

A KALCIUM KÖLCSÖNHATÁSA CUKOR TÍPUSÚ LIGANDUMOKKAL A BAYER FOLYAMATHOZ KÖTŐDŐ OLDATOKBAN

A doktori értekezés tézisei

BIZALMAS

PALLAGI ATTILA

Témavezetők:

DR. SIPOS PÁL

DR. PÁLINKÓ ISTVÁN

DR. STEVEN ROSENBERG

Kémiai Doktori Iskola

Anyag és Oldatszerkezeti Kutatócsoport | Szervetlen és Analitikai Kémiai
Tanszék és Szerves Kémia Tanszék | Természettudományi és Informatikai Kar |
Szegedi Tudományegyetem



Szeged

2011



1. Bevezetés

Ismeretes, hogy a glükonát (továbbiakban Gluc^-) ion különféle fémionokkal vizes oldatokban komplexeket képez. A Gluc^- Ca^{2+} és Al^{3+} ionokkal (melyek a dolgozat szempontjából jelentősek) képzett komplexei viszonylag jól jellemzettek. A Ca^{2+} 1:1 összetételű komplexeket képez a $2 < \text{pH} < 12$ tartományban. Ugyanebben tartományban a Gluc^- és az Al^{3+} közötti komplexképződés is lejátszódik.

Viszonylag keveset tudunk azonban a $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^-$, $\text{Al}^{3+}/\text{Gluc}^-$ biner és a $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Gluc}^-$ terner rendszerekben lejátszódó komplexképződésről az ipar számára fontos (Bayer eljárás), erősen lúgos oldatokban.

Azt találtuk, hogy a Ca^{2+} stabil komplexeket lépez a Gluc^- -ionnal erősen lúgos (NaOH) vizes oldatokban. A $\text{Ca}^{2+} - \text{Gluc}^-$ komplexek képződése jelentősen növeli a kalciumion oldhatóságát magas pH-jú oldatokban (a csak NaOH-ot tartalmazó oldatokhoz képest), és a képződő komplex stabilitási állandója elegendően nagy ahhoz, hogy meggátolja a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ csapadék kiválását a $\text{pH} > 13$ és $[\text{Gluc}^-]_{\text{T}} > [\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ rendszerekben. Ezekben a magas pH-kon képződő komplexek esetében a kalcium a deprotonált C2 és/vagy C3 alkoholos OH-csoportokhoz kapcsolódik (kötési izomerek). A $\text{pH} \geq 12$ oldatokban főleg többmagvú komplexek képződnek.

Az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és a Gluc^- között stabilis komplex képződését figyeltük meg erősen lúgos oldatokban. Az oldatban bekövetkező pH-változás szempontjából ez a komplexképződés nem jár együtt proton vagy hidroxidion felszabadulásával. A komplexképződés során valószínűleg egy kondenzációs reakció játszódik le.

A $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Gluc}^-$ terner rendszerek esetén mért potenciometriás titrálási görbék teljes mértékben különböznek a biner rendszerek esetében tapasztalt görbék összegétől. Ez olyan komplexek képződésére utal, melyekben mindhárom részecske megtalálható, azaz ezek terner komplexek. Ezekben a rendszerekben intenzív protoncsere folyamatok figyelhetők meg, amelyek arra utalnak, hogy a képződő terner komplexek stabilitása rendkívüli nagy.

2. Kísérleti rész

Kísérleteink során használt összes anyagot [kalcium–klorid (CaCl_2 , Molar Chemicals, puriss), hidrogén–klorid (HCl), nátrium–hidroxid (NaOH , VWR, a.r grade), nátrium–glükonát (NaGlu , Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), nátrium–heptaglükonát (NaHglu , Sigma-Aldrich), glükóz (Gls, Sigma-Aldrich, ACS reagent), kalcium–heptaglükonát (CaHglu_2 , Sigma-Aldrich, $\geq 98.0\%$), szorbitol (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), pentagülonsav (HAra, Sigma-Aldrich), nyálkasav (H_2Muc , Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$), alumínium drót (J. M. & Co, 99.99%)] további tisztítás nélkül használtuk fel. A karbonátmentes nátrium–hidroxid, valamint $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -oldat készítése az irodalomban leírtak szerint történt.

A méréseket egy Bruker Avance DRX 500 NMR spektrométerrel hajtottuk végre, amelyben egy 5 mm-es szélessávú szonda van, z irányú mágneses térgradienssel. A ^{43}Ca , vagy ^{27}Al NMR spektrumok rögzítéséhez mérési protokollt dolgoztunk ki.

A potenciometrikus titrálásokat egy Metrohm 888 Titrandó típusú készülékkel végeztük. A mérések során indikátorelektrodként házilag készített platinázott platina hidrogénelektrodot (H_2/Pt), referenciaelektrodként pedig Ag/AgCl elektrodot használtunk.

A molekulamodellezéshez Hartree–Fock *ab initio* számításokat végeztünk 6-31G** bázist alkalmazva, a Hyperchem program segítségével. A Ca K-héj röntgenabszorpciós spektrumokat az Advanced Photon Source (APS) of Argonne National Laboratory-ban (Argonne, IL USA) rögzítettük.

Az oldhatósági mérésekhez használt berendezést megterveztük, megépítettük és validáltuk. A főlülészó teljes kalciumtartalmát egy Thermo's IRIS Intrepid II ICP-OES készülékkel határoztuk meg, a szilárdfázis vizsgálata pedig a röntgendiffrakciós (XRD) mérések segítségével történt, melyhez egy Philips PW1710 készüléket használtunk. A szilárd fázis morfológiáját egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóp segítségével tanulmányoztuk, az összetételét pedig a mikroszkóphoz kapcsolt Röntec QX2 energiadisziperzív röntgen-mikroanalizátor (EDX) használatával állapítottuk meg.

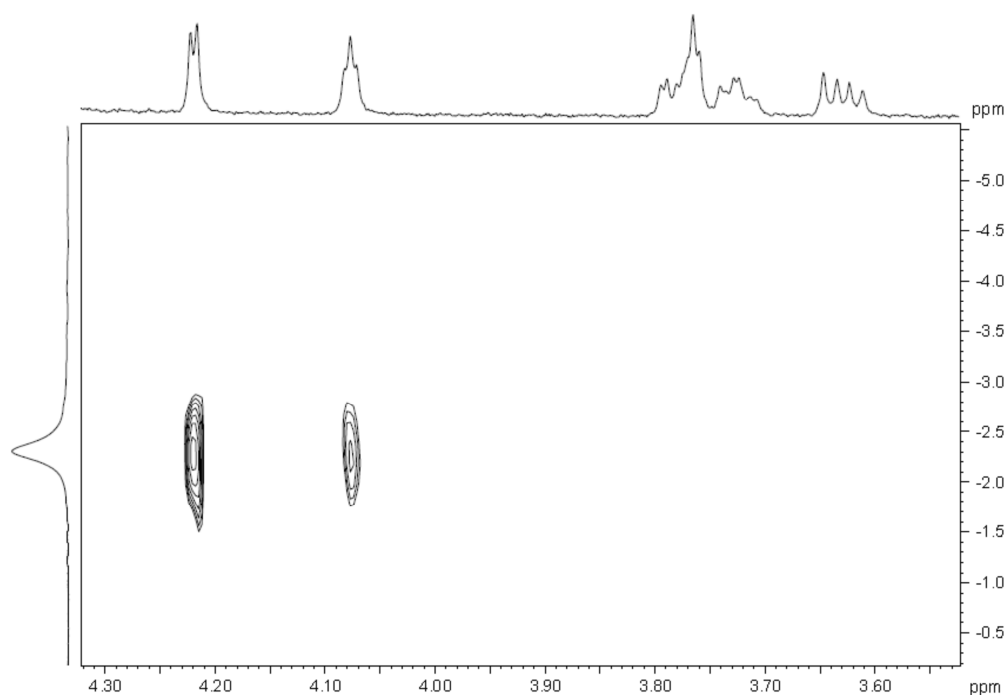
3. Új eredmények

3.1. Glükonát (Gluc^-) tartalmú biner rendszerek

pH < 11 oldatokban a Ca^{2+} -ion a Gluc^- C2, illetve C3 szénatomjához kapcsolódó OH-csoportokkal hat kölcsön, és az így képződő CaGluc^+ komplex öt-, illetve hattagú kelátgyűrűi egyensúlyban vannak egymással.

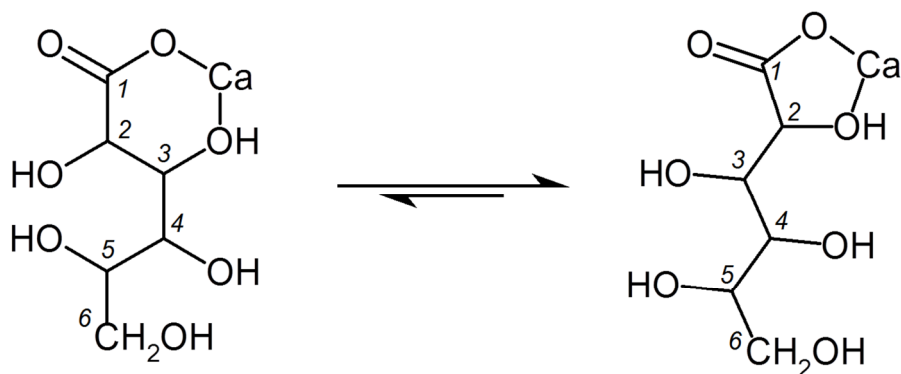
A H^+/Gluc^- rendszer vizsgálata megmutatta, hogy az NMR spektroszkópia alkalmas pontos képződési állandók meghatározására ($\log K_a = 3,23 \pm 0,01$), ennek megfelelően ezzel a módszerrel tanulmányoztuk a $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^-$ rendszert is. A képződő komplex stabilitási állandójának ionerősség-függéséből meghatároztuk a $6 \leq \text{pH} \leq 11$ illetve $I \rightarrow 0$ M-ra vonatkozó képződési állandót ($\log K_{1,1}^0 = 1,5 \pm 0,4$).

A képződő komplex szerkezetét $^1\text{H}-^{43}\text{Ca}$ kétdimenziós NMR spektroszkópia segítségével határoztuk meg (1. ábra).



1. ábra: A Ca^{2+} - és Gluc^- -tartalmú rendszer $^1\text{H}-^{43}\text{Ca}$ kétdimenziós NMR spektruma pH ~7-

en



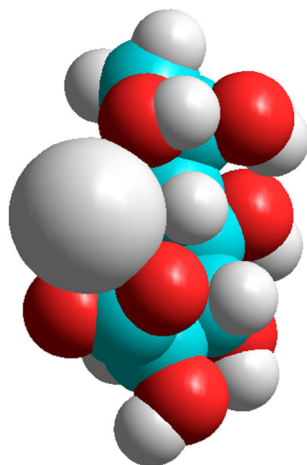
2. ábra: A vizes közegben képződő CaGluc^+ komplex két kötési izomerének feltételezett szerkezete

A molekulamodellézési számítások egy két kötési izomért eredményeztek, vagyis a Ca^{2+} az O(C1), O(C2), O(C3) és O(C6) atomokkal (öttagú kelát, és a skorpionát szerkezetre emlékeztető makrokelát) vagy a O(C1), O(C3) és O(C5) (hattagú kelát) lép kötési kölcsönhatásokba.

3.2. Egyéb cukorszármazékokat tartalmazó biner rendszerek

Skorpionát típusú komplexek képződése a Ca^{2+} -ionnal nemcsak a Gluc^- esetében, hanem más egyszerű cukor típusú ligandumok jelenlétében (pl. Hglu^-) is megállapítható, létrehozva ezzel a skorpionát típusú komplexek egy új csoportját.

Annak érdekében, hogy tanulmányozzuk a cukorszármazékok különböző funkciós csoportjának hatását a Ca^{2+} -ionnal való komplexképzésre, egy sor, a Gluc^- -tal szerkezetileg rokon cukorszármazékot választottunk ki további kísérletekhez. Az egyik kiválasztási szempont a terminális csoport oxidációs állapotának változtatása volt, miközben a szénlanc hosszúságát változatlanul hagytuk, a másik kiválasztási szempont pedig a szénlanc hosszúságának változtatása volt a terminális csoportok oxidációs állapotainak megtartása mellett. A glükóz- (Glu), szorbitol- (Sor), galaktarát- (Muc^{2-}), heptaglükonát- (Hglu^-), és pentaglükonáttartalmú (Ara^-) rendszerek jellemzését elvégeztük. Az alkalmazott módszerek a következők voltak: multinukleáris NMR spektroszkópia, potenciometriás titrálás, Röntgensugár abszorpciós spektroszkópia XAS és molekulamodellézési számítások.



3. ábra: A CaHglu^+ skorpionát típusú komplex optimalizált geometriája

3.3. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatósága erősen lúgos oldatokban és a Gluc^- hatása az oldhatóságra

A Gluc^- távollétében a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ az egyetlen vízdoldható részecske a $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ mellett az erősen lúgos vizes oldatokban.

A Ca^{2+} és a Gluc^- ionok erősen lúgos közegben való komplexképződésének hatására, az egyensúlyi fázisban a Ca^{2+} -koncentráció növekedése tapasztalható a Gluc^- -koncentráció emelésével [szilárd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jelenléte mellett].

A magas pH-n képződő kalcium–glükonát komplex látszólagos stabilitási állandójának meghatározásához először a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatóságát határoztuk meg nátrium–hidroxid oldatokban, és azt találtuk, hogy az egyensúlyi fázisban a Ca^{2+} -koncentráció mind a NaOH-koncentráció, mind pedig a hőmérséklet emelésével csökken. Az állandó ionerősségen [1 M (NaCl)] végzett oldhatósági mérésekből meghatároztuk a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatósági szorzatát, valamint a CaOH^+ stabilitási állandóját.

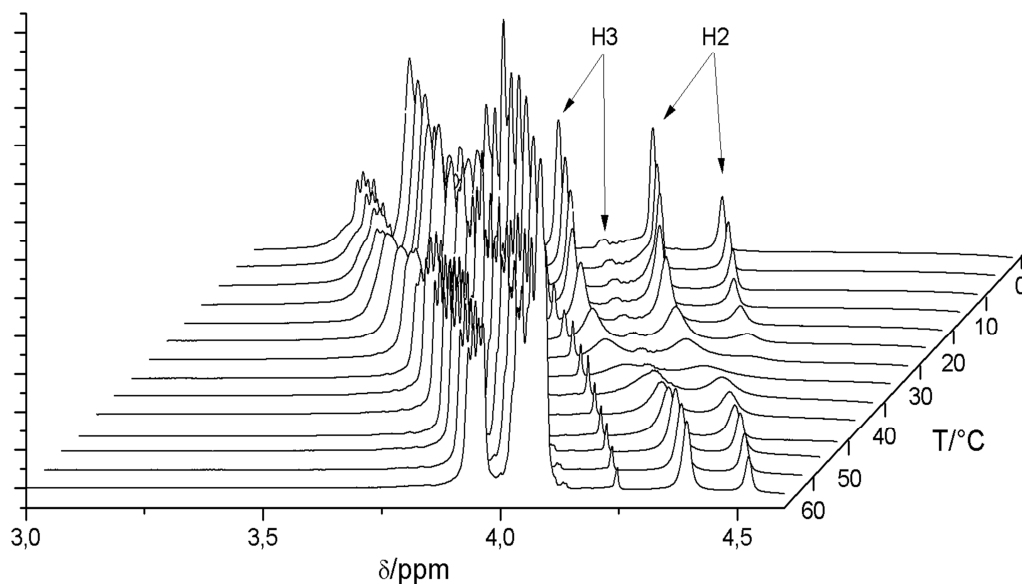
Számítások igazolták, hogy a $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ az egyetlen vízdoldható részecske a $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ mellett az erősen lúgos vizes oldatokban és a $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ képződése valószínűtlen.

3.4. Egyensúly a Bayer körülményeket közelítő oldatokban

A Gluc^- -ion szerepét erősen lúgos közegben Ca^{2+} vagy $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ jelenléte mellett többféle technika alkalmazásával tanulmányoztuk.

A CaGluc^+ és CaGlucH_{-1}^0 egymagvú komplexek (valamint GlucH_{-1}^{2-}) mellett a $\text{Ca}_2\text{Gluc}_2\text{H}_{-3}^0$ két- és a $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_{-4}^0$ hárommagvú komplex képződik Ca^{2+} -, valamint Gluc^- -tartamú rendszerekben erősen lúgos közegben; ilyen körülmények között különösen stabilis komplexek képződnek a Gluc^- alkoholos OH-csoportjának deprotonálódása miatt.

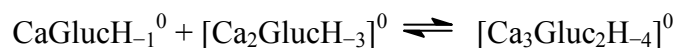
A rendszer hőmérsékletfüggését ^1H NMR spektroszkópiával tanulmányoztuk. A Gluc^- különböző formái között alacsony hőmérsékleten (0–15 °C) a kémiai csere lassú, viszont 40–45 °C fölött gyorsá válik az NMR időskálán. A képződő komplexek szerkezetét tekintve a mérési eredmények határozottan arra utalnak, hogy a C2, valamint C3 szénatomhoz kapcsolódó alkoholos OH-csoportok is részt vesznek a Ca^{2+} -ionnal való komplexképzésben (3. ábra).



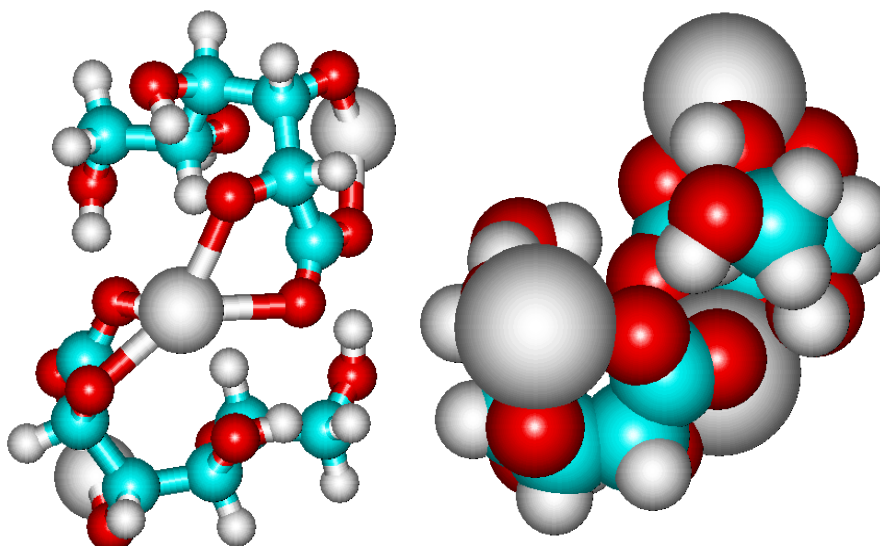
4. ábra: 0.200 M Gluc^- -ot és 0.080 M Ca^{2+} -ot tartalmazó oldat ^1H NMR spektruma 1.000 M NaOH-ban különböző hőmérsékleteken.

A $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^-$ biner rendszeren végzett potenciometriás titrálások esetében azt találtuk, hogy a Ca^{2+} és a Gluc^- közötti komplexképződés erősen lúgos közegben négy kalciumtartalmú részecskével megfelelően leírható. A CaGluc^+ ($\log K_{110} = 0,34 \pm 0,03$) és CaGlucH_{-1}^0 ($\log K_{11-1} = -10,97 \pm 0,01$) egymagvú komplexek mellett két további többmagvú ($[\text{Ca}_2\text{GlucH}_{-3}]^0$ és $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_{-4}]^0$) komplex képződését kell feltételeznünk. A $[\text{Ca}_2\text{GlucH}_{-3}]^0$ kétmagvú komplex stabilitási állandója $\log \beta_{22-3} = -33,25 \pm 0,02$ ($= 8,03 - 3 \cdot 13,76$), a $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_{-4}]^0$ hárommagvú komplexhez tartozó pedig $\log \beta_{32-4} = -42,65 \pm 0,04$ ($= 12,39 - 4 \cdot 13,76$). Amennyiben csak egymagvú komplexek képződnek ($\text{pH} < 10$),

valószínűleg a két kötési izomer egyidejűleg létezik az oldatban. $\text{pH} \geq 12$ esetében a $[\text{Ca}_2\text{GlucH}_3]^0$ a dominánsan jelenlévő komplex. Megfelelően magas fém- és ligandumkoncentráció esetében a $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_4]^0$ hárommagvú komplex a következő módon képződik:



A képződő $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_4]^0$ hárommagvú komplex optimális geometriáját molekulamodelllezési számításokkal határoztuk meg (5. ábra). A központi Ca^{2+} mindkét Gluc^- O(C1) és O(C2) atomjával kölcsönhat, és a maradék két Ca^{2+} ion, páronként hattagú kelátkomplexet képez a Gluc^- -tal, kölcsönhatva a O(C3), valamint a másik karboxil oxigénnel (O'(C1)).



5. ábra: A képződő $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_4]^0$ hárommagvú komplex optimális geometriája két különböző ábrázolási mód szerint (pálcika-és-gömb, valamint térkitöltő modell)

Az aluminát és a glükonát közötti komplexképződés erősen lúgos oldatokban ($\text{pH} > 12$) pH-független folyamat (azaz kondenzációs reakció játszódik le).

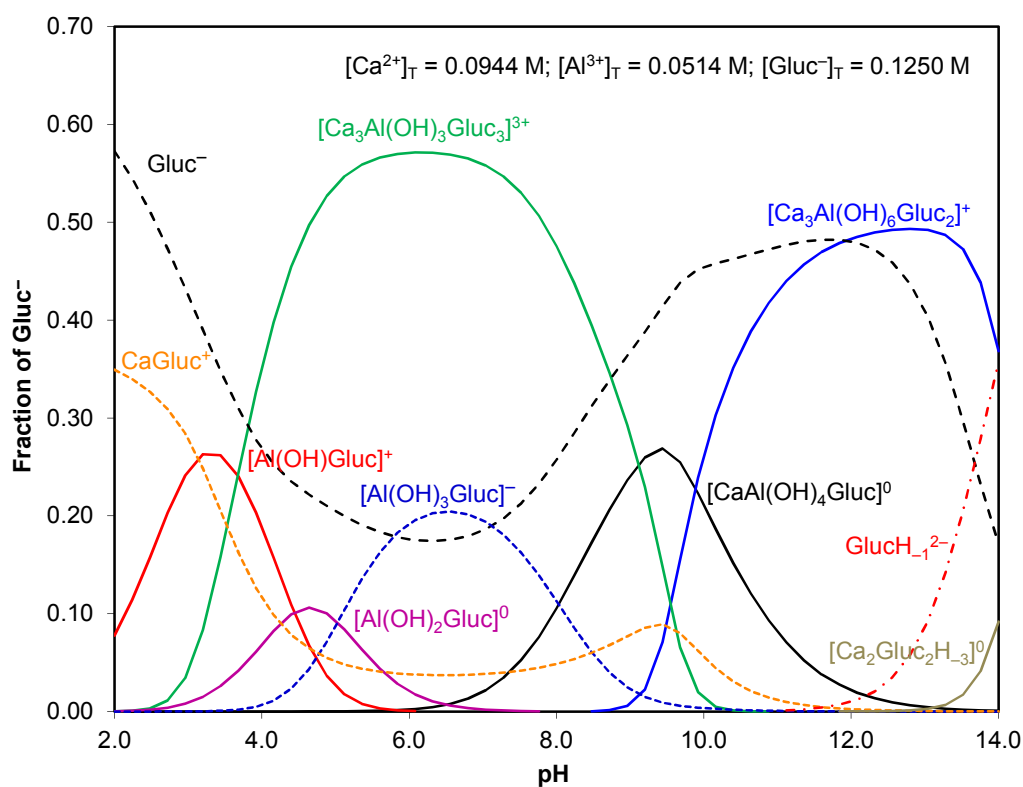
A ^1H és ^{27}Al NMR spektroszkópiai mérések minden kétséget kizárva igazolják az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és Gluc^- közötti komplexképződést erősen lúgos oldatokban. Az $\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Gluc}^-$ rendszer potenciometriás titrálási görbéi gyakorlatilag azonosak a csak Gluc^- -iont tartalmazó rendszerével. Ez arra utal, hogy az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és Gluc^- közötti komplexképződés ilyen erősen lúgos oldatokban ($\text{pH} > 12$) pH-független folyamat. Más szóval kondenzációs reakció játszódik le:



A képződő komplex stabilitási állandóját ($\log K_{1,1} = 2,3 \pm 0,4$) NMR spektroszkópiai mérések alapján becsültük meg, mivel a növekvő Al(OH)_4^- koncentrációval új csúcsok jelennek meg a Gluc^- ^1H NMR spektrumában.

A Ca^{2+} -, Al(III) - és Gluc^- -tartalmú terner rendszerekben a kalcium–glükonát és Al(III) –glükonát biner komplexek mellett a $[\text{CaAl(OH)}_4\text{Gluc}]^0$, $[\text{Ca}_3\text{Al(OH)}_6\text{Gluc}_2]^+$ és $[\text{Ca}_3\text{Al(OH)}_3\text{Gluc}_3]^{3+}$ terner komplexek vannak jelen az oldatokban.

A $\text{Ca}^{2+}/\text{Al(OH)}_4^-/\text{Gluc}^-$ terner rendszer esetében mért potenciometriás titrálási görbék leírásához a $\text{Ca}^{2+}/\text{Gluc}^-$ biner rendszer esetében meghatározott stabilitási állandók értékeit (OH^- , GlucH_{-1}^{2-} , CaOH^+ , GlucH_{-1}^{2-} , CaGlucH_{-1}^0 , $[\text{Ca}_2\text{Gluc}_2\text{H}_{-3}]^0$ és $[\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_{-4}]^0$) rögzítettük.

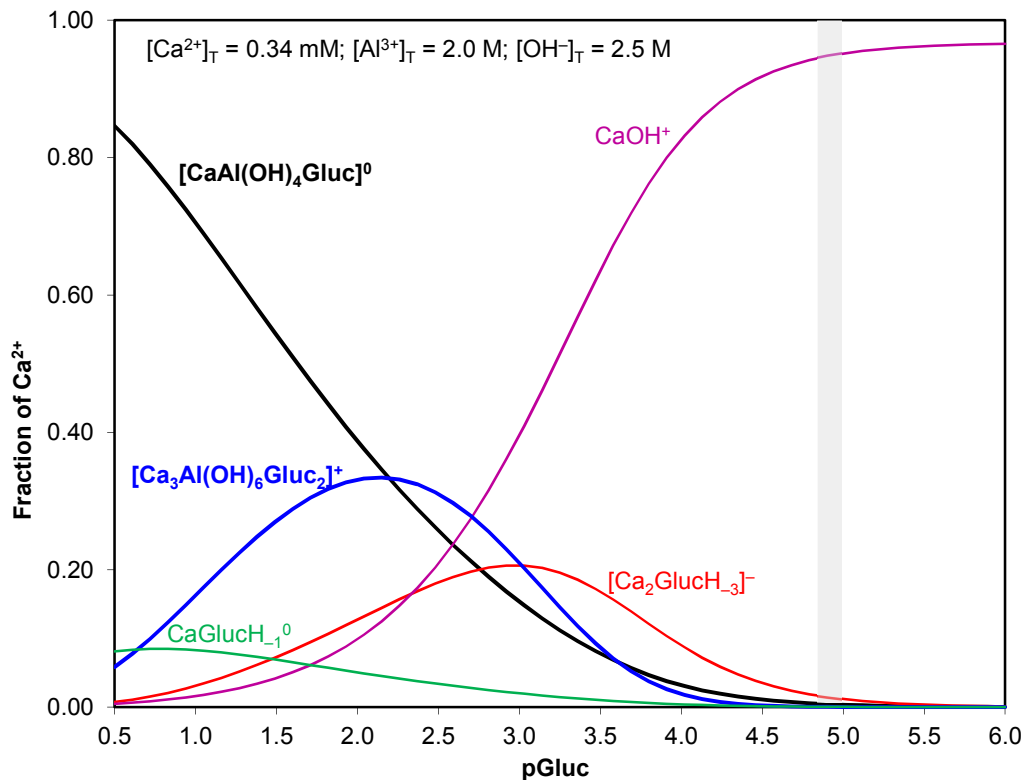


6. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Al(OH)}_4^-/\text{Gluc}^-$ terner rendszerben képződő Gluc^- -tartalmú részecskék eloszlásdiagramja a pH függvényében $I = 1 \text{ M}$ (NaCl) és $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.

A CaGluc^+ stabilitási állandóját a következőnek találtuk: $\log K_{1010} = 1,08 \pm 0,14$. A csak Al(III) -at tartalmazó részecskék a következők voltak: Al(OH)_2^+ ($\log K_{010-2} = 12,89 \pm 0,11$), és Al^{3+} ($\log K_{0100} = 20,94 \pm 0,08$). Az $[\text{Al(OH)}_3\text{Gluc}]^-$ ($\log \beta_{011-1} = 9,89 \pm 0,04$), $[\text{Al(OH)}_2\text{Gluc}]^0$ ($\log \beta_{011-2} = 15,01 \pm 0,07$) és $[\text{Al(OH)}\text{Gluc}]^+$ ($\log \beta_{011-1} = 19,54 \pm 0,06$) biner komplexek

mellett a $[\text{CaAl}(\text{OH})_4\text{Gluc}]^0$ ($\log \beta_{111-4} = 3,76 \pm 0,08$), $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6\text{Gluc}_2]^+]^+$ ($\log \beta_{312-6} = -11,22 \pm 0,20$) és $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_3\text{Gluc}_3]^{3+}$ ($\log \beta_{313-3} = 18,59 \pm 0,18$) terner komplexek képződését állapítottuk meg.

A $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Gluc}^-$ terner rendszerben képződő Ca^{2+} -tartalmú részecskék eloszlásdiagramját Bayer folyamatra vonatkozó koncentrációviszonyokra ($[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 2,5 \text{ M}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{T}} = 2,0 \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,34 \text{ mM}$ and $[\text{Gluc}^-]_{\text{T}} = 1 \text{ g/dm}^3$) extrapoláltuk. Ez a 7. ábrán látható.



7. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Gluc}^-$ terner rendszerben képződő Ca^{2+} -tartalmú részecskék eloszlásdiagramja a $p\text{Gluc}$ függvényében.

A szürke sáv a $[\text{Gluc}^-]_{\text{T}} = 1 \text{ g/dm}^3$ értékre vonatkozik.

4. Publikációk

4.1. A dolgozathoz kapcsolódó, szakmai folyóiratokban megjelent közlemények

1. Multinuclear NMR and molecular modelling investigations on the structure and equilibria of complexes forming in aqueous solutions of calcium and gluconate
A. PALLAGI, P. SEBŐK, P. FORGÓ, T. JAKUSH, I. PÁLINKÓ, P. SIPOS
Carbohydrate Research 2010. **345 (13)**. 1856-1864.
IF₂₀₁₀: 1.898 IH: 0
2. Structure and equilibria of Ca²⁺-complexes of glucose and sorbitol from multinuclear (¹H, ¹³C and ⁴³Ca) NMR measurements supplemented with molecular modelling calculations
A. PALLAGI, Cs. DUDÁS, Z. CSENDES, P. FORGÓ, I. PÁLINKÓ, P. SIPOS
Journal of Molecular Structure 2011. **993 (1–3)**. 336-340.
IF₂₀₁₀: 1.599 IH: 0
3. The solubility of Ca(OH)₂ in extremely concentrated NaOH solutions at 25.00 °C
A. PALLAGI, Á. TASI, A. GÁCSI, M. CSÁTI, I. PÁLINKÓ, G. PEINTLER, P. SIPOS
Central European Journal of Chemistry 2012. **10(2)**. 332-3370.
IF₂₀₁₀: 0.991 IH: 0

4.2. A dolgozathoz kapcsolódó teljes közlemények konferenciakiadványokban

1. A glükonát/Ca²⁺ rendszer egyensúlyi kémiája vizes oldatokban (*The equilibrium chemistry of the gluconate/Ca²⁺ system in aqueous solution*)
A. PALLAGI, P. SEBŐK, I. PÁLINKÓ, P. SIPOS
XXXII. Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-96-3482-969-0, 2009, pp. 169-173.
2. Structural features of some Ca(II)–sugar complexes forming in aqueous solutions studied by NMR spectroscopy and computations
A. PALLAGI, Z. CSENDES, P. FORGÓ, P. SIPOS, I. PÁLINKÓ
New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segla, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2011, pp. 442-451.

4.3. A dolgozathoz kapcsolódó konferenciakivonatok

1. Structural and equilibrium studies on complexes of Ca^{2+} and gluconate ions in the aqueous phase
A. PALLAGI, P. SEBŐK, P. FORGÓ, T. JAKUSCH, I. PÁLINKÓ, P. SIPOS
39th International Conference on Coordination Chemistry, Adelaide, South Australia, 25 – 31 July 2010. (oral presentation)
2. Structural features of Ca^{2+} -carbohydrate solution complexes studied by multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{43}Ca) NMR spectroscopy
A. PALLAGI, P. SEBŐK, I. PÁLINKÓ, P. SIPOS
39TH International Conference on Coordination Chemistry, Adelaide, South Australia, 25 – 31 July 2010. (poster)
3. Structure-reactivity relationship of Ca^{2+} -carbohydrate solution complexes studied by ^1H , ^{13}C and ^{43}Ca NMR spectroscopy
A. PALLAGI, Z. CSENDES, Cs. DUDÁS, I. PÁLINKÓ, P. SIPOS
EUCMOS, Florence, Italy, 29 August – 03 September 2010. (poster)
4. A Ca^{2+} cukorszármazékokkal képzett komplexeinek stabilitása és szerkezete vizes oldatokban
A. PALLAGI, Z. CSENDES, P. FORGÓ, P. SIPOS, I. PÁLINKÓ
MKE 1. Nemzeti Konferencia, Sopron, Hungary, 22 – 25 May 2011. (oral presentation)
5. Structural features of some Ca(II) -sugar complexes forming in aqueous solutions studied by NMR spectroscopy and computations
A. PALLAGI, Z. CSENDES, P. FORGÓ, P. SIPOS, I. PÁLINKÓ
XXIII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, Slovakia, 05 – 10 June 2011. (oral presentation)

4.4. További publikációk szakmai folyóiratokban

1. The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition
N. BALÁZS, K. MOGYORÓSI, D. F. SRANKÓ, **A. PALLAGI**, T. ALAPI, A. OSZKÓ, A. DOMBI, P. SIPOS
Applied Catalysis B: Environmental 2008. **84 (3–4)**. 356-362.
IF₂₀₀₈: 4.853 IH: 28
2. Synthesis and Structural Features of a Novel Ba(II)-Fe(III)-Layered Double Hydroxide
D. SRANKÓ, **A. PALLAGI**, I. PÁLINKÓ, E. KUZMANN, S. CANTON, P. SIPOS
Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry 2009. (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3085-3, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 380-385.
3. Synthesis and properties of novel Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides
D. F. SRANKÓ, **A. PALLAGI**, E. KUZMANN, S. E. CANTON, M. WALCZAK, A. SÁPI, Á. KUKOVECZ, Z. KÓNYA, P. SIPOS, I. PÁLINKÓ
Applied Clay Science 2010. **48 (1-2)**. 214-217.
IF₂₀₁₀: 2.303 IH: 2
4. Comparison of the liquid and gas phase photocatalytic activity of flame-synthesized TiO₂ catalysts: the role of surface quality
N. BALÁZS, A. GÁCSI, **A. PALLAGI**, K. MOGYORÓSI, T. ALAPI, P. SIPOS, A. DOMBI
Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis 2011. **102 (2)**. 283–294.
5. „Safety first!” Munkavédelem és vörösiszap-kezelés Ausztrália egyik legnagyobb timföldgyárában
A. PALLAGI
Magyar Kémikusok Lapja 2011. **6**. 186-187.

| | | | |
|-------------------------------------|--------|-----------------------------|-------|
| publikációk folyóiratban, összesen: | 8 | a dolgozathoz kapcsolódóan: | 3 |
| halmozott impakt faktor, összesen: | 11.644 | a dolgozathoz kapcsolódóan: | 4.448 |
| független hivatkozások, összesen: | 30 | a dolgozathoz kapcsolódóan: | 0 |