

**VÁLASZ**  
**Dr. Dinya Zoltán,**  
az MTA doktora, egyetemi tanár bírálatára

Nagyon szépen köszönöm Bírálóm gondos véleményezését és elismerő szavait a disszertáció tudományos értékeire vonatkozóan. Bírálóm a hazai felsőoktatás jeles képviselője, aki komoly elismerést szerzett az infravörös és a tömegspektroszkópiai módszerek oktatása, valamint a spektrokémia analitikai alkalmazása területén. Az „Infravörös spektroszkópia” című egyetemi jegyzetéből generációk tanultak.

A bírálat a 2. sorszámú oldallal kezdődik, általános észrevételeket és 12 kérdést, kritikát fogalmaz meg. A válaszokat a feltett kérdések, megjegyzések, kritikák sorrendjében, az oldalszám és a bekezdés feltüntetésével adom meg.

***Válasz a 2-3. oldalakon megfogalmazott általános észrevételekkel kapcsolatban***

***(a) 2. oldal, 2. bekezdés***

Őszintén sajnálom az értekezés alapjául szolgáló publikációs jegyzék sorszámozásának hibáját a 6. fejezetben.

***(b) 2. oldal, 3-7. bekezdések, 3. oldal 1. bekezdés***

Bírálómnak a tudományometriai paraméterek ismertetésével kapcsolatos megjegyzéseit szeretném kiegészíteni azzal, hogy az értekezésben tárgyalt két témában már 1999. előtt is dolgoztam, PhD munkámmal (*Fourier-transzformációs rezgési spektroszkópiai módszerek kromatográfiás alkalmazásai*) párhuzamosan (4 publikáció). Kétségtelen, hogy különösen az agyagásvány organokomplexek szerkezetvizsgálata területén R.L. Frost professzorral való együttműködés átütő sikert hozott az ausztrál partner műszeres (*Raman mikroszkóp*) és anyagi támogatása (*kutatási költségek és kutatói ösztöndíj biztosítása*) miatt. Bírálómnak a szerzői sorrendre vonatkozó megjegyzését szeretném kiegészíteni azzal, hogy azt elsősorban az ausztrál kutatás-támogatási rendszer és az infrastruktúrális/anyagi támogatás, valamint a kutatóhelyi szokások és rövid távú célok határozták meg. Munkámat egy egyetemi tanszékek között szerveződött kutatócsoportban, nemzetközi kooperációban végeztem. Ennek a csapatnak 3 magyar (*Kristóf János, Makó Éva, Horváth Erzsébet*), egy ausztrál (*Ray L. Frost*) és 1-1 olasz (*Achille de Battisti és Sergio Daolio*) állandó tagja volt (*Jelenleg a kutatócsoportnak 5 állandó magyar tagja van*). A disszertáció alapját képező 45 publikáció 203 szerzője közül tehát 197, (zömében) hallgató és (*lényegesen kisebb számú*) kutató csak egy-egy probléma tisztázása okán kapcsolódott be a csoport munkájába.

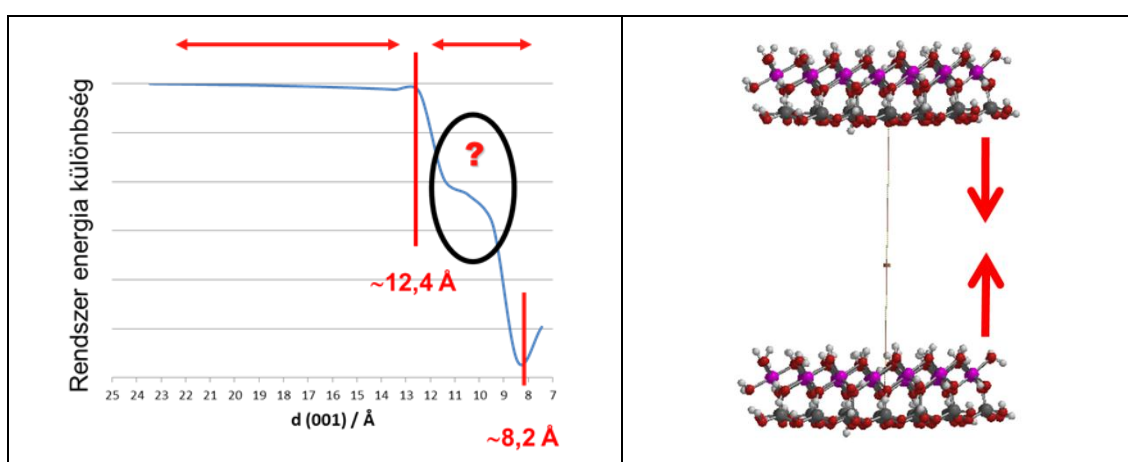
***(c) 3. oldal, 4. bekezdés***

A Netzsch 209 típusú termomérleg és a Balzers MSC-200 típusú tömegspektrométer összekapcsolásával kialakított TG-MS berendezés széria műszer. A szegregációs jelenségek vizsgálatát lehetővé tevő, mélységprofil analízisre alkalmas SIMS berendezés csak a C.N.R. padovai Elektrokémiai Intézetében állt rendelkezésre. A SIMS berendezés esetében az ionforrás és a tömegspektrométer összekapcsolása történt házilagos kivitelezésben. Mindkét berendezés megfelelt a nagyműszeres anyagvizsgáló berendezésektől elvárható követelményeknek, beleértve a validálhatóságot is.

## Válasz a 3-5. oldalakon feltett kérdésekre, észrevételekre vonatkozóan

### 1. A $-\text{CH}_3$ csoport kötődése, kapcsolódása a sziloxán réteghez

A kálium-acetát-kaolinit organokomplex Raman spektrumában a  $\delta_s\text{CH}_3$  sáv felhasadása és a  $7\text{ cm}^{-1}$  sáveltolódás megítélésem szerint kölcsönhatás kialakulását és nem egyszerű orientációt igazol a  $-\text{CH}_3$  csoport és a sziloxán réteg között. Amit biztosan lehet állítani az az, hogy azonos valószínűséggel kétféle kémiai környezetbe kerül az acetát-ion metil-csoportja. Molekulamechanikai számításokon alapuló vizsgálataink szerint 12-13 Å az a bázislap távolság, amelynél a TO rétegek közötti vonzóerő még érvényesül (ld. a mellékelt ábrát). A 10-11 Å körül látható inflexiós pont megjelenését egyelőre nem tudjuk értelmezni. A rétegeket összetartó kötőerőt az interkalációs komplexek esetében a rétegek közötti térben elhelyezkedő reagens molekulák közötti vonzó/taszító, a reagens molekulák és a rétegek közötti kölcsönhatás, valamint a TO rétegeket összetartó erők eredője határozza meg.



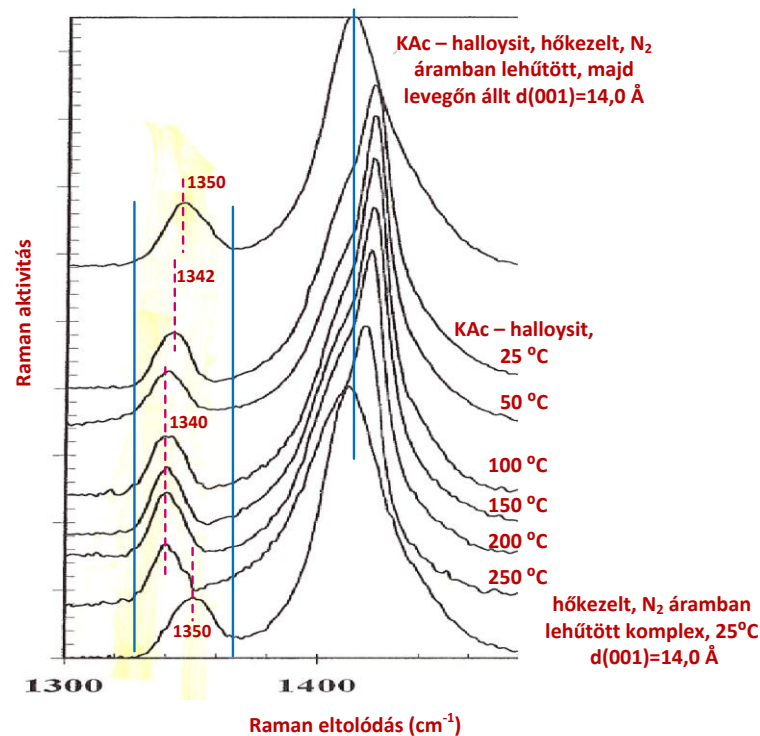
A 14. ábrán bemutatott „A” szerkezethez  $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on  $d(001)=14,2\text{ Å}$  érték tartozik, de a kísérleti tapasztalatok szerint a komplex rendkívül stabil (ezzel a formával csere-interkalációs folyamatot nem lehet végezni), csak termikus kezeléssel (dehidratációval) csökkenthető a stabilitás (a  $14,2\text{ Å}$  bázislap távolsághoz tartozó szerkezetben jelenlévő víz stabilizálja a komplexet). A metil-csoport sziloxán réteghez való kötődését a rétegek közötti erőtér, valamint a metil-csoport és a sziloxán réteg közötti intermolekuláris erők (inkább van der Waals erők) együttesen befolyásolják. A rétegek közötti térben lévő reagenst (illetve annak funkcionális csoportjait) a vonzó/taszító erők eredője „rányomhatja” a rétegre.

A metil-csoport aszimmetrikus deformációs rezgését az acetát-ion szimmetrikus vegyértékrezgése zavarja. A 13. ábra **b** spektrumgörbéjének tanúsága szerint az  $1412\text{ cm}^{-1}$  sávmaximummal rendelkező sáv nagyon erős aszimmetriát mutat. A sáv felbontható 3 komponensre ( $1440$ ,  $1420$  és  $1410\text{ cm}^{-1}$ ), amelyek közül kettő nagy valószínűséggel a  $\delta_{as}\text{CH}_3$  sávhoz tartozik (egyfajta szerkezet van jelen).

Érdekességként jegyzem meg, hogy a **halloysit kálium-acetáttal képzett organokomplexének Raman spektrumában** a  $\nu_s\text{CO}_2^-$  sáv hasonló aszimmetriát mutat. Hőmérsékletfüggő Raman mikrospektroszkópiai mérések alapján igazoltuk, hogy függetlenül a hőmérséklettől, a  $\nu_s\text{CO}_2^-$  sáv szintén felbontható 3 komponensre ( $1443$ - $1436$ ;  $1422$ - $1418$ ;  $1409$ - $1407\text{ cm}^{-1}$ ) egyrészt a  $\delta_{as}\text{CH}_3$  sávval való átfedés miatt, másrészt azért, mert a rétegek kontrakciója következtében az acetát helyzete is

megváltozik a rétegek közötti térben (R.L. Frost, J. Kristóf, E. Horváth, J. T. Klopogge: *J. Colloid Interface Sci*, 226 (2000) 318-327). A 3 komponensből kettőt nem lehet egyértelműen a metil-csoportokhoz rendelni annál is inkább, mert 150-200 °C között biztosan többféle szerkezet van jelen, így csak keverék spektrum mérhető. Természetesen, más a helyzet a frissen preparált, illetve a hőkezelt és visszahűtött/visszaexpandált minta esetében. Mivel egyfajta szerkezet van jelen, nagy valószínűséggel a 3 komponensből kettő a  $\delta_{as}CH_3$  rezgéshez tartozik.

Mivel a halloysit hidratált kaolinitnek tekinthető, a 250 °C-ig hőkezelt (*dehidratált*), majd 25 °C-ra lehűtött és levegőn állni hagyott organokomplex szerkezete összehasonlítható a hőkezeltetlen kálium-acetát-kaolinit komplex szerkezetével. A  $\delta_sCH_3$  sáv is aszimmetriát mutat, de korántsem jelentkezik olyan sáv szeparáció, mint a 13. ábra **b** spektrumgörbéjén. A hőkezelt, lehűtött és levegőn tartott (*visszaexpandált*) komplex szerkezete hasonlít ugyan a kaolinit-KAc komplex szerkezetéhez, de nem ugyanaz. A morfológiában meglévő különbség (*a kaolinit rétegek sík elrendezésűek, míg a halloysit rétegei görbülettel rendelkeznek*) elvileg a metil-csoportok rétegek közötti elhelyezkedését is befolyásolhatja (*pl. részben vagy egészben a tetraéderek üregben foglal helyet*).



Az érdekes jelenség arra hívja fel a figyelmet, hogy a rétegek közötti térben az egyébként kiegyensúlyozott elektronszerkezettel rendelkező funkcionális csoportok nem várt módon viselkedhetnek a nagy erők hatásai miatt.

A cézium-acetáttal alkotott komplex értelmezését az nehezíti, hogy az interkalációs folyamat csak kismértékben megy végbe, így ezt a komplexet nem vizsgáltam.

**2.** Kálium-acetáttal a rendezetlen szegi kaolin még mechanikai aktiválással ( $\frac{1}{4}$  - 1 h örlési idő) is csak mintegy 80%-ban interkalálható. Hosszabb örlési idő növeli ugyan az interkaláció hatásfokát, de lényegesen növekszik a szerkezet amorfizációja/dehidroxilációja is. Ezért a rendezett és rendezetlen szerkezetű kaolinit kálium-acetáttal való interkalációjára vonatkozó összehasonlító kísérletek nem adnak többlet információt a rétegek közötti térben elhelyezkedő interkalációs reagens kapcsolódására vonatkozóan.

**3.** A 36. oldal 20. ábra jelölései a tömegspektrometriai gyakorlatnak megfelelően helyesen:  $\text{NH}_3^+$  és  $\text{H}_2\text{O}^+$  gyökionok, megjegyezve azt, hogy a gyökionok jelölését a termoanalitikai gyakorlat nem követi.

Rákkeltő hatása miatt a hidrazinnak még a kísérleti célokból való használatát is több országban jelentősen korlátozzák. A hidrazinnal való munkavégzés rendkívüli biztonsági előírások betartását igényli. Mivel a rosszabbul interkalálható rendezetlen szegi kaolinra sikerült szerkezetet felállítani, nem volt értelme a rendezett, jobban interkalálható királyhegyi kaolinnal kísérletezni egyrészt azért, mert lényegesen több információval nem szolgált volna, másrészt a királyhegyi kaolin magas kvarctartalma a kiértékelést nehezíti egyes spektrális tartományokban.

**4.** A formamid rétegek közötti térben való elhelyezkedése során az amid csoport konjugációja csökken a C=O, valamint az  $\text{NH}_2$  csoportok rétegekhez való kapcsolódása miatt.

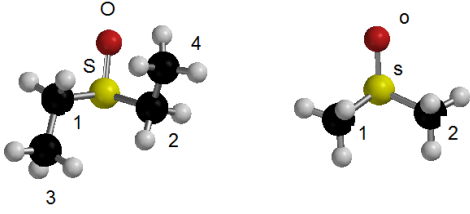
A tiszta formamid spektrumában 1682 és vállként 1604  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávok (*The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press Inc., San Diego, 1991, p.439.*) a kaolinit-formamid komplexben 1670  $\text{cm}^{-1}$ -nél és 1595  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelennek meg teljes sávseparáció mellett. A 24. ábra tanúsága szerint az intenzívebb „amid-I” sáv, amelyben a C=O vegyértékrezgés komponens 80% (*Holly-Sohár, Infravörös spektroszkópia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968. 95. oldal*), az infravörös spektrumban nagyon intenzív, míg a Raman spektrumban kis intenzitású (*vagyis a rétegek közötti térben polarizált kölcsönhatásban van*). Figyelembe véve az „amid” csoportok oxigéntörzsének akceptor jellegét, továbbá azt, hogy az „amid” csoportok nem bázisok, legalábbis korántsem olyan mértékben, mint az ammónia vagy az egyszerű aminok, a komplexben inkább a C=O, csoportok biztosítják a kapcsolatot (*természetesen, a reagens  $\text{NH}_2$  csoporton keresztül is kapcsolódik a réteghez*). Ezért az 1670  $\text{cm}^{-1}$  sáv  $\nu\text{C=O}$  vegyértékrezgésként való asszignációját az adott rendszerre vonatkozóan helyénvalónak tartottam. Ha azonban a konjugáció csak csökken, de nem szűnik meg teljes mértékben, akkor Bírálóm javaslata szerint a kérdéses sáv amid rezgésként való asszignációja helyesebb.

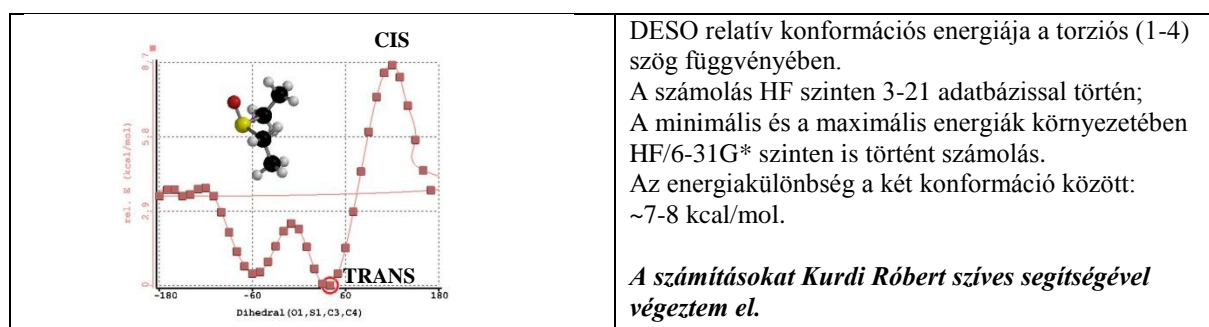
**5.** Bírálóm megjegyzésével egyetértve, a 3. pontban leírtak szerint valóban a gyökionok jelölése lenne helyes, még ha a termoanalitikai gyakorlat ezt nem is követi.

**6.** A DMSO  $-\text{CH}_3$  csoportjának a sziloxán réteghez való kötődéséről az 1. pontban leírtakat tudom ismételni.

Bírálóm felvetése a dietil-szulfoxid (DESO) reagens használatára vonatkozóan nagyon logikus. Használatával valóban több információt kapnánk a  $-\text{CH}_3$  csoport sziloxán réteghez való kötődéséről. Az agyagásvány organokomplexek vizsgálatát azonban megnehezíti az a tény, hogy nem minden reagens interkalálódik, illetve nincs általános modell vagy elmélet arra nézve, hogy adott agyagásvány organokomplex hány lépésben és milyen reagens-sorrend alkalmazásával állítható elő. Jelenleg erre vonatkozóan csak random próbálkozások vannak az irodalomban, a dietil-szulfoxidra, mint interkalációs reagensre nem áll rendelkezésre adat. A dietil-szulfoxidban az etil-csoportok transz-helyzetben vannak, amelynek térkitöltése

kismértékben nagyobb, mint a cis-helyzetű vegyületé, így ez a geometria is nehezíti a rétegek közé való bejutást.

	<p>Dietil-szulfoxid (DESO):  C1-C2= 2.822  C3-C4=4.047  S-C1/C2=1,853  S-C3/C4=2,828/2,838  O-C4=3,062  O-C3=4,066</p>	<p>DMSO:  C1-C2=2,684  S-C1(C2)=1,807  O-C1(C2)=2,666</p>
<p>színek: fekete (C), sárga (S), piros (O), fehér (H)  az atom-távolságok Å-ben értendők</p>		



Ha figyelembe vesszük továbbá a DESO relatív konformációs energiájának változását a torziós szög függvényében, akkor megállapítható, hogy a két konformáció közötti energia különbség (7-8 kcal/mol) tovább gátolja az interkalációs folyamatot, bár *természetesen, a reakció több lépésben elvileg végbemehet.*

**7.** A d(001) bázislap távolság értékét a röntgen-diffraktogramból lehet meghatározni a Bragg-egyenlet segítségével. A  $2\theta$  értékét  $0,02^\circ$  pontossággal tudjuk mérni a  $2\theta=5^\circ-15^\circ$  tartományban, de a bázislap távolság meghatározásának pontosságát a minta rendezettsége (*mennyire aszimmetrikus a diffrakciós sáv*) és a  $\sin\theta$  (*vagyis a pontosság szempontjából a  $\sin(\theta\pm 0,02)$  közötti különbség*) értéke is befolyásolja. Általában az irodalomban a d(001) értéket az első tizedesjegyre kerekítve közlik. A DMSO-ra és a  $d_6$ -DMSO-ra vonatkozó bázislap távolság értékeket két tizedesjegy pontossággal adtam meg azért, hogy érzékeltessem a nagyobb méretű molekulával való interkaláció növeli ugyan a rétegek közötti tér távolságát, de nem jelentősen, gyakorlatilag a két érték azonosnak tekinthető.

**8.** A DMSO interkalálószerként való alkalmazása egyrészt azért jelentős, mert nagyon könnyen interkalálódik a rétegek közé, függetlenül a kaolinit rendezettségétől. Másrészt nem csak hidrogén-híddal kapcsolódik a rétegekhez, így segítségével a polarizációs kölcsönhatások is tanulmányozhatók. Harmadrészt a kaolinit-DMSO komplexek olyan meglepő, rétegek közötti térben lejátszódó reakciók prekursor vegyületeiként is használhatók, amelyek a jövőbeni anyagfejlesztések (*különös tekintettel a rétegek közötti térben végbemenő reakciókra*) szempontjából rendkívül nagy jelentőségűek lehetnek (Matusik et al., *Clays Clay Miner.*, 57, (2009) 452-464; *Clay Miner.*, 59, (2011) 117-136; *Appl. Clay Sci.*, 51 (2011) 102-109).

A kaolinit-DMSO komplex kialakításában a víznek nagyon jelentős szerepe van, így természetesen a rétegek közötti térben részt vesz a szerkezet kialakításában is. A DMSO nem vízteleníthető 100%-ban. Olejnik és munkatársai rávilágított arra is, hogy 9%-os víztartalommal érhető el a leghatékonyabb interkaláció (*a dolgozatban a [125] hivatkozás*).

A rétegek közötti térben lévő víz szerepe kettős. Egyrészt nedvesíti a rétegeket, másrészt a reagenst víz-hidakon keresztül a felülethez kapcsolja. A víz klaszterképző szerepéről egyre több információ érhető el, különösen a biofizika területén. Amennyiben a víz klaszterképző szerepét úgy értelmezzük, hogy képes a szerves reagens molekulákat összekapcsolni/„felfűzni” és ebből adódóan „kvázi polimerizálni”, akkor a feltételezés helytálló. A legalább 2 tagú szerkezet jelenlétét a kísérletes adatok (*rezgési spektroszkópia, TA*) és a molekulamechanikai számítások is visszaigazolják.

**9.** A 64. oldalon használt jelöléseket a [121,126,127] forrásokból vettem át. Célszerűbb lett volna Varsányi nyomán a  $\delta_c\text{CH}_3$  jelölést használni (*Holly S. – Sohár P.: Infravörös spektroszkópia, Műszaki Kiadó, Budapest, 1968, 49. oldal*).

**10.** A molekulamechanikai számítások alapvető célja az elsősorban rezgési spektroszkópiai adatok alapján felállított szerkezetek visszaigazolása, másodsorban a komplexek relatív stabilitási sorrendjének megállapítása volt. Mivel (*mint ahogyan azt Bírálóm is hangsúlyozza*) erősen korlátozott peremfeltételeket használtam, nem is vállalkozhattam többre. Ezek közül az atomszámban való korlátozás, valamint a reagens molekulák közötti kölcsönhatások elhanyagolása a legjelentősebb. Tekintettel arra, hogy minden esetben ugyanazokat a módszeres hibákat vittem be a számításokba, a relatív stabilitási sorrend helytálló, amit a kísérletes tapasztalatok is visszaigazoltak.

Az MM módszer a többlépéses interkalációs folyamatok tervezésében nagyon sok segítséget ad még erősen korlátozott peremfeltételek mellett is akkor, ha a bázislap távolság értékét XRD adatokból adjuk meg. A rétegek közötti térben izolált molekulák jelenlétét feltételezve is számolhatók relatív energiák, amelyek segítségével tervezhetők illetve kiválaszthatók a reakcióutak. Ilyenkor a kaolinit rendszer-energiája tekinthető vonatkoztatási pontnak. A módszer segítségével az elmúlt 1 évben egy 3 lépésből álló olyan szintézis utat terveztünk, amelynek alkalmazásával ~25 nm átmérőjű és változtatható, 100-600 nm hosszúságú halloysit-szerű nanocsöveket sikerült előállítanunk.

**11.** A 76. oldalon bemutatott 46. ábra egy olyan reakcióút köztes lépéseire tartozó infravörös spektrumokat ábrázol az OH vegyérték- és deformációs rezgési tartományban, amelynek segítségével egy kaolinit nanostruktúra előállíthatóságának lehetőségét teszteltem. Mivel minden görbe (B-C) más-más organokomplexre vonatkozik, azt a tartományt volt célszerű bemutatni, amely a *kaolinit orgaokomplexet jellemzi*, valamint a réteges szerkezet megszűnését *és a delaminációs folyamatát is követni tudja*.

Az interkalálószer karakterisztikus sávjainak bemutatását, azok értelmezését mellőztem minden olyan esetben, amikor megfelelő mennyiségű és minőségű információt kaptam az OH vegyérték- és deformációs rezgésekből is. A folyadék- vagy szilárd halmazállapotú interkalálószerrel készített spektrumok ugyanis nem töltik be a referencia spektrum szerepét, mivel a rétegek közötti térben lévő reagens 1-1,5 molekulányi rétegvastagságban van jelen. Így ez a „film” sem a gázfázissal, sem a kondenzált fázissal nem (*illetve rosszul*) közelíthető. Továbbá, a kaolinit nanostruktúrák előállítása során 5 g kiindulási anyagból ~1-2 g terméket kaptam a veszteségek miatt. A 3.1.8. fejezetben leírt preparáció köztes lépései után a felületre tapadt reagenst azért nem mostam le 100%-osan, mert rendkívül megnövelte volna az anyagvesztést. Ezért a delaminációs folyamat bemutatására egy olyan spektrális tartományt volt célszerű kiválasztani, amelyet a reagens karakterisztikus sávjai nem zavarhatnak.

**12.** Az 56. ábrán bemutatott emissziós spektrumok 2086  $\text{cm}^{-1}$ -nél lévő sávját zárvány  $\text{C}\equiv\text{O}$  vegyértékrezgéséhez rendeltem. A 85. oldalon használt „ $\text{-C}\equiv\text{O}$ ” jelölést célszerűbb lett volna „ $\leftarrow\text{C}\equiv\text{O}$ ” (érzékeltetve a koordináció lehetőségét), vagy egyszerűen „ $\text{C}\equiv\text{O}$ ” formában (gázfázisban lévő  $\text{C}\equiv\text{O}$ ) feltüntetni.

M.C. Kung és H.H. Kung (*Catal. Rev.* 27(3), 425-460, 1985) szerint oxid felületeken (köztük  $\text{TiO}_2$  és  $\text{SnO}_2$  felületeken is) a  $\text{C}\equiv\text{O}$  megkötésében a  $\text{cus}$ -kationoknak kitüntetett szerep jut és a koordináció a széntörzsön keresztül történik abból adódóan, hogy a permanens dipólusmomentum miatt a széntörzs parciálisan negatív, míg az oxigéntörzs parciálisan pozitív töltésű. Gázfázisban  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$  2143  $\text{cm}^{-1}$  és oxid felületeken ez a frekvencia lényegesen magasabb ( $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ ) érték is lehet. A gázfázisban mért frekvencia jelentős csökkenése a nyomás alatt zárványban, illetve a falhoz koordinálódott formában való jelenléttel magyarázható. Az 55. ábra tanúsága szerint 250-400  $^\circ\text{C}$  között csak  $\text{CO}_2$  gáz távozik, víz nem. Így a  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  illetve  $\text{-C=C=O}$  szerkezetek jelenléte kizárható.

Még egyszer megköszönöm Bírálóm munkáját a dolgozat véleményezését illetően. Köszönöm, hogy kritikái mellett a disszertáció tudományos eredményeit értékeli és elismeri.

Bízom abban, hogy a feltett kérdésekre megnyugtató válaszokat adtam és ennek alapján munkámat támogatásra méltónak találja.

Veszprém, 2011. augusztus 25.

Horváth Erzsébet, PhD  
egyetemi docens