

Eliana



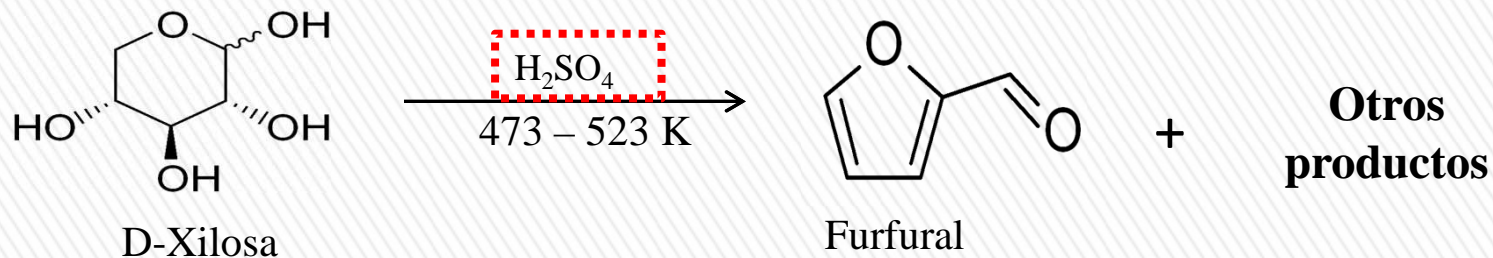
1. Parte Catalizadores magnéticos: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$ en la deshidratación de xilosa a furfural y en reacciones multicomponentes.



José J. Martínez, Eliana Nope, Hugo Rojas, Jairo Cubillos, Ángel G. Sathicq and Gustavo P. Romanelli. Dehydration of xylose to furfural and its valorization via different multicomponent reactions using sulfonated silica with magnetic properties as recyclable catalyst. *Catalysis Letters*. V. 144 fasc. P. 1322-1331. 2014

Introducción

DESHIDRATACIÓN DE XILOSA



Catalizador

Niobia mesoporoso (Sancho *et al*, 2014)

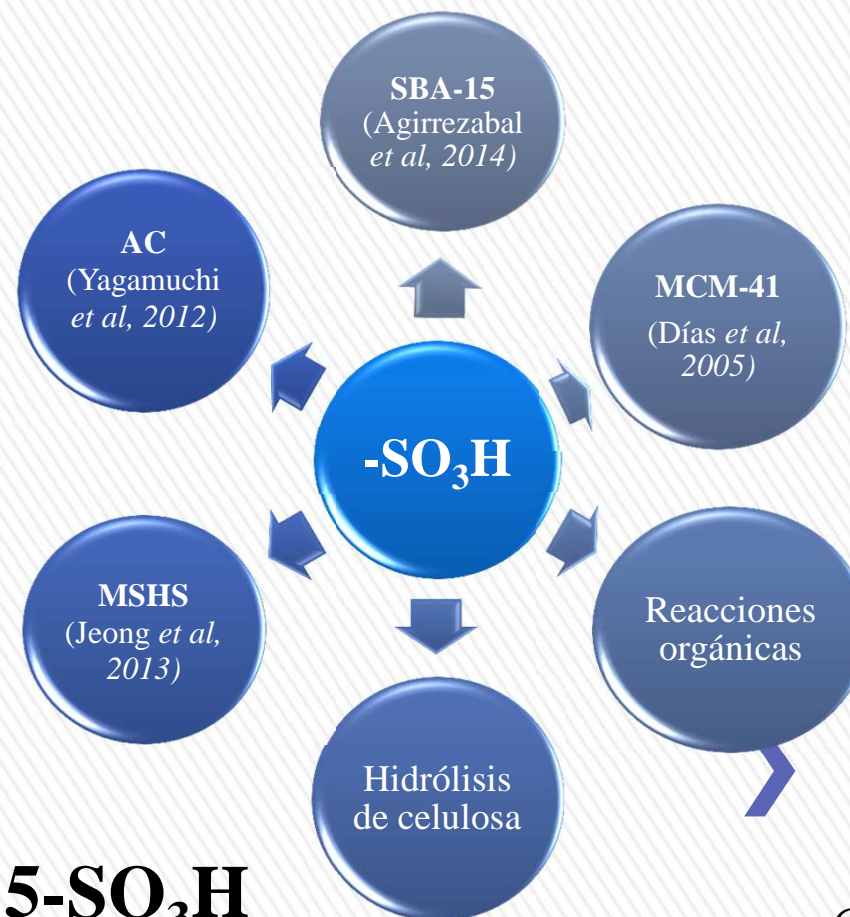
SBA-15 (Dias *et al*, 2006)

Resinas de intercambio iónico (Valente *et al*, 2005)

Zeolitas (S. Lima *et al*, 2008)

Polímeros con heteropoliácidos (Zhang *et al.*, 2014)

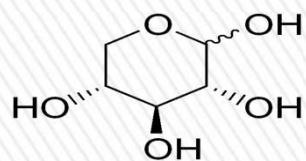
Óxidos mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos



Fe₃O₄-SBA-15-SO₃H

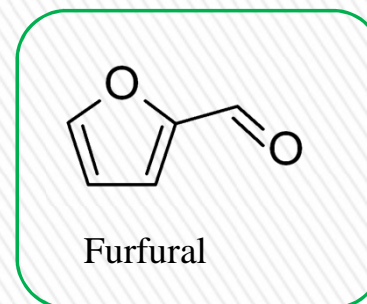
Introducción

DESHIDRATACIÓN DE XILOSA



D-Xilosa

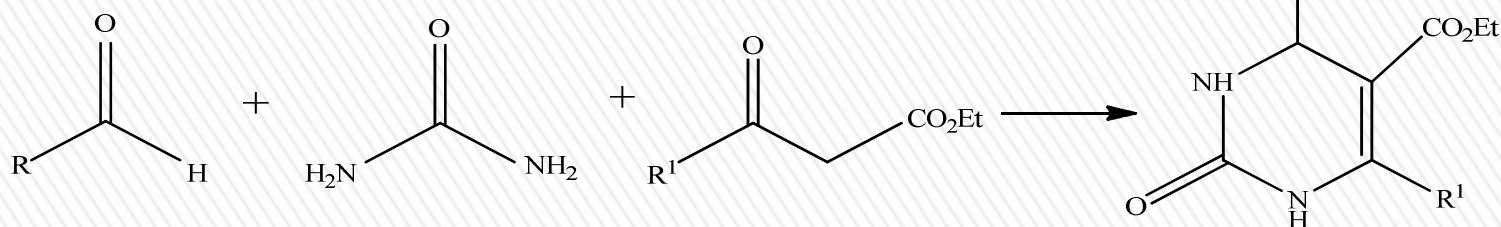
Catalizador magnético



Furfural

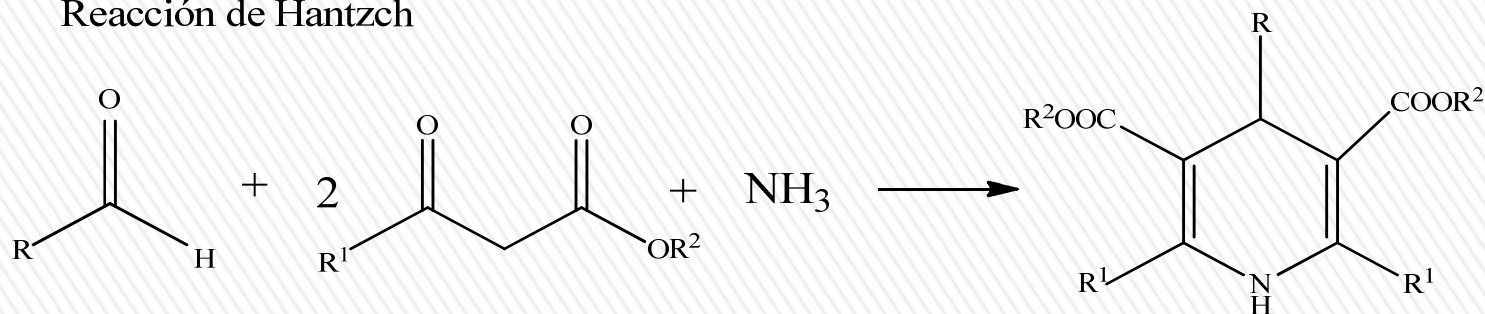
REACCIONES MULTICOMPONENTES

Reacción de Biginelli



Ciclocondensación de los compuestos β -dicarbonilo, aldehídos y urea o tiourea catalizada por un ácido

Reacción de Hantzsch



Condensación de tres componentes de aldehídos con compuestos β -dicarbonilo y amoniaco

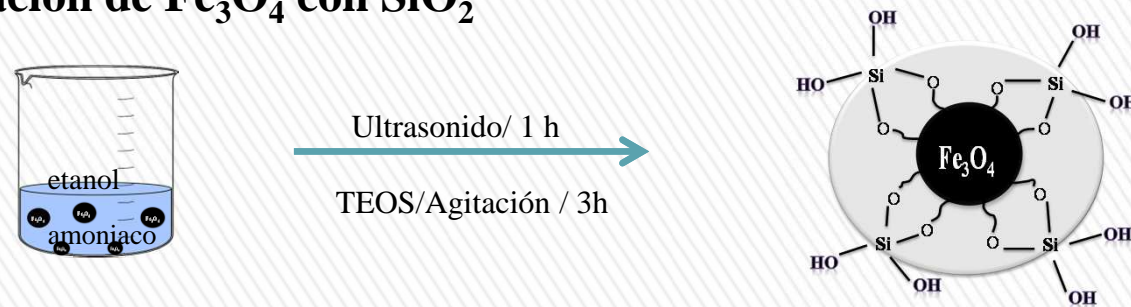


Experimental

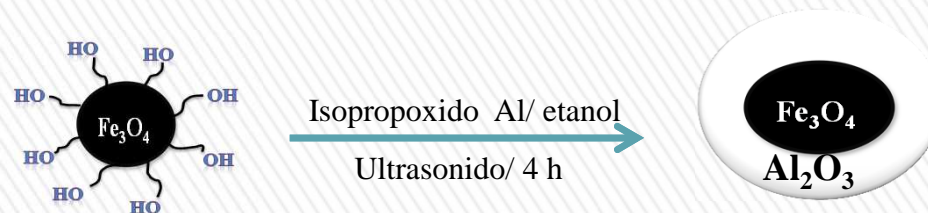
1. Síntesis de Fe_3O_4



2. Encapsulación de Fe_3O_4 con SiO_2



2.1 Encapsulación de Fe_3O_4 con Al_2O_3



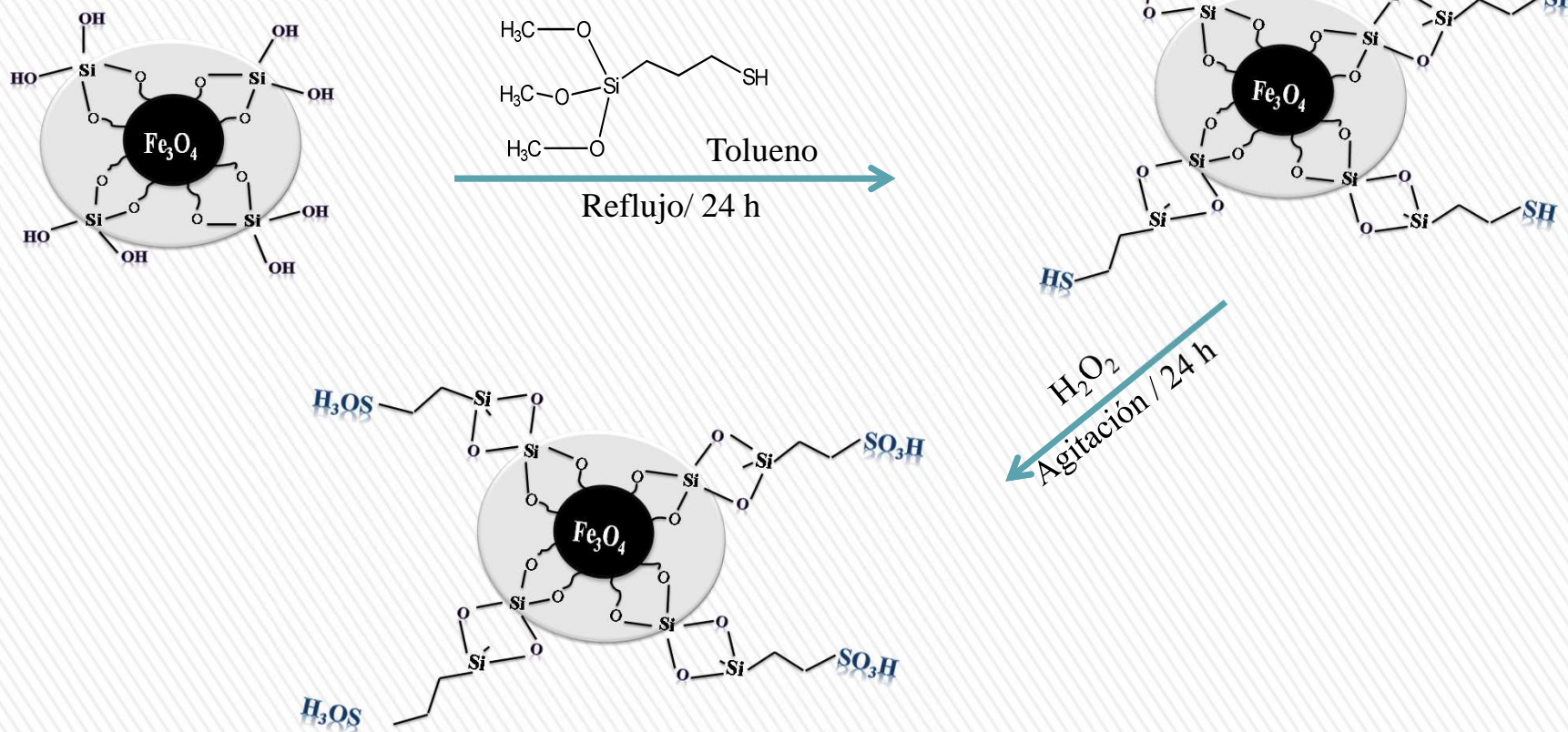
Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, "Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 2209-2211, 1996.

M. Jean, V. Nachbaur, and J.-M. Le Breton, "Synthesis and characterization of magnetite powders obtained by the solvothermal method: Influence of the Fe^{3+} concentration," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 513, pp. 425-429, 2012.

H.-P. Peng, R.-P. Liang, and J.-D. Qiu, "Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Al}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles and their application to the highly specific capture of heme proteins for direct electrochemistry," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 3005-3011, 2011.

Experimental

3. Funcionalización de los grupos SO₃H



Caracterización

- ✓ Curvas de magnetización
- ✓ Difracción de Rayos X
- ✓ Titulación Volumétrica
- ✓ Fisisorción de N₂
- ✓ Espectroscopia Infrarroja



Actividad catalítica

Reacción de deshidratación de xilosa:



D-xilosa comercial
0.1 g de catalizador
Agua desionizada
400 rpm, 343 K

Reacciones multicomponentes



Curvas de Magnetización

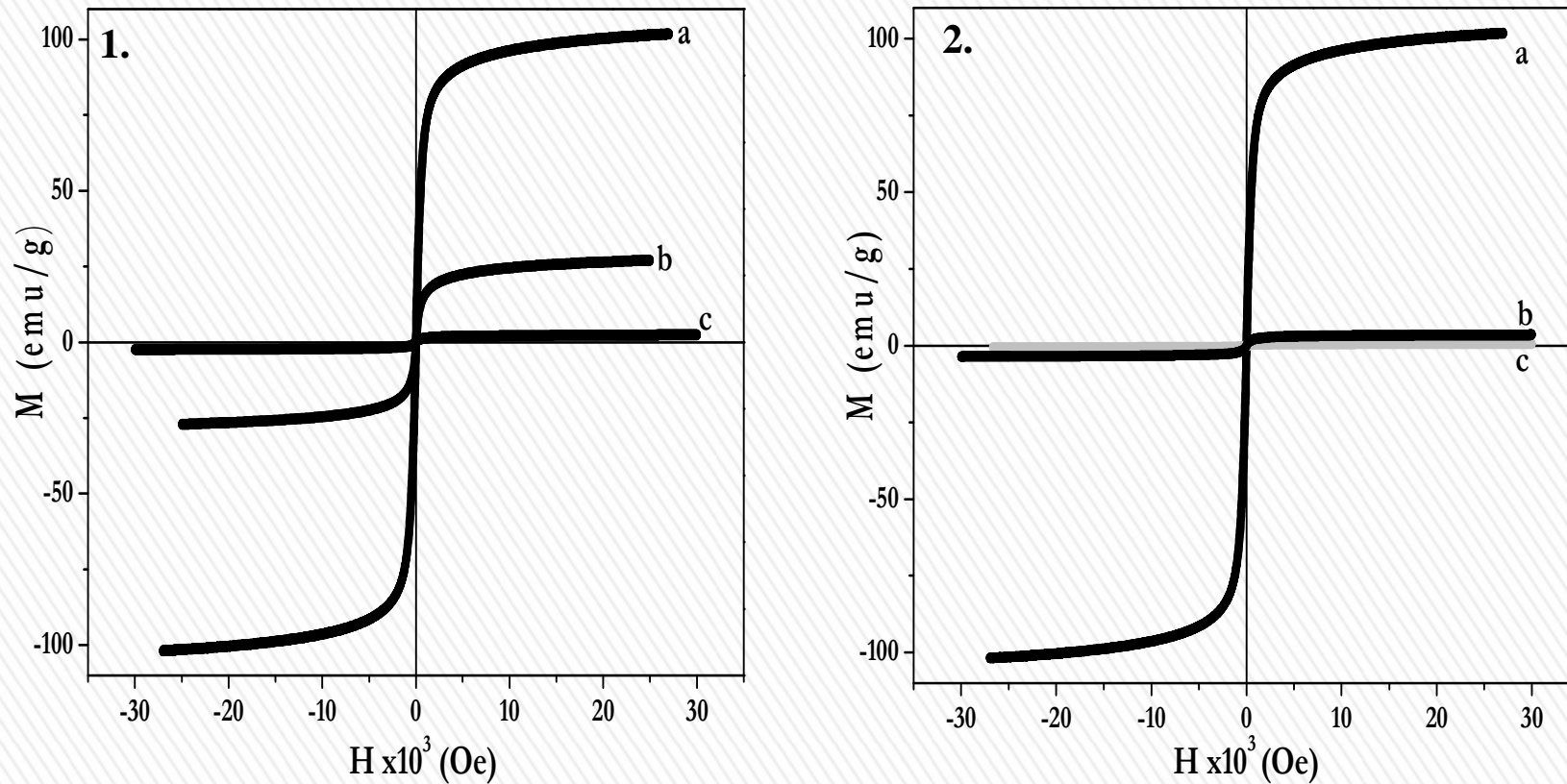
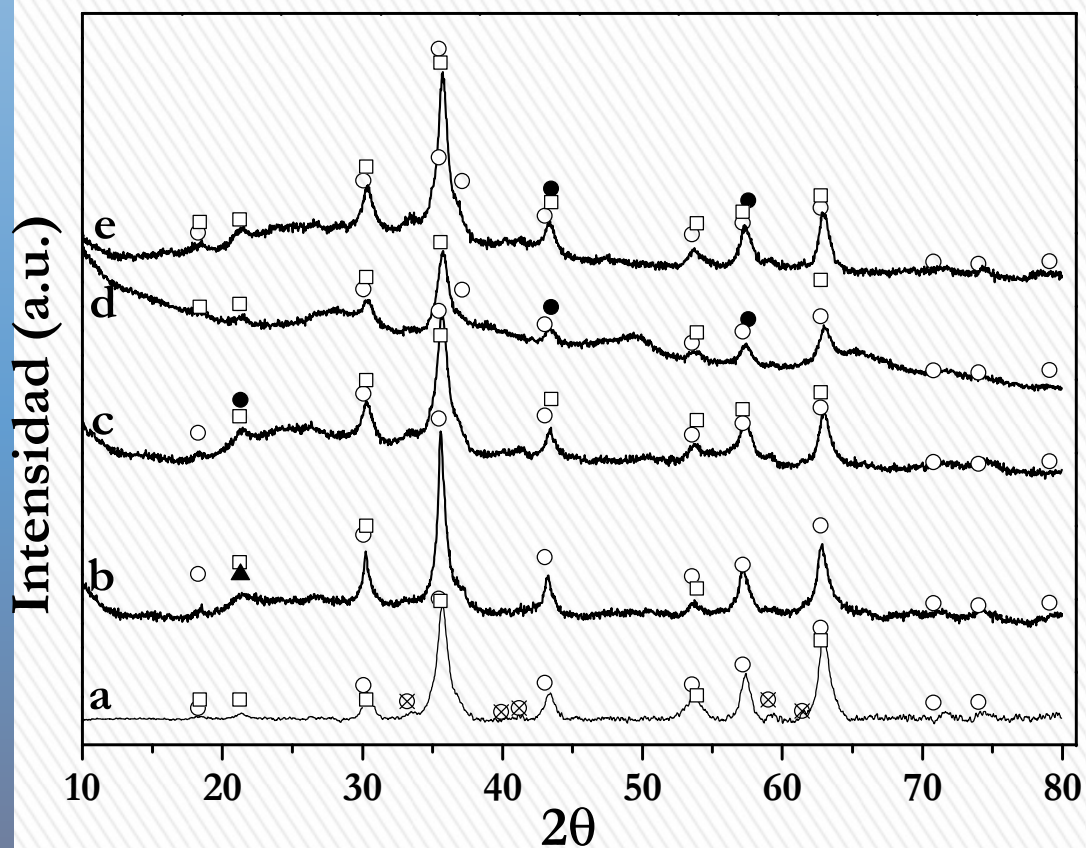


Figura 1. Curvas de histéresis de magnetización a temperatura ambiente de los sólidos magnéticos: (1) a) Fe₃O₄, b) Fe₃O₄-SiO₂ y c) Fe₃O₄-SiO₂-SO₃H y (2) a) Fe₃O₄, Fe₃O₄-Al₂O₃ y Fe₃O₄-Al₂O₃-SO₃H

Resultados y discusión

Difracción de rayos X



Especie	2θ
(○) Fe ₃ O ₄	35° (Safari <i>et al</i> , 2103)
(□) γ-Fe ₂ O ₃	32° (Deng <i>et al</i> , 2012)
(x) FeOOH	33.2°, 41.2°, 59.0° y 61.4° (Lin <i>et al</i> , 2014)
(Δ) SiO ₂	22° (Cheng <i>et al</i> , 2011)
(●) γ-Al ₂ O ₃	21.8°, 43.4° y 57.55° (Peng <i>et al</i> , 2011)

Figura 2. Patrones de DRX de los catalizadores solidos magnéticos y ácidos magnéticos: (a) Fe₃O₄, (b) Fe₃O₄-SiO₂, (c) Fe₃O₄-SiO₂-SO₃H, (d) Fe₃O₄-Al₂O₃, (e) Fe₃O₄-Al₂O₃-SO₃H.



Espectroscopia Infrarroja FTIR

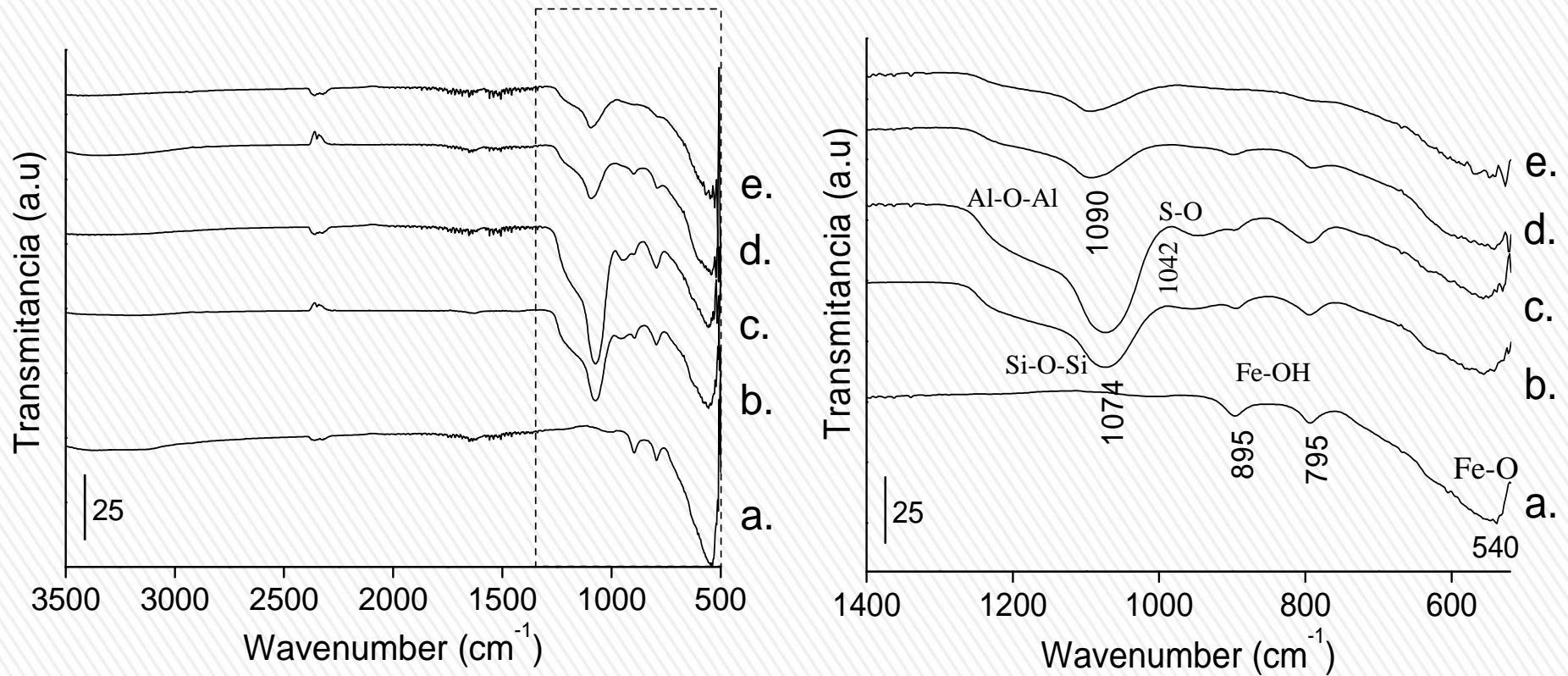


Figura 3. Espectro FTIR de (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$.



Resultados y discusión

Fisorción de N₂

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1}) \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 17$$

Tabla 1. Propiedades texturales de los diferentes sólidos estudiados.

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})	Volumen de Poro (cm^3g^{-1})	Tamaño de Poro (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	65	0.11	8
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	30	0.66	9
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$	32	0.52	14
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{H}$	42	0.34	11



Resultados y discusión

Actividad Catalítica

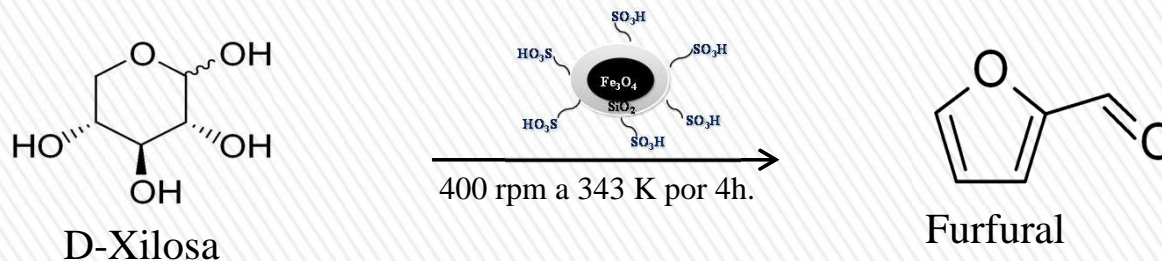


Tabla 2. Capacidad ácida y rendimiento a furfural a 4 h de reacción.

Catalizador	Capacidad ácida por titulación con NaOH (mmol H ⁺ /g)	% Rendimiento, 4h
SiO ₂ -SO ₃ H	35.8	69
Al ₂ O ₃ -SO ₃ H	26.4	67
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -SO ₃ H	7.09	38
Fe ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ -SO ₃ H	5.14	11

Tabla 3. Rendimiento de la deshidratación de la xilosa a furfural en tres ciclos de reutilización

Catalizador	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -SO ₃ H	38	34	33
Fe ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ -SO ₃ H	11	10	10



Actividad Catalítica: Reacción de Biginelli

Síntesis de 3,4-Dihidropirimidin-2(1H)-onas (tionas).

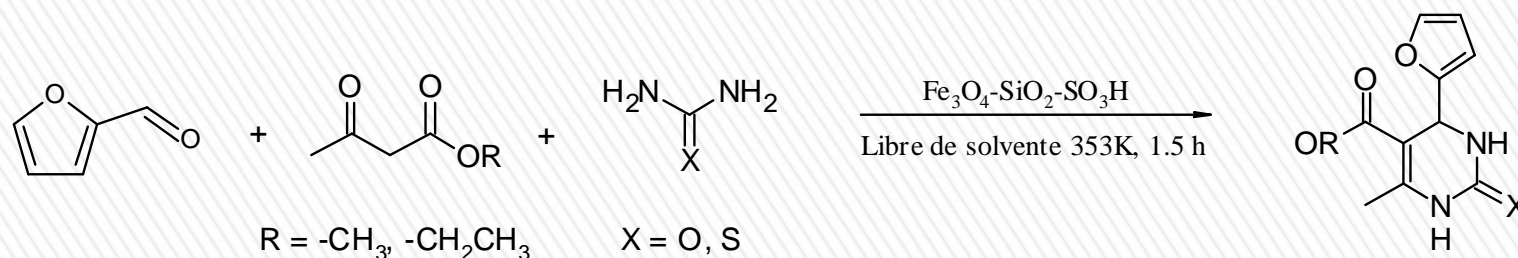
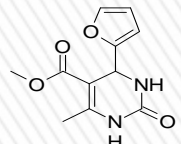
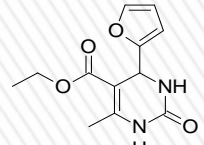
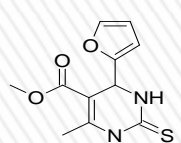
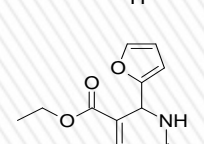


Tabla 4. Rendimiento de 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-onas (tionas)

Compuesto	Aldehído	Cetoester	Fuente de Nitrógeno	Producto	Rendimiento (%)
1: 5-Etoxicarbonil-4-(2-furfuril)-6-metil-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona	Furfural	Acetoacetato de metilo	Urea		89 (88,87) ^b
2: 5-Etoxicarbonil-4-(2-furfuril)-6-etil-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona	Furfural	Acetoacetato de etilo	Urea		90
3: 5-Etoxicarbonil-4-(2-furfuril)-6-metil-3,4-dihidropirimidin-2(1H)ona	Furfural	Acetoacetato de metilo	Tiourea		83
4: 5-Etoxicarbonil-4-(2-furfuril)-6-etil-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-tiona	Furfural	Acetoacetato de etilo	Tiourea		82



Resultados y discusión

Actividad Catalítica: Reacción de Biginelli

Síntesis de trifluorometilhexahidropirimidinonas

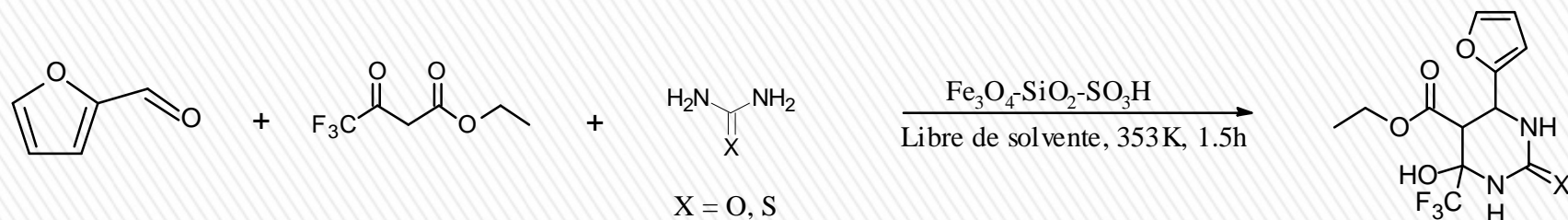


Tabla 5. Rendimiento de hexahidropirimidin-2(1H)-onas (tionas)

Compuesto	Aldehído	Ceto ester	Fuente de Nitrógeno	Producto	Rendimiento (%)
5: 5-Etoxicarbonil-4-(2-furfuril)-6-hidroxi-6-trifluorometilhexahidropirimidin-2(1H)-ona	Furfural	Trifluorometil acetoacetato de etilo	Urea		90
6: 5-Etoxicarbonil-4-(2-furfuril)-6-hidroxi-6-trifluorometilhexahidropirimidin-2(1H)-tiona	Furfural	Trifluorometil acetoacetato de etilo	Tiourea		81



Resultados y discusión

Actividad Catalítica: Reacción de Hantzsch

Síntesis de 1,4-dihidropiridinas

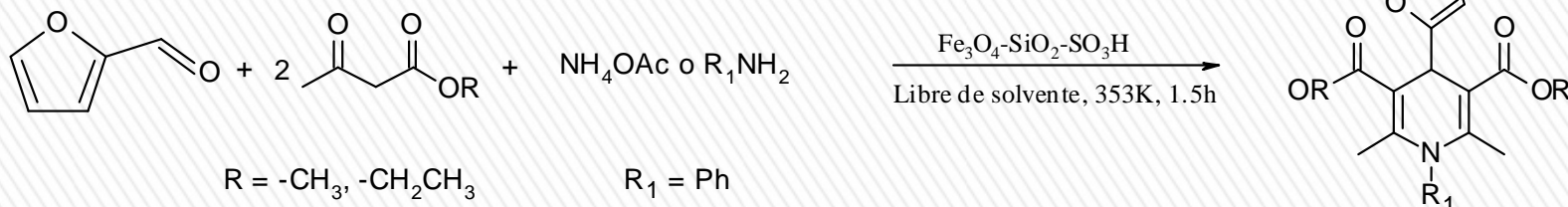


Tabla 6. Rendimiento de 1,4-dihidropiridinas

Compuesto	Cetoester	Fuente de Nitrógeno	Producto	Rendimiento (%)
7: 2,6-etil-4-(2-furfuril)-1,4-dihidropiridina-3,5-ácido dicarboxilodietilester	Acetoacetato de metilo	Acetato de amonio		91 (88, 88)
8: 2,6-etil-4-(2-furfuril)-1,4-dihidropiridina-3,5-ácido dicarboxilodietilester	Acetoacetato de etilo	Acetato de amonio		90
9: 2,6-Dimetil-4-(2-furfuril)-1-fenil-1,4-dihidro-piridina-3,5-ácido dicarboxilodietilester	Acetoacetato de etilo	Anilina		85

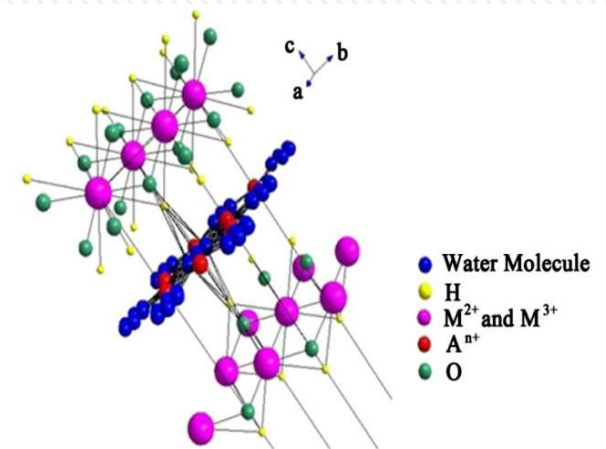
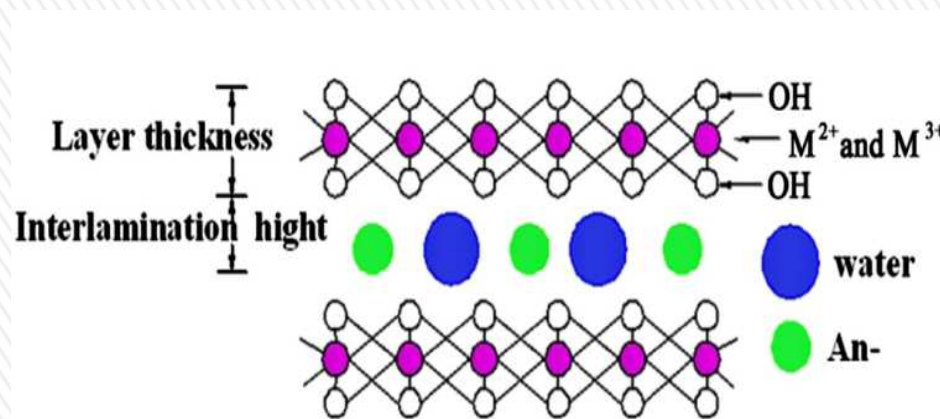
Síntesis de hidrotalcitas magnéticas



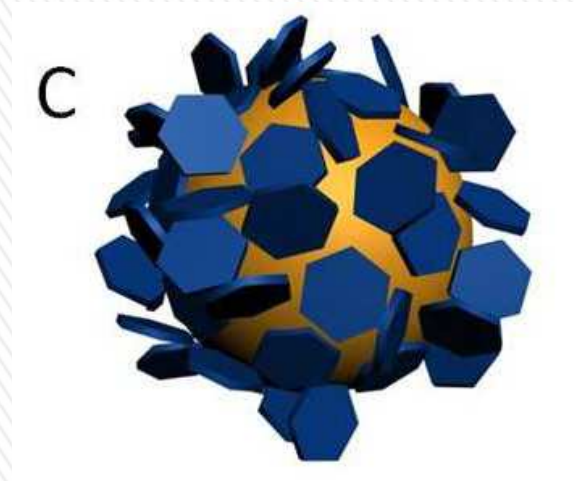
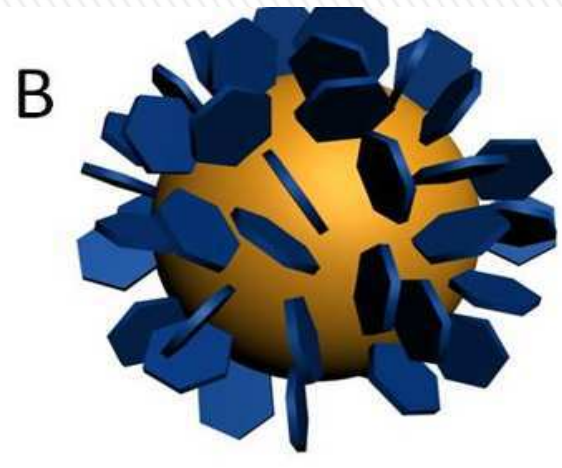
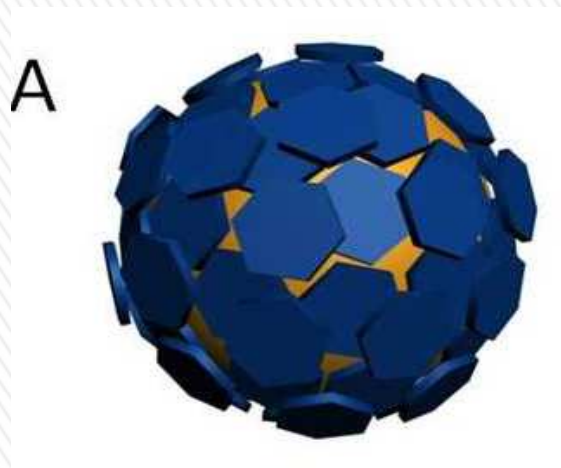
M^{2+} → Cation divalente metálico: Mg, Fe, Co, o Zn

M^{3+} → Cation trivalente metálico: Al

A^{n-} → Aniones con carga negativa



Síntesis de hidrotalcitas magnéticas



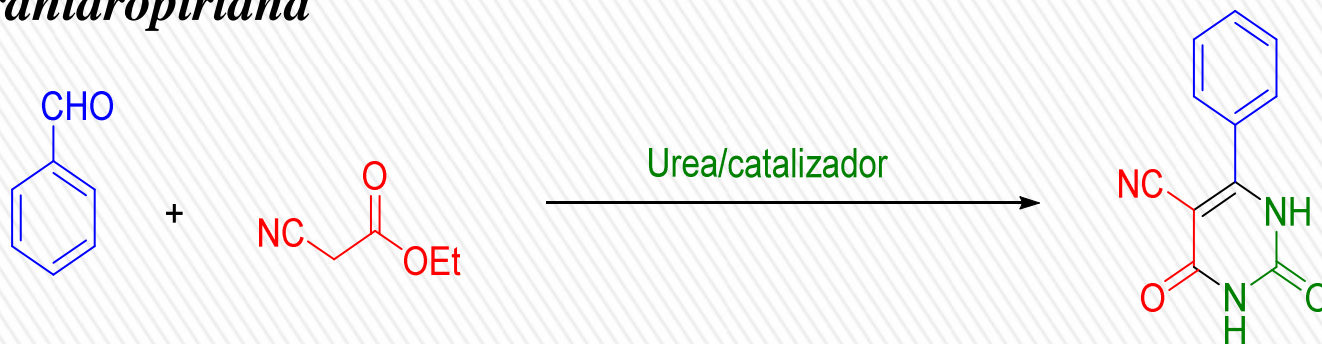
Zi Gu, Jphn J. Atherton, Zhi Ping Xu. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3024-3036

Actividad catalítica

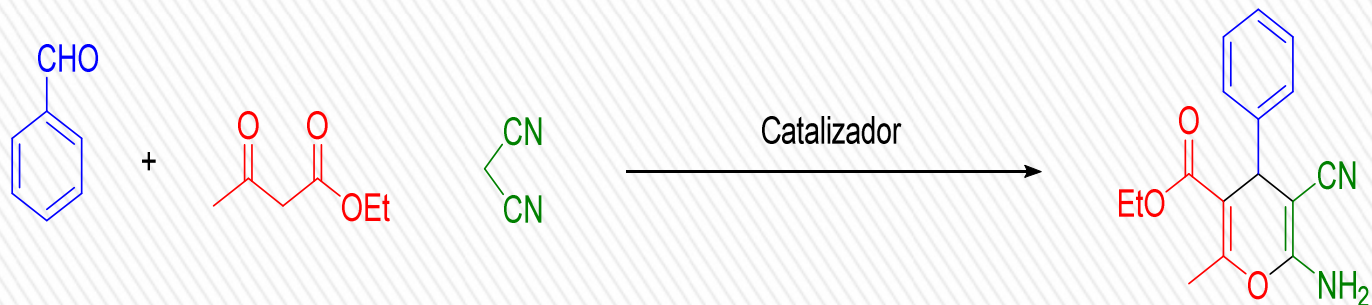
Dihidropiridina



Tetrahidropiridna



4-H-Pirano



GRACIAS !!!

