



# **Fotokatalizátor és nanoreaktor – réteges kettős hidroxidok kétféle hasznosítása**

Timár Zita

**A doktori értekezés tézisei**

Témavezetők: Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár

Dr. Sipos Pál, egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Szerves Kémiai Tanszék

Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

Szeged

2020

## Bevezetés és célkitűzések

Napjainkban az alap- és alkalmazott kutatások során valamint az ipari folyamatokban fontossá vált a zöld kémia alapelveinek a szem előtt tartása. Ennek fényében olyan technológiák, illetve anyagok fejlesztése került előtérbe, melyek minimalizálják, vagy teljes mértékben megakadályozzák a káros anyagok, illetve melléktermékek keletkezését, vagy pedig a már a környezetbe kijutott potenciális szennyezőket bontják le vagy hasznosítják különféle ipari folyamatokban. Ezeknek a céloknak a megvalósítására gyakran alkalmaznak multifunkciós réteges szerkezetű anyagokat, amelyek katalizátorként, ioncserélőként esetleg adszorbensként működnek. Ilyen réteges szerkezetű anyagok a réteges kettős hidroxidok (LDH) is, melyekkel az értekezéshez vezető kísérleti munkám során foglalkoztam. Az LDH-k a természetben is előforduló réteges szerkezetű, szervetlen anioncserélő agyagásványok. Az LDH rétegei rendszerint két- és háromértékű fémionokat tartalmaznak, melyeket hidroxidionok vesznek körbe, a rétegek közötti teret pedig különböző méretű és fajtájú, könnyen cserélhető szerves vagy szervetlen anionok alkotják. Az anioncserélő tulajdonságból kifolyólag az LDH-k igen széleskörűen alkalmazhatók, mint katalizátorok, gyógyszerhatóanyag hordozók, polimer adalékanyagok, és mint, ahogy a kísérleti munkám során én is tettem, mint fotokatalizátorok vagy nanoreaktorok. Fotokatalizátorként alkalmasak lehetnek különböző, vízben található szerves szennyező anyagok fénybesugárzás hatására történő bontására, ugyanis megfelelő tiltott sáv szélességgel rendelkeznek, ami alkalmassá teszi őket redoxi reakciókban történő részvételre. Nanoreaktorként történő felhasználás során pedig a meghatározott méretű rétegek közötti tér meglétét használjuk ki, melynek segítségével szelektívebbé tehető a reakció.

## Kísérleti rész

### *Felhasznált anyagok és szintézismódszerek*

#### *MnCr-LDH előállítása és fotokatalizátorként történő felhasználása*

A MnCr-LDH előállításához  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sókat és NaOH-oldatot használtunk. A szintézist az együttes lecsapás módszerével végeztük,  $\text{N}_2$  atmoszféra alatt. A munka utolsó szakaszában a kiszűrt mintát hidrotermális kezelésnek vetettük alá.

A fotokatalitikus aktivitás méréséhez a metilénkék bontását választottuk. A fényrel történő besugárzáshoz higanykatód lámpát használtunk. A kísérleti munka során változtattuk a metilénkék oldat pH-ját (7–10) és a reakció hőmérsékletét (8–50°C).

### *Acetát-, illetve benzoátionokkal interkalált CaAl-LDH minták szintézise és reakcióik benzil-bromiddal*

Az interkalált szerkezetek szintéziséhez, illetve a rétegek közötti térben végrehajtott reakciókhoz felhasznált anyagok a következők voltak:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  sók, benzoésav, nátrium-acetát, NaOH-oldat, butanol, etanol, formamid, metanol és benzil-bromid.

Az acetátionokkal történő interkalálást együttes lecsapással végeztük el, butanol-víz oldószerkeletet használva. A benzoátionokkal interkalált CaAl-LDH minták előállításakor kipróbáltuk az együttes lecsapás, a delamináció-újrarétegzés és a direkt anioncsere módszerét is. Az együttes lecsapás esetén etanol-víz oldószerkeletben dolgoztunk. A delaminációhoz formamidot használtunk.

A rétegek közötti reakciók tanulmányozásakor megvizsgáltuk azt, hogy milyen hatással van a rendszerre a benzil-bromid mennyiségének (10–130  $\mu\text{l}$ ), valamint a hőmérséklet (25–100°C) és a reakcióidő (1–5 óra) változtatásának.

### *L-Ciszteinát interkalálása CaAl-LDH-ba és oxidációja a rétegek közötti térben*

Az L-ciszteinát interkalálásához az együttes lecsapás módszerét alkalmaztuk, melyhez L-ciszteint, a törzsoldatokhoz  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  sókat, továbbá metanolt és NaOH-oldatot használtunk fel. A rétegek közötti térben végrehajtott oxidációs reakciók során az interkalált LDH vizes metanolos oldatához adtuk hozzá a megfelelő oxidálószeret (peracetsav,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) különböző mennyiségben (10  $\mu\text{l}$ –120  $\mu\text{l}$ ). Az így összeállított reakcióelegyet kevertettük 10–60 percen keresztül szobahőmérsékleten.

### *E-, illetve Z-cinnamátionok interkalálása ZnAl- és MgAl-LDH-k rétegei közé, és fénybesugárzás hatására végbemenő izomerizációs reakciójának vizsgálata*

Az E-, illetve Z-cinnamátionokkal interkalált ZnAl- és MgAl-LDH-k szintézisét az együttes lecsapás módszerével hajtottuk végre  $\text{N}_2$  atmoszférát alkalmazva.

Az izomerizációs reakciók tanulmányozásakor a fénybesugárzást higanygőz, illetve 254 és 365 nm-en sugárzó UV lámpával végeztük el. A fénybesugárzást végrehajtottuk az E-cinnamáttal interkalált réteges kettős hidroxidok metanolos szuszpenziójával, illetve a szilárd minták felhasználásával is.

## Új tudományos eredmények

**T1. Elsőként állítottunk elő MnCr-LDH-t az együttes lecsapás módszerével. A közel fázistiszta állapot eléréséhez szükség volt öregítés alkalmazására is.**

A MnCr-LDH szintézisének optimális paraméterei a következők: 3 M koncentrációjú NaOH-oldat,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  (30 mmol) és a  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  (15 mmol) közös 100 cm<sup>3</sup>-es törzsoldata, N<sub>2</sub> atmoszféra, 24 órás kevertetés szobahőmérsékleten, szűrés, szárítás, majd öregítés 80°C-on, 24 órán keresztül.

A szintézis sikerességét (por) röntgen diffraktometriával, infravörös spektroszkópiával, SEM felvételekkel, illetve SEM-EDX elemterképekkel igazoltuk.

**T2. Bizonyítottuk a MnCr-LDH, a fotokatalitikus aktivitását. Megállapítottuk, hogy a fotokatalitikus aktivitás kiemelkedő; a réteges kettős hidroxid a Degussa P25 titán-dioxidot megközelítő hatékonysággal bontotta a metilénkék molekulát.**

A kísérleti munka során több paraméter (pH, metilénkék koncentráció, idő, hőmérséklet) vizsgálata után a reakció optimális paraméterei a következők voltak: 1 mg MnCr-LDH, 200 cm<sup>3</sup> metilénkék oldat (30 mg/dm<sup>3</sup>, pH=9), 60 perc sötétben kevertetés a reakció indulása előtt, 300 perc kevertetés fénybesugárzással, szobahőmérsékleten.

A reakcióban már használt LDH még további négy ciklus során volt felhasználható anélkül, hogy a katalitikus aktivitása romlott volna.

**T3. Megállapítottuk, hogy a hatékony fotokatalitikus bontáshoz szükség van a réteges szerkezet meglétére, ennek megbomlása a fotokatalitikus aktivitás csökkenéséhez, összeomlása pedig az aktivitás megszűnéséhez vezet.**

A MnCr-LDH-t egyre magasabb hőmérsékleteken kezelve a réteges szerkezet fokozatos összeomlása (250 °C, 500 °C), majd teljes megszűnése (750 °C) következik be. Az így előkezelt katalizátorok fokozatosan elveszítették fotokatalitikus aktivitásukat.

**T4. Azonosítottunk olyan reakciókörülményeket, amelyek között az ilyen célra eddig még nem használt CaAl-LDH rétegei közé beépített acetát-, illetve benzoátionok, benzil-bromidál észterképződés közben reakcióba léptek, miközben a bromidionok beléptek a rétegek közötti térbe, a reakcióba lépő, addig interkalált szerves anionok helyére.**

Az interkalált acetátionokkal történő rétegek közötti észterképződési reakció optimális körülményei: 0,1 g acetátionokkal illetve benzoátionokkal interkalált CaAl-LDH, 130 µl benzil-bromid, 5 óra kevertetés 100°C-on.

**T5. Azonosítottunk olyan reakciókörülményeket, amelyek között az ilyen célra eddig még nem használt CaAl-LDH rétegei közé beépített L-ciszteinátionokat, a réteges kettős hidroxidban ugyancsak rögzített L-cisztein-szulfínát és L-cisztein-szulfonáttá tudtuk oxidálni. A reakcióhoz szükséges volt az LDH jelenléte.**

A reakcióparaméterek a következők voltak: 0,1 g L-ciszteináttionnal interkalált CaAl-LDH (Cys-LDH), 60  $\mu$ l, illetve 100  $\mu$ l perecetsav (Cys-LDH:oxidálószer = 1:2, 1:4), 60 perc kevertetés szobahőmérsékleten. A röntgendiffraktogramok, az infravörös és a Raman spektrumok alapján megállapítottuk, hogy az oxidáció 60  $\mu$ l oxidálószer alkalmazásával elkezdődött. 100  $\mu$ l perecetsav esetén L-cisztein szulfínát és L-cisztein szulfonát keverékét kaptuk, miközben a LDH réteges szerkezete roncsolódott.

**T6. Sikeresen szintetizáltunk *E*- és új anyagként *Z*-cinnamátionokkal interkalált MgAl-és ZnAl-LDH-kat, és különféle mérési, valamint molekulamodelllezési eredményeket felhasználva javaslatot tettünk a rétegek közötti tér szerkezetére.**

A különféle mérési és a modellezési eredmények alapján erősen valószínű, hogy a *Z*-cinnamát kettős rétegben helyezkedik el mindkét LDH rétegek közötti terében. Hasonló elrendeződés javasolható a másik izomerre is. Itt a mért rétegtávolság kisebb, ami az *E*-izomer eltérő szerkezetéből következik.

**T7. *E*-cinnamáttal interkalált MgAl réteges kettős hidroxid esetén sikeresen hajtottunk végre fénybesugárzás hatására történő rétegek közötti *E-Z* izomerizációs reakciót. Igazoltuk, hogy a reakció gyors és szelektív végbemenetelét (fotodimerizáció nem történt) elősegítette az *E*-cinnamát interkalálása az LDH rétegek közötti terébe, azaz a réteges kettős hidroxid nanoreaktorként funkcionált.**

A reakciót követően keletkezett *Z*-cinnamát jelenlétét infravörös, UV-VIS és  $^{13}\text{C}$  CP szilárd fázisú MAS NMR spektroszkópiai mérésekkel bizonyítottuk.

## Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az értekezésben összefoglalt munka döntően alapkutatási eredményeket szolgáltatott. A fotokatalitikus mérésekhez szintetizált MnCr-LDH-ról gondoljuk azt, hogy további fejlesztőmunka segítségével (stabilitás megnövelése, az újrafelhasználhatóság erősítése, gazdaságos regenerálási módszer kidolgozása, stb.) alkalmassá tehető ipari felhasználásra is, főként környezetkímélő technológiákban.

## Tudományos közlemények, konferenciamegjelenések listája

*Az értekezés anyagához kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent publikációk*

[1] **Timár Z.**, Varga G., Muráth Sz., Kónya Z., Kukovecz Á., Havasi V., Oszkó A., Pálinkó I., Sipos P.: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of crystalline Mn(II)Cr(III)-layered double hydroxide

*Catal. Today* **284** (2017) 195–201.

Impakt faktor<sub>2017</sub>: 4,667

Idegen hivatkozás: 12

[2] **Timár Z.**, Sztankovics D., Varga G., Sipos P., Pálinkó I.: Esterification reactions with acetate- or benzoate-containing CaAl-layered double hydroxide samples

*J. Mol. Struct.* **1186** (2019) 303–306.

Impakt faktor<sub>2018</sub>: 2,120

Idegen hivatkozás: 2

[3] **Timár Z.**, Varga G., Szabados M., Csankó K., Alapi T., Forano C., Prevot V., Sipos P., Pálinkó I.: Structural insight into the photoinduced *E*→*Z* isomerisation of cinnamate embedded in ZnAl and MgAl layered double hydroxides

*J. Mol. Struct.* nyomdában, DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128561.

Impakt faktor<sub>2018</sub>: 2,120

Idegen hivatkozás: 0

*Az értekezés anyagához kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények*

[1] **Timár Z.**, Kocsis M., Varga G., Sipos P., Pálinkó, I.: Intercalation of CaAl-layered double hydroxide with benzoate or acetate ion

*Modern Trends in Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry, XXVI International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, ISBN: 978-80-89597-65-9, Smolenice, Szlovákia, 2017, 131–137.*

[2] **Timár Z.**, Gulyás Y., Gácsi A., Varga G., Sipos P., Pálinkó I.: Intercalation and oxidation of cysteinate between the layers of Ca<sub>2</sub>Al layered double hydroxides

*Progressive Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry: Monograph Series of the International Conferences on Coordination and Bioinorganic Chemistry held periodically at Smolenice in Slovakia, XXVII International Conference on*

Coordination and Bioinorganic Chemistry, ISBN: 978-80-8208-014-1, Smolenice, Szlovákia, 2019, 98–103.

*Az értekezés anyagához nem kapcsolódó publikációk*

[1] Csendes Z., Varga G., Schmehl H., **Timár Z.**, Carlson S., Canton S.E., Bajnóczi É.G., Sebők D., Dékány I., Elek G., Sipos P., Pálinkó I.: Superoxide dismutase inspired immobilised Ni(II)-protected amino acid catalysts – synthesis, characterisation, and catalytic activity  
*J. Mol. Catal. A* **395** (2014) 93–99.

Impakt faktor<sub>2014</sub>: 3,615

Idegen hivatkozás: 1

[2] Varga G., **Timár Z.**, Schmehl H., Csendes Z., Bajnóczi É.G., Carlson S., Sipos P. Pálinkó I.: Bioinspired covalently grafted Cu(II)–C-protected amino acid complexes – selective catalysts in the epoxidation of cyclohexene  
*React. Kinet. Mech. Catal.* **115** (2015) 33–43.

Impakt faktor<sub>2015</sub>: 1,265

Idegen hivatkozás: 1

[3] Varga G., **Timár Z.**, Csendes Z., Bajnóczi É.G., Carlson S., Canton S.E., Bagi L., Sipos P., Pálinkó I.: Building, characterising and catalytic activity testing of Co–C-protected amino acid complexes covalently grafted onto chloropropylated silica gel  
*J. Mol. Struct.* **1090** (2015) 138–143.

Impakt faktor<sub>2015</sub>: 1,780

Idegen hivatkozás: 1

[4] Varga G., **Timár Z.**, Muráth Sz., Kónya Z., Kukovecz, Á., Carlson S., Sipos P., Pálinkó I.: Ni-amino acid–CaAl-layered double hydroxide composites – construction, characterization and catalytic properties in oxidative transformations  
*Top. Catal.* **60** (2017) 1429–1438.

Impakt faktor<sub>2017</sub>: 2,486

Idegen hivatkozás: 5

[5] Varga G., **Timár Z.**, Muráth Sz., Kónya Z., Kukovecz Á., Carlson S., Sipos P., Pálinkó I.: Syntheses, characterization and catalytic activities of CaAl-layered double hydroxide intercalated Fe(III)-amino acid complexes  
*Catal. Today* **306** (2018) 42–50.

Impakt faktor<sub>2018</sub>: 4,888

Idegen hivatkozás: 5

*Az értekezés anyagához nem kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemény*

[1] **Timár Z.**, Csendes Z., Sipos P., Pálinkó I.: Cu(II)–C-védett aminosav komplexek előállítás, szerkezetvizsgálata és felhasználása a ciklohexén oxidációjában (Synthesis and structural characterisation of immobilised Cu(II)-C-protected amino acid complexes and their use in the oxidation of cyclohexene)

*XXXVI. Kémiai Előadói Napok: Program és előadás-összefoglalók*, ISBN: 978-963-3150-99-3, Szeged, Magyarország, 2013, 218–222.

*Az értekezés anyagához kapcsolódó konferenciamegjelenések*

[1] **Timár Z.**, Varga G., Muráth Sz., Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I.: Co(II)Cr(III)- and Mn(II)Cr(III)-layered double hydroxides – syntheses, characterization and photocatalytic activities

*17th Nordic Symposium on Catalysis*, Poszter, Lund, Svédország, 2016.

[2] **Timár Z.**, Kocsis, M., Varga G., Sipos, P., Pálinkó, I.: Intercalation of CaAl-layered double hydroxide with benzoate or acetate ion

*XXVI. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry*, Szóbeli előadás, Smolenice, Szlovákia, 2017.

[3] **Timár Z.**, Gulyás Y., Gácsi A., Sipos P., Pálinkó, I.: Oxidation of L-cysteinate ions intercalated between the layers of CaAl-layered double hydroxide

*II. Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Szóbeli előadás, Budapest, Magyarország, 2018.

[4] **Timár Z.**, Sztankovics D., Varga G., Sipos P., Pálinkó, I.: Acetate and benzoate intercalated CaAl layered double hydroxides – characterization and application as nanoreactor

*XXXIV. European Congress on Molecular Spectroscopy*, Poszter, Coimbra, Portugália, 2018.

[5] **Timár, Z.**, Gulyás Y., Gácsi A., Varga G., Sipos P., Pálinkó I.: Intercalation and oxidation of cysteinate between the layers of Ca<sub>2</sub>Al layered double hydroxides

*XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry*, Szóbeli előadás, Smolenice, Szlovákia, 2019.



[6] **Timár Z.**, Forano C., Prevot V., Richard C., Sipos P., Pálinkó, I.: Zn<sub>2</sub>Al- and Mg<sub>2</sub>Al-layered double hydroxides as nanoreactors in the photoinduced interlayer isomerization of E-cinnamate  
*International Conference on Clay Science and Technology*, Szóbeli előadás, Párizs, Franciaország, 2019.

*Az értekezés anyagához nem kapcsolódó konferenciamegjelenések*

[1] **Timár Z.**, Csendes Z., Sipos P., Pálinkó, I.: Cu(II)–C-védett aminosav komplexek előállítása, szerkezetvizsgálata és felhasználása a ciklohexén oxidációjában

*XXXVI. Kémiai Előadói Napok*, Katalízis II. szekció, Szóbeli előadás, Szeged, Magyarország, 2013.

[2] Csendes Z., Schmehl H., **Timár Z.**, Carlson S., Canton S.E., Bajnóczi É.G., Varga G., Sebők D., Dékány I., Sipos P., Pálinkó I.: Immobilised Ni(II)–protected amino acid catalysts – synthesis, characterisation and catalytic activity

*4th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry*, Poszter, Ontario, Kanada, 2013.

[3] **Timár Z.**, Varga G., Csendes Z., Sipos P., Pálinkó I.: Syntheses, characterization and an application of redox-active composite catalyts

*18th International Symposium on Intercalation Compounds*, Poszter, Strasbourg, Franciaország, 2015.

[4] **Timár Z.**, Gulyás Y., Havasi V., Pálinkó I., Sipos P.: Ca<sub>2</sub>Al réteges kettős hidroxid nanoreaktorként történő felhasználása levulinsavval történő oxidációs reakcióban

*XLI. Kémiai Előadói Napok*, Szóbeli előadás, Szeged, Magyarország, 2018.

Összes referált közlemény: 8

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 3

Összesített impakt faktor: 22,941

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 8,907

Összesített hivatkozások: 27

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 14