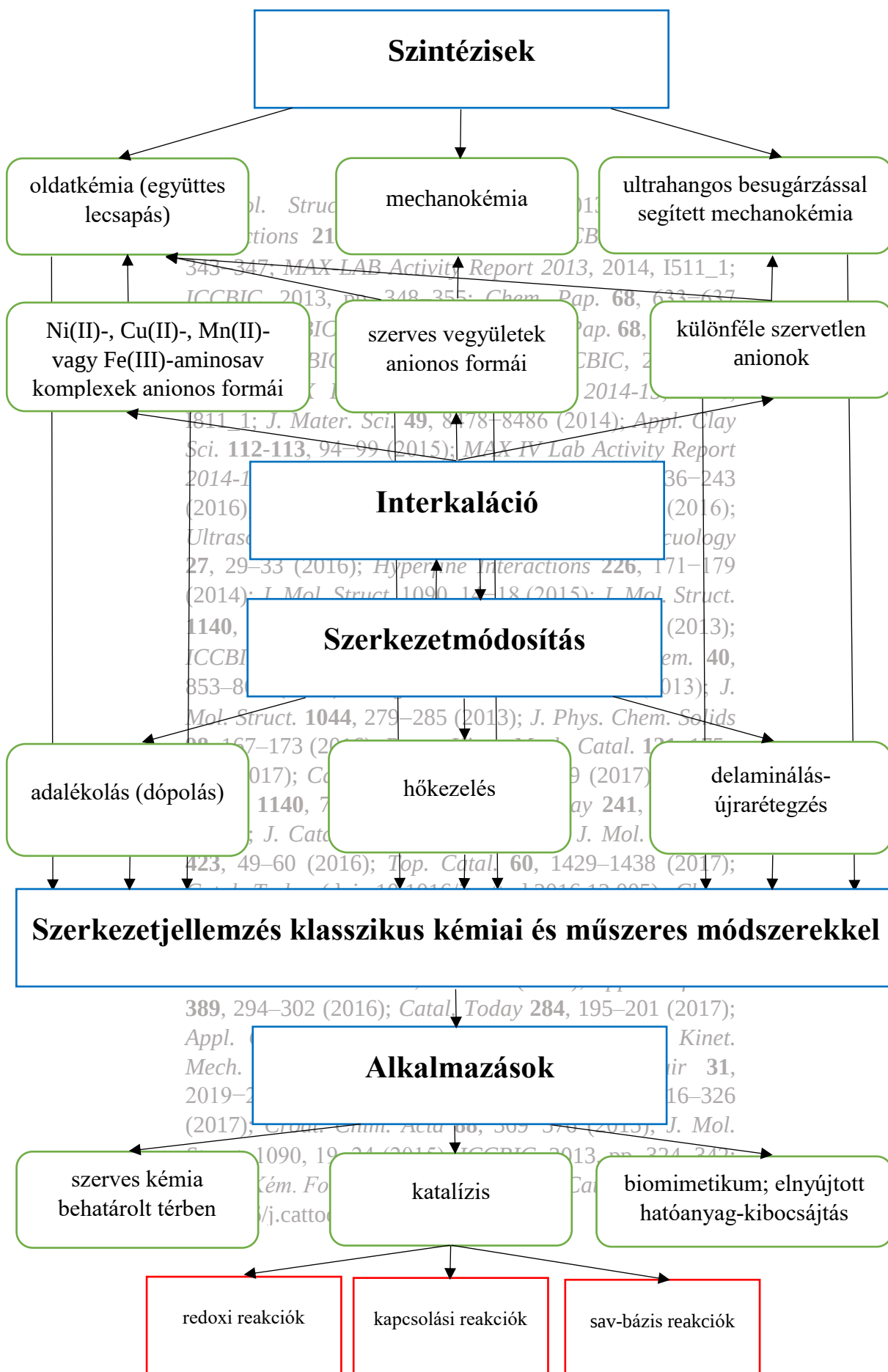


Réteges kettős hidroxidok folyadék- és szilárdfázisú kémiája

Az NKFI NK 106234 pályázat zárójelentése



A réteges kettős hidroxidok (a továbbiakban LDH-k) irodalma már azelőtt is igen terjedelmes volt, mielőtt e projekt keretei között mi is hozzájárultunk volna az ismeretek gazdagításához. A több mint tízezer tudományos közlemény és szabadalom, amelyek közül nagyon sok mostanában jelent meg, foglalkozik az LDH-k szintézisével, szerkezetmódosításával, a kapott anyagok szerkezeti jellemzésével és rendkívül sokféle felhasználási lehetőségeivel. Érdekes módon az eddigi tudományos közlések döntő része kétféle LDH-ra koncentrált. Főleg a hidrotalcit (MgAl-LDH), kisebb mértéken pedig a ZnAl-LDH (hidrotalcitszerű LDH) álltak a kutatások középpontjában. Mindkettőjüknek van természetes ásvány megfelelőjük, de mivel aránylag könnyen szintetizálhatók, ezért többnyire a mesterségesen előállított anyagokkal kísérleteztek. A jelen projekt csapatának vezető kutatója (PI) sem ma kezdett LDH-kkal foglalkozni; két évtizeddel ezelőtt együtt dolgozva az azóta sajnálatosan körünkől eltávozott Kiricsi Imrével a kitámasztott réteges agyagásványok (amelyek kationcserélő tulajdonságúak) területén, mintegy a szimmetria kedvéért kutatásainkba bevontuk az anioncserélő agyagásványokat is (az LDH-kat, ugyan hibásan, de így is szokták nevezni). Eredményeinkből több kisebb és két terjedelmesebb, jelentős hatást kiváltó közleményt írtunk [1, 2], majd a téma „elaludt”. Néhány éve, mostmár, legalábbis ami a szenior kutatókat illeti, a mostani csapattal, a témát „újraélesztettük”, amelynek apropója az volt, hogy extrém lúgos körülmények között, mintegy véletlenül, egy eddig nem ismert LDH-t [Ba(II)Fe(III)-LDH] tudtunk készíteni [3], amellyel megdöntöttük azt a dogmát, amely szerint csak olyan két- és háromértékű ionokból lehet LDH-t készíteni, amelyek ionrádiuszai közel vannak egymáshoz.

A jelen projekt során a hidrokalumit típusú LDH-kra [Ca(II)Al(III) - és Ca(II)Fe(III)-LDH] – ez egy viszonylag kevésbé tanulmányozott LDH típus –, azok készítésére, szerkezetmódosítására, interkalációs tulajdonságainak vizsgálatára, szerkezeti jellemzésére és különféle tulajdonságaik tanulmányozására koncentráltunk, de sokféle más LDH-t [$\text{Mg(II)Fe(III)-Mg(II)Al(III)}$ -, Zn(II)Al(III) -, $\text{Zn(II)Mg(II)Al(III)}$ -, Ca(II)Sn(IV) -, $\text{Ni(II)Mg(II)Al(III)}$ -, $\text{Ca(II)Al(III)Fe(III)}$ -, Mn(II)Cr(III) -, Cu(II)Fe(III) -, $\text{Cu(II)Ni(II)Al(III)}$ -, $\text{Cu(II)Mg(II)Al(III)}$ -, Mn(II)Al(III) -, $\text{Mn(II)Ca(II)Al(III)}$ -, $\text{Mn(II)Mg(II)Al(III)}$ -, Ni(II)Al(III) -, $\text{Ni(II)Ca(II)Al(III)}$ -, $\text{Ni(II)Mg(II)Al(III)}$ -, $\text{Ni(II)Fe(II)Al(III)}$ -] is készítettünk, szerkezetileg jellemeztünk és vizsgáltuk (főként) katalitikus tulajdonságaikat réteges szerkezetüket megtartott és elvesztett állapotukban is.

Az LDH-k leggyakrabban használt szintézismódszere az együttes lecsapás. Mi is ezzel az oldatkémiai módszerrel készítettük LDH-ink többségét [4-7], de jelentős munkát fektettünk egyéb szintézismódszerek kidolgozásába, illetve fejlesztésébe. A hangsúlyt a teljesen vagy részben szilárdfázisú módszerekre helyeztük. Kétlépéses örlési módszerrel (előörlés száraz állapotban, majd nedves örlés második lépésként) előállítottunk CaSn-LDH -t, amelyet oldatkémiai módszerrel nem is lehet előállítani [8]. Megmutattuk, hogy a módszer alkalmas egyrészt fázistiszta, nagyon jó kristályossági fokú LDH-k előállítására [9, 10], másrészt hatékony különféle szerves molekulák beépítésére anionos formában a rétegek közti térbe, azaz a szerves anionok interkalálására [8, 10]. Amikor a szintézismódszert kiegészítettük ultrahangos besugárzással, akkor egyrészt még jobb minőségű LDH-kat tudtunk előállítani, másrészt eddig nehezen vagy egyáltalán nem beépíthető anionok interkalálására is lehetőségünk nyílt [11-14].

Az LDH-k egyik speciális tulajdonsága az, hogy hőkezelés hatására réteges szerkezetük összeomlik, ám ha a hőkezelés nem túl magas hőmérsékletű (általában kb. 500°C , de ez erősen LDH-függő), akkor a szerkezet vizes vagy vízgőzös kezelés hatására visszaáll, sőt, sok esetben nagyobb kristályossági fokú lesz az LDH. A módszer alkalmas interkalálásra is. Amíg a vízvesztési folyamat viszonylag jól ismert, addig a rehidratáció lépései sokkal kevésbé tisztázottak. Ezeket a rehidratációs folyamatokat vizsgáltuk sokféle módszerrel, köztük a viszonylag ritkán használt dielektromos relaxáció technikájával [15-18]. Megmutattuk, hogy bár a rehidratációs lépések viszonylag jól szétválaszthatók, a határok nem élesek, azaz a rétegek rehidratációjakor elkezdődik a vízmolekulák beépülése a rétegek közti térbe is.

A fent említett technikák (mechanokémia, ultrahangos besugárzással segített mechanokémia, dehidratáció-rehidratáció), a gyakrabban használt oldatkémiai módszerekkel (direkt anioncsere, többlépéses anioncsere, delamináció-újrarétegezés) együtt alkalmasnak bizonyultak különféle egyszerű és összetett anionok beépítésére az LDH-k rétegei közé (ezt nevezik interkalációnak). Így változatos szerkezetek kialakítására nyílt lehetőségünk – természetesen az interkalált szerkezeteket jellemeztük is, sokféle módszer felhasználásával [8, 10, 14, 18-24].

Az interkalációs technika alkalmas volt hatóanyag elnyújtott leadásának modellezésére is [25].

Különleges csoportja az általunk előállított interkalált anyagoknak az átmenetifém ion-aminosav komplex anionokat (főként) a rétegek közötti térben tartalmazó LDH-k [26-29], amelyek nagy aktivitású és szelektív, kiváló újrafelhasználhatóságú katalizátoroknak bizonyultak különféle oxidációs reakciókban (ciklohexén és allil-alkohol epoxidálása, ciklohexén oxidálása *cisz*-diollá) valamint az Ullmann-féle éterképzési reakcióban. Az interkalált komplexek pontos szerkezetét, a rétegek közötti térben való elhelyezkedésük módját röntgendiffrakcióval, XPS, ESR, valamint közép és távoli infravörös spektroszkópiákkal, pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiával, klasszikus analitikai módszerekkel, induktív csatolt plazma- és szinkrotron alapú röntgen-abszorpciós spektroszkópiával, valamint molekulamodellezéssel határoztuk meg.

Az interkalált anyagok egy még különlegesebb fajtáját is sikerült előállítanunk [30]. Az ZnMgAl-LDH–Ag montmorillonit hibridben az LDH a pozitívan, míg a montmorillonit a negatívan töltött komponens. Bizonyítottuk, hogy ez a kompozit baktériumölő hatással rendelkezik; a pH változás hatására képes Ag nanorészecskéket kontrollált módon kibocsátani.

A fent említett átmentifém ion-aminosav–LDH kompozitkatalizátorokon kívül sokféle LDH mutatott katalitikus aktivitást egészen különböző reakciótípusokban. Réteges szerkezetét megtartva katalizálta a 2-ciklohexén-1-on epoxidálását a CaFe-LDH [31], az allil-alkoholt a CuCr-LDH [32], mutatott fotokatalitikus aktivitást a MnCr- [33] és a ZnAl-LDH [34], aktív volt cikloaddíciós [35] és kapcsolási reakciókban a CuFe-LDH [36, 37] és az Ullmann-féle éterképzési reakcióban a MnAl-, a MnCaAl- és a MnMgAl-LDH [38]. Kalcinált és így a réteges szerkezetüket elvesztett LDH-k aktív katalizátorai voltak a glicerinnel dehidratálási (kalcinált MgAl- és NiMgAl-LDH) [39] és a klórozott szénhidrogének dehidroklórozási reakcióinak (kalcinált NiMgAl-, CuNiAl- és CuMgAl-LDH) [40].

A CaFe-LDH nanoreaktorként működött közre különféle fahéjsavszármazékok foto-iniciált, [2+2] topotaktikus ciklizációs reakcióiban [41].

Az előbbieken tárgyalt eredményekből két összefoglaló közleményt jelentettünk meg, az egyiket magyar nyelven [42], a másikat angolul [43].

Eredményeinket tartalmazó, folyóiratokban megjelent közleményeink túlnyomó többségét az előbbieken során hivatkoztuk, de meg kell említenünk, hogy kezdeti eredményeinket közöltük konferenciákon rövid kivonattal és jónéhány esetben teljes konferenciaközleménnyel dokumentált keynote, „normál” szóbeli előadások és poszterek formájában, illetve a szinkrotron alapú mérési eredményeinket nyilvános kutatási jelentésekben tettük közzé. Külön örömmel jelenthetjük, hogy a projekt eredményességében nagyon fontos szerepet játszottak doktorandusz hallgatóink, akik közül heten (Srankó Dávid, Mészáros Szilvia, Ádok-Sipiczki Mónika, Bugris Valéria, Ferencz Zsolt, Szabados Márton és Varga Gábor) már megvédték az LDH-k témakörében írt doktori értekezésüket, hárman (Deák Ágota, Muráth Szabolcs és Timár Zita) pedig ettől nem állnak messze. Büszkék vagyunk rájuk.

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy a projekt során réteges kettős és többes hidroxidok szintézisével, interkalációjával, egyéb, ettől eltérő szerkezetmódosításával, szerkezeti jellemzésével és sokféle felhasználásával (katalitikus alkalmazások redoxi, kapcsolási és sav-bázis reakciókban; nanoreaktorként fotociklizációs reakciókban; biomimetikumként; elnyújtott elengedésű gazdaanyagként) foglalkoztunk. Eredményeinket 41 tudományos közleményben, 8

teljes konferenciáikban, 3 kutatási jelentésben, 7 PhD értekezésben és 1 szabadalomban tettük közzé, amelyek összesített hatástényezője 109,053, és ezekre a munkákra eddig 114 független hivatkozást regisztráltunk.

Irodalomjegyzék

- [1] Fudala, Á., Pálínkó, I., Kiricsi, I., *Inorg. Chem.* **38**, 4653–4658 (1999).
- [2] Béres, A., Pálínkó, I., Kiricsi, I., B.Nagy, J., Kiyozumi, Y., Mizukami, F., *Appl. Catal., A* **182**, 237–247 (1999).
- [3] Srankó, D., Pallagi, A., Kuzmann, E., Canton, S.E., Walczak, M., Sápi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálínkó, I., *Appl. Clay Sci.* **48**, 214–217 (2010).
- [4] Tóth, V., Sipiczki, M., Pallagi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálínkó, I., *Chem. Pap.* **68**, 633–637 (2014).
- [5] Gácsi, A., Kutus, B., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Pálínkó, I., Sipos, P., *J. Phys. Chem. Solids* **98**, 167–173 (2016).
- [6] Sipiczki, M., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Megyeri, J., Sipos, P., Pálínkó, I., *J. Mol. Struct.* **1044**, 116–120 (2013).
- [7] Sipiczki, M., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Megyeri, J., Kovács, K., Pálínkó, I., Sipos, P., *Hyperfine Interactions* **217**, 145–149 (2013).
- [8] Ferencz, Zs., Szabados, M., Ádok-Sipiczki, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálínkó, I., *Mater. Sci.* **49**, 8478–8486 (2014).
- [9] Ferencz, Zs., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálínkó, I., *Appl. Clay Sci.* **112-113**, 94–99 (2015).
- [10] Ferencz, Zs., Szabados, M., Varga, G., Csendes, Z., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Carlson, S., Sipos, P., Pálínkó, I., *J. Solid State Chem.* **233**, 236–243 (2016).
- [11] Szabados, M., Mészáros, R., Erdei, Sz., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Sipos, P., Pálínkó, I., *Ultrason. Sonochem.* **31**, 409–416 (2016).
- [12] Szabados, M., Pásztor, K., Csendes, Z., Muráth, Sz., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Sipos, P., Pálínkó, I., *Ultrason. Sonochem.* **32**, 173–180 (2016).
- [13] Szabados, M., Bús, Cs., Ádok-Sipiczki, M., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Sipos, P., Pálínkó, I., *Particuology* **27**, 29–33 (2016).
- [14] Szabados, M., Varga, G., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Carlson, S., Sipos, P., Pálínkó, I., *Ultrason. Sonochem.* **40**, 853–860 (2018).
- [15] Bugris, V., Haspel, H., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipiczki, M., Sipos, P., Pálínkó, I., *J. Mol. Struct.* **1044**, 26–31 (2013).
- [16] Bugris, V., Haspel, H., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipiczki, M., Sipos, P., Pálínkó, I., *Langmuir* **29**, 13315–13321 (2013).
- [17] Bugris, V., Ádok-Sipiczki, M., Anitics, T., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálínkó, I., *J. Mol. Struct.* **1090**, 19–24 (2015).
- [18] Nagy, K., Bíró, G., Berkesi, O., Benczédi, D., Ouali, L., Dékány, I., *Appl. Clay Sci.* **72**, 155–162 (2013).
- [19] Tóth, V., Sipiczki, M., Bugris, V., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálínkó, I.: *Chem. Pap.* **68**, 650–655 (2014).
- [20] Sipiczki, M., Kuzmann, E., Pálínkó, I., Homonnay, Z., Sipos, P., Kukovecz, Á., Kónya, Z., *Hyperfine Interactions* **226**, 171–179 (2014).
- [21] Ferencz, Zs., Ádok-Sipiczki, M., Hannus, I., Sipos, P., Pálínkó, I., *J. Mol. Struct.* **1090**, 14–18 (2015).
- [22] Muráth, Sz., Dudás, Cs., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálínkó, I., *J. Mol. Struct.* **1140**, 39–45 (2017).
- [23] Muráth, Sz., Somosi, Z., Tóth, I.Y., Tombácz, E., Sipos, P., Pálínkó, I., *J. Mol. Struct.* **1140**, 77–82 (2017).

- [24] Varga, G., Muráth, Sz., Bajcsi, Á., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I., *React. Kinet. Mech. Catal.* **121**, 241–254 (2017).
- [25] Kuzmann, E., Garg, V.K., de Oliveira, A.C., Singh, H., Pati, S.S., Guimaraes, E.M., dos Santos, T.O., Ádok-Sipiczki, M., Sipos, P., Pálinkó, I., *Croat. Chim. Acta* **88**, 369–376 (2015).
- [26] Varga, G., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Korecz, L., Muráth, Sz., Csendes, Z., Peintler, G., Carlson, S., Sipos, P., Pálinkó, I., *J. Catal.* **335**, 125–134 (2016).
- [27] Varga, G., Ziegenheim, Sz., Muráth, Sz., Csendes, Z., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Carlson, S., Korecz, L., Varga, E., Pusztai, P., Sipos, P., Pálinkó, I., *J. Mol. Catal. A* **423**, 49–60 (2016).
- [28] Varga, G., Timár, Z., Muráth, Sz., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Carlson, S., Sipos, P., Pálinkó, I., *Top. Catal.* **60**, 1429–1438 (2017).
- [29] Varga, G., Timár, Z., Muráth, Sz., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Carlson, S., Sipos, P., Pálinkó, I., *Catal. Today* (nyomdában, 2018).
- [30] Deák, Á., Janovák, L., Tallósy, S.P., Bitó, T., Sebők, D., Buzás, N., Pálinkó, I., Dékány, I., *Langmuir* **31**, 2019–2027 (2015).
- [31] Sipiczki, M., Ádám, A.A., Anitics, T., Csendes, Z., Peintler, G., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I., *Catal. Today* **241**, 231–236 (2015).
- [32] Ziegenheim, Sz., Varga, G., Szabados, M., Sipos, P., Pálinkó, I., *Chem. Pap.* (nyomdában, 2018).
- [33] Timár, Z., Varga, G., Muráth, Sz., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Havasi, V., Oszkó, A., Pálinkó, I., Sipos, P., *Catal. Today* **284**, 195–201 (2017).
- [34] Deák, Á., Janovák, L., Csapó, E., Ungor, D., Pálinkó, I., Puskás, S., Ördög, T., Ricza, T., Dékány, I., *Appl. Surf. Sci.* **389**, 294–302 (2016).
- [35] Ötvös, S.B., Georgiádes, Á., Ádok-Sipiczki, M., Mészáros, R., Pálinkó, I., Sipos, P., Fülöp, F., *Appl. Catal. A* **501**, 63–73 (2015).
- [36] Ötvös, S.B., Georgiádes, Á., Mészáros, R., Kis, K., Pálinkó, I., Fülöp, F., *J. Catal.* **348**, 90–99 (2017).
- [37] Mészáros, R., Ötvös, S.B., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Sipos, P., Fülöp, F., Pálinkó, I., *React. Kinet. Mech. Catal.* **121**, 345–351 (2017).
- [38] Varga, G., Muráth, Sz., Ujvári, L., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I.: Mn(II)-containing LDH composites – synthesis, characterization and an application, *React. Kinet. Mech. Catal.* **121**, 175–184 (2017).
- [39] Mészáros, Sz., Halász, J., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I., *Appl. Clay Sci.* **80-81**, 245–248 (2013).
- [40] Török, J., Halász, J., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I., *Catal. Lett.* **147**, 2910–2919 (2017).
- [41] Srankó, D.F., Canton, S., Enghdal, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Muráth, Sz., Sipiczki, M., Sipos, P., Pálinkó, I., *J. Mol. Struct.* **1044**, 279–285 (2013).
- [42] Sipiczki, M., Bugris, V., Mészáros, Sz., Srankó, D.F., Ferencz, Zs., Szabados, M., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I., *Magy. Kém. Foly.* **120**, 106–115 (2014).
- [43] Sipos, P., Pálinkó, I., *Catal. Today* (nyomdában, 2018).