

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Kamilė Kriūkaitė

Pagrindinių studijų programa Farmacinė Chemija – 2 kursas

**ULTRAGARSO IR KATIJONŲ PAKAITŲ ĮTAKA
ĮTERPIANT ORGANINIUS ANIJONUS Į Mg_3/Al_1
SLUOKSNIUOTUS DVIKUBUS HIDROKSIDUS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovai: Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva

Dokt. Ligita Valeikienė

Įvertinimas: _____
(Data, įvertinimas, parašas)

2021 Vilnius

TURINYS

SUTRUMPINIMAI	3
ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai	6
1.1.1. Katijonai sluoksniuotuose dvigubuose hidroksiduose.....	7
1.1.2. Anijonai sluoksniuotuose dvigubuose hidroksiduose	7
1.2. SDH sintezės metodai	8
1.2.1. Zolių – gelių metodas.....	9
1.2.2. Struktūros atstatymas dėl „atminties efekto“	9
1.3. Anijonų pakeitimas	10
1.4. Mg/Al SDH savybės ir panaudojimas	11
2. EKSPERIMENTINIO TYRIMO METODIKA.....	14
2.1. Reagentai	14
2.2. Sintezės metodika	14
2.2.1. SDH sintezė zolių – gelių metodu	14
2.2.2. Anijonų pakeitimas.....	15
2.3. Aparatūra	15
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	17
3.1. Zolių – gelių metodu gautų Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH apibūdinimas	17
3.2. Organinių anijonų įterpimas į Mg_3/Al_1 SDH.....	19
3.3. Pereinamųjų metalų katijonų įtaka įterpiant organinius anijonus į Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) sluoksniuotus dvigubus hidroksidus	26
IŠVADOS	35
SANTRAUKA	36
LITERATŪRA	37

SUTRUMPINIMAI

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija

HT – hidrotalcito junginys

MMO – mišrių metalų oksidas

SDH – sluoksniuotas dvigubas hidroksidas

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

XRD – rentgeno spindulių difrakcija

US – ultragarsas

ĮVADAS

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH) yra labai perspektyvūs panaudojant juos įvairiose technologijose. SDH dar vadinami hidrotalcito tipo (HT) junginiais arba anijoniniais moliais, ir jų bendra cheminė formulė yra $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ [1, 2]. Šių junginių struktūroje yra teigiamai įkrautų metalų hidroksidų sluoksniai $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$, pasižymintys brušito ($Mg(OH)_2$) kristaline struktūra, o neigiamai įkrauti anijonai $(A^{m-})_{x/m}$ ir H_2O molekulės yra išsidėstę tarp sluoksnyje [3].

Terminiškai skaidant SDH 650 – 700 °C temperatūroje susidaro M^{2+} ir M^{3+} metalų oksidų mišinys (MMO), turintis labai didelį paviršiaus plotą, pasižymintis bazinėmis savybėmis bei „atminties efektu“, kuomet pašildžius jį vandeninėje terpėje atsistato sluoksniuota struktūra, susidarant pirminiam SDH. SDH gaunami tiesioginiais, tokiais kaip bendro nusodinimo, zolių – gelių, elektrocheminės sintezės metodais arba netiesioginiais – juose SDH naudojamas kaip pradinė medžiaga arba pirmtakas, kai į tarp sluoksnį yra įvedami anijonai, nekeičiant hidroksidinių sluoksnių. Dėl gana išskirtinių fizikinių savybių bei nesudėtingos sintezės SDH yra naudojami kaip įvairių cheminių reakcijų katalizatoriai, stabilizatoriai, absorbentai, molekuliniai sietai ar jonitai. Pastaruoju metu plačiai tiriamas jų panaudojimas vaistų pernašos sistemose [2, 4].

Magnio aliuminio SDH (toliau tekste bus žymimas trumpinimu Mg/Al) yra vienas geriausiai ištirtų šio tipo junginių. Pastaruoju metu daug dėmesio skiriama organinių anijonų įterpimui į SDH struktūras, kuomet anijonų mainų reakcijų metu pakeičiamas SDH tarp sluoksnyje jau esantis anijono pirmtakas. Pasitelkus skirtingus sintezės metodus, galima įterpti ne tik organinius anijonus, bet ir įvairias makromolekules, taip praplečiant SDH panaudojimo galimybes. Šiame magistro studijų darbe Mg/Al SDH struktūroje esantys magnio jonai buvo keičiami pereinamųjų metalų Cu, Ni, Mn, Zn ir Co katijonais ir tiriama jų įtaka skirtingų organinių anijonų (formiato ($HCOO^-$), acetato (CH_3COO^-), oksalato ($C_2O_4^{2-}$), tartrato ($C_4H_6O_4^{2-}$) ir citrato ($C_6H_5O_7^{3-}$)) įterpimui, veikiant ultragarso.

Šio **darbo tikslas** – į zolių – gelių sintezės metodu susintetintų Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH tarp sluoksnius įterpti organinius anijonus (formiatą ($HCOO^-$), acetatą (CH_3COO^-), oksalatą ($C_2O_4^{2-}$), tartratą ($C_4H_6O_4^{2-}$) ir citratą ($C_6H_5O_7^{3-}$)) taikant tiesioginį anijonų mainų metodą bei ultragarso ir ištirti gautų junginių fazinę sudėtį, struktūrinę bei morfologinę savybes.

Šiam darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti **darbo uždaviniai**:

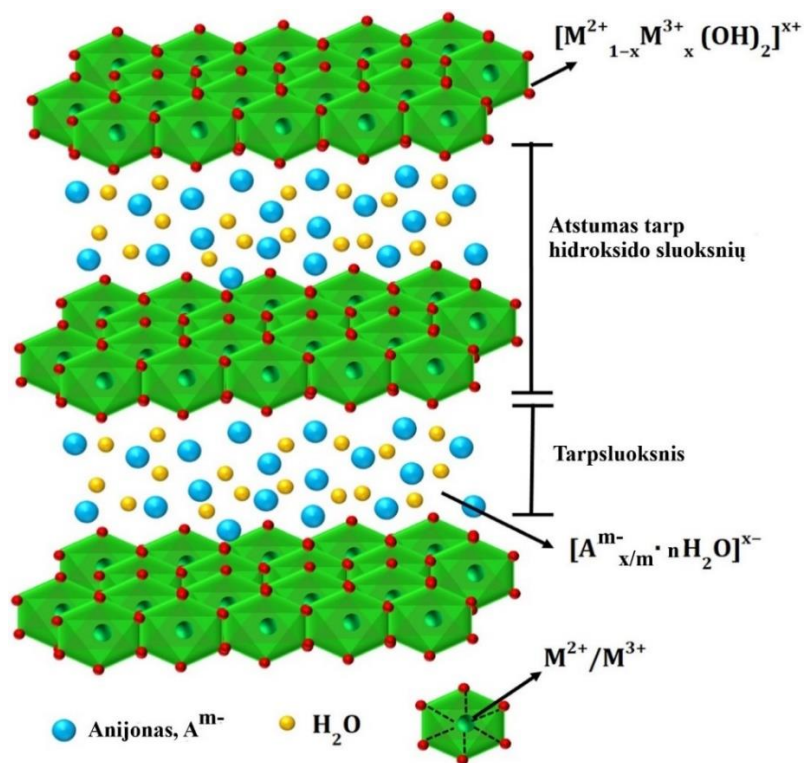
- Zolių – gelių sintezės metodu susintetinti Mg_3/Al_1 SDH ir modifikuoti metalų hidroksido sluoksnius, į struktūrą įterpiant 10% mangano, kobalto bei cinko ir 5 % – vario bei nikelio.
- Į susintetintus SDH tiesioginio anijonų mainų metodu ir ultragarso pagalba įterpti organinius anijonus.

- Ištirti organiniais anijonais modifikuotų SDH fazinę sudėtį, struktūrines bei morfologines savybes.
- Įvertinti katijonų pakeitimo bei ultragarso įtaką organinių anijonų įterpimui į Mg_3/Al_1 SDH.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai, dar kitaip vadinami anijoniniais moliais arba hidrotalcito tipo junginiais, yra viena iš daugelio sluoksniuotų junginių grupių. Daugumos SDH struktūra panaši į hidrotalcito, natūraliai gamtoje randamo mineralo, sluoksniuoto Mg/Al SDH, kurio bendroji cheminė formulė $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$. Pirmą kartą SDH struktūra ir savybės buvo aptartos dar 1968 m. [5]. Šių junginių klasės bendroji formulė yra $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, kur M^{II} ir M^{III} – atitinkamai M^{2+} ir M^{3+} katijonai, o A^{m-} – anijonas. Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai yra sudaryti iš teigiamai įkrautų hidroksidų sluoksnių $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ ir jų tarp sluoksniuose esančių neigiamai įkrautų anijonų $(A^{m-})_{x/m}$ bei vandens molekulių (1 pav.). Natūraliai gamtoje sutinkami SDH gali būti dvejų formų: heksaedrinės, kai tarpai tarp SDH sluoksnių yra du kartus ilgesni nei kristalinės gardelės parametras c arba oktaedrinės, kai tarpai didesni tris kartus. Dauguma gamtoje randamų SDH yra oktaedrinės struktūros: metalų katijonai išsidėstę kraštais besidalijančių oktaedrų centruose, kiekvienas katijonas turi po šešis OH^- jonus, nukreiptus kampų link. Viena svarbiausių SDH medžiagų struktūrinių savybių yra ta, kad M^{II} ir M^{III} katijonai būna vienodai pasiskirstę hidroksido sluoksniuose [6, 7].



1 pav. Sluoksniuoto dvigubo hidroksido struktūra¹

1 – Nuotrauka paimta iš straipsnio: G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, „Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials“, *Appl. Clay Sci.*, (2018), 153 (1), p. 172-186.

SDH daugiasluoksnė kristalinė struktūra labai priklauso nuo katijonų, esančių hidroksidų sluoksniuose (M^{II} arba M^{III} formoje), molinių santykių bei anijonų tipo tarp sluoksniuose [8]. Dažniausiai SDH sluoksnius gali sudaryti pagrindinių grupių katijonai: Mg, Ca, Al, Ga arba In [9-11], arba pereinamųjų metalų katijonai: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ru, Rh, Pd, Cd, La, Ir, Pt [2, 4, 12-21].

Ryšiai tarp oktaedrinų sluoksnių ir tarp sluoksnio susidaro dėl elektrostatiškų efektų bei vandenilinių ryšių – tarp tarp sluoksnyje esančių vandens molekulių, anijonų bei sluoksniuotų metalų hidroksidų yra sudėtingas vandenilinių ryšių tinklas. Kalbant apie anijonus, yra svarbus jų dydžio ir krūvio santykis: didelio dydžio, bet mažo krūvio anijonai, negali įsiterpti tarp teigiamai įkrautų sluoksnių [22]. Anijonai, esantys tarp sluoksnyje, gali būti tiek neorganiniai (karbonatai, nitratai, sulfatai, halogenidai, molibdatai, chromatai ar vanadatai), tiek organiniai (dikarboksilato anijonai su besikeičiančiu anglies atomų skaičiumi ar organiniai aromatiniai anijonai). Akivaizdu, kad anijonų skaičius, dydis, orientacija bei su teigiamu hidroksidų sluoksniu susidarantys ryšiai nulemia tarp sluoksnio storį. [23, 24]

1.1.1. Katijonai sluoksniuotuose dvigubuose hidroksiduose

Mg/Al SDH dažniausiai naudojamas modifikuojant brušito tipo sluoksnį, kai keičiami Mg^{2+} arba Al^{3+} jonai kitais panašaus joninio spindulio katijonais [3]. Įterpiant pagrindinių grupių arba pereinamųjų metalų katijonus į pagrindinę matricą, iš dalies pakeičiami Mg^{2+} ir (arba) Al^{3+} katijonai, o brušito sluoksnio cheminė sudėtis tampa $[Mg_{1-x-y}M_xAl_y(OH)_2]$ [25]. M^{II} katijonų spindulys kinta nuo 0,65 Å (Mg^{2+}) iki 0,80 Å (Mn^{2+}), o M^{III} nuo 0,50 Å (Al^{3+}) iki 0,69 Å (Cr^{3+}) [2, 26]. Kadangi SDH daugiasluoksnė kristalinė struktūra labai priklauso nuo katijonų molinių santykių brušito tipo sluoksnyje, eksperimentiškai nustatyta, kad optimaliausias dalinio pakeitimo laipsnis x yra nuo 0,2 iki 0,33, t. y. M^{II} / M^{III} santykis gali būti 2:1 ir 4:1. Didesni arba mažesni molinių kiekių gali sąlygoti atitinkamai $M(OH)_2$ ir $M(OH)_3$ hidroksidų susidarymą. Taip pat yra pastebėta, kad pereinamųjų metalų katijonų įterpimas į sluoksnius gali sukelti SDH rūgštingumą [22, 23]. Kai kurie metalai, kurie negali koordinuoti išsidėstymo hidroksido sluoksnyje, gali būti įterpti į SDH tarp sluoksnį [28].

1.1.2. Anijonai sluoksniuotuose dvigubuose hidroksiduose

SDH tarp sluoksnis sudarytas iš neigiamą krūvį turinčių jonų ir vandens molekulių. Iš hidrotalcito tipo junginių bendrosios formulės, $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_{2x}]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, matyti, kad mažėjant katijono M^{III} kiekiui kartu mažėja ir anijonų kiekis, o tarp sluoksnyje atsiranda daugiau vietos vandens molekulėms. Kaip jau minėta prieš tai, tarp sluoksnius užpildantys jonai gali būti tiek

neorganiniai, tiek organiniai [2, 29]. Įvairių anijonų mainai SDH vyksta tada, kai įvedamas anijonas yra labiau suderinamas su tarpsluoksnyje esančiomis vandens molekulėmis ir hidroksidais nei jau esamas anijonas, todėl mažo dydžio ir didelio krūvio anijonams yra lengviau įsiterpti į SDH tarpsluoksnius [6]. Nepaisant to, mažo krūvio dideli organiniai anijonai taip pat galėtų būti įvesti į SDH struktūrą: aminorūgštys (fenilalaninas, tirozinas ir serinas), citrinos ir obuolių rūgštys, etilendiamintetraacto rūgštis ir kiti panašūs organiniai anijonai [30, 31]. Organiniai anijonai sudaro stiprius vandenilinius ryšius su teigiamai įkrautais hidroksidų sluoksniais, o jų hidrofobinės angliavandenilinės grupės yra nustumiamos toliau nuo hidrofilinių grupių [32].

Anijonų mainų reakcijos arba dar vadinamos interkaliacijos reakcijos yra plačiai tiriamos [33]. Kompaktiškiausi bei stabiliausi SDH gaunami tada, kai tarpsluoksniuose yra hidroksido ar karbonato anijonai. Taip yra todėl, kad hidroksido anijonai yra artimo dydžio vandens molekulėms bei sudaro vandenilinius ryšius su hidroksidų sluoksniu ir vandens molekulėmis, o karbonatai dėl stipraus vandenilio ryšio su sluoksniais [34]. Pagal apskaičiuotas laisvasias Gibso energijas Mg/Al SDH galimybė keistis vienvalečiais anijonais didėja tokia tvarka: $\text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^-$, o galimybė keistis didesnio krūvio anijonais: $\text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ [35]. Kuo stipresnė elektrostatinė sąveika ir vandenilinis ryšys susidaro tarp anijono ir teigiamai įkrautų SDH sluoksnių, tuo sunkiau pakeisti tokį anijoną tarpsluoksnyje [36].

Šiame darbe didžiausias dėmesys buvo skiriamas ieškant galimybių įterpti organinius anijonus (citrata, tartrata, oksalata, formiatą ir acetatą) į sluoksniuotų dvigubų hidroksidų tarpsluoksnius atliekant sintezes skirtingais metodais.

1.2. SDH sintezės metodai

SDH sintetinti galima dviem būdais: tiesioginiais bei netiesioginiais metodais. Tiesioginiams sintezės metodams priskiriama bendro nusodinimo metodas, zolių – gelių sintezė, elektrocheminė sintezė, sintezė naudojant mikrobangų apšvitinimą, aukštatemperatūre sintezė bei hidroterminis auginimas [37]. Netiesioginiams metodams priskiriami sintezės metodai, kuriuose SDH naudojamas kaip pradinė medžiaga arba pirmtakas. Jų metu į tarpsluoksnį yra įvedami anijonai, nekeičiant hidroksidinių sluoksnių. Anijonų mainai gali vykti tiesioginiu būdu: SDH veikiant rūgštimi arba naudojant paviršiaus aktyviają medžiagą, susidarant druskai [38]. Pastaruoju metu daug dėmesio skiriama tiriant ultragarso įtaką anijonų mainams [39]. Taip pat netiesioginiams sintezės metodams galima priskirti sintezę, kurios metu SDH yra modifikuojamas pritaikius jo regeneracines savybes dar kitaip vadinamą „atminties“ efektą [40, 41]. Šiame magistro studijų baigiamajame darbe buvo pasirinktas tiesioginis zolių – gelių sintezės metodas SDH sintezei ir netiesioginis anijonų mainų metodas SDH veikiant rūgštimis ir ultragarsu.

1.2.1. Zolių – gelių metodas

Zolių – gelių metodo taikymas SDH sintezei turi tam tikrų pranašumų lyginant su įprastu bendrojo nusodinimo metodu. Tai ekonomiškai efektyvus, nesudėtingas ir nereikalaujantis brangios įrangos ar reagentų metodas, kurio metu gaunami aukšto grynumo SDH [42]. Zolių – gelių metodu paruoštų SDH fazės grynumas ir kristalizacijos laipsnis labai priklauso nuo sintezės sąlygų, kurios turi būti griežtai kontroliuojamos [3]. Dažniausiai zolių – gelių sintezės atliekamos nesudėtingomis sąlygomis, kai temperatūra būna iki 100 °C, oro atmosferoje.

Šiuo metodu sintetinant SDH, pirmiausiai hidrolizuojamos metalų druskos (metalo pirmtakai), susidarant zoliui. Dalinės polikondensacijos reakcijos metu susidaro gelis [43]. Kadangi polikondensacijos reakcijos gali vykti dėka tokių reagentų kaip etilenglikolis ir jei naudojami pradiniai metalų alkoksidai, o sintezė atliekama neaukštoje temperatūroje, tai po pirminės tiesioginės sintezės SDH tarpsluoksniuose lieka organinių priemaišų. Jos pašalinamos termiškai skaidant gelį aukštesnėje nei 300 °C temperatūroje. Po terminio skaidymo susidaro divalenčių bei trivalenčių metalų oksidų mišinys, kurio bendras paviršiaus plotas yra 10 – 25 % didesnis nei analogiško mišinio, susintetinto kitu sintezės metodu [44]. Neseniai buvo sukurtas naujas SDH, kurio brušito tipo sluoksnyje yra daugiau nei vienas M^{III} katijonas, sintezės metodas [42, 45, 46]. Šiuo nauju vandeninio zolių – gelių sintezės metodo metu gaunami SDH, kai jų pirmtakų geliai kalcinuojami 650 °C temperatūroje, susidarant tarpiniams MMO milteliams, vėliau juos rekonstruojant vandenyje. Šis metodas leidžia ne tik gaminti skirtingus katijonų rinkinius turinčius SDH, bet ir norimo M^{II} / M^{III} santykio SDH [47]. SDH savybė atstatyti pradinę formą, veikiant juos vandeniniais $Mg(NO_3)_2$, Na_2CO_3 tirpalais arba vandeniu, leidžia gauti itin gryną galutinį produktą, todėl šis metodas buvo pasirinktas šiame darbe.

1.2.2. Struktūros atstatymas dėl „atminties efekto“

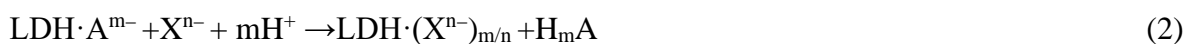
SDH savybė atkurti savo pradinę struktūrą po kaitinimo atliekant atstatymą vandenyje yra unikali. Kaitinant SDH pašalinamos tarpsluoksniuose esančios vandens molekulės, anijonai ir hidroksidai, suardoma daugiasluoksnė SDH struktūra, susidarant MMO [48, 49]. Kai šie MMO yra pamerkami į vandenį ar anijonų turinčius vandeninius tirpalus, atstatoma prieš tai buvusi SDH struktūra. Absorbuojantis vandeniui, atkuriami metalų hidroksidų sluoksniai, o anijonai bei vanduo įterpiami į tarpsluoksnį [50]. Naudojantis šia SDH savybe, galima įterpti tiek neorganinius, tiek organinius anijonus, kurių nebuvo tarpsluoksnyje prieš kaitinimą [51, 52].

MMO gebėjimas atkurti pradinę daugiasluoksnę struktūrą yra savybė, vadinama regeneracija, rekonstrukcija, rehidracija, „struktūrinis atminties efektas“ arba tiesiog „atminties efektas“. Tai

sudėtingesnis procesas nei bendro nusodinimo ar tiesioginis jonų pakeitimo metodas, nes kaitinimo temperatūra bei cheminė metalų hidroksidų sluoksnių sudėtis stipriai įtakoja rehidracijos procesą [10, 53, 54].

1.3. Anijonų pakeitimas

Tiesioginis anijonų mainų metodas yra plačiai naudojamas, kai norima pakeisti esamus anijonus SDH tarp sluoksniuose kitais. Pirmiausiai paruošiamas SDH tiesioginio nusodinimo arba zolių – gelių metodais. Tokių SDH tarp sluoksniuose dažniausiai būna NO_3^- , CO_3^{2-} arba OH^- , kuriuos lengviausia pakeisti atliekant anijonų mainų reakcijas [50]. Minėtieji anijonai kompaktiškiausiai pasiskirsto SDH tarp sluoksniuose, nes, pavyzdžiui, karbonatai sudaro stiprius vandenilinius ryšius su sluoksniais, o hidroksido jonai yra artimi vandens molekulėms, todėl lengviau pasiskirsto tarp sluoksnyje. Tarp sluoksniuose esantys anijonai keičiami naujais norimais anijonais maišant pradinį SDH tirpalą, kuriame yra perteklinis kiekis norimo įterpti anijono. Visas mainų procesas priklauso nuo elektrostatiinių jėgų tarp teigiamai įkrautų SDH sluoksnių ir besikeičiančių anijonų. Stipresnes elektrostatiines sąveikas sudarantys anijonai lengviau pakeis silpniau sąveikaujančius anijonus. Bendrai šį metodą galima apibūdinti viena iš šių schemų:



Pirmosios reakcijos metu pirmtake yra anijonai, kurie silpnai veikia teigiamus brušito tipo sluoksnius. Prie tokių anijonų priskiriami Cl^- arba NO_3^- . Antrosios reakcijos metu pirmtake yra anijonai, tokie kaip karbonatai, hidroksidai ar karboksilatai ir yra linkę sąveikauti su rūgštimis, ir yra sunkiau pakeičiami [35]. Nustatyta, kad veikiant $\text{Mg}_3/\text{Al}-\text{CO}_3$ hidrotalcitą HCl/NaCl vandeniniu tirpalu, karbonato jonai gali būti pakeisti chlorido anijonais [55].

Anijonų pakeitimui įtakos taip pat turi ir šie veiksniai:

1) Norimo įterpti anijono giminingumas. Anijonų pakeitimas vyksta lengviau didėjant įvedamo anijono krūviui ir mažėjant jo spinduliui. Divalenčiams anijonams galimybė pasikeisti didėja tokia tvarka: $\text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$, o vienvalečiams: $\text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$. Vieni lengviausiai pakeičiamų anijonų yra nitratai bei chloridai, todėl jie dažniausiai naudojami kaip pirmtakai anijonų mainuose [56]. Taip pat reikia paminėti, kad mažo krūvio dideli organiniai anijonai, pavyzdžiui, organinių rūgščių anijonai, gali dalyvauti anijonų mainų reakcijose.

2) Terpė, kurioje vyksta anijonų pakeitimas. Vandeninėje terpėje lengviau pakeičiami neorganiniai anijonai, o organinėje terpėje – organiniai [57].

3) pH vertė. pH vertė neturėtų būti mažesnė nei 4,0, nes tuomet pradeda skilti hidroksidų sluoksniai.

4) Cheminė metalų hidroksidų sluoksnių sudėtis. Cheminė SDH brušito tipo sluoksnių sudėtis veikia sluoksnių krūvio tankį, kas turi įtakos anijonų mainams.

5) Temperatūros įtaka. Dažniausiai aukštesnėje temperatūroje anijonų mainų reakcijos vyksta lengviau, tačiau per didelė temperatūra gali sukelti SDH struktūros pokyčius [56, 58, 59].

Šis anijonų mainų metodas suteikia daug galimybių įterpti įvairius anijonus į SDH tarp sluoksnius, taip pagerinant sluoksniuotų dvigubų hidroksidų savybes ir jų pritaikymo galimybes.

Pastaruoju metu ultragarso naudojimas tiek SDH sintezėms, tiek anijonų mainų reakcijoms sulaukė vis didėjančio mokslininkų susidomėjimo, nes ultragarso technika nėra brangi, nekenksminga, netoksiška ir ją nesudėtinga naudoti. Veikiant ultragarsui lengviau kontroliuojama reakcijos temperatūra, žymiai sutrumpinamas sintezės laikas ir taip pagerinama gaunamų produktų išeiga [60, 61]. Hidroksido anijonai Mg_2/Al_1-OH SDH tarp sluoksnyje gali būti sėkmingai pakeisti chlorido anijonais naudojant ultragarsą, o reakcijos laikas sutrumpintas 4 kartais [47]. Dėl šios priežasties, šiame magistro studijų baigiamajame darbe buvo tiriama ultragarso įtaka atliekant anijonų mainų reakcijas.

1.4. Mg/Al SDH savybės ir panaudojimas

Daugumos sintetinių SDH struktūra panaši į natūraliai gamtoje randamo hidrotalcito mineralo, sluoksniuoto Mg/Al SDH, kurio bendroji cheminė formulė $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$. Remiantis bendrąja sluoksniuotų dvigubų hidroksidų formule, $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_{2x}]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, Mg/Al SDH gali būti pritaikyti kuriant ir modifikuojant įvairius daugiasluoksnius junginius. Teigiamų krūvių perteklius ant hidroksido sluoksnių atsiranda dėl dalinio Mg^{2+} jonų pakeitimo Al^{3+} jonais ir gali būti kompensuojamas joniniu karbonatu, kuris yra dažniausiai pasitaikantis anijonas natūraliuose hidrotalcituose. Magnio jonų Mg^{2+} dalinio pakeitimo aliuminio Al^{3+} jonais laipsnis x gali svyruoti nuo 0,1 iki 0,5 [62], dėl to atsirando Mg/Al hidrotalcitų šeima. Grynujų fazių x diapazonas yra ribojamas 0,2 – 0,33, nes esant didesnėms ar mažesnėms x vertėms, gaunami kiti junginiai – hidroksidai ar karbonatai [2]. Mg/Al hidrotalcitų ir susidaranciu oksidų mišinių struktūra bei paviršiaus savybės stipriai priklauso nuo jų cheminės sudėties bei sintezės būdo. Mėginiuose, kuriuose yra mažas Al kiekis (kai $x < 0,2$), vidutinis tankis yra mažesnis lyginant su grynu magnio oksidu MgO. Kai Al kiekis didesnis (x yra nuo 0,2 iki 0,5), formuojasi kita magnio oksido fazė: Al^{3+} katijonai įsiterpia į MgO matricą ir padidina paviršinių defektų koncentraciją. Mėginiuose, kuriuose x didesnis nei 0,5, gali pradėti formuotis $MgAl_2O_4$ špineliai [63].

Mg/Al hidrotalcituose yra didelis vandens kiekis, kuris priklauso nuo pasirinkto sintezės metodo temperatūros, vandens garų slėgio, metalų katijonų kiekio santykio, anijono dydžio (kuo mažesni anijonai, tuo daugiau vandens molekulių gali įsiterpti į SDH tarpsluoksnį) bei jų pobūdžio. Pažymėtina, kad hidrotalcitai, turintys nitrato ar karbonato anijonų, gali prarasti trečdalį tarpsluoksniu vandens jau 100 °C temperatūroje. Termogravimetrinė analizė atskleidė, kad Mg/Al SDH skyla keliais etapais:

1) Kaitinant iki 100 °C pašalinama paviršiuje adsorbuotos vandens molekulės.

2) Keliant temperatūrą iki 250 °C pašalinamas vanduo iš tarpsluoksnių. Taip pat esant aukštesnei nei 200 °C temperatūrai pastebimi Mg ir Al koordinaciniai pokyčiai sluoksniuose, kurie nėra grįžtami: pradeda skilti Mg-OH ryšiai ir susiformuoja MgO fazė. Reikšmingas brušito tipo sluoksniu pertvarkymas įvyksta esant 150 °C, kuomet apie 20 % visų Al³⁺ katijonų koordinacija pasikeičia iš oktaedrinės į tetraedrinę koordinaciją [64, 65].

3) Esant aukštesnei nei 200 °C temperatūrai prasideda hidrotalcito skilimas, kuris vyksta iki 600 °C. DTG tyrimai parodė, kad hidroksi grupės bei tarpsluoksniu anijonai atskyla ir yra suardomi nuo 250 iki 450 °C temperatūrų intervale [10, 65]. Struktūrose, susidariusiose po SDH kaitinimo 520 °C temperatūroje, vis dar matomas „atminties efektas“, todėl gali būti visiškai atstatyta pradinė hidrotalcito struktūra [3].

SDH unikalios fizikinės savybės, tokios kaip didelis paviršiaus plotas, geras biologinis suderinamumas ir nesudėtinga sintezė bei galimybė modifikuoti daugiasluoksnių junginių struktūras, leidžia juos panaudoti įvairiose medžiagų mokslo srityse. SDH gali būti naudojami kaip įvairių cheminių medžiagų katalizatoriai, medžiagų atskyrime, pritaikomi medicinos ir biomedicinos srityje, aplinkosaugoje [22].

Dėl tvarkingos SDH struktūros, didelio paviršiaus ploto bei galimybės savo tarpsluoksniuose turėti įvairių funkcinių grupių, šie junginiai plačiai naudojami kaip ištirpusių dujų ir dujų molekulių adsorbentai [2]. Be to, tarpsluoksniu anijonai gali būti pakeisti kitais anijonais, kas leidžia juos naudoti anijoninių toksinų, nuodingų metalų ir organinių junginių pašalinimui vandens valymo metu [30, 66, 67, 68]. Hidrotalcito tipo junginiai naudojami įvairioms cheminių junginių katalizės reakcijoms. Jais katalizuojamos reakcijos yra greitos, vyksta žemesnėje temperatūroje, todėl padidėja gaunamų produktų efektyvumas, nes susidaro mažesnis kiekis priemaišų. Pažymėtina, kad toks katalizatorius gali būti regeneruojamas ir naudojamas ne vienoje reakcijoje [69].

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai yra mažai toksiški ir biologiškai suderinami, taip atsiranda galimybė įterpti biologiškai aktyvias medžiagas į jų tarpsluoksnius ir panaudoti šią savybę vaistų pernašos sistemose [70]. SDH nanodalelių pritaikymas vaistų pernašos sistemose leidžia vaistui pasiekti daugumą organų, o ypač daleles, kurių dydis mažesnis nei 250 nm [71]. Taip pat atlikus tyrimus, buvo pastebėta, kad vaisto įterpimas į SDH struktūrą gali padidinti pačio vaisto tirpumą

vandenyje nekeičiant jo cheminės sudėties ir farmakologinio aktyvumo [72, 73]. Kaip pavyzdys, vaistas podofilotoksinas, skirtas gimdos kaklelio vėžio gydymui, yra blogai tirpstantis vandenyje ir pasižymintis prastu biologiniu pritaikomumu, kas apriboja jo taikymą. Tačiau priešvėžinis aktyvumas buvo pagerintas šį vaistą įterpus į SDH struktūrą. Šį rezultatą lėmė geresnis vaisto įsiskverbimas į ląsteles, bei padidėjęs jo tirpumas vandenyje, nors pats SDH neturėjo reikšmingo poveikio vėžinėms ląstelėms [74]. Taip pat pastebima, kad vaisto ir SDH junginiui patekus į vandeninį tirpalą, vaistas išsiskiria dviem etapais. Pirmiausiai vyksta greitas vaisto išsiskyrimas, vėliau palaikomas lėtas išsiskyrimas, paprastai susijęs su anijoniniais mainais tarp terpės ir SDH tarpsluoksnio anijonų [75]. Kai kurie tyrimai parodė, kad SDH toksiškumas yra toks pat arba net mažesnis nei atitinkamo gryno vaisto, kurį jis perneša [76]. Nepaisant to, kad SDH pritaikymas vaistų pernašos sistemoms tiriamas jau daugiau nei 15 metų, jų svarba nesumažėjo, bet išaugo kuriant naujas, geresnėmis savybėmis pasižyminčias sistemas.

2. EKSPERIMENTINIO TYRIMO METODIKA

2.1. Reagentai

Darbe buvo naudoti šie reagentai:

- Aliuminio nitrato nonahidratas ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98,5%, Chempur), $M = 375,13 \text{ g/mol}$);
- Magnio nitrato heksahidratas ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Chempur), $M = 256,41 \text{ g/mol}$);
- Cinko nitrato heksahidratas ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Chempur), $M = 297,46 \text{ g/mol}$);
- Nikelio nitrato heksahidratas ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98,0 %, Chempur), $M = 290,81 \text{ g/mol}$);
- Mangano nitrato tetrahidratas ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98,0 %, Chempur), $M = 251,01 \text{ g/mol}$);
- Vario nitrato trihidratas ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %, Chempur), $M = 241,6 \text{ g/mol}$);
- Kobalto nitrato heksahidratas ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,0 %, Chempur), $M = 291,04 \text{ g/mol}$);
- Citrinų rūgšties monohidratas ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,5 %, Chempur), $M = 210,14 \text{ g/mol}$);
- 1,2 - etandiolis ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (99,8%, Chempur), $M = 62,07 \text{ g/mol}$);
- Natrio chloridas (NaCl (99,5%, Chempur), $M = 58,44 \text{ g/mol}$);
- Druskos rūgštis (HCl (37%, Sigma-Aldrich), $M = 36,46 \text{ g/mol}$);
- Natrio formiatas (HCO_2Na (98,0%, Alfa Aesar), $M = 68,01 \text{ g/mol}$);
- Amonio oksalato monohidratas ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,8%, Chempur), $M = 142,11 \text{ g/mol}$);
- Natrio acetato trihidratas ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,0%, Chempur), $M = 136,08 \text{ g/mol}$);
- Kalio natrio tartrato tetrahidratas ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0%, Chempur), $M = 282,1 \text{ g/mol}$);
- Natrio citrato dihidratas ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,0%, Chempur), $M = 294,10 \text{ g/mol}$).

2.2. Sintezės metodika

2.2.1. SDH sintezė zolių – gelių metodu

Sintetinant Mg_3/Al_1 sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, 0,02964 mol magnio nitrato ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bei 0,01 mol aliuminio nitrato ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (magnio ir aliuminio molinis santykis ~ 3:1) ištirpinami 100 ml dist. H_2O . Į šį nitratų tirpalą pridedama 50 ml 0,2 M (2,1 g ištirpintas 50 ml dist. H_2O) citrinų rūgšties. Visas reakcijos mišinys maišomas ir kaitinamas 1 valandą, palaikant pastovią 80 °C temperatūrą. Po 1 valandos į reakcijos mišinį pilama 2 ml etilenglikolio, ir palaipsniui keliant temperatūrą iki 150 °C, reakcijos mišinys garinamas tol, kol susiformuoja gelis. Gautas gelis džiovinamas krosnyje 24 valandas 120 °C temperatūroje.

Susiformavęs kserogelis susmulkinamas ir termiškai skaidomas 4 valandas 650 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje. Krosnies kaitinimo režimas buvo reguliuotas taip, kad temperatūros kėlimo greitis neviršytų 1 °/min. Po kaitinimo gaunamas metalų oksidų mišinys (MMO). SDH rekonstrukcija vykdoma maišant oksidų mišinį dejonizuotame vandenyje 6 valandas 50 °C temperatūroje (~ 1g MMO reikia 20 ml vandens). Atstatytas Mg₃/Al₁ SDH džiovinamas 80 °C temperatūroje džiovinimo krosnyje.

Mg_{3-x}M_x/Al₁ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sintezės buvo atliekamos analogiškai kaip ir Mg₃/Al₁ sintezė. 10 % magnio buvo keičiama mangano – Mn(NO₃)₂·4H₂O (0,00296 mol), kobalto – Co(NO₃)₂·6H₂O (0,00296 mol) ir cinko – Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,00296 mol) jonais, o 5% – nikelio – Ni(NO₃)₂·6H₂O (0,00148 mol) ir vario – Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,00148 mol) jonais. Gelio sintezė, džiovinimas, terminis skaidymas bei SDH atstatymas vandenyje buvo atliekami jau anksčiau aprašyta seka.

Mg₃/Al₁ ir Mg_{3-x}M_x/Al₁ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) SDH sintezės zolių – gelių metodu, kaitinimo ir atstatymo schema pateikta 2 paveiksle.

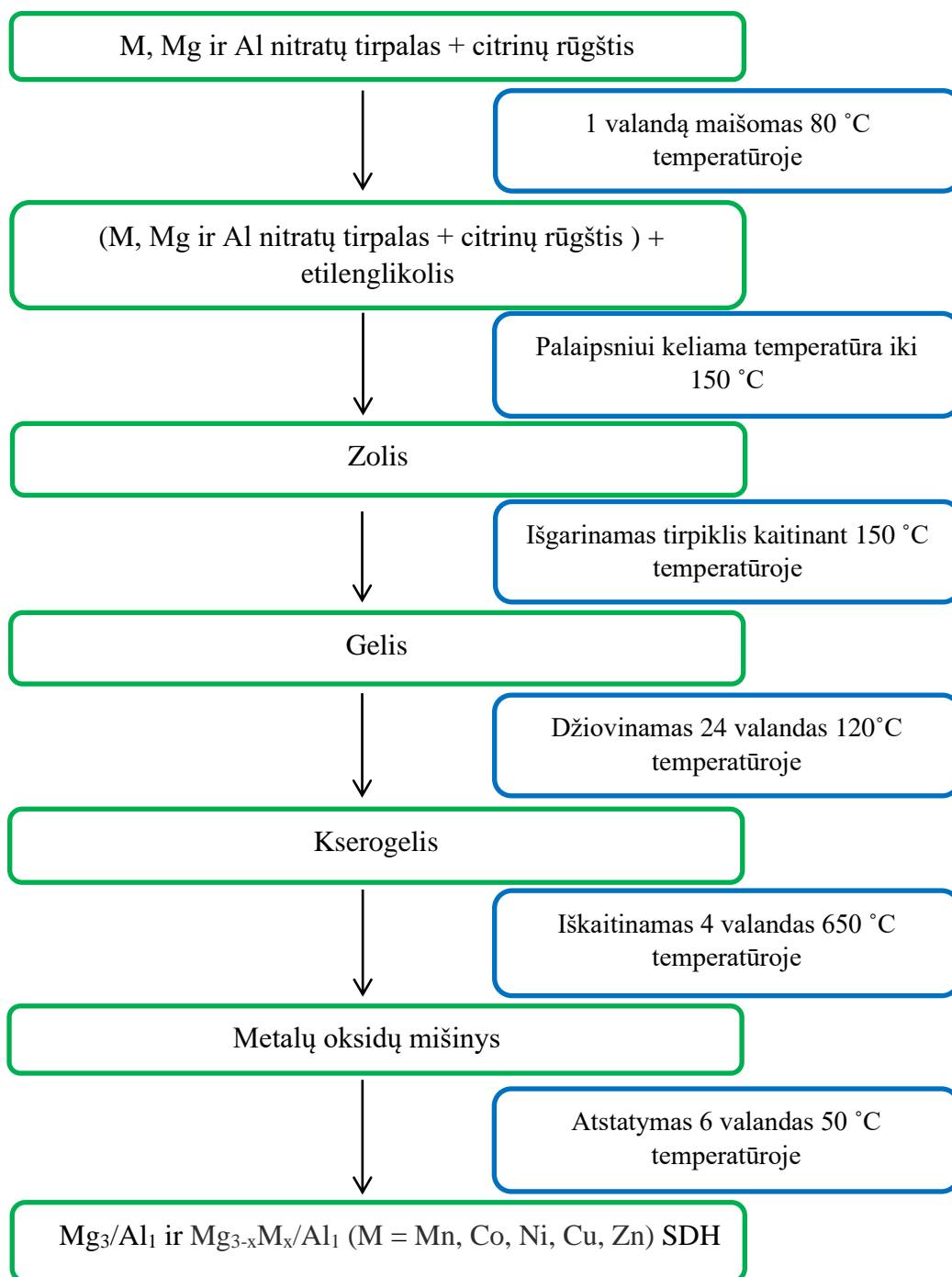
2.2.2. Anijonų pakeitimas

Mg₃/Al₁ ir Mg_{3-x}M_x/Al₁ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) -formiato, -oksalato, -acetato, -tartrato ir -citrato sluoksniuoti dvigubi hidroksidai buvo sintetinami anijonų mainų metodu. Į paruoštą 500 ml 1 M NaCl tirpalą (29,22 g druskos ištirpinta 500 ml dekarbonizuoto H₂O), kuriame yra 3,3 mM HCl, dedama 0,5 g susintetintų SDH. Mišinys maišomas 24 valandas kambario temperatūroje. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos kelis kartus distiliuotu vandeniu bei acetonu ir paliekamos džiūti 50 °C džiovinimo krosnyje. Toliau į paruoštus organinių anijonų tirpalus (1,5 molinis perteklius SDH atžvilgiu organinės druskos tirpinama 50 ml dekarbonizuoto H₂O), dedama 2 mmol gautų Mg₃/Al₁-Cl ir Mg_{3-x}M_x/Al₁-Cl (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) SDH. Reakcija atliekama dviem metodais: 1) mišinys maišomas 24 valandas kambario temperatūroje; 2) mišinys veikiamas ultragarsu 1 valandą kambario temperatūroje reguliuojant pH (6,5 – 7,0) citrinų rūgšties tirpalu. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos kelis kartus distiliuotu vandeniu bei acetonu ir paliekamos džiūti 50 °C džiovinimo krosnyje.

2.3. Aparatūra

Gautų medžiagų faziniam gryniumi įvertinti „Rigaku MiniFlex II“ difraktometru naudojant Cu K_{α1} spinduliuotę buvo atliekama rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) analizė, 2θ kampas matuojant nuo 10 iki 70° (žingsnio dydis 0,02°), ekspozicijos laikas 2 min. per žingsnį. FTIR spektrai užrašyti

„Bruker Alfa” spektrofotometru, 3750 – 480 cm^{-1} spektro intervale. Skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) „Hitachi SU-70“ buvo tirta junginių paviršiaus morfologija. Ramano sklaidos spektrai užrašyti kombinuotu Raman ir SNOM mikroskopu „WiTec Alpha 300 RS“.

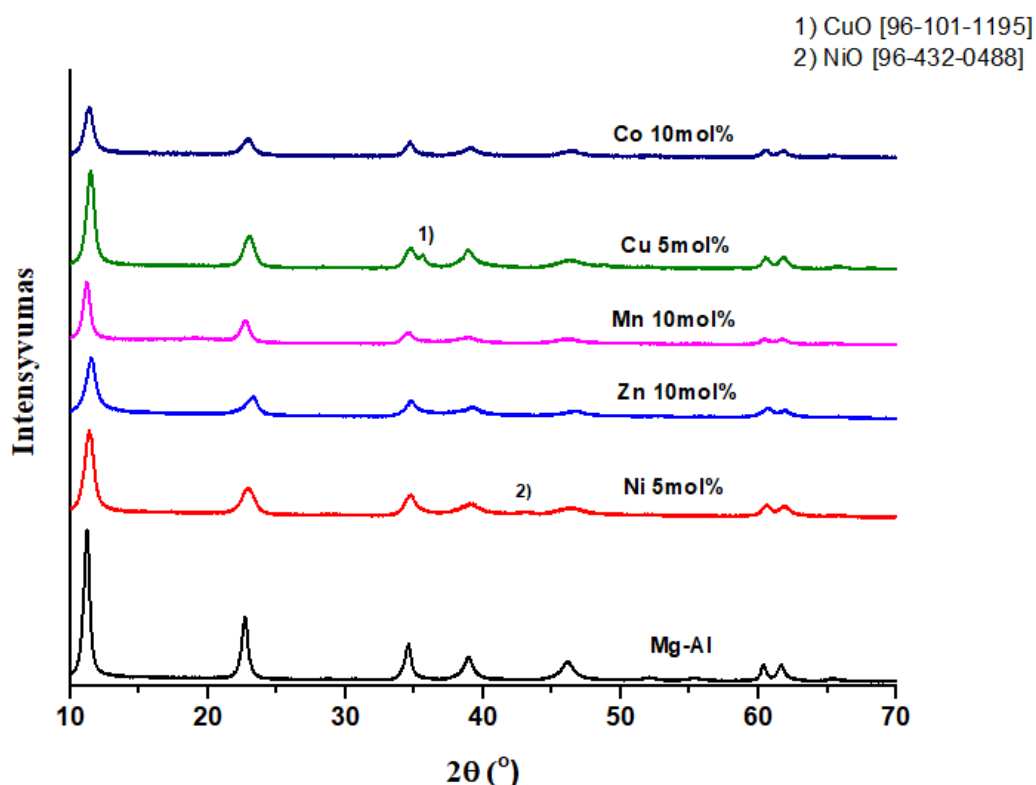


2 pav. Mg₃/Al₁ ir Mg_{3-x}M_x/Al₁ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) sluoksniuotų dvigubų hidroksidų sintezės zolių – gelių metodu, kaitinimo ir atstatymo schema

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Zolių – gelių metodu gautų Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH apibūdinimas

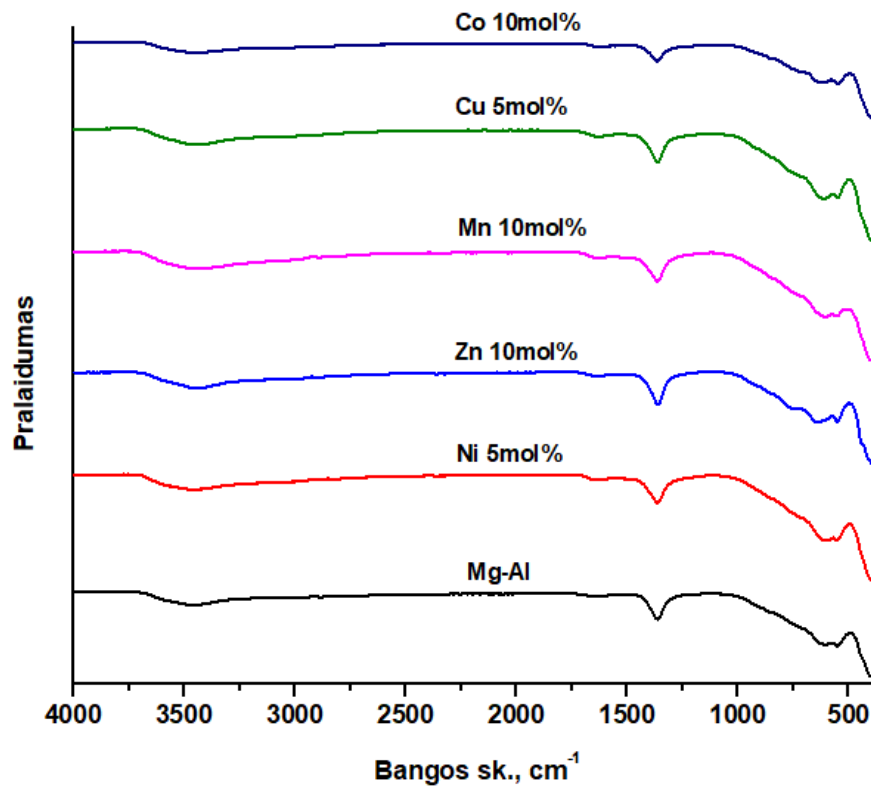
Susintetintų zolių – gelių metodu ir atstatytų vandenyje Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH, kuriuose 10% magnio jonų pakeista mangano, kobalto ir cinko jonais, o 5% – nikelio ir vario jonais, rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai pateikiami 3 paveiksle.



3 pav. Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH, susintetintų zolių – gelių metodu ir atstatytų vandenyje, rentgeno spindulių difraktogramos. 1) pažymėta priemaišinė vario oksido fazė [ICDD 96-101-1195]; 2) pažymėta priemaišinė nikelio oksido fazė [ICDD 96-432-0488]

Iš pateiktų difraktogramų matyti, jog kaitinant $Mg_{3-x}Cu_x/Al_1$ ir $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ junginius $650\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, susiformuoja papildomos priemaišinės kristalinės fazės: $Mg_{3-x}Cu_x/Al_1 - CuO$, $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1 - NiO$. Šie oksidai nėra tirpūs vandenyje, todėl tikėtina, kad nebus atstatyti vandenyje iki pradinės SDH struktūros.

Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH FTIR spektrai pavaizduoti 4 paveiksle.

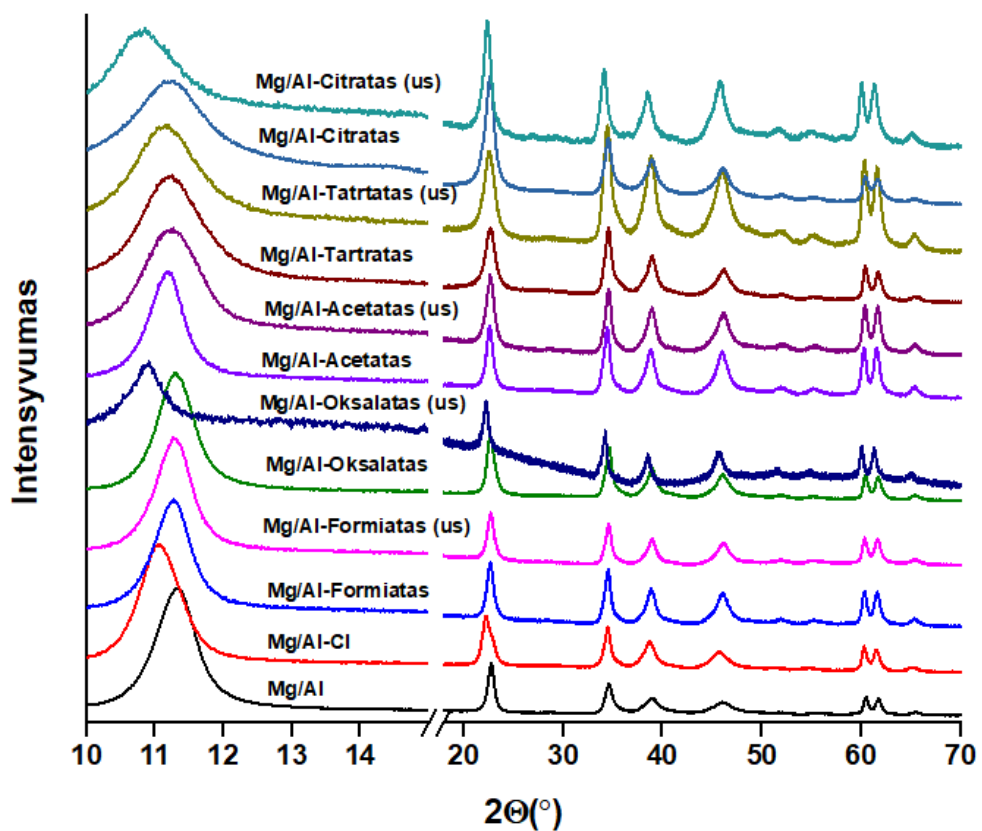


4 pav. Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) sluoksniuotų dvigubų hidroksidų FTIR spektrai

Iš 4 paveiksle pateiktų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų FTIR spektrų matyti, kad jie yra labai panašūs ir beveik nepriklauso nuo keičiamo metalo prigimties. Plačios ir neintensyvios absorbcijos juostos ties $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$ ir 1630 cm^{-1} bangos skaičiais atspindi atitinkamai OH^- valentinius ir deformacinių virpesius. Siaura ir ryškesnė smailė ties $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiumi priskiriama asimetrijams CO_3^{2-} anijonų virpesiams. Smailės, stebimos ties $615 - 610\text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiais, atsiranda dėl metalo – deguonies ryšio įtempio virpesių.

3.2. Organinių anijonų įterpimas į Mg_3/Al_1 SDH

Vieni lengviausiai pakeičiamų anijonų SDH tarp sluoksniuose yra chloridai, todėl jie dažniausiai naudojami kaip pirmtakai anijonų mainuose [56]. Chlorido anijonai Mg_3/Al_1 -Cl sluoksniuotuose dvigubuose hidroksiduose buvo keičiami organiniais anijonais (formiatu ($HCOO^-$), oksalatu ($C_2O_4^{2-}$), acetatu (CH_3COO^-), tartratu ($C_4H_6O_4^{2-}$) ir citratu ($C_6H_5O_7^{3-}$)) tiesioginio anijonų mainų metodu ir veikiant ultragarsu (grafikuose žymima (us)). Gautų Mg_3/Al_1 -X (X = formiatas, acetatas, oksalatas, tartratas ir citratas) bei Mg_3/Al_1 -Cl SDH, rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai pateikiami 5 paveiksle.



5 pav. Skirtingais organiniais anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, rentgeno spindulių difraktogramos

Pateiktose difraktogramose matomas aiškus Mg_3/Al_1 -Cl, Mg_3/Al_1 -oksalato (us), Mg_3/Al_1 -tartrato (us) ir Mg_3/Al_1 -citrato (us) SDH smailių poslinkis į mažesnę 2θ kampų pusę. Tai rodo, kad ultragarso taikymas skatina anijonų mainų reakcijas, kas gali būti susiję su padidėjusiu reakcijos greičiu [47]. Tačiau Mg_3/Al_1 -formiato (us) ir Mg_3/Al_1 -acetato (us) SDH tų pačių pozicijų smailių poslinkio nematyti, todėl galima daryti išvadą, kad formiato ir acetato anijonams nepavyko įsiterpti į SDH tarp sluoksnių.

XRD rezultatai buvo panaudoti junginių linijiniams kristalografiniams gardelės a ir c parametrų paskaičiuoti pagal (3) ir (4) formules.

$$c = \frac{3}{2} [d(003) + 2d(006)] \quad (3)$$

$$a = 2 \cdot d(110) \quad (4)$$

Parametras (a) atitinka vidutinį atstumą tarp katijonų hidroksidų sluoksniuose, o antrasis (c) – atstumą tarp sluoksnių. Susintetintų Mg_3/Al_1-X ($X =$ formiatas, acetatas, oksalatas, tartratas ir citratas) SDH kristalografiniai parametrai pateikti 1 lentelėje.

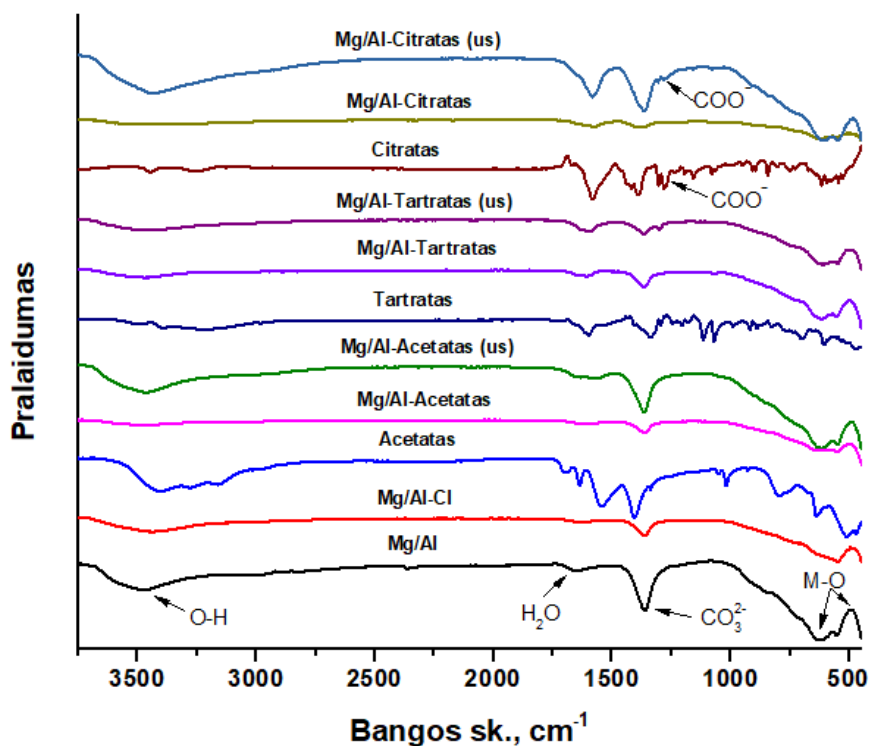
1 lentelė

Mg_3/Al_1 ir Mg_3/Al_1-X ($X = Cl$, formiatas, acetatas, oksalatas, tartratas ir citratas) SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, kristalografiniai parametrai

Mėginys	d (003), Å	d (006), Å	d (110), Å	Gardelės parametrai (Å)	
				a	c
Mg_3/Al_1	7,802	3,906	1,530	3,060	23,422
Mg_3/Al_1-Cl	8,009	3,993	1,535	3,071	23,995
Mg_3/Al_1 -Formiatas	7,842	3,920	1,533	3,066	23,524
Mg_3/Al_1 -Formiatas (us)	7,842	3,913	1,533	3,066	23,503
Mg_3/Al_1 -Acetatas	7,901	3,925	1,536	3,072	23,627
Mg_3/Al_1 -Acetatas (us)	7,900	3,928	1,533	3,066	23,635
Mg_3/Al_1 -Oksalatas	7,844	3,926	1,532	3,065	23,546
Mg_3/Al_1 -Oksalatas (us)	8,097	3,997	1,541	3,082	24,139
Mg_3/Al_1 -Tartratas	7,875	3,928	1,532	3,065	23,599
Mg_3/Al_1 -Tartratas (us)	7,934	3,951	1,534	3,068	23,756
Mg_3/Al_1 -Citratas	7,913	3,928	1,532	3,065	23,655
Mg_3/Al_1 -Citratas (us)	8,153	3,969	1,541	3,081	24,137

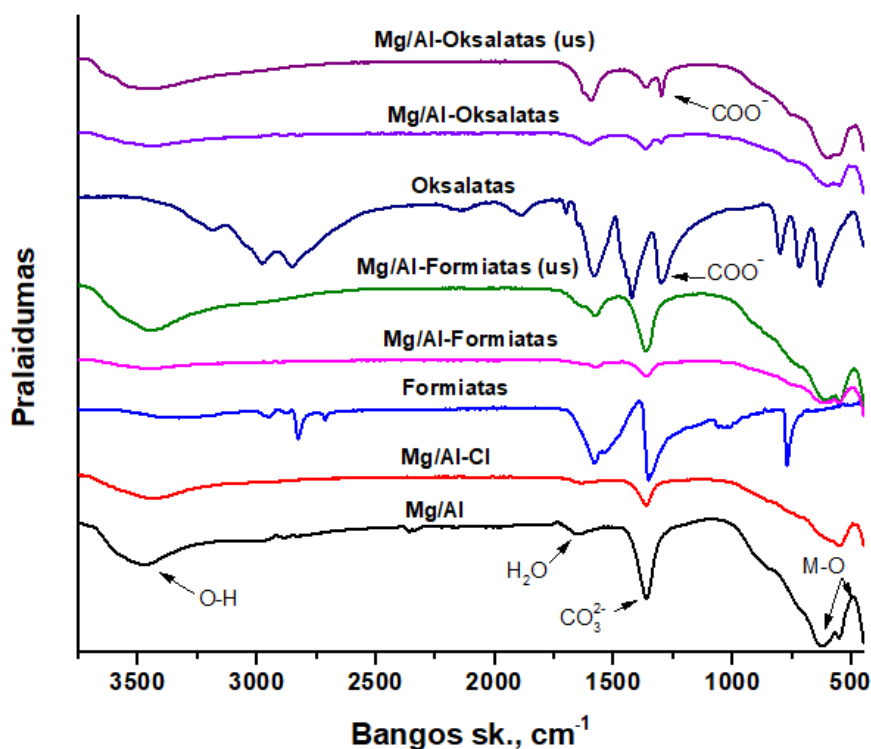
Prieš tai aptartas smailių poslinkis į mažesnę 2θ kampų pusę lemia padidėjusias c gardelės vertes lyginant su tų pačių padėčių smailių pagrindinio Mg_3/Al_1 SDH parametrais. Yra žinoma, kad gardelės parametras c priklauso nuo įterpiamo anijono dydžio, krūvio ir orientacijos. Iš 1 lentelės duomenų matyti, kad taikant tiesioginį anijonų mainų metodą ir ultragarsą į sluoksniuotų dvigubų hidroksidų tarp sluoksnius buvo įterpti chlorido, oksalato, tartrato ir citrato anijonai.

6 ir 7 paveiksluose pateikiami tiesioginiu anijonų mainų metodu ir veikiant ultragarsu gautų Mg_3/Al_1-X ($X =$ formiatas, acetatas, oksalatas, tartratas ir citratas) bei atitinkamų organinių komponentų, naudojamų anijonų mainų reakcijose, FTIR spektrai.



6 pav. Mg_3/Al_1 , Mg_3/Al_1-Cl , Mg_3/Al_1 -citrato, Mg_3/Al_1 -tartrato ir Mg_3/Al_1 -acetato SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, bei atitinkamų organinių komponentų, naudojamų anijonų mainų reakcijoms, FTIR spektrai

Kaip matyti iš 6 ir 7 paveikslų, visų sintetintų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų FTIR spektrai užrašyti $3750 - 480 \text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiaus intervale, yra labai panašūs, nors nežymiai skiriasi vienas nuo kito. Plačios neintensyvios absorbcijos smailės matomos ties $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ir silpnesnės smailės ties $1655 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiais priskiriamos OH^- grupių, esančių hidroksiliniuose sluoksniuose, valentiniais ir deformaciniams virpesiams bei SDH tarp sluoksniuose esančioms vandens molekulėms. Siaura ir ryški smailė ties 1360 cm^{-1} priskiriama asimetriniams karbonato jonų (CO_3^{2-}), esančių SDH tarp sluoksniuose, virpesiams. Dar viena ryški smailė matoma 7 paveiksle ties 1315 cm^{-1} bangos skaičiumi Mg_3/Al_1 -oksalato (us) SDH spektre, kuri priskiriama simetriniams oksalato jono funkcinės grupės ($-COO^-$) virpesiams.



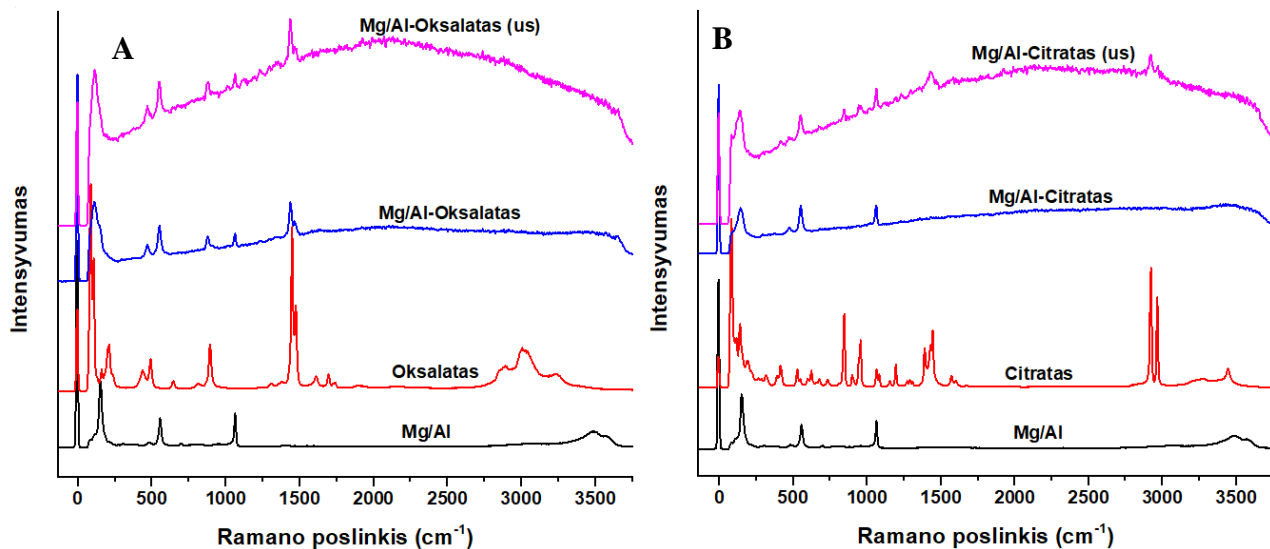
7 pav. Mg_3/Al_1 , Mg_3/Al_1-Cl , Mg_3/Al_1 -oksalato ir Mg_3/Al_1 -formiato SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, bei atitinkamų organinių komponentų, naudojamų anijonų mainų reakcijoms, FTIR spektrai

Verta pastebėti, kad Mg_3/Al_1 -formiato ir Mg_3/Al_1 -formiato (us) bei Mg_3/Al_1 -tartrato ir Mg_3/Al_1 -tartrato (us) FTIR spektrai nėra tokie informatyvūs. Iš jų negalima pasakyti, ar anijonas įsiterpė į tarpsluoksnį, nes nėra charakteringų formiato smailių lyginant su kitais organiniais anijonais. Kai kuriais atvejais, FTIR spektrai patvirtina XRD analizės metu gautus rezultatus, tačiau siekiant tiksliau įvertinti, ar šie anijonai įsiterpia į SDH tarpsluoksnį, buvo atlikta Ramano sklaidos spektroskopija.

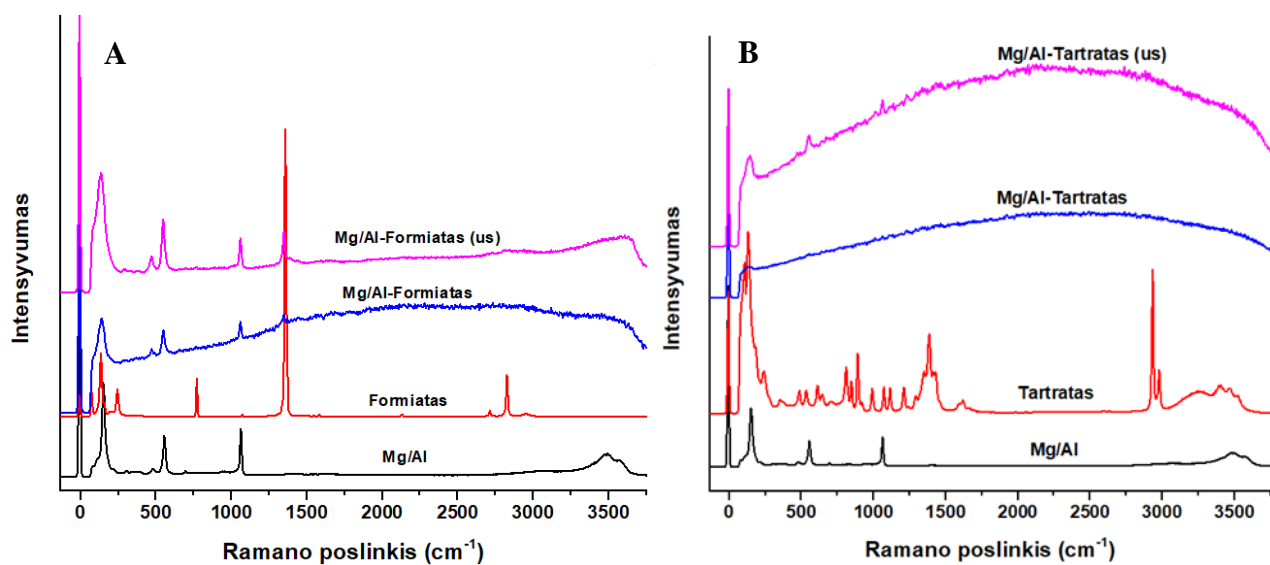
Mg_3/Al_1 ir oksalato, citrato anijonais interkaluotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą bei atitinkamų organinių komponentų Ramano sklaidos spektrai pateikiami 8 paveiksle. Pateiktame 8 (A) paveiksle Mg_3/Al_1 -oksalato ir Mg_3/Al_1 -oksalato (us) Ramano spektruose matomos stiprios aukšto dažnio smailės ties 1500 cm^{-1} , priklausančios oksalatuvi (D_{2h} simetrija) [77], tačiau (B) paveiksle, citratui būdingos charakteringos smailės matomos tik ultragarso pagalba gauto Mg_3/Al_1 -citrato (us) SDH spektre. Šie rezultatai patvirtina išvadas, padarytas iš XRD ir FTIR rezultatų, kad citrato ir oksalato anijonai gali būti sėkmingai įterpti į SDH tarpsluoksnius tiek tiesioginio anijonų mainų metodu, tiek taikant ultragarsą.

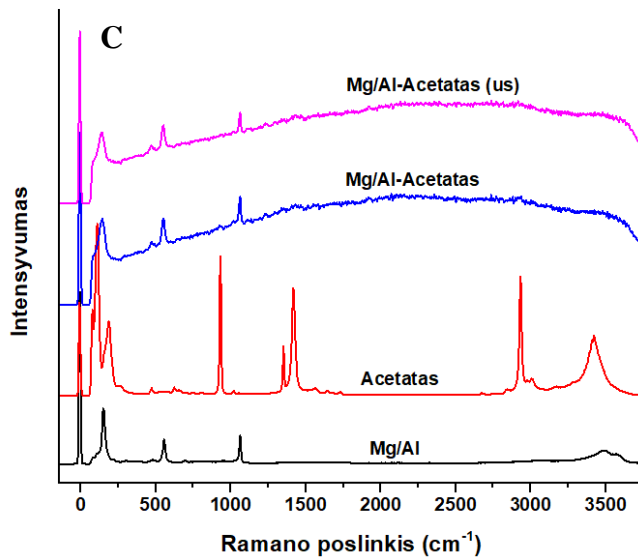
Toliau nagrinėjant formiato, acetato ir tartrato anijonų interkaliacijos galimybes, 9 paveiksle pateikiami Mg_3/Al_1 ir formiato, tartrato, acetato anijonais interkaluotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų

tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą bei atitinkamų organinių komponentų Ramano sklaidos spektrai.



8 pav. Mg₃/Al₁ ir oksalato (A), citrato (B) anijonais interkaliuotų Mg₃/Al₁ SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą bei atitinkamų organinių komponentų Ramano sklaidos spektrai



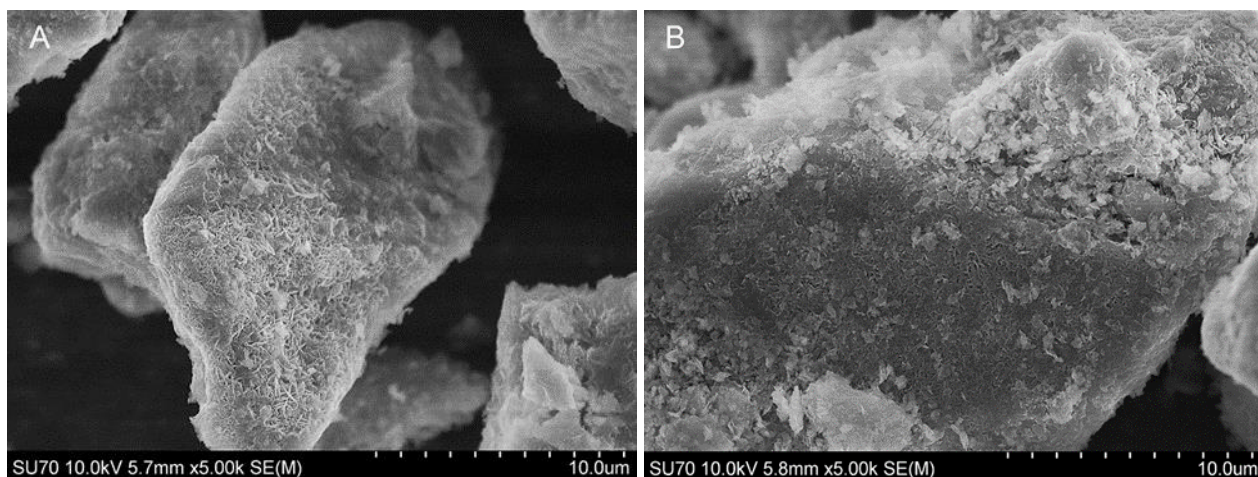


9 pav. Mg_3/Al_1 ir formiato (A), tartrato (B), acetato (C) anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, bei atitinkamų organinių komponentų Ramano sklaidos spektrai

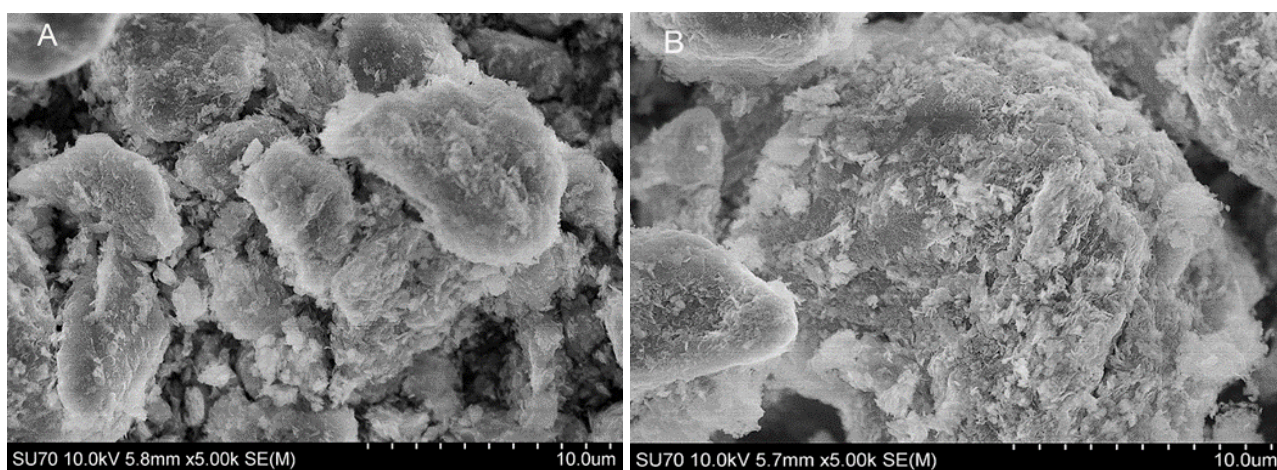
Pateiktame 9 (A) paveiksle formiato anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 -formiato ir Mg_3/Al_1 -formiato (us) SDH Ramano sklaidos spektruose galima pastebėti formiatui būdingą smailę ties 1300 cm^{-1} [77], tačiau tokių charakteringų smailių nebuvo pastebėta nagrinėjant XRD difraktogramas. Nagrinėjant acetato ir tartrato anijonais interkaliuotus Mg_3/Al_1 SDH (paveikslai B ir C), nepastebėta jokių charakteringų absorbcijos juostų, būdingų tartratams ir acetatams [78], o tai tik įrodo, kad šie anijonai neišterpia į sluoksniuotų dvigubų hidroksidų tarp sluoksnius. Iš gautų Ramano sklaidos spektrų bei prieš tai aptartų Rentgeno spindulių difraktogramų, galima daryti bendrą išvadą, kad formiato anijonai nepatenka į tarp sluoksnį, o yra adsorbuojami ant SDH paviršiaus, skirtingai nei oksalato ir citrato anijonai.

Tai įrodo ir 10 paveiksle pateiktos formiato anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu (A) ir taikant ultragarsą (B) skenuojančios elektronų mikroskopijos nuotraukos. Jose matyti, kad kietosios medžiagos susideda iš skirtingai aglomeruotų, į plokšteles panašių dalelių, kurių dydis yra apie 500 nm.

11 paveiksle pateiktose acetato anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu (A) ir taikant ultragarsą (B), SEM nuotraukose matyti, kad nepaisant naudojamo metodo, acetato anijonai neišterpia į sluoksniuotų dvigubų hidroksidų tarp sluoksnius, nei adsorbuojasi ant jų paviršiaus, nes abiem atvejais gaunamos beveik vienodos paviršiaus mikrostruktūros. Tai įrodo prieš tai padarytą išvadą iš XRD, FTIR ir Ramano sklaidos spektrų duomenų, kad acetato anijonai nepatenka į SDH struktūras.

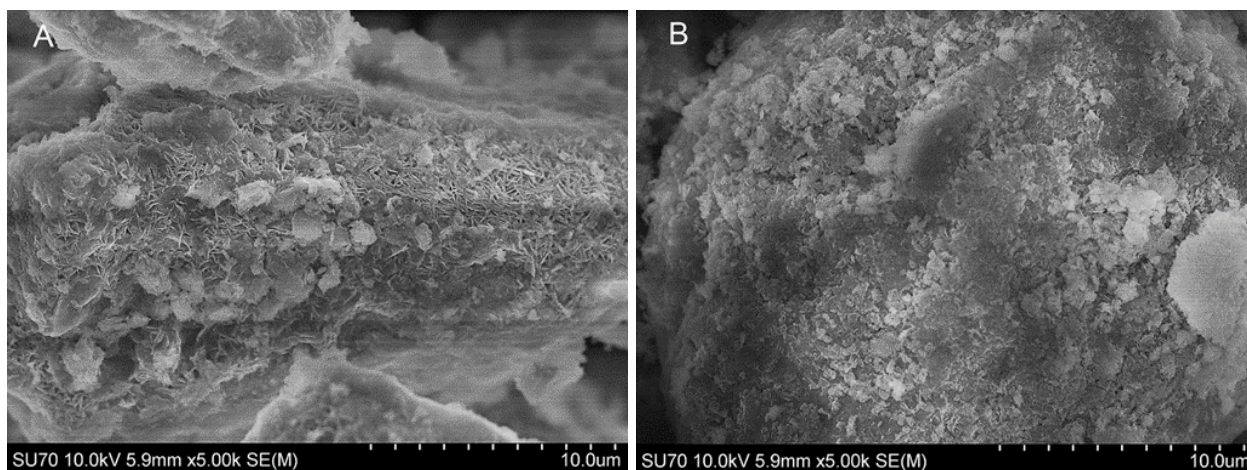


10 pav. Formiato anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu (A) ir taikant ultragarsą (B), SEM nuotraukos



11 pav. Acetato anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu (A) ir taikant ultragarsą (B), SEM nuotraukos

Rentgeno spindulių difrakcijos analizės ir FTIR metodais buvo nustatyta, kad tartrato anijonai interkaliuojami į SDH tarp sluoksnius tiek tiesioginio anijonų mainų metodu, tiek taikant ultragarsą. Tačiau Ramano sklaidos spektroskopijos, kuri suteikia molekulinio lygio informaciją apie mažo diapazono struktūras, rezultatai leido teigti, kad tartrato anijonai neįsiterpia į SDH tarp sluoksnių nepaisant naudojamo sintezės metodo. Tai įrodo ir 12 paveiksle pavaizduotos tartrato anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH SEM nuotraukos. Jose matyti, kad nepaisant naudojamo metodo, SDH paviršiaus morfologija nepasikeičia.

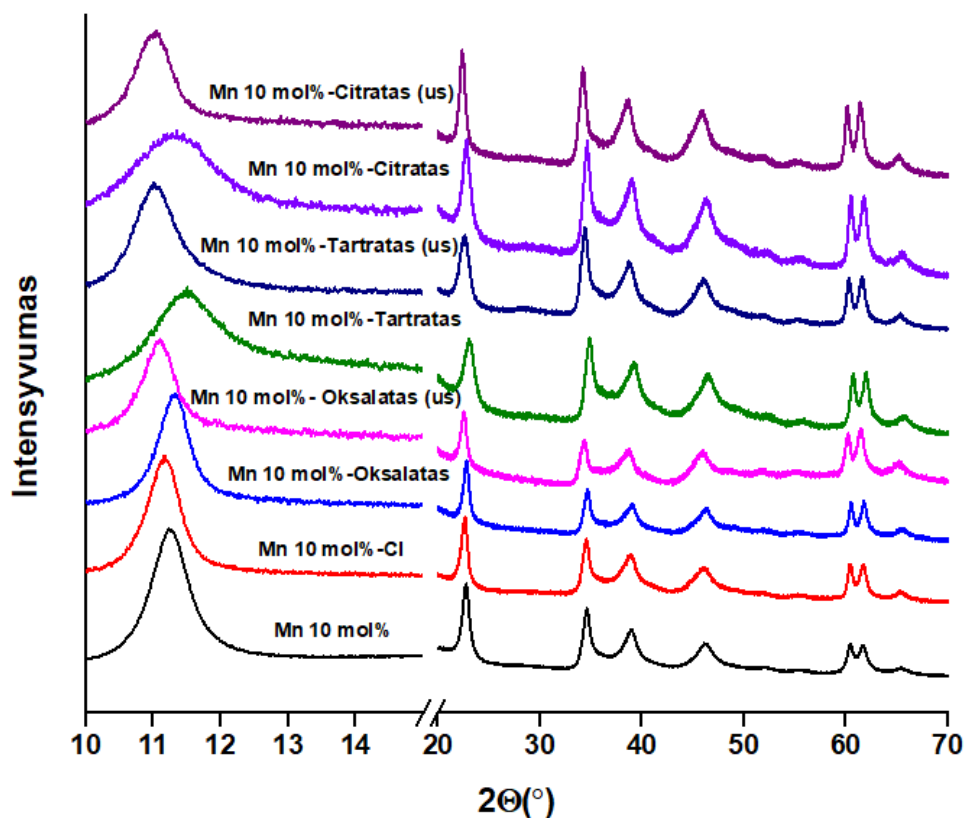


11 pav. Tartrato anijonais interkaliuotų Mg_3/Al_1 SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu (A) ir taikant ultragarsą (B), SEM nuotraukos

3.3 Pereinamųjų metalų katijonų įtaka įterpiant organinius anijonus į Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) sluoksniuotus dvigubus hidroksidus

Įvertinus organinių anijonų įterpimo galimybes į Mg_3/Al_1 SDH tarp sluoksnius, bei išsiaiškinus, kad vieni anijonai geriau įsiterpia nei kiti, buvo atliktos tos pačios sintezės metodikos naudojant $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH. Iš prieš tai aptartų išvadų, kad oksalato ir citrato anijonai sėkmingai įterpiami į Mg_3/Al_1 SDH tarp sluoksnių, šie anijonai buvo naudojami vertinant pereinamųjų metalų katijonų įtaką interkaliacijai. Tartrato anijonai buvo pasirinkti, nes Mg_3/Al_1 SDH XRD difraktogramose buvo stebimas nežymus poslinkis, todėl buvo siekiama įsitikinti ar pereinamųjų metalų katijonai galėtų paskatinti šio anijono įterpimą į SDH struktūrą.

Visų $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ir $Mg_{3-x}Me_x/Al_1-X$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$; $X = Cl, \text{citratas, tartratas, oksalatas}$) SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, Rentgeno spindulių difrakcijos analizės rezultatai pateikiami 12 – 16 paveiksluose, o kristalografiniai parametrai 2 – 6 lentelėse. XRD rezultatai buvo panaudoti junginių linijiniams kristalografiniams gardelės a ir c parametrų paskaičiuoti pagal (3) ir (4) formules.



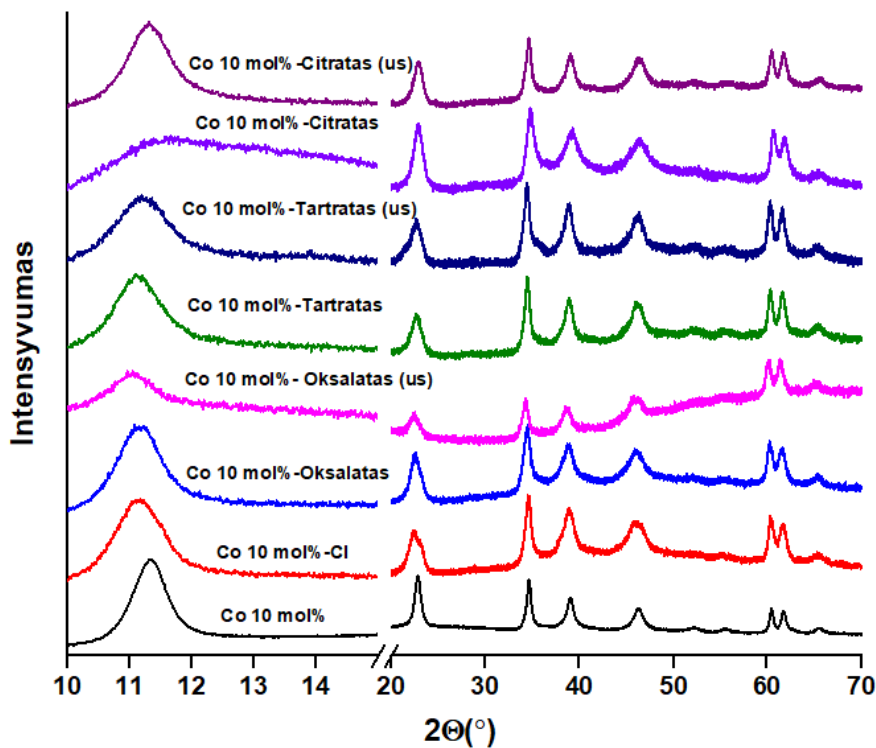
12 pav. $Mg_{3-x}Mn_x/Al_1-Cl$ ir citrato, tartrato bei oksalato anijonais interkaliuotų $Mg_{3-x}Mn_x/Al_1$ SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, Rentgeno spindulių difraktogramos

2 lentelė

$Mg_{3-x}Mn_x/Al_1$ ir $Mg_{3-x}Mn_x/Al_1-X$ ($X = Cl$, oksalatas, tartratas ir citratas) SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, kristalografiniai parametrai

Mėginys	d (003), Å	d (006), Å	d (110), Å	Gardelės parametrai (Å)	
				a	c
Mn 10 mol%	7,875	3,908	1,532	3,064	23,539
Mn 10 mol% - Cl	7,926	3,926	1,532	3,065	23,668
Mn 10 mol% - Oksalatas	7,816	3,903	1,530	3,061	23,434
Mn 10 mol% - Oksalatas (us)	7,970	3,945	1,537	3,075	23,791
Mn 10 mol% - Tartratas	7,694	3,859	1,525	3,051	23,120
Mn 10 mol% - Tartratas (us)	8,037	3,941	1,534	3,069	23,881
Mn 10 mol% - Citratas	7,793	3,905	1,529	3,059	23,408
Mn 10 mol% - Citratas (us)	8,011	3,981	1,538	3,077	23,962

Iš 12 paveikslo ir 2 lentelės duomenų matyti, kad mangano buvimas Mg_3/Al_1 SDH metalų hidroksido sluoksnyje neturi reikšmingos įtakos organinių anijonų interkaliacijai. XRD difraktogramose matomi smailių poslinkiai tik $Mg_{3-x}Mn_x/Al_1-X$ ($X =$ oksalatas, tartratas ir citratas) SDH, gautuose taikant ultragarsą.



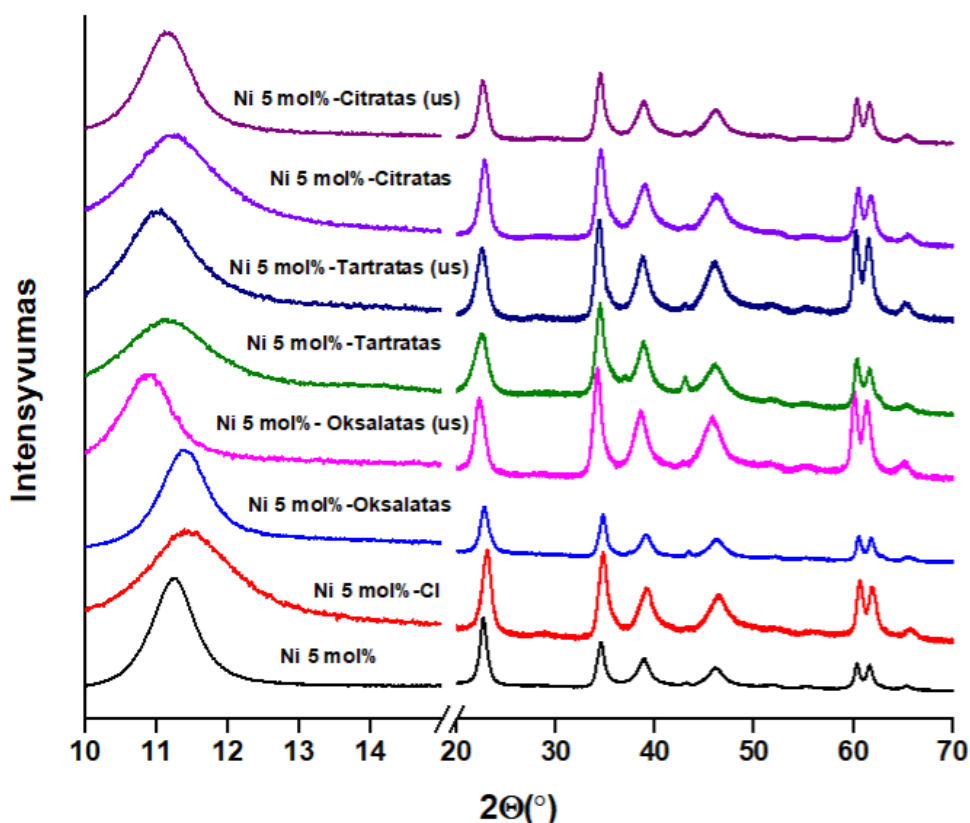
13 pav. $Mg_{3-x}Co_x/Al_1-Cl$ ir citrato, tartrato bei oksalato anijonais interkaliuotų $Mg_{3-x}Co_x/Al_1$ SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, Rentgeno spindulių difraktogramos

3 lentelė

$Mg_{3-x}Co_x/Al_1$ ir $Mg_{3-x}Co_x/Al_1-X$ ($X = Cl$, oksalatas, tartratas ir citratas) SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, kristalografiniai parametrai

Mėginys	d (003), Å	d (006), Å	d (110), Å	Gardelės parametrai (Å)	
				a	c
Co 10 mol%	7,790	3,895	1,529	3,059	23,371
Co 10 mol% - Cl	7,916	3,965	1,534	3,068	23,772
Co 10 mol% - Oksalatas	7,920	3,943	1,534	3,069	23,712
Co 10 mol% - Oksalatas (us)	8,062	3,986	1,537	3,075	24,052
Co 10 mol% - Tartratas	7,898	3,919	1,533	3,066	23,607
Co 10 mol% - Tartratas (us)	7,956	3,929	1,533	3,067	23,721
Co 10 mol% - Citratas	7,685	3,885	1,526	3,052	23,185
Co 10 mol% - Citratas (us)	7,810	3,884	1,529	3,059	23,370

Tuo tarpu vertinant kobalto katijonų atsiradimą Mg_3/Al_1 SDH struktūroje, matomi tam tikri pokyčiai. 13 paveiksle pavaizduotose XRD difraktogramose matyti, kad kobalto jonų buvimas SDH metalų hidroksido sluoksnyje skatina oksalato ir tartrato anijonų įsiterpimą į $Mg_{3-x}Co_x/Al_1$ SDH tarp sluoksnių. Pastebimas smailių poslinkis į mažesnę 2θ kampų pusę $Mg_{3-x}Co_x/Al_1$ -citrato, $Mg_{3-x}Co_x/Al_1$ -citrato (us), $Mg_{3-x}Co_x/Al_1$ -tartrato ir $Mg_{3-x}Co_x/Al_1$ -tartrato (us) SDH. Tai įrodo ir 3 lentelėje pateikti šių SDH c gardelės parametrai.

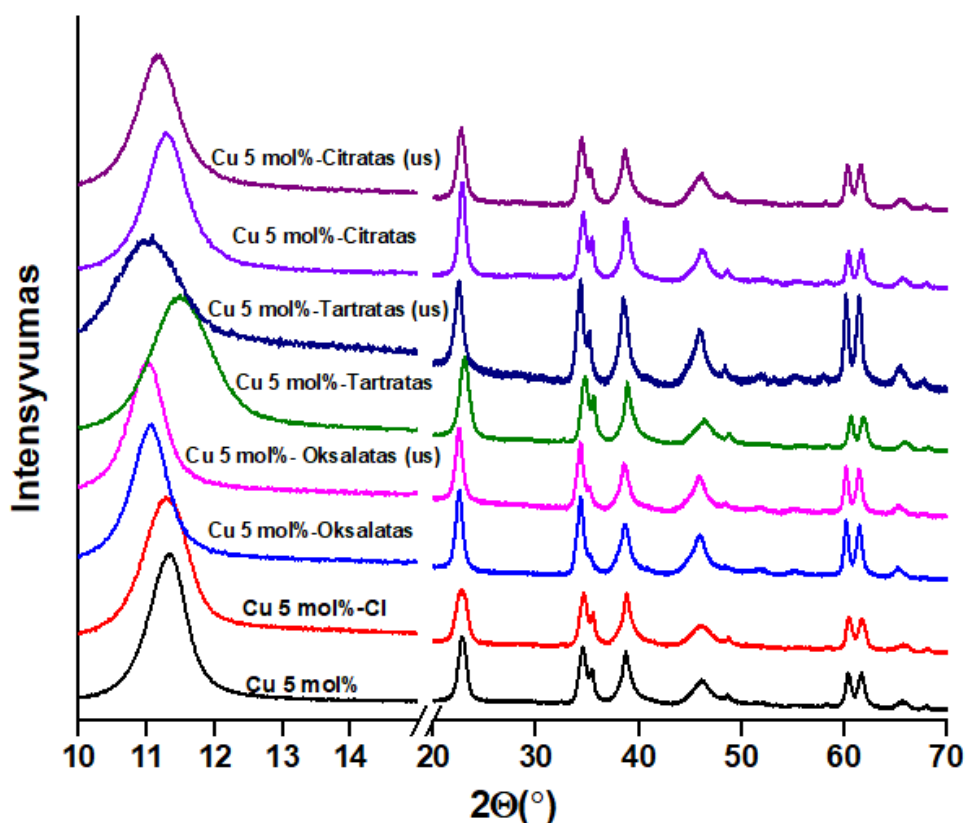


14 pav. $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ -Cl ir citrato, tartrato bei oksalato anijonais interkaliuotų $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, Rentgeno spindulių difraktogramos

Įdomu pastebėti, kad oksalato anijonai gali būti įterpti į $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ SDH tarp sluoksnių tik taikant ultragarsą – matomas žymus smailės poslinkis į mažesnių 2θ kampų pusę $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ -oksalato (us) SDH XRD difraktogramoje, pavaizduotoje 14 paveiksle. Tai įrodo ir 4 lentelėje apskaičiuoti c gardelės parametras – jis didesnis nei $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ SDH. Taip pat matomas nežymus smailių poslinkis $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ -tartrato, $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ -tartrato (us) ir $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ -citrato (us) SDH difraktogramose, tačiau negalima teigti, kad nikelio katijonų buvimas SDH struktūroje paskatina šių anijonų interkaliaciją.

$Mg_{3-x}Ni_x/Al_1$ ir $Mg_{3-x}Ni_x/Al_1-X$ ($X = Cl$, oksalatas, tartratas ir citratas) SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, kristalografiniai parametrai

Mėginys	d (003), Å	d (006), Å	d (110), Å	Gardelės parametrai (Å)	
				a	c
Ni 5 mol%	7,865	3,923	1,533	3,066	23,567
Ni 5 mol% - Cl	7,763	3,858	1,526	3,053	23,221
Ni 5 mol% - Oksalatas	7,792	3,915	1,529	3,059	23,435
Ni 5 mol% - Oksalatas (us)	8,140	3,993	1,539	3,079	24,192
Ni 5 mol% - Tartratas	7,961	3,966	1,533	3,067	23,840
Ni 5 mol% - Tartratas (us)	8,042	3,949	1,535	3,071	23,913
Ni 5 mol% - Citratas	7,897	3,900	1,530	3,061	23,546
Ni 5 mol% - Citratas (us)	7,960	3,945	1,534	3,068	23,777



15 pav. $Mg_{3-x}Cu_x/Al_1-Cl$ ir citrato, tartrato bei oksalato anijonais interkaliuotų $Mg_{3-x}Cu_x/Al_1$ SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, Rentgeno spindulių difraktogramos

Mg_{3-x}Cu_x/Al₁ ir Mg_{3-x}Cu_x/Al₁-X (X = Cl, oksalatas, tartratas ir citratas) SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, kristalografiniai parametrai

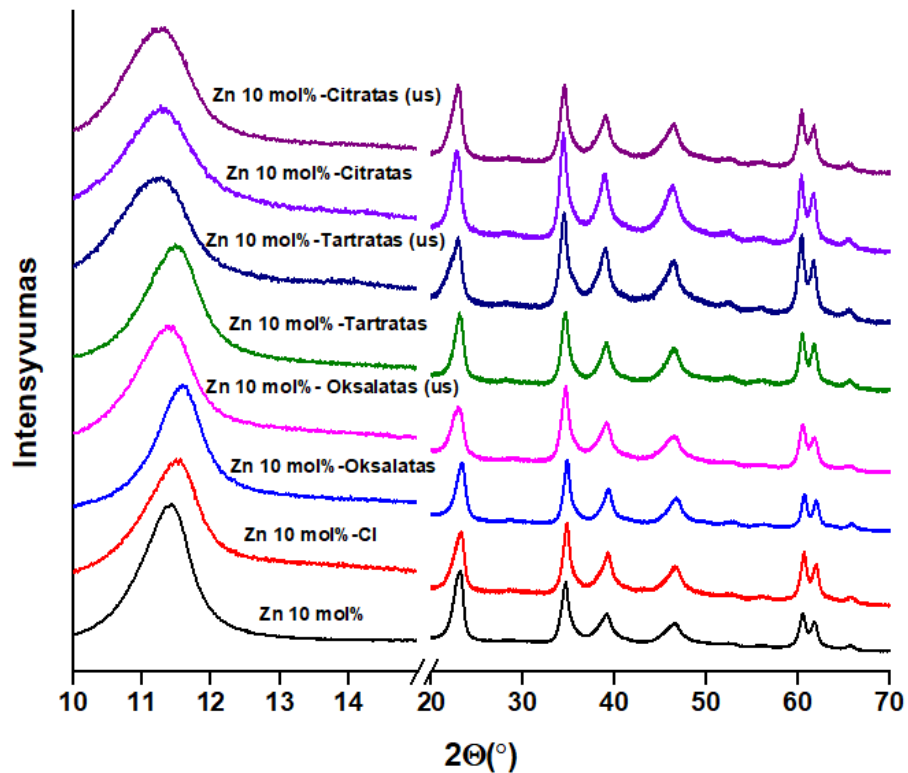
Mėginys	d (003), Å	d (006), Å	d (110), Å	Gardelės parametrai (Å)	
				a	c
Cu 5 mol%	7,785	3,903	1,531	3,062	23,387
Cu 5 mol% - Cl	7,842	3,909	1,531	3,062	23,490
Cu 5 mol% - Oksalatas	7,994	3,950	1,537	3,074	23,843
Cu 5 mol% - Oksalatas (us)	8,054	3,959	1,537	3,074	23,959
Cu 5 mol% - Tartratas	7,701	3,860	1,527	3,054	23,134
Cu 5 mol% - Tartratas (us)	7,977	3,960	1,536	3,073	23,849
Cu 5 mol% - Citratas	7,838	3,910	1,532	3,064	23,489
Cu 5 mol% - Citratas (us)	7,934	3,916	1,534	3,069	23,652

Iš 15 paveikslo ir 5 lentelės duomenų matyti, kad vario jono buvimas metalų jonų sluoksnyje skatina oksalato jonų interkaliaciją į Mg_{3-x}Cu_x/Al₁ SDH taikant tiek tiesioginį anijonų mainų metodą, tiek ultragarsą. Tuo tarpu tartrato ir citrato anijonai sėkmingai įterpiami į SDH tarp sluoksnių tik taikant ultragarsą – matomas smailių poslinkis Mg_{3-x}Cu_x/Al₁-tartrato (us) ir Mg_{3-x}Cu_x/Al₁-citrato (us) SDH XRD difraktogramose bei *c* gardelės parametro padidėjimas.

Cinko katijonų buvimas metalų jonų sluoksnyje Mg_{3-x}Zn_x/Al₁ SDH paskatina visų organinių anijonų interkaliaciją į SDH tarp sluoksnių tik taikant ultragarsą, kaip matyti iš 16 paveikslo ir 6 lentelės duomenų. Smailių poslinkiai ir *c* gardelės parametro padidėjimai matomi Mg_{3-x}Zn_x/Al₁-okslatalo (us), Mg_{3-x}Zn_x/Al₁-tartrato (us) ir Mg_{3-x}Zn_x/Al₁-citrato (us) SDH.

17 paveiksle pateikiami Mg_{3-x}M_x/Al₁-oksalato (us) (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) SDH Furjė transformacijos infraraudonosios spektroskopijos tyrimo spektrai. Pateiktame 17 paveiksle matyti, kad visi FTIR spektrai yra labai panašūs ir patvirtina išvadą, padarytą nagrinėjant XRD difraktogramas, kad oksalato anijonas sėkmingai įterpiamas į sluoksniuoto dvigubo hidroksido tarp sluoksnių taikant ultragarsą nepriklausomai nuo esančio metalo katijono SDH sluoksnyje.

Kitų organinių anijonų įterpimo galimybės į Mg_{3-x}Cu_x/Al₁-X (X = citratas, tartratas, oksalatas) SDH, taikant tiesioginį anijonų mainų metodą ir ultragarsą, pateikiamos 18 paveiksle pavaizduotuose FTIR spektruose.

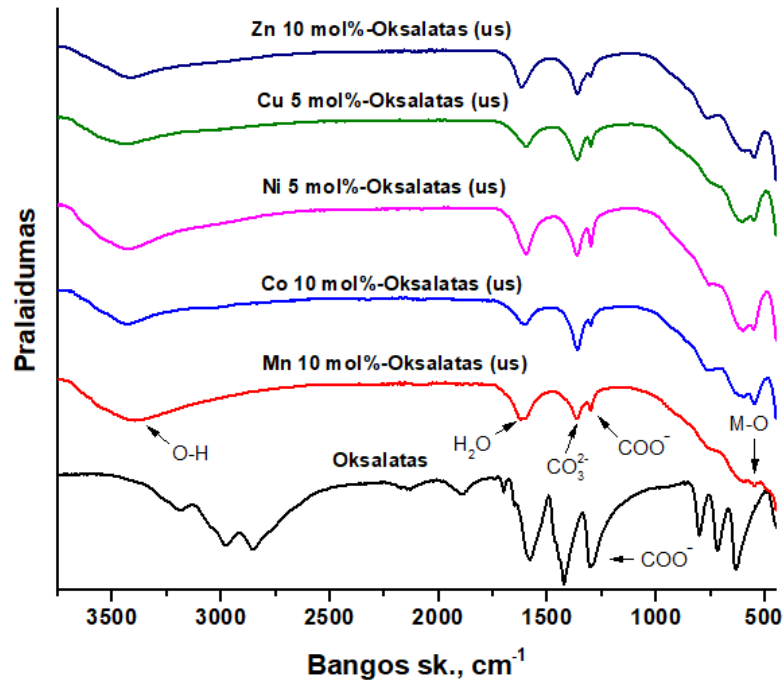


16 pav. $Mg_{3-x}Zn_x/Al_1-Cl$ ir citrato, tartrato bei oksalato anijonais interkaliuotų $Mg_{3-x}Zn_x/Al_1$ SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, Rentgeno spindulių difraktogramos

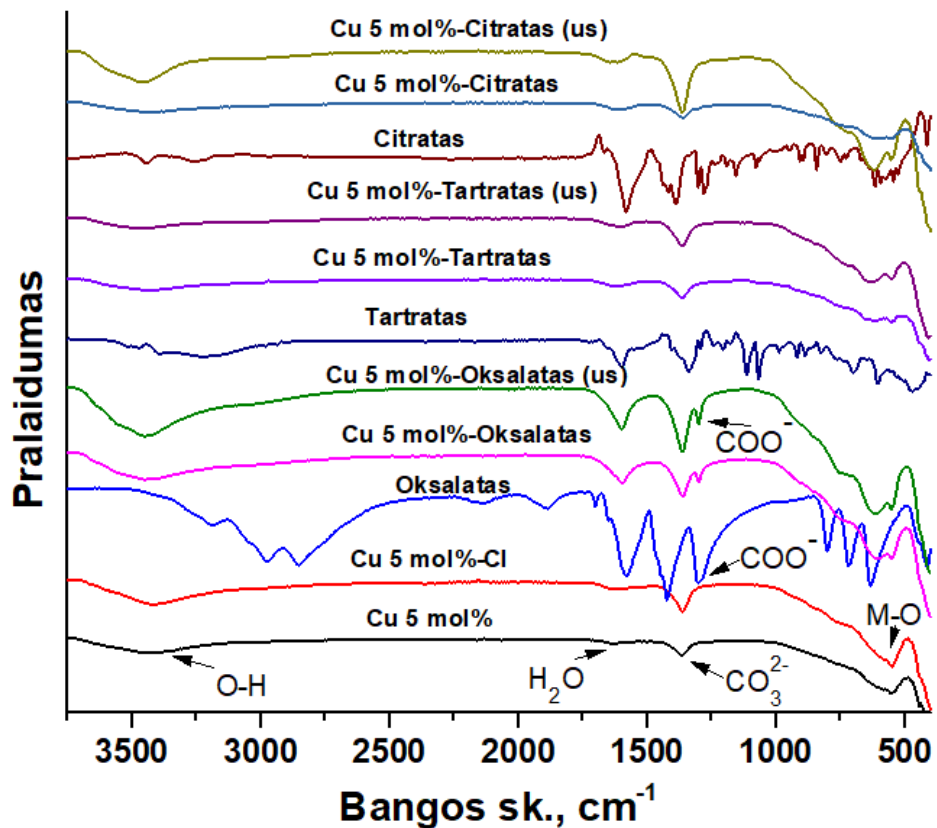
6 lentelė

$Mg_{3-x}Zn_x/Al_1$ ir $Mg_{3-x}Zn_x/Al_1-X$ ($X = Cl$, oksalatas, tartratas ir citratas) SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, kristalografiniai parametrai

Mėginys	d (003), Å	d (006), Å	d (110), Å	Gardelės parametrai (Å)	
				a	c
Zn 10 mol%	7,734	3,849	1,529	3,057	23,147
Zn 10 mol% - Cl	7,764	3,842	1,527	3,054	23,173
Zn 10 mol% - Oksalatas	7,635	3,816	1,526	3,051	22,902
Zn 10 mol% - Oksalatas (us)	7,788	3,886	1,529	3,059	23,341
Zn 10 mol% - Tartratas	7,704	3,853	1,531	3,062	23,116
Zn 10 mol% - Tartratas (us)	7,835	3,879	1,532	3,063	23,389
Zn 10 mol% - Citratas	7,854	3,908	1,533	3,066	23,507
Zn 10 mol% - Citratas (us)	7,892	3,894	1,532	3,065	23,522



17 pav. $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ -oksalato (us) ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH FTIR spektrai

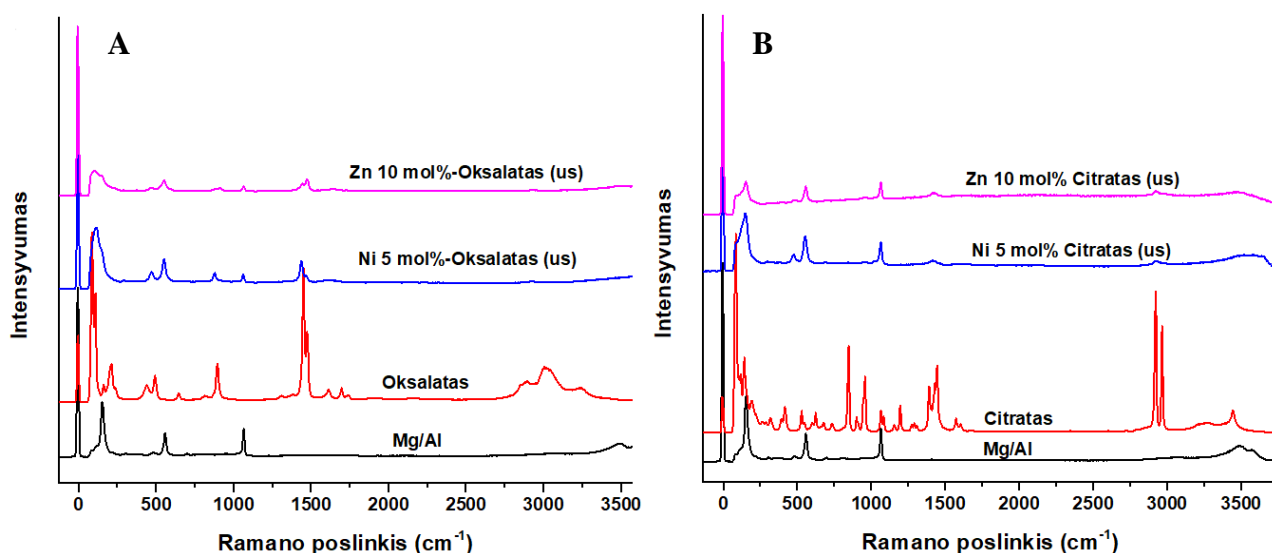


18 pav. $Mg_{3-x}Cu_x/Al_1$ -Cl ir citrato, tartrato bei oksalato anijonais interkaliuotų $Mg_{3-x}Cu_x/Al_1$ SDH, gautų tiesioginio anijonų mainų metodu ir taikant ultragarsą, bei atitinkamų organinių komponentų FTIR spektrai

18 paveiksle pateikti FTIR spektroskopijos rezultatai patvirtina išvadą, kad tartrato anijonai nedalyvauja anijonų mainų reakcijose, matoma tik mažai charakteringa smailė ties 1300 cm^{-1} bangos skaičiumi įterpiant anijoną taikant ultragarsą, bet dėl to negalima daryti išvados, kad tartrato anijonas sėkmingai įsiterpė į SDH tarp sluoksnius. Nebuvo pastebėtos charakteringos kreivės $\text{Mg}_{3-x}\text{Cu}_x/\text{Al}_1$ -tartrato ir $\text{Mg}_{3-x}\text{Cu}_x/\text{Al}_1$ -tartrato (us) SDH spektruose. Citrato anijoną pavyko dalinai įterpti taip pat tik taikant ultragarsą, kaip matyti $\text{Mg}_{3-x}\text{Cu}_x/\text{Al}_1$ -citrato (us) SDH spektre.

Skirtingas organinių anijonų įterpimo kelias dar nėra pilnai išaiškintas, todėl sunku paaiškinti, kodėl taip skirtingai vyksta šių anijonų interkaliacija į SDH tarp sluoksnius.

19 paveiksle pateikiami Mg_3/Al_1 , $\text{Mg}_{3-x}\text{M}_x/\text{Al}_1$ -oksalato (us), $\text{Mg}_{3-x}\text{M}_x/\text{Al}_1$ -citrato (us) ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) SDH ir atitinkamų organinių komponentų, naudojamų anijonų mainų reakcijose, Ramano sklaidos spektrai.



19 pav. Mg_3/Al_1 , $\text{Mg}_{3-x}\text{M}_x/\text{Al}_1$ -oksalato (us) ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) – **A**, $\text{Mg}_{3-x}\text{M}_x/\text{Al}_1$ -citrato (us) ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) – **B** SDH ir atitinkamų organinių komponentų, naudojamų anijonų mainų reakcijose, Ramano sklaidos spektrai

Iš 19 paveiksle pavaizduotų duomenų matyti, kad pereinamųjų metalų katijonų buvimas Mg_3/Al_1 SDH sluoksnyje pagerina organinių anijonų įterpimą į sluoksniuotų dvigubų hidroksidų tarp sluoksnius.

IŠVADOS

1. Zolių – gelių sintezės metodu buvo susintetinti Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH).
2. Susintetinti Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH tiesioginio anijonų mainų metodu bei taikant ultragarsą buvo modifikuojami organiniais anijonais (formiatu ($HCOO^-$), oksalatu ($C_2O_4^{2-}$), acetatu (CH_3COO^-), tartratu ($C_4H_6O_4^{2-}$) ir citratu ($C_6H_5O_7^{3-}$)). Ištirta šių junginių fazinė sudėtis, struktūrinės bei morfologinės savybės.
3. Įvertinus katijonų pakaitų ir ultragarso įtaką organinių anijonų įterpimui į Mg_3/Al_1 SDH struktūras XRD analizės bei FTIR tyrimo metu, buvo pastebėta, kad ultragarsas turi teigiamą poveikį oksalato, citrato ir dalinai tartrato organinių anijonų interkaliacijai į Mg_3/Al_1 ir $Mg_{3-x}M_x/Al_1$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) SDH struktūras. Taip pat buvo pastebėta teigiama visų pereinamųjų metalų katijonų įtaka interkaliacijos reakcijoms, išskyrus mangano jonų – jie turėjo neigiamą poveikį šioms reakcijoms.
4. Ramano sklaidos spektroskopija patvirtino XRD analizės ir FTIR tyrimo metu padarytas išvadas, kad pereinamųjų metalų katijonai ir ultragarsas skatina organinių anijonų įsiterpimą į SDH tarp sluoksnius.
5. SEM nuotraukos parodė, kad zolių – gelių metodu gautų SDH struktūros yra beveik identiškos, nepriklausomai nuo naudojamo katijono, anijono ar anijonų mainų metodo, o tai reiškia, kad SDH morfologija priklauso tik nuo naudojamo sintezės metodo. Taip pat iš sluoksniuotų dvigubų hidroksidų mikrostruktūros buvo pastebėta, kad formiato anijonai neįsiterpia į SDH tarp sluoksnių, o yra adsorbuojami ant sluoksnių paviršiaus.

SANTRAUKA

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Kamilė Kriūkaitė

Influence of ultrasound and cation substitution on the intercalation of organic anions to the Mg₃/Al₁ layered double hydroxide

Graduated Thesis

The Mg₃/Al₁ and Mg_{3-x}M_x/Al₁ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) layered double hydroxides (LDHs) were synthesized using sol – gel synthesis technique and intercalated with different organic anions (formate (HCOO⁻), acetate (CH₃COO⁻), oxalate (C₂O₄²⁻), tartrate (C₄H₆O₄²⁻) and citrate (C₆H₅O₇³⁻)) using ion exchange approach. The influence of ultrasound and cation substitution on the intercalation of organic anions to the Mg₃/Al₁ LDH has been investigated. The synthesized and intercalated LDHs were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, infrared (FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The obtained results indicated that ultrasound has a positive effect in some cases for the intercalation of organic anions into the Mg₃/Al₁ LDH system. On the other hand, the substitution of magnesium by transition metals has negligible effect on the intercalation process. The SEM images of sol-gel derived LDH samples were almost identical independent on the nature of anion used for the intercalation, on the selected transition metal for substitution and on the used intercalation procedure. Thus, the surface microstructure of these LDH samples was mostly defined by the used sol – gel preparation technique.

LITERATŪRA

- [1] W.T. Reichle, „Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)“, *Solid State Ion.*, (1986), **22**, p. 135-141.
- [2] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.”, *Catal. Today*, (1991), **11**, p. 173-301.
- [3] K. Klemkaitė-Ramanauskė, „Synthesis, modification and characterization of Mg/Al, Co/Mg/Al and Ni/Mg/Al layered double hydroxides“, Doktoro disertacija: fiziniai mokslai, chemija (03 P), Vilniaus universitetas, Vilnius, (2012).
- [4] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, “Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives.”, *Chem. Soc. Rev.*, (2014), **43** (20), p. 7040-7066.
- [5] R.V. Gaines, H.C.W. Skinner, E.E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, „Dana's New Mineralogy“, (1997), (8th Edn), Wiley, New York.
- [6] A. I. Khan, and D. O'Hare, “Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications“, *J. Mater. Chem.*, (2002), **12**, p. 3191-3198.
- [7] D.G. Evans, R.C.T. Slade, „Structural Aspects of Layered Double Hydroxides“, *Struct Bond*, (2006), **119**, p. 1-87.
- [8] Z. K. Birgul, A. Ahmet, „Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials“, *Chem. Pap.*, (2012), **66**, p. 1-10.
- [9] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, and T. Montanari, “Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor”, *J. Catal.*, (2004), **228**, p. 43-55, 2004.
- [10] K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, and A. Kareiva, “Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures”, *Cent. Eur. J. Chem.*, (2011), **9** (2), p. 275-282.
- [11] S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama, and S. Yamashita, “Polymerization of Propylene Oxide by Calcined Synthetic Hydrotalcite”, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, (1981), **233**, p. 231-233.
- [12] K. Ladewig, Z. P. Xu, G. Q. Lu, Gao “Layered double hydroxide nanoparticles in gene and drug delivery”, *Exp. Opin. Drug Deliv.*, (2009), **6**, p. 907-922.
- [13] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, G. Rytwo, “Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications”, *J. Mater. Chem.*, (2010), **20**, p. 9306-9321.
- [14] G. Choi, H. Piao, M. H. Kim, J. H. Choy, “Enabling nanohybrid drug discovery through the soft chemistry telescope”, *Industr. Eng. Chem. Res.*, (2016), **55**, p. 11211-11224.

- [15] K. R. Rakhimol, R. Augustine, S. Thomas, N. Kalarikkal „In Nanomedicine and tissue engineering: State of the art and recent trends“, (2016), Apple Academic Press, Oakville.
- [16] N. B. Allou, P. Saikia, A. Borah, R. L. Goswamee, “Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects”, *Coll. Polym. Sci.*, (2017), **295 (5)**, p. 725-747.
- [17] V. R. R. Cunha, R. B. de Souza, A. M. C. R. P. D. F. Martins, I. H. J. Koh, V. R. L. Constantino, “Assessing the biocompatibility of layered double hydroxide by intramuscular implantation: histological and microcirculation evaluation”, *Scient. Reports 6 Art.*, (2016), Nr. 30547.
- [18] H. Hu, K. M. Xiu, S. L. Xu, W. T. Yang, F. J. Xu, “Functionalized layered double hydroxide nanoparticles conjugated with disulfide-linked polycation brushes for advanced gene delivery”, *Bioconjug. Chem.*, (2013), **24 (6)**, p. 968-978.
- [19] Z. B. Cao, N. N. M. Adnan, G. Y. Wang, A. Rawal, B. Y. Shi, R. Z. Liu, K. Liang, L. Y. Zhao, J. J. Gooding, C. Boyer, Z. Gu, “Enhanced colloidal stability and protein resistance of layered double hydroxide nanoparticles with phosphonic acid-terminated PEG coating for drug delivery”, *J. Coll. Interf. Sci.*, (2018), **521**, p. 242-251.
- [20] K. Zhang, Z. P. Xu, J. Lu, Z. Y. Tang, H. J. Zhao, D. A. Good, M. Q. Wei, “Potential for layered double hydroxides-based innovative drug delivery systems”, *Int. J. Molec. Sci.*, (2018), **15 (5)**, p. 7409-7428.
- [21] A. C. Luca, L. D. Duceac, G. Mitrea, M. I. Ciuhodaru, D. L. Ichim, G. Baciu, E. A. Banu, A. C. Iordache, “Antibiotic encapsulated nanomaterials with application in medical area”, *Mater. Plast.*, (2018), **55**, p. 552-554.
- [22] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, „Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials“, *Appl. Clay Sci.*, (2018), **153 (1)**, p. 172-186.
- [23] J.S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.-P. Besse, „Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions“, *J. Catal.*, (2000), **183 (2)**, p. 370-381.
- [24] V. Rives and M. A. Ulibarri, „Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates“, *Coord. Chem. Rev.*, (1999), **181 (1)**, p. 61-120.
- [25] O. N. Krasnobaeva, „Chromium, vanadium, molybdenum, tungsten, magnesium, and aluminum hydrotalcite hydroxo salts and oxide catalysts on their base“, *Russ. J. Inorg. Chem.*, (2009), **54 (4)**, p. 495-499.
- [26] J. S. Valente, J. Hernandez-Cortez, M. S. Cantu, G. Ferrat, E. López-Salinas, „Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts“, *Catal. Today*, (2010), **150 (3-4)**, p. 340-345.

- [27] M.-Q. Zhao, Q. Zhang, J.-Q. Huang, J.-Q. Nie, and F. Wei, „Layered double hydroxides as catalysts for the efficient growth of high quality single-walled carbon nanotubes in a fluidized bed reactor”, *Carbon*, vol. (2010), **48 (11)**, p. 3260-3270.
- [28] T. Hibino, A. Tsunashima, „Synthesis of Paramolybdate Intercalates of Hydrotalcite-like Compounds by Ion Exchange in Ethanol/Water Solution“, *Chem. Mater.*, (1997), **9**, p. 2082-2089.
- [29] E. P. Giannelis, D. G. Nocera, and T. J. Pinnavaia, „Anionic Photocatalysts Supported in Layered Double Hydroxides: Intercalation and Photophysical Properties of a Ruthenium Complex Anion in Synthetic Hydrotalcite”, *Clays Clay Miner.*, (1987), **44**, p. 203-205.
- [30] T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu, „Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetate anion: synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution“, *Sep. Purif. Technol.*, (2005), **47 (1)**, p. 20-26.
- [31] H.N. Tran, C.-C. Lin, H.-P. Chao, „Amino acids-intercalated Mg/Al layered double hydroxides as dual-electronic adsorbent for effective removal of cationic and oxyanionic metal ions“, *Sep. Purif. Technol.*, (2018), **192**, p. 36-45.
- [32] V. Fernon, A. Vichot, P. Colombet, H. Damme, F. Bégin, *Mater. Sci. Forums*, (1994), **152-153**, p. 335-338.
- [33] T. Ikeda and T. Yasunaga, „Stereoselective Exchange Kinetics of L- and D-Histidines for Cl⁻ in the Interlayer of a Hydrotalcite – like Compound by the Chemical Relaxation Method”, (1984), **9**, p. 5112-5115.
- [34] S. Miyata, „Physico - Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition w + i“, *Clays Clay Miner.*, (1980), **28 (1)**, p. 50-56.
- [35] S. Miyata, „Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds“, *Clays Clay Miner.* (1983), **31**, p. 305-311.
- [36] X. J. Zhao, Y. Q. Zhu, S. M. Xu, H. M. Liu, P. Yin, Y. L. Feng, H. Yan, „Anion exchange behavior of M^{II}Al layered double hydroxides: a molecular dynamics and DFT study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2020), **22**, p. 19758-19768.
- [37] M. R. Othman, Z. Helwani, and W. J. N. Fernando, „Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review”, *Appl. Organomet. Chem.*, (2009), **23 (9)**, p. 335-346.
- [38] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, and X. Duan, „Preparation of layered double hydroxides”, (2006), p. 89-119.
- [39] S. Mallakpour, M. Hatami, Ch. M. Hussain, „Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, (2020), **283**, p. 102216.

- [40] N. Iyi and T. Sasaki, „Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich Mg/Al-LDH (layered double hydroxide),” *Appl. Clay Sci.*, (2008), **42 (1-2)**, p. 246-251.
- [41] A. Wegrzyn, A. Rafalska-Łasocha, B. Dudek, and R. Dziembaj, „Nanostructured V-containing hydrotalcite-like materials obtained by non-stoichiometric anion exchange as precursors of catalysts for oxidative dehydrogenation of n-butane”, *Catal. Today*, (2006), **116 (1)**, p. 74-81.
- [42] A. Smalenskaite, D.E.L. Vieira, A.N. Salak, M.G.S. Ferreira, A. Katelnikovas, A. Kareiva, „A comparative study of co-precipitation and sol-gel synthetic approaches to fabricate cerium-substituted MgAl layered double hydroxides with luminescence properties”, *Appl. Clay Sci.*, (2017), **143**, p. 175-183.
- [43] M.G. Siebecker, W. Li, D.L. Sparks, „The important role of layered double hydroxides in soil chemical processes and remediation: what we have learned over the past 20 years”, *Adv Agron*, (2018), **147**, p. 1-59.
- [44] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Gra, and D. Tichit, „Synthesis and characterization of sol ± gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples”, (2000), **39**.
- [45] A. Smalenskaite, „A sol-gel derived lanthanide-substituted layered double hydroxides Mg₃/Al_{1-x}Ln_x”, *Acta Phys. Polonica A*, (2018), **133**, p. 884-886.
- [46] D. Sokol, A. N. Salak, M. G. S. Ferreira, A. Beganskiene, A. Kareiva, „Bi-substituted Mg₃Al-CO₃ layered double hydroxides”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2017), **85**, p. 221-230.
- [47] D. Sokol, D. Vieira,., A. Zarkov, „Sonication accelerated formation of Mg-Al-phosphate layered double hydroxide via sol-gel prepared mixed metal oxides”, *Sci Rep*, (2019), **9**, p. 10419.
- [48] K.L. Erickson, T.E. Bostrom, R.L. Frost, „A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM”, *Mater. Lett.*, (2005), **59**, p. 226-229.
- [49] J. Rocha, M. del Arco, V. Rives, A.M. Ulibarri, „Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study”, *J. Mater. Chem.*, (1999), **9**, p. 2499-2503.
- [50] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, „Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: a review”, *Appl. Clay Sci.*, (2014), **88-89**, p. 239-269.
- [51] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, and F. Elisei, „Anion exchange of methyl orange into Zn-Al synthetic hydrotalcite and photophysical characterization of the intercalates obtained”, *Langmuir*, (1990), **15 (13)**, p. 4454-4460.
- [52] U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, F. Elisei, and L. Latterini, „Surface uptake and intercalation of fluorescein anions into Zn-Al-hydrotalcite. Photophysical characterization of materials obtained”, *Langmuir*, (2000), **16 (26)**, p. 10351-10358.
- [53] K. Klemkaite, A. Khinsky, A. Kareiva, „Reconstitution effect of Mg/Ni/Al layered double hydroxide”, *Mater. Lett.*, (2011), **65**, p. 388-391.

- [54] D. Cosano, C. Esquinas, C. Jimenez-Sanchidrian, J.R. Ruiz, „Use of Raman spectroscopy to assess the efficiency of MgAl mixed oxides in removing cyanide from aqueous solutions“, *Appl. Surf. Sci.*, (2016), **364**, p. 428-433.
- [55] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, „Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution“, *Chem. Mater.* (2004), **16**, p. 2926-2932.
- [56] S. P. Newman, W. Jones, „Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions“, *J. Solid State Chem.*, (1999), **148 (1)**, p. 26-40.
- [57] S. P. Newman, W. Jones, „Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests“, *New J Chem*, (1998), **22 (2)**, p. 105-115.
- [58] N. Morel-Desrosiers, J. Pisson, Y. Israël, C. Taviot-Guého, J.-P. Besse, J.-P. Morel, „Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn-Al-Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange“, *J. Mater. Chem.*, (2003), **13 (10)**, p. 2582-2585.
- [59] G. R. Williams, A. J. Norquist, D. O'Hare, „Time-Resolved, In Situ X-ray Diffraction Studies of Staging during Phosphonic Acid Intercalation into $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “, *Chem. Mater.*, (2004), **16 (6)**, p. 975-981.
- [60] S. Sanati, Z. Rezvani, „Ultrasound-assisted synthesis of NiFe-layered double hydroxides as efficient electrode materials in supercapacitors“, *Ultrason Sonochem*, (2018), **48**, p. 199-206.
- [61] N.S. Althabaiti, F.M. Al-Nwaiser, T.S. Saleh, M. Mokhtar, „Ultrasonic-Assisted Michael Addition of Arylhalide to Activated Olefins Utilizing Nanosized CoMgAl-Layered Double Hydroxide Catalysts“, *Catalysts*, (2020), **10**, p. 220-235.
- [62] A. Vaccari, „Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays“, *Catal. Today*, (1998), **41**, p. 53-71.
- [63] E. S. P. B. V, H. Schaper, „Stabilized Magnesia: a Novel Catalyst (Support) Material“, (1989), **54**, p. 79-90.
- [64] J.A. van Bokhoven, J.C.A.A. Roelofs, K.P. de Jong, D.C. Koningsberger, „Unique Structural Properties of the Mg–Al Hydrotalcite Solid Base Catalyst: An In Situ Study Using Mg and Al K-Edge XAFS during Calcination and Rehydration“, *Chem. Eur. J.*, (2001), **7**, p. 1258-1265.
- [65] H. Kodama, G. J. Ross, „Tiron Dissolution Method Used to Remove and Characterize Inorganic Components in Soils“, (1989), **1977**.
- [66] S. J. Palmer, A. Soisonard, R. L. Frost, „Journal of Colloid and Interface Science Determination of the mechanism (s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio“, *J. Colloid Interface Sci.*, (2009), **329 (2)**, p. 404-409.

- [67] D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M.A. Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, „Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products“, *Appl. Clay Sci.*, (2010), **50**, p. 292-298.
- [68] R. Yang, Y. Gao, J. Wang, Q. Wang, „Layered double hydroxide (LDH) derived catalysts for simultaneous catalytic removal of soot and NOx“, *Dalton Trans.*, (2014), 43, p. 10317-10327.
- [69] S. Singha, M. Sahoo, K. Parida, „Highly active Pd nanoparticles dispersed on amine functionalized layered double hydroxide for Suzuki coupling reaction“, *Dalton Trans.*, (2011), **40**, p. 7130-7132.
- [70] A.U. Kura, M.Z. Hussein, S. Fakurazi, P. Arulselvan, „Layered double hydroxide nanocomposite for drug delivery systems; bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement“, *Chem. Cent. J.*, (2014), **8 (47)**, p. 1-8.
- [71] Y. Jin, C. Hea-Eun, C. Soo-Jin, „Acute oral toxicity and kinetic behaviors of inorganic layered nanoparticles“, *J. Nanomater.*, (2013), **8**, p. 1-8.
- [72] L. Perioli, C. Pagano, „Inorganic matrices: an answer to low drug solubility problem“, *Expert Opin. Drug Deliv.*, (2012), **9**, p. 1559-1572.
- [73] L. Perioli, P. Mutascio, C. Pagano, „The influence of the nanocomposite MgAl-HTlc on gastric absorption of drugs: in vitro and ex vitro studies“, *Pharm. Res.*, (2013), **30**, p. 156-166.
- [74] K. Sugano, M. Kansy, P. Artursson, A. Avdeef, S. Bendels, L. Di, G.F. Ecker, B. Faller, H. Fischer, G. Gerebtzoff, H. Lennernaes, F. Senner, „Coexistence of passive and carrier-mediated processes in drug transport“, *Nat. Rev. Drug Discov.*, (2010), **9**, p. 597-614.
- [75] P. Parashar, V. Sharma, D.D. Agarwal, N. Richhariya, „Rapid synthesis of hydrotalcite with high antacid activity“, *Mater. Lett.*, (2012), **74**, p. 93-95.
- [76] S.H. Hussein-Al-Ali, M. Al-Qubaisi, M.Z. Hussain, M. Ismail, Z. Zainal, M.N. Hakim, „Controlled release and angiotensin-converting enzyme inhibition properties of an antihypertensive drug based on a perindopril erbumine-layered double hydroxide nanocomposite“, *Int. J. Nanomedicine*, (2012), **7**, p. 2129-2141.
- [77] H. Tada, J. Bronkema, A.T. Bell, „Application of in situ surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) to the study of citrate oxidation on silica-supported silver nanoparticles“, *Catal. Lett.*, (2004), **92**, p. 93-99.
- [78] J. Su, X.L. Yu, J.L. You, S.T. Yin, „Raman spectroscopy studies on the aqueous solutions of sodium formate and lithium formate“, In: 25 (2005) p. 532-536. Chinese. PMID: 16097678.
- [79] H. Noma, Y. Miwa, I. Yokoyama, K. Machida, „Infrared and Raman intensity parameters of sodium acetate and their intensity distributions“, *J. Molec. Struct.*, (1991), **242**, p. 207-219.