

FORMACIÓN DE ENLACES C-C A TRAVÉS DE LA CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL CATALIZADA POR MgO.

Lucrecia Álvarez^a, Alberto Marinas, José María Marinas, Francisco J. Urbano
*Departamento de Química Orgánica. Universidad de Córdoba. Campus de Excelencia
Agroalimentario ceiA3, edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba. España.
q82fdmel@uco.es.*

Introducción:

La catálisis básica heterogénea está menos desarrollada que la ácida, probablemente debido al hecho de que i) la petroquímica se basa en catálisis ácida y ii) los sistemas básicos tienden a carbonatarse con el aire, por lo que su manejo es más difícil. Sin embargo, la catálisis heterogénea básica es muy importante para algunos procesos orgánicos que implican la formación de enlaces C-C, tales como la condensación de Michael y Knoevenagel [1-2]. El presente trabajo se centra en este último proceso. Aunque estas reacciones han sido tradicionalmente realizadas con hidróxido de magnesio o potasio, el uso de catalizadores heterogéneos es deseable con el fin de realizar procesos “más verdes”.

Experimental:

Se sintetizaron diferentes óxidos de magnesio mediante el método sol-gel a partir de los correspondientes nitratos incorporando potasio, calcio o lantano con vistas a aumentar la basicidad. La temperatura de calcinación fue de 600°C mientras que K, Ca o La se añadieron a dos contenidos diferentes i) relación atómica nominal Mg/metal de 10 o ii) contenido el metal expresado como óxido de 12,2% en peso. Una vez obtenidos, los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas (TGA-DTA, ICP-MS, EDX, XPS, XRD, FT-IR, isotermas de adsorción-desorción, TPD-MS de piridina y CO₂, reacción test del 2-propanol) y probados en la Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído (y benzaldehídos p-sustituídos) y malononitrilo o eticianoacetato bajo atmosfera de nitrógeno. Las condiciones de reacción fueron: 12 mL de 1,4-dioxano, 1,6 mL de benzaldehído (0,0155 mol), 1,1 mL malononitrilo (0,0175mol) y 275 mg de catalizador. La reacción se llevó a cabo a 100 °C y se tomó muestra a intervalos de tiempo diferentes para su análisis por HPLC-DAD. Con fines comparativos, las reacciones se llevaron a cabo también en un microondas manteniendo las mismas proporciones descritas anteriormente.

Resultados y discusión:

La caracterización de los sólidos mostró que los metales añadidos estaban presentes como CaO o KNO₃. En lo que se refiere a los sistemas de lantano, en el sólido con mayor contenido en lantano se detectó La(OH)₃ y La₂O₃, mientras que en el otro caso, sólo se observó La₂O₃. La incorporación de potasio o de calcio dio lugar a un aumento significativo de la velocidad de reacción en comparación con el sólido puro MgO. De los dos sólidos de lantanos, el que presentaba La(OH)₃ exhibió menor actividad, mientras que en el otro se mejoraron los resultados obtenidos con MgO. En todos los casos, la reacción se promovió significativamente por irradiación de microondas en comparación con el tratamiento térmico convencional. Un estudio sobre el efecto en la velocidad de reacción de diferentes benzaldehídos p-sustituídos mostró que aquellos grupos que aumentan la densidad de carga positiva en el carbono carbonilo condujeron a un aumento de la velocidad de reacción, mientras que lo contrario es cierto para grupos donadores de electrones.

Bibliografía:

¹A. Marinas, J. M. Marinas, M. A. Aramendia, F. J. Urbano, in: Lawrence P. Bevy Ed., *New Developments in Catalysis Research*. Nova Science Publishers, New York, **2005**, pp.101-103.

²A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* **49** (2006) 239–302.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931 and P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.