



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
ORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Neringa Gailiūtė

Farmacinė chemija
Magistro baigiamasis darbas

**SLUOKSNIUOTI Dvigubi Hidroksidai: Sintezės
Kinetikos Tyrimas ir jų Taikymas Biomedicinoje**

Darbo vadovas
Doc. Dr. Denis Sokol

Vilnius 2026



**VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
ORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT**

Neringa Gailiūtė
Pharmaceutical chemistry
Master thesis

**LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: INVESTIGATING
SYNTHESIS KINETICS AND THEIR BIOMEDICAL
APPLICATIONS**

Scientific adviser
Doc. Dr. Denis Sokol

Vilnius 2026

TURINYS

SUTRUMPINIMAI.....	4
ĮVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1 Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai	6
1.2 Sintezės metodai	7
1.2.1 Bendrojo nusodinimo metodas	7
1.2.2 Zolių-gelių metodas.....	8
1.2.3 Atminties efektas	8
1.2.4 Hidroterminė sintezė ir apdorojimas	9
1.3 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų kinetika	9
1.3.1 pH įtaka	9
1.3.2 Brendimo laiko ir temperatūros įtaka	10
1.3.3 Šarminio tirpalo įtaka	10
1.4 Anijonų mainai	11
1.5 Anijonai sluoksniuotuose dvigubuose hidroksiduose	12
1.6 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų panaudojimas biomedicinoje	12
2. EKSPERIMENTO METODIKA	14
2.1 Reagentai	14
2.2 Sintezės metodika	14
2.2.1 Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH sintezė prie pH=8	14
2.2.2 Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH sintezė prie pH=8.....	14
2.2.3 Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH sintezė prie pH 9-12.....	15
2.2.4 Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH sintezė prie pH 9-12	15
2.2.5 Tarp sluoksnių anijono CO_3^{2-} pakeitimas į Cl^-	16
2.2.6 Tarp sluoksnių anijono Cl^- pakeitimas į salicilatą.....	16
2.2.7 Tarp sluoksnių anijono Cl^- pakeitimas į sulfadiaziną.....	16
2.3 Aparatūra	17
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	18
3.1 Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH sintezės ir kinetikos aptarimas	18
3.2 SDH junginių tarp sluoksnių anijono pakeitimas į Cl^-	26
3.3 Organinių anijonų įterpimas į SDH	33
IŠVADOS	43
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	44
SANTRAUKA	48
SUMMARY	49

SUTRUMPINIMAI

FTIR - Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija

EDX - energijos dispersinė rentgeno spindulių spektroskopija

MMO - mišrūs metalų oksidai

SDH - sluoksniuoti dvigubi hidroksidai

SEM - skenuojančioji elektroninė mikroskopija

XRD - rentgeno spindulių difrakcinė analizė

ICP-OES - induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija

BET - Brunauerio–Emmetto–Tellerio metodas

BJH - Barretto–Joynerio–Halendos metodas

IVADAS

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (sutrumpintai SDH), dar žinomi kaip hidrotalcito tipo junginiai arba anijoninis molis, yra plačiai tiriama sluoksniuotų neorganinių medžiagų klasė. SDH junginių formulė išreiškiama kaip $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, kur M^{2+} (Mg, Zn, Ni, Cu,...) ir M^{3+} (Al, Fe, Cr, Co,...) yra atitinkamai divalenčiai ir trivalenčiai metalo jonai, o A^{n-} anijonai ir H_2O molekulės išsidėsčiusios tarp sluoksnyje. Tarp sluoksnių anijonai išlygina teigiamą katijonio sluoksnių SDH krūvį. Keičiant katijonus, jų santykį ir tarp sluoksnių anijoną, galima susintetinti platų spektrą SDH junginių. Šie junginiai sulaukė daug dėmesio dėl jų struktūros, aukšto kristališkumo, stabilumo, lengvos sintezės, „atminties efekto“ ir anijonų pakeitimo galimybių [1-4]. SDH panaudojimas atrandamas įvairiose srityse: juos galima pritaikyti kaip adsorbentus ir organinių reakcijų katalizatorius, taip pat biomedicinoje, keramikoje bei žemės ūkio sektoriuje [1, 5, 6].

SDH sintezė gali būti atliekama atliekanti keliais metodais, iš kurių dažniausiai naudojami yra bendro nusodinimo, zolių-gelių, hidroterminis ir rekonstrukcijos („atminties efektas“) metodai. Nepriklausomai nuo pasirinkto metodo, tikslingam SDH susidarymui yra itin svarbu pasirinkti tinkamas sintezės sąlygas. Bendrojo nusodinimo sintezės metu būtina kontroliuoti tirpalo pH, pasirinkti tinkamą metalų druskų koncentraciją ir šarminį reagentą. Norint susintetinti tinkamų savybių SDH junginius svarbu atsižvelgti į sintezės temperatūrą, maišymo greitį ir brendimo laiką [1, 7]. Šie kinetiniai parametrai turi didelę įtaką SDH struktūros susidarymui, tačiau literatūroje tai nėra plačiai nagrinėjama tema. SDH struktūrinės savybės (kristališkumas, dalelių dydis, tarp sluoksnių atstumas) tiesiogiai priklauso nuo sintezės kinetikos, ir nuo jų priklauso šių medžiagų gebėjimas įterpti anijonus į tarp sluoksnių [2, 8, 9].

Šio magistro darbo tikslas susideda iš dviejų dalių. Pirmasis tikslas yra susintetinti Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH mėginius bendrojo nusodinimo metodu, atliekant sintezes prie 8, 9, 10, 11 ir $12 \pm 0,2$ pH verčių, taip ištiriant jų formavimosi kinetiką. Antrasis tikslas yra atlikti anijonų mainus, iš pradžių keičiant tarp sluoksnyje esantį CO_3^{2-} į Cl^- , o tuomet įterpti organinius salicilato ir sulfadiazino anijonus ir ištirti šių mėginių savybes.

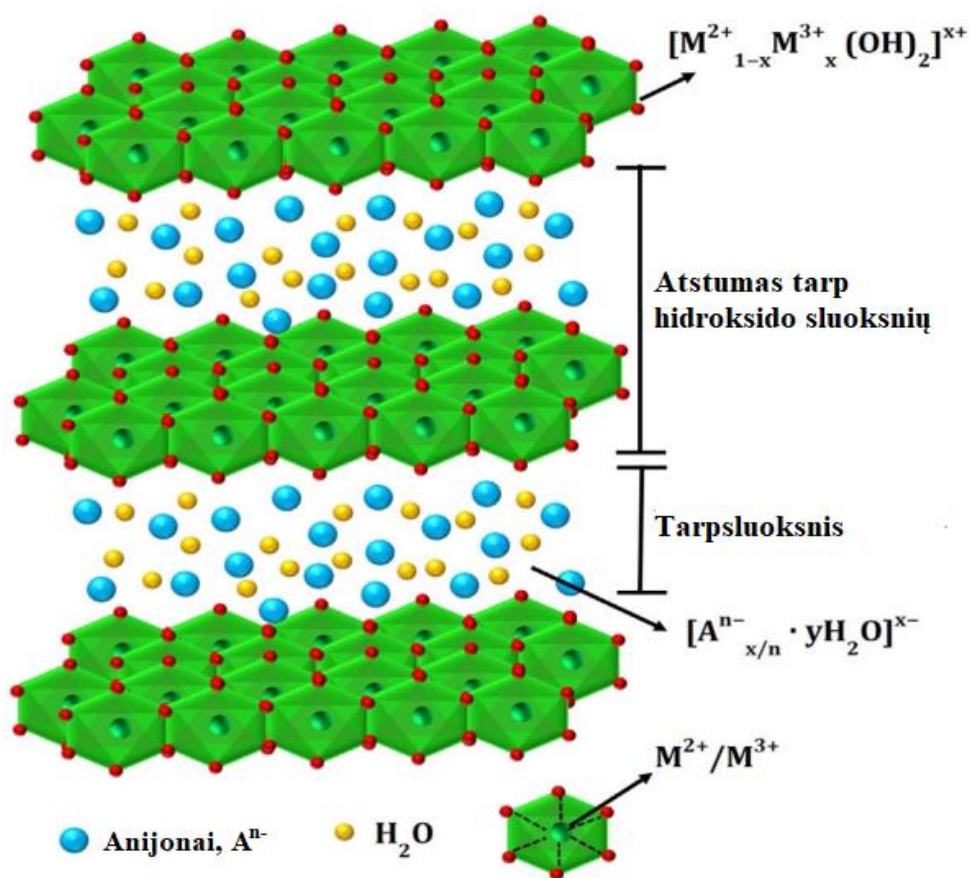
Šiam darbo tikslui atlikti buvo iškelti šie uždaviniai:

- Bendrojo nusodinimo metodu susintetinti Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH, atliekant kiekvieno mėginio sintezę 8, 9, 10, 11 ir $12 \pm 0,2$ pH vertėse;
- Ištirti susintetintų SDH mėginių kinetiką, nustatyti tinkamiausias sintezės pH vertes. Ištirti šių SDH junginių fazinę sudėtį, struktūrinės ir morfologinės savybės bei antibakterinį aktyvumą;
- Atlikti anijonų pakeitimą: geriausiai susiformavusiuose mėginiuose pakeisti tarp sluoksnių anijoną iš CO_3^{2-} į Cl^- ;
- Atlikti antrąjį anijonų pakeitimą: tarp sluoksnyje pakeisti Cl^- į organinius salicilato ir sulfadiazino anijonus;
- Ištirti organiniais anijonais modifikuotų SDH fazinę sudėtį, struktūrinės ir morfologinės savybės.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH) yra dvi-dimensiniai sluoksniuoti junginiai, kitaip žinomi kaip hidrotalcito tipo junginiai arba anijoninis molis (dėl jų savybės įterpti anijonus į tarpsluoksnį). Dauguma SDH mėginių yra sintetinės kilmės, o jų struktūra primena natūralų mineralą hidrotalcitą ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [1,2]. SDH yra junginiai, turintys teigiamai įkrautus brusito tipo sluoksnius ($\text{brusitas} = \text{Mg}(\text{OH})_2$), kuriuose katijonai yra oktaedriškai koordinuoti su OH^- , taip sudarant SDH sluoksnį. Tarpsluoksniniai anijonai išlygina teigiamą katijoninio SDH sluoksnio krūvį. Elektrostatinių sąveikų ir vandenilinių ryšių dėka susidaro ryšiai tarp oktaedrinių sluoksnių ir anijoninio tarpsluoksnio, taip leidžiant SDH sluoksniams nugulti vienas ant kito [5, 10].



1 pav. SDH struktūra¹

SDH formulė išreiškiama kaip $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, kur M^{2+} – divalenčiai metalo jonai, M^{3+} – trivalenčiai metalo jonai, o A^{n-} - tarpsluoksnio anijonas. Metalų santykį $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ nurodo x [1, 2, 5, 10]. Didžioji dalis literatūros šaltinių teigia, kad gryna hidrotalcito fazė pasiekama esant $0,2 < x < 0,33$ ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ santykis tarp 2:1 ir 4:1), tačiau pati SDH struktūra susidaro ir $0,1 < x < 0,5$ riboje [10, 11]. Teoriškai, metalų santykiui viršijus $x > 0,33$ turėtų susiformuoti ir nusėsti $\text{M}(\text{OH})_3$ hidroksidai. Analogiškai, esant dideliame M^{2+} tankiui ir $x < 0,2$, susidaro $\text{M}(\text{OH})_2$. Abiejais atvejais padidėja tikimybė susidaryti kitoms fazėms su skirtingomis struktūromis, o ne SDH junginiui [1,2].

¹ Nuotrauka paimta iš straipsnio: Geetanjali Mishra, Barsha Dash, Sony Pandey. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, Applied Clay Science, Volume 153, 2018, Pages 172-186, ISSN 0169-1317.

Dažnai sintezei naudojami Mg ir Al katijonai, nors SDH sluoksniai gali būti sudaromi ir iš Ca, Ga, In, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Retais atvejais M^{2+} vaidmenį gali atlikti vienvaleintis Li^+ , o vietoje M^{3+} gali būti įterpiami keturvalenčiai Ti, Sn ir Zr katijonai. SDH sintezė dažniausiai atliekama su dviejų metalų druskomis, tačiau junginių sudėtis jais neapsiriboja – galimos SDH sistemos, sudarytos iš trijų, keturių ir daugiau skirtingų metalų [6, 12, 13].

SDH junginiai sulaukia daug dėmesio dėl plačių panaudojimo sričių, susijusių dėl jų mažo toksiškumo, sąlyginai nesudėtingos ir ekonomiškios sintezės bei struktūros stabilumo. Šie hidrotalcito tipo junginiai įprastai pasižymi dideliu paviršiaus plotu, aukštu kristališkumu ir terminiu stabilumu, anijonų pakeitimo galimybe, rekonstrukcija (taip vadinamu „atminties efektu“), tarpsluoksnio pritaikomumu ir lankstumu [2, 3]. SDH gali būti naudojami kaip adsorbentai, antipirenai, katalizatoriai ir fotokatalizatoriai, antimikrobinės biomedžiagos, keraminiai ir mišrių metalų oksidų (MMO) prekursoriai, vaistų pernašos sistemose, biomedicinoje, agrikultūros sektoriuje ir daugelyje kitų sričių [1, 3, 5, 6].

1.2 Sintezės metodai

1.2.1 Bendrojo nusodinimo metodas

Vienas iš plačiausiai taikomų SDH sintezės būdų yra bendrojo nusodinimo metodas, pasižymintis paprastumu ir ekonomiškumu. Jį taip pat galima pritaikyti didelės skalės sintezėje. Metodas gali būti apibūdinamas kaip vienu metu vykstantis $M(OH)_2$ ir $M(OH)_3$ nusodinimas, kur metalų druskos yra naudojamos kaip prekursoriai. Svarbu naudoti bazę, kuri būtų pakankamai stipri SDH nusodinimui [1-3, 14]. Bendrojo nusodinimo mechanizmas remiasi hekso-akva kompleksų kondensacija tirpale, kurios metu formuojasi brusito-tipo sluoksniai su tolygiai pasiskirsčiusiais metalo katijonais ir solvatuotais tarpsluoksnio anijonais [2, 14]. Pagrindiniai faktoriai, lemiantys susidariusio SDH savybes yra pH vertė, brendimo laikas ir temperatūra. Priklausomai nuo tirpalo persotinimo, šis metodas iš dalies leidžia kontroliuoti susidarančių dalelių morfologiją ir dydį, tačiau dažnai jo metu nesusiformuoja aukšto kristališkumo SDH fazė [3, 10, 14].

Bendro nusodinimo sintezė gali būti atliekama keliais būdais - pastoviam pH (žemo persotinimo metodas) arba kintančiame pH (aukšto persotinimo metodas) [9, 14]. Pagrindiniai jų skirtumai pateikti 1 lentelėje. Nepriklausomai nuo pasirinkto metodo, pradinė reagentų koncentracija turėtų sudaryti persotintą tirpalą, o pH vertė turėtų būti kontroliuojama [16]. Pastovaus pH metode M^{2+} ir M^{3+} metalų druskų tirpalai ir šarminis tirpalas lašinami į reakcijos indą tokiu greičiu, kad pH išliktų pastovus. Kintančio pH metode metalų druskų tirpalas greitai lašinamas į šarminį tirpalą (arba atvirkščiai), palaikant intensyvią reakcijos maišymą. Didžiausias pastovaus pH metodo privalumas yra tas, kad sumažėja tikimybė susidaryti pašalinams $M(OH)_2$ ir $M(OH)_3$ junginiams, todėl susidaręs SDH pasižymi M^{2+}/M^{3+} santykiu, kuris yra artimas naudotų prekursorių stochiometrijai [14].

Bendrojo nusodinimo sintezė gali būti laikoma efektyviausiu metodu gauti SDH junginius - nors procesas yra ilgas dėl brendimo laiko, gaunamos kristališkos medžiagos su aukšta išeiga. Gauti junginiai gali būti papildomai apdorojami hidrotermiškai arba mikrobangų spinduliuote, taip pagerinant kristališkumą, porų dydį, paviršiaus plotą ir/arba sutrumpinant sintezės laiką [16].

1 lentelė. Pagrindiniai skirtumai tarp pastovaus ir kintančio pH metodo [14, 16].

	Pastovaus pH metodas	Kintančio pH metodas
pH kontrolė	Tiksliai palaikoma sintezės metu	Sintezės metu svyruoja
Morfologija	Didesni ir vienodesni kristalai	Mažesni, netolygūs ir dažnai amorfiški kristalai
Kristališkumas	Aukštas	Daug prastesnis, lyginant su pastovaus pH metodu
Grynumas	Didesnė tikimybė susiformuoti grynai hidrotalcito fazei	Dažnai susidaro priemaišinės fazės; didelė tikimybė susidaryti kitokiam M^{2+}/M^{3+} santykiui

1.2.2 Zolių-gelių metodas

Zolių-gelių metodu dažnai sintetunami neorganiniai polimerai arba keramika, kada norima išlaikyti specifinį stechiometrinį santykį. Šis metodas dažnai pasitelkiamas SDH mėginių sintezei dėl jo paprastumo (sintezės atliekamos iki 100°C, naudojant neorganines druskas), žemos kainos bei mažų energijos ir laiko sąnaudų. SDH, gaminami zolių-gelių metodu, pasižymi dideliu grynumu, homogeniškumu ir porėtumu, taip pat ir mažu dalelių dydžiu. Sintetinamo mėginio homogeniškumą ir struktūrines savybes galima kontroliuoti reakcijos metu, keičiant prekursorių koncentracijas, temperatūrą, pH bei laikymo trukmę. Tai leidžia pagaminti SDH su specifiniais M^{2+}/M^{3+} santykiais. Dėl pačios sintezės ypatybių, galutinis produktas dažnai būna amorfiškas, o dalelės pasižymi mažesniu kristališkumu [16-18].

Zolių-gelių sintezė yra atliekama per kelis žingsnius. Šiame metode yra pasitelkiami reagentai, galintys dalyvauti polikondensacijos reakcijose (pvz. etilenglikolis). Pirmiausiai vyksta prekursorių hidrolizė, kas leidžia susidaryti zoliui. Gelis gaunamas polikondensacijos metodu, o tankus gelis susidaro priklausomai nuo laikymo bei džiovavimo trukmės. SDH sintezės zolių-geliu metu tarpsluoksnyje pasilieka organinių priemaišų, kurios pašalinamos susidariusį gelį kaitinant aukštoje temperatūroje. Terminis SDH apdorojimas lemia dehidrataciją, dehidroksilinimą ir anijono iš tarpsluoksnių pašalinimą [17, 18]. Priklausomai nuo galutinio junginio panaudojimo, mažam kristališkumui pagerinti yra pasitelkiami papildomi sintezės žingsniai – mikrobangų spinduliavimas, hidroterminis arba ultragarso apdorojimas [16].

1.2.3 Atminties efektas

Atminties efektas, dar vadinamas SDH rekonstrukcija, yra hidrotalcitų sugebėjimas atkurti sluoksniuotą struktūrą po terminio apdorojimo. Kalcionuojant SDH mėginius 400-500°C temperatūroje vyksta sluoksniuotos struktūros sugriuvimas, o katijoninė aplinka išlieka nepakitusi. Terminio apdorojimo metu vyksta dehidratacijos, dehidroksilinimo ir tarpsluoksnių anijono pašalinimas. Pirmiausiai išsiskiria vanduo, absorbuotas ant SDH paviršiaus. Kylant temperatūrai sugriūva tarpsluosnis: išgaruoja sluoksniuotos struktūros viduje susikaupęs vanduo, o galiausiai pašalinama hidroksidinės grupės [2, 19]. Terminiškai apdorojant mėginius, pašalinama tarpsluoksnių anijonai (pvz. CO_3^{2-} , NO_3^-) ir sluoksniuota struktūra sugriūva į kubinę fazę. Kaitinimą atliekant

aukštesnėje negu 500°C temperatūroje, gali būti paveikta junginio rekonstrukcija – susiformuos stabilios špinelio fazės [2, 3, 11].

Kalcionuojant hidrotalcitus yra gaunami MMO, kuriuos sumaišius su vandeniu arba tirpalu (turinčiu norimą įterpti anijoną) galima atstatyti SDH struktūrą. Regeneracija dažniausiai vyksta per tirpimo – persikristalizavimo mechanizmą, todėl vandeninė terpė (arba vandens garai) yra būtina sąlyga SDH atstatymui. Struktūros regeneracija po kaitinimo ir rehidratacijos nėra visiškai grįžtama, kadangi dalis M^{3+} jonų pereina iš oktaedrinės į tetraedrinę koordinaciją. Dėl šios priežasties rekonstrukcijos metodu atstatyti mėginiai pasižymi blogesniu kristališkumu bei skirtinga struktūra, savybėmis ir priemaišų kiekiu, lyginant su įprastais SDH mėginiais [2, 14, 20].

Rekonstrukcijos metodas yra itin naudingas naujų anijonų įterpimui į tarpsluoksnį, specifiskai didelių ir/ar komplikuočių organinių ir neorganinių molekulių. Tokių anijonų įterpimas yra atliekamas inertinėje atmosferoje, ir šiuo metodu buvo sėkmingai įterptos salicilo rūgšties, fenilalanino, vyno rūgšties, chlorotalonilio, albumino junginiai [2, 6, 17].

1.2.4 Hidroterminė sintezė ir apdorojimas

SDH junginiai hidrotermiskai gali būti ir sintetinami, ir apdorojami. Sintezė atliekama autoklavuose su padidinta temperatūra ir slėgiu, naudojant vandenyje ištirpintas metalų druskas. Tiesioginė hidroterminė sintezė padidina dalelių dydį, lyginant su kitais sintezės metodais – augimas vyksta šonuose, suformuojant heksagoninius kristalus [16, 18]. Kaip ir kituose sintezės metoduose, M^{2+}/M^{3+} santykis ir tarpsluoksnio anijonai gali būti modifikuojami pagal norimą gauti SDH junginį [16].

Tikintis optimizuoti sintetinamus SDH mėginius, dažnai pasitelkiamas hidroterminis apdorojimas. Prieš tai atliktos sintezės (pvz. bendrojo nusodinimo metodu) suspensija yra perpilama į nerūdijančio plieno autoklavą, kuriame išlaikomos švelnios hidroterminės sąlygos – 100-200°C temperatūra ir šiek tiek aukštesnis negu atmosferinis slėgis. Suspensija hidroterminėmis sąlygomis paliekama porai valandų arba keliom dienom [11, 16, 18]. Šiame etape įvyksta antrinis kristalizacijos centrų formavimasis ir kristalų augimas per Ostvaldo brandinimo mechanizmą, kuris lemia didesnio kristališkumo, didesnių dalelių dydžių ir aukštesnio grynumo SDH junginių susidarymą [16, 21]. Hidroterminis metodas taip pat pasitelkiamas norint gauti SDH mėginius su anijonais, kurie įprastomis sintezės sąlygomis į tarpsluoksnį neįsiterpia [22].

1.3 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų kinetika

1.3.1 pH įtaka

Sintezės pH yra vienas svarbiausių parametru, lemiančių SDH formavimosi eigą, kristalizacijos centrų susidarymo greitį ir augimą, bei galutinės struktūros stabilumą. Nustatyta, kad SDH sintezei būtina šarminė terpė, tačiau optimali sintezės pH vertė taip pat priklauso nuo naudojamų katijonų pobūdžio ir jų hidroksidų nusodinimo kreivės kirtimosi [1, 8]. Bet kuriuo atveju, tirpalo pH turi būti griežtai reguliuojamas: esant per mažai pH vertei neįvyks pilnas metalų jonų nusodinimas, o per aukštas pH lems antrinių fazių susidarymą. Abiejais atvejais netinkamai pasirinkta pH vertė gali leisti įvykti šalutinių fazių formavimuisi [16].

ZnAl-SDH junginyje, priklausomai nuo naudojamų prekursorių (sulfatų arba nitratų druskų), gryna hidrotalcito fazė susidaro pH 8-10 arba 9-11 intervale. Reakcijai leidžiant vykti žemesnėse pH vertėse gaunamos papildomos $Al(OH)_3$ (prekursoriai – sulfatai) arba $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (prekursoriai – nitratai) fazės, o susidaranti hidrotalcito fazė pasižymi mažu kristališkumu. Didėjant tirpalo pH susidaro maišytų hidroksidų priemaišos - ZnO (prekursoriai – nitratai), $Na[Al(OH)_4]$ ir $Na_2[Zn(OH)_4]$

(prekursoriai – sulfatai) [1]. Galima teigti, kad aukštesnėse pH vertėse į SDH sluoksnius įsiterpia mažesni kiekiai Zn^{2+} , o sintezės pusiausvyra pasislenka ZnO susidarymo link [7].

Stebint pH įtaką CuAl-SDH formavimuisi pastebima, kad naudojami prekursoriai taip pat daro įtaką hidrotalcito fazių susidarymu. Naudojant sulfatinis prekursorius, grynusia hidrotalcito fazė susidaro tik esant pH 8. Žemesnės pH vertės reakcijos metu skatina CuO ir $Al(OH)_3$ formavimąsi ir apsunkina hidrotalcito susidarymą. Sintezę atliekant prie $pH > 8$ susidaro tik CuO, $Cu(OH)_2$ ir $Na_2[Cu(OH)_4]$. Reakcijai pasirinkus nitratinis prekursorius, hidrotalcitinės fazės susidarymas galimas pH 9-11 intervale, o kitose pH vertėse susidaro $Al(OH)_3$ ir CuO priemaišos. Tačiau atsižvelgiant į faktą, kad prie pH 10 padidėja tikimybė susidaryti gipsitui, net ir naudojant nitratus prekursorius sintezę rekomenduojama atlikti pH 7-8 vertėse [1].

MgAl-SDH sintezei prekursoriai nedaro tokios įtakos kaip ZnAl-SDH ir CuAl-SDH atveju. Kaip tinkamiausias sintezės pH laikomas 10, kadangi prie šios vertės reakcijos tirpale nebėra pastebimi Mg^{2+} ir Al^{3+} jonai. Laikoma, kad sintezės metu pirmiausiai sureaguoja Al^{3+} jonai, suformuojant hidroksidą, ir tik vėliau ima mažėti Mg^{2+} koncentracija [1, 23].

1.3.2 Brendimo laiko ir temperatūros įtaka

Brendimo laikas ir sintezės temperatūra yra kiti svarbūs parametrai, darantys įtaką kristališkumui bei kristalų dydžiui. Aukštesnė temperatūra kristališkumą skatina labiau negu brendimo laikas, kuris didesnę įtaką turi galutinio produkto katijonų santykiui ir išeigai [1, 10, 24].

Viename iš literatūros šaltinių teigiama, kad optimaliausias brendimo laikas yra 8-12 valandų, priklausomai nuo sintetinio SDH mėginio [1], tačiau didžioji dalis šaltinių su šiuo teiginiu nesutinka [7, 8, 10].

Atliekant MgAl-SDH sintezę su skirtingais 2, 6, 12, 18 ir 24 valandų brendimo laikais pastebėtas geresnis kristališkumas bei pačių kristalitų dydis aukštesnėse vertėse [8]. Atliekant tokį patį eksperimentą su ZnAl-SDH ir 1, 2, 4, 12 ir 24 valandas trunkančiu brendimu, 24 valandas laikytas tirpalas pasižymėjo geriausiu kristališkumu ir optimaliausiu SDH sluoksnių sluoksniaivimu. Kita vertus, 12 ir 24 valandas brandintame SDH susiformavo ir papildomos ZnO priemaišos, kurios nepasirodė kituose mėginiuose [7].

Didėjant reakcijos/brendinimo temperatūrai, buvo pastebėti siauresni ir intensyvesni Bragg'o atspindžiai, indikuojantys apie kristališkumo padidėjimą sluoksnių išsidėstymo plokštumoje. Aukšta brandinimo temperatūra skatina Ostwaldo brendimą - procesą, kurio metu mažesnės ir termodinamiškai nepalankios dalelės ištirpsta, o jų medžiaga nusėda ant didesnių ir stabilesnių kristalų paviršiaus [1, 8, 15].

1.3.3 Šarminio tirpalo įtaka

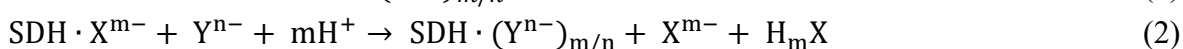
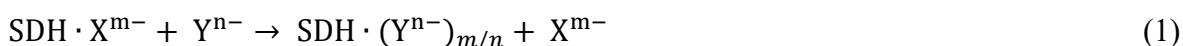
Šarminio tirpalo sudėtis yra vienas iš parametru, darantis tiesioginę įtaką SDH struktūros formavimuisi, kristališkumui ir įsiterpiančių anijonų pobūdžiui. SDH sintezėje dažniausiai naudojama NaOH, Na_2CO_3 arba jų mišinys, tačiau tai nėra vienintelės naudojamos bazės. Kiti šarminio tirpalo kandidatai yra KOH, NH_3 , karbamidas arba hekzaamino kompleksai. Na_2CO_3 skatina karbonato įsiterpimą į tarpsluoksnį, kas padeda užtikrinti grynesnę hidrotalcito fazę ir neleidžia į tarpsluoksnį įsiterpti nitratus ar chloridų anijonams, kurie dažniausiai atsiranda dėl naudojamų pirmtakų [1, 21]. NaOH padeda pasiekti aukštas pH vertes ir daro įtaką tiek branduolių susidarymui, tiek augimui. Didesnė NaOH koncentracija skatina Ostwaldo brendimo procesą, tuo tarpu žema koncentracija jį ženkliai slopina, kadangi aplink augančius branduolius susidarantis Na^+ sluoksnis trukdo tolimesnei agregacijai ir kristalų formavimuisi [8].

Požiūriai apie reikalingą naudoti bazių koncentraciją SDH sintezei išsiskiria. MgAl-SDH sintezei dažnai rekomenduojama, kad NaOH koncentracija būtų dvigubai didesnė už pradinę metalų koncentraciją. Kita vertus, hidrotalcitų, turinčių chloridų ir/arba nitratų anijonus tarp sluoksnyje sintezei siūloma naudoti 2M NaOH tirpalą. SDH junginiams su karbonato anijonu sintezę rekomenduojama atlikti su 2M NaOH ir 0.2M Na₂CO₃ koncentracijomis, siekiant užtikrinti karbonato patekimą į tarp sluoksnį dar nusodinimo stadijoje. Senesnėje literatūroje rekomenduoma pasirinkti tokias NaOH ir Na₂CO₃ koncentracijas, kurios užtikrintų $[\text{CO}_3^{2-}]/([\text{M}^{2+}] + [\text{M}^{3+}])$ santykį ~0,66, o $[\text{OH}^-]/([\text{M}^{2+}] + [\text{M}^{3+}])$ santykį ~2,25 [1, 21]. Tačiau eksperimentiniai duomenys rodo, kad tyros hidrotalcito fazės gali susiformuoti net ir esant labai mažoms NaOH koncentracijoms, jei yra palaikomas tinkamas pH. Galima teigti, kad sintezei naudojamų bazių koncentracija pati savaime nėra lemiantis veiksnys, o daug didesnę įtaką SDH formavimuisi turi reakcijos terpės pH vertė, kuri tiesiogiai lemia nukleacijos greitį ir struktūros stabilumą [1, 8, 21].

1.4 Anijonų mainai

Anijonų mainai yra netiesioginis SDH sintezės metodas, kuris leidžia į hidrotalcito tarp sluoksnį bei paviršių įterpti platų spektrą organinių ir neorganinių anijonų. Šiame metode yra naudojamas SDH pirmtakas (gaunamas bendrojo nusodinimo, zolių-gelių ar hidroterminiu metodu), turintis CO₃²⁻, OH⁻, NO₃⁻ arba Cl⁻ kaip pagrindinį tarp sluoksnio anijoną. Dažnai pastebima, kad hidrotalcitai, turintys CO₃²⁻ tarp sluoksnyje, sunkiai dalyvauja anijonų mainų reakcijose. Manoma, kad taip yra dėl vandenilinių ryšių, kurie susidaro tarp vandens, CO₃²⁻ ir OH⁻ grupių. Atliekant mainų reakcijas naudojamas anijoninės medžiagos. Tam, kad CO₃²⁻ neįsiterptų sintezės metu, anijonų pakeitimo reakcijos atliekamas inertinėje atmosferoje [2, 13, 21, 25].

Anijonų mainų sėkmingumas priklauso nuo hidrotalcito sluoksnių sudėties ir dydžio, M²⁺/M³⁺ santykio bei įterpiamo anijono krūvio ir dydžio. Rekomenduojama sintezę atlikti su šildymu (20-80 °C) ir intensyviu maišymu, o pH vertę palaikyti ne mažiau negu 4. Terpė, kurioje atliekama reakcija, taip pat gali turėti įtakos mainų sėkmingumui [6, 21, 22, 26, 27]. Procesas priklauso nuo elektrostatinėjų jėgų, veikiančių tarp teigiamai įkrautų SDH sluoksnių ir norinčių įsiterpti anijonų. Didesnį elektrostatinį krūvį turintys anijonai lengviau pakeis silpniau sąveikaujančius anijonus. Bendrai šį metodą galima apibendrinti dvejomis schemomis:



Pirmoji reakcija vyksta su anijonais, pasižyminčiais silpnomis elektrostatinėmis sąveikomis. Antrosios reakcijos metu SDH pirmtake yra anijonai, linkę sąveikauti su rūgštimis. Prie tokių anijonų priskiriami karbonatai ir karboksilatai, ir juos yra sunkiau pakeisti nauju anijonu [2, 22]. Norint į tarp sluoksnį įterpti didelius anijonus, įeinančių anijonų difuzija tarp sluoksnyje gali būti sustabdyta, jeigu atstumas tarp hidroksido sluoksnių yra per mažas. Atsiradus tokiai problemai, galima daryti antrinę įterpimą – į SDH yra įterpiama medžiaga su mažesniu anijonu tam, kad jis padidintų atstumą tarp sluoksnių [14].

Tikslus anijonų mainų mechanizmas vis dar nėra tiksliai apibrėžtas, kadangi reakcijos metu gali vykti keli procesai. Pagrindiniais anijonų pasikeitimo mechanizmais laikomi:

- **Topotaktinis mechanizmas.** Išlaikoma pradinė sluoksniuota struktūra, o anijonų mainai vyksta tarp sluoksnyje. Įterpiamas anijonas pakeičia silpniau surištus pradinius

anijonus neišardant sluoksniuotos struktūros. Šiuo mechanizmu susintetinami SDH mėginiai nuo savo pirmtakų skiriasi tarpsluoksniu atstumu.

- **Tirpimo-persikristalizavimo mechanizmas.** Dviejų žingsnių etapas, kurio metu SDH ištirpsta ir persikristalيزuoja į naują SDH mėginį su kitu anijonu. Šį mechanizmą patvirtina masės sumažėjimas po atliktų sintezių (kada nesusidaro šalutinės fazės, galinčios tai paaiškinti).

Literatūros šaltiniuose, kalbančiuose apie SDH anijonų pakeitimą, galima rasti abiejų šių mechanizmų pavyzdžių [26, 28, 29].

1.5 Anijonai sluoksniuotuose dvigubuose hidroksiduose

Į SDH tarpsluoksnį gali įsiterpti tiek organiniai, tiek neorganiniai anijonai. Sėkmingiausias anijonų pakeitimas įvyksta įvedant didesnio krūvio ir mažesnio spindulio anijonus, t.y laikantis jų giminingumo taisyklių. Dažniausiai sutinkama anijonų giminingumo eilė yra $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, kuri naudojama MgAl-SDH mėginiams. Tačiau anijonų įsiterpimo eiliškumui įtaką gali daryti naudojamų metalų druskų prekursoriai ir jų $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ santykis (sluoksnių krūvio tankis). Didėjant MgAl-SDH santykiui silpnėja elektrostatinė sąveika (sumažėja teigiamas sluoksnių krūvis), todėl mažėja SO_4^{2-} ir F^- anijonų selektyvumas dėl jų didesnio krūvio tankio [21, 30-32]. Kitiems SDH mėginiams, kaip CaAl-SDH, giminingumo eilė išsidėsto $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^-$, o Zn_2Al -SDH skelbiamas $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ anijonų giminingumas [26, 31, 33].

Nustatyta, kad anijonų mainų selektyvumo seka yra tiesiogiai susijusi su jų sąveikos energija SDH struktūroje. Galima teigti, kad kuo didesnė anijono sąveikos energija, tuo bus mažesnis šio anijono pakeičiamumas mainų metu [26, 34] Kompiuteriniai skaičiavimai parodo, kad anijonų difuzija tarpsluoksnyje vyksta daugiausiai lygiagrečiais sluoksniais. Tarpsluoksniu atstumas (gardelės parametras c) daro įtaką anijonų mainų mechanizmui. Pavyzdžiui, kai $c < 24,0 \text{ \AA}$, mainų selektyvumą nulemia termodinaminiai veiksniai, tačiau turint didesnę tarpsluoksniu atstumą ($c > 24,0 \text{ \AA}$), mainų sekai įtaką daro tiek termodinaminiai, tiek kinetiniai veiksniai [34].

Anijonų išsidėstymas SDH struktūroje priklauso ne tik nuo krūvio, bet ir nuo jų dydžio ir formos. Anijonai dažniausiai išsidėsto centrinėje srityje, įsiterpian tarp dviejų sluoksnių. Sąveika su šiais sluoksniais būna simetriška, užtikrinant visos sluoksniuotos struktūros stabilumą. Monovalentiniai halogenidų jonai išsidėsto tarpsluoksniu viduryje, OH^- orientuojasi lygiagrečiai, o didesnio dydžio NO_3^- anijonai išsidėsto beveik statmenai. Divalenčių anijonų kaip CO_3^{2-} išsidėstymas stabilesnis būna pasvirusioje orientacijoje, o didesnio dydžio SO_4^{2-} išsidėsto horizontaliai. Įterpian didesnio dydžio anijonus padidėja tikimybė jam pasvirti sluoksnių atžvilgiu tam, kad būtų išlaikytas struktūros stabilumas. SDH mėginiuose su didesniais ir pasvirusiais anijonais pastebimi ir didesni tarpsluoksniu atstumai [35].

1.6 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų panaudojimas biomedicinoje

SDH junginių pritaikymą farmaciniais ir biomedicininiais tikslais lemia jų didelis paviršiaus plotas, didelė adsorbcija, galimas biomolekulių įterpimas į tarpsluoksnį, geras biologinis suderinamumas, cheminis stabilumas ir mažas toksiškumas. Biomolekulės, įterptos į SDH tarpsluoksnį, yra apsaugomos nuo cheminės ir fermentinės degradacijos, o jų išsiskyrimas iš tarpsluoksniu gali būti kontroliuojamas modifikuojant tiek medžiagos sudėtį, tiek išorines sąlygas. Svarbu paminėti, kad biomolekulių įterpimas į SDH tarpsluoksnį taip pat gali pagerinti vaisto stabilumą, sumažinti jo šalutinius poveikius ir padidinti tirpumą [36-38].

Į MgAl-SDH mėginius, turinčius PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ir NO_3^- tarpsluoksnyje, anijonų mainų metodu buvo įvestas raloksifeno hidrochloridas (priešvėžinis vaistas) su 5, 15 ir 30% koncentracijomis. NO_3^- -SDH stipriau sąveikavo su vaistu, kas lėmė lėtesnį ir tolygesnį jo išsiskyrimą, trukusį 42 valandas. PO_4^{3-} -SDH ir CO_3^{2-} -SDH su raloksifenu sąveikavo silpniau, ko pasekoje pilnas vaisto išsiskyrimas įvyko greičiau (atitinkamai per 7 ir 26 valandas). Atliktuose in vitro tyrimuose, lyginant su grynu vaistu, į SDH struktūrą įterptas raloksifenas pasižymėjo didesniu efektyvumu prieš vėžines ląsteles. Greito išsiskyrimo sistemos (PO_4^{3-} -SDH, CO_3^{2-} -SDH ir raloksifeno hidrochloridas) pasižymėjo stipresniu navikų slopinimu, tačiau in vivo tyrimuose su pelėmis buvo pastebėti kepenų funkcijos pažeidimai. NO_3^- -SDH išlaikė normalią organų funkciją. Šiuos skirtumus galima paaiškinti tuo, kad didėjant anijono krūviui stiprėja elektrostatinė sąveika: PO_4^{3-} stipriausiai prisijungia prie SDH sluoksnių, sudarant silpniausias vaisto-SDH sąveikas, lemiant greitesnę vaisto atsipalaidavimą [39].

Į SDH mėginius taip pat buvo įterpiami nesteroidiniai priešuždegiminiai vaistai kaip ibuprofenas, naproksenas ar diklofenakas. Šie aromatiniai organiniai junginiai turi lengvai jonizuojamas karboksilines grupes ir pasižymi mažu tirpumu vandenyje. Įterpus šiuos vaistus į SDH padidėja jų tirpumas, terminis stabilumas ir sumažėja neigiamas poveikis virškinimo traktui. Galutinis vaisto išsiskyrimo greitis priklauso nuo pH, SDH cheminės sudėties, tarpsluoksniu anijono. Esant žemesnėms pH vertėms, vaistai išsiskiria greičiau dėl SDH sluoksniu tirpimo. Dėl šios priežasties į hidrotalcitą įterpti vaistai, kurie įprastai vartojami per burną, papildomai dengiami polimerinėmis apsauginėmis plėvelėmis, siekiant kontroliuoti vaisto išsiskyrimą [36, 38, 40, 41].

Literatūros šaltiniuose galima rasti daug biologiškai aktyvių medžiagų, kurios buvo įterpiamos į SDH tarpsluoksnį. Be minėtų priešvėžinių ir nesteroidinių priešuždegiminių vaistų, taip pat buvo atliekami tyrimai su širdį, kraujagysles ir kraujotaką veikiančiais vaistais, amino rūgštimis ir peptidais, vitaminais, rūgštingumą neutralizuojančiais vaistais bei antibiotikais [26, 37, 38, 40, 42-45]. Pastebima, kad SDH-vaisto junginiui patekus į vandeninį tirpalą, vaistais išsiskiria dviem etapais. Pirma įvyksta greitas vaisto išsiskyrimas, kurį seka lėtas ir palaikomas vaisto išsiskyrimas. Manoma, kad tai susiję su anijoniniais mainais tarp terpės ir SDH tarpsluoksniu anijonų [42].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 Reagentai

Šiame magistro darbe susintetintų junginių sintezei buvo naudojami šie reagentai:

- Aliuminio nitrato nonahidratas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Carl Roth);
- Magnio nitrato heksahidratas $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($> 98\%$, Chempur);
- Cinko nitrato heksahidratas $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Thermo Scientific);
- Vario nitratas hemipentahidratas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich);
- Kobalto nitratas heksahidratas $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97.7%, Thermo Scientific);
- Nikelio nitratas heksahidratas $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Carl Roth);
- Geležies nitratas nonahidratas $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 96\%$, Carl Roth);
- Druskos rūgštis HCl (35-38%, Chempur);
- Natrio šarmas NaOH ($> 99\%$, Merck);
- Natrio karbonatas Na_2CO_3 ($\geq 99\%$, Carl Roth);
- Natrio hidrokarbonatas NaHCO_3 ($> 98\%$, Eurochemicals);
- Natrio chloridas NaCl ($> 98\%$, Eurochemicals);
- Amoniaکو tirpalas $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%, Chempur);
- Natrio salicilatas $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ ($\geq 98\%$, Carl Roth);
- Sidabro sulfadiazinas $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{AgN}_4\text{O}_2\text{S}$ ($\geq 95\%$, Carl Roth).

2.2 Sintezės metodika

2.2.1 Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH sintezė prie $\text{pH}=8$

Sintzei atsveriamą po 10 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,039 mol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0336 mol) ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0,043 mol). Šiems mėginiams pasveriamą perpus mažesnis molinis kiekis $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – atitinkamai 7,3 g (0,0195 mol), 6,3 g (0,0168 mol) ir 8,07 g (0,0215 mol). Abi druskos ($\text{Mg}+\text{Al}$, $\text{Zn}+\text{Al}$ ir $\text{Cu}+\text{Al}$) sudedamos į stiklinę ir ištirpinamos 50 ml distiliuoto vandens. Jeigu druskos netirpsta, stiklinę dedama ant magnetinės maišyklės ir maišoma 50°C tol, kol tirpalas tampa skaidrus. Ištirpęs nitratų druskų tirpalas perpilamas į dalijamąjį piltuvėlį.

Kitoje stiklinėje paruošiamas šarminis tirpalas – atsveriamą NaHCO_3 (atitinkamai 3,28 g (0,039 mol), 2,82 g (0,0336 mol) ir 3,61 g (0,043 mol)) ir NaOH (atitinkamai 3,12 g (0,078 mol), 2,69 g (0,0672 mol) ir 3,44 g (0,086 mol)). Druskos ištirpinamos 50 ml distiliuoto vandens, o stiklinę dedama ant magnetinės maišyklės. Nitratų tirpalas iš dalijamojo piltuvėlio lėtai lašinamas į šarminį tirpalą. Reakcija atliekama pH , kuris palaikomas $8 \pm 0,2$ riboje. Jeigu reikia, papildomai vandenyje ištirpinamas NaOH arba praskiedžiama HCl , kurie lašinami į tirpalus tol, kol pasiekiame norimą pH vertę.

Susidaręs mišinys kaitinamas $70\text{--}80^\circ\text{C}$ temperatūroje ir intensyviai maišomas 4 valandas. Susidarę Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH mėginiai filtruojami, praplaunami vandenių ir dedami į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2.2.2 Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH sintezė prie $\text{pH}=8$

Sintzei atsveriamą po 10 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0344 mol) ir $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0349 mol). Šiems mėginiams pasveriamą perpus mažesnis molinis kiekis $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – atitinkamai 6,94 g (0,0172 mol) ir 6,95 g (0,0172 mol). Abi druskos ($\text{Co}+\text{Fe}$, $\text{Ni}+\text{Fe}$) sudedamos į stiklinę ir ištirpinamos 50 ml

distiliuoto vandens. Jeigu druskos netirpsta, stiklinė dedama ant magnetinės maišyklės ir maišoma 50°C tol, kol tirpalas tampa skaidrus. Ištirpęs nitratų druskų tirpalas perpilamas į dalijamąjį piltuvėlį.

Kitoje stiklinėje paruošiamas šarminis tirpalas – atsveriamas NaHCO_3 , atitinkamai 2,89 g (0,0344 mol) ir 2,93 g (0,0349 mol)) ir NaOH (atitinkamai 2,75 g (0,0688 mol) ir 2,79 g (0,0692 mol)). Druskos ištirpinamos 50 ml distiliuoto vandens, o stiklinė dedama ant magnetinės maišyklės. Nitratų tirpalas iš dalijamojo piltuvėlio lėtai lašinamas į šarminį tirpalą. Reakcija atliekama pH, kuris palaikomas $8 \pm 0,2$ riboje. Jeigu reikia, papildomai vandenyje ištirpinamas NaOH arba praskiedžiama HCl , kurie lašinami į tirpalus tol, kol pasiekiame norimą pH vertę.

Susidaręs mišinys kaitinamas 70-80°C temperatūroje ir intensyviai maišomas 4 valandas. Susidarę Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH mėginiai filtruojami, praplaunami vandeniu ir dedami į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2.2.3 Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH sintezė prie pH 9-12

Sintzei atsveriamas po 10 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,039 mol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0336 mol) ir $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,043 mol). Šiems mėginiams pasveriamas perpus mažesnis molinis kiekis $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – atitinkamai 7,3 g (0,0195 mol), 6,3 g (0,0168 mol) ir 8,07 g (0,0215 mol). Abi druskos ($\text{Mg}+\text{Al}$, $\text{Zn}+\text{Al}$ ir $\text{Cu}+\text{Al}$) sudedamos į stiklinę ir ištirpinamos 50 ml distiliuoto vandens. Jeigu druskos netirpsta, stiklinė dedama ant magnetinės maišyklės ir maišoma 50°C tol, kol tirpalas tampa skaidrus. Ištirpęs nitratų druskų tirpalas perpilamas į dalijamąjį piltuvėlį.

Kitoje stiklinėje paruošiamas šarminis tirpalas – atsveriamas Na_2CO_3 (atitinkamai 4,13 g (0,039 mol), 3,56 g (0,0336 mol) ir 4,56 g (0,043 mol)) ir NaOH (atitinkamai 3,12 g (0,078 mol), 2,69 g (0,0672 mol) ir 3,44 g (0,086 mol)). Druskos ištirpinamos 50 ml distiliuoto vandens, o stiklinė dedama ant magnetinės maišyklės. Nitratų tirpalas iš dalijamojo piltuvėlio lėtai lašinamas į šarminį tirpalą. Reakcijos atliekamos pH, kuris palaikomas $9 \pm 0,2$, $10 \pm 0,2$, $11 \pm 0,2$ ir $12 \pm 0,2$ ribose. Jeigu reikia, papildomai vandenyje ištirpinamas NaOH arba praskiedžiama HCl , kurie lašinami į tirpalus tol, kol pasiekiame norimą pH vertę.

Susidarę mišiniai kaitinami 70-80°C temperatūroje ir intensyviai maišomi 4 valandas. Visi susidarę Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH mėginiai filtruojami, praplaunami vandeniu ir dedami į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2.2.4 Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH sintezė prie pH 9-12

Sintzei atsveriamas po 10 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0344 mol) ir $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0349 mol). Šiems mėginiams pasveriamas perpus mažesnis molinis kiekis $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – atitinkamai 6,94 g (0,0172 mol) ir 6,95 g (0,0172 mol). Abi druskos ($\text{Co}+\text{Fe}$, $\text{Ni}+\text{Fe}$) sudedamos į stiklinę ir ištirpinamos 50 ml distiliuoto vandens. Jeigu druskos netirpsta, stiklinė dedama ant magnetinės maišyklės ir maišoma 50°C tol, kol tirpalas tampa skaidrus. Ištirpęs nitratų druskų tirpalas perpilamas į dalijamąjį piltuvėlį.

Kitoje stiklinėje paruošiamas šarminis tirpalas – atsveriamas Na_2CO_3 , atitinkamai 3,65 g (0,0344 mol) ir 3,7 g (0,0349 mol)) ir NaOH (atitinkamai 2,75 g (0,0688 mol) ir 2,79 g (0,0692 mol)). Druskos ištirpinamos 50 ml distiliuoto vandens, o stiklinė dedama ant magnetinės maišyklės. Nitratų tirpalas iš dalijamojo piltuvėlio lėtai lašinamas į šarminį tirpalą. Reakcijos atliekamos pH, kuris palaikomas $9 \pm 0,2$, $10 \pm 0,2$, $11 \pm 0,2$ ir $12 \pm 0,2$ ribose. Jeigu reikia, papildomai vandenyje ištirpinamas NaOH arba praskiedžiama HCl , kurie lašinami į tirpalus tol, kol pasiekiame norimą pH vertę.

Susidarę mišiniai kaitinami 70-80°C temperatūroje ir intensyviai maišomi 4 valandas. Visi susidarę Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH mėginiai filtruojami, praplaunami vandeniu ir dedami į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2.2.5 Tarpsluoksnio anijono CO_3^{2-} pakeitimas į Cl^-

Geriausiams SDH mėginiams anijono pakeitimas vyko tokiomis pačiomis sąlygomis, todėl toliau tekste Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 mėginiai bus vadinami tiesiog SDH. CO_3^{2-} pakeitimą į Cl^- buvo bandoma atlikti dviemėmis skirtingomis sąlygomis, kurios išskirtos į 1) ir 2).

1) Pasveriamas 0,5 g susintetinto SDH, kuris suberiamas į apvaliadugnę kolbą. Paruošiamas 100 ml 2 M NaCl tirpalas (į 100 ml dekarbonizuoto vandens dedama 11,69 g NaCl), kuriuo užpilamas SDH, o kolba užkemšama. Į tirpalą lašinama HCl, kol tirpalo pH pasiekia $6 \pm 0,5$ intervalą ir stabilizuojasi. Palaikoma inertinė atmosfera: naudojama kolba prapučiamą argono dujomis, o per septos kamštį yra įduriama adata su argonu pripildytu balionu. Sintezės metu (kas porą valandų) patikrinama tirpalo pH vertė. Jeigu reikia koreguoti pH, HCl praskiedžiama su dekarbonizuotu vandeniu (1 ml HCl į 10 ml vandens) ir lašinama į tirpalą. Mišinys paliekamas maišytis 24 valandas kambario temperatūroje. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir dedamos į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2) Pasveriamas 0,5 g susintetinto SDH, kuris suberiamas į apvaliadugnę kolbą. Paruošiamas 20 ml 4 M NaCl tirpalas (į 20 ml dekarbonizuoto vandens dedama 4,68 g NaCl), kuriuo užpilamas SDH, o kolba užkemšama. Į tirpalą lašinama HCl, kol tirpalo pH pasiekia $6 \pm 0,5$ intervalą ir stabilizuojasi. Palaikoma inertinė atmosfera: naudojama kolba prapučiamą argono dujomis, o per septos kamštį yra įduriama adata su argonu pripildytu balionu. Sintezės metu (kas porą valandų) patikrinama tirpalo pH vertė. Jeigu reikia koreguoti pH, HCl praskiedžiama su dekarbonizuotu vandeniu (1 ml HCl į 10 ml vandens) ir lašinama į tirpalą. Mišinys paliekamas maišytis 24 valandas kambario temperatūroje. Susidariusioms nuosėdoms atliekamas karštas filtravimas, mėginys praplaunamas acetonu ir dedamas į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2.2.6 Tarpsluoksnio anijono Cl^- pakeitimas į salicilatą

Geriausiams Cl-SDH mėginiams anijono pakeitimas vyko tokiomis pačiomis sąlygomis (2.2.5. punktas 2), todėl toliau tekste $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ mėginiai bus vadinami tiesiog SDH.

Pasveriamas 0,5 g susintetinto SDH, kuris suberiamas į apvaliadugnę kolbą. Paruošiamas 20 ml 1 M natrio salicilato tirpalas (į 20 ml dekarbonizuoto vandens dedama 3,2 g natrio salicilato), kuriuo užpilamas SDH, o kolba užkemšama. Stiklinėje su 10 ml dekarbonizuoto vandens ištirpamas 1 g NaOH, kurio į SDH tirpalą pridedama tiek, kad pH būtų $8 \pm 0,2$ intervale ir nebekistų. Palaikoma inertinė atmosfera: naudojama kolba prapučiamą argono dujomis, o per septos kamštį yra įduriama adata su argonu pripildytu balionu. Mišinys paliekamas maišytis 24 valandas kambario temperatūroje. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos acetonu ir mėginys dedamas į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2.2.7 Tarpsluoksnio anijono Cl^- pakeitimas į sulfadiaziną

Geriausiams Cl-SDH mėginiams anijono pakeitimas vyko tokiomis pačiomis sąlygomis (2.2.5. punktas 2), todėl toliau tekste $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ mėginiai bus vadinami tiesiog SDH. Cl^- pakeitimą į sulfadiazidą buvo bandoma atlikti dviemėmis skirtingomis sąlygomis, kurios išskirtos į 1) ir 2).

1) Pasveriamas 0,5 g susintetinto SDH, kuris suberiamas į apvaliadugnę kolbą. Atskiroje stiklinėje įpilama 20 ml dekarbonizuoto vandens, į kurią įdedamas 1 g sidabro sulfadiazino, 1 g NaOH ir įpilama 1 ml 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tirpalas pramaišomas, įsitikinant, kad bent pusę sidabro sulfadiazino ištirpsta, ir perpilamas į kolbą su SDH. Palaikoma inertinė atmosfera: naudojama kolba prapučiamą argono dujomis, o per septos kamštį yra įduriama adata su argonu pripildytu balionu. Mišinys

paliekamas maišytis 24 valandas kambario temperatūroje. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos acetonu ir mėginys dedamas į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

2) Pasveriamas 0,5 g susintetinto SDH, kuris suberiamas į apvaliadugnę kolbą. Atskiroje stiklinėje įpilama 20 ml dekarbonizuoto vandens, į kurį įdedamas 1 g sidabro sulfadiazino ir įpilama 3 ml 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tirpalas maišomas tol, kol ištirpsta visas sidabro sulfadiazinas. Jeigu tirpalas nėra skaidrus ir neištirpusių druskos likučių, po lašą lašinamas 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tol, kol tirpalas tampa skaidrus, o tuomet jis perpilamas į kolbą su SDH. Palaikoma inertinė atmosfera: naudojama kolba prapučiama argono dujomis, o per septos kamštį yra įduriama adata su argonu pripildytu balionu. Mišinys paliekamas maišytis 24 valandas kambario temperatūroje. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos acetonu ir mėginys dedamas į 60°C kaitinimo spintą iki pilno išdžiūvimo.

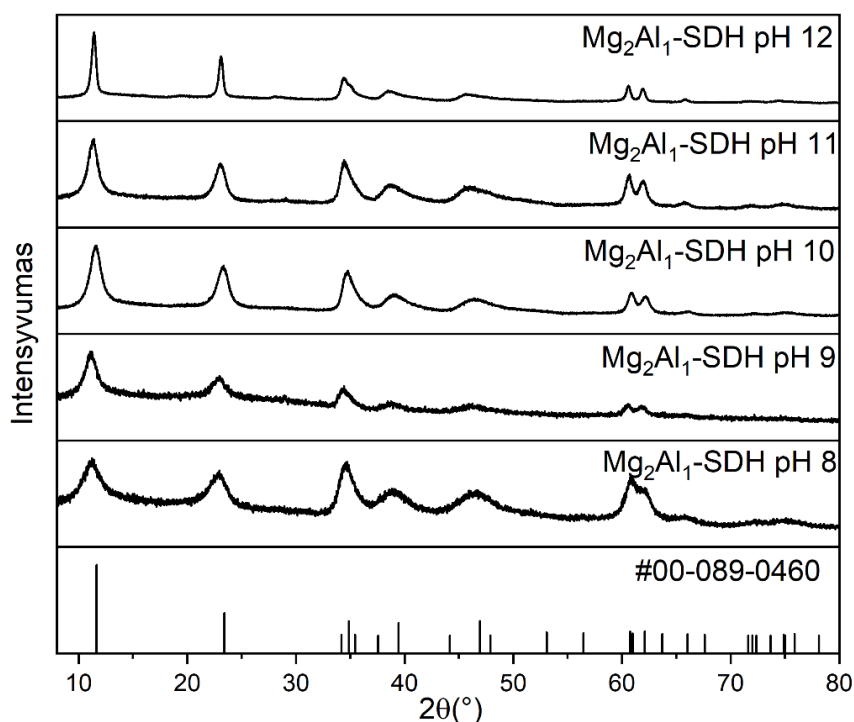
2.3 Aparatūra

Junginių faziniam grynui įvertinti buvo naudojama rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD). Difraktogramos užrašytos su „Rigaku MiniFlex II“ difraktometru, naudojant $\text{CuK}\alpha_1$ spinduliuotę, 1,54 Å bangos ilgį ir 10°/min užrašymo greitį. Su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) „Hitachi TM3000“ buvo atliekami junginių morfologiniai tyrimai. FTIR spektrai užrašyti su „Bruker Alfa“ spektrofotometru, 4000 – 450 cm^{-1} spektro intervale. SDH metalų santykiui nustatyti mėginiai buvo analizuoti induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrijos metodu (ICP-OES), naudojantis „Perkin Elmer Avio 220 MAX“. Azoto adsorbcijos-desorbcijos tyrimai buvo atliekami su BET analizatoriumi „TriStar II 3020“. Antimikrobiniai tyrimai atlikti bendradarbiaujant su Vilniaus Tech universiteto mokslinke dr. Dovile Vasiliauskiene.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH sintezės ir kinetikos aptarimas

Miltelių pavidalo Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH mėginiai buvo susintetinti bendrojo nusodinimo metodu, sintezes atliekant skirtingose pH vertėse (8, 9, 10, 11, 12 ± 0.2). Žinoma, kad pH vertė daro didelę įtaką grynos hidrotalcitinės fazės susidarymui. Šis pH intervalas buvo pasirinktas atsižvelgiant į tai, kad prie mažesnių pH verčių metalų jonai gali išlikti tirpale (nesusidarant SDH fazės) ir sudaryti šalutines metalų hidroksidų ir/arba oksidų fazes [16]. Nors teoriškai būtų galima bandyti atlikti SDH sintezę esant pH 6-7, tačiau tokiomis sąlygomis padidėja tikimybė susidaryti nepilnai susiformavusiai SDH struktūrai. Žemesnėse pH vertėse metalų jonų nusodinimas gali būti nepilnas, priklausomai nuo katijonų pobūdžio ir jų hidroksidų nusodinimo kreivių persidengimo [1, 8]. Kadangi tai gali riboti SDH branduolių susidarymą ir sluoksniuotos fazės augimą, sintezės žemesnėse pH vertėse nebuvo atliekamos. Šio pH tyrimo tikslas – nustatyti tinkamiausias sąlygas tolimesnių medžiagų sintezei ir jų modifikavimui. Gautų mėginių rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 2-6 pav.

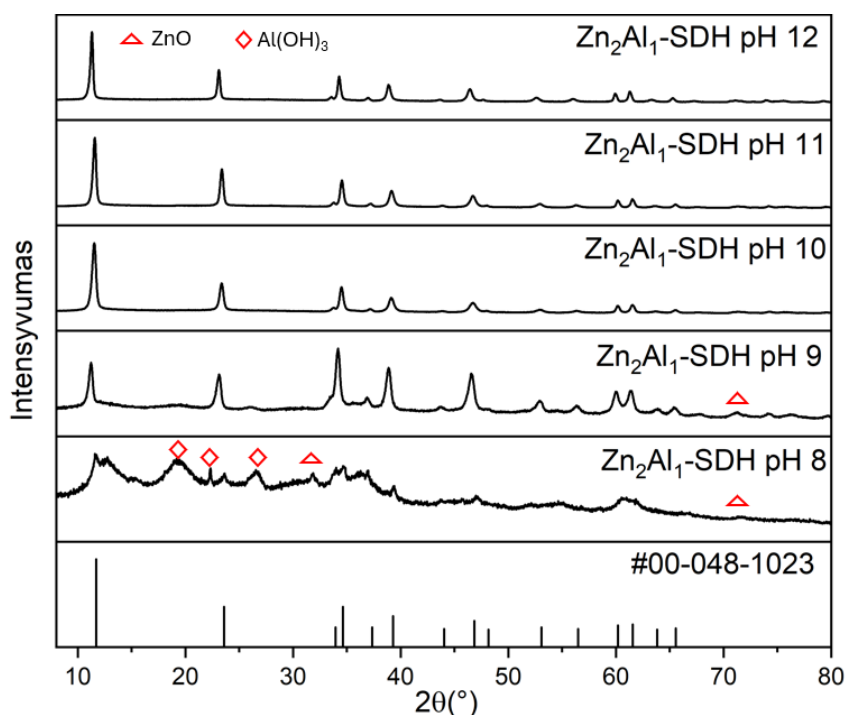


2 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų Mg_2Al_1 -SDH junginių rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinės [#00-089-0460] fazės difraktogramą.

Iš 2 pav. matome, kad Mg_2Al_1 junginio susidarymas ir grynumas nepriklauso nuo naudotos pH vertės sintezės metu. Visais atvejais susidarė grynos SDH fazės, tačiau prie pH 8 ir 9 atliktos sintezės davė mažiau kristališkus junginius. Galima teigti, kad Mg_2Al_1 -SDH mėginių sintezei tinkamiausios sąlygos yra pH 10-12 intervale. Gauti rezultatai sutampa su literatūroje pateikiamais duomenimis, kuriuose teigiama, kad geriausiai susiformavusi Mg_2Al_1 SDH fazė gaunama prie pH 10, kuomet įvyksta pilnas Mg^{2+} ir Al^{3+} jonų nusodinimas. Didėjant tirpalo pH vertei, taip pat stebimas ir didesnis SDH junginio kristališkumas [21, 23].

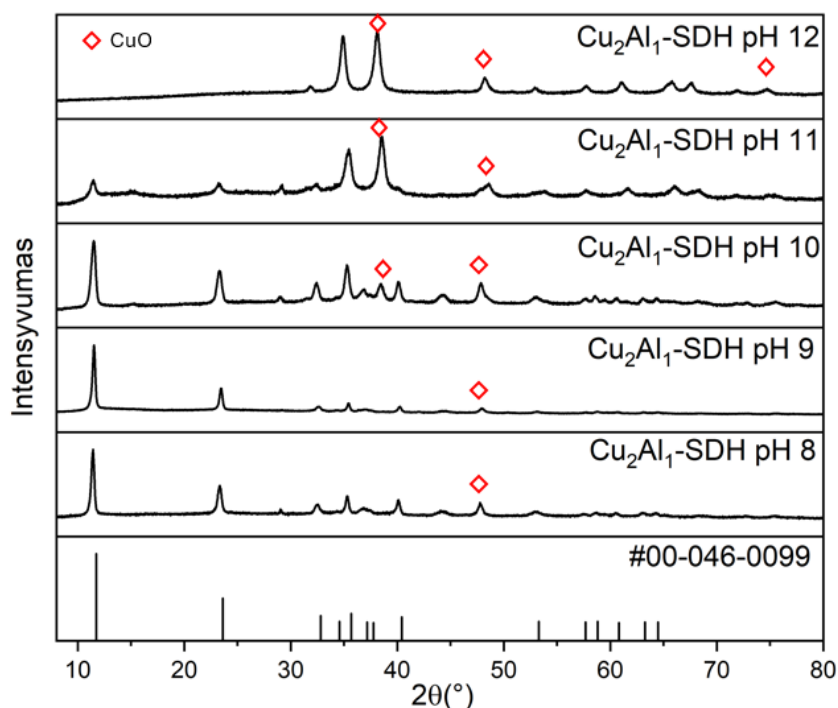
Iš Zn_2Al_1 mėginių rentgeno difraktogramų (3 pav.) galima iš karto pastebėti, kad mėginys ima formuotis tik esant pH ≥ 10 . Sintezę atliekant esant pH 8, nesusidaro SDH junginiams būdingos

bazalinės refleksijos. Grynuose SDH mėginiuose smailė, esanti $2\theta \approx 11^\circ$ ((003) plokštumos refleksijos pozicija), yra dominuojanti. Sintezę atliekant esant pH 9, stebimas mažas šios smailės intensyvumas – galima teigti, kad SDH struktūra pradėjo, bet nebaigė pilnai formuotis. Šiuose mėginiuose taip pat pastebimos papildomos ZnO ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ priemaišos. Tinkamai susiformavusi Zn_2Al_1 -SDH struktūra stebima esant didesnėms pH vertėms (≥ 10). Literatūroje nurodoma, kad Zn_2Al_1 struktūra pradeda formuotis nuo pH 8 [1, 7] arba pH 9 [21], o geriausiai susiformavusios ir kristališkiausios fazės stebimos pH 10-12 intervale. Kaip ir Mg_2Al_1 atveju, didėjant naudojamam tirpalo pH vertei, didėja ir Zn_2Al_1 kristališkumas [46].



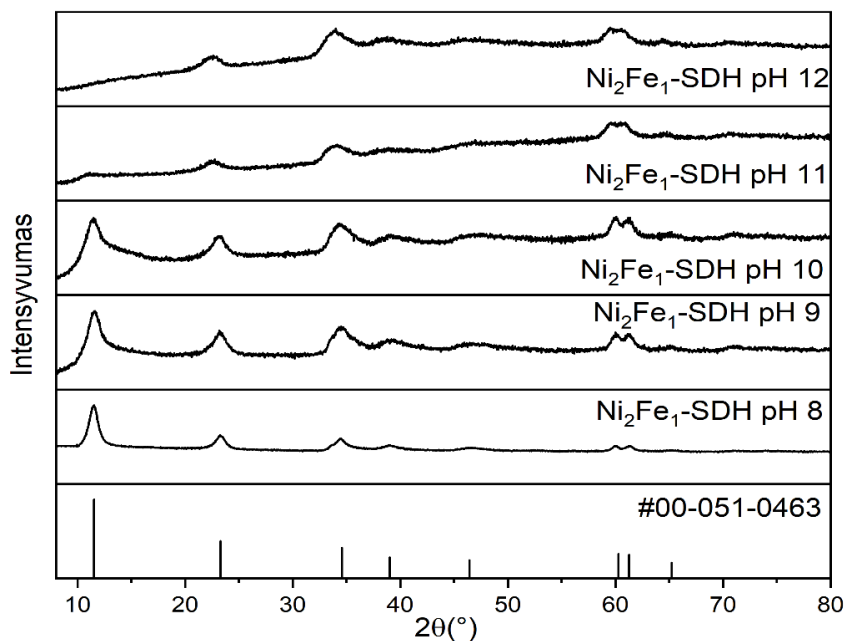
3 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų Zn_2Al_1 -SDH junginių rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinės [#00-048-1023] fazės difraktogramą.

4 pav. pateiktos Cu_2Al_1 mėginių rentgeno difraktogramos. Visuose mėginiuose stebimos CuO priemaišos. Svarbu paminėti, kad CuO tikriausiai nėra vienintelė susidariusi pašalinė fazė. Yra tikimybė, kad kartu susidarė papildomos $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fazės, kurių signalai gali persidengti su SDH ir CuO smailėmis. Priešingai nei Zn_2Al_1 atveju, Cu_2Al_1 sintezės metu didėjant pH silpnėja sluoksniuotos SDH struktūros požymiai. Nors nė viena iš sintezių neleido gauti gryno junginio, manoma, kad geriausia Cu_2Al_1 sintezę atlikti esant pH 8-9, kadangi šiomis sąlygomis susidaro santykinai mažiau priemaišų turintys ir geresnio kristališkumo SDH mėginiai. Gauti rezultatai atitinka literatūroje aprašytas Cu_2Al_1 formavimosi tendencijas. Sluoksniuota struktūra pradeda formuotis nuo pH 7-8, o naudojamo tirpalo pH pakilus iki 10,5 formuojasi CuO ir $\text{Cu}(\text{OH})_2$ fazės [1, 21]. Tokia tendencija stebima ir 4 pav. pateiktose difraktogramose - esant pH 10 dar matomos SDH būdingos bazalinės refleksijos, o nuo pH 11 šie signalai silpnėja ir galutinai išnyksta pasiekus pH 12.

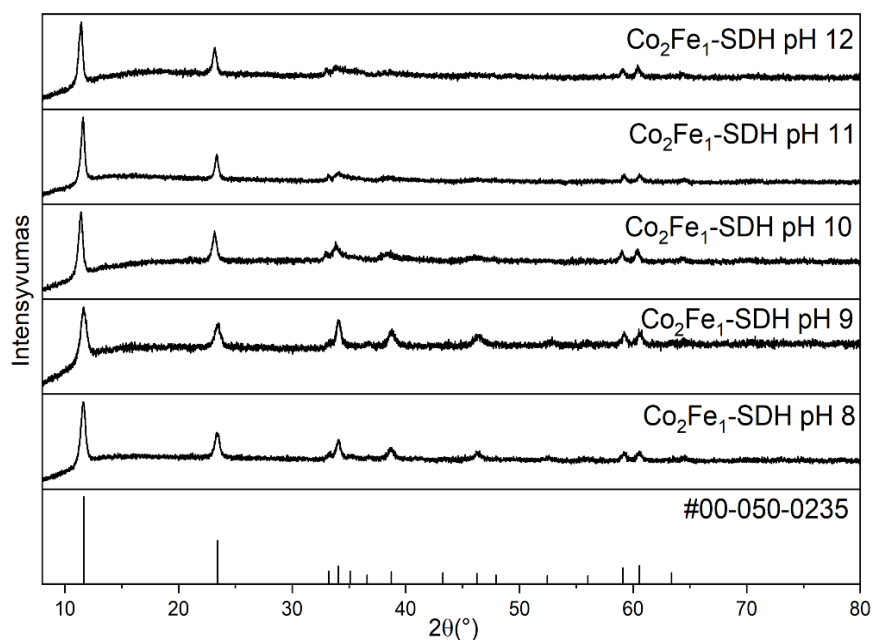


4 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-SDH}$ junginių rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinės [#00-046-0099] fazės difraktogramą.

Ni_2Fe_1 rentgeno difraktogramose (5 pav.) taip pat stebimas SDH struktūrai būdingų refleksijų silpnėjimas didėjant pH vertei. Prie pH 8-9 gaunami gryniausi Ni_2Fe_1 SDH mėginiai, o nuo pH 10 bazalinės refleksijos išplatėja ir jų signalų intensyvumai sumažėja. Yra didelė tikimybė, kad pH 10-12 intervale sintetintuose mėginiuose susidaro priemaišinės $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ir $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ fazės, kurių signalai persidengia su SDH smailėmis. Panašios tendencijos stebimos ir literatūroje, kur antrinių oksidinių ir hidroksidinių fazių formavimasis stebimas nuo $\text{pH} \geq 10$ [46]. Didžiausias kristališkumas matomas pH 8 mėginyje, o didėjant sintezės pH mėginiai darosi labiau amorfiški.



5 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-SDH}$ junginių rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinės [#00-051-0463] fazės difraktogramą.



6 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų Co_2Fe_1 -SDH junginių rentgeno spindulių difraktogramos. Vertikalios linijos atitinka standartinės [#00-050-0235] fazės difraktogramą.

6 pav. pateiktos Co_2Fe_1 mėginių difraktogramos. Visuose junginiuose matomos SDH būdingos smailės be aiškiai išreikštų priemaišinių fazių. Jeigu ir susiformavo šalutinės $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ fazės, jų signalai yra silpni ir gali būti nepastebimi dėl persidengimo su SDH būdingomis smailėmis. Gauti rezultatai iš dalies sutampa su literatūroje aprašytu Co_2Fe_1 formavimusi, kuriame teigiama, kad sluoksniuota struktūra pradeda formotis nuo pH 7-8, o didėjant sintezės pH prasideda šalutinių fazių formavimasis [21, 47]. Gautose rentgeno difraktogramose tokia tendencija nėra stebima, kadangi SDH būdingos refleksijos išlieka visuose mėginiuose. Palankiausiomis sintezės pH vertėmis galima laikyti pH 8-10 intervalą, kadangi didėjant pH minimaliai sumažėja aukštesnių kampų refleksijų intensyvumas.

Susintetintų SDH mėginių $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ santykiui nustatyti buvo pasitelkta induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrijos (ICP-OES) analizė. Nustatytos divalenčių ir trivalenčių metalų jonų koncentracijos buvo perskaičiuotos į molinius kiekius pagal atomines mases, naudojantis 3 formule. $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ santykiai pateikti 2 lentelėje.

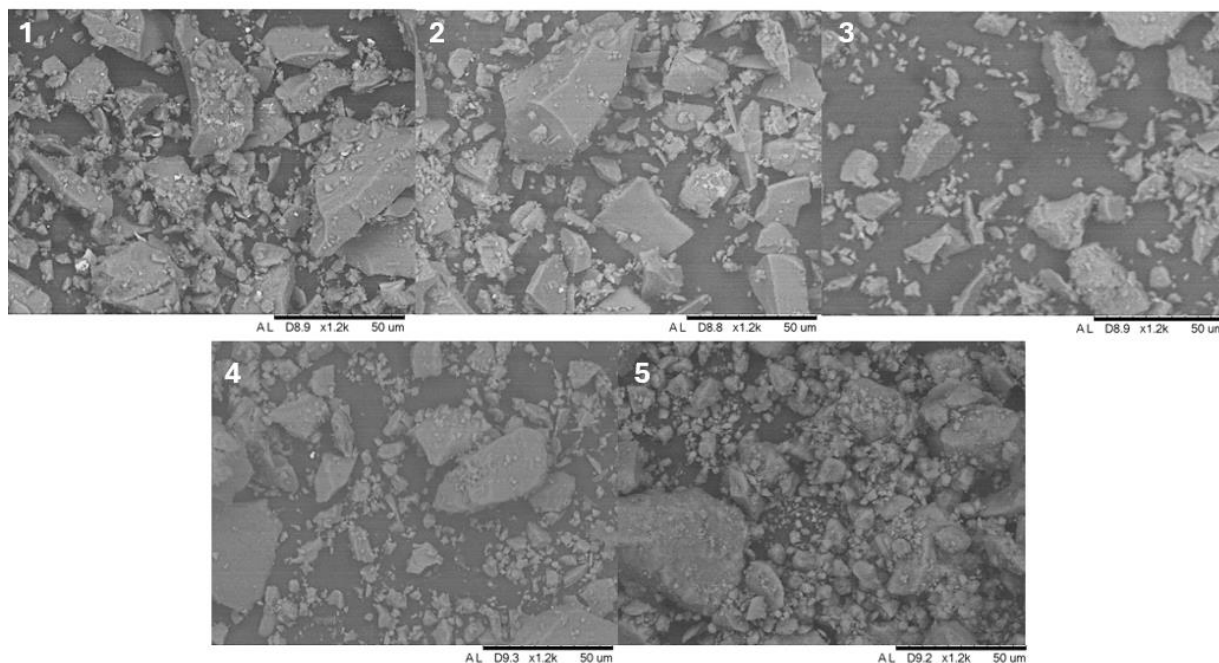
$$\frac{\text{M}^{2+}}{\text{M}^{3+}} = \frac{C_{\text{M}^{2+}} \cdot M_{\text{M}^{3+}}}{C_{\text{M}^{3+}} \cdot M_{\text{M}^{2+}}}, \text{ kur } C - \text{elemento koncentracija } \mu\text{g/l}, \text{ o } M - \text{elemento atominė masė} \quad (3)$$

ICP-OES analizė parodė, kad beveik visais atvejais $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ molinis santykis yra artimas teoriniam 2:1 ir atitinka naudotą pradinių tirpalų stochiometriją. Didžiausias nuokrypis stebimas Zn_2Al_1 SDH mėginyje (gautas santykis - 1,79), tačiau lyginant su teorine reikšme šis skirtumas nėra didelis ir gali būti susijęs su nepilnu Zn^{2+} nusėdimu sintezės metu arba paklaidomis tirpalų ruošimo bei mineralizacijos etapuose. Svarbu paminėti, kad ICP-OES parodo tik bendrą metalų kiekį mėginyje ir neleidžia nustatyti tik sluoksniuotos struktūros $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ santykio. Dėl šios priežasties Cu_2Al_1 mėginyje (gautas santykis – 1,94), kurio rentgeno difraktogramose matomos priemaišinės CuO fazės, tikrasis SDH katijonų santykis yra mažesnis. Kitų junginių (Mg_2Al_1 , Ni_2Fe_1 ir Co_2Fe_1 SDH) difraktogramose nebuvo stebimas antrinių fazių susidarymas, o gautas $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ santykis atitinka naudotą pradinių tirpalų stochiometriją.

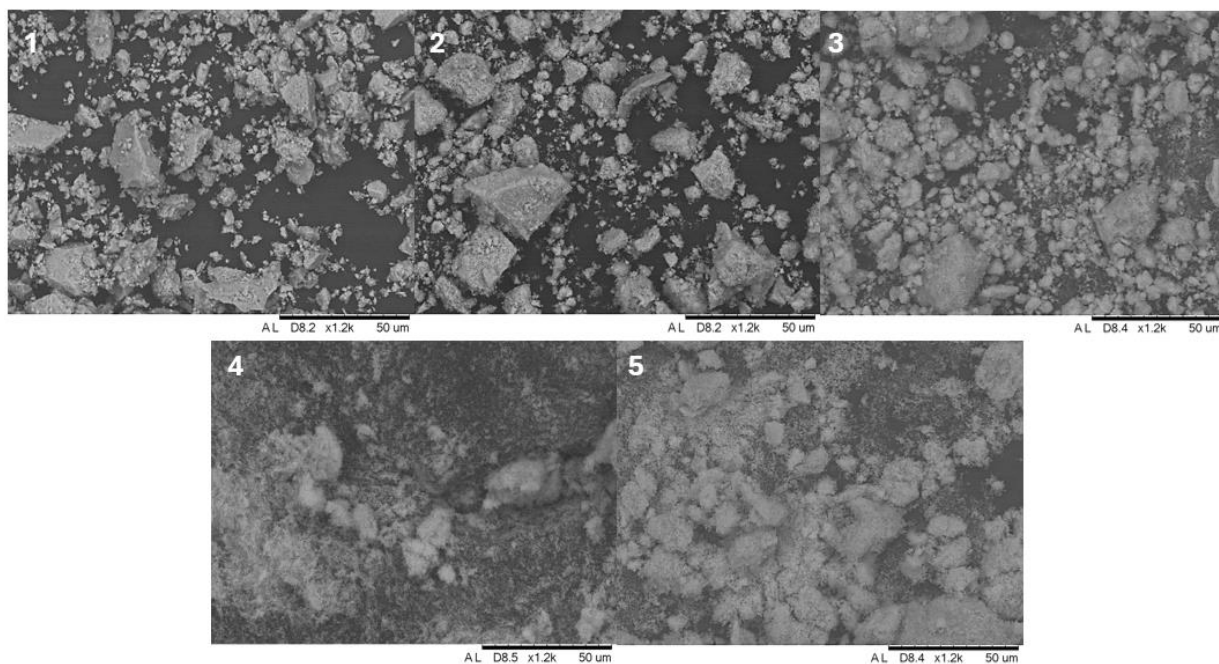
2 lentelė. Susintetintų SDH mėginių M^{2+}/M^{3+} santykis pagal ICP-OES rezultatus.

Mėginys	M^{2+} koncentracija, $\mu\text{g/l}$	M^{3+} koncentracija, $\mu\text{g/l}$	M^{2+}/M^{3+} santykis
MgAl-SDH (pH 12)	670.642	387.485	1.92
ZnAl-SDH (pH 12)	501.872	116.004	1.79
CuAl-SDH (pH 8)	618.867	135.401	1.94
NiFe-SDH (pH 8)	460.905	210.238	2.09
CoFe-SDH (pH 8)	498.594	239.535	1.97

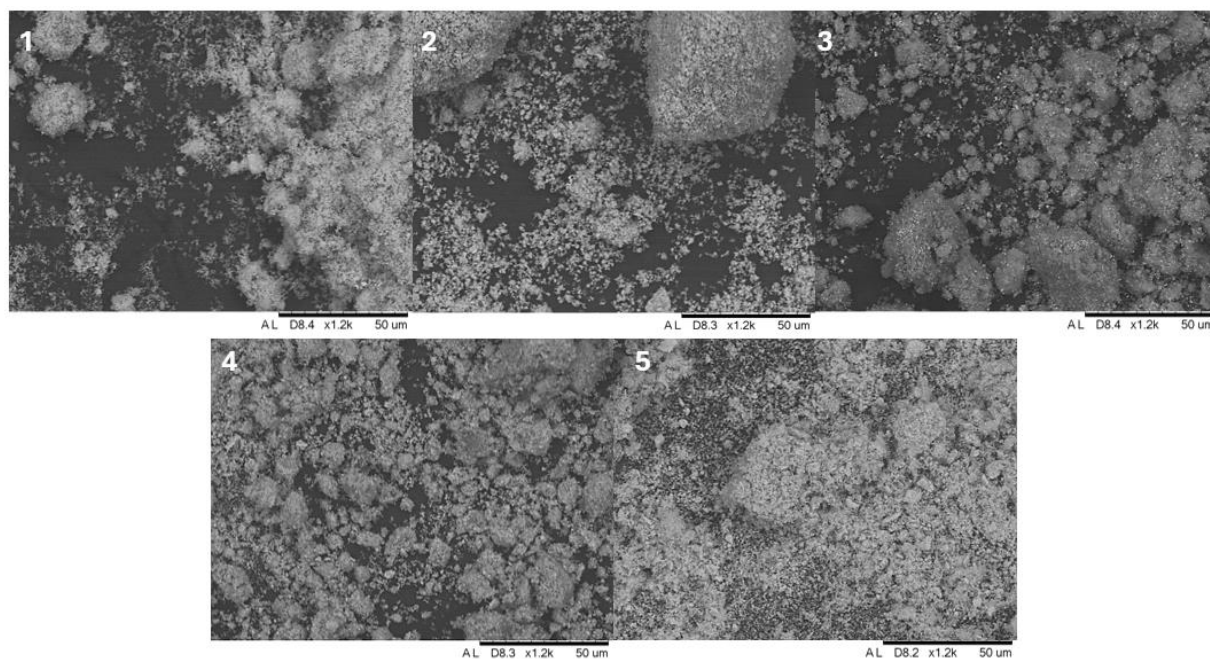
Susintetintų SDH mėginių paviršiaus morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (7-11 pav.). Visais atvejais stebimos skirtingų dydžių dalelės: smulkesni fragmentai išsidėstę aplink stambesnius agregatus. Tai galima sieti su netolygiu branduolių susidarymo greičiu sintezės metu. Naudojant didelės raiškos prietaisus, stebimos heksagoninės SDH dalelės [4], tačiau dėl šiame darbe naudoto prietaiso raiškos ribotumo šių formų užfiksuoti nepavyko. Įdomu pastebėti, kad sintezę atliekant esant didesnėms pH vertėms, Mg_2Al_1 junginių SEM nuotraukose (7 pav.) stebimas dalelių suapvalėjimas, o Zn_2Al_1 atveju (8 pav.) matomi susiformavę panašesnio dydžio porėti agregatai. Visuose Cu_2Al_1 junginiuose (9 pav.) matomos smulkios, purios dalelės be aiškiai išreikštų briaunų, kurios pastebimos kituose SDH mėginiuose. Didėjant sintezės pH, matomas stambesnių dalelių susiskaidymas – tikėtina, kad tai susiję su susiformavusia CuO faze. Co_2Fe_1 dalelės (10 pav.), nepriklausomai nuo sintezės pH, išlieka panašios formos ir dydžio. Nors rentgeno difraktogramose didėjant pH vertei stebimas sluoksniuotos struktūros išnykimas, tačiau Ni_2Fe_1 dalelių plokštelinė morfologija (11 pav.) išlieka panaši visose SEM nuotraukose.



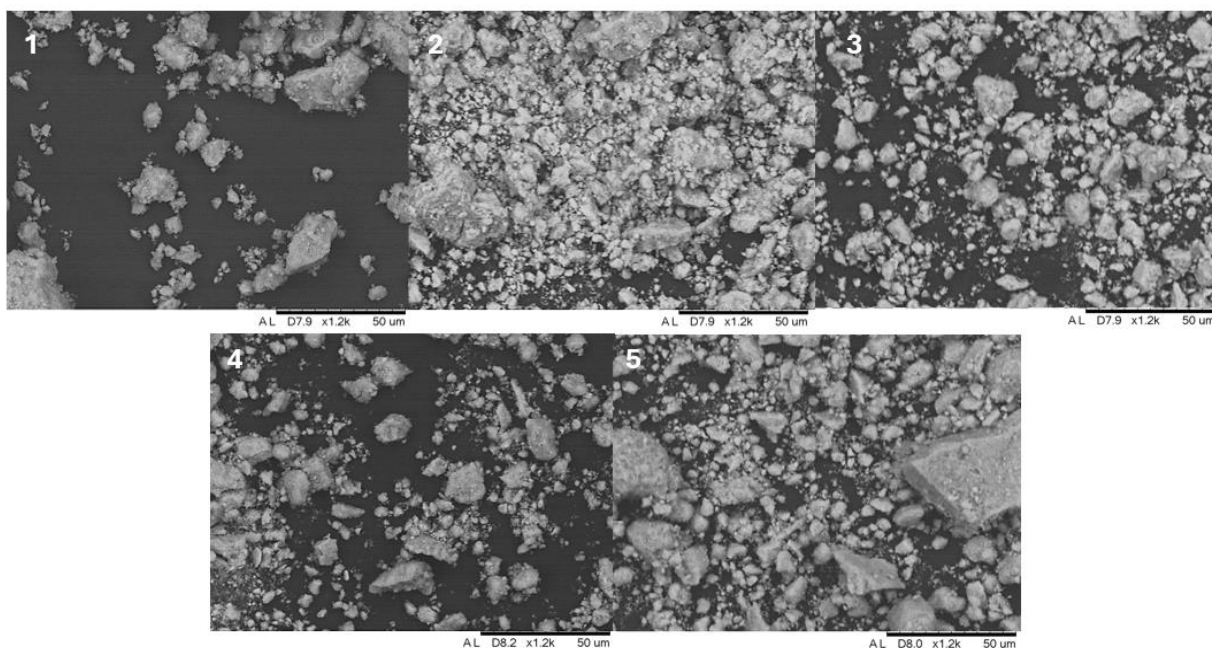
7 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų Mg_2Al_1 -SDH junginių SEM nuotraukos. 1 – esant pH 8; 2 – esant pH 9; 3 – esant pH 10; 4 – esant pH 11; 5 - esant pH 12.



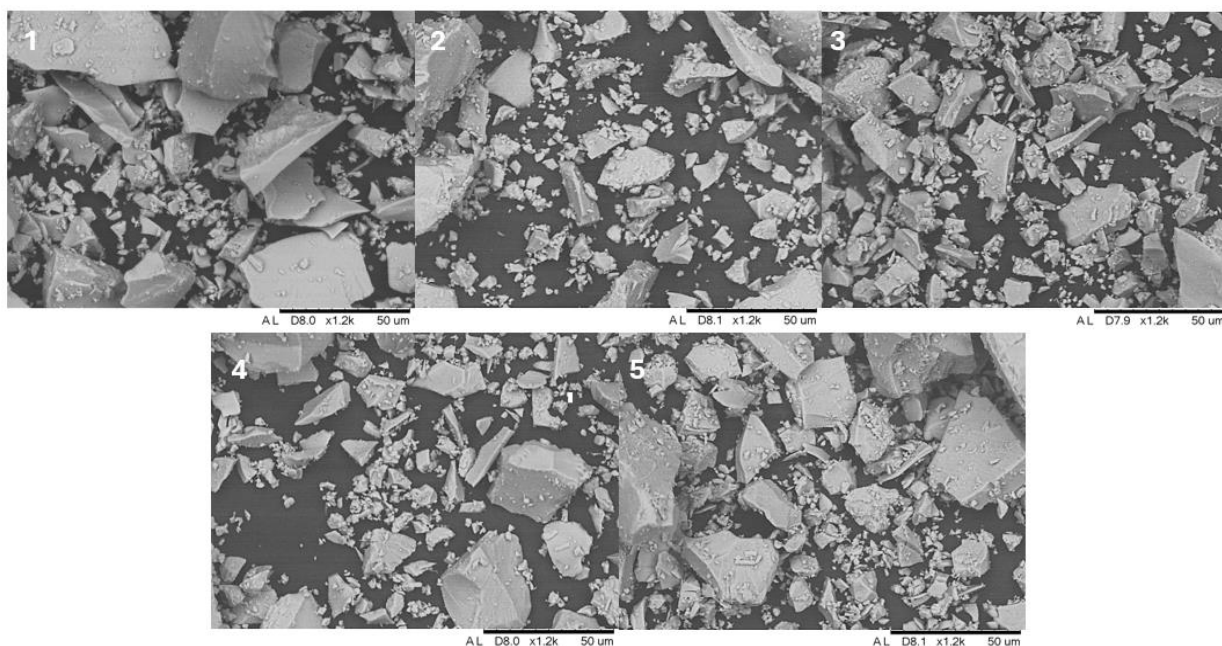
8 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų Zn₂Al₁-SDH junginių SEM nuotraukos. 1 – esant pH 8; 2 – esant pH 9; 3 – esant pH 10; 4 – esant pH 11; 5 - esant pH 12.



9 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų Cu₂Al₁-SDH junginių SEM nuotraukos. 1 – esant pH 8; 2 – esant pH 9; 3 – esant pH 10; 4 – esant pH 11; 5 - esant pH 12.



10 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-SDH}$ junginių SEM nuotraukos. 1 – esant pH 8; 2 – esant pH 9; 3 – esant pH 10; 4 – esant pH 11; 5 - esant pH 12.



11 pav. Skirtingose pH vertėse susintetintų $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-SDH}$ junginių SEM nuotraukos. 1 – esant pH 8; 2 – esant pH 9; 3 – esant pH 10; 4 – esant pH 11; 5 - esant pH 12.

Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH mėginiams buvo atliekami antibakteriniai tyrimai prieš Gram-neigiamą bakteriją *E. coli* ir Gram-teigiamą bakteriją *B. subtili*. Naudojant 0,01% SDH mėginių koncentracijas, tik Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH pasižymėjo antimikrobinėmis savybėmis (3 lentelė). Literatūros šaltiniai patvirtina šiuos rezultatus - MgAl-SDH mėginiai paprastai pasižymi ribotu antibakteriniu aktyvumu, net ir naudojant didesnes koncentracijas. Tuo tarpu ZnAl ir CuAl junginiai pasižymi ryškiu antibakteriniu poveikiu prieš *E. coli*, *S. aureus* ir *B. subtili*, susijusiu su divalenčių metalų išsiskyrimu ir reaktyvių deguonies formų (ROS) susidarymu [49-51]. Šiame darbe susintetinti Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH junginiai taip pat buvo perduoti antibakteriniams tyrimams, tačiau dėl laiko apribojimų rezultatai vis dar nėra pateikti. Tačiau remiantis literatūra, NiFe pasižymi vidutiniu

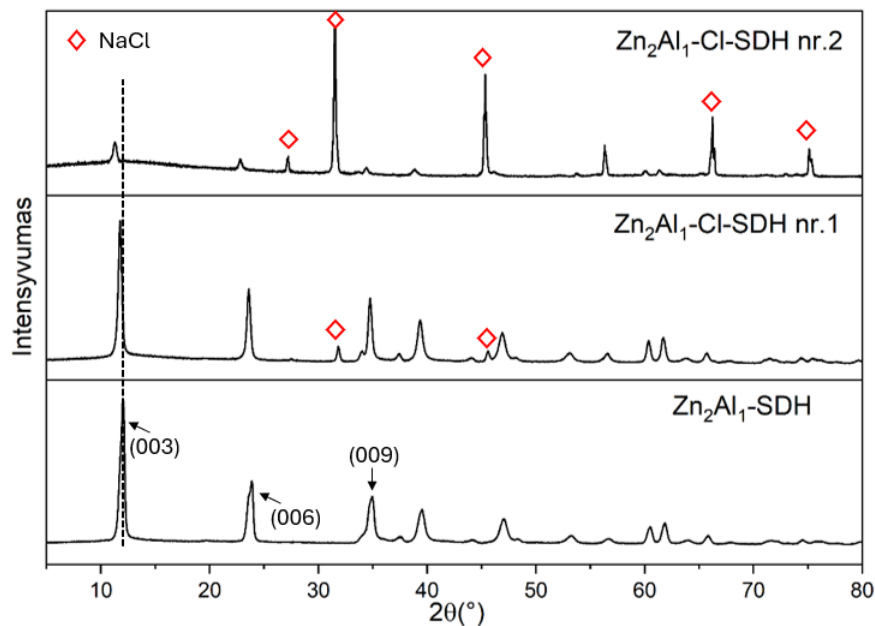
antibakteriniu aktyvumu prieš penkias Gram-neigiamas bakterijas (*P. mirabilis*, *S. Typhimurium*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, ir *K. Pneumoniae*), o CoFe pilnai inhibavo Gram-neigiamą bakteriją *E. coli* ir Gram-teigiamą bakteriją *S. aureus* [52, 53].

3 lentelė. Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 SDH antibakterinio aktyvumo rezultatai prieš *E. coli* ir *B. subtili* bakterijas.

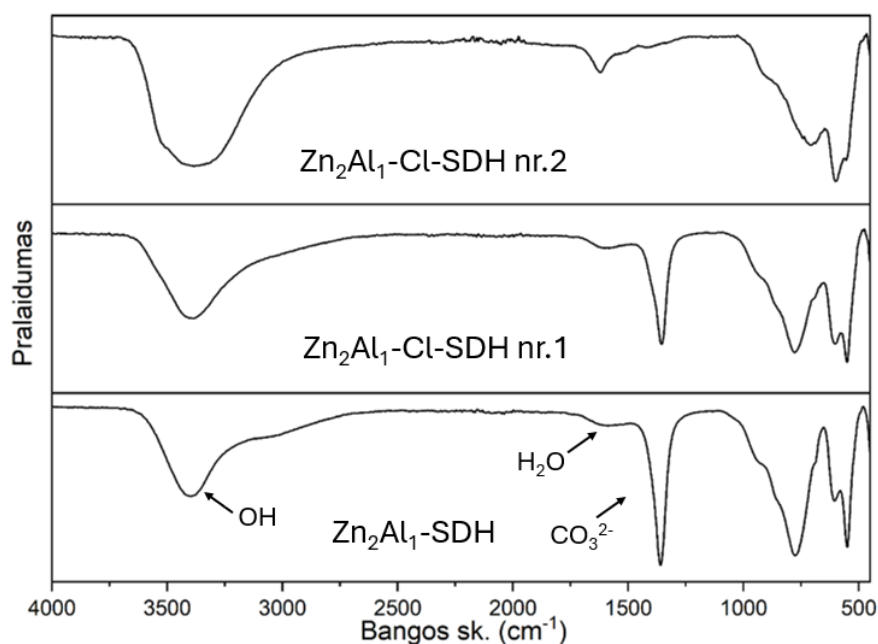
Mėginys	<i>E. coli</i> bakterijos	<i>B. subtili</i> bakterijos
Mg_2Al_1 -SDH	Antimikrobinis aktyvumas nenustatytas	Antimikrobinis aktyvumas nenustatytas
Zn_2Al_1 -SDH	Pilnai inhibuojamas bakterijų augimas	Pilnai inhibuojamas bakterijų augimas
Cu_2Al_1 -SDH	Pilnai inhibuojamas bakterijų augimas	Pilnai inhibuojamas bakterijų augimas

3.2 SDH junginių tarpsluoksnio anijono pakeitimas į Cl^-

Atrinktiems SDH mėginiams buvo atliekamas tarpsluoksnio anijono pakeitimas. Chlorido anijono įterpimas buvo atliekamas dvejais metodais – naudojant 2M ir 4M NaCl tirpalus. Šių metodų rentgeno difraktogramos pateiktos 12 pav., FTIR – 13 pav.



12 pav. Zn_2Al_1 ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ SDH mėginių rentgeno difraktogramos. Nr. 1 pavaizduotas įterpimas naudojantis 2M NaCl, nr. 2 – su 4M NaCl.



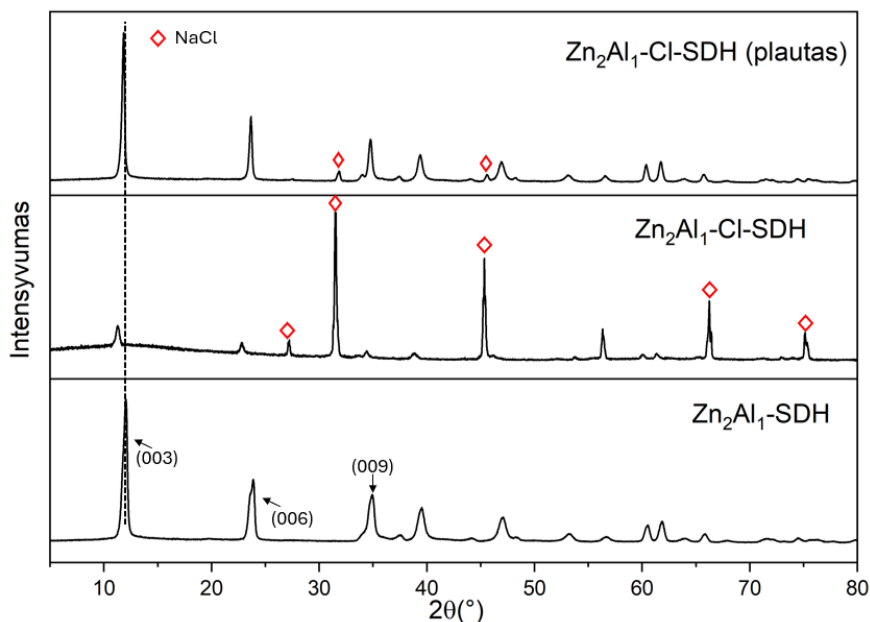
13 pav. Zn_2Al_1 ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ SDH mėginių FTIR spektrai. Nr. 1 pavaizduotas įterpimas naudojantis 2M NaCl, nr. 2 – su 4M NaCl.

Chlorido anijonui įsiterpus į tarpsluoksnį turi būti stebimas (003) refleksijos poslinkis į mažesnius 2θ kampus (pažymėtas brūkšnine linija). Iš 12 pav. galima pastebėti, kad Zn_2Al_1 ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ nr. 1 (sintezė atlikta su 2M NaCl) rentgeno difraktogramose būdingi (003), (006) ir (009) refleksai faktiškai nesiskiria, ir jų padėtys iš esmės nekinta. Tą patvirtina ir FTIR spektas, kuriame matoma

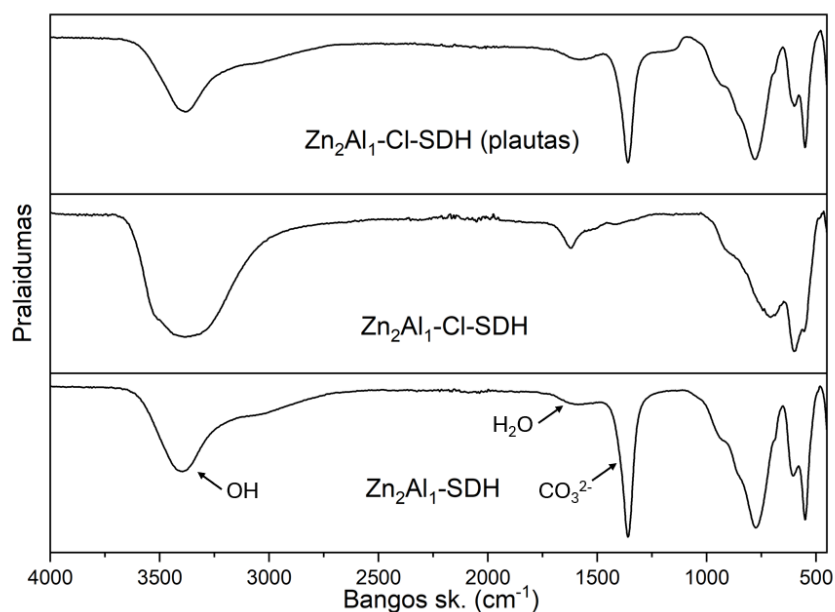
ryški absorbcijos juosta prie 1360 cm^{-1} , būdinga asimetriniams karbonato (CO_3^{2-}) jonų virpesiams. Galime užtikrintai teigti, kad chlorido anijono įterpti pirmuoju metodu nepavyko.

Poslinkis stebimas $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ nr. 2 rentgeno difraktogramoje, o šio mėginio FTIR spektre nepastebima karbonatui būdinga absorbcijos juosta. Tačiau dėl sintezės metu naudojamos didelės NaCl koncentracijos ir dekarbonizuotu vandeniu neplauto mėginio, difraktogramose matoma ryški ir dominuojanti NaCl priemaiša. Deja, mėginius praplaunant dekarbonizuotu vandeniu pastebimas karbonato grįžimas į tarp sluosknį ir pradinės SDH struktūros atsikūrimas, matomas 14 ir 15 pav. Numanoma, kad taip atsitinka dėl atmosferoje esančio CO_2 , kuris net ir per trumpą laiką gali kontaktuoti su dekarbonizuotu vandeniu bei atgal įsiterpti į SDH tarp sluosknį.

Darbo metu buvo atlikta daug chlorido anijono įterpimo reakcijų, kurių metu buvo minimaliai koreguojamos įsiterpimo sąlygos. Didžioji dalis šių reakcijų buvo nesėkmingos – buvo stebimas dalinis chlorido anijono įsiterpimas arba pradinės karbonatinės SDH struktūros išlikimas. Eksperimentų metu nustatyta, kad skirtingų metalų katijonų SDH junginiai nevienodai reaguoja į pradinį tirpalo rūgštinimą (pH stabilizavimą $6\pm 0,5$ intervale). Co_2Fe_1 , Ni_2Fe_1 ir Mg_2Al_1 mėginiuose pastebėtas greitas pH padidėjimas iki 8-9, todėl dažnai reikėjo koreguoti šių junginių pH vertes atgal iki numatyto intervalo. Net ir atliekant pH kontrolę kas 30-60 minučių ir stebint pH vertės stabilizavimą, per naktį paliktuose mėginiuose pH vertė vėl padidėdavo iki 7. Modifikacijai naudotuose Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 junginiuose toks intensyvus pH didėjimas nebuvo stebimas, tačiau pirmosiomis reakcijos valandomis taip pat buvo reikalinga intensyvi pH kontrolė. Chlorido įterpimo efektyvumą taip pat riboja praplovimo etapas, kurio metu buvo stebimas karbonatinės SDH struktūros atsikūrimas. Net ir keičiant reakcijos sąlygas, nepavyko sėkmingai įterpti chlorido anijono į mėginius naudojantis 2M NaCl. Dėl šios priežasties tolimesnėms sintezėms buvo pasirinkta naudoti didesnę NaCl koncentraciją ir mažesnę tirpalo tūrį.

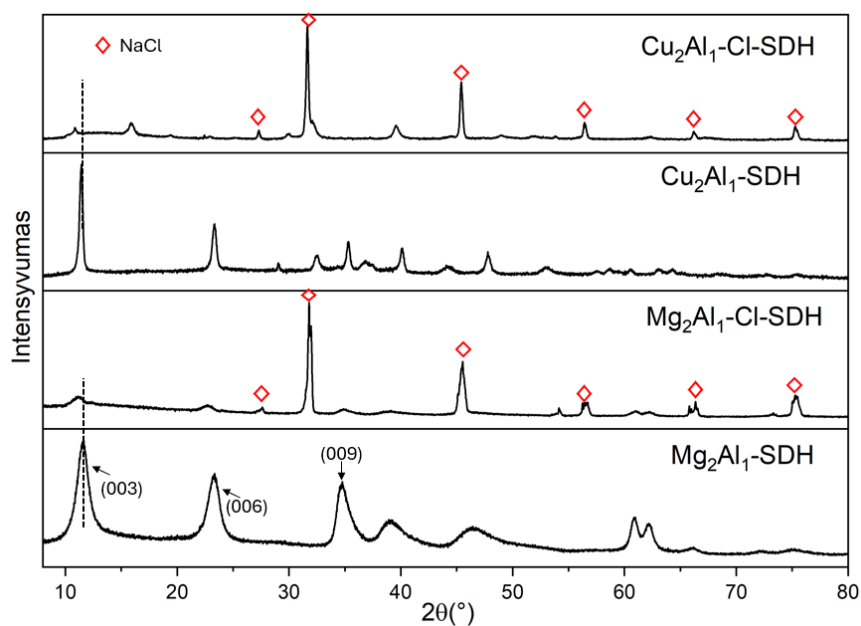


14 pav. $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-SDH}$ ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl-SDH}$ mėginių rentgeno difraktogramos.

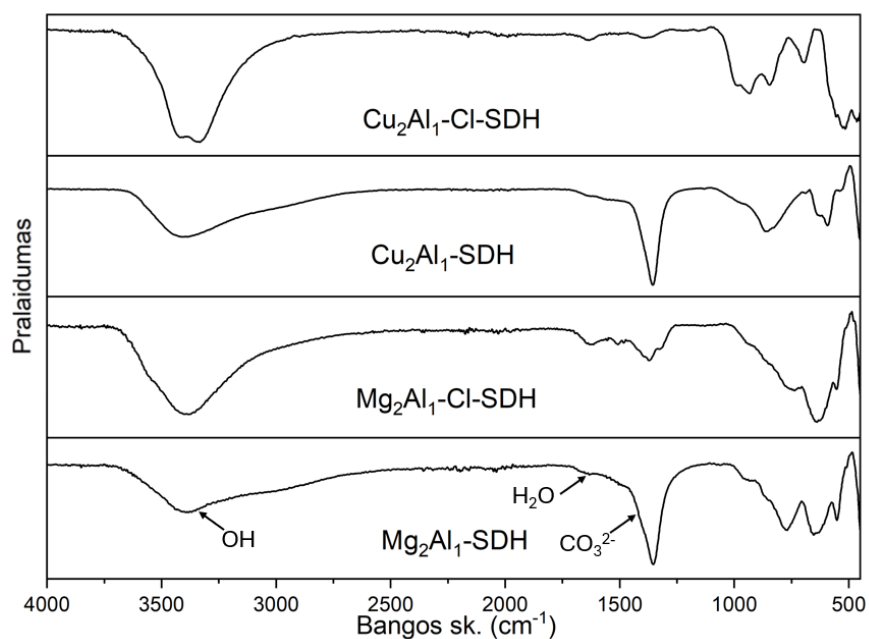


15 pav. $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-SDH}$ ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl-SDH}$ mėginių FTIR spektrai.

$\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ mėginių chlorido anijono įterpimo rentgeno difraktogramos ir FTIR spektrai pateikiami 16-19 pav. Visų mėginių rentgeno difraktogramose stebimos intensyvios NaCl smailės, tačiau kartu stebimi ir (003) refleksijos kampų poslinkiai į mažesnes vertes, indikuojantys apie sėkmingą chlorido anijono įsiterpimą.

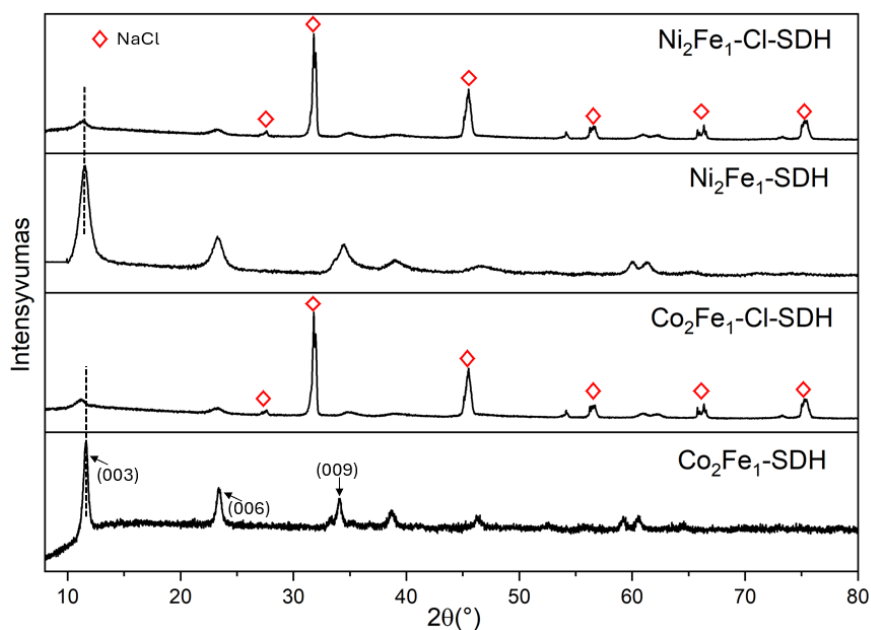


16 pav. Mg_2Al_1 , $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, Cu_2Al_1 ir $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ mėginių rentgeno difraktogramos.

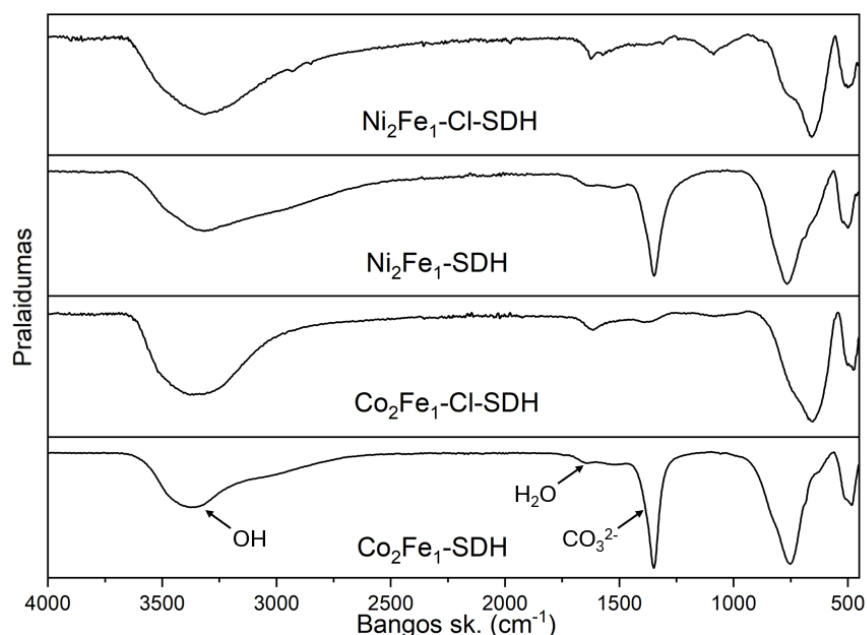


17 pav. Mg_2Al_1 , $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, Cu_2Al ir $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ mėginių FTIR spektrai.

$\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ mėginių FTIR spektruose stebimas absorbcinės juostos ties 1360 cm^{-1} , nurodančios karbonato jonų virpėjimą, dingimas. FTIR spektrai tiesiogiai nepatvirtina chlorido įsiterpimo į tarp sluoksnį, tačiau apie sėkmingą modifikaciją galima daryti prielaidą dėl karbonato anijonams būdingos absorbcijos juostos dingimo. $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ mėginyje (17 pav.) ši juosta matoma, tačiau jos intensyvumas mažesnis - galime daryti išvadą, kad pakeitimo metu ne visas tarp sluoksnio karbonatas pasišalino iš tarp sluoksnio arba įvyko dalinis grįžimas. Kaip buvo minėta anksčiau, reakcijos metu Mg_2Al_1 mėginiui dažnai reikėjo atlikti pH korekciją. Tirpalo rūgštinimo etape reikėjo nuimti septos kamštį, dėl ko į reakcijos kolbą galėjo patekti atmosferinio CO_2 , lemiančio dalinį karbonato grįžimą.



18 pav. Co_2Fe_1 , $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$, Ni_2Fe_1 ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ mėginių rentgeno difraktogramos.



19 pav. Co₂Fe₁, Co₂Fe₁-Cl, Ni₂Fe₁ ir Ni₂Fe₁-Cl mėginių rentgeno difraktogramos.

Visuose FTIR spektruose (15, 17 ir 19 pav.) matomos plačios ir intensyvios absorbcijos juostos 3600 - 3100 cm⁻¹ intervale, priskiriamos O-H virpesiams dėl tarpsluoksnio vandens molekulių. Silpnesnės smailės, pastebimos 1660 – 1640 cm⁻¹ srityje siejamos su vandens molekulių H-O-H deformaciniais virpesiais. Žemų bangos skaičių srityje (800 - 400 cm⁻¹) stebimos smailės yra priskiriamos metalo-deguonies ir metalo-hidroksilo ryšio virpesiams.

Turimi rentgeno difraktogramų rezultatai buvo panaudoti junginių linijiniams kristalografinės gardelės a ir c parametrų paskaičiuoti (4 lentelė). Parametras a atitinka vidutinį atstumą tarp katijonų hidroksidų sluoksniuose, o c – atstumą tarp sluoksnių. Skaičiavimai buvo atlikti naudojantis (003), (006) ir (110) plokštumų pozicijų kampais – atitinkamai $2\theta \approx 11, 23$ ir 60° , pagal 4 ir 5 formules [24].

$$c = \frac{3}{2}[d(003) + 2d(006)] \quad (4)$$

$$a = 2 \cdot d(110) \quad (5)$$

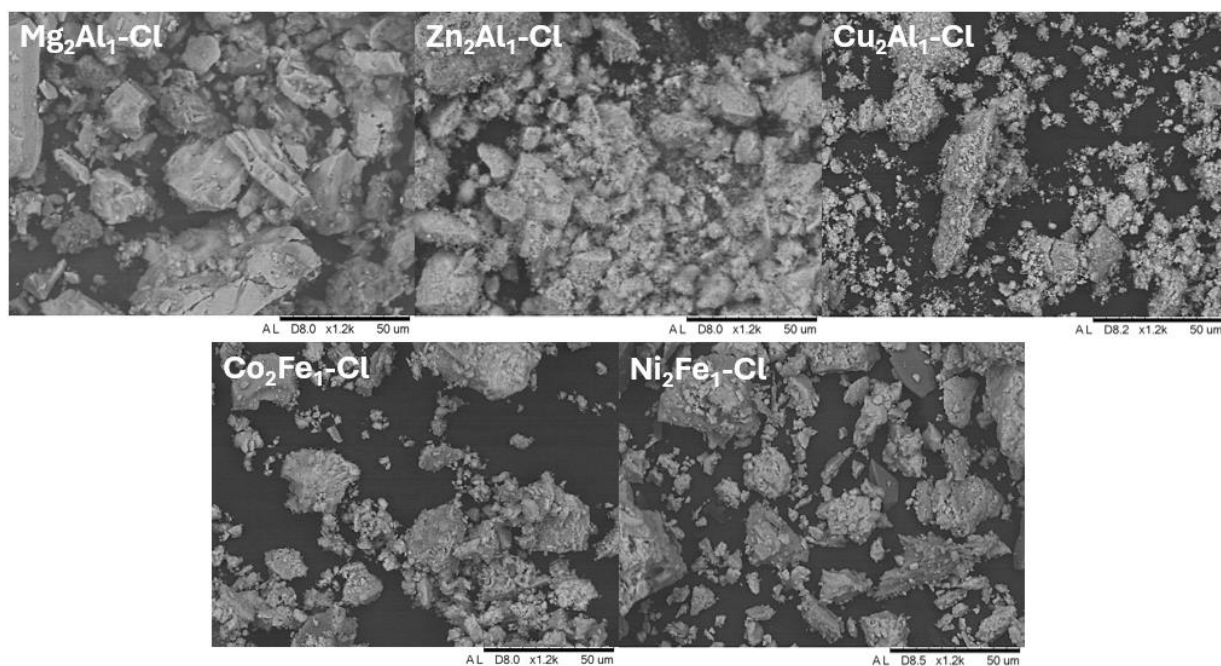
4 lentelė. Susintetintų ir chlorido jonais interkaluiotų SDH mėginių kristalografiniai parametrai.

Mėginys	$d(003)$, Å	$d(006)$, Å	$d(110)$, Å	a , Å	c , Å
Mg ₂ Al ₁ (pH 12)	7.729	3.846	1.518	3.037	23.130
Mg ₂ Al ₁ -Cl	7.950	3.916	1.519	3.039	23.673
Zn ₂ Al ₁ (pH 12)	7.443	3.726	1.529	3.058	22.344
Zn ₂ Al ₁ -Cl	7.709	3.844	1.538	3.076	23.095
Cu ₂ Al ₁ (pH 8)	7.729	3.808	1.530	3.059	23.018
Cu ₂ Al ₁ -Cl	7.986	3.877	-	-	23.610
Ni ₂ Fe ₁ (pH 8)	7.662	3.821	1.537	3.075	22.956
Ni ₂ Fe ₁ -Cl	7.824	3.836	1.519	3.037	23.243
Co ₂ Fe ₁ (pH 8)	7.609	3.803	1.553	3.106	22.824
Co ₂ Fe ₁ -Cl	7.901	3.828	1.530	3.059	23.334

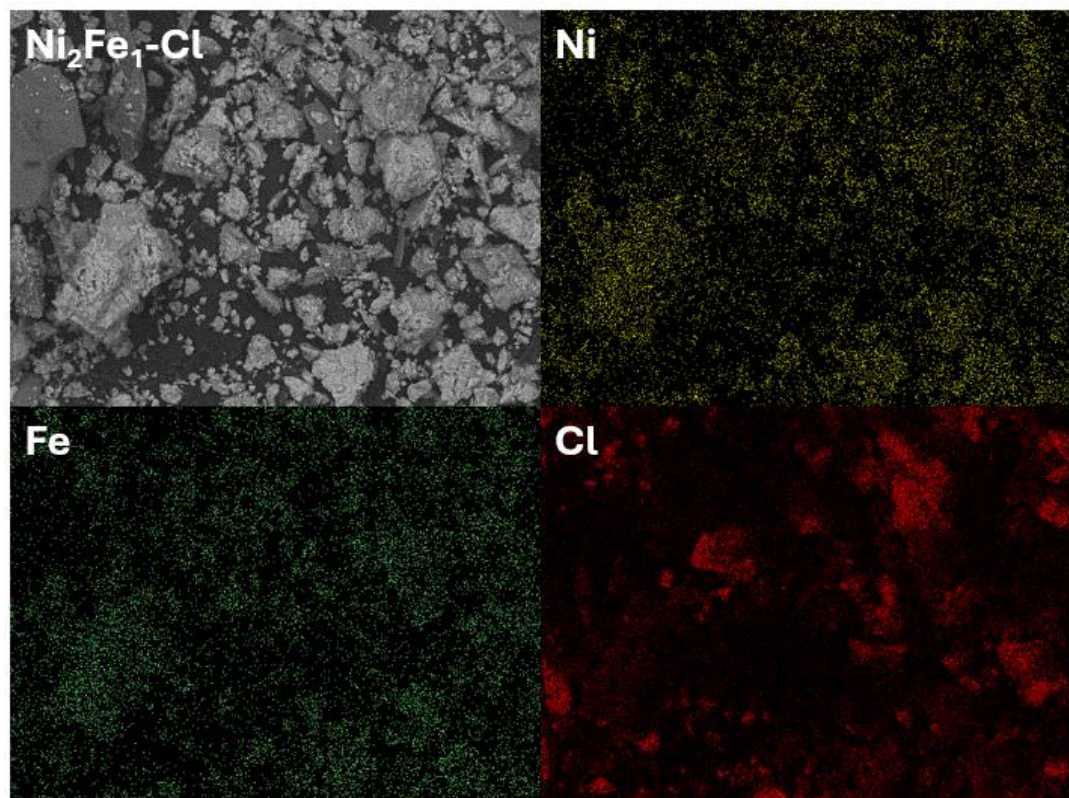
Lyginant pradinių ir chloridu interkaliuotų mėginių kristalografinius parametrus galime pastebėti padidėjusias c parametro vertes. Gardelės c parametras priklauso nuo įterpiamo anijono dydžio, krūvio bei orientacijos, o jo padidėjusi vertė parodo apie tarpsluoksnio atstumo padidėjimą. Galime daryti prielaidą, kad tarpsluoksnio padidėjimą lėmė didesnio joninio spindulio chlorido anijono įsiterpimas. Didžiausias c parametro pokytis matomas $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ mėginyje (0,751 Å), mažiausias - $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ (0,287 Å). Parametras a , nurodantis atstumą tarp metalų sluoksnyje, kito nežymiai. Dėl didelės NaCl priemaišos ir silpnų (110) plokštumos refleksijos pozicijos smailių nebuvo galima tiksliai nustatyti a parametro $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ mėginiui.

20 pav. pateiktos SDH mėginių su įterptu chlorido anijonu SEM nuotraukos, 21 pav. - $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ elementinės analizės rezultatai. Kaip ir pradinuose SDH mėginiuose, taip ir čia matomos nevienalytės ir į aglomeratus sukibusios dalelės. $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ stebimos didžiausios dalelės, lyginant su kitais mėginiais. Visuose chlorido anijonu pakeistuose mėginiuose, lyginant su pradinių SDH nuotraukomis, matomas dalelių suapvalėjimas be aiškiai išreikštų briaunų. Įdomu pastebėti, kad vienintelių $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ dalelių morfologija pasikeitė, lyginant su Cu_2Al_1 SDH SEM nuotraukomis (9 pav.). Pradiniuose SDH junginiuose buvo stebimos smulkios ir purios dalelės, o chloridu modifikuotame mėginyje pastebimas dalelių padidėjimas ir sukibimas tarpusavyje.

Elementinė EDX analizė (21 pav.) parodo tolygų Ni ir Fe elementų pasiskirstymą, o chloras aptinkamas visame mėginyje. Vietomis stebimos didelės chloro koncentracijos sritys - tai galima paaiškinti tuo, kad sintezei naudojamas 4M NaCl tirpalas, o filtravimo etape susintetintos medžiagos nebuvo plaunamos (kad karbonatas atgal neįsiterptų į sluoksniuotą struktūrą). Dėl šios priežasties stebimas chlorido jonų adsorbavimas ant SDH mėginio paviršiaus.



20 pav. $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ mėginių SEM nuotraukos.

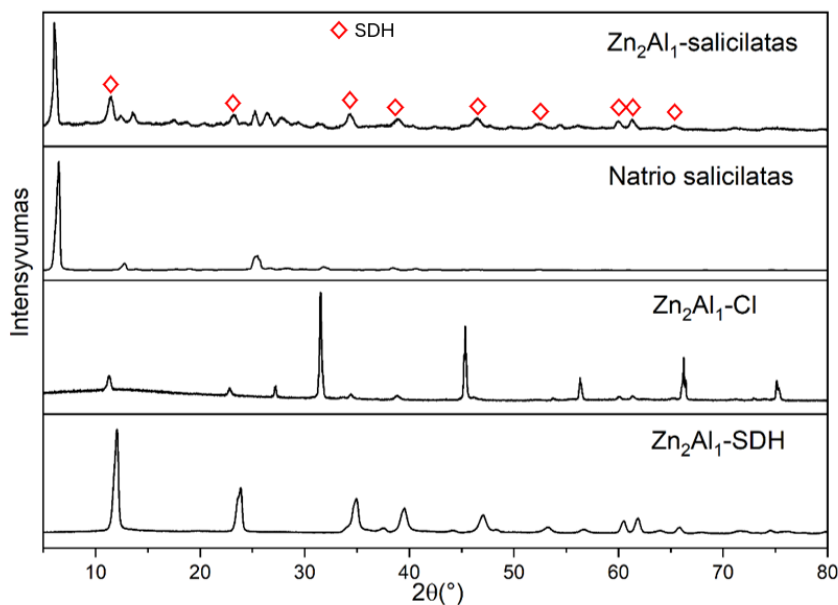


21 pav. $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-Cl}$ ir elementinės Ni, Fe ir Cl analizės SEM ir EDX nuotraukos.

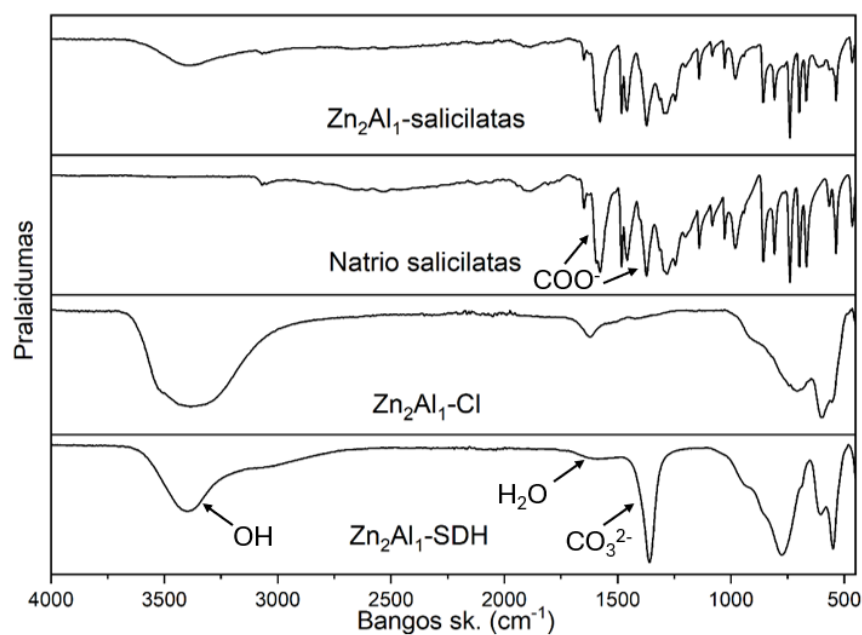
3.3 Organinių anijonų įterpimas į SDH

Į SDH mėginius, turinčius chlorido anijoną tarpsluoksnyje, buvo bandoma įterpti du organinius anijonus: salicilatą ir sulfadiaziną. Abu junginiai buvo pasirinkti dėl jų skirtingų struktūrinių ir funkcinų savybių – salicilatas pasižymi priešuždegiminiu poveikiu, o sidabro sulfadiazinas priklauso antimikrobinių junginių grupei [54, 55]. Nors teoriškai būtų galima į karbonatinį SDH įterpti organinius anijonus, praktiškai tai yra beveik neįmanoma. Karbonato anijonas tarpsluoksnyje pasižymi dideliu stabilumu, o dėl jo stiprios sąveikos su hidroksidiniais sluoksniais organinių anijonų įsiterpimas vyktų arba minimaliai, arba apsiribotų adsorbcija ant SDH paviršiaus. Dėl šios priežasties organinių salicilato ir sulfadiazino anijonų įterpimui buvo naudojami chlorido anijonu interkaliuoti SDH mėginiai.

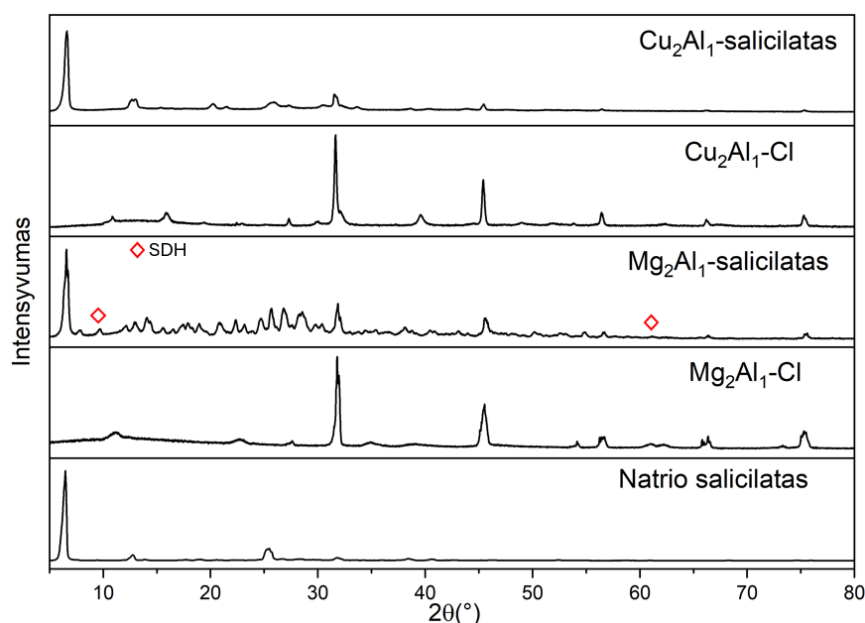
22 ir 23 pav. pateiktos $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-SDH}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, gryno natrio salicilato ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginių rentgeno difraktogramos ir FTIR spektrai. $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginio rentgeno difraktogramoje dar galima pastebėti SDH būdingas smailes, tačiau intensyvi salicilato smailė prie $\sim 6,5^\circ$ užgožia silpnesnius gretimuosius signalus. Pastebimas ir (003) refleksijos poslinkis į mažesnius 2θ kampus. Šio mėginio difraktogramoje galima pastebėti daug naujų, neintensyvių smailių, kurios nepasireiškė naudojamuose pirmtakuose. Žinoma, kad salicilatas linkęs koordinuotis su metalais dėl savo dviejų O-donorinių centrų, sudarant monodentinę, bidentatinę arba tiltelinę jungtis [56]. Su visais metalais, naudotais SDH sintezės procese, salicilatas linkęs mažiau ar daugiau kompleksuotis, dėl to susidaro ne tik norimas SDH-salicilato junginys. Iš FTIR spektro pastebime, kad intensyvios salicilato absorbcijos juostos prie $450 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (priklausančios karboksilato grupei bei aromatiniui žiedui) užgožia SDH metalo-deguonies ir metalo-hidroksilo ryšio virpesius. Susilpnėjusi O-H virpesių juosta ($3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ intervalas), matoma $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginyje, leidžia daryti prielaidą apie mažesnę vandens kiekį SDH tarpsluoksnyje ir dalinę šios struktūros suardymą.



22 pav. $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-SDH}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, gryno natrio salicilato ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginių rentgeno difraktogramos.

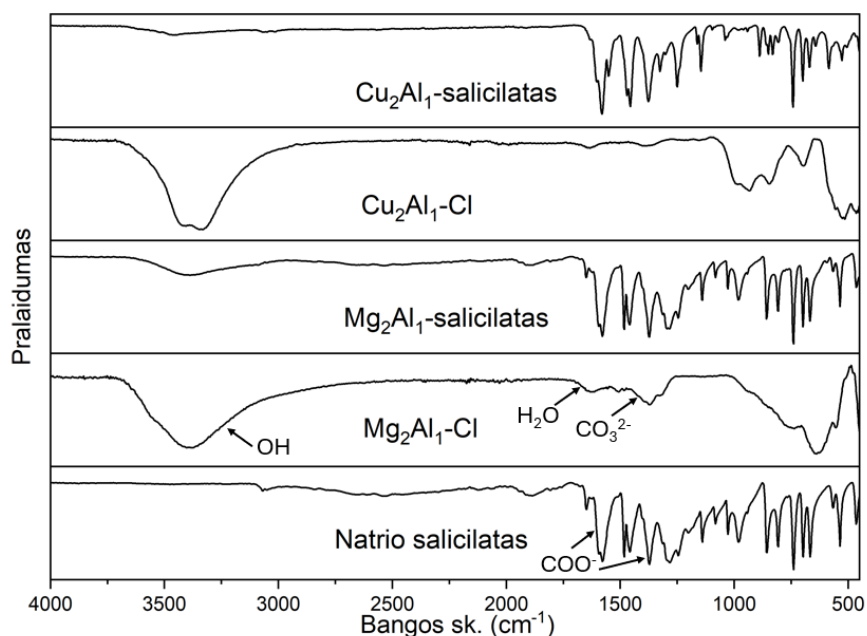


23 pav. $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-SDH}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, gryno natrio salicilato ir $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginių FTIR spektrai.



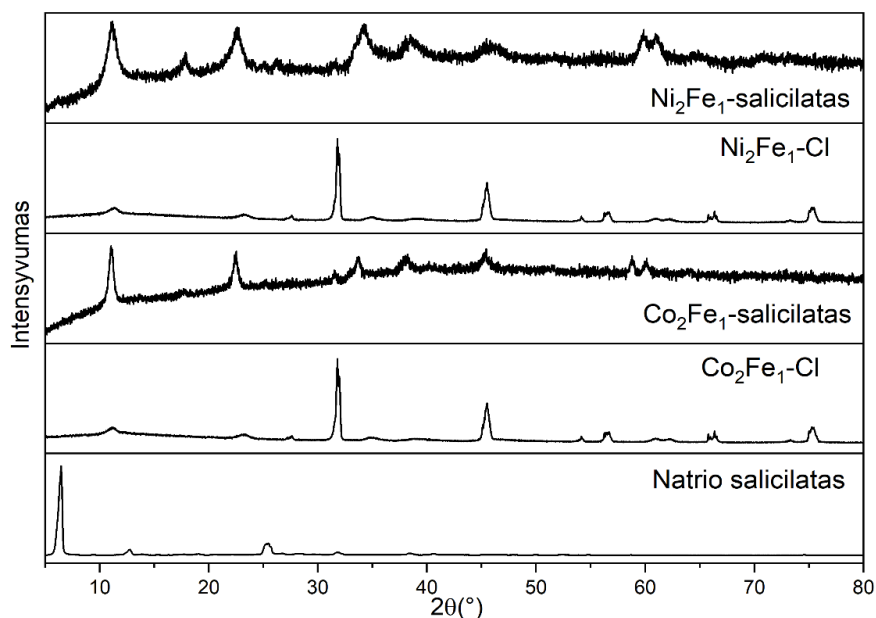
24 pav. Gryno natrio salicilato, $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-X}$ ir $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-X}$ (X = chloridas arba salicilatas) mėginių rentgeno difraktogramos.

Salicilato anijono įterpimas į $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ ir $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$ davė neįprastus rentgeno difraktogramos rezultatus (24 pav.). $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-salicilatas}$ mėginyje dar galima išskirti pora smailių, kurios priklauso SDH mėginiui, tačiau to paties negalima pasakyti apie $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-salicilatą}$. Nuspėjama, kad $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginyje matomos neintensyvios smailės ir $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ difraktograma parodo susidariusį metalo-salicilato kompleksą. $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginyje komplekso susidarymas gali užgožti SDH struktūrai būdingas smailes, o $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ atveju lemti sluoksniuotos SDH struktūros suardymą. Šių mėginių FTIR spektrai (25 pav.) šią hipotezę patvirtina. $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginyje dar pastebima O-H virpesių juosta ($3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ intervalas), o $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$ mėginyje ji matoma itin silpnai.



25 pav. Gryno natrio salicilato, Mg_2Al_1-X ir Cu_2Al_1-X (X = chloridas arba salicilatas) mėginių FTIR spektrai.

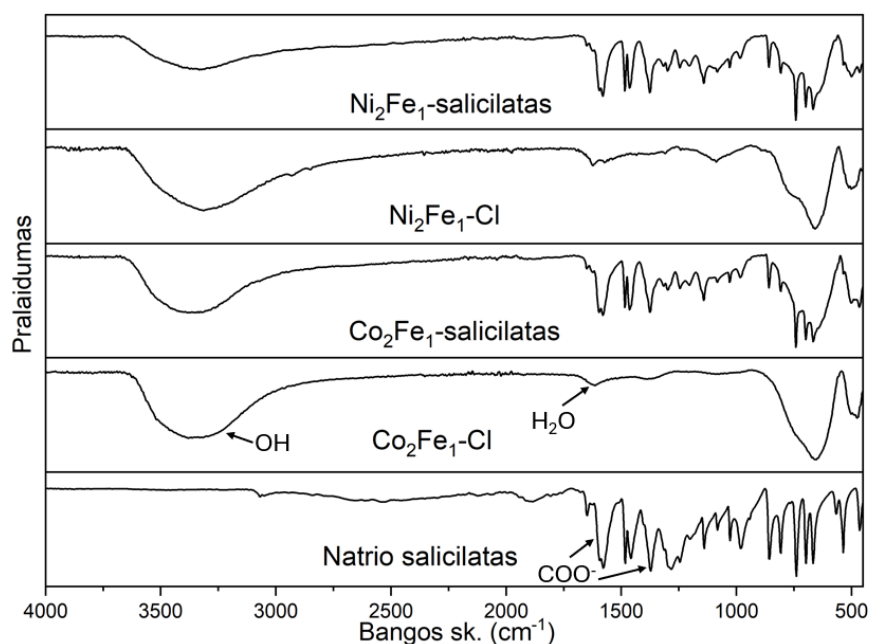
Įdomesnis salicilato anijono įterpimas stebimas Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 mėginiuose. Nors visiems SDH mėginiams anijono pakeitimai buvo atliekami tokiomis pačiomis sąlygomis, 26 pav. pateiktose rentgeno difraktogramose nepastebime salicilatui būdingos intensyvios smailės prie $\sim 6,5^\circ$. Co_2Fe_1 -salicilato ir Ni_2Fe_1 -salicilato mėginiuose stebimos visos SDH būdingos smailės, tačiau padidėjęs fonas ir išplatėjusios smailės indikuoja apie kristalinės struktūros sumažėjimą.



26 pav. Gryno natrio salicilato, Co_2Fe_1-X ir Ni_2Fe_1-X (X = chloridas arba salicilatas) mėginių rentgeno difraktogramos.

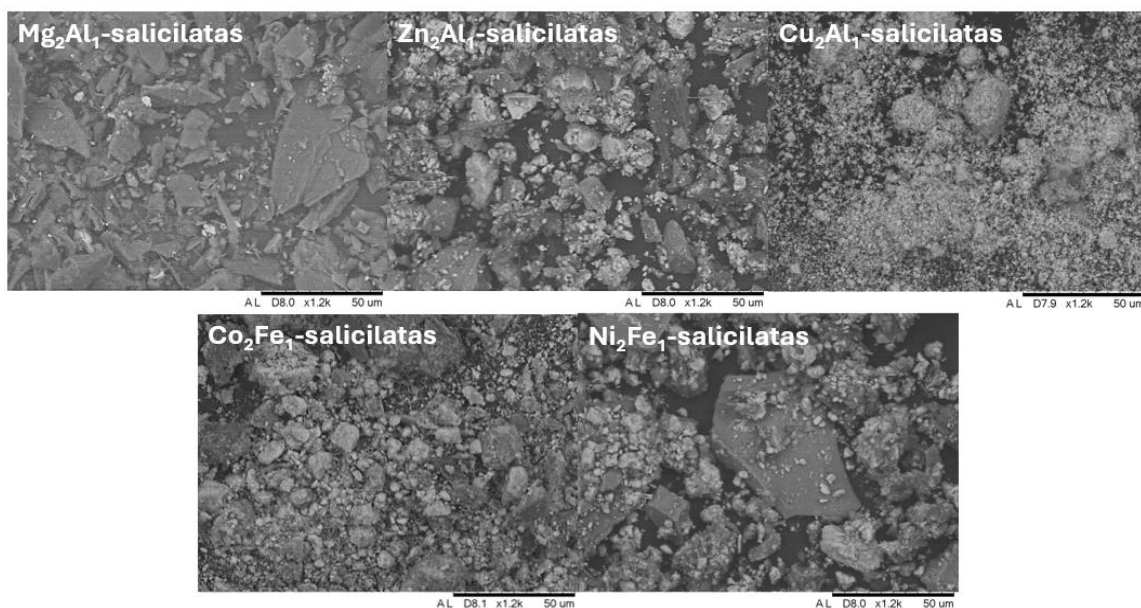
Gautos rentgeno difraktogramos, be stebimo (003) refleksijos poslinkio į mažesnius 2θ kampus, neinformuoja apie salicilato įsiterpimą į tarp sluoksnių. Tačiau gauti FTIR spektrai (27 pav.) patvirtina

salicilato buvimą mėginiuose – stebima tiek O-H virpesių juosta, priklausanti SDH mėginiams, tiek intensyvios salicilato absorbcijos juostos $450 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ regione.

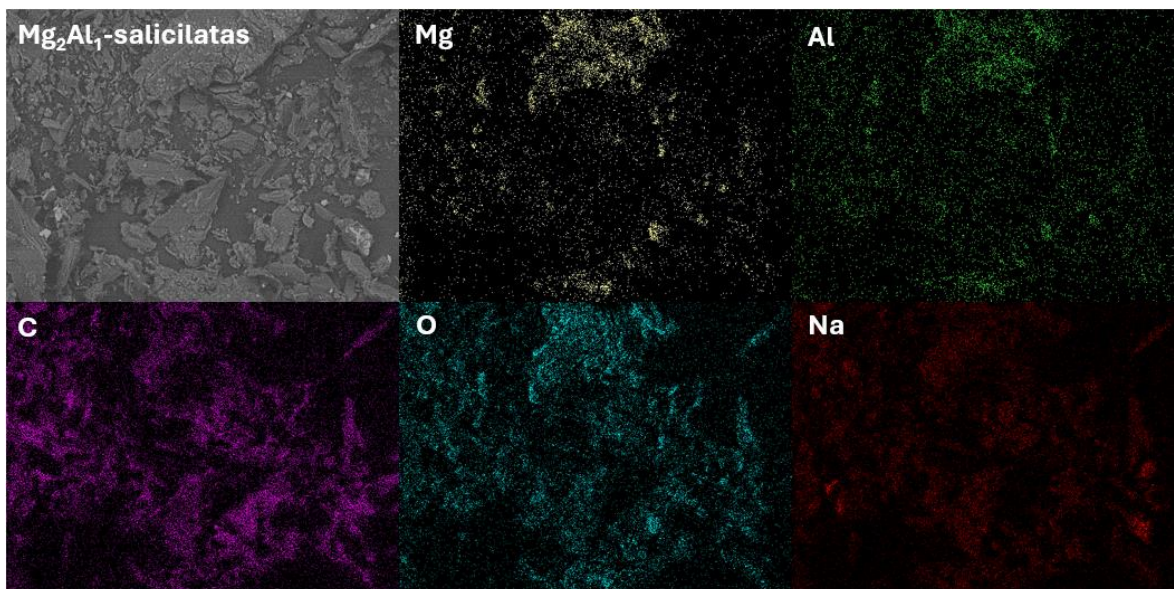


27 pav. Gryno natrio salicilato, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-X}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-X}$ (X = chloridas arba salicilatas) mėginių FTIR spektrai.

SDH junginių su salicilato anijonu SEM (28 pav.) nuotraukose stebimas dalelių sumažėjimas, tačiau ir toliau matomos smulkesnės sulipusios dalelės aplink stablesnius aglomeratus. Elementinė EDX analizė parodė tolygų, tačiau susilpnėjusį Mg ir Al metalų pasiskirstymą. Stebimi intensyvūs C ir O signalai, priklausantys natrio salicilatui, ir mažiau intensyvios Na vietos. Galima daryti prielaidą, kad salicilatas tikrai įsiterpė į tarp sluoksnių, tačiau dalis jo, kaip ir chlorido įterpimo atveju, adsorbavosi ant SDH paviršiaus.

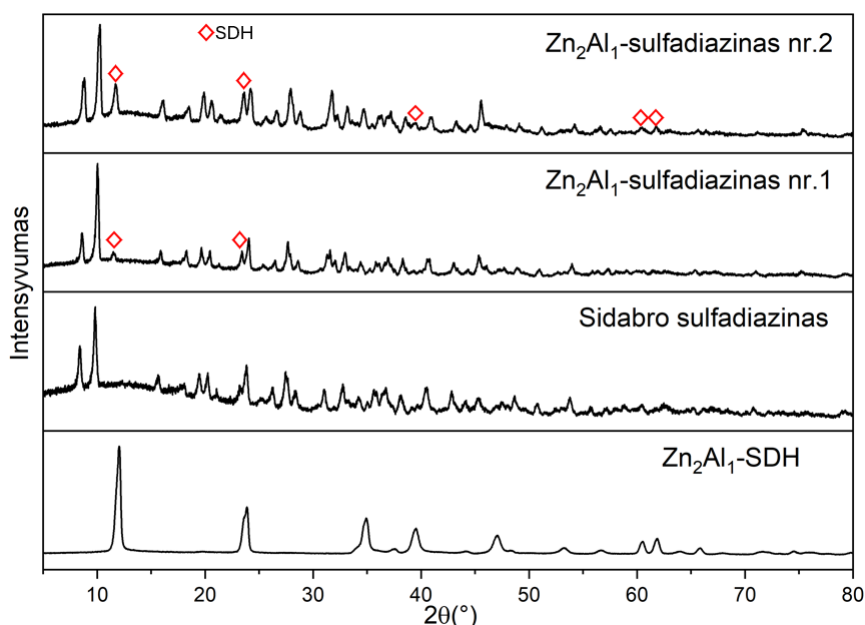


28 pav. $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$, $\text{Cu}_2\text{Al}_1\text{-salicilato}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-salicilato}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-salicilato}$ mėginių SEM nuotraukos.

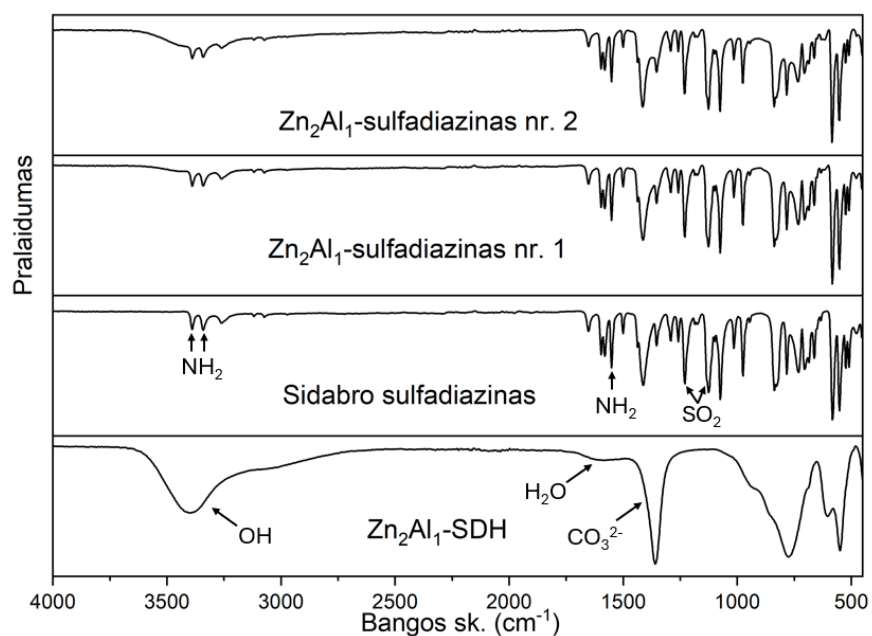


29 pav. Mg_2Al_1 -salicilato ir elementinės Mg, Al, C, O ir Na analizės SEM ir EDX nuotraukos.

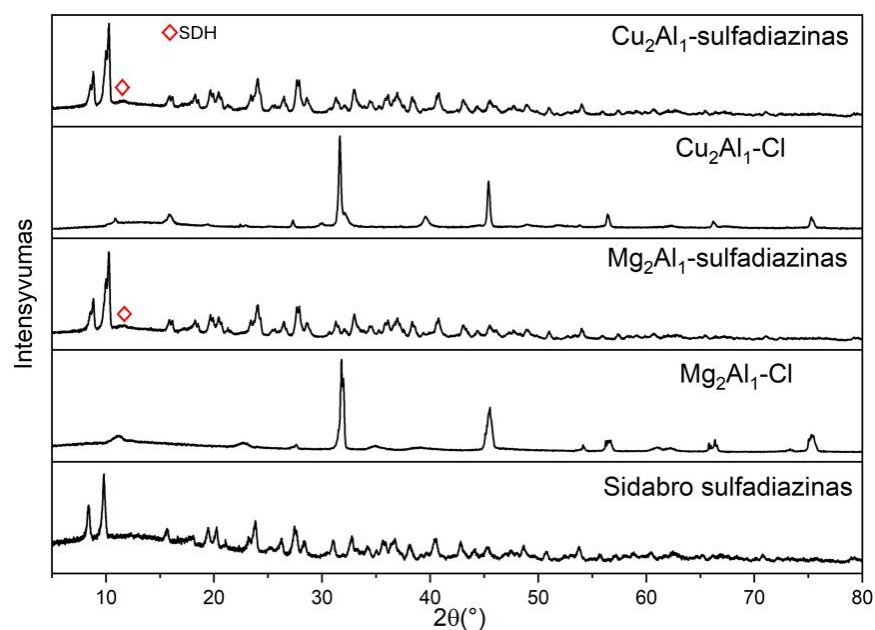
Sidabro sulfadiazino įterpimas buvo atliekamas dviem metodais. Kaip galima pastebėti iš 30 pav., vaizduojančio rentgeno difraktogramas, daugiau ir aiškesnių pradinio SDH smailių išliko antruoju sintezės metodu. FTIR spektre (31 pav.), antruoju būdu susintetintas junginys taip pat parodė didesnę O-H virpesių juostą ($3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ intervalas). Dėl šių priežasčių tolimesni SDH mėginiai buvo sintetinami antruoju metodu, naudojantis tik $25\% \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kaip ir su anksčiau aprašytais anijonų pakeitimais, taip ir su sidabro sulfadiazinu atlikta sinteze pastebime smarkų SDH smailių užgožimą. Nors difraktogramose neatsiranda papildomų neaiškių smailių, sulfadiazinas irgi gali koordinuotis su SDH esančiais metalais, ypač Co , Ni ir Cu [57]. FTIR spektre, panašiai kaip ir difraktogramose, galime pastebėti intensyvias sulfadiazino smailes, kurios uždengia SDH junginiui būdingas smailes.



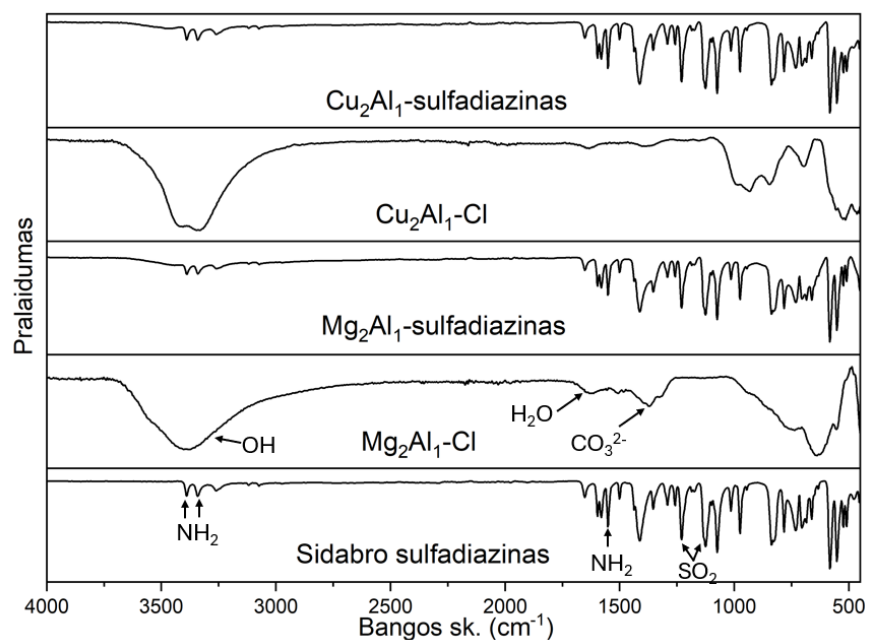
30 pav. Zn_2Al_1 -SDH, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-Cl}$, gryno sidabro sulfadiazino ir Zn_2Al_1 -sulfadiazino mėginių rentgeno difraktogramos.



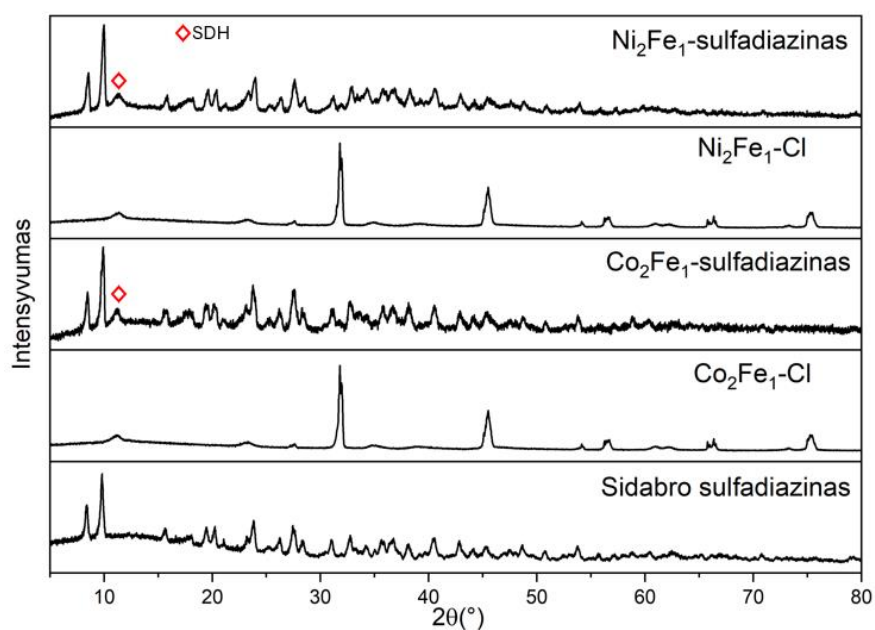
31 pav. Zn_2Al_1 -SDH, Zn_2Al_1 -Cl, gryno sidabro sulfadiazino ir Zn_2Al_1 -sulfadiazino mėginių rentgeno difraktogramos.



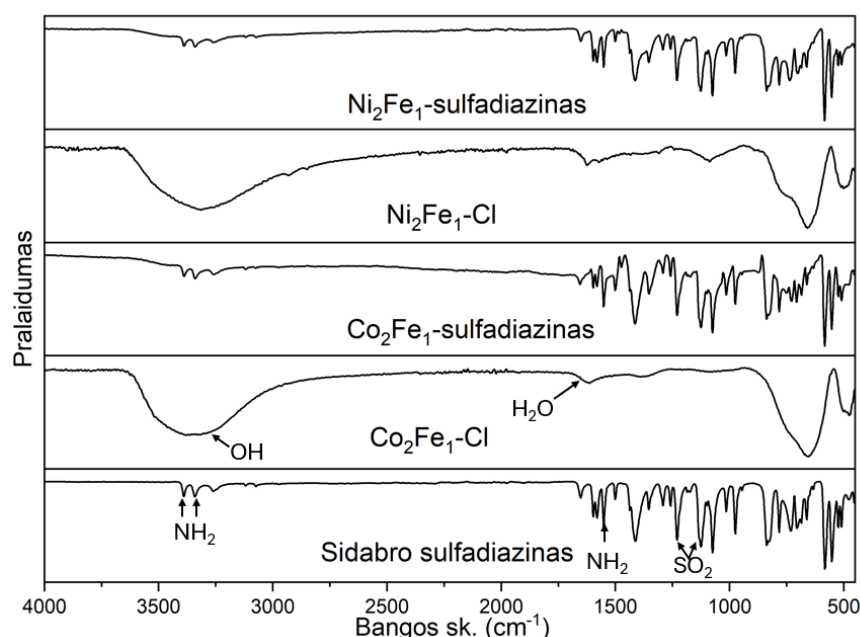
32 pav. Gryno sidabro sulfadiazino, Mg_2Al_1 -X ir Cu_2Al_1 -X (X= chloridas arba sulfadiazinas) mėginių rentgeno difraktogramos



33 pav. Gryno sidabro sulfadiazino, Mg₂Al₁-X ir Cu₂Al₁-X (X= chloridas arba sulfadiazinas) mėginių FTIR spektrai.



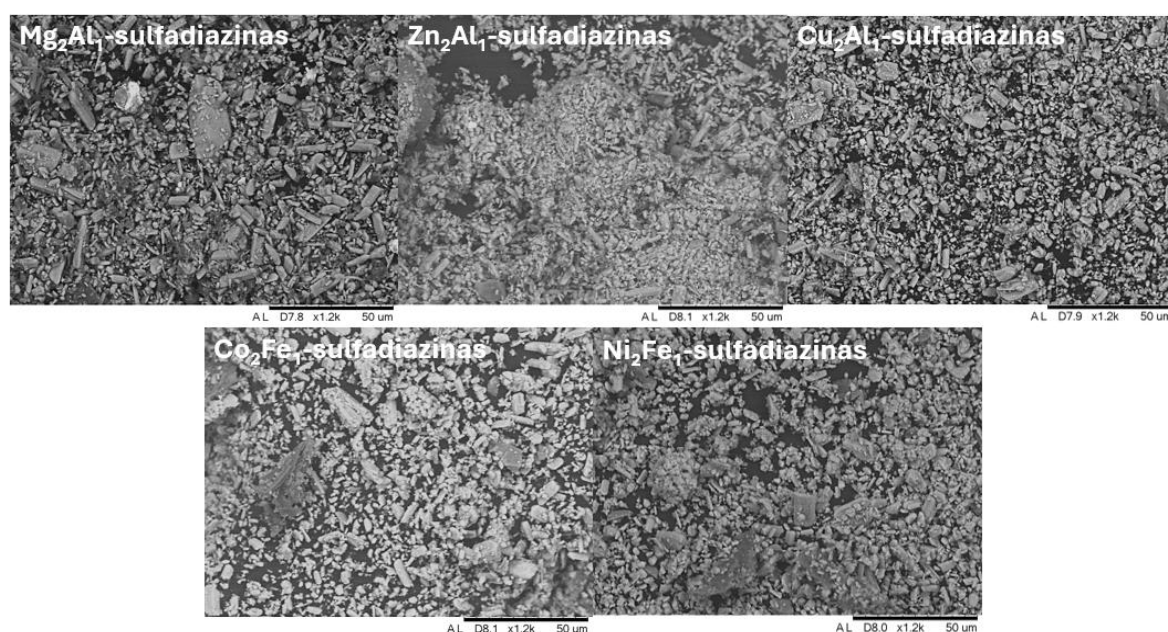
34 pav. Gryno sidabro sulfadiazino, Co₂Fe₁-X ir Ni₂Fe₁-X (X= chloridas arba sulfadiazinas) mėginių rentgeno difraktogramos.



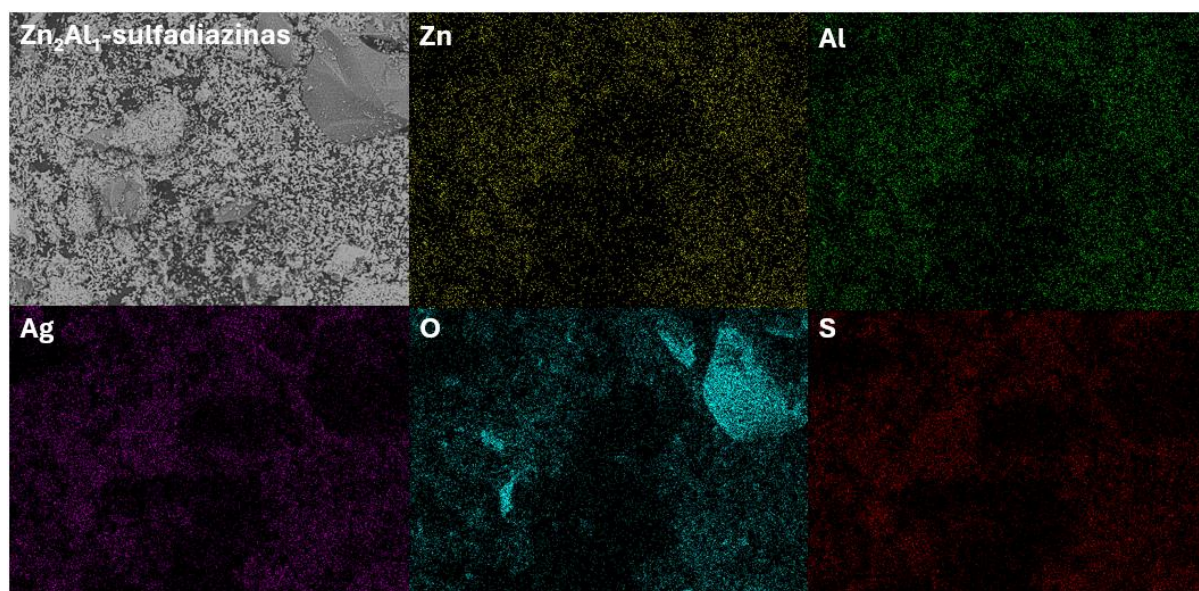
35 pav. Gryno sidabro sulfadiazino, $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{-X}$ ir $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-X}$ (X = chloridas arba sulfadiazinas) mėginių FTIR spektrai.

Iš 32 ir 34 pav. pastebime, kad Mg_2Al_1 -sulfadiazino, Cu_2Al_1 -sulfadiazino, Co_2Fe_1 -sulfadiazino ir Ni_2Fe_1 -sulfadiazino difraktogramose galime išskirti tik (003) refleksiją, būdingą SDH mėginiams. FTIR spektruose (31, 33 ir 35 pav.) dar matoma minimali O-H virpesių juosta ($3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ regionas), tačiau reiktų daryti prielaidą, kad tikriausiai sintezės metu SDH mėginiai ir sulfadiazinas koordinavosi, dėl ko pakito ir iširo dalis SDH struktūros.

36 pav. pavaizduotos SDH mėginių su sulfadiazino anijonu skenuojančio elektrono mikroskopo nuotraukos. Visuose mėginiuose stebimas plokštelinės morfologijos sumažėjimas, vietoje to dalelės susiformuoja adatėlių ir sulipusių aglomeratų pavidalu. Lyginant su pradiniais ir chlorido anijonu pakeistais SDH mėginiais, stebimas dalelių dydžio sumažėjimas.



36 pav. Mg_2Al_1 -sulfadiazino, Zn_2Al_1 - sulfadiazino, Cu_2Al_1 - sulfadiazino, Co_2Fe_1 -sulfadiazino ir Ni_2Fe_1 - sulfadiazino mėginių SEM nuotraukos.



37 pav. Zn_2Al_1 - sulfadiazino ir elementinės Zn, Al, Ag, O ir S analizės SEM ir EDX nuotraukos.

Atliktoje elementinėje EDX analizėje (37 pav.) stebimas tolygus Zn ir Al pasiskirstymas. Sidabro ir sieros intensyvumas išlieka panašus, kad leidžia daryti prielaidą, kad sidabro sulfadiazinas daugiau adsorbavosi ant SDH paviršiaus, o ne interkaliavosi į tarpsluoksnį.

Dėl užgožtų (006) ir (110) plokštumų pozicijų kampų ($2\theta \approx 23$ ir 60°) daugumoje organiniais anijonais pakeistų mėginių yra sunku paskaičiuoti junginių kristalografinius parametrus. Parametro a , skaičiuojamo iš (110) refleksijos ir atitinkančio vidutinį atstumą tarp katijonų hidroksidų sluoksniuose, daugeliui mėginių paskaičiuoti neįmanoma. SDH junginiams, kurių (006) refleksija užgožiama įterpto anijono, parametras c buvo apytiksliai apskaičiuojamas laikant $c \approx 3 \cdot d(003)$ [8]. Tokie mėginiai 5 lentelėje pažymėti žvaigždute (*).

5 lentelė. Mg_2Al_1-X , Zn_2Al_1-X , Cu_2Al_1-X , Co_2Fe_1-X ir Ni_2Fe_1-X (X= chloridas, salicilatas arba sulfadiazinas) SDH mėginių kristalografiniai parametrai.

Mėginys	$d(003)$, Å	$d(006)$, Å	$d(110)$, Å	a , Å	c , Å
Mg_2Al_1-Cl	7.950	3.916	1.519	3.039	23.673
Mg_2Al_1 -salicilatas	8.148	-	-	-	24.443*
Mg_2Al_1 -sulfadiazinas	7.817	-	-	-	23.452*
Zn_2Al_1-Cl	7.709	3.844	1.538	3.076	23.095
Zn_2Al_1 -salicilatas	7.763	3.899	1.541	3.083	23.340
Zn_2Al_1 -sulfadiazinas	7.629	3.865	1.534	3.068	23.040
Cu_2Al_1-Cl	7.986	3.877	-	-	23.610
Cu_2Al_1 -sulfadiazinas	7.722	-	-	-	23.166*
Ni_2Fe_1-Cl	7.824	3.836	1.519	3.037	23.243
Ni_2Fe_1 -salicilatas	8.001	3.952	1.544	3.088	23.857
Ni_2Fe_1 -sulfadiazinas	7.922	-	-	-	23.766*
Co_2Fe_1-Cl	7.901	3.828	1.530	3.059	23.334
Co_2Fe_1 -salicilatas	8.008	3.955	1.550	3.101	23.878
Co_2Fe_1 -sulfadiazinas	7.943	-	-	-	23.830*

Gauti kristalografiniai parametrai, lyginant su 4 lentelėje susintetintais karbonatiniais SDH mėginiais, parodo c parametro padidėjimą visais atvejais. Lyginant chloridu ir organiniais anijonais interkalijuotas medžiagas, pastebimas tarpsluoksnio sumažėjimas Mg_2Al_1 -sulfadiazino, Zn_2Al_1 -sulfadiazino ir Cu_2Al_1 -sulfadiazino mėginiuose. Kadangi c parametras atitinka atstumą tarp sluoksnių, teoriškai į SDH tarpsluoksnį įsiterpus didesnėms organinėms molekulėms jis turėtų padidėti. Būtų galima daryti prielaidą, kad didelė sulfadiazino molekulė į tarpsluoksnį įsiterpė kompaktiškai ir todėl užima mažiau vietos, tačiau atkreipiant dėmesį į 30 ir 32 pav. rentgeno difraktogramas galima pastebėti, kad neįvyko Mg_2Al_1 -sulfadiazino, Zn_2Al_1 -sulfadiazino ir Cu_2Al_1 -sulfadiazino 2θ kampų poslinkis į mažesnę pusę. Dėl šių priežasčių galima teigti, kad šiuose trijuose mėginiuose neįvyko anijonų pakeitimas.

Visuose salicilato anijonu modifikuotuose SDH mėginiuose (išskyrus Cu_2Al_1 -salicilatą) stebimas c parametro padidėjimas, lyginant su jų chloridu interkalijuotais pirmtakais. Didžiausias pokytis matomas Mg_2Al_1 -salicilato (0,77 Å) mėginyje, mažiausias - Zn_2Al_1 -salicilato (0,246 Å). Co_2Fe_1 -sulfadiazino ir Ni_2Fe_1 -sulfadiazino mėginiuose, lyginant su chloridu interkalijuotais junginiais, stebimas atitinkamai 0,496 Å ir 0,523 Å c parametro padidėjimas.

Mėginių tekstūrinės savybės buvo įvertintos azoto adsorbcijos–desorbcijos metodu. Specifinis paviršiaus plotas apskaičiuotas taikant BET modelį, o porų tūris ir vidutinis porų dydis nustatyti BJH metodu. Atlikta analizė (6 lentelė) parodė, kad pradiniai SDH mėginiai pasižymėjo santykinai dideliu specifiniu paviršiaus plotu, būdingu sluoksniuotoms, mezoporinėms struktūroms [16]. Po atliktų organinių anijonų įterpimų stebimas paviršiaus ploto ir porų tūrio sumažėjimas. Literatūroje nepavyko rasti informacijos apie paviršiaus ploto, porų tūrio ir dydžio pokyčius, įvykstančius SDH modifikuojant salicilato ir sulfadiazino anijonais. Atsižvelgiant į straipsnius, apimančius organinių anijonų įterpimą į SDH tarpsluoksnį, matomi labai skirtingi rezultatai. Vienais atvejais stebimas porų tūrio sumažėjimas [58], kitais – padidėjimas [59], o tokie svyravimai taip pat matomi su paviršiaus plotu. Iš turimų rezultatų galima teigti, kad organinių salicilato ir sulfadiazino įterpimas mažina prieinamą poringumą, tačiau vidutinis porų dydis išlieka panašus ar net padidėja. Tikėtina, kad smarkus porų dydžio padidėjimas, matomas modifikuotuose Mg_2Al_1 -salicilato ir Zn_2Al_1 -sulfadiazino mėginiuose, susijęs su dalelių agregacija arba daliniu struktūros suardymu reakcijos metu. Visuose salicilatu modifikuotuose ir Zn_2Al_1 -sulfadiazino mėginiuose matomas didelis paviršiaus ploto sumažėjimas, lyginant su pradiniais SDH mėginiais. Nuspėjama, kad taip įvyksta dėl organinių anijonų adsorbcijos prie SDH paviršiaus (tai patvirtina atliktos elementinės EDX analizės), kas sumažina azotui prieinamų porų kiekį.

6 lentelė. SDH mėginių azoto adsorbcijos-desorbcijos analizės rezultatai – specifinis paviršiaus plotas (BET), porų tūris ir vidutinis porų dydis (BJH).

Mėginys	S_{BET} (m^2/g)	Porų tūris (cm^3/g)	Vid. porų dydis (nm)
Mg_2Al_1 -SDH	34.78	0.083	9.1
Mg_2Al_1 -salicilatas	1.53	0.0051	30.04
Zn_2Al_1 -SDH	17.74	0.053	17.82
Zn_2Al_1 -salicilatas	11.37	0.042	19.05
Zn_2Al_1 -sulfadiazinas	1.63	0.0067	58.57
Cu_2Al_1 -SDH	31.69	0.141	20.79
Cu_2Al_1 -salicilatas	6.64	0.035	27.34
Co_2Fe_1 -SDH	44.53	0.23	22.54
Co_2Fe_1 -salicilatas	11.72	0.05	21.3
Ni_2Fe_1 -SDH	76.95	0.223	10.03
Ni_2Fe_1 -salicilatas	18.33	0.049	10.58

IŠVADOS

1. Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH) sėkmingai susintetinti bendrojo nusodinimo metodu, sintezę atliekant įvairiose pH vertėse (8, 9, 10, 11, 12 ± 0.2). Ištirta SDH mėginių sintezės kinetika. Nustatyta, kad pH vertė, kurioje atliekama sintezė, daro reikšmingą įtaką galutinio mėginio savybėms. Cu_2Al_1 , ir Ni_2Fe_1 SDH mėginių sintezę geriausiai atlikti žemesnėse pH vertėse (8-9 intervale) tuo tarpu grynai ir kristališki Mg_2Al_1 ir Zn_2Al_1 junginiai susidaro tik aukštesnėse pH vertėse (10-12 intervale). Co_2Fe_1 junginiai prie visų pH verčių pasižymėjo gera SDH struktūra, tačiau dėl sumažėjančių aukštesnių kampų refleksijų intensyvumų įvertinta, kad sintezę geriausia atlikti pH 8-10 intervale.
2. Ištirta pradinių karbonatinių Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 junginių fazinė sudėtis, metalų santykis, struktūrinės ir morfologinės savybės. Priešingai negu Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 ir Cu_2Al_1 junginiai pasižymėjo geru antibakteriniu aktyvumu prieš Gram-neigiamą bakteriją *E. coli* ir Gram-teigiamą bakteriją *B. subtilis*. Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 junginių antibakterinių savybių rezultatai nežinomi dėl laiko apribojimų.
3. Gautais XRD ir FTIR duomenimis įsitikinta, kad susintetintiems Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 mėginiams buvo sėkmingai atliktas tarpsluoksnių anijono pakeitimas iš CO_3^{2-} į Cl^- . Atliktos sintezės modifikacijos parodė, kad karbonato anijoną sunku pašalinti iš SDH tarpsluoksnių, o chlorido anijono įsiterpimas įvyksta naudojant 4M NaCl tirpalą. Pastebėta, kad mėginius praplaunant dekarbonizuotu vandeniu stebimas karbonato grįžimas ir pradinės SDH struktūros atsikūrimas. Atlikta elementinė EDX analizė parodė, kad chlorido anijonas ne tik įsiterpė į tarpsluoksnius, bet ir adsorbavosi ant SDH paviršiaus.
4. Tiesioginio anijonų mainų metodu susintetinti Mg_2Al_1-Cl , Zn_2Al_1-Cl , Cu_2Al_1-Cl , Co_2Fe_1-Cl ir Ni_2Fe_1-Cl mėginiai buvo modifikuojami su organiniais salicilato ir sulfadiazino anijonais. Atsižvelgiant į XRD, FTIR ir kristalinės gardelės c parametro duomenis nustatyta, kad salicilato anijono įsiterpimas į SDH tarpsluoksnius įvyko sėkmingai Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 junginiuose. Sėkminga sulfadiazino modifikacija buvo stebima tik Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 mėginiuose. Atlikta elementinė EDX analizė parodė, kad salicilatas ir sulfadiazinas adsorbuojasi ant SDH paviršiaus.
5. SEM analizė parodė, kad Mg_2Al_1 , Zn_2Al_1 , Cu_2Al_1 , Co_2Fe_1 ir Ni_2Fe_1 SDH junginių modifikavimo su chlorido ir salicilato anijonais metu morfologija kito nežymiai. Visais atvejais buvo stebimi smulkesni fragmentai išsidėstę aplink stambesnius agregatus. Po atlikto sulfadiazino įterpimo stebimas dalelių susiformavimas adatėlių pavidalu.
6. Atlikta azoto adsorbcijos-desorbcijos analizė parodė, kad po organinių anijonų modifikacijų sumažėjo specifinis paviršiaus plotas ir porų tūris. Tai siejama su organinių medžiagų adsorbcija ant SDH paviršiaus, lemiančio porų užpildymą. Vieninteliuose Mg_2Al_1 -salicilato ir Zn_2Al_1 -sulfadiazino junginiuose buvo stebimas intensyvus vidutinio porų dydžio padidėjimas, nepasireiškęs kituose modifikuotuose SDH junginiuose. Tikėtina, kad tai susiję su daliniu struktūros suardymu reakcijos metu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] M. V. Bukhtiyarova, „A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides“, *J. Solid State Chem.*, (2019), **269**, p. 494–506.
- [2] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, „Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials“, *Appl. Clay Sci.*, (2018), **153**, p. 172–186.
- [3] S. Tang, Y. Yao, T. Chen, D. Kong, W. Shen, H. K. Lee, „Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review“, *Anal. Chim. Acta*, (2020), **1103**, p. 32–48.
- [4] D. Sokol, A. Zarkov, S. Ferreira, A. Beganskiene, V. V. Rubanik, et al., „Sonication accelerated formation of Mg–Al-phosphate layered double hydroxide via sol–gel prepared mixed metal oxides“, *Sci. Rep.*, (2019), **9**, p. 10419.
- [5] J. Tedim, T. L. P. Galvão, K. A. Yasakau, A. C. Bastos, J. R. Gomes, S. Ferreira, „Layered double hydroxides for corrosion-related applications—main developments from 20 years of research at CICECO“, *Front. Chem.*, (2022), **10**.
- [6] A. S. Roy, S. K. Pillai, S. S. Ray, „Layered double hydroxides for sustainable agriculture and environment: An overview“, *ACS Omega*, (2022), **7**(24), p. 20428–20440.
- [7] K. Abderrazek, N. Frini-Srasra, E. Srasra, „Synthesis and characterization of [Zn–Al] layered double hydroxides: Effect of the operating parameters“, *J. Chin. Chem. Soc.*, (2017), **64**(3), p. 346–353.
- [8] H. S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur, „Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides“, *Bull. Mater. Sci.*, (2011), **34**(7), p. 1599–1604.
- [9] G. Doungmo, A. F. Morais, D. Mustafa, T. Kamgaing, E. Njanja, M. Etter, et al., „How do layered double hydroxides evolve? First *in situ* insights into their synthesis processes“, *RSC Adv.*, (2022), **12**(52), p. 33469–33478.
- [10] M. S. Mostafa, L. Chen, M. S. Selim, R. Zhang, G. Ge, „Recent breakthrough in layered double hydroxides and their applications in petroleum, green energy, and environmental remediation“, *Catalysts*, (2022), **12**(7), p. 792.
- [11] S. Daniel, S. Thomas, „Layered double hydroxides: Fundamentals to applications“, in *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, (2020), p. 1–76.
- [12] X. Xiong, Y. Zhao, R. Shi, W. Yin, Y. Zhao, Geoffrey, et al., „Selective photocatalytic CO₂ reduction over Zn-based layered double hydroxides containing tri or tetravalent metals“, *Sci. Bull.*, (2020), **65**(12), p. 987–994.
- [13] Q. Wang, D. O’Hare, „Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets“, *Chem. Rev.*, (2012), **112**(7), p. 4124–4155.
- [14] K. Li, G. Wang, D. Li, Y. Lin, X. Duan, „Intercalation assembly method and intercalation process control of layered intercalated functional materials“, *Chin. J. Chem. Eng.*, (2013), **21**(4), p. 453–462.
- [15] A. D. Leão, L. M. França, C. N. L. C. Cunha, F. A. Marinho, M. F. L. Soares, J. L. Soares-Sobrinho, „In-line monitoring of layered double hydroxide synthesis and insights on formation mechanism and kinetics“, *Appl. Clay Sci.*, (2019), **179**, p. 105130.
- [16] D. Chaillot, S. Bennici, J. Brendlé, „Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: A review“, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (2020), **28**(19), p. 24375–24405.
- [17] S. B. Lee, E. H. Ko, J. Y. Park, J. M. Oh, „Mixed metal oxide by calcination of layered double hydroxide: Parameters affecting specific surface area“, *Nanomaterials*, (2021), **11**(5), p. 1153.

- [18] M. R. Othman, Z. Helwani, Martunus, 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.
- [19] S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, „Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations“, *Green Chem.*, (2013), **15**(8), p. 2026.
- [20] G. Mascolo, M. C. Mascolo, „On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the ‘memory effect’“, *Microporous Mesoporous Mater.*, (2015), **214**, p. 246–248.
- [21] R. Rodrigues, I. Ignatiadis, „Al^{III}- and Fe^{III}-based layered double hydroxides: A review of their characterization techniques and formation mechanisms by co-precipitation with the variable pH method“, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, (2025), **50**(5), p. 568–599.
- [22] P. S. Jijoe, S. R. Yashas, H. P. Shivaraju, „Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: A review“, *Environ. Chem. Lett.*, (2021), **19**(3), p. 2643–2661.
- [23] A. Seron, F. Delorme, „Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism“, *J. Phys. Chem. Solids*, (2008), **69**(5–6), p. 1088–1090.
- [24] R. Gabriel, P. V. dos Santos Lins, F. Vilela, S. H. V. de Carvalho, R. J. Brandão, J. I. Soletti, et al., „Synthesis of layered double hydroxides: Investigating the impact of stirring conditions and reactor design parameters“, *Heliyon*, (2024), **10**(8), p. e30116.
- [25] B. E. Prasad, P. V. Kamath, K. Vijayamohan, „Anion exchange reaction potentials as approximate estimates of the relative thermodynamic stabilities of Mg/Al layered double hydroxides containing different anions“, *Langmuir*, (2011), **27**(22), p. 13539–13543.
- [26] L. Tang, X. Xie, C. Li, Y. Xu, W. Zhu, L. Wang, „Regulation of structure and anion-exchange performance of layered double hydroxide: Function of the metal cation composition of a brucite-like layer“, *Materials*, (2022), **15**(22), p. 7983.
- [27] U. Costantino, V. Ambrogio, M. Nocchetti, L. Perioli, „Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity“, *Microporous Mesoporous Mater.*, (2008), **107**(1–2), p. 149–160.
- [28] S. J. Palmer, R. L. Frost, T. Nguyen, „Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides“, *Coord. Chem. Rev.*, (2009), **253**(1), p. 250–267.
- [29] J. H. Choy, M. Park, J. M. Oh, „Bio-nanohybrids based on layered double hydroxide“, *Curr. Nanosci.*, (2006), **2**(3), p. 275–281.
- [30] M. Richetta, P. G. Medaglia, A. Mattoccia, A. Varone, R. Pizzoferrato, „Layered double hydroxides: Tailoring interlamellar nanospace for a vast field of applications“, *J. Mater. Sci. Eng.*, (2017), **6**(4), p. 360.
- [31] T. Hibino, „Anion selectivity of layered double hydroxides: Effects of crystallinity and charge density“, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2018), **2018**(6), p. 722–730.
- [32] S. V. Prasanna, P. V. Kamath, „Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: Interplay between Coulombic and H-bonding interactions“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2009), **48**(13), p. 6315–6320.
- [33] U. Costantino, R. Vivani, M. Bastianini, F. Costantino, M. Nocchetti, „Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions“, *Dalton Trans.*, (2014), **43**(30), p. 11587–11596.

- [34] X. J. Zhao, Y. Q. Zhu, S. M. Xu, H. M. Liu, P. Yin, Y. L. Feng, et al., „Anion exchange behavior of $M^{II}Al$ layered double hydroxides: a molecular dynamics and DFT study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2020), **22**(35), p. 19758–19768.
- [35] H. M. Liu, X. J. Zhao, Y. Q. Zhu, H. Yan, „DFT study on $MgAl$ -layered double hydroxides with different interlayer anions: structure, anion exchange, host–guest interaction and basic sites“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2019), **22**(4), p. 2521–2529.
- [36] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, „Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review“, *J. Control. Release*, (2013), **169**(1–2), p. 28–39.
- [37] N. Shahabadi, M. Razlansari, „Biological application of layered double hydroxides in drug delivery systems“, *J. Nanoanal.*, (2018), **5**(4), p. 210–226.
- [38] A. K. Karmakar, M. S. Hasan, A. Sreemani, A. D. Jayanta, M. M. Hasan, N. A. Tithe, et al., „A review on the current progress of layered double hydroxide application in biomedical sectors“, *Eur. Phys. J. Plus*, (2022), **137**(7).
- [39] S. Senapati, R. Thakur, S. P. Verma, S. Duggal, D. P. Mishra, P. Das, et al., „Layered double hydroxides as effective carrier for anticancer drugs and tailoring of release rate through interlayer anions“, *J. Control. Release*, (2016), **224**, p. 186–198.
- [40] J. Chakraborty, M. Chakraborty, S. Ghosh, M. K. Mitra, „Drug delivery using nanosized layered double hydroxide, an anionic clay“, *Key Eng. Mater.*, (2013), **571**, p. 133–167.
- [41] K. Zhang, Z. Xu, J. Lu, Z. Tang, H. Zhao, D. Good, et al., „Potential for layered double hydroxides-based innovative drug delivery systems“, *Int. J. Mol. Sci.*, (2014), **15**(5), p. 7409–7428.
- [42] 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.
- [43] X. Bi, H. Zhang, L. Dou, „Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery“, *Pharmaceutics*, (2014), **6**(2), p. 298–332.
- [44] J. M. Oh, M. Park, S. T. Kim, J. Y. Jung, Y. G. Kang, J. H. Choy, „Efficient delivery of anticancer drug MTX through MTX-LDH nanohybrid system“, *J. Phys. Chem. Solids*, (2006), **67**(5–6), p. 1024–1027.
- [45] K. Ladewig, Z. P. Xu, G. Q. Lu, „Layered double hydroxide nanoparticles in gene and drug delivery“, *Expert Opin. Drug Deliv.*, (2009), **6**(9), p. 907–922.
- [46] J. T. Klopogge, L. Hickey, R. L. Frost, „The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites“, *J. Solid State Chem.*, (2004), **177**, p. 4047–4057.
- [47] C. Morcos, A. Seron, N. Maubec, I. Ignatiadis, S. Betelu, „Comprehension of the route for the synthesis of Co/Fe LDHs via the method of coprecipitation with varying pH“, *Nanomaterials*, (2022), **12**(9), p. 1570.
- [48] C. Suppaso, N. Pongkan, S. Intachai, M. Ogawa, N. Khaorapapong, „Magnetically recoverable $\beta-Ni(OH)_2/\gamma-Fe_2O_3/NiFe$ -LDH composites; isotherm, thermodynamic and kinetic studies of synthetic dye adsorption and photocatalytic activity“, *Appl. Clay Sci.*, (2021), **213**, p. 106115.
- [49] F. Peng, D. Wang, D. Zhang, H. Cao, X. Liu, „The prospect of layered double hydroxide as bone implants: A study of mechanical properties, cytocompatibility and antibacterial activity“, *Appl. Clay Sci.*, (2018), **165**, p. 179–187.
- [50] M. Li, L. Li, S. Lin, „Efficient antimicrobial properties of layered double hydroxide assembled with transition metals via a facile preparation method“, *Chin. Chem. Lett.*, (2020), **31**, p. 1511–1515.

- [51] G. Fetter, F. D. Velázquez-Herrera, „Intrinsic antimicrobial properties of LDH clays: a brief review“, *Emergent Mater.*, (2025), **8**, p. 7007–7022.
- [52] A. Elrafey, S. A. Abdel Moaty, E. G. Arafa, O. F. Abdel Gawad, M. M. Kamel, S. A. A. Abdel Aziz, et al., „Removal of ciprofloxacin from water: antimicrobial activity and desalination potential using synthetic Ni/Fe clay“, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, (2025), **22**, p. 14451–14478.
- [53] R. Xu, D. Zhang, S. Chen, J. Qiu, X. Liu, „Calcination treatment of CoFe-layered double hydroxide enables enhanced chemodynamic and photothermal effects for antibacterial and antitumor applications“, *Appl. Clay Sci.*, (2023), **239**, p. 106949.
- [54] R. Amann, B. A. Peskar, „Anti-inflammatory effects of aspirin and sodium salicylate“, *Eur. J. Pharmacol.*, (2002), **447**, p. 1–9.
- [55] H. Alvandi, M. Jaymand, M. Eskandari, F. Aghaz, L. Hosseinzadeh, M. Heydari, E. Arkan, „A sandwich electrospun nanofibers/Tragacanth hydrogel composite containing Aloe vera extract and silver sulfadiazine as a wound dressing“, *Polym. Bull.*, (2023), **80**, p. 11235–11248.
- [56] A. Gusev, Y. Baluda, E. Braga, M. Kryukova, M. Kiskin, E. Chuyan, M. Ravaeva, I. Cheretaev, W. Linert, „Mn(II), Co(II), Ni(II) and Zn salicylates: Synthesis, structure and biological properties studies“, *Inorg. Chim. Acta*, (2021), **528**, p. 120606.
- [57] W. B. Shi, A. L. Cui, H. Z. Kou, „Sulfadiazine/dimethylsulfadiazine transition metal complexes: Synthesis, crystal structures and magnetic properties“, *Polyhedron*, (2015), **99**, p. 252–259.
- [58] J. Wang, W. Zhang, L. Hao, J. Sun, W. Zhang, C. Guo, Y. Mu, W. Ji, C. Yu, F. Yuan, „Amino acid–intercalated layered double hydroxide core @ ordered porous silica shell as drug carriers: Design and applications“, *J. Mater. Res.*, (2019), **34**, p. 3747–3756.
- [59] H. Saikia, J. N. Ganguli, „Intercalation of Azo Dyes in Ni-Al Layered Double Hydroxides“, *Asian J. Chem.*, (2012), **24**, p. 5909–5913.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

NERINGA GAILIŪTĖ

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai: sintezės kinetikos tyrimas ir jų taikymas biomedicinoje

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH), dar žinomi kaip hidrotalcito tipo junginiai ir anijoninis molis, yra plačiai tiriama sluoksniuotų neorganinių medžiagų klasė. Šiuos junginius galima susintetinti keliais skirtingais metodais, tačiau sluoksniuotos struktūros susidarymui yra būtina pasirinkti tinkamas sintezės sąlygas, ypačiai pH vertę. SDH struktūrinės savybės, tokios kaip kristališkumas, dalelių dydis bei tarpsluoksnio atstumas, lemia šių junginių sugebėjimą įterpti anijonus į tarpsluoksnį.

Mg₂Al₁, Zn₂Al₁, Cu₂Al₁, Co₂Fe₁ ir Ni₂Fe₁ SDH buvo susintetinti naudojant bendrojo nusodinimo metodą. Kinetikos tyrimas buvo atliekamas keičiant sintezės pH nuo 8 iki 12, siekiant išsiaiškinti optimaliausias sąlygas mėginių formavimuisi. Gauti XRD rezultatai parodė, kad sintezės pH reikšmingai veikia SDH ir pašalinių fazių susidarymo eigą. Skirtingi metalų katijonai nusėda skirtingose pH reikšmėse, todėl optimalus sintezės pH priklauso nuo naudojamų metalų pobūdžio. Naudojantis ICP-OES, nustatytas šių mėginių M²⁺/M³⁺ santykis.

Susintetintiems SDH mėginiams buvo atliekamos anijonų mainų reakcijos. Įterpiant chlorido anijoną į tarpsluoksnį patvirtinta, kad karbonato anijonas nėra lengvai pakeičiamas dėl savo didelio stabilumo ir stiprios sąveikos su sluoksniais. Naudojantis didesnėmis druskos koncentracijomis anijonų mainai pavyksta, ką patvirtina FTIR spektrai ir difraktogramose matomas 2θ kampų poslinkis į mažesnę pusę. Atliekant organinių salicilato ir sulfadiazino anijonų įvedimą į SDH struktūrą nustatyta vykstanti koordinacinė sąveika ir adsorbcija ant sluoksniuotos struktūros. Į Mg₂Al₁, Zn₂Al₁, Co₂Fe₁ ir Ni₂Fe₁ mėginių tarpsluoksnį buvo sėkmingai įvestas salicilato anijonas, tuo tarpu sulfadiazinas įsiterpė tik į Co₂Fe₁ ir Ni₂Fe₁.

Susintetintiems ir anijonais pakeistiems SDH mėginiams buvo tiriama fazinė sudėtis, struktūrinės ir morfologinės savybės, apskaičiuoti kristalografiniai parametrai ir nustatytos paviršiaus ir porų struktūros charakteristikos. Gauti rezultatai parodo, kad SDH savybės stipriai priklauso nuo sintezės sąlygų ir įterpiamų anijonų pobūdžio.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

NERINGA GAILIŪTĖ

Layered Double Hydroxides: Investigating Synthesis Kinetics and their Biomedical Applications

Layered double hydroxides (LDH), also known as hydrotalcite-like compounds and anionic clays, are a widely studied class of layered inorganic materials. These compounds can be synthesized using several different methods, but the formation of a well-defined layered structure requires appropriate synthesis conditions, particularly the pH value. The structural properties of LDHs, such as crystallinity, particle size and interlayer spacing determines their ability to incorporate anions into the interlayer.

Mg₂Al₁, Zn₂Al₁, Cu₂Al₁, Co₂Fe₁ and Ni₂Fe₁ LDHs were synthesized using the co-precipitation method. Kinetic studies were performed by varying the synthesis pH over the range of 8 to 12 to determine the optimal conditions for sample formation. Obtained XRD results showed that synthesis pH significantly affects not only the LDH formation, but also the formation of secondary impurity phases. Because different metal cations precipitate at different pH values, the optimal synthesis pH depends on the nature of the metal ions used. The M²⁺/M³⁺ ratio in the samples was determined using ICP-OES.

Anion exchange reactions were performed on the synthesized LDH samples. The introduction of chloride anions into the interlayer space confirmed that carbonate anions are not easily replaced due to their high stability and strong interactions with the layers. Anion exchange successfully occurs when higher salt concentrations are used, as confirmed by FTIR spectra and the shift of diffraction peaks towards lower 2θ angles. During the intercalation of organic salicylate and sulfadiazine anions into the LDH structure, coordination interactions and adsorption on the layered structure were observed. Salicylate anions were successfully incorporated into the interlayer space of Mg₂Al₁, Zn₂Al₁, Co₂Fe₁ and Ni₂Fe₁ samples, whereas sulfadiazine was intercalated only into Co₂Fe₁ and Ni₂Fe₁.

The synthesized and anion-exchanged LDH samples were characterized in terms of phase composition, structural and morphological properties, crystallographic parameters, as well as surface area and pore structure characteristics. The obtained results show that the properties of LDH strongly depend on synthesis conditions and the nature of the intercalated anions.