

**RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK
ELŐÁLLÍTÁSA, MÓDOSÍTÁSA ÉS
DELAMINÁCIÓJA SZERVES MOLEKULÁK
JELENLÉTÉBEN**

Muráth Szabolcs

Doktori értekezésének tézisei

**Témavezetők: Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár
Dr. Sipos Pál, egyetemi tanár**

Kémia Doktori Iskola

Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2018

**RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK
ELŐÁLLÍTÁSA, MÓDOSÍTÁSA ÉS
DELAMINÁCIÓJA SZERVES MOLEKULÁK
JELENLÉTÉBEN**



Muráth Szabolcs

Doktori értekezésének tézisei

Témavezetők: Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár

Dr. Sipos Pál, egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2018

1. Bevezetés és célkitűzés

A vegyipari folyamatok döntő többsége ma már katalitikus, ezért a hatékony katalizátorok készítése fontos feladata napjaink vegyészeinek. A réteges kettős hidroxidok, avagy LDH-k, többféle módon hangozhatnak, így többféle katalitikus alkalmazhatósággal rendelkeznek. Előállításukra és módosításukra ezért többféle technikát is kifejlesztettek. Az LDH-k és módosított változataik iránt mutatott érdeklődés évek óta nem csökkent.

Doktori disszertációhoz vezető kísérleti munka célja volt egy olyan, gazdaságos szintézismódszer kidolgozása, mellyel nagy tisztaságú és jó kristályossági fokú LDH állítható elő. Emellett, több közegben is vizsgáltuk három LDH delaminációját és a kolloidokból történő regenerációját azért, hogy egy jól variálható anioncsere-metódust dolgozzunk ki. Végezetül, a nagyméretű nikotinamid-adenin-dinukleotid (NAD) koenzim anionjának beépítése után a módosított $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ katalitikus aktivitását derítettük fel egy egyszerű szerves redoxireakcióban.

A vizsgált anyagok a következők voltak: $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$, $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, $\text{Ca}_2\text{Ga-LDH}$. A kutatás motivációját az jelentette, hogy (i) a szerkezetükből adódóan rétegeik között cserélhető anionok találhatóak, de a réteges szerkezet megbontása nélkül az interkaláció sokszor nehezen kivitelezhető, és (ii) energia- és időtakarékos módszerekkel szabályos morfológiájú és tiszta LDH nehezen állítható elő.

2. Kísérleti rész

Az LDH-k közismert, együttes lecsapással végrehajtott előállítását nagy szénatomszámú alkoholok jelenlétében is tanulmányoztuk a szerves molekulák morfológiára kifejtett hatásának megismerésére. Emellett egy olyan új szol-gél típusú módszert fejlesztettünk ki és optimalizáltunk, melyben a fémek alkoholátjait közvetlen vizes hidrolízisnek tettük ki szerves oldószer használata nélkül. Kíváncsiak voltunk a vízben oldott nitrátsó, nátrium-hidroxid és az öregítés hatására is.

A delaminációs kísérleteket már szerves oldószer jelenlétében (ötfajta alkohol és savamid) végeztük el. A delaminálás mértékére a részecskeméret vizsgálatából következtettünk, és egy-egy kolloidból az LDH szabályos szerkezetét is megpróbáltuk visszaállítani vizes kezeléssel.

A katalitikus vizsgálatokhoz előbb a kisebb méretű nikotínation interkalációjának tanulságait felhasználva építettük be a NAD-aniont a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -ba, majd H_2O_2 oxidálószer jelenlétében hidrokinont oxidáltunk szobahőmérsékleten, vizes oldatban.

A mintákat a következő műszeres technikákkal jellemeztük: porröntgen diffraktometria (XRD, szerkezeti információ), infravörös spektroszkópia (IR, interkalált anionok vizsgálata), pásztázó elektronmikroszkópia (SEM, morfológiai sajátosságok), energiadisziperzív röntgenanalízis (EDS, elemösszetétel vizsgálata), dinamikus fényszórásmérés (DLS, szolvatált részecskeméret meghatározása), UV-látható spektrofotometria (UV-Vis, a katalizált reakció követése). A beépítendő szerves anionok közelítő méretét számítógépes molekulamodellezéssel határoztuk meg.

3. Új tudományos eredmények

T1. Megállapítottuk, hogy nem csupán a kismolekulájú segédoldószerek, hanem az együttes lecsapáskor jelen lévő hattól nyolc szénatomos alkoholok is segítik a réteges kettős hidroxidok kristályosodását.

Megmutattuk, hogy a szobahőmérsékleten előállított minták esetén az alkoholok csupán a minták morfológiáját javítják, azonban $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on öregítve a részecskék akár $5\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ átmérőjűek is lehetnek, míg vastagságuk alig változik. Az alkoholok kismértékű beépülésének következtében az LDH-k hidratáltsága csökken, így a minták zöme kisebb rétegtávolságú, mint az lenne a szokásos lúgos vizes együttes lecsapás esetén.

T2. Bután-1-olban kevertetve a réteges kettős hidroxidok különféle, eltérő mértékű változást szenvednek. Amíg $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -ban csupán csak az alkohol jelenléte kimutatható, addig a $\text{Ca}_2\text{Ga-LDH}$ részben hidroxidjaira bomlik, a $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -ból pedig egy valószínűleg

tetragonális szerkezetű, egyelőre ismeretlen összetételű, vízmentes anyag keletkezik.

T3. Kidolgoztunk egy optimalizált, környezetbarát szol-gél típusú módszert Ca_2Al - és Mg_2Al -LDH előállítására. A keletkező kristályok teljesen szabályos szerkezettel rendelkeznek és Ca_2Al -LDH esetében kivételes méretűek is.

A fémek alkoxidjaiból kiindulva egy olyan szol-gél módszert dolgoztunk ki, melyben nem használtunk szerves oldószereket. A hidrolízishez vizet, NaNO_3 és NaOH vizes oldatát és ezek keverékét reagáltattuk a szerves fémekkel. A Ca-tartalmú LDH képződéséhez elengedhetetlennek bizonyult a NaNO_3 jelenléte (ekkor $\text{Ca}_2\text{Al-NO}_3^-$ -LDH-t kaptunk), ellenkező esetben $\text{Ca}_2\text{Al-CO}_3^{2-}$ -LDH és katoit képződött. $\text{Mg}_2\text{Al-OH}^-$ -LDH szintézisét kismértékben gátolta a NaNO_3 használata, de víz és NaOH -oldat alkalmazásával tiszta termékhez jutottunk. Mindkét LDH szabályos szimmetriájú kristályokból áll. Ahogy azt a röntgendiffraktogramjaik is sugallták, átmérő:vastagság arányuk meghaladja az együttes lecsapással előállított verziókéét, ráadásul a $\text{Ca}_2\text{Al-NO}_3^-$ -LDH több mikrométeres átmérővel kristályosodott.

T4. Alkoholokban és savamidokban delamináltunk Ca_2Al -, Mg_2Al - és $\text{Mg}_2\text{Al-DBS-LDH}$ -t (DBS – dodecil-benzol-szulfonát). Azt találtuk, hogy a $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ mindkét közegben jobban delaminálható ultrahangos kezeléssel a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -nál; a savamidok polaritása kedvez a rétegek szétválasztásának és a létrejövő kolloid rendszer stabilitásának, valamint az alkoholok szénatomszámának növelése $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ esetén segíti a delaminációt, míg $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -nál nem.

Fényszórásmérésből kapott eredmények alapján levont következtetések valószínűleg a két LDH rétegvastagsának különbségével magyarázhatók. A felületaktív DBS ion beépítése a rétegek töltését árnyékolja, így alkoholokban már ultrahangos besugárzás nélkül is a lehető legnagyobb mértékben bonthatjuk meg a szerkezetet, míg amidok esetében a kevésbé

poláris amidok használatával stabilabb diszperziót kapunk, mint a szerves anyagot nem tartalmazó Mg₂Al-LDH-val.

T5. Oktán-1-ol-lal, illetve formamiddal delaminált Mg₂Al-LDH réteges szerkezetét kilencféle nátriumsó vizes oldatával kíséreltük meg helyreállítani. Azt találtuk, a réteges szerkezetet csak a Cl⁻-ionok (oktanolos és formamidós delaminálás), a SO₄²⁻-ionok (formamidós delaminálás), PO₄³⁻-ionok (oktanolos delaminálás), valamint [Co(NO₂)₆]³⁻-ionok (oktanolos delaminálás) jelenlétében sikerült visszaállítani. A többi felhasznált anion esetén a réteges szerkezet nem, vagy csak részben köszönt vissza a termékben.

Összesen a következő kilenc só oldatával végeztük el az újrarétegzést: NaCl, CH₃COONa, Na-glükonát, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂Cr₂O₇, Na₃-citrát, Na₃PO₄, Na₃[Co(NO₂)₆]. Formamidós delaminálás esetén csupán Na₃[Co(NO₂)₆]-tal nem sikerült visszaépíteni az LDH-t, de Na₂Cr₂O₇ és Na₃PO₄ használata is mellékterméket eredményezett. Oktanolos delamináció esetén Na-glükonáttal nem sikerült LDH-t kapnunk, melléktermék képződéséhez pedig a következő sók vezettek: CH₃COONa, Na₂SO₄, Na₂Cr₂O₇ és Na₃-citrát.

T6. Direkt anioncserével és a dehidratációs-rehidratációs módszerrel előállítottunk NAD koenzim anionos formájával módosított Ca₂Al-NAD-LDH-t, amely jó konverzió mellett katalizálta hidrokinon oxidációját *p*-benzokinonná.

Amíg katalizátor nélkül és Ca₂Al-Cl-LDH katalízise mellett a szubsztrát minimális hányada alakult át, és a szabad NaNAD-dal is csupán pár százalékkal nőtt a konverzió, addig a rögzített NAD 90%-nál is nagyobb konverzióval katalizálta az átalakulást. Ennek oka valószínűleg az, hogy az LDH felületén adszorbeálódik a hidrokinon adszorbeálódik, így az LDH kristallitok külső felületén, valamint a rétegeközi tér szélén található interkalált koenzim hatékonyan képes az átalakulást katalizálni.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Habár kutatási témánk inkább alapkutatás jellegű, a kidolgozott szol-gél szintézismódszer átültethető más fémeket tartalmazó LDH-kra is, fázistiszta termék előállítására, amennyiben alkoholátjaik hozzáférhetőek. Reményeink szerint, a módszer használható lehet az LDH-k esetén egyébként nehezen hozzáférhető egykristályok szintézisére is.

5. Tudományos közlemények listája

5.1 Az értekezés témaköréhez tartozó, referált folyóiratban megjelent publikációk

(1) **Muráth Szabolcs**, Dudás Csilla, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: From nicotinate-containing layered double hydroxides (LDHs) to NAD coenzyme-LDH nanocomposites – Syntheses and structural characterization by various spectroscopic methods
J. Mol. Struct. 1140 (2017) 39–45.

Impakt faktor₂₀₁₇: 2,011

Idegen hivatkozás: 0

(2) **Muráth Szabolcs**, Somosi Zoltán, Tóth Ildikó, Tombác Etelka, Sipos Pál, Pálinkó István: Delaminating and restacking MgAl-layered double hydroxide monitored and characterized by a range of instrumental methods
J. Mol. Struct. 1140 (2017) 77–82.

Impakt faktor₂₀₁₇: 2,011

Idegen hivatkozás: 1

(3) **Muráth Szabolcs**, Somosi Zoltán, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: Novel route to synthesize CaAl- and MgAl-layered double hydroxides with highly regular morphologies
J. Sol-Gel Sci. Techn. (2018) doi: 10.1007/s10971-018-4903-8

Impakt faktor₂₀₁₇: 1,745

Idegen hivatkozás: 0

5.2 Az értekezés témaköréhez tartozó konferenciamegjelenések

(1) Dudás Csilla, **Muráth Szabolcs**, Kutus Bence, Ádok Mónika, Sipos Pál, Pálinkó István: Layered double hydroxide aided synthesis of biomimetic electron transfer catalysts

18th International Symposium on Intercalation Compounds, Strasbourg, Franciaország, 2015

(2) **Muráth Szabolcs**, Somosi Zoltán, Tóth Ildikó, Tombác Etelka, Sipos Pál, Pálinkó István: Réteges kettős hidroxidok delaminációs és aggregációs tulajdonságai

XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, Magyarország, 2015

(3) **Muráth Szabolcs**, Somosi Zoltán, Tóth Ildikó, Tombác Etelka, Sipos Pál, Pálinkó István: A comprehensive study on delamination and restacking of magnesium-aluminum layered double hydroxide

59th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, Litvánia, 2016

(4) **Muráth Szabolcs**, Dudás Csilla, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: From nicotinate-containing layered double hydroxides (LDHs) to NAD coenzyme-LDH nanocomposites – syntheses and structural characterization by various spectroscopic methods

33rd European Congress on Molecular Spectroscopy, Szeged, Magyarország, 2016

(5) **Muráth Szabolcs**, Somosi Zoltán, Tóth Ildikó, Tombác Etelka, Sipos Pál, Pálinkó István: Delaminating and restacking MgAl-Layered double hydroxide monitored and characterized by a range of instrumental methods

33rd European Congress on Molecular Spectroscopy, Szeged, Magyarország, 2016

(6) **Muráth Szabolcs**, Sipos Pál, Pálinkó István: Synthesis of layered double hydroxides in the presence of long-chained alcohols

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

(7) **Muráth Szabolcs**, Sipos Pál, Pálinkó István: A szintéziskörülmények hatása réteges kettős hidroxidok morfológiájára
2017. évi Vegyészkonferencia, Hajdúszoboszló, Magyarország, 2017

5.3 Az értekezés témaköréhez nem tartozó, referált folyóiratban megjelent publikációk

(1) Srankó Dávid, **Muráth Szabolcs**, Sipiczki Mónika, Szabó Mária, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: A possible nanoreactor: CaFe-L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) with intercalated cinnamate derivatives

Mater. Sci. Forum 730-732 (2013) 65–70.

Impakt faktor₂₀₁₃: 0

Idegen hivatkozás: 1

(2) Srankó Dávid Ferenc, Sophie Canton, Anders Enghdahl, **Muráth Szabolcs**, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipiczki Mónika, Sipos Pál, Pálinkó István: Radiation induced topotactic [2+2] dimerisation of acrylate derivatives among the layers of a CaFe layered double hydroxide followed by IR spectroscopy

J. Mol. Struct. 1044 (2013) 279–285.

Impakt faktor₂₀₁₃: 1,599

Idegen hivatkozás: 0

(3) Varga Gábor, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Korecz László, **Muráth Szabolcs**, Csendes Zita, Peintler Gábor, Stefan Carlson, Sipos Pál, Pálinkó István: Mn(II)-amino acid complexes intercalated in CaAl-layered double hydroxide – Well-characterized, highly efficient, recyclable oxidation catalysts

J. Catal. 335 (2016) 125–134.

Impakt faktor₂₀₁₆: 6,844

Idegen hivatkozás: 13

(4) Szabados Márton, Pásztor Krisztián, Csendes Zita, **Muráth Szabolcs**, Kónya Zoltán, Kukovecz Ákos, Sipos Pál, Pálinkó István: Synthesis of high-quality, well-characterized CaAlFe-layered triple hydroxide with the combination of dry-milling and ultrasonic irradiation in aqueous solution at elevated temperature

Ultrason. Sonochem. 32 (2016) 173–180.

Impakt faktor₂₀₁₆: 4,218

Idegen hivatkozás: 2

(5) Varga Gábor, Ziegenheim Szilveszter, **Muráth Szabolcs**, Csendes Zita, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Stefan Carlson, Korecz László, Varga Erika, Pusztai Péter, Sipos Pál, Pálinkó István: Cu(II)-amino acid–CaAl-layered double hydroxide complexes, recyclable, efficient catalysts in various oxidative transformations

J. Mol. Catal. A-Chem. 423 (2016) 49–60.

Impakt faktor₂₀₁₆: 4,211

Idegen hivatkozás: 6

(6) Timár Zita, Varga Gábor, **Muráth Szabolcs**, Kónya Zoltán, Kukovecz Ákos, Havasi Viktor, Oszkó Albert, Pálinkó István, Sipos Pál: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of crystalline Mn(II)Cr(III)-layered double hydroxide

Catal. Today 284 (2017) 195–201.

Impakt faktor₂₀₁₇: 4,667

Idegen hivatkozás: 5

(7) Varga Gábor, Timár Zita, **Muráth Szabolcs**, Kónya Zoltán, Kukovecz Ákos, Stefan Carlson, Sipos Pál, Pálinkó István: Ni-amino acid–CaAl-layered double hydroxide composites – Construction, characterization and catalytic properties in oxidative transformations

Top. Catal. 60 (2017) 1429–1438.

Impakt faktor₂₀₁₇: 2,439

Idegen hivatkozás: 1

(8) Varga Gábor, **Muráth Szabolcs**, Ujvári Lilla, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: Mn(II)-containing LDH composites – synthesis, characterization and an application in Ullmann diaryl etherification

React. Kinet. Mech. Cat. 121 (2017) 175–184.

Impakt faktor₂₀₁₇: 1,515

Idegen hivatkozás: 0

(9) Varga Gábor, **Muráth Szabolcs**, Bajcsi Áron, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: Borate-containing layered double hydroxide composites – Synthesis, characterization and application as catalysts in the Beckmann rearrangement reaction of cyclohexanone oxime

React. Kinet. Mech. Cat. 121 (2017) 241–254.

Impakt faktor₂₀₁₇: 1,515

Idegen hivatkozás: 1

(10) Varga Gábor, Timár Zita, **Muráth Szabolcs**, Kónya Zoltán, Kukovecz Ákos, Stefan Carlson, Sipos Pál, Pálinkó István: Syntheses, characterization and catalytic activities of CaAl-layered double hydroxide intercalated Fe(III)-amino acid complexes

Catal. Today 306 (2018) 42–50.

Impakt faktor₂₀₁₇: 4,667

Idegen hivatkozás: 1

(11) **Muráth Szabolcs**, Sáringer Szilárd, Somosi Zoltán, Szilágyi István: Effect of ionic compounds of different valences on the stability of titanium oxide colloids

Colloids Interfaces 2 (2018) 32

Impakt faktor: n.e.

Idegen hivatkozás: 1

5.4 Az értekezés témaköréhez nem tartozó konferenciamegjelenések

(1) Srankó Dávid Ferenc, **Muráth Szabolcs**, Sipiczki Mónika, Szabó Mária, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: A possible nanoreactor: CaFe-L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) with intercalated cinnamate derivatives

VI International Materials Symposium, Guimarães, Portugália, 2011

(2) Srankó Dávid Ferenc, **Muráth Szabolcs**, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: CaFe-L(ayered)D(ouble)H(ydroxide)–acrylate nanohybrids – synthesis and structural characterisation

16th International Symposium on Intercalation Compounds, Seč-Ústupy, Csehország, 2011

(3) Srankó Dávid Ferenc, **Muráth Szabolcs**, Sophie Canton, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: Radiation induced topotactic [2+2] dimerization of acrylate derivatives among the layers of a CaFe layered double hydroxide followed by IR spectroscopy

31st European Congress on Molecular Spectroscopy, Cluj-Napoca, Románia, 2012

(4) **Muráth Szabolcs**, Srankó Dávid Ferenc, Sipiczki Mónika, Sipos Pál, Pálinkó István: Fahéjsavanalógok [2+2] topotaktikus ciklizációja CaFe réteges kettős hidroxid rétegei között

XXXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, Magyarország, 2012

(5) **Muráth Szabolcs**, Schuszter Gábor, Tóth Ágota: Kezdő lépések a réteges kettős hidroxidok képződési mechanizmusának felderítésére

XXXVI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, Magyarország, 2013

(6) **Muráth Szabolcs**, Sipos Pál, Pálinkó István: Studying the formation mechanism of layered double hydroxides

18th International Symposium on Intercalation Compounds, Strasbourg, Franciaország, 2015

(7) Ferencz Zsolt, Szabados Márton, Hancsák-Dudás Csilla, Varga Gábor, **Muráth Szabolcs**, Ádok-Sipiczki Mónika, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Sipos Pál, Pálinkó István: Electron microscopic techniques in the characterisation of pristine and composite layered double hydroxides

12th Multinational Congress on Microscopy, Eger, Magyarország, 2015

Közlemények folyóiratban

Disszertációhoz kapcsolódó: 3

összes: 14

Halmozott impakt faktor

Disszertációhoz kapcsolódó: 5,767

összes: 31,675

Független hivatkozás

Disszertációhoz kapcsolódó: 1

összes: 32