

Hidrotalcitas de Zn/Al soportadas: un tipo de catalizadores bifuncionales para la síntesis de quinolinas polisustituidas

M. Godino-Ojer¹, R. Blázquez-García², F. D. Velázquez-Herrera³, G. Fetter³, E. Pérez-Mayoral^{2*}

¹Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad Francisco de Vitoria, UFV, Ctra. Pozuelo-Majadahonda km 1.800, 28223, Pozuelo de Alarcón, Madrid, España.

²Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Paseo Senda del Rey 9, 28040 Madrid, España.

³Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, 72570 Puebla, PUE, México.

eperez@ccia.uned.es

Palabras clave: hidrotalcitas, química verde, quinolinas.

Introducción

Las hidrotalcitas (HT) son un tipo de hidróxidos dobles de estructura laminar con marcado carácter básico. Se trata de materiales útiles en distintos campos de aplicación de interés tanto académico como industrial, en particular la catálisis [1]. En este contexto, HT se pueden considerar como catalizadores o soportes de catalizadores baratos y fáciles de sintetizar. Muy recientemente, en nuestro grupo de investigación hemos descrito la síntesis eficiente y sostenible de 2-amino-4H-cromenos en presencia de composites HT/SBA-15 [2] y HT/hidroxiapatita [3] que presentan una alta dispersión de nanopartículas de HT y, por lo tanto, una concentración alta de hidroxilos superficiales responsables de la reactividad observada.

En esta comunicación se describe una nueva familia de composites en los que HT de Zn/Al está soportada en diferentes materiales – HT/C, HT/Hall y HT/Mont – como catalizadores bifuncionales activos en la síntesis verde de quinolinas sustituidas, un tipo de heterociclos nitrogenados presentes en muchos productos naturales y sintéticos de interés.

Experimental

Los catalizadores sintetizados son composites de HT Zn/Al (3:1) soportada en diferentes materiales – Carbón activado granular reactivo (Meyer), Halloysita Sigma-Aldrich) y Montmorillonita K10 (Sigma-Aldrich) – en una relación de 30% de HT.

Síntesis de composites. A una suspensión de cada soporte (7 g) en H₂O destilada (50 mL) a temperatura ambiente y con agitación constante, se le añadieron lenta y simultáneamente disoluciones de Zn(NO₃)₂·6H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O (2.5 M) y NaOH (2 M) a pH ≈ 8. Posteriormente, la mezcla se cristalizó en un baño de ultrasonido (Elmasonic P30H, 400 W, 80 kHz) durante 30 min y el sólido obtenido se filtró y se lavó con agua destilada dejándolo precipitar durante 24 h. A continuación, el sólido formado se filtró y se lavó nuevamente con agua destilada hasta pH constante. El sólido se recuperó por decantación y se secó a 70 °C durante 24 h. Las muestras se han caracterizado por adsorción de N₂, XRD, FTIR y TPD.

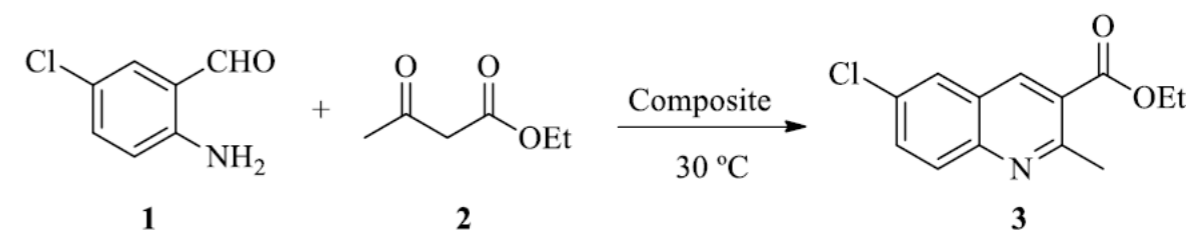
Actividad catalítica. En un experimento típico, a una mezcla de 2-amino-5-clorobenzaldehído **1** (0.5 mmol) y acetilacetato de etilo **2** (5 mmol), a 30 °C, se le añadió el catalizador (25 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 2 h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, que fueron diluidas con CH₂Cl₂ (0,5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación y decantación y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se define como la fracción de 2-amino-5-clorobenzaldehído **1** transformada a cada tiempo de reacción determinada por ¹H RMN.

Resultados y discusión

Los soportes seleccionados presentan distintas propiedades ácido-base y texturales. Mientras que el C y la Mont presentan tanto centros ácidos como básicos, la Hall es un material ácido. En este contexto, la presencia de HT en los composites investigados hace que este tipo de catalizadores presenten ambos tipos de centros activos.

Los catalizadores preparados se ensayaron en la condensación de Friedländer, entre 2-aminobenzaldehído **1** y acetilacetato de etilo **2**, en ausencia de disolvente y a 30 °C, obteniéndose, en todos los casos, selectivamente la quinolina **3** (Esquema 1). Los catalizadores HT/C y HT/Hall resultaron de especial interés conduciendo selectivamente a la quinolina **3** con conversiones en torno al 90%, en tan solo 60 min de tiempo de reacción, mientras que los soportes empleados dieron lugar a muy bajas conversiones (4-14%).

El orden de reactividad observado es HT/C > HT/Hall > HT/Mont. La mayor reactividad observada para HT/C podría deberse a su mayor SBET (HT/C = 715 m²/g vs HT/Hall = 59 m²/g). Es importante mencionar que el catalizador con mayor concentración de centros ácidos y básicos, HT/Mont, condujo a menores valores de conversión. Por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que debe existir un compromiso entre la concentración de centros ácidos y básicos en superficie.



Esquema 1. Síntesis de la quinolina **3** a partir de 2-aminobenzaldehído **1** y acetilacetato de etilo **2** por condensación de Friedländer.

Conclusiones

En esta comunicación se describe, por primera vez, una serie de catalizadores bifuncionales para la síntesis de quinolinas. La incorporación HT en los composites investigados incrementa notablemente la conversión a **3**. Las propiedades texturales y naturaleza del soporte utilizado influyen en la dispersión de HT y, por tanto, en la química superficial de los composites.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2021-126579OB-C31), la Universidad Francisco de Vitoria de Madrid (UFV2023-38) y por CONAHCYT a través del proyecto Estancias Posdoctorales por México 2022.

Referencias

- [1] Chen B-Q, Xia H-Y, Mende LK, Lee C-H, Wang S-B, Chen A-Z, Xu Z-P, Kankala RK, Adv. Mater. Interfaces 2022; 9:2200373.
- [2] Velázquez-Herrera FD, González-Rodal D, G. Fetter G, Pérez-Mayoral E, Micropor. Mesopor. Mat. 2020; 309:110569.
- [3] Velázquez-Herrera FD, González-Rodal D, G. Fetter G, Pérez-Mayoral E, Appl. Clay Sci. 2020; 198:105833.