

FUNKCIONALIZÁLT ANYAGOK – SZINTÉZIS, JELLEMZÉS ÉS KATALITIKUS ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

PhD Tézisek

SÍPICZKI MÓNIKA



Témavezetők: DR. SIPOS PÁL
DR. PÁLINKÓ ISTVÁN

Kémiai Doktori Iskola

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

Szeged

2013

1. Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (LDH-k) olyan réteges szerkezetű anyagok, amelyek rétegeit általában két- és háromértékű fémionok és hidroxidionok alkotják (ismert egy- és/vagy négyértékű fémiont tartalmazó LDH is). A rétegek között – mivel azok pozitív töltéstöbblettel rendelkeznek – egyszerű, részlegesen vagy teljesen hidratált töltéskompenzáló szervetlen anionok helyezkednek el.

A szerkezeti sajátosságok alapján két fő csoportot különböztethetünk meg. A hidrotalcit típusú réteges kettős hidroxidok szerkezete a brucitéhoz $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ hasonló. Ebben a csoportban a rétegeket alkotó két- és háromértékű fémionok oktéderesen koordinálódnak, és az oktéderék éleit hidroxid anionok kötik össze. A hidrokalamit típusú LDH-k szerkezete annyiban tér el ettől, hogy a kétértékű fémion (többnyire Ca^{2+} -ion) hetes koordinációjú, ezért a rétegek közös éllel rendelkező kalcium–hidroxid dekaéderekből és hatos koordinációjú, háromértékű fém–hidroxid oktaéderekből állnak.

Szerkezetük érdekessége, szintézisük sokféle módja, sokoldalú jellemezhetőségük, interkalációs sajátágaik és rétegeközi terük variálhatósága indokolja az irányukban megmutatkozó nagy alap kutatási érdeklődést. Ugyanakkor felhasználhatóságuk (elsősorban bázikus) katalizátorként, katalizátorhordozóként, anioncserélőként, tűzálló hatású anyagként és újabban gyógyhatású vagy éppen növényvédő-, illetve gombaölő hatású vegyületek hordozójaként érhetővé teszik az intenzív fejlesztő kutatásokat. Annak ellenére, hogy a természetben is elforduló ásványcsoportról van szó, gyakorlati alkalmazásukhoz szintetikus úton állítják elő ezeket. Anioncserélő tulajdonságukból következően, sokféle, különböző funkciójú hibridanyag előállítása lehetséges, azonban az egyszerű ioncsere, főleg nagyméretű anionok esetén sokszor nehézségekbe ütközik, ezért általában egyéb interkalációs módszereket alkalmaznak. Az egyik a dehidratációs-rehidratációs módszer, amelyet munkám során én is használtam. Alapja az, hogy a réteges szerkezet hőkezelés hatására fokozatos vízvesztés után egy bizonyos hőmérsékleten összeomlik, és az anyag sok hibahellyel rendelkező amorf keverékké válik. Újrahidratálás során az eredeti szerkezet többé-kevésbé helyreáll, kiváltképp ha a hőkezelés hőmérséklete nem volt túl magas (általában $\sim 723 \text{ K}$, de a pontos érték függ az LDH-től). A rehidratáció akkor is lejátszódik, ha az eredetitől különböző (akár szerves) anionok vannak jelen a szintéziselegetben, és a réteges szerkezet kiépülése során ezek az anionok interkalálódnak.

Munkám során a következő célokat tűztem ki:

1. Ca(II)Fe(III)- és Mg(II)Fe(III)-LDH-k – melyek közül az előbbi a hidrokalcium, az utóbbi a hidrotalcit típusú réteges kettős hidroxidok képviselője – előállításának optimalizálása,
2. az előállított anyagok szerkezeti jellemzése a lehető legtöbb szerkezetvizsgáló módszer alkalmazásával,
3. az előállított CaFe-LDH katalitikus aktivitásának jellemzése,
4. a CaFe-LDH funkcionálizálása aromás, részlegesen vagy teljesen telített N-tartalmú heterociklusos vegyületek interkalálásával, a szintézis során alkalmazott oldószer hatásának vizsgálata és a kapott anyagok szerkezeti jellemzése,
5. klóropilezett szilikagél funkcionálizálása prolinnal a N- vagy a C-terminálison keresztül,
6. az L-prolinát- és a DL-pipekolinát-CaFe-LDH illetve, az L-prolinnal funkcionálizált szilikagél és a (vásárolt) L-prolinol-funkcionálizált gyanta katalitikus aktivitásának vizsgálata.

2. Kísérleti rész

Felhasznált anyagok és szintézismódszerek

Ca(II)Fe(III)- és Mg(II)Fe(III)-LDH

A minimális karbonáttartalmú, koncentrált NaOH (~20 M) törzsoldatot Millipore MilliQ víz és *a.r.* tisztaságú szilárd NaOH felhasználásával készítettem. A pontos koncentrációt a lúgoldat sűrűsége alapján határoztam meg. Az oldatot légmentesen lezárt, lúgálló Pyrex üvegben tároltam a levegő CO₂-jától elzárva, ezzel megakadályozva a további karbonátosodást. A kísérleti munka során ebből a lúgoldatból hígítással állítottam elő a szintézisekhez szükséges különféle koncentrációjú NaOH-oldatokat (10 M, 5 M, 3 M, 2 M, és 1 M). A szintézisekhez felhasznált anyagok a következők voltak: CaCl₂, MgCl₂ (*puriss*), FeCl₃·6H₂O (*puriss special*).

A CaFe- és MgFe-réteges kettős hidroxidokat az együttes lecsapás módszerével állítottam elő, a két fémion sóját különböző arányokban (M(II):Fe(III) aránya 2 és 6 között) tartalmazó oldatot lassan csepegtetve forró NaOH-oldatba, folyamatosan kevertetés mellett, N₂ atmoszféra alatt. Az így keletkezett csapadékot légszárzóra szűrtem lúgálló vákuumszűrőt (Nalgene) és szűrőmembránt (Versapor, 0.45 μm) alkalmazva, CO₂-mentes környezetet biztosítva. A kapott szilárd anyagot mostam és szobahőmérsékleten, exsikkátorban tároltam P₂O₅ felett.

A CaFe-LDH interkalálása

Az LDH rétegei közé különböző N-tartalmú aromás (indol-2-karboxilát), részlegesen (dihidroindol-2- karboxilát) vagy teljesen telített (L-prolinát, DL-pipekolinát) heterociklusok anionjait építettem be, 3:1 névleges molarányú CaFe-LDH-t alkalmazva kiindulási anyagként. A karboxilát típusú anionok interkalálását a rehidratációs-dehidratációs módszerrel végeztem

el. A módszer alapja az, hogy a réteges kettős hidroxid szerkezete a hőkezelés hatására (773 K-en, 5 órán keresztül) összeomlik, és a karboxilátionokat is tartalmazó oldószerkeletben (etanol/víz/NaOH vagy aceton/víz/NaOH, mindkét esetben 1:5:1 térfogatarányban, $c_{\text{NaOH}} = 3 \text{ M}$) egy hétig kevertetve a szerkezet újraépülése mellett az interkaláció is lejátszódik. Az így kapott szilárd szerves-szervetlen hibrid anyagokat szűrtem, desztillált vízzel mostam, majd felhasználásig exsikkátorban tároltam.

A klóropropilezett szilikagél funkcionálizálása prolinnal

A katalizátor immobilizálásához L-prolint kovalens kötéssel rögzítettem klóropropilezett szilikagélre úgy, hogy a rögzítéshez az aminosav C- vagy N-terminálisát használtam. A szintézis kézbe tartása érdekében a megfelelően védett aminosavval (L-prolin metilészter \sim H-Pro-OMe és *t*-butoxikarbonil-L-prolin \sim Boc-Pro-OH) hajtottam végre a kapcsolási reakciót, majd a védőcsoportokat eltávolítottam. A klóropropilezett szilikagél (SG) alapadatai a következők voltak: 230–400 mesh részecskeméret, 500 m²/g BET-felület, 8%-os felületi funkcionálizálás. A reakciók során 2-propanol oldószert használtam.

Az L-prolint kovalensen kötöttem a szilikagél felületére észterkötés kialakításával (N-terminálison védett aminosav) vagy N-alkilezéssel (C-terminálison védett aminosav). A 2-propanolos, KOH-dal lúgosított szuszpenziót 24 órán át forraltam, a kapott anyagokat mostam, majd szobahőmérsékleten szárítottam. A védőcsoportok eltávolításához az észtert savas közegben hidrolizáltam (20 cm³ víz-3cm³ cc.H₂SO₄ elegy, 24 órás kevertetés 298 K-en), a Boc-védőcsoportot pedig CH₂Cl₂ és CF₃COOH segítségével bontottam el.

A gyantára kötött L-prolinol-2-klorotritil éter kereskedelmi forgalomból beszerzett termék volt.

Szerkezetvizsgálati módszerek

A (por)röntgen diffraktogramokat a $2\Theta = 3\text{--}60^\circ$ tartományban, $4^\circ/\text{perc}$ pásztázási sebesség mellett egy Rigaku Miniflex II és egy DRON-2 készüléken vettem fel CuK _{α} és FeK _{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ és $1,9374 \text{ \AA}$) sugárzást használva. A reflexiók pontos helyzetét Gauss típusú függvények illesztésével határoztam meg. A reflexiók pozíciói $0,05^\circ$ (2Θ) pontossággal reprodukálhatóak voltak. Ez alapján a bázislap távolságokat $\pm 0,01 \text{ nm}$ pontossággal tudtam meghatározni.

A minták Fe(III)-tartalmát egy Thermo's IRIS Intrepid II ICP-OES készülék segítségével határoztam meg.

Az ⁵⁷Fe Mössbauer spektrumokat Wissel és Ranger típusú, hagyományos elrendezésű spektrométereken rögzítettem transzmissziós geometriában, 78 és 295 K-en. A ⁵⁷Co/Rh γ -sugárforrás aktivitása $3 \times 10^9 \text{ Bq}$ volt. A spektrométerek kalibrációját α -vas segítségével végeztem el szobahőmérsékleten. A spektrumok kiértékelése a MOSSWIN programcsomaggal történt.

A röntgensugár abszorpciós spektrumokat (XAS) a svédországi Lund egyetem MaxLab szinkrotronjában, az I511-3 állomáson vettem fel. A mérőállomás egy szupravezető sugárforrás, ami a 1,5 GeV gyorsító feszültségű MAX II tároló gyűrűhöz kapcsolódik. A sugárzás energiája az 50–1500 eV tartományban szabályozható.

A termoanalitikai vizsgálatokat egy Setaram Labsys derivatográfival végeztem, N₂ atmoszféra alatt, 2 °C/perc felfűtési sebességet alkalmazva.

Az előállított termékekre jellemző morfológiai tulajdonságok, hozzávetőleges kémiai összetétel meghatározásához és az elemtérkép felvételéhez Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkópot használtam változó gyorsító feszültséget alkalmazva. Az anyagok kémiai összetételét a mikroszkóphoz csatolt energiadisziperzív mikroanalitikai készülékkel (Röntec QX2, EDX) határoztam meg.

A rétegek közelítő vastagságát a Ca₃Fe-LDH mintában egy transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével becsültem meg, dark-field kép készítésével, 200 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva (FEI TECNAI G²20 X-TWIN).

Az interkalálódott karboxilátanionok mennyiségének meghatározása UV-Vis spektroszkópiás mérésekkel történt.

Az eredeti, a szerves anionokkal interkalált LDH és a funkcionizált szilikagél vagy gyanta Fourier-transzformált infravörös (FTIR) spektrumait egy BIORAD FTS-65A/896 típusú spektrométer segítségével mértem meg, amely DTGS detektorral volt felszerelve. Egy spektrumot 256 interferogramból állítottam elő. A spektrumok alapvonal-korrekciójához, szükség szerinti simításához és a gazda LDH spektrumának kivonásához az WIN-IR programcsomagot használtam fel.

Az interkalált karboxilátanionok méretét a PM3 szemiempirikus kvantumkémiai módszerrel történt teljes szerkezetoptimalizálás után határoztam meg a Hyperchem 8.0 molekulamodellező szoftvercsomag "periodic box" opciójának segítségével.

Az eredeti, hőkezelés nélküli LDH-k katalitikus aktivitását a 2-ciklohexén-1-on epoxidációs reakciójában teszteltem, oxidálószerként 30 %-os hidrogén-peroxidot alkalmazva, enyhe reakció körülmények között (kevertetés, szobahőmérséklet, 2 óra) különböző oldószerekben (metanol, etanol, 2-metil-2-propanol, acetone, formamid, 1,4-dioxan, ciklohexán, n-hexán). A reakció hőmérsékletfüggését (288–343 K tartományban) is tanulmányoztam, és a katalizátor újrafelhasználását is megkíséreltem. Az interkalált minták katalitikus aktivitását is megvizsgáltam. A reakció követése gázkromatográfiával történt (GC – Hewlett-Packard 5890 Series II: 50 m hosszú HP-1 kolonna, lángionizációs detektor).

Az L-prolinát- és DL-pipekolinát-CaFe-LDH, valamint a funkcionizált szilikagél és a funkcionizált gyanta katalitikus aktivitását az acetone különböző aldehidekkel (benzaldehyd, 2-nitro- és 4-nitrobenzaldehyd valamint 2-tiofénkarbaldehyd) való intermolekuláris aldol dimerizációs-kondenzációs reakciók segítségével vizsgáltam. A reakcióikat 24 órás reakcióidővel, szobahőmérsékleten, erős keverés mellett játszottam le. Különböző oldószereket alkalmaztam (kétszer desztillált víz, DMSO, illetve maga az acetone reaktáns). A kiindulási reakcióelegy összetétele a következő volt: 4–5 cm³ oldószer, 1–1 cm³ reaktáns (amennyiben az aldehid folyékony halmazállapotú volt) vagy 0,15 g szilárd aldehid és 0,3 g katalizátor. Az L-prolinát-CaFe-LDH estén a katalizátor újrafelhasználhatóságát is vizsgáltam. A termék-elegy kémiai összetételét egy YL6100GC-6000 típusú gázkromatográf segítségével határoztam meg (30 m hosszú Cyclosil B kolonna, tömegszelektív és lángionizációs detektorok).

3. Új tudományos eredmények

T 1. Meghatároztam az optimális szintéziskörülményeket a CaFe- és a MgFe-LDH-k esetében.

1.1 Amennyiben az LDH-t interkalálás céljából felhasználjuk, a szintézist N_2 atmoszféra alatt kell végrehajtani. Az előállításához használt NaOH koncentrációjának 3 M alatt kell lennie, és a végső pH nem lépheti túl a 13-at.

T 2. Ugyan a hidrokalumitok esetén az M(II):M(III) aránya mindig 2 – minden egyéb kiindulási aránynál $M(OH)_2$ is képződik –, a CaFe-LDH esetén ez az ideális összetételű szerkezet instabilis. A 3:1 kiindulási fémarány sokkal kedvezőbbnek bizonyult amennyiben további felhasználást is tervezünk, mivel levegőn ez is stabilis és csak ~10 tömeg%-ban tartalmaz $Ca(OH)_2$ -ot.

2.1 Azt találtam, hogy a $Ca(II) : Fe(III)$ arány növelésével a $Ca(OH)_2$ mennyisége közel lineárisan nő 0 tömeg%-ról ~60 tömeg%-ig. Ezzel egyidejűleg az anyagok stabilitása is növekszik. Az XRD és ^{57}Fe Mössbauer spektroszkópiai mérések azt mutatták, hogy a mellékterméktől mentes hidrokalumit szerkezetű LDH ($Ca(II):Fe(III) = 2$) a legkevésbé stabilis.

2.2 Az ^{57}Fe Mössbauer spektroszkópiás mérések szerint a $Fe(III)$ nagyspinű, némileg torzult oktaéderes környezetben van mind a CaFe-, mind a MgFe-LDH esetén az összes kiindulási fémaránynál.

T 3. A Ca_3Fe -LDH interkalációját nagymértékben befolyásolja a szintézis során használt oldószeranyag. Az etanol: H_2O :NaOH és az acetone: H_2O :NaOH oldószerkeverégek lehetővé tették a N-tartalmú aromás, részlegesen vagy teljesen telített heterociklusok interkalálását a rétegekkel (közel) párhuzamos vagy azokra (közel) merőleges elhelyezkedéssel úgy, hogy a réteges kettős hidroxid szerkezete megmaradt.

3.1 A rétegvastagságot, ami elengedhetetlen a térbeli elrendeződés megadásához, a TEM dark-field felvételekből becsültem meg. A kapott 0,19 nm jó egyezést mutatott az irodalomban megtalálható, nagyfelbontású XRD-ből nyert 0,178 nm-rel.

3.2 Az interkalált anionok méretét a PM3 szemiempirikus kvantumkémiailag számolt paralelepipedonok dimenziójából számoltam ki. Mindezek alapján az anionok rétegek közötti elhelyezkedése jó közelítéssel megadható.

T 4. A hőkezelés nélküli CaFe-LDH-k hatékony katalizátornak bizonyultak egy epoxidációs reakcióban – sokkal aktívabbak voltak, mint a kalcinált származékok.

4.1 A 2-ciklohexén-1-on epoxidációja végbement hőkezelés nélküli CaFe-LDH katalizátoron, különböző oldószerkeverégekben (formamid, n-hexán, ciklohexén, metanol, etanol, 2-metil-2-propanol, acetone és 1,4-dioxán) és hőmérsékleteken. A legjobb eredményeket formamidban és 313 K-en értem el, de a reakció jó aktivitással játszódott le n-hexánban, ciklohexénben és metanolban is.

4.2 A hőkezelés nélküli MgAl-hidrotalcit, MgFe-hidrotalcit és CaAl-hidrokalumit kevésbé volt aktív, mint a CaFe-hidrokalumit, de ezek is jobb katalizátornak bizonyultak a

hőkezelt származékoknál (keverénoxidok) vagy egyéb fénoxidoknál, pl. a titán-dioxidnál.

T 5. Aktív és szelektív immobilizált organokatalizátorok állíthatók elő, ha L-prolinát vagy DL-pipekolinát anionokat interkalálunk $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ rétegei közé.

- 5.1 Az L-prolinát–CaFe-LDH jelentős enantioszelektivitást mutatott az acetone és a benzaldehyd aldol dimerizációs reakciójában. A katalizátor újra felhasználható, de az enantioszelektivitása csökken, a karboxilátionok bázisok által katalizált enolizációja, és az ezért bekövetkező racemizáció miatt. Ugyanakkor a szelektivitas a kondenzáció irányába fokozatosan növekszik.
- 5.2 A DL-pipekolinát–CaFe-LDH viszonylag kis aktivitással katalizálta az aldol dimerizációs reakciót, de a kondenzáció irányába mutató szelektivitása kiemelkedő volt. Mivel az interkalált anion racemát volt, a dimerizáció eredményeként is racém elegy keletkezett.

T 6. A kísérletek azt mutatják, hogy a kovalensen immobilizált N-tartalmú heterociklusok szekunder nitrogénjének szabadnak kell maradnia a katalitikus aktivitás biztosításához.

- 6.1 Kovalens kötéson keresztül funkcionizált szilikagél állítható elő N- vagy C-védett L-prolin immobilizálásával klóropilezett szilikagél felületére. A védőcsoportok eltávolítása után csak a C-terminálison keresztül kötött L-prolin mutatott katalitikus aktivitást az acetone és 2-nitrobenzaldehyd közötti aldol dimerizációs reakcióban, kiváló szelektivitással, de enantioszelektivitas nélkül, illetve a benzaldehyddel kis konverzió mellett, de elfogadható dimerszelektivitas és enantioszelektivitas értékekkel.
- 6.2 A kereskedelmi forgalomban kapható polisztirolon kötött L-prolinol hasonló reakcióban, változatos aldehidekkel dimereket eredményezett közepes enantioszelektivitas értékekkel.

4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Bemutatott eredményeim az alapkutatások témakörébe tartoznak. Mindazonáltal a réteges kettős hidroxidoknak és interkalált származékaiknak sokféle felhasználási lehetőségük van. Értekezésemben a hőkezelés nélküli, illetve az interkalált származékok katalitikus tulajdonságait mutattam be. A másik, általam készített szerves-szervetlen hibridek – az aminosav-származékokkal különféleképpen funkcionizált szilikagél – is sokféle célra felhasználhatók. Munkámban, ebben az esetben is a katalitikus tulajdonságokat emeltem ki.

5. Közlemények, konferenciamegjelenések

5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. **Sipiczki, M.**, Srankó, D.F., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Synthesis and characterisation of alkaline earth–iron(III) double hydroxides,
Chem. Pap. **65**, 840–846 (2011).
IF: 1.096₂₀₁₁ IH: –
2. **Sipiczki, M.**, Srankó, D.F., Szöllősi, Gy., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Preparation, characterisation and some reactions of organocatalysts immobilised
between the layers of a CaFe-layered double hydroxide,
Top. Catal. **55**, 858–864 (2012).
IF: 2.624₂₀₁₁ IH: –
3. **Sipiczki, M.**, Kuzmann, E., Homonnay, Z., Megyeri, J., Sipos, P., Pálinkó, I.:
The structure and stability of CaFe layered double hydroxides with various Ca:Fe
ratios studied by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry and microscopic
analysis,
J. Mol. Struct. (in press, DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.10.060).
IF: 1.634₂₀₁₁ IH: 1
4. **Sipiczki, M.**, Kuzmann, E., Homonnay, Z., Megyeri, J., Pálinkó, I., Sipos, P.:
Mössbauer and XRD investigations of layered double hydroxides (LDHs) with
varying Mg/Fe ratios,
Hyperfine Interactions **217**, 145–149 (2013).
IF: – IH: –
5. **Sipiczki, M.**, Ádám, A.A., Anitics, T., Csendes, Z., Peintler, G., Sipos, P., Pálinkó, I.:
The catalytic epoxidation of 2-cyclohexen-1-one over uncalcined layered double hydroxides using various solvents,
Catal. Today (előkészületben).
IF: 3.407₂₀₁₁ IH: –

5.2. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó könyvfejezet

1. **Sipiczki, M.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
Synthesis, characterisation and applications of genuine layered double hydroxide thin films,
Hydroxides: Synthesis, Types and Applications (Carillo, A.C., Griego, D.A., eds.), Nova Science Publishers, Inc., ISBN 978-1-62081-042-2, Ch. 8, pp. 221–239, 2012.

5.3. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

1. **Sipiczki, M.**, Srankó, D., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Alkáliföldfémeket és vasat tartalmazó réteges kettős hidroxidok előállításának optimalizálása (Layered double hydroxides containing alkaline earth metals and iron – optimisation of their synthesis),
Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-96-3315-020-7, pp. 176–180 (2010).
2. **Sipiczki, M.**, Mayer, A., Szöllősi, Gy., Kiss, J.T., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Organic-inorganic hybrid functional materials – synthesis, characterization and catalytic applications,
New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2011, pp. 496–503.
3. **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Indole-2-carboxylate- and dihydroindole-2-carboxylate-CaFe layered double hydroxide nanocomposites – synthesis, characterisation and the effect of synthesis variables,
Proc. ECCM15 (15th European Conference on Composite Materials) Venice (Italy), 2012, pp. 1–7.
4. **Sipiczki, M.**, Bugris, V., Mészáros, Sz., Török, J., Srankó, D.F., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Halász, J., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Layered double hydroxides – excellent functional materials that can be easily functionalised further,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segľa, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava (közlésre elfogadott kézirat).

5.4. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó konferenciamegjelenések

1. Mayer, A., **Sipiczki, M.**, Szöllősi, Gy., Kiss, J.T., Pálinkó, I.:
Synthesis, structural characterization and some applications of immobilized organocatalysts,
30th European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXX), Florence (Italy), 2010, PS1-96, Book of Abstracts, p. 302. (poszter)

2. **Sipiczki, M.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
Intercalating N-containing saturated heterocycles into layered double hydroxides – the effect of solvent,
Women Chemists and Innovation in the Visegrad Countries – 2010, Keszthely (Hungary), 2010, p. 23. (előadás)
3. Kuzmann, E., **Sipiczki, M.**, Srankó, D., Pálinkó, I., Homonnay, Z., Vértes, A., Sipos, P.:
Mössbauer investigation of layered double hydroxides comprising of Fe(III) and various alkaline earth metal ions,
7th Seeheim Workshop on the Applications of the Mössbauer Spectroscopy, Frankfurt (Germany), Book of Abstracts, 2011, P-46. (poszter)
4. **Sipiczki, M.**, Srankó, D., Szöllősi, Gy., Sipos, P., Pálinkó, I.:
N-containing saturated heterocycles intercalated in layered double hydroxide – easily processable immobilised organocatalysts,
Hybrid Materials 2011 – Second International Conference on Multifunctional Hybrid and Nanomaterials, Strasbourg (France), 2011, C.2.6.3. (poszter)
5. **Sipiczki, M.**, Srankó, D., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó I.:
Preparation, characterisation and some reactions of organocatalysts immobilised between the layers of a layered double hydroxide,
Europacat 10, Glasgow (United Kingdom), 2011, PT6. (poszter)
6. **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó I.:
N-tartalmú heterociklusos organokatalizátorok immobilizálása réteges kettős hidroxidokban (Immobilisation of N-containing heterocyclic organocatalysts in layered double hydroxides),
MKE 1. Nemzeti Konferencia, 2011, Sopron (Hungary), Program és előadásösszefoglalók, J-O-26, p. 35. (előadás)
7. **Sipiczki, M.**, Puskás, R., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Intercalation of N-containing heterocycles into CaFe–L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) – the effect of solvent,
16th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC16), Seč-Ústupy (Czech Republic), 2011, Book of Abstracts, p. 234. (poszter)
8. **Sipiczki, M.**, Kuzmann, E., Homonnay, Z., Megyeri, J., Sipos, P., Pálinkó, I.:
The stabilities of CaFe layered double hydroxides with various Ca:Fe ratios studied by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry and thermal analysis,
XXXI European Conference on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXXI), Cluj (Romania), 2012, O-91, Book of Abstracts p.155. (előadás)

9. **Sipiczki, M.**, E. Kuzmann, E., Homonnay, Z., Megyeri, J., Pálinkó, I., Sipos, P.:
Mössbauer, X-ray and thermogravimetry investigations of layered double hydroxides (LDHs) with varying Mg/Fe ratios,
International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer effect (ISIAME), Dalian (China), 2012, T1_P1-6, Book of Abstracts p. 62. (poszter)
10. **Sipiczki, M.**, Ádám, A.A., Anitics, T., Csendes, Z., Peintler, G., Sipos, P., Pálinkó, I.:
The catalytic epoxidation of 2-cyclohexen-1-one over uncalcined layered double hydroxides using various solvents,
10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Turku (Finland), 2013, (elfogadott poszter).
11. **Sipiczki, M.**, Ádám, A.A., Anitics, T., Peintler, G., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Uncalcined layered double hydroxides as excellent epoxidation catalysts,
11th European Congress on Catalysis (EUROPACAT XII), Lyon (France), 2013 (elfogadott poszter).
12. **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
N-containing heterocyclic carboxylate–CaFe layered double hydroxide nanocomposites – synthesis, characterisation and some catalytic reactions,
17th International Zeolite Conference, 2013, Moscow (Russia), (elfogadott poszter).
13. **Sipiczki, M.**, Bugris, V., Mészáros, Sz., Török, J., Srankó, D.F., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Halász, J., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Layered double hydroxides – excellent functional materials that can be easily functionalised further,
XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (XXIV ICCBIC), Smolenice (Slovak Republic), 2013 (elfogadott előadás).

5.5. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. Szilágyi, I., Berkesi, O., **Sipiczki, M.**, Korecz, L., Rockenbauer, A., Pálinkó, I.:
Preparation, characterization and catalytic activities of immobilized enzyme mimics,
Catal. Lett. **127**, 239–247 (2009).
IF: 2.021₂₀₀₉ IH: 1
2. Srankó, D., **Sipiczki, M.**, Bajnóczi, É.G., Darányi, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Canton, S.E., Norén, K., Sipos, P., Pálinkó, I.:
A SEM, EDX and XAS characterization of Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides,
J. Mol. Struct. **993**, 62–66 (2011).
IF₂₀₁₁: 1.634 IH: 2

3. Srankó, D., Muráth, Sz., **Sipiczki, M.**, Szabó, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
A possible nanoreactor: CaFe-L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) with intercalated cinnamate derivatives,
Mater. Sci. Forum **730-732**, 65–70 (2013).
IF: – IH: –
4. Srankó, D.F., Canton, S., Enghdal, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Muráth, Sz., **Sipiczki, M.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
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. (in press, DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.09.063).
IF: 1.634₂₀₁₁ IH: –
5. Bugris, V., Haspel, H., Kukovecz, Á., Kónya, Z., **Sipiczki, M.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
Rehydration of dehydrated CaFe-layered double hydroxide followed by thermogravimetry, X-ray diffractometry and dielectric relaxation spectroscopy,
J. Mol. Struct. (in press, DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.10.040).
IF: 1.634₂₀₁₁ IH: 1

5.6. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

1. Srankó, D., **Sipiczki, M.**, Szabó, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Cinnamát–réteges kettős hidroxid nanokompozitok készítése és szerkezeti jellemzése (Preparation and structural characterisation of cinnamate–L(ayered) D(ouble) H(ydroxide) nanocomposites),
Műszaki Kémiai Napok 2010, Konferencia Kiadvány (Conference of Chemical Engineering 2010, Conference Proceedings), ISBN 978-963-9696-8, Veszprém (Hungary), pp. 202–206 (2010).
2. Srankó, D., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Double hydroxides containing alkaline earth and iron(III) ions – synthesis, and characterisation,
New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segl'a, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, 2011, pp. 536–544.
3. Bugris, V., Sipiczki, M., Puskás, R., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., **Pálinkó, I.**:
Polyacrylate–CaFe layered double hydroxide nanocomposites – structural characterisation by dielectric relaxation spectroscopy,
Proc. ECCM15 (15th European Conference on Composite Materials.) Venice (Italy), 2012, pp. 1–7.

4. Muráth, Sz., Srankó, D.F., **Sipiczki, M.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
Fahéjsavanalógok [2+2] topotaktikus ciklizációja CaFe réteges kettős hidroxid rétegei között (The [2+2] topotactic cyclisation of cinnamic acid analogues between the layers of CaFe-layered double hydroxide),
Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-963-315-099-3, pp. 155–159 (2012).
5. Tóth, V., **Sipiczki, M.**, Pallagi, A., Sipos, P., Pálinkó, I.:
A szárítás módjának hatása a Ca₂Al-réteges kettős hidroxid (Ca₂Al-LDH) szerkezetére és kísérlet glukonáttal interkalált Ca₂Al-LDH előállítására (Effect of the drying method on the structure of Ca₂Al-layered double hydroxide and the possible intercalation of the gluconate ion),
Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, ISBN 978-963-315-099-3, pp. 221–225 (2012).
6. Muráth, Sz., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
La(III)-doping of hydrotalcites with various Mg(II)/Al(III) ratios,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segl'a, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava (elfogadott kézirat).
7. Tóth, V., **Sipiczki, M.**, Pallagi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Synthesis of CaAl-Layered Double hydroxide (CaAl-LDH) of the hydrocalumite type and its interaction with gluconate ions,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segl'a, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava (elfogadott kézirat).
8. Tóth, V., Bugris, V., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Nagy, L., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Carbon nanotube-layered double hydroxide nanocomposites,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segl'a, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava (elfogadott kézirat).
9. Ferencz, Zs., Szabados, M., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Mechanochemical synthesis of M(II)Sn(IV) layered double hydroxides,
Recent Developments in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, (Melník, M., Segl'a, P., Tatarko, M.), ISBN 978-80-227-3509-4, Press of Slovak University of Technology, Bratislava (elfogadott kézirat).

5.7. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó konferenciamegjelenések

1. Srankó F.D., **Sipiczki, M.**, Bajnóczi, G.É., Pálinkó, I., Sipos, P.:
Alkáliföldfém- és vastartalmú réteges kettős hidroxidok előállításának lehetőségei (Synthesis possibilities of layered double hydroxides with alkaline earth metal and iron(III) ions),
Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, 2009, Szeged (Hungary), p. 11. (előadás)
2. Srankó, D.F., Bajnóczi, É.G., **Sipiczki, M.**, Canton, S.E., Norén, K., Haase, D., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Synthesis and structural characterization of novel Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides,
23rd MaxLab Annual User Meeting, 2010, Lund (Sweden). (poszter)
3. Srankó, D., **Sipiczki, M.**, Szabó, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Cinnamát-réteges kettős hidroxid nanokompozitok készítése és szerkezeti jellemzése (Preparation and structural characterisation of cinnamate-L(ayered) D(ouble) H(ydroxide) nanocomposites),
Műszaki Kémiai Napok 2010, Veszprém (Hungary), Nanotechnológia #4, (2010). (előadás)
4. Srankó, D., **Sipiczki, M.**, Bajnóczi, É.G., Darányi, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Canton, S.E., Norén, K., Sipos, P., Pálinkó, I.:
A SEM, EDX and XAS characterization of Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides,
30th European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXX), Florence (Italy), 2010, OR-1-B-C-1, Book of Abstracts, p. 154. (előadás)
5. Srankó, D.F., **Sipiczki, M.**, Canton S.E., Norén, K., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Preparation and characterisation of cinnamate-L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) nanocomposites,
Annual Meeting and Nanosafety Symposium, AF-Borgen, Lund (Sweden), 2010. (poszter)
6. Srankó, D., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Double hydroxides containing alkaline earth and iron(III) ions – synthesis, and characterisation,
XXIII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (XXIII ICCBIC) – Book of Abstracts, Smolenice, Slovak Republic, 2011, p. 140. (előadás)

7. Srankó, D., Muráth, Sz., **Sipiczki, M.**, Szabó, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
A possible nanoreactor: CaFe–L(ayered)D(ouble)H(ydroxide) with intercalated cinnamate derivatives,
VI International Materials Symposium MATERIAIS 2011, Guimarães (Portugal), 2011, Book of Abstracts. p. 169. (előadás)
8. Muráth, Sz., Srankó, D.F., **Sipiczki, M.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
Fahéjsavanalógok [2+2] topotaktikus ciklizációja CaFe réteges kettős hidroxid rétegei között (The [2+2] topotactic cyclisation of cinnamic acid analogues between the layers of CaFe-layered double hydroxide),
Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, 2012, p. 155. (előadás)
9. Tóth, V., **Sipiczki, M.**, Pallagi, A., Sipos, P., Pálinkó, I.:
A szárítás módjának hatása a Ca₂Al-réteges kettős hidroxid (Ca₂Al-LDH) szerkezetére és kísérlet glükonátionokkal interkalált Ca₂Al-LDH előállítására (Effect of the drying method on the structure of Ca₂Al-layered double hydroxide and the possible intercalation of the gluconate ion),
Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Program és előadásösszefoglalók, 2012, p. 221. (előadás)
10. Bugris, V., Haspel, H., Kukovecz, Á., Kónya, Z., **Sipiczki, M.**, Sipos, P., Pálinkó, I.:
Rehydration of dehydrated CaFe-layered double hydroxide followed by thermogravimetry, X-ray diffractometry and dielectric relaxation spectroscopy,
XXXI European Conference on Molecular Spectroscopy (EUCMOS XXXI), Cluj (Romania), 2012, O-03, Book of Abstracts p.67. (előadás)
11. Bugris, V., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Polyacrylate–CaFe layered double hydroxide nanocomposites – structural characterisation by dielectric relaxation spectroscopy,
15th European Conference on Composite Materials (ECCM 15), Venice (Italy), 2012, Tue_P319. (poszter)
12. Csendes, Z., **Sipiczki, M.**, Varga, G., Bagi, L., Nagy, N.V., Peintler, G., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Application of Mn(II)–protected amino acid complexes covalently immobilised on chloropropylated silica gel in redox transformations,
10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Turku (Finland), 2013, (elfogadott poszter)

13. Muráth, Sz., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
La(III)-doping of hydrotalcites with various Mg(II)/Al(III) ratios,
XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice (Slovak Republic), 2013 (elfogadott poszter).

14. Tóth, V., **Sipiczki, M.**, Pallagi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Synthesis of CaAl-Layered Double hydroxide (CaAl-LDH) of the hydrocalumite type
and its interaction with gluconate ions,
XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice (Slovak Republic), 2013 (elfogadott poszter).

15. Tóth, V., Bugris, V., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Nagy, L., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Carbon nanotube-layered double hydroxide nanocomposites,
XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice (Slovak Republic), 2013 (elfogadott előadás).

16. Ferencz, Zs., Szabados, M., **Sipiczki, M.**, Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.:
Mechanochemical synthesis of M(II)Sn(IV) layered double hydroxides,
XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice (Slovak Republic), 2013 (elfogadott előadás).

közlemények folyóiratban, összesen: 9
halmozott impakt faktor, összesen: 12,277
független hivatkozások, összesen: 5

a dolgozathoz kapcsolódóan: 4
a dolgozathoz kapcsolódóan: 5,354
a dolgozathoz kapcsolódóan: 1