

Réteges kettős hidroxidok – különleges, könnyen funkcionálizálható összetett anyagok

SIPICZKI (ÁDOK) Mónika^{a,d}, BUGRIS Valéria^{b,d}, MÉSZÁROS Szilvia^b, SRANKÓ Dávid Ferenc^{a,d}, FERENCZ Zsolt^{c,d}, SZABADOS Márton^{c,d}, KUKOVECZ Ákos^{b,e}, KÓNYA Zoltán^{b,f}, SIPOS Pál^{a,d} és PÁLINKÓ István^{c,d,*}

^aSzervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Dóm tér 7, Magyarország

^bAlkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Rerrich tér 1, Magyarország

^cSzerves Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Dóm tér 8, Magyarország

^dAnyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, Kémiai Tanszékcsoport, Szegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Dóm tér 7-8, Magyarország

^eMTA-SZTE „Lendület” Pórusos Nanokompozit Kutatócsoport, 6720 Szeged, Rerrich tér 1, Magyarország

^fMTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport, 6720 Szeged, Rerrich tér 1, Magyarország

1. Bevezetés

A réteges kettős hidroxidokat (layered double hydroxide – LDH), mivel anioncserére képesek, nem teljesen helyesen, gyakran hívják anionos rétegszilikátoknak a kationcserélő rétegszilikátok analógiájára.¹ Bár természetes eredetű LDH-k is vannak,^{2,3} ha kémiai alkalmazás a cél, akkor rendszerint mesterséges úton állítják elő őket. Az LDH-k szintéziséhez általában nedves kémiai eljárásokat használnak. A későbbiekben bemutatunk más, újszerű, nagyon hatékonyak és környezetbarátak bizonyuló módszereket is.

Az LDH-k leggyakrabban előforduló és használt képviselői a hidrotalcitok,⁴ melyek réteges szerkezete a brucit $[Mg(OH)_2]$ szerkezetéből származtatható úgy, hogy a $Mg(II)$ -ionok egy részét $Al(III)$ -ionokra cseréljük. A fémionok egy-egy oktaéder középpontját foglalják el, amelyet hidroxidionok vesznek körbe. Az oktaéderek éleik mentén csatlakozva alkotják a rétegeket. Amikor a kétértékű ion a $Ca(II)$ -ion, akkor az LDH-k szerkezete némileg más lesz, ezek lesznek a hidrokalciumszerű LDH-k.^{2,3,5-7} Itt a portlandit szerkezete lesz az alapszerkezet. Mivel a $Ca(II)$ -ion lényegesen nagyobb, mint a $Mg(II)$ -ion (100 pm vs. 72 pm), ezért a koordinációs száma hét lesz, így a rétegekben a $Ca(II)$ -ionokat hét, a háromértékű ionokat hat hidroxidion koordinálja. Mindkét szerkezetben a rétegek pozitív többlettöltéssel rendelkeznek, amelyet a rétegek közötti térben lévő részlegesen hidratált egyszerű anionok kompenzálnak. Az ilyen LDH-kat fogjuk a továbbiakban „tisztá” LDH-knak nevezni. A rétegek közötti anionok viszonylag könnyen kicserélhetők akár összetett szervetlen, akár nagyobb méretű szerves anionokra. Az ilyen anyagokat fogjuk interkalált vagy funkcionálizált LDH-knak nevezni.

Régóta ismert, hogy a réteges kettős hidroxidok hőkezelés hatására elveszítik réteges szerkezetüket. A folyamat követhető például termogravimetriásan, a kapott szerkezet pedig részben vagy teljesen röntgenamorf lesz. Az is ismert, hogy vízgőzzel telített térben vagy akár vízben kevertetve, a hőkezelt anyag visszanyeri réteges szerkezetét, ha a hőkezelés hőmérséklete nem volt túlságosan magas (általában nem magasabb, mint $\sim 600^\circ C$, de a pontos hőmérséklet

függ a vizsgált konkrét LDH-tól).^{8,9} Ezt nevezzük az LDH-k memória effektusának.¹⁰ A dehidratáció lépései elég jól ismertek részleteiben is,¹¹⁻¹⁶ ám ez nem így van a rehidratációval. A továbbiakban a rehidratáció mechanizmusával kapcsolatos eredményeinket is ismertetni fogjuk.

Az LDH-k, mind a „tisztá”, mind az interkalált változataik, sokféleképpen felhasználhatók. Lehetnek katalizátorok vagy katalizátorhordozók, de akár biológiailag aktív vegyületek, avagy szerves szintonok hordozói, vagy szenzorok, elektródok, hogy csak egy pár alkalmazási lehetőséget említsünk. Munkánk során főként kétféle alkalmazási területre összpontosítottunk. Az egyik a katalitikus (itt használtunk hőkezelt és hőkezelt nélküli LDH-kat), a másik a nanoreaktorként történő alkalmazás volt. Az utóbbinál kihasználtuk azt, hogy a rétegek közötti térbe juttatott szerves anyagok reakcióba léphetnek egymással, és a reakciók szelektivitását a korlátozottan rendelkezésre álló tér befolyásolhatja.

2. Eredmények és értékelésük

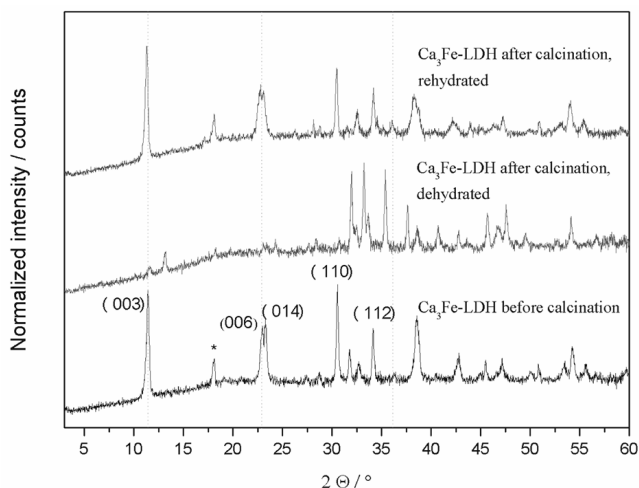
2.1. Hőkezelt (dehidratált) $CaFe$ -LDH rehidratálása

Az $500^\circ C$ -os hőkezelés hatására a $CaFe$ -LDH elveszítette réteges szerkezetét, azonban vízben történő 24 óra hosszúságú kezelés után a réteges szerkezet teljes mértékben visszaállt (1. Ábra).

Ismeretes, hogy egy légszáraz LDH különféle formában köt meg vizet. Termogravimetriás mérések szerint a vívmolekulák háromféleképpen helyezkedhetnek el (2. Ábra): a fizisorbeált vízmolekulák a $100^\circ C$ – $150^\circ C$, a rétegek közötti vízmolekulák pedig a $175^\circ C$ – $325^\circ C$ hőmérséklettartományban távoznak el, míg a szerkezeti víz (valójában a szerkezetben lévő OH-csoportok, amelyek hőkezelés hatására víz formájában távoznak) pedig $350^\circ C$ és $475^\circ C$ között jelenik meg.

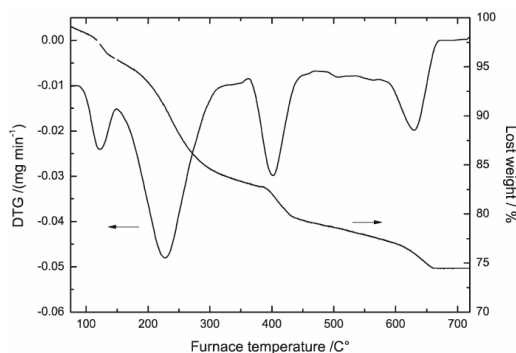
A hőmérséklet további emelése a szerkezet teljes összeomlását eredményezi, és ha a hőmérséklet már elég magas,

* Tel.: 62 544 288; fax: 544 200; e-mail: palinko@chem.u-szeged.hu



1. **Ábra.** A különféleképpen kezelt $\text{Ca}_3\text{Fe-LDH}$ minta röntgen diffraktogramjai (alsó: frissen készített, középső: hőkezeléssel dehidratált, felső: újr hidratált).

akkor egy új, háromdimenziós kristályszerkezet kialakulása kezdődik meg. Látható, hogy egyik DTG csúcs sem éles, azaz a vízmolekulák kötési energiája nem azonos még egy csoporton belül sem. A vízmolekulák az LDH külső felületén fiziszorpcióval kötődnek meg, a deszorpció hőmérséklettartomány szélessége azt mutatja, hogy egynél több rétegben. A LDH rétegek közötti térben lévő vízmolekulák is egy viszonylag széles hőmérséklettartományban távoznak el, ami szintén azt jelenti, hogy itt sem egyetlen réteg vízmolekula, illetve egyetlen típusú vízmolekula környezet található. A szerkezeti vízmolekulák (szerkezeti OH-csoportok plusz a hozzájuk hidrogénhidakkal szorosan kötődő vízmolekulák) energiaeioszlása sem éles.



2. **Ábra.** A frissen készített, légszáras CaFe-LDH minta TG-DTG görbéi.

1. **Táblázat.** A részlegesen újr hidratált CaFe-LDH minták hőkezelésekor kapott tömegcsökkenés %-ban.

H_2O típus	relatív páratartalom/%											
	6	11	22	29	33	43	53	62	75	84	90	97
rétegek közötti/%	0	0	0,23	0,45	0,95	2,67	3,56	2,11	5,26	3,69	5,45	2,25
szerkezeti/%	nk	0,41	2,15	2,02	2,53	2,45	0,56	2,12	1,49	2,58	0,77	0,51

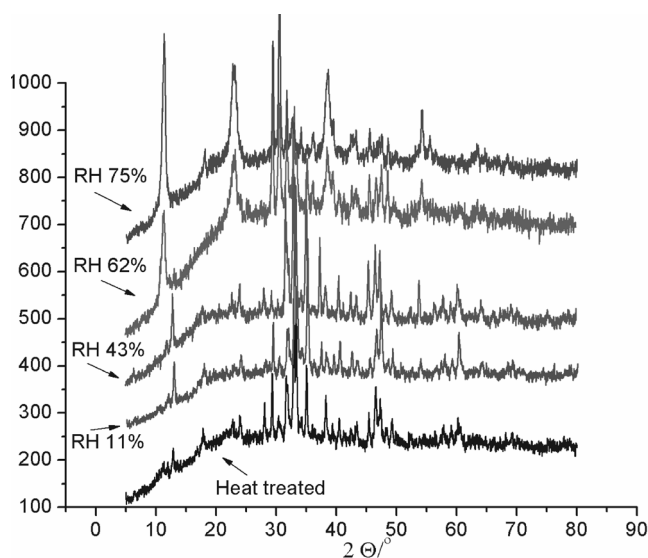
nk – nagyon kicsi

2.2. Katalikus átalakulások frissen készített (nem hőkezelt) LDH-kon

Az LDH-k többsége eredendően bázikus sajátosságú, így az LDH-k kitűnő bázikus katalizátorok lehetnek. A

A részlegesen újr hidratált minták röntgendiffraktogramjait mutatja be a 3. **Ábra.** Jól látható, hogy az LDH szerkezet kialakulás már a RH = 11% relatív páratartalomnál elkezdett kialakulni. A réteges szerkezet rekonstrukciója során először a dehidratált rétegek újr hidratálása történt meg, azután a vízmolekulák megjelentek a rétegek közötti térben, amelyet a 003 reflexió elmozdulása jelez a kisebb 2θ értékek felé. A réteges szerkezet RH = 75% relatív páratartalomnál pedig teljesen visszaállt. Bár a lépések a fent leírt sorrendben történtek, köztük az átfedés jelentős, kiváltképpen a nagyobb relatív páratartalmaknál.

A részlegesen újr hidratált minták hőkezelésekor kapott adatokból levonható következtetések a fentiekkel teljesen egybeesnek (1. Táblázat).



3. **Ábra.** Részlegesen újr hidratált CaFe-LDH minták röntgen diffraktogramjai néhány relatív páratartalomnál (RH).

A fiziszorpcióval megkötött vízmolekulákon túl, már szerkezeti víz is jelen volt az RH = 6% relatív páratartalomnál újr hidratált LDH-ban. Mennyisége ugyan nagyon kicsi volt, de határozottan azt jelezte, hogy a rétegek újr hidratálása elkezdődött. Itt rétegek közötti vízre utaló jeleket nem láttunk. Vízmolekulák a rétegek közötti térben csak RH = 22% relatív páratartalomnál jelentek meg, és mennyiségük nőtt a relatív páratartalom növekedésével. Hamarosan túlnőtte a szerkezeti víz mennyiségét, amely elérte a közel állandó értéket az RH = 33–43% tartományban.

katalizátorkénti felhasználást leggyakrabban hőkezelés előzi meg. Ekkor, amint azt már az eddigiekben leírtakból tudjuk, a réteges szerkezet összeomlik, keverénoxid képződik, amely, mivel csak részlegesen kristályos, sok hibahelyet tartalmaz. A tapasztalható nagy katalitikus aktivitás ezeknek a

hibahelyeknek köszönhető. A frissen készített, nem hőkezelt LDH-k katalizátorkénti felhasználása sokkal ritkább, de azért előfordul. Az egyik ilyen esetben sokféle hidrotalcit szerkezetű nem hőkezelt M(II)Al-LDH (M(II): Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} vagy Fe^{2+}) bizonyult aktív katalizátornak fenol folyadékfázisú hidroxilezésében,²⁰ a MgAl-LDH-t pedig a 2-ciklohexén-1-on epoxidálásában találták aktívnak.²¹ Ez utóbbi esetben elég valószínűnek tűnik, hogy más nem kalcinált LDH-k is aktívak lehetnek, sőt, a reakció lejátszódhat sokféle oldó-szerben és hőmérsékleten. Az ide vonatkozó kutatásainkat ebben a három irányban folytattuk.

Egy olyan kísérletsorozatban, amelyikben az oldószer a metanol volt azt találtuk, hogy a frissen készített nem kalcinált CaFe-LDH volt a legaktívabb, itt a konverzió elérte a 36%-ot. Mindkét LDH-típus (CaAl-LDH – hidrokalamit, MgAl-LDH – hidrotalcit) nem hőkezelt változata aktívabb volt, mint a hőkezelt CaFe-LDH, világossá téve azt, hogy ebben a reakcióban a rétegek sértetlensége *sine qua non*. A Ca(II):Fe(III) arány csak kismértékben befolyásolta az epoxidálás sebességét, mindazonáltal a Ca_2Fe -LDH bizonyult a legaktívabbnak. Az széles körben ismert, hogy közel tökéletes hidrokalamit szerkezet csak ennél az aránynál alakul ki,²² azaz eszerint is a (közel tökéletes) rétegek megléte teszi ezt a reakciót leginkább kedvezményezetté. Ugyanakkor korábban kiderítettük, hogy a Ca(II):Fe(III) = 3:1 arány adja a legstabilisabb LDH-t,²³ és mivel az aktivitás csak kicsivel maradt el a Ca_2Fe -LDH-n esetén mérhetőtől, hőmérséklet- és oldószerfüggési méréseinkhez a Ca_3Fe -LDH-t használtuk.

Hőmérsékletfüggési méréseinkből világossá vált, hogy az epoxidálás optimális hőmérséklete 313 K. Kiderült az is, hogy az oldószerválasztás jelentősen befolyásolja a reakció sebességét. A legmagasabb konverziót (58%) formamidban mértük, de a n-hexán (49%-os konverzió) és a ciklohexán (42%-os konverzió) is előnyösebb oldószer, mint a metanol, amely viszont előnyösebb, mint az etanol (27%-os konverzió). A többi megvizsgált oldószer, a 2-metil-2-propanol (<1%-os konverzió), az acetone (18%-os konverzió) és az 1,4-dioxán (12%) előnytelenebb vagy gyakorlatilag használhatatlan oldószerek bizonyultak.

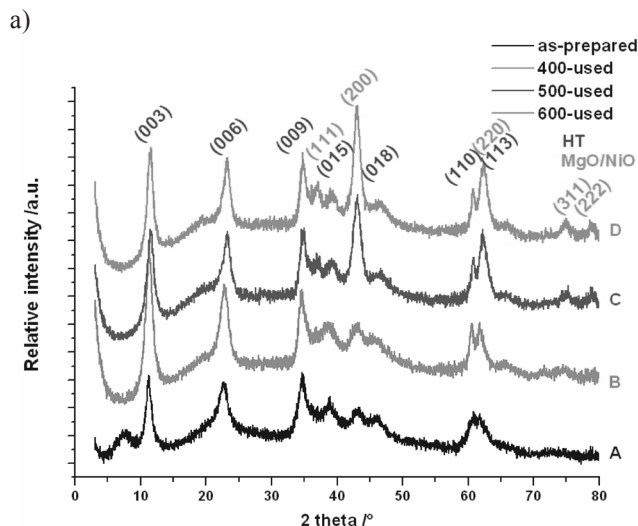
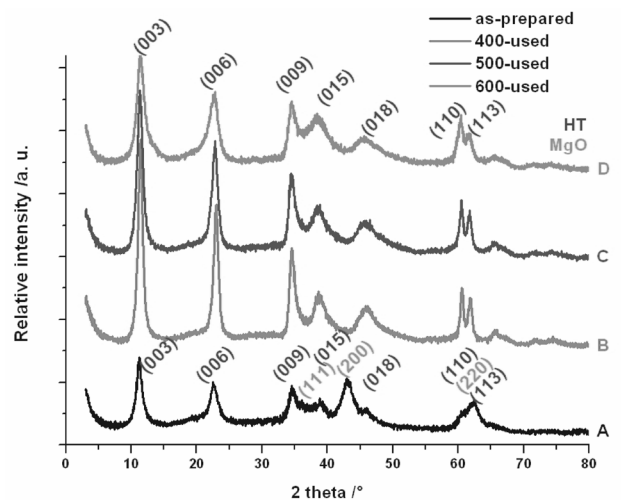
A formamidban mért nagy aktivitás valószínűleg annak köszönhető, hogy a réteges szerkezet ebben az oldószertben részlegesen delaminálódott (de az egyes rétegek nem sérültek), így a reaktáns molekulák könnyebben hozzáférhettek a katalitikus centrumokhoz.²⁴

2.3. Katalitikus átalakulások hőkezelt LDH-kon

A glicerin dehidratálási reakcióit hőkezelt MgAl- és NiMgAl-LDH-kon tanulmányoztuk. Röntgendiffrakto-metriás mérésekkel megmutattuk, hogy mindkét anyag szintézisekor valóban hidrotalcit szerkezetű réteges kettős hidroxidot kapunk. Az ilyen szerkezetre jellemző reflexiókat megjelöltük az 4 (a) és (b) Ábrák A jelű görbéin. A d(003) távolságok és az átlagos részecskeméret a 2. Táblázatban olvashatóak.

Látható, hogy a MgAl-LDH majdnem teljesen tiszta, csak kevés MgO (periklász) szennyezést tartalmaz. Az éles és intenzív reflexiók az anyag nagyfokú kristályosságára

utalnak. A NiMgAl-LDH mintában a Ni^{2+} -ionok többsége a hidrotalcit szerkezetben található, abban a Mg^{2+} -ionok egy részét helyettesítik. Az előző anyaghoz hasonlóan ez is csak kis mennyiségű szennyezőt, NiO-t (bunzenit) tartalmaz.



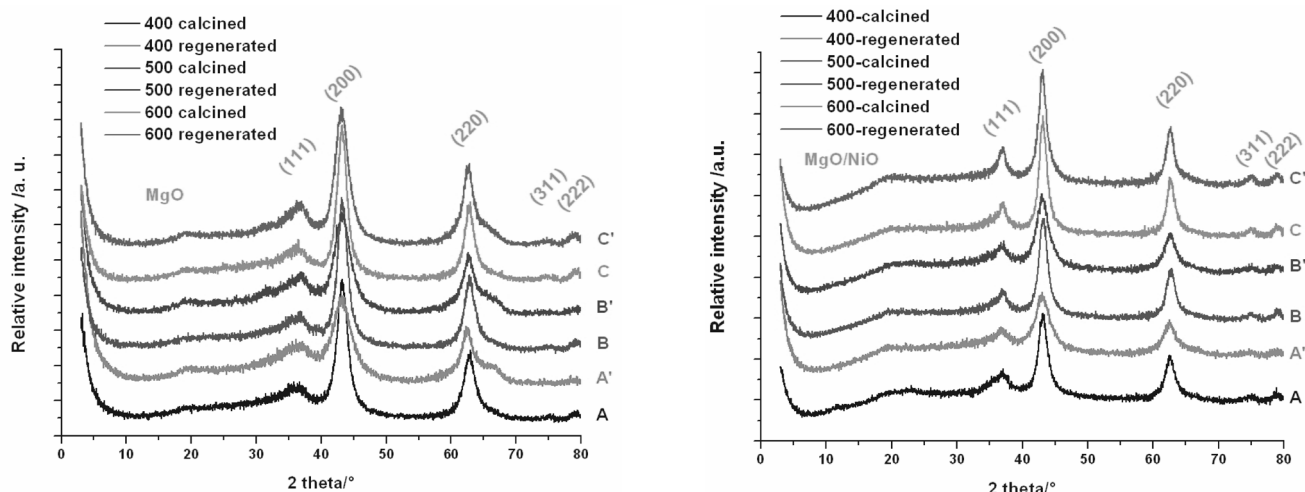
4. Ábra. MgAl-HT [MgAl-LDH] (a) és a NiMgAl-HT [NiMgAl-LDH] (b) hőkezelés előtt (A) és használat után (B – 400 °C-on hőkezelt, C – 500 °C-on hőkezelt, D – 600 °C-on hőkezelt).

2. Táblázat. A frissen készített, valamint a 400, 500 és 600 °C-on hőkezelt MgAl-LDH és NiMgAl-LDH minták részecskeméretei (D/nm) és d-távolságai (d/Å).

	frissen készített		400-használt		500-használt		600-használt	
LDHs	D	d(003)	D	d(003)	D	d(003)	D	d(003)
MgAl-	7,87	7,86	7,98	7,82	7,7,69	7,80	7,57	7,76
NiMgAl-	7,74	7,84	7,89	7,77	7,70	7,75	7,61	7,72

A 400 °C, 500 °C vagy 600 °C-on történő hőkezelés után (ezeket fogjuk úgy hívni a továbbiakban, hogy „new”), a hőkezelés hőmérsékletétől függetlenül csak periklász képződését tudtuk megfigyelni (5. (a) Ábra, A–C görbék)

Ez azt jelenti, hogy a keverékokban lévő Al^{3+} -ionok a MgO-on nagymértékben diszpergálódtak. Spinellképződést



a) 5. Ábra. MgAl- (a) és NiMgAl-LDH-kból (b) különféle hőmérsékleteken (400 – 600 °C) történő előkezeléssel származtatható keverékkoxidok (A–C görbék) és az újra hőkezeléssel regenerált keverékkoxidok (A'–C' görbék) röntgendiffraktogramjai.

még a legmagasabb hőkezelési hőmérsékleten sem észleltünk. A NiMgAl-LDH hőkezelésekor olyan MgO-ból és NiO-ból álló keverékkoxid keletkezett, amely jól diszpergált Al_2O_3 -ot tartalmazott (5. (b) Ábra).

A különféle hőmérsékletű hőkezelés során előállt keverékkoxidok fajlagos felülete jelentősen megnőtt a frissen készített LDH-kéhoz képest (3. Táblázat, vedd össze a 2. oszlopot a „new” feliratú oszloppal). A fajlagos felület valamelyest csökkent a hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével.

3. Táblázat. A frissen készített, a hőkezelt (new) és a regenerált (reg) MgAl-LDH és NiMgAl-LDH minták fajlagos felületei (m^2/g). A hőkezelési hőmérsékletek a fejrész első sorában láthatóak.

LDH-k	frissen készített	400°C			500°C			600°C		
		new	használt	reg.	new	használt	reg	New	használt	reg
MgAl-	71	216	102	195	189	98	176	183	89	171
NiMgAl-	50	188	65	158	179	82	155	167	77	148

4. Táblázat. A glicerín dehidratálási reakcióinak szelektivitása (%) MgAl- és NiMgAl-LDH hőkezelésével készült keverékkoxidokon; AA=acetaldehid, ACR=akrolein, ALA=allil-alkohol, ACE=acetol (hidroxi-aceton).

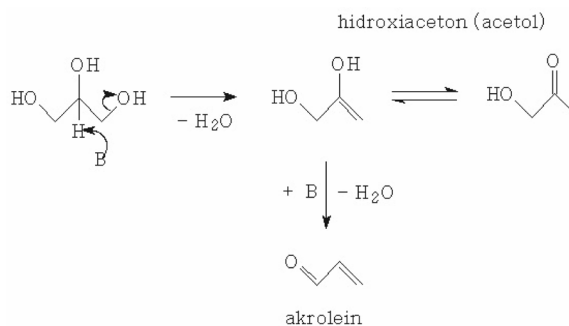
Hőkezelés/°C	Konverzió	AA	ACR	ALA	ACE	Egyéb
MgAl-LDH						
400	50,2	1,2	14,1	0,9	82,1	1,7
500	52,6	1,3	15,2	1,3	80,7	1,5
600	49,2	1,1	13,9	1,1	81,6	2,3
NiMgAl-LDH						
400	52,9	1,4	13,7	1,4	80,6	2,9
500	54,1	1,6	13,9	1,5	81,6	1,4
600	53,2	1,6	14,5	1,1	79,9	2,9

A többi, kisebb mennyiségben előforduló terméket is jórészt azonosítottuk (az anyagmérleg majdnem 100%-os volt). A dehidratáció előrehaladásával a desztillációs maradék egyre

Mielőtt a glicerín dehidratálási reakcióinak tárgyalásába kezdenénk, meg kell említenünk, hogy a glicerín bármiféle adalék nélkül is átalakul főként acetaldehidet és hidroxi-acetont adva kb. azonos mennyiségben, mégpedig elég tekintélyes (30%) konverzióval. Keverékkoxidjaink alkalmazásával a konverzió 50%-ra nőtt, és a szelektivitás nagymértékben megváltozott, mostmár a hidroxi-aceton lett a főtermék, és elég nagy mennyiségben képződött akrolein is (4. Táblázat)

sötétebb lett és viszkozitása megnövekedett. Ezért állítottuk le a reakciót 120 perc eltelte után.

A főtermék hidroxi-aceton valószínűleg a glicerín (báziskatalizált) E2 eliminációjával keletkezett, amelyet egy enol-oxo tautomer átalakulás követett.²⁵ Az akrolein képződhetett hidroxi-acetontól egy másik vízmolekula eliminációjával (1. Séma).



1. Séma. A hidroxi-aceton és az akrolein javasolt képződési útja a keverék-oxid bázikus (B) helyein.

Első ránézésre talán meglepő, hogy mindegyik keverékoxid visszanyerte réteges szerkezetét a dehidratálási reakció során, lényegében függetlenül attól, hogy milyen hőmérsékleten történt a hőkezelés (4 (a) és (b) Ábra, B–D görbék). Ráadásul a rekonstruált MgAl-LDH kristályossági foka is megnőtt, sőt a különálló MgO fázis is lényegében eltűnt. A NiO fázis viszont jobban látható lett a rekonstruált NiMgAl-LDH mintában, mint az volt a frissen készítettben. Ezzel együtt mindkét anyagban a d(003) távolságok nagyon hasonlítottak a frissen készített minták esetén mért értékekhez, bár a részecskeméret némileg csökkent (2. Táblázat).

Figyelembe véve azt, hogy a glicerín dehidratálásakor keletkezik víz, a réteges szerkezet részleges visszaállása várható, a teljes vagy "a még jobb" (MgAl-LDH) szerkezet előállása azonban meglepő.

A rekonstruált szerkezetű anyagok újabb hőkezelésével az eredetihez hasonló, bár némileg kisebb fajlagos felületű keverékoxidokat nyertünk (3. Táblázat). Ezek a megismételt glicerín dehidratálási reakcióban a frissen előállított LDH-k hőkezelésével kapott keverékoxidéhoz hasonló (bár némileg kisebb) aktivitást mutattak (5. Táblázat).

Ezek a megfigyelések azt bizonyítják, hogy a hőkezelt MgAl-LDH és NiMgAl-LDH katalizátorként viselkedtek a glicerín dehidratálási reakcióiban. Jelenlétükben nemcsak a dehidratálás sebessége nőtt meg, hanem a szelektivitás is eltolódott a hidroxil-aceton és az akrolein képződésének irányába.

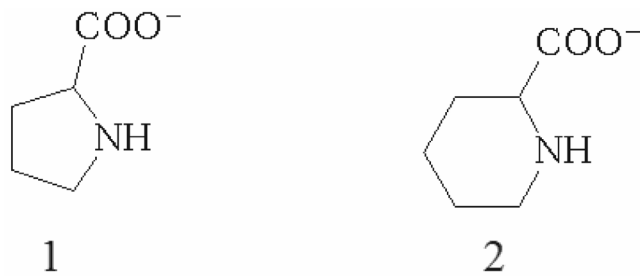
A regenerálási lépés a rekonstruált szerkezetű LDH-k újabb hőkezelése.

5. Táblázat. Konverzió és termékszelektivitás értékek (%) keverékoxidokon, amelyeket rekonstruált szerkezetű MgAl-, illetve NiMgAl-LDH-k újabb hőkezelésével kaptunk; AA=acetaldehid, ACR=akrolein, ALA=allilalkohol, ACE=acetol (hidroxil-aceton).

Hőkezelés/°C	Konverzió	AA	ACR	ALA	ACE	Egyéb
MgAl-LDH						
400	46,7	2,3	13,5	2,0	76,5	5,7
500	45,2	2,5	13,8	2,4	75,4	5,9
600	45,3	2,3	12,7	2,2	75,2	7,6
NiMgAl-LDH						
400	49,3	2,3	12,9	2,3	75,6	6,9
500	50,0	2,4	12,7	2,2	75,9	6,8
600	49,7	2,5	11,8	2,2	74,8	8,7

2.4. CaFe-LDH-ban immobilizált organokatalizátorok katalitikus tulajdonságai

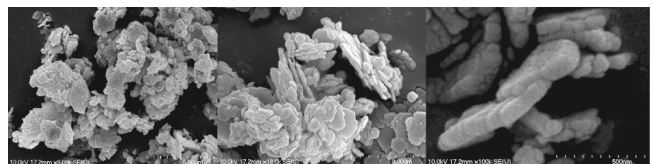
Egy sor műszeres módszerrel (XRD, SEM és SEM–EDX elemterképek) bizonyítottuk, hogy valóban sikerült az L-prolinát (1), illetve a DL-pipekolinát (2) anionokat (6. Ábra) beépíteni a CaFe-LDH rétegek közé.



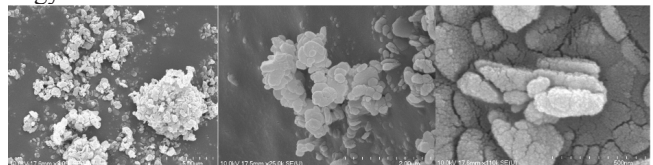
6. Ábra. A prolinát (1) és a pipekolinát (2) ionok szerkezeti képletei.

XRD mérések mutattak rétegtávolság-növekedést az anionok beépítése után, de csak kismértékűt (L-prolinát: 0,765 nm → 0,778 nm, DL-pipekolinát: 0,765 nm → 0,777 nm).

A különféle nagyítású SEM felvételek a 7. Ábrán láthatók. A réteges szerkezet még a legkisebb nagyítás esetén is jól látható. A legnagyobb nagyítással készült felvételeken úgy tűnik, mintha lenne szerves anyag az LDH külső felületén, de ez kevésbé valószínű, hiszen a dehidratálás-rehidratálás módszerével végrehajtott interkalálás után a mintákat alaposan mostuk, ráadásul a külső felület semleges, így erős elektrosztatikus kölcsönhatás fellépése nem várható.



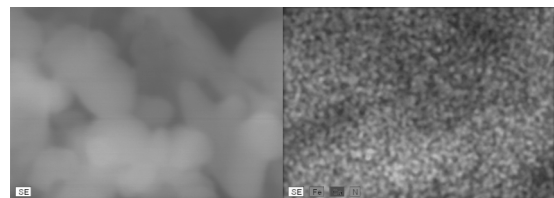
A nagyítás: 8000 18000 100000



B nagyítás: 8000 25000 110000

7. Ábra. Az L-prolinát–CaFe-LDH (A), és a DL-pipekolinát–CaFe-LDH (B) különféle nagyítású SEM képei.

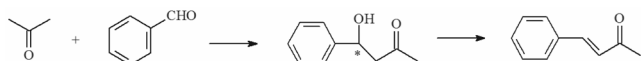
Az L-prolinát–CaFe-LDH minta 60000-szeres nagyítású SEM felvétele alapján készült Ca–Fe–N elemterkép szerint szerves anyag volt a mintában, és eloszlása, a Ca-hoz és a Fe-hoz hasonlóan, egyenletes volt (8. Ábra). A helyzet ugyanez volt a DL-pipekolinát–CaFe-LDH minta esetén is.



8. Ábra. Az L-prolinát–CaFe-LDH minta (nagyítás: 60000) Fe–Ca–N elemterképe.

A különféle mérésekből kapott információkat összehasonlítva biztosan állíthatjuk, hogy mindkét szerves sav anionját sikerült az LDH rétegek közé interkalálnunk.

A kapott szerves-szerveetlen kompozitok katalitikus tulajdonságait benzaldehid és aceton keresztaldol dimerizációs–kondenzációs reakciójával (2. Séma) teszteltük.



2. Séma. Az aceton és a benzaldehid keresztaldol dimerizációs–kondenzációs reakciója.

Azt találtuk, hogy mindkét katalizátor aktív volt szobahőmérsékleten, és mind dimerizációs, mind kondenzációs termék keletkezett, ugyanakkor a „tisztá” LDH ugyanilyen körülmények között semmilyen aktivitást sem mutatott. Az L-prolinát–CaFe-LDH újrahasznosíthatóságát is vizsgáltuk. A tesztelés során kapott eredményeket a 6. Táblázatban foglaltuk össze.

6. Táblázat. Az L-prolinát–CaFe-LDH, illetve a DL-pipekolinát–LDH által katalizált, az aceton és benzaldehid között lejátszódó dimerizációs–kondenzációs reakcióban megfigyelt konverzió, szelektivitás és enantioselektív többlet (ee) adatok.

Anyagok	Konv. (%)	Szelektivitás (dimerizáció) (%)	Szelektivitás (kondenzáció) (%)	Ee (%)
CaFe-LDH	0	0	0	0
L-prolinát–CaFe-LDH				
frissen készített	3	85	15	53
újra I	19	88	12	12
újra II	59	76	23	6
DL-pipekolinát–CaFe-LDH	0.5	95	5	0

Szobahőmérsékleten, legalábbis kezdetben, mindkét interkalált anyag esetén kis aktivitást mértünk. Ugyanakkor az L-prolinát–CaFe-LDH dimerizációs szelektivitása kifejezetten nagy, enantioselektivitása pedig jelentős volt. Az újrafelhasználás során kismértékű dimerizációs szelektivitás- és jelentős mértékű enantioselektivitás-csökkenést tapasztaltunk. Ezek a tények könnyen értelmezhetőek azzal a megfigyeléssel, hogy bázikus körülmények között a karboxilátion enolizálódik,¹⁸ így az α -helyzetű szénatom kiralitása megszűnik. Az LDH-k bázikus anyagok, így az enolizációt katalizálják.

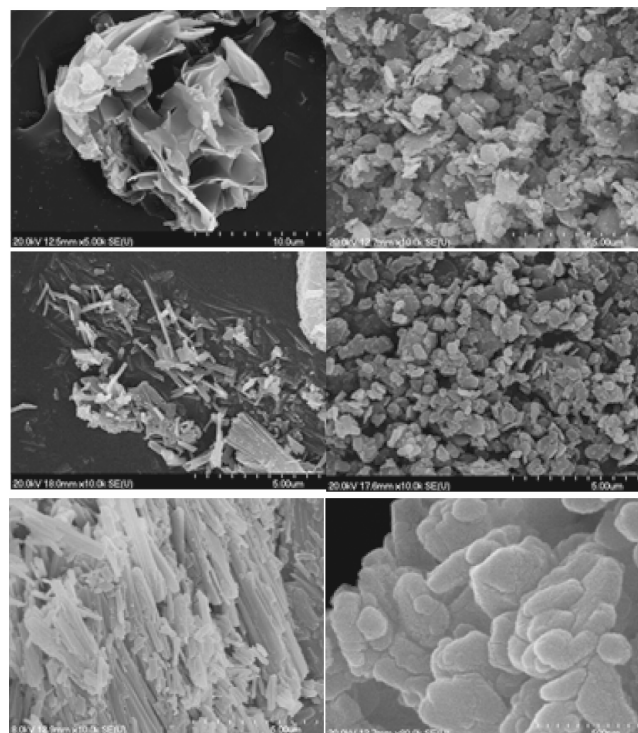
Ugyan a DL-pipekolinát–CaFe-LDH kis aktivitású katalizátornak bizonyult a tesztreakcióban, de kondenzációs szelektivitása igen nagy volt. Mivel a beépített anion racemát volt, így a dimerizációs termék is racemát lett.

2.5. A CaFe-LDH, mint nanoreaktor – fotoiniciált [2+2] topotaktikus ciklizáció

A „tisztá” CaFe-LDH, az interkalátlan akrilsav sók és az interkalált rendszerek jellemzésére használt XRD, SEM, FT-IR és SEM–EDX mérésekből nyert információk együttesével bizonyítottuk, hogy minden akrilátiont (az ionokat jelző számokhoz tartozó szerkezeteket lásd a 12. Ábrán) sikerült a rétegek közé építenünk. A 6–8 anionok esetére megmutatjuk, hogy az interkalálás nem változtatta meg a gazdaanyag réteges szerkezetét (SEM), a beépített akrilátszármazékok nem bomlottak el (FT-IR), valóban a

rétegek közé kerültek (XRD és SEM), és ott eloszlásuk egyenletes volt (SEM–EDX elemterképek). Az 3–5 anionok esetén ugyanilyen mérések szolgáltatják a fentiekkel megegyező érvrendszert.²⁷

A 6 anion esetén már az XRD mérés egyértelművé tette, hogy az interkaláció sikeres volt, ugyanis a (003) reflexió az alacsonyabb 2θ értékek felé mozdult el, ami rétegtávolságnövekedést jelent [a $d(003)$ távolság megnövekedett 0,77 nm-ről 1,57 nm-re]. A helyzet nem ennyire világos az 7 és 8 anionok interkalálása esetén, ugyanis itt (003) reflexió helyzete nem változott a dehidratációs-rehidratációs interkalációs protokoll végrehajtása után. FT-IR spektroszkópiás mérések azonban azt mutatták, hogy van szerves anyag a mintákban a 7 és 8 anionok interkalálása esetén is, ám az nem dönthető el, hogy az ionok vajon a rétegek között vannak-e vagy az LDH külső felületén kötődtek meg. A SEM–EDX elemterképek szerint is van szerves anyag a mintákban, hiszen a megfelelő anyagokhoz rendelt elemterképek a S, a N és a C jelenlétét is igazolják. Első ránézésre azonban az még mindig állítható, hogy a szerves anion a rétegek között helyezkedik el. Az, hogy az EDX spektrumokban nincs Na, már egy erős jelzés, hogy az anion (természetesen a Na^+ ellenionjával együtt) nem az LDH külső felületén van, hiszen a rétegek között lévő anion töltésének kompenzálása már a rétegek többlet pozitív töltésével történik. A végső bizonyíték az interkalálás sikerességére azonban az, hogy a SEM felvételek szerint a kristályos Na-sók morfológiája jelentősen eltér mind a „tisztá”, mind a szerves anyaggal kezelt LDH morfológiájától, ráadásul az utóbbi két anyag morfológiája nagyon hasonló (9. Ábra). Mindezek együtt egyértelműen bizonyítják, hogy az 7 és 8 anionok interkalációja is sikeres volt.

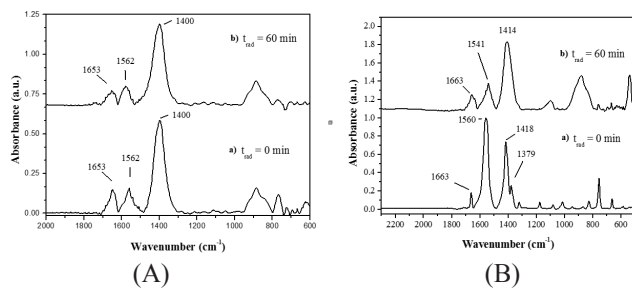


9. Ábra. A a) Na-akrilátok és b) dehidratációs-rehidratációs interkalációs protokoll végrehajtása után kapott anyagok SEM képei a (A) 6, (B) 7 és (C) 8 anionok esetén.

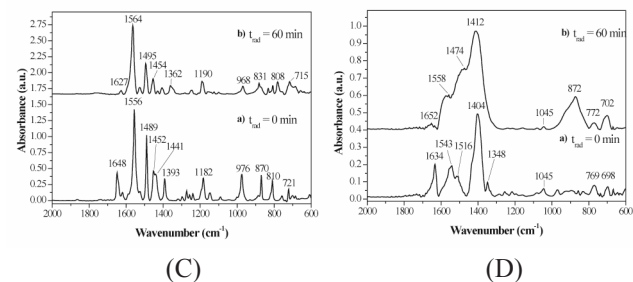
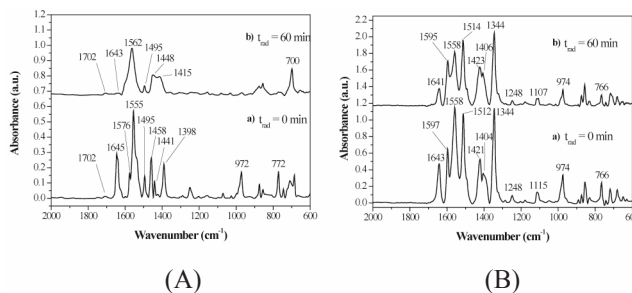
Az **3–8** anionok ciklodimerizációs reakcióit, mind kristályos formájukban, mind az LDH-ba interkaláltan, infravörös spektrometriásan követtük, mégpedig a C=C kettőskötés nyújtórezgésének (1641–1663 cm^{-1}) intenzitás-csökkenésével (10. és 11. Ábrák).

A kristályos Na-sók közül a **8** anion ciklodimerizációja 60 perc alatt lejártszódot, de semmilyen reakció sem történt az **7** anionnal. Interkalálás után a **8** anion sem mutatott fotoindukált ciklodimerizációs aktivitást (10. Ábra).

Fénybesugárzás hatására az **3–6** anionok kristályos Na-sóinak mindegyike mutatott ciklodimerizációs aktivitást, és a [2+2] ciklizáció lejátszódot az LDH rétegei között is (11. Ábra). A reakció teljesen végbement a **3–CaFe-LDH** és **5–CaFe-LDH** és majdnem teljesen a **6–CaFe-LDH** esetén. A konverzió jelentős volt a **4–CaFe-LDH** esetén is.



10. Ábra. Az (A) **7–CaFe-LDH** és a (B) **8–CaFe-LDH** különbségi IR spektrumai (a tiszta CaFe-LDH spektrumát kivontuk) a) fotolízis előtt és b) 60 perces fotolízis után.



11. Ábra. A (A) **3–CaFe-LDH**, (B) **4–CaFe-LDH**, (C) **5–CaFe-LDH** és (D) **6–CaFe-LDH** különbségi IR spektrumai (a tiszta CaFe-LDH spektrumát kivontuk) a) fotolízis előtt és b) 60 perces fotolízis után.

Az interkalált **7** és **8** anionok nem fotodimerizáltak, mert az olefinkötések nem tudtak kellően közel kerülni egymáshoz, így nem volt esély topotaktikus reakció lejátszóadására.

Meg kell jegyeznünk, hogy a fénybesugárzás hatására E–Z izomerizáció is végbemehet. Hogy ez megtörtént-e vagy sem, azt az IR spektrumok alapján nem tudjuk eldönteni. Ha ezt mégis muszáj lenne megkísérelnünk, akkor azt mon-

danánk, hogy ez az izomerizáció mégha végbemegy is, nem lehet jelentős, mert új C=C nyújtórezgés jele nem vehető észre a spektrumokon.

3. Kísérleti rész

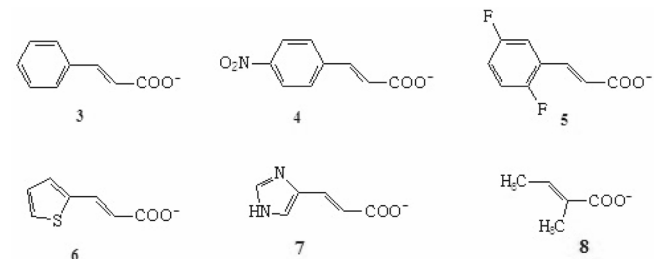
3.1. A felhasznált anyagok

Az LDH-k szintéziséhez felhasznált összes szervetlen vegyület (CaCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH és Na_2CO_3) Reanal termék volt.

A glicerín dehidratálási reakció során felhasznált, illetve keletkezett vegyületek (glicerín, acetol, akrolein, acetaldehid) Aldrich termékek voltak. A vegyületek tisztasága legalább 90%-os volt. Felhasználásuk előtt további tisztítás nem történt.

Az L-prolin és a DL-pipekolinsav (Aldrich) 99%-os tisztaságú volt. A savakat felhasználásuk előtt Na-sóvá alakítottuk.

Az interkalációra felhasznált akrilátszármazékok [E-3-fenil-propenoát (**3**), E-4'-nitro-fenil-propenoát (**4**), E-3(2',5'-difluor-fenil)-propenoát (**5**), E-3(2'-tienil)-propenoát (**6**), E-3(4'-imidazolil)-propenoát (**7**) és E-2,3-dimetil-propenoát (**8**)] is Aldrich termékek voltak (12. Ábra).



12. Ábra. Az akrilát–CaFe-LDH szerves-szervetlen hibridek előállításához használt szerves akrilátszármazékok.

Millipore MilliQ desztillált vizet használtunk kísérleti munkánk során.

3.2. Szintézis- és szerkezetmódosítási módszerek

Szintézisek. A „tisztá” LDH-k (CaFe-, CaAl-, MgAl-, NiMgAl-LDH) fő szintézismódszere az együttes lecsapás volt.^{17,18} Egy részletes recept a következő (ezt használtuk a MgAl-LDH és a NiMgAl-LDH előállítására): 500 cm^3 0,20 mol (53,2 g) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot és 0,10 mol (38,9 g) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -t tartalmazó oldatot (A oldat) and 250 cm^3 0,05 mol (5,5 g) Na_2CO_3 -ot és 0,62 mol (24,9 g) NaOH -ot tartalmazó oldathoz (B oldat) adunk 2-3 óra alatt, intenzív keverés közben, jeges hűtést alkalmazva. Ekkor egy gél keletkezett, amelyet olajfürdőn 65 °C-ra melegítettünk, és még 18 óra hosszat kevertettük. Lehűlés után a szilárd anyagot mostuk, szűrtük és szárítottuk. A NiMgAl-LDH szintézisekor a Mg-só 10 mol%-át $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -tal helyettesítettük.

Fázistiszta LDH-khoz jutottunk örléssel (Retsch MM 400-as keverőmalom), azaz egy mechanokémiai eljárással.

Ekkor a komponensek hidroxidjait egy kétlépéses őrlési eljárásnak vetettük alá. Először száraz őrlést végeztünk – csak a fémhidroxidok voltak jelen; majd az eljárást kevés víz (néhány μ l) hozzáadása után nedves őrléssel fejeztük be. Víz hozzáadása nélkül, azaz a nedves őrlés elhagyásakor, nem képződtek LDH-k. Az őrlési időket, a hidroxid/golyó tömegarányt, a hozzáadott víz mennyiségét, és a rázás frekvenciáját egyaránt optimalizáltuk.

Egy külön kísérletsorozatban a száraz őrlés után a mintákat ultrahangos kezelésnek vetettük alá, és így is sikeresen állítottunk elő fázisztiszta LDH-kat.

Dehidratáció-rehidratáció. A frissen készített CaFe-LDH mintát száraz levegőn, 773 K-en 5 óra hosszáig hőkezeltük. Ezután a hőkezelt mintát részekre osztottuk és egy-egy részletet zárt edényekben, különféle sók túltelített vizes oldatának gőzterében tartottunk 72 óra hosszat, 298 K-ben. A túltelített sóoldatok által szolgáltatott relatív páratartalmak a következők voltak: 6% ($\text{LiBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 11% ($\text{LiCl}\cdot \text{H}_2\text{O}$), 22% (CH_3COONa), 29% ($\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 33% ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 38% ($\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 43% (K_2CO_3), 53% ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 62% (NH_4NO_3), 75% (NaCl), 84% (KCl) és 97% (K_2SO_4).¹⁹

Hőkezelés (kalcinálás). A MgAl-LDH és NiMgAl-LDH mintákat levegőben hőkezeltük 24 óra hosszat 400 °C, 500 °C vagy 600 °C hőmérsékleteken azért, hogy a réteges szerkezet elroncsolásával keverékkoxidokat nyerjünk.

Interkaláció. A dehidratációs-rehidratációs módszert alkalmaztuk a szerves anionok rétegek közi térbe juttatására. Az előzőleg kimosott száraz LDH port egy Thermolyne 21100 csökemencében 5-6 óra hosszat 493 K-en vagy 773 K-en tartottuk. Ezt az LDH port adtuk a szerves anion (akrilátszármazék vagy L-prolinát vagy DL-pipekolinát) vizes-etanolos oldatához (víz:etanol:NaOH = 5:1:1). A szuszpenziót inert atmoszférában 7 napig kevertettük 353 K hőmérsékleten. Ezután a szilárd anyagot kiszűrtük, mostuk háromszor, szárítottuk és felhasználásig száraz SiO_2 fölött exszikkátorban tároltuk.

3.3. Mintajellemzési módszerek és eszközök

A frissen készített, a teljesen dehidratált és a részlegesen rehidratált és az interkalált minták röntgen-diffraktogramjait egy Rigaku Miniflex II porröntgen diffraktométeren rögzítettük a $2\Theta = 3\text{--}60^\circ$ szögterületben, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sugárzást használva.

A frissen készített, a részlegesen rehidratált és az interkalált minták termikus viselkedését egy Setaram Labsys derivatográf segítségével tanulmányoztuk, N_2 -áramban, $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fűtési sebességet és 30–40 mg mintát alkalmazva.

Pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM – Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóp) használtunk mintáink morfológiájának jellemzésére. A mikroszkóphoz kapcsolt energiadiszipatív röntgenfluoreszcenciás analizátor (EDX – Röntec QX2) tette lehetővé mintáink elemterképeinek elkészítését.

A „tisztá”, a szerves anionokkal interkalált LDH-k és a Na-sók infravörös spektrumait egy reflexiós üzemmódban

működő BIORAD FTS-65A/896 spektrométerrel vettük fel. A DTGS detektorral felszerelt spektrométer spektrális felbontása 2 cm^{-1} volt, egy spektrumot 256 interferogramból állítottunk elő.

A szerves anionok méretét molekulamodellezéssel, az optimális geometria megtalálása (PM3 szememprikus kvantumkémiai számítások) után határoztuk meg.

A releváns LDH minták Fe(III)-ion tartalmát egy Thermo's IRIS Intrepid II ICP-OES spektrométerrel határoztuk meg.

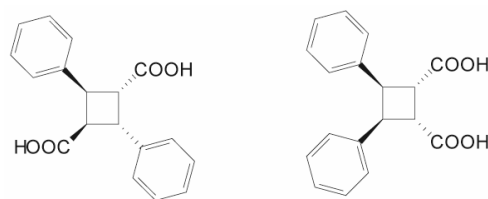
3.4. A reakciók, a reakciók körülményei és a termék-analízis

Egy telítetlen keton epoxidációja. Hőkezelés nélküli, „tisztá” MgAl-, CaAl- és CaFe-LDH mintákat teszteltünk a 2-ciklohexén-1-on (Aldrich) H_2O_2 vizes oldatával történő epoxidációs reakciójában, enyhe reakciókörülmények között (298 K, 2 h, intenzív keverés) különféle oldószerekben (metanol, etanol, 2-metil-2-propanol, acetone, formamid, 1,4-dioxán, ciklohexán, n-hexán – valamennyi Aldrich termék). A reakciósebesség hőmérsékletfüggését is megvizsgáltuk a 288–343 K hőmérséklettartományban. A reakciót gázkromatográfiásan követtük (GC – Hewlett-Packard 5890 Series II – HP1 oszlop, lángionizációs detektor).

A glicerín átalakulásai. A glicerín MgAl- és NiMgAl-LDH-katalizálta átalakulásait egy kétnyakú lombikot használva reaktorként vizsgáltuk. A lombikból kidesztillált anyagot hűtött csapdában fogtuk fel, majd ezt és a desztillációs maradékot analizáltuk. Ez a reaktív desztilláció módszere. A reakcióidő 120 perc volt. A mennyiségi és minőségi analízishez gázkromatográfot használtunk (Shimadzu GC 2010 – SPB624 [Supelco] oszlop, lángionizációs detektor).

Keresztaldol dimerizáció-kondenzáció. A szerves anionokkal interkalált anyagokat a benzaldehid és acetone keresztaldol dimerizációs-kondenzációs reakciójában vizsgáltuk. A reakcióelegy összetétele a következő volt: $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 4 cm^3 acetone, 1 cm^3 benzaldehid, 0,3 g katalizátor. Az elegyet 298 K-en 24 óra hosszat intenzíven kevertettük. Az acetone volt a reaktáns és az oldószer is, protonforrásként a víz szolgált. Az L-prolinát-CaFe-LDH-t további két alkalommal használtuk fel újra úgy, hogy a reakciók között csupán acetoneon öblítés történt. A keverék összetételét egy YL6100GC-6000 gázkromatográf (Cyclo-sil B oszlop, tömegszelektív és lángionizációs detektor) segítségével határoztuk meg.

Az LDH-ba interkalált akrilátionok topotaktikus [2+2] fotodimerizációja (3. Séma). A szilárdfázisú reakciókat végrehajtottuk az interkalált vegyületekkel és – az összehasonlítás kedvéért – az interkalátlan szerves anionokkal egyaránt.



3. Séma. Az E-fahéjsav két fotodimerje (E-2-fenil-propénsav).

2 mg mintát 200 mg KBr-dal hígítva tablettáztunk. A tablettákat 5–90 percig egy nem melegítő xenon fényforrással (MAX-302, Asahi Spectra USA, 300 W) sugároztuk be, amely a 220–400 nm hullámhossz-tartományba eső fényt bocsátott ki. A besugárzott minta és a fényforrás közötti távolság állandó (25 cm) volt. A fotokémiai reakciót FT-IR spektroszkópiával követtük.

4. Összefoglalás

A fentiekből jól látható, hogy az LDH-k sokféleképpen alakítható anyagok. Szintézisük viszonylag egyszerű, és szerkezetük módosítható sem túl nehéz. Sokféle területen alkalmazhatók, és még ha csak a katalízis szűk területét tekintjük, sokoldalúságuk akkor is figyelemre méltó. Akár a „tisztá” nem hőkezelt vagy hőkezelt, akár szerves anionokkal módosított változatait vesszük, ezek az anyagok sokféle, szintetikus szempontból is fontos átalakulást képesek katalizálni. Sőt az LDH-k rétegek közötti tere számos átalakulás szelektivitását is képes megnövelni. Ebben a közleményben igyekeztünk képet adni eredményeinkről ezen a területen. További részletek bőséggel találhatóak a tárgy körben írt eredeti közleményeinkben.^{18,23,27–33}

Köszönetnyilvánítás

Kutatásainkat támogatta az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA NK 106234) és az Európai Unió által társfinanszírozott TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047 kutatási pályázat.

Hivatkozások

- Evans, D.G.; Slade, R.C.T.; *Struct. Bond.* **2006**, *119*, 1.
- Taylor, W.H.F. *Mineral. Mag.* **1969**, *37*, 338.
- Taylor, W.H.F. *Mineral. Mag.* **1973**, *39*, 377.
- Brown, G.; Gastuche, M.C. *Clay Miner.* **1967**, *7*, 193.
- Rousselot, I.; Taviot-Guého, C.; Leroux, F.; Léone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J.-P. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 134.
- Vieille, L.; Moujahid, E.M.; Taviot-Guého, C.; Cellier, J.; Besse, J.-P.; Leroux, F. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 385.
- Kim, T.-H.; Heo, I.; Paek, S.-M.; Park, C.-B.; Choi, A.-J.; Lee, S.-H.; Choy, J.-H.; Oh, J.-M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 1845.

Layered double hydroxides – peculiar materials that can be functionalized easily

Our recent activities in the synthesis and some applications of pristine as well as functionalised layered double hydroxides (LDHs) are overviewed.

Besides the usual synthetic methods (co-precipitation, dehydration-rehydration) a mechanochemical route for the synthesis of LDHs and their intercalated varieties, occasionally combined with ultrasound treatment, has been developed and applied. It was found that grinding of the components either in a mixer mill or in an agate mortar can only provide with LDHs if some water was applied. Dry grinding was helpful in homogenising the mixture of precursors, however, the subsequent wet grinding was found to be the key

- Corma, A.; Fairness, V.; Martín-Aranda, R.M.; Frey, F. *J. Catal.* **1992**, *134*, 58.
- Roelofs, J.C.A.; Lensveld, D.J.; van Dillen, A.J.; de Jong, K.P. *J. Catal.* **2011**, *203*, 184.
- Miyata, S. *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 50.
- Reichle, W.T. *Chem. Tech.* **1986**, *16*, 58.
- Cavanni, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- Vaccari, A. *Chem. Ind.* **1992**, *74*, 174.
- Vaccari, A. *Catal. Today* **1998**, *41*, 53.
- Vaccari, A. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *14*, 161.
- Chiang, M.-F.; Wu, T.-M. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 330.
- Dimotakis, E.D.; Pinnavaia, T.J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2393.
- Sipiczki, M.; Srankó, D.F.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálkó, I. *Chem. Pap.* **2011**, *65*, 840.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Lide, D.R. editor-in-chief), CRC Press LLC, Boca Raton, USA, pp. 15–25, 2000.
- Zhu, K.; Liu, C.; Ye, X.; Wu, Y. *Appl. Catal. A* **1998**, *168*, 365.
- Yamaguchi, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6897.
- Rousselot, I.; Taviot-Gého, C.; Leroux, F.; Léone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J.-P. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 137.
- Sipiczki, M.; Kuzmann, E.; Homonnay, Z.; Megyeri, J.; Pálkó, I.; Sipos, P. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1044*, 116.
- Wypych, F.; Bubniak, G.A.; Halma, M.; Nakagaki, S. *J. Coll. Int. Sci.* **2003**, *264*, 203.
- Dasari, M.A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W.-R.; Suppes, G.J. *Appl. Catal. A* **2005**, *281*, 225.
- Bruckner, R. in *Organic Reaction Mechanisms. Reactions, Stereochemistry and Synthesis*, (Harmata, M. ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 530, 2010.
- Srankó, D.F.; Muráth, Sz.; Sipiczki, M.; Szabó, M.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálkó, I. *Mater. Sci. Forum* **2013**, *730-732*, 65.
- Sipiczki, M.; Srankó, D.F.; Szöllösi, Gy.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálkó, I. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 858.
- Srankó, D.F.; Canton, S.; Enghdal, A.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Muráth, Sz.; Sipiczki, M.; Sipos, P.; Pálkó, I. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1044*, 279.
- Bugris, V.; Haspel, H.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Sipiczki, M.; Sipos, P.; Pálkó, I. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1044*, 21.
- Bugris, V.; Haspel, H.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Sipiczki, M.; Sipos, P.; Pálkó, I. *Langmuir* **2013**, *29*, 13315.
- Mészáros, Sz.; Halász, J.; Kónya, Z.; Sipos, P.; Pálkó, I. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *80-81*, 245.
- Sipiczki, M.; Ádám, A.A.; Anitics, T.; Csendes, Z.; Peintler, G.; Sipos, P.; Pálkó, I. *Catal. Today*, nyomdában, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.031>.

step in the LDH producing procedure. The power of the method could be verified in the smooth synthesis of Ca(II)Sn(IV)-LDH, which was unsuccessful by the traditional wet chemical method. The mechanochemical methods (both the combination of dry and wet milling and manual grinding of the components in an agate mortar) worked well in the preparation of intercalated organic-inorganic host-guest complexes. It is to be noted, however, that the majority of the intercalated materials discussed here was made by the more commonly used dehydration-rehydration method. Finally, it is important to mention that the solid-phase syntheses of the LDHs described in this contribution were also successful, when ultrasound irradiation was applied instead of grinding. This

synthetic pathway proved to be suitable for the production of phase-clean LDHs, too.

During our work large variety of layered double hydroxides, both the hydrocalumite- and the hydrotalcite-types were prepared. Some of the materials were used as-prepared, some were applied as host materials of various organic anions, others were used after heat treatment and, in some instances, the reconstruction behaviour of the heat-treated substances was also investigated. The obtained materials were thoroughly characterised by a range of state-of-the-art instrumental methods including scanning and transmission electron microscopies, energy-dispersive X-ray analysis, X-ray diffractometry and Fourier-transform infrared spectroscopy. Molecular modelling was used to determine the orientation of the intercalated organic anions among the layer of LDH samples. Details of the dehydration-rehydration procedure have also been investigated using the CaFe-LDH as the example.

Among the characterisation techniques, X-ray diffractometry was the most important method. The LDH-specific reflections were used to verify the success of syntheses, to follow the transformation on heat treatment as well as the intercalation procedure. In most instances, the other techniques served as auxiliary characterisation methods. In some cases, however, the combination of X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and elemental maps had to be used to judge whether the intercalation of organic anions into the LDH was successful or not.

The detailed study on the rehydration of dehydrated CaFe-LDH (generally, this area of LDH research was largely neglected as the corresponding scientific literature attests) was performed with the combination of thermal methods and infrared spectroscopy on partially rehydrated samples. It was possible to identify the various water types and their roles in the reconstruction of the LDH structure. Moreover, from dielectric relaxation measurements on flash-cooled partially rehydrated samples allowed to warm up to room temperature gradually, it was possible to gain information on the dynamics of the various water types.

Catalytic studies using LDHs were conducted in two directions. One of them was the investigation of the applicability of the as-prepared LDH. Here, it was hoped that if compounds with multiple functionalities are used, then, the LDH can enhance selectivity in

one of the directions, and, perhaps, the potential shape selectivity due to the constrained environment of the interlayer space can be exploited as well. The other one was the most common usage, i.e. destroying the layered structure with heat treatment; then, partially crystalline mixed oxide is formed with many defects, and then, use this material as catalyst.

As-prepared, uncalcined CaFe-LDHs proved to be efficient catalysts in the production of epoxides from an α,β -unsaturated oxo compound. Optimum conditions were determined and high activity was achieved. The pristine, uncalcined LDHs provided with 100% epoxide selectivity. Shape selectivity could not be exploited, since the reactant could enter the interlayer region, as the enhanced activity after delaminating the LDH attested.

The calcined forms of hydrotalcites were active in the transformations of glycerol. During these reactions large conversion and selectivity towards useful products (e.g., hydroxyacetone, acrolein, etc.) could be achieved, and a novel regeneration protocol was elaborated. Since the hydrotalcite structure was reconstructed during the dehydration reaction, simple heat-treatment provided with the regenerated catalyst.

Pristine, uncalcined LDHs could serve as nanoreactors in photoinitiated [2+2] cyclisations of various cinnamate derivatives. Various derivatives of the cinnamate ion could be incorporated into the interlayer space of CaFe-LDH. In many instances, the anions were in close enough proximity that this topotactic reaction could take place. Since the positions of the anions were fixed in the LDH, i.e. the rings were preformed, the cyclisation reactions were 100% selective.

Exploiting the intercalation ability of the LDHs, various organic-inorganic nanohybrids were prepared, where the organic anions possessed secondary nitrogen. The presence of this moiety makes them potential organocatalysts, however, without the LDH they work in the same phase as the reactants and the products, and they are sacrificed during the reaction. Intercalation made these materials potential heterogeneous catalysts with the advantage of easy recycling. It was demonstrated that two of them were active in the cross-aldol dimerisation-condensation reactions, indeed. Appreciable enantioselectivity was observed in the dimerisation when L-prolinate was the intercalated anion.