ban a rétegtávolság 0,867 nm-ről 1,77 nm-re nőtt, az irodalomban leírtak adatokhoz hasonló mértékben [161]. Mivel egy réteg vastagsága mindkét LDH esetén 0,48 nm, ezért a két szomszédos réteg közötti távolság 1,29 nm. Ezt az értéket összehasonlítva az általunk végzett számításokkal kapott molekulamérettel (36. ábra), az *E*-cinnamátionok egy olyan kettős rétegű (bilayer) elrendezését feltételeztük az LDH szomszédos rétegek között, ahol az *E*-cinnamátionok az LDH rétegeivel párhuzamosan helyezkednek el. A kettős réteg feltételezhető a *Z*-cinnamátionok esetén is azzal a különbséggel, hogy a szerves ionok számára rendelkezésre áll elegendő hely arra, hogy a rétegre merőlegesen vagy ahhoz közel helyezkedjenek el (a szomszédos rétegek közötti távolság MgAl-LDH esetén 1,70 nm (35/D ábra), ZnAl-LDH-nál pedig 1,60 nm (35/F ábra)).



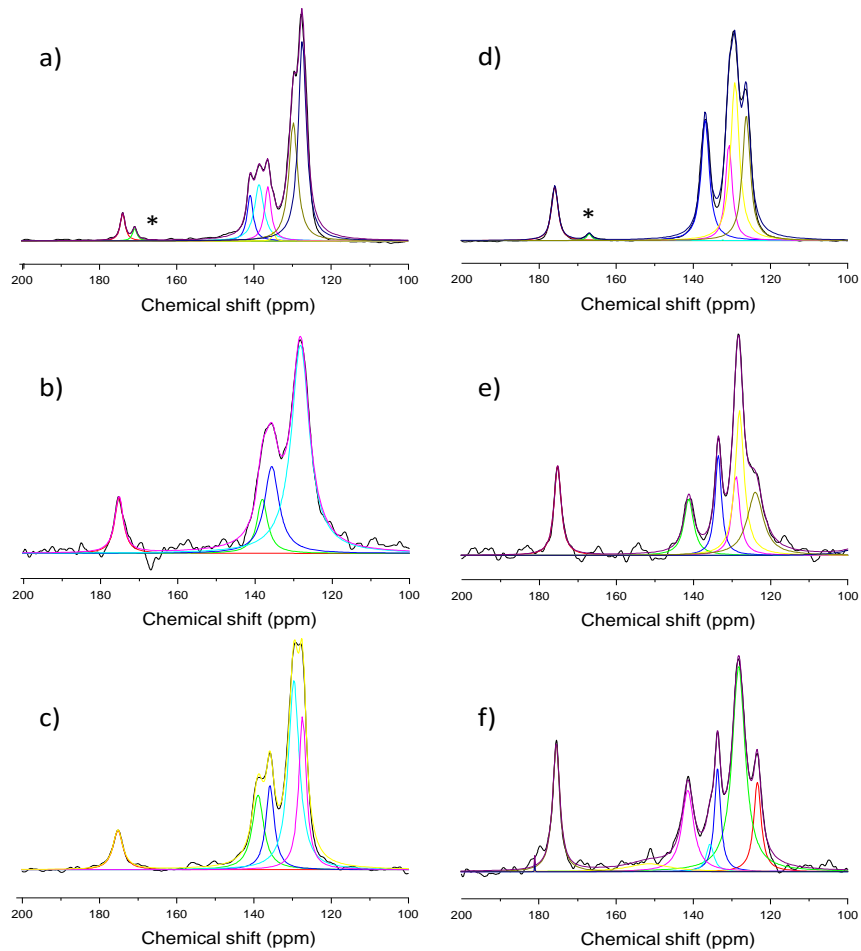
35. ábra Az *E*- és *Z*-cinnamátionok interkalálása MgAl-, illetve ZnAl-LDH rétegei közé – az anyagok diffraktogramja. A: MgAl-LDH, B: ZnAl-LDH, C: *E*-cinnamát-MgAl-LDH, D: *Z*-cinnamát-MgAl-LDH, E: *E*-cinnamát-ZnAl-LDH, F: *Z*-cinnamát-ZnAl-LDH.



36. ábra Az *E*- és *Z*-cinnamátionok (*E*-Cin és *Z*-Cin) PM3 szemempirikus kvantumkémiai módszerrel számolt molekulaméretei, jelölve az interkalációban szerepet játszó dimenziót.

Az infravörös spektroszkópiai és a röntgendiffraktometriai vizsgálatok eredményeként kijelenthetjük, hogy mindkét iont mindkét LDH-ba sikeresen interkaláltuk. Fontos még kiemelnünk azt, hogy a ΔCOO^- értékek a két izomer esetén különböznek, így ez eszközként használható az *E*–*Z* izomerizáció követésére.

Egy másik ilyen eszköz a sókról és interkalált LDH-król készített ^{13}C szilárd fázisú MAS NMR spektrumok (37. ábra). A spektrumok jobb értelmezhetősége érdekében Lorentz dekonvolúciót alkalmaztunk és ez alapján jól elkülöníthetővé vált a két izomer egymástól főleg a 120-150 ppm tartományon. Az egyes mintákban lévő szénhez tartozó kémiai eltolódásokat az 1. táblázat részletezi [163-165]. A táblázatban lévő adatok alapján jól látszik, hogy az *E*- és a *Z*-cinnamátionok az aromás gyűrűihez tartozó kémiai eltolódásai az interkalált anion esetén eltolódnak, aminek a lehetséges magyarázata az, hogy az interkaláció során az aril csoport újrendeződött minimalizálva ezzel a tasztítóerőket és elősegítve a molekula rétegek közé való bejutását. A másik szembevetendő különbség a két LDH esetén, hogy ZnAl-LDH rétegei közé interkalált *E*- vagy *Z*-cinnamátionok esetén szélesebb csúcsokat kaptunk, mint MgAl-LDH esetén.



37. ábra A mért, illetve felbontott ^{13}C szilárd fázisú MAS NMR spektrumok: a) *E*-cinnamát, b) *E*-cinnamát–ZnAl-LDH, c) *E*-cinnamát–MgAl-LDH, d) *Z*-cinnamát, e) *Z*-cinnamát–ZnAl-LDH, f) *Z*-cinnamát–MgAl-LDH.

1. táblázat: A szabad- és interkalált *E* vagy *Z*-cinnamátokionokról készült ^{13}C CP szilárd NMR mérések eredményeit összesítő táblázat (a C-atomok számozását lásd a 36. ábrán).

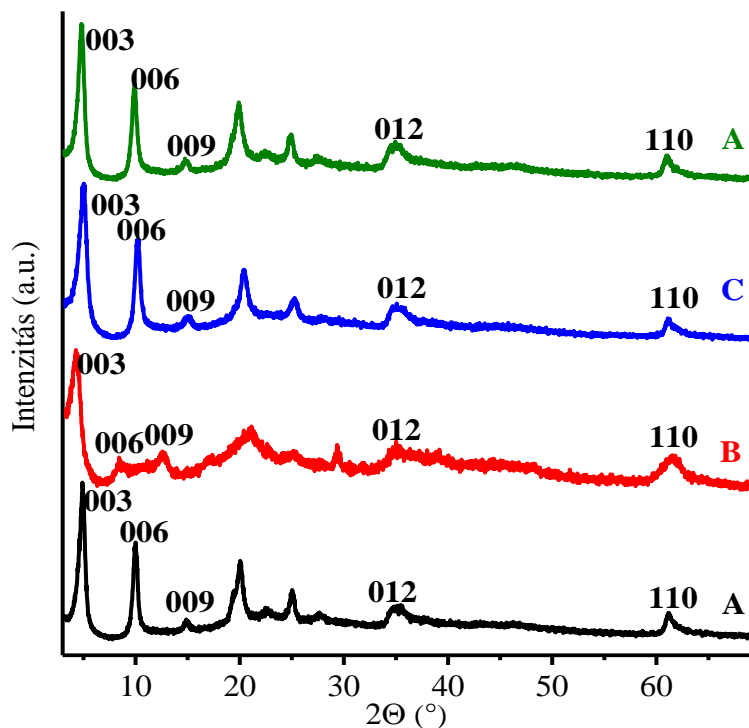
C-atom	Na- <i>E</i> - cinnamát	ZnAl- <i>E</i> - cinnamát	MgAl- <i>E</i> - cinnamát	Na- <i>Z</i> - cinnamát	ZnAl- <i>Z</i> - cinnamát	MgAl- <i>Z</i> - cinnamát
1	174.0	175.2	175.2	175.9	175.2	175.5
2	127.3	–	127.4	126.3	124.0	123.4
3	140.9	–	–	–	141.2	141.4
1'	138.6	138.1	139.0	136.9	133.6	135.7
2'/6'	134.8	–	–	129.2	129.0	128.2
3'/5'	129.7	128.2	129.7	130.7	128.0	128.2
4'	136.3	135.7	135.9	132.3	130.4	133.7

Az *E*-cinnamátion MgAl- és ZnAl-LDH rétegei között lejátszódó rétegeközi izomerizációja

A kísérletek során az izomerizáció kiváltására háromféle fényforrást használtunk (higanygőz lámpa és 365 nm-en ill. 254 nm-en sugárzó UV-lámpa), de értékelhető eredményeket a 254 nm-en sugárzó UV lámpával értük el, 2 órás reakcióidő után.

Az izomerizáció sikerességére ill. sikertelenségére többféle marker változása alapján következtettünk. A diffraktogramok alapján a rétegtávolság változást, az infravörös spektrumon az aszimmetrikus és szimmetrikus karboxilátrezgések különbségét, a ^{13}C szilárd fázisú MAS NMR spektrumokon a kémiai eltolódásokat, az UV-VIS spektrumokon pedig az abszorpció maximum pozíciójának változásait követtük figyelemmel.

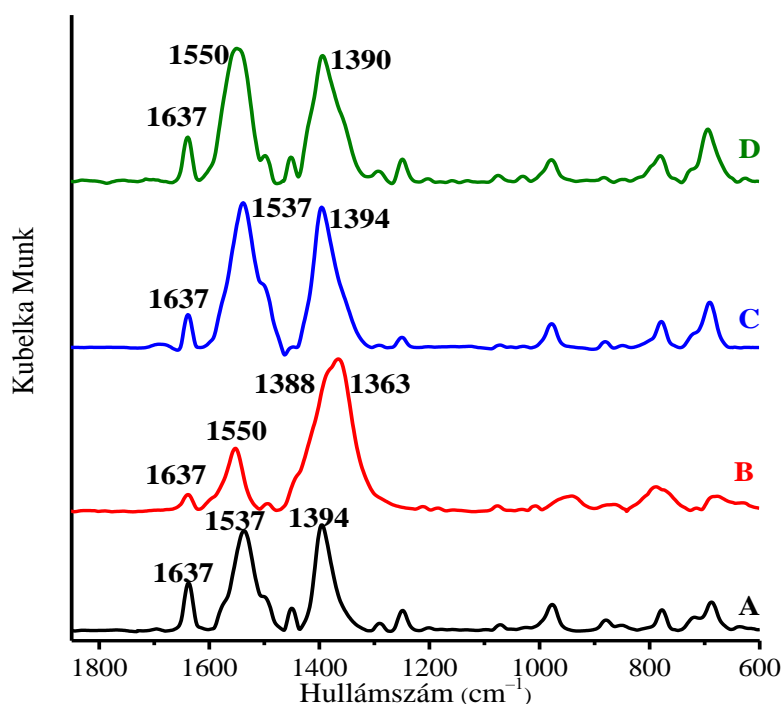
A röntgendiffraktogramok egyik esetben sem hordoztak perdöntő bizonyítékot az izomerizáció kimenetelét illetően (38. ábra, 40. ábra). *E*-cinnamát–MgAl-LDH esetén a szilárd formában besugárzott mintánál (39/C ábra) a rétegtávolság nem változott a kiindulási állapothoz képest (39/A ábra), metanolos szuszpenzió esetén sem volt számottevő növekedés (1,77 nm-ről mindössze 1,81 nm-re növekedett). A ZnAl-LDH rétegei közé interkalált *E*-cinnamát esetén is ilyen eredményeket kaptunk; itt mind a szilárd anyag mind pedig a szuszpenzió esetén is (40/C és D ábra) 1,78 nm-nek találtuk a rétegtávolságot, ugyanúgy, mint a kiindulási minta esetében (40/A ábra). Figyelemre méltó, hogy ezek a rétegtávolságok lényegesen kisebbek, mint amekkorát a *Z*-cinnamáttal interkalált LDH-k esetén mértünk. Erre két lehetséges magyarázatunk van. Az egyik az, hogy az izomerizáció során a rétegek között lévő vízmolekulák metanol molekulákra cserélődnek ki, ami a rétegeközi tér megváltozásával jár, a másik pedig az, hogy a rétegek között, a képződött *Z*-cinnamátionok mellett az el nem reagált *E*-cinnamát is jelen van, és a két izomer együttes jelenléte egy másfajta elrendeződést eredményez.



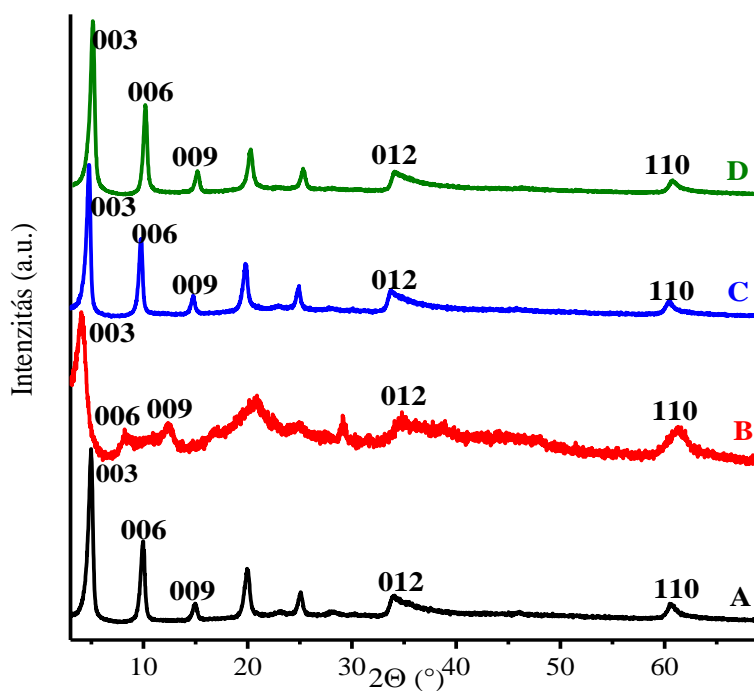
38. ábra Az *E*-cinnamát–MgAl-LDH szuszpenzió, illetve szilárd formájának besugárzása 254 nm-en és ezt követően mért szilárd anyagok röntgendiffraktogramjai. A: *E*-cinnamát–MgAl-LDH, B: *Z*-cinnamát–MgAl-LDH, C: szilárd formában 254 nm-en besugárzott minta D: szuszpenzió formában 254 nm-en besugárzott minta.

A reakció utáni szilárd anyagok MIR spektrumain (39. és 41. ábra) elsősorban arra voltunk kíváncsiak, hogy hogyan változtak a cinnamátion izomerekhez köthető karboxilátrezgések különbségei, és ezek az *Z*-cinnamátionokkal interkalált LDH-knál talált értékekkel mennyire vethetők össze.

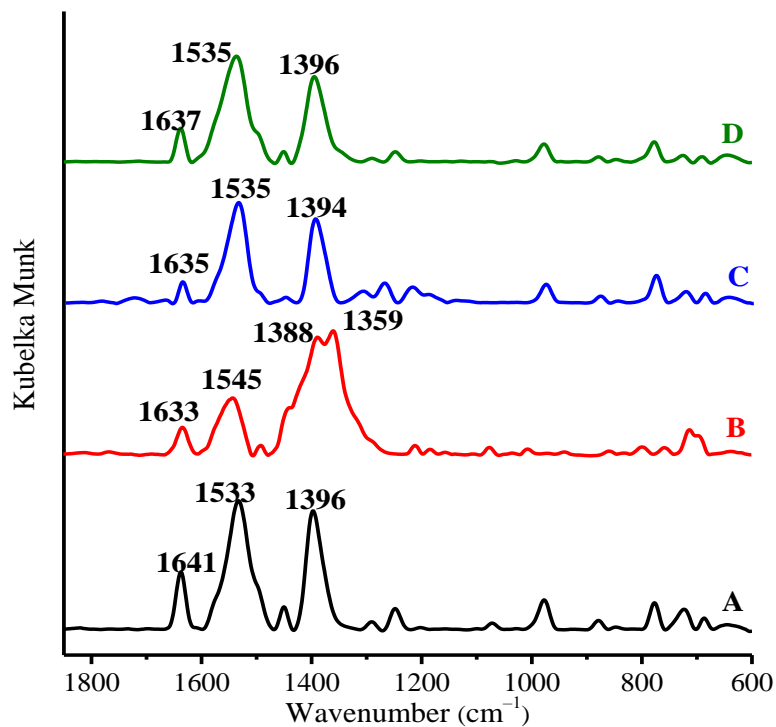
Az *E*-cinnamát–MgAl-LDH szilárd formában történő besugárzása esetén (39/C ábra) ez az érték nem változik a kiindulási állapothoz (39/A ábra) képest ($\Delta\text{COO}^- = 143 \text{ cm}^{-1}$). Ezzel szemben a szuszpenzió besugárzása esetén (39/D ábra) a különbség 162 cm^{-1} , ami a *Z*-cinnamát–MgAl-LDH-nál lévő (39/B ábra) értéknek felel meg ($\Delta\text{COO}^- = 162 \text{ cm}^{-1}$). Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben sikeres volt az *E*–*Z* izomerizáció, és nem volt dimerizáció [121]. *E*-cinnamát–ZnAl-LDH esetében mind a szilárd (41/C ábra), mind a szuszpenzió (41/D ábra) formában besugárzott minta esetén a karboxilátrezgések különbsége $\Delta\text{COO}^- = 141 \text{ cm}^{-1}$ -nek, illetve $\Delta\text{COO}^- = 139 \text{ cm}^{-1}$ -nek adódtak, amik az *E*-izomerhez tartozó érték (41/A ábra, $\Delta\text{COO}^- = 137 \text{ cm}^{-1}$) tehát ZnAl-LDH esetén az izomerizáció nem volt sikeres.



39. ábra Az *E*-cinnamát–MgAl-LDH szuszpenzió, illetve szilárd formájának besugárzása 254 nm-en és az ezt követően mért szilárd anyagok infravörös spektrumai: A: *E*-cinnamát–MgAl-LDH, B: *Z*-cinnamát–MgAl-LDH, C: szilárd formában 254 nm-en besugárzott minta D: szuszpenzió formában 254 nm-en besugárzott minta.

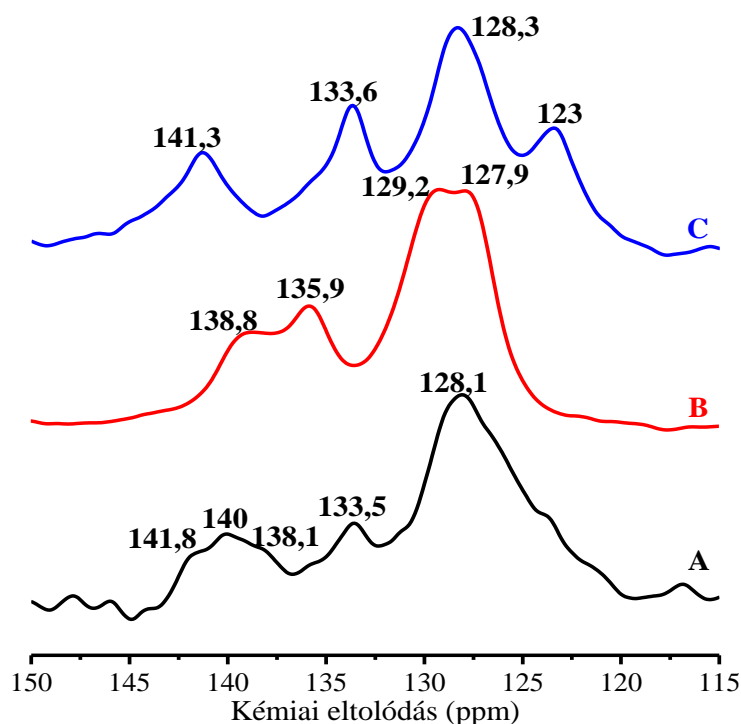


40 ábra Az *E*-cinnamát–ZnAl-LDH szuszpenzió, illetve szilárd formájának besugárzása 254 nm-en és az ezt követően mért szilárd anyagok röntgendiffraktogramjai: A: *E*-cinnamát–ZnAl-LDH, B: *Z*-cinnamát–ZnAl-LDH, C: szilárd formában 254 nm-en besugárzott minta D: szuszpenzió formában 254 nm-en besugárzott minta.



41. ábra Az *E*-cinnamát–ZnAl-LDH szuszpenzió, illetve szilárd formájának besugárzása 254 nm-en és az ezt követően mért szilárd anyagok infravörös spektrumai: A: *E*-cinnamát–MgAl-LDH, B: *Z*-cinnamát–MgAl-LDH, C: szilárd formában 254 nm-en besugárzott minta D: szuszpenzió formában 254 nm-en besugárzott minta.

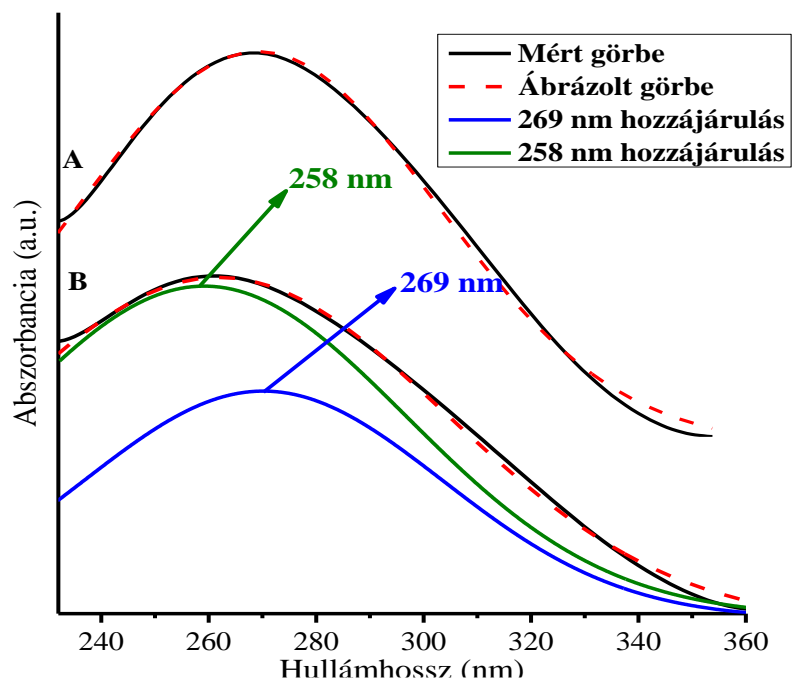
A rétegek között végbemenő változást, és a sikeres izomerizációt az *E*-cinnamát–MgAl-LDH metanolos szuszpenziójának besugárzását követő szilárd anyagról készített szilárd NMR spektrum is jól szemlélteti (42. ábra). A spektrumon jól láthatóan megjelennek a *Z*-cinnamáthoz tartozó kémiai eltolódások, mégpedig 128,1; 133,5 és 140,0 ppm-nél, bizonyítva ezzel a rétegek közötti *E*-cinnamátion átalakulását *Z*-cinnamátionná [166].



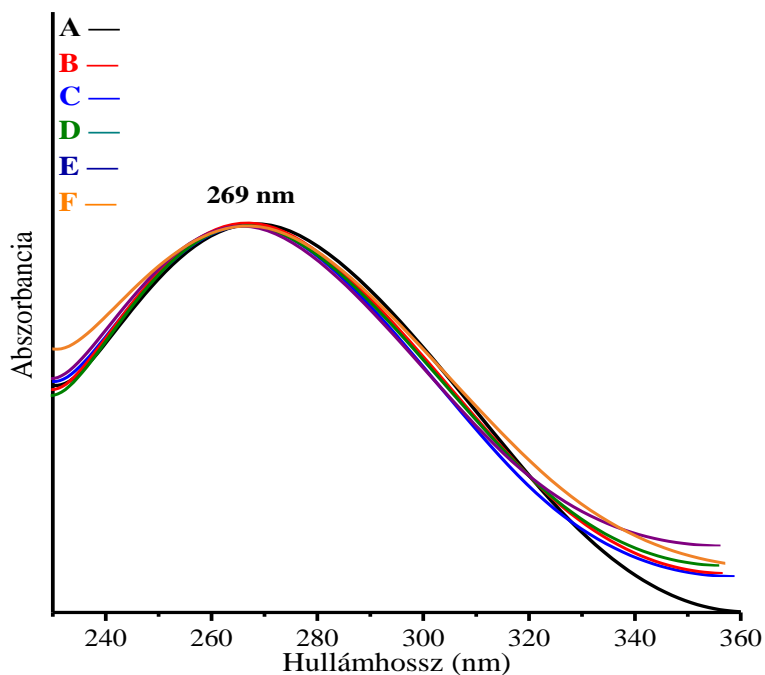
42. ábra ^{13}C szilárd fázisú MAS NMR spektrumok. A: *E*-cinnamát–MgAl-LDH (254 nm-en besugárzott metanolos szuszpenzió) B: *Z*-cinnamát–MgAl-LDH, C: *E*-cinnamát–MgAl-LDH.

A felülúszónak a besugárzás előtti UV-VIS spektrumának mért és az izomerek hozzájárulását figyelembe véve illesztett görbéken jól látszik, hogy az izomerizáció előtt (43/A ábra) csak az *E*-izomer volt jelen a rendszerben az abszorpciós maximum pedig 269 nm-nél jelent meg. Az izomerizációt követően (43/B ábra) ez az abszorpciós maximum a kisebb hullámhossz irányába tolódott el, mégpedig 258 nm-re, ami a *Z*-cinnamátionok jelenlétét bizonyítja. Az illesztésből azonban jól látszik, hogy a mért görbére csak abban az esetben illeszkedett jól az illesztett görbe, ha az *E*-cinnamátionok jelenlétét is feltételeztük, ez pedig azt jelenti, hogy az átalakulás, amint az várható is volt, nem volt teljes [167,168].

Ahhoz, hogy ténylegesen bizonyíthassuk azt, hogy az LDH jelenléte nagyban elősegíti az *E*–*Z* izomerizációt, illetve, hogy ez az átalakulás ténylegesen a rétegek között történik referenciakísérletként a nitráttal interkalált MgAl-LDH-t, nátrium-*E*-cinnamátot és metanol tartalmú szuszpenziót sugároztuk be 254 nm-en 24 órán keresztül. A felülúszókról felvett spektrumokon (44. ábra) jól látszik, hogy a besugárzás előtti (44/A ábra) 269 nm-es abszorpciós maximum még 24 óra (44/F ábra) elteltével sem tolódott el. Ez azt jelenti, hogy nem történik izomerizáció a felületen adszorbeált cinnamát esetén, ami bizonyítja azt, hogy a mi rendszerünk esetében az átalakulás a rétegek között ment végbe.



43. ábra UV-VIS spektrumok a metanolban szuszpendált *E*-cinnamát-MgAl-LDH-ről. A: besugárzás előtt (kizárólag az *E*-cinnamát-MgAl-LDH van jelen), B: besugárzás után (mind az *Z*-cinnamát-, mind *E*-cinnamát-MgAl-LDH jelen van).



44. ábra Felülűzők UV-Vis spektruma nátrium-*E*-cinnamát és MgAl-LDH metanolos szuszpenziójának besugárzásakor 254 nm-en. A: besugárzás előtt, B: 1 óra, C: 2 óra, D: 3 óra, E: 4 óra és F: 24 óra reakcióidő.

Összességében elmondható, hogy az *E*- és *Z*- cinnamátot sikeresen interkaláltuk MgAl- és ZnAl-LDH rétegei közé. MgAl-LDH esetén a rétegeközi *E–Z* izomerizáció is sikeresen végbement UV besugárzás hatására, az LDH rétegei között. A réteges kettős hidroxid jelenléte döntően hozzájárult a reakció sikerességéhez, illetve a dimerképződés kiküszöböléséhez. Mivel az izomerizáció csak a MgAl-LDH esetén ment végbe így elmondható, hogy a reakció kimenetele függött az LDH anyagi minőségétől is.

6. Összefoglalás

Manapság életünk egyre fontosabb része a környezettudatosság és ennek tükrében az ipari termelés és a laboratóriumi kutatások is egyre jobban törekednek a zöld kémia jegyében olyan alternatívák kidolgozására, amellyel minimalizálni tudják a káros anyagok kibocsájtását, illetve a már meglévő szennyezők lebontását. Ezeknek a feladatoknak a megoldására nyújt lehetőséget az olyan anyagok fejlesztése, melyek előállítása viszonylag egyszerű, költséghatékony és amelyek képesek hordozóként vagy pedig katalizátorként aktívan részt venni katalitikus reakciókban. A réteges kettős hidroxidok (LDH), igen vonzó alternatívát kínálnak, hisz a természetben is megtalálhatók, de laboratóriumi körülmények között is viszonylag egyszerűen, kis költségekkel előállíthatók. Ezek az anyagok réteges szerkezettel rendelkeznek, amelyben a rétegeket pozitív töltésű fémionok, illetve a hozzájuk koordinálódó hidroxidionok alkotják, a rétegek közötti teret pedig a rétegek pozitív töltését kompenzáló anionok, illetve vízmolekulák foglalják el. Ezeknek a tulajdonságoknak köszönhetően az LDH-k kiválóan alkalmazhatók, mint adszorberek, hordozók, illetve katalizátorok. Doktori munkám során a réteges kettős hidroxidoknak kétféle felhasználási módját vizsgáltam, mégpedig a fotokatalizátorként, illetve nanoreaktorként történő alkalmazását. Mindkét felhasználás egy jó perspektíva arra nézve, hogy a szintézisek minél környezetbarátabb körülmények között legyenek kivitelezhetők, illetve a szennyezőket minél hatékonyabban lehessen lebontani. A fotokatalitikus úton történő lebontás jó alternatíva a vizekben lévő szerves szennyezők eltávolítására. Megfelelően megválasztott fotokatalizátorok alkalmazása mellett ezek a folyamatok pedig hatékonyan kivitelezhetők. A nanoreaktorok fejlesztése egy másik igen ígéretes perspektíva, amelynek célja a melléktermékmentes szintézisek megvalósítása.

A doktori munkám első részében egy fotokatalitikusan aktív réteges kettős hidroxidot állítottunk elő az együttes lecsapás módszerével 24 órás kevertetéssel és 80 °C-on történő öregítéssel pH = 10-es értéken. A szintézis sikerességét különböző szerkezetvizsgáló módszerekkel bizonyítottuk, a röntgendiffraktogramokon megjelentek a réteges szerkezetre jellemző reflexiók, a közép infravörös spektrumon az LDH karakterisztikus rezgései, a SEM, illetve SEM-EDX képeken pedig a jellegzetes hatszöges morfológiát illetve a rétegalkotó fémionok egyenletes eloszlását láthattuk. A minta UV-DRS spektrumának Kubelka Munk formájából számított tiltott sáv szélesség alapján (1,46 eV) az általunk előállított MnCr-LDH a félvezetők csoportjába volt sorolható. A fotokatalitikus bontások során felvett VIS spektrumok megmutatták, hogy a MnCr-LDH jelenlétében a 9-es pH-jú metilénkék oldatnak 300 perces,

higanygőz lámpa alatt történő kevertetését követően a metilénkék fogyása 90% degradációja is elérhető volt, ezzel az általunk előállított LDH fotokatalitikus aktivitása megközelítette a Degussa P25 TiO₂ katalizátorét. A reakciót követően a MnCr-LDH szerkezetében nem történt változás, ezt több módszerrel is bizonyítottuk. A röntgenfotoelektron spektroszkópiás mérések azt mutatták, hogy a Mn²⁺ és Cr³⁺ fémionok oxidációs állapota nem változott, a röntgendiffraktogramok továbbra is a réteges szerkezet meglétét bizonyították, illetve az infravörös spektrumokon is az LDH-kra jellemző rezgések jelentek meg. A MnCr-LDH stabilitását bizonyította még az is, hogy egymásután öt reakcióciklusban is változatlan hatékonysággal újrafelhasználható volt. Az LDH hőkezelésének hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy az emelt hőfokokon történő kalcinálás a réteges szerkezet bomlásához majd teljes tönkremenéséhez vezet, ami egyúttal a fotokatalitikus aktivitás csökkenését, majd teljes elvesztését eredményezi, azaz a réteges szerkezet jelenléte a fotokatalitikus aktivitáshoz elengedhetetlen.

Doktori témám második részét a réteges kettős hidroxid nanoreaktorként történő alkalmazása tette ki különböző típusú rétegek közötti reakciók során. Az első reakció egy észterképződés volt mégpedig benzoát- és acetátionok benzil-bromiddal történő észterezése CaAl-LDH rétegei között. Az interkalálás során acetátionok esetén csak az együttes lecsapás volt a működőképes módszer, és a benzoát esetén is ezzel a szintézisfajtaival értük el az optimális körülményeket a megfelelő mennyiség hozzáadásával az interkalálándóból, butanol-víz (acetát) és etanol-víz (benzoát) oldószerkeletben és szobahőmérsékleten. Az interkalációt követően mindkét anion esetén hasonló reakciókörülményekkel sikerült kivitelezni a rétegek közötti észterképzést. Röntgendiffraktometriás mérésekkel igazoltuk, hogy a reakció eredményeképpen bromidionok épültek be a benzoát-, illetve az acetát ionok helyére, a keletkezett termékek pedig (benzil-benzoát, benzil-acetát) elhagyták a rétegek közötti teret. A Ca₂Al-LDH rétegei pozitív irányba befolyásolták a reakció kimenetelét ugyanis benzoát- és acetátionok esetén is csak egy termék képződött, azaz szelektíven ment végbe a reakció.

A következő rétegek közötti reakció során is CaAl-LDH-t alkalmaztunk, mint nanoreaktort. Ebben az esetben viszont az L-ciszteinát interkalációját és rétegek közötti oxidációját hajtottuk végre. Az oxidálószerkelet közül a peracetsav bizonyult hatékonynak, hozzáadott mennyisége pedig nagyban befolyásolta az L-ciszteinát átalakulásának mértékét. A röntgendiffraktometriás mérések nem adtak számottevő információt az átalakulásról, viszont az infravörös, illetve Raman spektrumok már tényleges bizonyítékként szolgáltak. Az alkalmazott kísérleti körülmények között 60 µl peracetsav hozzáadása esetén az oxidáció részlegesen ment végbe, a keletkező cisztein-szulfonsav egy része elhagyta a rétegeket. 100 µl peracetsav hozzáadása

esetén a rétegek közötti térben lévő ciszteinát egy része cisztein-szulfinsavvá, másik része cisztein-szulfonsavvá oxidálódott. A Raman spektrumok ebben az esetben is azt mutatták, hogy cisztein-szulfonsav egy része a szűrletbe távozott. Megállapítottuk, hogy a CaAl-LDH a szelektivitás megőrzésében fontos szerepet játszott, ugyanis nagyobb mennyiségű oxidálószer esetén jól látható volt, az LDH szerkezetének roncsolódása a köztitermék, azaz a cisztein-szulfonsav megjelenését vonta maga után.

A harmadik rétegek közötti átalakulás az *E*-cinnamát MgAl- és ZnAl-LDH rétegei között lejátszódó *E-Z* izomerizációja volt. Első lépésként sikerült interkalálni a kiindulási *E*-cinnamátot az együttes lecsapás módszerével. Emellett a végállapotot jelentő *Z*-cinnamátot is sikerült beépíteni mindkét típusú LDH rétegei közé, amire eddig az irodalomban nem találtunk példát. Az interkaláció sikerességén túl valószínűsíteni tudtuk azt, hogy a cinnamátionok két rétegben helyezkednek el a rétegek közötti térben. Kísérleteink tanúbizonysága szerint, MgAl-LDH esetén a rétegek közötti *E-Z* izomerizáció is sikeresen végbement UV besugárzás hatására, az LDH rétegei között. A réteges kettős hidroxid jelenléte döntően hozzájárult a reakció sikerességéhez, illetve a dimerképződés teljes visszaszorulásához. Mivel az izomerizáció csak a MgAl-LDH esetén ment végbe és a ZnAl-LDH esetén nem, elmondható, hogy a reakció kimenetele függ az LDH anyagi minőségétől is.

7. Summary

In recent years, the environmental awareness is an increasingly important part of our life, and in light of this, the industrial production and laboratory research increasingly work on the development of solutions in the spirit of green chemistry to minimize the emission of harmful substances to the environment as well as to break down pollutants which are already there. These aims can be approached by the preparation of materials, which can be relatively easy to synthesize, cost-effective and capable of participating in the reactions either as carriers or as catalysts. The application of layered double hydroxides (LDHs) is a very efficient way, since these materials are found in the nature, but can be produced relatively easily under laboratory conditions as well.

The layered and easily modifiable structure, the good anion exchange and adsorption capabilities give high chance for applying these materials as adsorbents, supports or catalysts.

During my doctoral work, I investigated two application possibilities of layered double hydroxides. I used these materials as photocatalyst and nanoreactors. The first is suitable for the degradation of pollutants, and the second is for performing syntheses in a selective way.

In the first part of my doctoral work, the photoactive MnCr-LDH was synthesized by the co-precipitation method at pH = 10 with aging at 80°C for 24 h. The characterization techniques gave evidence for the success of the preparation: the appearance of the 003, 006 and 009 reflections on the XRD traces, the characteristic vibrations of the LDH in the IR spectrum, the lamellar hexagonal morphology and the uniform distribution of the metal ions on the SEM image and the SEM-EDX elemental map. On the basis of the calculated band gap value from the UV-DRS spectrum (1.46 eV) the MnCr-LDH was classified as a semiconductor. In the photoinduced degradation of methylene blue, it was proved to be an efficient photocatalyst, its photocatalytic performance was found to be practically identical to that of Degussa P25 under identical experimental conditions. After the use, the original structure of the MnCr-LDH was retained, the oxidation states of the cationic components remained the same, and it was possible to be recycled five times nearly fully preserving its catalytic properties. After the calcination, the structure of LDH was destroyed and the photocatalytic activity diminished indicating that the layered structure is a prerequisite for the catalytic activity.

The second part of my doctoral work was the application of LDHs as nanoreactors. The first interlayer reaction probed was the interlamellar esterification of acetate and benzoate with the participation of benzyl bromide and CaAl-LDH. The intercalation of benzoate or acetate

was successful with the co-precipitation method, and both anion took part in the esterification reaction. The reaction proceeded with the intercalation of the bromide with concomitant release of the ester into the filtrate. It was demonstrated that the CaAl-LDH ensured the selective pathway of the reactions, since the esters were only formed.

Then, the following CaAl-LDH assisted reaction was the interlayer oxidation of L-cysteinate. Its intercalation was successful by the co-precipitation method. During the oxidation of L-cysteinate, the only efficient oxidant was peracetic acid. On using a relatively small amount of peracetic acid (60 μ L) the oxidation was partial, cysteine-sulfonate was the only product, and the structure of the LDH remained. On applying larger amount of peracetic acid (100 μ l), the conversion increased, cysteine sulfonic acid appeared in the filtrate, and cysteine sulfinate as well as cysteine sulfonate were detected in the solid phase.

In the last part of my doctoral work, the intercalation *E*- or *Z*-cinnamate ions was successfully performed into MgAl-LDH or ZnAl-LDH by the co-precipitation method. The arrangements of the *E*- and *Z*-cinnamate ions were suggested on the basis of interlayer distances and PM3 semiempirical calculations. The intercalants formed bilayers among the LDH layers. The *E* isomers were located parallel to the LDH layers, while the *Z* isomers were situated (close to) perpendicular to the LDH layers. The *E-Z* photoisomerization proceeded among the layers, but only for the MgAl-LDH attested by MIR, ^{13}C MAS NMR as well as UV-VIS measurements.

Irodalomjegyzék

- [1] V. Rives: Layered double hydroxides: Present and Future, Nova Science Publisher, New York (2001).
- [2] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173–301.
- [3] S.J. Mills, A.G. Christy, J. M. R. Génin, T. Kameda, F. Colombo, *Mineral. Mag.*, 76 (2012) 1289–1336.
- [4] T. Li, H.N. Miras, Y.-F. Song, *Catalysts*, 7 (2017) 260:1–17.
- [5] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého: *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, (2006)
- [6] V. Tóth, M. Sipiczki, A. Pallagi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Pálinkó, *Chem. Pap.*, 68 (2014) 633–637.
- [7] M.Nayak, T.R.N. Kutty, V. Jayaraman, G. Periaswamy, *J. Mater.Chem.*, 7 (1997) 2131–2137.
- [8] D.S. Tong, C. (Clayton) Hui, M.Y. Li, W.H. Yu, J. Beltramini, C.X. Lin, Z.P. (Gordon) Xu, *Appl. Clay Sci.*, 48 (2010) 569–574.
- [9] S. Velu, V. Ramaswamy, A. Ramani, B.M. Chanda, S. Sivasanker, *Chem. Commun.*, 21 (1997) 2107–2108.
- [10] O. Saber, H. Tagaya, *J. Porous Mater.*, 10 (2003) 83–91.
- [11] O. Saber, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 9905–9912.
- [12] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 5201–5207.
- [13] A.I. Khan, D.O’Hare, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3191–3198.
- [14] S. Miyata, *Clay Clay Min.*, 31 (1983) 305–311.
- [15] N. Lyi, H. Yamada, *Appl. Clay Sci.*, 65-66 (2012) 121–127.
- [16] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 907–912.
- [17] U. Costantio, R. Vivani, M. Bastinini, F. Costantino, M. Nocchetti, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 11587–11596.
- [18] A. de Roy, C. Forano, K.E. Malki, J.-P. Besse, *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*, Springer Science+Business Media New York (1992).
- [19] J. Inacio, C. Taviot-Guého, S. MOrlat-Thérias, M.-E. de Roy, J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 640–643.
- [20] F.L. Theiss, A.A. Godwin, L.R. Frost, *Appl. Surf. Sci.*, 383 (2016) 200–213.
- [21] K. Rozov, U. Berner, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulik, L.W. Diamond, *Cement Concrete Res.*, 40(2010)1248–1254.
- [22] R.P. Wijitwongwan, S.G. Intasaard, M. Ogawa, *Chem. Eng.*, 3 (2019) 68:1–22.
- [23] M.V. Bukhtiyarova, *J. Solid State Chem.*, 269 (2019) 494–506.
- [24] T.T. Kong, J. Huan, X.-G. Jia, W.-Z. Wang, Y. Zhou, *Sci. Rep.*, 9 (2019) 5659:1–9.
- [25] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, *Solid State Ion.*, 172 (2004) 607–609.
- [26] F. Cao, Y. Wang, Q. Ping, Z. Liao, *Int. J. Pharm.*, 404 (2011) 250–256.
- [27] R. Rojas, M.C. Palena, A. . Jimenez-Kairuz, R. H. Manzo, C.E. Giacomelli, *Appl. Clay Sci.*, 62-63 (2012) 15–20.
- [28] M. Wei, S. Shi, J. Wang, Y. Li, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 2534–2541.
- [29] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, *Appl. Clay Sci.*, 51 (2011) 452–459.
- [30] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10 (1998) 1439–1446.
- [31] J.T. Klopogge, L. Hickey, R. Trujillano, M.J. Holgado, M.S. San Román, V. Rives, W.N. Martens, R.L. Frost, *Cryst. Growth Des.*, 6 (2006) 1533–1536.
- [32] I.J. Lin, S. Nadiv, *Mater. Sci. Eng.*, 39 (1979) 193–209.
- [33] J. Qu, X. He, B. Wang, L. Zhong, L. Wan, X. Li, S. Song, Q. Zhang, *Appl. Clay. Sci.*, 120 (2016) 24–27.

- [34] S.G. Intasa-Ard, K.J. Imwiset, S. Bureekaew, M. Ogawa, *Dalton Trans.*, 47 (2018) 2896–2916.
- [35] V.R. Khusnutdinov, V.P. Isupov, 15 (2007) 367–372.
- [36] F. Zhang, N. Du, R. Zhang, W. Hou, *Powder Technol.*, 228 (2012) 250–253.
- [37] J. Qu, L. Sha, C. Wu, Q. Zhang, *Nanomaterials*, 9 (2019) 80:1–15
- [38] J. Qu, Q. Zhang, X. Li, X. He, S. Song, *Appl. Clay Sci.*, 119 (2015) 185–192.
- [39] Z. Li, M. Chen, Q. Zhang, J. Qu, Z. Ai, Y. Li, *Appl. Clay Sci.*, 144 (2017) 115–120.
- [40] Zs. Ferencz, M. Szabados, M. Ádok-Sipiczki, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *J. Mater. Sci.*, 49 (2014) 8478–8486.
- [41] J. Qu, X. He, M. Chen, H. Hu, Q. Zhang, X. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, 191 (2017) 173–180.
- [42] Zs. Ferencz, M. Szabados, G. Varga, Z. Csendes, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. Carlson, P. Sipos, I. Pálinkó, *J. Solid State Chem.*, 233 (2016) 236–243.
- [43] S. Sanati, Z. Rezvani, *Ultrason. Sonochem.*, 48 (2018) 199–206.
- [44] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1215–1249.
- [45] M.N. Pahalagedara, M. Samaraweera, S. Dharnarathna, C.-H. Kuo, L.R. Pahalagedara, J.A. Gascón, S.L. Suib, *J. Phys. Chem. C.*, 118 (2014) 17801–17809.
- [46] M. Szabados, Cs. Bús, M. Ádok-Sipiczki, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, I. Pálinkó, *Particuology*, 27 (2016) 29–33.
- [47] J. Qu, X. Li, Z. Lei, Z. Li, M. Chen, Q. Zhang, *J. Ceram. Soc.*, 99 (2016) 1151–1154.
- [48] F. Wong, R. G. Buchheit, *Prog. Org. Coat.*, 51 (2004) 91–102.
- [49] B. Zümreoglu-Karan, A. N. Ay, *Chem. Pap.*, 66 (2012) 1–10.
- [50] M. Sipiczki, E. Kuzmann, I. Pálinkó, Z. Homonnay, P. Sipos, Á. Kukovecz, Z. Kónya, *Hyperfine Interact.*, 226 (2014) 171–179.
- [51] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4293–4301.
- [52] O. Mashtalir, M. Naguib, V. N. Mochalin, Y. Dall’Agnese, M. Heon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Nat. Commun.*, 4 (2013) 1716:1–7.
- [53] Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 6504–6512.
- [54] J. Karthikeyan, H. Fjellvåg, Ø.B. Vistad, K.D. Knudsen, A. Olafsen Sjøstad, *Appl. Clay Sci.*, 124–125 (2016) 102–110.
- [55] R. Ma, Z. Liu, L. Li, N. Lyi, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 3809–3813.
- [56] Q. Wu, A. Olafsen, Ø.B. Vistad, J. Roots, P. Norby, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 4695–4700.
- [57] C. Jaubertie, M.J. Holgado, M.S. San Román, V. Rives, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 3114–3121.
- [58] S. Miyata, *Clay Clay Miner.*, 31(1983)305–311.
- [59] A. V. Radha, P. Vishnu Kamath, C. Shivakumara, *Solid State Sci.*, 7 (2005) 1180–1187.
- [60] E.E. Gaskell, T. Ha, A.R. Hamilton, *Ther. Deliv.*, 9 (2018) 653–666.
- [61] M. Trikeriotis, D.F. Ghanotakis, *Int. J. Pharm.*, 332 (2007) 176–184.
- [62] B. Lotsch, F. Millange, R.I. Walton, D. O’Hare, *Solid State Sci.*, 3 (2001) 883–886.
- [63] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, *Appl. Clay Sci.*, 88–89 (2014) 239–269.
- [64] K. Zhang, Z. Ping, J. Lu, Z. Y. Tang, H. J. Zhao, D. A. Good, M. Q. Wei, *Int. J. Mol. Sci.*, 15 (2014) 7409–7428.
- [65] B.M. Choudary, S. Madhi, N.S. Chowdari, M.L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 14127–14136.
- [66] C.M. C. Pereira, M. Herrero, F.M. Labajos, A.T. Marques, V. Rives, *Polym. Degrad. Stabil.*, 94 (2009) 939–946.
- [67] D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.*, 37 (2006) 485–496.
- [68] F. Zhang, X. Xiang, F. Li, X. Duan, *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 253–265.
- [69] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Soc. Rev.*, 43(2014)7040–7066.

- [70] M. Xu, M. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, 28(2018)1802943:1–20.
- [71] R. Yang, Y. Gao, J. Wang, Q. Wang, *Dalton Trans.* 43 (2014) 10317–10327.
- [72] R. Dula, R. Janik, T. Machej, J. Stoch, R. Grabowski, E. M. Serwicka, *Catal. Today*, 119 (2007) 327–331.
- [73] P. Benito, M. Herrero, F. M. Labajos, V. Rives, C. Royo, N. Latorre, A. Monzon, *Chem. Eng. J.*, 149 (2009) 455–462.
- [74] S. Xia, Z. Yuan, L. Wang, P. Chen, Z. Hou, *Appl. Catal. A-Gen*, 403 (2011) 173–182.
- [75] D. Huang, J. Ma, C. Fan, K. Wang, W. Zhao, M. Peng, S. Komarneni, *Appl. Clay Sci.*, 152 (2018) 230–238.
- [76] S. He, Z. An, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 5912–5920.
- [77] M.B.A. Rahman, U.H. Zaidan, M. Basri, M.Z. Hussein, R.N.Z.R.A. Rahman, A.B. Salleh, *J. Mol. Catal. B*, 50 (2008) 33–39.
- [78] M. Halma, K. A. Dias de Freitas Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.*, 257 (2008) 233–243.
- [79] G. Varga, Z. Timár, Sz. Muráth, Z. Kónya, Á. Kukovecz, S. Carlson, P. Sipos, I. Pálinkó, *Top. Catal.*, 60 (2017) 1429–1438.
- [80] G. Varga, Z. Timár, Sz. Muráth, Z. Kónya, Á. Kukovecz, S. Carlson, P. Sipos, I. Pálinkó, *Catal. Today*, 306 (2018) 42–50.
- [81] G. Varga, Sz. Muráth, L. Ujvári, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 121 (2017) 175–184.
- [82] G. Varga, Sz. Ziegenheim, Sz. Muráth, Z. Csendes, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. Carlson, L. Korecz, E. Varga, P. Pusztai, P. Sipos, I. Pálinkó, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 423 (2016) 49–60.
- [83] M. Mokhtar, T. S. Saleh, N. S. Ahmed, S. A. Al-Shareef, *Ultrason. Sonochem.*, 18 (2011) 172–176.
- [84] M.H. Abdellatif, M. Mokhtar, *Catalysts*, 8 (2018) 133:1–16.
- [85] V R L. Constantino, T.J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 883–892.
- [86] Y. Ono, *J. Catal.*, 216 (2003) 406–415.
- [87] F. Figueras, *Top. Catal.*, 29 (2004) 189–196.
- [88] X. Lei, W. Lu, Q. Peng, H. Li, T. Chen, S. Xu, F. Zhang, *Appl. Catal. A*, 399 (2011) 87–92.
- [89] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, 221 (2004) 474–482.
- [90] M. Lakshmi Kantam, B.M. Choudary, C. Venkat Reddy, K. Koteswara Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.*, 9 (1998) 1033–1034.
- [91] C.O. Veloso, C.N. Pérez, B.M. de Souza, E.C. Lima, A.G. Dias, J.L.F. Monteiro, C.A. Henriques, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 107 (2008) 23–30.
- [92] M. Sychev, R. Prihod'ko, K. Erdmann, A. Mangel, R.A. van Santen, *Appl. Clay. Sci.*, 18 (2001) 103–110.
- [93] B.M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, C. Venkat Reddy, K. Koteswara Rao, F. Figueras, *Green Chem.*, 1 (1999) 187–189.
- [94] D. Zhou, Z. Cai, X. Lei, W. Tian, Y. Bi, Y. Jia, N. Han, T. Gao, Q. Zhang, Y. Kuang, J. Pan, X. Sun, X. Duan, *Adv. Energy, Mater.*, 8 (2017) 1701905:1–7.
- [95] D. Tang, J. Liu, X. Wu, R. Liu, X. Han, Y. Han, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 7918–7925.
- [96] B. Wang, Q. Liu, Z. Qian, X. Zhang, J. Wang, Z. Li, H. Yan, Z. Gao, F. Zhao, L. Liu, *J. Power Sources*, 246 (2014) 747–753.
- [97] Z. Cai, X. Bu, P. Wang, J. C. Ho, J. Yang, X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 5069–5089.
- [98] Y. Zhang, B. Cui, C. Zhao, H. Lin, J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 7363–7369.

- [99] X. Zou, A. Goswami, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 17242–17245.
- [100] Y. Yang, L. Dang, M.J. Shearer, H. Sheng, W. Li, J. Chen, P. Xiao, Y. Zhang, R.J. Hamers, S. Jin, *Adv. Energy Mater.*, 8 (2018) 1703189:1–9.
- [101] X. Long, J. Li, S. Xiao, K. Yan, Z. Wang, H. Chen, S. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 1–6.
- [102] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 8452–8455.
- [103] A. Mignani, B. Ballarin, M. Giorgetti, E. Scavetta, D. Tonelli, E. Boanini, V. Prevot, C. Mousty, A. Iadecola, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 16221–16230.
- [104] A.M. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735–758.
- [105] K. Nakata, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C*, 13 (2012) 169–189.
- [106] M. Shao, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Struct. Bonding*, 166 (2015) 105–136.
- [107] L. Mohapatra, K. Parida, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 10744–10766.
- [108] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H. Cortez, R. Gomez, *Appl. Catal. B*, 90 (2009) 330–338.
- [109] K.M. Parida, L. Mohapatra, *Chem. Eng. J.*, 179 (2012) 131–139.
- [110] L. Mohapatra, K.M. Parida, *Sep. Purif. Technol.*, 91 (2012) 73–80.
- [111] P.R. Chowdhury, K.G. Bhattacharyya, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 6809–6824.
- [112] G. Chen, S. Qian, X. Tu, X. Wei, J. Zou, L. Leng, S. Luo, *Appl. Surf. Sci.*, 293 (2014) 345–351.
- [113] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.*, 279 (2011) 123–135.
- [114] J. Li, Y.J. (Bill) Yang, *Mater. Res. Express*, 5 (2018) 106858:1–6.
- [115] P.R. Chowdhury, K.G. Bhattacharyya, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 16 (2017) 835–839.
- [116] M.T. de Martino, L.K.E.A. Abdelmohsen, F.P.J.T. Rutjes, J.C.M. van Hest, *Beilstein J. Org. Chem.*, 14 (2018) 716–733.
- [117] S.H. Petrosko, R. Johnson, H. White, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 7443–7445.
- [118] P. Destito, A. Sousa, J. R. Couceiro, F. López, M.A. Correa-Duarte, J.L. Mascareñas, *Chem. Sci.*, 10 (2019) 2598–2603.
- [119] S. Asgari, A.H. Saberi, D.J. McClements, M. Lin, *Trends Food Sci. Technol.*, 86 (2019) 118–130.
- [120] J. Li, L. Shi, Y. An, Y. Li, X. Chen, H. Dong, *Polymer*, 47 (2006) 8480–8487.
- [121] D.F. Srankó, S. Canton, A. Enghdahl, Sz. Muráth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Sipiczki, P. Sipos, I. Pálinkó, *J. Mol. Struct.*, 1044 (2013) 279–285.
- [122] L. Song, W.Y. Shi, C. Lu, *Anal. Chem.*, 88 (2016) 8188–8193.
- [123] C. Taviot-Guého, F. Leroux, *Struct. Bond.*, 119 (2006) 129–159.
- [124] F. Leroux, J.-P. Besse, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3507–3515.
- [125] H. Wang, W. Duan, Y. Lei, Y. Wu, K. Guo, X. Wang, *Catal. Commun.*, 62 (2015) 44–47.
- [126] A.L. García-Ponce, V. Prevot, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *New. J. Chem.*, 24(2000)119–121.
- [127] V. Prévot, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 554–560.
- [128] M. Wei, Z. Shi, D. G. Evans, X. Duan, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 2102–2109.
- [129] D.-K. Cho, C.-W. Jeon, I.-K. Park, *J. Alloys Compd.*, 737 (2018) 725–730.
- [130] G. Szalontai, *Magy. Kém. Foly.*, 109-110 (2004) 143–147.
- [131] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature*, 183 (1959) 1802–1803.
- [132] P. Király, Intra- és intermolekuláris cserefolyamatok vizsgálata oldat- és szilárdfázisú multinukleáris NMR spektroszkópiával, ELTE Kémiai Doktori Iskola, (2010).
- [133] G. Yu, F. Hu, H. Huo, W. Ding, L. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, 706 (2018) 47–52.

- [134] M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1603–1607.
- [135] N.D. Jensen, M. Bjerring, U.G. Nielsen, *Solid State Nucl. Mag.*, 78 (2016) 9–15.
- [136] L. Chi, Z. Wang, Y. Sun, S. Lu, Y. Yao, *Materials*, 11 (2018) 1706:1–10.
- [137] J.W. Bocclair, P.S. Braterman, J. Jiang, S. Lou, F. Yarberry, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 303–307.
- [138] T.P.F. Teixeira, S.F. Aquino, S.I. Pereira, A. Dias, *Braz. J. Chem. Eng.*, 31 (2014) 19–26.
- [139] S.F. Almojil, M.A. Othman, *Sci. Rep.*, 9 (2019) 15511:1–8.
- [140] D. Huang, J. Ma, C. Fan, K. Wang, W. Zhao, M. Peng, S. Komarneni, *Appl. Clay Sci.*, 152 (2018) 230–238.
- [141] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1253–1294.
- [142] M. Mora, M.I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, *Solid State Sci.*, 13 (2011) 101–105.
- [143] S.-M. Xu, H. Yan, M. Wei, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 2683–2695.
- [144] K. Abderrazek, F.S. Najoua, E. Srasra, *Appl. Clay Sci.*, 119 (2016) 229–235.
- [145] Y.X. Zhang, X.D. Hao, F. Li, Z. P. Diao, Z.Y. Guo, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 6966–6977.
- [146] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. de Witte, G. van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, *Mic. Mes. Mater.*, 113 (2008) 296–304.
- [147] K. Hosni, O. Abdelkarim, N. Frini-Srasra, E. Srasra, *Korean J. Chem. Eng.*, 32 (2014) 104–112.
- [148] J. Pison, C. Taviot-Guého, Y. Israël, F. Leroux, P. Munsch, J.-P. Itié, V. Briois, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 9243–9248.
- [149] N. Iyi, K. Kurahima, T. Fujita, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 583–589.
- [150] P. Naert, K. Rabaey, C.V. Stevens, *Green Chem.*, 20 (2018) 4277–4286.
- [151] J.C. Elliott, E. Dykes, P.E. Mackie, *Acta Cryst.*, B37 (1981) 435–438.
- [152] C.C.R. Sutton, G. da Silva, G.V. Franks, *Eur. J. Chem.*, 21 (2015) 6801–6805.
- [153] S.A. Maruyama, F. da Silva Lisboa, L.P. Ramos, F. Wypych, *Quim. Nova*, 35 (2012) 1510–1516.
- [154] Hyperchem 8.0, Hypercube Inc., Gainesville, FL, USA, 2007.
- [155] V. Zelenák, Z. Vargová, K. Györyová, *Spectrochim. Acta A*, 66 (2007) 262–272.
- [156] C.A. Bayse, *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011) 4748–4751.
- [157] D.A. Butterfield, M. Perluigi, T. Reed, T. Muharib, C.P. Hughes, R.A.S. Robinson, R. Sultana, *Antioxid. Redox. Sign.*, 17 (2012) 1610–1655.
- [158] G. Socrates: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, LTD, New York (2001)
- [159] T. Noguchi, M. Nojiri, K. Takei, M. Odaka, N. Kamiya, *Biochemistry*, 42 (2003) 11642–11650.
- [160] C.Y. Panicker, H.T. Varghese, D. Philip, H.I.S. Nogueira, *Spectrochim. Acta A*, 64 (2006) 744–747.
- [161] W. Sun, Q. He, L. Lu, H. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, 107 (2008) 261–265.
- [162] M. Kalinowska, R. Świsłocka, W. Lewandowski, *J. Mol. Struct.*, 834-836 (2007) 575–580.
- [163] K. Hanai, A. Kuwae, T. Takai, H. Senda, K.-K. Kunimoto, *Spectrochim. Acta A*, 57 (2001) 513–519.
- [164] S.E. Januar, P. Sugita, B. Arifin, *Internat. Res. J. Pure Appl. Chem.*, 8 (2015) 73–80.
- [165] K. Hanai, A. Kuwae, T. Takai, H. Senda, K.-K. Kunimoto, *Spectrochim. Acta A*, 57 (2001) 513–519.

- [166] R.C. Nieuwendaal, M. Bertmer, S.E. Hayes, *J. Phys. Chem. B.*, 112 (2008) 12920–129126.
- [167] J. Li, M. Zhao, H. Zhou, H. Gao, L. Zheng, *Soft Matter*, 8 (2012) 7858–7864.
- [168] M.L. Salum, P.A. Mañez, F.J. Luque, R. Erra-Balsells, *J. Photochem. Photobiol. B*, 148 (2015) 128–135.

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok Prof. Dr. Pálinkó Istvánnak és Prof. Dr. Sipos Pálnak, akik lehetővé tették a disszertációm elkészülését, és akiknek a segítségére mind szakmailag mind pedig emberileg is számíthattam az Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoportban eltöltött éveim alatt. Köszönettel tartozom a kutatócsoportnak azon volt, illetve jelenlegi tagjainak, akik az elmúlt évek alatt minden téren a segítségemre voltak, ők név szerint Dr. Csendes Zita, Dr. Varga Gábor, Dr. Szabados Márton, Orbán Eszter és Dr. Siposné Musza Katalin. Külön köszönettel tartozom a közös munkáért Dr. Vanessa Prevotnak és Dr. Claude Foranonak. További hálával tartozom mindazoknak akik segítettek a publikációim megszületésében. Végül, de nem utolsósorban óriási köszönettel tartozom szüleimnek, testvéremnek és a barátaimnak, akik maximálisan mellettem álltak mindig segítve engem abban, hogy végigmenjek ezen az úton.