

# Obtención de Chalconas, Catalizada por Óxidos Mixtos de Al-Mg Modificadas con Metales Básicos

---

Silvia N. MENDIETA <sup>(1)</sup>, Javier FERNANDEZ-MARENCHINO <sup>(1)</sup>, Marcos I. OLIVA <sup>(2)</sup>, Julio D. FERNÁNDEZ. <sup>(2)</sup>, Celso F. PEREZ <sup>(1)</sup>, Mónica E. Crivello <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química, CITEQ-CONICET-Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Av. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina.

<sup>(2)</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola - CONICET – Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

E-mail de contacto: [smendieta@frc.utn.edu.ar](mailto:smendieta@frc.utn.edu.ar), [snmendieta@gmail.com](mailto:snmendieta@gmail.com)

## Resumen

---

Los hidróxidos de doble capa son materiales pertenecientes a las arcillas aniónicas. Dichas arcillas pueden ser modificadas con determinados metales de manera de impartirles carácter básico para ser utilizadas en reacciones de química fina. En este trabajo se presenta el estudio realizado a los hidróxidos de doble capa incorporados por el método de coprecipitación, con metales como el Zn, Ni, La y Ce. Dichos materiales presentaron buena estructura, área superficial y alta basicidad. En cuanto a la actividad catalítica, se estudió la reacción de condensación para la obtención de chalconas, obteniéndose conversiones por encima de 80% con altas selectividades y pureza del producto deseado.

**Palabras Claves:** Hidróxidos de doble capa; Química fina; Chalconas

## Abstract

---

The layered double hydroxides are like anionic clays materials. These clays can be modified with certain metals in order to impart a basic character for use in fine chemical reactions. In this work the study of double layer hydroxides incorporated by coprecipitation method with metals such as Zn, Ni, La and Ce is presented. These materials showed good structure, surface area and high basicity. The catalytic activity, the condensation reaction was studied to obtain chalcones, conversions were higher than 80% with high selectivity and purity of the desired product.

**Keywords:** Layered double hydroxides; fine chemical reactions; chalcones

---

## 1. Introducción y Objetivos

Los catalizadores básicos han recibido poca atención en comparación a los catalizadores ácidos a nivel industrial, a pesar que tienen una amplia aplicación en reacciones de la industria química. De hecho, muy pocos catalizadores básicos sólidos tienen actualmente uso comercial.

Entre los diferentes tipos de materiales básicos estudiados, los compuestos tipo hidrotalcitas (HT) y óxidos mixtos, preparados a partir de precursores HT, muestran una buena basicidad, y de hecho en los últimos años estos materiales han sido reportados como catalizadores para diferentes reacciones (Figueras (2004), Climent et al. (2004), Tichit et al. (2006), Prescott et al. (2005), Abello et al. (2005), Greenwell et al. (2006)).

Las hidrotalcitas son arcillas aniónicas conformadas por láminas del tipo brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), la cual ha sido sustituida isomórficamente por un catión trivalente como el  $\text{Al}^{3+}$ , el cual genera una descompensación de cargas. Dicha descompensación es equilibrada por una zona interlamina en la cual se alojan aniones tales como  $\text{CO}_3^-$ , junto con moléculas de agua. Cuando se reemplazan los cationes Mg y Al por otro  $\text{M}^{2+}$  o  $\text{M}^{3+}$  se obtienen los compuestos tipo hidrotalcita o hidróxidos de doble capa (HDC). La fórmula general que las representa a dichos compuestos es  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{An}^-)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , ésta indica que es posible sintetizar compuestos con diferentes relaciones estequiométricas donde  $\text{M}^{2+}$ , son metales con carga +2, por ejemplo:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc; pudiéndose utilizar también metales con carga mono positiva, por ejemplo:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cs}^+$ ;  $\text{M}^{3+}$  representa los metales con carga 3+, por ejemplo:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , etc. El parámetro x indica la fracción molar metálica de  $\text{M}^{3+}$  el cual puede variar entre  $0,2 \leq x \leq 0,33$ , de manera que sólo existan fases tipo hidrotalcita puras. El parámetro A corresponde al anión interlamina, por ejemplo:  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{NO}_3)^-$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , iso y heteropolianiones, carboxilatos, aniones bioquímicos, aminoácidos, etc. (Cavani et al. (1991)).

Las hidrotalcitas son materiales que presentan características básicas; que pueden ser modificadas cambiando la naturaleza del catión lamina o de los aniones interlaminares. Las arcillas aniónicas exhiben propiedades básicas, sensiblemente más bajas que las de los óxidos mixtos obtenidos en su descomposición térmica. Esta basicidad se pone de manifiesto al someter las hidrotalcitas a calcinación ya que se deshidroxilan y descarbonatan mostrando propiedades de básicas de Lewis. Pero también las hidrotalcitas se pueden rehidroxilar por lo que mostrarían propiedades básicas de Brønsted moderada, suficiente para poseer propiedades catalíticas en algunas reacciones como condensación aldólica, reacción de Michael, reacciones de reducción de compuestos carbonílicos.

Los HDC calcinados utilizados como catalizadores o soportes catalíticos, que catalizan un gran número de reacciones orgánicas, por ejemplo: Soporte de catalizadores de Ziegler en la polimerización de olefinas (Müller-Tamm et al. (1971)), condensación aldólica entre compuestos carbonílicos Campanati et al. (2004)), reacción de Wittig para la síntesis de alquenos, por interacción de una sal de fosfonio con una cetona o un aldehído Sychev et al. (2001)), condensación de Knoevenagel de benzaldehído con compuestos que poseen grupos metilénicos activados (Constantino et al. (2003)), alquilación de compuestos aromáticos por alcoholes (Padmasri (2002)), reacción de oxidación de Baeyer-Villiger de varias cetonas usando oxígeno molecular y benzaldehído, y como catalizadores compuestos tipo hidrotalcita que incorporan pequeñas cantidades de iones metálicos de transición (Liu, Min, (2006), condensación de Michael, condensación de Claisen-Schmidt mediante la cual se sintetizan compuestos tipo chalconas, utilizadas en la industria farmacéutica (Guida et al. (1997)).

En este trabajo se presenta los estudios realizados a óxidos mixtos a partir de HDC precursores, sintetizados con Mg, Zn y Ni como metal 2+ y el Al, Ce y La; como metal 3+. Se estudiaron determinadas relaciones molares, analizando sus propiedades básicas con el fin de ser utilizados en reacción de condensación aldólica para la obtención de compuestos tipo chalconas. Además, se presenta la reutilización de un catalizador seleccionado y la evaluación de pureza realizada al producto obtenido.

## 2. Metodología

### 2.1 Síntesis y caracterización de los materiales

Los materiales HDC se sintetizaron por el método de coprecipitación partiendo de tres soluciones. Las mismas se gotearon a velocidad constante, la solución A conteniendo los metales Mg, Al y el tercer metal de reemplazo: Zn, Ni, La o Ce. Los porcentajes utilizados se encuentran resumidos en la tabla 1. La solución B compuesta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,8 M y la C por NaOH 2 M, esta última se utilizó para mantener el pH constante e igual a  $10,0 \pm 0,2$ . Luego de la coprecipitación se dejó agitando durante 4 h de manera de favorecer la formación de los cristales. Posteriormente se dejó en reposo entre 16 y 18 h, por último se lavó hasta pH 7, se centrifugó y se secó a  $90^\circ\text{C}$  en estufa. Los sólidos obtenidos se activaron calcinándolos a  $450^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire.

La relación catiónica de  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=3$ , se mantuvo constante, variándose los porcentajes de los metales di y trivalente. En todos los casos las fuentes de los metales utilizados fueron sales de nitrato. Los materiales se nombran indicando el metal de reemplazo y el porcentaje molar teórico.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips PW3830, con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). El análisis químico se analizó mediante Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES) con un equipo VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES-VARIAN. El Área superficial BET se utilizó un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700.

La densidad de sitios básicos se midió mediante desorción a temperatura programada (TPD), como molécula sonda  $\text{CO}_2$ , en un equipo CHEMBET 3000 y analizados mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

**Tabla 1.** Composición teórica de las muestras

Muestra $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=3$	$\text{M}^{2+}$	$\text{M}^{3+}$	Porcentaje de metal reemplazado [% molar]
HDC-Zn <sub>40</sub>	Mg-Zn	Al	40% Zn
HDC-Ni <sub>15</sub>	Mg-Ni	Al	15% Ni
HDC-La <sub>15</sub>	Mg	Al-La	15% La
HDC-Ce <sub>15</sub>	Mg	Al-Ce	15% Ce

### 2.2 Actividad catalítica

La reacción se llevó a cabo en un reactor batch, con reflujo y atmósfera de nitrógeno; a  $150^\circ\text{C}$ , utilizando una relación molar Benzaldehído/Acetofenona de 1 a 1, la masa de catalizador empleada fue del 5% de la masa del total de los reactivos. El tiempo de reacción fue de 5 horas. Los reactivos utilizados fueron Benzaldehído, Anedra (99,9%); Acetofenona, Riedel-Haën (99%) y Hexanos, Cicarelli (Pro-análisis).

El análisis de los productos de reacción se utilizó un equipo Perkin-Elmer Clarus 500, equipado con una columna ZB-1 tipo capilar (30 metros de longitud, 0,53 mm de diámetro interno y 2,65  $\mu\text{m}$  de espesor de film), con detector FID. La pureza del producto obtenido se estudió en un espectrofotómetro FT-IR Jasco 7800 (FT-IR)

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1 ICP-AES de los HDC sintetizados

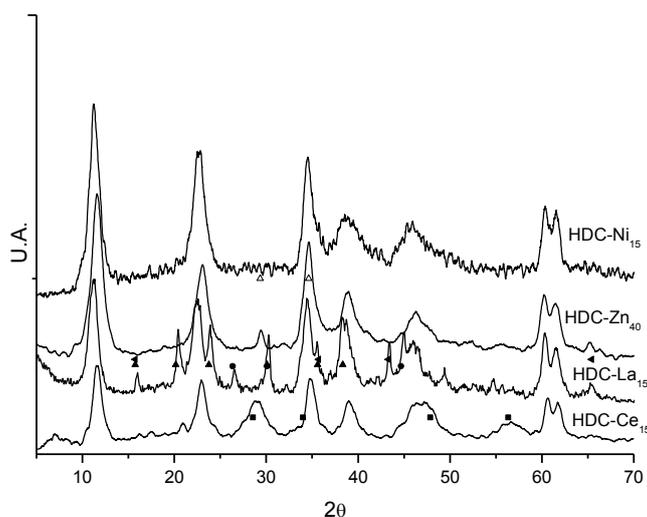
En la tabla 2 se muestran los porcentajes de incorporación y relaciones molares obtenidos mediante ICP-AES. Las relaciones molares y porcentajes del tercer metal incorporado obtenidas son similares a los teóricos, siendo los metales  $M^{2+}$ , Zn y Ni, los que se incorporaron en exceso. En cuanto a la muestra sintetizada con Ce, la incorporación fue menor a la buscada. En ambas muestras en las que se reemplazó en  $M^{3+}$ , (Ce y La), se observa una migración del aluminio fuera de la estructura, ya que la relación molar obtenida es menor a la teórica.

**Tabla 2.** Porcentajes de incorporación del metal de reemplazo y relación molar.

Muestra	% de Metal incorporado		$M^{2+}/M^{3+}$	
	Teórico	ICP-AES	Teórico	ICP-AES
$M^{2+}/M^{3+}=3$				
HDC-Zn <sub>40</sub>	40	51.39	3	3.26
HDC-Ni <sub>15</sub>	15	19.84	3	2.99
HDC-La <sub>15</sub>	15	15,72	3	2.84
HDC-Ce <sub>15</sub>	15	12,22	3	2,81

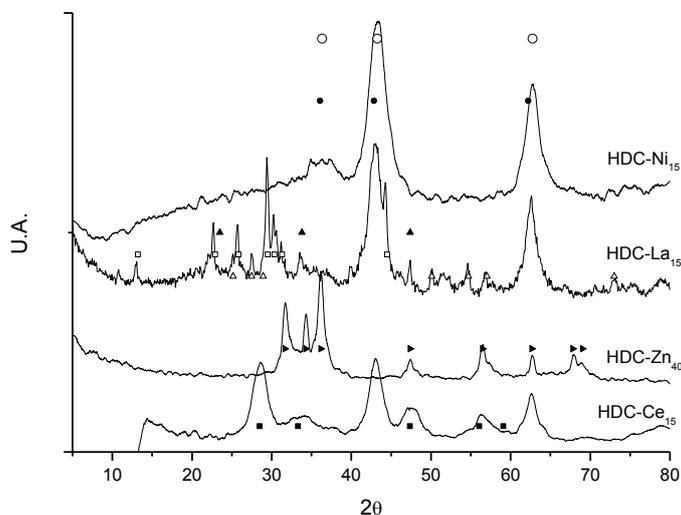
#### 3.2 DRX de HDC precursores y calcinados.

En la figura 1 se muestran los difractogramas de los sólidos sintetizados, se puede observar que todos presentan estructura tipo hidrotalcita (PCDFWIN 70-2151), independientemente del porcentaje de incorporación y metal utilizado. Las difracciones correspondientes a  $2\theta$  entre  $11,77^\circ$  y  $11,07^\circ$  pertenecen al plano (003), el cual indica el tamaño del espacio interlamilar junto con una capa de brucita. El plano (110), en aproximadamente  $60^\circ$  en  $2\theta$ , se observa en todas las muestras sintetizadas, correspondiente a la capa de brucita. Las muestras con Zn, La y Ce presentaron fases segregadas de óxidos e hidroxocarbonatos, debido a la alta porcentaje molar utilizado.



**Figura 1.** DRX HDC-precursores (■) CeO<sub>2</sub>, (●) La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub>, (▲) La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>, (◄) La(OH)<sub>3</sub>, (Δ) ZnO.

En la figura 2 se muestran los DRX de los óxidos obtenidos. En todos los sólidos se observaron las fases correspondientes al óxido de magnesio y del tercer metal de reemplazo. En la muestra con La se observó otras especies como los oxocarbonatos y aluminatos de dicho metal.



**Figura 2.** DRX de óxidos y fases (○) MgO, (▶) ZnO, (●) NiO, (■) CeO<sub>2</sub>, (Δ) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (□) La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (▲) LaAlO<sub>3</sub>.

### 3.3 Áreas Superficial BET

En la tabla 3 se detallan las áreas obtenidas para los HDC precursores y sus óxidos mixtos. En general el área de los óxidos aumenta con respecto a los precursores. Sin embargo en el HDC con Zn y La, el área del óxido es similar a su precursor, dicho comportamiento puede ser atribuido a las fases segregadas en el precursor, lo que se traduce en una disminución del contenido de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, el cual es el responsable de formar los canales que provocan el aumento del área.

**Tabla 3.** Áreas Superficiales de Los HDC y Óxidos.

Muestra	Precursor [m <sup>2</sup> /g]	Óxido Mixto [m <sup>2</sup> /g]
HDC-Zn <sub>40</sub>	147	151
HDC-Ni <sub>15</sub>	105	228
HDC-La <sub>15</sub>	111	138
HDC-Ce <sub>15</sub>	103	185

### 3.4 Desorción a Temperatura Programada (TPD)-CO<sub>2</sub>

La distribución y tipos de sitios presentes en los HDC con la mayor incorporación del metal, se analizaron por medio de la adsorción y desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> como molécula sonda.

Mediante la deconvolución de los perfiles de desorción (desde 80 a 850 °C, a 10 °C/min) de los HDC calcinados, se pudieron identificar tres zonas compuestas por bandas a 100-210 °C, 250-300 °C y 380-800 °C. La primera es asignada a los sitios OH<sup>-</sup>, mientras que las dos últimas a

O<sup>2-</sup> siendo, en este caso, sitios medios y fuertes respectivamente (Albuquerque et al. (2008)). Cada zona corresponde a diferentes tipos de coordinación de los carbonatos sobre los centros básicos.

El rango entre 100-210 °C se puede atribuir a la interacción de los bicarbonatos sobre grupos OH<sup>-</sup> básicos débiles en la superficie. En tanto las zonas a 250-300 °C y a 380-800 °C corresponden a la interacción de los carbonatos bidentados y unidentados, con los pares metal-oxígeno, dando lugar a sitios medios y fuertes, respectivamente (Kustrowski et al (2005)). En la tabla 4 se muestran la densidad de sitios básicos obtenidos de la deconvolución de los perfiles de desorción a temperatura programada para los óxidos mixtos.

**Tabla 4.** Densidad y tipo de sitios básicos a partir de la desorción de CO<sub>2</sub>.

Muestra	Densidad de sitios básicos [ $\mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]			Totales
	OH <sup>-</sup> Débiles	O <sup>2-</sup> Medios	O <sup>2-</sup> Fuertes	
HDC-Zn <sub>40</sub>	96,49	52,70	209,55	358,65
HDC-Ni <sub>15</sub>	69,06	17,89	79,97	166,92
HDC-La <sub>15</sub>	11,27	6,27	117,42	134,96
HDC-Ce <sub>15</sub>	61,02	24,30	68,78	154,11

Analizando la basicidad de los óxidos con Zn y Ni como tercer metal de reemplazo, se observó que el HDC-Ni<sub>15</sub> fue el que presentó menor densidad de sitios. Este comportamiento se debe a que dicho catión vecino al Aluminio, no contribuye a formar el par ácido-base, ambos cationes compiten por los electrones del oxígeno y por ende éste presenta menor carácter básico (Prinetto et al. (2000)). Mientras que el Zn y Mg vecinos al Aluminio aumentan dicha interacción entre ellos, disminuyendo la atracción por el oxígeno, por lo tanto aumenta la basicidad del mismo (Shen et al. (1998)).

En cuanto a los HDC sintetizado con metales trivalentes, el que presentó mayor contenido de sitios totales es la sintetizada con Ce, centralizándose fundamentalmente en sitios débiles y fuertes. Diferente comportamiento presentó el HDC-La<sub>15</sub>, sintetizado con la misma cantidad de metal trivalente, donde la mayor concentración de sitios básicos se presentó como fuertes. Dicho comportamiento se puede relacionar con la interacción que el Cerio tiene con la estructura HDC, ya que el mismo presenta menos fases segregadas en el precursor, traducándose en una mayor área superficial (Lucrecio 2010).

### 3.5. Actividad Catalítica

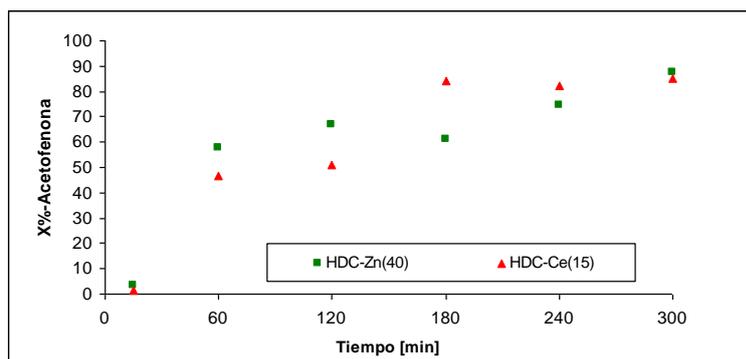
En la tabla 5 se muestran los valores de conversión obtenidos utilizando los óxidos metálicos a las 5 horas de reacción, excepto en el HDC-La<sub>15</sub> en el cual el medio de reacción, llegada la primera hora, aumentó su viscosidad dificultando la toma de muestra (\*). Es por ello se registraron datos hasta dicho tiempo. Como se puede observar todas las muestras presentaron buena conversión, con valores superiores al 50%, excepto el HDC-La<sub>15</sub>.

**Tabla 5.** Conversión de Acetofenona

Muestra	X <sub>Af</sub> [% en mol]
HDC-Zn <sub>40</sub>	87,60
HDC-Ni <sub>15</sub>	67,52
HDC-La <sub>15</sub>	25,58*
HDC-Ce <sub>15</sub>	85,26

En cuanto a los HDC sintetizado con Cerio, se observa una alta conversión, el cual puede estar relacionado con la elevada área superficial y la calidad de los sitios básicos obtenidos.

En la figura 3 se muestra los perfiles de conversión de las muestras con mayor conversión. Se observa que el HDC-Zn<sub>40</sub> es más activo en las primeras horas. Se obtuvieron altas selectividades hacia la obtención de Chalconas, con subproductos menores al 0,15% en área normalizada por lo que se consideraron trazas.



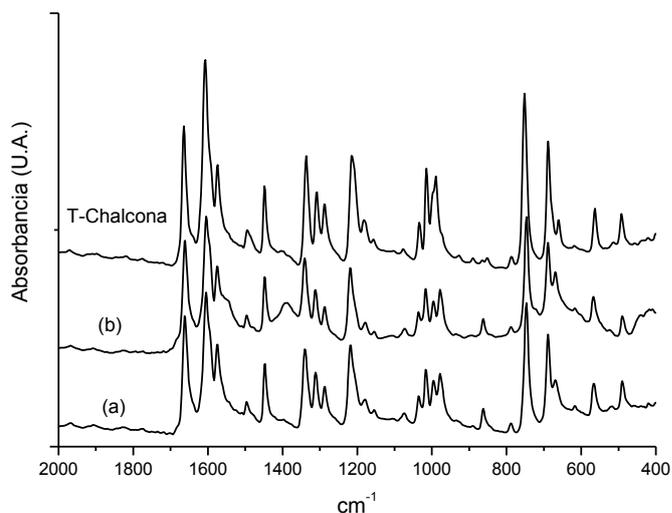
**Figura 3.** Perfiles de conversión de HDC-Zn<sub>40</sub> y HDC-Ce<sub>15</sub>

### 3.6 Actividad catalítica HDC-Zn<sub>40</sub> reutilizado y evaluación de la pureza del producto de reacción mediante FT-IR

Se estudió la actividad del HDC-Zn<sub>40</sub> en un segundo ciclo de reacción. Para ello el catalizador fue separado del medio de reacción por filtración en vacío, luego fue lavado mediante extracción en equipo Soxhlet, durante 6 horas con hexano como disolvente, de manera de eliminar la mayor cantidad de compuestos orgánicos sobre el sólido. Posteriormente, fue calcinado nuevamente a 450 °C, durante 9 horas. La conversión obtenida en el segundo ciclo para el HDC-Zn<sub>40</sub> fue de 61,10%.

Los productos de reacción se cristalizaron a temperatura ambiente y en frío, para evaluar la pureza de la chalcona obtenida. A temperatura ambiente se almacenó en frascos color caramelo junto con el catalizador de reacción, el producto solidificó dando grandes cristales. El segundo método, luego de ser extraído del catalizador mediante equipo Soxhlet y concentrado, se llevó a temperaturas de -4 °C, durante 24 horas. Posteriormente se filtró en vacío. Ambos sólidos obtenidos fueron analizados por espectroscopia FT-IR, comparados con el producto testigo T-

chalcona comercial (Aldrich-99%). Los espectros obtenidos se muestran en la figura 4, observándose la alta pureza obtenida en el producto de reacción.



**Figura 4.** Testigo Chalcona (T-chalcona) y sólidos obtenidos por cristalización (a) Cristalización en frío, (b) Cristalización a Temperatura ambiente.

#### 4. Conclusiones

Los materiales sintetizados presentaron estructura tipo hidrotalcita, incorporándose en la estructura el tercer metal de reemplazo. En las muestras con Zn, La y Ce se observó la formación de fases segregadas. Dichas fases segregadas determinaron menor área superficial en los óxidos derivados. Dichos óxidos presentaron buena actividad catalítica para la obtención de chalconas, con altas selectividades a los productos deseados.

En cuanto a los HDC sintetizados con Ni y Zn se observa un aumento en la conversión de Acetofenona en aquel que contiene Zn, ya que dicho metal vecino al Al le imparte mayor basicidad al sitio  $O_2^-$ .

En los materiales sintetizados con  $M^{3+}$ , se observó una alta conversión en el HDC sintetizado con Cerio, el cual puede deberse a la elevada área superficial observada y los sitios básicos obtenidos.

Se evaluó un segundo ciclo de reacción con el material sintetizado con 40% de Zn, observándose conversiones de 60 % aproximadamente.

Los productos de reacción obtenidos, se cristalizaron por dos métodos y se compararon por FT-IR contra el testigo puro, T-chalcona, observándose la alta pureza de los productos obtenidos.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Ing. Luciana González por los análisis de ICP realizados.

## Referencias

- Figueras F., (2004). Base catalysis in the synthesis of fine Chemicals. *Topics in Catalysis*, 29, 189-196.
- Climent M.J., Corma A., Iborra S., Epping K., Veltý A., (2004). Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis*, 221, 474-482.
- Tichit D., Gérardin C., Durand R., Coq B, (2006). Layered double hydroxides: precursors for multifunctional catalysts. *Topics in Catalysis*, 39, 89-96.
- Prescott H., Li Z., Kemnitz E., Trunschke A., Deutsch J., Lieske H., Auroux A., (2005). Application of calcined Mg–Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid–base properties. *Journal of Catalysis*, 234, 119-130.
- Abello S., Medina F., Tichit D., Pérez-Ramírez J., Rodríguez X., Sueiras J.E., Salagre P., Cesteros Y. (2005). Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. *Applied Catalysis A: General*, 281, 191-198.
- Greenwell H.C., Holliman P.J., Jones W., Velasco B.V., (2006). *Catalysis Today*, 114, 397.
- Cavani F., Trifiró F., Vaccari A., (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications". *Catalysis Today*, 11, 173-301.
- Müller-Tamm H., Frielingsdorf H., Schweier G., Reuter L. (1971). Germany Pat. 2, 163, 852 to BASF AG.
- Campanati M., Franceschini S., Piccolo O., Vaccari A., Zicmanis A. (2004). Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg–Al mixed oxides. *Catalysis Communication*, 5(3), 145-150.
- Sychev M., Prihod'ko R., Erdmann K., Mangel A., Van Santen R.A., (2001). Hydrotalcites: relation between structural features, basicity and activity in the Wittig reaction, *Applied Clay Science*, 18 103-110.
- Constantino U., Curini M., Montanari F., Noccheti M., Rosati O. (2003). Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis-I. Knoevenagel condensation promoted by  $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135}$  *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 195 (1-2) 245-252.
- Padmasri A.H., Venugopal A., Krishnamurthy J., Rama Rao K.S., Kanta Rao P., (2002). Calcined Mg-Al, Mg-Cr and Zn-Al hydrotalcite catalysis for tert-butylation of phenol with isobutanol – a comparative study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181, 73-80.
- Liu H., Min E. (2006). Catalytic oxidation of mercaptans by bifunctional catalysts composed of cobalt phthalocyanine supported on Mg–Al hydrotalcite-derived solid bases: effects of basicity. *Green Chemistry*, 8, 657–662.
- Guida A., Louthy M.H., Tichit D., Figueras F., Geneste P. (1997) Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetylacetone and synthesis of chalcone. *Applied Catalysis A: General*, 164, 251-264.
- Albuquerque M., Santamaría-González J., Mérida-Robles J., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Antonio Jiménez-López, Azevedo D., Cavalcante Jr. C., Maireles-Torre P., (2008). MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes", *Applied Catalysis A: General*, 347, 162–168.

Kustrowski P., Sulkowska D., Chmielarz L., Rafalska-Lasocha A., Dudek B., Dziembaj R., (2005). Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 78, 11-22.

Prinetto F., Ghiotti G., Durand R., Tichit D., (2000). Investigation of acid-base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 11117–11126.

Lucredio A., Bellido J., Assaf E., (2010). Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions. *Applied Catalysis A General*, 388, 77-85.