

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ В СТРУКТУРУ
СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ**

Магистерская диссертация
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 07001640
Герасимчук Виктории Николаевны

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Лебедева О.Е.

Рецензент
к.ф.-м.н., инженер ЦКП «НИУ
«БелГУ»
Япрынцев М.Н.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Структура слоистых двойных гидроксидов	6
1.2 Методы интеркаляции органических кислот в структуру слоистых двойных гидроксидов	15
1.3 Применение интеркалатов	20
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	29
2.1 Характеристика исходных веществ для синтеза СДГ и его интеркалатов	29
2.1.1 Нитратная форма СДГ	29
2.1.2 Лимонная кислота	31
2.1.3 Малоновая кислота	33
2.1.4 Щавелевая кислота.....	34
2.2 Методы интеркаляции	35
2.2.1 Синтез MgAl-СДГ	35
2.2.2 Синтез оксидной формы MgAl-СДГ	35
2.2.3 Интеркаляция методом соосаждения.....	35
2.2.4 Интеркаляция методом регидратации	36
2.2.5. Интеркаляция методом ионного обмена в гидротермальных условиях	36
2.3 Физико-химические методы анализа интеркалатов	37
2.3.1 Рентгенофазовый анализ (метод порошковой дифрактометрии) ...	37
2.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	39
2.3.3 ИК-спектроскопия.....	41
2.3.4 Сканирующая электронная микроскопия.....	42
3 ЗОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	44
3.1 Рентгенофазовый анализ (порошковая дифрактометрия)	44
3.1.1 Лимонная кислота	44
3.1.2 Малоновая кислота	47
3.1.3 Щавелевая кислота.....	49

3.1.4 Сравнение интеркалатов всех кислот	51
3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	55
3.2.1 Лимонная кислота	57
3.2.2 Малоновая кислота	59
3.2.3 Щавелевая кислота.....	60
3.3 ИК-спектроскопия.....	62
3.4 Сканирующая электронная микроскопия.....	63
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	67

ВВЕДЕНИЕ

Уже несколько десятилетий одним из перспективных направлений науки является поиск и синтез соединений, которые можно было бы использовать в качестве матриц как для неорганических, так и органических соединений, используемых для различных целей. В зависимости от сферы деятельности, к подобным веществам предъявляют множество требований: термическая устойчивость, биосовместимость, каталитическая активность и так далее. Немаловажным фактором является и экономическая сторона, то есть доступность и низкая себестоимость таких материалов. Одним из самых оптимальных решений стало изучение и использование гидроталькитоподобных соединений, получивших название слоистые двойные гидроксиды.

Такие материалы являются положительно заряженными двумерными нанореакторами. Синтез с обозначенными физико-химическими свойствами может привести к колоссальному продвижению слоистых двойных гидроксидов в различных направлениях: магнитные устройства хранения информации, электронные устройства, сенсоры, катализаторы, мембранные материалы и так далее. Помимо этого, твердотельная природа предотвращает агрегацию частиц, защищая их от посторонних воздействий [1].

В настоящее время слоистые двойные гидроксиды представляют собой класс соединений, привлекающий внимание специалистов из различных областей: минералогия, кристаллография, материаловедение, химия [2].

Как следует из названия, они обладают слоистой структурой, причем слои связаны между собой преимущественно электростатическими силами притяжения. Размеры межслоевого пространства можно достаточно легко менять, и данное свойство как раз положено в основу интеркаляции - процесса внедрения (включения) анионов, молекул или иной группы атомов между слоями с целью придания новых свойств исходному соединению или же усовершенствованию старых.

Аналогично своим предшественникам, интеркалаты применяются во многих сферах деятельности человека: очистка воды, производство антипиренов, композитов на основе полимеров, люминесцентных материалов. Одними из наиболее востребованных областей являются медицина и фармацевтика: синтез различных лекарственных средств и биосенсоров, таргетная терапия.

Интересным является тот факт, что способ включения интеркалируемых соединений в структуру слоистых двойных гидроксидов может также повлиять на расположение частиц в межслоевом пространстве и свойства полученного интеркалата в целом.

В связи с этим целью данной работы является рассмотрение возможности интеркаляции органических соединений (в данном случае двух- и трехосновных карбоновых кислот) в межслоевое пространство MgAl-СДГ.

Задачи, позволяющие достигнуть данную цель, заключаются в следующем:

- изучение способов синтеза слоистых двойных гидроксидов и интеркаляции активных молекул в их межслоевое пространство;
- анализ методик, позволяющих выявить возможность включения активных молекул в структуру СДГ;
- выявление возможности интеркаляции органических кислот благодаря результатам проведенных исследований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структура слоистых двойных гидроксидов

Основная структура слоистых двойных гидроксидов (далее СДГ) базируется на том, что брусит (гидроксид магния - $Mg(OH)_2$) связан со слабо поляризующими катионами и поляризуемыми анионами. Данное соединение включает в себя ионы магния, которые октаэдрически окружают анионы OH^- [3]. Такие октаэдры образуют бесконечные слои с общими ребрами, в которых гидроксильные ионы расположены перпендикулярно плоскости таких слоев, как представлено на рис. 1.1. [4]. Затем слои накладываются друг на друга, формируя трехмерную структуру. С точки зрения плотной упаковки можно утверждать, что структуру образуют плотноупакованные плоскости гидроксильных анионов, расположенных на треугольной решетке. Катионы металлов занимают октаэдрические пустоты между чередующимися парами OH^- -плоскостей. На самом деле плотная упаковка гидроксо-анионов сильно отличается от локальной геометрии металлов и сильно искажена по сравнению с идеализированными моделями [3].

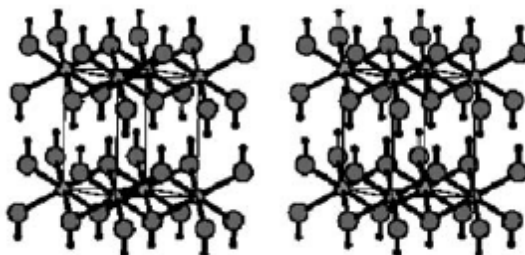


Рис. 1.1. Стереографическая проекция брусита [3]

Структура СДГ могла же возникнуть в результате замены части двухвалентных катионов в решетке брусита на трехвалентные катионы, которые приобрели положительный заряд, уравновешиваемый интеркаляцией анионов (либо, что случается чаще, молекул воды) в межслоевое пространство [3].

Таким образом, слоистые двойные гидроксиды образуют класс слоистых неорганических материалов, обладающих положительным зарядом. Их

также называют анионными глинами либо гидроталькитоподобными соединениями. Структура таких соединений сформирована металлическими катионами, которые, как и в случае с бруситом, под влиянием гидроксильных групп располагаются октаэдрически [5]. Характерной особенностью СДГ является тот факт, что в его структуре должна присутствовать совокупность двухвалентных и трехвалентных катионов с ионными радиусами, близкими к катиону магния Mg^{2+} [6]. Ионы металлов с зарядом $3+$ в слоях дают положительный заряд, накапливающийся в октаэдрах, где расположены указанные катионы [5].

Считается, что наиболее оптимальными условиями для получения такой структуры является рН, находящийся в пределах от 9 до 11. Более низкие значения приводят к формированию мейкснерита, которых хоть и обладает схожим строением (его формула - $Mg_6Al_2(OH)_{16}[(OH)_2 \cdot 4H_2O]$), в то время как для гидроталькита - $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3 \cdot 4H_2O]$), но проявляет низкую активность в ионообменных процессах. В случае же $pH \geq 11$ наблюдается присутствие алюминия в тетраэдрической координации, что может указывать на частичное внедрение гидроксоалюминат-анионов ($Al(OH)_4^-$) между слоями СДГ. Таким образом, наилучшее значение рН, способствующее получению слоистого двойного гидроксида с заданной структурой - 10 [7].

Другими параметрами, влияющими на образование гидроталькитоподобных соединений, являются время и температура выдержки, а также соотношение двух- и трехвалентных катионов, обусловленное составом синтезируемого слоистого двойного гидроксида. Время синтеза варьируется от 24 до 72 часов, однако установлено, что слоистая структура формируется уже на двадцатом часу. Что касается температуры выдержки, то она должна быть не менее $80^\circ C$ [8].

Несмотря на то что слоистое строение имеют и другие материалы (глины, ряд цеолитов, слоистые сульфиды), именно гидроталькитоподобные соединения важны для получения наноматериалов. Обусловлено это целым рядом причин:

а) устойчивость СДГ для ряда ионов, заряженных как положительно, так и отрицательно;

б) зависимость состава от соотношения M^{2+}/M^{3+} , что позволяет контролировать процесс синтеза в заданном направлении;

в) термическое разложение слоистых двойных гидроксидов протекает без полного разрушения слоистой структуры, что позволяет проводить ряд реакций с интеркалатами при повышенных температурах [9].

Межслоевое пространство содержит анионы (как правило, это CO_3^{2-} и NO_3^{2-}), компенсирующие положительный заряд слоев, а также молекулы воды. Предполагалось, что именно она играет ключевую роль в образовании конкретных политипов слоистых двойных гидроксидов, распространенных в природе [3].

Размер и расположение интеркалируемых ионов влияет на расстояние между слоями и межплоскостные расстояния в полученных материалах. Установлено, что анионы могут быть как маленькими (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , RCO_2^-), так и большими (метотрексат, 5-фторурацил, ибупрофен) [5, 10-12]. Схематично структура слоистого двойного гидроксида, в межслоевом пространстве которого находится карбонат-анион, представлена на рис.1.2. [13].

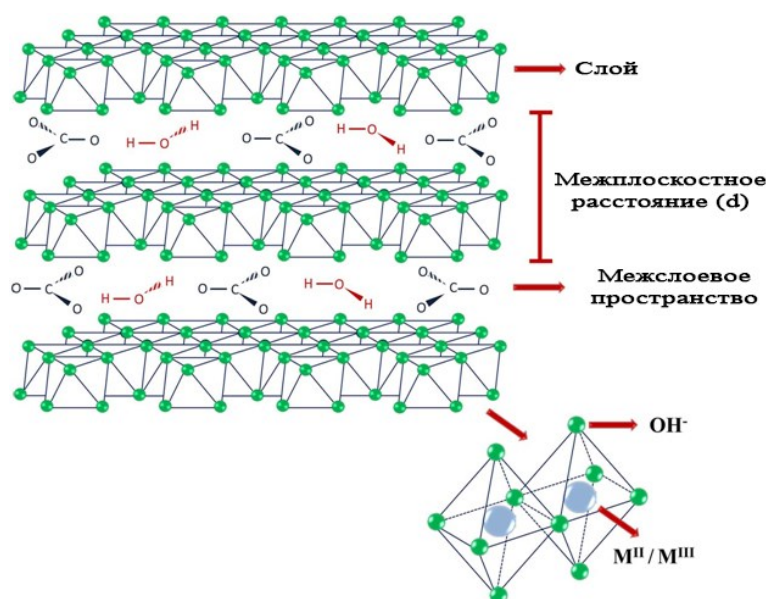


Рис. 1.2. Структурная схема СДГ с карбонат-анионом в межслоевом пространстве

Химический состав СДГ представлен общей формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$, где M^{2+} , M^{3+} обозначают катионы двух- и трехвалентных металлов, а A^{n-} соответствует аниону (или анионам), находящимся в межслоевом пространстве. К наиболее распространенным ионам металлов, имеющим заряд $2+$ относятся катионы магния, цинка, никеля, кальция, кобальта, марганца и меди, в то время как трехзарядные катионы представлены ионами алюминия, галлия, железа и марганца [5, 14].

В зависимости от состава природных соединений надгруппы гидроталькита, как правило, выделяют 8 групп (таблица 1.1.) [15,16].

Таблица 1.1.

Группы гидроталькитоподобных соединений, встречающихся в природе

Основоположник группы	Структура слоев	Анионы/группы/молекулы в межслоевом пространстве	Размер межслоевого пространства, Å
Гидроталькит	3:1	Карбонаты, хлориды, гидроксид-ионы либо вода	~7,8
Квинтинит	2:1	Карбонаты либо хлориды и вода	~7,8
Фужерит	Не содержит в структуре ни одну из упомянутых выше групп из-за преобладания октаэдрических катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , легко переходящих друг в друга благодаря окислительно-восстановительным реакциям. Вместо гидроксо-группы иногда встречается O^{2-}		~7,8
Вудвардит	Нет сведений о	Сульфаты, вода	~8,9

Основоположник группы	Структура слоев	Анионы/группы/молекулы в межслоевом пространстве	Размер межслоевого пространства, Å
	постоянном значении M^{2+}/M^{3+} ; в качестве двухвалентных катионов чаще выступают ионы Ni, Cu и Zn		
Куалстибит	Бруситоподобные слои типа $(M^{2+}, M^{3+})(OH)_2$, где двухвалентными являются катионы меди, никеля и цинка, а трехвалентными - алюминия и железа	$[Sb(OH)]_6^-$	~9,7
Глаукокеринит	Соотношение M^{2+}/M^{3+} варьируется	Как правило, сульфаты и вода, в незначительном количестве могут присутствовать катионы Mg^{2+} и Ni^{2+}	~11
Вермландит	Соотношение M^{2+}/M^{3+} варьируется	Сульфаты, вода, группы $[A(H_2O)_6]$,	~11

Основоположник группы	Структура слоев	Анионы/группы/молекулы в межслоевом пространстве	Размер межслоевого пространства, Å
	ется	где А - обычно Na^+ , Ca^{2+} и Sr^{2+}	
Гидрокалюмит	Слои составом $(\text{Ca,Al})(\text{OH})_2$, в которых соотношение кальция и алюминия всегда = 2:1	Может содержать гидроксильные группы, карбонаты хлориды или сульфаты и воду	Не указан

Мольная доля хобычно находится в диапазоне от 0,2 до 0,33 [3, 17, 18]. Именно такая доля обеспечивает необходимую плотность электрического заряда в слоях, тем самым оказывая влияние на целый ряд физико-химических свойств: реакционную способность, адгезию, ионообменную емкость, а также вращение химических соединений (рис.1.3.), расположенных либо в межслоевом пространстве, либо на поверхности слоев [5, 14]. Существует мнение, что при $x > 0,33$ могут возникнуть связи $\text{M}^{\text{III}} - \text{O} - \text{M}^{\text{III}}$, что неблагоприятно сказывается на структуре СДГ, поскольку может привести к отталкиванию зарядов. Тем не менее, такие связи все же могут существовать, например в случае хрома [3, 19].

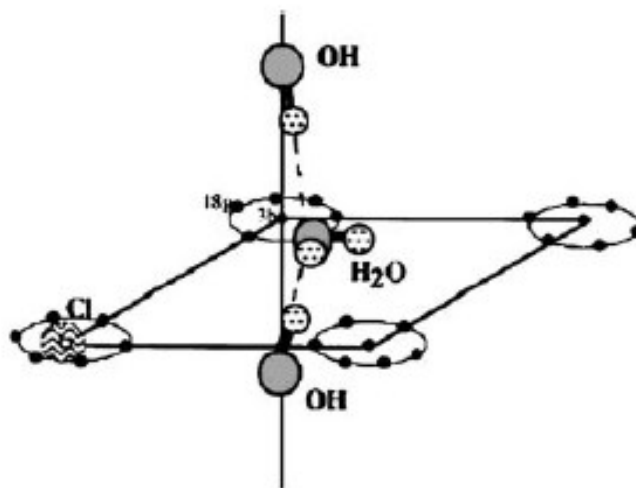


Рис. 1.3. Возможное расположение межслоевых анионов в $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [3]

На самом деле, известны и такие СДГ, в которых катионы представлены не только металлами с указанными зарядами. Так, доподлинно известно существование такого соединения, как $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+[\text{A}^{n-}]_{1/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, которое, как видно из формулы, содержит одновалентный катион лития, но при этом имеет схожую с гидроталькитом структуру [20]. Что касается включения четырехвалентных катионов в структуру слоистых двойных гидроксидов, то здесь нельзя ответить однозначно на данный вопрос. Было сообщено о получении карбонатных форм СДГ, содержащих четырехвалентные олово, цирконий, титан и даже кремний [21,22], однако последующие исследования показали, что катионы с зарядом $4+$ находятся вне структуры гидроталькита и образуют аморфные оксидоподобные частицы [23]. Таким образом, данные ионы в структуру слоев СДГ включены не были [3].

Как уже упоминалось ранее, межслоевое пространство (в некоторых источниках оно называется межслоевыми галереями) слоистых двойных гидроксидов содержит как межслоевые анионы, так и молекулы воды. Все они образуют сложную сеть водородных связей между гидроксильными группами слоев, анионами и водой, входящей в структуру СДГ. В действительности межслоевое пространство по своему строению менее упорядочено, а водородные связи находятся в непрерывном движении, поэтому его истинная

природа крайне сложна. Связи между октаэдрическими слоями и межслоевым пространством представляют собой совокупность электростатических эффектов и водородных связей. Гидроксо-группы, особенно связанные с трехвалентными катионами, сильно поляризованы, а потому они взаимодействуют с анионами, находящимися между слоями. На каждый анион должен приходиться избыток положительных зарядов из двух октаэдрических слоев вокруг него, причем каждый из них электрически уравновешен (благодаря соседним пространствам между слоями). Предполагается, что компенсация зарядов в слоистых двойных гидроксидах обладает множеством характеристик резонансных эффектов [3].

Ещё одним важным свойством СДГ является возможность восстанавливать свою структуру. Если прокалить слоистые двойные гидроксиды (в результате получают слоистые двойные оксиды или СДО), а затем полученный продукт добавить к водному раствору какой-либо соли (например, карбоната натрия), то оксиды регидратируют с образованием исходной слоистой структуры. Данное явление получило название "эффект памяти".

Следует отметить, что на выраженность этого процесса влияет состав слоев, то есть металлы, из которых состоит гидроталькитоподобное соединение, оказывают воздействие на восстановление структуры. Например, если в качестве двухвалентных катионов взять Mg^{2+} , а в качестве трехвалентных - Fe^{3+} , Al^{3+} и Co^{3+} в различных соотношениях, то можно наблюдать, как с повышением доли кобальта (III) эта способность снижается [24].

Считается, что в ходе этого процесса (применимо к MgAl-СДО), обусловленного постепенным удалением из межслоевого пространства анионов (таких как CO_3^{2-}) либо воды, происходит выход катионов алюминия в межслоевое пространство, поскольку их радиус меньше по сравнению с ионами магния. В конечном итоге октаэдрические слои претерпевают изменения и частично превращаются в октаэдро-тетраэдрические. То есть при повторной гидратации Al^{3+} возвращается в бруситоподобные слои. Важным является и тот факт, что параметр a исходного и конечного слоистого двойного гидрок-

сида разнится незначительно, что указывает на одинаковое соотношение катионов в октаэдрических слоях.

Однако если в качестве двухвалентного катиона будет никель, то механизм будет иной: существенное количество алюминия переносится на поверхность оксида, представляя собой при этом рентгеноаморфный оксид алюминия, который при регидратации переходит в соответствующий гидроксид, обладающий структурой байерита. Октаэдро-тетраэдрических слоев при этом практически не образуется[25].

Для слоистых двойных гидроксидов характерно довольно гибкое межслоевое пространство, что позволяет удерживать в нем белки, ферменты, дезоксирибонуклеотиды, вирусы, пестициды, лекарства и красители. У интеркалируемых соединений улучшается растворимость и повышается биосовместимость, поскольку они защищены от разложения в результате внешних химических и биологических воздействий, что приводит к продлению периода полувыведения и функционирования. Интеркаляция такого огромного множества анионов обратима, что позволяет использовать данные наночастицы для контролируемого высвобождения. Механизм данного процесса, протекающего в структуре СДГ, соответствует реакции ионного обмена, осуществляемой в присутствии элетролитов либо в случае частичного растворения слоев в кислой среде, что дает возможность контролировать выделение интеркалированных молекул [5, 26, 27].

Несмотря на то что для большинства слоистых двойных гидроксидов характерна идентичность межслоевых пространств, в настоящее время все большее распространение получают материалы, в которых галереи различаются, что положило начало так называемым каскадным структурам. Такие соединения известны и в природе, например в коалингите ($[\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, обладающем слоями, между которыми могут находиться либо CO_3^{2-} с водой, либо вакантная галерея (как в случае брусита) [28]. Кроме того, в данном минерале имеются участки, в которых брусит сросся, например, с пироауритом. В материале с общей формулой

$[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ также чередуются слои, в межслоевых пространствах которых располагаются то вода, то карбонат-анион [3, 29].

Хотя обычно межслоевые галереи большинства СДГ, как правило, содержат лишь один слой анионов и молекул воды, возможна и более сложная структура. Например, в случае сульфат-анионов, расширение межслоевого пространства может привести к формированию двойного слоя анионов/молекул воды [3].

Все больше появляется сообщений о материалах, по своей структуре связанных со слоистыми двойными гидроксидами, однако содержащими только двухвалентные катионы, вместо обычной смеси металлов, имеющих заряд $2+$ и $3+$. К ним относятся α -гидроксиды никеля и кобальта [30, 31], а также слоистые двойные соли, например, цинка $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [32] и никеля с цинком $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_{2x}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [33, 34]. У последнего класса веществ присутствуют вакансии в бруситоподобных слоях с катионами, образующими тетраэдрические узлы, расположенные выше и ниже вакансий [3].

1.2 Методы интеркаляции органических кислот в структуру слоистых двойных гидроксидов

Важно отметить, что способы интеркаляции соединений в структуру СДГ неразрывно связаны с методами синтеза слоистых двойных гидроксидов.

Согласно обзору, опубликованному в 1998 году, существует пять основных способов, которые используются для включения карбоновых кислот в структуру СДГ [35].

1) Прямой ионный обмен. Включает в себя интеркаляцию анионов в межслоевое пространство слоистых двойных гидроксидов посредством интенсивного перемешивания СДГ с раствором нужной карбоновой кислоты заданной концентрации.

Механизм зависит от обмена исходных анионов, расположенных в межслоевом пространстве слоистых двойных гидроксидов, с анионами необходимых кислот. Установлено, что на данный процесс не оказывает существенное влияние воздействие СДГ на водные растворы кислот (особенно в случае, когда исходным анионом был карбонат). В последнее время этот метод претерпевает множество изменений. Например, вместо водного раствора кислот используют спиртовой для насыщения межслоевого пространства молекулами спирта (см. п. 5) [35].

2) Соосаждение. Первый осуществленный метод интеркаляции органической кислоты в слоистый двойной гидроксид (додекан-1,12-дикарбоновой кислоты в MgAl-СДГ). Предполагает добавление раствора солей M^{II}/M^{III} к основному раствору, содержащему кислоту в виде анионов (либо наоборот). Впоследствии раствор выкристаллизовывается, как и в случае приготовления самого СДГ.

Реакция соосаждения зависит от формирования октаэдрических слоев СДГ $M^{II} - M^{III} - (OH)_x$ вокруг анионов в растворе, которые необходимо интеркалировать. Считается, что аналогичным образом формируются слои типа $M^{II} - M^{III} - X$ [35].

3) Регидратация. Впервые такое протекание процесса было рассмотрено в конце 80-х годов XX века. Это самый распространенный метод, используемый для интеркаляции органических кислот, зависящий от "эффекта памяти". Он заключается в использовании оксидов, полученных в результате прокаливании слоистых двойных гидроксидов. Такие СДО добавляются к раствору карбоновой кислоты либо ее соли. Затем данную смесь перемешивают, либо оставляют в гидротермальных условиях на определенное время. Для получения наиболее оптимальных результатов эти процессы лучше проводить в атмосфере азота.

С учетом данного принципа были синтезированы интеркалаты слоистых двойных гидроксидов, полученные регидратацией в растворах карбоновых кислот (см. рис. 1.4.) [35].

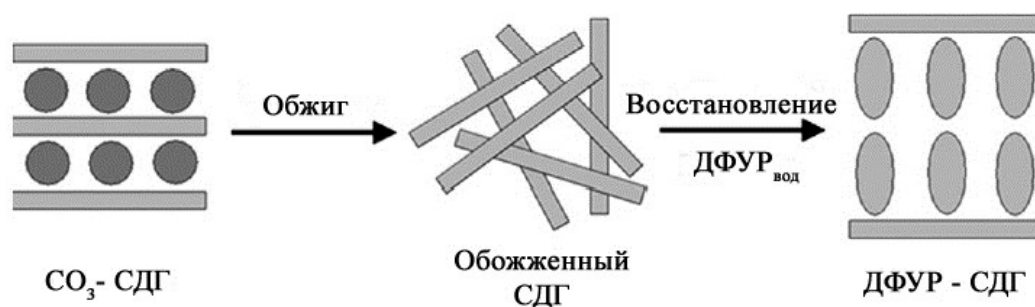


Рис.1.4.Интеркаляция доксифлуридина в структуру СДГ [36]

4) Метод термической реакции или реакции "плавления". Некоторое время назад был разработан альтернативный способ интеркаляции рассматриваемых кислот как в СДГ, так и в СДО. Для этой реакции необходимо тщательное перемешивание интеркалируемой кислоты и СДГ/СДО при нагревании со скоростью, не превышающей 10 °С/мин, до температуры, которая примерно на 10 °С выше температуры плавления данной карбоновой кислоты. Затем смесь выдерживается при данной температуре около 8 часов для достижения равновесия, после чего охлаждается до комнатной температуры (скорость изменения температуры также составляет 10 °С/мин). Полученные продукты отмываются в горячем этаноле и помещаются в эксикатор для сохранения инертной атмосферы.

Исследования, связанные с селективной твердофазной интеркаляцией-цис- и транс-изомеров органических кислот (малеиновая, метилмалеиновая; фумаровая, метилфумаровая кислоты), проводились уже неоднократно. В качестве объектов исследования брались различные материалы, среди которых самым распространенным был монтмориллонит. Было предположено, что цис-формы кислот (в случае малеиновой и метилмалеиновой кислот) образуют хелатные комплексы с трехвалентным алюминием, находящимся в слоях монтмориллонита. Также методика твердофазного синтеза использовалась для получения множества оксидных материалов.

Известно, что брусит ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) может расширяться в направлении, перпендикулярном слоям, при нагревании. Разница между бруситом и слоистым двойным гидроксидом, например, MgAl-CO_3 , помимо наличия катио-

нов алюминия, заключается в том, что в структуре СДГ содержатся прочно удерживаемые карбонат-анионы наравне с более подвижными молекулами воды. Установлено, что в гидроталькитоподобных материалах межслоевое пространство при "мягком" нагревании обеспечивает реакционную среду, связанную со стандартными реакциями ионного обмена. Исследования указывают на то, что оксидный материал, полученный посредством медленного нагрева, склонен к меньшим отклонениям от структуры октаэдрических слоев по сравнению с образцами, образовавшимися в результате быстрого нагрева. Также было определено, что карбонаты, расположенные в межслоевом пространстве, начинают удаляться из структуры СДГ при более низкой температуре, чем предполагалось изначально. В связи с этим обычно слоистые двойные гидроксиды нагревают медленно, чтобы увеличить межплоскостное расстояние [35].

5) Обмен с глицерином. Этот метод подразумевает использование глицерина либо гликолей в качестве обменной среды. Такой обмен может проводиться двумя способами. Первый заключается в нагревании СДГ в парах глицерина для заполнения межслоевого пространства. Затем насыщенный глицерином слоистый двойной гидроксид взаимодействует с соответствующим раствором карбоновой кислоты для обмена. Для второго способа необходимо перемешивание СДГ/СДО с глицериновым раствором нужной кислоты или её соли.

Известно несколько механизмов интеркаляции органических ионов, сопровождающихся обработкой глицерина либо двухатомных спиртов. Один из самых вероятных предполагает проникновение молекул глицерина в межслоевое пространство гидроксидов металлов, приводящих к ослаблению водородных связей между карбонат-анионами (или другими ионами, расположенными в межслоевом пространстве) и гидроксильными группами слоев. В результате этого ионы CO_3^{2-} легко обмениваются с анионами, находящимися за пределами межслоевого пространства.

Второй механизм предполагает образование отрицательно заряженных глицеролат-анионов ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHON}-\text{CH}_2\text{O}^-$), которые взаимодействуют с карбонат-анионами СДГ, после чего происходит обмен с интеркалируемыми ионами, расположенными в растворе.

Остальные механизмы предусматривают снижение положительного заряда слоев. Например, в случае фосфоновых кислот, нагреваемых со слоистым двойным гидроксидом $\text{MgAl}-\text{CO}_3$, некоторые факты указывают на то, что СДГ может оказаться менее стабильным, чем предполагалось изначально. То же самое касается и нагревания с глицерином.

В действительности совокупность этих механизмов дает наиболее полное объяснение феномена анионного обмена с глицерином. Доказано существенное влияние на процесс температуры обработки глицерином. Так, при взаимодействии $\text{MgAl}-\text{CO}_3$ СДГ с жидким глицерином последний интеркалируется всего в один слой, а с парообразным глицерином - в два слоя [35].

б) Тем не менее, данный список не является полным: регулярно разрабатываются методы, являющиеся либо модификацией уже упомянутых, либо представляющие собой принципиально новые способы.

Так, на кафедре общей химии Белгородского государственного национального исследовательского университета Рыльцовой И.Г., Лебедевой О.Е. и Бабаниной А.К. был разработан способ получения гидроталькитоподобных соединений [37]. Он представляет собой синтез нитратной формы СДГ, его деструкцию под действием высоких температур ($500\text{ }^\circ\text{C}$) при постепенном нагреве ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) с последующей выдержкой и охлаждением. После осуществления данных процедур прокаленный продукт заливают водным раствором глицина, количество которого в 1,5 раза больше по сравнению с содержанием анионов, находящихся в межслоевом пространстве, в пересчете на исходный СДГ. Такую смесь оставляют на 48 часов для расслоения. Восстановление структуры достигается благодаря взаимодействию с водным раствором необходимых анионов (их содержание превышает не менее чем в 1,5 раза количество межслоевых анионов исходного СДГ) в течение 48 часов.

Особенностью данного метода является расслоение слоистого двойного гидроксида с образованием коллоидного раствора и восстановлением структуры гидроталькита, происходящим при взаимодействии с растворами солей. К одним из самых распространенных способов относится расслоение химически модифицированных крупными органическими анионами СДГ с использованием методом ионного обмена. Добавление глицина обеспечивает формирование устойчивого коллоидного раствора, а также исключает необходимость применения органических растворителей, оказывающих токсичное воздействие на организм человека (например, хлороформа), и оборудования, используемого для расслоения (в частности, для термической и ультразвуковой обработки).

1.3 Применение интеркалатов

Поскольку слоистые двойные гидроксиды имеют слоистое строение, в пространстве, расположенном между слоями, можно формировать наночастицы. А так как зона, в которой протекает реакция, находится в пределах, обозначенных гидроксидными слоями, условия получения наночастицы напоминают условия, соответствующие синтезу в двумерном нанореакторе, стенки которого представляют собой металл-гидроксидные слои, а роль реакционного агента играют анионы, находящиеся в межслоевом пространстве [38, 39]. Набор уникальных свойств гидроталькитоподобных соединений позволяет создавать множество нанокомпозитов [38]

Существует достаточно много областей, в которых применяются подобные соединения, причем список регулярно пополняется. Обусловлено это тем, что в настоящее время в структуру СДГ удалось интеркалировать практически все известные частицы и соединения: от комплексных анионов до нуклеиновых кислот.

К наиболее распространённым относятся следующие сферы деятельности человека:

1) Очистка воды и окружающей среды в целом. Для данной цели применяются как сами слоистые двойные гидроксиды, адсорбирующие из водных растворов загрязняющие ионы (например, катионы свинца или фтор-анионы), так и интеркалаты. Одним из примеров могут послужить ZnAl-и MgAl-СДГ, в межслоевое пространство которых интеркалируется альгинат натрия. Введение этого соединения повышает адсорбционную емкость интеркалированных систем, в результате чего очистка становится более эффективной [36].

Также существует работа, в которой изучается возможность применения СДГ (MgAl), полученный из оксидной формы, с интеркалированной в структуру ди-2-этилгексилфосфорой кислотой (Д2ЭГФК), представляющей собой поверхностно-активное вещество, для удаления катионов меди из водного раствора. Результаты показали, что эта интеркалированная система может применяться в таком качестве [40].

Помимо этого, MgAl-слоистые двойные гидроксиды, в которые напрямую (с использованием метода соосаждения) интеркалировали аминокислоты, тоже могут применяться для адсорбции катионов металлов и анионов кислородсодержащих кислот. Так, система MgAl - фенилаланин эффективно удаляет катионы меди, свинца, никеля и кадмия (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}), а MgAl - тирозин подходит для удаления перманганат-аниона (MnO_4^-) [41].

Что касается органических загрязнителей, для их удаления из воды использовался слоистый двойной гидроксид, в который вводили пероксодисульфат-анион ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Интеркаляция увеличила реакционную способность данного иона за счет активации связи О-О гидроксильными группами, входящими в структуру СДГ [42].

Кроме того, известны исследования, в которых оксидная форма СДГ (MgAl) успешно использовалась для удаления полигидроксифуллеренов, в которые под действием различных факторов (к примеру, УФ-излучения) или

при взаимодействии с окислителями (гидроксильными радикалами) либо микробов могут превратиться фуллерены [43].

Также существует работа, рассматривающая возможность слоистых двойных гидроксидов поглощать радионуклиды. При этом одним из варьирующихся параметров были анионы, расположенные в межслоевом пространстве (NO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{ЭДТА}^{2-}$). Вдобавок к этому, в качестве образцов использовались слоистые двойные оксиды. Выявлено, что сам по себе природный гидроталькит не может сорбировать изотопы ^{90}Sr , ^{90}Y и ^{137}Cs из воды, однако смешанный карбонатный СДГ, содержащий в своем составе катионы магния, алюминия и неодима, подходит для удаления радиоактивных стронция и, скорее всего, f-элементов с валентностью, равной трем. СДО магния и алюминия подходит для извлечения $^{131}\text{IO}_3^-$ и ^{131}I . Внедрение этилендиаминтриуксусной кислоты не дало видимых результатов [44].

Повышенное внимание уделяется включению в межслоевое пространство комплексонов, в состав которых входят атомы азота и серы, позволяющие получать сорбенты тяжелых металлов [45]. В качестве примера можно привести успешно полученный интеркалат, содержащий тиодиацетат-анионы [46].

2) Добавки к органическим полимерам. Образующиеся в результате интеркаляции композиты улучшают механические свойства исходных соединений, напрямую зависящие от соотношений сторон частиц гидроталькитоподобных структур [36].

Подобные композиты могут применяться в качестве антипиренов, обеспечивающих огнезащиту. Одним из примеров может послужить MgAl-СДГ, полученный методом восстановления с использованием фосфовольфрамовой кислоты. В совокупности с полилактонной кислотой и вспучиваемым антипиреном он давал биоразлагаемый огнестойкий композит. Такой состав оказывает синергический эффект на термическую стабильность и огнестойкость полилактонной кислоты [47]. Кроме того, известна работа,

рассматривающая введение в полимерные нанокompозиты на основе поливинилхлоридного пластика слоистых двойных гидроксидов [48]. Данная модификация привела к повышению выхода карбонизированного остатка, представляющего собой критерий огнестойкости. При этом выявлено, значительное влияние на эффект от добавления СДГ оказал их катионный состав и вода, расположенная в межслоевом пространстве.

Кроме того, существует работа, в которой ZnAl-СДГ, модифицированный с целью расширения межслоевого пространства поверхностно-активным веществом (олеатом натрия), использовался вместе с полифосфатом аммония в качестве добавок для композита, синтезированного на основе полиметилметакрилата [49]. Увеличение пространства между слоями благоприятствует интеркаляции, равномерному распределению добавки, введенной в полимерную матрицу, а также в значительной степени исключает процессы агрегации частиц. Помимо этого, модификация поверхностно-активным веществом приводит к возникновению гидрофобных свойств [50]. Полученный при этом материал обладает повышенными значениями карбонизированного остатка и кислородного индекса [49].

Если же интеркалировать акрилат-ионы, а затем осуществить в реакционной смеси полимеризацию, то можно получить полиакрилатные нанокompозиты, для которых в стандартных условиях характерно поведение ферромагнетиков. Благодаря этому полученные материал можно рассматривать как основу для создания систем записи и хранения информации [51].

3) Катализаторы. Сами по себе слоистые двойные гидроксиды обладают сильноосновными свойствами. Обусловлено это возникновением активных центров, связанным с перераспределением электронной плотности и, как следствие, возникновением избыточного положительного заряда при изоморфном замещении ионов магния на ионы алюминия в слоях СДГ [52]. Число активных центров зависит от ряда факторов, одним из которых является термическая обработка СДГ. Так, при прокаливании слоистых двойных гидроксидов оно увеличивается, а если подвергать гидроталькитоподобные-

соединения воздействию высоких температур в жидкой фазе, то молекулы растворителя могут интеркалироваться в межслоевое пространство, расширяя его, что приводит к повышению доступности данных центров между слоями и, соответственно, к ускорению каталитической реакции. Тем не менее, ключевую роль в этом случае играет не термическая обработка, а природа интеркалируемых ионов. Внедрение молекул, обладающих большими размерами, существенно повышает каталитическую активность СДГ [53].

В результате этого они могут применяться как гетерогенные катализаторы, которые позволяют предотвратить проблемы с окружающей средой, возникающие из-за растворимых основных катализаторов. Также их применяют в качестве носителей либо прекурсоров катализаторов [35]. Одним из самых ярких примеров этому может послужить применение СДГ различного состава для переработки метана (рис. 1.5.) - производства синтез-газа и дальнейшего получения других органических веществ (метанола, высшие спирты, синтез УВ по Фишеру-Тропшу и так далее) [54].

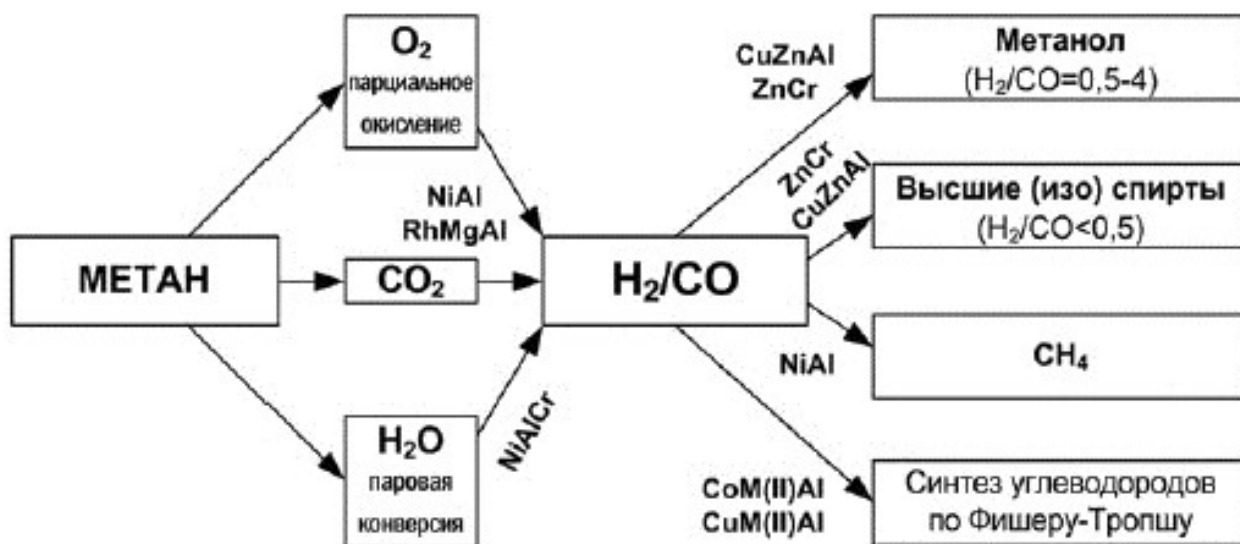


Рис. 1.5. Применение гидроталькитоподобных соединений в переработке метана [54]

Кроме данного процесса, соединения с гидроталькитоподобной структурой проявляют каталитическую активность по отношению к алкилированию, селективному окислению C₆H₅OH до катехина и гидрохинона, а также

C_6H_6 до C_6H_5OH , к гидроксильрованию C_6H_6 , окислению ароматических углеводородов в жидкой фазе, превращению олефинов в ароматические соединения и т.д. [55].

Внедрение в межслоевое пространство новых анионов может расширить возможности применения слоистых двойных гидроксидов в данной области. Например, если в СДГ ионообменным методом интеркалировать уже упомянутую вольфрамфосфорную кислоту, то полученный интеркалат проявляет более высокую (по сравнению с нитратной формой СДГ) каталитическую активность при этерификации, протекающей между этиленгликолем и нафтеновыми кислотами в сырой нефти, а следовательно его можно использовать в качестве каталитического реактора для усовершенствования технологии [56].

Ещё одним из процессов, на который влияет присутствие интеркалатов слоистых двойных гидроксидов, является свету управляемое окисление воды. Введение $CoAl$ -СДГ, в который интеркалирован гексацианоферрат анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$, в фотосистему II позволяет повысить стабильность и фотоэлектродокаталитическую активность [57].

4) Медицина. Биологически-активные молекулы также можно интеркалировать в межслоевое пространство слоистых двойных гидроксидов, что и позволяет использовать получившиеся интеркалаты в медицине и фармацевтике. В настоящее время именно данная область применения изучается больше всего, поскольку существует множество способов оптимизации свойств ряда лекарственных средств, а также возможностей применения подобных композитов в качестве сложных биоматериалов. Интеркаляция в данном случае обусловлена тремя пунктами: повышенной растворимостью лекарства, основностью матрицы СДГ и способностью к контролируемому высвобождению лекарственного препарата без изменения химической структуры и, соответственно, фармакологической активности. Также следует заметить, что слоистые двойные гидроксиды низкотоксичны и биосовместимы с человеческими клетками, тканями и телом в целом. Более того, после интер-

каляции лекарств в межслоевое пространство слоистых двойных гидроксидов токсичность некоторых лекарств понижается, а биодоступность - повышается (последнее относится, например, к подофиллотоксину - лекарственному средству против рака). Антибиотики, противораковые агенты, витамины, аминокислоты и пептиды, лекарства при диабете, антиоксиданты - список препаратов, которые удалось успешно включить в структуру СДГ, постоянно растет. Способы интеркаляции при этом также варьируются: соосаждение, ионный обмен, метод восстановления структуры из оксидной формы, мицеллярный метод и гидротермальная обработка. Установлено, что подобные интеркалаты могут использоваться даже в качестве системы доставки генов при соответствующей терапии.

Что же касается высвобождения лекарственных препаратов, существенным преимуществом, определяющим регулярное увеличение исследований в данном направлении, является тот факт, что активные агенты выделяются из структуры СДГ в строго определенном месте при строго определенных условиях (наиболее распространенный параметр - значение pH). Данное свойство помогает снизить дозы лекарственных средств, назначаемых при лечении, а также использовать интеркалаты в таргетной (таргетно-молекулярной) терапии.

Кроме того, к данной области можно отнести применение этих композитов в качестве биосенсоров - небольших устройств, способных распознавать химические либо биохимические изменения в среде вокруг них, после чего переводить данные изменения в аналитически полезный сигнал. В данном случае слоистые двойные гидроксиды обеспечивают высокую термическую стабильность, а неорганические нанослои защищают иммобилизованные биоактивные молекулы [58].

Таким образом, СДГ и его интеркалаты - чрезвычайно важные и перспективные материалы для медицины.

5) Люминесцентные материалы. Так как магниево-алюминиевые слоистые двойные гидроксиды представляют собой относительно дешевые и до-

ступные соединения, обладают оптической прозрачностью, фотохимической стабильностью, их можно использовать в качестве матриц при производстве различных материалов. Возможность контролировать количество интеркалируемых между слоями комплексов и однородное распределение анионов также является существенным преимуществом. Российские исследователи сообщили о получении люминесцентных материалов на основе MgAl-СДГ, в межслоевое пространство которых внедрили комплексы редкоземельных металлов - пиколинаты (пиридин-2-карбоксилатов) тербия и европия. Удалось выяснить, что полученный в результате данного синтеза продукт обладает высокой квантовой эффективностью, а сам процесс интеркаляции не повлиял на люминесцентные свойства исходных комплексов [59]. Предполагается, что в будущем такие интеркалаты можно будет применять в сигнальных лампах и оптических сенсорах [60].

б) Прочие области применения.

а) Установлено, что интеркаляция додецилсульфата натрия в MgAlLa - СДГ улучшает трибологические свойства слоистых двойных гидроксидов. Это подтверждается испытаниями с использованием четырехшариковой машины трения и воздушного компрессора. Введение данного вещества привело к снижению трения между слоями, получению приемлемой дисперсии наночастиц в среде и появлению смазочной пленки на контактной поверхности, в результате чего этот композит можно применять в качестве смазочной добавки [61].

б) Интеркалаты нашли применение и в косметической промышленности. В 2017 году были опубликованы исследования, сообщающие о включении коричной кислоты - органического абсорбера ультрафиолетовых лучей - в структуру ZnTi - СДГ. Результаты интеркаляции показали, что термостабильность кислоты и абсорбирующая способность существенно возросли, а фотокаталитическая активность значительно снизилась по сравнению с неорганическими блокаторами УФ-лучей (оксиды титана и цинка). То есть полу-

ченный интеркалат можно использовать в качестве компонента солнцезащитных кремов [62].

Подводя итог, можно сделать вывод, что интеркалаты находят применение в абсолютно разных и никак не связанных между собой сферах деятельности человека: от очистки воды до косметической промышленности. Кроме того, продолжаются исследования, открывающие для нас все новые и новые возможности слоистых двойных гидроксидов, а следовательно и варианты их реализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных веществ для синтеза СДГ и его интеркалатов

В ходе исследований использовались следующие реактивы:

1. Нитрат магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации "ч";
2. Нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации "ч";
3. Гидроксид натрия квалификации "ч";
4. Лимонная кислота (моногидрат) квалификации "ч";
5. Малоновая кислота квалификации "ч";
6. Щавелевая кислота (двуводная) квалификации "ч";
7. Вода дистиллированная.

2.1.1 Нитратная форма СДГ

Идентифицировать присутствие нитратного СДГ можно, опираясь на данные, опубликованные австралийскими учеными в 2002 году [63].

На рисунке 2.1. представлена дифрактограмма MgAl-СДГ, которые содержат в межслоевом пространстве различные анионы.

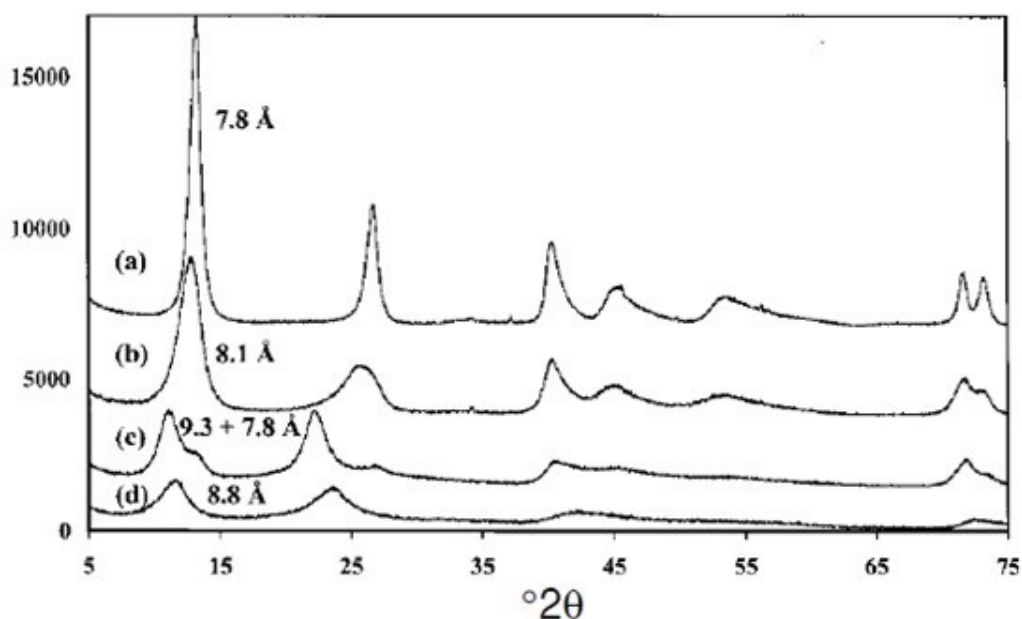


Рис. 2.1. Дифрактограммы СДГ, содержащих анионы: (a) - CO_3^{2-} , (b) - NO_3^- , (c) - ClO_4^- , (d) - SO_4^{2-} [63]

Как видно из рисунка, основными являются рефлекссы, соответствующие следующим плоскостям: (003), (006), (009), (015), (018) - базальные, а также дублет (110) и (113).

Рисунок 2.2. демонстрирует ИК-спектр и спектр комбинационного рассеяния для нитратного СДГ.

Группа NO_3^- в максимально свободном состоянии на КР-спектре характеризуется четырьмя типами колебаний: полностью симметричным валентным, неплоским деформационным, антисимметричным валентным и плоским деформационным [64]. Согласно данным [63], в спектре комбинационного рассеяния MgAl- NO_3 -СДГ наблюдаются только три типа колебания (не отображаются неплоские симметричные деформационные ν_2), причем один из них связано с неизбежным наличием карбонатов. Тем не менее, полосу, соответствующую полностью симметричному валентному колебанию ν_1 можно увидеть только на спектре комбинационного рассеяния.

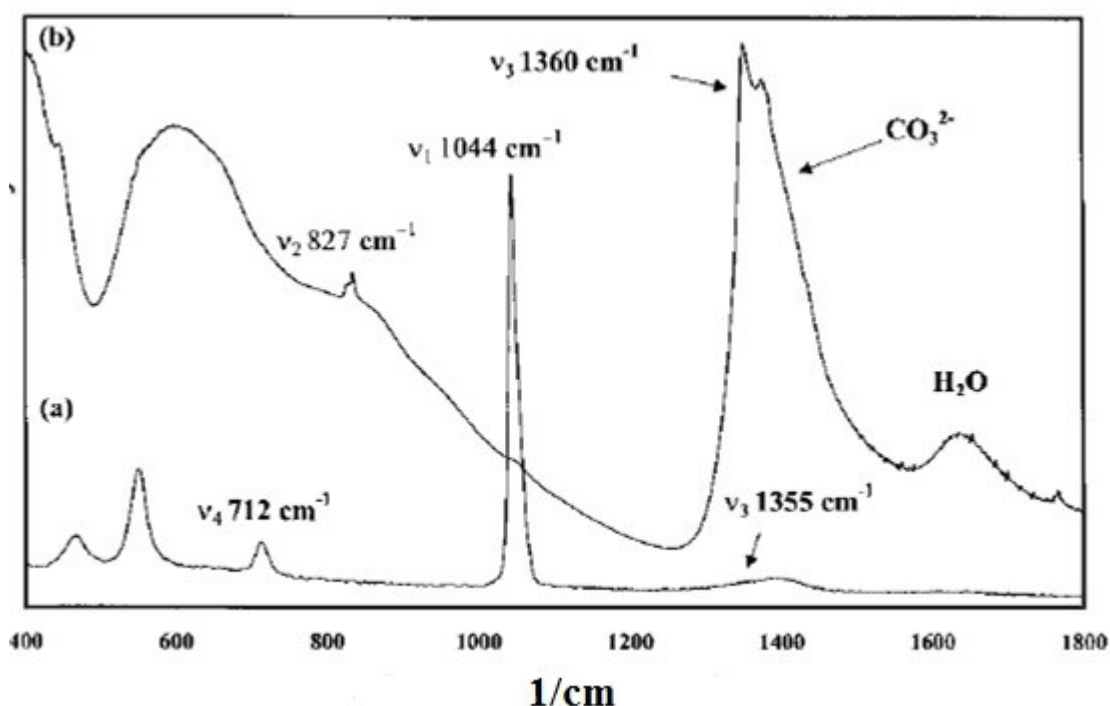


Рис. 2.2. ИК-спектр и спектр комбинационного рассеяния для нитратного СДГ [63]

Полосы при 1044 см^{-1} и 712 см^{-1} соответствуют полностью симметричному валентному и плоскому деформационному колебаниям соответственно. Слабый максимум при 1355 см^{-1} обусловлен остаточным содержанием карбона-

тов. Также (на рисунке не подписано) для самого СДГ характерна полоса при 557 см^{-1} , обуславливающая колебания решетки бруситных октаэдрических слоев, например Al-O-Mg [65]. Включение нитрата в межслоевое пространство не меняет симметрии. Данный анион в этой структуре бидентатен, как и в большинстве случаев [63].

Что касается ИК-спектра, то четко выраженная полоса (в отличие от КР-спектра) при 1360 и 827 см^{-1} , связаны с антисимметричными валентными и неплоскими симметричными деформационными колебаниями данной группы [63].

2.1.2 Лимонная кислота

На рисунке 2.3. представлен спектр комбинационного рассеяния трех форм лимонной кислоты.

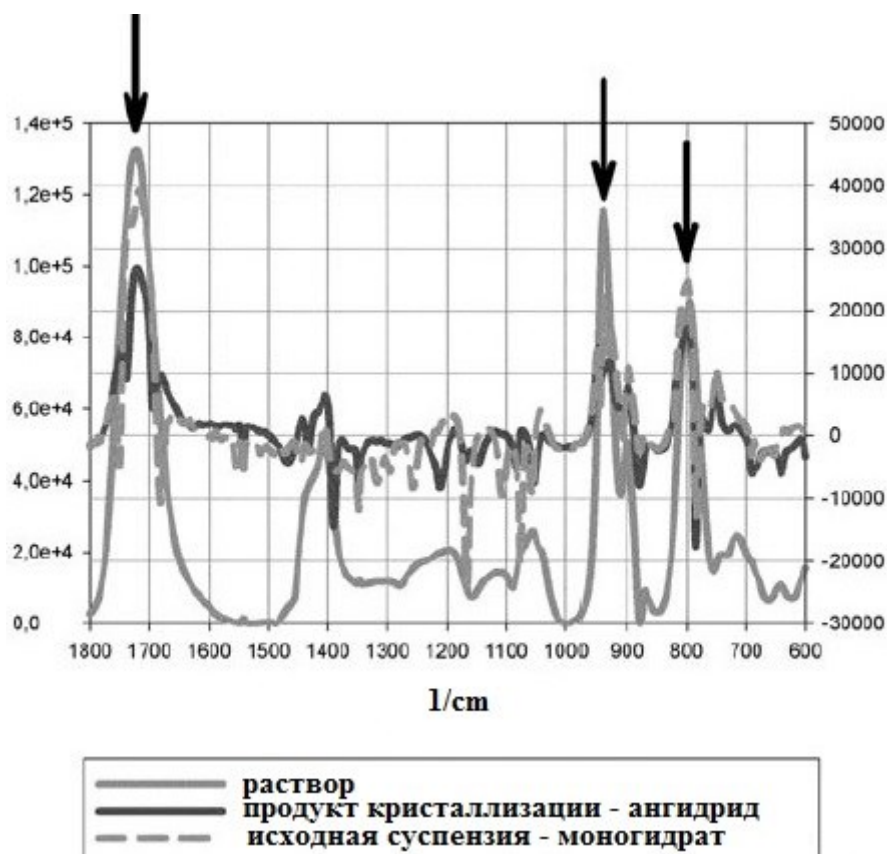


Рис. 2.3. Спектр комбинационного рассеяния лимонной кислоты [66]

Линии при $1800\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ могут говорить о рекристаллизации ангидрида и моногидрата, а полоса при 1727 см^{-1} свидетельствует о наличии аморфной фазы [66].

Другой источник приводит несколько иные КР-спектры этого вещества (рис. 2.4.) [67].

Согласно данным других исследователей, максимум при 556 и 598 см^{-1} соответствует крутильно-деформационным колебаниям гидроксильной группы; 687 см^{-1} - неплоским деформационным группы COO ; 786 , 900 , 1053 , 1080 см^{-1} - валентным в C-C ; 900 , 1141 , 1205 см^{-1} - валентным в C-O (последняя линия также относится к крутильно-деформационным колебаниям группы CH_2 и деформационным симметричным группы COH ; 1389 см^{-1} - деформационным симметричным группы (COH); 1425 см^{-1} - деформационным симметричным групп CH_2 и CH , а 1736 и 1693 см^{-1} - валентным в C=O [68].

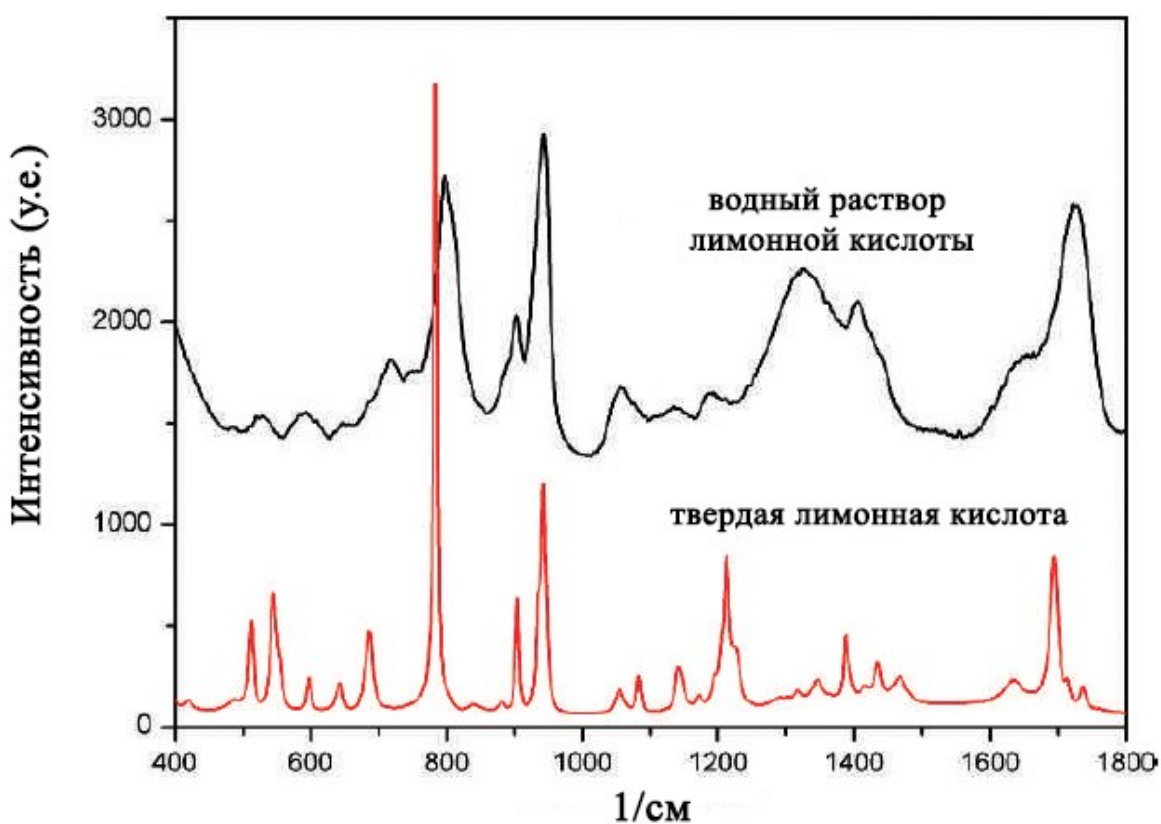


Рис. 2.4. КР-спектры лимонной кислоты в водной растворе и твердом состоянии [67]

2.1.3 Малоновая кислота

На рисунке 2.5. показаны спектры комбинационного рассеяния двух форм малоновой кислоты: при обычной (β -фаза) и при высокой (α -фаза) температурах (22 и 87 °С соответственно). Характерные для β -фазы максимумы приведены в таблице 2.1. [69].

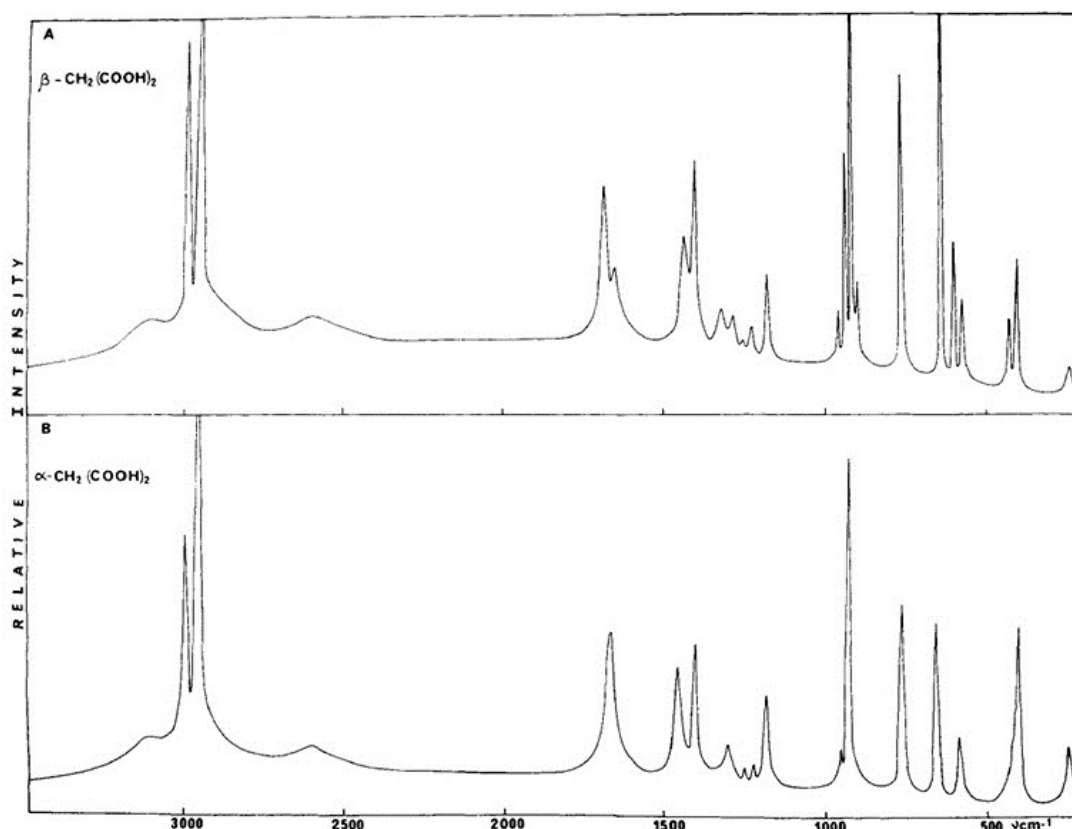


Рис. 2.5. Спектры комбинационного рассеяния β -фазы и высокотемпературной модификации (α -фазы) малоновой кислоты [69]

Таблица 2.1.

Линии спектра малоновой кислоты [69]

Частота, cm^{-1}	Колебания
407, 413, 432	Внеплоскостные деформационные и деформационные симметричные ССО
578, 601	Деформация скелета
642	Деформационные симметричные ССО

Частота, см^{-1}	Колебания
923, 940	Антисимметричные валентные углеродной цепи
1285, 1325	Валентные С-О и деформационные симметричные ОН
1403	Деформационные симметричные CH_2
1435	Деформационные симметричные ОН и валентные С-О
1650, 1686, 2910	Валентные С=О
3110	Валентные ОН

Главным отличием высокотемпературной модификации является вырождение двух дублетов ($1686\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ и $1325\text{-}1285\text{ см}^{-1}$) в синглет.

2.1.4 Щавелевая кислота

Первый широко упоминаемый анализ щавелевой кислоты с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния датируется 1935 годом (рисунок 2.6.)[70]. В нем приводится несколько наборов линий спектра, характеризующих данную кислоту. Согласно одному из них, максимумы выявлены при $248, 480, 673, 845, 1430, 1656$ и 1744 см^{-1} . Полоса при 1430 см^{-1} , видимо, обусловлена колебаниями группы CH_2 (деформационными) и/или гидроксильной группы, а при 845 и 1744 см^{-1} - связи С=О.

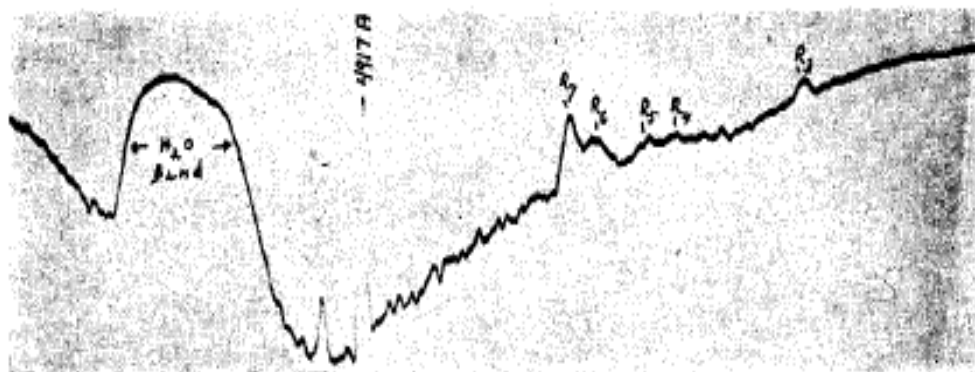


Рис. 2.6. КР-спектр щавелевой, кислоты, полученный с использованием микрофотометра [70]

2.2 Методы интеркаляции

2.2.1 Синтез MgAl-СДГ

Соотношение катионов Mg^{2+}/Al^{3+} во всех случаях составляло 3:1 (обусловлено конечной формулой слоистого двойного гидроксида - $Mg_6Al_2(NO_3)_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), поэтому масса навесок учитывала данную пропорцию. Поскольку синтезировалась нитратная форма СДГ, в качестве исходных солей брались нитраты магния и алюминия (их химически чистые кристаллогидраты - $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Навески смешивались, заливались водой (ее объем составлял 2/3 от конечного объема всей системы), после чего при постоянном перемешивании к ним прикапывался с постоянной скоростью раствор щелочи (NaOH). Количество щелочи бралось с учетом того, что конечное значение pH должно находиться в пределах 9-10.

Полученная смесь выдерживалась при комнатной температуре сутки (24 часа), затем термостатировалась в сушильном шкафу ШС-80-01 под маточным раствором 48 часов при $t = 98$ °С. После охлаждения образец промывали при помощи водоструйного вакуумного насоса и высушивали в сушильном шкафу ШСУ 20 до постоянной массы ($t = 110-120$ °С).

2.2.2 Синтез оксидной формы MgAl-СДГ

Получение прекурсора - MgAl-NO₃СДГ - осуществлялось по методике, приведенной в пункте 2.2.1.

Саму оксидную форму синтезировали с использованием муфельной электропечи фирмы «Тулячка». Навеску СДГ переносили в тигель и помещали в данный агрегат на 2 часа при температуре 600 °С. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10 °С/мин.

2.2.3 Интеркаляция методом соосаждения

Синтез аналогичен проводимому в пункте 2.2.1, однако к раствору солей изначально добавлялась интеркалируемая кислота. Количество щелочи

увеличивалось, для того чтобы нейтрализовать кислоту и достигнуть того же значения рН. Также учитывалось, что количество полученных при её диссоциации анионов должно в 1,5 раза превышать количество анионов, содержащихся в исходном СДГ.

2.2.4 Интеркаляция методом регидратации

Полученная в пункте 2.2.2 оксидная форма СДГ заливалась раствором кислоты (количество рассчитывалось с учетом соотношений, приведенных в пункте 2.2.3). В случае малоновой и щавелевой кислот к раствору кислоты также добавлялась щелочь в количестве, необходимом для полной нейтрализации кислоты. При подготовке образца с интеркалируемой щавелевой кислотой образец дополнительно выдерживался два часа при 90 °С в сушильном шкафу ШС-80-01. Через сутки все три образца высушивались при температуре от 90 (щавелевая кислота) до 110 °С (лимонная кислота).

2.2.5 Интеркаляция методом ионного обмена в гидротермальных условиях

Представляет собой модифицированную методику, предложенную китайскими учеными в 2004 году[71]. К 100 мл суспензии $MgAl-NO_3$ СДГ, нагретой до 100 °С, добавлялась при перемешивании соответствующая кислота (количество обуславливалось основностью кислоты). Наблюдалось постепенное растворение с образованием раствора. Полученный раствор по каплям с постоянной скоростью добавлялся к 100 мл раствора гидроксида натрия, благодаря чему значение рН поддерживалось выше 9. После этого образец в течение двух часов выдерживался при высокой температуре (данный параметр варьировался в зависимости от кислот в диапазоне 90-100 °С). Полученный осадок промывался, фильтровался с использованием водоструйного вакуумного насоса и высушивался при 80-100 °С (в зависимости от кислоты). Время сушки также обуславливалось температурой: так, в случае щавелевой кислоты оно достигало 16 часов.

2.3 Физико-химические методы анализа интеркалатов

Перечень способов, изучающих структуру слоистых двойных гидроксидов, включает в себя большинство ключевых методов анализа: рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый и дериватографический методы анализа, ядерно-магнитный резонанс, спектроскопия в ИК и УФ областях, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Каждый из них позволяет рассмотреть тот или иной аспект строения гидроталькитоподобных соединений.

2.3.1 Рентгенофазовый анализ (метод порошковой дифрактометрии)

К главным задачам РФА относится идентификация фаз, находящихся в смеси, основываясь на анализе дифракционной картины, которую дает исследуемый образец. Определить вещество можно по характерным для него межплоскостным расстояниям и относительным интенсивностям линий на дифрактограмме [72].

Ключевым процессом в данном методе является интерференция между когерентно рассеянными рентгеновскими лучами. Дифракционную решетку для излучения представляет собой непосредственно кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле соотносятся с длиной волны излучения.

В соответствии с названием метода, образец имеет порошкообразное состояние. Обусловлено это тем, что во время работы с поликристаллическим объектом исследования имеются кристаллы малых размеров в различных ориентациях, в результате чего обязательно найдутся такие, для которых под действием монохроматического излучения (под определенным углом) будет выполняться условие дифракции, в результате чего при изменении угла падения в отражающем положении будут оказываться различные совокупности кристаллографических плоскостей [73].

На рисунке 2.7. наглядно продемонстрирована дифракция от плоскостей кристалла. Учитывая законы интерференции, дифракция отраженного пучка S_1 возможна, только если разность хода (Δ) лучей пучка S_1 и S_0 равна целому числу длин волн: $\Delta = n \cdot \lambda$, где n – порядок отражения, который равен 1, 2, 3 и т.д.

Фундаментальным для этого метода является уравнение Вульфа-Брэгга, которое выглядит следующим образом:

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

где n – порядок излучения, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения первичного пучка относительно пакета плоскостей с данным расстоянием между плоскостями [74, 75].

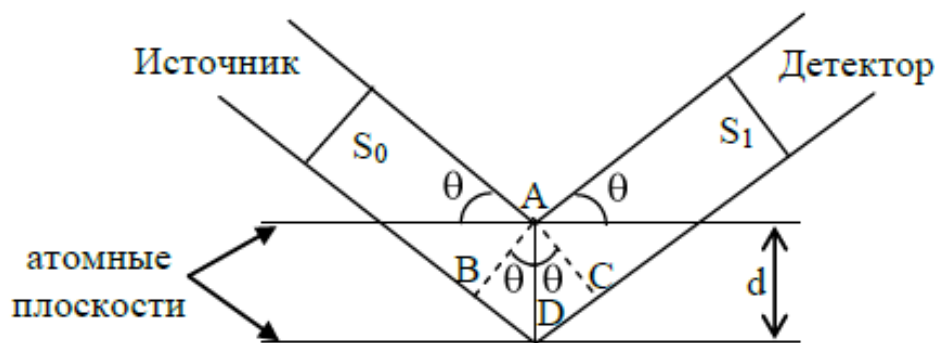


Рис. 2.7. Дифракция от атомных плоскостей кристалла. θ – угол, при котором лучи «отражаются» от семейства плоскостей; S_0 – пучок монохроматических (с определенной длиной волны) рентгеновских лучей, направленных на атомные плоскости; S_1 – пучок отраженных дифрагировавших лучей [75]

Для слоистых двойных гидроксидов основными параметрами кристаллической ячейки являются:

- параметр a , характеризующий расстояние между соседними катионами в бруситоподобном слое. Находится как удвоенное значение межплоскостного расстояния рефлекса, характерного для плоскости (110): $a = 2d_{(110)}$;
- параметр c , дающий представление расстоянии между двумя металлгидроксидными слоями. Представляет собой утроенное межплоскостное расстояние для плоскости (003): $c = 3d_{(003)}$ [17].

Расшифровка дифрактограмм проводилась по данным каталога ICDD (International Centre for Diffraction Data (U.S.A.)). Исследование выполнялось на оборудовании Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» (многоцелевой рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV). Условия съемки: излучение - CuK_α , 40 кВ, 30 мА; шаг сканирования по 2θ - $0,02^\circ$.



Рис. 2.9. Многоцелевой рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV [76]

2.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Комбинационное рассеяние света (оно же рамановское рассеяние) представляет собой неупругое (то есть с изменением длины волны) рассеяние оптического излучения на молекулах веществ в различном агрегатном состоянии. В данном случае в спектре рассеяния появляются полосы, которых не было в первичном спектре света. Это явление считается процессом, который составляют два акта – поглощение кванта первичного света и испускание кванта с измененной частотой [77].

При этом рассеяние света происходит моментально, и в итоге молекула приобретает (теряет) колебательную энергию и переходит на другой колебательный уровень.

Положению новых линий в спектре можно выявить энергии молекулярных колебаний, и, соответственно, химический состав вещества. Каждое вещество обладает своим собственным колебательным спектром, то есть набором частот, получаемых при использовании спектроскопии. Таким образом, рамановская спектроскопия света - эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ.

Схема спектрометра комбинационного рассеяния показана на рисунке 2.10. По своей конструкции он в основном напоминает спектрометр УФ-видимой области, а не ИК-спектрометр [78].

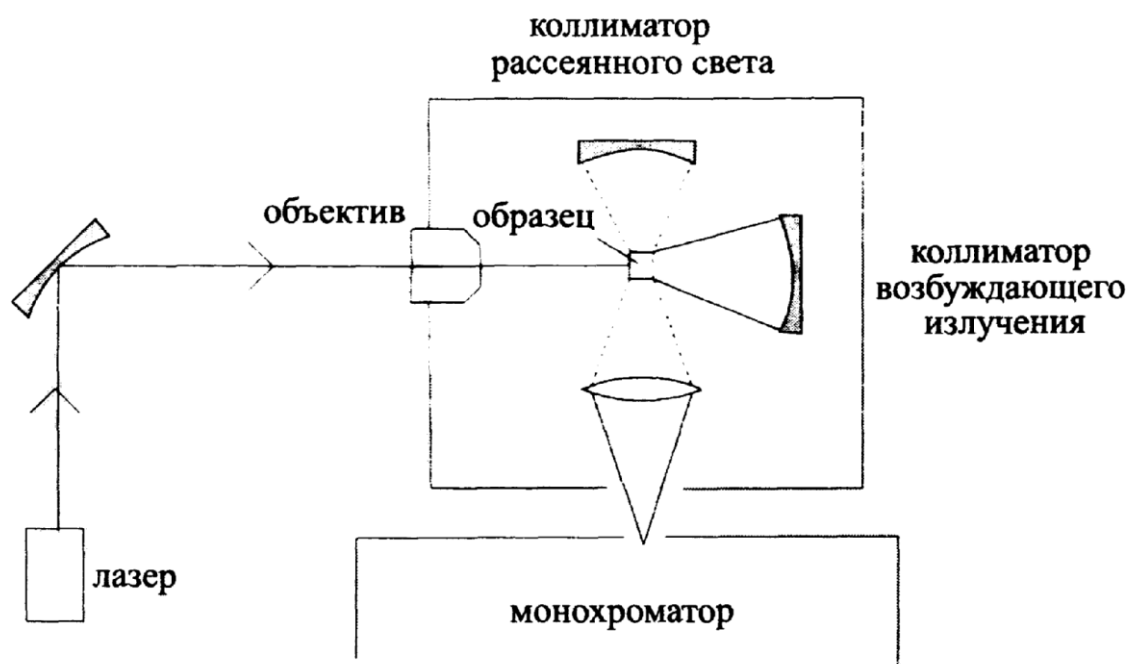


Рис. 2.10. Устройство спектрометра комбинационного рассеяния [78]

Спектры были получены на оборудовании Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» (Спектрометр комбинационного рассеяния (рамановский) LabRAM HR Evolution (производитель - HORIBA, Япония) (рис. 2.11.). Параметры лазера: 582 нм, мощность 10 мВт.



Рис. 2.11. Спектрометр комбинационного рассеяния (рамановский) LabRAM HR Evolution [79]

2.3.3 ИК-спектроскопия

Помимо КР-спектроскопии, для изучения колебательных спектров используется ИК-спектроскопией, которая является более распространенным методом. Спектры, полученные таким образом, являются спектрами поглощения в инфракрасной области и содержат полосы, относящиеся к разным энергетическим переходам [80, 81].

Подготовка образца для получения ИК спектра заключается в прессовании таблетки из бромида калия (соединения, который не поглощает излучение в данном диапазоне), которая содержит образец.

При помощи современных спектрометров можно получать спектры для веществ в различных агрегатных состояниях [81].

Образцы были получены при помощи ИК-Фурье-спектрометра Shimadzu IR Prestige 21 (рис. 2.12.) в НИУ «БелГУ». Параметры: аподизация - Happ-Genzel, число сканирований - 10, разрешение - 4 см^{-1} .

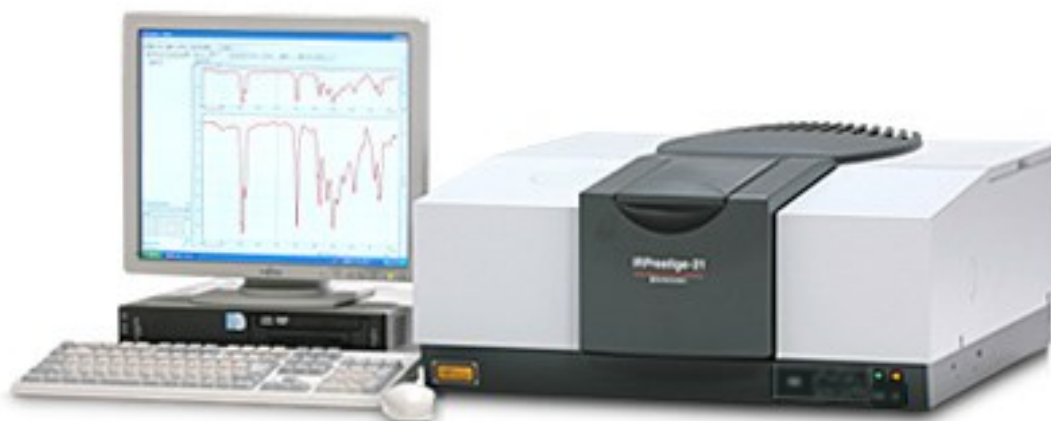


Рис. 2.12. ИК-Фурье-спектрометр Shimadzu IR Prestige 21 [82]

2.3.4 Сканирующая электронная микроскопия

Сама по себе электронная микроскопия является совокупностью электронно-зондовых методов, которые позволяют изучить фазовый и химический состав твердых тел, а также их морфологические, макро- и микроструктурные характеристики с использованием соответствующих приборов [74].

Сканирующий (растровый) электронный микроскоп - устройство, предназначенное для получения изображения поверхности исследуемого объекта и обладающее высоким, до 0,4 нм, пространственным разрешением. В основу работы положено взаимодействие электронного пучка с образцом. Функционирование СЭМ (генерирование и детектирование) связано со следующими типами сигналов: вторичные, отраженные и прошедшие через объект (при наличии дополнительного оборудования) электроны, дифракции отраженных электронов, потери тока на объекте и прошедший через него ток, характеристическое рентгеновское излучение и световой сигнал [74] (рис. 2.13.).

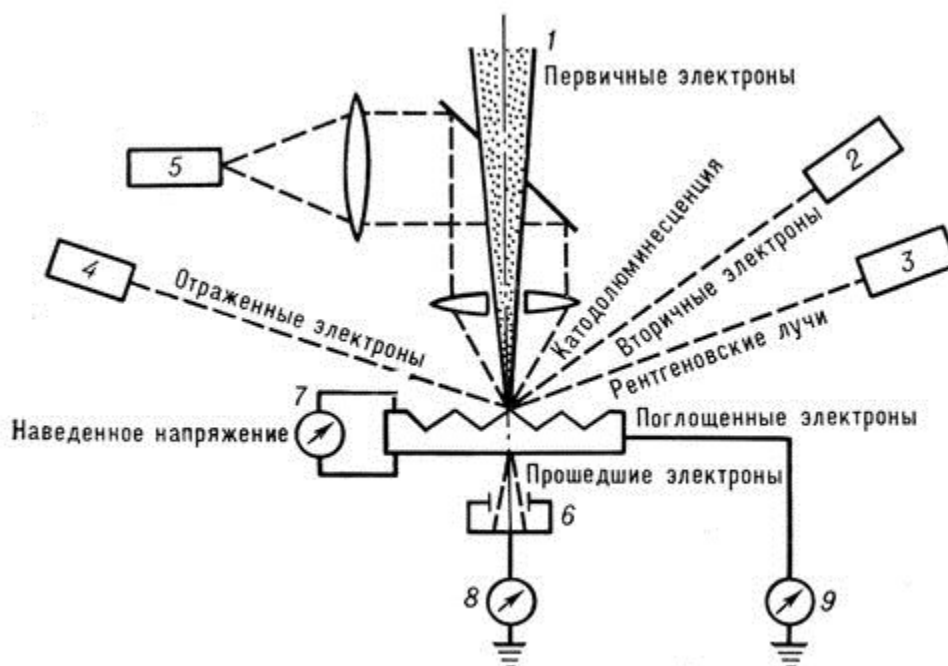


Рис. 2.13. Регистрация информации об объекте, получаемой в РЭМ [83]

Анализ проводится в вакууме, поскольку иначе электроны не смогут долететь до образца, столкнувшись с молекулами воздуха.

Исследования проводились на растровом электронном микроскопе HitachiSU1510 в НИУ «БелГУ» (рис. 2.14.). Параметры съемки (ускоряющий ток, рабочее расстояние) менялись и зависели от образцов.



Рис. 2.14. Растровый электронный микроскоп HitachiSU1510[84]

ЗОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Рентгенофазовый анализ (порошковая дифрактометрия)¹

Для выявления структуры слоистого двойного гидроксида, а также его кристалличности был проведен рентгенофазовый анализ.

Всего было проанализировано 12 образцов, три из которых являются непосредственно самими СДГ, синтезированными для каждой интеркалируемой кислоты, а остальные 9 представляют собой интеркалаты (их полный перечень приведен в таблице 3.1.).

Таблица 3.1.

Исследуемые образцы интеркалатов

Интеркалируемая кислота	Лимонная	Малоновая	Щавелевая
Методы интеркаляции	- ионный обмен в гидротермальных условиях; - регидратация; - соосаждение.	- ионный обмен в гидротермальных условиях; - регидратация; - соосаждение.	- ионный обмен в гидротермальных условиях; - регидратация; - соосаждение.

3.1.1 Лимонная кислота

На рисунке 3.1. представлено сопоставление образцов, в межслоевом пространстве которых находится лимонная кислота. Очевидно, что наиболее выраженными полосы оказались на дифрактограмме, соответствующей чистому СДГ. Хуже всего они прослеживаются в случае образца, полученного методом регидратации. Это обусловлено тем фактом, что оксиды, полученные в результате термической обработки прекурсора, заливались исключительно раствором лимонной кислоты. Тем не менее, все аналогичные рефлексы также присутствуют на дифрактограмме (рис. 3.2), причем заметно, что в отличие от остальных образцов, здесь структура более аморфна.

¹ исследование проведено в Центре коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»

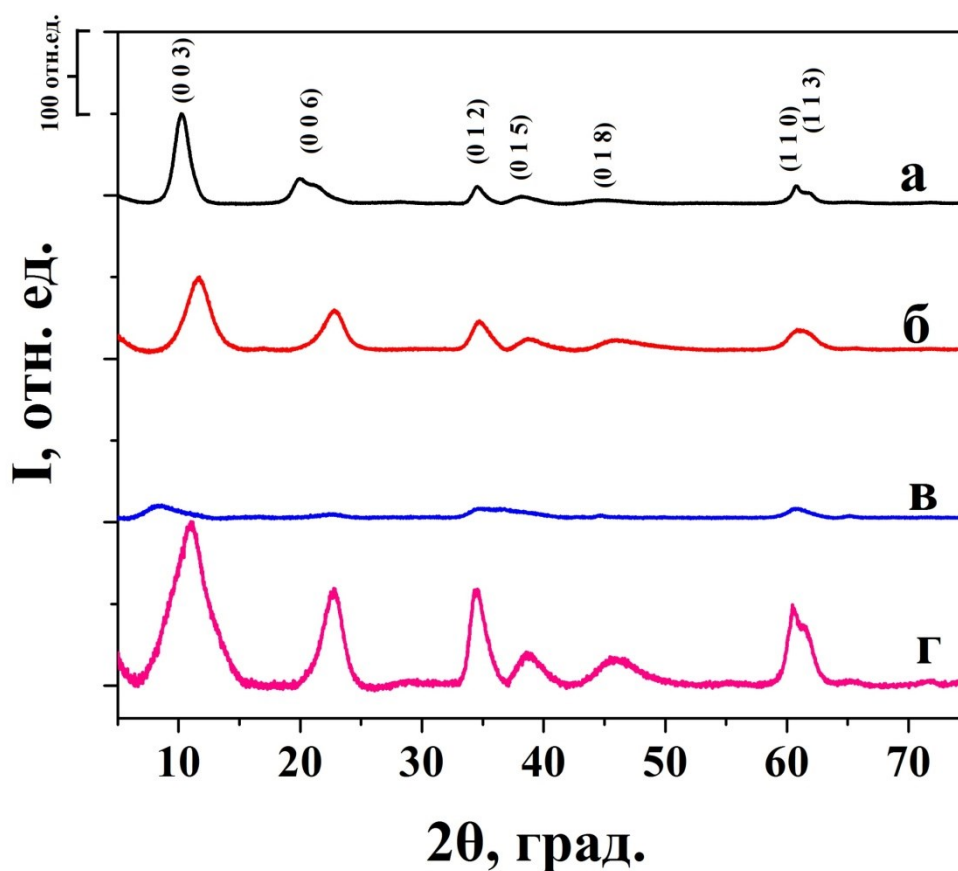


Рис. 3.1. Сравнение дифрактограмм интеркалатов лимонной кислоты: а - СДГ; б - интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях; в - интеркалат, полученный методом регидратации; г - интеркалат, полученный методом соосаждения

Дифрактограммы всех образцов указывают на образование слоистых двойных гидроксидов. Об этом свидетельствуют рефлексы, которые соответствуют базальным отражениям (003), (006), (012), (015) и (018), а также дублет из 6-го и 7-го рефлексов при $2\theta \cong 60^\circ$, относящийся к плоскостям (110) и (113). На рисунке видно, что в случае метода ионного обмена в гидротермальных условиях и метода регидратации дублет вырождается в синглет. Лучше всего окристаллизован интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях.

Также в интеркалатах замечен сдвиг рефлексов: на примере полосы, относящейся к плоскости (003) видно, что в образцах (б) и (г) произошло смещение в сторону больших углов, а в случае (в) - в сторону малых углов. В

соответствии с уравнением Вульфа Брэгга можно заключить, что чем больше угол (данный вывод справедлив для углов, не превышающих 90°), тем больше его синус и тем меньше межплоскостное расстояние. А потому параметр c увеличивается только при интеркаляции методом регидратации. Данные приведены в таблице 3.2.

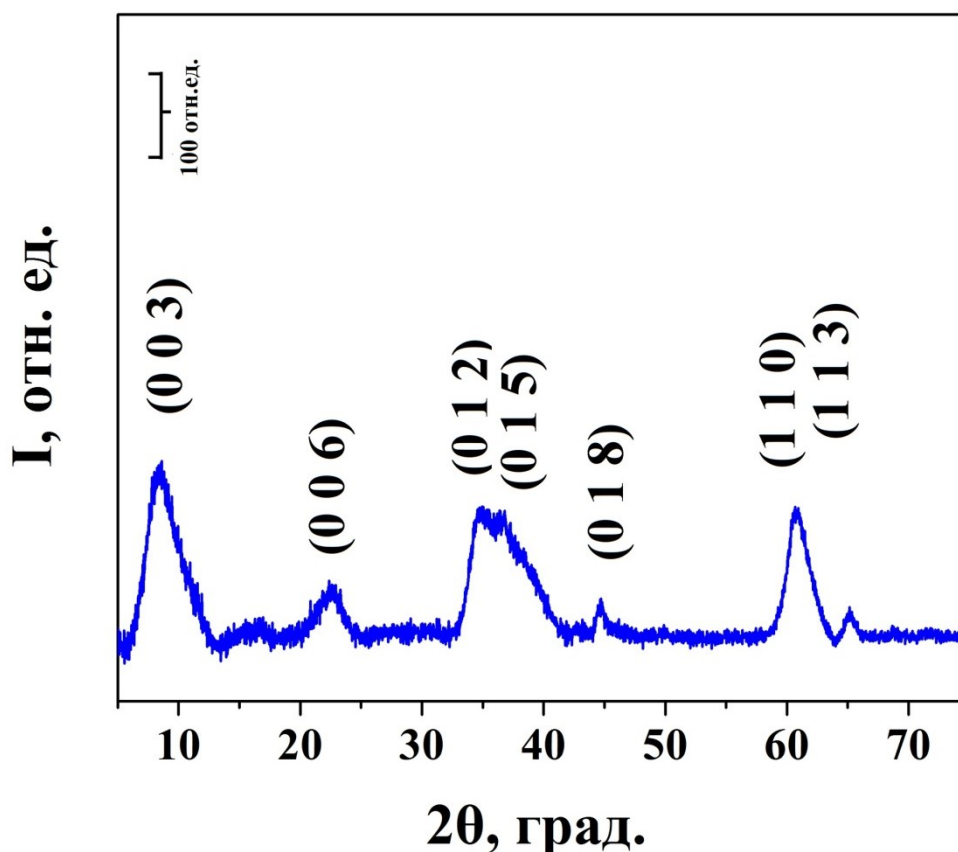


Рис. 3.2. Дифрактограмма интеркалата лимонной кислоты, полученного методом регидратации

Таблица 3.2.

Сравнение углов, соответствующих рефлексу (003), и параметров a и c (лимонная кислота)

Метод интеркаляции	2θ (003), град.	a , Å	c , Å
Нитратная форма СДГ	10,22	3,05	25,95
Метод ионного обмена в гидротермальных условиях	11,65	3,06	22,76
Метод регидратации	8,34	3,05	31,80
Метод соосаждения	10,95	3,06	24,22

Согласно литературным данным, лимонная кислота, как правило, располагается в межслоевом пространстве практически перпендикулярно слоям

(рис.3.3.), в результате чего значение параметра c увеличивается [85]. Однако подобный эффект наблюдается только в случае метода регидратации. В остальных же случаях наблюдается уменьшение данной величины. Это может быть связано с иным расположением интеркалируемого аниона (параллельно слоям либо же под незначительным углом к ним). Кроме того, есть гипотеза, в соответствии с которой интеркаляция лимонной кислоты затруднена вследствие образования комплексов цитрат-анионов и катионов металлов [86].

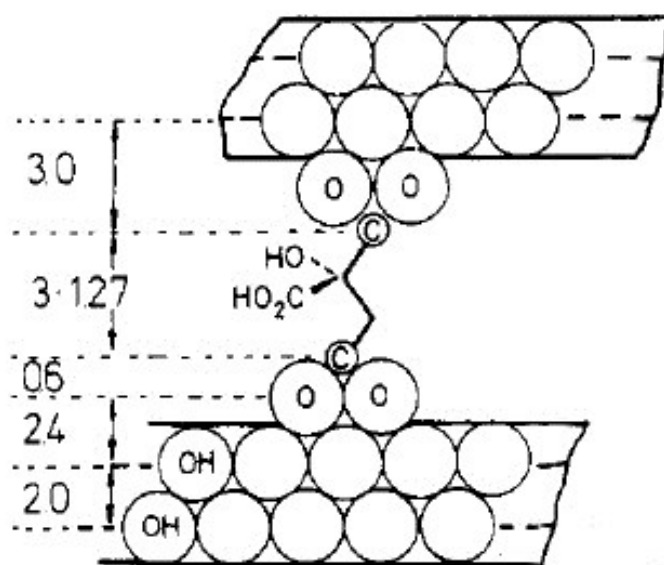


Рис. 3.3. Расположение цитрат-аниона в межслоевом пространстве MgAl-СДГ [85]

3.1.2 Малоновая кислота

Рисунок 3.4 наглядно демонстрирует различия в структуре образцов, полученных в результате интеркаляции малоновой кислоты. Во всех случаях обнаружены характерные для СДГ рефлексy. При интеркаляции методом регидратации дублет (110) и (113) объединяется в синглет. Наибольшее количество шумов отмечено в интеркалате, полученном методом соосаждения. При этом дифрактограмма низкоинтенсивная, соотношение сигнал/шум ма-

ло. Таким образом, в той или иной степени аморфная фаза наблюдается в последних двух образцах.

Сдвиг, как и в случае предыдущей кислоты, произошел во всех интеркалатах, причем аналогичным образом: методы ионного обмена в гидротермальных условиях и соосаждения привели к смещению в сторону больших углов, а регидратация - в сторону меньших углов. Соответственно параметр c увеличился исключительно в последнем случае (таблица 3.3).

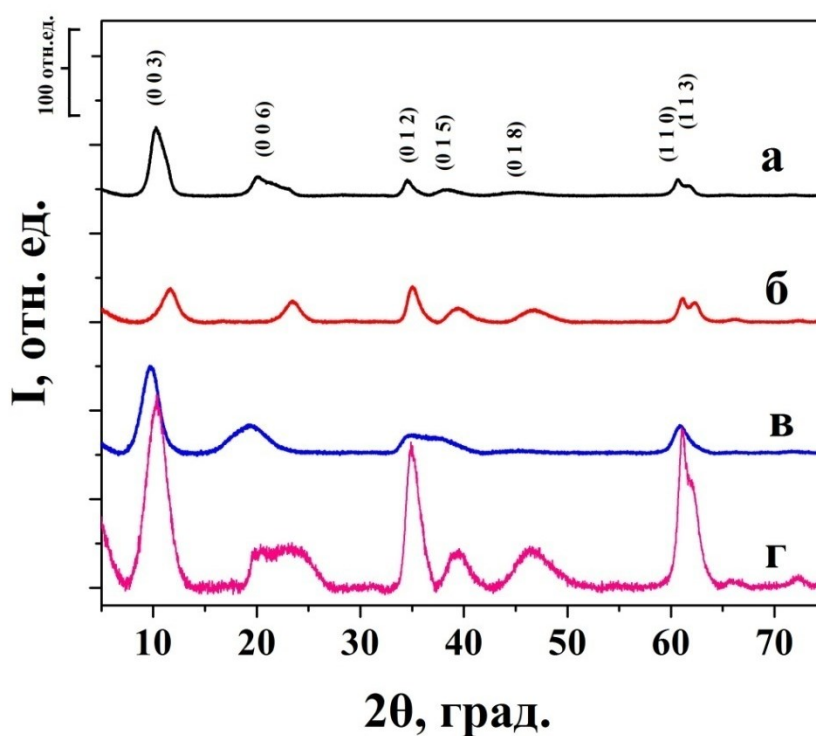


Рис. 3.4. Сравнение дифрактограмм интеркалатов малоновой кислоты: а - СДГ; б - интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях; в - интеркалат, полученный методом регидратации; г - интеркалат, полученный методом соосаждения

Таблица 3.3.

Сравнение углов, соответствующих рефлексу (003), и параметров а и с (малоновая кислота)

Метод интеркаляции	2θ (003), град.	а, Å	с, Å
Нитратная форма СДГ	10,22	3,05	25,96
Метод ионного обмена в гидротермальных условиях	11,78	3,03	22,52
Метод регидратации	9,84	3,05	26,93
Метод соосаждения	10,38	3,03	25,55

В настоящее время практически нет данных, касающихся интеркаляции малоновой кислоты, однако исследователи из Японии установили, что анионы данного вещества в межслоевом пространстве формируют монослой [87].

Полученные данные указывают на то, что перпендикулярная ориентация интеркалируемого соединения может наблюдаться в образце, полученном методом регидратации, однако в остальных случаях значение параметра с меньше исходного. Этот факт указывает на иное расположение малонат-анионов между слоями (параллельно им или под углом).

3.1.3 Щавелевая кислота

Дифрактограммы, соответствующие интеркалатам щавелевой кислоты, приведены на рисунке 3.5. Следует отметить, что в случае данной кислоты, помимо вышеназванных рефлексов, наблюдается появление посторонних фаз: непосредственно в нитратной форме MgAl-СДГ, а также в образце с щавелевой кислотой, интеркалированной методом ионного обмена в гидротермальных условиях, обнаружен гидроксид алюминия. В соответствии с данными опубликованными на Тайване, образование слоистых двойных гидроксидов протекает в две стадии [88]. Во время первой стадии образуется

$\text{Al}(\text{OH})_3$, на поверхности которого происходит постепенное соосаждение катиона магния и гидроксильных анионов, в результате чего образуется прекурсор самого СДГ. В конечном итоге наблюдается плато, у которого имеется конечная точка, что по своей природе напоминает буфер [89]. В связи с этим наличие гидроксида алюминия не противоречит образованию слоистого двойного гидроксида. Другой фазой является оксалат натрия, идентифицированный в интеркалате, полученном посредством регидратации, что однозначно указывает на присутствие заданного соединения в структуре MgAl -СДГ.

Следует отметить, что дублет, относящийся к плоскостям (110) и (113) соответственно, вырождается в синглет только при методе соосаждения. При этом структура наименее кристаллична.

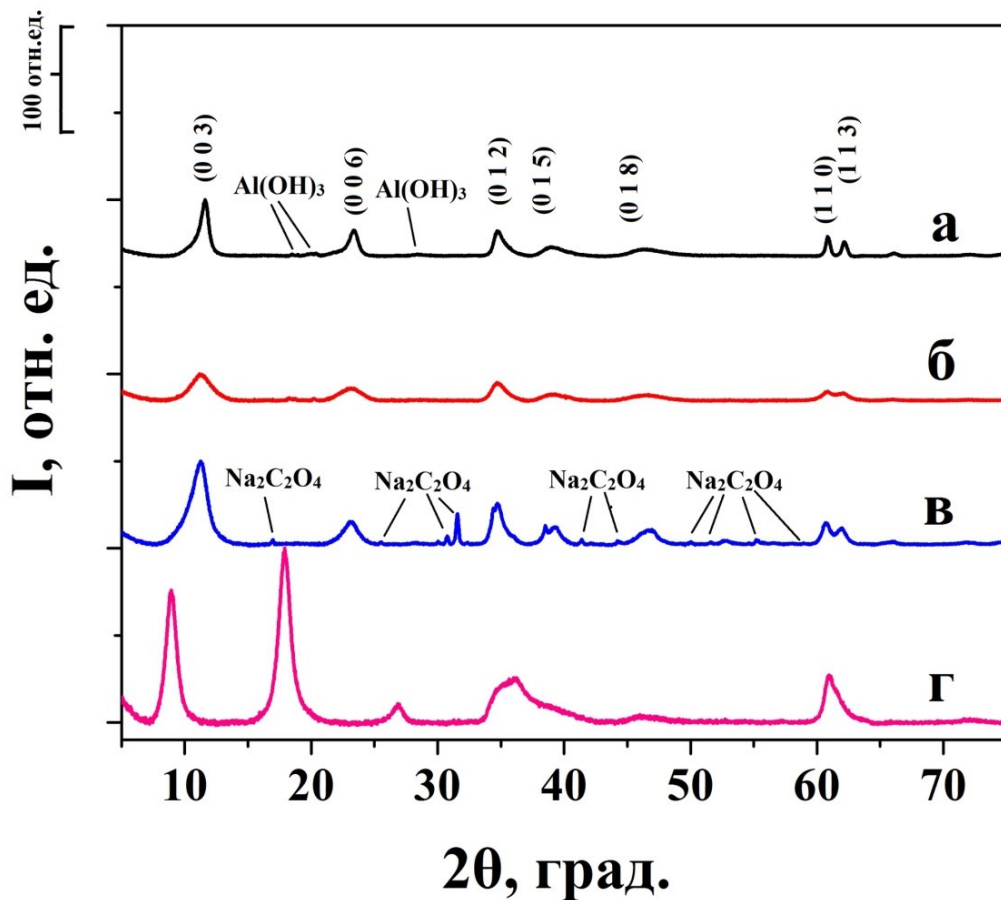


Рис. 3.5. Сравнение дифрактограмминтеркалатов щавелевой кислоты: а - СДГ; б - интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях; в -

интеркалат, полученный методом регидратации; г - интеркалат, полученный методом соосаждения

В данных образцах, как и в предыдущих рассмотренных, наблюдается сдвиг, однако принципиальным отличием стал тот факт, что смещение во всех интеркалатах произошло в сторону меньших углов, то есть внедрение оксалат-аниона привело к расширению межслоевого пространства. Согласно данным [71], ионы щавелевой кислоты ориентируются перпендикулярно, что согласуется с полученными данными (таблица 3.4.). Наиболее ярко выраженный сдвиг наблюдается при синтезе методом соосаждения.

Обобщая полученные данные, можно предположить, что анионы $C_2O_4^{2-}$ располагаются под углом 90° (либо чуть меньшим) к слоям СДГ.

Таблица 3.4.

Сравнение углов, соответствующих рефлексу (003), и параметров а и с (щавелевая кислота)

Метод интеркаляции	2θ (003), град.	а, Å	с, Å
Нитратная форма СДГ	11,63	3,04	22,80
Метод ионного обмена в гидротермальных условиях	11,25	3,05	23,58
Метод регидратации	11,35	3,05	23,36
Метод соосаждения	8,97	3,05	29,55

3.1.4 Сравнение интеркалатов всех кислот

На рисунках 3.6. - 3.9. представлено сопоставление образцов, полученных одним и тем же методом, но содержащих в межслоевом пространстве различное интеркалируемое соединение.

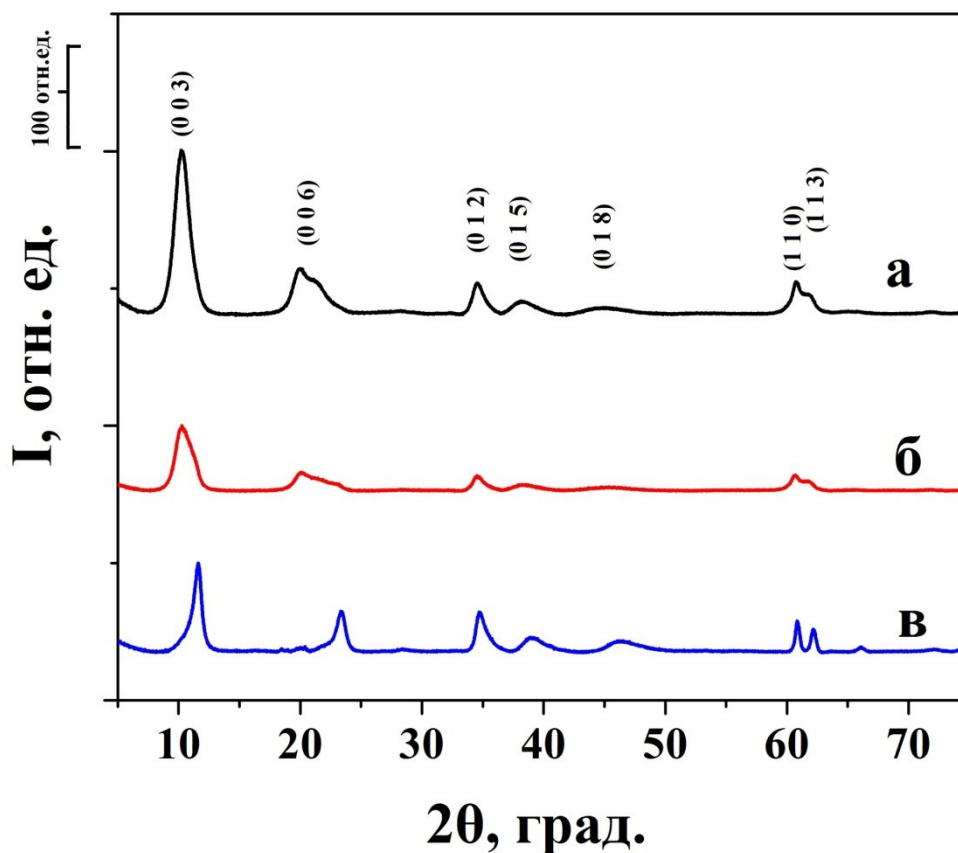


Рис. 3.6. Нитратная форма СДГ для: (а) - лимонной кислоты; (б) - малоновой кислоты; (в) - щавелевой кислоты

На представленных дифрактограммах заметны сдвиги рефлексов. Данное явление может быть обусловлено различной степенью замещения нитратов на карбонаты в межслоевом пространстве, а также склонностью нитратных слоистых двойных гидроксидов к расслаиванию. Наибольшая интенсивность линий наблюдается в первом случае. Во втором и третьем она приблизительно одинаковая.

Дублет шестого и седьмого рефлексов лучше всего прослеживается образце (в).

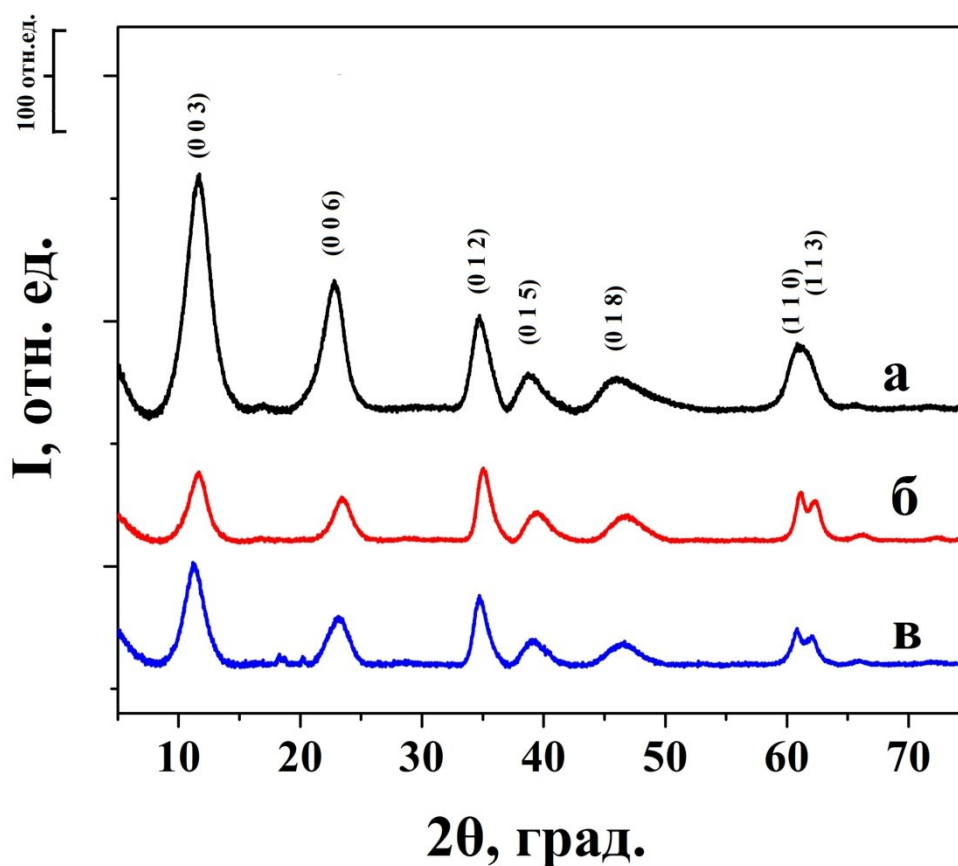


Рис. 3.7. Интеркалаты, полученные методом ионного обмена в гидротермальных условиях: (а) - лимонной кислоты; (б) - малоновой кислоты; (в) - щавелевой кислоты

Сдвиги находятся в пределах $0,5^\circ$, дублет вырожден в синглет только в образце (а). Как и в предыдущей серии образцов, наибольшая интенсивность рефлексов характерна для интеркалата лимонной кислоты, однако наименьшая - для щавелевой.

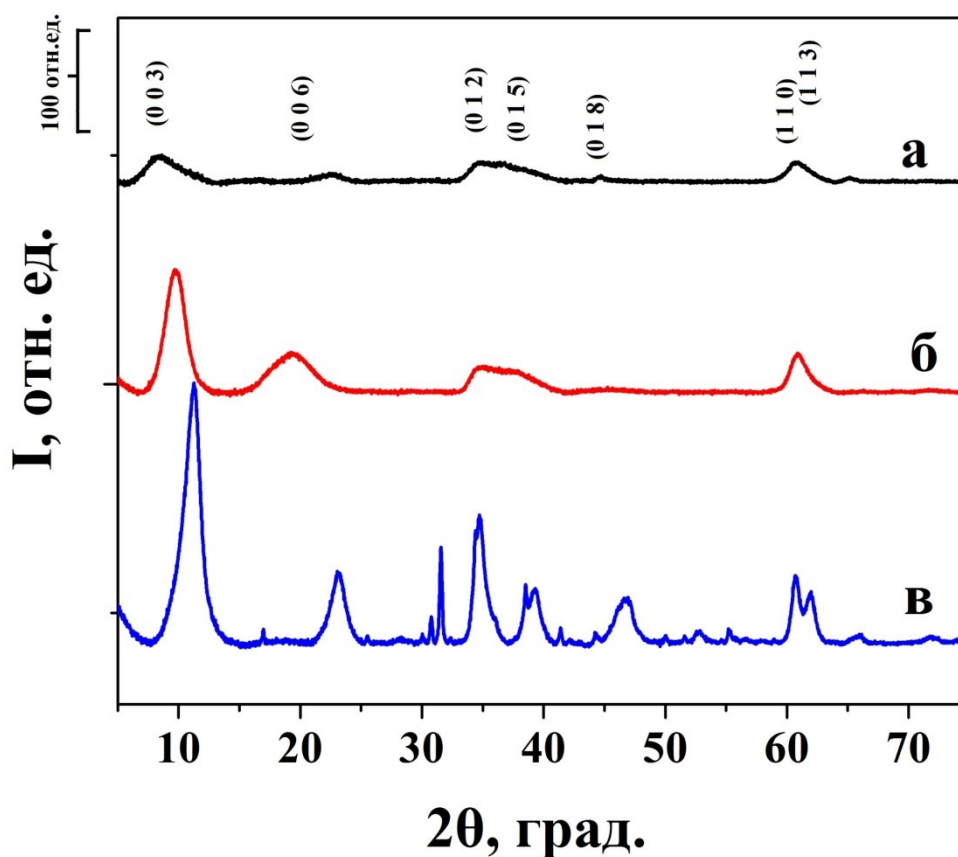


Рис. 3.8. Интеркалаты, полученные методом регидратации: (а) - лимонной кислоты; (б) - малоновой кислоты; (в) - щавелевой кислоты.

Наиболее кристаллична структура образца, в межслоевое пространство которого интеркалировали оксалат-анионы, наименее - слоистого двойного гидроксида с цитрат-анионами. Данное различие обусловлено различиями условий, в которых проводилась обработка оксидной формы СДГ. В первом случае ее заливали непосредственно раствором кислоты, во втором - раствором кислоты с щелочью, а в третьем - помимо заливания оксидов кислотой с щелочью полученную смесь выдерживали в течение 2 часов при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Линии (110) и (113) в виде дублета отмечены только у интеркалата щавелевой кислоты - в остальных случаях они представляют собой синглет.

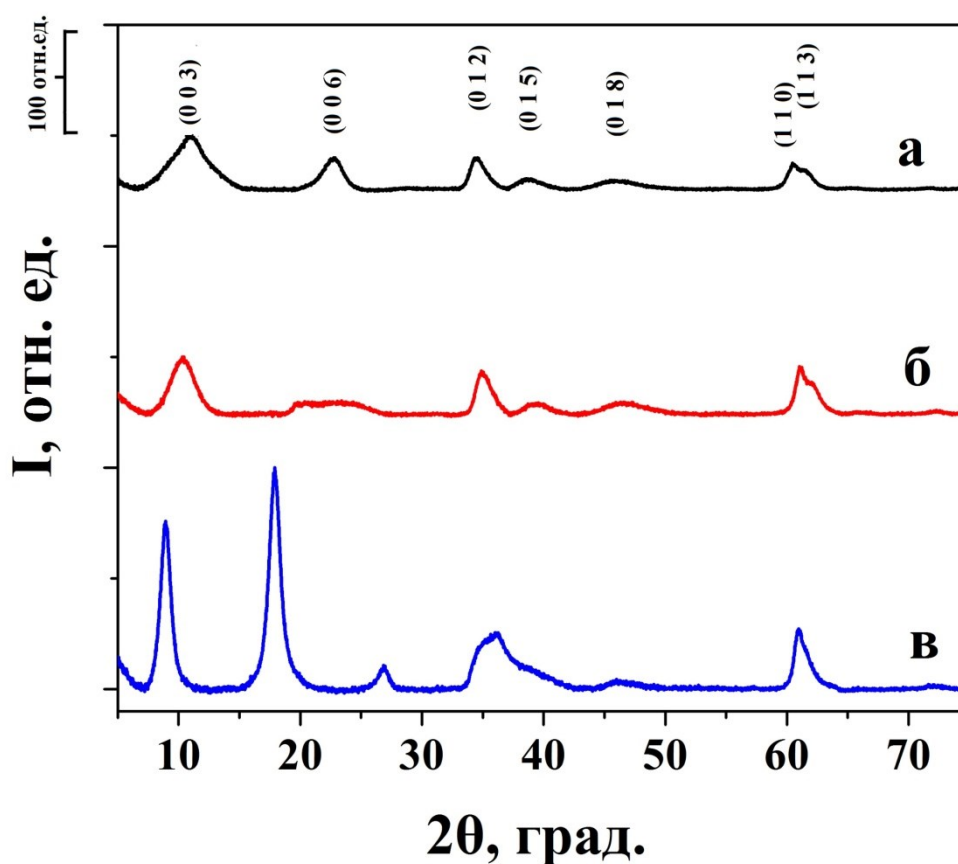


Рис. 3.9. Интеркалаты, полученные методом соосаждения: (а) - лимонной кислоты; (б) - малоновой кислоты; (в) - щавелевой кислоты

Дублет 6-го и 7-го рефлексов не выражен абсолютно только у слоистого двойного гидроксида с щавелевой кислотой. Наименее выраженные линии в целом у образца (б).

3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Чтобы идентифицировать интеркалируемые анионы, а также подтвердить литературные данные, приводящие КР-спектры слоистых двойных гидроксидов, был проведен анализ с использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния.

Как и в случае с рентгенофазовым анализом, были изучены те же самые образцы: нитратная форма MgAl-СДГ (три образца, соответствующих каждой кислоте), и 9 интеркалатов (см. таблица 3.1.).

Спектры самих полученных СДГ показаны на рисунке 3.10.

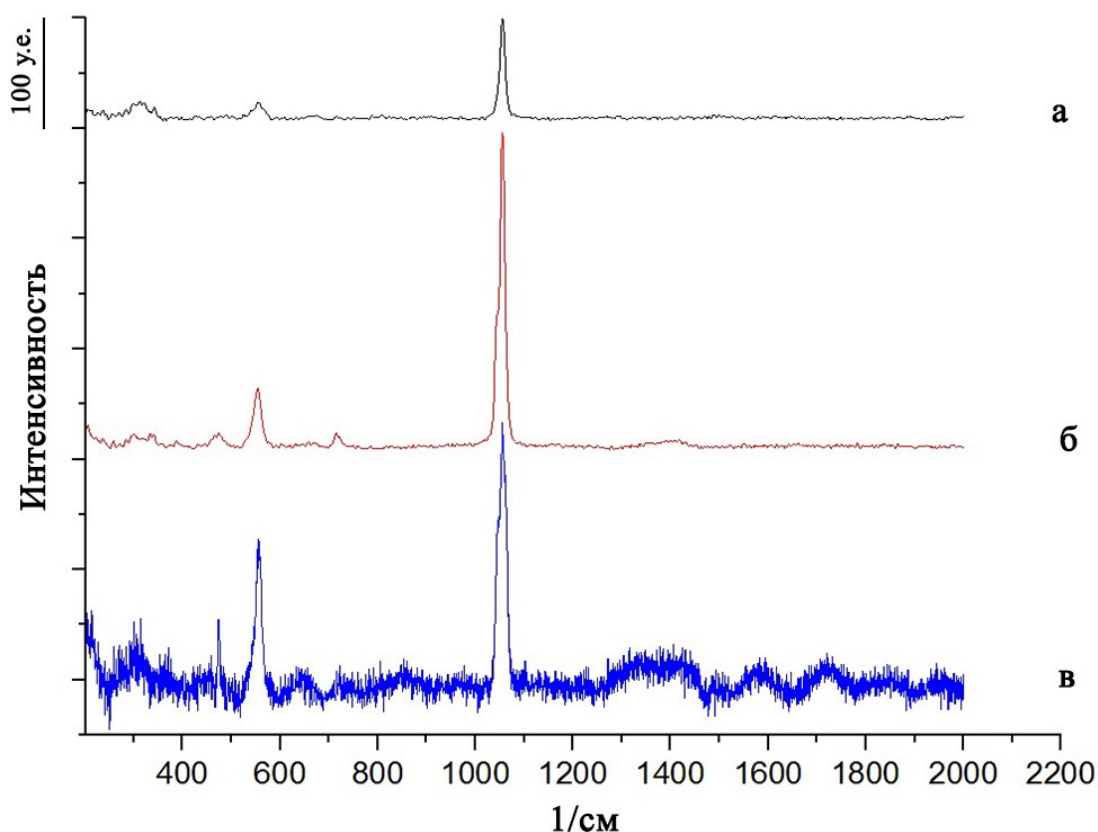


Рис. 3.10. КР-спектры нитратной формы СДГ для: (а) - лимонной кислоты; (б) - малоновой кислоты; (в) - щавелевой кислот

Как видно из приведенных спектров, их линии практически полностью соответствуют максимумам, приведенным в других источниках [63, 65].

Таблица 3.5.

Сравнение максимумов характерных рефлексов (частота, см^{-1}) для нитратных форм слоистых двойных гидроксидов

Колебания	Литературные данные	СДГ (а)	СДГ (б)	СДГ (в)
Колебания группы NO_3^-	1044, 1355, 712 [63]	1056, 1356, 715	1056, 1359, 714	1054, 1357, 716
Колебания типа Al-O-Mg	557[65]	554	554	556

Таким образом, наблюдается сдвиг полосы, соответствующей полностью симметричным валентным колебаниям нитрат-аниона. Ключевым фактором,

вливающим на это, является возникновение межмолекулярных взаимодействий.

3.2.1 Лимонная кислота

Сравнение КР-спектров приведено на рисунке 3.11.

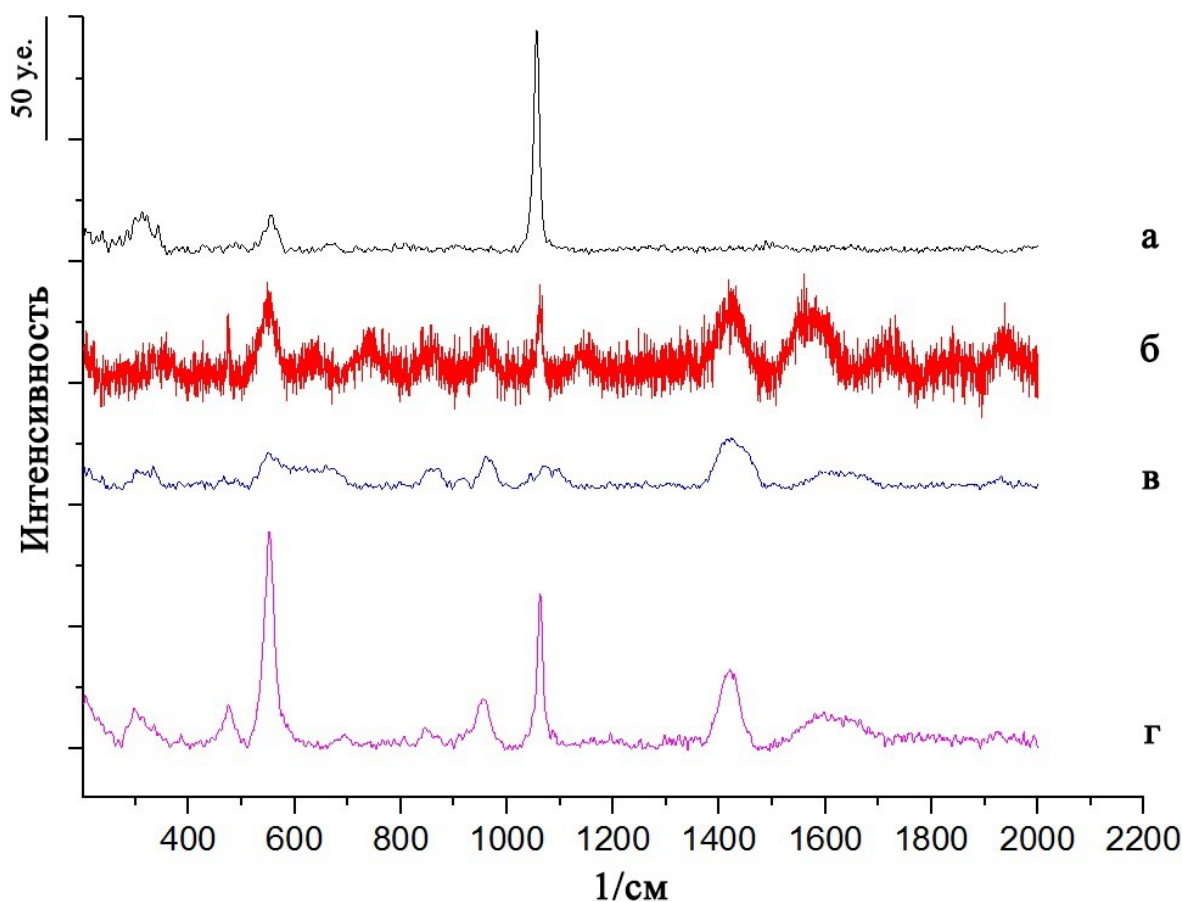


Рис. 3.11. КР-спектры интеркалатов лимонной кислоты (а) - нитратная форма СДГ; (б) - интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях; (в) - интеркалат, полученный методом регидратации; (г) - интеркалат, полученный методом соосаждения

Данные спектры показывают, что во всех образцах наблюдаются колебания типа "металл-кислород-металл". Кроме того, в образцах (б) - (г) обнаружены новые полосы, характерные для лимонной кислоты, что указывает на ее включение в структуру СДГ (таблица 3.6.).

Наличие полос лимонной кислоты в интеркалатах (частота, см⁻¹)

Колебания	Литературные данные [68]	Метод ионного обмена в гидротермальных условиях	Метод регидратации	Метод осаждения
ν C-C	786	778	(773)	(788)
ν C-O	1141, 943	1145, 955	1140, 960	(1144), 954
τ CH ₂	1205	(1212)	(1212)	(1215)
δ СОН, ве- ерное CH ₃	1389	1397	1407	(1386)
ν C=O	1736	1738	(1742)	(1737)

Примечания: ν - валентное симметричное; δ - деформационное симметричное; τ - крутильно-деформационное. В скобки взяты слабо выраженные максимумы.

Полученные данные хорошо согласуются с приведенными исследованиями. Сдвиги могут быть обусловлены различными межмолекулярными взаимодействиями. Одной из особенностей лимонной кислоты является возможность ее существования в виде димера, что также могло сыграть свою роль в отклонениях от исходного значения.

Максимум при ~ 1050 см⁻¹ может быть обусловлен как полностью симметричными валентными колебаниями нитрат-аниона, так и валентными симметричными колебаниями связи C-C в лимонной кислоте (1080 см⁻¹), либо же являть наложением обеих линий, поэтому его нельзя однозначно идентифицировать.

Лучше всего обозначенные полосы видны в образце, полученном методом ионного обмена в гидротермальных условиях. Для всех интеркалатов четко выражен максимум, соответствующий валентным симметричным колебаниям связи C-O.

3.2.2 Малоновая кислота

В случае данной кислоты также у всех образцов наблюдается характерная для СДГ полоса при $\sim 557 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.12.). Что касается максимума при $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$, соответствующего колебаниям нитрат-аниона, то он зафиксирован в интеркалатах, полученных методами ионного обмена в гидротермальных условиях и сосаждения, однако его интенсивность сильно снижена.

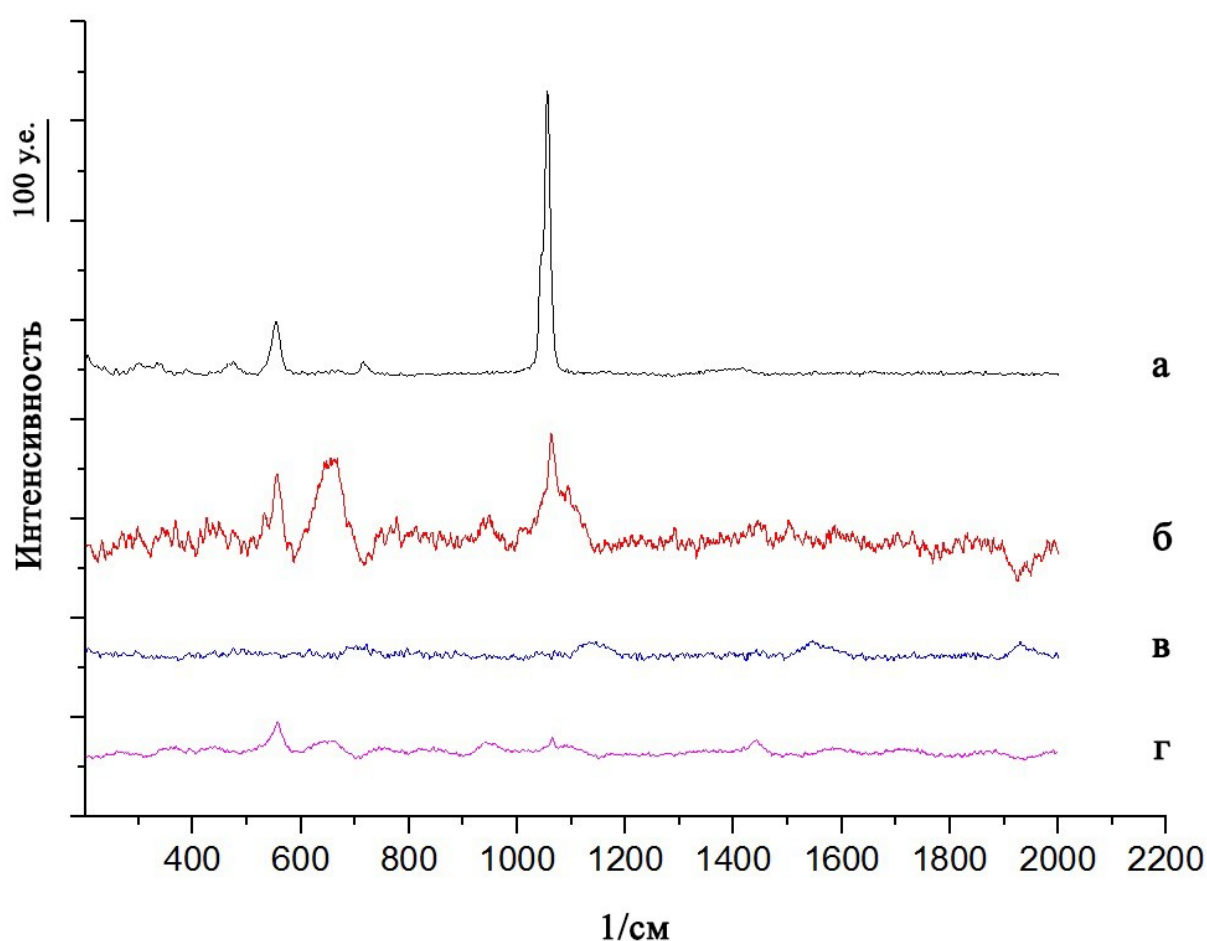


Рис. 3.12. КР-спектры интеркалатов малоновой кислоты (а) - нитратная форма СДГ; (б) - интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях; (в) - интеркалат, полученный методом регидратации; (г) - интеркалат, полученный методом сосаждения

Полосы поглощения, позволяющие идентифицировать малоновую кислоту, приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7.

Наличие линий малоновой кислоты в интеркалатах (частота, см⁻¹)

Колебания	Литературные данные [69]	Метод ионного обмена в гидротермальных условиях	Метод регидратации	Метод соосаждения
$\nu\text{C=O}$	1686, 1650	(1682), (1652)	(1681), (1652)	(1689),(1651)
δCOH и $\nu\text{C-O}$	1435	1430	1435	1442
δCH_2	1403	(1403)	(1400)	(1406)
$\nu_a\text{C-C-C}$	940	945	(939)	942
δCOO	642	647	650	643
γCCO и δCCO	432	435	441	442

Примечания: ν - валентное симметричное; δ - деформационное симметричное; τ - крутильно-деформационное; γ - внеплоскостные деформационные. В скобки взяты слабо выраженные линии.

Обобщая результаты, можно сделать выводы, что, как и для лимонной кислоты, полосы малоновой кислоты наиболее заметны в интеркалате, полученном методом ионного обмена в гидротермальных условиях. При этом во всех трех образцах самым ярко выраженным максимумом малонат-аниона является тот, который характеризует деформационные симметричные колебания карбоксил-аниона.

3.2.3 Щавелевая кислота

Линия, относящаяся к полносимметричному валентному колебанию NO_3^- наблюдается в образцах (б) и (в) (см. рисунок 3.13/). При этом его интенсивность незначительна в обоих случаях. Сохраняется максимум, характеризующий связь алюминия и магния через кислород.

Щавелевая кислота, в соответствии с литературными данными [70], присутствует в межслоевом пространстве слоистых двойных гидроксидов (таблица 3.8.).

Таблица 3.8.

Наличие линий щавелевой кислоты в интеркалатах (частота, см^{-1})

Литературные данные [70]	Метод ионного обмена в гидротермальных условиях	Метод регидратации	Метод соосаждения
1744, 845, 480, 1656, 1430, 673, 248	1746, 847, 484, 1657, 1433, 674	1747, 846, (484), (1656), 1441, 674	1744, 846, (486), 1657, 1437, 674

Примечание: в скобки взяты линии, которые на спектре практически не видны.

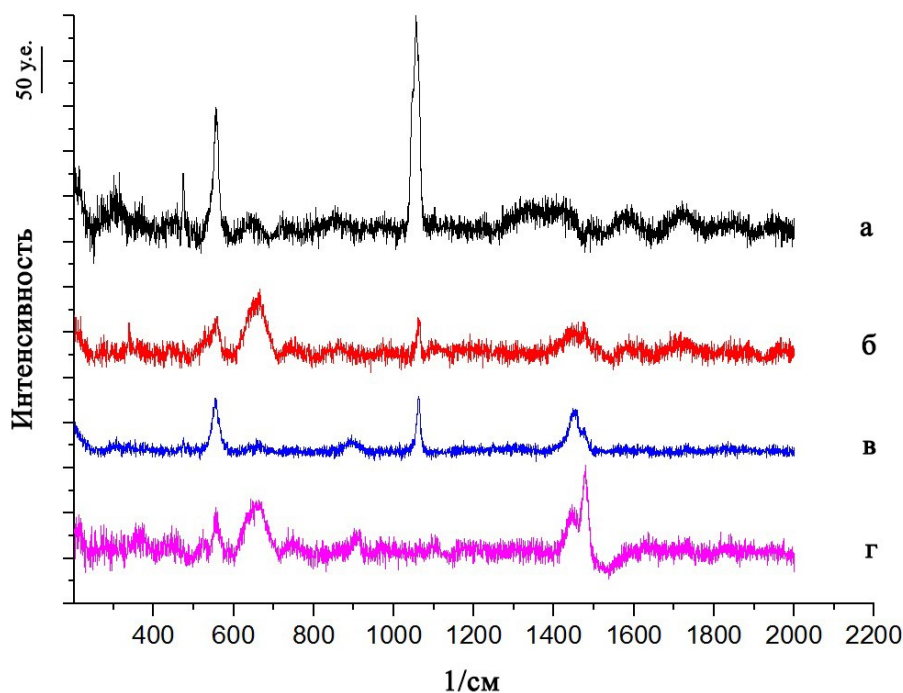


Рис. 3.13. КР-спектры интеркалатов щавелевой кислоты (а) - нитратная форма СДГ; (б) - интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях; (в) - интеркалат, полученный методом регидратации; (г) - интеркалат, полученный методом соосаждения

На представленных спектрах заметно, что меньше всего максимумы выражены в образце, полученном посредством регидратации, а образцы (б) и (г) обладают полосами, которые позволяют идентифицировать оксалат-анионы.

3.3 ИК-спектроскопия

С целью определения наличия органических анионов в межслоевом пространстве был проведен анализ трех образцов в ИК-области спектра: нитратной формы слоистого двойного гидроксида, а также интеркалатов лимонной кислоты, полученных двумя методами (регидратацией и соосаждением). Результаты показаны на рисунке 3.14.

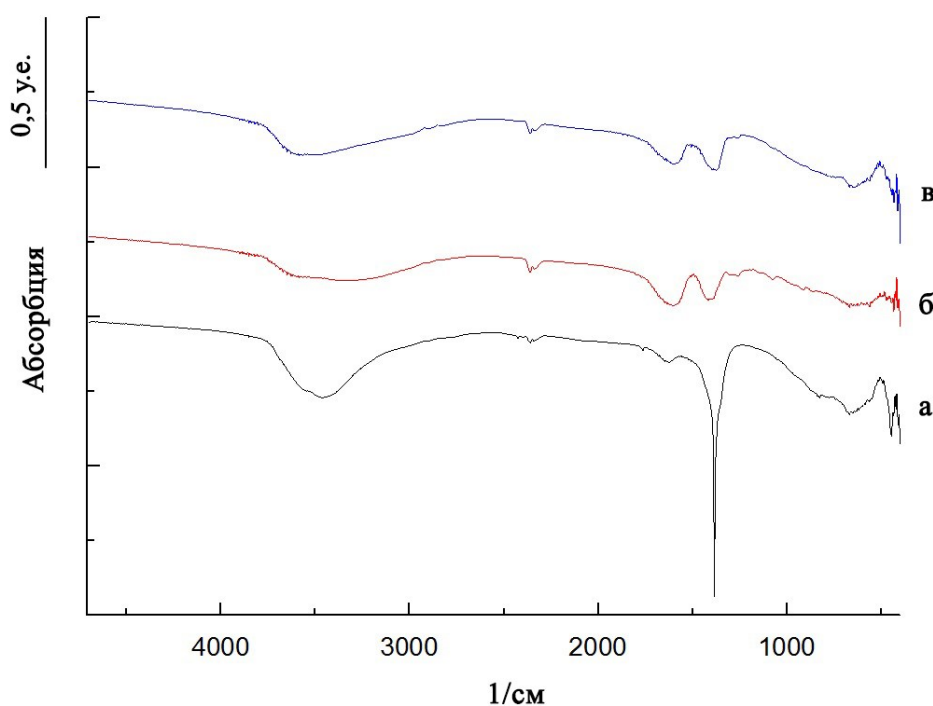


Рис. 3.14. ИК-спектры интеркалатов лимонной кислоты (а) - нитратная форма СДГ; (б) - интеркалат, полученный методом регидратации; (в) - интеркалат, полученный методом соосаждения

В соответствии с уже имеющимися данными [90], для слоистого двойного гидроксида, содержащего в межслоевом пространстве нитрат-анионы, характерно наличие полосы поглощения при 3450-3480 (3456 - а; 3377 - б; 3586 - в) см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям гидроксильной групп-

пы в бруситоподобном слое, присутствие линий с волновыми числами, не превышающими 800 см^{-1} , указывает на колебания типа "металл-кислород" в слое (аналогично КР-спектрам). Плечи при $3000\text{-}3150 \text{ см}^{-1}$ и 1650 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям воды в межслоевом пространстве соответственно. Полоса поглощения при $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям NO_3^- - группы [63], которая в свою очередь соответствует антисимметричным валентным колебаниям и является ярко выраженной благодаря присутствию карбонат-анионов. Колебания при 669 см^{-1} (во всех трех образцах) могут быть обусловлены слабыми неплоскими деформационными колебаниями нитрат-анионов [91].

После интеркаляции полоса при 1380 см^{-1} исчезает из-за вытеснения иона, расположенного в межслоевом пространстве прекурсора. Его заменяют максимумы при ~ 1600 (1600 - б; 1595 - в) и 1400 (1418 - б; 1373 - в) см^{-1} , которые относятся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям группы RCOO^- соответственно.

Вследствие этого, ИК-спектроскопия подтвердила интеркаляцию лимонной кислоты в структуру MgAl -СДГ при использовании методов регидратации и соосаждения.

3.4 Сканирующая электронная микроскопия

Для того чтобы получить наиболее полное представление о структуре слоистых двойных гидроксидов и их интеркалатов, было изучено два образца с использованием сканирующего электронного микроскопа, а именно: нитратная форма СДГ и интеркалат, полученный методом ионного обмена в гидротермальных условиях, содержащий в межслоевом пространстве малонат-анион. Результаты представлены на рисунках 3.15.-3.16.

В обоих случаях наблюдается слоистая структура. Некоторые частицы представляют собой агломераты размером в несколько сотен микрометров, на которых расположены чешуйки, не превышающие по габаритам 1 мкм .

На поверхности частиц интеркалата расположены включения, которые светились под действием пучка электронов. Это может указывать на частичную адсорбцию частиц малоновой кислоты на поверхности слоев.

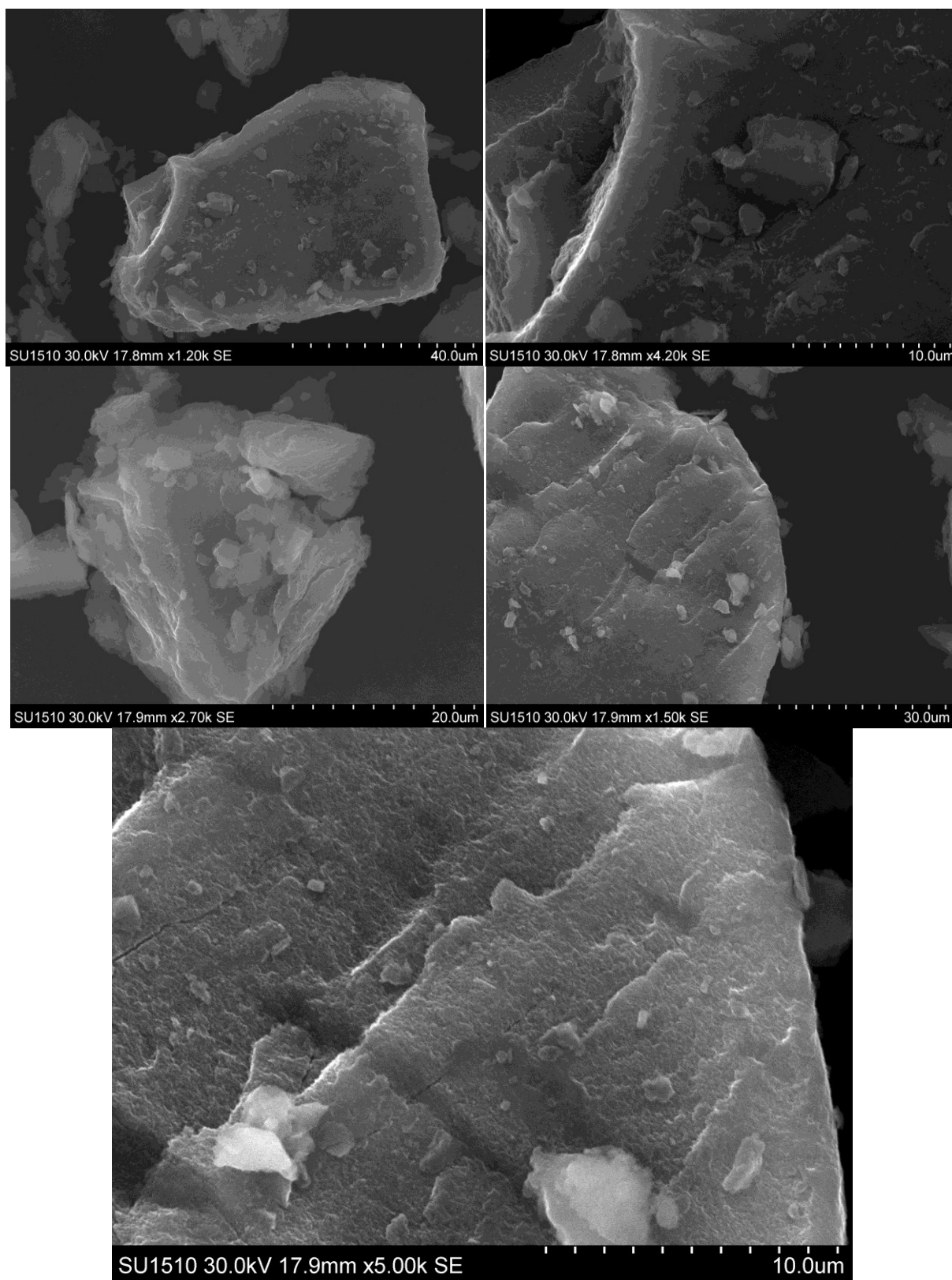


Рис. 3.15. Микрофотографии СЭМ нитратной формы СДГ

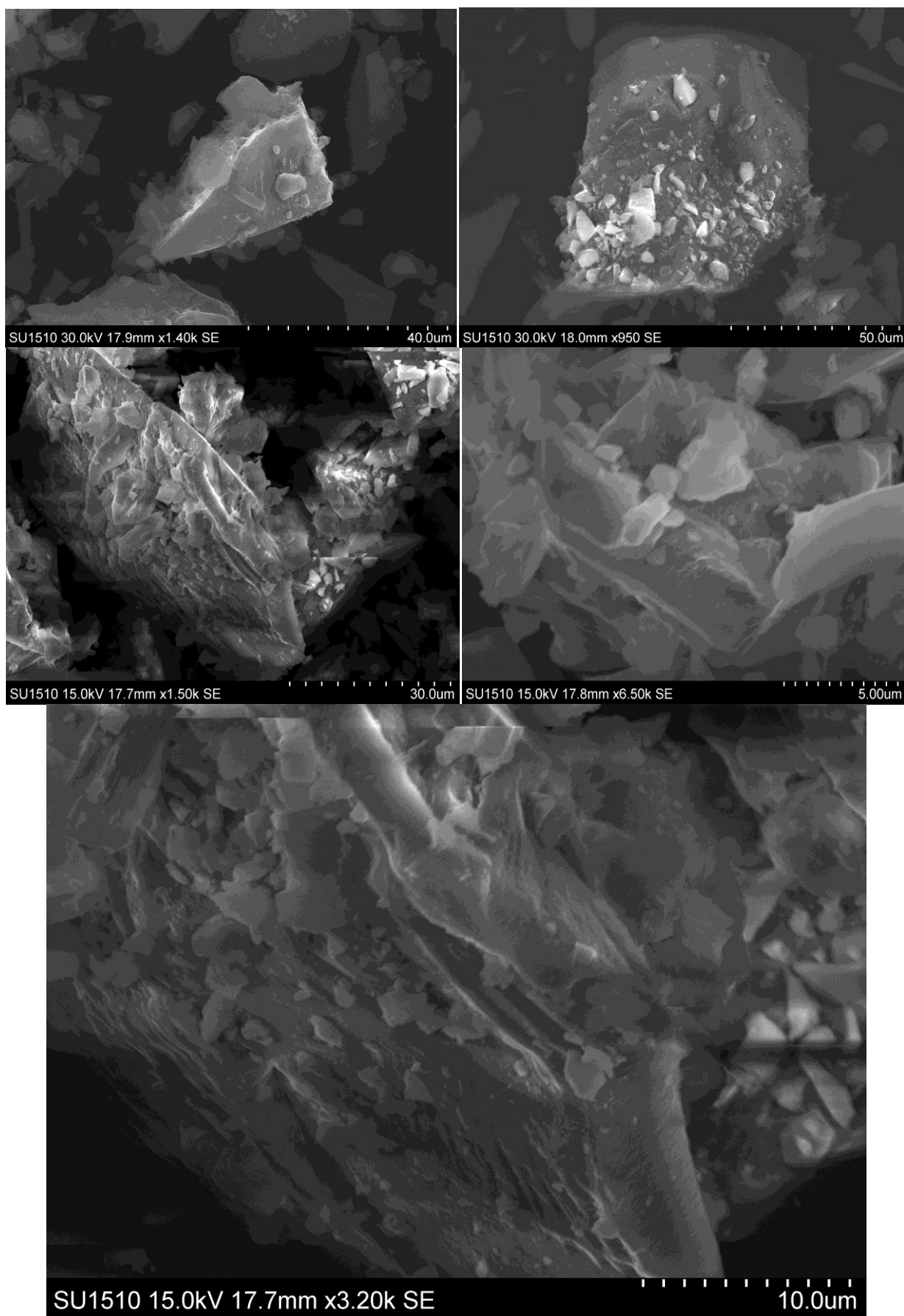


Рис. 3.16. Микрофотографии СЭМ интеркалата малоновой кислоты, полученной методом ионного обмена в гидротермальных условиях

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено исследование интеркалатов, полученных при включении в структуру MgAl-СДГ многоосновных карбоновых кислот: лимонной, малоновой и щавелевой. Всего использовалось три пути синтеза: метод соосаждения, метод ионного обмена в гидротермальных условиях и метод регидратации. Анализ осуществлялся посредством методов порошковой дифрактометрии, КР- и ИК- спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии.

Методом порошковой дифрактометрии были получены дифракционные картины интеркалатов, а также рассчитаны параметры a и c для кристаллических решеток. Параметр a оставался практически неизменным, закономерностей в изменении параметра c в зависимости от условия синтеза не выявлено.

КР- и ИК-спектры были сделаны при помощи спектрометрических методов, а проанализированы в соответствии с литературными данными.

Микрофотографии поверхности СДГ и его интеркалата были получены благодаря растровой электронной микроскопии.

Все способы позволили установить присутствие кислот в каждом из интеркалатов, причем наиболее точно подтверждается включение в структуру лимонной кислоты. Малоновая кислота интеркалировалась в следовых количествах, о чем говорит отсутствие многих максимумов на спектре комбинационного рассеяния. Наиболее кристаллическая структура СДГ получилась при методе ионного обмена в гидротермальных условиях. Метод соосаждения привел к получению продуктов, содержащих аморфную фазу. Перпендикулярно слоям СДГ анионы с наибольшей вероятностью располагаются во всех интеркалатах щавелевой кислоты (в остальных случаях - либо параллельно, либо под углом к ним). Предполагается частичная адсорбция кислот на поверхности слоистых двойных гидроксидов, которая, тем не менее, не исключает интеркаляцию.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
2. Житова Е.С. Кристаллохимия природных слоистых двойных гидроксидов: Диссертация на соиск. учен. степ. канд. геол.-минерал. наук (25.00.05). - Санкт-Петербург, 2016. - 289 с.
3. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides// *Struct Bond*. 2006. V.119. P.1–87.
4. Catti M., Ferraris G., Hull S., Pavese A. Static compression and H disorder in brucite, $Mg(OH)_2$, to 11GPa: a powder neutron diffraction study// *Physics and Chemistry of Minerals*. 1995. V.22. P.200–206.
5. Arizaga G.G.C., Jiménez C.S., Viruete A., Arratia-Qujiada J. Functionalization of surfaces in layered double hydroxides and hydroxide salt nanoparticles// *Intech*. 2016. P.69–88.
6. Carlino S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods// *Solid State Ionics*. 1997. V.98. P.73–84.
7. Lukashin A.V., Kalinin S.V., Nikiforov M.P., Zhirov A.I., Kheifets L.I., Privalov V.I., Vertegel A.A. Influence of the preparation conditions on the structure of hydrotalcite layered double hydroxides// *Materials Research Society Symposium Proceeding*. 1999. V.547. P.239–242.
8. Серцова А.А., Черников В.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Исследование влияния условий синтеза на формирование структуры слоистых двойных гидроксидов// *Успехи в химии и химической технологии*. 2010. Том XXIV. № 7. С.107-110.
9. Лукашин А.В. Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. хим. наук (02.00.01, 02.00.21). Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. – Москва, 2009. - 47 с.

10. Rives V., del Arco M., Martín C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): a review// *Journal of Controlled release*. 2013. V.169. P.28–39.

11. Wang Q., O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets// *Chemical Reviews*. 2012. V.7. P.4124–4155.

12. Riaz U., Ashraf S.M. Double layered hydroxides as potential anti-cancer drug delivery agents// *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2013. V.13. P.522–529.

13. Benício L.P.F., Silva R.A., Lopes J.A., Eulálio D., dos Santos R.M.M., de Aquino L.A., Vergütz L., Novais R.F., da Costa L.M., Pinto F.G., Tronto J. Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture// *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2015. V.39 no.1. P.1-13

14. Bi X., Zhang H., Dou L. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery// *Pharmaceutics*. 2014. V.6. P.298–232.

15. Екименкова И.А., Пеков И.В. Слоистые двойные гидроксиды: современные представления, проблемы, новые данные // "Ломоносовские чтения": Доклад на научной конференции. – Москва. 2013. – С. 3.

16. Mills S.J., Christy A.G., Génin J.-M.R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides// *Mineralogical Magazine*. 2012. V.76. P.1289–1336.

17. Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications// *Catalysis Today*. 1991. V.11. P.173–301.

18. Khan A.I., O'Hare D. Intercalation chemistry of layered double-hydroxides: recent developments and applications// *Journal of Materials Chemistry*. 2002. V.11. P.3191–3198.

19. Gutmann N., Müller B. Insertion of the dinuclear dihydroxo-bridged Cr(III) aquocomplex into the layered double hydroxides of hydrotalcite-type// *Journal of Solid State Chemistry*. 1996. V.122. P.214–220.

20. Besserguenev A.V., Fogg A.M, Francis R.J., Price S.J., O'Hare D. Synthesis and structure of the gibbsite intercalation compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ $\{\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-\}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ using synchrotron x-ray and neutron powder diffraction// Chemistry of Materials. 1997. V.9. P.241–247.

21. Velu S., Suzuki K., Okazaki M., Osaki T., Tomura S., Ohashi F. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides// Chemistry of Materials. 1999. V.11. P.2163–2172.

22. Velu S., Suzuki K., Kapoor M.P., Tomura S., Ohashi F., Osaki T. Effect of Sn incorporation on the thermal transformation and reducibility of M(II)Al-layered double hydroxides $[\text{M}(\text{II}) = \text{Ni} \text{ or } \text{Co}]$ // Chemistry of Materials. 2000. V.12. P.719–730.

23. Intissar M., Jumas J.-C., Besse J.-P., Leroux F. Reinvestigation of the layered double hydroxide containing tetravalent cations: unambiguous response provided by XAS and Mössbauer spectroscopies// Chemistry of Materials. 2003. V.15. P.4625–4632.

24. Рыльцова И.Г., Нестройная О.В., Лебедева О.Е., Воронцова О.А., Косова Н.И., Курзина И.А. Синтез и изучение новых слоистых двойных гидроксидов магния-кобальта-железа со структурой гидроталькита// Журнал неорганической химии. 2014. Т.59. № 12. С.1652–1659.

25. Леонтьева Н.Н., Черепанова С.В., Бельская О.Б., Дроздов В.А., Талзи В.П. Исследование структуры Mg-Al и Ni-Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводородов, полученных из слоистых двойных гидроксидов// Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С.69–77.

26. Oh J.-M., Biswick T.T., Choy J.-H. Layered nanomaterials for green materials// Journal of Materials Chemistry. 2009. V.17. P.2553–2563.

27. Oh J.-M., Park C.-B., Choy J.-H. Intracellular drug delivery of layered double hydroxide nanoparticles// Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2011. V.11. P. 1632–1635.

28. Pastor-Rodriguez J., Taylor H.G.W. Crystal structure of coalingite// Mineralogical Magazine. 1971. V.38. P.286–294.

29. Rius J., Plana F. Contribution to the superstructure resolution of the double layer mineral motukoreaite// *Neues Jahrb Mineral Monatsh.* 1986. P.263-272.
30. Xu, Z.P., Zeng, H.C. A new approach for design and synthesis of Co(II) and Co(II,III) hydroxide materials// *International Journal of Inorganic Materials.* 2000. V.2. P.187–196.
31. Kamath P.V., Therese G.H.A., Gopalakrishnan J. On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations// *Journal of Solid State Chemistry.* 1997. V.128. P.38–41.
32. Stählin W, Oswald H.R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ // *Acta Crystallographica.* 1970. V.26. P.860–863.
33. Choy J.-H., Kwon Y.-M., Han K.-S., Song S.-W., Chang S.H. Intra- and inter-layer structures of layered hydroxy double salts, $Ni_{1-x}Zn_{2x}(OH)_2(CH_3CO_2)_{2x} \cdot nH_2O$ // *Materials Letters.* 1998. V.34. P.356–363.
34. Choy J.-H., Kwon Y.-M., Song S.-W., Chang S.H. Structural phase transformation of layered hydroxy double salts, $Ni_{1-x}Zn_{2x}(OH)_2(CH_3COO)_{2x} \cdot nH_2O$, depending on hydration degree// *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 1997. V.18. P.450–453.
35. Carlino S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods// *Solid State Ionics.* 1998. P.73–84
36. Rives V., del Arco M., Martín C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review// *Applied Clay Science.* 2014 V.88-89. P.239–269
37. Способ получения гидроталькитоподобных соединений: пат. 2611526 Рос. Федерация: МПК⁵¹ C01B 13/36, C01F 5/00, C01F 7/00 / И.Г. Рыльцова, О.Е. Лебедева, А.К. Бабанина ; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ "БелГУ"). - № 2015150770; заявл. 26.11.2015 ; опубл. 27.02.2017, Бюл. № 6. - 11с.

38. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Слоистые двойные гидроксиды// Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. 2006. № 1. С.12–14.

39. Старикова Е.В. Исследование термического разложения слоистых двойных гидроксидов, содержащих комплексоны $[M(edta)]^{2-}$, Li,Al-M(edta) (M = Ni, Co, Cu) и M,Al-M(edta) (M = Ni,Co): Автореф.дис. на соиск. учен.степ. канд. хим. наук (02.00.21), Новосибирский государственный университет. – Новосибирск, 2007. - 23 с.

40. Rouahna N., Barkat D., Ouakouak A., Srasra E. Synthesis and characterisation of Mg-Al layered double hydroxide intercalated with D2EHPA: Application for copper ions removal from aqueous solution// Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. V.6. P.1226–1232.

41. Tran H.N., Lin C.-C., Chao H.-P. Amino acids-intercalated Mg/Al layered double hydroxides as dual-electronic adsorbent for effective removal of cationic and oxyanionic metal ions// Separation and Purification Technology. 2018. V. 192. P.36–45.

42. Huang X., Su M., Zhou J., Shu W., Huang Z., Gao N., Qian G. Novel activation of persulfate by its intercalation into Mg/Al-layered double hydroxide: Enhancement of non-radical oxidation// Chemical Engineering Journal. 2017. V. 15.P.66–73.

43. Zhu Y., Zhu R., Chen Q., Laipan M., Zhu J., Xi Y., He H. Calcined Mg/Al layered double hydroxides as efficient adsorbents for polyhydroxy fullerenes// Applied Clay Science. 2018 V. 151. P.66–72.

44. Гредина И.В., Кулюхин С.А., Тюпина Е.А. Слоистые двойные гидроксиды в процессах локализации радиоактивных элементов из водных растворов// Успехи в химии и химической технологии. 2009. Том XXIII. № 8. С.18-23.

45. Pavlovic I., Pérez M.R., Barriga C. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with chelating agents diethylenetri-

aminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate//Applied Clay Science. 2009. V.43. P.125–129.

46.Чернова Е.А., Жеребцов Д.А., Галимов Д.М., Бухтояров О.И. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиодиацетат-анионами// Вестник ЮУрГУ. 2013. С.28–34.

47. Zhang S., Yan Y., Wang W., Gu X., Li H., Li J., Sun J. Intercalation of phosphotungstic acid into layered double hydroxides by reconstruction method and its application in intumescent flame retardant poly (lactic acid) composites// Polymer Degradation and Stability. 2018. V. 147. P.142–150.

48.Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез двойных слоистых гидроксидов для повышения огнестойких свойств нанокompозитов на основе пластицифированного поливинилхлорида// Успехи в химии и химической технологии. 2009. ТомXXIII.№9. С.100–104.

49. Чапанова И.В., Субчева Е.Н., Серцова А.А., Юртов Е.В. Трудногорючие композиционные материалы на основе полиметилметакрилата с добавлением наночастиц слоистых двойных гидроксидов// Успехи в химии и химической технологии. 2017. Том XXXI.№1. С.99–101.

50.Субчева Е.Н., Серцова А.А., Юртов Е.В. Синтез и исследование слоистых двойных гидроксидов// Успехи в химии и химической технологии. 2013. Том XXVII.№6. С.116–118.

51.Серова В.Н. Нанокompозиты на основе прозрачных полимеров// Вестник Казанского технологического университета. 2010. С.221–227.

52. Wu Y., Liu X., Lei Y., Qiu Y., Wang M., Wang H. Synthesis and characterization of 12-tungstophosphoric acid intercalatedlayered double hydroxides and their application as esterification catalysts for deacidification of crude oil// Applied Clay Science. 2017. V. 150. P.34–31.

53. Бутенко Э.О., Капустин А.Е. Управление структурой и поверхностью слоистых двойных гидроксидов// Первый независимый научный вестник. 2015. №4. С.94–99.

54. Крылова М.В., Куликов А.Б. Применение слоистых двойных гидроксидов в процессах переработки природного газа// Газохимия. 2008. № 1. С.76–78.

55. Валиева Г.Р., Петров С.М., Шинкарев А.А. (мл.), Лахова А.И. Особенности наноструктурированных слоистых двойных гидроксидов на основе Mg-Al, Mg-Fe, Zn-Al как основ каталитических систем// Вестник технологического университета. 2017. Т.20. №1. С.8–10.

56. Козлов А.А., Зверева М.В., Капустин А.Е. Управление активностью и селективностью основных гетерогенных катализаторов// Вестник Приазовского государственного технического университета. 1995. С.297–300.

57. Kato M., Sato H., Yagi I., Sugiura M. Bio-inorganic hybrid photoanodes of photosystem II and ferricyanide-intercalated layered double hydroxide for visible-light-driven water oxidation// *Electrochimica Acta*. 2018. V. 264. P.386–392.

58. Mishra G., Dash B., Pandey S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials// *Applied Clay Science*. 2018. V. 153. P.172–186.

59. Zhuravleva N.G., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Kynast U., Tret'yakov Yu.D. Layered double hydroxides as a matrix for luminescent rare earth complexes// *Materials Research Society Symposium Proceeding*. 2005. V.846.6 pages.

60. Zhuravleva N.G., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Kynast U., Tret'yakov Yu.D. Luminescent materials based on Tb- and Eu-containing layered double hydroxides// *Doklady Chemistry*. 2004. V.396. P.87–91.

61. Li S., Qin H., Zuo R., Bai Z. Friction properties of La-doped Mg/Al layered double hydroxide and intercalated product as lubricant additives// *Tribology International*. 2015. V. 91. P.60–66.

62. Li Y., Tang L., Ma X., Wang X., Zhou W., Bai D. Synthesis and characterization of Zn-Ti layered double hydroxide intercalated with cinnamic acid for cosmetic application// *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017. V. 107. P.62–67.

63. Klopprogge J.T., Wharton D., Hickey L., Frost R.L. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite // *American Mineralogist*. 2002. V. 87. P.623–629.

64. Снежков В.И., Кривошеев Н.В., Мощенко И.Н., Солдатов Л.А. Симметрия анионов в расплавленных солях и спектры комбинационного рассеяния // *Инженерный вестник Дона*. 2013. № 26. 6 с.

65. Dobrea I.D., Ciocan C.E., Dumitriu E., Popa M.I., Petit E., Hulea V. Raman spectroscopy—Useful tool for studying the catalysts derived from Mo and V-oxyanion-intercalated layered double hydroxides // *Applied Clay Science*. 2015. V. 104. P.205–210.

66. Helmdach L., Feth M.P., Ulrich J. Online analytical investigations on solvent-, temperature- and water vapour-induced phase transformations of citric acid // *Crystal Research and Technology*. 2012. P.1–18.

67. Huang Z., Chen X., Li Y., Chen J., Lin J., Wang J., Lei J., Chen R. Quantitative determination of citric acid in seminal plasma by using raman spectroscopy // *Applied spectroscopy*. 2013. V.67. P.757–760.

68. Bichara L.C., Lanús H.E., Ferrer E.G., Gramajo M.B., Brandán S.A. Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology // *Advances in Physical Chemistry*. 2011. V.1. P.1-10.

69. De Villepin J., Limage M.-H., Novak A., Toupry N., Le Postollec M., Poulet H., Ganguly S., Rao C.N.R. Raman study of the high-temperature phase transition of malonic acid // *Journal of Raman Spectroscopy*. 1984. V.15. P.41–46.

70. Hibben J.H. The raman spectra of oxalic acid // *Journal of Chemical Physics*. 1935. V.3. P.675–678.

71. Zhang J., Zhang F., Ren L., Evans D.G., Duan X. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. V. 85. P.207–214.

72. Рентгенофазовый анализ [Электронный ресурс] // Энциклопедия m-protect.ru / 2009. URL: [http://m-](http://m-protect.ru)

protect.ru/wiki/index.php?title=Рентгенофазовый_анализ (дата обращения: 30.05.2018).

73. Богдан Т.В. Основы рентгеновской дифрактометрии. Учебно-методическое пособие к общему курсу «Кристаллохимия». Москва, 2012. 64 с.

74. Везенцев А.И., Перистая Л.Ф., Гудкова Е.А. и др. Химическое материаловедение: лабораторный практикум. Белгород : ИД «Белгород» НИУ «БелГУ», 2015. 176с.

75. Князев А.В., Сулейманов Е.В. Основы рентгенофазового анализа. Учебно-методическое пособие. Н. Новгород, 2005. 23 с.

76. Дифрактометр высокого разрешения Rigaku «UltimaIV» [Электронный ресурс]// Санкт-Петербургский государственный университет. Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования». URL: <http://xrd.spbu.ru/equipment/ultima-iv.html> (дата обращения: 30.05.2018).

77. Спектроскопия комбинационного рассеяния в медицинской диагностике [Электронный ресурс] : электрон.метод. указания / В.Н. Гришанов. – Электрон.текстовые и граф. данные (0,23 Мб)// Самара: Изд-во СГАУ, 2015. – 1 эл. опт.диск (CD-ROM).

78. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). Том I. Москва: Техносфера, 2008. - 416 с.

79. Equipamentos Multiusuários (EMULabRam) [Электронный ресурс]// Multiusuário EMU LabRam/ URL: <https://www.ifsc.usp.br/~emulabram/> (дата обращения: 30.05.2018).

80. Золотов Ю.А. Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Кн.2..Москва: «Высшая школа», 2004. 503 с.

81. Васильев А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. Санкт-Петербург: СПбГЛТА, 2007. 54 с.

82. NIRSystem [Электронный ресурс]// Shimadzu Europa GmbH. Analytical and measuring instruments. URL: <https://www.shimadzu.ru/nir-system> (дата обращения: 30.05.2018).

83. Регистрация информации об объекте, получаемой вРЭМ[Электронный ресурс]// Большая Советская Энциклопедия.URL: <http://bse.sci-lib.com/particle023348.html> (дата обращения: 30.05.2018).

84. Nanotechnology Now - Press Release: Hitachi Announces Compact SU1510 Variable Pressure SEM[Электронныйресурс]// Nanotechnology Now. URL: http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=39170 (дата обращения: 30.05.2018).

85. Meyn M., Beneke K., Lagaly G. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides// *Inorganic Chemistry*. 1990. V.29. P.5201–5207.

86. Tronto J., Crepaldi E.L., Pavan P.C., De Paula C.C., Valim J.B. organic anions of pharmaceutical interest intercalated in magnesium aluminum LDHs by two different methods// *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*. 2001. V.356. P.227–237.

87. Kuramoto K., Ogawa M. Preparation of layered double hydroxide-organic intercalation compound by solid-solid reactions// *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2011 V.84.P.675–677.

88.Lin C.-H., Chu H.-L., Hwang W.-S., Wang M.-C., Ko H.-H. Synthesis and optical properties of Mg-Al layered double hydroxides precursors powders// *AIP Advances*. 2017. V. 7.P.125005-1 – 125005-10.

89. Bocclair J.W., Braterman P.S. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts// *Chemistry of Materials*. 1999. V.11. P.298–302.

90. Рыльцова И.Г, Лебедева О.Е. Синтез и исследование слоистых гидроксидов, содержащих кобальт (III)// *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2008. С.96–100.

91.Mahjoubi F.Z., Khalidi A., Abdennouri M., Barka N. Zn-Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: synthesis, characterisation and dye removal properties// *Journal of Taibah University for Science*. 20016. V. 240. P.1–11.

