

Heteropolisav származékok előállítása és szerkezetvizsgálata NMR-rel

Diplomamunka
Anyagtudomány MSc

TÖRÖK MÁTYÁS

Témavezető: Dr. Rohonczy János
Szervetlen Kémiai Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet
2018.

Köszönetnyilvánítás

Legelőször is szeretném megköszönni édesanyámnak és a családomnak, hogy gyermekkorom óta – sokszor erőn felül – támogatták természettudományos érdeklődésem, teret adtak annak kibontakoztatására.

Köszönet jár tanáraimnak, az általános iskolától kezdve a mesterképzésem végéig, hiszen az általuk biztosított tudásanyag nélkül ma nem tarthatnék itt.

Köszönöm barátaimnak a támogatást, a végtelen türelmet és megértést, leginkább Bencének, aki motivációt ad a mindennapjaimhoz.

Hatalmas köszönet jár témavezetőmnek, Dr. Rohonczy Jánosnak, aki ennyi éven át elfogadott diákjaként. Köszönöm a beszélgetéseket, az útmutatásokat. Hálás vagyok azért, hogy a nehezebb időszakokban türelmes volt, és hogy a kísérleteimet egyénileg dolgozhattam ki. Bizalma és támogatása nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Fazakas Évának és a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. munkatársainak, kollégáimnak, hogy biztosították számomra azt a rugalmasságot, amire szükségem volt egyetemi tanulmányaim befejezéséhez.

Végül, de nem utolsósorban szeretnék még köszönetet mondani Dr. Sinkó Katalin szakfelelős asszonynak, aki már a mesterszak előtt is bátorított. Köszönöm a szakmai tanácsokat, és persze, hogy szakdolgozatomat befogadta.

Tartalom

Köszönetnyilvánítás	1
Használt rövidítések	4
1. Bevezetés és célkitűzés	5
2. Elméleti áttekintés	6
2.1. Heteropolisavak, hetero-polioxometallátok	6
2.1.1. A HPS-ekről, HPOM-ekről általánosan	6
2.1.2. A Keggin-szerkezet	8
2.1.3. A HPS-, HPOM-származékok felhasználhatósága	10
2.2. A szol-gél módszer	13
2.2.1. A szol-gél módszer alapjai	13
2.2.2. Szilikátok	16
2.2.3. HPS-ek felhasználása a szol-gél módszerben	17
2.3. Az NMR spektroszkópia	18
2.3.1. Az NMR spektroszkópia alapjai	18
2.3.2. Kémiai árnyékolás, kémiai eltolódás, spin-spin csatolás	19
2.3.3. A szilárdfázisú NMR	21
2.3.4. ^{29}Si MAS NMR	22
3. Kísérleti rész	23
3.1. HPS előállítása	23
3.1.1. Előkísérletek	23
3.1.2. Mellékkísérletek	27
3.2. Kerámiaporok előállítása	28
3.2.1. Előkísérletek	28
3.2.2. A kerámiapor-sorozat előállítása	31
3.3. HPOM-ek előállítása	32
3.3.1. Az első előállítási módszer	32
3.3.2. A második előállítási módszer	33
3.3.3. A harmadik előállítási módszer	33
4. Eredmények és értékelésük	34
4.1. Az NMR mérési körülmények	34
4.2. A MAS NMR spektrumok értékelése	35
4.2.1. Az oxidált és redukált HPS spektrumának értékelése	35
4.2.2. Az Ag-HPOM spektrumának értékelése	38

4.2.3. A különböző Ba-HPOM-ek spektrumának értékelése	39
4.2.4. A különböző Pb-HPOM-ek spektrumának értékelése	42
4.2.5. A Hg-HPOM spektrumának értékelése	44
4.2.6. A második módszerrel előállított HPOM-ek spektrumának összehasonlítása	45
4.2.7. A kerámiaporok spektrumának összehasonlítása	46
4.3. Konklúzió	51
5. Összefoglalás	52
6. Summary	53
7. Irodalomjegyzék	54
8. Nyilatkozat	56

Használt rövidítések

HPS: heteropolisav.

HPOM: hetero-polioxometallát.

TEOS: tetraetil-ortoszilikát.

XRD: röntgendiffrakció (X-ray diffraction).

ORMOSIL: szerves csoportokkal módosított szilícium-alkoxid (organically modified silicon alkoxide).

NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia (nuclear magnetic resonance).

PPM: egymilliomod rész (parts per million).

MAS: mágikus szög körüli forgatás (magic angle spinning).

MQMAS: többkvantum mágikus szög körüli forgatás (multiple quantum magic angle spinning).

CSA: kémiai árnyékolás anizotrópia (chemical shielding anisotropy).

1. Bevezetés és célkitűzés

Modern világunk modern kihívásokkal állít szembe minket. A társadalom igényeinek megváltozása, általános növekedése az ipari technológiák fejlesztését kívánja, olyan ütemben, amilyen azelőtt soha nem volt elérhető, megvalósítható. Ennek megfelelően az anyagtudományi kutatások legtöbbször megrendelések inspirálják, egy adott ipari problémára keresnek megoldásokat.

Az új technológiák kifejlesztése a természettudósok, mérnökök és más kutatók tudásának, ötleteinek szinergiáját követelte. Ezen felül szükségessé vált az anyagok szerkezetének és tulajdonságainak pontos ismerete, az, hogy azokat hogyan lehet befolyásolni, módosítani, vagy kompozit- és hibridanyagok létrehozásával akár teljesen újszerű tulajdonságokat létrehozni.

A heteropolisavak (HPS) jó ideje ismert vegyületek, a rajtuk végzett kutatások azonban koránt sem teljesek. Felhasználhatóságuk igen sokrétű – melyekre a következő részben ki is fogok térni –, de a legtöbbször a kiemelkedő redox tulajdonságukra épül.

Diplomamunkám során különböző hetero-polioxometallátokat (HPOM) és HPS-TEOS kerámiaporokat állítottam elő, majd NMR-spektroszkópiával vizsgáltam az előállított anyagok szerkezetét. Az anyagok előállításához *in situ* csapadékleválasztást (HPOM) illetve szol-gél módszert (HPS-TEOS kerámiapor) használtam. A kísérletek célja a különböző fémionok és az összetétel hatásának vizsgálata volt a felvett ^{29}Si -spektrumokon.

A továbbiakban áttekintem a kísérletek és mérések elméleti háttérét, majd magukról az elvégzett kísérletekről lesz szó. Ebben a részben kitérek az előkísérletekre is, illetve olyan mellékkísérletekre, amelyek végül nem képezték szerves részét kutatásomnak, de mások számára érdekesek lehetnek, további kutatások céljából. Végül a mérési eredmények és azok kiértékelése következik.

2. Elméleti áttekintés

2.1. Heteropolisavak, hetero-polioxometallátok

2.1.1. A HPS-ekről, HPOM-ekről általánosan

A hetero-polioxometallátok poliatomos anionok, amelyek első közelítésben háromféle elem kombinációi: ezek az oxigén, egy fém és egy nemfém elem. Az elemek az oxigéneken, mint hidakon keresztül kapcsolódnak össze, változatos összetételű szerkezeteket létrehozva. A protonált forma neve heteropolisav. Ahhoz, hogy egy vegyületet heteropolisavnak nevezhessünk, az összetételi kritériumot kissé szűkítenünk kell. Az oxigén és a savas karakterű hidrogén jelenléte egyértelmű, a fém és nemfém elemek azonban nem lehetnek akármilyenek.

A fém elem („addenda”) átmeneti fém, legtöbbször molibdén vagy volfrám, kisebb előfordulással vanádium, nióbbium, tantál és króm lehet még. A nemfém elem („heteroatom”) a p-mezőből kerül ki, általában foszfor vagy szilícium, de előfordul, hogy arzén vagy germánium. [1] Az elsődleges szerkezetet az addenda atomok hozzák létre, MO_6 oktaéderek klasztereként. A heteroatomok az oktaéderek között helyezkednek el.

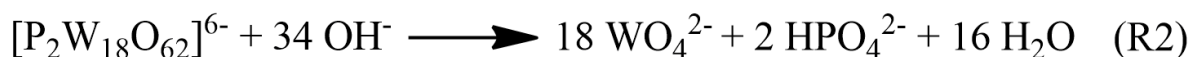
A HPOM-ek felfedezése Jöns Jakob Berzeliushoz kötődik [2], aki az akkoriban megismert molibdén kémiáját kutatta. Amikor molibdénsavhoz foszfátot adott, sárga színű vegyületet kapott, mely redukció hatására kékké változott. A felfedezett anion a $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ volt, melynek első hasznosítása Svanberg és Struve nevéhez fűződik. A foszfordodekamolibdenát anionhoz ammónium-iont adva oldhatatlan só keletkezett, amit a foszfor gravimetriás meghatározására használtak. [3] Az ezután következő száz évben a HPOM-ek, HPS-ek tulajdonságait vizsgálták, leginkább a savas karaktert, a redox viselkedést és a szerkezetüket.

A HPS-ek savasságát vizes és nemvizes közegben is vizsgálták. Azt találták, hogy nemvizes közegben sokszor erősebb Brönsted-savak, mint az ásványi savak. Összehasonlításként az 1. táblázat adatai szolgálnak. [4]

	pK₁	pK₂	pK₃
H₃PW₁₂O₄₀	1,6	3,0	4,0
H₄SiW₁₂O₄₀	2,0	3,6	5,3
H₃PMo₁₂O₄₀	2,0	3,6	5,3
H₄SiMo₁₂O₄₀	2,1	3,9	5,9
H₂SO₄	6,6	-	-
HCl	4,3	-	-
HNO₃	9,4	-	-

1. táblázat: különböző összetételű HPS-ek és ásványi savak pK értékei acetonban

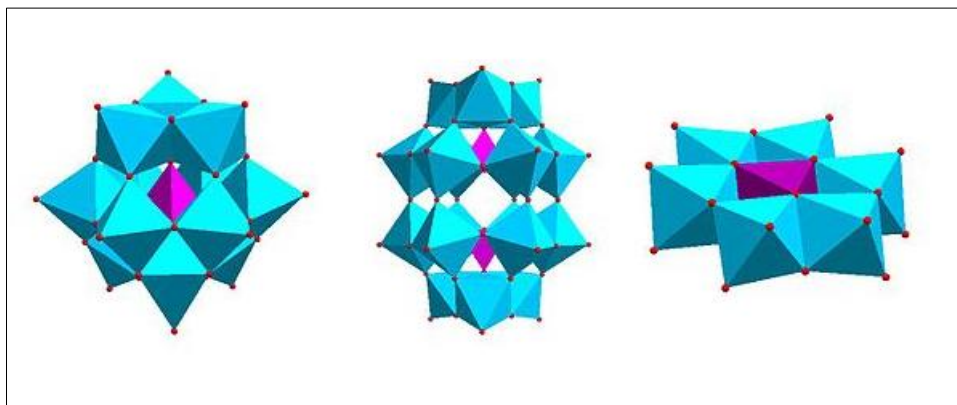
A savas karaktert sokszor a még ismeretlen sztöchiometria meghatározására is használták, ehhez titrálást végeztek. A titrálás során (ideális esetben) két végpont található: az első a deprotonálódást jelzi, míg a második a HPOM bomlását. A lejátszódó folyamatokra az R1 és R2 reakciók mutatnak példát. [5]



A módszer nem általánosan alkalmazható, mert sokszor hamarabb történik meg a degradáció, mint a deprotonálódás. Így a savas karakter vizsgálatára egyéb módszereket: XRD-t és NMR-t is alkalmaznak.

A HPS-ekben, HPOM-ekben az addenda atomok általában a legmagasabb oxidációs számmal jelennek meg, így nem meglepő, hogy ezek az anyagok oxidálószerként viselkednek. Attól függően, hogy milyen a szerkezetük, a redukció reverzibilis és irreverzibilis is lehet. A redukált alak eltérő, mélyebb színű („heteropolikék” és „heteropolibarna” festékek), így a redox folyamat lejátszódása jól követhető a szín változásával is. A HPOM-ek oxidálóképességét alapvetően két dolog határozza meg: az addenda atom minősége és az anion töltése. Ha az anion töltése megnő, akkor az oxidálóképesség csökken, illetve a molibdéntartalmú HPOM-ek oxidálóképessége jobb, mint az analóg volfrámtartalmúaké. [6]

A HPOM-ek első szerkezetvizsgálata Paulinghoz kötődik, aki a dodekaanionok szerkezetét modellezve jutott arra, hogy azok közepén egy foszfát-, illetve szilikát-tetraéder található, amit WO_6 - / MoO_6 -oktaéderek vesznek körül. [7] Később többfajta szerkezetet is felfedeztek, a három legjelentősebb, vizsgálóik után elnevezve a Keggin-, a Dawson- és az Anderson-szerkezetek. Ezek az 1. ábrán láthatók.



1. ábra: balról jobbra a Keggin-, Dawson- és Anderson-szerkezetek [8]

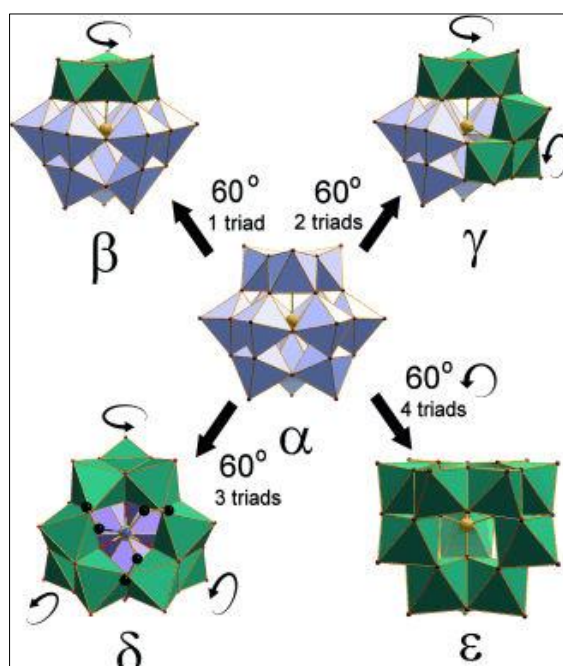
Az Anderson-szerkezet általános képlete $[XM_6O_{24}]^{n-}$, ahol az X a heteroatomot, az M pedig az addenda atomot jelöli. Mind a heteroatom, mind az addenda atom oktaéderezes szerkezetű, mely oktaéderek közös éleken kapcsolódnak. Ebből következik, hogy Anderson-szerkezet esetén a heteroatom nem a korábban ismertettek közül kerül ki, hanem valamilyen három vegyértékű fém (Al, Co, Cr). Az Anderson-szerkezet előfordulása ritka, volfrámanalógok esetén összesen egyfajta összetétel ismert. [9]

A Dawson-szerkezet általános képlete, a korábbi jelöléseket használva $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. Ezeknél az anyagoknál a heteroatom tetraéderezes elrendeződésű, az addenda atomok oktaéderezes elrendeződésűek. Az oktaéderek csúcsokon keresztül kapcsolódnak össze. A Dawson-szerkezetű HPOM-ek szilárd fázisban, melegítés hatására irreverzibilisen Keggin-szerkezetűvé alakulnak. [10]

2.1.2. A Keggin-szerkezet

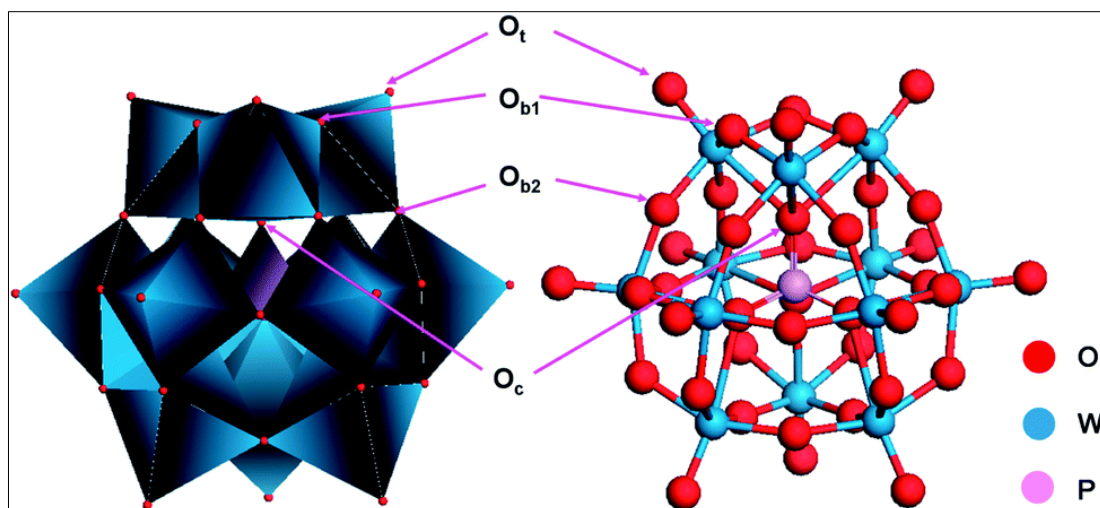
A leggyakoribb, legtöbbet vizsgált szerkezet a Keggin-szerkezet, diplomamunkám során én is ilyen szerkezetű anyagokkal foglalkoztam. A Berzelius által elsőként felfedezett HPOM is ilyen szerkezetű, illetve a Pauling által vizsgált szerkezet is ennek felel meg. Az általános képlete $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, ahol a jelölések a korábbinak felelnek meg.

A heteroatom tetraédes, az addenda atomok oktaédes elrendeződésűek. Az oktaéderek kapcsolódása a következő: három-három oktaéder közös éleken kapcsolódik, melyekben a fémek közötti M-M-M szög 60° -os, az így létrejött négy trimetallát pedig csúcsokon kapcsolódik össze. Így a heteroatom tetraéderét teljesen körülveszik az oktaéderek. Az így létrejövő anionnak több izomere is ismert. A leggyakoribb, α -izomernek nevezett típus magas szimmetriával bír, a T_d pontcsoportba tartozik. A többi izomer, melyek jelölései rendre β -, γ -, δ -, és ε -izomer alacsonyabb szimmetriával bírnak, így előfordulásuk is ritkább. Az alacsonyabb szimmetriájú izomereket az α -izomerből a trimetallátok egymás utáni 60° -os elforgatásával származtatjuk. [11] Ezek az izomerek a 2. ábrán láthatóak.



2. ábra: a Keggin-szerkezet izomerei [12]

A Keggin-szerkezetű HPOM-ekben lévő oxigéneket négy különböző típusba soroljuk, ezeket az alsó indexben megjelenő b_1 , b_2 , c , és t betűkkel jelöljük. Az O_c a közepen lévő heteroatomot az addenda atomokkal összekötő oxigén, az O_{b_1} a trimetallátokon belüli hidroxigén, az O_{b_2} a trimetallátok közötti hidroxigén, az O_t pedig a csak egy addenda atomhoz tartozó terminális oxigén. A hidroxigének, mivel két fématomot kötnek össze, μ -2 jelölést kapnak, a heteroatomból induló O_c viszont μ -4, azaz négy kovalens kötést képez. [13] A négyféle típusú oxigén a 3. ábrán látható, baloldalon poliédres, jobb oldalon pedig lokalizált kémiai kötésű ábrázolással.



3. ábra: A különböző típusú oxigének ábrázolása [14]

A Keggin-szerkezetű HPOM-ek reverzibilisen tudnak redukálódni, mivel redukciónk során nem történik szerkezeti degradáció. A redukción könnyen végbemegy, melynek során általában egyedi fématomok redukálódnak: pl. Mo(VI) állapotból Mo(V)-re. A felvett elektron csak nagyon alacsony hőmérsékleten ($T = 40$ K körül) marad egy fématomon, magasabb hőmérsékleten *hopping* mechanizmussal át tud jutni a szomszédos fématomokra, míg végül az oktaéderek körül delokalizálódik. Ez az elektronátmenet könnyen gerjeszthető, és ez felelős a megjelenő intenzív kék színért. [15]

2.1.3. A HPS-, HPOM-származékok felhasználhatósága

A HPOM-ek különleges szerkezete, a korábban említett tulajdonságaik az utóbbi években több kutatást is inspiráltak. A különböző megközelítések különböző alkalmazásokhoz vezettek, melyekből néhányat ismertettek.

Fémek korrózióvédelmére gyakran alkalmazott eljárás inhibitorok használata, mivel megnövelik a korróziós potenciált egy adszorpciós/oxidképző felületi réteg képzésével. Leggyakrabban kromátokat használnak erre a célra, amik viszont erősen mérgezőek, így kívánatos egy kevésbé, vagy egyáltalán nem mérgező alternatíva használata. A HPOM-ek jó oxidálóképessége, és az, hogy több kationnal oldhatatlan sót képeznek, felkeltette a kutatók érdeklődését. Lomakina és társai alumínium és alumínium-ötvözetek (Al-Ni-Fe) korrózióját vizsgálták, és azt találták, hogy $c_m = 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ hozzáadására $T = 250$ °C-on egy nagyságrenddel csökkent a korróziósebesség. [16]

A HPOM-ek csapadékot képeznek kationos festékekkel is, így jelentős mennyiségű szabadalom született ilyen irányú felhasználások terén is. Hair és társai polietilén-glikol és festékanyag (pl. xantén- vagy azofestékek) vizes oldatából választottak le csapadékot $H_3PMo_{12}O_{40}$ segítségével. A csapadék vizes szuszpenzióját adalékolva (antioxidánsokkal, a viszkozitást szabályozó anyagokkal stb.) kiváló tulajdonságú tintát nyertek. [17] Ludwig és társai hasonló módszerrel, aromás parafukszin festékanyag használatával savas közegből olyan festéket választottak le, amit remekül lehet használni például textilanyagok festéséhez. [18] A HPOM-ek ilyen irányú felhasználásának széles körűvé tételéhez további kutatások szükségesek a részecskeméret eloszlás, a felületaktivitás és a színminőség javításához.

A HPS-ek egy része fotoszenzitivitást is mutat, ezt kihasználva Lyman az 1960-as években két fotográfiai szabadalmat is beadott. Eljárásának alapja egy fotoszenzitív HPS-polialkohol rendszer, ami xanténnel adagolva a látható fény teljes spektrumára érzékeny. Az expozíció hatására létrejövő kép megfelelő minőségű, akár nagyfelbontású képeket is lehet ilyen módon készíteni. A szabadalom célja az volt, hogy kiváltsa az ezüstalapú fényképezést egy alacsonyabb költségekkel járó, hosszabb ideig eltartható anyaggal dolgozó módszerrel. [19]

Több kutatás és szabadalom a HPOM-ek, mint érzékelők témakörében készült. Polak és társai egy olyan membránt írtak le, amely vízdoldható polimerekből (pl. polivinil-alkohol, polietilén-oxid stb.) és HPOM-ből készült. Az előállítás során vizes közeget alkalmaztak, majd az oldószer elpárologtatásával nyerték a membránfilmet. A film egészen 70 m/m%-os HPOM-tartalomig egyfázisú, mivel a HPOM erős hidrogénkötéseket képez a polimerrel. Ezt a membránt hidrogéngáz, illetve más, hidrogénion képzésére képes gáz detektálására használták. A membránt platina vagy palládium felületére vitték fel, és két cellát (minta és referencia) építettek belőle. A két cella között mért elektromotoros erő a gáz koncentrációjának pontos meghatározását teszi lehetővé. [20]

A foszfor- és szilíciummérés tekintetében HPOM-ekre épülő analitikai módszerek is léteznek. Wang és társai mutattak be egy módszert, amely a szilícium meghatározására alkalmas. Szilikáttartalmú mintából készítettek HPOM-et, majd azzal luminolt oxidáltak és a mért lumineszcenciából számították ki a minta szilíciumtartalmát. A vizsgálat során fluoreszcein segédanyagot használtak. A módszer gyors, érzékenysége pedig jó, a vizsgált víz- és fémminták SiO_2 -tartalma akár $c_m = 0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációig kimutatható. [21] Osakai és társai pedig egy voltammetriás érzékelőt fejlesztettek ki, amellyel foszfáttartalmat határoztak meg. Az érzékelő a HPOM határfelületen történő keletkezésére reagált.

A határfelület egyik oldalán foszfáttartalmú vizes oldat, a másik oldalán molibdenáttartalmú nitrobenzolos oldat volt. A mért voltammetriás áram egyértelmű kapcsolatban van a foszfáttartalommal. A módszer a $c = 0,02-0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tartományban képes mérni. [22]

A HPOM-ek a radioaktív hulladék kezelésében is használhatóak. A fűtőelemek kimerülése után a maradék aktivitás legnagyobb részét a két radioaktív cézium-izotóp, a ^{135}Cs és a ^{137}Cs adja. A közepesen aktív folyadékfázisú hulladék kezelésére Blasius és társai jegyeztettek be egy HPOM és makrociklusos koronaéterek alkalmazásán alapuló szabadalmat. A cézium jelenléte megnehezíti a radioaktív hulladék kezelését, mivel a vitrifikáció során a céziumtartalom jó része elpárolog, és a kész, szilárd tömbből is szivárog. A Blasius-féle eljárás azonban lehetővé teszi a cézium csapdázását, így a hulladéktömbben való konzerválását. [23]

A HPS-származékok egy részét oxidációs folyamatokban, mint katalizátor is használják. A szintetikus kémiában fontos szerepet játszik szerves tiolok diszulfiddá való oxidálása, mivel a diszulfidokat tovább tudják hasznosítani szulfenil- és szulfenil-származékok előállítására. A levegővel történő oxidációs reakció eredményes lejátszódásához katalizátor használata szükséges. Katalizátorként különböző szervesetlen sókat szokás használni, például cérium(IV)-sókat, vas(III)-kloridot, átmenetifém-oxidokat. Ezen eljárásoknak azonban általában jelentős hátrányai vannak: a hosszú reakcióidő, a termékek kinyerésének nehézsége, illetve a használt vegyszerek mérgező volta. A Preyssler-katalizátorként is ismert $\text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ összegképletű HPS megfelelő alternatívát tud a fenti anyagok mellett nyújtani.

Azon túl, hogy alkalmas oxidálószer, hatalmas előnye, hogy a használata során kevesebb hulladék termelődik, a termékeket könnyebben ki lehet nyerni – így összességében „zöldebb”. A reakcióhozam is megfelelő, minden esetben 90% fölötti termelést tapasztaltak, de akár 98% is elérhető (pl. para-toliltiol vagy oktiltiol esetén). További előny, hogy a katalizátor újrahasznosítható: éterrel való mosás után ismét a reakcióelegyhez adható, és sokszori felhasználás után is csak 2-4%-os hozamcsökkenés tapasztalható. [24]

2.2. A szol-gél módszer

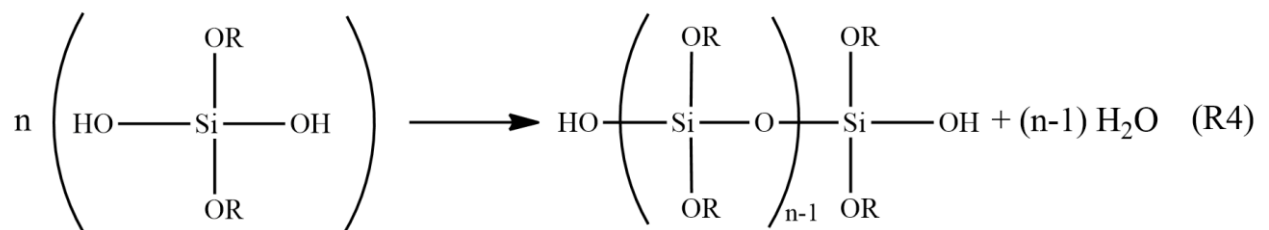
2.2.1. A szol-gél módszer alapjai

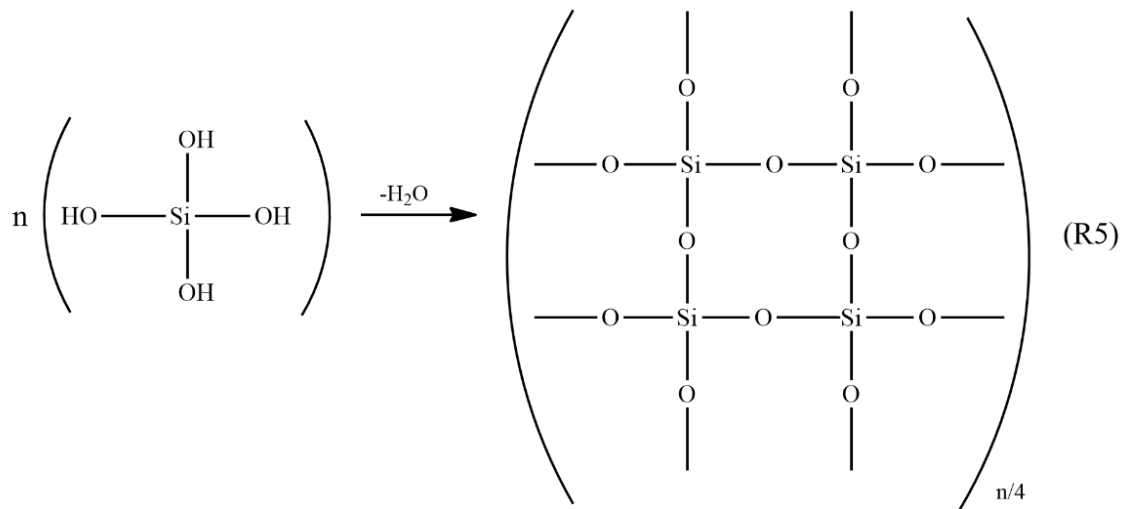
A szol-gél technika egy korszerű kerámia-előállítási módszer, melyet a magas hőmérsékletű (olvasztási) folyamatok kiváltására dolgoztak ki. A kerámiák nemfémes, szervesetlen anyagok, tipikusan fémek oxidjai/karbidjai/nitridjei, melyek lehetnek kristályos vagy amorf szerkezetűek is. A szol-gél módszer prekursorai olyan anyagok, amelyekből oxidokat tudunk előállítani. A prekursorokban a fémiont szervesetlen anionok vagy koordinatív kötésű szerves ligandumok veszik körül, pl. alumínium esetén $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ és $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ is használható. [25]

A különböző alkoxi-vegyületeket előszeretettel használják, mivel könnyen reagálnak a vízzel – a szol-gél technika két alapvető reakciója közül pedig az első a **hidrolízis**. Az alkilcsoportot R-rel jelölve, központi atomnak pedig Si-ot választva a hidrolízist az R3 reakció írja le:

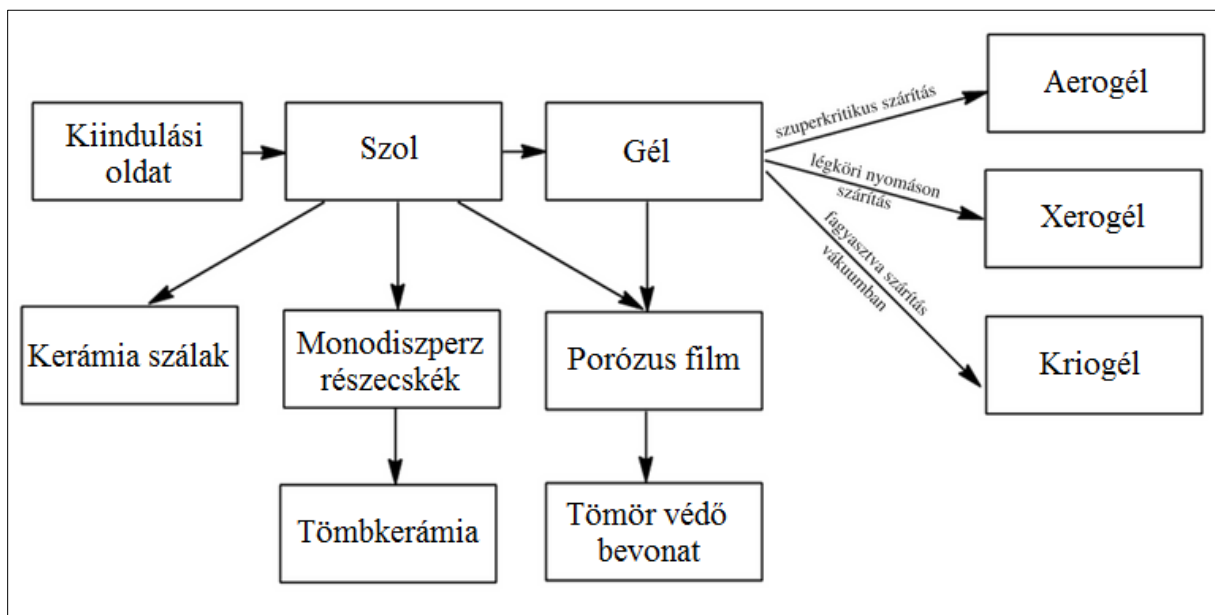


A (parciálisan) hidrolizált vegyületek egymáshoz kapcsolódhatnak, a második reakciótípus, a **kondenzáció** során. Egy prekursor funkcionalitásán azt értjük, hogy hány reaktív csoportja van, amivel kondenzációs reakcióba tud lépni. Ha a funkcionalitás $f > 2$, akkor a kondenzáció során térháló is létre tud jönni. A kondenzációs reakció során létrejövő lánc- és térhálós szerkezet keletkezését az R4 és R5 reakciók írják le.





A szol-gél technika kiváló módszer az anyagok szerkezetének, határfelületének kontrollálására, már a folyamat első lépésétől kezdve, akár a nanométeres tartományban is. Az alacsonyabb hőmérséklet alacsonyabb energiaigényt jelent, emellett a kisebb anyagvesztés, a nagy tisztaság és homogenitás is további előnyeit jelentik a módszernek. Annak megfelelően, hogy a szol-gél módszer során milyen metódusokat használnak, a kész kerámiák igen sokfélék lehetnek. Ezt a 4. ábrán foglalom össze. [26]



4. ábra: A szol-gél módszerrel készíthető különböző kerámiatípusok

A módszer alapvetően négy folyamatból áll: szolképzés, gélképzés, a gélek hűtése és a hőkezelés. A szolképzés során a kondenzációs reakciók révén már elkezdnek létrejönni a váz alkotó egységek, de a váz még nem terjed ki az egész térfogatra.

Ez a lépés a modern gyakorlatban már sokszor kimarad. A gélesítés alatt a vázat alkotó egységek összekapcsolódnak, és kialakul a háromdimenziós térháló. A gélesítés után a gélek hõn tartása következik, amelyet az angol szakirodalomban „aging processnek” neveznek. Ennek során a gélesítés alatt alkalmazott körülményeket tartjuk meg. A hõn tartás során további fizikai-kémiai folyamatok játszódnak le: polimerizáció, szinerézis, méretnagyobbodás.

A végtermék ezután hõkezeléssel nyerhetõ, melynek során eltávozik az oldószer, az esetleges melléktermékek, valamint a nemkívánatos felületi funkciók csoportok is eliminálódnak. A hõkezelés gyakran szintereléssel együtt játszódik le. [27]

A szol-gél folyamatok végbemenetelét többféle tényezõ is befolyásolhatja [27][28]:

a) *Prekurzorok minõsége*

A prekurzorok minõsége a reaktivitást és a hidrolízis sebességét befolyásolja. Minél nagyobb egy alkoxi-csoport, vagy minél több elágazást tartalmaz, annál inkább csökkenti a hidrolízis sebességét. Ha a hidrolízis sebessége túl kicsi, akkor a részecske-nukleáció limitált lesz és a hidrolizált részecskék nagy egységekké aggregálódnak. A szilíciumatomon való elektronsûrûség csökkenése a reaktivitás csökkenését jelenti, pl. egy Si-R alkilszilán kötés reaktívabb, mint egy Si-OR alkoxi-szilán kötés. Túl sok alkilcsoport esetén azonban jelentõs mennyiségû repedés keletkezik a végtermékben.

b) *Víz / prekurzor arány (R)*

Ha a víztartalom túl alacsony ($R < 4$), a víz nem elégséges a prekurzorok teljes hidrolíziséhez: így lineáris láncok keletkeznek, és a kialakuló tömör gél elreagálatlan szerves csoportokat is tartalmaz. Nagyobb víztartalom mellett a hidrolízis felgyorsul, a kondenzáció visszaszorul és laza gél szerkezet jön létre. A legideálisabb aránynak az $R = 6-10$ közötti bizonyult.

c) *Reagens koncentráció*

A kiindulási oldat töménységétõl függõen lazább / tömörebb szerkezet jön létre. A nagyobb prekurzor koncentráció megnöveli a kondenzációs reakció sebességét, így tömörebb minták jönnek létre.

d) *Kiindulási oldat pH-ja*

A kiindulási oldat pH-ja azt határozza meg, hogy a hidrolízis vagy a kondenzáció lesz-e a domináns reakciótípus. Savas közegben ($\text{pH} < 5$) a hidrolízis, bázikus közegben ($\text{pH} > 8$) a kondenzáció sebessége nagyobb.

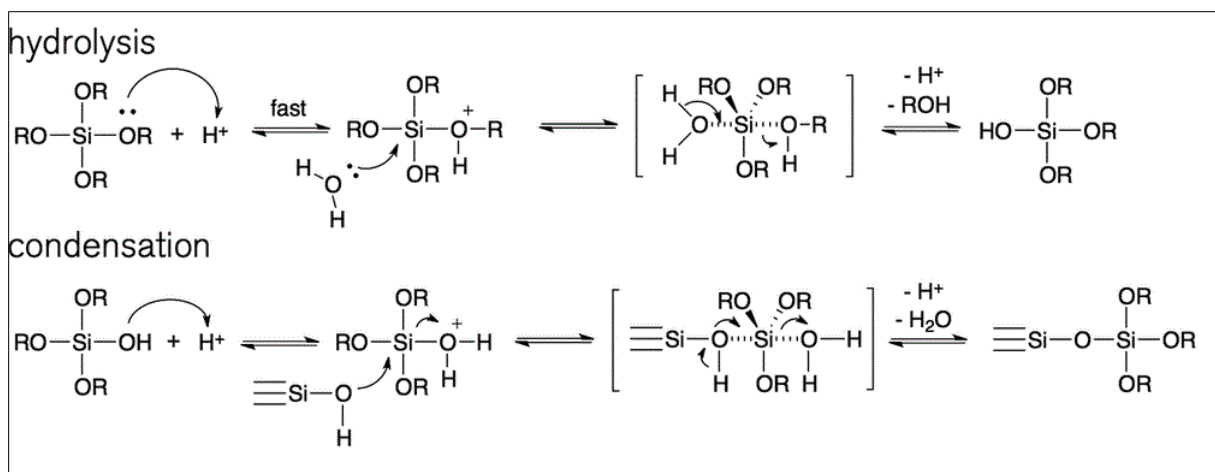
e) *Egyéb*

Az előzőek mellett az egyes specifikus eljárásokban fontosak lehetnek még: a használt katalizátorok minősége, koncentrációja, a gélesítés hőmérséklete, ideje, a szárítás körülményei (p, T, t).

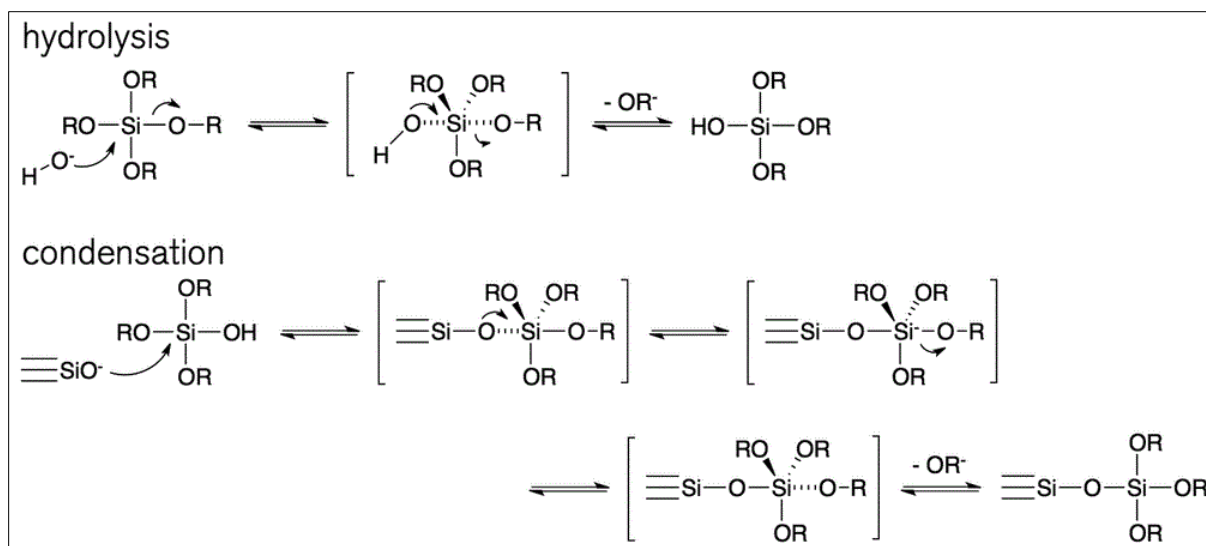
2.2.2. Szilikátok

A szol-gél technikával készített kerámiák sokféle anyagi minőségűek lehetnek: alumínium-, titán-, cirkónium-, de akár bóralapúak is. A leggyakoribbak azonban a szilícium alapú szilikátok. A kiindulási anyagok sokfélék lehetnek, megjegyzendő azonban, hogy közülük csak egy szervesetlen vegyület: a nátrium-szilikát, azaz a vízüveg. A leggyakrabban használt vegyülettípus a korábban már említett alkoxidok családja, közülük is a TEOS. Ezen kívül használnak még szerves csoportokkal módosított alkoxidokat (ORMOSIL-okat) és polimerizált szilikátokat is. [29]

Annak függvényében, hogy savas vagy bázikus közeget használunk, a hidrolízis és a kondenzáció különböző mechanizmussal játszódik le. Ez az 5. és 6. ábrán látható. [30]



5. ábra: A szol-gél folyamat reakciói savas katalízis esetén



6. ábra: A szol-gél folyamat reakciói bázikus katalízis esetén

2.2.3. HPS-ek felhasználása a szol-gél módszerben

A HPS-ek felhasználhatósága kiterjed a szol-gél módszerre is, bár tény, hogy koránt sem olyan gyakori adalékok, mint amennyire ezt a bennük rejlő lehetőségek indokolnák. Ennek egyik oka az, hogy a HPS-ek vízzoldhatóságuk révén nem állnak jól ellen a nedvességnek, így olyan anyag használata szükséges mellettük, amely hidrofobicitásával konzerválni képes a HPS-t. Elsődlegesen felületi rétegek előállítására használják őket, szilícium-, alumínium- és titánalapú kerámiákban.

Minami több olyan szabadalmat is beadott, amely sziloxán réteggel bevont acélról szól. Ezekben az eljárásokban szilícium-alkoxidokból indult ki, melyeket HPS-ek (pl. $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) jelenlétében vitték szol-gél reakcióba. A bevont acéllemezeket $140\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ között hevítették, a sziloxán réteg ezalatt is megtartotta jó adhézióját. A bevonat különlegessége, hogy alacsony a felületi energiája, így nemcsak víztaszító, de öntisztító tulajdonsága is van. [31] Hasonló kiindulási anyagokból Asuka és társai olyan HPS-sziloxán bevonatokat készítettek, amik antisztatikus tulajdonságúak voltak, és jól vezették az áramot. [32]

Orel és társai olyan oldhatatlan $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -titán géleket állítottak elő, amelyek elektrokróm és ionvezető tulajdonságot mutattak. Az előállítást *dip-coating* módszerrel végezték, így homogén filmekhez jutottak. A vegyes elektrokróm/ionvezető tulajdonságot egy olyan cellában demonstrálták, melyben az ellenelektrod egy ezüstoffilm volt, a kísérlet reverzibilisnek bizonyult. Ez az alkalmazás egy olyan elektrokróm ablak lehetőségét vetíti elő, mellyel épületek és személyautók megbízható fényszabályozása lenne lehetséges. [33]

Farhadi és társai egy olyan zöld, újrahasznosítható oxidáló fotokatalizátort mutattak be, ami $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -t tartalmazott ZrO_2 mátrixban. A heterogén katalizátort $-\text{OH}$ -csoport aldehiddé/ketonná való oxidációjára használták, oxigénatmoszférában. Mind fenolok, mind alkoholok esetén igen jó kitermelést értek el. Lényeges különbség mutatkozott azonban a reakcióidőben: a fenolok sokkal hamarabb oxidálódtak, így a reakcióidő megválasztásával, egy olyan vegyület esetén, amely mind fenolos-, mind alkoholos $-\text{OH}$ -csoportot tartalmaz, az oxidáció szelektívvé tehető. A katalizátor többször újrahasznosítható, az aktivitása nem csökken jelentősebben – mely összességében is magasabb, mint a tiszta HPS-nek. [34]

2.3. Az NMR spektroszkópia

2.3.1. Az NMR spektroszkópia alapjai

Az NMR spektroszkópia elméleti alapja Wolfgang Pauli svájci fizikus 1924-es felfedezéséhez kötődik, amikor is az elektronszínképek vizsgálatakor arra jutott, hogy az atommagoknak is kell, hogy legyen spinje. Mintegy húsz évvel később Bloch és Purcell először hajtott végre sikeres kísérletet ^1H magrezonanciával. Ennek köszönhetően fejlődött ki az NMR spektroszkópia elmélete, s ezzel párhuzamosan annak egyre szélesebb körű gyakorlati alkalmazása is [35].

A periódusos rendszerben azon izotópok NMR-aktívak, amelyekben vagy a neutronok, és/vagy a protonok száma páratlan. Amennyiben ez a feltétel teljesül, úgy a mag impulzus- illetve mágneses dipólusmomentuma különbözni fog a nullától. Ha az egyikfajta nukleon páros, míg a másik páratlan számú, fél vagy félegész lesz az eredő spin, míg ha mindkettő páratlan számú, egész spinű magról beszélünk. A magok impulzus- és dipólusmomentuma között egyértelmű összefüggés van, melyet a kvantummechanikai formalizmust követve operátorokkal írhatunk le:

$$\hat{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \hat{I} \quad (1)$$

Az (1) egyenletben szereplő tagok rendre: a dipólusmomentum operátor, a giromágneses faktor, a redukált Planck-állandó, illetve az impulzusmomentum operátor. Külső mágneses térben a mágneses dipólusmomentum északi irányba állna be, ám a spin ezt megakadályozza. Ennek következtében a magok dipólusmomentumai a külső mágneses tér z-irányú tengelye mentén, egy kúppaláston helyezkednek el.

A kölcsönhatás következtében a spinek folyamatosan mozognak a kúppaláston, ezt nevezzük precesszióknak, a mozgás frekvenciáját pedig Larmor-frekvenciának. A precesszió sebessége függ a külső mágneses tér indukciójának, illetve a mag giromágneses faktorának nagyságától.

A spinek kétféle helyzetben állhatnak: az északi iránynak megfelelő, alacsonyabb energiaállapotú α , illetve a déli iránynak megfelelő β állapotban, ezt a felhasadást nevezzük Zeeman-effektusnak. Ha figyelembe vesszük az (1) egyenletet, illetve azt, hogy a B_0 mágneses térnek csak a z irányú komponense lesz nullától különböző, akkor az effektus Hamilton-operátora:

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\gamma \cdot \hbar \cdot \hat{I}_z \cdot B_0 \quad (2)$$

A Schrödinger-egyenletet megoldva a sajátértékekre az állapotok energiáit kapjuk meg. A két állapot közötti átmenet energiája viszonylag kicsi. $I=1/2$ esetén:

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (3)$$

A Larmor-frekvencia a rádióhullámok tartományába esik, így ha a minta közelébe egy z-tengelyre merőleges tekercset teszünk, majd azon a Larmor-frekvenciának megfelelő szinuszos áramot bocsátunk át, a magok gerjesztődni fognak.

Gerjesztés hatására megváltozik a szintek populációja: a spinek egy része az alacsonyabb energiájú α állapotból β -ba jut és a precessziós kúp mentén részben összesöprődnek. A gerjesztő forrás kikapcsolása utána a spinek relaxálnak, s eközben mérhető jelet adnak: ezen alapul a gyakorlati pulzus-Fourier-transzformációs NMR spektroszkópia [36][37].

2.3.2. Kémiai árnyékolás, kémiai eltolódás, spin-spin csatolás

A NMR-jelenségre a Zeeman-effektus csak a térben izolált, elektronjaitól megfosztott magok esetén ad teljes képet. Ahhoz, hogy valódi kémiai információt nyerhessünk, figyelembe kell vennünk azokat a hatásokat, amelyek a spin állapotokat perturbálják, s a Zeeman-effektusra felírható Hamilton-operátor sajátértékeit megváltoztatják. Az így felírható Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{SC} + \hat{H}_D + \hat{H}_Q \quad (4)$$

A (4) egyenletben az alsó indexek rövidítései rendre: kémiai eltolódás, skaláris (spin-spin) csatolás, dipoláris csatolás, kvadrupól csatolás.

A kémiai eltolódás a kémiai árnyékolás jelenségén alapszik. Az atommagok elektronfelhővel vannak körülvéve, s az elektronok a külső mágneses tér hatására örvénylenek a magok körül. Lenz-törvényének értelmében az elektronfelhőben indukált árnyékoló tér miatt az atommagok a tér erősségéből csak kevesebbet érzékelnek. A kémiai árnyékolás tenzorát σ -val jelöljük, melyet egy bázistranszformációval diagonalizálhatunk. Ekkor a diagonális elemeket σ_{xx} -szel, σ_{yy} -nal és σ_{zz} -vel jelöljük, s alattuk az átlagos árnyékolástól kisebb, legkisebb és legnagyobb mértékben eltérő árnyékoláskülönbségeket értjük, ebben a sorrendben. Az árnyékolásnak van izotróp és anizotróp jellege is, izotróp esetben:

$$\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (5)$$

A kémiai árnyékolás miatt a magok Larmor-frekvenciája módosul az árnyékolatlan maghoz képest, így egy frekvenciakülönbség adódik. Mivel az árnyékolatlan mag Larmor-frekvenciája nem mérhető, ezért az árnyékolást ún. referenciavegyületek rezonanciafrekvenciájához viszonyítják.

Problémát okozhat, hogy különböző spektrométerekben eltérő erősségű mágneseket használnak, ezért a mért értékek általánosítására bevezették a ppm skálát, melyet úgy képeznek, hogy az eltolódás értékét elosztják a mag abszolút rezonanciafrekvenciájával, majd megszorozzák egymillióval [38]. Ez alapján a kémiai eltolódás:

$$\delta_{minta} = \frac{\nu_{ref} - \nu_{minta}}{\nu_{ref}} * 1000000 \quad (6)$$

A spin-spin vagy skaláris csatolás jelenségének vizsgálatához tegyük fel, hogy két, azonos (féles) spinű mag közel van egymáshoz és az első α állapotban van. Ekkor a második mag vagy megegyező, vagy ellentétes állapotban van – a maga körül keltett mágneses tér pedig a kémiai kötések elektronfelhőjén keresztül hatni fog az első magra. A molekulák egy részében növelni fogja a jel frekvenciáját, egy másik részében pedig csökkenteni, s ez a jel felhasadásához vezet. Ezt a hatást nevezzük spin-spin csatolásnak [37].

2.3.3. A szilárdfázisú NMR

Oldatfázisú NMR-ben a spin-spin csatolás az, ami leginkább meghatározza a spektrumot, s a dipoláris- illetve a kvadrupól csatolás időben kiátlagolódik. Szilárd NMR-ben viszont a részecskék kötötten helyezkednek el, így ezek a távolságfüggő perturbációk is jelentőséget kapnak.

A kémiai árnyékolás izotróp formáján kívül két másik jellemzőt is használunk:

$$\Delta\delta = \sigma_{zz} - \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{zz} - \sigma_{iso}} \quad (8)$$

A (7) egyenlet az árnyékolás anizotrópiáját jelöli, a (8) pedig az árnyékolás aszimmetriáját. Az anizotrópia a jel kiszélesedését jellemzi, az aszimmetria pedig az elektronfelhőnek a gömbszimmetrikustól való eltérését jellemzi, és 0-1 közé eső szám.

A részecskék kötött helyzete miatt a vizsgált magra ható lokális mágneses tér erősségéhez több Angström távolságból is hozzáadódnak más magok terei, s ezek a jelet sokfelé hasítják. Ezt nevezzük dipoláris csatolásnak, mely azonos és különböző magok között is létrejöhet (homonukleáris, heteronukleáris dipoláris csatolás). A jelek ilyen mértékű felhasadása jelkiszélesedéshez vezet.

Ha egy atommagnak $I=1/2$ -nél nagyobb a spinje, úgy mágneses dipólusmomentuma mellett elektromos kvadrupólusmomentuma is van, ami elektrosztatikus kölcsönhatásba lép az atommag körüli elektronfelhővel. A kvadrupól csatolást az elektromos térgradiens (V) tenzorával írhatjuk le, mely a kémiai árnyékoláshoz hasonlóan diagonalizálható. A kvadrupól kölcsönhatást két paraméterrel jellemezzük:

$$C_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{\hbar} \quad (9)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (10)$$

A (9) egyenlet a kvadrupól csatolási állandót, a (10) pedig a kölcsönhatás aszimmetriáját írja le. A kvadrupól kölcsönhatás szintén jelentősen növeli a jel kiszélesedését [38] [39].

A szilárd fázisú NMR mérését a jelkiszélesedés nagyon megnehezíti a rossz jel/zaj arány miatt. Az ún. MAS-technikával azonban az anizotróp kölcsönhatások nagy része kiátlagolódik. A MAS, azaz a „mágikus szög” körüli forgatás esetén a szilárd mintát egy olyan kisméretű rotorba teszik, mely a mérőfejben úgy helyezkedik el, hogy hossz tengelye a B_0 külső mágneses térrel $54,7^\circ$ -ot zár be. Ennek a forgatásnak köszönhető az élesedés és ezzel a jel/zaj arány javulása. További felbontásjavulás érhető el kvadrupólus magok esetén a MQMAS-technikával (többkvantum MAS), ez azonban hosszú mérési időt igényel [38].

2.3.4. ^{29}Si MAS NMR

A szilícium természetben előforduló izotópjai a következők: ^{28}Si (92,21%), ^{29}Si (4,70%) és ^{30}Si (3,09%). Ezek közül csak a ^{29}Si rendelkezik mágneses momentummal, melynek értéke $\mu = -0,9609$, a spinje pedig $I=1/2$ -es. Elsődleges referenciavegyülete a tetrametil-szilán. [40]

A 2. táblázatban néhány, a ^{29}Si NMR-ben jellemző kémiai eltolódás adatot foglalok össze. [40] [41] [42]

Anyag neve	Kémiai eltolódás, δ / ppm
Tetrametil-szilán (Me_4Si)	0
Szilícium-tetraklorid (SiCl_4)	-18
Szilícium-tetrafluorid (SiF_4)	-112
TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$)	-82
Szilikát Q^0	-72
Szilikát Q^1	-75-(-85)
Szilikát Q^2	-85-(-94)
Szilikát Q^3	-94-(104)
Szilikát Q^4	-104-(-120)

2. táblázat: a ^{29}Si NMR kémiai eltolódás értékek

A „szilikát Q^n ” nevek azt jelölik, hogy a szilikátanion felépítésében hány sziloxán (Si-O-Si) kötés található, azaz Q^0 például a $\text{Si}(\text{OH})_4$, Q^4 pedig a $(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$.

3. Kísérleti rész

3.1. HPS előállítása

3.1.1. Előkísérletek

Az előállítani kívánt Keggin-szerkezetű HPS az α -H₄SiMo₁₂O₄₀ („szilikododekapolimolibdén-sav”) volt. Az irodalomban Sanchez és társai írták le az előállítás módszerét [43]. Az ott közölt eljárás: Na₂MoO₄ 1 mol*dm⁻³-es vizes oldatából 120 cm³-t megsavanyítottak 37 cm³ 13 mol*dm⁻³-es salétromsavval. Ezután 50 cm³ 0,2 mol*dm⁻³-es vízüveg-oldatot csepegtettek az elegyhez. A reakcióelegyet 80 °C-on 40 percig melegítve kapták meg a kívánt α -izomert. A rendszert szobahőmérsékletűre hűtötték, majd 40 cm³ tömény sósavval savanyították. A sárga színű oldatot 100 cm³ dietil-éterrel extrahálták, majd az éteres fázist vízmentes Na₂SO₄-on szárították. A továbbiakban ennek megfelelően akartam én is eljárni, feleakkora méretben:

Anyag neve	<i>m</i> / g	<i>M</i> / g* <i>mol</i> ⁻¹	<i>n</i> / mol	<i>V</i> / cm ³	<i>c</i> / mol* <i>dm</i> ⁻³
Na ₂ MoO ₄ *2 H ₂ O	14,517	241,95	0,06	60	1
HNO ₃	-	63	0,2405	18,5	13
Na ₂ SiO ₃	-	122	0,005	1,1	4,55
cc. HCl	-	36,5	-	20	-
Et-O-Et	-	74	-	50	-

3. táblázat: a bemért anyagok

Az anyagok bemérését analitikai mérleg, mérőhenger és automata pipetta segítségével végeztem. A kísérleteket a fenti eljárás alapján végeztem, ám kezdetben negatív tapasztalatokat szereztem.

A nátrium-molibdenát kezdetben nehezen oldódik fel, endoterm az oldódása. Miután teljesen feloldódott, az opálos oldat kitisztul. A salétromsav hozzáadására először fehér csapadék válik ki, ami később visszaoldódik. A nátrium-szilikát-oldat hozzáadására sárga színű oldat keletkezett. Mágneses kevertetés mellett melegítettem, és azt tapasztaltam, hogy az idő múlásával a sárgás oldat opálosodik. A reakcióidő elteltével az oldat teljesen fehérré vált, a kiváló porszerű csapadék miatt, csak a tetején van egy sárgás oldatcsík.

Szobahőmérsékletre való lehűtés után hozzáadtam a sósavat, ekkor az oldat színe mélyebb sárga lett, de a csapadék nagy része erős rázogatós után is megmaradt. A reakcióelegyhez dietil-étert adva az éteres fázis halványsárga lett, de a fehér csapadék továbbra is oldhatatlanul ott maradt az edény alján.

Következő alkalommal a reagensek összekeverése sokkal intenzívebb kevertetés mellett történt, élénksárga oldatot kaptam, melyben eleinte nem volt tapasztalható csapadékkiválás. Azonban melegítés hatására az előző kísérlethez hasonlóan az oldat lassan elveszítette átlátszóságát, és az alján fokozatosan megjelent a fehér csapadék. A csapadékot leszűrtem, az nagymennyiségű vízben, éterben és etil-alkoholban sem oldódott. A szűrletet éteres extrakciónak vettem alá, sárgás oldatot kaptam. Ezt bepárolva zöldes színű, ecetszagú oldatot kaptam, amiből látszott, hogy a HPS képzés megtörtént (színváltozás és redoxireakció történt). Ez azonban csak a reakció lejátszódását kvalitatív módon igazolta, a várt termelést meg sem közelítette.

Mivel az eredeti receptből a pontos körülmények nem derültek ki, megpróbálkoztam azzal, hogy először csak a nátrium-molibdenát-oldatot elegyítettem a salétromsavval, és majd csak miután 80 °C-ra melegeedett a rendszer, akkor adtam hozzá a szilikátot. A kezdetben átlátszó oldat azonban hamarosan átlátszatlaná vált és az alján a már jól ismert fehér csapadék vált ki. Így egyértelművé vált, hogy a kiválás nem más, mint molibdénsav.

A savas közeg ugyanakkor elengedhetetlen a Keggin-képzéshez. A megoldást a salétromsav mennyiségének csökkentése jelentette: az eredeti receptben szereplő térfogat a reagens mennyiségen túl a pH beállítását is fedezte, de mivel feleakkora mennyiségben dolgoztam, az össztérfogat is csökkent. Így végül csak annyi salétromsavat használtam, amennyi a pH = 1 beállításához szükséges volt. Ezután az előállítás sikeres volt: a főzés során nem keletkezett fehér csapadék, és a tiszta oldat sokkal mélyebb sárga színű lett, jelezve, hogy több termék keletkezett. Az oldat a 7. ábrán látható. A savanyítás hatására keletkező sárga csapadék éterbe átoldható volt, a teljes átoldás azonban hosszú és oldószerigényes folyamatnak bizonyult.



7. ábra: *a tiszta oldat*

Az oldatot rotációs vákuumbepárlóra téve próbáltam eltávolítani az étert. Rotálás közben sokáig nem történt változás, de körülbelül az oldószer 90%-ának eltávozása után az oldat színe mélyülni kezdett (barnult), és gázfejlődést tapasztaltam. Ennek oka az éter reakciója a HPS-sel, melynek során ecetsav képződik.

Azt tapasztaltam, hogy az így töményített oldatot etanollal visszahígítva az oldat még visszanyeri sárga színét, azonban ha levegőn száradni hagyjuk (annak reményében, hogy a maradék oldószer is elpárolog), az oldat megkékül és végül kék, ecetszagú kristályok maradnak vissza.

A következő kísérlet során a felhasznált éter mennyiségét próbáltam csökkenteni, ezért a HPS oldatának elkészítése után azt forralni kezdtem, hogy az oldószer eltávolítása után visszamaradt szilárd anyagból preparáljam a HPS-t. Az első problémát a folyamatosan kiváló NaCl okozta. Azonban ezt még el lehetett volna távolítani, hiszen a HPS-sel ellentétben a NaCl nem oldódik éterben, így ki lehetett volna mosni belőle, bár ez is oldószerigényes művelet lett volna. A nagyobb problémát az oldatban lévő sósav okozta. A bepárlás során a HPS keletkezésénél feleslegben maradt sósav egyre töményebbé vált, és elkezdett reagálni a HPS-sel. Ennek hatására az oldat kékülni kezdett, illetve egyre hevesebb klórfejlődés történt. Mivel ez nem biztonságos, ezért a teljes bepárlás módszere is elvetésre került.



8. ábra: a bepárlás közben a lombik alján kiváló sóréteg

A megoldás végül az oldat óvatos bepárlásában keletkezett: a felesleges vizet addig távolítottam el, amíg sókiválást és klórfejlődést nem tapasztaltam. Ezután a lehűtött oldatot ugyanúgy éterrel extraháltam, viszont így jóval kevesebb étert kellett használnom. A kapott oldatot levegőn szárítottam, zöldeskék kristályokat kaptam vissza. A kristályok színe jelezte a vegyes oxidációs állapotot, viszont a további kísérletekhez tisztán az oxidált formát szerettem volna használni. Olyan oxidálószerre volt szükségem, amely nem szennyezi be a HPS-t és könnyen eltávolítható, ezért a választás végül a hidrogén-peroxidra esett. Az oxidált forma stabilizálásához néhány csepp elégnek bizonyult. A kezelés során ügyelni kell arra, hogy az anyag szobahőmérsékletű legyen, mivel 60 °C körül az egyszerű visszaoxidálás helyett az anyag peroxo-HPS-t képez. [44]

A HPS előállítása ilyen kondíciók mellett sikeres, de időigényes folyamatnak bizonyult. A késztermék a 9. ábrán látható.



9. ábra: a kész HPS

3.1.2. Mellékkísérletek

Az első mellékkísérlet egy pH-szenzitív HPS-oldat előállítása volt. A sikeres HPS-szintézis után elő akartam állítani a teljesen redukált formát is. Mivel a levegőn állva hagyott éteres oldatból korábban csak kevert vegyértékű HPS keletkezett, ezért valamilyen több vegyértékű fémiont akartam erre a célra használni. A választásom a FeSO_4 -ra, azaz a Fe^{2+} -ionokra esett. A HPS-t alkoholban feloldottam, majd szilárd vas-szulfátot adtam hozzá. Az oldat azonnal bekékült, ezzel jelezve a redukció lejátszódását. Ezután az oldatot állni hagytam.

Mikor legközelebb megtekintettem a lombikot, a kék szín eltűnt, s helyét narancssárga vette át. Az így kapott oldatot („X-oldat”) előbb további vas-szulfáttal, majd hidrogén-peroxiddal kezeltem. Rendre kék, illetve sárga színváltozást tapasztaltam. Amikor az oldat egy kis részéhez kálium-rodanidot adtam, a jellegzetes vérvörös szín megjelenését tapasztaltam, ezzel bizonyítva az oldatban a Fe^{3+} -ionok jelenlétét is.

A mellékkísérlet érdekességét az okozza, hogy amennyiben az oldatot, vagy olyan HPS-oldatot, melyhez X-oldatot adtam, pH változásnak tettem ki, ugyanúgy színváltozást tapasztaltam. Általánosan elmondható, hogy savas pH-n az oldat sárga, míg lúgos pH-n kék színű lett. További érdekességet jelentett, hogy az X-oldathoz szilárd LiOH-ot hozzáadva sem történt semmilyen csapadék kiválása, holott mindkét vasion hidroxid-csapadék képző.

A következtetések levonását megnehezíti, hogy az eredetileg készített X-oldat nem sztöchiometrikusan hozzáadott vas-szulfáttal készült, de hipotézisem szerint a Fe^{2+} -/ Fe^{3+} -ionok tartanak egyensúlyt az oldatban, és a pH változásával az egyensúlyi koncentrációjuk változik.

A két speciesz reagál a HPS-sel, hol redukálva, hol oxidálva azt, és ez okozza a színváltozást. A kísérlet ellenőrzött körülmények között történő megismétlése további információt szolgáltat az X-oldatban lejátszódó reakciókról, és egy HPS-indikátor előállításához vezethet.

Egy másik mellékkísérlet során egy vízálló HPS-származék előállítását kíséreltem meg. A szol-gél módszerrel kialakított anyagokban (lásd a következő részben) a TEOS és a HPS közötti kovalens kötés kialakulását az is alátámasztja, hogy az így létrejött termékeket vízben áztatva azok hetek alatt sem színtelenedtek el. Ennek ellenére a vizet megfestik, azaz kisebb-nagyobb mértékben minden előállított anyag vízoldható volt. A vízoldhatóság megnehezíti a HPS-származékok felhasználását.

A hidrofób viselkedés tanulmányozására redukált HPS-kristályokat kevertem el szilikonolajban, amíg abban teljesen diszpergálva nem lettek. Az így kapott kék olajt ezután 70 °C-on hagytam száradni. Néhány nap elteltével még mindig zsíros tapintású, de nem ragadós anyagot kaptam vissza, ami gyurmaként gyúrható volt. Vízbe téve azt nem festette meg, viszont hidrogén-peroxid hatására megsárgult. Ez alapján sikerült hidrofobizálni az anyagot, ami redox tulajdonságát ennek ellenére nem veszítette el. A hidrofób HPS-bevonatok előállítása és tulajdonságainak vizsgálata kívánatos lehet, mivel ha megtartják az anyavegyület jó tulajdonságait, akkor a HPS-származékok egyik hátrányos tulajdonságát így le lehetne küzdeni.

3.2. Kerámiaporok előállítása

3.2.1. Előkísérletek

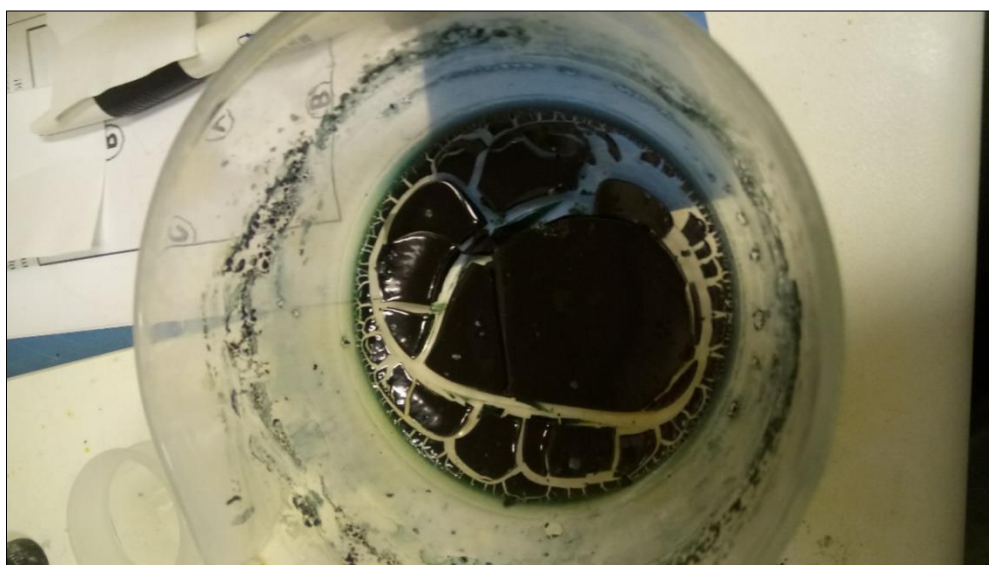
Azután, hogy sikeresen előállítottam a HPS-t, elkezdtem különböző körülmények között reagáltatni TEOS-szal.

Az első kísérlet során a HPS-t és a TEOS-t 1:1 arányban kevertem össze, 50 cm³ 96%-os etanol oldószerben. A refluxáltatás 1 órán keresztül zajlott. Az etanol stabilnak bizonyult a HPS-sel szemben, nem kékül meg. A kapott sárga folyadékot levegőn hagytam állni. Pár nap elteltével vékony, sárga, „műanyagos” tapintású anyagot kaptam vissza, mely erősen törékeny volt. Ez a 10. ábrán látható.



10. ábra: az első HPS-TEOS gél

A következő kísérletben a TEOS-t négyszeres feleslegben alkalmaztam, az oldószer 50 cm^3 96%-os etanol és 10 cm^3 víz volt. A savas közeget 5 cm^3 tömény sósavval biztosítottam. A refluxáltatás 4 órán keresztül történt. A hosszabb idejű reflux alatt megállapítható volt, hogy az etanol sem teljesen ellenálló a HPS-sel szemben. Négy óra elteltével zöld színű folyadékot kaptam, mely állás közben gumyszerű, érintésre morzsálódó, kék színű xerogéllé alakult. Ez a 11. ábrán látható.



11. ábra: A zöld oldatból kapott kék, gumyszerű gél

Egy másik kísérletben a már levegőn teljesen redukálódott, kék színű anyagból indultam ki. A TEOS tízszeres mennyiségű volt, a többi reakciókörülményt azonosnak hagytam. A refluxáltatás 3 órán át ment, ekkor kocsonyás, kék színű anyagot kaptam. Levegőn állni hagyva néhány nap múlva igen kemény, törékeny, anyag lett belőle. Ez az anyag a 12. ábrán látható.

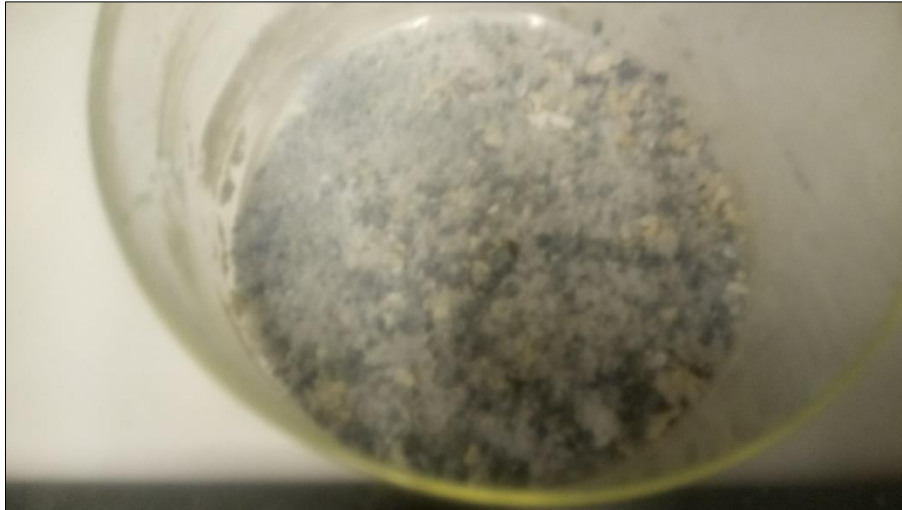


12. ábra: a kemény, törékeny anyag

A legutolsó, itt említett előkísérlet során közvetlen gélgyártás kísérletet meg: azaz a 3.1.1-ben részletezett HPS-szintézist módosítottam. A kísérlet során úgy jártam el, hogy a receptben lévő víz mennyiségének 80%-át etanolra cseréltem, és így főztem az anyagot. A kezdeti problémát az jelentette, hogy a nátrium-molibdenát még 75 °C környékén sem oldódott fel rendesen az alkoholban. A reakcióelegyhez hozzáadva a salétromsavat is, a nátrium-molibdenát feloldódott, ekkor elkezdtem hozzácsepegtetni a vízüveg-oldatot is. Ennek hatására sárga csapadékos (Na-HPOM) oldat keletkezett. Az első forralási szakasz 1,5 órán keresztül tartott, ezután hozzáadtam az elegyhez 15 cm³ tömény sósavat. Az így megsavanyított oldat élénkebb sárga színt nyert a keletkező HPS miatt, illetve a csapadék is szinte teljesen feloldódott. Ezután az oldat elméleti HPS tartalmához képest tízszeres TEOS-t adtam a rendszerhez, és további 1,5 h-n keresztül forraltam. Ennyi idő után az oldat a redukálódó HPS miatt kék színű lett.

Az így kapott gélét szobahőmérsékleten tartva az oldószer nagy része elpárolgott, majd további oldószereltávolítás érdekében 80 °C-ra fűtött szárítoszekrénybe tettem az anyagot. A hőn tartás közben az anyag teljesen elvesztette oldószertartalmát, a kialakuló HPS-TEOS kerámiát azonban tökéletesen beborította a kiváló sóvirág, aminek a melléktermékként keletkező NaCl az oka.

A kész anyagot mozsárban porrá törtem, majd vizes mosással próbáltam a NaCl-ot eltávolítani, de sajnos ez nem sikerült, így az, hogy közvetlenül, a HPS előzetes kinyerése nélkül készüljön HPS-TEOS-gél, elvetendő ötletnek bizonyult. A kék anyagon kivált sóvirág a 13. ábrán látható.



13. ábra: a kék anyagon kivált sóvirág

3.2.2. A kerámiapor-sorozat előállítása

A kerámiaporok előállításához a 3.1.1. részben leírt módon szintetizált HPS-t, TEOS-t, 96%-os etanolt, desztillált vizet és tömény sósavat használtam. A bemért anyagok molaránya a következő:



Azaz az előállított anyagokban csak a HPS mennyisége változott, a többi állandó. Összesen öt anyag készült a sorozatban, ezekben $x = 0; 0,33; 0,5; 0,66; 1,0$.

Az anyagok beméréséhez analitikai mérleget és automata pipettát használtam. Az összes anyag esetében ugyanazt az előállítási módszert alkalmaztam.

A bemért anyagokat fűthető mágneses kevertetőn erős kevertetés mellett melegítettem 80 °C-ig. Ezen a hőmérsékleten tartottam a rendszert 24 h-n át, refluxáltatás közben. A kapott gél után szárítószekrényben 50 °C-on, 24 órán keresztül szárítottam. Az így kiszáritott port 5 cm³ vízben szuszpendáltam, majd levegőn hagytam száradni. A kapott porok a 14. ábrán láthatóak, amelyen megfigyelhető az egyre mélyülő sárgás szín.



14. ábra: az előállított kerámiaporok, balról jobbra az $x = 0; 0,33; 0,66$ és 1 összetételeknek megfelelően

3.3. HPOM-ek előállítása

3.3.1. Az első előállítási módszer

Az első előállítási módszer alapja a szintetizált, szilárd HPS volt, amit visszaoldottam vízbe $c_m = 20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ -es töménységben, illetve sósavval savanyítottam. Ennek az oldatnak 100 cm^3 -es részleteihez ugyanekkora térfogatú, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -es töménységű fémsó-oldatokat adtam cseppenként. A kipróbált anyagok: AgNO_3 , CdCO_3 , TlCl , PbNO_3 és SnCl_2 .

A CdCO_3 -oldat hozzáadására nem keletkezett csapadék, illetve az oldatot töményítve is CdCl_2 vált ki, így a Cd-HPOM előállítása sikertelen volt. A TlCl -oldat hozzáadására sárga csapadék vált ki, amit leszűrtem és állni hagytam. A Tl-HPOM állás közben megzöldült. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a Tl kétféle iont képez: Tl^+ - és Tl^{3+} -ionokat, és a HPOM-anion redoxireakcióba lépett a kationnal – a zöld szín megjelenése kevert vegyértékű HPOM-aniont jelez. A Tl-HPOM emellett nagyon erősen higroszkóposnak bizonyult, így a minta betöltése és megmérése nem volt lehetséges, ezért ezt az anyagot is mellőztem a továbbiakban.

A PbNO_3 -oldat hozzáadására fehér csapadék vált ki. A mért NMR spektrumból később kiderült, hogy ez csak a sósavval képzett PbCl_2 volt: nem adott ^{29}Si -jelet, azaz nem keletkezett Pb-HPOM.

Az SnCl_2 -oldat hozzáadására az oldat gélesedni kezdett. A sárga színű gélit leszűrtem, majd $70\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítottam. A visszamaradt szilárd anyagot mozsárban porrá törtem. A mért NMR spektrumból később ennél az anyagnál is kiderült, hogy nem ad értékelhető jelet: nem keletkezett Sn-HPOM. A keletkező gél valószínűleg az SnCl_2 hidrolízise útján keletkezett $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ csapadék volt, mely a magába zárt oldatrészlettől lett sárga, nem a reakció lejátszódása miatt.

Az AgNO_3 -oldat hozzáadásakor azonnal élénksárga csapadék leválását tapasztaltam, amit leszűrtem, majd szárítószekrényben, $70\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítottam. A mért NMR spektrumból jól látszott, hogy AgNO_3 esetében – egyedül az öt kipróbált anyag közül – sikeres volt a HPOM-képzés.

3.3.2. A második előállítási módszer

A második előállítási módszer során a 3.1.1-ben leírt módon elkészített HPS-oldatból indultam ki. Ennek az oldatnak 100 cm^3 -es részleteihez $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -es fémsó-oldatokat adtam, a kipróbált anyagok most a PbNO_3 , a $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ és a HgCl_2 voltak.

Mindhárom oldatot csepegtetve adtam hozzá a HPS oldatához, és csapadék kiválását tapasztaltam. A csapadékokat leszűrtem, majd szárítószekrényben $70\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítottam. Mindhárom csapadék mérhető ^{29}Si -jelet adott.

3.3.3. A harmadik előállítási módszer

A harmadik előállítási módszer során a 3.1.1-ben leírt HPS-szintézis módosítását alkalmaztam. A vízüveg-oldatot továbbra is cseppenként adtam hozzá a megsavanyított nátrium-molibdenát-oldathoz, de a korábbinál lényegesen lassabban (kb. $2\text{ csepp}\cdot\text{min}^{-1}$). Ekkor a lombik alján fehér csapadékréteg vált ki, ami azonban nem a korábban tapasztalt kiválásnak felelt meg. A molibdénsav helyett szilikát vált ki. Az oldatot leszűrve, annak 100 cm^3 -es részleteihez $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -es fémsó-oldatokat adtam, ezúttal PbNO_3 és $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ volt a két kipróbált anyag. Mindkét esetben csapadék kiválását tapasztaltam, melyeket leszűrtem és $70\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítottam. A csapadékok mérhető ^{29}Si -jelet adtak, melyek különböztek a második módszerrel készített anyagokétól. Az elkészített HPOM-ek a 15. ábrán láthatóak.



15. ábra: balról jobbra: az Ag-HPOM, a második módszerrel készített Ba-HPOM, Pb-HPOM és Hg-HPOM és a harmadik módszerrel készített Ba-HPOM és Pb-HPOM

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Az NMR mérési körülmények

Valamennyi szilárd ^{29}Si NMR spektrum az ELTE Kémiai Intézet Bruker Avance III 500 MHz-es NMR berendezésén, MAS BB-1H 4mm-es duál mérőfejjel készült, ZrO rotorban. A mérések 6 kHz-es forgatással készültek. A mérési eredmények kiértékelésére a BRUKER TopSpin 3.1 szoftverét, a spektrumok szimulációjára az ebbe beépített SOLA szimulátor programot használtam. A felvett NMR spektrumok kiértékelésével az elkészített anyagok szerkezetéről kaphatunk információt, s vonhatunk le következtetéseket.

Az NMR spektrumok kiértékelésére CSA (kémiai árnyékolás anizotrópia) illesztést alkalmaztam. A ^{29}Si kémiai eltolódásának referenciaanyaga a TMS volt. Megjegyzendő, hogy a ^{29}Si NMR spektrumok asszignálása a 29-es izotóp alacsony relatív gyakorisága és hosszú relaxációs ideje miatt nehézkes, mivel rossz a jel/zaj arány. További nehézséget okoz, hogy a különböző kémiai környezetben lévő magok rezonanciajelei gyakran átfednek egymással. A kiértékelés során ügyelni kell arra, hogy az illesztett magok („site”) száma reális legyen, azaz az illeszkedés pontosságának növelése nem mehet a kémiai információtartalom rovására.

A mérési paraméterek többsége megegyezik minden mért spektrumnál, ezek a 4. táblázatban szerepelnek.

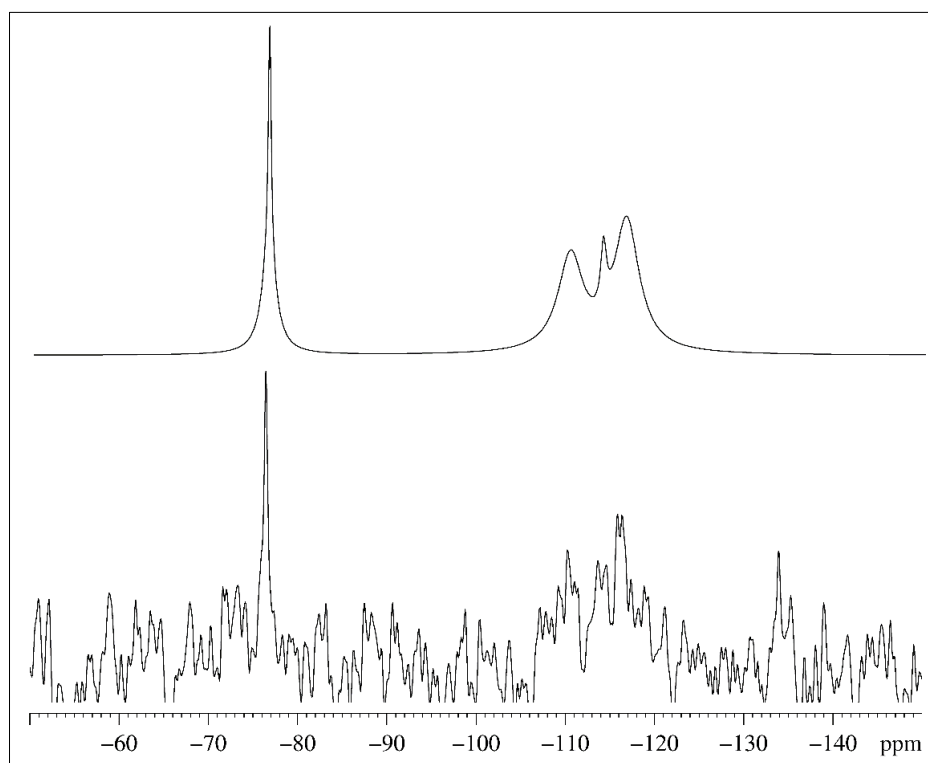
pulzusprogram	zg30
p₁ (360°) / μs	32
p₁ (90°) / μs	8
AQ / s	0,027
TD	2048
DS	0
NS	10240
PLW1 / W	148

4. táblázat: a megegyező mérési paraméterek

A változó paraméter a pulzusok közötti *relaxációs delay* idő volt, ebből kétfajta volt: $d_1 = 20$ s és $d_1 = 60$ s. A 20 s-os mérések: Ag-HPOM, Ba-HPOM (2. és 3. előállítási módok is), Pb-HPOM (3. előállítási mód), a kerámiaporok közül pedig az $x = 0; 0,33$ összetételűek. A 60 s-os mérések: Ba-HPOM (2. előállítási mód), Hg-HPOM, Pb-HPOM (2. előállítási mód), HPS oxidált és redukált forma, illetve a többi kerámiapor.

4.2. A MAS NMR spektrumok értékelése

4.2.1. Az oxidált és redukált HPS spektrumának értékelése



16. ábra: az oxidált HPS spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Intenzitás	171277	75553,9	98079,4	71611,6	46961,1
δ / ppm	-76,418	-76,334	-116,452	-110,088	-113,775
$\Delta\delta$ / ppm	27,31	21,31	63,55	33,64	33,11
η	0,066	0,121	0,172	0,859	0,158
LB	38,479	183,3446	336,5559	340,2311	77,2271
Integrál	20,12	42,1	100	73,81	11,05
Illesztés	75,270%				

5. táblázat: az oxidált HPS spektrumának kiértékelése

A mért spektrumok kiértékelésénél a δ , a $\Delta\delta$ és az η értékek a 2.3.2 és 2.3.3. részben ismertett mennyiségeknek felelnek meg, az intenzitás a csúcs magasságát jelöli, az LB érték a csúcs kiszélesedését, az integrál pedig a csúcs alatti területet. Az integrálértékek minden esetben a legnagyobb csúcs alatti területre normáltak, melynek értéke 100.

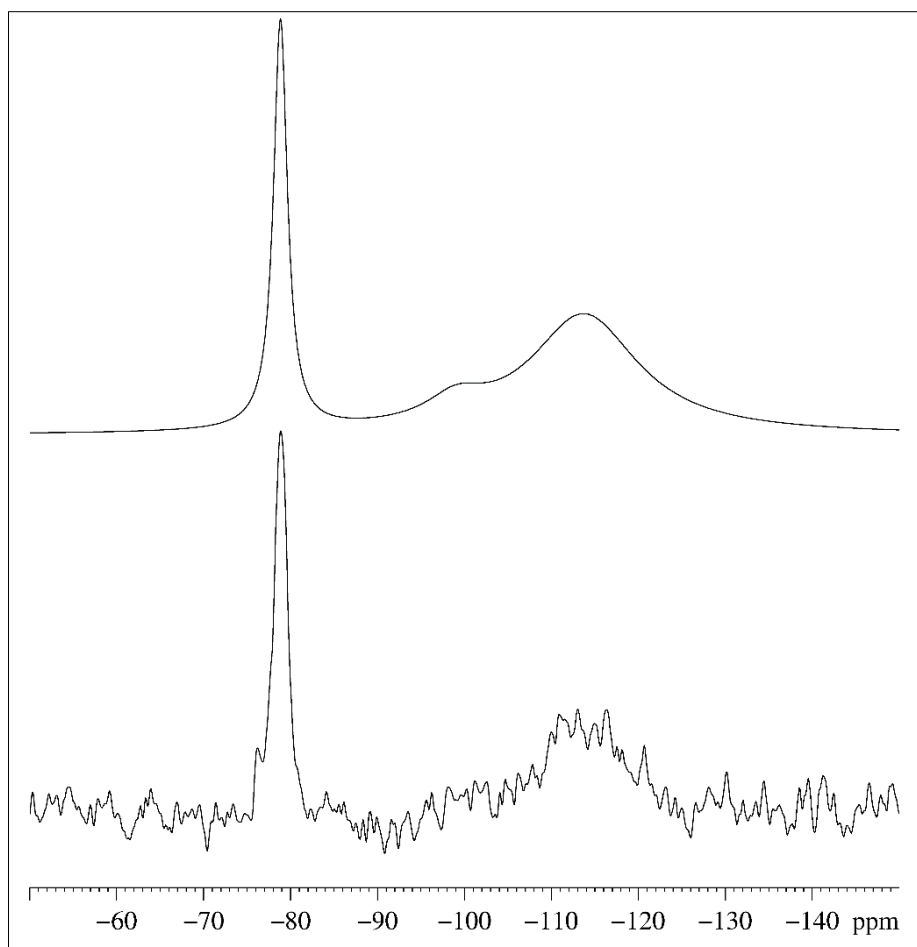
A rossz jel/zaj arány miatt az illesztés jósága is alacsony, további magok hozzáadásával viszont csak a zajra tudtam volna illeszteni, kémiai információt nem nyertem volna.

A site 1 és site 2 a HPS-ben lévő szilikát-tetraéder jeléhez tartozik, ezeknél a legszimmetrikusabb a mag körüli elektronfelhő.

A további csúcsok Q^4 szerkezetű szilikátot jeleznek. A spektrumból jól látható, hogy a HPS szennyezett: az integrálértékek csupán 25,18%-a tartozik a HPS csúcsához. Ez a szennyezés a későbbi spektrumokon is megjelenik. Megjegyzendő, hogy a Q^4 szerkezetű szilikátokhoz tartozó csúcsok felhasadása jelzi, hogy a kiindulási anyagként használt vízüveg-oldat kémiailag nem egységes: különböző polimerizáltsági fokú szilikát-anionokból áll.

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	1636643	476300,4	97475,1
δ / ppm	-78,849	-113,767	-99,065
$\Delta\delta$ / ppm	62,23	38,4	38,89
η	0,094	0,046	0,104
LB	191,033	1513,271	829,8433
Integrál	44,67	100	11,4
Illesztés	91,348%		

6. táblázat: a redukált HPS spektrumának kiértékelése

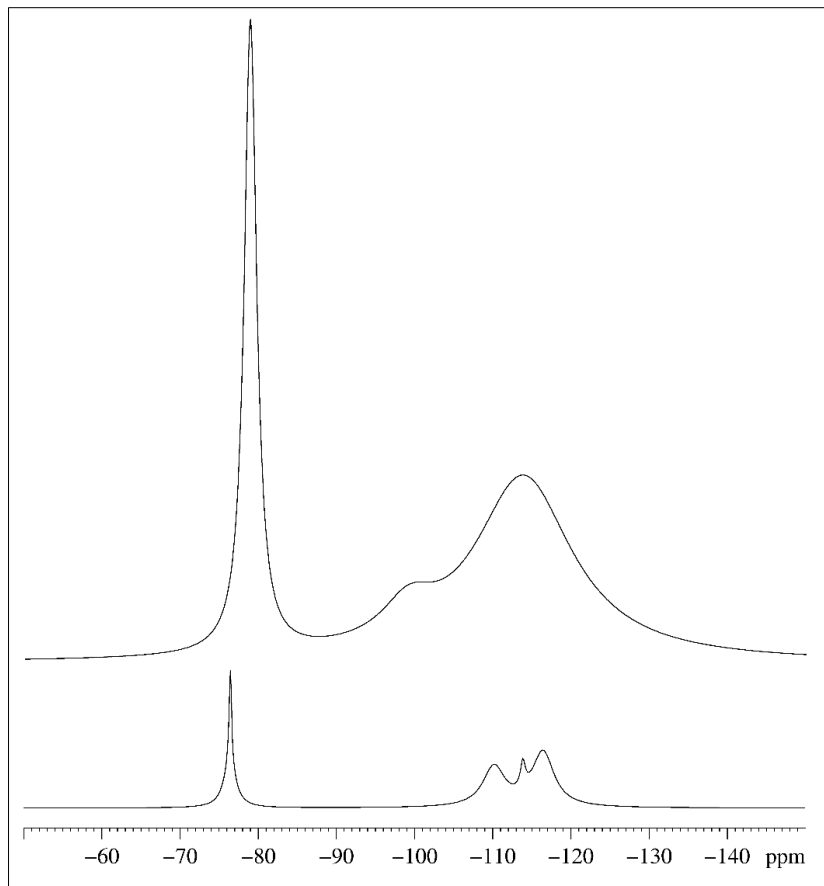


17. ábra: a redukált HPS spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

A redukált forma esetén sokkal jobb jel/zaj arányú spektrumot tudunk felvenni. A HPS-ben lévő szilikát-tetraéder jele kb. 2,5 ppm-mel eltolódott negatív irányba, ennek oka a paramágneses eltolódás, mivel a redukált forma paramágneses tulajdonságú. A lejátszódó elektronhopping hatására a HPS-ben lévő szilikát-tetraéder körüli elektronfelhő szimmetriája erősen csökkent az oxidált formához képest.

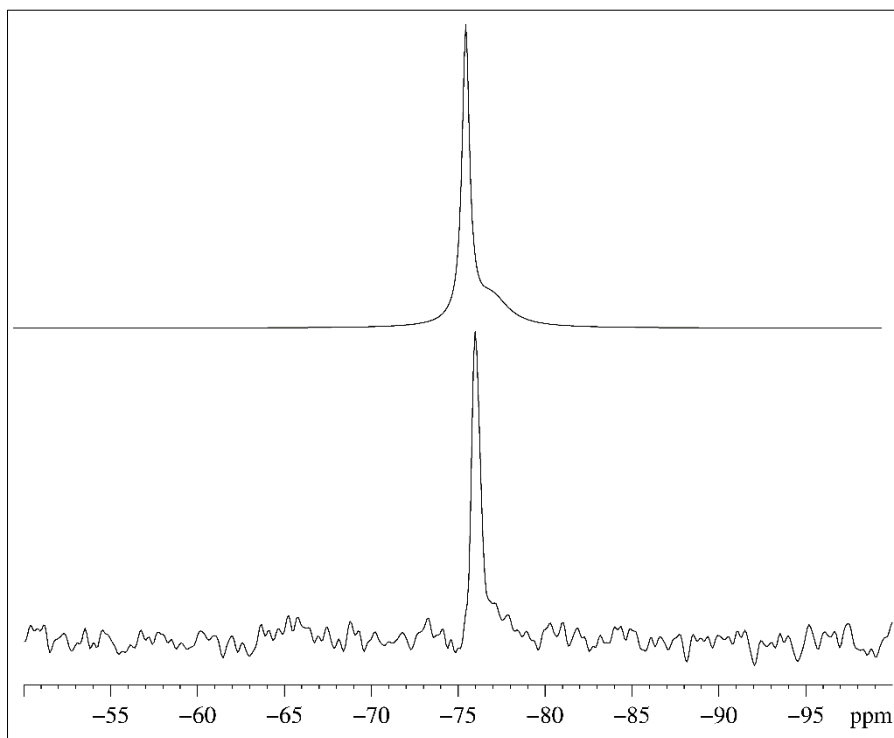
A Q^4 szerkezetű szilikát-szennyezés itt is megfigyelhető, ám érdemes megjegyezni, hogy az integrálértékek nem teljesen kvantitatívak: ugyanannak a mintának az oxidált és redukált formáját mértük, ám a redukált forma spektrumán a HPS-hez tartozó integrálérték 28,62%. A tendencia azonban látható: a minták erősen szennyezettek. A szilikát-szennyezéshez tartozó csúcsok nem különülnek el annyira, mint az oxidált formánál.

A 18. ábrán az oxidált és redukált forma illesztett spektruma látható, az összehasonlítás kedvéért. Látható, hogy a HPS-hez tartozó csúcs intenzitása a redukált formánál kb. ötszöröse az oxidált formánál mértnek. Ennek oka szintén a paramágnesességben kereshető, mivel a paramágneses elektron csatolása gyorsabb relaxációt és ezzel jelintenzitás növekedését okoz.



18. ábra: alulról fölfelé az oxidált és a redukált HPS illesztett spektruma

4.2.2. Az Ag-HPOM spektrumának értékelése



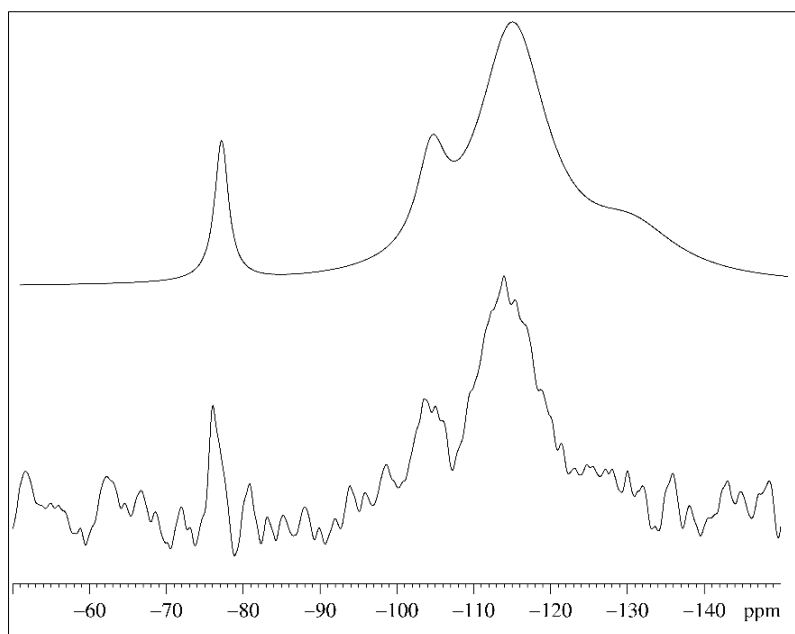
19. ábra: az Ag-HPOM spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2
Intenzitás	2428031,9	244019,9
δ / ppm	-75,986	-77,555
$\Delta\delta$ / ppm	32,98	-16,6
η	0,128	0,072
LB	50,3503	233,9157
Integrál	100	46,5
Illesztés	89,708%	

7. táblázat: az Ag-HPOM spektrumának kiértékelése

Az első HPOM előállítási módszer esetében egyedül ennél a mintánál kaptunk értékelhető spektrumot. A spektrum különlegessége, hogy ez az egyetlen, ahol a szilikát-szennyezés nem jelenik meg: tisztán az Ag-HPOM-et sikerült izolálni. A jelintenzitás a HPS redukált formájánál mértnél is nagyobb. A két illesztett mag közül az egyik az oxidált, a másik a redukált HPS-hez hasonlít, de mindkettő pozitívabb eltolódást mutat. Ennek oka az ezüstion polarizáló hatásában keresendő: a nagyméretű HPOM-anion elektronfelhőjét maga felé húzva torzítja azt, és csökkenti az árnyékolást. Az elektronfelhő torzulása a nagyobb η értéken is látszódik.

4.2.3. A különböző Ba-HPOM-ek spektrumának értékelése

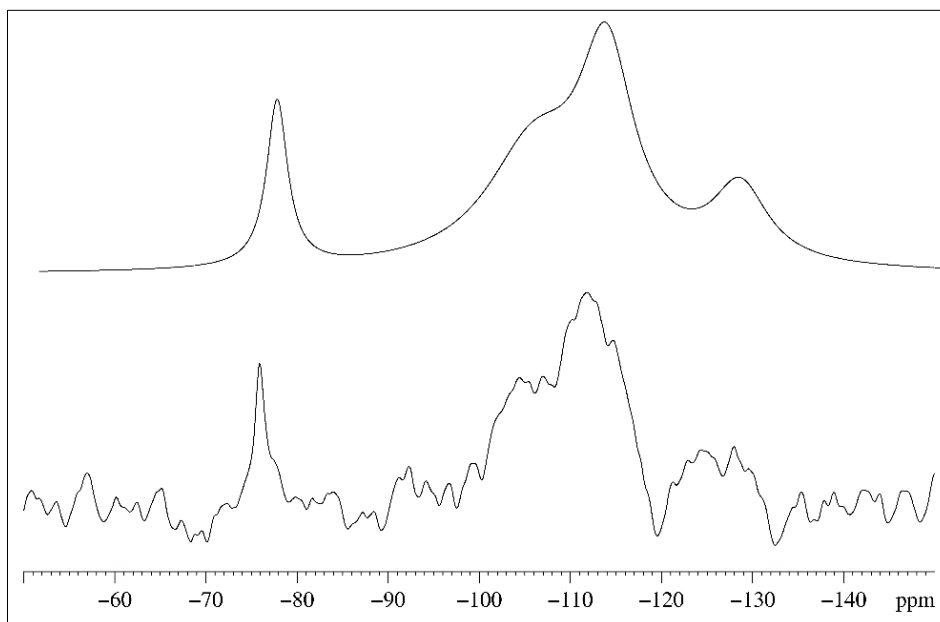


20. ábra: a második módszerrel előállított, $d_1 = 20$ s-os Ba-HPOM spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Intenzitás	190722,8	127117,2	60030,1	343117,5
δ / ppm	-76,171	-103,527	-129,61	-114,067
$\Delta\delta$ / ppm	359,48	61,18	31,93	46,41
η	0,477	0,041	0,003	0,085
LB	214,6252	446,0363	1414,3101	1092,3846
Integrál	11,13	15,35	22,48	100
Illesztés	92,523%			

8. táblázat: a második módszerrel előállított, $d_1 = 20$ s-os Ba-HPOM spektrumának kiértékelése

A spektrumon jól látszik, hogy a mért minta Ba-HPOM-tartalma igen alacsony, a szilikát-szennyezés dominál – ez az integrálértékeken is látszódik, a HPOM-csúchhoz tartozó érték mindössze 7,47%. A HPOM-csúcs jele az oxidált forma eltolódásánál jelenik meg, nem figyelhető meg polarizációs eltolódás, mint az Ag-HPOM esetében. Ez összhangban van azzal, hogy a Ba^{2+} -ionok polarizáló képessége kisebb, mint az Ag^+ -ionoké. A jelkiszélesedés jelentős, több, mint tízszerese az oxidált HPS-nél tapasztaltaknak, illetve az elektronfelhő is sokkal nagyobb aszimmetriát mutat, mint az eddigi mintáknál. Ezek a kiugró értékek valószínűleg az alacsony jel/zaj aránynak köszönhető, pontatlan értékek, mivel ennél az anyagnál az Ag-HPOM-hez képest szimmetrikusabb elektronfelhő megjelenését várhatjuk. A szilikát-szennyezéshez tartozó csúcsok esetén megjelent egy új váll, az eddigi legnegatívabb kémiai eltolódással, ami egy összetett szilikát-anion (ciklikus oligomer) megjelenését jelzi.

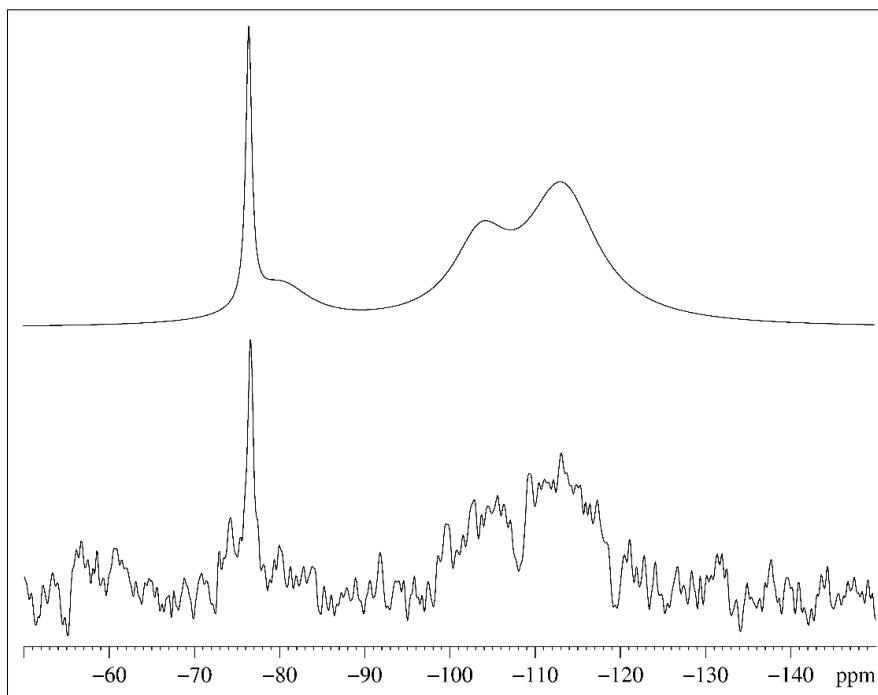


21. ábra: a második módszerrel előállított, $d_1 = 60$ s-os Ba-HPOM spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Intenzitás	175719,8	80446,6	211259,5	122630,6
δ / ppm	-76,079	-126,913	-112,261	-104,268
$\Delta\delta$ / ppm	40,55	37,8	40,67	40,81
η	0,152	0,092	0,098	0,088
LB	277,178	730,8909	722,9189	1276,869
Integrál	31,8	38,01	98,76	100
Illesztés	91,490%			

9. táblázat: a második módszerrel előállított, $d_1 = 60$ s-os Ba-HPOM spektrumának kiértékelése

A hosszabb delay idővel felvett spektrum ugyanazt a tendenciát mutatja, mint az előző (mindössze 11,84% a HPOM-csúchhoz tartozó terület, nagyobb az elektronfelhő-torzulás). A szilikát-szennyezéshez tartozó új váll ennél a spektrumnál teljesen elkülönül, és csak ennél a mintánál megfigyelhető csúcsot ad.



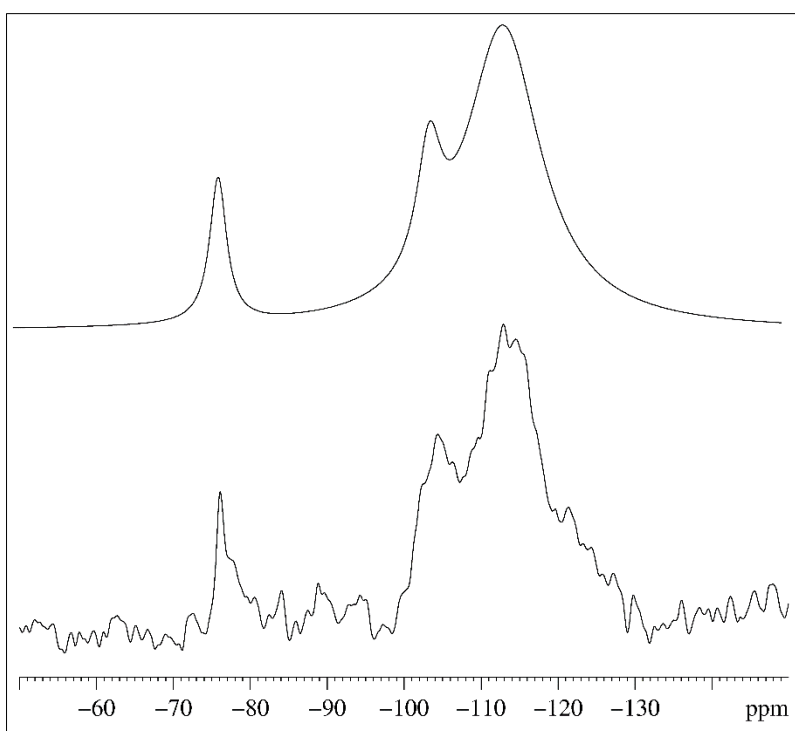
22. ábra: a harmadik módszerrel előállított Ba-HPOM spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Intenzitás	1059011	290892,3	517862,8	149989
δ / ppm	-76,54	-103,801	-113,225	-80,202
$\Delta\delta$ / ppm	12,66	77,15	66,96	36,04
η	0,018	0,01	0,21	0,083
LB	82,8959	772,5288	990,7053	863,1523
Integrál	17,45	44,02	100	25,31
Illesztés	88,590%			

10. táblázat: a harmadik módszerrel előállított Ba-HPOM spektrumának kiértékelése

A harmadik módszerrel készített Ba-HPOM spektrumán látszik a már ismert szilikát-szennyezés, viszont a HPOM-csúcs jele az Ag-HPOM-ével analóg. A jelintenzitás jelentősen megnőtt, több, mint az ötszöröse a korábbi Ba-HPOM mintakénak. Az Ag-HPOM-hez hasonlóan itt is két mag tartozik a HPOM-csúcsához, egy az oxidált és egy a redukált HPS-hez hasonló. Utóbbi mag jelkiszélesedése nagyobb, mint az Ag-HPOM esetében. Az elektronfelhő összességében szimmetrikusabb az Ag-HPOM-nél tapasztaltnál, azaz ez a spektrum a várt tendenciát mutatja – az elhanyagolható polarizáció miatt nem torzul (annyira) az elektronfelhő.

4.2.4. A különböző Pb-HPOM-ek spektrumának értékelése

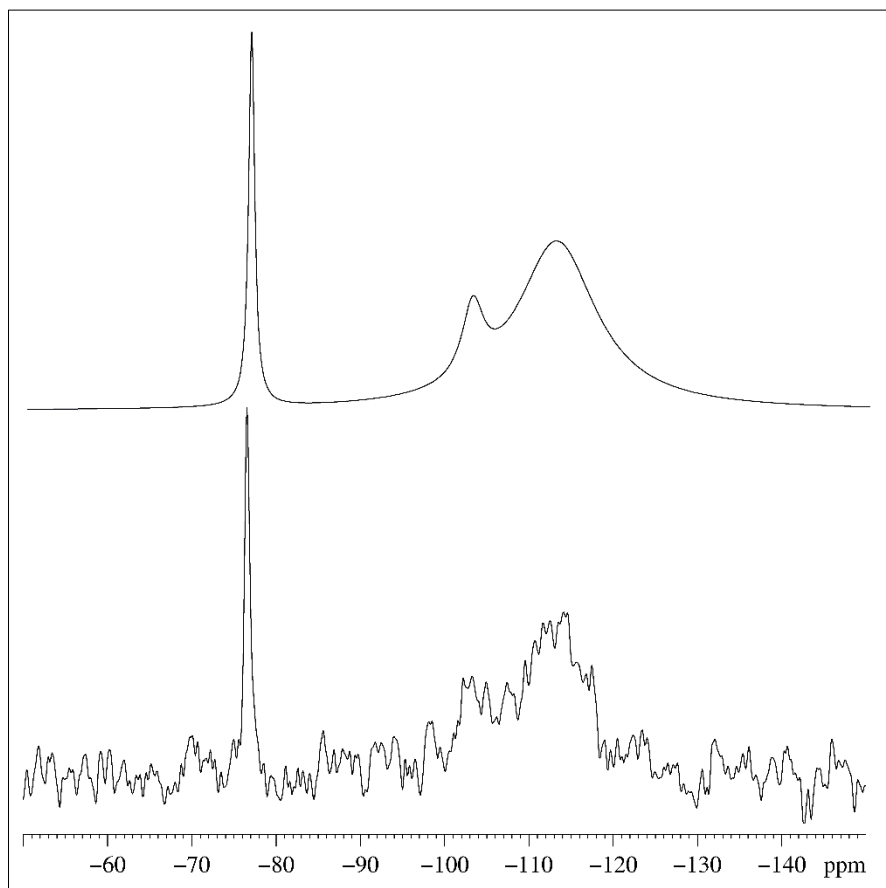


23. ábra: a második módszerrel előállított Pb-HPOM spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	200077,9	171658,2	413325,6
δ / ppm	-76,723	-104,093	-113,75
$\Delta\delta$ / ppm	46,72	49,53	30,11
η	0,153	0,122	0,125
LB	264,3563	385,3005	1184,9384
Integrál	11,02	13,75	100
Illesztés	92,552%		

11. táblázat: a második módszerrel előállított Pb-HPOM spektrumának kiértékelése

A második módszerrel előállított Pb-HPOM az ugyanilyen módon előállított Ba-HPOM-hez hasonlóan alacsony jelintenzitást és nagyobb jelkiszéledést mutat. A Pb^{2+} -ion erősebben polarizál, mint a Ba^{2+} -ion, erősebben torzítja az anion elektronfelhőjét. Az η értéke az Ag-HPOM-nél kapottnál is magasabb, azaz a Pb^{2+} -ionok aszimmetrikusabb elektroneloszlást eredményeznek.



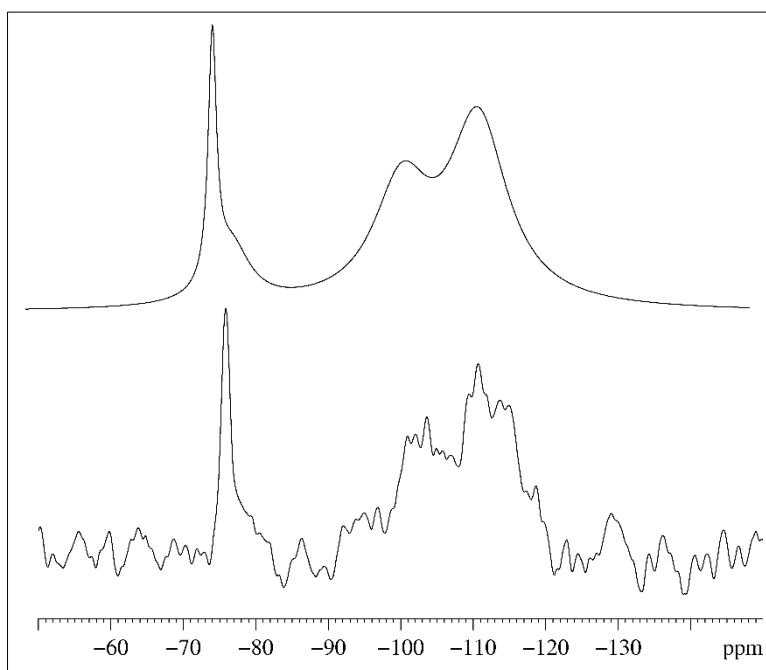
24. ábra: a harmadik módszerrel előállított Pb-HPOM spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	1263848,4	247877,6	566330
δ / ppm	-76,544	-102,796	-112,836
$\Delta\delta$ / ppm	29,63	49	34,64
η	0,135	0,108	0,126
LB	84,5534	306,4411	1130,8034
Integrál	17,07	12,08	100
Illesztés	86,732%		

12. táblázat: a harmadik módszerrel előállított Pb-HPOM spektrumának kiértékelése

A harmadik módszerrel előállított Pb-HPOM spektrumán a Ba-HPOM-hez hasonlóan látszódik a jelentősen megnövekedett jelintenzitás, majdnem hatszoros a különbség. Az Ag-HPOM-hez és a Ba-HPOM-hez képest azonban csak egy mag tartozik a HPOM-csúcsához, a redukált HPS-hez hasonló hiányzik. A második módszerrel előállított Pb-HPOM-hez hasonlóan itt is látszódik az aszimmetrikusabb elektronfelhő.

4.2.5. A Hg-HPOM spektrumának értékelése



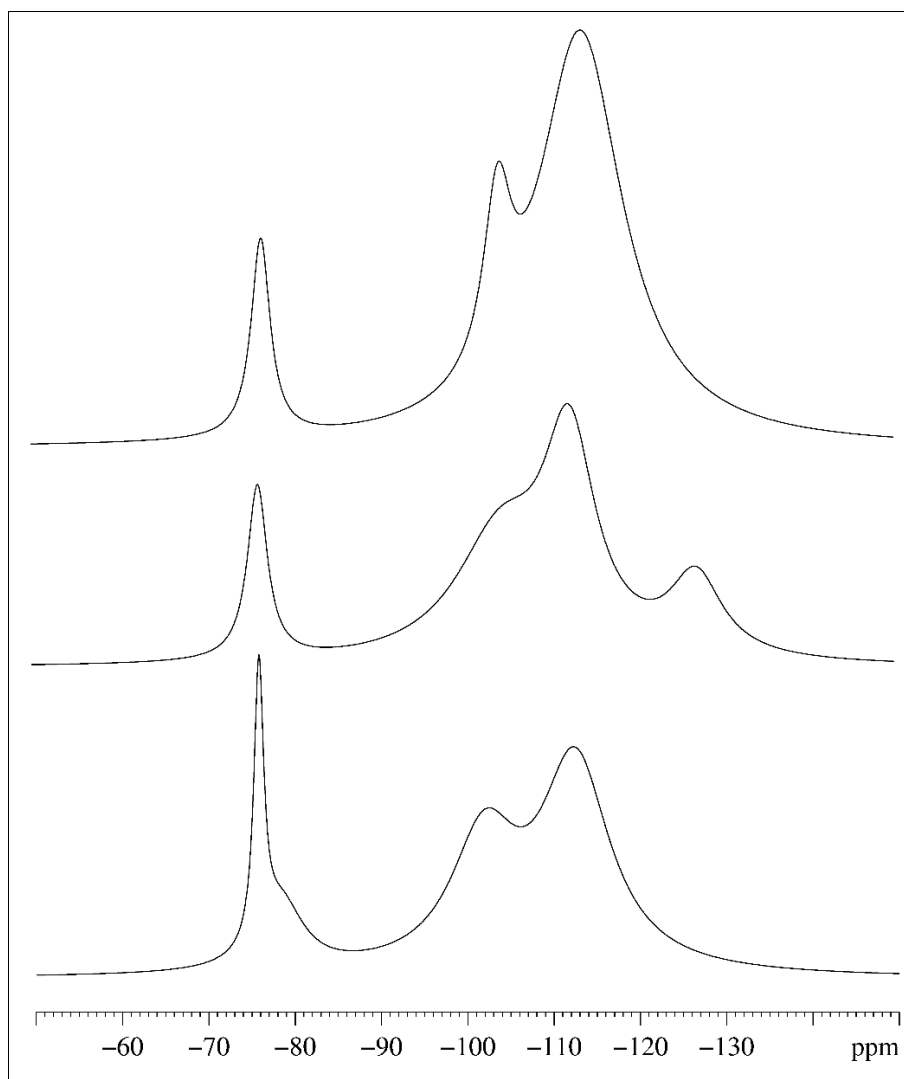
25. ábra: a Hg-HPOM spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Intenzitás	280951,6	63829,7	131631,9	210005,1
δ / ppm	-75,735	-78,440	-101,948	-112,44
$\Delta\delta$ / ppm	11,98	33,83	54,33	27,84
η	0,106	0,056	0,115	0,146
LB	136,3983	623,2341	936,1853	968,238
Integrál	19,19	19,71	60,65	100
Illesztés	93,345%			

13. táblázat: a harmadik módszerrel előállított Pb-HPOM spektrumának kiértékelése

A Hg-HPOM a második előállítási módszerrel készült. Ennek ellenére a HPOM-csúcs jelintenzitása (bár még mindig alacsonyabb az első és a harmadik módszerek esetében mértéknél) jóval nagyobb, mint a Ba-HPOM és Pb-HPOM mintáknál. Itt is két mag tartozik a HPOM-csúcsához, mint az Ag-HPOM esetében. Az oxidált formához hasonlító csúcs kémiai eltolódásán látszik a Hg²⁺-ionok polarizáló hatása, mely az η értékekben is megjelenik, bár megjegyzendő, hogy kisebb az aszimmetria, mint a Pb-HPOM-nél.

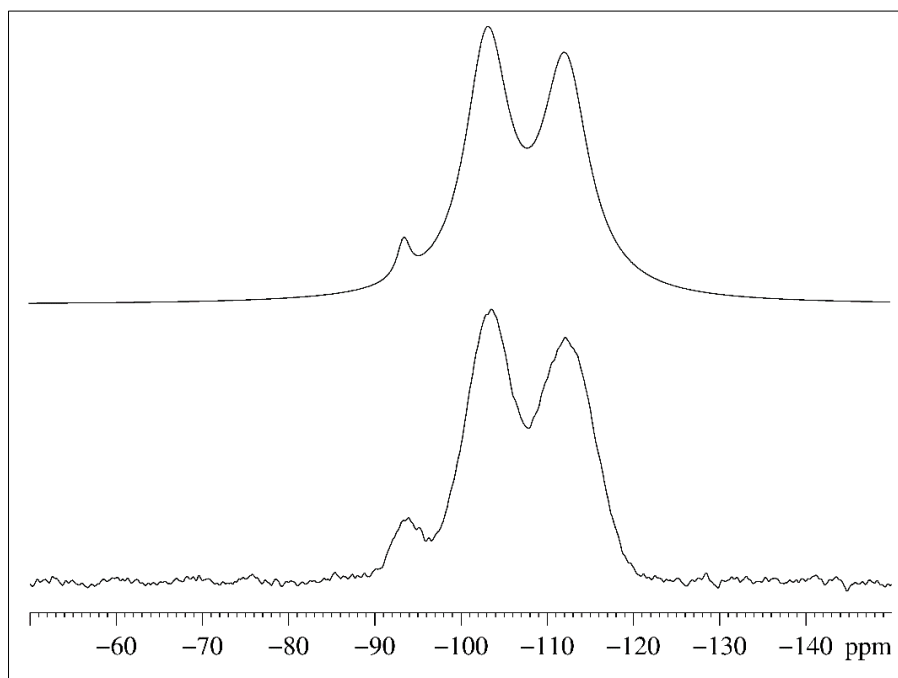
4.2.6. A második módszerrel előállított HPOM-ek spektrumának összehasonlítása



26. ábra: alulról fölfelé a Hg-HPOM, a $d_1 = 60$ s-os Ba-HPOM és a Pb-HPOM illesztett spektruma

A 26. ábrán a második módszerrel előállított HPOM-ek illesztett spektrumai láthatók, az összehasonlítás kedvéért. Itt kihangsúlyozódik a Hg-HPOM-nél mért jelintenzitás kiemelkedő volta, ami a Ba-HPOM-énél 75%-kkal, a Pb-HPOM-énél 55%-kal nagyobb. A HPOM-csúcs eltérő jelalakja is jól megfigyelhető.

4.2.7. A kerámiaporok spektrumának összehasonlítása

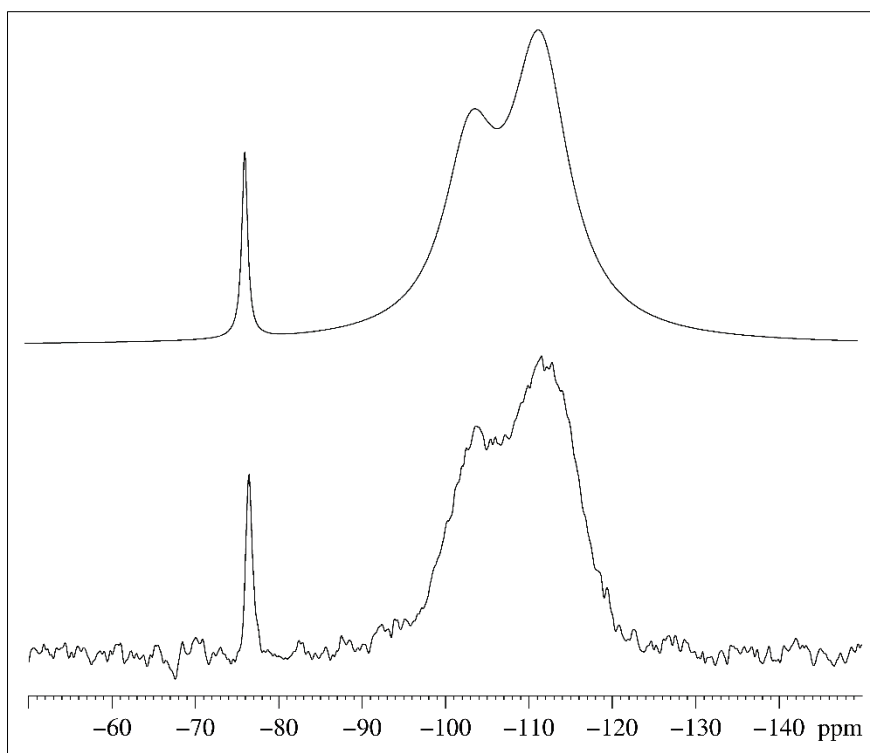


27. ábra: az $x = 0$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	327306,9	2179711,4	1954714,3
δ / ppm	-93,54	-103,155	-112,283
$\Delta\delta$ / ppm	38,52	34,88	39,06
η	0,099	0,109	0,096
LB	185,139	611,6112	645,5266
Integrál	4,59	100	94,58
Illesztés	94,391%		

14. táblázat: az $x = 0$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektrumának kiértékelése

Az első kerámiaminta még nem tartalmazott HPS-t, tisztán TEOS-ból készült. A korábbi szilikát-szennyezéssel analóg csúcsok itt is megjelennek, -103 ppm-nél és -112 ppm-nél. A spektrum érdekessége, hogy a szilikát-jelek mindegyikénél a negatívabb kémiai eltolódáshoz tartozó csúcs intenzitása a magasabb, kivéve itt. Ezeken kívül egy harmadik, kisebb csúcs is megfigyelhető -93 ppm-nél, ami az integrálértékek mindössze 2,3%-át adja. Ez az érték pont a Q^2 és a Q^3 kapcsolódás irodalmi adatainak határán van. Ez a csúcs az elreagálatlan TEOS-ból származik, egy vagy kettő -OH-csoport megmaradását jelzi, amelyek tipikusan a felületen helyezkednek el. Ez a csúcs a többi minta esetében hiányzik, ami azt jelzi, hogy a TEOS teljesen elreagált.

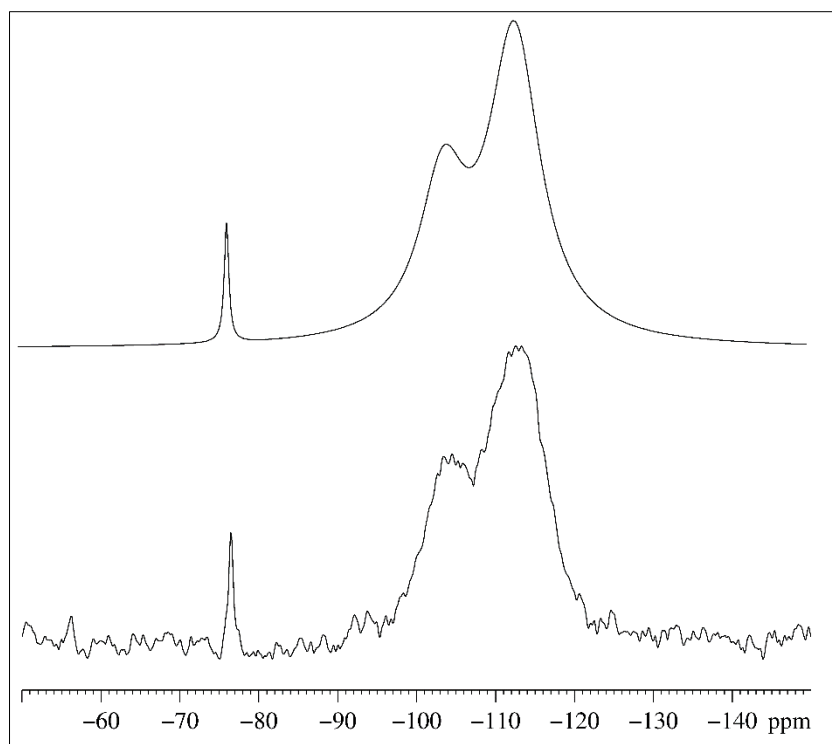


28. ábra: az $x = 0,33$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	1030380	977183,8	1577217,5
δ / ppm	-76,408	-103,452	-111,799
$\Delta\delta$ / ppm	70,24	41,15	9,36
η	0,094	0,021	0,108
LB	82,3211	751,7696	829,7767
Integrál	6,59	56,23	100
Illesztés	95,102%		

15. táblázat: az $x = 0,33$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektrumának kiértékelése

A HPS-csúcs intenzitása alacsonyabb a szilikát-csúcsokénál, ami az alacsony HPS-tartalomtól következik. A kémiai eltolódása az oxidált formáénál jelentkezik, a sárga szín mellett ez is jelzi azt, hogy a HPS a reakció közben nem támada meg az etanolt. Az integrálértékek csupán 4,05%-át adja a HPS-csúcs, ez annak tekintetében nem meglepő, hogy a TEOS mellett a szennyezés is a szilikát-csúcsok területét növeli. Az elektronfelhő aszimmetriája magasabb a tiszta HPS-énél, de alatta marad a HPOM-ekénél.

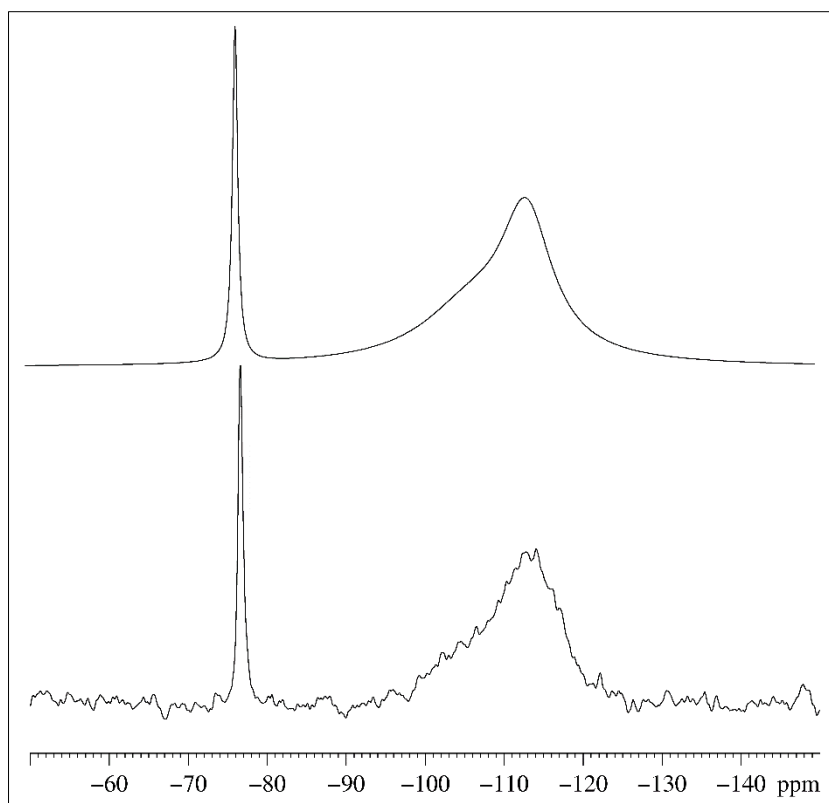


29. ábra: az $x = 0,5$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	502516,8	646417,4	1291550,5
δ / ppm	-76,365	-103,802	-112,899
$\Delta\delta$ / ppm	38,54	39,33	53,97
η	0,096	0,089	0,092
LB	70,4093	712,4863	781,7202
Integrál	3,56	45,69	100
Illesztés	95,834%		

16. táblázat: az $x = 0,5$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektrumának kiértékelése

A HPS-csúcs kémiai eltolódása, illetve az aszimmetria-faktor értéke gyakorlatilag megegyezik az $x = 0,33$ mintáéval. A spektrum érdekessége, hogy a jelintenzitás csupán a fele az előző mintáénak, a HPS-csúcsához tartozó integrálérték is mindössze 2,39%.

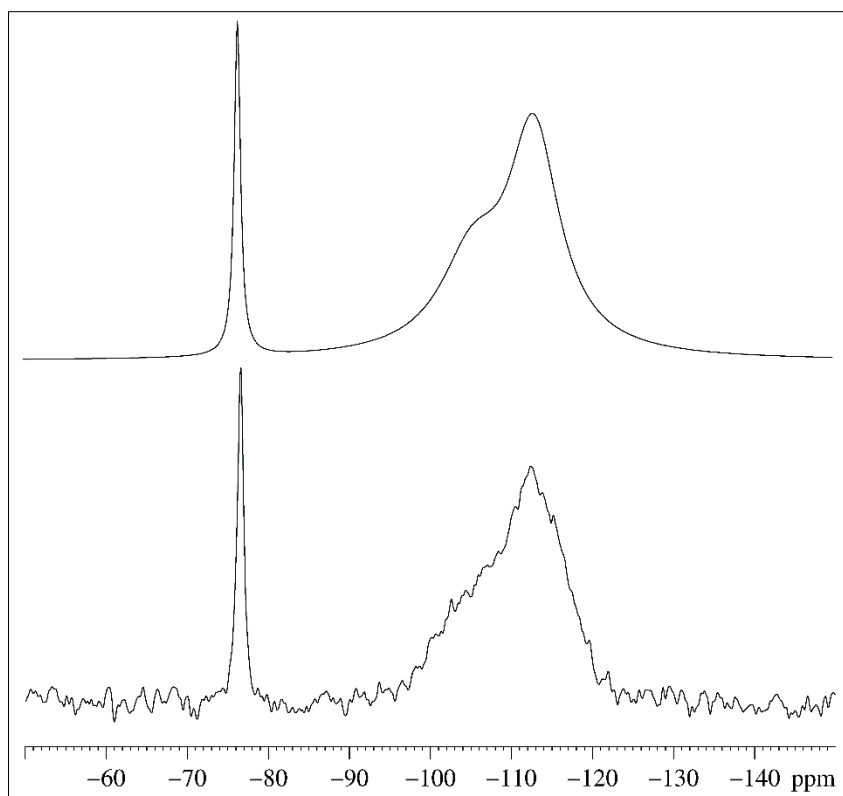


30. ábra: az $x = 0,66$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	2602498	1084165,7	412884,5
δ / ppm	-76,572	-113,492	-106,384
$\Delta\delta$ / ppm	31,23	39,84	28,26
η	0,1	0,031	0,093
LB	79,4587	774,1532	1530,6295
Integrál	25,01	100	74,01
Illesztés	94,717%		

17. táblázat: az $x = 0,66$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektrumának kiértékelése

Az $x = 0,66$ minta esetén a HPS-csúcs jelintenzitása már magasabb, mint a szilikát-csúcsoké, összhangban a magasabb HPS-tartalommal. Az integrálérték is nagyobb, 12,57%-át adja a teljes területnek. A kémiai eltolódás és az aszimmetria-faktor értéke megegyezik az előző mintákéval. A szilikát-csúcsok esetén a -106 ppm-hez tartozó az eddigi mintákkal szemben nem különül el, csak vállként jelentkezik.



31. ábra: az $x = 1$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektruma, alul a mért, felül az illesztett változat

	Site 1	Site 2	Site 3
Intenzitás	1859994,9	1224954	506645,6
δ / ppm	-76,477	-113,128	-105,525
$\Delta\delta$ / ppm	31,82	26,81	56,85
η	0,059	0,073	0,076
LB	92,3054	763,9552	967,3589
Integrál	18,61	100	52,14
Illesztés	94,417%		

18. táblázat: az $x = 1$ összetételnek megfelelő HPS-TEOS kerámiapor spektrumának kiértékelése

Az $x = 1$ minta esetében a HPS-csúcs jelintenzitása szintén magasabb, mint a szilikát-csúcsoké, ám alatta marad az $x = 0,66$ mintáénak. Ugyanez a tendencia látszódott az $x = 0,33$ és $x = 0,5$ minták esetén, viszont az arány itt kisebb, az $x = 0,66$ minta jelintenzitása 1,4-szerese az $x = 1$ mintáénak. A HPS-csúcsához tartozó integrálérték 10,90%. A jelintenzitások és az integrálértékek tekintetében összefüggés mutatható ki:

$$\frac{0,33_{jelintenzitás}}{0,5_{jelintenzitás}} * \frac{0,5_{integrál}}{0,33_{integrál}} = \frac{0,66_{jelintenzitás}}{1_{jelintenzitás}} * \frac{1_{integrál}}{0,66_{integrál}} \quad (11)$$

A (11) egyenletben az integrálérték a HPS-csúcsához tartozó, a teljes területhez képest százalékban megadott érték (pl. $0,33_{integrál} = 4,05\%$). Az egyenlet két oldalának értéke közötti eltérés mindössze 0,27%. Hasonlóan:

$$\frac{0,66_{jelintenzitás}}{0,33_{jelintenzitás}} * \frac{0,33_{integrál}}{0,66_{integrál}} = \frac{1_{jelintenzitás}}{0,5_{jelintenzitás}} * \frac{0,5_{integrál}}{0,1_{integrál}} \quad (12)$$

Ez esetben az egyenlet két oldalának értéke közötti eltérés 1,4%. A (11) és (12) egyenletekből látszik, hogy a kerámiaporok HPS-tartalma és a mért NMR spektrumok között matematikailag leírható összefüggés van.

A szilikát-csúcsok esetén az $x = 0,66$ mintához hasonlóan a pozitívabb csak vállként jelentkezik, nem külön csúcsként.

4.3. Konklúzió

Szaklaboratóriumi munkám során sikerült kidolgoznom egy módszert, amellyel szilárd halmazállapotban, oxidált formában nyerhetünk ki HPS-t. Az így előállított anyag azonban szilikáttal szennyezett, így a folyamat további finomításokat, tisztítási lépéseket kíván. Az előállított HPOM-ek NMR spektrumán jól látszik a polarizáció hatása, az előállított anyagok kötésének ionosabb/kovalensebb jellege. A kerámiaporok esetén összefüggést mutattam ki az összetétel és a mért spektrumok között.

A témában végzett további kutatások számára három fő irányt tudok javasolni:

- 1) A HPS előállításának tökéletesítése, hogy tisztán sikerüljön izolálni az anyagot.
- 2) A nehézfém-HPOM-ek vezetőképességének vizsgálata, esetleges félvezető mivoltának kihasználása.
- 3) A HPS-TEOS kerámiák esetén további anyagok előállításával ellenőrizni a (11), (12) egyenleteket.

5. Összefoglalás

Heteropolisav származékok előállítása és szerkezetvizsgálata NMR-rel

Török Mátyás, anyagtudomány mesterszakos hallgató
ELTE TTK Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék

Témavezető: **Dr. Rohonczy János** egyetemi docens

ELTE TTK Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék

A heteropolisavak és azok származékai Berzelius óta ismert vegyületek, s bár sokfajta felhasználási módszerüket fejlesztették már ki (pl. korrózióvédelem, festékanyag-gyártás, nukleáris hulladék kezelés...), az ez irányú kutatások koránt sem teljeseek.

Szaklaboratóriumi munkám során az α -H₄SiMo₁₂O₄₀ összegképletű szilikododekapolimolibdénsavat és annak származékait szerettem volna előállítani. A HPS oxidált formájának sikeres kinyerése szilárd halmazállapotban, megfelelő termeléssel sok előkísérletet kívánt, s még így is viszonylag hosszú, oldószerigényes folyamat volt. Az előállítás nem tökéletes: a HPS mellett szilikát-szennyezés is került a kinyert szilárd anyagba, így a folyamat további tisztítási lépéseket kíván.

A kinyert HPS-ből csapadékleválasztással négyféle HPOM-et állítottam elő, háromféle módszerrel. Ezen kívül HPS-TEOS kerámiaporokat állítottam elő $x = 0; 0,33; 0,5; 0,66; 1$ összetételben, ahol az x a HPS anyagmennyisége $n = 1$ mol TEOS-hoz képest. A kerámiaporokat szol-gél módszer segítségével állítottam elő, 24 órás refluxáltatás mellett.

Az előállított anyagokat ²⁹Si MAS NMR-rel vizsgáltam. Az oxidált és redukált állapotú HPS-minta összehasonlításakor erőteljes jelnövekedést tapasztaltam a redukált forma esetében, mely a paramágneses tulajdonságnak köszönhető. A HPOM-ek esetében a spektrumokon megfigyelhető a kationok polarizáló hatása, a kémiai eltolódás és az aszimmetria-faktor értékeiben. A kerámiaporok esetén látszódik, hogy a HPS oxidált formában maradt a reakció végén is, emellett matematikai összefüggést kaptam az összetétel és a mért spektrumok között.

6. Summary

Synthesis of Heteropoly Acid Derivatives and their Structural Analysis with NMR Spectroscopy

Mr. Mátyás Török, MSc student in Materials Science

Place of diploma work: Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Place of defence: Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: Dr. János Rohonczy, associated professor

Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Heteropoly acids and their derivatives are known since Berzelius, and even though there are plenty of application of them (e. g. in corrosion resistance, in dye manufacturing, in nuclear waste treatment etc.), there's still a big potential in this field for successful researches.

The aim of this diploma work was to synthesize the silicododeca-polymolybdenic acid (with the molecular formula $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) and its derivatives. Getting the oxidized form of the HPA, in solid state and with an acceptable yield needed a lot of pre-experiments to be done. The process was still relatively long and there's a considerable amount of waste of solvents.

The production wasn't perfect: there was a lot of silicate contamination in the solid material beside of the HPA, so the process needs to be improved with further cleaning steps.

I have synthesized four kinds of HPOM in altogether three methods from the previously gained HPA. I also have produced HPA-TEOS ceramic powders in various composition: $x = 0; 0,33; 0,5; 0,66; 1$ where x stands for the amount of substance of the HPA in comparison to $n = 1$ mol TEOS. The ceramic powders were made with the sol-gel process, with the refluxation time being $t = 24$ h.

All of the materials were examined with ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. The HPA-sample was synthesized in both oxidized and reduced forms. The ^{29}Si MAS NMR spectrum of the reduced form showed a massive increase in the signal intensity, because of the paramagnetic nature of this reduced form. The HPOM-spectra shows the effect of the polarizing power of the cations, both in the chemical shift and the assimetry factor values. In case of the ceramic powders we have observed that the HPA stayed in its oxidized form until the end of the reaction, and it was possible to describe a mathematical formula between the composition of the powder and the measured spectra.

7. Irodalomjegyzék

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Heteropoly_acid
- [2] Berzelius, J.J.: *Pogg. Ann.* **6**, 369, 380. (1826)
- [3] Svanberg, L.; Struve, H.: *J. Prakt. Chem.* **44**, 257 (1848)
- [4] Borrás-Almenar, Juan J. et al: *Polyoxometalate Molecular Science*, Springer Science+Business Media, 10 (2003)
- [5] Borrás-Almenar, Juan J. et al: *Polyoxometalate Molecular Science*, Springer Science+Business Media, 11 (2003)
- [6] Altenau, I. I., Pope, M. T., Prados, R. A. and So, H. Models for Heteropoly Blues. Degrees of Valence-Trapping in Vanadium(IV)- and Molybdenum(V)-Substituted Keggin Anions, *Inorg. Chem.* **14**, 417-421. (1975)
- [7] Pauling, L. C. The molecular structure of the tungstosilicates and related compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2868-2880. (1929)
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyoxometalate>
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Chemistry*, Wiley, (1999)
- [10] J. Hu, R. C. Burns, J.-P. Guerbois, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **152**, 141. (2000)
- [11] K. Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3146. (1975)
- [12] <http://www.chem.gla.ac.uk/cronin/media/papers/toc/319.jpg>
- [13] Chen, T. L., Ji, J., Xiao, S. X., Cai, T. X. and Yan, G. S., The electronic structure of Keggin anion (PW₁₂O₄₀)³⁻ and catalytic properties., *Int. J. Quantum Chem.*, **44**, 1015-1025. (1992)
- [14] San Ping Jiang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7637-7655. (2014)
- [15] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3194. (1982)
- [16] Lomakina, S. V.; Shatova, T. S.; Kazansky, L. P. *Corros. Sci.*, **36**, 1645. (1994)
- [17] Hair, M. L.; Lok, K. P.; Winnik, F. M. U.S. Patent 4705567 A, *Chem. Abstr.*, **108**, 77366. (1987)
- [18] Ludwig, T. E. U.S. Patent 4444592 A, 1984; *Chem. Abstr.* **101**, 112429. (1984)
- [19] Lyman, C. U.S. Patent 2895892, Lyman, C. U.S. Patent 2981622 (1961)
- [20] Polak, A.; Beuhler, A. J. U.S. Patent 4500667, **1985**; *Chem. Abstr.* **102**, 186315. U.S. Patent 4560444, *Chem. Abstr.* **104**, 199127. (1985)
- [21] Wang, S.; Chen, Y. Chinese Patent CN 1091828 A, *Chem. Abstr.* **124**, 44331. (1994)
- [22] Osakai, T.; Himeno, S.; Saito, A.; Katano, H. *Electroanalysis (N.Y.)*, **5**, 275. (1993)
- [23] Blasius, E.; Nilles, K. H. European Patent EU 73261 A1 (English equivalent, U.S. Patent 4460474); *Chem. Abstr.* **99**, 12575. (1983)

- [24] Hekmatshoar, R. et al.: $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ as a Heterogeneous Recyclable Catalyst for the Air Oxidation of Thiols Under Solvent Free Conditions, *Molecules*, **12**, 2223-2228. (2007)
- [25] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-Gel Science*, Academic Press Inc., San Diego, **2** (1990)
- [26] Sinkó K.: Kémiai anyagtudomány I., ELTE, 2016
- [27] Hench, L.: The sol-gel process, *Chem. Rev.*, **90**, 33–72. (1990)
- [28] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-Gel Science*, Academic Press Inc., San Diego, 116-128. (1990)
- [29] Innocenzi, P.: *The Sol to Gel transformation*, Springer International Publishing, 8-12. (2016)
- [30] Lofgreen, J. E.: Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol-gel silica, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 911-933. (2014)
- [31] Minami, N.; Hiraoka, M.; Izumi, K.; Uchida, Y. Japanese Patent JP 08113732 A2, *Chem. Abstr.* **125**, 117543. (1996)
- [32] Asuka, M.; Myazaki, M.; Nakatani, Y.; Myamoto, K. Japanese Patent JP 07333401 A2, *Chem. Abstr.* **124**, 215718. (1996)
- [33] Orel, B.; Lavrencic-Stangar, U.; Hutchins, M. G.; Kalcher, K. *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, 251. (1994)
- [34] Farhadi, S.: Polyoxometalate-zirconia (POM/ZrO₂) nanocomposite prepared by sol-gel process, *Appl. Catalysis A: General*, **354**, 119-126. (2009)
- [35] Dr. Sohár Pál: *Kulcs a molekulaszervezethez: mágneses magrezonancia- (NMR-) spektroszkópia*, előadás a Mindentudás Egyeteme előadássorozatban, 2007. 05. 14., kivonat:
<http://www.muszeroldal.hu/measurenotes/Soharcikk.pdf>
- [36] Dr. Rohonczy János: *Szilárd anyagok szerkezetvizsgálata MQMAS NMR módszerrel*, monográfia *A kémia újabb eredményei* c. műben, Budapest: Akadémiai Kiadó, 155. (2006)
- [37] Dr. Rohonczy János: *Az NMR spektroszkópia alapjai* órai jegyzet, ELTE Kémiai Intézet Szervetlen kémiai Tanszék
- [38] Dr. Rohonczy János: *Szilárd anyagok szerkezetvizsgálata MQMAS NMR módszerrel*, monográfia *A kémia újabb eredményei* c. műben, Budapest: Akadémiai Kiadó, 156-170. (2006)
- [39] Szalay Zsófia: *Foszfátüvegek vizsgálata multinukleáris NMR spektroszkópiával*, Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék (2007)
- [40] Uhlig, F., Marsmann, H.C., ²⁹Si NMR Some Practical Aspects, *Gelest Catalog* (2008)
- [41] *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **0**, 1457-1460. (1988)
- [42] <http://www.process-nmr.com/Table%205%2029Si%20Shifts.htm>
- [43] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3194. (1982)
- [44] Bamoharram, F. F., Heravi M. M., *J. Mol. Cat.*, **225**, 219-225. (2006)

8. Nyilatkozat

NYILATKOZAT

Név: Török Mátyás

ELTE Természettudományi Kar, szak: Anyagtudomány MSc

Neptun azonosító: TE0AE9

Szakdolgozat címe: Heteropolisav származékok előállítása és szerkezetvizsgálata NMR-rel

A **szakdolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 20

a hallgató aláírása