



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szerves Kémiai Tanszék

**A 2-ciklohexén-1-on epoxidációja réteges kettős hidroxid katalizátorok
alkalmazásával**

Tudományos diákköri dolgozat

KÉSZÍTETTE:

Ádám Anna Adél

Kémia BsC III. évfolyam

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Pálinkó István, egyetemi docens

Dr. Ádok Mónika, tudományos munkatárs

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
1.1. Az epoxidáció	3
1.2. A réteges kettős hidroxidok szerkezetének általános jellemzése	4
1.3. A réteges kettős hidroxidok előállítása és szerkezetvizsgálata.....	7
1.4. A réteges kettős hidroxidok felhasználása.....	9
2. Célkitűzés.....	11
3. Kísérleti leírás.....	12
3.1. Felhasznált anyagok	12
3.2. A katalizátorok előállítása	12
3.3. A szerkezetvizsgálat	13
3.4. A 2-ciklohexén-1-on epoxidációs reakciója	13
4. A kísérleti eredmények bemutatása és értékelése.....	16
4.1. A réteges kettős hidroxidok szerkezetének kialakulása	16
4.2. A katalitikus reakció.....	18
5. Összefoglalás.....	23
6. Irodalomjegyzék.....	24

1. Bevezetés

1.1 Az epoxidáció

Az epoxidáció az egyik legfontosabb szerves kémiai reakció, mivel az epoxid gyűrű számos módon felnyílhat lehetőségessé téve ezzel a bonyolult szerves struktúrák kialakulását. Az epoxidálás az olefinek egyik gyakori és jelentős átalakítási módszere, amely során egy ún. oxirángyűrű alakul ki. E reakció sebessége függ a használt oxidálószerrel és a kettős kötést tartalmazó vegyület reakciókészségétől egyaránt. A reakció sebességét csökkentik az elektronszívó szubsztituensek, ez a hatás pedig annál erősebb, minél közelebb van a funkciós csoport a helyettesítő olefinkötéshez. A valódi szerves vegyületek többsége tartalmaz más funkciós csoportokat a könnyen epoxidációs reakcióba vihető olefines kettős kötés mellett, mint például a konjugált karbonil-csoportokat. Napjainkban az elektronhiányos olefinek, ezen belül is az α,β -telítetlen ketonok aszimmetrikus epoxidációja különösen nagy hangsúlyt kap [1].

Az első aszimmetrikus epoxidációs reakciót Henbest valósította meg, aki allilalkoholokat perkámfórsavval oxidált, azonban csak kis szelektivitást sikerült elérnie [2]. Az áttörést Katsuki és Sharpless kutatásai jelentették. A Sharpless által kidolgozott módszer hatékony és előre jósolható módon szolgáltat jó szelektivitással epoxidokat [3].

A legegyszerűbb epoxidációs eljárások során hidrogén peroxidot alkalmazunk oxidálószerként erősen lúgos körülmények mellett, a reakció során használt lúgok: NaOH, KOH, Na_2CO_3 vagy K_2CO_3 . Azonban a túl erős lúgok alkalmazása nemkívánatos, mivel nagy a környezeti terhelésük, veszélyesek és egyes esetekben visszaszorítják a kitermelést is. A legjobb út elkerülni ezeket a hibákat, ha katalizátort alkalmazunk, amennyiben lehetséges heterogén fázisban. A hidrogén peroxid híg oldatban színtelen, ideálisan alkalmazható oxidálószer, mert olcsó és biztonságos, amennyiben helyesen járunk el használatát során, továbbá vízzel minden arányban elegyedik. Tárolása során ügyelnünk kell arra, hogy tömény oldatát polietilénnel vagy parafinnal bevont üvegben tegyük, hiszen még az üvegfelület is gyengén katalizálólághat bomlására.

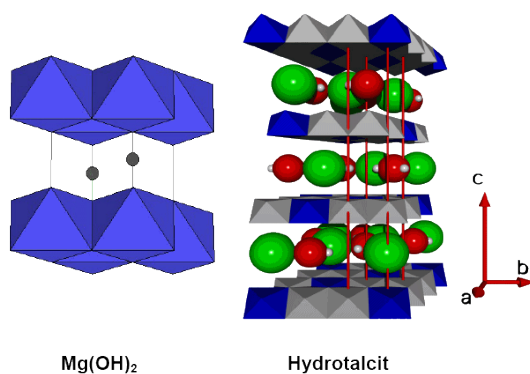
Az olefinek epoxidációja során a perhidroxil anion nukleofil támadást hajt végre az olefin szénén [4]. Számos tankönyvben a H_2O_2 és a 2-ciklohexén-1-on közötti reakciómechanizmus is részletezve van [5]. Bázikus körülmények között a hidrogén-peroxid deprotonálódik és

ezután konjugációs addíció megy végbe. A keletkező enolát nem stabil, ekkor a hidroxid-ion jó távozócsoport mivolta miatt kilép a vegyületből E1cB eliminációs mechanizmussal, a gyenge O—O kötés felhasadásával. Ezután a megmaradt oxidion erős nukleofillé válik és epoxid gyűrűt alakít ki, és kizárólag ezt a terméket kapjuk meg, azaz a karbonil csoport változatlan marad. A réteges kettős hidroxid (*layered double hydroxide*, LDH) típusú anyagok bázikus tulajdonsága miatt várható, hogy azok felületén hatékonyan alakul át a hidrogén peroxid perhidroxil anionná [6], így a réteges kettős hidroxidok által katalizált rendszer gyorsítani tudja az olfeinek epoxidációját, és éppen az elektronhiányos olefinekét, amilyen a 2-ciklohexén-1-on.

1.2 A réteges kettős hidroxidok szerkezetének általános jellemzése

Az utóbbi években jelentősen megnőtt az érdeklődés a réteges szerkezetű anyagok, így a réteges kettős hidroxidok felhasználási- és kutatási területei iránt. Az irányukba mutatott nagy érdeklődés a gazdaságos és sokoldalú szintézisükre, az érdekes szerkezeti tulajdonságaikra és az interkalációs tulajdonságaikra vezethető vissza.

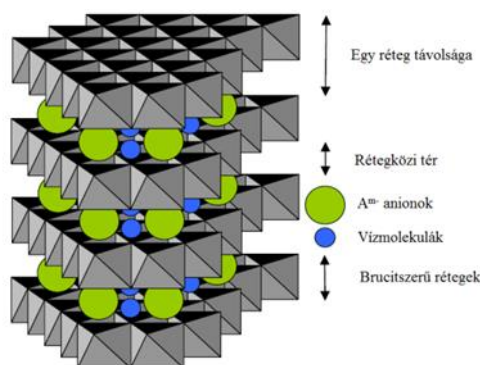
Ahogy a nevük is mutatja, ezek az anyagok réteges szerkezettel rendelkeznek, hasonlóan a brucithoz, melyben $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oktaéderek alkotják a rétegeket. Az első anioncserélő réteges szerkezetű anyag, melyet 1842 körül fedeztek fel Svédországban, a hidrotalcit, amely magnézium-alumínium hidroxikarbonát, szerkezete az 1. ábrán látható. Ebben az időben került szintén felfedezésre a csoport másik fontos képviselője a piroaurit, mely magnézium-vas hidroxikarbonát, ezen anyag szerkezete pedig azonosságot mutat a hidrotalcit struktúrájával [7].



1.ábra A hidrotalcit szerkezete

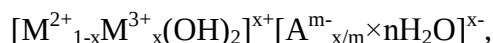
Ezek az anyagok legyen szó természetben előforduló, vagy mesterségesen előállított változatról, sokoldalú felhasználási lehetőségeiket annak a tulajdonságuknak köszönhetik, hogy a rétegek közötti térben cserélhető anionokkal rendelkezik, mely anionok megváltoztatásával az LDH-k tulajdonságai is megváltozhatnak.

A réteges kettős hidroxidok szerkezeti alapja egy pozitív töltésű brucitszerű réteg, amelyben a kétszeres pozitív töltésű ionok egy részét háromszoros pozitív töltésű ionok helyettesítik. Ezt a pozitív töltésű alapot a rétegek közötti, negatív töltésű hidratált anionok kompenzálják. Ahogyan a brucitnál is említettem, a rétegeket alkotó fémionok az LDH-k esetében is, főként oktaéderes geometriájúak, a teljes szerkezet polítípusa viszont függ a rétegek közötti térben elhelyezkedő anionok tulajdonságaitól is. A következő ábrán (2.ábra) egy réteges kettős hidroxid általános struktúrája látható, mely jól mutatja a rétegek, az interkalált anionok ill. vízmolekulák elrendeződését. Illusztrálja a rétegben levő fémionok oktaéderes elrendeződését és a réteges szerkezetben való egymásra épülést.



2.ábra Réteges kettős hidroxidok általános struktúrája

A réteges kettős hidroxidok általános képlete a következő szerint írható fel:

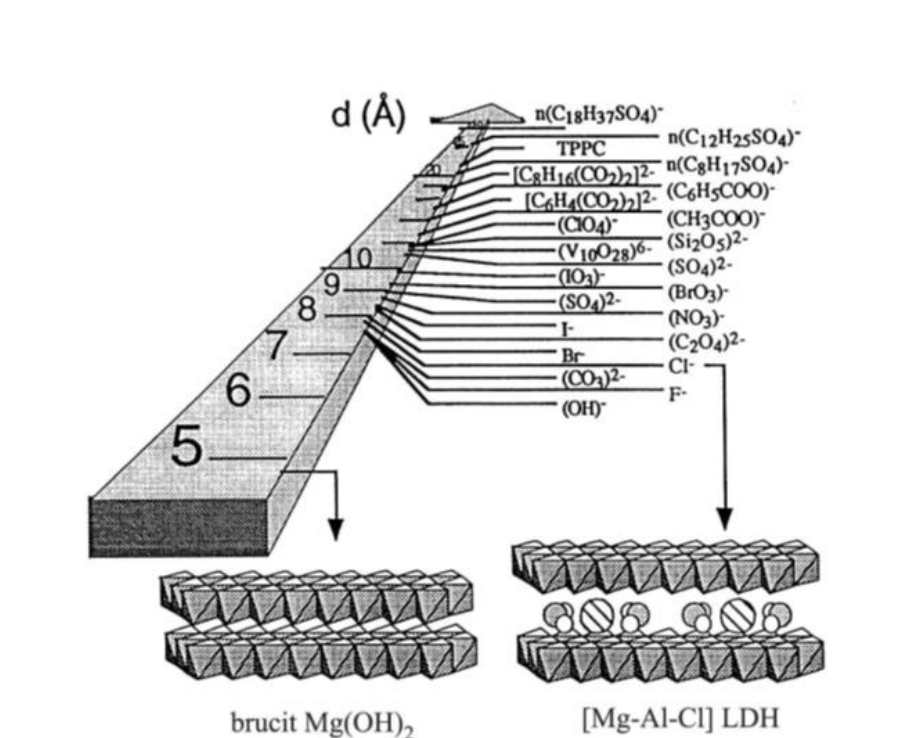


ahol a M^{2+} és M^{3+} a két- és háromértékű fémionok, az A^{m-} pedig a rácsközi térben elhelyezkedő m töltéssel rendelkező anion és $1 > x > 0$ [8-11]. A pozitív brucitszerű rétegben található két- és háromértékű fémionoknak köszönhetően a réteges kettős hidroxidok pozitív töltésűnek mutatkoznak, ezt a tulajdonságot pedig elsősorban a rácsban található háromértékű fémionok aránya határozza meg, azaz: $x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$, ez az érték általában egyharmad vagy egynegyed. Az itt előforduló fémionok legtöbbször a harmadik- és negyedik periódusból

származó elemek, a leggyakoribb kétértékű fémionok: Mg(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); míg a háromértékűek közül az Al(III), Fe(III), Co(III), Ni(III), Cr(III), Ga(III) fémionok fordulnak elő többnyire [7].

Ezeket a pozitív rétegeket a köztük elhelyezkedő negatív töltésű anionok semlegesítik valamint vízmolekulák vagy semleges töltésű molekulák is beépülhetnek a rétegek közötti térbe, közöttük a legtöbb esetben gyenge kölcsönhatás alakul ki. A leggyakrabban előforduló rétegek közötti térben levő ionok lehetnek halogenidok (F^- , Cl^-), oxoanionok (NO_3^- és CO_3^{2-}), anionos komplexek (dikromát) és szerves anionok (karboxilátok) [7].

A rétegtávolság a két réteg között levő tér magasságának és az egyik réteg vastagságának összegeként adható meg, értéke az LDH-k esetében 0,6-1 nm között változik. Ezt a távolságot több tényező is befolyásolja, amely egyébként meghatározó a réteges kettős hidroxidok tulajdonságait tekintve. Ilyen befolyásoló tényező lehet a rácsközi térben elhelyezkedő ionok ill. molekulák töltése és mérete. Az anionok rétegtávolságra mutatott hatása a 3. ábrán látható. Emellett meghatározó, hogy az interkalálni kívánt ion milyen helyzetben van a rétegek között, aceton segítségével például nagyobb rétegek közötti teret tudunk kialakítani egyes anionok esetén.



3.ábra Különböző anionok révén elért rétegvastagságok az LDH-kban

1.3 A réteges kettős hidroxidok előállítása és szerkezetvizsgálata

A korábbiakban tárgyalt tulajdonságokat, és ez által a felhasználási területeket is jelentősen befolyásolják az LDH előállításának módszerei és azok körülményei. Ezek az anyagok fizikai és kémiai tulajdonságai, kristálytani jellemzőjük, a részecskék mérete és fajlagos felülete változik attól függően, hogy előállításuk során milyen a beállított pH, a reagenseket milyen koncentrációban ill. molarányban alkalmaztuk, de meghatározza az alkalmazott hőmérséklet, a mosási és a szárítási módszer is. A réteges kettős hidroxidok előállítása igen egyszerű folyamatokkal biztonságosan és viszonylag olcsón véghezvihető többféle módszer segítségével.

A leggyakrabban alkalmazott módszer a preparálására, az *együttes lecsapás módszere*, más néven koprecipitáció. A folyamat során a két- és háromértékű fémionokat tartalmazó vizes oldatot állandó kevertetés mellett egy NaOH oldat folyamatos adagolásával a megfelelő pH értékig lúgosítjuk, miközben a két fémion hidroxidcsapadéka kiválik. Az eljárás során gyakran alkalmaznak magasabb hőmérsékletet a kristályossági fok növelése érdekében, ill. hatással van a kristály morfológiájára és a kristályos fázisok mennyiségének arányára. Ez annyit tesz, hogy fűthető reaktorban hajtják végre az előállítást, melyet 323-373 K-en tartva kevertetnek néhány óráig, esetleg napig. A módszernek alapvetően két típusát különböztetjük meg: együttes lecsapás alacsony- és magas túltelítettség mellett [12].

Alacsony túltelítettség esetén általában a két- és háromértékű fémsók oldatát lassan, megfelelő arányban keverjük hozzá, a később rétegek közötti térben elhelyezkedő anionok (leggyakrabban egyszerű szervetlen ionok: Cl^- , NO_3^- , OH^-) vizes oldatához. Miközben egy lúgoldatot is adagolunk a reaktorba, mely a megfelelő pH-t fenntartja a fémsók együttelecsapásához. Az adagolás történhet manuálisan, de a legjobb megoldás az automata titrálóberendezés használata. Ezzel a módszerrel a pH-t állandó értéken tartjuk, és ez által jól meghatározott egységes fázist kapunk. Néhány funkcionális anyag is ezzel a módszerrel készül, például perilinkromofórok, melyeket egy kísérlet során LDH-kba interkaláltak, pigmentek stabilizálásának céljából [12].

A *magas túltelítettségű* eljárás során a $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ fémionok megfelelő arányú vizes oldatát adagoljuk az interkalálni kívánt anionok lúgos oldatához, a pH itt folyamatosan változik. A módszer körülményei miatt a kristálygócok képződési sebessége nagyobb, mint a

gócnövekedése, tehát általában kisebb kristályossági fokú terméket kapunk magas túltelítettség mellett, továbbá gyakoribb a $M^{2+}(\text{OH})_2$ és $M^{3+}(\text{OH})_3$ melléktermékek megjelenése és ez által a tervezettől eltérő összetételű LDH kialakulása is. Ez a módszer azonban lehetővé teszi a két fém arányának szélesebb körű változtatását, illetve számos szerves anion interkalálását egy lépésben, így munkám során én ezt alkalmaztam.

Előnyök és hátrányok is egyaránt fellépnek az együttes lecsapás módszerénél. Legnagyobb előnye, hogy a módszer révén előállított LDH-k minősége kiváló, hiszen a folyamat során a kiindulási oldatban levő anyagok aránya nagyon pontosan szabályozható, így gyakorlatilag melléktermék képződése nélkül végrehajtható a szintézis. A módszer jelentős hátrányának tekinthető, hogy nem alkalmazható olyan esetben, amikor valamelyik komponensünk magas hidroxidion koncentráció esetén instabil, vagy a komponensek között kedvezményezettebbek az egymás közt lejátszódó reakciók.

Másik előállítási metódus az ún. *ioncsere eljárás*, melyet főként akkor használnak, ha az együttes lecsapás módszere nem alkalmazható, például amikor a két- és háromértékű kationok vagy anionok nem stabilak a lúgoldatban, vagy a közvetlen reakció lejátszódása a fémion és az anion között kedvezőbb.

További gyakran alkalmazott módszer a különböző interkalált LDH-k előállítására a *dehidratáció-rehidratáció* módszere, melynek alapja az emlékező képesség, az ún. memória effektus. A szintézis során a réteges kettős hidroxidot kalcinálják, a folyamat során távoznak a különbözően kötött vízmolekulák, az anionok és a hidroxil csoportok a rétegek közötti térből, ezáltal egy hibahelyekkel rendelkező fémoxid keveréket kapunk, melyek vízzel vagy anionok vizes oldatával érintkezve regenerálódnak, és az újonnan beépülő anionoknak nem kell megegyezniük az eredeti anionokkal.

Abban az esetben, ha kis affinitású szerves molekulákat szeretnénk interkalálni, valamint a koprecipitáció és az ioncsere módszere valamilyen okból nem előnyös, akkor alkalmazzuk az ún. *hidrotermális eljárást* LDH-k előállítására. Ha kis oldhatóságú fém hidroxidokat, például $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ot és $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ot használunk prekursoroként, nincs verseny az interkalálás során az anionok között, biztosítva, hogy a kívánt anion foglalja el a közbenső tereket.

Az előzőekben kifejtett módszereken kívül, más kevésbé elterjedt eljárásokat is alkalmaznak réteges kettős hidroxidok szintézisére. Ilyen előállítási módszer a *só-oxid (vagy hidroxid) módszer* is, amelyet Boehn alkalmazott elsőként Zn/Cr-LDH preparálására.

Napjainkban az urea módszer, illetve az SNAS (*separate nucleation and aging steps*) is nagy figyelmet kapott. És végül megemlíteném még a *szol-gél eljárást*, mely során az LDH-ban levő Ni/Al mól arány 2,5, prekursoraként pedig nikkel acilacetonátot és alumínium izopropilátot alkalmaznak [13].

Sokféle módszer létezik manapság a réteges kettős hidroxidok szerkezetének vizsgálatára, ezek közül mégis kiemelném a röntgendiffraktometriát (XRD), a Raman spektroszkópiát és a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát (FTIR), hiszen ezeket a módszereket alkalmazzuk leggyakrabban. További jelentős módszer ezek mellett a termogravimetria (TG), a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM). Vannak azonban olyan vizsgálati módszerek is, amelyek csak specifikusan alkalmazhatók bizonyos LDH-k esetén, ilyen eljárás a mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR), az elektronspin rezonancia spektroszkópia (ESR), a Mössbauer-spektroszkópia, valamint az UV-Vis spektroszkópia [14].

1.4 A réteges kettős hidroxidok felhasználása

Az előbbieken felsorolt szerkezeti sokoldalúságának és olcsó, egyszerű előállításának köszönhetően olyan elterjedt a réteges kettős hidroxidok alkalmazása az ipar számos területén. Manapság főként katalizátorként, katalizátorhordozóként valamint ioncserélőként használják őket [15-17]. A következőkben néhányat szeretnék bemutatni a sokrétű felhasználási területből.

Az LDH-k számos gyógyászati hatással rendelkeznek, ezáltal figyelmet kapnak az orvosi- és biológiai kutatásokban, például segítik a nehezen oldódó orvosságok felszívódását a gyomornyálkahártyán. Mint más hidroxidok oldhatósága, ezeké is erősen pH-függő. Ugyanakkor kimutatott, hogy csak nagyon kis mértékben vagy egyáltalán nem mérgezőek így hordozóként használhatók a *gyógyszergyártás* során [18]. A réteges kettős hidroxidok szerepet játszanak a vitaminok stabilizálásának fejlesztésében. Mint tudjuk a vitaminok (A, C- és E vitamin) érzékenyek a fényre, hőmérsékletre, oxigénre stb, ezeket az érzékenységeket a réteges kettős hidroxidokba való interkalálással csökkenteni tudjuk [19].

A szennyvizek általában tartalmazznak olyan (oxo)anionokat, pl.: F^- , Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} , amelyek veszélyesek az emberre és az állatvilágra egyaránt, ezek eltávolítása fontos a környezetvédelem szempontjából. A réteges kettős hidroxidok szerkezetüknél fogva képesek

megkötni azokat a szerves és szervetlen anionokat, melyek ártalmasak a környezetre, ezáltal felhasználhatóak a *vízisztítás* során, így alkalmazásuk ezen a területen is megmutatkozik. A kalcinált LDH-k szintén fontos szerepet töltenek be a szennyvíztisztítás során, mivel ezek a kevert fémoxidok memóriahatással rendelkeznek. Előnyük a hagyományos ioncserélő gyantákkal szemben, hogy magasabb az anion cserélő kapacitásuk, szélesebb hőmérséklettartományban stabilak, illetve gyorsabban regenerálódnak. Bizonyos kísérletekben MgAl-NO₃-LDH-t és kalcinált port alkalmaztak F⁻, Cl⁻, Br⁻ és I⁻-ionok eltávolítására, és azt tapasztalták, hogy pszeudo-másodrendű kinetikai modellt követ a reakció, a reakciósebesség pedig F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ irányban csökken nitrácion cseréjét követően [20].

A *fotokémiai folyamatok* vizsgálatában is jelentősnek bizonyultak a réteges kettős hidroxidok. Infravörös fényt elnyelő anyagként a mezőgazdaságban műanyag bevonatként használhatóak, hiszen ezáltal az üvegházakban magasabb hőmérsékletet biztosítanak éjszaka. Xu és munkatársai polietilént (PE) hoztak létre MgAl-LDH-val a felületén, amely kompozit infravörös fényelnyelő képessége sokkal nagyobb, mint a talkumot tartalmazó PE borításnak, ezt használják ki az előbb említett eljárás során [21].

A réteges kettős hidroxidok alkalmazására napjainkban azonban talán a legelterjedtebb kutatások *katalízis* területén folynak, melyet én is vizsgáltam munkám során. A korábbi évek során is több kísérletet végeztek; 1973-ban LDH-kat kalcináltak 473-723 K-en többféle összetételben (pl. NiAl, MgZnAl, MgMnAl, MgCo, MnCuAl, CoCr, MgMnCr és MgAl) és kimutatták, hogy ezek az anyagok hatékony segítői a Ziegler-féle katalíziseknek az olefinek polimerizációja során. Magasabb katalitikus aktivitást mutatott a 473K-en hőkezelt MgMnAl-CO₃-LDH polietilén termelése során. Néhány újabb munkában vanádiumot is adtak a réteges kettős hidroxidokhoz és kimutatták, hogy az aktivitásuk nagyobb a katalízis során, mint azoknak a katalizátoroknak, amelyek nem tartalmaznak vanádiumot. A megfigyelések rámutattak, hogy a kalcinált és kalcinátlan réteges kettős hidroxidok is egyaránt hatékony segítői a nemesfém katalizátoroknak. Például a palládium kalcinált MgAl-LDH-val együtt alkalmazva katalizátorként az acetón és hidrogén reakciója során atmoszférikus nyomás alatt 4-metil-2-pentanont eredményez. Ebben a reakcióban a kitermelés függ a sav-bázis és a hidrogénezés közötti kölcsönhatástól [21].

2. Célkitűzés

Céлом egy heterogén katalizátor előállítása és a reakciókörülmények optimalizálása volt, amelyek segítségével a 2-ciklohexén-1-on epoxidációja a lehető legnagyobb mértékben lejátszódik. Heterogén katalizátorként kalcinátlan réteges kettős hidroxidokat szeretnék használni, ellentétben az eddig elterjedten alkalmazott kalcinált formával. A reakciókörülmények optimalizálása során a gazdaságossági szempontokat is előtérbe helyezem a konverziós értékek mellett.

A réteges kettős hidroxidok szintézise a leggyakrabban alkalmazott együttes lecsapás módszerével történik. Az előállítás sikerességét elsősorban (por)röntgendiffraktométerrel vizsgálom, további kiegészítő információval a SEM és TEM felvételek szolgálnak.

Az előállított réteges kettős hidroxidok közül ki kell választani a legmegfelelőbb katalizátort az epoxidációhoz. Az összehasonlító kísérlet során az előállított mintákon kívül kalcinált formájú LDH és titán-dioxid hatását is vizsgálom.

A következő kísérletekben az epoxidáció reakciókörülményeit optimalizálom. A fő paraméterek, melyek változtatásra kerülnek: az oldószer, a hőmérséklet és a reakcióidő. A reakciót minden esetben gázkromatográffal követem.

3. Kísérleti leírás

3.1 Felhasznált anyagok

A réteges kettős hidroxidok előállításához felhasznált összetevőket; a kalcium-kloridot (CaCl_2), az alumínium-nitrátot ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), a magnézium-nitrátot ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) és a vas-kloridot ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) egyaránt az Sigma-Aldrich-től szereztük be. Az alkalmazott szilárd NaOH pasztillákat a VWR-től rendeltük. Az oldatok elkészítéséhez kétszer desztillált vizet, az inert atmoszféra biztosításához pedig nagy tisztaságú N_2 (99,95%) gázt használtunk fel. Az anyagokat a továbbiakban kezelés és további tisztítási eljárás nélkül használtam fel.

A kíséretek során felhasznált oldószerek közül az acetont (>99,5%), a metanolt (>99,93%) és a 2-metil-2-propanolt (>99,5%) a Sigma-Aldrich-től szereztük be. Az etanolt (>96%) a VWR-től, a fómamidot, az 1,4-dioxánt, a ciklohexént és az n-hexánt a Reanal-tól rendeltük.

A szilárd NaOH-ból először 20 M-os oldatot készítettem, amit szűréssel karbonát-mentesítettem, majd azonnal felhasználtam az elkészített oldatot [22]. A NaOH oldat koncentrációját sűrűségméréssel határoztam meg, majd ebből hígítottam a felhasználásra kerülő 3 M-os oldatot. A kísérlet során felhasznált oldatokat lúgálló és légmentesen zárható Pyrex-üvegekben tároltam.

3.2 A katalizátorok előállítása

A réteges kettős hidroxidokat a bevezetésben tárgyalt együttes lecsapás módszerrel állítottam elő. Első lépésként elkészítettem a törzsoldatot, mely 2–4 között különböző mól-arányban tartalmazza a két- és háromértékű fémionokat (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} és Fe^{3+}). A vasat tartalmazó oldatokhoz 20 m/m%-os HCl oldatot használtam a $\text{pH}=1,7$ értékre való beállításhoz, ezzel elkerülve a Fe(III) hidrolízisét. Ezt a sóoldatot csepegtettem az előre elkészített 3 M-os NaOH oldathoz, állandó kevertetés mellett, N_2 -atmoszféra alatt, míg a pH a Ca^{2+} -ionokat tartalmazó réteges kettős hidroxidok esetében 13, a Mg^{2+} -ionokat tartalmazó LDH-k esetében pedig a 9,5 értékre be nem állt. Az optimális pH-n kezdetét veszi a csapadékképződés, vagyis a réteges kettős hidroxid kialakulása. Annak érdekében, hogy a réteges kettős hidroxid teljes mennyisége kiváljon, több órán keresztül kevertettem az

oldatokat. A csapadékok szűrését Nalgene vákuumszűrő feltéten végeztem, 0,45 μm pórusméretű Versapor-129 membránon. A kapott LDH-kat többször szennyeződésmentesre mostam, és exsikkátorban foszfor-pentoxid fölött tároltam.

3.3 A szerkezetvizsgálat

Az LDH szintézist követően meg kell bizonyosodnunk róla, hogy a reakció megfelelően végbement, a réteges kettős hidroxidok kialakultak. Ehhez a bevezetésben említett szerkezetvizsgáló módszereket alkalmaztam.

A réteges kettős hidroxidok szerkezetének tanulmányozásához kulcs fontosságú eljárás a (por)röntgendiffraktometria, mely vizsgálatokat egy RigakuMiniflex II típusú diffraktométerrel végeztem 3° és 60° 2θ szög közötti tartományban. A mérés során alkalmazott hullámhossz $\lambda=0,15418$ nm, a mérés sebessége pedig $4^\circ/\text{perc}$ volt.

A morfológiai vizsgálatokhoz egy Hitachi S-4700 típusú pásztázó elektronmikroszkópot használtunk fel. A minták elemtérképeit és elemösszetételét a SEM-hez csatolt Röntec QX2 energiadiszperzív mikroanalitikai detektor segítségével jellemeztük. A TEM felvételeket egy FEI TECNAI G²20 X-TWIN típusú mikroszkópon (200kV gyorsfeszültséggel) készítettük.

A reakció lejátszódását Hewlett-Packard 5890 Series II, 50 m-es HP-1 kolonnával rendelkező gázkromatográffal követtem.

3.4 A 2-cilohexén-1-on epoxidációs reakciója

A reakció körülményei

A reakciók során mindvégig 30 tömegszázalékos hidrogén-peroxidot használtam fel 4 mmol mennyiségben (399,5 μL), a hozzáadott réteges kettős hidroxid mennyiségét sem változtattam, 0,075g-ot mértem be minden alkalommal analitikai mérleg segítségével ügyelve a lehető legpontosabb mérésre. A reakció során heterogén katalizátorként a következő anyagokat használtam: TiO_2 , kalcinált $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$, a többi réteges kettős hidroxidot kalcinátlan formában használtam fel: $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$, $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$, $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$, $\text{Ca}_2\text{Fe-LDH}$,

Ca₃Fe-LDH és Ca₄Fe-LDH. Szintén változatlan mennyiségben szerepelt a 2-ciklohexén-1-on bemérése, mely 1 mmol-os mennyiségben történt, ami 96,8 µL-t jelentett a méréseim során. A reakciókat üveg fiolában játszottam le, enyhe reakciókörülmények mellett, szobahőmérsékleten (298K) állandó kevertetéssel két órán keresztül.

A megfelelő katalizátor kiválasztását követően a reakciókörülmények változtatásával elért konverziós értékeket vizsgáltam. Elsősorban az oldószerfüggést vizsgáltam, kísérleteim kiterjedek továbbá a hőmérséklet és a reakcióidő hatására is.

A reakció oldószerfüggése

A reakció oldószerfüggésének vizsgálata során az előzőekben ismertetett reakciókörülményeket biztosítottam, ez alatt értendő a 298 K hőmérséklet, 2 órás állandó kevertetés nitrogén atmoszféra alatt. A vizsgálatot 8 különböző oldószerrel hajtottam végre: metanol, etanol, 2-metil-2-propanol, acetone, formamid, 1,4-dioxán, ciklohexán és n-hexán. A reakció összeállítása a fentebb leírt összetétel szerint történt, az oldószerből minden esetben 2,5 mL-t mértem be az üvegfiolákba.

Az alkoholokra több okból esett választásom a vizsgálat kezdetekor. Egyik meghatározó érv volt felhasználásuk mellett, hogy igen gyakran használt oldószerek a legtöbb reakció során, viszonylag környezetbarát és nem nagy mértékben mérgező anyagok. A három különböző szénatomszámú alkohol felhasználása során kíváncsi voltam, hogy a szénatom szám változásával milyen mértékben változik a konverzió. A kísérlet végül azt mutatta, hogy a szénlánc növekedésével csökkent a konverzió a reakció során, tehát hosszabb szénláncú alkoholokkal nem folytattam a kísérleteket. Hasonlóan az alkoholokhoz az acetont is gyakori felhasználása miatt választottam ki, mint oldószert a reakcióhoz.

A formamid ugyan mérgezőbb az előzőekben használt oldószereknél, azonban korábbi kísérletek alapján bizonyították, hogy képes delaminálni az réteges kettős hidroxid lamelláit, így az interlamelláris OH⁻-csoportok is elérhetővé válnak, ez a magyarázat valószínűleg arra is, hogy itt tapasztaltam a legnagyobb konverziós értéket. A hőmérséklet függés vizsgálata során azért nem ezt az oldószert használtuk, hanem az elterjedtebb metanolt, mert ezt a kísérletsorozatot végeztem később, ekkor még nem tudtam, hogy a konverzió ebben az esetben nagyobb.

Az 1,4-dioxánnal kapcsolatosan korábban már történtek kísérletek a kutatócsoportunkban, melyek azt mutatták, hogy ez az anyag hasonló hatást ér el a réteges kettős hidroxidon, mint a hőkezelés. Más módon, de végeredményét tekintve ugyanúgy roncsolja a réteges kettős hidroxidunkat. A vegyszer hátránya, hogy kis mértékben irritációt okozhat, hosszabb idejű használat alatt feltehetően karcinogén hatású.

A ciklohexénre és n-hexánra a választás szintén korábbi kísérleteken alapszik, melyek szerint ezen oldószerek felhasználásával a konverzió igen jónak tekinthető.

A reakció hőmérséklet függése:

A hőmérsékletfüggést 288 K és 343 K közötti intervallumban vizsgáltam a kísérletek során, öt különböző hőmérsékleten: 288 K, 298 K, 313 K, 328 K és 343 K-en. A különböző hőmérsékleteket Julabo F12–MB termosztát segítségével biztosítottam. Minden esetben metanolt használtam oldószerként, katalizátorként pedig a $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ -t alkalmaztam kalcinátlan formában.

Reakcióidő hatása a konverzióra:

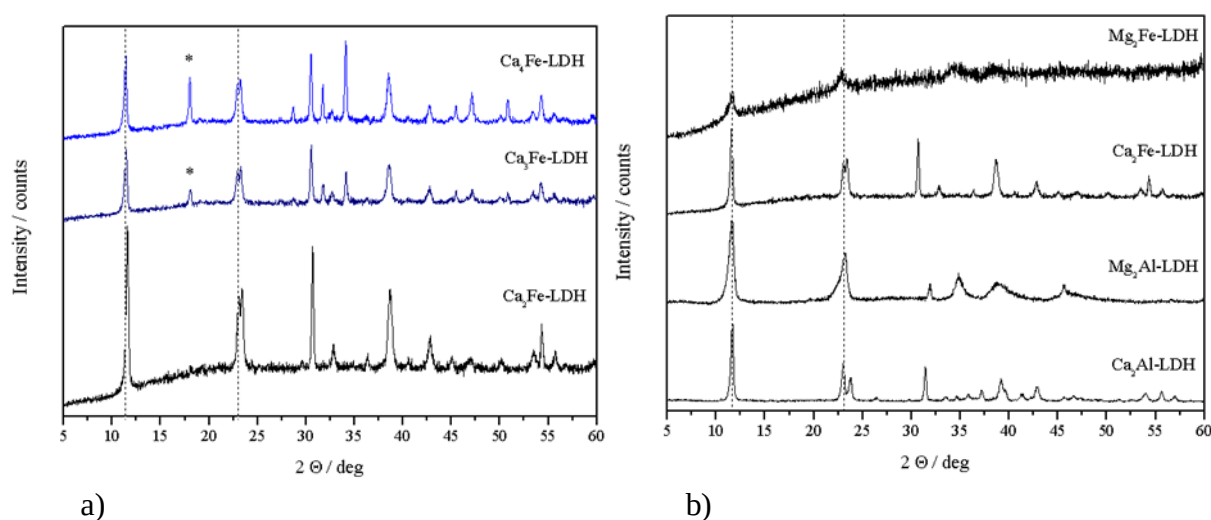
A konverziós értékek növekedést mutattak a reakcióidő változtatása során. Kísérletem során hét különböző időpillanatban mértem meg a konverziós értékeket (5 perc, 30 perc, 1 óra, 2 óra, 4 óra, 6 óra és 24 óra). Az eredmények azt mutatták, hogy az idő előrehaladtával párhuzamosan a konverziós értékek is növekvő tendenciát mutatnak, így a kezdeti 2%-ról egy nap elteltével elértem a 63%-os értéket.

Minden körülmény változtatása során a reakcióidő lejártaival a konverziót egy Hewlett-Packard 5890-es gázkromatográfiás készülékkel végeztem. A készülék 50m hosszú HP-1 oszloppal és lángionizációs detektorral van ellátva.

4. A kísérleti eredmények bemutatása és értékelése

4.1 A réteges kettős hidroxidok szerkezetének kialakulása

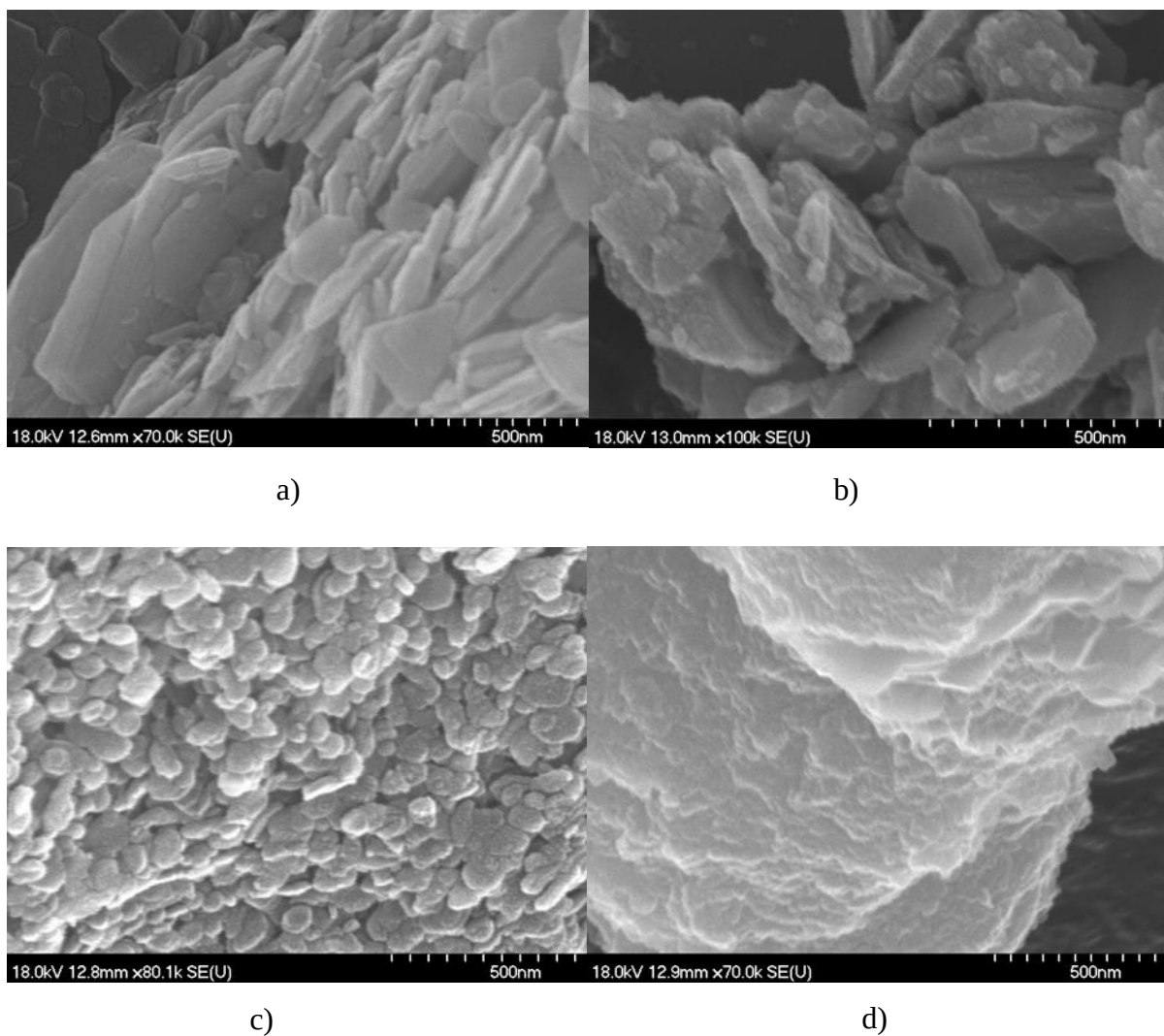
A 4.ábrán látható réteges kettős hidroxidok diffraktogrammjain számunkra a 003, 006 és 009 reflexiók a meghatározóak, hiszen ezen pontok segítségével határozható meg a rétegtávolság, mely adat segítségével következtethetünk a szintézis sikerességére. Az alábbi diffraktogrammok azt mutatják, hogy az előállítások sikeresnek bizonyultak, a réteges kettős hidroxidok valóban létrejöttek minden esetben. A *-gal jelölt csúcsok melléktermék képződésre utalnak, esetünkben $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



4. ábra A $\text{Ca}_x\text{Fe-LDH}$ -k (a) és a $\text{M(II)}_2\text{M(III)-LDH}$ -k (b) diffraktogrammjai

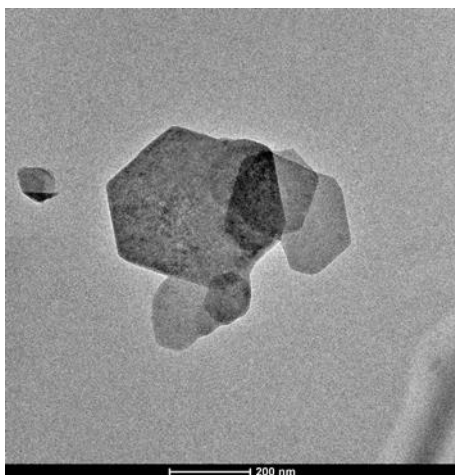
A fenti b) jelű ábrán a $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$ esetében a reflexiók pontoknál megfigyelhető, hogy a csúcsok félértékszélessége nagyobb. Ez a tényező arra utal, hogy a kristályossági foka jóval kisebb, mint a többi összetétel esetén.

Az XRD vizsgálatoktól bizonyos mértékben más fajta információval szolgálnak a SEM és TEM felvételek, azonban kiegészítik az eddig megszerzett ismereteket. Alapvetően morfológiai vizsgálatokról van szó, ahogyan a bevezető részben is tárgyaltam. Az alábbi, 5. ábrán láthatóak a mintáimról készített SEM felvételek, melyeken láthatóak a kisebb kristályossági fokkal rendelkező MgFe -réteges kettős hidroxidnál kialakuló amorf alakzatok, valamint a CaAl-LDH esetén kialakult szabályosabb szerkezet.



5. ábra Ca_2Al -LDH (a) Ca_2Fe -LDH (b) Mg_2Al -LDH (c) Mg_2Fe -LDH (d) pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

A SEM felvételek mellett készült TEM felvétel is a mintákról, melyből egyet kiragadnék a 6. ábrán, ahol kiválóan megmutatkozik a szabályos hatszög alakú kristály, mely a legjellemzőbb megjelenési formája az LDH lemezeknek.

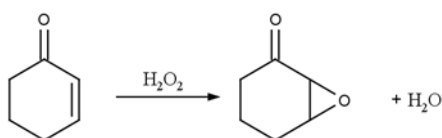


6. ábra LDH kristály hatszög alakú lemezének TEM felvétele

4.2 A katalitikus reakció

A réteges kettős hidrooxidokat (CaFe-LDH, MgFe-LDH, CaAl-LDH, MgAl-LDH) kalcináltatlan formában használtam fel a reakciók során. Végeztem azonban összehasonlító kísérleteket, melyek során TiO_2 -ot vagy kalcinált CaFe-LDH-t használtam fel, valamint egy olyan reakció konverzióját is megvizsgáltam, ahol nem használtam katalizátort.

A 2-ciklohexén-1-on epoxidációja a következő reakcióegyenlet szerint játszódik le:



A legelső kísérletsorozatomban a reakcióidő két óráig tartott, a ciklohexén-1-on konverzióját pedig az 1. táblázatban foglaltam össze. Az adatok jól reprodukálhatóak voltak, mindössze $\pm 1\%$ -os szórást mutattak. A táblázatban feltüntettem továbbá a reakció során el nem használódott és elhasználódott H_2O_2 mennyiségét is. Az átalakulatlan H_2O_2 mennyiségét permanganometriás titrálás segítségével határoztam meg. Minden esetben csak egy terméket tudtam kimutatni, ha le is játszódott mellékreakció, csak elenyésző mellékterméket adott.

Katalizátor	Konverzió (%) 120 percután	Átalakítatlan H ₂ O ₂ (%)	H ₂ O ₂ fogyás (mmol)	H ₂ O ₂ hasznosulás (mmol)
katalizátornélkül	<1	99.84	0.006	0.006
TiO ₂ (P25)	8	97.02	0.119	0.082
kalcinált Ca ₃ Fe-LDH	10	96.95	0.122	0.986
Mg ₂ Al-LDH	19	93.66	0.254	0.192
Mg ₂ Fe-LDH	15	95.54	0.178	0.154
Ca ₂ Al-LDH	27	78.34	0.866	0.267
Ca ₂ Fe-LDH	47	–	4.000	0.474
Ca₃Fe-LDH	36	43.12	2.275	0.359
Ca ₄ Fe-LDH	29	75.42	0.983	0.295

1. Táblázat 2-ciklohexén-1-on epoxidációja során létrejött konverziós adatok különböző katalizátorok mellett, metanol oldószerben (összetétel: 1mmol 2-ciklohexén-1-on, 4mmol H₂O₂, 2,5ml oldószer, 0,075g katalizátor, a reakció hőmérséklet: 298K).

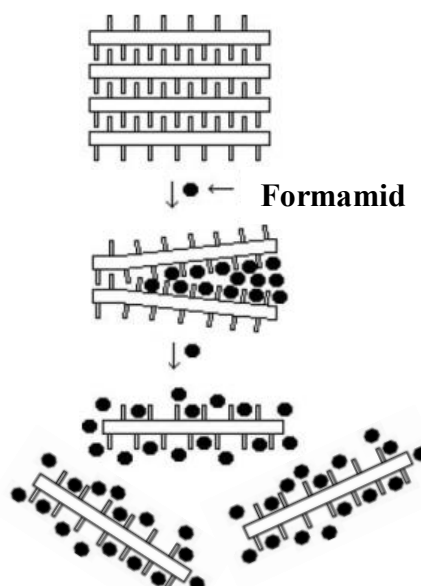
Minden kalcinátlan réteges kettős hidroxid aktívabb, mint a kalcinált CaFe-LDH, világosan megmutatkozik, hogy a kevert hidroxidok réteges szerkezete előnyös a 2-ciklohexén-1-on epoxidációjához. Érdekes megfigyelni, hogy a hidrokalamit típusú LDH-k hatékonyabbak katalizátornak bizonyultak, mint a hidrotalcit típusú réteges anyagok. A Ca:Fe arányok változtatásával az anyagok aktivitása is változik, a Ca₂Fe-LDH a legaktívabb, ebben az esetben 47%-os hozammal tudunk beszámolni a 2,3-epoxiciklohexanont illetően. Mivel ismert, hogy ennél az összetételnél csak a hidrokalamit-típusú vegyület van jelen és nincs Ca(OH)₂ kísérőanyag, ezzel rámutat ismét arra a megállapításra, hogy a réteges hidroxidokat a legelőnyösebb alkalmazni ezen reakciók során. Azonban korábban megjelent egy cikk, mely hosszú távú felhasználási célokat is figyelembe véve a Ca:Fe arányát illetően a 3:1 a legjobb arány [23], mivel időben sokkal stabilisabb. Továbbá az aktivitása csak kis mértékben alacsonyabb a Ca₂Fe-LDH-től. Mindezek alapján a Ca₃Fe-LDH-t használtam a reakció oldószer-, hőmérséklet –és reakcióidő függésének vizsgálata során.

A reakció oldószerfüggésének mérése során 8 különböző anyaggal végeztem el a kísérletet, az eredmények az alábbi, 2. táblázatban láthatók.

Oldószer	Konverzió (%)
2-metil-2-propanol	<1
etanol	27
metanol	36
aceton	18
1,4-dioxán	12
formamid	58
ciklohexén	42
n-hexán	49

2. Táblázat 2-ciklohexén-1-on konverziós adatai H_2O_2 -dal, változó oldószer mellett, 2 órás kevertetés után, kalcinátlan Ca_3Fe -LDH felhasználásával. (összetétel: 1mmol 2-ciklohexén-1-on, 4mmol H_2O_2 , 2,5 mL oldószer és 0,075g katalizátor, reakcióhőmérséklet: 298K)

A legmagasabb konverziós értékeket a formamid (58%), n-hexán (49%) és a ciklohexén (42%) esetében tapasztalhattunk, a mért adatok alapján megmutatkozik, hogy jobb oldószer, mint az egyébként legtöbb esetben használt metanol. A formamid kiugró hatékonysága a delaminációhoz köthető. Ezt a folyamatot mutatja be szematikusan a 7. ábra.



7. ábra A formamid hatása a réteges kettős hidroxidok szerkezetére

A konverziós értékekből az is látható, hogy a metanol (36%) jobb oldószer, mint az etanol (27%), vagy a 2-metil-2-propanol. Megfigyelhető az a tény is, hogy az alkoholok esetében a szénatom szám növekedésével a konverzió drasztikusan csökken. Mindezek mellett egyéb a gyakorlatban és korábbi hasonló kísérletekben gyakran alkalmazott oldószert is kipróbáltam, mint például acetont és 1,4-dioxánt, ezek konverziója nem mutat kiugróan nagy értéket, a további hasonló kísérletek esetében ezért nem használnám fel őket.

A hőmérséklet függésének hatását vizsgáltam telítetlen ketonok esetében. A kísérletek során a felhasznált oldószer metanol volt, a konverziót pedig az alábbi 3. táblázatban foglaltam össze.

Hőmérséklet	Konverzió (%) 120 percután
288 K	27
298 K	36
313 K	39
328 K	26
343 K	29

3. Táblázat 2-ciklohexén-1-on epoxidációjának konverziója H_2O_2 -dal, változó hőmérsékleten (összetétel: 1mmol 2-ciklohexén-1-on, 4mmol H_2O_2 , 2,5 mL metanol és 0,075g katalizátor).

Mint a táblázatból is látható a 2-ciklohexén-1-on konverziója alacsonyabb hőmérsékleten a legkisebb, majd egy növekvő tendencia figyelhető meg 313 K-ig, amikor eléri a maximumot a konverzió. A legtöbb kísérlet során mégis a 298 K értéket választjuk reakcióhőmérsékletnek. Ennek oka, hogy a konverzióban akkora mértékű változás nem figyelhető meg (3%) a két hőmérsékleten, mely hátráltatná a reakciók kimenetelét. A szobahőmérsékletet pedig nyilvánvalóan gazdaságosabb biztosítani, mint a fiolák állandó 40°C-on való termosztálását a reakció során.

A hőmérséklet és az oldószer változtatása mellett a reakcióidővel kapcsolatos kísérleteket is végeztem. Az abszolváltnál konverziókat a 4. táblázatban összegeztem. Ebben az esetben a 2-ciklohexén-1-on epoxidációjánál során Ca_3Fe -LDH-t alkalmaztam, mint katalizátort, oldószerként pedig metanolt használtam, a reakció hőmérséklete pedig 25 °C volt. Amint a táblázatban található értékek is mutatják, az optimálási kísérletekben alkalmazott 2 órás reakcióidő során a kitermelés 36%, amikor azonban 24 óra elteltével vizsgáltuk meg a konverziót, az jóval

magasabb, 63%-os értéket mutatott, termékként pedig kizárólag 2,3-epoxiciklohexanon keletkezett. A reakció pontosan követte az elsőrendű kinetikát, ahol $k=0,0068\pm0,0003\text{ min}^{-1}$.

Reakcióidő	Konverzió (%) 298K-en
5 min	2
30 min	11
1 h	22
2h	36
4 h	48
6 h	56
24 h	63

4.Táblázat 2-ciklohexén-1-on epoxidációja során kapott konverziók a reakció-idő változtatásakor (összetétel: 1mmol 2-ciklohexén-1-on, 4mmol H_2O_2 , 2,5 mL metanol és 0,075g katalizátor).

A reakció további optimalizására számos lehetőség felmerül még (formaid alkalmazása hosszabb reakcióidővel és $\text{Ca}_2\text{Fe-LDH}$ katalizátorral), sőt új paramétereket is lehet alkalmazni, például fázistranszferként funkcionáló kationos felületaktív detergenset segédanyagként [24], azonban ezek a kísérletek már nem az én dolgozatom anyagát képezik.

5. Összefoglalás

A dolgozatomban bemutatott eredmények alapján kutatásom sikeresnek mondható, az általam kitűzött célokat elértem kísérleti munkám végére. A 2-ciklohexén-1-on epoxidációjához szükséges heterogén katalizátort sikerült előállítanom a reakciókörülményeket pedig optimalizálni.

A reakcióhoz szükséges réteges kettős hidroxidokat az együttes lecsapás módszerével állítottam elő, majd kalcinátlan formában használtam fel. A szintézis sikerességét elsősorban (por)röntgendiffraktométerrel vizsgáltam, majd a diffraktogramok mellett kiegészítő morfológiai információkkal szolgáltak a SEM és TEM felvételek. A sikeres szintézissel hat különböző réteges kettős hidroxidot állítottam elő: $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ -t, $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$ -t, $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -t, $\text{Ca}_2\text{Fe-LDH}$ -t, $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ -t és $\text{Ca}_4\text{Fe-LDH}$ -t.

Összehasonlító kísérletet végeztem az elkészített minták, kalcinátlan LDH és TiO_2 katalitikus aktivitását vizsgálva. A kísérleti adatokból világosan látszik, hogy katalizátor nélkül lényegében nem játszódik le a reakció, míg a legtöbb katalizátor, így a kalcinált $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ jelenlétében kis konverzióval. A legaktívabb katalizátor a $\text{Ca}_2\text{Fe-LDH}$, ennek ellenére gazdaságossági okok miatt a $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ -t alkalmaztam a kísérletek során. Ennek oka, hogy a $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ hónapokon keresztül felhasználható, míg a $\text{Ca}_2\text{Fe-LDH}$ csupán hetekig stabil, utána a réteges szerkezet szétesik és csak a két hidroxid fizikai keveréke marad.

A megfelelő katalizátor megtalálása után a 2-ciklohexén-1-on epoxidációs reakciókörülményeit vizsgáltam. A fő paraméterek, melyeket megváltoztattam: az oldószer, a hőmérséklet és a reakcióidő. A mérési eredmények alapján a formamid bizonyult a legjobb oldószernek, ennek oka valószínűleg a formamid delamináló hatásának tudható be. A reakció a szobahőmérsékleten és ahhoz közeli értékeken játszódik le a legnagyobb mértékben, a reakcióidő növekedésével pedig a konverziós érték is növekvő tendenciát mutat elsőrendű kinetika szerint.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Rapi Zs. *Monoszach.alapú koronaéterek szintézise és alkalmazása aszimmetrikus reakciókban*, PhD értekezés, Bp.-i Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, **2012**
- [2] H. B. Henbest: *Chem. Soc. Spec. Publ.* London, **1965**, 19, 83.
- [3] T. Katsuki, K. B. Sharpless: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974.
- [4] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *OrganicChemistry*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, **2012**, p. 587.
- [5] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *OrganicChemistry*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, **2012**, pp. 513–514.
- [6] D. Tichit, B. Coq, *CATTECH* 7, **2003**, 206–217.
- [7] Rives, V., Ed. „*LayeredDoubleHydroxides: Present and Future*” Nova Science Publishers, Inc. New York, NY, USA **2001**
- [8] K.A. Carrado, A. Kostapapas and S.L. Suib, *Solid State Ionics* 26, **1988** 77–86.
- [9] F. Cavani, F. Trifiró and A. Vaccari, *Catal. Today* 11, **1991** 173–301.
- [10] A. Vaccari, *Catal. Today* 41, **1998** 53–71.
- [11] D.G. Evans, R.C.T. Slade, R. C. T. *Struct. Bond.* 119, **2006** 1–87.
- [12] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G Evans, X. Duan, *Prep. of LDH, Struct Bond*, **2006** 119:89-119
- [13] H.P. Boehn J. Steinle, C. Vieweger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 16, **1977** 265-266
- [14] Goh, K-H., Lim, T-T., Dong, Z. „*Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review*” 42, **2008** 1343-1368
- [15] Carpani I., Berrettoni M., Ballarin B., Giorgetti M., Scavetta E., Tonelli D. „*Study on the intercalation of hexacyanoferrate(II) in a Ni, Al based hydrotalcite*” *Solid State Ionics* 168 **2004** 167-175
- [16] Terry P.A. „*Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite*” *Chemosphere* 57, **2004** 541-546
- [17] Vaccari A. „*Clays and catalysis: a promising future*” *Appl. Clay Sci.* 14, **1999** 161-198
- [18] S. Shalafici, Z.T. Birgani, A. Darvish, M.S.-Hashjun, *LDH for Diag. Appl. , Int. Con. Ev. Med. Diagn. Mod. Tech.* **2008**
- [19] P. Nalawade, B. Aware, V.J. Kadam, R.S. Hirlekar, *LDH: A review, Jour. Sci. Ind. Res.*, Vol. 68, **2009** 267-272

- [20] Y.Kuang, L. Zhao, S. Zhang, F. Zhang, M. Dong, S. Xu, *Morph.,Prep.Appli.LDH Micro/Nanostruc., Materials*, **2010** , 3 , 5220-5235
- [21] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, *Appl. Clay Sci.* 53, **2011**, 139–150.
- [22] P. Sipos, G. Hefter, P. May, *J. Chem. Eng.* 45 613, **2000**
- [23] M. Sipiczki, E. Kuzmann, Z. Homonnay, J. Megyeri, I. Pálkó, P. Sipos, *J. Mol. Struct.*1044, **2013** 116–120.
- [24] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* 65, **2000** 6897–6903.