

## CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL SOBRE SISTEMAS MgO-TiO<sub>2</sub> Y ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

**L. Álvarez\***, M.A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano

Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014Córdoba.

La catálisis heterogénea básica se encuentra mucho menos desarrollada que la ácida, probablemente como resultado de i) el bajo precio de los hidróxidos sódico y potásico, catalizadores básicos más empleados; ii) la gran fuerza impulsora que la petroquímica ha ejercido tradicionalmente en la catálisis ácida; iii) la inestabilidad de los sistemas básicos al aire, debido a su tendencia a carbonatarse, con la consiguiente desactivación de los centros activos. No obstante, los requerimientos medioambientales invitan a la sustitución del NaOH y KOH por sistemas heterogéneos básicos que pueden ser empleados en reacciones de formación de enlaces C-C como la adición de Michael o la condensación de Knoevenagel [1-2]. Este último proceso supone la adición nucleófila sobre un carbonilo (de un aldehído o cetona) de un carbono activado (ácido) seguida de la pérdida de una molécula de agua.

En el presente trabajo se estudia la condensación de benzaldehído con malononitrilo y cianoacetato de etilo sobre sistemas MgO-TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Los sólidos MgO-TiO<sub>2</sub> se sintetizaron partiendo de mezclas en diferentes proporciones de una disolución acuosa de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub> en suspensión. El pH se ajustó a 10 con NaOH 1M y los sólidos resultantes fueron filtrados, secados y calcinados a 600°C. Análogamente, partiendo de mezclas de disoluciones acuosas de ZrOCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con TiO<sub>2</sub> en suspensión, se sintetizaron sistemas ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> siendo, en este caso, la temperatura de calcinación de 400°C.

La reacción de Knoevenagel se realizó en microondas, empleando un tubo de 10 mL, con una presión máxima de 50psi, 110°C y 200W de potencia, 2mL de 1,4-dioxano, 2,6 mmoles de benzaldehído; 5,5 mmoles de malononitrilo o etilcianoacetato y 46 mg de catalizador. El proceso se siguió mediante HPLC-DAD, con confirmación de los productos por espectrometría de masas. Los resultados son discutidos en función de las propiedades texturales, estructurales y químico-superficiales de los sistemas.

### Agradecimientos

Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.

### Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, Adv. Catal. 2006 49 239-302.
- [2] A. Marinas, J. M. Marinas, M. A. Aramendía, F. J. Urbano: *en: New Developments in Catalysis Research. Editor: Lawrence P. Bevy, 2005, Nova Science Publishers, Inc, 85-127.*
- [3] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra and A. Velty, J. Mol. Catal. A, 182-183 (2002) 327.