

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Posgrado en Ciencias (Química)

“Sistemas homogéneos y heterogéneos a base de rutenio y su aplicación catalítica en procesos sustentables y reacciones de transferencia de hidrógeno”

T E S I S

Para obtener el grado de
Maestra en ciencias (Química)

PRESENTA

Q. María Evelyn Vega Sánchez

Matricula:2231802405

Correo: evevega554@gmail.com

ASESORAS

Dra. Leticia Lomas Romero
Dra. Lucero Gonzáles Sebastián

JURADO

Presidente: Dr. David Morales Morales
Secretario: Dr. Alejandro Islas Jacome
Vocal: Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Iztapalapa, Ciudad de México

30 abril de 2025

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han sido fundamentales en el proceso de esta tesis y en el desarrollo de mi formación académica.

En primer lugar, agradezco a mis asesoras de tesis, Dra. Leticia Lomas Romero y a la Dra. Lucero Gonzales Sebastián, por su invaluable orientación, paciencia, apoyo constante y por brindarme su conocimiento y experiencia a lo largo de todo el proyecto. Gracias por creer en mí y por ayudarme a superar los retos que se presentaron durante este proceso.

A la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), particularmente al área de Química, por brindarme un espacio académico que me ha permitido crecer profesionalmente y desarrollar las competencias necesarias para llevar a cabo esta investigación.

A la secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECITH) por la beca de posgrado con CVU 1278278, otorgada para el estudio de la Maestría en Ciencias (Química).

A mi familia, por su amor incondicional, apoyo y comprensión. A mis tías, hermana y abuelitos, por siempre estar presente en cada paso de mi vida, brindándome el respaldo y la motivación necesaria para continuar. No podría llegar hasta aquí sin su apoyo constante y confianza en mí.

Finalmente, quiero agradecer a, Isaac, por su amor, paciencia y comprensión durante todo este proceso. Su apoyo emocional y su compañía me han dado fuerzas para enfrentar los retos y seguir en cada momento difícil.

A todas las personas que alguna de u otra manera contribuyeron a que este trabajo se hiciera realidad.

Índice de Figuras

Figura 1. Perfil de reacción con y sin catalizador.....	13
Figura 2. Estructura de un Hidróxido Doble Laminar.....	15
Figura 3: a) Estructura octaédrica de un HDL, b) Lámina de Brucita $Mg(OH)_2$ y subcapas que constituyen una lámina de hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3^{2-})_4 \cdot 4H_2O$	16
Figura 4. Calcinación del HDL para generar el OM.....	18
Figura 5. Representación del HDL, óxido mixto y su rehidratación.....	19
Figura 6. Conversión de la biomasa en GVL.....	22
Figura 7. Estructura general del complejo de ligante tridentado.....	27
Figura 8. Construcción de complejos tridentado basados en piridina.....	28
Figura 9. Estructura del 1,2,3-triazol.....	28
Figura 10. Cicloadición catalizada por cobre (CuAAC).....	29
Figura 11. Reacción general de TH.....	30
Figura 12. Activación de ácido fórmico.....	31
Figura 13. Alcoholes donadores de hidrógeno y sus derivados oxidados.....	32
Figura 14. Catalizadores de rutenio (II) con ligantes de pinza de tipo N,N,N para hidrogenación por transferencia.....	33
Figura 15. Catalizadores tipo pinza NNN con rutenio (II) en la transferencia de hidrógeno de acetofenona con $iPrOH$ como fuente de hidrógeno.....	36
Figura 16. Ciclo catalítico propuesto.....	38
Figura 17. Síntesis del HDL-Ru y OM-Ru.....	41
Figura 18. Difractograma de HDL-Ru y OM-Ru.....	47
Figura 19. Espectro de IR del HDL-Ru y OM-Ru 1%.....	49
Figura 20. Micrografías SEM.....	49
Figura 21. Espectros de emisión.....	50
Figura 22. Isotermas de adsorción de N_2 del HDL-Ru y OM-Ru 1%.....	51
Figura 23. i) Espectro de reconocimiento elemental y ii) espectros de interacción espín-orbital.....	52
Figura 24. A) Perfil TPD- NH_3 de OM-Ru y OM sin rutenio y B) Perfil TPD- CO_2 de OM-Ru y OM sin rutenio.....	54
Figura 25. Variación de tiempo de reacción.....	57
Figura 26. Variación de temperatura.....	58
Figura 27. Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ de la GVL de la reacción de hidrogenación de AL.....	60
Figura 28. Ciclos y DRX del catalizador reutilizado.....	61
Figura 29. Mecanismo propuesto para la hidrogenación de AL con AF catalizado por OM-Ru.....	63
Figura 30. Síntesis de ligante tridentado.....	64
Figura 31. RMN de 1H espectro del ligante tridentado.....	65

Figura 32. ^{13}C NMR espectro del ligante tridentado.....	65
Figura 33. Síntesis del complejo de rutenio C1.....	66
Figura 34. La comparación de los espectros de ^1H NMR del ligante libre L2 y su complejo de rutenio C1 ilustra un cambio de la resonancia a frecuencias más altas debido a la coordinación de L1 con el centro metálico. Los espectros completos se proporcionan en la información suplementaria.....	67
Figura 35. Mecanismo propuesto para la TH de cetonas con etanol catalizada por C1.	74

Índice de Tablas

Tabla 1. Radios iónicos de algunos metales para la síntesis de HDL.....	17
Tabla 2. Propiedades de la γ -valerolactona.....	21
Tabla 3. Hidrogenación de AL con AF para generar GVL utilizando varios catalizadores de rutenio con distintos soportes.....	24
Tabla 4. Comparación de catalizadores Ru(II) en la reacción de hidrogenación de acetofenona.....	34
Tabla 5. Parámetros de red de los catalizadores.....	48
Tabla 6. Propiedades texturales de los materiales.....	51
Tabla 7. Energías de enlace (XPS) en los niveles de núcleo Ru 3d, Mg 1s, Al 2p y O 1s de las muestras MO-Ru y HT-Ru, y la asignación de las señales de fotoemisión y sus contribuciones porcentuales al contenido químico correspondiente.....	53
Tabla 8. Reacción de hidrogenación catalítica de ácido levulínico utilizando diferentes medios de reacción.....	55
Tabla 9. Reacción de hidrogenación catalítica de ácido levulínico utilizando diferentes tiempos de reacción.....	56
Tabla 10. Reacción de hidrogenación catalítica de ácido levulínico a diferentes temperaturas.....	57
Tabla 11. Influencia de la cantidad de catalizador sobre la hidrogenación de AL con AF.....	59
Tabla 12. Reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona y etanol o isopropanol catalizada por el complejo de rutenio C1.....	68
Tabla 13. Reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona con EtOH catalizada por complejo de rutenio C1 utilizando diferentes bases.....	69
Tabla 14. Efecto del catalizador C1 cargado.....	70
Tabla 15. Reacción de transferencia de hidrógeno de cetonas con EtOH catalizada por complejo de rutenio C1.....	71
Tabla 16. Reacción de transferencia de hidrógeno aldehídos con EtOH catalizada por complejo de rutenio C1.....	73

CONTENIDO

Agradecimiento.....	2
Índice de Figuras.....	3
Índice de Tablas	4
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN.....	9
OBJETIVOS.....	11
Objetivo general.....	11
Objetivos específicos	11
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	12
1.1 Catálisis	13
1.2 Catálisis heterogénea	14
1.2.1 Generalidades de la hidrotalcita	14
1.2.2 Hidróxidos doble laminares (HDL).....	15
1.2.3 Estructura de los HDL	15
1.2.4 Modificaciones en los HDL.....	17
1.2.5 Tratamiento térmico y óxidos mixtos.....	18
1.2.6 Efecto memoria.....	19
1.3 Derivatización de la biomasa.....	20
1.3.1 Generalidades de la γ -valerolactona	20
1.3.2 La γ -valerolactona a partir de biomasa lignocelulósica.....	21
1.3.3 Acido fórmico como fuente de hidrógeno en la reacción de hidrogenación del ácido levulínico	23
1.3.4 Catalizadores heterogéneos para la conversión de ácido levulínico (AL) en γ -valerolactona con ácido fórmico (AF) como fuente de hidrógeno.....	23
1.4 Catálisis homogénea.....	26
1.5 Generalidades de los complejos de coordinación.....	26
1.5.1 Ligantes tipo pinza	26
1.5.2 Ligantes de tipo NNN.....	27
1.5.3 Triazol.....	28
1.6 Generalidades de la reacción de hidrogenación por transferencia	29
1.6.1 Fuentes de hidrógeno en las reacciones de transferencia de hidrógeno	30

1.6.2	Catalizadores de rutenio (II) con ligantes tipo pinza <i>N,N,N</i> para la transferencia de hidrógeno en cetonas	32
1.6.3	Ligantes tipo pinza <i>NNN</i> con grupos hidroxilo para la transferencia de hidrógeno catalizadas por Ru(II).....	35
CAPÍTULO II SECCIÓN EXPERIMENTAL		39
2.1	Síntesis del hidróxido doble laminar (HDL-Ru) y óxido mixto (OM-Ru) al 1%.	40
2.2	Caracterización del hidróxido doble laminar (HDL-Ru) y óxido mixto (OM-Ru) al 1%.	41
2.3	Experimentos de la hidrogenación catalítica de AL con AF como fuente de energía utilizando OM-Ru 1%.....	42
2.4	Recuperación del catalizador.....	42
2.5	Síntesis de ligante tridentado (L1).....	42
2.6	Síntesis del complejo de coordinación (C1).....	44
2.7	Experimentos catalíticos para C1	45
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN		46
3.1	Difracción de rayos X de polvos (DRX) del HDL-Ru y OM-Ru 1%	47
3.2	Análisis del infrarrojo (IR) obtenido del HDL-Ru y OM-Ru.....	48
3.3	Estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) del HDL-Ru y OM-Ru	49
3.4	Adsorción desorción de N ₂ del HDL-Ru y OM-Ru	50
3.5	Análisis de superficie del HDL-Ru y OM-Ru por XPS	51
3.6	Análisis de la desorción a temperatura (TPD) programada del OM-Ru y OM sin rutenio.	53
3.7	Estudios catalíticos de la producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico (AL) y ácido fórmico (AF) usando el OM-Ru 1%	54
3.7.1	Reacción de hidrogenación de AL con AF como fuente de hidrógeno catalizada por el OM-Ru	55
3.7.2	Efecto del tiempo de reacción en la hidrogenación de AL con AF utilizando el catalizador de OM-Ru.	56
3.7.3	Efecto de la temperatura en la hidrogenación de AL con AF utilizando el catalizador de OM-Ru.	57
3.7.4	Influencia de la cantidad de catalizador en la hidrogenación de AL con AF utilizando el catalizador de OM-Ru.	58
3.7.5	Estabilidad y ciclos de reutilización del Catalizador OM-Ru	60

3.7.6	Propuesta del mecanismo de reacción catalítica del OM-Ru	61
3.8	Síntesis y caracterización del ligante tridentado (L1)	63
3.9	Síntesis y caracterización del complejo de coordinación (C1).....	66
3.10	Actividad catalítica del complejo C1 en cetonas y aldehídos	67
3.10.1	Efecto de la fuente de hidrógeno en la reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona catalizada por el complejo de rutenio C1	67
3.10.2	Efecto de la base en la reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona catalizada por el complejo de rutenio C1	68
3.10.3	Influencia de la cantidad de catalizador en la reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona catalizada por el complejo de rutenio C1.....	69
3.10.4	Transferencia de hidrógeno en cetonas con EtOH catalizadas por complejo de rutenio C1	70
3.10.5	Transferencia de hidrógeno en aldehídos con EtOH catalizadas por complejo de rutenio C1	72
3.10.6	Mecanismo propuesto del catalizador C1 en reacciones de TH.....	74
CONCLUSIONES.....		75
REFERENCIAS		77
Anexo		83

RESUMEN

En este trabajo se presentan los estudios realizados con catalizadores homogéneos y heterogéneos, los cuales se dividen según el tipo de catalizador empleado.

En primer lugar, se aborda la síntesis y caracterización de un óxido mixto dopado con rutenio (OM-Ru) y su actividad en la hidrogenación del ácido levulínico (AL), utilizando ácido fórmico (AF) como fuente de hidrógeno para generar γ -valerolactona (GVL). La GVL se obtuvo con un rendimiento del 99 % en un medio acuoso bajo condiciones relativamente suaves y sin aditivos (150 °C, 1,5 h, 0,5 mol% de OM-Ru), empleando como catalizador un óxido mixto Ru-Mg/Al (OM-Ru), obtenido por la calcinación del hidróxido doble laminar de rutenio (HDL-Ru) a 450 °C. Se observó una sinergia significativa entre Ru y Mg/Al, lo que mejoró la activación selectiva del ácido fórmico y la posterior hidrogenación del ácido levulínico. Este efecto se atribuye a la acción catalítica combinada de las especies de Ru y los sitios básicos presentes en la superficie del OM-Ru. La producción de GVL a partir de ácido levulínico y ácido fórmico, ambos derivados de la hidrólisis de celulosa, es clave en la valorización de la biomasa para la obtención de combustibles renovables y productos químicos. La aplicación de esta metodología no solo mejora la viabilidad económica del proceso, sino que también elimina la necesidad de separar el ácido levulínico de su mezcla acuosa con ácido fórmico, lo que reduciría significativamente el consumo energético. Además, se propuso un posible mecanismo de reacción para la hidrogenación del ácido levulínico.

En la segunda parte del estudio, se describe la síntesis y caracterización de un complejo de rutenio(II) estable al aire con ligantes basados en triazoles. Estos ligantes pueden obtenerse fácilmente mediante reacciones simples con reactivos comercialmente disponibles. El complejo C1 se evaluó como catalizador en la reacción de transferencia de hidrógeno de cetonas y aldehídos, utilizando etanol como donador de hidrógeno. Los resultados mostraron que C1 muestra una eficiencia excepcional bajo condiciones relativamente suaves, con una amplia tolerancia tanto hacia cetonas alquílicas como aromáticas, además de hidrogenar eficientemente aldehídos aromáticos. Estos hallazgos destacan el potencial de los complejos de Ru(II) como catalizadores eficaces para la hidrogenación de enlaces carbonilo con etanol, lo que representa un enfoque ecológico y sostenible sin necesidad de un gas inerte.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el petróleo, un recurso de carbono no renovable, ha desempeñado un papel central en la historia moderna, impulsando el crecimiento económico, industrial y tecnológico. Este recurso, compuesto principalmente por hidrocarburos, tiene aplicaciones que abarcan desde la generación de energía y el transporte hasta la producción de productos químicos y materiales diversos. Sin embargo, su uso excesivo ha provocado un agotamiento progresivo de las reservas, además de graves impactos ambientales derivados de su combustión. Esto ha incentivado la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables que garanticen un abastecimiento energético sostenible y sólido para las generaciones futuras.

Entre las diversas fuentes alternativas, la biomasa ha ganado relevancia debido a su naturaleza renovable y abundante. Está compuesta principalmente por biopolímeros como celulosa, hemicelulosa y lignina, las cuales pueden despolimerizarse para generar monosacáridos. Estos, a su vez, se descomponen catalíticamente en moléculas más simples, como ácido fórmico (AF), ácido levulínico (AL), hidroximetilfurfural (HMF), alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres y aminas, entre otros.^{1,2}

La catálisis es un proceso clave para llevar a cabo transformaciones químicas de manera más eficiente, sostenible y respetuosa con el medio ambiente.^{3,4} Existen dos tipos principales de catalizadores: homogéneos y heterogéneos, ambos ampliamente utilizados en procesos químicos tanto en investigación como a escala industrial.

Los catalizadores heterogéneos se destacan por su estabilidad, facilidad de recuperación y reutilización, lo que los convierte en herramientas óptimas para procesos industriales sostenibles.^{5,6} Estos catalizadores son capaces de soportar condiciones drásticas, como altas temperaturas y presiones elevadas. Por otro lado, los catalizadores homogéneos son reconocidos por su alta actividad y selectividad. Actualmente, existe una amplia variedad de complejos homogéneos con diferentes metales de transición, capaces de generar sitios catalíticos bien definidos, cuyas propiedades electrónicas pueden ajustarse mediante la selección de centros metálicos y ligantes específicos, factores esenciales para lograr alta eficiencia y selectividad.^{7,8} Dentro de las reacciones químicas más estudiadas, las reacciones catalíticas de hidrogenación y transferencia de hidrógeno son fundamentales tanto a nivel

industrial como académico. La hidrogenación implica la adición de hidrógeno a compuestos insaturados, transformándolos en productos saturados, proceso esencial en la producción de grasas, aceites comestibles, productos químicos y farmacéuticos.⁹

Tanto los catalizadores homogéneos como heterogéneos han demostrado ser eficientes en la reacción de transferencia de hidrógeno, un proceso en el que un átomo de hidrógeno o un ion hidruro (H^-) se transfiere desde una molécula donadora hacia una aceptora, eliminando así la necesidad de hidrógeno molecular (H_2). Esta reacción utiliza donadores como alcoholes o ácido fórmico, permitiendo reducciones suaves y selectivas bajo condiciones relativamente benignas.

En los últimos años, se han desarrollado catalizadores homogéneos y heterogéneos basados en metales de transición como rutenio, iridio y rodio para reacciones de transferencia de hidrógeno.^{10–13} En particular, los catalizadores heterogéneos han mostrado alta eficiencia en la hidrogenación catalítica, con especial interés en la conversión de ácido levulínico a γ -valerolactona (GVL). La GVL es un compuesto de alto valor agregado con múltiples aplicaciones, que incluyen su uso como aditivo para combustibles, biodisolvente e intermediario químico. Generalmente, la hidrogenación del AL se logra utilizando H_2 o moléculas donadoras de hidrógeno en presencia de un catalizador. La hidrogenación catalítica del AL con AF es especialmente atractiva, ya que ambos compuestos pueden obtenerse a partir de la biomasa, lo que cierra el ciclo de carbono de manera sostenible.^{10–13}

Por otro lado, los catalizadores homogéneos de rutenio han mostrado una notable actividad en la activación de alcoholes como fuentes de hidrógeno para la reducción de enlaces carbonilo. El isopropanol es uno de los donadores de hidrógeno más utilizados para reducir enlaces $C=O$, $C=N$ y $C=C$. Sin embargo, los alcoholes primarios, como el etanol, presentan un potencial redox menos favorable y tienden a oxidarse a aldehídos, los cuales son más reactivos que las cetonas obtenidas del isopropanol.¹⁴

En este trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de un catalizador heterogéneo de rutenio (**OM-Ru**) y su evaluación en la hidrogenación del AL utilizando AF para producir GVL con alta selectividad y rendimiento. Adicionalmente, se sintetizó un complejo de coordinación de rutenio (**C1**) con un ligante tridentado (**L1**) que contiene grupos imidazol y alcoholes alquílicos, y se evaluó su actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas y aldehídos, utilizando etanol como fuente renovable de hidrógeno.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar materiales catalíticos a base de rutenio, evaluar su actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas y en la hidrogenación de ácido levulínico para producir la γ -valerolactona, tanto en fase homogénea como heterogénea

Objetivos específicos

- Preparar hidróxidos dobles laminares (HDL) y óxidos mixtos (OM) dopados con Ru. Evaluación de su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de ácido levulínico.
- Sintetizar compuestos de coordinación de Ru con ligantes que contengan grupos carbenos mesoiónicos (MIC, donadores σ) y grupos hidrofílicos. Estudio de su actividad catalítica en reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Catálisis

La catálisis es un proceso mediante el cual se incrementa o disminuye la velocidad de una reacción, a causa de la intervención de un catalizador. Las sustancias que disminuyen la velocidad de reacción se denominan catalizadores negativos o inhibidores, y las sustancias que aumentan la velocidad de reacción se les denominan catalizadores positivos. Los catalizadores en una reacción química intervienen en pasos intermedios, pero al final de la reacción no se observan inalterados, por lo cual, no se perciben como reactivos o como productos. Los catalizadores proporcionan una modificación del trayecto a seguir en una reacción, la cual puede requerir una mayor o una menor energía de activación que el proceso sin catalizador.¹⁵

En la Figura 1, se muestra un diagrama de energía de una reacción con el uso de un catalizador y es evidente que la energía de activación de la reacción es menor que sin el catalizador.

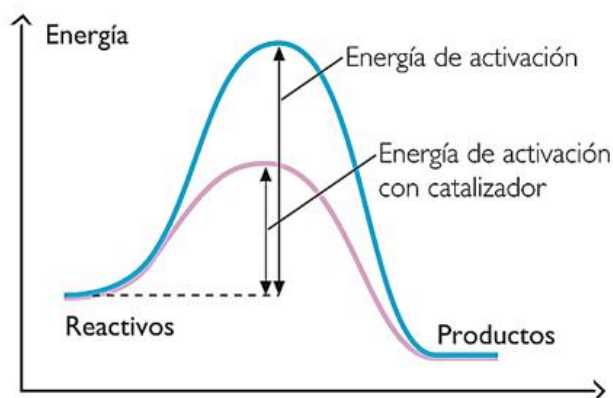


Figura 1. Perfil de reacción con y sin catalizador

Existen diferentes tipos de catalizadores y estos se clasifican en función del medio de reacción:

- Catálisis heterogénea: el catalizador y los reactivos están en distintas fases, por ejemplo, la reacción entre reactivos gaseosos adsorbidos en la superficie del material.
- Catálisis homogénea: el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase puede ser acuosa como por ejemplo catálisis enzimática o catálisis ácido-base.¹⁶

1.2 Catálisis heterogénea

Cuando el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos de la reacción química, se le denomina catalizador heterogéneo. La catálisis heterogénea ocurre generalmente en sistemas sólido-líquido o sólido-gas y sigue los principios de la química verde, ya que permite separar fácilmente el catalizador de los productos de la reacción.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser sólidos, como óxidos, óxidos mixtos, metales de transición y aleaciones, o bifuncionales, como metales soportados en gel de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), carbón activado e hidróxidos dobles laminares (HDL), entre otros. El uso de catalizadores heterogéneos es de gran interés, ya que ofrece ventajas sobre los procesos tradicionales en química. Entre ellas se incluyen un menor consumo de energía y una reducción en la producción de contaminantes. Además, es importante señalar que estos catalizadores pueden recuperarse y reutilizarse varias veces, dependiendo de la estabilidad del material.¹⁷

1.2.1 Generalidades de la hidrotalcita

La hidrotalcita es un hidrocarbonato de magnesio y aluminio dispuesto en láminas, que se encuentra de forma natural en la brucita. Fue descubierta por Hochstetter en 1842,¹⁸ la fórmula de la hidrotalcita es $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y se ha determinado que los cationes se localizan en las láminas, mientras que las moléculas de agua y los iones carbonato se encuentran únicamente en el espacio interlaminares.

En el ámbito industrial y químico, los hidróxidos dobles laminares (HDL) se emplean con frecuencia en reacciones orgánicas para la producción de alcoholes, ácido acético e hidrocarburos⁵. La importancia de la síntesis de estos materiales, también conocidos como hidrotalcitas (HT) o arcillas aniónicas, radica en su capacidad para modificar sus propiedades fisicoquímicas mediante la variación de su composición.

Desde la década de 1970, la hidrotalcita ha sido utilizada como catalizador en reacciones de hidrogenación¹⁹ y a partir de ello se le ha dado variedad de aplicaciones como:

- Soporte catalítico
- Material de intercambio aniónico.

1.2.2 Hidróxidos doble laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son materiales con una estructura en capas, compuestos por cationes metálicos de diferentes valencias (divalentes y trivalentes). Esta estructura permite la organización de los cationes en capas alternadas, intercaladas con aniones como carbonatos, sulfatos, entre otros. Aunque estos materiales no son comunes en la naturaleza, su síntesis relativamente sencilla y su versatilidad los hacen de gran interés en diversos campos de investigación.²⁰

1.2.3 Estructura de los HDL

Los Hidróxidos dobles laminares (HDL) son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, también denominados arcillas aniónicas, con estructura tipo brucita, representados por la fórmula general $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ que describe su composición química, los metales M^{2+} y M^{3+} divalentes y trivalentes ocupan las posiciones centrales de los octaedros en las láminas, resistivamente como se observa en la Figura 2. En la fórmula A^{n-} representa los aniones interlaminares con carga n , que compensan la carga en las capas por la introducción de metales trivalentes y x es la razón molar ($(M^{3+}/M^{2+}+M^{3+})$).

21,22

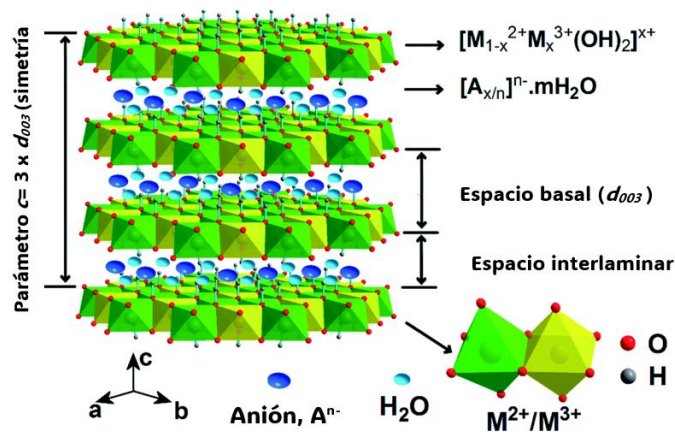


Figura 2. Estructura de un Hidróxido Doble Laminar

La estructura de la brucita se toma como base para entender la estructura de un HDL, en el hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) los cationes Mg^{2+} están coordinados octaédricamente por seis grupos OH^- , que forma capas, las cuales están empaquetadas (Figura 3a) unas con otras formando laminas enlazadas por puentes de hidrógeno. Estas laminas se encuentran constituidas por tres subcapas, las superior e inferior contiene grupos OH^- y en la capa central se encuentran los cationes metálicos (Figura 3b).

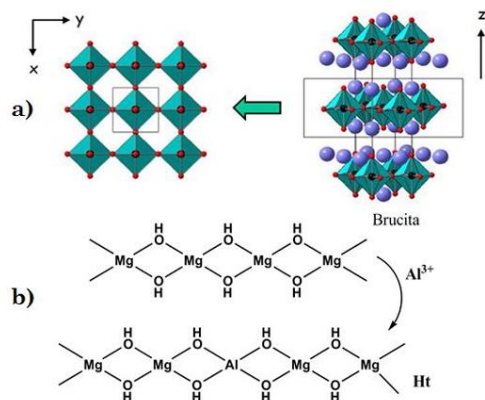


Figura 3: a) Estructura octaédrica de un HDL, b) Lámina de Brucita $Mg(OH)_2$ y subcapas que constituyen una lámina de hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$.

Las láminas tipo Brucita de un HDL, pueden apilarse una sobre otra con dos simetrías diferentes, romboédrica o hexagonal lo que da lugar a una variedad de posibles tipos estructurales, cada uno de ellos con un apilamiento hexagonal (2H, 3R y 3H). La hidrotalcita con una simetría romboédrica 3R es la más común.^{19,23,24} En este caso los valores de los parámetros de red de la celda unitaria con simetría 3R son $a=2d_{(110)}$ y $c=3d_{(003)}$. La distancia $d_{(110)}$ es la distancia promedio entre los cationes metálicos localizados dentro de las láminas, y $d_{(003)}$ es el espaciamiento entre dos láminas contiguas. El parámetro "a", varía con el radio iónico de los cationes que forman la lámina y con las proporciones relativas de cada uno. Mientras que el parámetro "c" depende del tamaño del anión intercalado. Los HDL poseen enlaces interlaminares débiles y como consecuencia, presentan excelentes propiedades de expansión, lo que posibilita la intercalación de aniones de muy diversos tamaños. Se ha reportado que la selectividad en el intercambio aumenta con la densidad de carga del anión, es decir, los materiales tipo hidrotalcita prefieren generalmente a los aniones con cargas múltiples (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc.)²⁵

1.2.4 Modificaciones en los HDL

La estructura de los HDL permite realizar modificaciones en su composición, las principales diferencias entre la variedad de materiales de ese tipo son determinadas por la naturaleza de los cationes interlaminares, por los diferentes aniones y el agua interlaminares. Para la elección se toma en cuenta el radio iónico de los cationes (Tabla 1), ya que el intervalo de radios iónicos que permite conservar su estructura, está en un intervalo de 0.65-0.80 Å para cationes divalentes y 0.62-0.69 Å para cationes trivalentes (con excepción del Al³⁺, r=0.50Å).^{23,26} Para el uso de los aniones no hay una limitante, la única característica es que no formen complejos con los cationes presentes.

Tabla 1. Radios iónicos de algunos metales para la síntesis de HDL.²³

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Ru
M ²⁺	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.82
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ru
M ³⁺	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76

De acuerdo con la fórmula general de los HDL, x indica el grado de sustitución de cationes trivalentes y se encuentra en un rango de $0.20 \leq x \leq 0.33$, lo que equivale a una relación entre 2 y 4. Esta sustitución de cationes trivalentes tiene efectos en sus propiedades,²⁷ por ejemplo:

- Los cationes trivalentes generan sitios ácidos en la estructura de los HDL.
- El aumento de cationes trivalentes puede generar un equilibrio de sitios ácidos y básicos. Esto puede ser útil en reacciones catalíticas donde se requiere una combinación de sitios ácidos y básicos.
- Puede aumentar la capacidad de adsorción de aniones y la actividad catalítica en reacciones básicas.
- Mejora la estabilidad térmica de los materiales, esto es importante para aplicaciones que requieren materiales que mantengan sus propiedades a altas temperaturas.

1.2.5 Tratamiento térmico y óxidos mixtos

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son materiales que, al someterse a procesos térmicos, sufren deshidratación y liberan sus aniones interlaminares, lo que da lugar a la formación de óxidos metálicos. Este comportamiento es crucial, ya que mejora la estabilidad térmica de los materiales, incrementando su resistencia al calor. A través del proceso de calcinación, las hidrotalcitas pueden transformarse en óxidos mixtos con altas áreas superficiales y una distribución controlada de sitios ácidos y básicos de Lewis, generados por la descomposición térmica controlada.²⁸ (Figura 4) Estos sitios ácido-base confieren a los óxidos mixtos la capacidad de catalizar una amplia gama de reacciones, tanto ácidas como básicas. Por ello, los óxidos mixtos pueden catalizar una gran variedad de reacciones.

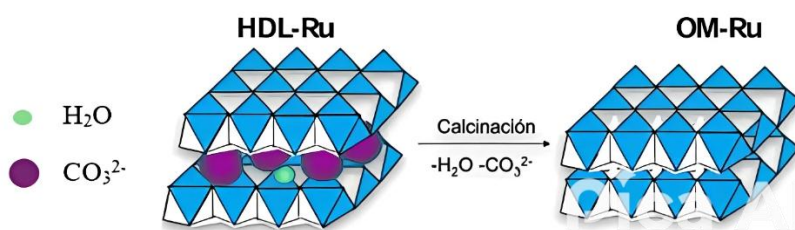
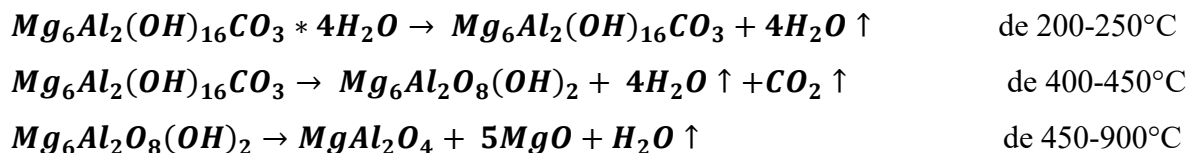


Figura 4. Calcinación del HDL para generar el OM.

Durante la calcinación de los HDL con iones carbonato sufren una descomposición que puede dividirse en tres etapas, tomando en consideración que los sólidos son estables hasta una temperatura de 400°C^{29,30}.

Las reacciones que ocurren durante la calcinación de una hidrotalcita son las siguientes:³¹



- A temperaturas inferiores a 200°C el material pierde las moléculas de agua interlaminares, la estructura laminar se mantiene.

- Al alcanzar una temperatura de 300-450 °C se pierden iones carbonato, el sólido resultante se encuentra parcialmente deshidroxilado. Lo que hace que la estructura laminar colapse.
- Sí se calcina a temperaturas entre 500 y 900 °C, se forman las estructuras de periclasa (MgO) y espinela ($Mg_6Al_2O_4$). Estas, al entrar en contacto con agua y una fuente de carbonatos, pueden reconstruirse en HDL, una propiedad conocida como “efecto memoria”.³²

Las principales características de los óxidos mixtos obtenidos a partir de los HDL son:²²

- » Alta área superficial.
- » Estabilidad a temperaturas elevadas.
- » Efecto memoria.
- » Capacidad de adsorción.

1.2.6 Efecto memoria

El efecto memoria hace referencia, a la capacidad que presenta un HDL de perder y recuperar su estructura, por la ausencia o presencia de aniones interlaminares. Es decir, la reconstrucción estructural que experimentan los HDL calcinados cuando se ponen en contacto en medio acuoso, o por la simple exposición al aire para recuperar su estructura laminar original como se observa en la Figura 5.³³

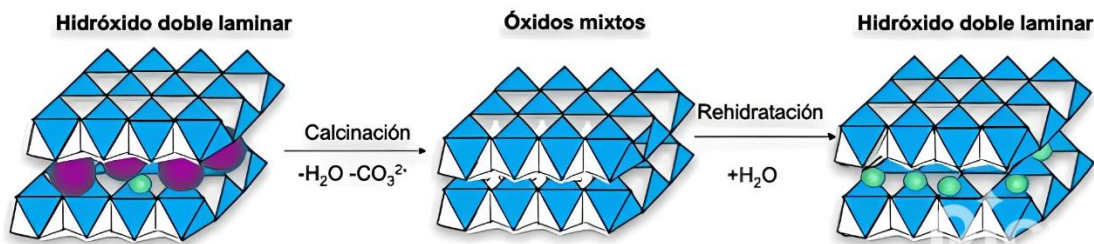


Figura 5. Representación del HDL, óxido mixto y su rehidratación.

En los materiales tipo HDL su estructura colapsa cuando se le somete a calentamiento, además, si el calentamiento no excede cierta temperatura, los materiales podrán ser

rehidratados y por lo tanto reconstruir la estructura original u obtener un material muy similar.²⁹

1.3 Derivatización de la biomasa

La derivatización de la biomasa es un proceso que implica la modificación química de sus componentes principales, como celulosa, hemicelulosa, lignina, lípidos y proteínas, para obtener productos de mayor valor agregado. Este proceso mejora propiedades como solubilidad, reactividad y estabilidad de los compuestos derivados, facilitando su conversión en biocombustibles, y productos químicos. Algunos de los principales métodos de derivatización incluyen la esterificación, la transesterificación, hidrogenación y deshidratación, pirolisis catalítica y oxidación selectiva. Para llevar a cabo estos procesos, es necesario el uso de catalizadores que faciliten la activación los enlaces de C-O, C-H y C-C presentes en la biomasa. Sin catalizadores, estas reacciones requerirían condiciones extremas de temperatura o presión, lo que generaría subproductos indeseados y aumentaría los costos energéticos.³⁴⁻³⁶

Los productos derivados de la biomasa tienen diversas aplicaciones, entre ellas su uso como combustible para el transporte, productos químicos finos y materiales poliméricos.³⁷ Entre los disolventes verdes más investigados se encuentra la γ -valerolactona debido a sus propiedades como biocombustible y aditivo químico.


1.3.1 Generalidades de la γ -valerolactona

La γ -valerolactona (GVL) es un producto químico versátil derivado de la biomasa, conocido por sus múltiples aplicaciones, como disolvente sostenible y respetuoso con el medio ambiente, aditivo de combustibles y componente clave en la síntesis de polímeros y combustibles renovables. Este líquido incoloro en condiciones normales es relativamente estable, aunque lo suficientemente reactivo como para generar una variedad de compuestos como el buteno³⁸, ácido valérico³⁹, y 5-nonanona⁴⁰.

En la Tabla 2 se presentan algunas características de la γ -valerolactona (GVL), donde se observa que esta podría emplearse como medio de reacción, ya sea en combinación con otros

disolventes comúnmente utilizados o como un sustituto de ellos, como el acetonitrilo, NMP y DMF, con constantes dieléctricas de 37.5, 32 y 36.7 respectivamente.⁴¹

Tabla 2. Propiedades de la γ -valerolactona⁴².

Estructura química	Propiedades	Valores
	CAS-No	108-29-2
	Formula molecular	C ₅ H ₈ O ₂
	Peso molecular (g/mol)	100.112
	Densidad (g/mL)	1.05
	Punto de inflamabilidad	96
	Punto de fusión (°C)	-31
	Punto de ebullición (°C)	207-208
	Solubilidad en agua (%)	100
	Constante dieléctrica	36.5
	ΔH_{vap} (kJ/mol)	54.8
	$\Delta_c H^\circ_{\text{líquido}}$ (kJ/mol)	-2649.6

1.3.2 La γ -valerolactona a partir de biomasa lignocelulósica

La obtención de la GVL a partir de biomasa lignocelulósica inicia con su fraccionamiento como se observa en la Figura 6. La celulosa y la hemicelulosa se hidrolizan para obtener glucosa y xilosa, respectivamente. La glucosa se convierte en ácido fórmico (AF) y ácido levulínico (AL), mediante deshidratación y rehidratación, con 5-HMF como intermediario. La xilosa sigue una ruta similar a través del furfural y el alcohol furfurílico. Posteriormente, el AL o sus derivados pueden esterificarse, y su hidrogenación secuencial produce la GVL.⁴³

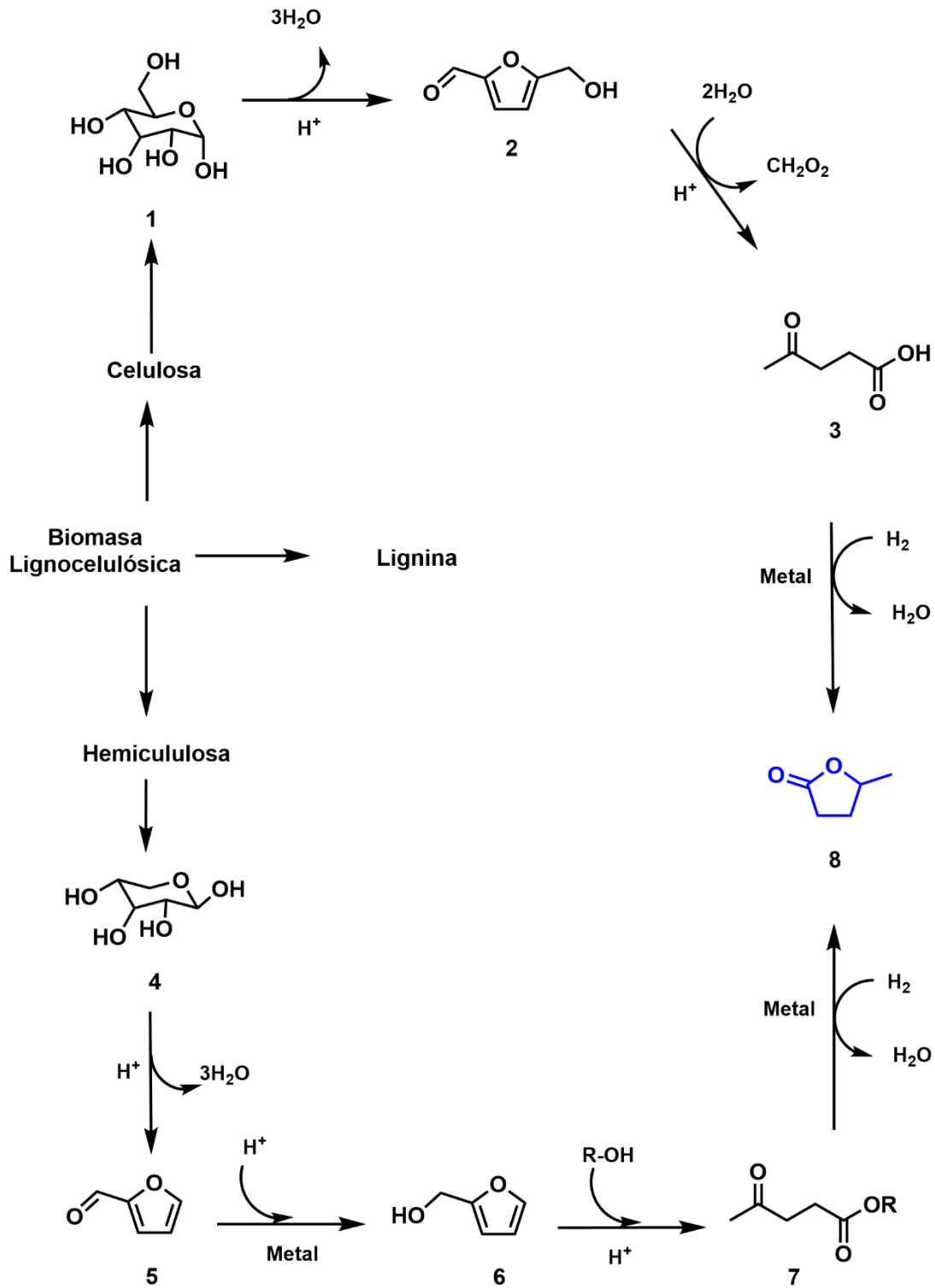


Figura 6. Conversión de la biomasa en GVL

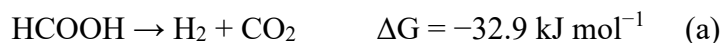
En general existen tres formas de hidrogenar el AL a GVL;

- a) Hidrogenación usando H_2 molecular en gas.
- b) Producción de hidrógeno *in situ* seguida de hidrogenación, con una fuente de hidrógeno como el AF, alcoholes, agua, etc.
- c) Hidrogenación por transferencia catalítica utilizando un disolvente donante de hidrógeno.

El uso de fuentes de hidrógeno es beneficioso, eliminando así el uso convencional de H_2 en gas, evitando sus riesgos de uso.

1.3.3 Acido fórmico como fuente de hidrógeno en la reacción de hidrogenación del ácido levulínico

Entre las diversas fuentes de hidrógeno, el ácido fórmico destaca en la hidrogenación del ácido levulínico, ya que ambos se generan en cantidades equimolares a partir de la biomasa. Al provenir de la misma fuente, son ideales para emplearse en conjunto. El ácido fórmico contiene un 4.4% en peso de hidrógeno y puede descomponerse a través de dos vías principales: (a) la reacción deseada, que produce CO_2 y H_2 , y (b) una reacción secundaria no deseada, que genera CO y H_2O .



La descomposición de ácido fórmico en CO_2 y H_2 es la reacción clave para generar hidrógeno.⁴⁴

1.3.4 Catalizadores heterogéneos para la conversión de ácido levulínico (AL) en γ -valerolactona con ácido fórmico (AF) como fuente de hidrógeno

En la hidrogenación del ácido levulínico (AL), se han estudiado catalizadores homogéneos basados en metales nobles como Pd, Ru y Au, así como en elementos más accesibles y económicos como Ni, Cu, Co y Mg, entre otros.⁴⁵⁻⁴⁷ La capacidad de diversas bases junto con metales preciosos para catalizar esta reacción ha sido ampliamente explorada, destacándose los catalizadores a base de Ru, los cuales han mostrado altos rendimientos en la producción de γ -valerolactona (GVL).^{48,49} Además, se han empleado ácido fórmico y

alcoholes de bajo peso molecular como medios de reacción, debido a su menor impacto ambiental y a su posible obtención a partir de biomasa.⁵⁰

El equipo de Son et al. estudió la hidrogenación del ácido levulínico (AL) a γ -valerolactona (GVL) utilizando ácido fórmico (AF) como fuente de hidrógeno. Inicialmente, llevaron a cabo la reacción con una relación molar de 1:1 (AL:AF) en agua a 150 °C, empleando Ru/C como catalizador.^{51,52} La reacción ocurrió rápidamente, alcanzando su rendimiento máximo en solo 5 horas.

Con el objetivo de evaluar el efecto de distintos soportes, se sintetizaron y compararon los catalizadores Ru/C, Ru/SBA-15, Ru/TiO₂, Ru/ZrO₂ y Ru/Al₂O₃, utilizando como soportes C, SBA-15, TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃, respectivamente. Los resultados, presentados en la Tabla 3, mostraron que los catalizadores de rutenio soportados en C y SBA-15 lograron rendimientos de GVL del 21-22 %, mientras que aquellos soportados en óxidos metálicos exhibieron actividades significativamente menores, con rendimientos inferiores al 3 %. Además, se observó que al aumentar la relación molar AL/AF a 1:3, el rendimiento de GVL se incrementó hasta un 90 %, lo que confirma que el uso de agua como disolvente favorece la actividad de diversos catalizadores.

Tabla 3. Hidrogenación de AL con AF para generar GVL utilizando varios catalizadores de rutenio con distintos soportes.⁵³

Catalizador	% Conversión de AL	% Rendimiento de GVL
Ru/C*	29	21
Ru/SBA-15*	31	22
Ru/Al ₂ O ₃ *	16	3
Ru/TiO ₂ *	10	2
Ru/ZrO ₂ *	11	2
Ru/C**	100	90

Condiciones de reacción: *AL (2 mmol), AF (2 mmol), catalizador metálico soportado al 5% en peso (0,02 g), agua (1mL), temperatura (150 °C), tiempo (5 h).** AL (2 mmol), AF (6 mmol), catalizador (0,02 g), agua (1mL), tiempo (5 h).

Recientemente, el uso de Ru/C como catalizador en la conversión de ácido levulínico (AL) y ácido fórmico (AF) ha cobrado gran relevancia debido a su compleja estructura porosa, alta superficie específica y propiedades químicas únicas. Este catalizador descompone rápidamente el ácido fórmico en H₂ y CO₂ sobre su superficie, favoreciendo la hidrogenación de AL. En un estudio realizado por Feng et al., se reportó la producción de γ -valerolactona (GVL) a partir de AL utilizando AF como única fuente de hidrógeno, en presencia de trietilamina. La conversión máxima de AL alcanzó el 87.26 %, mientras que el rendimiento de GVL fue del 80.75 %, empleando 3 mL de trietilamina, 0.02 mol de AL y 0.06 mol de AF en un reactor hidrotermal a 160 °C durante 180 minutos, con 0.2 g de Ru/C.

Este estudio proporcionó información valiosa sobre la producción de GVL a partir de AL, destacando el papel clave del catalizador Ru/C y la importancia de las condiciones de reacción en la optimización del rendimiento.⁵⁴

Dentro de los diversos catalizadores, los óxidos mixtos destacan como soportes debido a su bajo costo, sus propiedades ácido-base y su gran área superficial. Estos materiales han sido ampliamente estudiados en reacciones para la derivatización de biomasa, ya que la adecuada selección de metales de transición permite la introducción de distintos sitios activos, aumentando la versatilidad del catalizador. Hussain investigó la hidrogenación catalítica de ácido levulínico (AL) con ácido fórmico (AF) para la producción de γ -valerolactona (GVL) utilizando catalizadores de hidrotalcita Mg-Al calcinados bajo N₂. Se observó que los rendimientos catalíticos de la hidrotalcita calcinada de Mg/Al durante la hidrogenación de AL fueron significativamente mayores que los obtenidos con óxido de magnesio (MgO) y con mezclas físicas de MgO-Al₂O₃. Aunque el MgO puro mostró una mayor actividad en las primeras horas de reacción, presentó una desactivación gradual con el tiempo. Bajo condiciones optimizadas, el catalizador de hidrotalcita Mg/Al con una relación Mg/Al de 3:1 mostró un rendimiento superior, alcanzando una alta selectividad hacia GVL del 98 % y una conversión total de AL tras 10 horas de reacción a 270 °C⁵⁵. Sin embargo, a pesar de que este catalizador es capaz de activar el ácido fórmico para generar hidrógeno y facilitar la hidrogenación de AL hacia GVL, su eficiencia se ve limitada por los largos tiempos de reacción y las altas temperaturas requeridas.

1.4 Catálisis homogénea

La catálisis homogénea se refiere a un sistema en el que tanto los reactivos como el catalizador se encuentran en la misma fase, generalmente en fase líquida. Este tipo de catálisis suele involucrar complejos de coordinación con metales de transición, ya que estos catalizadores permiten obtener altos rendimientos y productos de alta pureza.⁵⁶

1.5 Generalidades de los complejos de coordinación

Un complejo de coordinación, también conocido como complejo metálico, es una molécula que posee un centro metálico unido a ligantes (átomos, iones o moléculas que donan electrones al metal). Los cationes metálicos centrales actúan como ácidos de Lewis, mientras que los ligantes, al donar electrones, funcionan como una base de Lewis. Los complejos comúnmente tienen un número de coordinación de 6, aunque este puede oscilar entre 1 y 16.⁵⁷

Los complejos de coordinación a base de rutenio con ligantes de pinza de tipo *N,N,N* son catalizadores de interés debido a su capacidad para llevar a cabo diversas reacciones a bajas temperaturas y por su alta selectividad, especialmente en reacciones de transferencia de hidrógeno.⁵⁶ Un aspecto crucial en la síntesis de estos catalizadores es la selección de grupos funcionales donadores capaces de establecer enlaces de coordinación, facilitando así la formación de estos sistemas.

1.5.1 Ligantes tipo pinza

En términos generales, un ligante tipo pinza se refiere a un ligante con tres grupos de anclaje que ocupan sitios de unión alrededor de un átomo metálico central (M), adoptando generalmente una geometría meridional. Estos ligantes presentan una estructura del tipo **EYE**,⁵⁸⁻⁶¹ donde E suele ser un donante neutro de dos electrones, mientras que Y puede ser un ligante aniónico o neutro (Figura 7).

Las posibles modificaciones estructurales de estos ligantes permiten ajustar las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico, lo que resulta particularmente valioso en catálisis homogénea. Además, su estabilidad térmica excepcional es una de sus características más

destacadas. Su interés radica en sus numerosas aplicaciones exitosas en diversas reacciones químicas, como el acoplamiento cruzado, la deshidrogenación, las hidrofuncionalizaciones, las reacciones aldólicas y de Michael, así como las reacciones de transferencia de hidrógeno.⁶²⁻⁶⁴

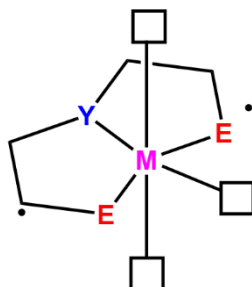


Figura 7. Estructura general del complejo de ligante tridentado.

En general, los ligantes son importantes debido a su influencia en el potencial redox del complejo. Cuantos más electrones done el ligante, mayor será el potencial redox, lo que conlleva a una mayor estabilidad del complejo. Los ligantes tipo pinza, una familia de ligantes tridentados, son altamente efectivos en catálisis. Su desarrollo ha sido crucial para diseñar catalizadores altamente activos con metales de transición.⁶⁵

1.5.2 Ligantes de tipo NNN

Existen 14 categorías de ligantes tipo pinza, clasificadas según sus átomos donadores: CCN, CNN, NCN, NNN, NPN, ONN, ONO, PCP, PNN, PNO, PNP, PNS, NNS y PPP. Particularmente, los ligantes tipo NNN han recibido gran atención, ya que en los últimos años han sido ampliamente utilizados en reacciones de transferencia de hidrógeno.

Los grupos del sistema de pinza tipo NNN pueden adoptar diferentes conformaciones, lo que influye en la geometría del centro metálico y en la interacción metal-ligante. En este contexto, se han sintetizado diversos ligantes tipo NNN, principalmente basados en piridina, y se han coordinado a distintos centros metálicos, como se muestra en la Figura 8.

Las propiedades electrónicas y estéricas de los grupos introducidos en las posiciones 2 y 6 de la piridina permiten diseñar y ajustar fácilmente los ligantes NNN basados en esta estructura. Estas modificaciones pueden influir en sus propiedades, como la eficiencia, la actividad y el comportamiento, además de generar variaciones en el ligante debido a la presencia de otros grupos donadores. Asimismo, los cambios en la estructura del ligante pueden afectar la selectividad de las reacciones catalíticas.⁶⁶

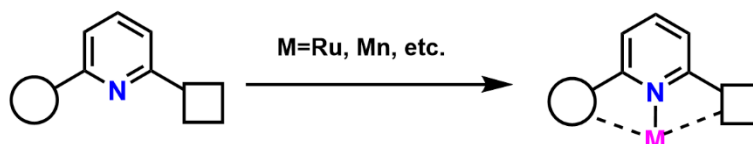


Figura 8. Construcción de complejos tridentado basados en piridina.

1.5.3 Triazol

La estructura del triazol se ha vuelto cada vez más atractiva en muchas áreas, incluida la química orgánica, la medicina y la biología, proporcionando una plataforma versátil para la síntesis de ligantes tridentados tipo NNN (Figura 9).^{67,68} Además, los 1,2,3-triazoles han tenido un creciente interés en el campo de la química organometálica como nuevos ligantes para la síntesis de complejos de metales de transición. Estos complejos se están explorando para su aplicación en química medicinal como agentes terapéuticos, en fotoquímica por sus propiedades fotofísicas y en catálisis como precursores de catalizadores para diversas transformaciones.⁶⁹

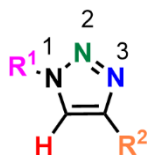


Figura 9. Estructura del 1,2,3-triazol

En la búsqueda de nuevos sistemas de ligantes tipo NNN con propiedades específicas, se han explorado estrategias basadas en la química *click*, particularmente en la síntesis de 1,2,3-triazoles. Esto se debe a que su obtención es relativamente sencilla mediante la cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC), como se muestra en la Figura 10.

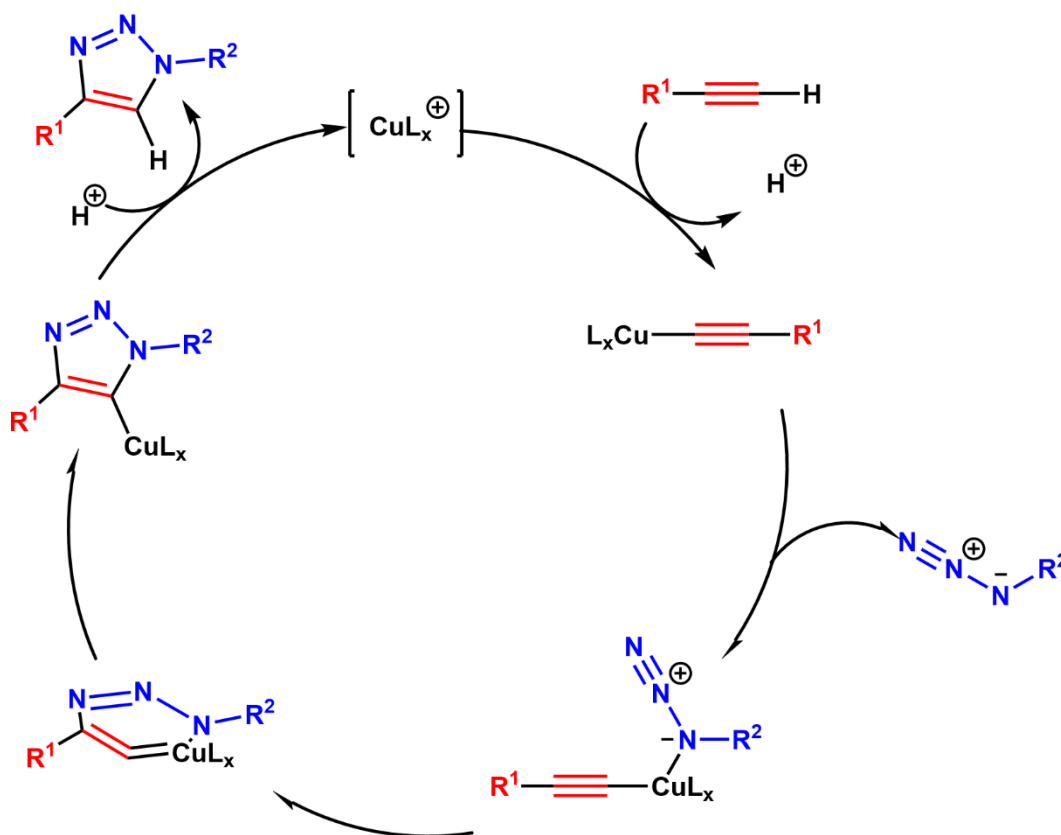


Figura 10. Cicloadición catalizada por cobre (CuAAC)

Los complejos metálicos con estructuras tipo *NNN*, donde los triazoles actúan como grupos donadores, han demostrado ser catalizadores prometedores para varias reacciones orgánicas, incluida la hidrogenación por transferencia de compuestos carbonílicos. La hidrogenación catalítica representa un área de investigación inmensamente significativa dentro del ámbito de la química organometálica y la catálisis homogénea.¹⁴

1.6 Generalidades de la reacción de hidrogenación por transferencia

La hidrogenación es una de las reacciones más estudiadas debido a su amplio uso tanto en laboratorios químicos como en la industria de productos farmacéuticos, agroquímicos y productos finos. En general, existen dos métodos principales para la hidrogenación de compuestos orgánicos. El primero es la hidrogenación directa con hidrógeno molecular (H_2),

que presenta ciertas limitaciones debido a su naturaleza inflamable y a las altas temperaturas y presiones requeridas. El segundo método es la hidrogenación por transferencia catalítica (THC), en la cual el hidrógeno se transfiere desde diversas fuentes, como ácido fórmico, alcoholes, hidrato de hidracina o agua, etc.^{70,71} Este método ofrece ventajas significativas, como una mayor selectividad y reactividad, además de minimizar la producción de residuos y subproductos.

La hidrogenación por transferencia de hidrógeno es una reacción en donde el hidrógeno es desplazado de una molécula donadora (DH₂) a una molécula aceptora (A) como se observa en la Figura 11, es el movimiento de un ion hidruro y un protón, donde el mecanismo de la transferencia depende del catalizador, los reactivos y las condiciones de reacción.⁷²

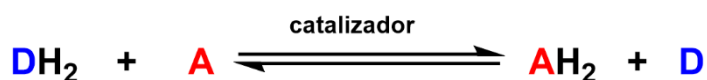


Figura 11. Reacción general de TH

Los catalizadores metálicos juegan un papel crucial en la hidrogenación de compuestos orgánicos. En los últimos años, se ha prestado interés a los catalizadores homogéneos a base de metales nobles como rutenio (Ru), el iridio (Ir) y el rodio (Rh).⁷³ En particular, el rutenio ha desempeñado un papel principal en el diseño de estos catalizadores altamente estereoselectivos, que han recibido una atención considerable en las últimas décadas.

1.6.1 Fuentes de hidrógeno en las reacciones de transferencia de hidrógeno

Una molécula donadora seleccionada adecuadamente proporciona el hidrógeno de una reacción de transferencia. La opción más beneficiosa es cuando la molécula donadora es capaz de coordinarse con el centro catalítico permitiendo la obtención del hidrógeno, en condiciones relativamente suaves.⁷² La elección de una molécula donadora depende principalmente de los siguientes parámetros:

- a) El tipo de reacción
- b) La naturaleza química del grupo funcional objetivo que se va a reaccionar
- c) La solubilidad en el medio de reacción

- d) La influencia en el equilibrio de la reacción
- e) No debe formar productos secundarios tóxicos
- f) Utiliza condiciones suaves

Acido fórmico

Uno de los donadores de hidrógeno más comunes es el ácido fórmico, el cual se ha utilizado como fuente de hidrógeno debido a que puede derivarse de la biomasa. Presenta una capacidad de hidrógeno del 4.4% en peso, una densidad de almacenamiento de energía de 1.47 kWh/kg y una energía libre de deshidrogenación de -32.9 kJ/mol. Sin embargo, el ácido fórmico (AF) puede sufrir una descomposición competitiva a través de la deshidratación, por lo que el desarrollo de sistemas catalíticos selectivos juega un papel importante. Como se observa en la Figura 12, la descomposición libre de CO₂ del ácido fórmico a través de la reacción **a)** es clave para la obtención de hidrógeno a partir de ácido fórmico.^{44,74}

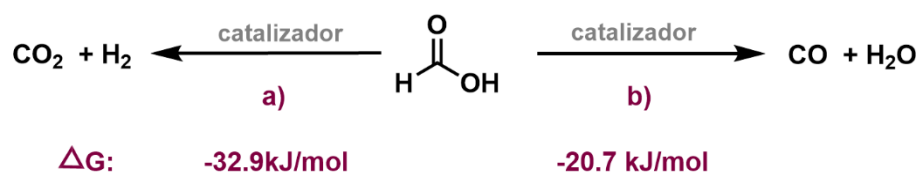


Figura 12. Activación de ácido fórmico

Alcoholes

Los alcoholes representan el grupo principal de fuentes de hidrógeno en las reacciones de transferencia. Se pueden utilizar alcoholes primarios y secundarios, los alcoholes secundarios son mejores moléculas donadoras que los alcoholes primarios. Se ha demostrado que los aldehídos formados a partir de alcoholes primarios (como donadores) pueden actuar como veneno para el catalizador. Pueden descomponerse durante la reacción y formar moléculas de CO (formadas por descarboxilación, una reacción secundaria) que puede obstaculizar la actividad catalítica de los metales utilizados. Una de las especies donadoras más utilizadas es el 2-propanol (también llamado isopropanol), tiene una capacidad de hidrogenación del 3.3% en peso⁷⁵, es un compuesto económico, no tóxico y disponible comercialmente está

molécula tiene la ventaja de actuar también como disolvente de una reacción de transferencia. El resultado de la transferencia de hidrógeno es la formación de acetona, que se puede eliminar fácilmente de la mezcla de reacción, lo que representa una ventaja adicional.⁷² (Figura 13)

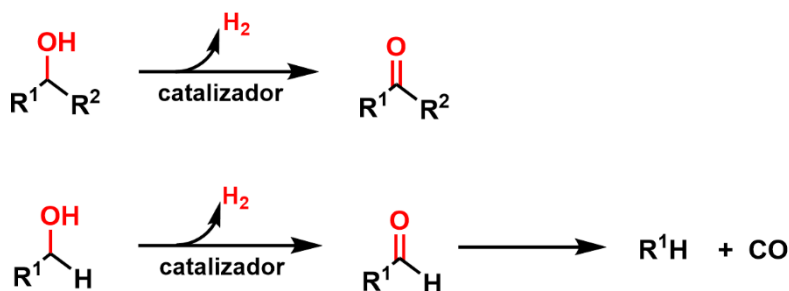


Figura 13. Alcoholes donadores de hidrógeno y sus derivados oxidados

Como se ha mencionado, los alcoholes primarios, como el etanol y el metanol, no se emplean comúnmente como donadores de hidrógeno debido a su desfavorable potencial de óxido-reducción. Sin embargo, el uso de etanol como fuente de hidrógeno ha sido objeto de estudio, ya que se ha identificado como una alternativa viable y sostenible. El etanol es una materia prima renovable que se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica, considerada una fuente prometedora para la producción de bioetanol debido a su abundancia y bajo costo. Las principales fuentes de obtención de etanol incluyen el grano de maíz y la caña de azúcar. El aprovechamiento de estas fuentes renovables posiciona al etanol como una opción favorable en la búsqueda de un futuro más sostenible en la química.⁷⁶

1.6.2 Catalizadores de rutenio (II) con ligantes tipo pinza *N,N,N* para la transferencia de hidrógeno en cetonas

Los complejos de rutenio(II) han recibido gran atención en los últimos años debido a su alta eficacia en reacciones de transferencia de hidrógeno. La hidrogenación por transferencia catalizada por estos complejos se ha desarrollado ampliamente, explorando distintos tipos de ligantes. En la Figura 14 se presentan algunos catalizadores basados en rutenio con ligantes tridentados tipo NNN, los cuales son estables al aire y a la humedad, y han sido empleados

en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) de cetonas, utilizando alcoholes como fuente de hidrógeno.

Diversos estudios han reportado compuestos de rutenio con ligantes tridentados tipo NNN (Figura 14), los cuales han demostrado excelente actividad catalítica en la transferencia de hidrogeno de acetofenona en presencia de isopropanol (IPA).

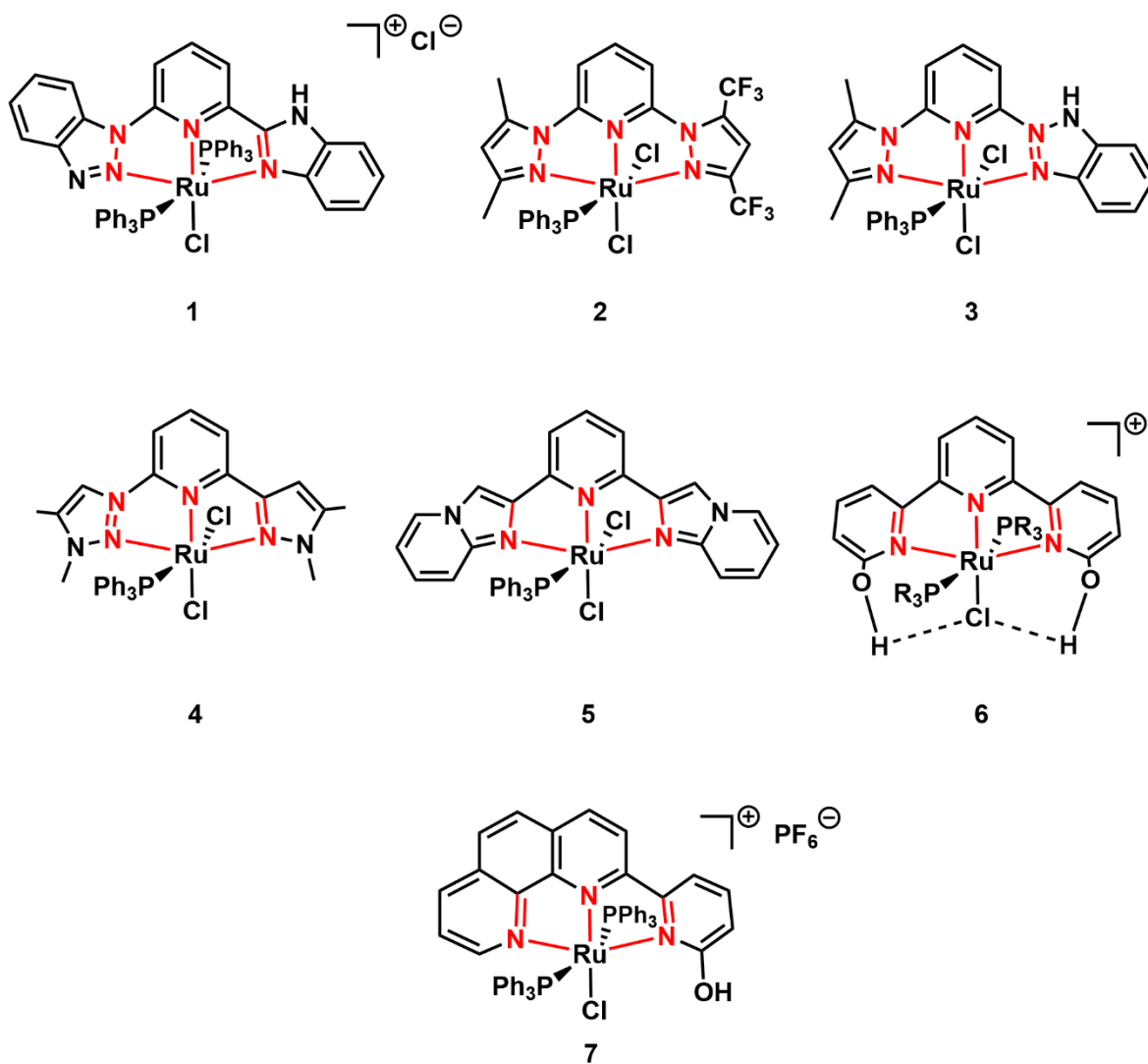


Figura 14. Catalizadores de rutenio (II) con ligantes de pinza de tipo N,N,N para hidrogenación por transferencia

En la Tabla 4 se observan los resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores en la reacción de transferencia de hidrógeno de acetofenona. Cabe destacar que los resultados para

el complejo **1** sugieren que la funcionalidad del grupo NH en una fracción coordinada de benzimidazolilo, así como la naturaleza de la coordinación asimétrica hemilábil, desempeñan un papel crucial en la mejora de la velocidad de reacción de hidrogenación por transferencia (TH) de las cetonas.⁷⁷ En general, los complejos **2-7** mostraron una excelente actividad catalítica en la transferencia de hidrógeno de la acetofenona con isopropanol como fuente de hidrógeno.⁷⁸⁻⁸³ Es importante destacar que los catalizadores tridentados con rutenio(II) son altamente activos y muestran una excelente conversión en la reacción de transferencia de hidrógeno con IPA como fuente de hidrógeno.

Tabla 4. Comparación de catalizadores Ru(II) en la reacción de hidrogenación de acetofenona.



Catalizador	Rendimiento	Condiciones de reacción	Ref.
1	97%	2.0 mmol de cetona; 20 mL <i>i</i> PrOH; 0.1 mol% del catalizador; 5 min a 82 °C; cetona/ <i>i</i> PrOK/cat.= 1000:20:1	24
2	97%	10 mmol de cetona; 10 mL de <i>i</i> PrOH; 0.2 mol% de catalizador; 10 min a 82 °C, bajo atmósfera de N ₂ cetona/ <i>i</i> PrOK/cat.= 500/15/1	25
3	98%	2.0 mmol de cetona; 20 mL de <i>i</i> PrOH; 0.05 mol% del catalizador; 30 s a 28 °C, bajo atmósfera de N ₂ ; cetona/ <i>i</i> PrOK/cat.= 500:20:1	26

4	97%	3.2 mmol acetona; 4 mL ^t PrOH; 0.2 mol% de catalizador; 2.0 mol KOH, 10 min a 82 °C, bajo atmósfera de N ₂ .	27
5	99%	2.0 mmol acetona; 20 mL ^t PrOH; 0.1 mol% de catalizador; 1 min a 82 °C, bajo atmósfera de Ar. cetona/NaOH/cat.= 1000/10/1 0.05 mmol cetona; 0.00025 mol de catalizador;	28
6	98%	0.005 mmol KO ^t Bu, 0.500 mL de ^t PrOH, 12 h a 80 °C	29
7	100%	0.83 mmol de cetona; con ^t PrOH, 30 min a 80 °C cetona/KO ^t Bu/cat. = 1000 :60:1	30

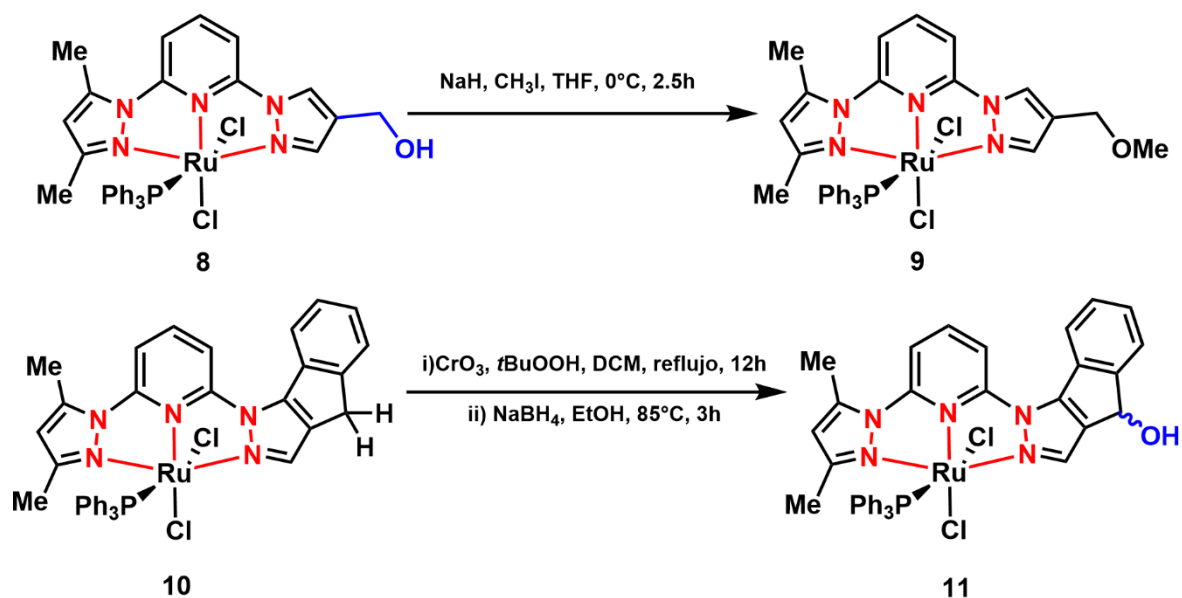
1.6.3 Ligantes tipo pinza NNN con grupos hidroxilo para la transferencia de hidrógeno catalizadas por Ru(II)

En 2019, Cao y colaboradores diseñaron ligantes tridentados con grupos –OH en la estructura del ligante NNN, los cuales fueron coordinados a rutenio (compuestos **8-11**, Figura 15) y evaluados como catalizadores en la reacción de transferencia de hidrógeno (TH). Los autores concluyeron que la presencia del grupo –OH favorece significativamente dicha reacción.

La actividad catalítica de los compuestos **8-11** se evaluó en la hidrogenación por transferencia de acetofenona en presencia de 2-propanol (0.1 M de acetofenona, 0.2 mol% del catalizador y 10 mol% de PrOK como base). Bajo estas condiciones, el compuesto **8** (Figura 15), que contiene un grupo –CH₂OH, mostró la mayor actividad, alcanzando un rendimiento del 98% en 30 s.

El efecto del grupo –OH en la estructura del compuesto **8** se evidencia al comparar su actividad catalítica con la de su análogo **9**, que presenta un grupo –OCH₃ en lugar de –OH y un rendimiento significativamente menor (27% en 30 s). Un efecto similar se observa entre

los complejos **10** (con un grupo –OH, rendimiento del 53% en 30 s) y **11** (sin grupo –OH, rendimiento del 15% en 30 s), lo que refuerza la influencia positiva del grupo –OH en la eficiencia catalítica.



Catalizador	Rendimiento (%)
8	98
9	27
10	53
11	15

Figura 15. Catalizadores tipo pinza NNN con rutenio (II) en la transferencia de hidrógeno de acetofenona con ⁱPrOH como fuente de hidrógeno.

De acuerdo con Cao y colaboradores, el efecto positivo del compuesto **8** se debe al grupo –OH, cuya acidez le permite desprotonarse en presencia de una base. En la Figura 16 se presenta un posible mecanismo para el catalizador **8**.⁸⁴ Inicialmente, el complejo **8** sufre una deshidrohalogenación inducida por la base, generando HCl y formando el intermediario A. A continuación, ocurre un intercambio aniónico seguido de una eliminación β-H (β-hidruro),

lo que da lugar al intermediario B, un hidruro de rutenio coordinativamente insaturado (Ru(II)-H).

Una vez generado el intermediario B, el mecanismo puede seguir dos rutas alternativas: **a** y **b**.

- En la ruta **a**, la cetona se activa mediante su interacción con K, formando el intermediario C. Esta interacción facilita la transferencia de H^- del metal al carbonilo, generando el intermediario D1. A partir de este punto, el mecanismo continúa a través de la participación de cationes en la reducción (intermediario D2), permitiendo la transferencia de hidrógeno (TH) de la cetona utilizando isopropanol como fuente de hidrógeno.
- Por otro lado, en la ruta **b**, la cetona se coordina directamente al centro metálico del intermediario B, dando lugar al intermedio C'. A medida que avanza la reacción de reducción, se forma el intermediario D', completándose así la TH.

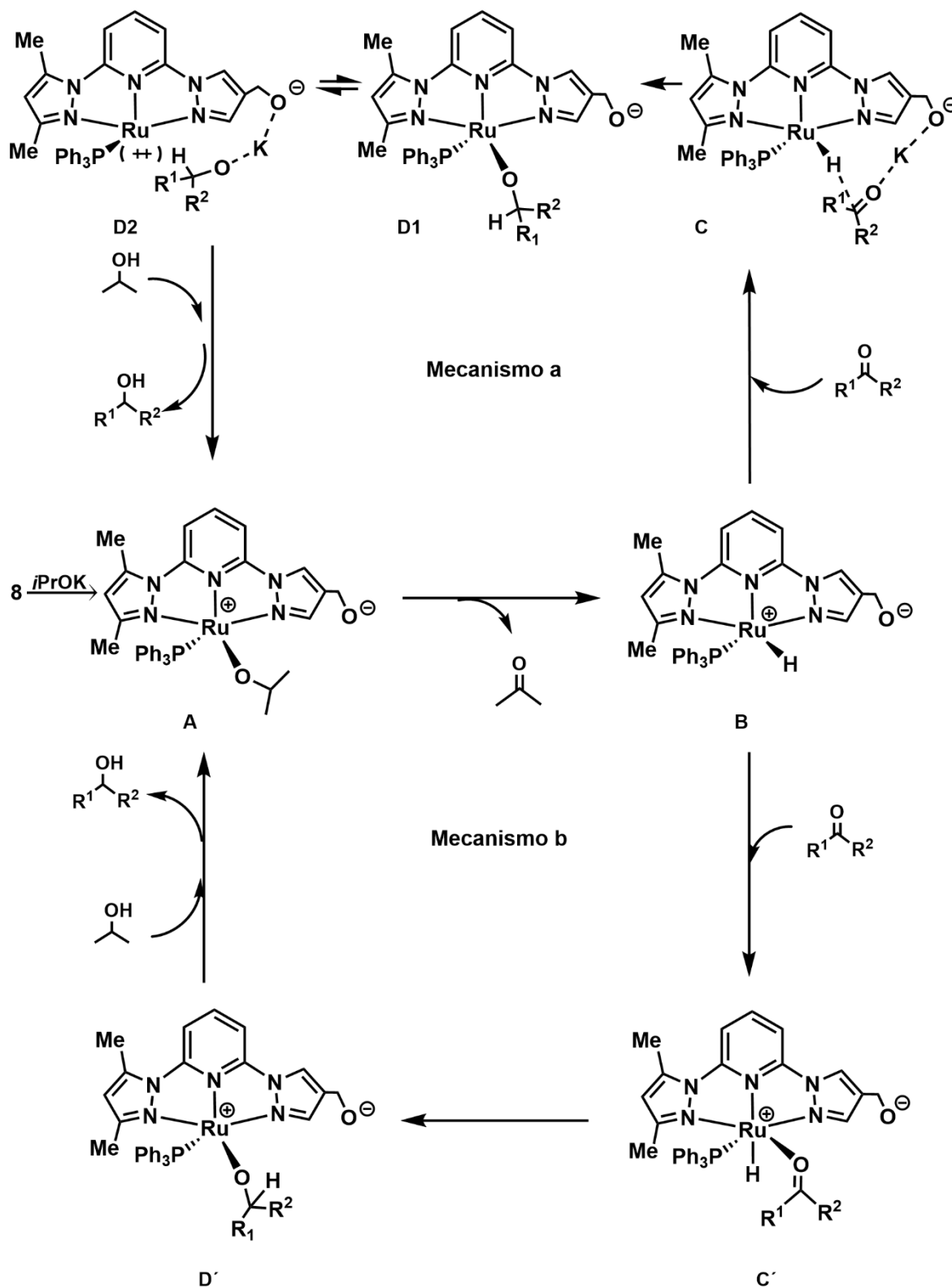


Figura 16. Ciclo catalítico propuesto.

CAPÍTULO II

SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del hidróxido doble laminar (HDL-Ru) y óxido mixto (OM-Ru) al 1%

El hidróxido doble laminar de Mg/Al-Ru (HDL-Ru) se sintetizó mediante el método de coprecipitación con una relación molar M^{2+}/M^{3+} (3:1). Utilizando $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, Na_2CO_3 y $NaOH$ como materias primas. La síntesis implicó la preparación de dos soluciones (Figura 17).

Disolución 1. En un matraz Erlenmeyer de 250mL, se disolvieron 0.10g (0.5mmol) de $RuCl_3 \cdot nH_2O$, 5.43g (14.5mmol) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 11.53g (45mmol) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 50mL de agua destilada.

Disolución 2. En un matraz Erlenmeyer de 250mL se disolvieron 5.19g (74.7mmol) de Na_2CO_3 , 7.91g (130mmol) de $NaOH$ en 50mL de agua destilada.

Posteriormente, la disolución 1 se añadió gota a gota a la disolución 2 durante aproximadamente 10 minutos con agitación constante. A continuación, la mezcla resultante se calentó a 60°C y se agitó durante 24h. Después de este tiempo, el material se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el pH del filtrado fue neutro. Por último, el producto se secó en un horno a 80°C durante 24h, obteniéndose 4.34g de hidrotalcita de Mg/Al-Ru en forma de polvo color gris claro. A continuación, el óxido mixto de Mg/Al-Ru (OM-Ru) se obtuvo por la calcinación del HDL de Mg/Al-Ru a 450°C por 4h en una mufla, su color paso de gris claro a verde claro.

La síntesis de la hidrotalcita de Mg-Al (HT) con una relación molar Mg/Al de 3:1 se realizó según el procedimiento anteriormente mencionado, pero sin el uso de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$.

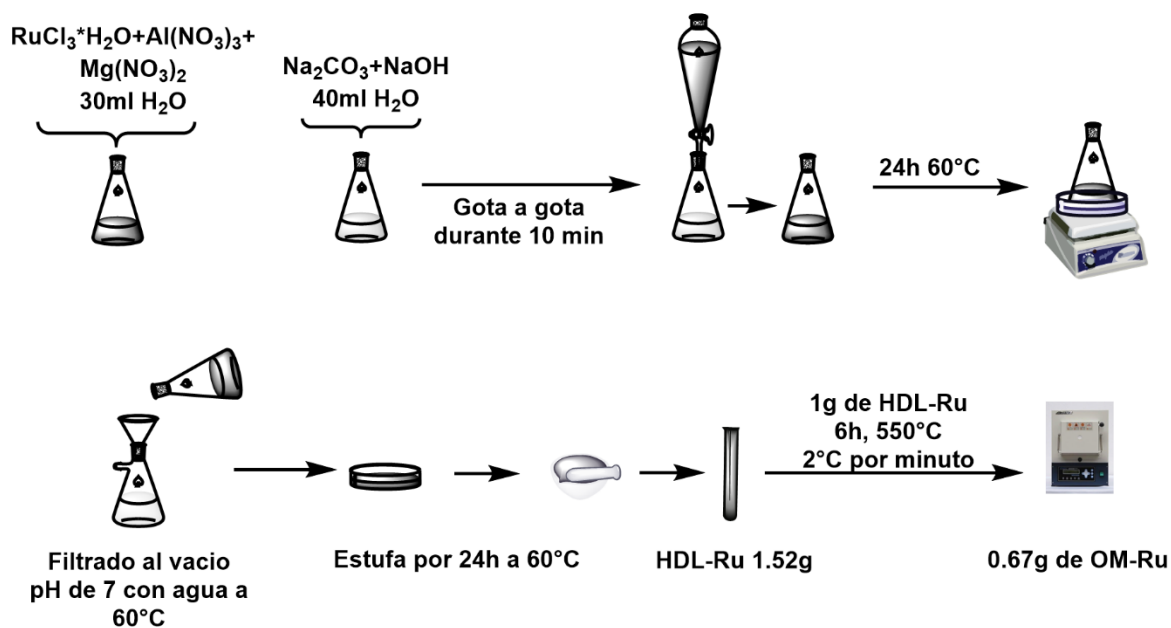


Figura 17. Síntesis del HDL-Ru y OM-Ru.

2.2 Caracterización del hidróxido doble laminar (HDL-Ru) y óxido mixto (OM-Ru) al 1%

Los difractogramas de HDL-Ru y MO-Ru se realizaron utilizando la difracción de rayos X de polvos (DRX) con radiación Cu-K α (45 kV, 40 mA). Las imágenes SEM-EDS y los espectros de emisión para ambos materiales se obtuvieron utilizando un microscopio Zeiss SUPRA 55 VP con detectores de electrones secundarios. Los espectros de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de HT -Ru y MO-Ru se llevaron a cabo en un sistema de ultra alto vacío (UHV) con microsonda de escaneo XPS PHI 5000 VersaProbe II, con una fuente de rayos X AlK α ($h\nu = 1486.6$ eV) monocromática con un diámetro de haz de 200 μm y un analizador de detector multicanal (MCD). Los espectros XPS se obtuvieron a 45° con respecto a la superficie normal y energía de análisis constante (CAE) $E_0 = 117.40$ y 11.75 eV de superficie de estudio y escaneo de alta resolución. Las posiciones de los picos se referenciaron al fotónico de fondo Ag 3d $_{5/2}$ a 368.20 eV, con un FWHM de 0.56 eV y grupos de hidrocarburos C1s a 285.00 eV, Au 4f $_{7/2}$ a 84.00 eV en la posición del nivel del pico central. El espectro XPS se ajustó con el programa MultiPak PHI y Spectral Data Processor, SDP v 4.1.

2.3 Experimentos de la hidrogenación catalítica de AL con AF como fuente de energía utilizando OM-Ru 1%

La hidrogenación catalítica del ácido levulínico (AL) usando ácido fórmico (AF) como fuente de hidrógeno se llevó a cabo en un reactor Parr. En un experimento común se coloca en el reactor 1mL de AL(9.81mmol), 1mL de AF (19.6mmol), 100 mg del catalizador (OM-Ru 1%) y 4mL de agua destilada. La reacción se llevó a cabo a varias temperaturas y tiempos de reacción. Una vez completada, la reacción se extrajo con diclorometano (3x5mL) y el disolvente se eliminó al vacío. Los experimentos con trietilamina (Et_3N) se hicieron de manera similar, pero se usaron 3mL de Et_3N en lugar de agua. Después del tratamiento, los lotes de GVL resultantes se centrifugaron y no se observó deposición de nanopartículas metálicas. Los productos de catálisis se cuantificaron con un cromatógrafo GC-MS Agilent 6890N equipado con una columna capilar Agilent DB-1MS de 30m, acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5973 equipado con detector selectivo de masas inerte y ^1H RMN. Los experimentos de RMN se registraron a 300 K en un espectrómetro Bruker Avance DMX-500 (500 MHz) utilizando TMS o solventes de protones residuales como estándar interno.

2.4 Recuperación del catalizador

Una vez finalizada la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y el producto orgánico se extrajo con acetato de etilo o diclorometano (3x5mL). A continuación, el catalizador se separó fácilmente por filtración, se lavó con agua y etanol, se secó a 150°C durante 3h y se utilizó inmediatamente en ciclos catalíticos posteriores.

2.5 Síntesis de ligante tridentado (L1)

El ligante tridentado se sintetizó en cuatro pasos utilizando un procedimiento adaptado.⁸⁵

- **Síntesis del 2-azidoetanol (1):** En un matraz bola se agregó 2-bromoetanol(15.38mmol) y azida de sodio (18.46mmol) en una proporción molar de 1:1.2. La mezcla se mantuvo bajo reflujo durante 12 horas en una disolución de 10mL de tBuOH/ H_2O en una proporción 1:1. Transcurrido este tiempo, se detuvo la reacción añadiendo 10mL de agua. Posteriormente, al producto de reacción se le realizaron extracciones con diclorometano

(3x20mL). La fase orgánica obtenida se secó con sulfato de sodio anhidro, el solvente se evaporó y el producto final se almacenó en refrigeración.

- **Síntesis de 2,6-bis((trimetilsilil)etinil)piridina (2):** Como segundo paso en un matraz Schlenk se añadieron 2.12g (8.95mmol) de 2,6-dibromopiridina, 620mg (0.88 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 200mg (1.05mmol) de CuI y bajo atmosfera de nitrógeno se añadieron 2.19g (22.9mmol) de etiniltrimetilsilano, 6mL de Et_3N y 36mL de THF. La reacción se mantuvo en agitación durante 12h a temperatura ambiente, conservando la atmosfera inerte. Al término de este tiempo, se añadieron 10mL de una solución saturada de NH_4Cl . El producto de la reacción se extrajo con diclorometano (3x20mL) la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 , se filtró y se evaporó a presión reducida. El producto obtenido de color café se purificó mediante cromatografía en columna *flash* utilizando sílica en gel y como eluyente una mezcla de hexano/AcOEt en una proporción de 95:5. El producto, 2,6-bis((trimetilsilil)etinil)piridina se obtuvo en forma de sólido café claro con un rendimiento del 97.9%. Se realizaron estudios de resonancia magnética nuclear, en el espectro de resonancia de RMN ^1H y de RMN ^{13}C , se identifican las señales correspondientes a la molécula esperada. RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) : δ 7.57 (dd, $J = 8.1, 7.5$ Hz, 1H), 7.36 (dd, $J = 7, 0.3$ Hz, 2H), 0.24 (s, 16H). RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) : δ 143.5, 136.3, 126.8, 103.3, 95.5, 77.4, 77.2, 76.9, -0.2.
- **Síntesis de 2,6-dietinilpiridina (3):** En el tercer paso la reacción se llevó a cabo en un matraz bola. Se añadió 1g (3.68 mmol) de 2,6-bis((trimetilsilil)etinil)piridina con 15mL de diclorometano, y se añadieron 530.36g (13.25mmol) de NaOH disuelto en 15mL de metanol. Se dejó en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después de ese tiempo, se evaporaron los disolventes y el producto se purificó mediante cromatografía en columna utilizando sílica gel, con una mezcla de hexano/AcOEt en una proporción de 90:10 como eluyente. El producto 2,6-dietinilpiridina (3) se obtuvo como un sólido color café claro con un rendimiento del 98%. En el espectro de resonancia de RMN ^1H y de RMN ^{13}C , se identifican las señales correspondientes a la molécula

esperada. RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7.62 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 3.14 (s, 2H). RMN ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) δ 142.8, 136.6, 127.2, 82.2, 77.8.

- **Síntesis de ligante tridentado (4):** Como último paso, en un tubo de reacción se añadió 99.62mg (0.399 mmol) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 158.18mg (0.798 mmol) de ascorbato de sodio y 250mg (1.966 mmol) de 2,6-dietilpiridina en 7.5mL de tBuOH, seguido de 354.41mg (4.52 mmol) de 2-azidoetanol disuelto en 7.5mL de agua. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas a 100 °C. Pasado este tiempo, se retiró del calor y se añadieron 10mL de una solución saturada de EDTA/ NH_4OH . A continuación, se realizó una extracción con acetato de etilo (3x20mL), el producto se secó con Na_2SO_4 y se evaporaron 2/3 partes del volumen obtenido. Se formó un precipitado, que posteriormente se filtró y se lavó con acetato de etilo frío. Obteniéndose un sólido de color blanco con un rendimiento del 86%. En el espectro de resonancia de RMN ^1H y de RMN ^{13}C , se identifican las señales correspondientes a la molécula esperada. RMN ^1H (500 MHz, DMSO) δ 8.62 (s, 2H), 7.97 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 4.51 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H), 3.86 (s, 4H), 3.33 (s, 1H). RMN ^{13}C (126 MHz, DMSO) δ 150.0, 146.9, 138.1, 123.8, 118.2, 59.8, 52.5.

2.6 Síntesis del complejo de coordinación (C1)

En un matraz bola de 100ml con un agitador magnético se agregaron 117.4 mg (0.24 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)_4]$, 100mg (0.24 mmol) de ligante **L1** y 10 ml de THF. La mezcla de reacción resultante se calentó a 83°C durante 48 horas. Luego se evaporó la solución a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice usando $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Acetona}$ (50:50) como eluyente. El complejo **C1** se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento del 81.9%. RMN ^1H (500 MHz, DMSO) δ 9.15 (s, 1H), 8.19 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.12 (t, 1H), 4.59 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.89–3.83 (m, 2H), 3.53 (s, 3H). RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO) δ 146.30, 137.20, 125.67, 118.24, 59.38, 54.07, 46.63, 23.28. Análisis calculado para **C1**, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}_3\text{RuS}$: C, 32.67; H, 3.84; Cl, 12.86; N, 17.78. Encontrado: C, 32.71; H, 4.01; N, 17.59. Los espectros de masas ESI-TOF de **C1** mostraron un pico de ion $[(\text{M}-\text{Cl}) + \text{K}]^+$ a m/z 556.05 calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClN}_7\text{O}_3\text{RuS}$.

2.7 Experimentos catalíticos para C1

Las reacciones se realizaron en tubos de reacción de 25mL equipados con un agitador magnético, se utilizó un equipo de reacción Carousel 12 Plus. En los tubos se agregó una mezcla del catalizador de Ru (0.01 mmol), cetona o derivados de benzaldehído (1 mmol), base (0.1 mmol) y 4ml de etanol o isopropanol. La mezcla de reacción se agitó y se calentó a 90°C o a temperatura ambiente durante diferentes tiempos de reacción. Después de los tiempos de reacción indicados, las mezclas resultantes se enfriaron a temperatura ambiente, se filtraron a través de Celita y se analizaron mediante GC-MS. Después de tomar una alícuota para el análisis GC-MS, los productos en crudo seleccionados se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice usando AcEtO/hexano como eluyente y se analizaron mediante ^1H NMR.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos X de polvos (DRX) del HDL-Ru y OM-Ru 1%

La difracción de rayos X del HDL-Ru (Figura 18) muestra los picos característicos de la hidrotalcita de Mg/Al en los ángulos 2θ con valores de 11.4° , 23.1° , 34.8° , 39.2° , 46.7° , 60.9° , 62.2° y 66.03° correspondientes a los planos (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) y (116).⁸⁶ Mientras que los patrones de DRX del OM-Ru presentan dos picos en los ángulos 43.3° y 62.6° , correspondientes a la difracción de los planos (200) y (220), respectivamente, característicos de una estructura tipo periclusa.⁸⁷ El OM-Ru tiene una sola fase, pero la anchura de los picos indica una baja cristalinidad, lo que demuestra que la incorporación de iones de rutenio en la estructura provoca distorsiones en el arreglo estructural. Esto se debe a que el radio iónico del rutenio es mayor que el del aluminio generando tensiones estructurales.

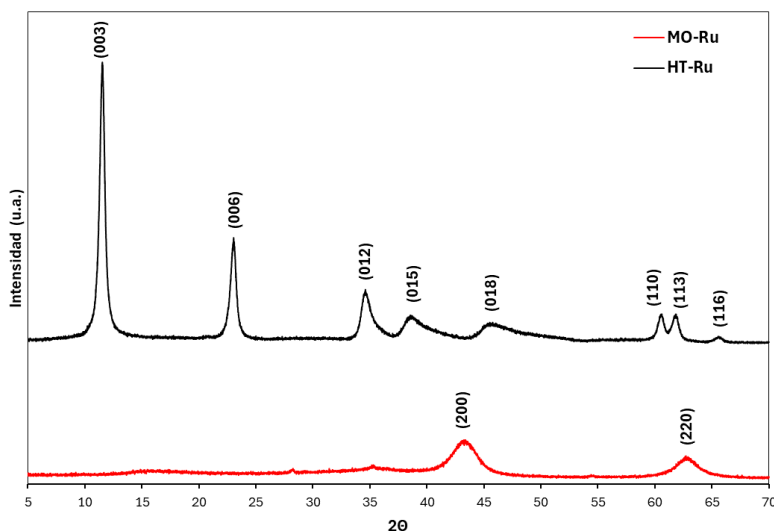


Figura 18. Difractograma de HDL-Ru y OM-Ru

La incorporación de rutenio en las láminas se confirmó mediante el análisis de los parámetros de red. Como se muestra en la Tabla 5, el parámetro a , que está relacionado con la distancia entre los cationes en la capa, es mayor en el HDL-Ru. Esto se debe a que el radio iónico del rutenio ($\text{Ru}^{3+} = 0.76 \text{ \AA}$) es mayor al del aluminio ($\text{Al}^{3+} = 0.50 \text{ \AA}$). Además, la presencia de los aniones CO_3^{2-} se verificó a través del parámetro d_{003} , el cual está asociado a la distancia entre las láminas.

Tabla 5. *Parámetros de red de los catalizadores*

Catalizador	<i>d₀₀₃</i>	<i>Parámetro c (Å)</i>	<i>Parámetro a (Å)</i>
HDL Ru 1%	7.666	22.998	3.053
Hidrotalcita Mg/Al	7.603	22.810	3.036

3.2 Análisis del infrarrojo (IR) obtenido del HDL-Ru y OM-Ru

La Figura 19 muestra los espectros FT-IR del HDL-Ru y su material calcinado MO-Ru. El espectro FT-IR del HDL-Ru exhibe múltiples bandas de absorción características de la hidrotalcita en 3384, 1606.6, 1548, 1406, 1366.1, 1044, 1020.1 y 555 cm^{-1} . La banda en 3384 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace de hidrógeno del grupo OH^- presente en la capa de la hidrotalcita, mientras que la señal en 1606 cm^{-1} se asigna a la vibración de flexión de las moléculas de agua interlaminares.

En la región de los carbonatos, la banda en 1406 cm^{-1} y una banda más débil en 1300 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión fuera del plano de los aniones CO_3^{2-} . Adicionalmente, la banda en 1020 cm^{-1} también se atribuye a este anión, ya que puede estar coordinado de manera monodentada o bidentada. En la región de bajas frecuencias, la banda observada a 556 cm^{-1} está asociada a los modos de traslación de los grupos hidroxilo, influenciados por los cationes M^{3+} , lo que es característico de las hidrotalcitas. Estos resultados confirman que los precursores de los catalizadores corresponden a hidróxidos metálicos con estructuras en capas ordenadas.

Tras la calcinación del HDL-Ru, los iones CO_3^{2-} y las moléculas de agua interlaminares se eliminan, por lo que en los espectros FT-IR del material calcinado MO-Ru las bandas asociadas a estas especies desaparecen.

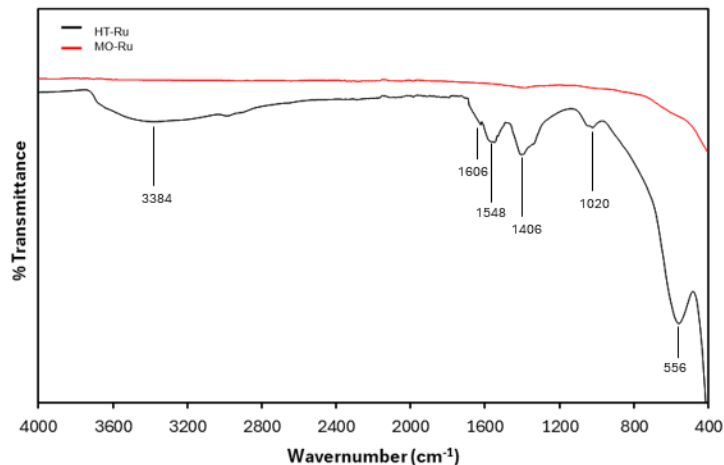
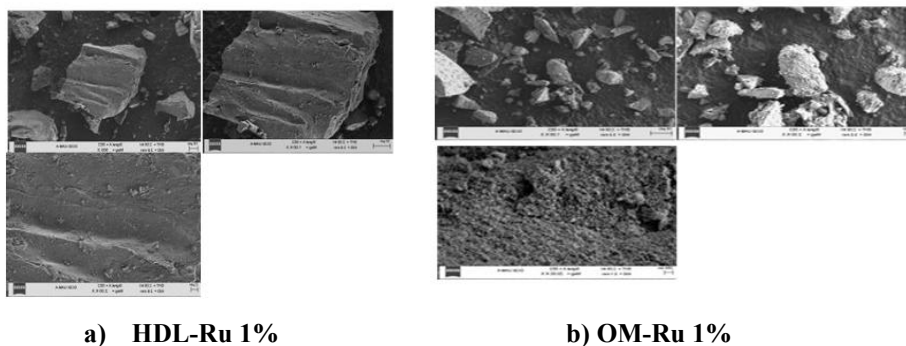


Figura 19. Espectro de IR del HDL-Ru y OM-Ru 1%

3.3 Estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) del HDL-Ru y OM-Ru

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió evaluar los cambios estructurales en el HDL-Ru tras su calcinación. La micrografía del HDL-Ru (Figura 20a) revela la presencia de micropartículas con una morfología laminar característica. En contraste, la micrografía del material calcinado (Figura 20b) muestra una transformación en la estructura, evidenciando micropartículas con una morfología de aglomerados.



a) HDL-Ru 1%

b) OM-Ru 1%

Figura 20. Micrografías SEM

Además, la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) confirmó la eliminación de los iones carbonato y las moléculas de agua durante el tratamiento térmico (Figura 21). En el espectro de HDL-Ru se detectaron los elementos Ru, Mg, Al, C y O, mientras que en el material calcinado (OM-Ru) solo se identificaron átomos de Ru, Mg, Al y O, lo que evidencia la eliminación del carbono asociado a los aniones carbonato.

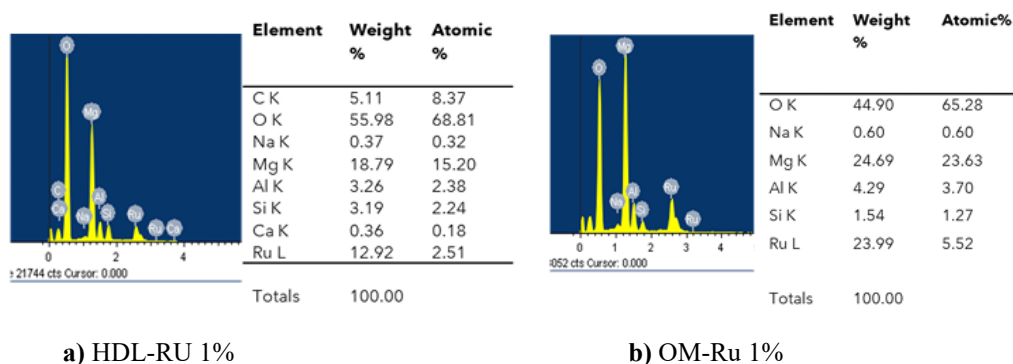


Figura 21. Espectros de emisión

3.4 Adsorción-desorción de N₂ del HDL-Ru y OM-Ru

El análisis textural del HDL-Ru y OM-Ru mediante adsorción-desorción de N₂ permitió determinar la distribución del tamaño de poro y el volumen total (Figura 22), evidenciando diferencias en la porosidad de los materiales, lo que influye en su desempeño catalítico. El material HDL-Ru exhibe un área superficial de 25 m²/g, mientras que el OM-Ru presenta un incremento de casi el triple, alcanzando 79 m²/g (Tabla 6). Este aumento se atribuye a la formación de nuevas cavidades generadas tras la eliminación de H₂O y CO₃²⁻ de la región interlaminar durante la calcinación.

Ambos materiales presentan isothermas de tipo IV(a), características de materiales mesoporosos. En el caso del OM-Ru, el bucle de histéresis se clasifica como tipo H2, según la IUPAC,⁸⁸ lo que sugiere que la calcinación generó una matriz sólida con una red porosa compleja, compuesta por cavidades de tamaños similares conectadas a través de cuellos ligeramente más pequeños. Por otro lado, la matriz de HDL-Ru exhibe grandes cavidades huecas interconectadas mediante cuellos también ligeramente más estrechos.

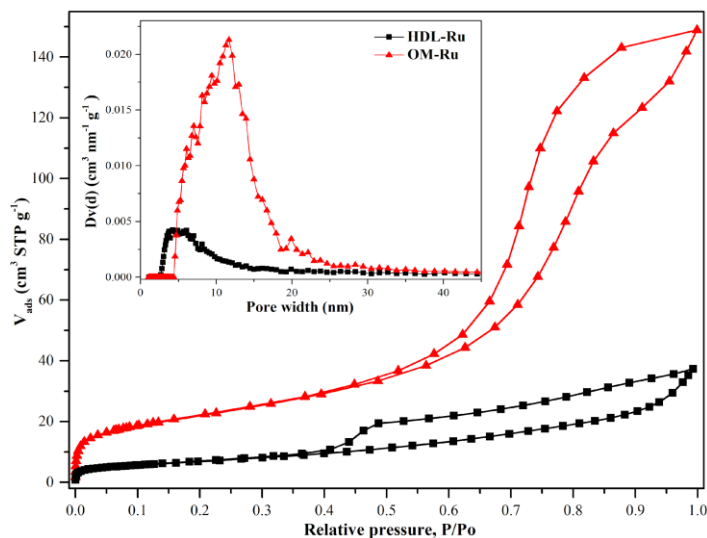


Figura 22. Isotermas de adsorción de N_2 del HDL-Ru y OM-Ru 1%

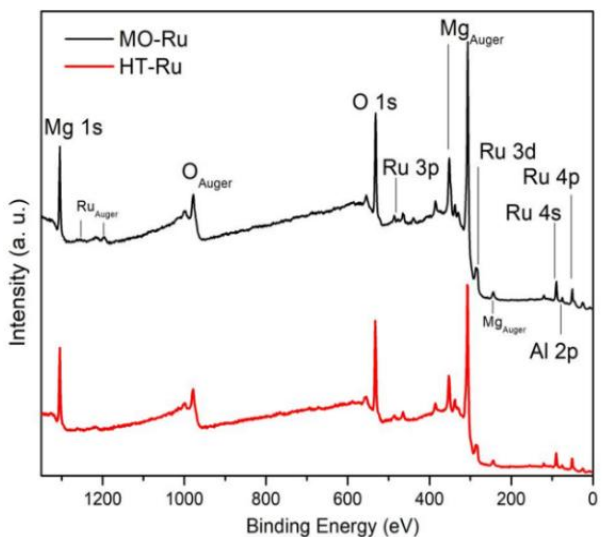
Tabla 6. Propiedades texturales de los materiales.

	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{TOTAL} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_{MESO} (nm)
HLD	25	0.038	4.3 (0.0472)
OM-Ru	79	0.204	11.7 (0.2082)

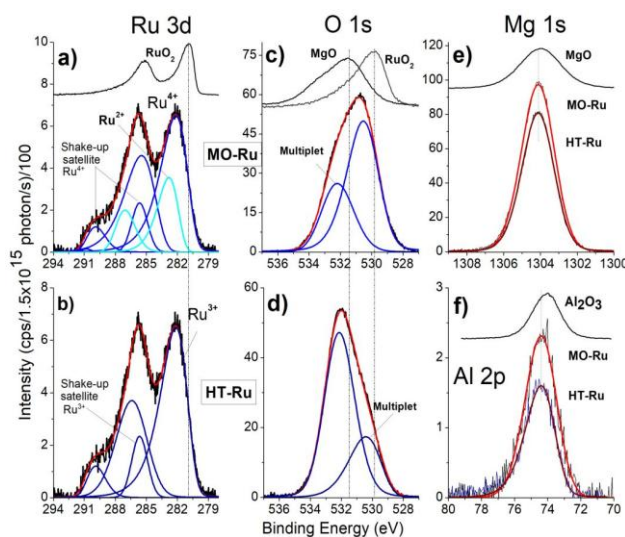
Valores obtenidos para: a) la superficie específica mediante la ecuación BET, b) el volumen total de poros calculado a una presión relativa de 0,95 y c) el tamaño medio de los poros mediante NLDFT

3.5 Análisis de superficie del HDL-Ru y OM-Ru por XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Figura 23) permitió determinar la composición química y los estados de oxidación en la superficie de los materiales HDL-Ru y MO-Ru. En el espectro de reconocimiento elemental, se observaron señales con energías de enlace a 350 eV y 1304.12 eV, correspondientes a Mg (Auger) y Mg 1s, respectivamente. Asimismo, se identificaron señales a 74.40 eV (Al 2p) y 531.56 eV (O 1s), confirmando la presencia de Mg, Al y O en ambos materiales. Además, la presencia de rutenio en la estructura se verificó mediante una señal en el rango de 294-279 eV, asociada a Ru 3d.



i)



ii)

Figura 23. i) Espectro de reconocimiento elemental y ii) espectros de interacción espín-orbital

El análisis XPS reveló que en el HDL-Ru el rutenio se encuentra exclusivamente en el estado de oxidación Ru^{3+} (100%). En contraste, en el OM-Ru se detectaron energías de enlace (BE) en el nivel $\text{Ru } 3d_{5/2}$ correspondientes a Ru^{4+} (281.25 eV), Ru^{3+} (282.15 eV) y Ru^{2+} (282.85 eV). Estos resultados indican que el rutenio es la especie más afectada durante el proceso de calcinación. Según los datos de la Tabla 7, el estado de oxidación inicial Ru^{3+} se transformó en una mezcla de Ru^{2+} y Ru^{4+} , acompañado de un cambio en la cantidad de oxígeno. Esta variación se atribuye a la eliminación de agua superficial, agua interlaminar y grupos hidroxilo unidos a las capas, lo que alteró las propiedades fisicoquímicas del material.

Tabla 7. Energías de enlace (XPS) en los niveles de núcleo Ru 3d, Mg 1s, Al 2p y O 1s de las muestras MO-Ru y HT-Ru, y la asignación de las señales de fotoemisión y sus contribuciones porcentuales al contenido químico correspondiente.

Muestra	Ru 3d _{5/2}	Ru 3d _{3/2}	Mg 1s	Al 2p	O 1s**	Valencia
	Energía de enlace (eV)					
	Composición aromica total (%)*					
HT-Ru	282.15	286.40	1304.12	74.40	532.14	Ru ³⁺
	285.65	289.90				Sat Ru ³⁺
						Mg ²⁺
						Al ³⁺
						O ²⁻
	Ru	Mg	Al	O		
%	1.3	63.0	4.5	31.2		
	281.25	285.50	1304.12	74.40	530.53	Ru ⁴⁺
	285.66	290.50				Sat Ru ⁴⁺
	282.85	278.10				Ru ²⁺
						Mg ²⁺
						Al ³⁺
						O ²⁻
	Ru	Mg	Al	O		
%	1.6	61.8	5.7	30.9		
	Referencias					
RuO ₂	280.90	285.22			532.92	Ru ⁴⁺
MgO ₂			1302.98		530.54	Mg ²⁺
Al ₂ O ₃				74.38	531.61	Al ³⁺

* Composición elemental utilizada factor de sensibilidad atómica para Ru 3d (4.529), Mg 1s (1.035), Al 2p (0.256) y O 1s (0.733), respectivamente.

** Pico principal del nivel del núcleo de O 1s. Energía de enlace (BE) correspondiente al multiplete (pico menor) para HT-Ru en 530.41 eV y para MO-Ru en 532.20 eV.

3.6 Análisis de la desorción a temperatura (TPD) programada del OM-Ru y OM sin rutenio.

Los materiales porosos pueden comportarse como ácidos y/o bases y mediante un estudio de TPD se evaluó este comportamiento utilizando gases de NH₃ y CO₂ en los óxidos mixtos con y sin rutenio.

El perfil de desorción de amoníaco (Figura 24A) permitió identificar los sitios ácidos en ambos materiales. Se observó que tanto el OM sin rutenio como el MO-Ru presentan una acidez de intensidad media a 385°C.⁸⁹ Sin embargo, la cantidad de sitios ácidos es

considerablemente mayor en el OM-Ru, lo que sugiere que la incorporación de rutenio incrementa la acidez del material.

Por otro lado, el perfil de desorción de CO₂ (Figura 24B) reveló la presencia de sitios básicos en ambos materiales. En el OM sin rutenio, se detectaron tres bandas: dos en el intervalo de 315°C a 600°C y una adicional a 718°C, lo que indica la existencia de al menos tres tipos de sitios básicos con diferentes naturalezas y fuerzas. En contraste, el OM-Ru mostró una única banda intensa a 385°C, correspondiente a sitios básicos de fuerza media. Estos resultados sugieren que la incorporación de rutenio favorece el aumento de sitios básicos intermedios.

En términos generales, la presencia de rutenio en el óxido mixto no solo incrementa el número total de sitios ácidos, sino que también homogeneiza la fuerza de los sitios básicos. Como resultado, se obtiene un predominio de sitios de fuerza media, lo que indica que el rutenio estabiliza los sitios básicos al modificar las interacciones electrónicas con los oxígenos de la estructura del óxido.

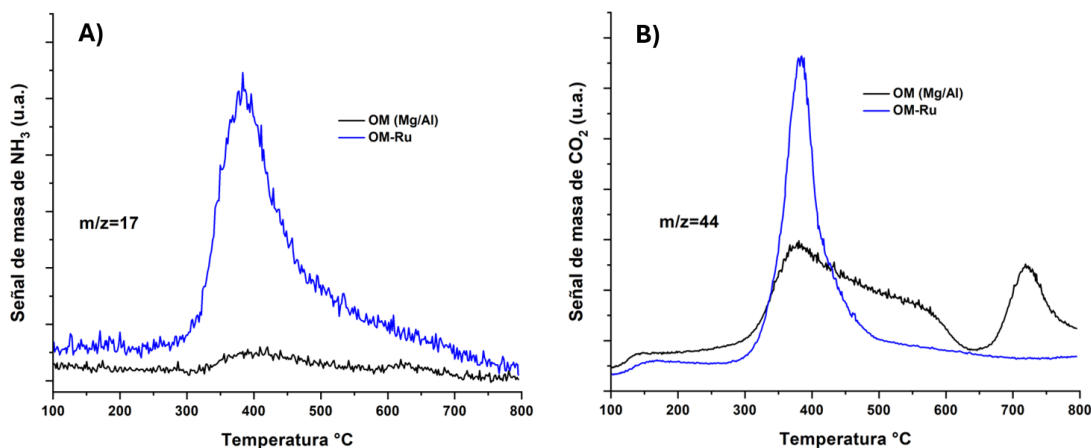


Figura 24. A) Perfil TPD-NH₃ de OM-Ru y OM sin rutenio y B) Perfil TPD-CO₂ de OM-Ru y OM sin rutenio.

3.7 Estudios catalíticos de la producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico (AL) y ácido fórmico (AF) usando el OM-Ru 1%

3.7.1 Reacción de hidrogenación de AL con AF como fuente de hidrógeno catalizada por el OM-Ru

Los estudios catalíticos comenzaron con la evaluación de la actividad del HDL-Ru, OM-Ru y OM sin rutenio bajo las mismas condiciones reportadas por Xuebin et al., quienes emplearon Ru(5%)/C como catalizador en la hidrogenación del ácido levulínico (AL), utilizando ácido fórmico (AF) como fuente de hidrógeno y trietilamina (Et₃N) a 160°C durante 3 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8.⁴⁵ Bajo estas condiciones de reacción, el OM-Ru alcanzó un rendimiento del 86% (entrada 2), superando el valor reportado por Xuebin (80.7%). En contraste, el HDL-Ru mostró una conversión del 53% (entrada 1), inferior a la obtenida con el OM-Ru. Esta diferencia se atribuye a la mayor área superficial y mayor cantidad de sitios activos en el OM-Ru, lo que incrementa la probabilidad de interacción entre el catalizador y las moléculas reactivas, favoreciendo la activación del AF para generar H₂ y CO₂. Dado que el OM-Ru posee sitios ácido-base, se evaluó su desempeño en la hidrogenación de AL con AF en medio acuoso y sin base, obteniendo una conversión del 100% y una selectividad del 99% hacia la formación de GVL (entrada 3). En contraste, cuando la reacción se llevó a cabo con el OM sin rutenio, no se observó hidrogenación de AL con AF (entradas 4 y 5).

Estos resultados confirman que el rutenio es la especie activa y que, en combinación con los sitios ácidos y básicos presentes en el material, permite la activación selectiva del AF y la eficiente hidrogenación del AL para generar selectivamente la GVL. Debido a la alta conversión y selectividad obtenidas con el OM-Ru en medio acuoso y sin base, los experimentos posteriores se realizaron bajo estas mismas condiciones.

Tabla 8. Reacción de hidrogenación catalítica de ácido levulínico utilizando diferentes medios de reacción.

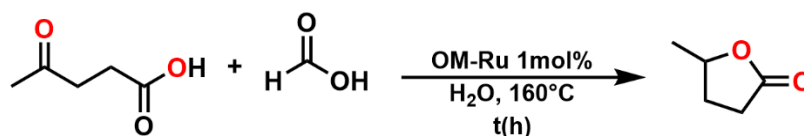
Entrada	Catalizador	Base	Relación AL:AF	%Conversión	%Selectividad
1	HT-Ru	Et ₃ N	1:2	53	46
2	OM-Ru	Et ₃ N	1:2	89	86
3	OM-Ru	---	1:2	100	99
4	*OM-Mg/Al	Et ₃ N	1:2	0	0
5	*OM-Mg/Al	---	1:2	0	0

Condiciones de reacción: ácido levulínico (9.81mmol), ácido fórmico (19.6mmol), OM-Ru (0.01 mmol, basado en el contenido de Ru) a 160°C por 3h.

3.7.2 Efecto del tiempo de reacción en la hidrogenación de AL con AF utilizando el catalizador de OM-Ru.

Uno de los parámetros estudiados fue el efecto del tiempo en la reacción de hidrogenación del AL con AF, evaluando tiempos en un rango de 0.5 a 6 h (Tabla 9). Los rendimientos de la GVL fueron bajos a la media hora (5%) y a la hora (58%). Sin embargo, a medida que el tiempo de reacción aumentó a 1.5 h, la conversión del AL incrementó considerablemente, alcanzando el mayor rendimiento de GVL (99%). El rendimiento de la GVL disminuye ligeramente a tiempos de reacción más altos, lo que indica que la hidrogenación del AL se vuelve más desafiante con tiempos de reacción prolongados. (Figura 25)

Tabla 9. Reacción de hidrogenación catalítica de ácido levulínico utilizando diferentes tiempos de reacción.



Entrada	Relación		t(h)	%Conversión	%Selectividad
	Al:AF				
1	1:2		0.5	5	5
2	1:3		1	58	58
3	1:4		1.5	100	99
4	1:5		3	100	95
5	1:6		4	100	95
6	1:7		6	100	97

Condiciones de reacción: ácido levulínico (9.81mmol), ácido fórmico (19.6mmol), OM-Ru (0.01 mmol, basado en el contenido de Ru) y 4mL de H₂O a 160°C.

El tiempo de reacción es un factor crítico, ya que durante los primeros 30 minutos, la descomposición del AF genera una cantidad suficiente de H₂ para llevar a cabo una hidrogenación eficiente del AL. En este período, se observa un aumento de presión en el reactor debido a la producción de gases (H₂ y CO₂), lo que favorece la conversión del AL. Sin embargo, la formación de GVL requiere un tiempo adicional, dado que involucra

múltiples reacciones consecutivas. Con base en los resultados obtenidos, se determinó que el tiempo óptimo de reacción es de 1.5 horas.

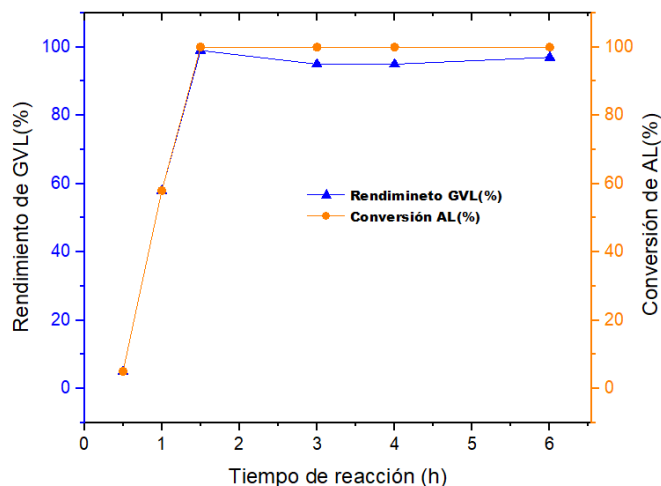
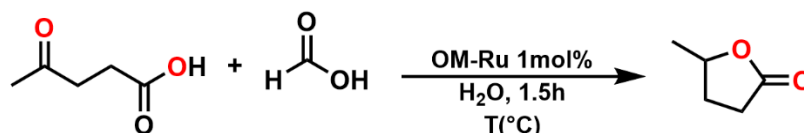


Figura 25. Variación de tiempo de reacción.

3.7.3 Efecto de la temperatura en la hidrogenación de AL con AF utilizando el catalizador de OM-Ru.

La temperatura es otro parámetro crucial en la reacción de hidrogenación de AL con AF utilizando el catalizador OM-Ru. Por ello, se evaluó su efecto en un rango de 120-170 °C durante 1.5 horas (tiempo de reacción óptimo). Los resultados del estudio de temperatura se presentan en la Tabla 10 y la Figura 26. Según estudios previos, la descomposición catalítica del ácido fórmico en H₂ y CO₂ con catalizadores basados en rutenio comienza a 120 °C,⁶ por lo que esta fue la temperatura inicial del estudio. Como se muestra en la Figura 26, la conversión de AL aumenta con la temperatura, alcanzando su rendimiento máximo a 150 °C y manteniéndose estable hasta 170 °C. Es importante destacar que la selectividad hacia GVL no se vio afectada por este incremento de temperatura. Con base en estos resultados, se determinó que la temperatura óptima de reacción es 150 °C.

Tabla 10. Reacción de hidrogenación catalítica de ácido levulínico a diferentes temperaturas.



Entrada	t(h)	T(°C)	%Conversión	%Selectividad
1	1.5	160	91	100
2	1.5	130	38	50
3	1.5	140	45	56
4	1.5	150	100	100

Condiciones de reacción: ácido levulínico (9.81mmol), OM-Ru 1% (0.01 mmol, basado en el contenido de Ru) y 4mL de H₂O, a 1.5h.

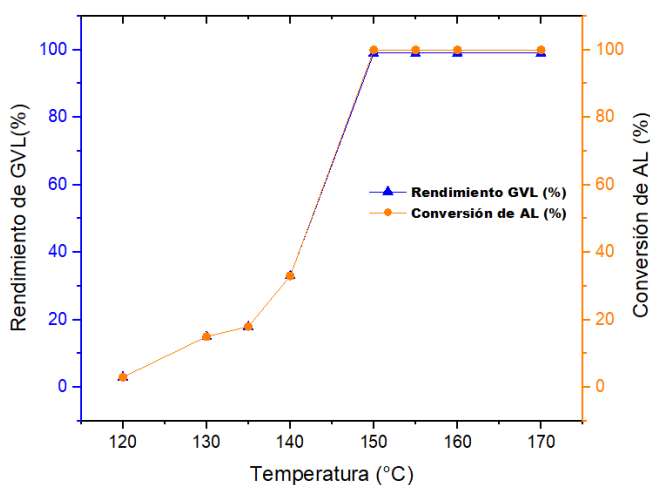


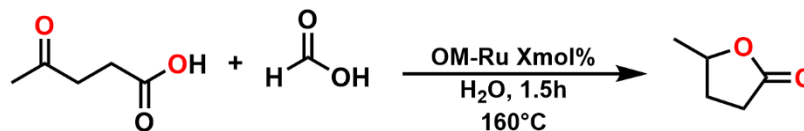
Figura 26. Variación de temperatura.

3.7.4 Influencia de la cantidad de catalizador en la hidrogenación de AL con AF utilizando el catalizador de OM-Ru.

Para evaluar la eficiencia del catalizador OM-Ru, se llevó a cabo la hidrogenación de AL con AF empleando distintas cantidades de catalizador a 150 °C durante 1.5 horas. Los resultados se presentan en la Tabla 11, donde la cantidad de catalizador se expresa en función del contenido de rutenio. Se observó que con mayores cantidades de catalizador (entradas 2, 3 y 4) se logró una conversión del 100% con alta selectividad hacia GVL. Sin embargo, al reducir la cantidad de catalizador a 0.2 y 0.1 mol%, el rendimiento disminuyó significativamente. Por lo tanto, se determinó que la mejor condición de reacción es el uso de 0.5 mol%, ya que permite alcanzar la conversión máxima de AL con una menor cantidad de catalizador.

Cabe destacar que en ausencia de catalizador no se observó conversión de AL ni formación de GVL, lo que confirma la necesidad del catalizador OM-Ru para que la reacción proceda.

Tabla 11. Influencia de la cantidad de catalizador sobre la hidrogenación de AL con AF.



Entrada	Relación AL:AF	OM-Ru 1% [Ru]	% Conversión	% Selectividad
1	1:2	0	0	0
2	1:2	0.5	100	99
3	1:2	1	100	99
4	1:2	2	100	99
5	1:2	3	95	100
5	1:2	0.2	83	83
7	1:2	0.1	59	56.3

Condiciones de reacción: ácido levulínico (9.81mmol), ácido fórmico (19.6mmol), 4mL de H₂O a 150°C.

La optimización de la reacción de hidrogenación del AL con AF catalizada por OM-Ru se siguió mediante RMN. En las condiciones óptimas de reacción, se obtuvo una conversión del 100 % a GVL, lo que se confirmó a través de espectroscopía de RMN ¹H (Figura 27).

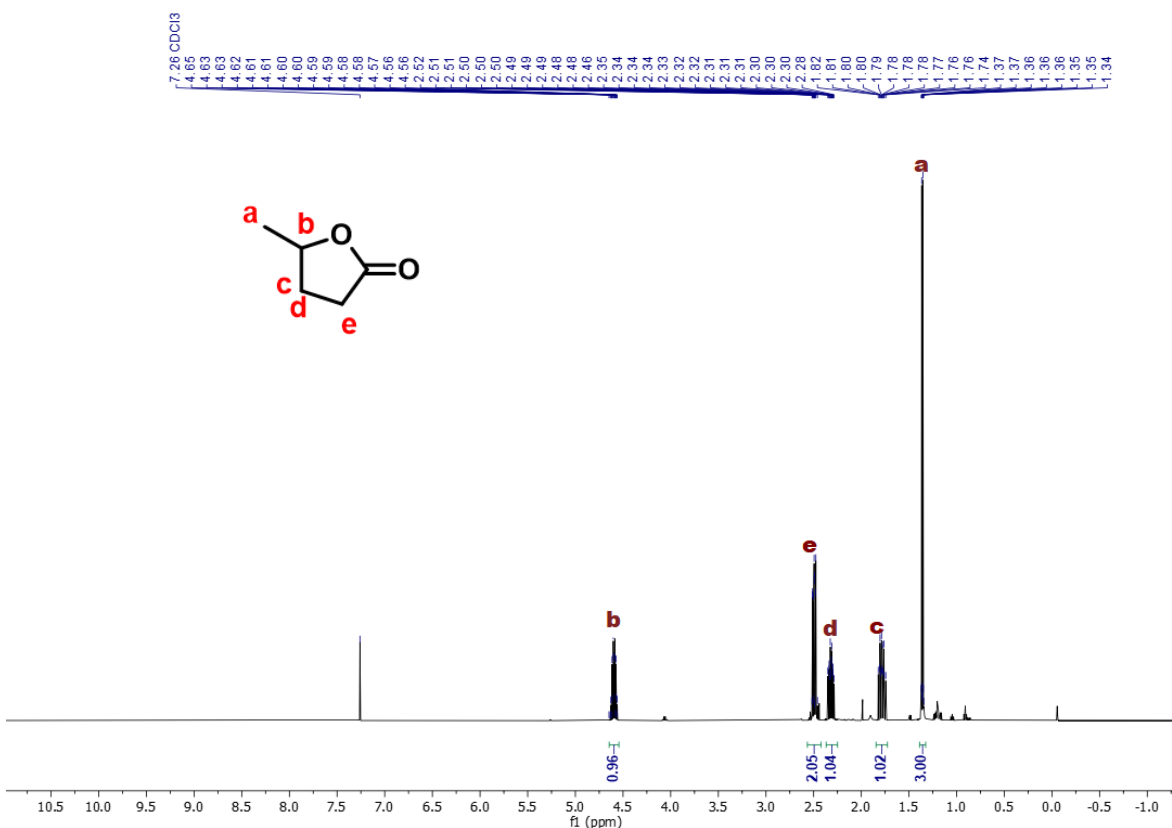


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de la GVL de la reacción de hidrogenación de AL.

3.7.5 Estabilidad y ciclos de reutilización del Catalizador OM-Ru

En catálisis heterogénea, la vida útil, reutilización y estabilidad del catalizador son factores clave para reducir los costos en un proceso químico. Por ello, la reutilización del catalizador OM-Ru se evaluó en la reacción de hidrogenación de AL con AF como fuente de hidrógeno, llevándose a cabo cinco ciclos sucesivos bajo las condiciones óptimas de reacción (0.5 mol% OM-Ru, 150 °C, 1.5 h). El reciclaje del catalizador se realizó mediante el siguiente procedimiento: al finalizar cada reacción, el catalizador se separó de la mezcla por filtración, se lavó con etanol y agua, luego se secó a 150 °C durante 3 horas antes de ser reutilizado en el siguiente ciclo. Los resultados indicaron que el catalizador puede reutilizarse hasta cuatro veces sin pérdida de actividad catalítica. Sin embargo, como se muestra en la Figura 28, en el quinto ciclo se observó una disminución en la actividad, reduciendo el rendimiento al 76%. Después de cada ciclo se obtuvieron los patrones de DRX del catalizador y se observa como el difractograma del quinto ciclo presentan picos similares a los del HDL-Ru, lo que puede atribuirse a la presencia de moléculas orgánicas o de agua dentro de las láminas del material.

Esta es una característica que poseen estos materiales llamado “efecto memoria”. Es por ello por lo que, la baja actividad del OM-Ru en el quinto ciclo se atribuye a la formación del HDL-Ru, el cual presenta una actividad catalítica menor en comparación con el OM-Ru.

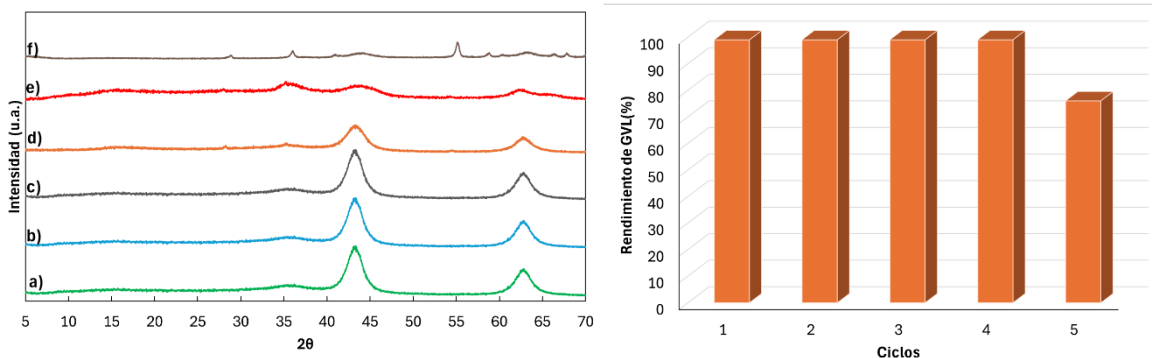


Figura 28. Ciclos y DRX del catalizador reutilizado.

3.7.6 Propuesta del mecanismo de reacción catalítica del OM-Ru

Como se mencionó anteriormente, la activación del AF es un paso crucial para la generación de H₂ y, en consecuencia, para la hidrogenación del AL. Mientras que esta activación no se logró con el OM-Mg/Al, sí se observó con el OM-Ru, lo que indica que la presencia de rutenio en el material es determinante para que la reacción de hidrogenación tenga lugar.

Además, los estudios de NH₃-TPD y CO₂-TPD revelaron que las especies de rutenio incrementan el número de sitios ácidos y básicos de fuerza media, lo que favorece la actividad catalítica tanto en la activación del AF como en la hidrogenación del AL.

De manera general, la hidrogenación del AL para generar la GVL se puede llevar a cabo por dos posibles rutas de reacción:

- 1) La hidrogenación del AL en el grupo cetona conduce a la formación del 4-hidroxipentanoico, su deshidratación y esterificación seguida resulta en la formación de la GVL.
- 2) La deshidratación del AL forma la α -angélica seguido de una hidrogenación forma la GVL.

Tomando como base los resultados obtenidos en el estudio de la actividad catalítica del OM-Ru y la información de la literatura, se propone que la hidrogenación del AL debe comenzar con la activación catalítica del ácido fórmico como primer paso (I, Figura 29), seguida de una hidrogenación del AL impulsada por las presiones elevadas del H₂ y CO₂ generadas por el OM-Ru (II, Figura 29). En los primeros minutos el ácido fórmico se activa lo que sugiere que tiene una preferencia por la superficie del OM-Ru, esto puede estar influenciado por la cantidad de sitios básicos de fuerza media que tiene el catalizador junto con las especies activas del rutenio. Estos factores previenen la deshidratación del AL para generar la α -angélica favoreciendo la ruta I hacia la GVL. La producción de α -angélica se favorece por la presencia de ácidos fuertes y altas temperaturas (>200 °C). Aunque la hidrogenación del enlace C=C en la α -angélica lactona puede conducir a la GVL, esta vía no es la más accesible con las condiciones de reacción empleadas en este estudio. Por el contrario, es muy probable que la hidrogenación del AL comience a través de la reducción de su grupo cetona en el primer paso, generando el 4-hidroxipentanoico. Los sitios básicos del OM-Ru pueden activar el grupo carbonilo, favoreciendo este paso. La deshidratación consecutiva y el cierre del anillo están influenciados por las condiciones ácidas del sistema⁹⁰. Es importante destacar que no se detectaron intermediarios durante la formación de GVL catalizada por MO-Ru.

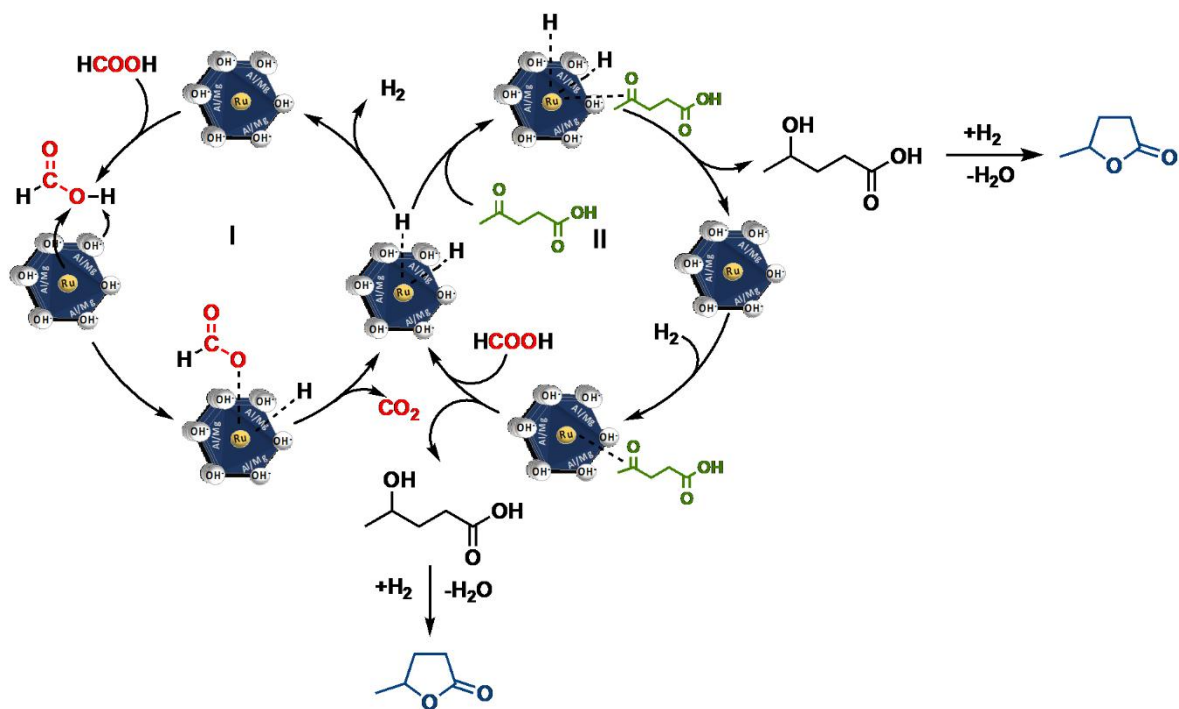


Figura 29. Mecanismo propuesto para la hidrogenación de AL con AF catalizado por OM-Ru.

3.8 Síntesis y caracterización del ligante tridentado (L1)

El ligante tridentado **L1** se sintetizó mediante una cicloadición azida-alquino catalizada por cobre, como se ilustra en la Figura 30. El compuesto se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento del 86%. La caracterización del ligante se realizó mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y masas.

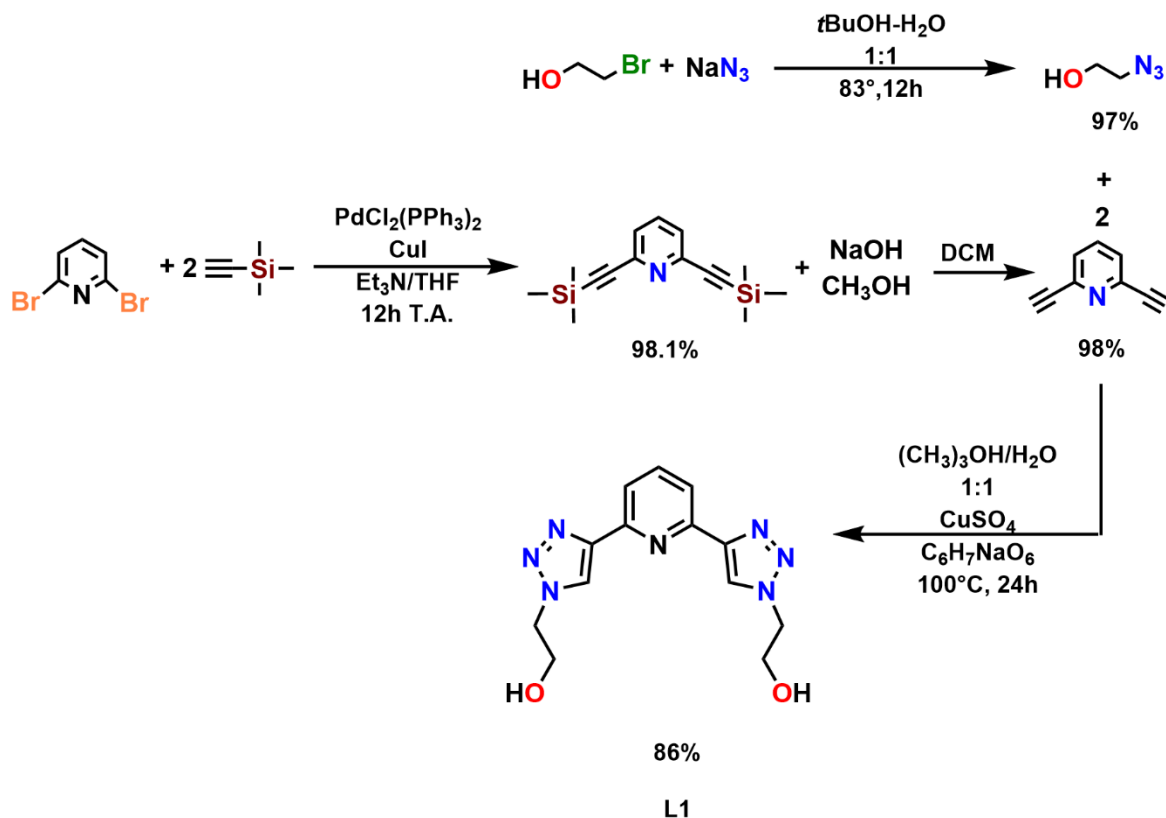


Figura 30. Síntesis de ligante tridentado.

El espectro de RMN de ^1H del ligante (Figura 31) muestra un singulete característico a 8.63 ppm correspondiente al protón del triazol. Además, se observa un multiplete a 7.97–7.96 ppm debido a la superposición de las señales de piridina. El metileno unido al grupo $-\text{OH}$ aparece como un cuadruplete a 3.86 ppm, mientras que el metileno adyacente al anillo de triazol se observó como un triplete a 4.56 ppm. Finalmente, el alcohol da un triplete a 5.15 ppm. De la misma manera, el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 32) confirma la síntesis del ligante tridentado. Adicionalmente, en el espectro de masas ESI-TOF se detectó el ion correspondiente a L1, $[(\text{M}-\text{Cl})+\text{K}]^+$, con un valor de m/z 302.13, coincidente con el calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_2$, lo que confirma la estructura propuesta para L1.

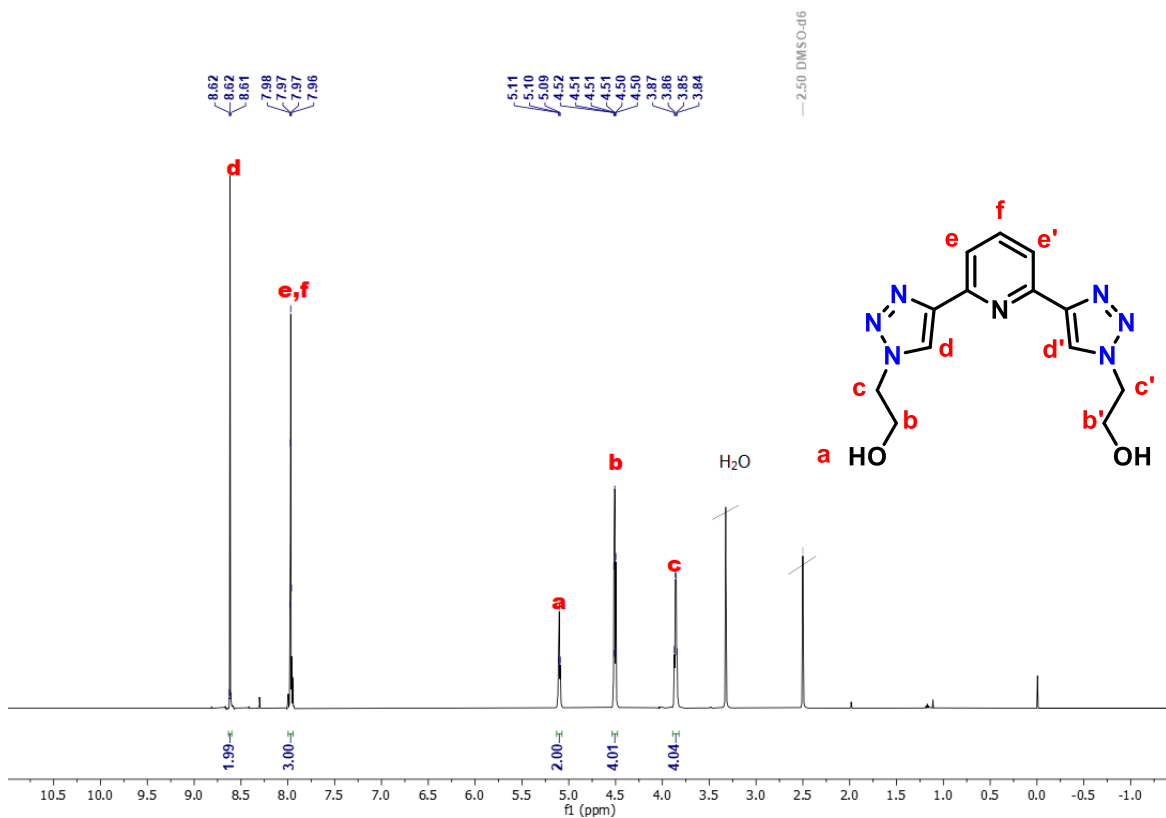


Figura 31. RMN de ¹H espectro del ligante tridentado.

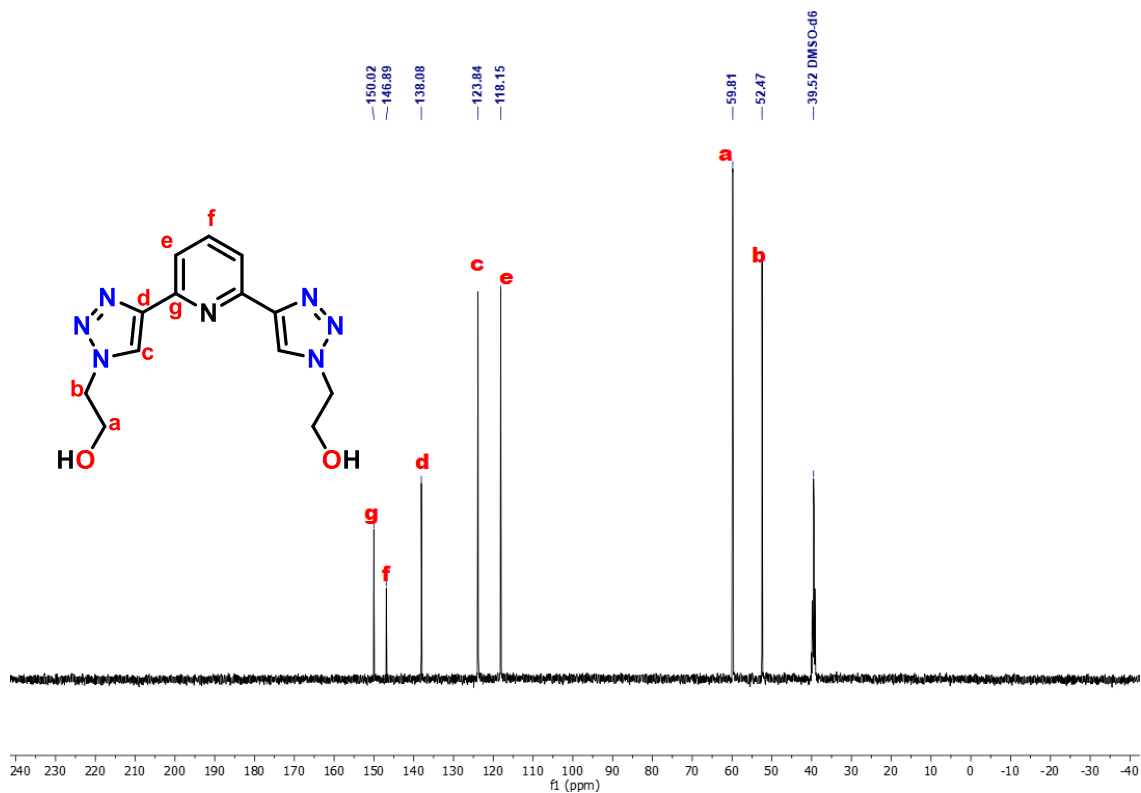


Figura 32. ¹³C NMR espectro del ligante tridentado.

3.9 Síntesis y caracterización del complejo de coordinación (C1)

Una vez sintetizado y caracterizado el ligante **L1**, se llevó a cabo la síntesis del complejo de coordinación **C1** mediante la reacción de **L1** con el precursor de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ en acetonitrilo bajo condiciones de reflujo. La reacción produjo el complejo **C1** como un sólido naranja, estable al aire, con un rendimiento del 81.9% (Figura 33). El complejo fue caracterizado mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y masas.

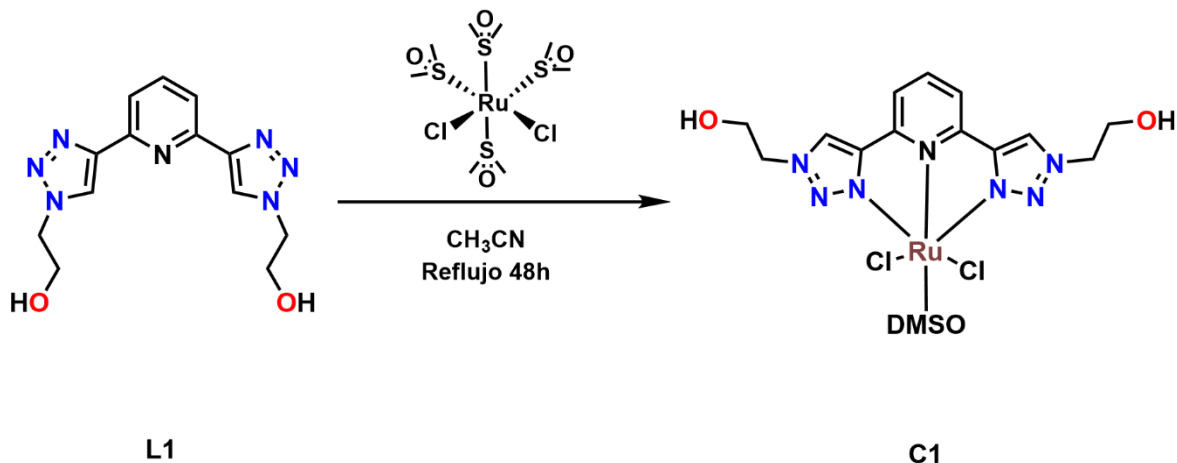


Figura 33. Síntesis del complejo de rutenio **C1**.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **C1** se observa un singlete a 9.12 ppm, correspondiente al hidrógeno del anillo de triazol. Asimismo, se identifican un doblete a 8.17 ppm y un triplete a 8.13 ppm, asignados a los hidrógenos del anillo de piridina. El protón del grupo $-\text{OH}$ se encuentra a 5.31 ppm, mientras que las señales del metileno aparecen a 4.61 y 3.89 ppm. Además, se detecta una señal a 3.52 ppm, asignada al dimetilsulfóxido (DMSO) coordinado al rutenio, lo que confirma la estructura del compuesto **C1**. En el espectro de RMN de ^{13}C de **C1**, se observa una señal característica a 46.57 ppm, atribuida al DMSO coordinado al centro metálico. Por otro lado, en el espectro de masas ESI-TOF de **C1**, se detecta un pico correspondiente al ion $[(\text{M}-\text{Cl})+\text{K}]^+$ a m/z 556.05, coincidiendo con el valor calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClN}_7\text{O}_3\text{RuS}$, lo que confirma la obtención del compuesto **C1**. (Figura A14, Anexo)

Al comparar los espectros de RMN de ^1H del ligante **L1** y del complejo **C1**, se observa un desplazamiento de las señales del complejo hacia frecuencias más altas en comparación con las del ligante, lo que indica la coordinación del ligante con el centro metálico. Además, en

el espectro de RMN de ^1H de **C1** aparece un nuevo singulete a 3.52 ppm, debido a la coordinación de una molécula de DMSO al centro de rutenio (Figura 34).

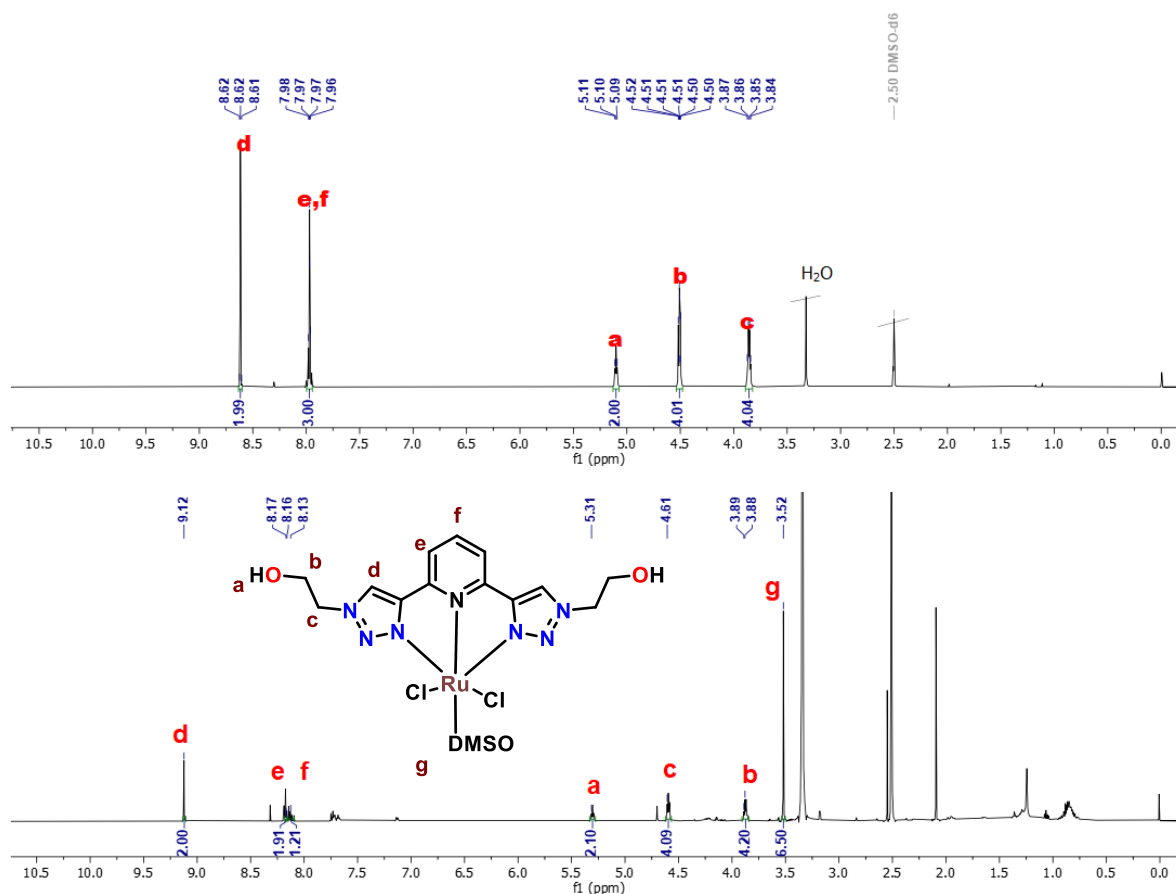


Figura 34. La comparación de los espectros de ^1H NMR del ligante libre L2 y su complejo de rutenio C1 ilustra un cambio de la resonancia a frecuencias más altas debido a la coordinación de L1 con el centro metálico. Los espectros completos se proporcionan en la información suplementaria.

3.10 Actividad catalítica del complejo C1 en cetonas y aldehídos

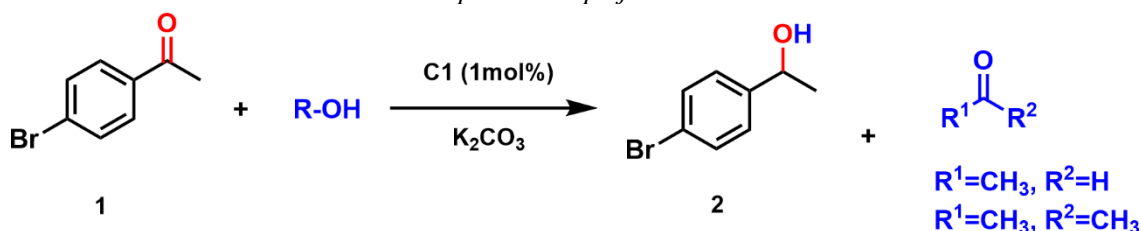
La actividad catalítica del complejo de rutenio (**C1**) se evaluó en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) de cetonas y aldehídos. Para ello, se utilizaron alcoholes primarios (EtOH) y secundarios (isopropanol, IPA) como donadores de hidrógeno.

3.10.1 Efecto de la fuente de hidrógeno en la reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona catalizada por el complejo de rutenio C1

La actividad catalítica del complejo de rutenio **C1** se evaluó en la reacción de transferencia de hidrogeno catalítica de bromoacetofenona como sustrato modelo, se emplearon etanol e isopropanol (IPA) como agentes donadores de hidrógeno, y los resultados se presentan en la Tabla 12. Con etanol, se obtuvo un rendimiento del 89.3%, mientras que con IPA, el rendimiento fue de 76.2% (entradas 1 y 2). A pesar de que el isopropanol es un mejor agente de transferencia de hidrógeno, el menor rendimiento se atribuye a la baja solubilidad de **C1** en este disolvente. Para mejorar la solubilidad en IPA, se probó una mezcla IPA:H₂O (7:3), pero el rendimiento disminuyó al 58% (entrada 3), indicando que la presencia de agua no favorece la reacción.

Considerando que el etanol mostró el mejor desempeño a 90 °C durante 24 horas, se realizó una prueba a temperatura ambiente, sin observar conversión alguna (entrada 6). Esto sugiere que la temperatura es un factor crítico para la activación del catalizador. El etanol no solo resultó ser una fuente de hidrógeno eficaz debido a su polaridad, que estabiliza los intermedios de reacción y mejora la solubilidad del catalizador, sino que su origen renovable lo convierte en una opción sostenible.¹

Tabla 12. Reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona y etanol o isopropanol catalizada por el complejo de rutenio C1.



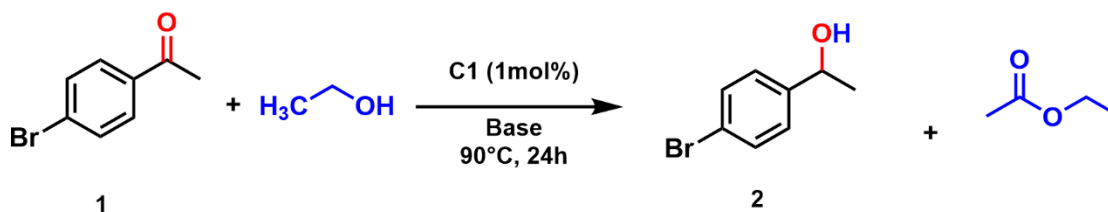
Entrada	Fuente de hidrógeno	T(°C)	t(h)	Rendimiento de 2 (%)
1	IPA	90	24	76.2%
2	Etanol	90	24	89.3%
3	IPA/H ₂ O (7:3)	90	24	58%
4	Etanol	90	12	51.3%
5	Etanol	T.A.	24	ND
6	Etanol	T.A.	90	ND

Condiciones de reacción: 4-bromoacetofenona (1.0 mmol), C1 (1 mol%), EtOH (4.0 ml), K₂CO₃ (0.1 mmol). Los rendimientos se determinaron mediante CG-MS. ND = No detectado. T.A. = temperatura ambiente.

3.10.2 Efecto de la base en la reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona catalizada por el complejo de rutenio C1

Las reacciones de TH donde se utiliza alcoholes como fuente de hidrógeno requieren generalmente una base para generar los alcóxidos, que interactúan con el catalizador metálico y facilitan la transferencia de hidrógeno.⁹¹ Es por ello que la reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por C1 se evaluó con diferentes bases (Tabla 13).

Tabla 13. Reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona con EtOH catalizada por complejo de rutenio C1 utilizando diferentes bases.



Entrada	Base	Rendimiento de 2 (%)
1	K ₂ CO ₃	86.3
2	CsCO ₃	86.6
3	NaCO ₃	78.1
4	Li ₂ CO ₃	85.1
5	NaOH	50
6	Et ₃ N	18.5

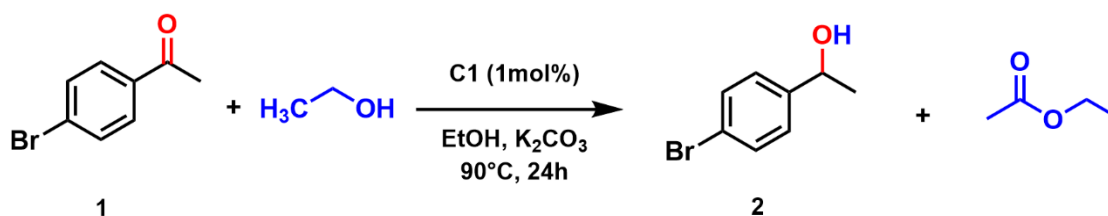
Condiciones de reacción: 4-bromoacetofenona (1.0 mmol), C1 (1 mol%), EtOH (4.0 ml), base (0.1 mmol) durante 24 h.

En general, las bases derivadas de carbonatos generan altos rendimientos (78.1-86.6%) en comparación con bases orgánicas como la trietilamina, cuyo rendimiento disminuye considerablemente hasta 18.5%. Por otro lado, el uso de una base más fuerte, como NaOH, no mejora el rendimiento de la reacción de TH.⁹²⁻⁹⁵ De acuerdo a los resultados obtenidos, los rendimientos más altos se obtuvieron con Cs₂CO₃ y K₂CO₃ (entradas 1 y 2). Sin embargo, debido a su bajo costo y alta actividad, el carbonato de potasio se seleccionó como la base indicada para la reacción de TH.

3.10.3 Influencia de la cantidad de catalizador en la reacción de transferencia de hidrógeno de 4-bromoacetofenona catalizada por el complejo de rutenio C1.

El efecto de la carga de catalizador se evaluó en la reacción de TH utilizando etanol como fuente de hidrógeno (Tabla 14). Con un 1% molar de **C1**, se obtuvo un rendimiento del 86.3% en 24 horas (entrada 3). Sin embargo, al reducir la cantidad de catalizador a 0.1% y 0.5% molar, los rendimientos disminuyeron significativamente (entradas 1 y 2). Estos resultados indican que la cantidad óptima de **C1** para lograr una conversión eficiente es del 1% molar.

Tabla 14. Efecto del catalizador **C1** cargado.



Entrada	%molar de C1	Rendimiento de 2 (%)
1	0.1	33.1
2	0.5	52.2
3	1	86.3

Condiciones de reacción : 4-bromoacetofenona (1.0 mmol), **C1** (0.1-1 mol%), EtOH (4.0 ml), K₂CO₃ (0.1 mmol) durante 24 h.

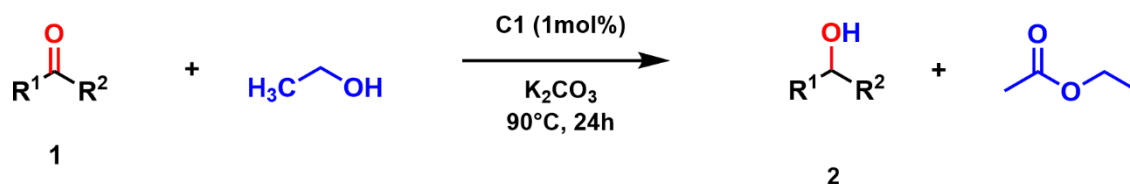
3.10.4 Transferencia de hidrógeno en cetonas con EtOH catalizadas por complejo de rutenio **C1**

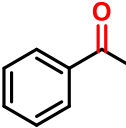
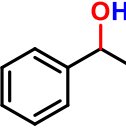
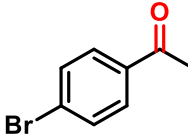
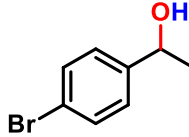
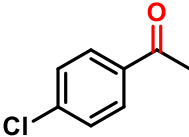
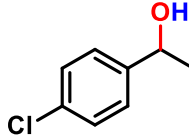
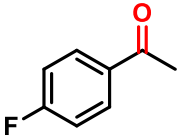
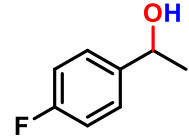
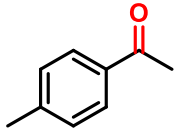
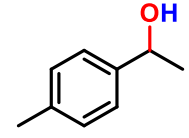
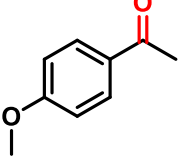
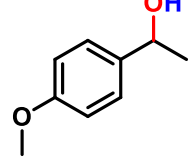
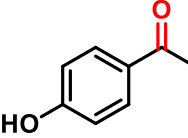
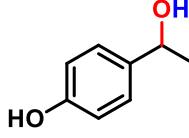
Con las condiciones de reacción óptimas (1 mol% de **C1**, 10 mol% K₂CO₃, 90 °C, 24 h), se evaluó el alcance del catalizador **C1** en la TH de diversas cetonas, observando que la reducción de cetonas aromáticas y cíclicas alifáticas se llevó a cabo de manera eficiente con rendimientos entre el 80% y 93%, Tabla 15. Esto permitió examinar los efectos electrónicos y estéricos en la reacción, indicando que la variación del anillo aromático en las acetofenonas tuvo un impacto mínimo en la eficiencia de la reacción (entrada 1). Además, las acetofenonas con sustituyentes aceptores y donadores de electrones en posición *para* proporcionaron los productos reducidos con buenos rendimientos (entradas 2-7).

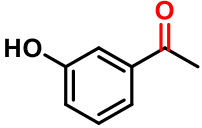
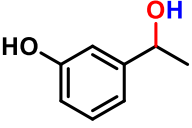
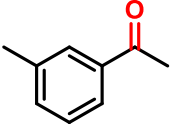
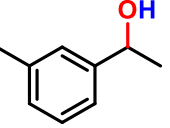
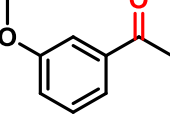
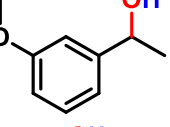
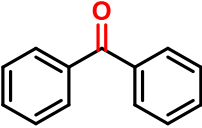
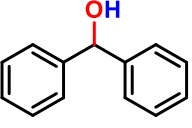
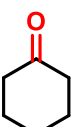
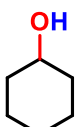
Por otro lado, las acetofenonas con sustituyentes en posición *meta* (entradas 8-10) se hidrogenaron con menor eficiencia en comparación con sus análogos *para* sustituidos, posiblemente debido al impedimento estérico. Asimismo, se obtuvo un buen rendimiento en

la hidrogenación por transferencia de hidrógeno de diarilcetonas: por ejemplo, la benzofenona produjo difenilmetanol con un rendimiento del 85% (entrada 11). De manera similar, la hidrogenación de cetonas alifáticas, como la ciclohexanona, generó el correspondiente alcohol secundario con buen rendimiento (entrada 12)

Tabla 15. Reacción de transferencia de hidrógeno de cetonas con EtOH catalizada por complejo de rutenio Cl.^a



Entrada	Cetona (1)	Alcohol (2)	Rendimiento (%)
1			88.5 ^b
2			89.3 ^b /84 ^c
3			89.0 ^b /83.2 ^c
4			90.1 ^b /85 ^c
5			93 ^b /89.0 ^c
6			88.7 ^b /86 ^c
7			87.9 ^b

8			78.9 ^b /76.2 ^c
9			84.8 ^b
10			85.8 ^b /81 ^c
11			85 ^b
12			79.9 ^b

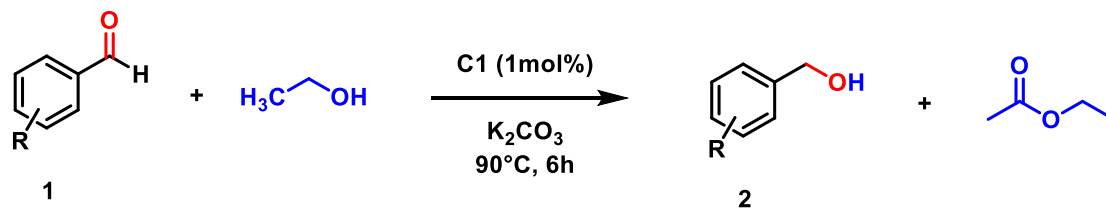
^aCondiciones de reacción : 4-bromoacetofenona (1.0 mmol), C1 (0.1-1 mol%), EtOH (4.0 ml), K₂CO₃ (0.1 mmol) durante 24 h. ^b Los rendimientos se determinaron mediante CG-MS y son el promedio de dos series independientes. ^c Rendimientos de compuestos aislados.

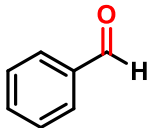
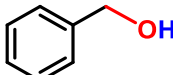
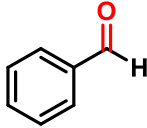
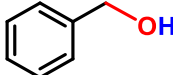
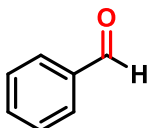
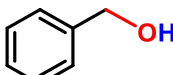
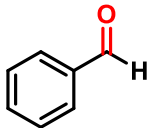
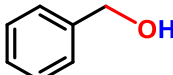
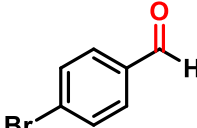
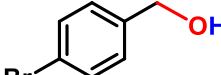
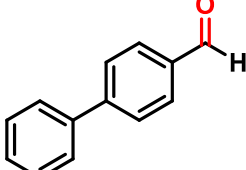
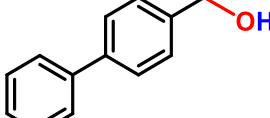
3.10.5 Transferencia de hidrógeno en aldehídos con EtOH catalizadas por complejo de rutenio C1

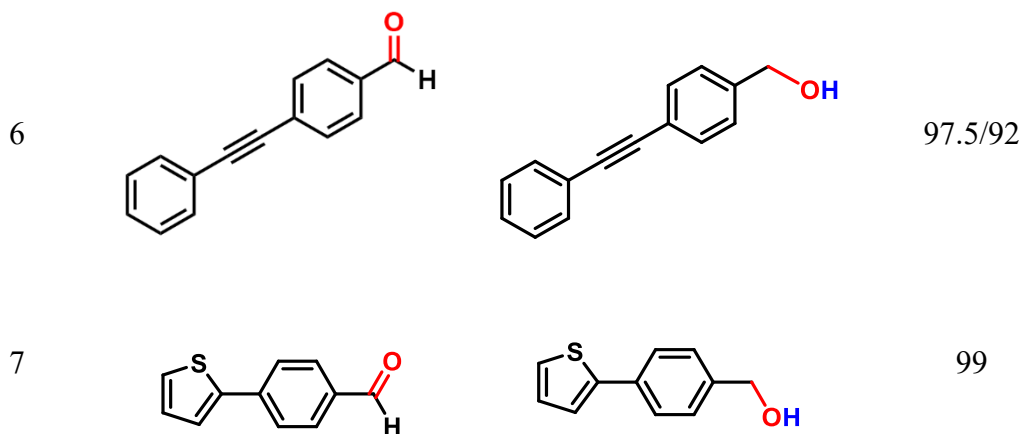
Con el fin de ampliar la metodología catalítica, también se realizaron reacciones de transferencia de hidrógeno en una serie de aldehídos utilizando etanol, bajo las condiciones óptimas establecidas para la reducción de cetonas (Tabla 16). La reacción con benzaldehído resultó en un rendimiento del 100% de alcohol bencílico. A partir de este resultado, se optimizó el tiempo de reacción en un rango de 3 a 12 horas. Los rendimientos fueron del 100% a las 12 y 6 horas, mientras que a las 3 horas el rendimiento fue significativamente menor (31%).

De manera general, la reducción de aldehídos ocurre en tiempos más cortos en comparación con las cetonas, completándose en solo 6 horas. Posteriormente, se evaluaron distintos benzaldehídos sustituidos, utilizando 1 mol% de C1 y 10 mol% de K₂CO₃ a 90 °C durante 6 horas, obteniéndose los alcoholes primarios correspondientes con excelentes rendimientos.

Tabla 16. Reacción de transferencia de hidrógeno aldehídos con EtOH catalizada por complejo de rutenio Cl.



Entrad	Cetona (1)	Alcohol (2)	Rendimiento (%)
a			
1 ^{b*}			100
2 ^{b*}			100
3 ^{b**}			100
3 ^{b***}			31
4			100
5			95/91



^aCondiciones de reacción : 4-bromoacetofenona (1.0 mmol), C1 (0.1-1 mol%), EtOH (4.0 ml), K₂CO₃ (0.1 mmol) durante 6h. ^bCondiciones de reacción : 4-bromoacetofenona (1.0 mmol), C1 (0.1-1 mol%), EtOH (4.0 ml), K₂CO₃ (0.1 mmol) durante: *24 h, ** 2 h, ***6 h y ****3 h. ^c Los rendimientos se determinaron mediante CG-MS y son el promedio de dos series independientes. ^d Rendimientos de compuestos aislados.

3.10.6 Mecanismo propuesto del catalizador C1 en reacciones de TH

Con base en la literatura^{96,97}, se propuso un mecanismo para la hidrogenación de grupos carbonilos catalizados por C1 (Figura 35). El mecanismo inicia con la liberación de ligantes del centro metálico, seguida de la coordinación de la cetona para generar el intermedio I, un paso que probablemente es favorecido por el calentamiento. Posteriormente, el intermedio I reacciona con etanol en presencia de una base, formando un complejo de etóxido-rutenio que da lugar al intermedio II.

A continuación, ocurre la adición de hidruro en la posición β , seguida de la β -eliminación, lo que conduce a la liberación de acetaldehído y a la formación del complejo de hidruro III. Es conocido que el acetaldehído puede reaccionar con etanol para producir acetato de etilo y liberar hidrógeno, contribuyendo así a la fuente de H₂ en el sistema. Finalmente, el complejo de rutenio III reacciona con una nueva molécula de cetona, liberando el alcohol secundario y regenerando el complejo de rutenio I, cerrando así el ciclo catalítico.⁹⁸

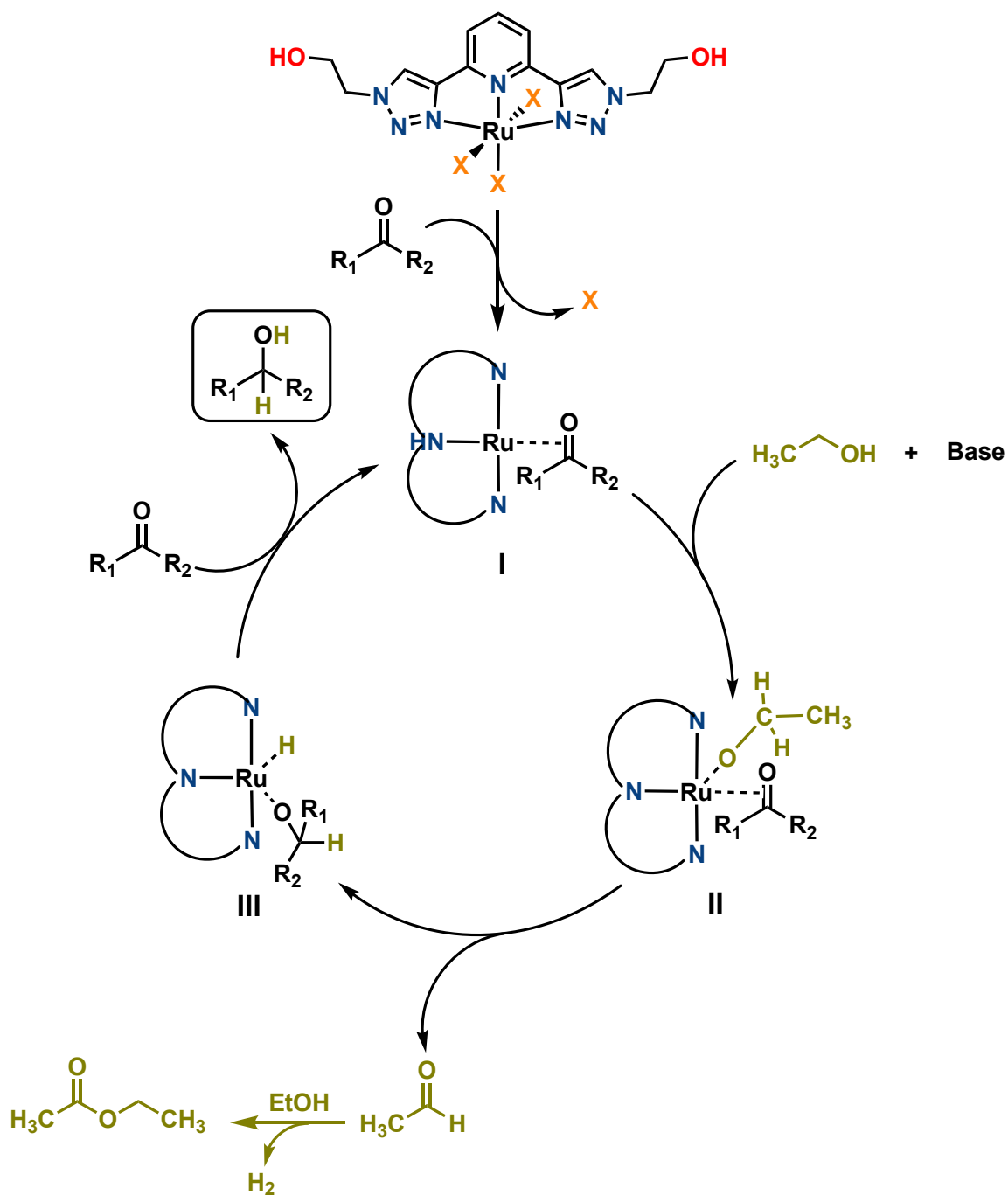


Figura 35. Mecanismo propuesto para la TH de cetonas con etanol catalizada por C1

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de un óxido mixto de rutenio (OM-Ru), observando una distribución homogénea del metal en las láminas del material, de acuerdo

con los parámetros determinados. El OM-Ru actuó como un catalizador heterogéneo altamente eficiente en la hidrogenación de ácido levulínico (AL) utilizando ácido fórmico (AF) como fuente de hidrógeno, alcanzando rendimientos del 99% en fase acuosa, sin necesidad de una base adicional, gracias a los sitios ácido-base del material. Además, el catalizador mantuvo su rendimiento durante cuatro ciclos consecutivos sin pérdida significativa de actividad. La alta eficiencia de la hidrogenación se atribuyó a la capacidad del OM-Ru para activar el ácido fórmico, generando H_2 y CO_2 , y utilizar posteriormente el H_2 liberado en la reacción. Los resultados demostraron que el óxido mixto Ru-MgAl (OM-Ru) es un catalizador bifuncional debido a la presencia de propiedades ácido-base y de centros activos de rutenio. En condiciones óptimas, se logró conversión completa con un 99 % de selectividad hacia γ -valerolactona (GVL), superando la conversión reportada para otros catalizadores a base de rutenio.

Por otro lado, se sintetizó un complejo de rutenio con un ligante tridentado que contiene grupos triazol y alcoholes alifáticos, el cual mostró ser un excelente catalizador homogéneo para la reducción de compuestos carbonílicos mediante reacciones de transferencia de hidrógeno. El complejo de rutenio **C1** es estable al aire y al agua, y presenta alta actividad catalítica en la hidrogenación de diversos aldehídos y cetonas, utilizando etanol como fuente renovable de hidrógeno. Este protocolo catalítico destaca por su capacidad de operar sin una atmósfera inerte, ofreciendo una alternativa más sostenible para la producción de alcoholes en rendimientos moderados a altos.

PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos en este estudio resaltan el potencial del óxido mixto de rutenio (OM-Ru) y del complejo de Ru(II) como catalizadores versátiles y sostenibles para la hidrogenación de compuestos carbonílicos. A partir de estos hallazgos, futuras investigaciones podrán centrarse en optimizar y ampliar el sistema catalítico para evaluar su viabilidad a nivel industrial, explorando condiciones de reacción más suaves y prolongando la reutilización del catalizador. Asimismo, el estudio de nuevas fuentes sostenibles de hidrógeno, como biocombustibles o residuos orgánicos, permitirá ampliar el impacto de este enfoque en el desarrollo de procesos químicos más limpios y sostenibles.

REFERENCIAS

- (1) Demirbaş, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Convers Manag* 2001, 42 (11). [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0).
- (2) Zhang, X.; Lei, H.; Zhu, L.; Wei, Y.; Liu, Y.; Yadavalli, G.; Yan, D.; Wu, J.; Chen, S. Production of Renewable Jet Fuel Range Alkanes and Aromatics via Integrated Catalytic Processes of Intact Biomass. *Fuel* 2015, 160. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.006>.
- (3) Joshi, S. S.; Ranade, V. V. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*; 2016. <https://doi.org/10.1016/j.focat.2016.01.106>.
- (4) Hagen, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*; 2015. <https://doi.org/10.1002/9783527684625>.
- (5) Teoh, W. Y.; Urakawa, A.; Ng, Y. H.; Sit, P. *Heterogeneous Catalysts: Advanced Design, Characterization and Applications: Volume 1 and 2*; 2021; Vol. 1–2. <https://doi.org/10.1002/9783527813599>.
- (6) Török, B.; Schäfer, C.; Kokel, A. *Heterogeneous Catalysis in Sustainable Synthesis*; 2021. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-01478-4>.
- (7) Bhaduri, S.; Mukesh, D. *Homogeneous Catalysis Mechanisms and Industrial Applications*; 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118872369>.
- (8) Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Beller, M.; Paciello, R. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*; 2012. https://doi.org/10.1524/zpch.1998.203.part_1_2.250.
- (9) Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chemical Reviews*. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>.
- (10) Deng, L.; Zhao, Y.; Li, J.; Fu, Y.; Liao, B.; Guo, Q. X. Conversion of Levulinic Acid and Formic Acid into γ -Valerolactone over Heterogeneous Catalysts. *ChemSusChem* 2010, 3 (10). <https://doi.org/10.1002/cssc.201000163>.
- (11) Poovan, F.; Chandrashekhara, V. G.; Natte, K.; Jagadeesh, R. V. Synergy between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Science and Technology*. 2022. <https://doi.org/10.1039/d2cy00232a>.
- (12) Varkolu, M.; Raju Burri, D.; Rao Kamaraju, S. R.; Jonnalagadda, S. B.; van Zyl, W. E. Hydrogenation of Levulinic Acid Using Formic Acid as a Hydrogen Source over Ni/SiO₂ Catalysts. *Chem Eng Technol* 2017, 40 (4). <https://doi.org/10.1002/ceat.201600429>.
- (13) Yu, Z.; Lu, X.; Xiong, J.; Li, X.; Bai, H.; Ji, N. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone with Formic Acid as Internal Hydrogen Source. *ChemSusChem* 2020, 13 (11), 2916.
- (14) Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem Rev* 2015, 115 (13), 6621–6686. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00203/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2015-00203Y_0059.JPEG.
- (15) Védrine, J. C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*. 2017. <https://doi.org/10.3390/catal7110341>.
- (16) Widegren, J. A.; Finke, R. G. A Review of the Problem of Distinguishing True Homogeneous Catalysis from Soluble or Other Metal-Particle Heterogeneous Catalysis under Reducing Conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00728-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00728-8).
- (17) Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T. Green Chemistry: Science and Politics of Change. *Science*. 2002. <https://doi.org/10.1126/science.297.5582.807>.
- (18) Hochstetter, C. Untersuchung Über Die Zusammensetzung Einiger Mineralien. *Journal für Praktische Chemie* 1842, 27 (1). <https://doi.org/10.1002/prac.18420270156>.
- (19) Debecker, D. P.; Gaigneaux, E. M.; Busca, G. Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. *Chemistry - A European Journal*. 2009. <https://doi.org/10.1002/chem.200900060>.
- (20) González-Olvera, R.; Urquiza-Castro, C. I.; Negrón-Silva, G. E.; Ángeles-Beltrán, D.; Lomas-Romero, L.; Gutiérrez-Carrillo, A.; Lara, V. H.; Santillan, R.; Morales-Serna, J. A. Cu-Al Mixed Oxide Catalysts for Azide-Alkyne 1,3-Cycloaddition in Ethanol-Water. *RSC Adv* 2016, 6 (68). <https://doi.org/10.1039/c6ra10097j>.
- (21) Vaccari, A. Layered Double Hydroxides: Present and Future. V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, IX+439 Pp., ISBN 1-59033-060-9. *Appl Clay Sci* 2002, 22 (1–2). [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00112-6).

- (22) Sels, B. F.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. Hydrotalcite-like Anionic Clays in Catalytic Organic Reactions. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 2001. <https://doi.org/10.1081/CR-120001809>.
- (23) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal Today* 1991, *11* (2). [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- (24) Allmann, R. The Crystal Structure of Pyroaurite. *Acta Crystallogr B* 1968, *24* (7). <https://doi.org/10.1107/s0567740868003511>.
- (25) Châtelet, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A. Competition between Monovalent and Divalent Anions for Calcined and Uncalcined Hydrotalcite: Anion Exchange and Adsorption Sites. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 1996, *111* (3), 167–175. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03542-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03542-X).
- (26) Rives, V.; Labajos, F. M.; Trujillano, R.; Romeo, E.; Royo, C.; Monzón, A. Acetylene Hydrogenation on Ni-Al-Cr Oxide Catalysts: The Role of Added Zn. *Appl Clay Sci* 1998, *13* (5–6). [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00033-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00033-7).
- (27) Lima, E.; Martínez-Ortiz, M. D. J.; Reyes, R. I. G.; Vera, M. Fluorinated Hydrotalcites: The Addition of Highly Electronegative Species in Layered Double Hydroxides to Tune Basicity. *Inorg Chem* 2012, *51* (14), 7774–7781. <https://doi.org/10.1021/IC300799E>.
- (28) Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B. Morphology and Thermal Stabilization Mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH Nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2006, *47* (3). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.017>.
- (29) López, T.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gómez, R.; Ramos, E. DTA-TGA and FTIR Spectroscopies of Sol-Gel Hydrotalcites: Aluminum Source Effect on Physicochemical Properties. *Mater Lett* 1997, *31* (3–6). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00296-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00296-0).
- (30) Lopez, T.; Ramos, E.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gomez, R. DTA and TGA Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. *Mater Lett* 1997, *30* (4). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00214-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00214-5).
- (31) Bera, P.; Rajamathi, M.; Hegde, M. S.; Kamath, P. V. Thermal Behaviour of Hydroxides, Hydroxysalts and Hydrotalcites. *Bulletin of Materials Science* 2000, *23* (2). <https://doi.org/10.1007/BF02706556>.
- (32) Rocha, J.; Del Arco, M.; Rives, V.; Ulibarri, M. A. Reconstruction of Layered Double Hydroxides from Calcined Precursors: A Powder XRD and 27Al MAS NMR Study. *J Mater Chem* 1999, *9* (10). <https://doi.org/10.1039/a903231b>.
- (33) Valente, J. S.; Figueras, F.; Gravelle, M.; Kumbhar, P.; Lopez, J.; Besse, J. P. Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions. *J Catal* 2000, *189* (2). <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2706>.
- (34) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem Rev* 2006, *106* (9), 4044–4098. https://doi.org/10.1021/CR068360D/ASSET/CR068360D.FP.PNG_V03.
- (35) Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Bimetallic Catalysts for Upgrading of Biomass to Fuels and Chemicals. *Chem Soc Rev* 2012, *41* (24), 8075–8098. <https://doi.org/10.1039/C2CS35188A>.
- (36) Bridgwater, A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012, *38*, 68–94. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.01.048>.
- (37) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chem.* 2010, *12* (9), 1493.
- (38) Bond, J. Q.; Alonso, D. M.; Wang, D.; West, R. M.; Dumesic, J. A. Integrated Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels. *Science (80-.)*. 2010, *327* (5969), 1110.
- (39) Lange, J.-P.; Price, R.; Ayoub, P. M.; Louis, J.; Petrus, L.; Clarke, L.; Gosselink, H. Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010, *49* (26), 4479.
- (40) Serrano-Ruiz, J. C.; Wang, D.; Dumesic, J. A. Catalytic Upgrading of Levulinic Acid to 5-Nonanone. *Green Chem.* 2010, *12* (4), 574.
- (41) Valentini, F.; Brufani, G.; Di Erasmo, B.; Vaccaro, L. γ -Valerolactone (GVL) as a Green and Efficient Dipolar Aprotic Reaction Medium. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100634>.
- (42) Khalid, M.; Granollers Mesa, M.; Scapens, D.; Osatiashtiani, A. Advances in Sustainable γ -Valerolactone (GVL) Production via Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid and Its Esters. *ACS Sustain Chem Eng* 2024, *12* (45), 16494–16517. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c05812>.
- (43) Weingarten, R.; Conner, W. C.; Huber, G. W. Production of Levulinic Acid from Cellulose by Hydrothermal Decomposition Combined with Aqueous Phase Dehydration with a Solid Acid Catalyst. *Energy Environ. Sci.* 2012, *5* (6), 7559.

- (44) Singh, A. K.; Singh, S.; Kumar, A. Hydrogen Energy Future with Formic Acid: A Renewable Chemical Hydrogen Storage System. *Catalysis Science and Technology*. 2016. <https://doi.org/10.1039/c5cy01276g>.
- (45) Hijazi, A.; Khalaf, N.; Kwapinski, W.; Leahy, J. J. Catalytic Valorisation of Biomass Levulinic Acid into Gamma Valerolactone Using Formic Acid as a H₂ Donor: A Critical Review. *RSC Advances*. 2022. <https://doi.org/10.1039/d2ra01379g>.
- (46) Du, X. L.; He, L.; Zhao, S.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. Hydrogen-Independent Reductive Transformation of Carbohydrate Biomass into γ -Valerolactone and Pyrrolidone Derivatives with Supported Gold Catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition* 2011, 50 (34). <https://doi.org/10.1002/anie.201100102>.
- (47) Yang, Y.; Sun, Y.; Luo, X. The Relationship between Structure and Catalytic Activity-Stability of Non-Precious Metal-Based Catalysts towards Levulinic Acid Hydrogenation to γ -Valerolactone: A Review. *Energies*. 2022. <https://doi.org/10.3390/en15218093>.
- (48) Manzer, L. E. Catalytic Synthesis of α -Methylene- γ -Valerolactone: A Biomass-Derived Acrylic Monomer. *Appl Catal A Gen* 2004, 272 (1–2). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.048>.
- (49) Yan, Z.; Lin, L.; Liu, S. Synthesis of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst. *Energy & Fuels* 2009, 23 (8), 3853–3858. <https://doi.org/10.1021/ef900259h>.
- (50) Fatih Demirbas, M.; Balat, M.; Balat, H. Biowastes-to-Biofuels. *Energy Convers Manag* 2011, 52 (4). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.041>.
- (51) Galletti, A. M. R.; Antonetti, C.; De Luise, V.; Martinelli, M. A Sustainable Process for the Production of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid. *Green Chemistry* 2012, 14 (3), 688–694. <https://doi.org/10.1039/C2GC15872H>.
- (52) Hengne, A. M.; Rode, C. V. Cu–ZrO₂ Nanocomposite Catalyst for Selective Hydrogenation of Levulinic Acid and Its Ester to γ -Valerolactone. *Green Chemistry* 2012, 14 (4), 1064–1072. <https://doi.org/10.1039/C2GC16558A>.
- (53) Son, P. A.; Nishimura, S.; Ebitani, K. Production of γ -Valerolactone from Biomass-Derived Compounds Using Formic Acid as a Hydrogen Source over Supported Metal Catalysts in Water Solvent. *RSC Adv* 2014, 4 (21), 10525–10530. <https://doi.org/10.1039/C3RA47580H>.
- (54) Feng, J.; Gu, X.; Xue, Y.; Han, Y.; Lu, X. Production of γ -Valerolactone from Levulinic Acid over a Ru/C Catalyst Using Formic Acid as the Sole Hydrogen Source. *Science of The Total Environment* 2018, 633, 426–432. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.03.209>.
- (55) Hussain, S. K.; Velisoju, V. K.; Rajan, N. P.; Kumar, B. P.; Chary, K. V. R. Síntesis de γ -Valerolactona a Partir de Ácido Levulínico y Ácido Fórmico Sobre Un Compuesto Similar al Hidrotalcito Mg-Al. *ChemistrySelect* 3 (22), 6186–6194. <https://doi.org/10.1002/slct.201800536>.
- (56) van Leeuwen, P. W. N. M. Catalysis, Homogeneous. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* 2003, 457–490. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00085-5>.
- (57) Singh, S.; North, E. J. Complexation and Protein Binding. *Pharmaceutics: Basic Principles and Application to Pharmacy Practice, Second Edition* 2024, 145–153. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99796-6.00011-4>.
- (58) Nie, Y.; Yuan, Q.; Gao, F.; Terada, M.; Zhang, W. Iridium-Catalyzed Double Asymmetric Hydrogenation of 2,5-Dialkylidenecyclopentanones for the Synthesis of Chiral Cyclopentanones. *Org Lett* 2022, 24 (43), 7878–7882. https://doi.org/10.1021/ACS.ORGLETT.2C02656/SUPPL_FILE/OL2C02656_SI_001.PDF.
- (59) Hao, X.; Niu, J.; Zhao, X.; Gong, J.; Organic, M. S.-C. J. of; 2013, undefined. Development of Pincer Catalysts with Selected Group 8~ 10 Metals. *sioc-journal.cn* Hao, J Niu, X Zhao, J Gong, M Song *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013•*sioc-journal.cn*.
- (60) Koten, G. Van; Milstein, D. *Organometallic Pincer Chemistry*; 2012.
- (61) Koten, G. Van; Gossage, R. *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*; 2015.
- (62) Younus, H. A.; Su, W.; Ahmad, N.; Chen, S.; Verpoort, F. Ruthenium Pincer Complexes: Synthesis and Catalytic Applications. *Adv Synth Catal* 2015, 357 (2–3), 283–330. <https://doi.org/10.1002/ADSC.201400777>.
- (63) Ito, J. I.; Nishiyama, H. Synthetic Utility of Chiral Bis(Oxazoliny)Phenyl Transition-Metal Complexes. *Synlett* 2012, No. 4, 509–523. <https://doi.org/10.1055/S-0031-1290315>.

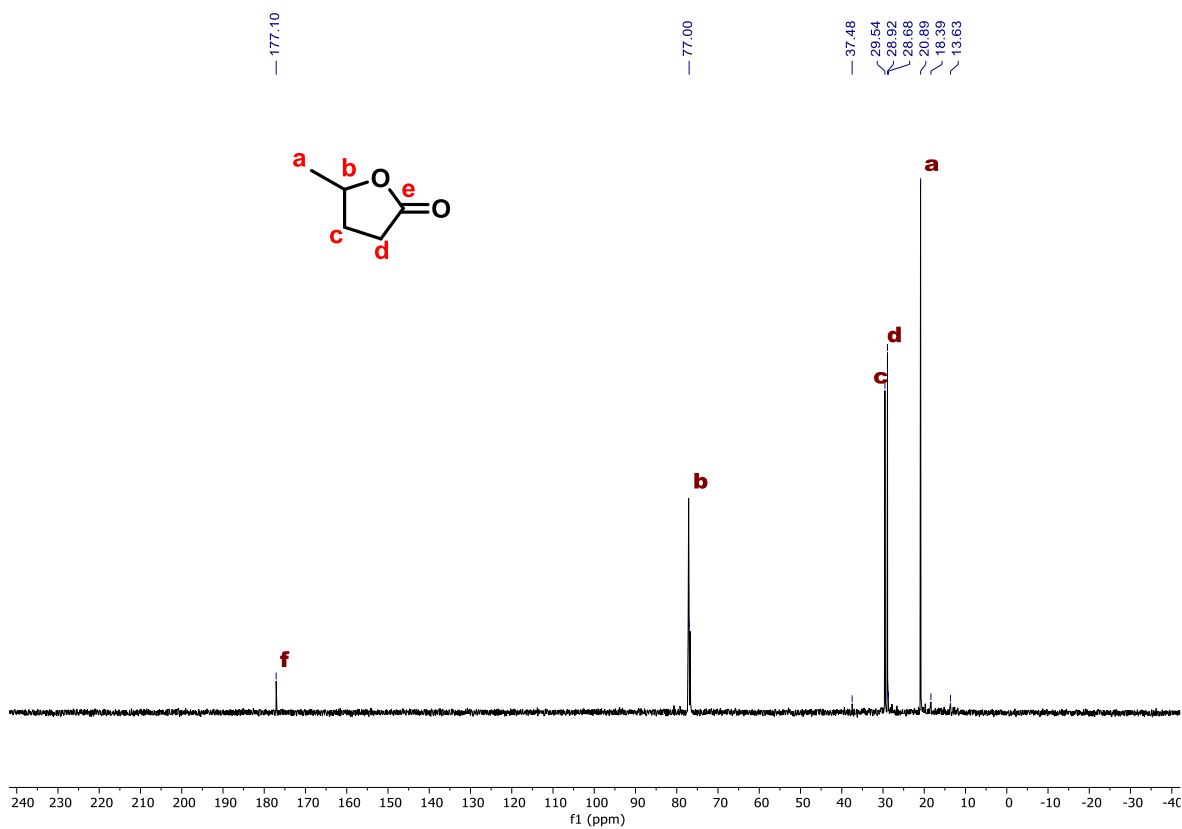
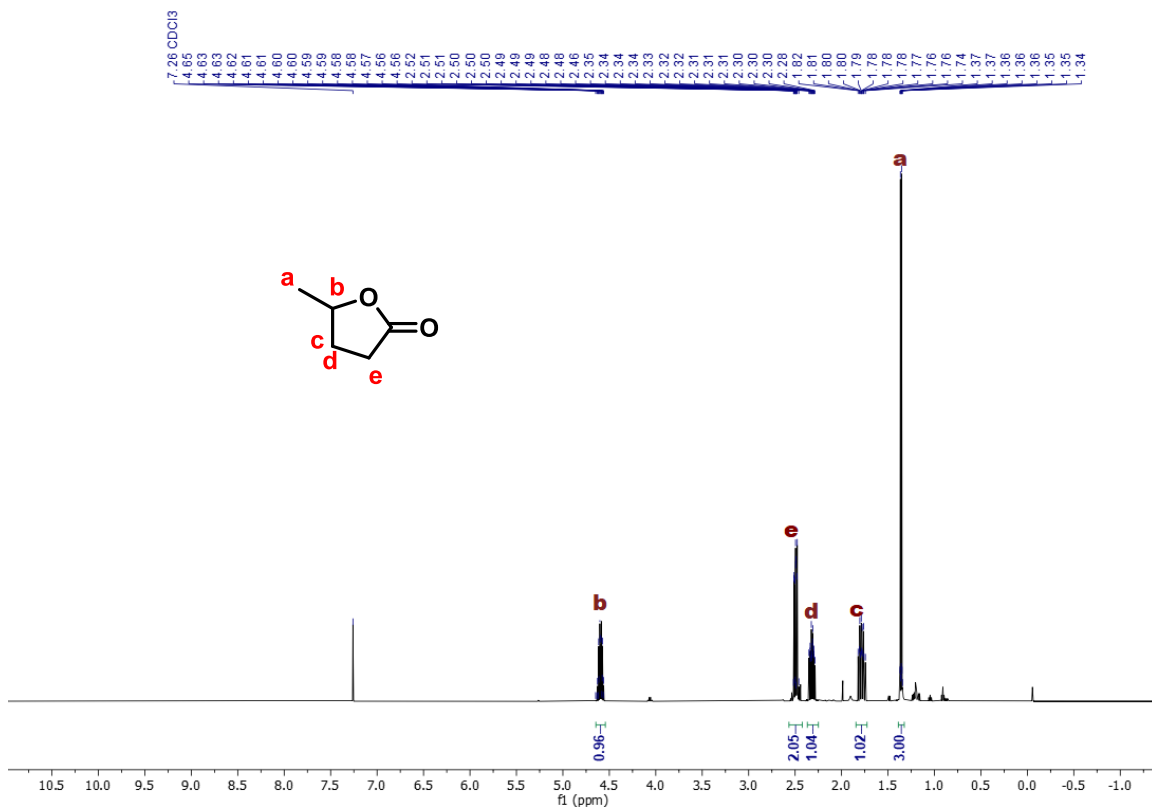
- (64) Selander, N.; reviews, K. S.-C.; 2011, undefined. Catalysis by Palladium Pincer Complexes. *ACS Publications* Selander, KJ Szabó *Chemical reviews*, 2011 • ACS Publications 2010, 111 (3), 2048–2076. <https://doi.org/10.1021/cr1002112>.
- (65) Peris, E.; Crabtree, R. H. Key Factors in Pincer Ligand Design. *Chem Soc Rev* 2018, 47 (6), 1959–1968. <https://doi.org/10.1039/C7CS00693D>.
- (66) Rao, G. K.; Kumar, A.; Ahmed, J.; Singh, A. K. Palladacycle Containing Nitrogen and Selenium: Highly Active Pre-Catalyst for the Suzuki–Miyaura Coupling Reaction and Unprecedented Conversion into Nano-Sized Pd₁₇Se₁₅. *Chemical Communications* 2010, 46 (32), 5954–5956. <https://doi.org/10.1039/C0CC01075H>.
- (67) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *Journal of Organic Chemistry* 2002, 67 (9), 3057–3064. https://doi.org/10.1021/JO011148J/SUPPL_FILE/JO011148J_S.PDF.
- (68) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie - International Edition* 2002, 41 (14). [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4).
- (69) Joseph, M. C.; Swarts, A. J.; Mapolie, S. F. Transition Metal Complexes of Click-Derived 1,2,3-Triazoles as Catalysts in Various Transformations: An Overview and Recent Developments. *Coord Chem Rev* 2023, 493, 215317. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2023.215317>.
- (70) Choudhary, P.; Bahuguna, A.; Kumar, A.; Dhankhar, S. S.; Nagaraja, C. M.; Krishnan, V. Oxidized Graphitic Carbon Nitride as a Sustainable Metal-Free Catalyst for Hydrogen Transfer Reactions under Mild Conditions. *Green Chemistry* 2020, 22 (15), 5084–5095. <https://doi.org/10.1039/D0GC01123A>.
- (71) Qiu, H.; Ren, J.; Zhang, L.; Song, R.; Si, W.; Yang, D.; Wen, L.; Lv, J. Enantioselective Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction of β,γ -Unsaturated α -Keto Esters by Asymmetric Binary-Acid Catalysis in the Green Solvent *i*PrOH. *Green Chemistry* 2023, 25 (10), 3948–3955. <https://doi.org/10.1039/D2GC03441G>.
- (72) Baráth, E. Hydrogen Transfer Reactions of Carbonyls, Alkynes, and Alkenes with Noble Metals in the Presence of Alcohols/Ethers and Amines as Hydrogen Donors. *Catalysts*. 2018. <https://doi.org/10.3390/catal8120671>.
- (73) Baidilov, D.; Hayrapetyan, D.; Khalimon, A. Y. Recent Advances in Homogeneous Base-Metal-Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions. *Tetrahedron* 2021, 98, 132435. <https://doi.org/10.1016/J.TET.2021.132435>.
- (74) Valentini, F.; Kozell, V.; Petrucci, C.; Marrocchi, A.; Gu, Y.; Gelman, D.; Vaccaro, L. Formic Acid, a Biomass-Derived Source of Energy and Hydrogen for Biomass Upgrading. *Energy Environ Sci* 2019, 12 (9), 2646–2664. <https://doi.org/10.1039/C9EE01747J>.
- (75) Guo, Y.; An, W.; Tian, X.; Xie, L.; Chemistry, Y. R.-G.; 2022, undefined. Coupling Photocatalytic Overall Water Splitting with Hydrogenation of Organic Molecules: A Strategy for Using Water as a Hydrogen Source and an Electron Donor To. *pubs.rsc.org* Y Guo, W An, X Tian, L Xie, YL Ren *Green Chemistry*, 2022 • *pubs.rsc.org* 2022. <https://doi.org/10.1039/d2gc02427f>.
- (76) Rosales-Calderon, O.; Arantes, V. A Review on Commercial-Scale High-Value Products That Can Be Produced alongside Cellulosic Ethanol. *Biotechnol Biofuels* 2019, 12 (1), 1–58. <https://doi.org/10.1186/S13068-019-1529-1/FIGURES/6>.
- (77) Du, W.; Wu, P.; Wang, Q.; Yu, Z. Ruthenium(II) Complex Catalysts Bearing a Pyridyl-Based Benzimidazolyl-Benzotriazolyl Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* 2013, 32 (10). <https://doi.org/10.1021/om400298c>.
- (78) Du, W.; Wang, Q.; Wang, L.; Yu, Z. Ruthenium Complex Catalysts Supported by a Bis(Trifluoromethyl)Pyrazolyl-Pyridyl-Based NNN Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* 2014, 33 (4). <https://doi.org/10.1021/om401144u>.
- (79) Zhao, M.; Yu, Z.; Yan, S.; Li, Y. Room-Temperature Ru(II)-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones and Aldehydes in Air. *Tetrahedron Lett* 2009, 50 (32). <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.05.100>.
- (80) Zhu, Z.; Zhang, J.; Fu, H.; Yuan, M.; Zheng, X.; Chen, H.; Li, R. Construction of Pincer-Type Symmetrical Ruthenium(II) Complexes Bearing Pyridyl-2,6-Pyrazolyl Arms: Catalytic Behavior in Transfer Hydrogenation of Ketones. *RSC Adv* 2014, 4 (95). <https://doi.org/10.1039/c4ra07524b>.

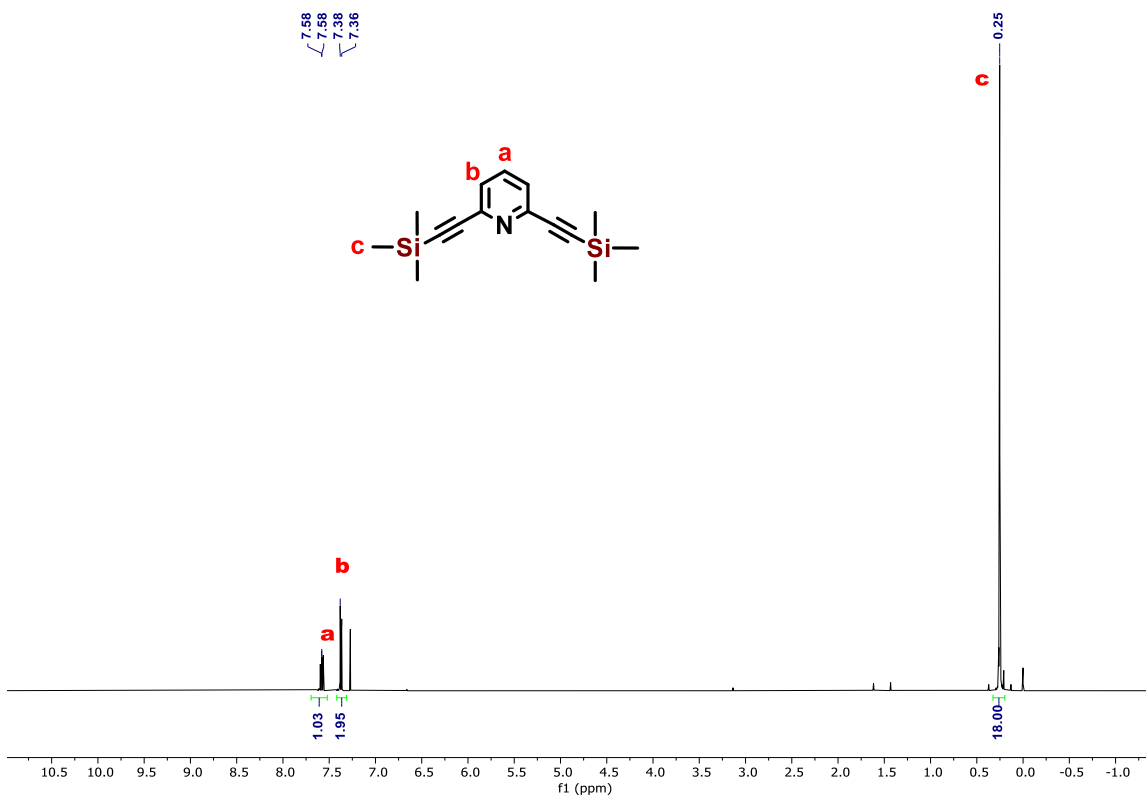
- (81) Li, K.; Niu, J. L.; Yang, M. Z.; Li, Z.; Wu, L. Y.; Hao, X. Q.; Song, M. P. New Type of 2,6-Bis(Imidazo[1,2-a]Pyridin-2-Yl)Pyridine-Based Ruthenium Complexes: Active Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* 2015, 34 (7), 1170–1176. <https://doi.org/10.1021/OM501119X>.
- (82) Paul, B.; Chakrabarti, K.; Kundu, S. Optimum Bifunctionality in a 2-(2-Pyridyl-2-Ol)-1,10-Phenanthroline Based Ruthenium Complex for Transfer Hydrogenation of Ketones and Nitriles: Impact of the Number of 2-Hydroxypyridine Fragments. *Dalton Transactions* 2016, 45 (27), 11162–11171. <https://doi.org/10.1039/C6DT01961G>.
- (83) Moore, C. M.; Szymczak, N. K. 6,6'-Dihydroxy Terpyridine: A Proton-Responsive Bifunctional Ligand and Its Application in Catalytic Transfer Hydrogenation of Ketones. *Chemical Communications* 2013, 49 (4). <https://doi.org/10.1039/c2cc36927c>.
- (84) Cao, Z.; Qiao, H.; Zeng, F. Design, Synthesis, and Application of NNN Pincer Ligands Possessing a Remote Hydroxyl Group for Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* 2019, 38 (4), 797–804. https://doi.org/10.1021/ACS.ORGANOMET.8B00791/SUPPL_FILE/OM8B00791_SI_001.PDF.
- (85) Ghosh, R.; Jana, N. C.; Panda, S.; Bagh, B. Transfer Hydrogenation of Aldehydes and Ketones in Air with Methanol and Ethanol by an Air-Stable Ruthenium-Triazole Complex. *ACS Sustain Chem Eng* 2021, 9 (13). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00633>.
- (86) Basile, F.; Basini, L.; Fornasari, G.; Gazzano, M.; Trifirò, F.; Vaccari, A. New Hydrotalcite-Type Anionic Clays Containing Noble Metals. *Chemical Communications* 1996, No. 21. <https://doi.org/10.1039/CC9960002435>.
- (87) Ramos, K.; Jiménez, Y.; Linares, C. Síntesis y Caracterización de Óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl Para La Degradación de Fenol Con Foto-Fenton Solar. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2015, 35 (2).
- (88) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015, 87 (9–10). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (89) Azzouz, A.; Nistor, D.; Miron, D.; Ursu, A. V.; Sajin, T.; Monette, F.; Niquette, P.; Hausler, R. Assessment of Acid–Base Strength Distribution of Ion-Exchanged Montmorillonites through NH₃ and CO₂-TPD Measurements. *Thermochim Acta* 2006, 449 (1–2), 27–34. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2006.07.019>.
- (90) Vega Sánchez, E.; Tzompantzi-Morales, J. F. J.; Ortiz-Frade, L.; Esparza-Schulz, M.; Ojeda-López, R.; Pérez-Hernández, R.; Gutiérrez-Carrillo, A.; Huerta, L.; Lara, V. H.; Lomas-Romero, L.; González-Sebastián, L. Green Catalytic Process for γ -Valerolactone Production from Levulinic Acid and Formic Acid. *Dalton Transactions* 2025. <https://doi.org/10.1039/D4DT03345K>.
- (91) Patil, R. D.; Pratihari, S. Recent Developments on Selective Homogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation of CC Using Methanol and Ethanol. *Tetrahedron Lett* 2025, 156, 155439. <https://doi.org/10.1016/J.TETLET.2024.155439>.
- (92) Jayachandran, J. P.; Wheeler, C.; Eason, B. C.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Phase Transfer Catalyzed Intramolecular Cycloalkylation of Phenylacetonitrile with α,ω -Dibromoalkanes in Supercritical Ethane. *J Supercrit Fluids* 2003, 27 (2), 179–186. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00238-3](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00238-3).
- (93) Richardson, C. F.; Erni, F. Regulatory Considerations in HPLC Analysis. *Sep Sci Technol* 2005, 6 (C), 273–290. [https://doi.org/10.1016/S0149-6395\(05\)80054-6](https://doi.org/10.1016/S0149-6395(05)80054-6).
- (94) Masurier, N.; Estour, F.; Lefèvre, B.; Brasme, B.; Masson, P.; Lafont, O. Improved Access to 2-O-Monobenzyl Ethers of β -Cyclodextrin as Precursors of Catalysts for Organophosphoryl Esters Hydrolysis. *Carbohydr Res* 2006, 341 (7), 935–940. <https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2006.02.012>.
- (95) Xu, T.; Liu, Z.; Yang, W. Fundamental Studies of a New Series of Anion Exchange Membranes: Membrane Prepared from Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) (PPO) and Triethylamine. *J Memb Sci* 2005, 249 (1–2), 183–191. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2004.10.010>.
- (96) Liu, W. P.; Yuan, M. L.; Yang, X. H.; Li, K.; Xie, J. H.; Zhou, Q. L. Efficient Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones in Ethanol with Chiral Iridium Complexes of SpiroPAP Ligands as Catalysts. *Chemical Communications* 2015, 51 (28). <https://doi.org/10.1039/c5cc00479a>.
- (97) Tejel, C.; Ciriano, M. A.; Passarelli, V. Rhodium(III)-Catalyzed Dimerization of Aldehydes to Esters. *Chemistry - A European Journal* 2011, 17 (1). <https://doi.org/10.1002/chem.201002921>.

- (98) Sánchez, E. V.; Sánchez, R. C.; Gutiérrez-Carrillo, A.; Rincón-Guevara, M. A.; González-Sebastián, L. Air-Stable Triazole-Based Ru(II) Complexes Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones and Aldehydes Using Ethanol as a Solvent and a Hydrogen Donor. *J Mex Chem Soc* 2024, 68 (4), 545–558. <https://doi.org/10.29356/JMCS.V68I4.2308>.

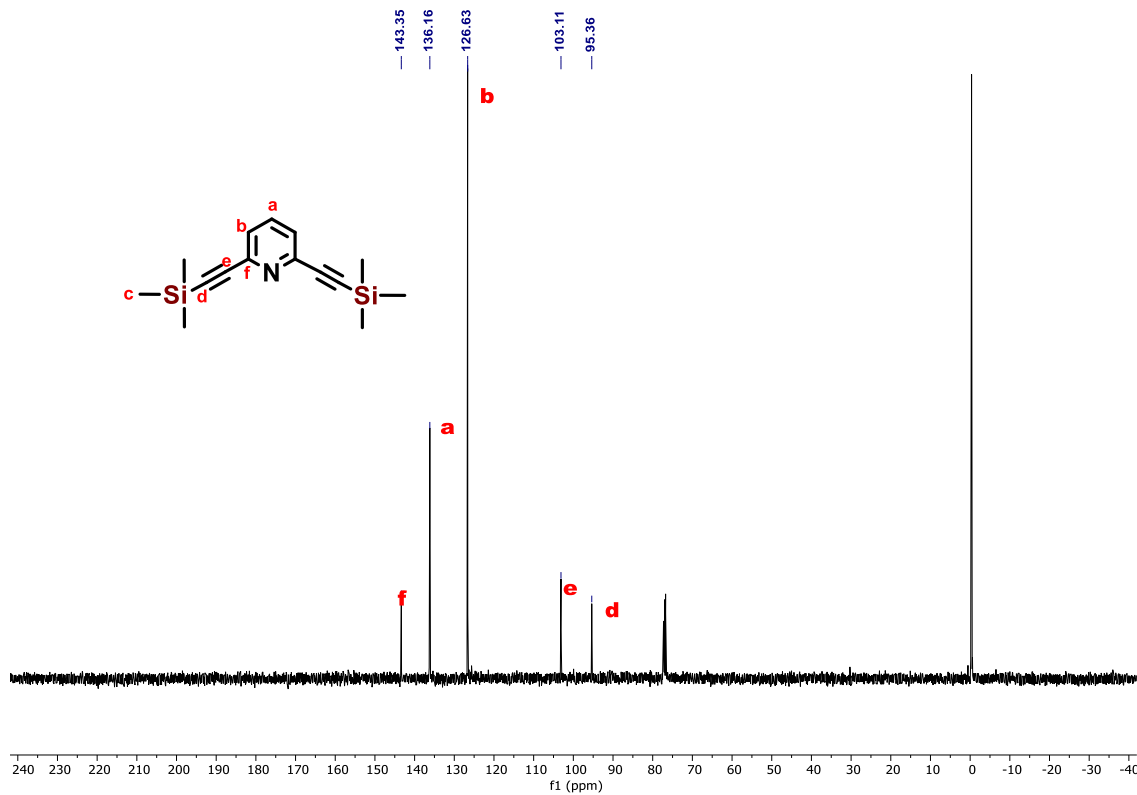
Anexo

A1. RMN ¹ H de γ-valerolactona.	84
A2. RMN ¹³ C de γ-valerolactona.....	84
A3. RMN ¹ H de 2,6-bis((trimetilsilil)etnil)piridina.....	85
A4. RMN ¹³ C de 2,6-bis((trimetilsilil)etnil)piridina.....	85
A5. RMN ¹ H de 2,6-dietilpiridina.....	86
A6. RMN ¹³ C de 2,6-dietilpiridina.	86
A7. RMN ¹ H del ligante L1	87
A8. RMN ¹³ C del ligante L1	87
A9. IR del ligante L1	88
A10. Espectro de masas de L1 , ion molecular ESI-TOF: [(M-Cl) + K] ⁺ pico del ion a m/z 302.1359 calculado para C ₁₃ H ₁₅ N ₇ O ₂	88
A11. RMN ¹ H del complejo C1	89
A12. IR del complejo C1	89
A13. RMN HSQC del complejo C1	90
A14. Espectro de masas de C1 , ion molecular ESI-TOF: [(M-Cl) + K] ⁺ pico del ion a m/z 556.0711 calculado para C ₁₅ H ₂₁ ClN ₇ O ₃ RuS.....	90

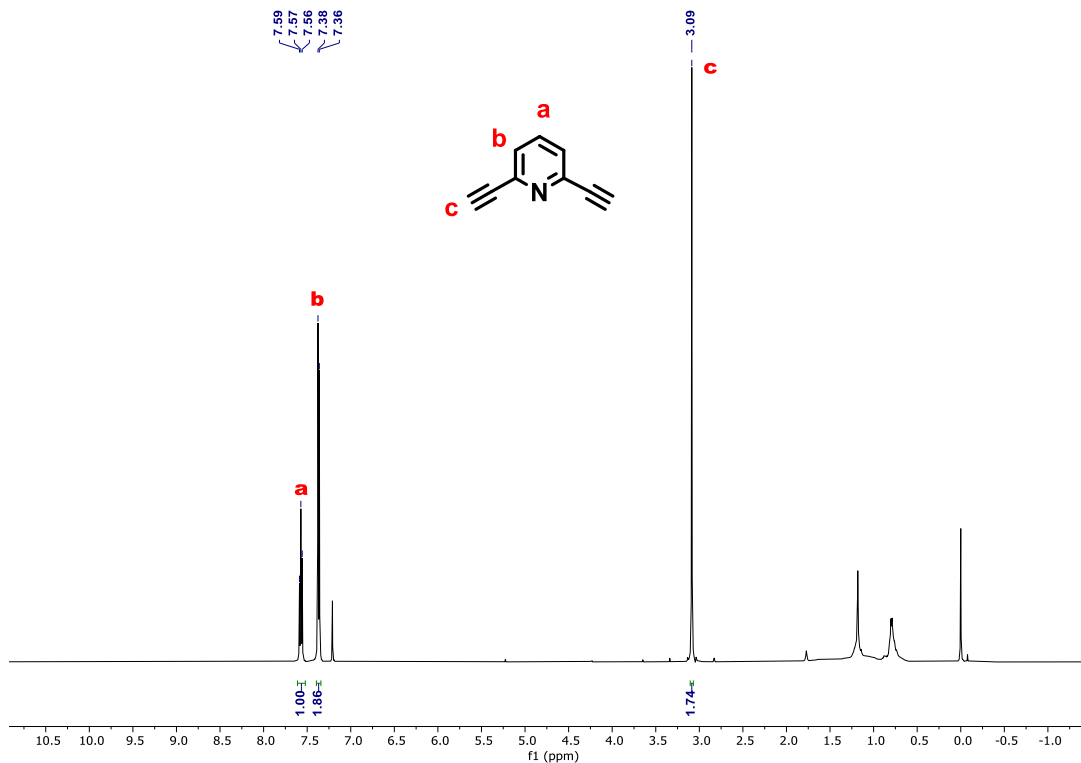




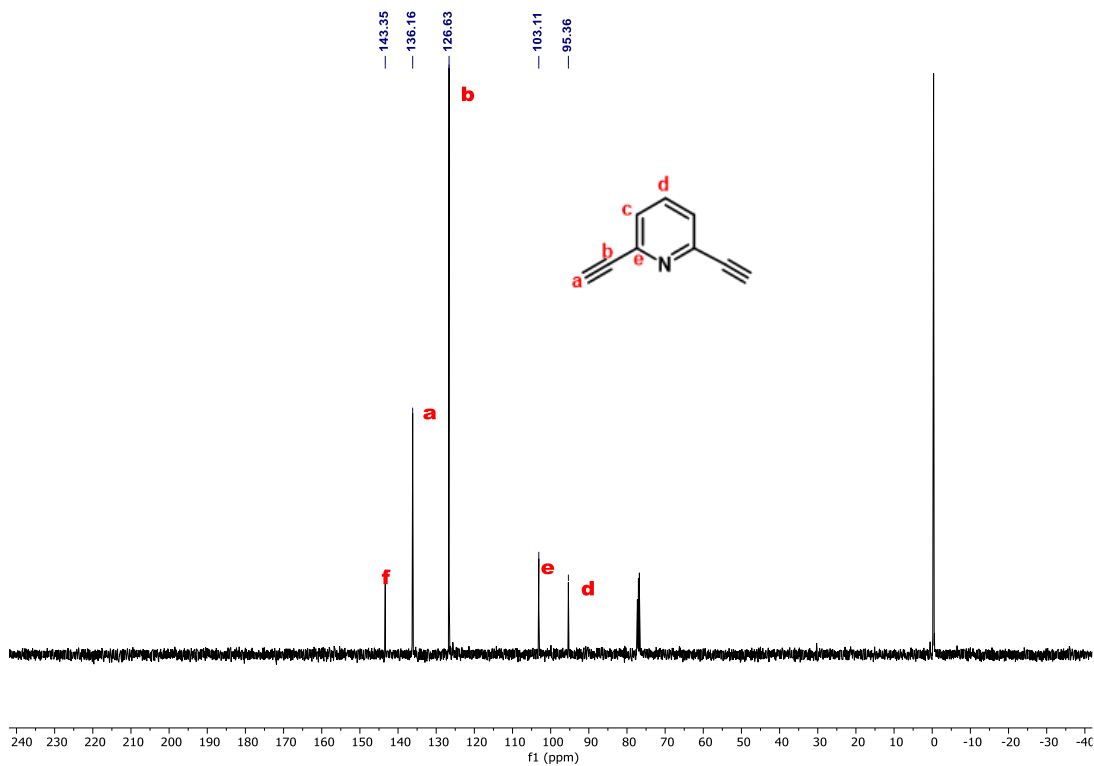
A3. RMN ^1H de 2,6-bis((trimetilsilil)etnil)piridina.



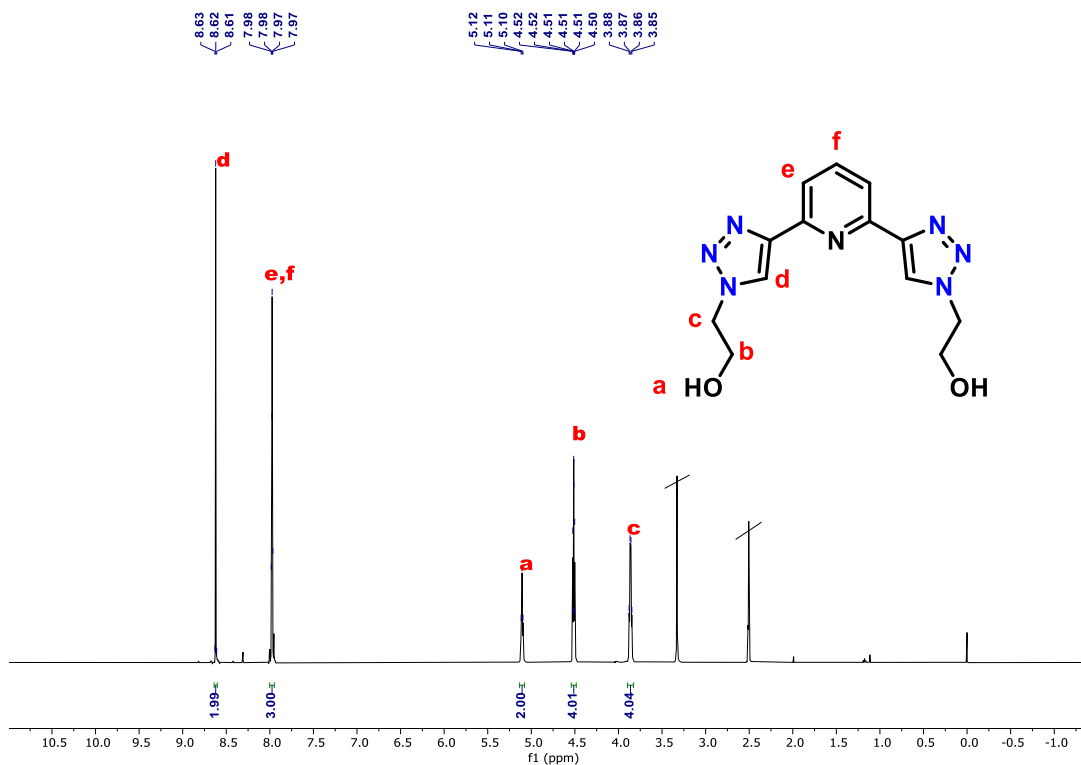
A4. RMN ^{13}C de 2,6-bis((trimetilsilil)etnil)piridina.



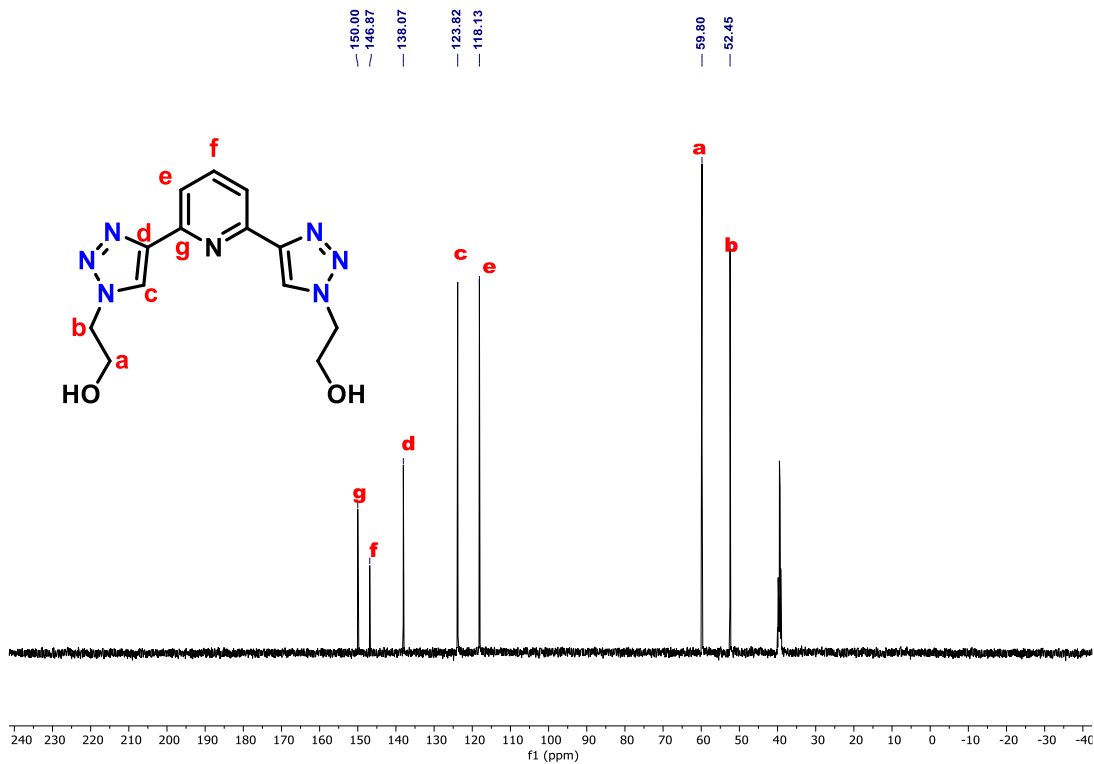
A5. RMN ^1H de 2,6-diethylpiridina.



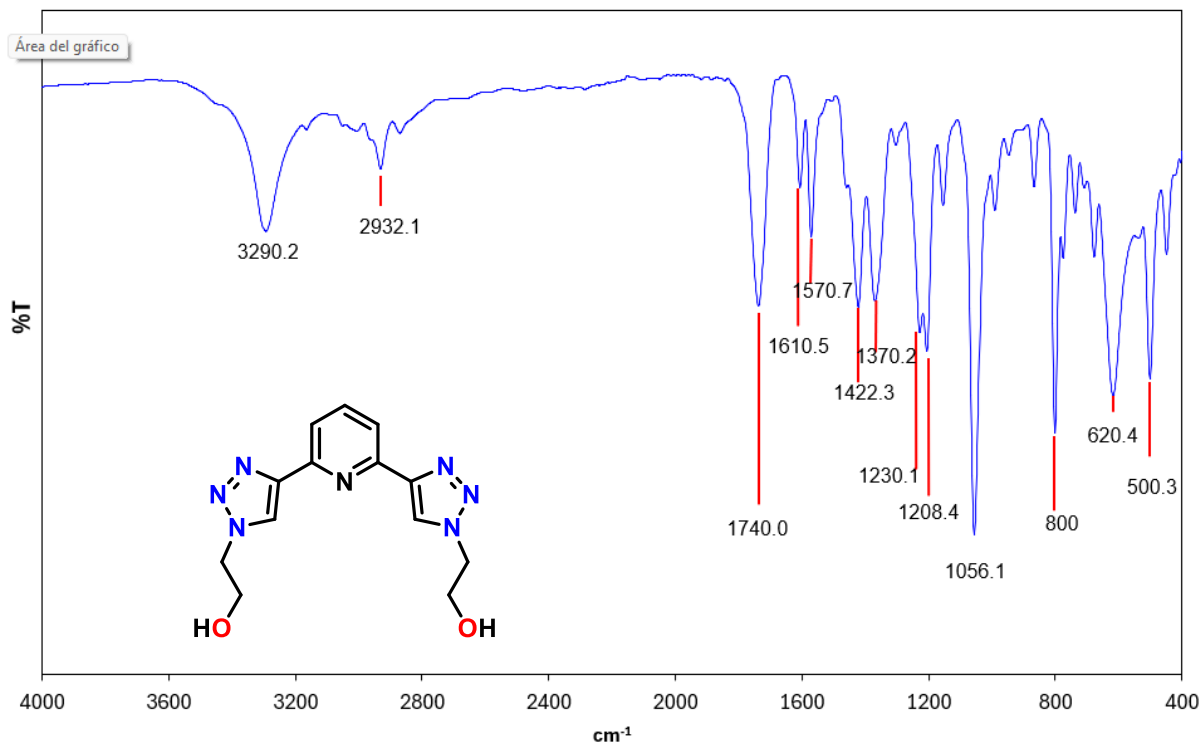
A6. RMN ^{13}C de 2,6-diethylpiridina.



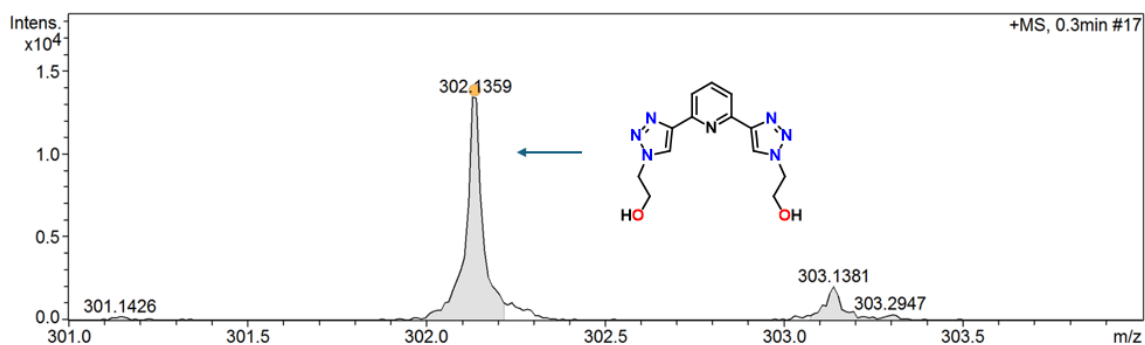
A7. RMN ^1H del ligante L1



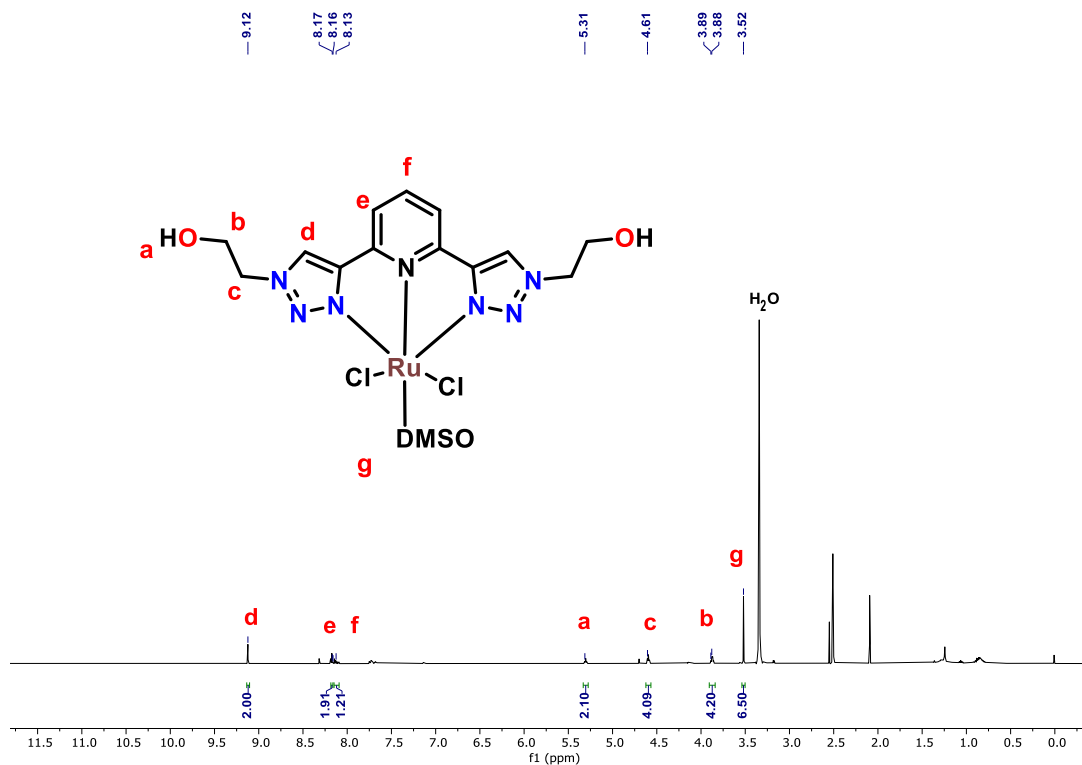
A8. RMN ^{13}C del ligante L1



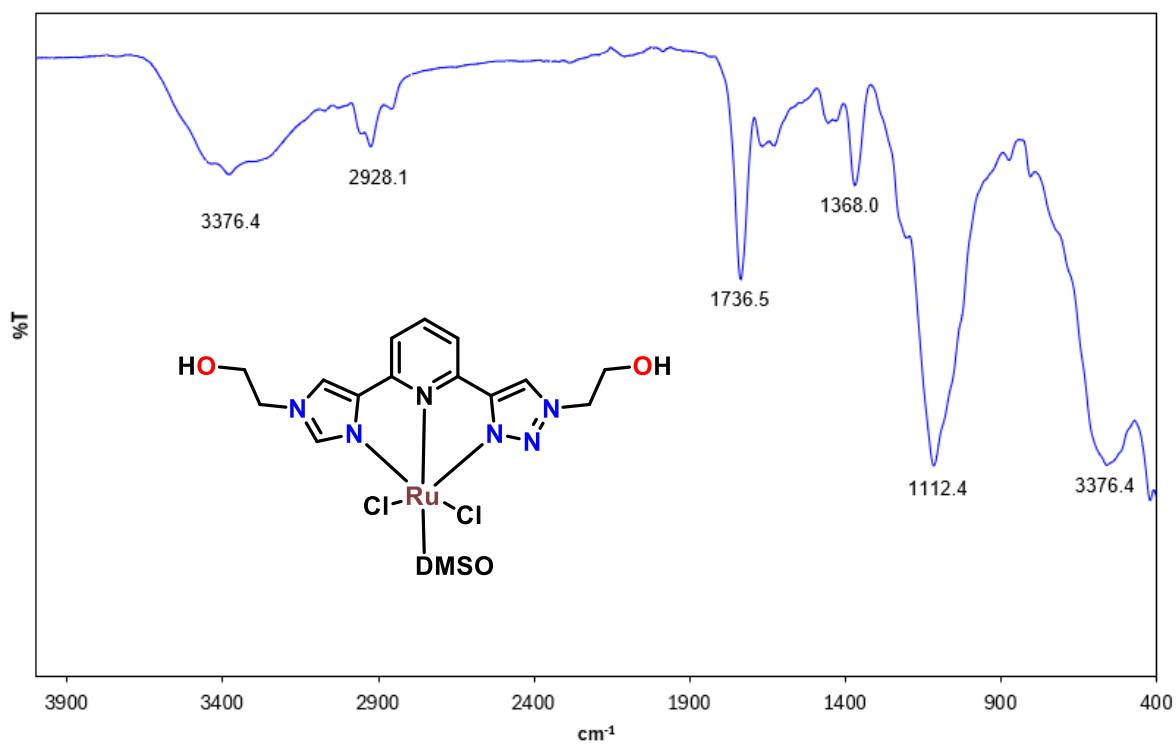
A9. IR del ligante L1



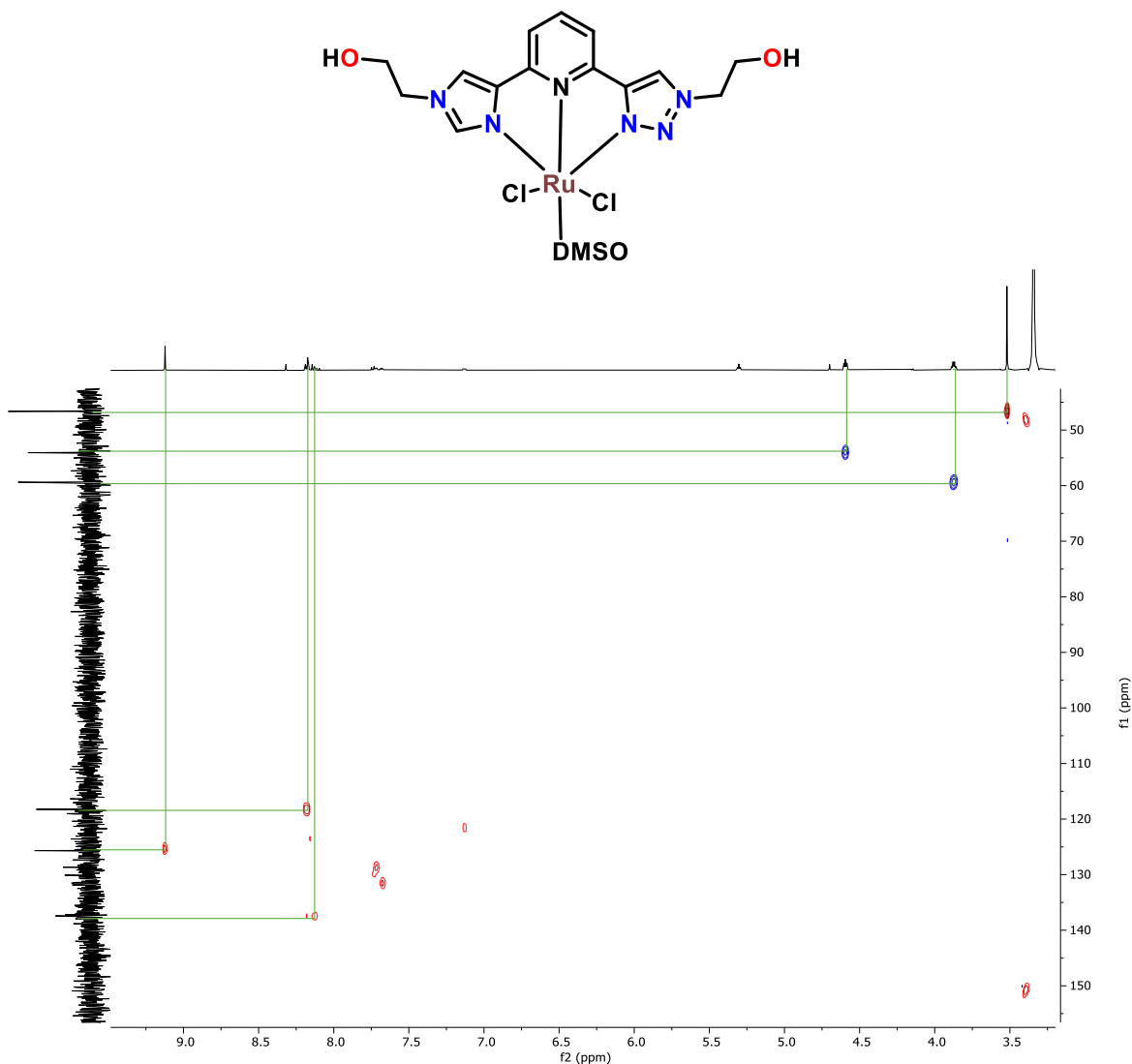
A10. Espectro de masas de L1, ion molecular ESI-TOF: $[(M-Cl) + K]^+$ pico del ion a m/z 302.1359 calculado para $C_{13}H_{15}N_7O_2$



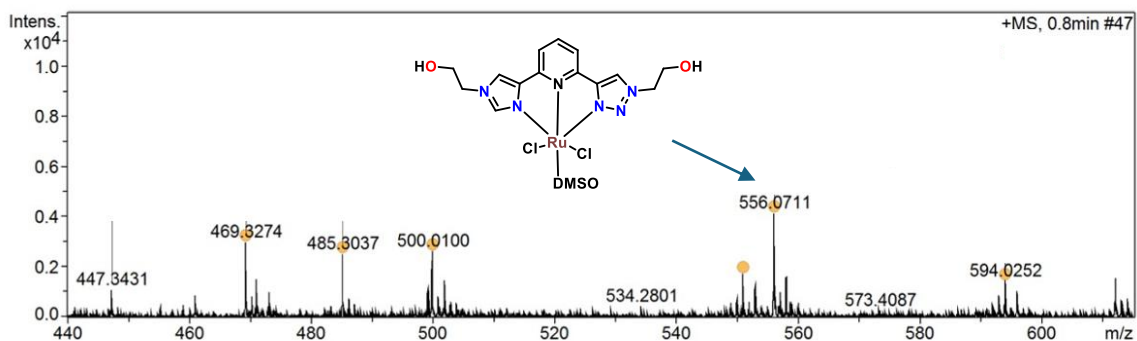
A11. RMN ¹H del complejo C1



A12. IR del complejo C1



A13. RMN HSQC del complejo C1



A14. Espectro de masas de C1, ion molecular ESI-TOF: $[(M-Cl) + K]^+$ pico del ion a m/z 556.0711 calculado para $C_{15}H_{21}ClN_7O_3RuS$



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00125

Matrícula: 2231802405

Sistemas homogéneos y heterogéneos a base de rutenio y su aplicación catalítica en procesos sustentables y reacciones de transferencia de hidrógeno.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 30 del mes de abril del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. DAVID MORALES MORALES
DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES
DR. ALEJANDRO ISLAS JACOME

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: MARIA EVELYN VEGA SANCHEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



MARIA EVELYN VEGA SANCHEZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALVA BARRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. DAVID MORALES MORALES

VOCAL

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES

SECRETARIO

DR. ALEJANDRO ISLAS JACOME