

FORMACIÓN DE ENLACES CARBONO-CARBONO SOBRE CATALIZADORES BÁSICOS Y SU PROMOCIÓN MEDIANTE MICROONDAS

*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, 14014-Córdoba. alberto.marinas@uco.es

Introducción

En comparación con la catálisis heterogénea ácida, la básica se encuentra mucho menos desarrollada, 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 [1-4]. 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 óxido de magnesio sólo o dopado con calcio, lantano o potasio, con el fin de modificar sus propiedades básicas. Por otro lado, se estudia la posibilidad de promoción del proceso mediante el empleo de microondas.

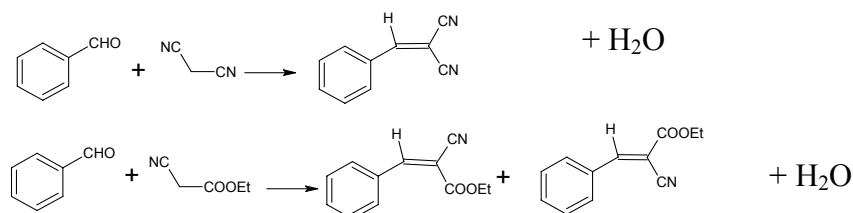


Figura 1. Esquemas de reacción de la Condensación de Knoevenagel

Parte Experimental

Inicialmente se obtuvo un gel de magnesio mediante el procedimiento sol-gel, empleando nitrato de magnesio como precursor y NH_4OH 5N como agente de precipitación (pH=10). El gel obtenido se secó en estufa a 110°C y se le incorporó potasio, lantano o calcio mediante disolución en acetona de los correspondientes precursores, en forma de nitrato, seguida de rotaevaporación hasta sequedad. Finalmente, los sistemas resultantes se calcinaron a 600°C y se guardaron en un desecador hasta su uso. A efectos comparativos, se sintetizó un óxido de magnesio sin agente dopante. Las principales características correspondientes a la caracterización textural, estructural y químico-superficial de los sistemas aparecen resumidas en la Tabla 1.

La reacción de Knoevenagel se realizó i) mediante calentamiento en placa, a reflujo, en atmósfera de nitrógeno, partiendo de 17mL de 1,4-dioxano, 0,0155 moles de benzaldehído, 0,0332 moles de malononitrilo o etilcianoacetato y 275mg de

catalizador, ii) 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. Dado que los sistemas presentaron reacción en blanco en el cromatógrafo de gases, el proceso se siguió mediante HPLC-DAD, con confirmación de los productos por espectrometría de masas.

Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestran los resultados de actividad catalítica en la reacción de Knoevenagel para los catalizadores sintetizados. A partir de dichos resultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones: 1) como era de esperar, las reacciones son más rápidas en malononitrilo que en etilcianoacetato, al originar el primero un carbanión más estable; 2) las microondas ejercen un importante efecto promotor de la reacción, en comparación con el simple calentamiento en placa; 3) el orden de velocidades iniciales sigue la secuencia: MgOLa2>MgOK2≈MgOCa> MgOK1>MgO>>MgOLa1. Así, el dopado con potasio, calcio o lantano tuvo un efecto beneficioso en la reacción, probablemente consecuencia de una mayor fortaleza básica. Además, de entre los sistemas dopados, los más activos fueron los que presentaron un menor contenido en lantano y potasio. El muy diferente comportamiento del sistema MgOLa2 respecto al MgOLa1 podría deberse a la presencia, en este último, de la fase La(OH)₃ (ver Tabla 1) resultando en una pobre actividad catalítica.

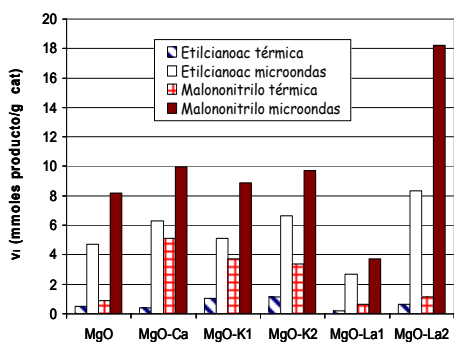


Figura 2. Resultado encontrados en la reacción de Knoevenagel con benzaldehído, expresado como velocidades iniciales.

Tabla 1. Principales Características de los sistemas empleados

| Catalizador | % Atómico (dopante/Mg) | | Superficie específica | Fases cristalinas | Acidez (μmol/g) | Basicidad (μmol/g) |
|-------------|------------------------|-------------------|-----------------------|--|-----------------|---------------------|
| | Global (ICP-MS) | Superficial (EDX) | SBET | Rayos X | TPD-Piridina | TPD-CO ₂ |
| MgO | - | - | 29 | MgO periclusa | 6.0 | 209.7 |
| MgO-Ca | 16.7 | 6.7 | 13 | MgO periclusa + CaO (lino) | 9.0 | 224.4 |
| MgO-La1 | 9.2 | 13.3 | 20 | La ₂ O ₃ hexagonal + La(OH) ₃ hexagonal | 0.7 | 161.4 |
| MgO-La2 | 1.9 | 2.2 | 34 | La ₂ O ₃ hexagonal | 4.2 | 123.0 |
| MgO-K1 | 16.7 | 27.8* | 4 | MgO periclusa + KNO ₃ | 13.0 | 40.7 |
| MgO-K2 | 6.6 | 13.5* | 8 | MgO periclusa + KNO ₃ | 15.8 | 41.2 |

*La composición superficial de estos sistemas es muy heterogénea, pudiendo encontrar zonas con un 1% atómico K/Mg y otras con hasta un 30%.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICINN (Proyectos CTQ2007-65754 y CTQ2008-01330), Junta de Andalucía (FQM-2695 y FQM-3931) y Fondos FEDER.

Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* 49, 239 (2006).
- [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] F. Figueras, M.L. Kantam, B.M. Choudary, *Current Org. Chem.* 10, 1627 (2006).
- [4] Y. Ono, *J. Catal.* 216, 406 (2003).