



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE ÁCIDO PALMÍTICO CATALIZADA  
POR COMPUESTOS DE NÍQUEL EN MEDIO HOMOGÉNEO UTILIZANDO  
DIVERSOS SILANOS.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**ÓSCAR MANUEL FERNÁNDEZ LAMA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE.**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**DRA. ALMA ROSA ARÉVALO SALAS.**



**CDMX**

**AÑO 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: DR. JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA.**

**VOCAL: DR. JOSÉ ALFREDO VÁSQUEZ MARTÍNEZ.**

**SECRETARIO: DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE.**

**1<sup>er</sup>. SUPLENTE: DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO.**

**2<sup>o</sup> SUPLENTE: DRA. MARÍA DEL CARMEN ORTIZ CERVANTES**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 304, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**



**DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE.**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**



**DRA. ALMA ROSA ARÉVALO SALAS.**

**SUSTENTANTE:**



**ÓSCAR MANUEL FERNÁNDEZ LAMA**

## **ABREVIATURAS**

**<sup>13</sup>C-RMN:** Resonancia magnética nuclear de carbono 13.

**<sup>1</sup>H-RMN:** Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

**2-MTHF:** 2-metiltetrahidrofurano.

**AE:** Ácido esteárico.

**AO:** Ácido oleico.

**AP:** Ácido palmítico.

**CG-EM:** Cromatografía de gases acoplada a masas.

**DART<sup>+</sup>-EM:** Espectroscopía de masas con técnica de ionización de análisis directo en tiempo real positiva.

**FAB<sup>+</sup>-EM:** Espectroscopía de masas con técnica de ionización de bombardeo atómico rápido positivo.

**FAME:** Metilésteres de ácidos grasos.

**FTIR-ATR:** Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, módulo de reflexión total atenuada.

**h:** Horas.

**Ph:** Grupo fenilo.

**psi:** Libra fuerza por pulgada cuadrada.

**RPE:** Resonancia paramagnética electrónica.

**TEMPO:** (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1il)oxilo.

**THF:** Tetrahidrofuarano.

**TMDS:** 1,1,3,3-tetrametildisiloxano.

**TOF:** *Turn Over Frequency* (en español: Frecuencia de recambio).

**TON:** *Turn Over Number* (en español: *Número de recambio*).

**UV-Vis:** Espectroscopía de luz ultravioleta-visible.

**UV-Vis-NIR:** Espectroscopía de ultravioleta-visible-infrarrojo cercano de sólidos.

## ÍNDICE

JURADO ASIGNADO .....	i
ABREVIATURAS.....	ii
ÍNDICE .....	iv
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. ANTECEDENTES .....	4
I. EL CAMBIO DEL PETRÓLEO A LA BIOMASA. ....	4
II. LA SUSTITUCIÓN DEL DIESEL POR ALTERNATIVAS RENOVABLES. ....	5
III. ACEITES VEGETALES Y GRASAS ANIMALES COMO FUENTE DE BIODIESEL. ....	6
IV. LA HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDOS GRASOS.....	11
V. HDO DE ÁCIDOS GRASOS CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS....	15
V.I. Sistemas catalíticos heterogéneos de metales nobles.....	16
V.II. Sistemas catalíticos heterogéneos de metales del grupo 3d. ....	17
VI. HDO DE ÁCIDOS GRASOS CON CATALIZADORES HOMOGÉNEOS....	19
VI.I. Sistemas catalíticos homogéneos de metales nobles.....	19
VI.II. Sistemas catalíticos homogéneos de metales del grupo 3d. ....	20
VI.III Hidrosililación de ácidos grasos con catalizadores homogéneos de metales del grupo 3d. ....	24
a. Manganeso. ....	24
b. Hierro. ....	25
c. Cobre.....	26
d. Zinc. ....	27
VII. ÁREAS DE DESARROLLO.....	28

3. OBJETIVOS .....	29
4. HIPÓTESIS .....	30
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	31
I. PROPUESTA DEL SISTEMA CATALÍTICO Y OPTIMIZACIÓN .....	31
I.I. Propuesta inicial del sistema catalítico. ....	31
I.II. Efecto de la presencia de disolvente.....	32
I.III. Efecto de la temperatura.....	34
I.IV. Carga del agente reductor. ....	35
I.V. Pruebas con distintos compuestos de níquel (II) como catalizadores. .....	38
I.VI. Tipos de silano como agentes reductores. ....	41
I.VII. Tiempo de reacción. ....	43
I.VIII. Estabilidad del sistema de reacción frente al aire. ....	46
I.IX. Sistema catalítico modelo optimizado. ....	49
II. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO .....	50
II.I. Blanco sin catalizador. ....	50
II.II. Homogeneidad: Prueba de la gota de mercurio. ....	51
II.III. Trampa de radicales: Prueba con TEMPO.....	52
II.IV. Parámetros catalíticos: TON (Turn Over Number) y TOF (Turn Over Frequency).....	53
III. AISLAMIENTO DE PRODUCTOS.....	55
VI. PERSPECTIVAS CATALÍTICAS. ....	58
V. SÍNTESIS DE INTERMEDIARIOS Y CARACTERIZACIÓN.....	63
V.I. Síntesis del palmitato de níquel (II) ( $\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{-COO})_2$ ).....	63

V.II. Caracterización del Ni(C15-COO) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O. ....	64
e. FTIR-ATR.....	64
f. UV-Vis.....	67
g. DART <sup>+</sup> -EM .....	71
h. FAB <sup>+</sup> -EM.....	73
i. Otras técnicas de caracterización. ....	75
V.III. Prueba catalítica con Ni(C15-COO) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O. ....	76
V.IV. Mecanismo propuesto del ciclo catalítico. ....	77
6. CONCLUSIONES .....	79
7. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	80
7.1. Consideraciones generales. ....	80
7.2. Procedimiento general para la HDO de ácidos grasos utilizando silanos como agentes reductores y compuestos de níquel (II) como catalizadores. .....	82
7.3 Procedimiento para las reacciones colocadas fuera de la caja. ....	82
7.4. Procedimiento de las pruebas de caracterización sin catalizador, con Hg <sup>0</sup> y TEMPO.....	83
7.5. Purificación de los productos de la HDO del ácido palmítico. ....	83
7.6. Síntesis del palmitato de níquel (II) dihidratado. ....	84
7.7. Prueba catalítica con palmitato de níquel (II) dihidratado. ....	84
8. ANEXOS .....	85
9. REFERENCIAS .....	115

## **1. INTRODUCCIÓN**

En la gran complejidad de nuestras sociedades modernas nos hemos vuelto fuertemente dependientes del petróleo. Desde el combustible que impulsa los vehículos que conectan hasta los lugares más recónditos del planeta hasta los plásticos que componen los objetos con los que nos relacionamos todos los días; desde su uso en las plantas eléctricas que surten de energía todos los equipos e instrumentos que usamos a diario hasta los precursores de los farmacéuticos que nos mantienen sanos.<sup>[1]</sup> Un número inconmensurable de industrias y de trabajos dependen del petróleo, y hasta las monedas que rigen los intercambios económicos, desde el más ínfimo hasta el más exorbitante, están sustentadas en él.<sup>[2]</sup> Nuestra episteme es la del petróleo.

Sin embargo, su sustitución es inevitable. Cada vez hay más interés en el cambio del petróleo a fuentes renovables de las que puedan ser obtenidos los derivados que hacen del petróleo un recurso valioso. Ya sea por una genuina preocupación ecologista que busca evitar la catástrofe ambiental causada, en parte, por la extracción y el consumo del petróleo; o por un cínico atractivo económico en tener control y ser la vanguardia en los esfuerzos del remplazo del petróleo para poder sacar provecho de la aplicación de las nuevas tecnologías, día tras día el número de partidarios de las fuentes renovables de energía y de sustancias químicas aumenta.

Hay un problema en el cambio repentino del petróleo por fuentes renovables, y es que un gran número de sectores no cuentan con la tecnología y el desarrollo suficientes para poder abandonarlo completamente de la noche a la mañana. Esto es particularmente relevante en lo que concierne al transporte, pues muchos vehículos, principalmente aquellos de carga pesada, como barcos, aviones y tráileres no tienen actualmente otra alternativa más que utilizar combustibles obtenidos del petróleo.<sup>[3]</sup> Pero el

cambio que en otros ámbitos ha tomado décadas en poder darse no puede esperar más en estos, pues para entonces será demasiado tarde. Por lo tanto, se han de sintetizar aquellas sustancias necesarias en estas aplicaciones a partir de otras fuentes que sean renovables y sustentables.

Una solución se encuentra en la biomasa. Específicamente, en el desarrollo de sistemas que nos permitan convertir la biomasa en compuestos de valor agregado para sustituir el uso del petróleo. Sin embargo, su uso siempre conlleva una decisión entre utilizarla como alimento o como fuente de energía.<sup>[4]</sup> Por esto es necesario utilizar biomasa que no pueda ser consumida como alimento, o bien, reutilizar aquella que ya ha sido explotada por su valor alimenticio y es desechada.

Uno de estos esfuerzos se centra en la obtención de biocombustibles para vehículos de transporte pesado y aéreo, que no tienen un equivalente completamente eléctrico. Actualmente estos biocombustibles se obtienen a partir de los aceites vegetales y grasas animales usadas en la industria alimenticia y que son, a su vez, contaminantes.<sup>[5]</sup> La transformación aceite/combustible involucra diversas estrategias sintéticas, entre las que se encuentra la hidroximetilación (HDO) de los componentes del aceite para obtener compuestos análogos a los destilados del petróleo.<sup>[3]</sup> Esta reacción conlleva el uso de un agente hidrogenante, generalmente hidrógeno, y un catalizador metálico heterogéneo, comúnmente de níquel o cobalto.<sup>[6]</sup> Hay muchos problemas con este método de síntesis, que se pueden notar desde el hecho de que el hidrógeno también se obtiene a partir de una fuente no renovable, el gas natural. Otras desventajas incluyen la baja selectividad de los catalizadores utilizados y las condiciones extremas de reacción bajo las que se llevan a cabo estas reacciones.

Los problemas anteriores pueden ser mitigados con el uso de catalizadores homogéneos, preferentemente de metales abundantes y

económicos que mantengan los precios de los productos obtenidos asequibles. De estos se han investigado varias alternativas, pero o tienen condiciones tan extremas como los catalizadores heterogéneos o utilizan sustancias tóxicas, no comerciales, peligrosas o dañinas al medio ambiente que no las hace una técnica viable a largo plazo. Curiosamente, a diferencia del área de catálisis heterogénea, el níquel ha sido poco explorado para este tipo de reacciones en catálisis homogénea, aunque sus compuestos son ampliamente utilizados en la petroquímica como catalizadores heterogéneos.<sup>[7]</sup>

El presente trabajo es una incursión en el desarrollo de un sistema catalítico homogéneo viable para la hidrogenación de ácidos grasos, utilizando el ácido palmítico como sustrato modelo. Su propósito es proponer una vía de reducción de estos ácidos a productos de interés empleando diversos compuestos de níquel como catalizadores y silanos como agentes reductores para alcanzar un sistema catalítico óptimo, robusto y efectivo.

## **2. ANTECEDENTES**

### **I. EL CAMBIO DEL PETRÓLEO A LA BIOMASA.**

Según distintos estimados de diversas organizaciones, se prevé que las reservas de petróleo mundiales se van a agotar a lo largo de este siglo si el consumo se mantiene con el ritmo actual.<sup>[8]</sup> Aunque estos difieren en la fecha específica, todos coinciden en que las sociedades modernas no podrán depender más del petróleo antes de que termine el siglo XXI.<sup>[8]</sup> Esto, aunado a la contaminación y daño ecológico que conlleva la extracción extensiva y el consumo del petróleo,<sup>[9]</sup> cuyo efecto más importante y urgente es el cambio climático, provocó que en las últimas décadas haya habido un interés generalizado en sustituir los derivados del petróleo por alternativas sustentables y renovables. Se requiere un cambio radical en la manera en la que se fabrican todos los productos derivados del petróleo que son actualmente el sostén de la vida diaria, pues nos encontramos en un momento en que es imposible abandonar completamente su uso.

Actualmente, una de las alternativas del petróleo más estudiadas es la biomasa, que es el conjunto de sustancias y materiales que producen los organismos vivos en su desarrollo.<sup>[10]</sup> Entre las fuentes de biomasa que han sido propuestas para la sustitución del petróleo se encuentran los productos de la celulosa y lignocelulosa de fuentes vegetales, el etanol producido por la fermentación de azúcares, las heces animales y humanas, las algas, las grasas animales y los aceites vegetales, entre otros.<sup>[11]</sup> Esta es una opción que ha sido de interés porque una gran cantidad de sustancias que son derivadas del petróleo pueden ser sintetizadas a partir de fuentes de biomasa con un bajo número de reacciones y procesos industriales.<sup>[12]</sup>

La sustitución del petróleo por fuentes de biomasa ha sido un paso que se ha dado en diversos países y sectores, o que han buscado dar.<sup>[13]</sup> En diversas industrias se ha aumentado la proporción de derivados de biomasa

utilizados y se planea hacer una sustitución total a largo plazo.<sup>[13, 14]</sup> Esto significa que la investigación en la transformación de biomasa a los respectivos productos de interés es un campo amplio para el desarrollo de nuevas técnicas y procesos en diversas áreas de ingeniería y de la química, principalmente en esta última.

## **II. LA SUSTITUCIÓN DEL DIESEL POR ALTERNATIVAS RENOVABLES.**

Los sectores que utilizan la mayor cantidad de petróleo internacionalmente son el transporte terrestre (49.3%), la industria petroquímica en la síntesis de derivados (16.2%) y el transporte aéreo (8.3%).<sup>[1]</sup> Los productos obtenidos del petróleo más utilizados en estas áreas son los precursores químicos y farmacéuticos, el alquitrán y, principalmente y sobre todos los demás, los combustibles.<sup>[1]</sup> Una gran variedad de combustibles se extrae del petróleo y se utilizan en distintos medios de transporte, dependiendo de sus características. Entre estos se encuentra el diesel, que es el segundo producto destilado del petróleo más consumido globalmente, después de la gasolina.<sup>[15]</sup> Debido a su contenido energético, el diesel es utilizado por vehículos de transporte pesados como los camiones de carga, los autobuses, los trenes, los vehículos de construcción y de agricultura. También es el combustible más común en los generadores eléctricos.<sup>[16]</sup>

El diesel está compuesto principalmente por hidrocarburos de cadenas de entre 14 y 20 átomos de carbono junto con una mezcla compleja de compuestos saturados, insaturados y aromáticos que alteran sus propiedades fisicoquímicas y energéticas,<sup>[17]</sup> por lo que hay distintos tipos de diesel dependiendo de su uso.<sup>[17]</sup>

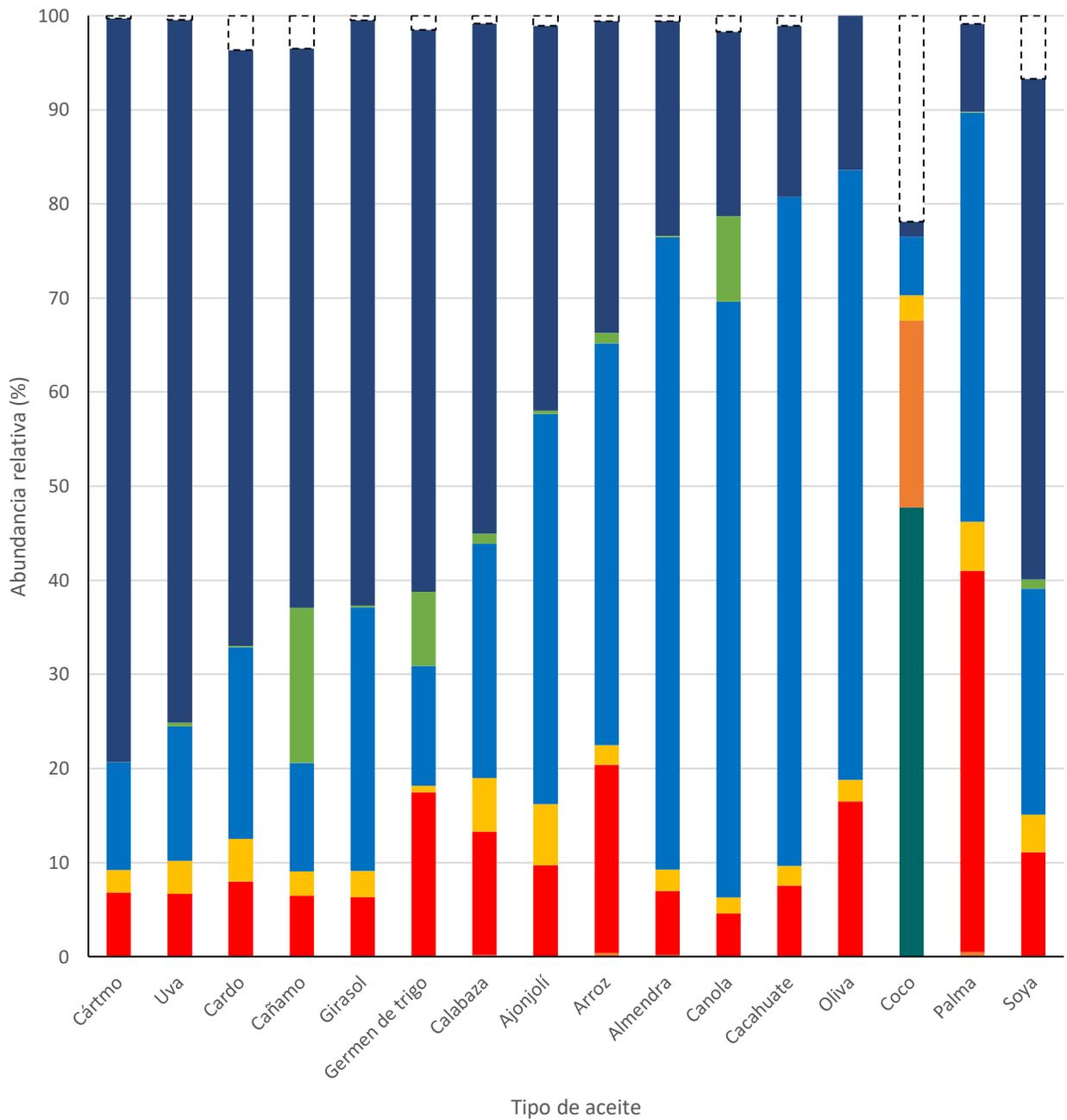
Debido a que la gasolina contiene mayoritariamente hidrocarburos de 5 y 6 carbonos,<sup>[17]</sup> esta puede ser producida a partir de los sacáridos que

conforman la celulosa, la lignocelulosa y los azúcares, pues estos son compuestos que contienen también 5 o 6 carbonos,<sup>[12]</sup> mientras que la producción de diesel a partir de fuentes de biomasa requiere de fuentes con una cantidad mayor de átomos de carbono en su estructura.

### **III. ACEITES VEGETALES Y GRASAS ANIMALES COMO FUENTE DE BIODIESEL.**

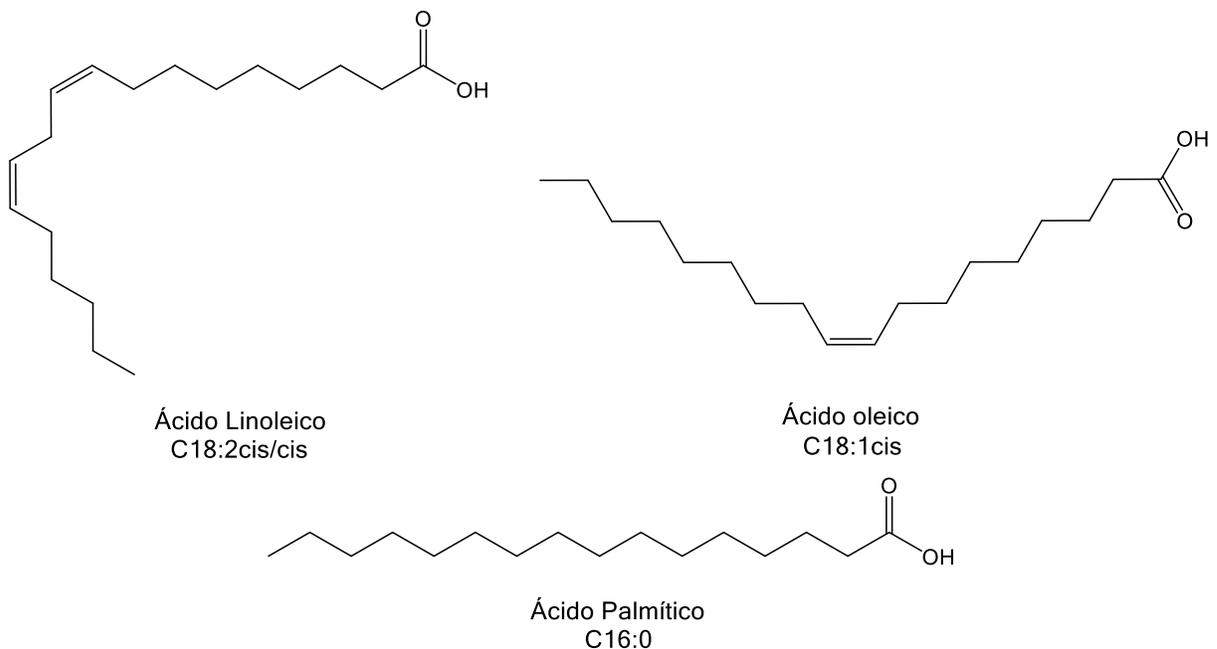
Aunque el motor original de Rudolf Diesel utilizaba aceites vegetales como combustible, estos fueron sustituidos rápidamente por derivados del petróleo.<sup>[18]</sup> Sin embargo, los aceites vegetales son, de nuevo, la principal alternativa para la producción de diesel a partir de fuentes renovables.

Los aceites y las grasas son compuestos esenciales para la vida que están compuestos principalmente por triglicéridos, que son los ésteres formados por una molécula de glicerol y tres ácidos grasos (**AG**).<sup>[19]</sup> Estos últimos compuestos son cadenas alifáticas largas no ramificadas de hidrocarburos que pueden o no estar saturados y en uno de sus extremos tienen un ácido carboxílico.<sup>[20]</sup> La longitud de estas cadenas en distintas fuentes naturales varía desde 4 hasta 28 átomos de carbono, siendo siempre un número par, y pueden ser completamente saturadas, monoinsaturadas o poliinsaturadas.<sup>[20, 21]</sup> Cuando existen insaturaciones, estas corresponden a enlaces dobles C=C con isomería *Z*, por lo que son llamadas grasas *cis*, mientras que las de isomería *E*, llamadas grasas *trans*, rara vez se producen naturalmente.<sup>[19]</sup> Generalmente los aceites son líquidos y están conformados por **AG** insaturados, mientras que las grasas son sólidas y están compuestas principalmente por **AG** saturados.<sup>[19]</sup> Los **AG** más comúnmente encontrados en aceites vegetales son, en orden de abundancia, el ácido linoleico (**C18:2cis/cis**), el ácido oleico (**C18:1cis**) y el ácido palmítico (**C16:0**), aunque su proporción varía dependiendo de la fuente de donde se obtiene el aceite (**Gráfica 1**).<sup>[21, 22, 23]</sup>



**Gráfica 1:** Abundancia de distintos ácidos grasos en diversos aceites vegetales. (Gráfica realizada con los datos tomados de las referencias [21, 22, 23]).

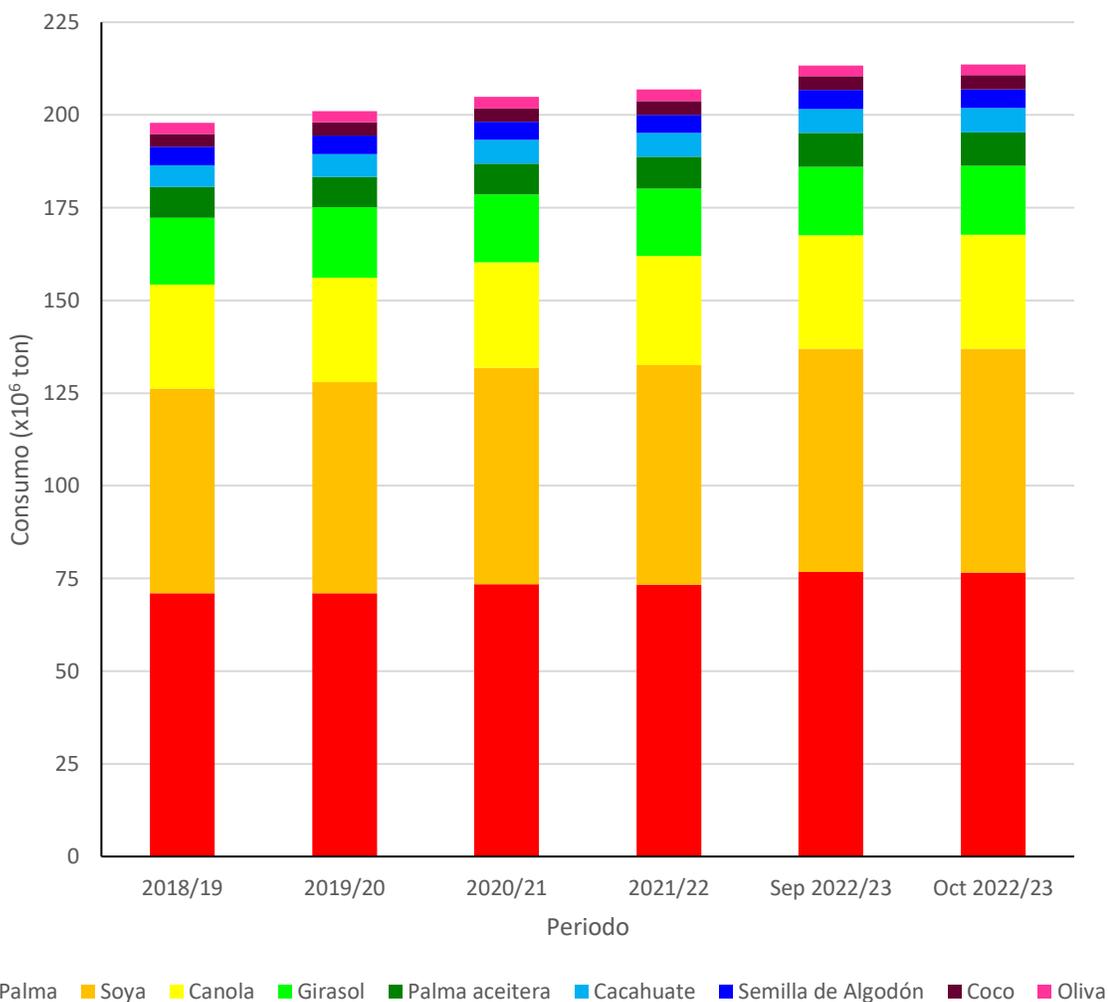
Por la similitud entre la estructura que presentan estos **AG (Esquema 1)** y la de los hidrocarburos que componen el diesel, estos son el sustituto más atractivo para utilizarse en la producción de este combustible.



**Esquema 1:** Estructura de los **AG** más comunes.

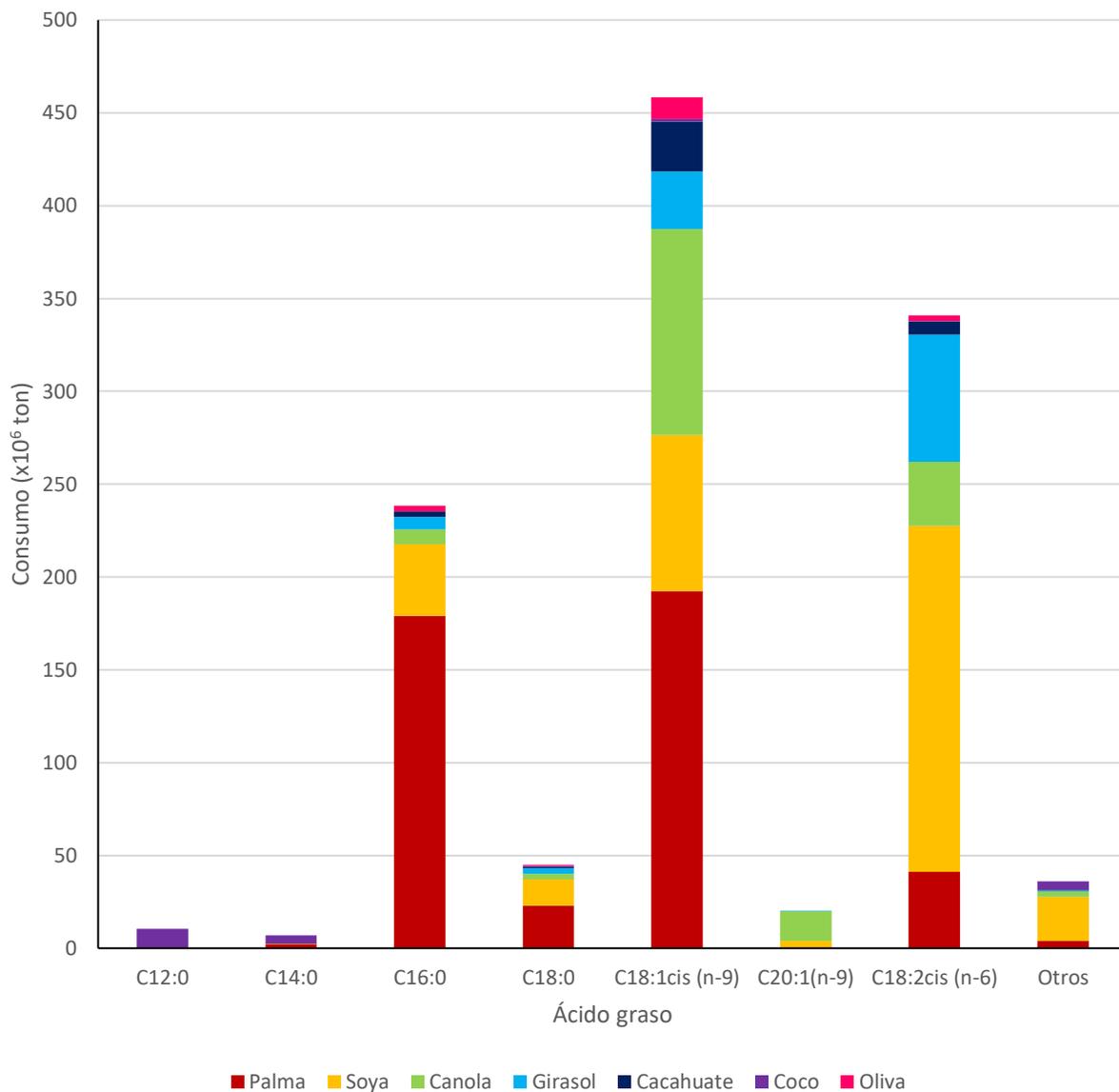
Para evitar el conflicto entre utilizar biomasa como comida o como fuente de energía, se busca que los triglicéridos transformados en combustible provengan de aceites de desecho. Los aceites vegetales son utilizados en distintos ámbitos, desde la cocina casera hasta la industria alimenticia para la preparación de diversos productos.<sup>[5]</sup> Una vez concluido su ciclo de vida útil, si no son desechados apropiadamente, pueden ser un contaminante peligroso para la salud humana y para el bienestar de una multitud de ecosistemas.<sup>[5]</sup> Se estima que anualmente se desechan 20 millones de toneladas de aceite de cocina tan solo de uso casero,<sup>[24]</sup> sin considerar los desechos producidos por la industria. Por lo tanto, hay un incentivo importante para reutilizar estos aceites, tanto para evitar que contaminen el ambiente como para poder obtener combustibles a partir de fuentes renovables.

Los aceites más consumidos, y por lo tanto, más desechados, son principalmente los aceites de palma y de soya, y representan más de la mitad del consumo total de aceite a nivel global, como se indica en la **Gráfica 2**.<sup>[25]</sup>



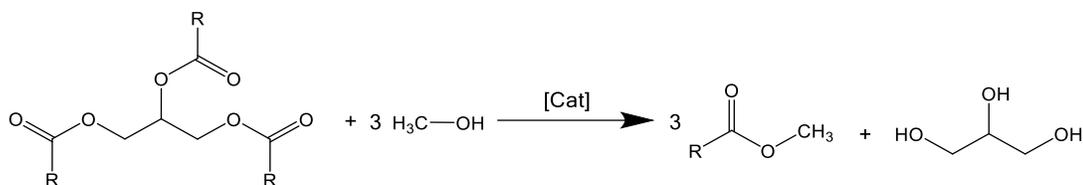
**Gráfica 2:** Consumo global de aceites vegetales desde 2018 hasta octubre del 2022. (Gráfica realizada con datos de la referencia [25])

Considerando esto, los **AG** más desechados son, en orden, el ácido oleico (**C18:1cis**), el ácido linoleico (**C18:2cis/cis**) y el ácido palmítico (**C16:0**) (**Gráfica 3**).<sup>[21, 22, 23, 25]</sup>



**Gráfica 3:** Cantidad desechada de los **AG** contenidos en los aceites vegetales más consumidos globalmente. (Gráfica realizada con datos de las referencias [21, 22, 23, 25])

A partir de los triglicéridos contenidos en los aceites de desecho se pueden sintetizar los metilésteres de los ácidos grasos correspondientes (**FAME** por sus siglas en inglés), por medio de la transesterificación con metanol (**Esquema 2**).<sup>[26]</sup>



**Esquema 2:** Formación de **FAME** a partir de un triglicérido y metanol.

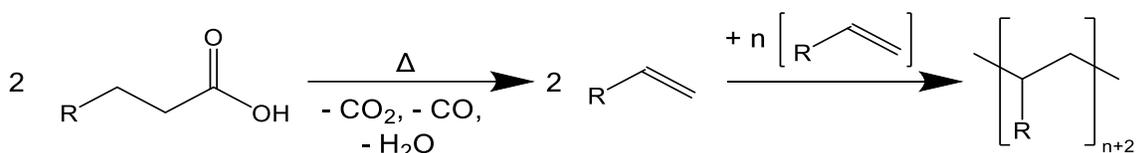
Los **FAME** son actualmente los componentes principales de los combustibles líquidos que se catalogan genéricamente como biodiesel,<sup>[17b, c]</sup> y representan el 6% de los combustibles consumidos globalmente.<sup>[15]</sup> Sin embargo, estos tienen el problema de que por sus propiedades físicas y químicas pueden causar problemas en el funcionamiento de los motores en los que se usaren si no se encuentran adaptados o diseñados para poder soportarlos,<sup>[17c]</sup> por lo que las normas de diversos países y organizaciones imponen límites en la cantidad de **FAME** que puede haber en el diesel comercializado<sup>[17]</sup> y no se permite su uso como combustible puro, siendo hoy en día tan solo un aditivo que se puede añadir al diesel obtenido por la destilación del petróleo.

Para poder sustituir de manera efectiva el petróleo en la producción de diesel se requiere transformar los **AG** a sustancias que puedan ser utilizadas sin limitantes en los motores de diesel. Esto es, en sustancias completamente homólogas a las obtenidas por la destilación del petróleo: cadenas largas de hidrocarburos. Actualmente la mejor manera de transformar los ácidos grasos en hidrocarburos es por medio de su hidrodesoxigenación (HDO).

#### **IV. LA HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ÁCIDOS GRASOS.**

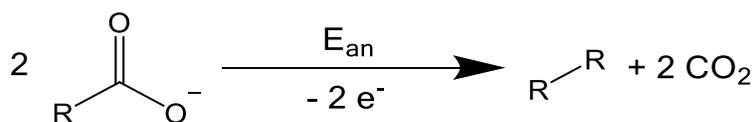
La descarboxilación de ácidos carboxílicos es un tema que ha interesado a la investigación desde hace muchos años, por lo que se han informado una multitud de sistemas capaces de eliminar el grupo carboxilo de estos ácidos.

En general, los ácidos grasos pueden descomponerse a altas temperaturas para formar el hidrocarburo con un átomo menos de carbono y un enlace doble en un extremo de la cadena (**Esquema 3**).<sup>[27, 28]</sup> El problema de este método de descarboxilación es que requiere altas temperaturas (>180 °C) y tiempos largos de reacción para que ocurra,<sup>[27, 28]</sup> lo que implica un consumo energético elevado y la mezcla producida puede ser muy compleja por la polimerización radicalaria de la olefina producida en el segundo paso.<sup>[29]</sup>



**Esquema 3:** Descomposición térmica de los ácidos grasos.

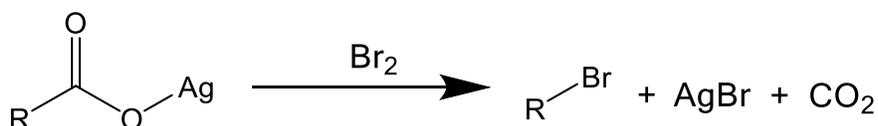
También se puede oxidar electroquímicamente la sal de un **AG** por medio de la reacción de Kolbe. Al aplicar un potencial anódico ocurre una dimerización descarboxilativa y se forma el alcano con una cadena de longitud de 2n-2 carbonos con respecto a la longitud del ácido inicial (**Esquema 4**).<sup>[30]</sup> Para que la reacción pueda darse de manera efectiva, se requiere un control preciso del medio para evitar que ocurran reacciones alternas.<sup>[30]</sup> La oxidación de las sales de los ácidos grasos es un reto técnico, porque estas no son solubles en la gran mayoría de los disolventes comunes<sup>[31]</sup> y forman agregados moleculares<sup>[32]</sup> que afectan la transferencia electrónica del medio.<sup>[33]</sup> También, conlleva un gasto de energía eléctrica para mantener el potencial anódico que se vuelve considerable para su aplicación industrial.



**Esquema 4:** Reacción de Kolbe.

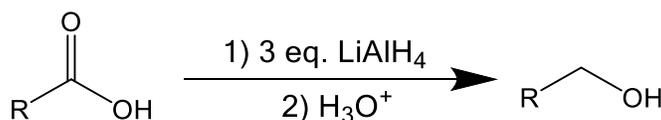
La reacción de Kolbe tampoco es compatible con la presencia de otros grupos funcionales que puedan reaccionar fácilmente con los radicales formados, como enlaces dobles, porque resulta en una mezcla compleja formada por las reacciones intramoleculares entre los radicales y el alqueno, y por las reacciones intermoleculares que forman moléculas más grandes.<sup>[30]</sup>

Por otro lado, se puede eliminar el carboxilato y sustituirlo por un halógeno (típicamente bromo) por medio de la reacción de Hunsdiecker-Borodin. Para poderla llevar a cabo, se necesita formar la sal de plata del ácido graso, y posteriormente hacerla reaccionar radicalariamente con bromo, lo que produce el bromuro de alquilo de la cadena del **AG** con un carbono menos de longitud (**Esquema 5**).<sup>[34]</sup> Como la reacción requiere un equivalente de plata por cada equivalente de ácido graso que se quiera reducir, tiene un costo elevado y no es una opción atractiva, sobre todo para aplicaciones industriales.



**Esquema 5:** Reacción de Hunsdiecker-Borodin.

Otra forma de reducir el ácido carboxílico es por medio de una reducción directa con hidruro doble de litio y aluminio (**LiAlH<sub>4</sub>**), lo que produce el alcohol primario (**Esquema 6**).<sup>[29]</sup> Para convertir el ácido cuantitativamente al alcohol correspondiente se necesitan tres equivalentes de **LiAlH<sub>4</sub>**, que es un reactivo altamente inflamable y corrosivo, por lo que su uso requiere un manejo especializado.<sup>[35]</sup>

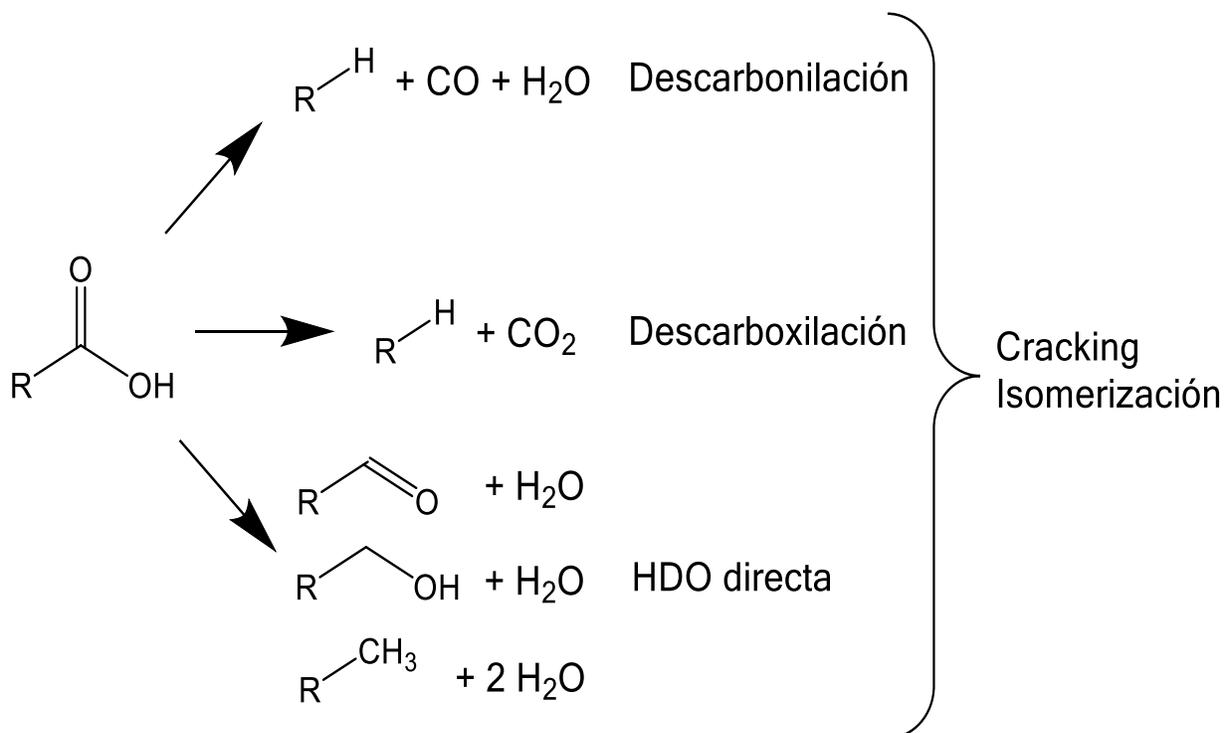


**Esquema 6:** Reducción de ácidos carboxílicos con **LiAlH<sub>4</sub>**.

Debido a las limitantes y problemas relacionados con todos estos métodos de transformación del ácido carboxílico, la mejor alternativa para obtener hidrocarburos a partir de los **AG** es por medio de su hidrodeseoxigenación catalítica.

La hidrodeseoxigenación catalítica de los **AG** que conforman los aceites vegetales y las grasas animales es una de las cuatro rutas sintéticas de combustibles para la aviación, que incluyen al diesel, que han sido aprobadas por la ASTM Internacional.<sup>[3]</sup> Las otras rutas son la transformación del alcohol formado por la fermentación de azúcar a hidrocarburos (ATJ), la hidrotermólisis de triglicéridos y el proceso Fischer-Tropsch (FT).<sup>[3]</sup> Cada una de estas cuatro rutas puede ser utilizada para sintetizar diversos combustibles, como gasolina, diesel, nafta o combustible para jet.<sup>[3]</sup> El proceso ATJ tiene la desventaja de requerir varios pasos sintéticos para obtener combustibles de cadena larga desde los azúcares, mientras que la hidrotermólisis necesita un consumo energético elevado para mantener las temperaturas ideales para la reacción, así como en el proceso FT, que es poco selectivo y utiliza una gran cantidad de monóxido de carbono, **CO**, que es tóxico.<sup>[36]</sup> La hidrodeseoxigenación permite sintetizar los hidrocarburos necesarios con el menor número de pasos sintéticos, sin utilizar reactivos tóxicos o condiciones de reacción extremas.

La hidrodeseoxigenación (**HDO**) es el nombre dado al conjunto de reacciones que agregan átomos de hidrógeno a una molécula orgánica a la vez que eliminan átomos de oxígeno.<sup>[6]</sup> En el caso de los ácidos grasos estas reacciones pueden ocurrir por diversas vías, resultando en productos distintos. Entre estas rutas se encuentran la descarboxilación, la descarbonilación y la **HDO** directa, y se pueden dar reacciones alternas, principalmente de isomerización y cracking, que producen una variedad aún mayor de sustancias.<sup>[6, 37]</sup> Las reacciones de **HDO** de los **AG** se ilustran en el **Esquema 7**.



**Esquema 7:** Tipos de reacciones de **HDO**.

Este tipo de reacción requiere un donador de hidrógeno, que puede ser directamente hidrógeno gas (**H<sub>2</sub>**) o algún agente de transferencia, y preferentemente un catalizador que facilite el avance de la reacción.<sup>[6]</sup>

## V. HDO DE ÁCIDOS GRASOS CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

La gran mayoría de los catalizadores reportados para la **HDO** de **AG** son catalizadores heterogéneos de distintos metales depositados en un soporte, que generalmente es un material mesoporoso o una zeolita de sílice o alúmina que puede estar dopado con alguna otra sustancia. Los metales depositados pueden estar en estado de oxidación (0), o encontrarse en algún otro estado de oxidación, y estos depósitos pueden ser monometálicos o bimetálicos. Generalmente, estos catalizadores requieren altas temperaturas y presiones de **H<sub>2</sub>** para tener buenas conversiones.

## V.I. Sistemas catalíticos heterogéneos de metales nobles.

Los metales más utilizados en los catalizadores heterogéneos de metales nobles reportados para esta reacción son el paladio (**Pd**) y el platino (**Pt**). Este tipo de sistemas funciona para **AG** libres, de **FAME** y hasta de aceites directamente.<sup>[38]</sup> La **Tabla 1** muestra algunos sistemas catalíticos heterogéneos con metales nobles que han sido informados, incluyendo las condiciones de reacción, conversión y selectividad, con fines comparativos.

**Tabla 1:** Algunos sistemas catalíticos heterogéneos de metales nobles reportados para la **HDO** de **AG**.

Entrada	Catalizador	Sustrato	Carga [Cat]	P H <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	t (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref
1	Ru-HAP	AE	1.68% mol Ru	20	200	1	100	78% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[39]
2	Ru/HZSM-5	AE/FAME	1% m	30	200	8	91	64% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[40]
3	5% Pd/C	AE	20% m	6	300	6	100	99% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[41]
4	Pd/C-MB	AO	10% m	20	300	9	100	70% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[42]
5	Pd-SBA-15	AE	3% m	17	300	5	95	90% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[43]
6	Pd/Al-SBA-15	AE	10% m	6	250	3	95	90% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[44]
7	Pt/ZrO <sub>2</sub>	AP	2.5% m Pt	12	260	6	99	61% n-C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	[45]
8	4Pt- 8MoO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	AO	10% m	20	240	5	100	91% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[46]
9	Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AP	1% m	34.5	360	5	50	70% n-C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	[47]
10	4Pt- 8WO <sub>x</sub> /AlPO <sub>4</sub> -5	AO	10% m	20	320	5	100	66% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[48]

Una característica importante de estos catalizadores es la acidez del soporte, expresada como la cantidad de sitios ácidos de Lewis en la superficie del catalizador, siendo los soportes más ácidos los que tienen una mejor conversión hacia productos de **HDO**,<sup>[38, 49]</sup> debido a la interacción de los átomos de oxígeno del carboxilato con los sitios ácidos de Lewis.<sup>[38]</sup> El soporte de estos catalizadores puede ser modificado para alterar los productos con tratamientos previos y posteriores al depósito del metal.<sup>[49, 50]</sup>

Sin embargo, los metales mencionados arriba son poco abundantes y muy costosos, y aunque se utilicen en cantidades catalíticas, elevan el costo de la síntesis, por lo que es preferible sustituirlos por catalizadores de metales abundantes y baratos como los del grupo 3d.

## **V.II. Sistemas catalíticos heterogéneos de metales del grupo 3d.**

El níquel (**Ni**) es por mucho el metal del grupo 3d más utilizado en estas reacciones, seguido del cobalto (**Co**).<sup>[38, 49]</sup> En la mayoría de los procesos industriales de **HDO** de **AG** se utilizan catalizadores heterogéneos de sulfuro de **NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.<sup>[51]</sup> Los catalizadores de **Ni**, a diferencia de aquellos de metales nobles, tienen el problema de desactivarse en presencia de compuestos que contienen azufre cuando se utilizan en las condiciones a las que ocurre la **HDO**.<sup>[51, 52]</sup> Esto no es un problema cuando se utilizan **AG** o **FAME** puros, pero se convierte en una cuestión importante cuando se utilizan aceites directamente como sustratos, pues estos contienen suficientes compuestos azufrados, como el tiofeno o la L-cisteína, que pueden envenenar a los catalizadores.<sup>[51, 53]</sup> En la **Tabla 2** se indica una selección de catalizadores heterogéneos de metales del grupo 3d. De manera similar a los catalizadores de metales nobles, la característica crucial de estos catalizadores es la acidez de los soportes en los que se encuentran depositados los metales.<sup>[38]</sup>

**Tabla 2:** Algunos sistemas catalíticos heterogéneos de metales del grupo 3d reportados para la **HDO** de **AG**.

Entrada	Catalizador	Sustrato	Carga [Cat]	P H <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	t (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref
1	VN/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AO	1.26 g	71.5	380	20	97	2% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[54]
2	Fe-N-C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 900	AE	13% m Fe	40	320	8	100	85% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[55]
3	Fe/SBA-15	AO	3% m	30 <sup>a</sup>	290	6	100	85% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[56]
4	Ni/SiO <sub>2</sub>	AE	0.5% m/v	8	270	6	41	76% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[57]
5	Ni/Al-SBA-15	AO/FAME	0.2 g	30	300	6	90	43% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[58]
6	Ni-P/SBA-15	AO/FAME	0.2 g	30	340	6	100	72% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[59]
7	Ni/ZrO <sub>2</sub>	AE	5% m Ni	40	260	2	100	95% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[60]
8	NiMoS <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AO triglicérido	0.1 g	60	260	2	80	50% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[61]
9	NiMo-PS/MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AE/AO	3% m Ni	30	300	6	95	50% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[62]
10	Co/SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AE/FAME	15% m	30	259	6	100	85% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[63]
11	Co/Al-SBA-15	AO/FAME	0.2 g	30	300	6	90	54% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[58]
12	Co <sub>2.5</sub> /Arcilla	AO/FAME	0.4% m Co	40	300	6	100	90% n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	[64]
13	Co/H-ZSM-5	AE	20% m	30	260	1	100	45% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -OH	[65]
14	Cu-C <sub>Nanotubos</sub>	AE	9% m Cu	30	260	4	98	40% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -OH	[66]
15	Cu/CoO <sub>x</sub>	AO	5% m Cu	- <sup>a</sup>	240	8	88	65% n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	[67]

<sup>a</sup> Usando 40 bar de CO<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Hidrogenación por transferencia de [H] con isopropanol.

La mayoría de estos sistemas catalíticos de metales del grupo 3d requieren una presión de  $\text{H}_2$  más elevada que aquellos que contienen metales nobles y tienen en general una selectividad menor.

Considerando que la síntesis industrial de  $\text{H}_2$  es por medio de la reacción del metano, proveniente del gas natural, con agua; que requiere altas temperaturas y produce una gran cantidad de  $\text{CO}_2$  en el proceso,<sup>[68]</sup> su uso no es ideal y es preferible sustituirlo por otras fuentes de hidruro.

## **VI. HDO DE ÁCIDOS GRASOS CON CATALIZADORES HOMOGÉNEOS.**

La cantidad de reportes de sistemas catalíticos homogéneos para la **HDO** de **AG** es minúscula a comparación de sus contrapartes heterogéneas, siendo la mayoría entradas aisladas en investigaciones más amplias de descarboxilación o **HDO**. Esta ha sido un área poco explorada y representa un campo de desarrollo futuro.

### **VI.I. Sistemas catalíticos homogéneos de metales nobles.**

Una gran parte de los catalizadores homogéneos reportados para esta reacción son compuestos de metales nobles comúnmente utilizados en otras aplicaciones catalíticas y llevan a cabo la **HDO** por medio de la descarboxilación/descarbonilación de los **AG**.<sup>[69]</sup> Los metales más utilizados son el paladio (**Pd**), el rodio (**Rh**) y el iridio (**Ir**). Algunos de estos sistemas se incluyen a continuación en la **Tabla 3**.

A diferencia de los catalizadores heterogéneos, estos sistemas no requieren el uso de una presión de  $\text{H}_2$ . Sin embargo, necesitan la presencia de aditivos que faciliten la interacción de los **AG** con el catalizador para que pueda ocurrir la reacción con buenos rendimientos, como el anhídrido acético (**Ac<sub>2</sub>O**), que aumenta la reactividad del **AG** al formar el anhídrido mixto, cuyos carbonilos son más electrodeficientes por efecto inductivo.<sup>[29]</sup>

**Tabla 3:** Algunos sistemas catalíticos homogéneos de metales nobles para la **HDO** de **AG**.

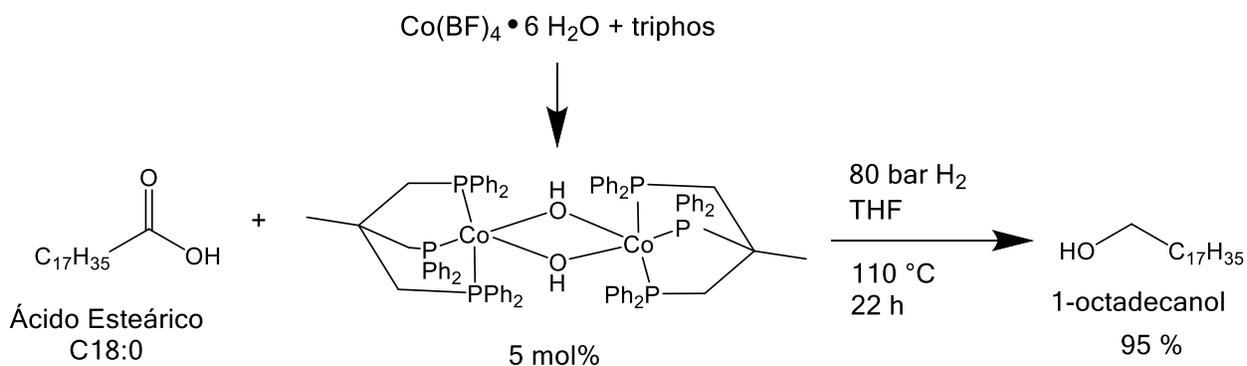
Entrada	Precatalizador	Sustrato	Carga [Cat]	Aditivos	T (°C)	t (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref
1	3 mol% PdCl <sub>2</sub> 9 mol% DPEphos 9 mol% Et <sub>3</sub> N	<b>AE</b>	3 mol%	2 eq. Ac <sub>2</sub> O	110	18	97	100% n-C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	[70]
2	(DPEphos)Pd (η <sup>3</sup> -alilbenceno)Cl	<b>AG</b> <b>C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub></b>	0.5 mol%	2 eq. Ac <sub>2</sub> O	110	15	25-88	100% n-C <sub>n-1</sub> H <sub>2(n-1)</sub>	[71]
3	RhCl <sub>3</sub>	<b>AE</b>	1 mol%	10 mol% Ph <sub>3</sub> P	280	3	100	100% n-C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	[72]
4	(Me <sub>2</sub> PhP) <sub>2</sub> Rh(CO)Cl	<b>AL</b>	1 mol%	1 eq. Ac <sub>2</sub> O	250	0.75	97	97% n-C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	[73]
5	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ir(CO)Cl	<b>AG</b> <b>C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub></b>	2 mol%	20 mol% KI	250	3	90-94	100% n-C <sub>n-1</sub> H <sub>2(n-1)</sub>	[74]

De manera similar a los catalizadores heterogéneos, debido al costo y la baja abundancia de estos metales nobles es preferible sustituirlos por catalizadores de los metales abundantes y baratos del bloque 3d.

## **VI.II. Sistemas catalíticos homogéneos de metales del grupo 3d.**

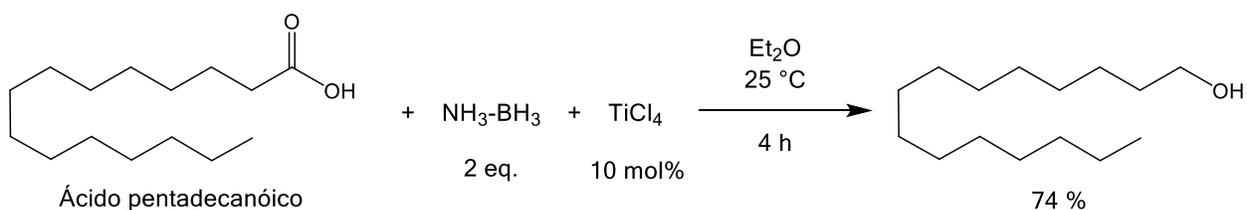
A diferencia de los catalizadores heterogéneos de metales abundantes, los reportes de catalizadores homogéneos son contados.

Uno de ellos es la reducción reportada por Korstanje, T. J.,<sup>[75]</sup> mediada por un catalizador de cobalto (**Co**) con 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (**triphos**) como ligante. Este sistema (**Esquema 8**) usa una presión de **H<sub>2</sub>** muy elevada pero tiene rendimientos buenos en la hidrogenación de distintos sustratos, entre ellos el ácido esteárico (**AE**), para formar los alcoholes correspondientes. También es capaz de reducir triglicéridos, obteniendo un rendimiento del 72%.



**Esquema 8: HDO del AE con el catalizador informado por Korstanje, T. J.**<sup>[75]</sup>

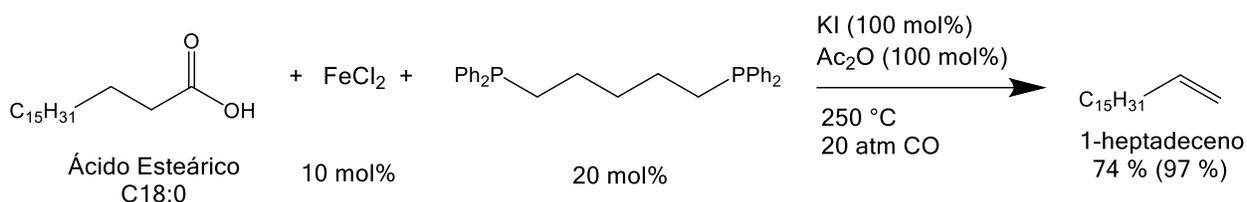
Recientemente, se ha reportado un sistema con titanio (**Ti**) donde se realiza la reducción de diversos ácidos carboxílicos con  $\text{NH}_3\text{-BH}_3$  catalizada por  $\text{TiCl}_4$  que produce los alcoholes correspondientes.<sup>[76]</sup> Esta reacción se realiza con 10 mol% de  $\text{TiCl}_4$  y 2 eq. de  $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ , en éter dietílico, a 25 °C durante 4 horas (**Esquema 9**). Entre los sustratos que probaron se encuentra el ácido pentadecanóico (**AC<sub>15</sub>**) con un rendimiento del 74%.



**Esquema 9: Reducción del AC<sub>15</sub> con el sistema catalítico desarrollado por Ramachandran, P. V.**<sup>[76]</sup>

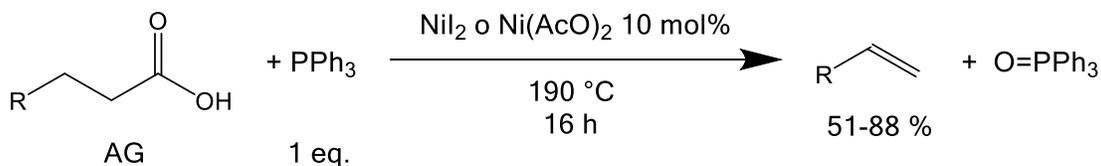
Por otro lado, se ha documentado un sistema basado en hierro (**Fe**) que realiza la descarbonilación de una variedad de **AG** y ácidos carboxílicos, resultando en las  $\alpha$ -olefinas respectivas como.<sup>[77]</sup> El catalizador es formado *in situ* por la reacción entre cloruro de hierro (II) ( $\text{FeCl}_2$ ) con 1,5-bis(difenilfosfino)etano (**DPPPent**) bajo 20 atmósferas de **CO** (**Esquema 10**). Con este sistema se logran rendimientos de entre 70% y 80% para la descarbonilación de los **AG**, y de 58% a 88% para otros ácidos carboxílicos.

La reacción requiere de 1 eq. de yoduro de potasio (**KI**) y 1 eq. de **Ac<sub>2</sub>O**. El sistema procede con una carga catalítica del 10 mol% de **FeCl<sub>2</sub>** y del 20 mol% de **DPPent**, durante 3 horas a 250 °C. Según los autores la presencia del **KI** en el medio facilita la coordinación del **CO** al **FeCl<sub>2</sub>**, mientras que el **Ac<sub>2</sub>O** activa al ácido carboxílico. El problema que presenta es que requiere una presión elevada de **CO**, que es un gas altamente tóxico.<sup>[78]</sup>



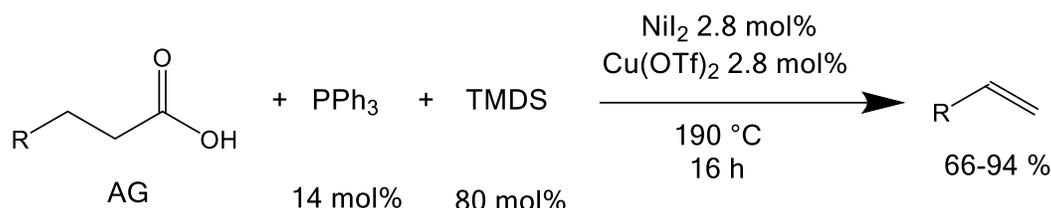
**Esquema 10:** Descarboxilación del **AE** mediada por el sistema catalítico reportado por Maetani, S.<sup>[78]</sup>

Con níquel (**Ni**), John, A. propone la descarboxilación/descarbonilación de distintos **AG** con un equivalente de trifenilfosfina (**PPh<sub>3</sub>**) como agente reductor y aceptor de oxígeno y con un 10 mol% de **NiI<sub>2</sub>** o **Ni(AcO)<sub>2</sub>** como catalizadores, obteniendo como producto la  $\alpha$ -olefina correspondiente después de 16 horas de reacción a 190 °C, destilando los productos en el transcurso de la reacción (**Esquema 11**).<sup>[79]</sup> Este sistema alcanza rendimientos de entre el 50% y 90% dependiendo del **AG** y de la sal de **Ni** utilizada como catalizador, siendo menor para el **Ni(AcO)<sub>2</sub>** y disminuyendo conforme aumenta la longitud de la cadena de carbonos que conforma al **AG**.



**Esquema 11:** Descarboxilación/descarbonilación de **AG** con el primer sistema catalítico de John, A.<sup>[79]</sup>

En el mismo trabajo, disminuyen la carga de catalizador a 2.8 mol% de **NiI<sub>2</sub>**, así como **PPh<sub>3</sub>** a cantidades catalíticas y agregan un segundo catalizador, triflato de cobre (II) (**Cu(OTf)<sub>2</sub>**) y 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (**TMDS**) para regenerar la **PPh<sub>3</sub>** y que esta pueda continuar en el ciclo catalítico (**Esquema 12**). Con esta modificación se consigue una conversión del 94% para el ácido nonanóico (**AN**), del 77% para el ácido mirístico (**AM**) y del 66% para el ácido esteárico (**AE**).



**Esquema 12:** Descarboxilación/descarbonilación de **AG** con el segundo sistema catalítico de John, A.<sup>[79]</sup>

El primer sistema catalítico tiene la ventaja de que utiliza sales sencillas de **Ni** como precursores catalíticos, sin requerir la síntesis de compuestos más complejos ni necesitar que se formen *in situ*. También tiene buenos rendimientos sin necesidad de agregar aditivos que aumenten la reactividad del sustrato y se puede realizar sin presión de **H<sub>2</sub>** u otros gases peligrosos. Sin embargo, la **PPh<sub>3</sub>** y su óxido (**O=PPh<sub>3</sub>**), producido en el transcurso de la reacción, son compuestos tóxicos, dañinos a la salud y al medio ambiente,<sup>[80, 81]</sup> lo que es una desventaja para su aplicación a gran escala.

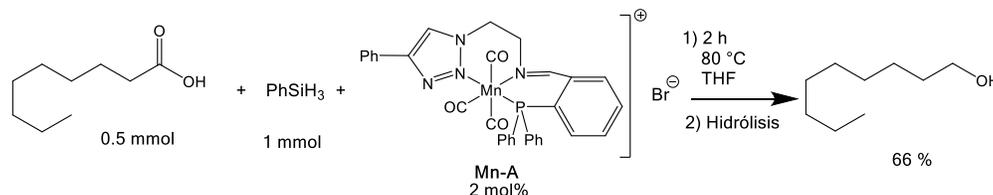
Como los sistemas catalíticos anteriores requieren o elevadas presiones de **H<sub>2</sub>** o **CO**, o altas temperaturas, y en el caso del sistema de John, A., un agente reductor tóxico y contaminante, es de interés desarrollar un sistema catalítico que pueda reducir los **AG** con sustancias menos peligrosas y dañinas.

### VI.III Hidrosililación de ácidos grasos con catalizadores homogéneos de metales del grupo 3d.

Los silanos son un tipo de agente reductor que ha sido empleado en sistemas catalíticos aplicados en la conversión de ácidos carboxílicos porque tiene la capacidad de activarlos, al formar el silil éster, y de reducirlos, por medio de la hidrosililación. Entre los protocolos de reducción con silanos de ácidos carboxílicos reportados con catalizadores de metales del grupo 3d hay algunos que incluyen **AG** entre los sustratos utilizados.

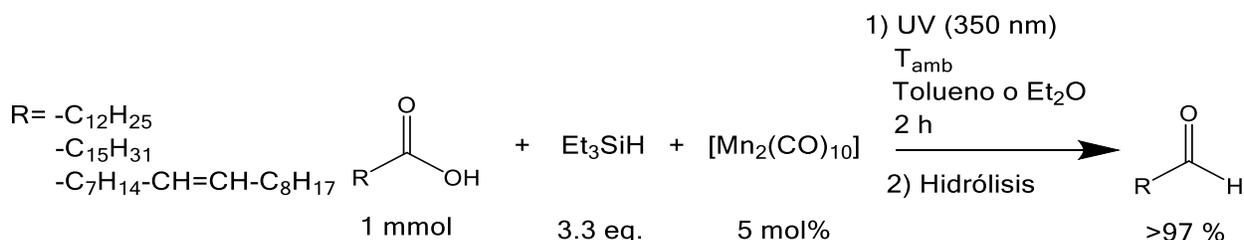
#### a. Manganeso.

Con manganeso (**Mn**) Martínez-Ferraté, O. informó un catalizador formado por una pinza de **Mn<sup>+1</sup>** con el que realiza la reducción de **AN** con un rendimiento del 66% al alcohol.<sup>[82]</sup> Esto lo consigue con 2 eq. de fenilsilano (**PhSiH<sub>3</sub>**) y 2 mol% del catalizador **Mn-A**, a 80 °C. durante 2 horas en THF (**Esquema 13**).



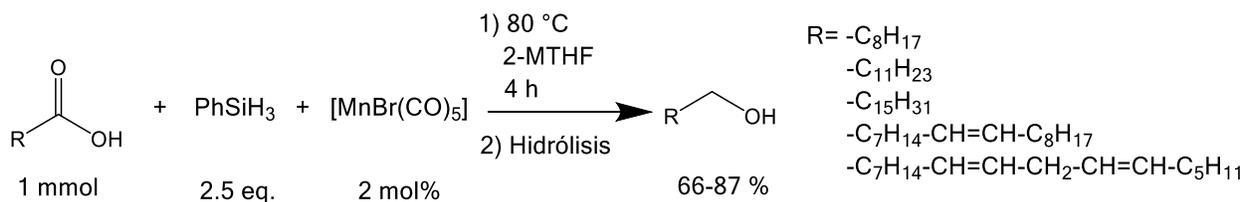
**Esquema 13:** Reducción de **AN** con el catalizador **Mn-A** informado por Martínez Ferraté, O.<sup>[82]</sup>

Otro catalizador de **Mn** que se ha utilizado en la reducción de **AG** es el decarbonildimanganeso (0) (**[Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]**), que con 3.3 eq. de trietilsilano (**Et<sub>3</sub>SiH**) y 5 mol% del catalizador, lleva a cabo la reducción del ácido tridecanóico (**AC<sub>13</sub>**), el ácido palmítico (**AP**) y el ácido oleico (**AO**) a sus respectivos aldehídos.<sup>[83]</sup> La reacción ocurre a temperatura ambiente al ser irradiada con luz UV de 350 nm en tolueno o dietil éter y el producto requiere ser hidrolizado para obtener el aldehído correspondiente (**Esquema 14**).



**Esquema 14:** Reducción de **AG** con el sistema reportado por Zheng, J.<sup>[83]</sup>

También, recientemente se ha documentado la reducción de diversos **AG** con 2 mol% de bromopentacarbonilmanganeso (I) (**[MnBr(CO)<sub>5</sub>]**) y 2.5 eq. de **PhSiH<sub>3</sub>**, a 80 °C, en 2-metiltetrahidrofurano durante 4 horas.<sup>[84]</sup> Esto produce los respectivos alcoholes después de hidrolizar la mezcla de reacción con NaOH (**Esquema 15**). Los **AG** utilizados fueron el **AN**, el ácido láurico (**AL**), el **AP**, el **AO** y el ácido linoleico (**ALin**); y obtuvieron rendimientos de entre el 66% al 87%.



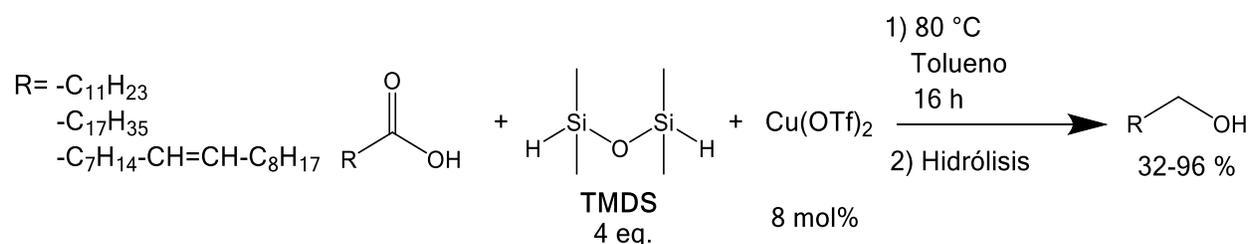
**Esquema 15:** Reducción de diversos **AG** con el sistema catalítico informado por Antico, E.<sup>[84]</sup>

## b. Hierro.

A comparación del **Mn**, hay un número menor de informes de catalizadores con hierro (**Fe**), que es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre.<sup>[85]</sup> Este procedimiento, desarrollado por Misal-Castro, L. C.,<sup>[86]</sup> incluye dos sistemas catalíticos distintos. El primero reduce el **AG** hasta el alcohol correspondiente, después de hidrolizar el producto formado, utilizando 4 eq. de **PhSiH<sub>3</sub>**, 5 mol% de tricarbonil(1,5-ciclooctadienil)hierro (0) (**[Fe(CO)<sub>3</sub>(COD)]**), en THF, irradiando el sistema con luz UV de 350 nm por 24 horas a temperatura ambiente (**Esquema 16**). Con este sistema se



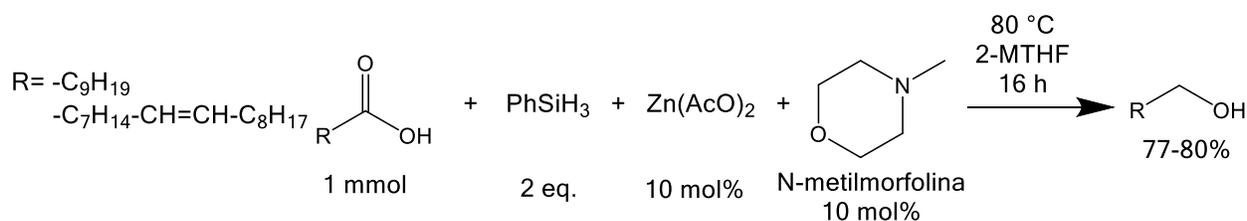
rendimiento del 95%, 96% y 32% respectivamente, siendo mucho menor para el **AO** a comparación de los otros **AG** y ácidos carboxílicos probados.



**Esquema 18:** Reducción de distintos **AG** con el sistema catalítico desarrollado por Zhang, Y.-J.<sup>[87]</sup>

#### d. Zinc.

Recientemente Stoll, E. L. reportó un sistema catalítico para la reducción de distintos ácidos carboxílicos con **PhSiH<sub>3</sub>** utilizando acetato de zinc (II) (**Zn(AcO)<sub>2</sub>**) como catalizador.<sup>[88]</sup> Este catalizador de zinc (**Zn**) y el anterior de cobre (**Cu**) difieren del resto al ser sales sencillas de sus respectivos metales, en lugar de compuestos de coordinación. La reducción se realizó con 10 mol% de **Zn(AcO)<sub>2</sub>** y 10 mol% de *N*-metilmorfolina (**NMM**), 2 eq. de **PhSiH<sub>3</sub>**, en 2-metiltetrahydrofuran, a 80 °C durante 16 horas y no se requiere la hidrólisis de los productos, produciendo directamente el alcohol (**Esquema 19**). Los autores argumentan, en un trabajo previo,<sup>[89]</sup> que la presencia en el medio de la *N*-metilmorfolina, que es un aditivo corrosivo, tóxico e inflamable, mejora el rendimiento, pues facilita la formación del silil éster para activar al ácido carboxílico, aunque no incluyen el mecanismo por el que esto ocurre. Con este procedimiento, entre los distintos ácidos carboxílicos que probaron, lograron la reducción del ácido decanoico (**ADec**) y del **AO**, con una conversión del 80% y 77% respectivamente.



**Esquema 19:** Reducción de **ADec** y **AO** con el sistema catalítico indicado por Stoll, E. L.<sup>[88]</sup>

## VII. ÁREAS DE DESARROLLO.

Debido a las desventajas que presentan los sistemas catalíticos anteriormente descritos, se necesitan concentrar los esfuerzos en la investigación de sistemas catalíticos homogéneos para la reducción de **AG** que:

- 1) Tengan buenas conversiones a los productos de reducción del **AG**.
- 2) Empleen un agente reductor o un agente hidrogenante que sea poco dañino al medio ambiente, económico y seguro.
- 3) Puedan ocurrir a temperaturas bajas (<100 °C).
- 4) No requieran presión de **H<sub>2</sub>** o de otros gases.
- 5) No necesiten aditivos aparte del agente reductor
- 6) Utilicen compuestos comercialmente disponibles, baratos y sencillos de metales del bloque 3d como catalizador.

Considerando el amplio uso del **Ni** en la catálisis heterogénea y su aplicación limitada en la catálisis homogénea para la reducción de **AG**, este metal es un buen punto de partida para avanzar en el desarrollo y mejoría de este campo de investigación.

### **3. OBJETIVOS**

#### **OBJETIVOS GENERALES.**

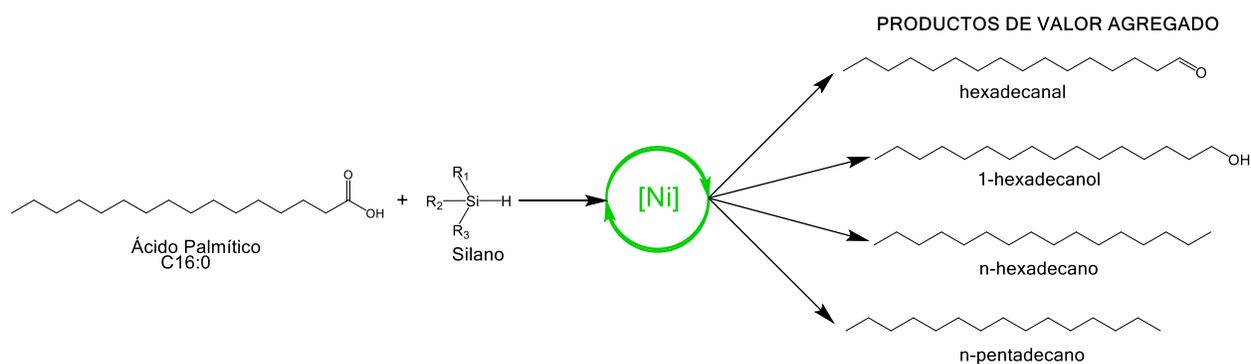
- Proponer y optimizar un sistema catalítico homogéneo basado en un compuesto sencillo de níquel (II) para la reducción de ácido palmítico.

#### **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Llevar a cabo la reducción del ácido palmítico con trifenilsilano con buena conversión y selectividad.
- Estudiar los parámetros y características que afectan la conversión de la reacción.
- Optimizar el sistema para conseguir el mejor rendimiento.
- Sintetizar y caracterizar algunos de los posibles intermediarios formados en el transcurso de la reacción.

## 4. HIPÓTESIS

Al utilizar una sal sencilla de níquel (II) como catalizador en presencia de silanos se podrá hidrogenar el ácido palmítico a sus respectivos productos de reducción de manera efectiva, con buena conversión y selectividad, sin necesidad de aditivos, a temperaturas menores a 100 °C y sin requerir altas presiones de hidrógeno gas u otros gases.



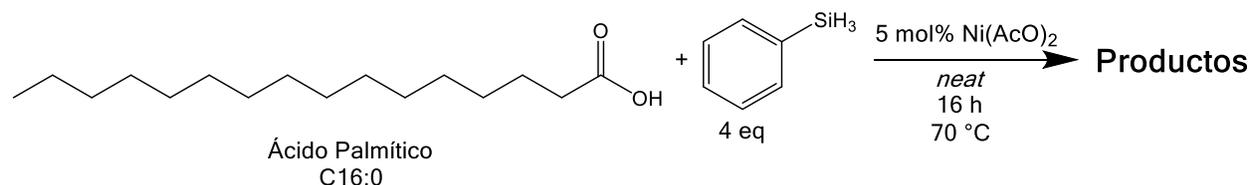
**Esquema 20:** Potencial formación de productos de interés de la **HDO** de **AP** con silanos y un catalizador sencillo de **Ni**.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### I. PROPUESTA DEL SISTEMA CATALÍTICO Y OPTIMIZACIÓN

#### I.I. Propuesta inicial del sistema catalítico.

Con base en los trabajos de John, A. y Stoll, E. L. se propuso un primer sistema de prueba para la reducción del ácido palmítico (**AP**) utilizando un 5 mol% de acetato de níquel anhidro (**Ni(AcO)<sub>2</sub>**) como catalizador y 4 equivalentes de fenilsilano como agente reductor, a 70 °C, durante 16 horas, sin disolvente (condiciones *neat*). Se decidió utilizar **AP** como sustrato modelo debido a que es el **AG** saturado más abundante, pues se quisieron evitar posibles complicaciones por la presencia de insaturaciones en la estructura. Estas condiciones se indican en el **Esquema 21**.



**Esquema 21:** Condiciones iniciales del sistema catalítico propuesto.

El resultado es una mezcla de productos conformada por alcanos y alquenos monoinsaturados de quince y dieciséis carbonos (expresados en adelante sin hacer distinción entre alcanos y alquenos como **C15** y **C16** respectivamente), hexadecanal (**C15-CHO**) y hexadecanol (**C16-OH**). También se observan en general otros productos de la reducción con fenilsilano que son el palmitato de cetilo (**C15-COO-C16**), el éter dihexadecílico (**C16-O-C16**) y el bencilhexadecano (**Ph-C16**). El primero es el producto de la esterificación del ácido palmítico con el hexadecanol producido en la reacción, mientras que el segundo se forma por las reducción de este éster y el tercero se origina del acoplamiento del

hexadecano con el grupo fenilo del fenilsilano. Sin embargo, la proporción de estos tres últimos productos en el medio de reacción es ínfima en comparación con los tres primeros, por lo que no se consideran las Tablas de resultados. El resultado obtenido de esta primer prueba se indica en la **Tabla 4**.

**Tabla 4:** Reducción del **AP** con el sistema catalítico inicial.

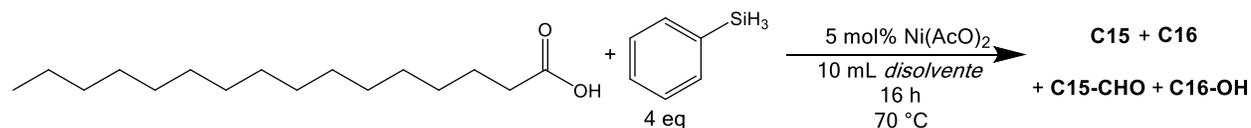
Entrada	Disolvente	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
<b>1</b>	<i>neat</i>	6	10	26	43	<b>85</b>

*Conversiones determinadas por CG-EM.*

### I.II. Efecto de la presencia de disolvente.

Primero se realizaron pruebas para determinar el disolvente ideal para la reacción. Se utilizó tolueno, THF y benzonitrilo como disolventes de prueba, considerando que los que los reactivos fueran solubles, para cubrir un rango amplio de polaridad, y se comparó con la prueba sin disolvente (*neat*). Los resultados de las pruebas con distintos disolventes se encuentran incluidos en la **Tabla 5** y **Gráfica 4**.

**Tabla 5:** Efecto de distintos disolventes en la reducción del **AP**.

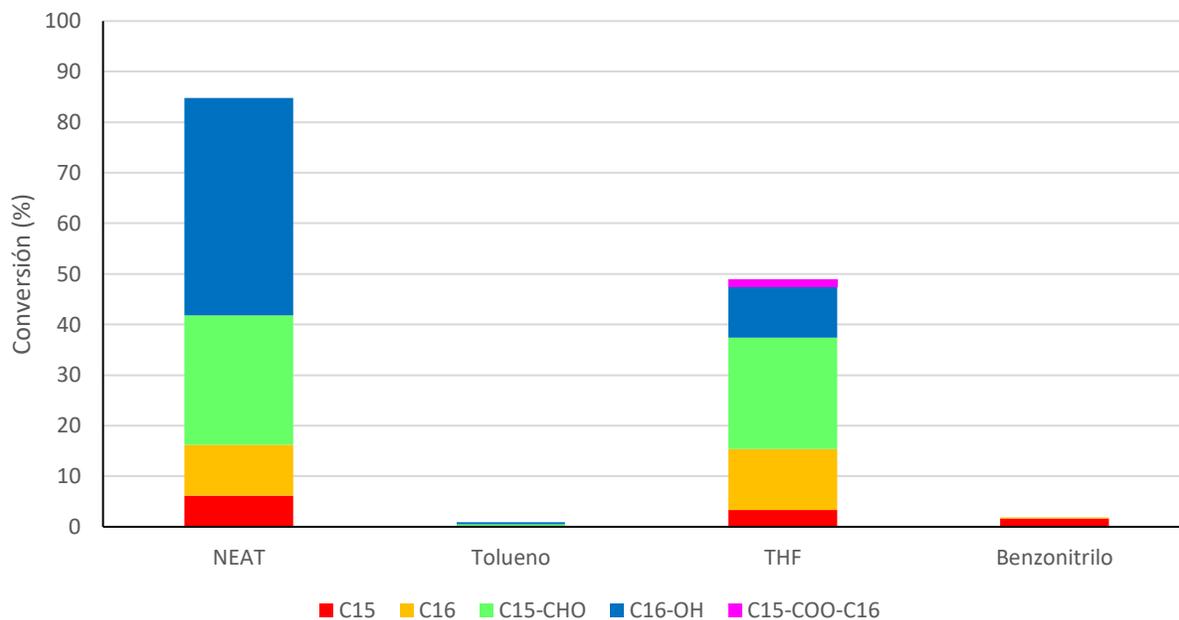


Entrada	Disolvente	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
<b>1</b>	<i>neat</i> <sup>a</sup>	6	10	26	43	<b>85</b>
<b>2</b>	Tolueno	0	0	0.5	0.5	<b>1</b>
<b>3</b>	THF	4	12	22	10	<b>49</b>
<b>4</b>	Benzonitrilo <sup>b</sup>	2	0	0	0	<b>2</b>

*Conversiones determinados por CG-EM.*

<sup>a</sup> Ácido palmítico y fenilsilano como reactivos y disolvente.

<sup>b</sup> Se observaron productos de la reducción del benzonitrilo.



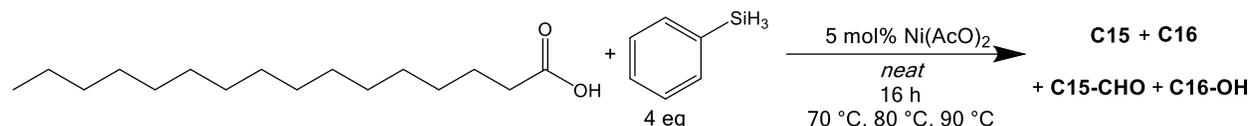
**Gráfica 4:** Distribución de productos de la reducción del **AP** en distintos disolventes.

De acuerdo con lo observado en la **Tabla 5**, la conversión mayor se consigue en las condiciones *neat*, mientras que la conversión es mucho menor cuando la reacción se realiza utilizando disolventes como medio de reacción. En el caso del benzonitrilo la reducción del ácido palmítico se pudo haber visto impedida por la reacción parasitaria de la reducción del benzonitrilo, mientras que las conversiones bajas del tolueno y THF se pueden deber a una transferencia de hidrógeno menor que en el **AP** y **PhSiH<sub>3</sub>** quizás porque en este medio puede ocurrir la formación de puentes de hidrógeno con el grupo carboxilo, así como un efecto de dilución de los reactivos, lo que disminuye la cantidad y la frecuencia de las interacciones entre el sustrato y el catalizador. Por lo anterior, se decidió llevar a cabo las reacciones posteriores en condiciones *neat*.

### I.III. Efecto de la temperatura.

El siguiente parámetro que se buscó optimizar fue la temperatura de la reacción. Considerando que las reacciones se realizarían sin disolvente y que la temperatura de fusión del ácido palmítico informada es de 63 °C, se hicieron pruebas de optimización a 70 °C, 80 °C y 90 °C. Los resultados de estas pruebas se incluyen en la **Tabla 6** y **Gráfica 5**.

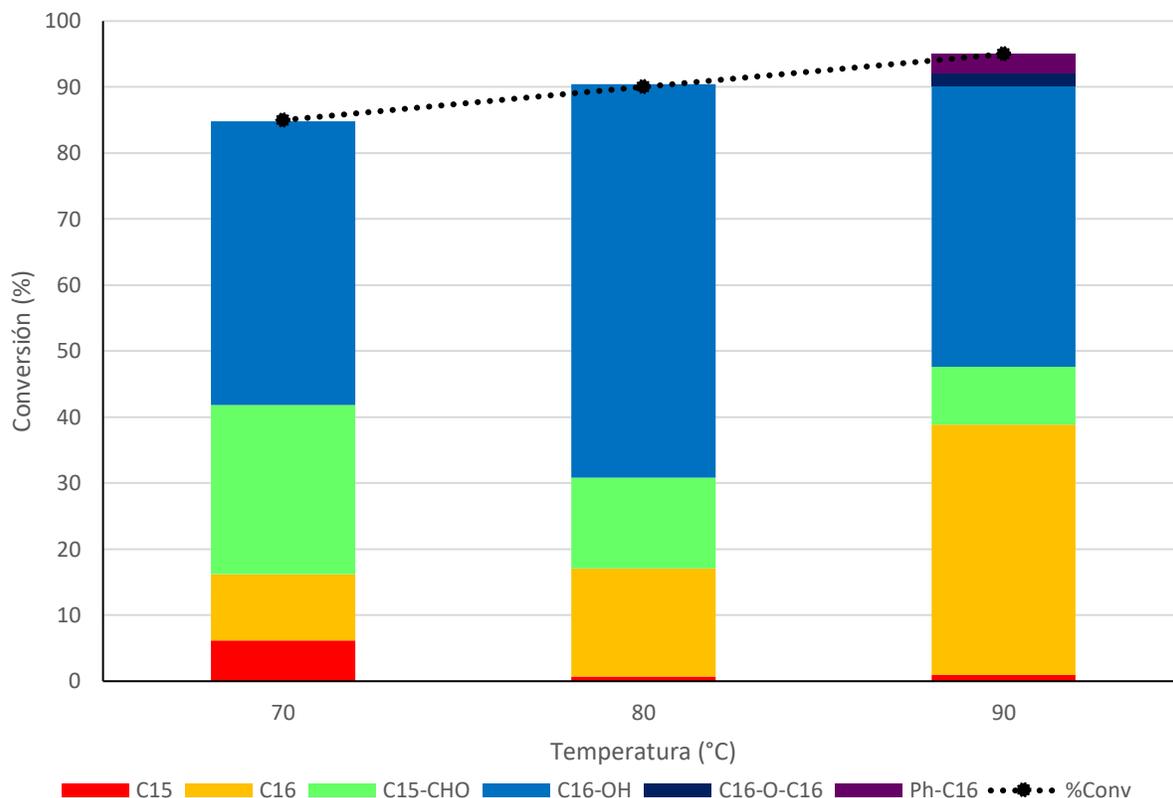
**Tabla 6:** Reducción del **AP** a distintas temperaturas.



Entrada	T (°C)	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
1	70	6	10	26	43	85
2	80	1	16	14	60	90
3	90	1	38	9	42	95

*Conversiones determinados por CG-EM.*

Como se puede notar, la conversión y la distribución de productos es fuertemente dependiente de la temperatura, pues la conversión mayor se alcanza a los 90 °C y la selectividad para las cadenas alifáticas de dieciséis carbonos aumenta conforme se aumenta la temperatura a la vez que disminuye la cantidad de **C15-CHO**. Debido a que el propósito de estas investigaciones es mantener el consumo energético bajo y que a 90 °C la conversión resultante es alta, no se consideró adecuado aumentar más la temperatura y se decidió fijarla a 90 °C en experimentos ulteriores.

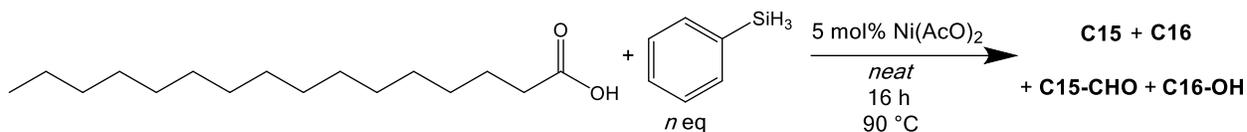


**Gráfica 5:** Conversión y distribución de productos de la reducción del **AP** en función de la temperatura.

#### **I.IV. Carga del agente reductor.**

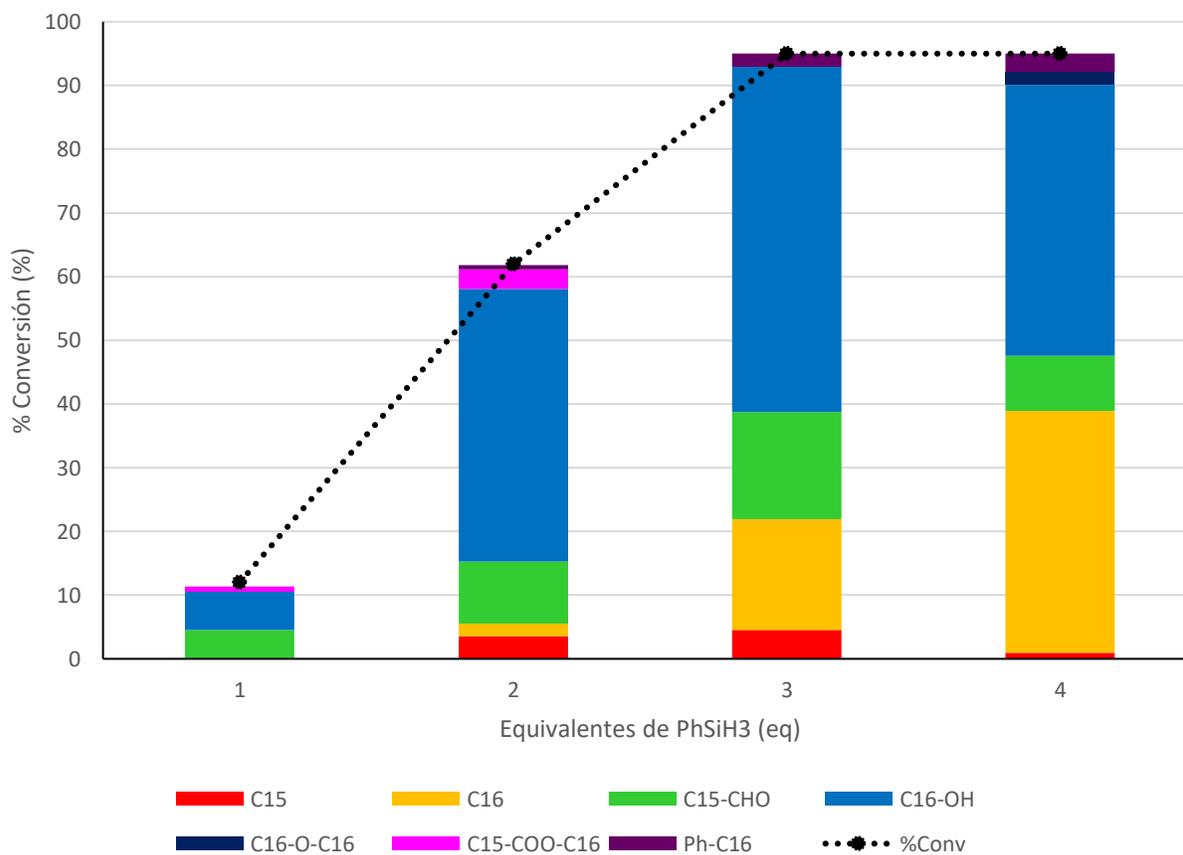
A continuación, se buscó estudiar el efecto que tenía la cantidad de agente reductor agregada con respecto a la distribución de productos resultante. Como la carga de 4 equivalentes de fenilsilano en el sistema propuesto inicialmente se escogió de manera arbitraria y se encontraba en exceso con respecto al **AP**, se realizaron pruebas variando la carga de fenilsilano para intentar disminuirla. Los resultados de estos experimentos se muestran en la **Tabla 7** y **Gráfica 6**.

**Tabla 7:** Reducción del **AP** con distintas cargas de **PhSiH<sub>3</sub>**.



Entrada	Eq. PhSiH <sub>3</sub> (eq)	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
1	1	0	0	5	6	12
2	2	4	2	10	43	62
3	3	5	17	17	54	95
4	4	1	38	9	42	95

Conversiones determinados por CG-EM.



**Gráfica 6:** Conversión y distribución de productos de la reducción del **AP** en función de la cantidad de equivalentes de **PhSiH<sub>3</sub>**.

Se puede observar en la **Tabla 7** que a partir de 3 equivalentes de fenilsilano se alcanza una conversión del 95% y que esta no varía cuando se utilizan más equivalentes. La diferencia evidente, pero que cabe destacar, entre los experimentos con 3 y 4 equivalentes de **PhSiH<sub>3</sub>** es la distribución de los productos, pues con 4 equivalentes de fenilsilano hay una proporción mayor de alcanos y alquenos monoinsaturados de dieciséis carbonos que en la reacción con 3 equivalentes. Esto significa que se puede controlar la selectividad del sistema controlando la cantidad de **PhSiH<sub>3</sub>** que se agrega a la reacción.

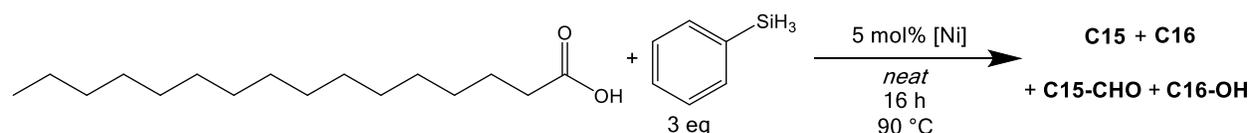
También es notorio que el producto mayoritario en todos los casos es el **C16-OH**, mientras que las cadenas de **C16** son el segundo producto mayoritario tan solo cuando se utilizan 4 equivalentes. Esto indica que, incluso duplicando la cantidad estequiométrica de **PhSiH<sub>3</sub>**, no se alcanza una reducción total del ácido carboxílico al alcano. Esto es evidencia de que el **PhSiH<sub>3</sub>** no dona todos los hidruros posibles en el transcurso de la reacción. Lo anterior se puede deber a una disminución de la hidricidad de los hidrógenos enlazados al silicio (expresada como la energía de disociación de un hidruro,  $\Delta G_{H^-}$ ),<sup>[90]</sup> pues conforme avanza la reacción se forman difenilsilano, trifenilsilano y 1,3-difenildisiloxano (Cf. **Anexo 1**), que son especies donde los hidruros disponibles del silicio tienen una densidad electrónica menor por efecto de la aromaticidad de los anillos de benceno, que, aunque pueden ser electroattractores por la aromaticidad del anillo, o electrodonadores por resonancia, en este caso están retirando densidad electrónica por el enlace  $\sigma$  con el silicio; o por efecto inductivo del oxígeno en el caso del 1,3-difenildisiloxano, y esto provoca una disminución en su capacidad de donar hidruros.<sup>[90]</sup> Debido a lo anterior la cantidad de hidruros disponibles para la reducción del **AP** es menor a la estequiométrica, siendo más cercana a 1 que a 3. Considerando esto se decidió utilizar 3 equivalentes de fenilsilano en los experimentos posteriores para limitar el

gasto de reactivo, pues tanto el **C16-OH** como los alcanos y alquenos monoinsaturados son productos deseados.

#### I.V. Pruebas con distintos compuestos de níquel (II) como catalizadores.

Una vez optimizadas las condiciones de disolvente, temperatura y carga de fenilsilano se realizaron experimentos con distintas sales y compuestos de níquel (II) bajo las mismas condiciones de reacción para investigar el efecto del contraión en la interacción con el **AP** y el fenilsilano en el medio. También se realizó una prueba sin utilizar ningún compuesto de níquel como control. Los resultados de estas reacciones se encuentran en la **Tabla 8 y Gráfica 7**.

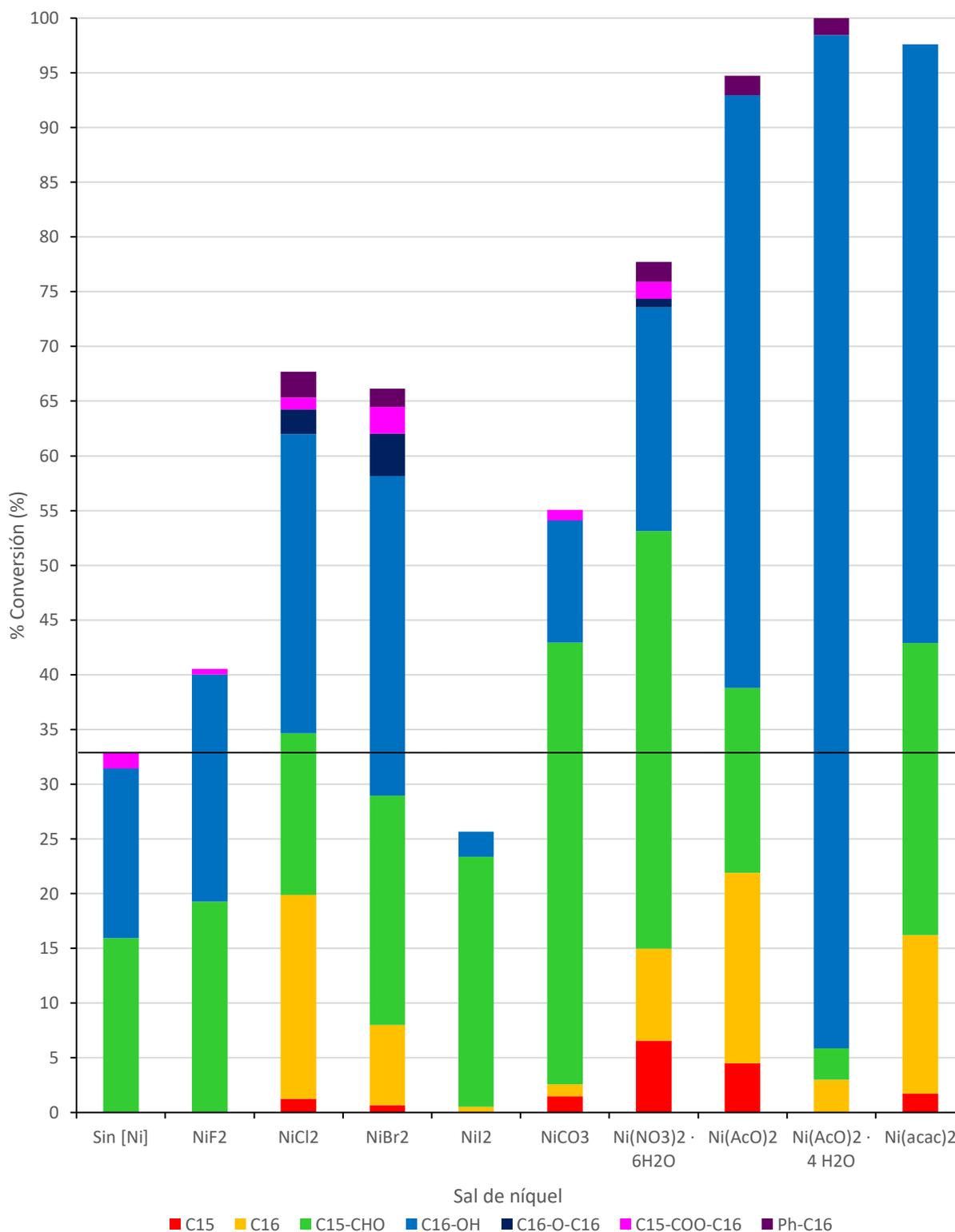
**Tabla 8:** Reducción del **AP** con distintos compuestos de níquel (II).



Entrada	[Ni]	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
<b>1</b>	-- <sup>a</sup>	0	0	16	16	<b>33</b>
<b>2</b>	NiF <sub>2</sub>	0	0	18	21	<b>40</b>
<b>3</b>	NiCl <sub>2</sub>	1	20	15	27	<b>68</b>
<b>4</b>	NiBr <sub>2</sub>	1	7	20	29	<b>66</b>
<b>5</b>	NiI <sub>2</sub>	0	1	23	2	<b>26</b>
<b>6</b>	NiCO <sub>3</sub>	2	1	40	11	<b>55</b>
<b>7</b>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	7	8	38	20	<b>78</b>
<b>8</b>	Ni(AcO) <sub>2</sub>	5	17	17	54	<b>95</b>
<b>9</b>	Ni(AcO) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	0	3	3	93	<b>100</b>
<b>10</b>	Ni(acac) <sub>2</sub>	2	14	27	55	<b>98</b>

Conversiones determinadas por CG-EM.

<sup>a</sup> Blanco realizado sin ningún compuesto de níquel.



**Gráfica 7:** Conversión y distribución de productos de la reducción del **AP** con distintos compuestos simples de níquel (II).

Junto con el **Ni(AcO)<sub>2</sub>** anhidro también se estudió el **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** para investigar el efecto que tendría el agua coordinada en la reacción, así como **Ni(acac)<sub>2</sub>**, que también es un compuesto covalente con ligantes orgánicos análogo al **Ni(AcO)<sub>2</sub>**, las oxisales **Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O** y **NiCO<sub>3</sub>**, que son sales inorgánicas que también presentan la interacción entre **Ni** y oxígeno, y, finalmente, los haluros de níquel anhidros (**NiX<sub>2</sub>**, X = F, Cl, Br, I), que no tienen la interacción **Ni-O** presente en las otras sales.

Se observó que la reacción sin catalizador presentó una conversión del 33%, (Entrada **1**) mientras que, en general, todos los otros compuestos de níquel tuvieron conversiones mayores. Esto muestra que, aunque la reacción puede ocurrir en ausencia de catalizador, las sales de níquel (II) presentan actividad catalítica importante para la reducción del ácido carboxílico del **AP**, aunque en diferentes proporciones según el compuesto utilizado. La única excepción es el **NiI<sub>2</sub>**, que no solo no presentó un aumento en la reducción del ácido palmítico, sino que incluso inhibió el avance de la reacción, comparado con la Entrada **1**. Esto se puede deber a una interacción parasitaria entre el fenilsilano y el **NiI<sub>2</sub>**.<sup>[91]</sup> Esta reacción parasitaria se muestra en el aumento en la concentración de especies oxidadas del fenilsilano, pues hubo una cantidad incrementada de estas en el medio de reacción comparado con la reacción modelo con **Ni(AcO)<sub>2</sub>** (Cf. **Anexo 2 y 5**).

Los precursores que tuvieron las conversiones mayores fueron los compuestos con aniones orgánicos. La ligera diferencia entre la conversión obtenida con estos compuestos se puede deber a que tanto el **Ni(AcO)<sub>2</sub>** como el **Ni(acac)<sub>2</sub>** presentan una coordinación bidentada, siendo el primero de tipo puente entre dos núcleos de níquel<sup>[92]</sup> y el segundo un ligante quelato, mientras que en el **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** la coordinación de los ligantes acetato es monodentada por la presencia de las moléculas de agua coordinadas al centro metálico, por lo que son más lábiles a descoordinarse

e intercambiar ligantes en el transcurso de la reacción que si fuera una interacción bidentada. Sin embargo, la diferencia entre la conversión obtenida con estos compuestos es relativamente pequeña a comparación de la diferencia con los compuestos inorgánicos, tanto haluros como oxisales de níquel (II), que tuvieron rendimientos considerablemente menores, lo que indica que la interacción entre el níquel y un ligante orgánico aniónico es más importante para el éxito de la reacción que tan solo la interacción **Ni-O**, pues esta también está presente en el **Ni(NO)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O** y en el **NiCO<sub>3</sub>**, y estos no alcanzaron las mismas conversiones que los compuestos con ligantes orgánicos aniónicos.

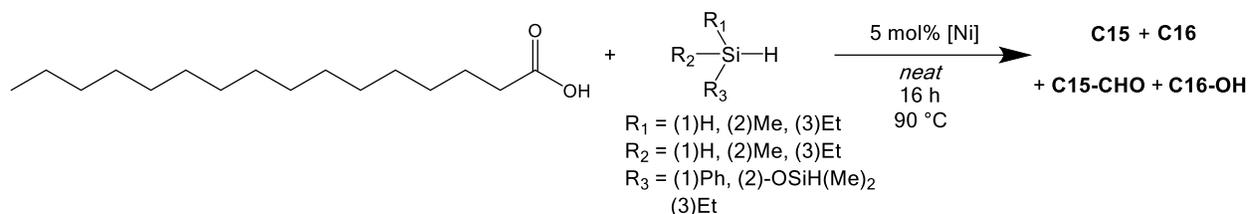
De todos los compuestos de níquel (II) utilizados el **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** fue el que logró la conversión mayor, por lo que se decidió continuar utilizando este compuesto como catalizador para optimizar la reacción modelo.

#### **I.VI. Tipos de silano como agentes reductores.**

Una vez ensayados distintos compuestos de níquel con diferentes tipos de interacciones se continuó haciendo reacciones con otros compuestos de organosilicio como agentes reductores para intentar sustituir el uso de **PhSiH<sub>3</sub>**, pues este tiene la desventaja de ser relativamente inestable al aire y a la humedad, mientras que hay otros compuestos de organosilicio que son más estables a las condiciones atmosféricas y más económicos que el **PhSiH<sub>3</sub>**. De estos posibles sustitutos se determinó la efectividad de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (**TMDS**) y trietilsilano (**Et<sub>3</sub>SiH**) como agentes reductores, ya que ambos compuestos pueden donar hidruros. Entre los productos observados con estos distintos silanos y siloxano se encuentra el hexadecoxisilano correspondiente al silano utilizado (**C16-O-SiR<sub>x</sub>**), que es el alcohol silanizado formado por la reducción, y el palmitato de sililo correspondiente (**AP-SiR<sub>x</sub>**) que es resultado de una reacción parasitaria de

silanización que no forma productos de reducción, por lo que no es de interés para este trabajo. Los resultados de estos experimentos se consignan en la **Tabla 9** y **Gráfica 8**, en donde se considera la conversión únicamente de la reducción del ácido palmítico y no de su silanización.

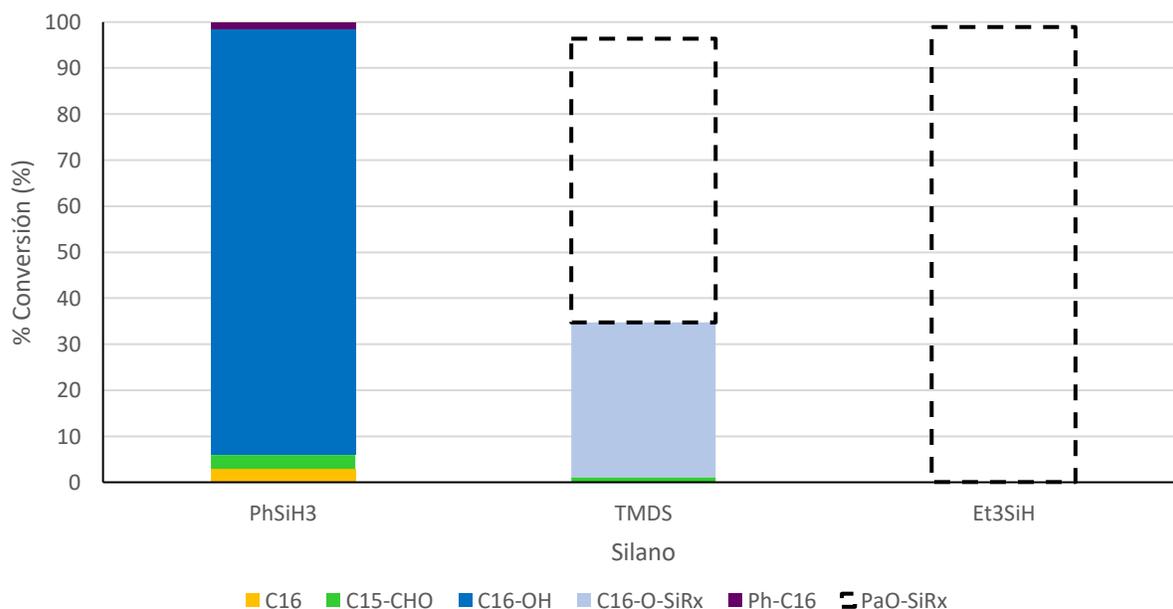
**Tabla 9:** Efecto de distintos tipos de silano en la reducción del **AP**.



Entrada	[Si]	Eq. [Si]	AP-SiR <sub>x</sub> (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	C16-O-SiR <sub>x</sub> (%)	Conversión (%)
1	PhSiH <sub>3</sub>	3	0	3	3	93	0	100
2	TMDS	4.5 <sup>a</sup>	62	0	1	0	34	35
3	Et <sub>3</sub> SiH	3	99	0	0	0	0	0

Conversión determinada por CG-EM.

<sup>a</sup> Reacción realizada con 4.5 eq. de TMDS para mantener la misma cantidad de equivalentes de hidruro que con el PhSiH<sub>3</sub> (9 eq. [H])



**Gráfica 8:** Distribución de productos para la reducción de **AP** con distintos silanos.

Tanto el **TMDS** como el **Et<sub>3</sub>SiH** no fueron sustitutos adecuados, pues en ambos casos el producto mayoritario fue el palmitato del sililo correspondiente. Esto se debe a que la silanización ocurre más rápido que la reducción y a que el **AP** silanizado con estos grupos provoca la inhibición de la reducción del grupo carboxilo. Si bien el **PhSiH<sub>3</sub>** puede silanizar al **AP**, es probable que por ser un silano monosustituido y por efecto del sustituyente fenilo, que debido a la resonancia aromática funciona como un grupo atractor de densidad electrónica, el éster de sililo formado sea menos estable y active al carboxilo. Por tanto, es más lábil a reducirse y a desoxigenar al ácido palmítico, mientras que con el **TMDS** y con el **Et<sub>3</sub>SiH** el efecto de la inducción de densidad electrónica de los sustituyentes alifáticos hacia el silicio estabiliza al éster de sililo formado e impide su reducción. Esto es congruente con la diferencia de conversión entre el **TMDS** y el **Et<sub>3</sub>SiH**, pues en el primero la donación de densidad electrónica por los grupos metilo está contrarrestada por efecto del oxígeno, que retira densidad electrónica del silicio y causa que el éster de sililo sea más lábil a reaccionar, mientras que este efecto no ocurre en el **Et<sub>3</sub>SiH**, por lo que no se observa ningún avance en la reducción.

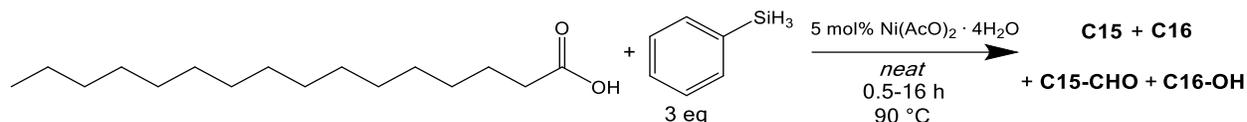
Debido a estos resultados se optó por seguir utilizando el **PhSiH<sub>3</sub>** como agente reductor en el medio, pues, aunque su manejo implica ciertas dificultades debido a su inestabilidad frente a la humedad, como lo es su almacenamiento bajo una atmósfera controlada, se compensa por la alta conversión a los productos de reducción del **AP**.

### **I.VII. Tiempo de reacción.**

El siguiente parámetro que se estudió para la optimización de la reacción fue el tiempo de reacción. Se probó un intervalo desde 30 minutos hasta 16 horas, duración que se había utilizado hasta el momento. Los resultados obtenidos se encuentran en la **Tabla 10** y se ilustra el avance de

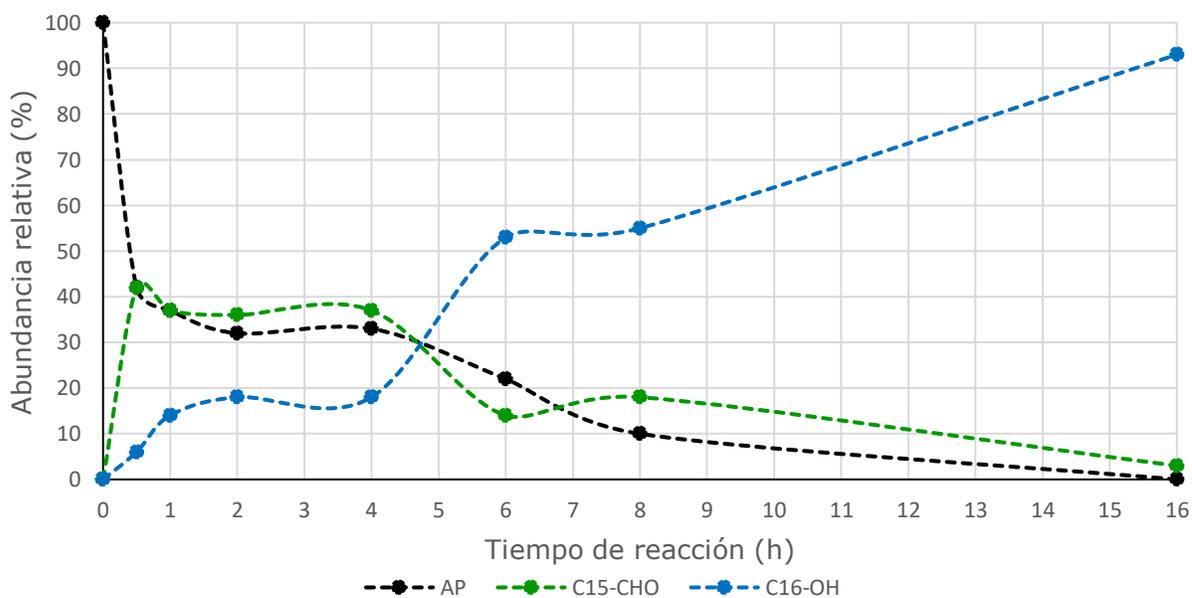
la reacción con base en la cantidad de **AP**, **C15-CHO** y **C16-OH** en la **Gráfica 9**, pues estos son los compuestos más abundantes en la mezcla de reacción e indican la proporción de sustrato reducido.

**Tabla 10:** Efecto del tiempo de reacción en la reducción del **AP**.



Entrada	Tiempo (h)	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
1	0.5	3	3	42	6	58
2	1	3	5	37	16	63
3	2	5	9	36	18	68
4	4	3	5	37	18	67
5	6	4	1	14	53	77
6	8	1	13	18	55	90
7	16	0	3	3	93	100

Conversiones determinadas por CG-EM.



**Gráfica 9:** Distribución de los productos de reducción del **AP** con respecto al tiempo de reacción.

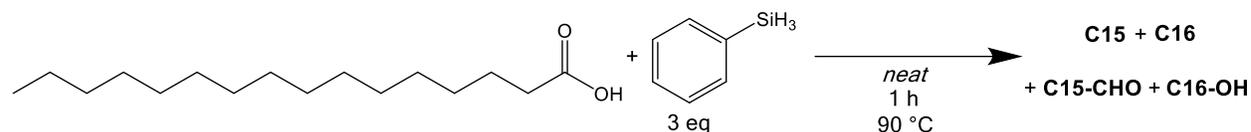
Se puede notar que la reacción ocurre en dos pasos distintos: el primero es la reducción inicial del **AP**, que forma **C15-CHO** y una parte del aldehído resultante es reducido simultáneamente a **C16-OH**. En este primer estado del sistema de reacción la conversión se encuentra entre 60 y 70%, y el producto mayoritario es el **C15-CHO**. Esto muestra que la primer reducción ocurre de manera rápida en menos de 30 minutos y alcanza un punto en el que la velocidad de la reacción disminuye, aparentemente deteniéndose completamente entre 2 y 4 horas. También indica una reacción competitiva entre la reducción del **AP** a **C15-CHO** y la reducción del **C15-CHO** a **C16-OH**. El primer estado se encuentra en equilibrio durante, al menos, las primeras 4 horas, y posteriormente es desplazado por el segundo paso de la reacción: la reducción del **C15-CHO**, que en este momento es el más abundante en el medio, hacia **C16-OH**. Este segundo proceso es mucho más lento que el anterior y cuando ocurre ocasiona que el primer equilibrio se desplace, pues consume el **C15-CHO** presente en el medio (**Tabla 10**), lo que provoca que el **AP** restante continúe siendo reducido al **C15-CHO** hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio (**Tabla 10**). Eventualmente, a las 16 horas, todo el **AP** ha sido consumido y el producto mayoritario es el **C16-OH**.

La anterior muestra que el **AP** no se reduce directamente hacia el **C16-OH**, sino que el proceso ocurre en etapas: primero se reduce al aldehído, y este posteriormente al alcohol. Esta es una característica importante, ya que para formar el **C16-OH** el sustrato tendría que interactuar dos veces distintas con el catalizador.

Ya que la primera reducción ocurre de manera tan rápida se pensó que esta pudiese ser una reacción independiente del sistema entre el **AP** y el **PhSiH<sub>3</sub>** y que no fuera mediada por el catalizador. Para comprobar que es necesaria la presencia del catalizador en el medio para que ocurra la

reducción del **AP** a **C15-CHO** de forma tan rápida se colocó una reacción con las mismas condiciones, pero sin **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O**, durante tan solo 1 hora. El resultado de esta prueba se indica en la **Tabla 11**.

**Tabla 11:** Reducción del **AP** a 1 hora de reacción en ausencia de catalizador.



Entrada	Tiempo (h)	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
<b>1</b>	<b>1<sup>a</sup></b>	0	0	0	0	<b>0</b>

*Conversiones determinadas por CG-EM.*

<sup>a</sup> *Reacción realizada sin catalizador*

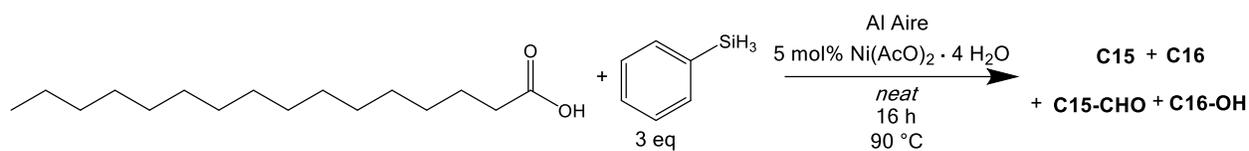
Con el resultado anterior se puede asegurar que es la interacción entre el catalizador y los reactivos la responsable de la velocidad de la primera reducción del **AP**.

Como en tiempos de reacción menores a 16 horas la conversión total fue menor, se mantuvo esta duración como óptima para el sistema; y no se probaron tiempos de reacción mayores para minimizar el consumo energético y porque la conversión en 16 horas es total y el producto mayoritario es de interés.

### **I.VIII. Estabilidad del sistema de reacción frente al aire.**

Ya que tanto el reactivo como el catalizador son estables al aire, se intentó probar el sistema catalítico optimizado fuera de la caja seca en la que se había estado trabajando, para comprobar la estabilidad de la reacción frente a la humedad y al oxígeno. El resultado de esta prueba se presenta a continuación:

**Tabla 12:** Reducción del **AP** bajo distintas condiciones de la atmósfera.



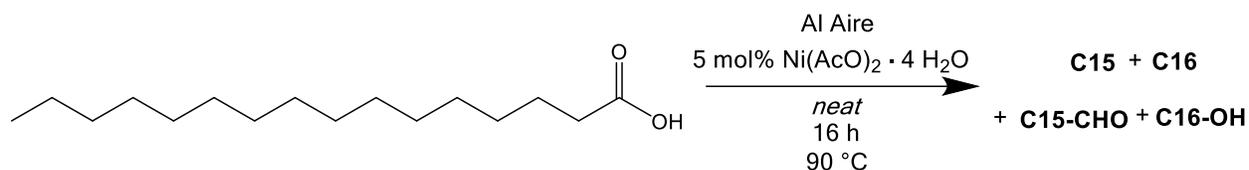
Entrada	Tipo de atmósfera	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
<b>1</b>	Inerte	0	3	3	93	<b>100</b>
<b>2</b>	Al Aire	5	5	16	11	<b>46</b>

*Conversiones determinadas por CG-EM*

Notablemente, el rendimiento no se mantuvo cuando la reacción se realizó al aire. Esto se puede deber a dos fenómenos: que la presencia de humedad en el medio haya descompuesto al **PhSiH<sub>3</sub>** antes de que pudiera reducir al **AP**, o que la presencia de oxígeno haya inhibido al catalizador por una interacción más favorable entre estos que con el ácido palmítico. Cabe destacar que aun así el rendimiento es mayor que cuando la reacción ocurre sin catalizador (Cf. **Tabla 8**, entrada **1**), pero es preferible que la reacción ocurra bajo una atmósfera inerte.

Sin embargo, como en la entrada **2** de la Tabla anterior se observó un aumento en la cantidad de productos de quince carbonos (**C15**) a comparación de la entrada **1**, y ya que estos solo se pueden formar por la descarboxilación o descarbonilación oxidativa del ácido palmítico y la posterior hidrogenación (o no) del producto, se consideró realizar una reacción al aire sin añadir el agente reductor, buscando, en lugar de una reducción, una oxidación por medio del oxígeno presente en la atmósfera, para estudiar si el catalizador podía llevar a cabo los dos procesos de desoxigenación reductiva y oxidativa. Como se puede observar en la **Tabla 13** y **Grafica 10**, esto no fue lo que ocurrió, pues no hubo reacción alguna bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura.

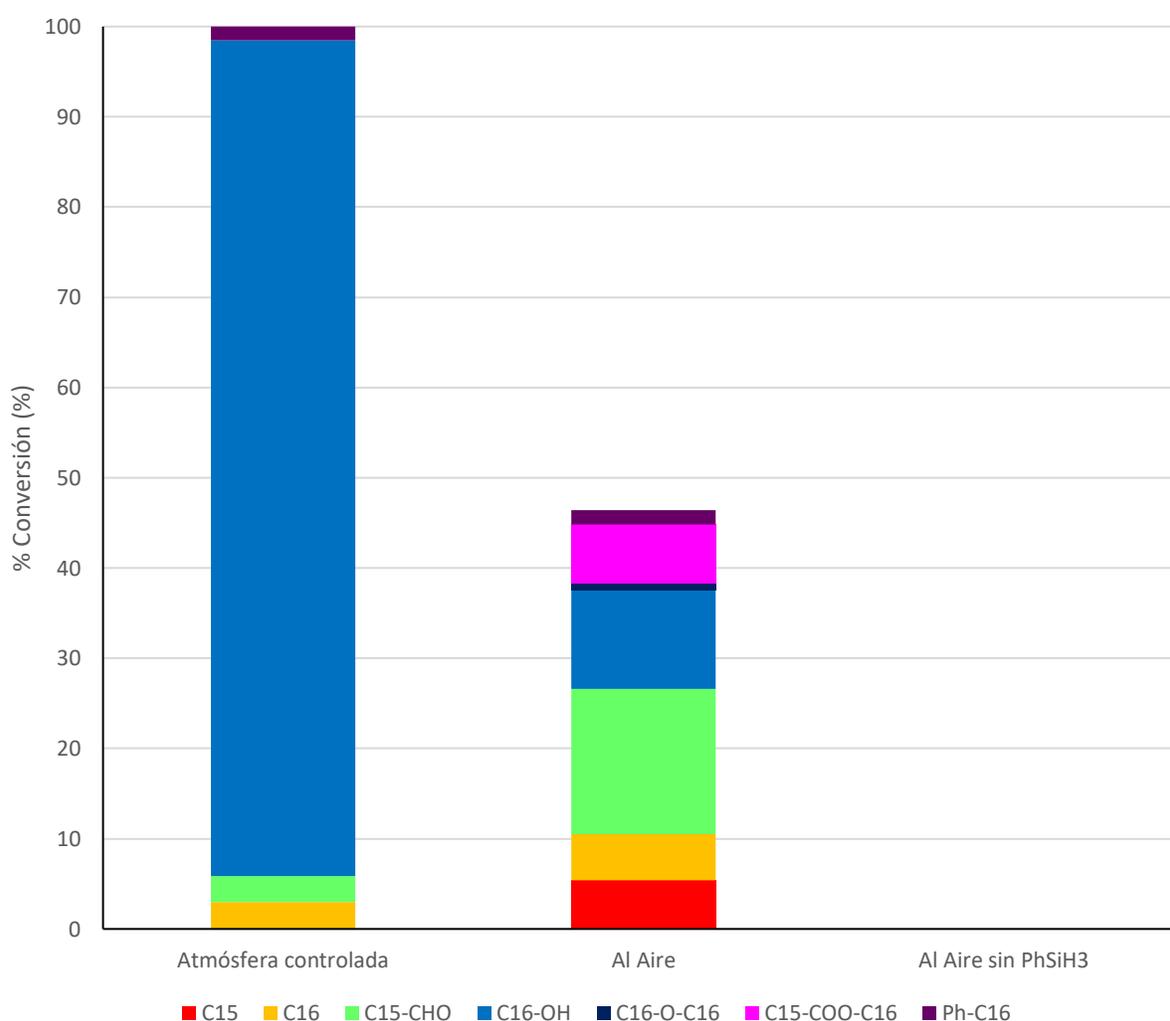
**Tabla 13:** Reducción del **AP** al aire en ausencia del **PhSiH<sub>3</sub>**.



Entrada	Tipo de atmósfera	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
<b>1</b>	Al aire <sup>a</sup>	0	0	0	0	<b>0</b>

Conversiones determinadas por CG-EM.

<sup>a</sup> Reacción realizada sin PhSiH<sub>3</sub> en el medio.

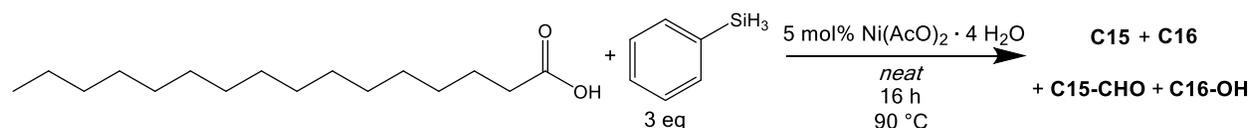


**Gráfica 10:** Conversión y distribución de los productos de la reducción del **AP** bajo distintas condiciones de la atmósfera.

Lo anterior evidencia una característica importante del sistema, que es que los productos observados no son resultado de la descomposición térmica del ácido palmítico, por lo que se demuestra que son el catalizador y el agente reductor los que están llevando a cabo la hidroxigenación directa, y no están meramente hidrogenando los alquenos formados por la descomposición térmica, ajena al sistema catalítico, que es una posible vía que pueden seguir aquellos sistemas que utilizan temperaturas de reacción mayores a 150 °C, en las que el ácido palmítico descompone considerablemente a cadenas alifáticas insaturadas.<sup>[28]</sup>

### I.IX. Sistema catalítico modelo optimizado.

Con base en los experimentos que se han presentado se determinó que el sistema catalítico modelo optimizado para la reducción del ácido palmítico es utilizando 5 mol% de **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** con 3 eq. de fenilsilano, bajo condiciones *neat*, a 90 °C, durante 16 horas, como se indica a continuación en el **Esquema 22**.



**Esquema 22:** Condiciones del sistema catalítico modelo optimizado.

## II. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO

Una vez que fueron optimizadas las condiciones de la reacción se procedió a estudiar las características catalíticas del sistema para tener información sobre el tipo de procesos que catalizan la reducción. Estas pruebas son variaciones al sistema optimizado y se comparan con los resultados de la reacción modelo en la **Tabla 14** y en la **Gráfica 11**.

**Tabla 14:** Reacciones de caracterización del sistema catalítico.

Entrada	Tipo de reacción	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
1	Modelo	0	3	3	93	100
2	Blanco <sup>a</sup>	0	0	16	16	33
3	Gota de mercurio <sup>b</sup>	1	10	19	66	100
4	Trampa de radicales <sup>c</sup>	12	8	27	0	56 <sup>d</sup>

*Conversiones determinadas por CG-EM.*

<sup>a</sup> *Reacción realizada sin catalizador.*

<sup>b</sup> *Reacción realizada con 44 eq. de Hg (0) con respecto al catalizador.*

<sup>c</sup> *Reacción realizada con 1.1 eq. de TEMPO con respecto al AP.*

<sup>d</sup> *Se observó 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, producto de la reducción de TEMPO, como producto mayoritario.*

### II.I. Blanco sin catalizador.

La primer prueba fue un blanco; esto es, una reacción sin catalizador. Esta había sido realizada como parte del estudio del efecto de los compuestos de níquel y reportada anteriormente en la **Tabla 8**, Entrada **1**, pero su resultado se rescata en la **Tabla 14**, Entrada **2**, con fines comparativos. Como se mencionó anteriormente, la reacción sin catalizador llega a una conversión del 33% en 16 horas, por lo que se puede asegurar que, aunque es cierto que el avance de la reacción no es nulo sin catalizador, este es necesario para obtener una buena conversión a

productos de reducción y es por medio de una interacción entre los sustratos y el catalizador por la que ocurre la reducción.

## **II.II. Homogeneidad: Prueba de la gota de mercurio.**

Posteriormente se realizó una prueba de gota de mercurio, que es un tipo de prueba de homogeneidad del sistema catalítico. Esta se llevó colocando el sistema modelo con un exceso de mercurio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) en el medio. La presencia de mercurio inhibe las rutas catalíticas por vía heterogénea que puedan estar ocurriendo en el medio, ya que es capaz de amalgamar nanopartículas de  $\text{Ni}(0)$  formadas *in situ* por la descomposición del catalizador, o de adsorberse en la superficie de metales depositados, ocupando los sitios activos disponibles en lugar de que estos interactúen con el sustrato;<sup>[93]</sup> por lo que si la catálisis ocurriera por vía heterogénea se observaría una conversión menor o nula. El resultado de esta prueba se encuentra en la **Tabla 14**, Entrada **3**.

La reacción con mercurio metálico en el medio logró mantener la conversión total observada en el sistema catalítico modelo, lo que indica que este último ocurre por una vía homogénea en la que reaccionan los reactivos con el catalizador en el estado en que se agregó al medio, sin que sea necesaria la descomposición de este en nanopartículas o depósitos metálicos para que se dé la reducción. Sin embargo, la distribución de productos entre ambos sistemas varía, lo que se puede deber a que, aunque la conversión de **AP** a los diversos productos reducidos ocurra por medio de un sistema catalítico homogéneo, las vías de reducción de estos hacia el **C16-OH**, las cuales, como se mencionó anteriormente, ocurren de manera escalonada (cf. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**, § **I.VIII.**), sí requieran la interacción de estos productos intermediarios con nanopartículas o con níquel metálico depositado; interacción que se encuentra parcialmente impedida por la presencia del  $\text{Hg}^0$ , por lo que rutas que producen los alcanos y alquenos

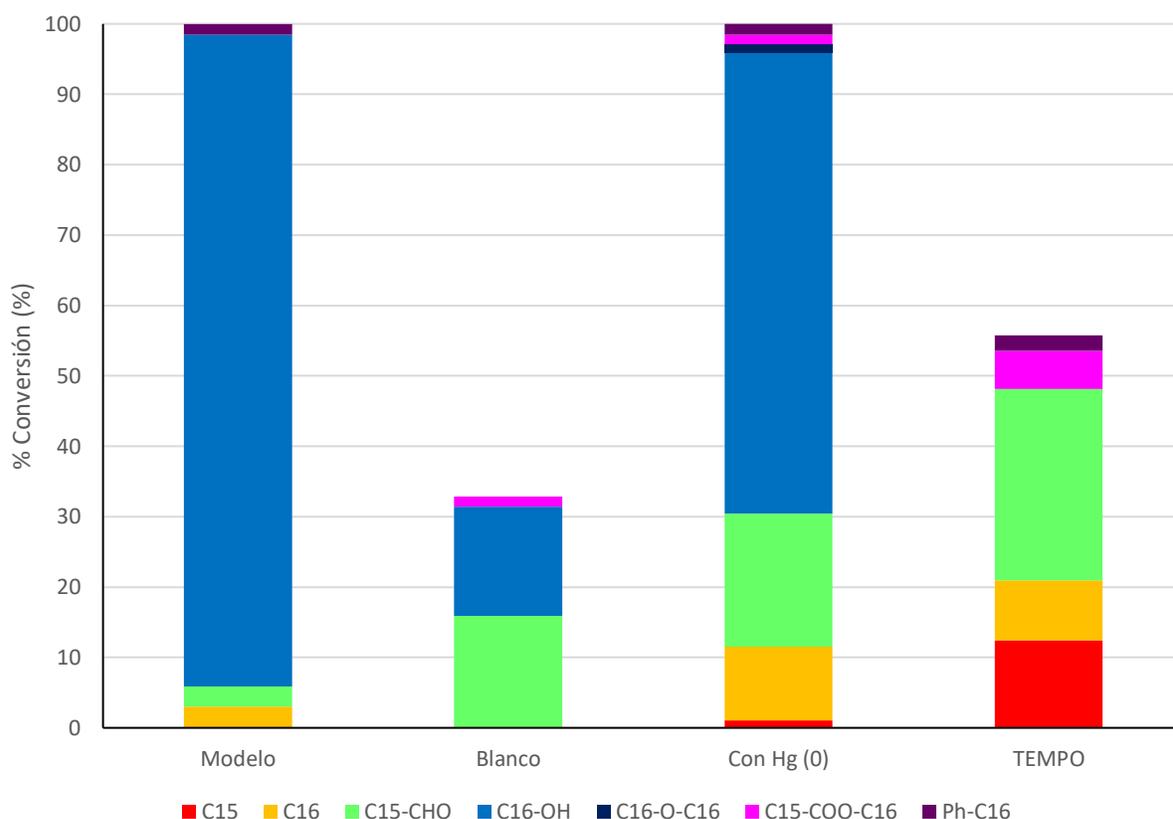
están favorecidas. Empero, el producto mayoritario en esta prueba también fue el **C16-OH**, así que el efecto que se pueda relacionar con la formación de especies heterogéneas catalíticamente activas en el medio es mínimo a comparación de la interacción homogénea con el catalizador.

### **II.III. Trampa de radicales: Prueba con TEMPO.**

La tercer reacción de caracterización fue una prueba con el radical **TEMPO** presente en el medio para determinar si el mecanismo ocurre por reacciones organometálicas y de coordinación clásicas o por reacciones radicalarias que involucren el catalizador. Si esto último fuera el caso, se esperaría ver una disminución en la conversión alcanzada por el sistema, pues los intermediarios radicalarios, si hubiera alguno presente, reaccionarían antes con el **TEMPO** que con otras especies, pues este tiene constantes cinéticas bastante altas para la reacción de acoplamiento con radicales orgánicos.<sup>[94]</sup> Por lo anterior, también se esperaría identificar intermediarios radicalarios acoplados con **TEMPO** en el análisis posterior del medio de reacción, lo que confirmaría que el proceso ocurre de manera radicalaria.<sup>[95]</sup> Para llevar a cabo la prueba se colocó en el medio un ligero exceso de **TEMPO** con respecto al **AP** (1.1 eq. de **TEMPO**), y se realizó la reacción bajo las condiciones del sistema modelo.

El resultado obtenido en esta prueba se indica en la **Tabla 14**, Entrada **4**. La conversión resultante al utilizar **TEMPO** en el medio como trampa de radicales fue mucho menor a la del sistema modelo, pero mayor al blanco sin catalizador. Se podría pensar, en una primera interpretación, que esto demuestra que la reacción ocurre por un proceso radicalario. Sin embargo, un análisis más cuidadoso del cromatograma del medio resultante después de la reacción, obtenido por CG-EM (**Anexo 10**), muestra que las especies producidas por el acoplamiento del **TEMPO** con intermediarios radicalarios, que se esperarían encontrar en el seno de la reacción, están ausentes y en

su lugar hay una alta concentración de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, que es producto de la hidrogenación reductiva del **TEMPO**. Por lo tanto, el resultado obtenido con este sistema se puede atribuir a una reacción en competencia entre la reducción del **TEMPO** y la reducción del **AP**, competencia que disminuye la conversión del **AP** hacia sus respectivos productos reducidos, antes de que se pueda atribuir a una inhibición debida a la interacción de un sistema radicalario con una trampa de radicales.



**Gráfica 11:** Conversión resultante de las distintas reacciones de caracterización del sistema catalítico.

#### II.IV. Parámetros catalíticos: TON (Turn Over Number) y TOF (Turn Over Frequency).

Dos parámetros relevantes en los sistemas catalíticos son el TON (por las siglas en inglés de *Turn Over Number*) y el TOF (por las siglas en inglés de *Turn Over Frequency*). El primero de estos parámetros indica la cantidad

de ciclos catalíticos totales realizados por el catalizador a lo largo de la reacción y el segundo está relacionado con la eficiencia inicial del catalizador y la cinética de estos ciclos.<sup>[96]</sup> Ambos también son medida de la estabilidad del catalizador en el medio.<sup>[97]</sup> Para el cálculo del TOF se requiere un estudio cinético de la reacción a tiempos cortos,<sup>[96]</sup> que se dificulta en extremo para este sistema, pues la reacción ocurre en un sistema cerrado a volumen constante que es necesario perturbar directamente para poder realizar un análisis, y un estudio energético de los estados de transición involucrados en la reacción,<sup>[96]</sup> que requiere un estudio del mecanismo más detallado que no se pudo llevar a cabo, por lo que se realizó una aproximación utilizando el resultado obtenido en el primer tiempo de medición que se tiene registrado, 30 minutos (**Tabla 10**, Entrada **1**), como la actividad catalítica inicial, y la **Ecuación 1**, que es una manera sencilla de estimar el valor del TOF del sistema.<sup>[98]</sup>

$$TOF (h^{-1}) = \frac{n_{Sustrato} \cdot \%Conversion}{n_{Cat} \cdot t} = \frac{\% Conversion}{\% Carga Cat \cdot t} \quad (1)$$

Para calcular el TON se utiliza la **Ecuación 2**, considerando los resultados al final del tiempo de reacción.<sup>[98]</sup>

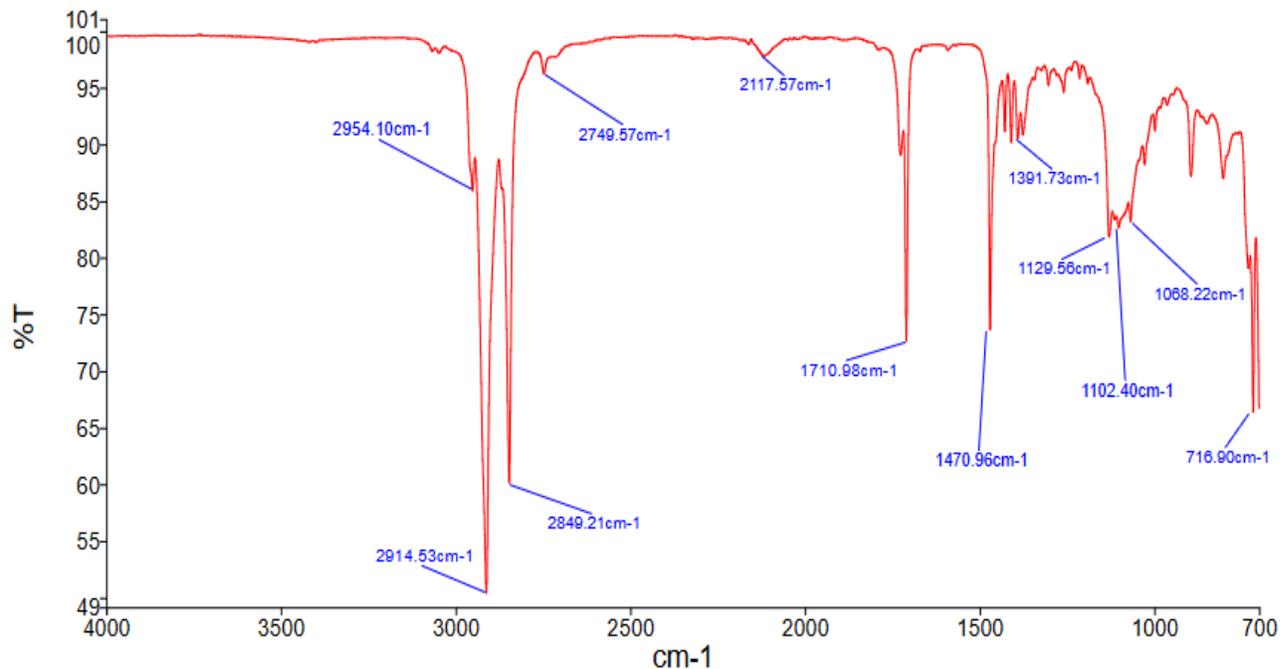
$$TON = \frac{n_{Sustrato} \cdot \%Conversion}{n_{Cat}} = \frac{\% Conversion}{\% Carga Cat} \quad (2)$$

El **TOF** resultante para el sistema catalítico fue de **23.2 h<sup>-1</sup>**, mientras que el **TON** total es de **20**. Es posible que el TON y TOF sean mayores si se hacen pruebas con una carga menor de catalizador. Sin embargo, debido a que el **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** es un reactivo barato y la conversión que alcanza el sistema optimizado es total, se consideró apropiado mantener la carga catalítica del 5 mol% para los propósitos del presente trabajo.

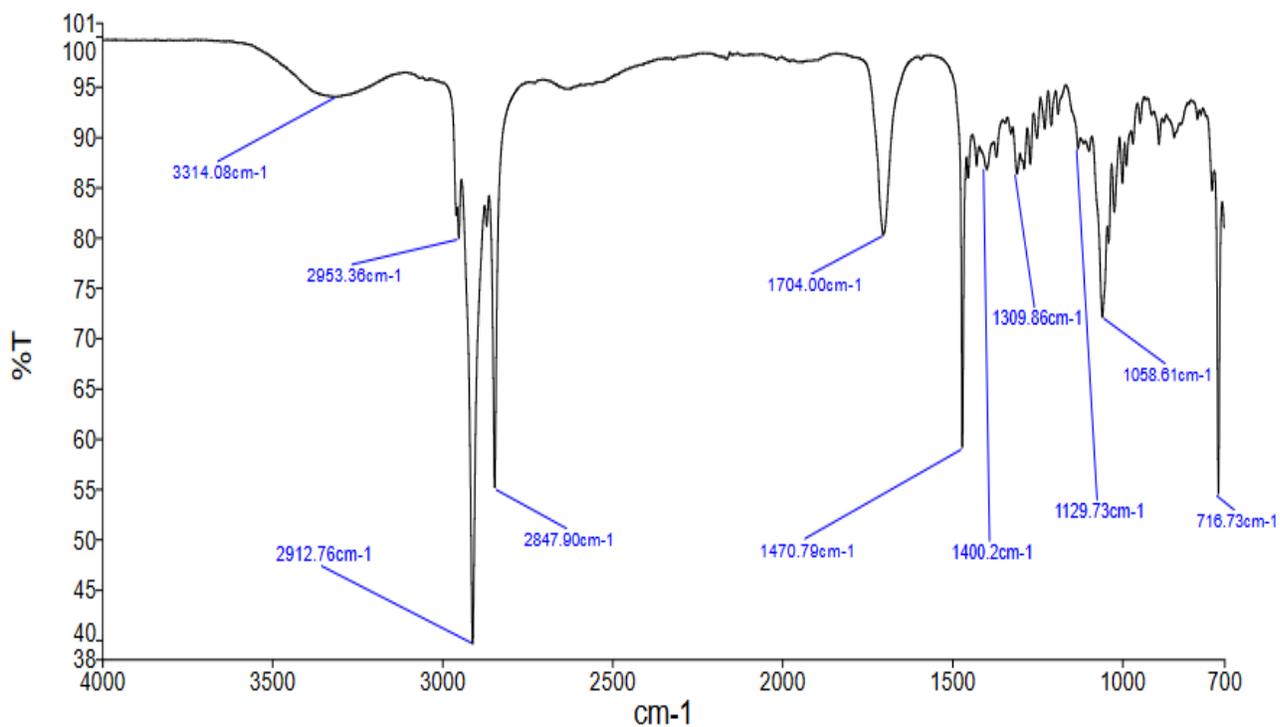
### III. AISLAMIENTO DE PRODUCTOS.

Como se mencionó anteriormente, el producto principal de la reducción con el sistema catalítico optimizado es el **C16-OH**, junto con el **C15-CHO** y el **C16** como productos minoritarios presentes en el medio. Sin embargo, estos productos no se encuentran aislados al término de la reacción y se consideró necesario separarlos. Primero fue necesario hidrolizar los productos silanizados para posteriormente poderlos purificar, por lo que los subproductos que se esperan son siloxanos, resultantes de la hidrólisis. Se intentó realizar una hidrólisis básica en medio acuoso, seguido de una extracción con tolueno. Sin embargo, este procedimiento no dio el resultado esperado, pues no se recuperó el producto y tan solo se obtuvieron los contaminantes de tipo siloxano, detectados por FTIR-ATR.

Por lo tanto, se realizó una columna de gel de sílice con hexano como eluyente, aumentando progresivamente la polaridad con acetato de etilo, pues la interacción del silano con los productos silanizados permitiría hidrolizarlos, mientras que la fuerte interacción entre los siloxanos y la columna los separa efectivamente del resto de los productos. Se disolvió la mezcla de reacción en hexano y se agregó gel de sílice en el medio para hidrolizar los productos que pudieran seguir silanizados y se dejó que se evaporara el hexano a sequedad. El gel de sílice impregnado con la muestra se agregó en la parte superior de una columna de gel sílice de aproximadamente 30 cm y se comenzó a eluir con hexano. Se separaron tres fracciones que se dejaron evaporar a sequedad. Tan solo en la tercera y la cuarta fase, que fueron obtenidas después de aumentar la polaridad del medio con acetato de etilo, desde una proporción 50:50 hexano/acetato de etilo hasta llegar a 0:100 hexano/acetato de etilo, fue donde se depositaron sólidos blancos, los cuales se analizaron por FTIR-ATR, que se presentan a continuación en las **Figuras 1 y 2**.



**Figura 1:** Espectro de FTIR-ATR del producto presente en la tercer fracción separada.



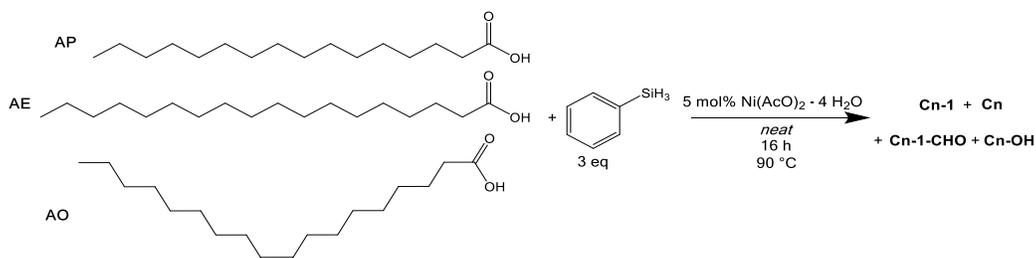
**Figura 2:** Espectro de FTIR-ATR del producto presente en la cuarta fracción separada.

En la tercera fracción todavía se encuentran siloxanos como contaminantes, que se evidencia por las señales en  $2117\text{ cm}^{-1}$ ,  $1130\text{ cm}^{-1}$  y  $1102\text{ cm}^{-1}$  causadas por a las vibraciones de  $\nu_{\text{Si-H}}$ ,  $\nu_{\text{Si-O-Si}}$  y  $\nu_{\text{Si-O-C}}$ , respectivamente. También hay señales que indican la presencia del **C15-CHO** en esta fracción ( $2914\text{ cm}^{-1}$ ,  $2749\text{ cm}^{-1}$ ,  $1710\text{ cm}^{-1}$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, el espectro de FTIR-ATR resultante de la cuarta fracción muestra en esta no hay contaminación de siloxanos y que el sólido obtenido es una mezcla del **C16-OH** y **C15-CHO**, siendo las señales en  $3314\text{ cm}^{-1}$  y en  $1058\text{ cm}^{-1}$  las correspondientes al  $\nu_{\text{O-H}}$  y  $\nu_{\text{C-O}}$  del **C16-OH**, mientras que la señal en  $1704\text{ cm}^{-1}$  se debe al  $\nu_{\text{C=O}}$  del **C15-CHO**. La ulterior separación el alcohol y el aldehído presenta un reto debido a su similitud en las propiedades fisicoquímicas relevantes para poder aislarlos por medio de una columna, y por la alta temperatura de ebullición y baja presión de vapor de ambos compuestos. Debido a que la separación de estos compuestos va más allá de los propósitos de este trabajo y ambos productos son resultantes de la reducción, se consideró esta mezcla como base para el cálculo del rendimiento aislado de la reacción, el cual fue del **80%**. Para determinar la pureza del producto primero se midió el punto de fusión, considerando el **C16-OH** como componente mayoritario. El punto de fusión medido fue de  **$T_m=49.4\text{ °C}$** , que difiere tan solo  $0.1\text{ °C}$  del reportado en la literatura para el **C16-OH** ( $T_m = 49.3\text{ °C}$ ).<sup>[99]</sup> Para comprobar la composición del sólido obtenido, que se presumía que era mayoritariamente **C16-OH**, se analizó una disolución del producto obtenido en acetona por medio de CG-EM. La composición determinada con la técnica anterior fue de **95% C16-OH** y **5% C15-CHO** (cf. **Anexo 11**), lo que es congruente con lo obtenido por el análisis con FTIR-ATR y con el punto de fusión medido.

## VI. PERSPECTIVAS CATALÍTICAS.

Considerando que el sistema catalítico fue efectivo para la reducción de **AP** se realizó la reducción de otros ácidos grasos comunes, siendo estos el ácido esteárico (**AE**) y el ácido oleico (**AO**), que junto con el **AP** y el ácido linoleico (**ALin, C18:2**) constituyen la mayor proporción de los ácidos grasos encontrados en aceites y grasas.<sup>[21]</sup> Se utilizó el sistema catalítico modelo optimizado (**Esquema 22**) sustituyendo el **AP** como sustrato por el **AE** y el **AO**. Estos resultados se presentan a continuación en la **Tabla 15** y **Gráfica 12**. De manera análoga al **AP**, los productos mayoritarios observados de la reducción son hidrocarburos con un carbono menos que el ácido graso original (**Cn-1**), así como hidrocarburos con la misma cantidad de carbonos (**Cn**), el aldehído correspondiente a una primer reducción del grupo carboxilo (**Cn-1-CHO**) y el alcohol producido por la reducción del aldehído (**Cn-OH**). Otros subproductos se formaron con una proporción menor al 2% en el medio, por lo que no se consideran en los resultados.

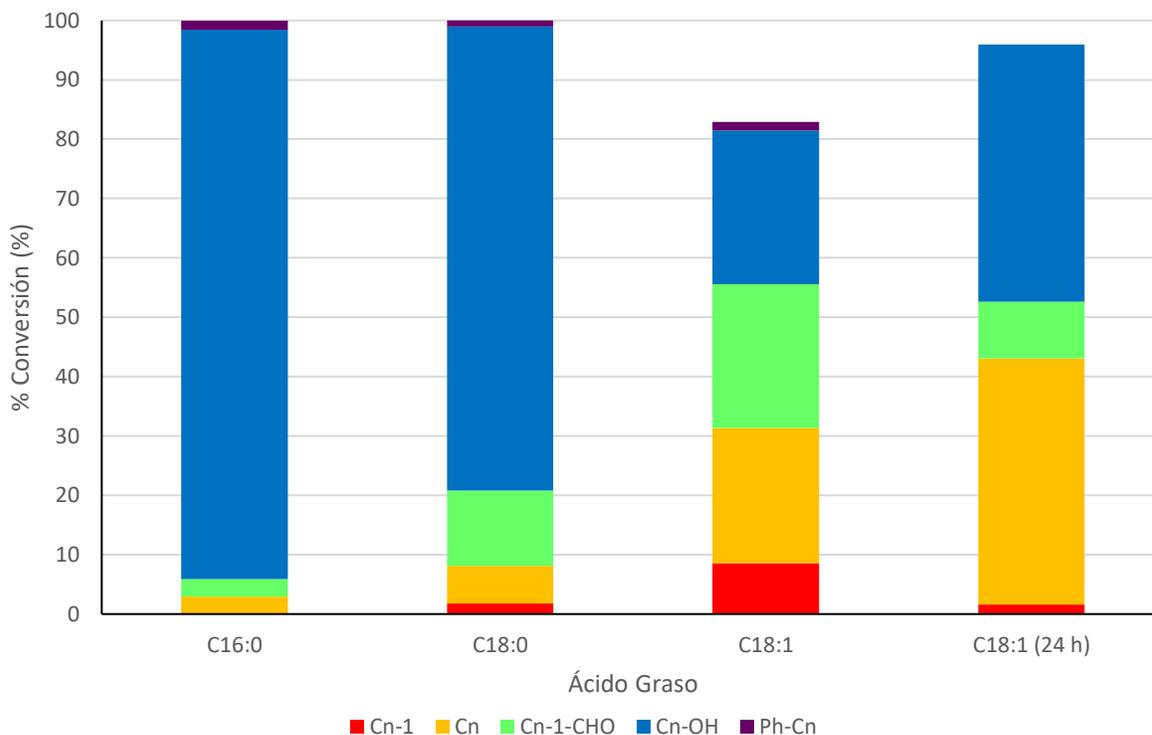
**Tabla 15:** Reducción de distintos ácidos grasos con el sistema catalítico modelo.



Entrada	Ácido graso	Cn-1 (%)	Cn (%)	Cn-1-CHO (%)	Cn-OH (%)	Conversión (%)
1	AP	0	3	3	93	100
2	AE	2	6	13	78	100
3	AO	9	23	24	26	83
4	AO <sup>a</sup>	2	41	10	43	96

Conversiones determinadas por CG-EM.

<sup>a</sup> Tiempo de reacción de 24 horas.



**Gráfica 12:** Conversión y distribución de productos de la reducción de distintos ácidos grasos con el sistema catalítico modelo.

El sistema catalítico muestra ser robusto al cambio de sustrato y puede ser aplicado para la reducción de otros ácidos grasos distintos al ácido palmítico. Para el **AE** la conversión es total, al igual que en el **AP**, aunque la distribución de productos varía, habiendo una cantidad mayor de aldehído e hidrocarburos saturados. Por lo tanto, el sistema no es sensible a la variación de la longitud de la cadena de carbonos en del ácido graso.

En el caso del **AO** la distribución de productos también es distinta a la obtenida con **AP** y **AE**, habiendo una concentración mayor de hidrocarburos y del aldehído, siendo estos casi tan abundantes como el alcohol. La conversión disminuyó en el mismo tiempo de reacción (16 horas), que es un fenómeno que muestran otros sistemas catalíticos estudiados para la reducción de ácidos grasos.<sup>[84, 86, 87, 88]</sup> Debido a la insaturación de la cadena en el **AO** y su isomería *Z* (*cis*), es posible que el segmento terminal de la

cadena cause impedimento estérico en la interacción del carboxilato con el catalizador o el fenilsilano y provoque la caída en la conversión obtenida. Para entender si este impedimento afecta el equilibrio de la reacción o si tan solo disminuye la velocidad en la que ocurre se realizó una prueba de 24 horas utilizando el **AO** como sustrato bajo las mismas condiciones, obteniéndose que la conversión en este tiempo es mayor (**96%**), aunque no alcanza la conversión total, lograda con los **AG** saturados. También resultó en una distribución de productos distinta a la obtenida en 16 horas, habiendo una cantidad mayor de hidrocarburos y del alcohol correspondiente, mientras que la concentración del aldehído disminuyó. Considerando lo discutido anteriormente sobre la distribución de productos a distintos tiempos de reacción (cf. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN, § I.VII.**) este resultado indica que en 16 horas la reacción no ha alcanzado el equilibrio final, encontrándose en un estado intermedio, y el impedimento estérico de la cadena provoca una disminución importante en la cinética de la reacción mas no en la conversión obtenida con el sistema.

Cabe destacar una característica importante de la reducción del **AO** con este sistema catalítico. Anteriormente se mencionó que no se iba a realizar distinción entre los alcanos y los alquenos obtenidos para simplificar el análisis de los resultados, pues el parámetro de interés es el tamaño de la cadena de carbonos resultante y el producto de reducción obtenido (cf. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN, § I.I.**). Sin embargo, al realizar la reacción con **AO** se observó que los productos conservan la insaturación original en el noveno carbono de la cadena, aunque se forma la mezcla de los isómeros *E/Z*, detectada por CG-EM, lo que demuestra que el catalizador es específico para la reducción del grupo carboxilo y no hidrogena indiscriminadamente cualquier insaturación. La distribución de productos desglosada y el tipo de insaturaciones que presentan observados en la reacción de reducción de **AO** se presentan a continuación.

**Tabla 16:** Distribución de productos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados de la reducción de **AO** con el sistema catalítico modelo.

Tipo de producto	Cn-1 (%)	Cn (%)	Cn-1-CHO (%)	Cn-OH (%)	Total (%)
Saturado	0	1	3	0	4
Monoinsaturado	1	40	7	43	91
Poliinsaturado	1	0	0	0	1
<b>Total (%)</b>	<b>2</b>	<b>41</b>	<b>10</b>	<b>43</b>	<b>96</b>

*Distribución determinada por CG-EM.*

El hecho de que el sistema catalítico conserve la insaturación del **AO** es una característica muy importante y presenta una ventaja frente a los sistemas heterogéneos (cf. **Tablas 1 y 2**) y homogéneos<sup>[75]</sup> que hidrogenan irremediablemente el fragmento alqueno en el transcurso de la reacción. Dependiendo del uso, el biodiesel requiere ciertas características fisicoquímicas y energéticas que están ligadas a la cantidad de compuestos insaturados y aromáticos que contenga,<sup>[100]</sup> siendo ideal una composición que tenga una mayor proporción de hidrocarburos monoinsaturados,<sup>[101]</sup> pues estos son tienen las características energéticas y de estabilidad deseadas para la combustión.<sup>[100, 101]</sup> Esto significa que este sistema catalítico es adecuado para la obtención de los componentes insaturados requeridos en el biodiesel, lo que no se consigue cuando el catalizador hidrogena el doble enlace C=C del **AO**.

En la **Tabla 17** se comparan estos resultados con los anteriormente reportados para la reducción de distintos **AG**. Se puede notar que este sistema catalítico logra conversiones más elevadas que el resto en la reducción de los **AG** y tiene la ventaja de no requerir aditivos ni disolventes, aunque se podría mejorar en la cantidad de agente reductor necesaria para que ocurra la reacción, así como disminuir la temperatura y el tiempo de reacción. Aun así, con base en lo que se ha mencionado anteriormente, se

sabe que el sistema tiene buenos rendimientos a temperaturas y tiempos menores, aunque con una distribución de productos distinta.

**Tabla 17:** Comparación del sistema catalítico desarrollado en este trabajo con los previamente reportados.

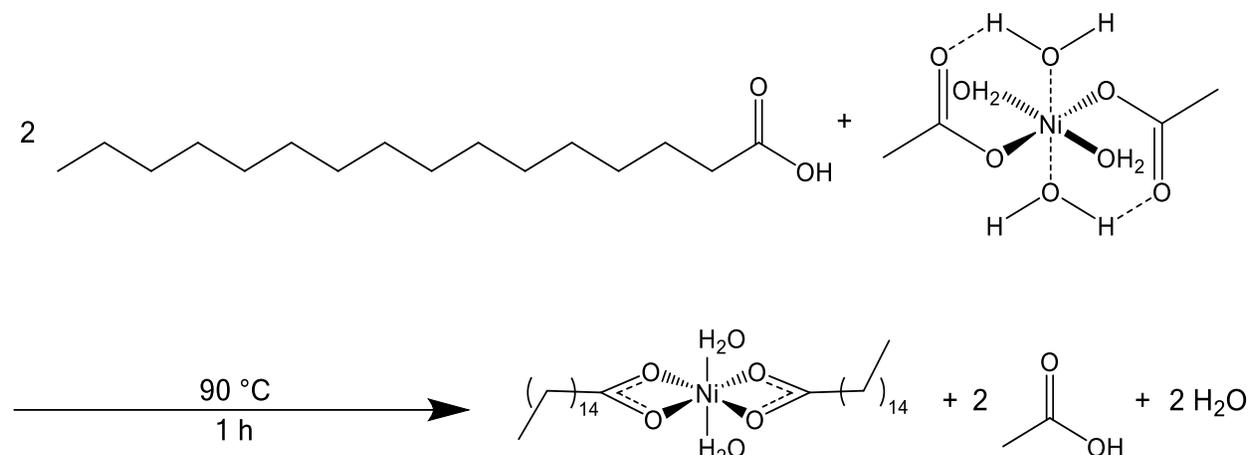
Entrada	Catalizador (mol%)	Agente Red.	Disolvente/ Aditivos	T (°C)	t (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref
1	TiCl <sub>4</sub> (10)	2 eq. NH <sub>3</sub> -BH <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O	25	4	74	100% C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -OH	[76]
2	[MnBr(CO) <sub>5</sub> ] (2)	2.5 eq. PhSiH <sub>3</sub>	2-MTHF	80	4	66-87	100% C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> -OH	[84]
3	Cu(OTf) <sub>2</sub> (8)	4 eq. TMDS	Tolueno	80	16	32-96	100% C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> -OH	[87]
4	Zn(AcO) <sub>2</sub> (10)	2 eq. PhSiH <sub>3</sub>	2-MTHF/ 10 mol% NMM	80	16	77-88	100% C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> -OH	[88]
5	NiI <sub>2</sub> /Cu(OTf) <sub>2</sub> (2.8/2.8)	14 mol% PPh <sub>3</sub>	80 mol% TMDS	190	16	66-94	100% n-C <sub>n-1</sub> H <sub>2(n-1)</sub>	[79]
6	Ni(AcO) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O (5)	3 eq. PhSiH <sub>3</sub>	–	90	16	83-100	26-92% C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> -OH	Este trabajo

## V. SÍNTESIS DE INTERMEDIARIOS Y CARACTERIZACIÓN.

El seguimiento de la reacción en tiempo real se complica por las condiciones bajo las que se lleva a cabo, tanto por ser un sistema cerrado que se presuriza en el transcurso de la reacción como por el carácter de los reactivos y el catalizador, que dificulta el uso de ciertas técnicas analíticas comunes. Por lo tanto, se planteó sintetizar intermediarios posibles del proceso catalítico y caracterizarlos independientemente.

### V.I. Síntesis del palmitato de níquel (II) ( $\text{Ni}(\text{C15-COO})_2$ ).

Como un posible intermediario se propone aquel formado una vez que el sistema alcanza los 62 °C, punto de fusión del ácido palmítico, por una doble sustitución de este con los grupos acetato del  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , como se plantea en el **Esquema 23**.



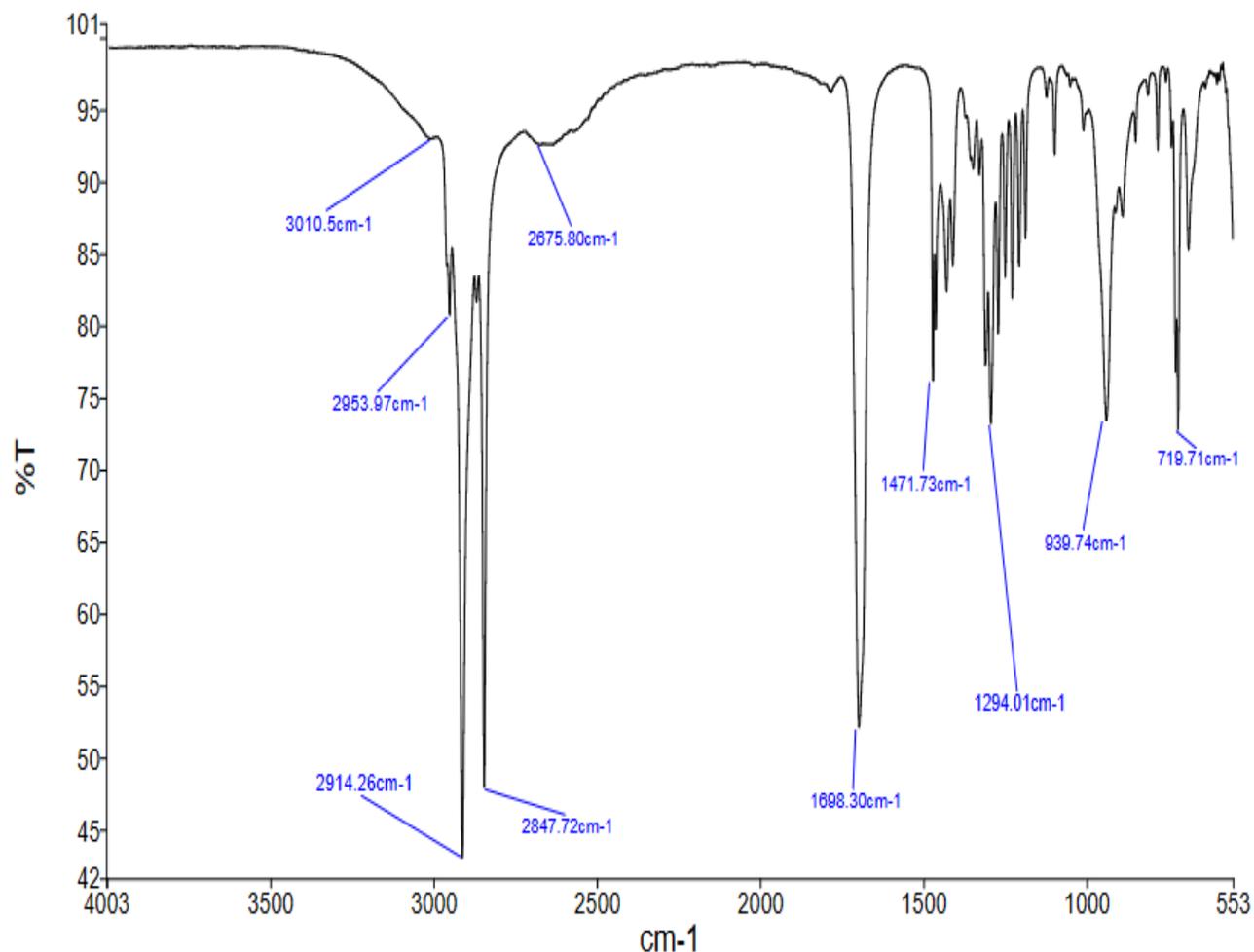
**Esquema 23:** Reacción de síntesis del  $\text{Ni}(\text{C15-COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Para sintetizar este posible intermediario se hizo reaccionar **AP** con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , según la estequiometría del **Esquema 23**, y el producto resultante se identificó como el palmitato de níquel (II) dihidratado ( $\text{Ni}(\text{C15-COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) con base en los análisis que se describen a continuación, comparándolos con lo que se ha reportado anteriormente sobre este compuesto.<sup>[102]</sup>

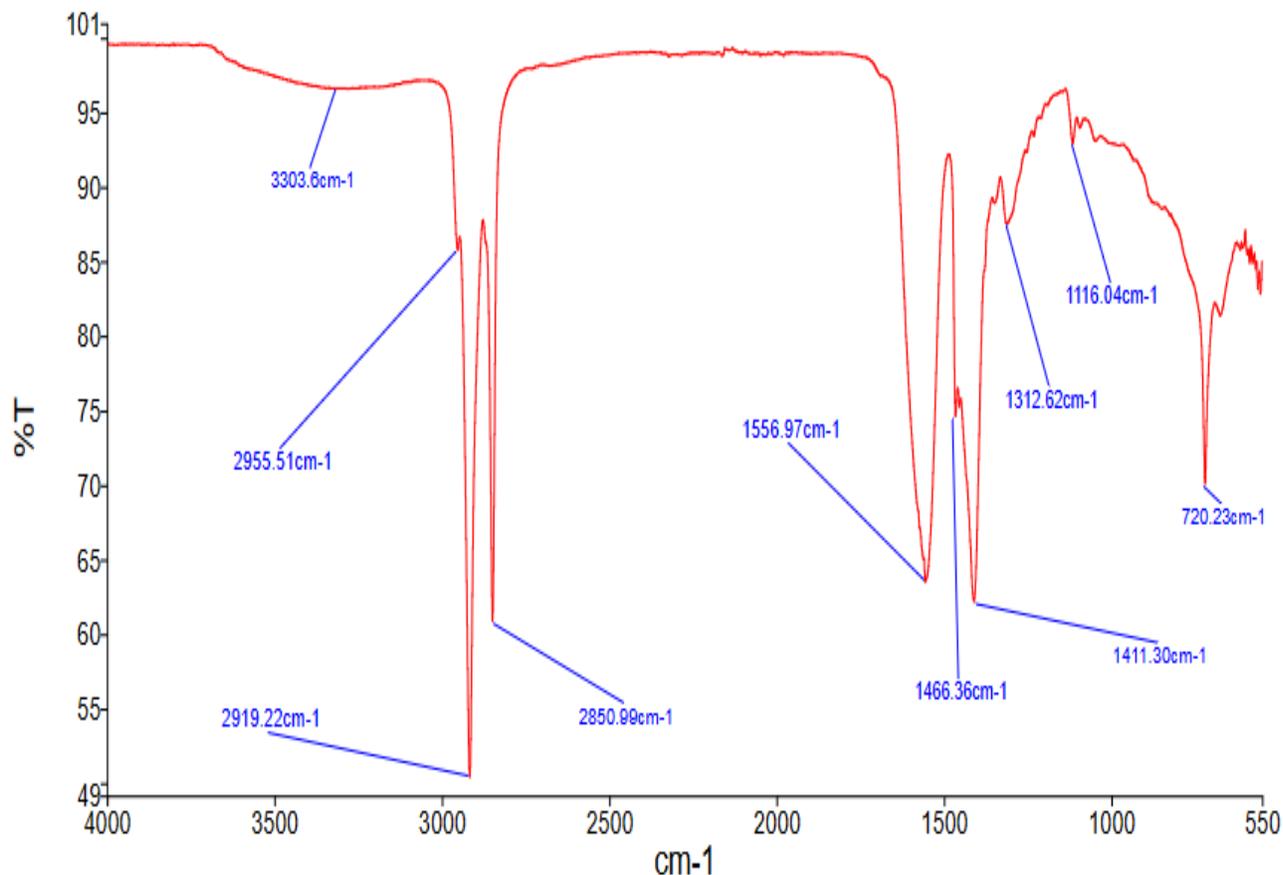
## V.II. Caracterización del $\text{Ni}(\text{C15-COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

### e. FTIR-ATR

Para determinar el tipo de coordinación que presenta el  $\text{Ni}(\text{C15-COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  al centro metálico se obtuvo su espectro de FTIR-ATR, que se comparó con el espectro del **AP**, y se presentan en las **Figuras 3 y 4**.



**Figura 3:** Espectro de FTIR-ATR del **AP**.

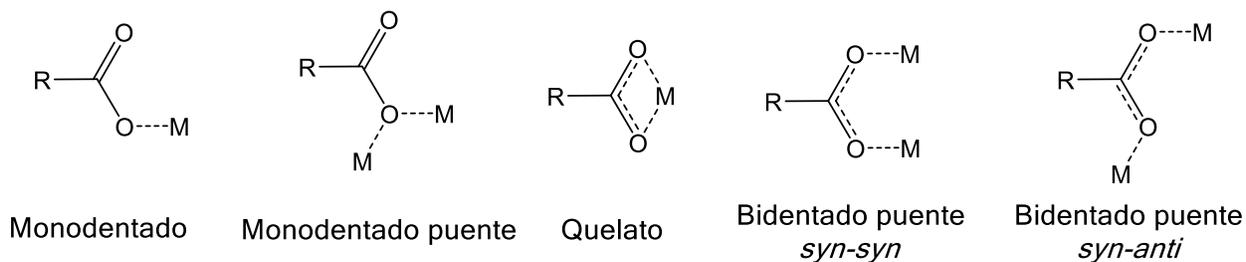


**Figura 4:** Espectro de FTIR-ATR del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sintetizado.

Se puede notar en el espectro de **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**, a comparación del espectro del **AP**, la desaparición de la señal ancha entre 3010 y 2675 cm<sup>-1</sup> y de la señal en 940 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a  $\nu_{O-H}$  del ácido carboxílico; el desplazamiento de la señal en 1698 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la vibración de  $\nu_{C=O}$ , hacia 1557 cm<sup>-1</sup>, así como el desplazamiento de la señal en 1294 cm<sup>-1</sup>, debida a la vibración de  $\nu_{C-O}$ , hacia 1411 cm<sup>-1</sup>. Estos últimos dos desplazamientos indican la formación del palmitato por la reacción de sustitución con los grupos acetato del **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O**, y se deben a las vibraciones simétricas y asimétricas entre el carbono y los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato, que presenta resonancia por el doble enlace deslocalizado entre los tres átomos, provocando que la señal de  $\nu_{C=O}$  disminuya en energía y la señal de  $\nu_{C-O}$  aumente, debido a que ambas son

sustituidas por la vibración característica del enlace resonante  $\text{COO}^-$ , siendo la señal de  $1557\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento asimétrico de  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  y la señal de  $1413\text{ cm}^{-1}$  la del estiramiento simétrico de  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Esta última se superpone a señales correspondientes a los metilos terminales de las cadenas y a metilenos de la cadena saturada, de las cuales solo se observa una señal alrededor de  $1469\text{ cm}^{-1}$  en ambos espectros. También se presenta la aparición de una señal ancha alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  que se puede asignar las vibraciones del enlace O-H del agua coordinada en el compuesto. Lo anterior muestra que la reacción de formación del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** se llevó a cabo de manera exitosa, lo que se confirma también por la señal en  $720\text{ cm}^{-1}$ , presente en ambos espectros, que es característica de cadenas alifáticas saturadas mayores a cuatro carbonos y se debe al balanceo de grupos metileno,<sup>[103]</sup> lo que descarta que se esté observando el grupo acetato del **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O**

Por la naturaleza de los carboxilatos existen distintos modos de coordinación de estos al centros metálico, que se ilustran en el **Esquema 24**, y cada uno de estos presenta señales distintas de la vibración simétrica y asimétrica de  $\nu(\text{COO}^-)$ , que se distinguen por la separación entre los máximos de ambas señales.<sup>[104]</sup> Para determinar el tipo de coordinación del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** es necesario comparar la separación entre ambas señales ( $\Delta_{\text{exp}}$ , **Ecuación 3**) con su equivalente de la sal de sodio correspondiente ( $\Delta_{\text{C15-COONa}}$ ),<sup>[104]</sup> según lo indicado en la **Ecuación 4**.



**Esquema 24:** Modos de coordinación del grupo carboxilato a centros metálicos.

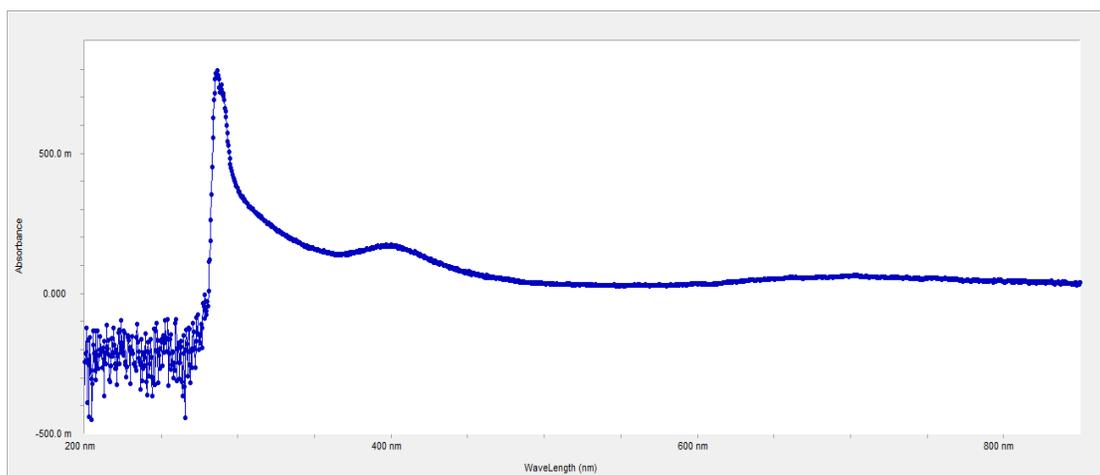
$$\Delta_{exp} = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-) \quad (3)$$

$$\Delta_{Quelato} \ll \Delta_{syn-anti} \leq \Delta_{syn-syn} \approx \Delta_{C15-COONa} \ll \Delta_{Monodentado} < \Delta_{Monodentado\ puente} \quad (4)$$

El valor de  $\Delta_{C15-COONa}$  reportado es de  $180 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}(COO^-) = 1557 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(COO^-) = 1337 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[105]</sup> mientras que el  $\Delta_{exp}$  es de  $146 \text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que es un tipo de coordinación quelato, lo que coincide con lo previamente reportado.<sup>[102]</sup>

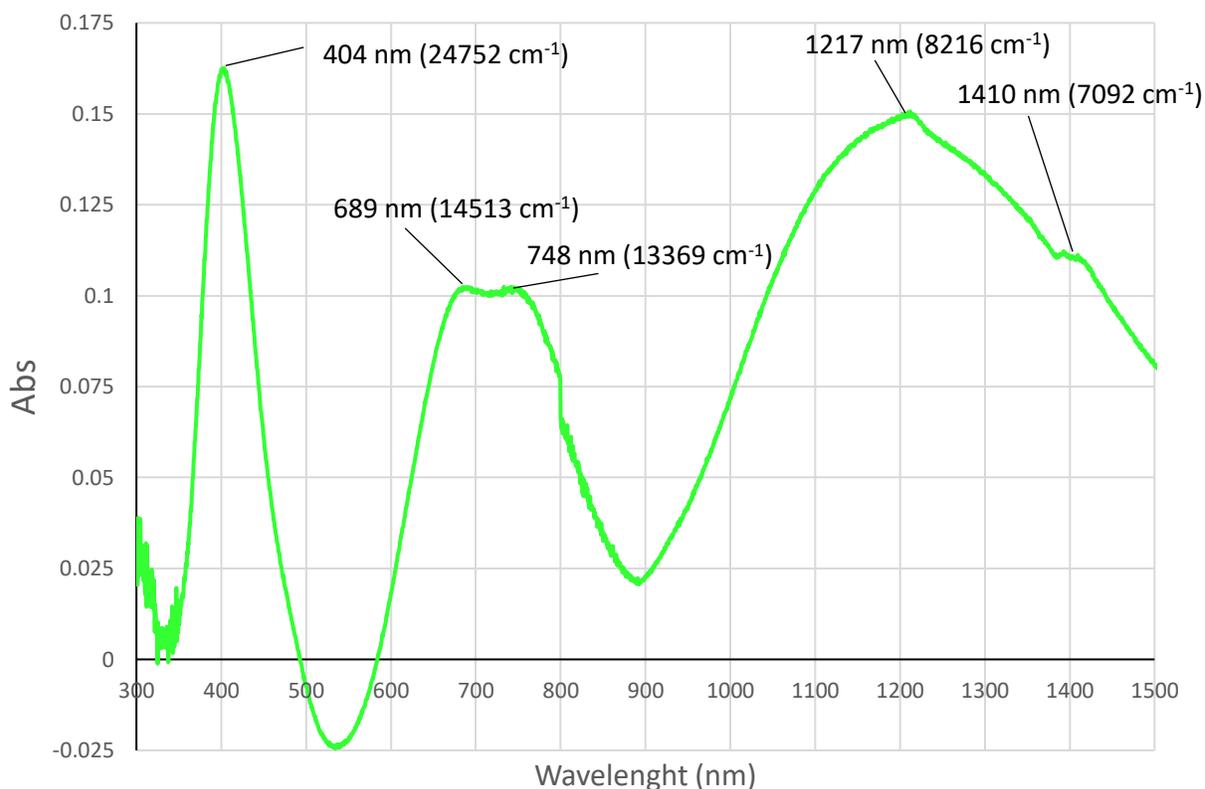
## f. UV-Vis

Se intentó obtener el espectro UV-Vis del compuesto inicialmente en una disolución  $10^{-3} \text{ M}$  en tolueno (**Figura 5**). Sin embargo, la señal de mayor intensidad en el espectro es de  $280 \text{ nm}$ , que se encuentra en la región del UV, seguida de una señal en  $400 \text{ nm}$ , lo que no explica el color verde observado de la disolución y no da más información sobre la estructura del compuesto. Esto se puede deber a que en tolueno el **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** forma micelas y otros agregados moleculares,<sup>[32]</sup> que interactúan con la luz del equipo UV-Vis, y las señales observadas corresponden a estos agregados en lugar de que se deban a las transiciones electrónicas del compuesto.<sup>[106]</sup>



**Figura 5:** Espectro UV-Vis del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** en disolución en tolueno ( $10^{-3} \text{ M}$ ).

Para corroborar la información sobre la estructura del realizó un espectro UV-Vis-NIR del compuesto en estado sólido. Este se muestra a continuación en la **Figura 6** y en la **Tabla 18**.



**Figura 6:** Espectro UV-Vis-NIR del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sólido.

**Tabla 18:** Señales experimentales de absorción UV-Vis del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sólido.

Señal asignada	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Longitud de onda (nm)
$\nu_1$	8216	1217
$\nu_{2a, 2b}$	13369, 14513	748, 689
$\nu_3$	24752	404

El espectro muestra transiciones electrónicas correspondientes a un compuesto de níquel (II) octaédrico.<sup>[107]</sup> Como el desdoblamiento de los orbitales d esperado para los ligantes carboxilato y agua en un compuesto octaédrico d<sup>8</sup> es de campo bajo,<sup>[108]</sup> es posible que la pequeña separación entre las señales en 689 nm y 748 nm se deba a la proximidad energética de los estados excitados <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>F) y <sup>1</sup>E<sub>g</sub>.<sup>[109]</sup>

Para confirmar lo anterior se realizaron los cálculos del valor de la energía del campo cristalino, Dq, y el parámetro de Racah, B, correspondientes al compuesto sintetizado utilizando los valores incluidos en la **Tabla 18** en [cm<sup>-1</sup>] y resolviendo el sistema formado por las **Ecuaciones 6**,<sup>[109]</sup> **7** y **8 (Anexo 14)**.<sup>[110]</sup> Los resultados calculados se reportan en la **Tabla 19**.

$$v_2 = \frac{(v_{2a} + v_{2b})}{2} \quad (6)$$

$$-30Dq + (v_2 + v_3) - 15B = 0 \quad (7)$$

$$-200Dq^2 - 270BDq + v_2v_3 = 0 \quad (8)$$

**Tabla 19:** Parámetros del campo cristalino del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**.

Compuesto	B (cm <sup>-1</sup> )	Dq (cm <sup>-1</sup> )	10Dq (cm <sup>-1</sup> )	Dq/B
Ni(C15-COO) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	901	839	8390	0.932

El valor energético calculado para la primer transición, <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>, indicado por 10Dq, es muy cercano a la señal obtenida experimentalmente en 8216 cm<sup>-1</sup>. Como el valor de Dq/B obtenido es menor al valor crítico que distingue la frontera entre campo bajo y campo alto, que es de **Dq/B = 1.56** para compuestos octaédricos de metales d<sup>8</sup>,<sup>[111]</sup> se demuestra que el **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** es un compuesto de campo bajo; y como está muy cercano al valor de Dq/B en el que los estados excitados <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>3</sup>F) y <sup>1</sup>E<sub>g</sub> tienen

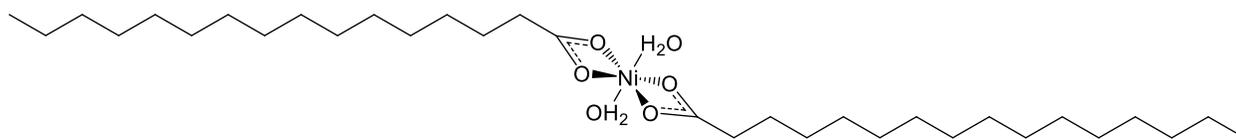
la misma energía, que corresponde a  $Dq/B = 0.933$  para este tipo de compuestos,<sup>[111]</sup> se puede explicar la separación de la señal  $\nu_2$  en dos señales,  $\nu_{2a}$  y  $\nu_{2b}$  de intensidad similar, pues se mezclan ambos estados excitados y la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ , prohibida por Laporte y por espín, se puede dar con una intensidad similar a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ , prohibida por Laporte pero permitida por espín.<sup>[107, 109]</sup>

Considerando lo anterior, se pueden asignar las señales observadas en el espectro de UV-Vis con sus respectivas transiciones del estado basal a los distintos estados excitados de la siguiente manera:

**Tabla 20:** Transiciones asignadas a las señales experimentales de absorción UV-Vis del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**.

Señal	Transición	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Longitud de onda (nm)
$\nu_1$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	8216	1217
$\nu_{2a, 2b}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F), ({}^1E_g)$	13369, 14513	748, 689
$\nu_3$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	24752	404

Esto, aunado a la información obtenida por FTIR-ATR, muestra que el **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** es un compuesto octaédrico donde los carboxilatos de ambos ligantes palmitato se encuentran coordinados de manera quelato en posición ecuatorial, mientras que las dos moléculas de agua están coordinadas en posición axial, lo que coincide con la estructura propuesta en el **Esquema 25** y se conforma a lo que se ha reportado anteriormente sobre este compuesto.<sup>[102]</sup>

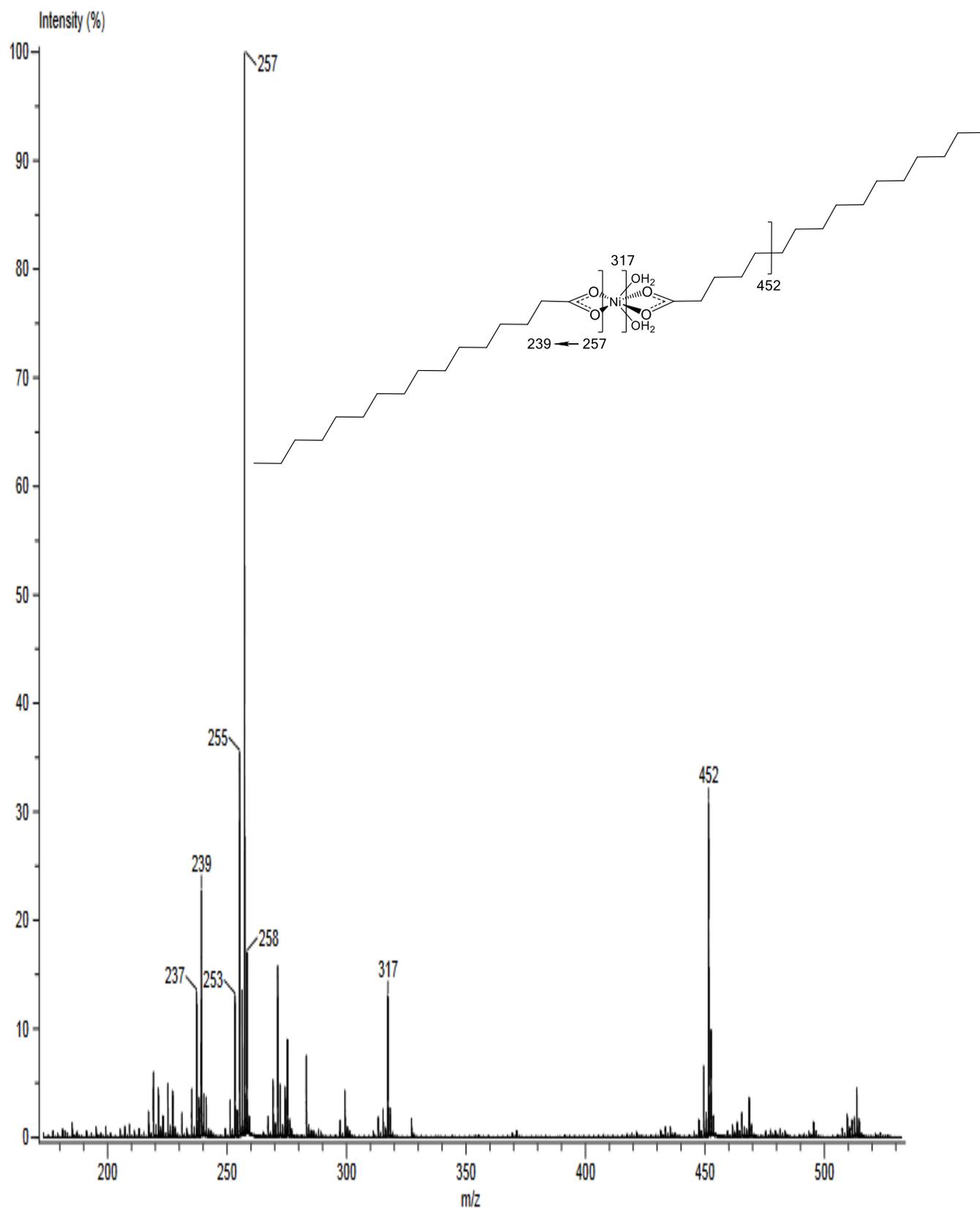


**Esquema 25:** Estructura del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**.

### **g. DART<sup>+</sup>-EM**

Se obtuvo el espectro de masas del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** por el modo de ionización de DART<sup>+</sup>. Este se muestra en la **Figura 7**.

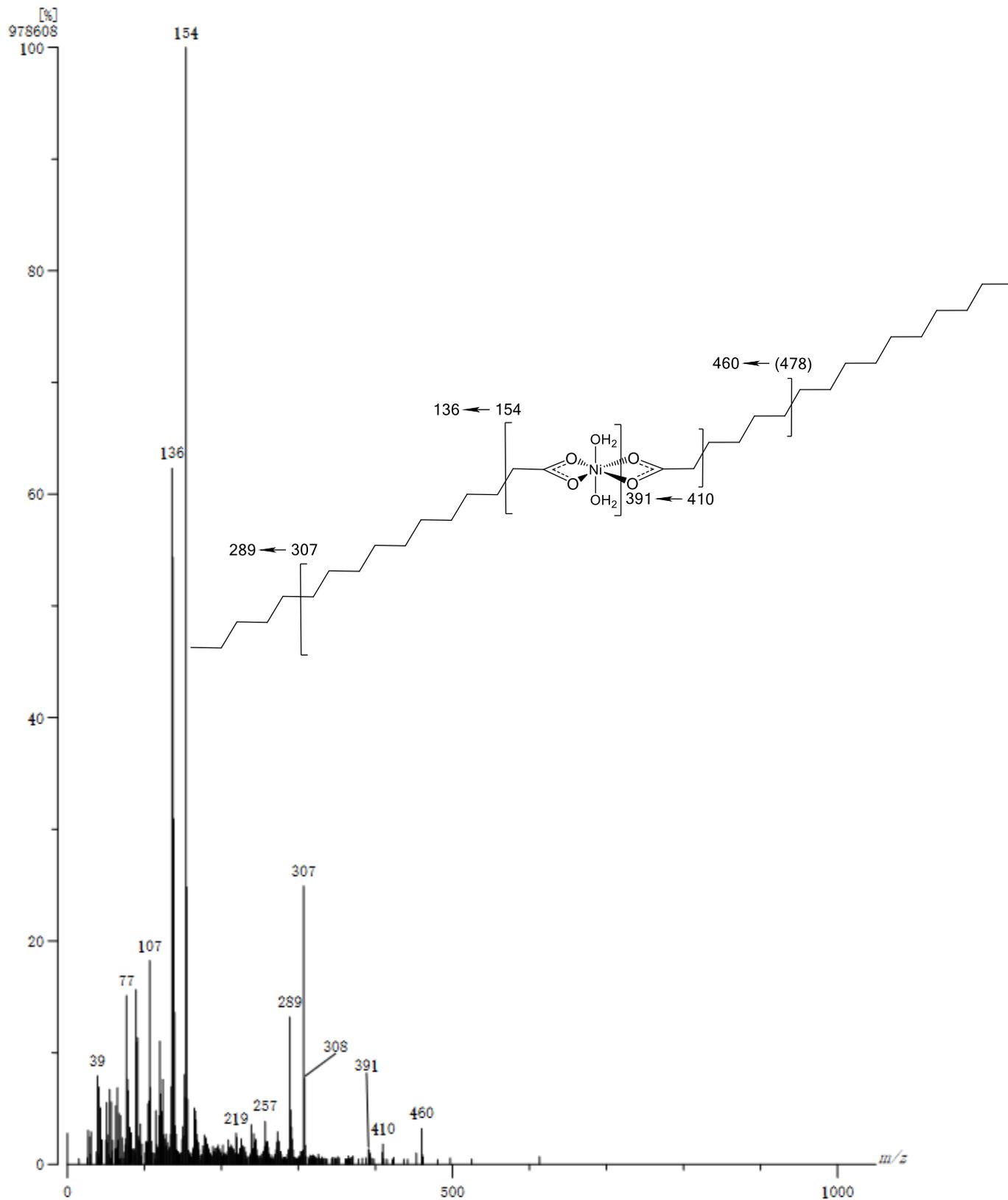
No se observa en este espectro el ion molecular (que correspondería a ***m/z* 604**); sin embargo, se reconoce el palmitato, protonado por el método de ionización, por el fragmento más abundante y por un fragmento secundario (fragmentos ***m/z* 257** y ***m/z* 239**) y, así como el fragmento formado por un grupo palmitato coordinado con el átomo de níquel (II) (fragmento ***m/z* 317**) y también se observa un producto de la fragmentación que se deduce que conserva ambas moléculas de agua de coordinación y un palmitato intacto (fragmento ***m/z* 452**). Este último fragmento es una evidencia más de que el intermediario sintetizado es **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**, y se adecua al patrón de fragmentación esperado.



**Figura 7:** Espectro de DART<sup>+</sup>-MS del Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O sintetizado.

#### **h. FAB<sup>+</sup>-EM**

También se obtuvo el Espectro de masas del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** con el método de ionización tipo FAB<sup>+</sup>, que se muestra en la **Figura 8**. La señal intensa del ion **m/z 154** representa el núcleo metálico con ambas moléculas de agua coordinadas y un residuo de fragmentación de una de las cadenas de los palmitatos, que forma una señal secundaria en **m/z 136** por la pérdida de una molécula de agua. El precursor de este fragmento se puede identificar por la señal en **m/z 307** que también contiene tan solo un fragmento de palmitato, aquí con una extensión mayor de la cadena y ambas moléculas de agua de coordinación, que también produce una señal secundaria en **m/z 289**. Análogamente, se pueden identificar el fragmento primario **m/z 410** y el fragmento secundario **m/z 391** que contiene el mismo residuo de fragmentación de una de las cadenas de carbonos de los palmitatos junto con el segundo palmitato intacto y el agua coordinada. En este espectro tampoco aparece el ion molecular esperado de **m/z 604**; sin embargo, el fragmento en **m/z 460** confirma que ambos sustituyentes carboxilato son el palmitato (y no una mezcla de palmitato-acetato), pues tan solo se puede producir por la fragmentación de una de las cadenas de carbonos de uno de los palmitatos mientras que el segundo se mantiene completo. Este es un ion secundario formado por la eliminación de agua del fragmento **m/z 478**, que, sin embargo, no se observa en el espectro.



**Figura 8:** Espectro FAB<sup>+</sup>-MS del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sintetizado.

### i. Otras técnicas de caracterización.

Se realizó el análisis elemental del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sintetizado, que se presenta en la **Tabla 21**. Sin embargo, el resultado de este análisis no coincide con lo esperado y la presencia de nitrógeno en la muestra indica que hay contaminación de algún compuesto nitrogenado en el medio o un error del equipo. Esta contaminación puede originarse desde el ácido palmítico utilizado en la síntesis, pues es común el uso de aminas para purificar ácidos grasos por medio de la cristalización de las respectivas sales de amonio formadas por la interacción ácido-base entre el ácido graso y la amina.<sup>[112]</sup>

**Tabla 21:** Análisis elemental del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sintetizado.

Entrada	Análisis elemental	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)
1	Calculado	63.47	10.99	0.00
2	Experimental	58.940	8.770	1.865

También se intentó obtener la estructura cristalina por difracción de rayos X del monocristal de este compuesto para poder determinar su estructura. Para cristalizarlo se probaron varios métodos como la evaporación lenta de tolueno, la cristalización por par de disolventes y la cristalización en la interfase entre dos líquidos inmiscibles. Sin embargo, con ninguna de estas estrategias se pudo generar un cristal, formándose en su lugar un sólido amorfo o un polvo. Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente, el **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** forma micelas en la disolución en tolueno y, en general, en todas las disoluciones con los disolventes en los que es soluble<sup>[32]</sup> (cf. con la presente sección, **b. UV-Vis**). Esto significa que al intentar cristalizar el compuesto se forman agregados moleculares sólidos en lugar de cristales. Se han reportado técnicas de cristalización de compuestos análogos de metales alcalinos,<sup>[31]</sup> pero estas requieren un

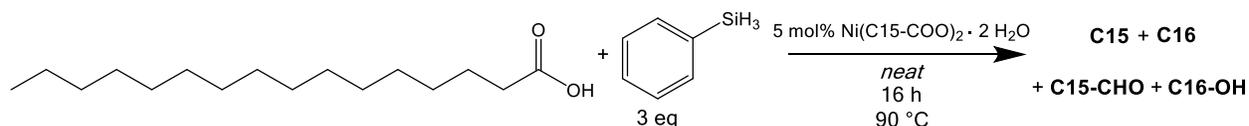
control muy preciso y especializado de las condiciones de temperatura, concentración, composición de la mezcla de disolventes y velocidad de enfriamiento que se tendrían que determinar y adaptar específicamente para el **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**, por lo que su estudio sobrepasa los propósitos de este trabajo.

Otras formas de caracterizar el compuesto, como <sup>1</sup>H-NMR o <sup>13</sup>C-NMR se complican por su carácter electrónico, pues al tener una geometría octaédrica de **Ni<sup>2+</sup> (d<sup>8</sup>)**, este compuesto es paramagnético y las señales resultantes serían de baja resolución por la relajación rápida de los núcleos y por el acoplamiento hiperfino.<sup>[113]</sup> Aunque se han reportado estrategias para sobrepasar esta limitación analítica,<sup>[113]</sup> estas requieren procedimientos avanzados de sustitución isotópica y de detección que exceden los objetivos planteados para el proyecto. Sin embargo, también el análisis por RPE se dificulta aunque el compuesto sea paramagnético, porque su espín molecular, debido a la geometría octaédrica y a que el centro metálico es un d<sup>8</sup>, es de S = 1. En el caso de **Ni<sup>2+</sup>** en un campo octaédrico se producen señales muy anchas a frecuencias bajas que impedirían obtener información sobre las transiciones entre los distintos estados,<sup>[114]</sup> por lo que se requiere el uso de equipos especializados de alta frecuencia (banda Q o W),<sup>[114, 115]</sup> a los que no se tiene acceso.

### **V.III. Prueba catalítica con Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.**

Una vez preparado de forma independiente, se realizó una reacción catalítica con el **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** sintetizado para asegurar que este puede ser un intermediario posible en el mecanismo de la reacción y no una vía de desactivación. Para esta prueba se utilizó el sistema modelo optimizado (**Esquema 22**) y se sustituyó el **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** por el **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**. El resultado obtenido se muestra en la **Tabla 22**.

**Tabla 22:** Reducción del **AP** utilizando **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** como catalizador.



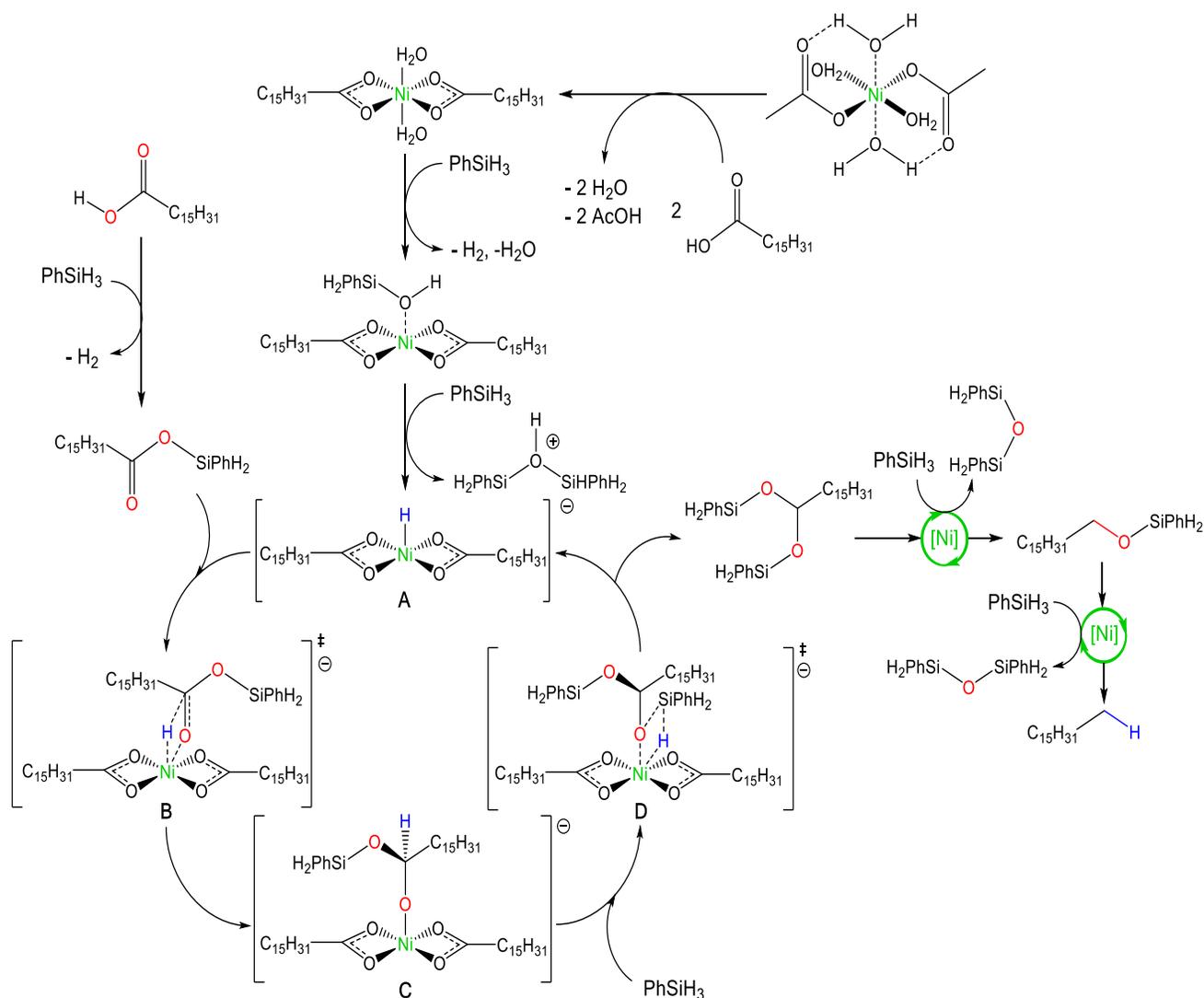
Entrada	Catalizador	C15 (%)	C16 (%)	C15-CHO (%)	C16-OH (%)	Conversión (%)
1	Ni(AcO) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	0	3	3	93	100
2	Ni(C15-COO) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	1	7	9	78	100

*Conversiones determinadas por CG-EM.*

Debido a que la conversión experimental es igual a la obtenida con el sistema modelo se puede suponer que la reacción se puede dar por medio de una vía catalítica que involucre a este compuesto como intermediario y el acetato no es esencial para el resto del ciclo catalítico.

#### V.IV. Mecanismo propuesto del ciclo catalítico.

Utilizando la información obtenida en la síntesis y análisis de este intermediario junto con la caracterización del sistema catalítico (cf. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**, § II), se propone el ciclo catalítico ilustrado en el **Esquema 26**. Este considera la formación del **Ni(C15-COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O** como un paso previo, seguido de una reacción de las moléculas de agua coordinadas con fenilsilano, lo que forma el silanol y este, por una metátesis con otro fenilsilano es sustituido por un hidruro, formando el compuesto **A** y liberando 1,3-difenildisiloxonio que se mantiene como contraión durante en el transcurso del ciclo.<sup>[116]</sup> El hidruro **A** lleva a cabo un ataque nucleofílico al grupo carbonilo de un éster de sililo (estado de transición **B**) y se forma un acetal asimétrico coordinado al centro de **Ni**, que es el compuesto **C**. Por medio de una metátesis con otra molécula de fenilsilano (estado de transición **D**) se regenera el hidruro de níquel **A** y se libera el acetal silanizado correspondiente a la reducción del grupo carbonilo del ácido.



**Esquema 26:** Propuesta del mecanismo de la **HDO** del **AP** con **PhSiH<sub>3</sub>** utilizando el **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** como catalizador.

El acetal formado puede volver a entrar en el ciclo catalítico, lo que produce el alcohol silanizado. Este también puede ser atacado de manera nucleofílica por la especie activa **A** y liberar el alcano y otra molécula de 1,3-difenildisiloxano. Sin embargo, debido a que el carbono  $\alpha$  del alcohol no es tan electrodeficiente como el grupo carbonilo, es de esperarse que esta reacción no se encuentre favorecida y ocurra lentamente, lo que es consistente con lo que se observa en los resultados.

## 6. CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un sistema catalítico homogéneo basado en níquel, con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , capaz de reducir ácido palmítico y otros ácidos grasos a sus respectivos alcoholes y otros productos de reducción con una alta conversión utilizando fenilsilano como agente reductor, que no es tan dañino o peligroso como otros agentes reductores utilizados anteriormente.

Este sistema no requiere el uso de catalizadores complejos que no son comerciales, ni de disolventes ni aditivos, lo que presenta una ventaja frente a otros reportados para la misma reacción, ni utiliza temperaturas mayores a 100 °C, manteniendo un consumo energético bajo.

También, fue robusto al cambio de sustrato y es selectivo en la reducción del ácido carboxílico, manteniendo otro tipo de insaturaciones intactas durante la hidroxigenación. La selectividad del sistema varía dependiendo del sustrato, pero en todos los casos produce mayoritariamente productos de interés tanto en la fabricación de biodiesel como en otras industrias químicas.

Así mismo, se logró aislar y caracterizar un posible intermediario de la reacción que permitió profundizar en el estudio del posible mecanismo que sigue la reducción del ácido mediada por el catalizador.

Finalmente, este sistema abre perspectivas para su posible aplicación en la reducción de otros ácidos grasos, de metilésteres de estos ácidos o de triglicéridos, en vistas de su eventual uso para la obtención de combustibles a partir de aceites de desecho directamente.

## **7. SECCIÓN EXPERIMENTAL**

### **7.1. Consideraciones generales.**

A menos que se indique lo contrario: Todos los procedimientos se realizaron en el interior de una caja seca MBraunProSP UNILab bajo una atmósfera de argón (Praxair 99.998%) con condiciones de oxígeno y humedad controladas (menores a 1 ppm de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). Los experimentos se montaron en un reactor Parr serie 4700, modelo 4703 de 22 mL (T316SS) que se cerraba bajo la atmósfera de argón de la caja seca. El ácido palmítico fue adquirido de Aldrich con una pureza del ≥99% y fue secado durante 4 horas al vacío en una línea doble de vacío y argón. El ácido esteárico fue adquirido de Aldrich con una pureza del 95% y fue secado durante 4 horas al vacío en una línea doble de vacío y argón. Estos ácidos grasos fueron almacenados en el interior de la caja seca. El ácido oleico fue adquirido de Aldrich con una pureza del 90% y fue desgasificado con argón en una línea doble de vacío y argón. Este ácido graso fue almacenado en el interior de un refrigerador dentro de la caja seca. Los compuestos de níquel utilizados como catalizadores fueron secados durante 4 horas al vacío en la línea doble de vacío y argón y fueron almacenados en el interior de la caja seca. El fenilsilano fue adquirido en Aldrich con una pureza del 97% almacenado bajo atmósfera inerte y fue abierto al interior de la caja seca. El trietilsilano fue adquirido de Alfa-Cesar con una pureza del 97% y fue abierto y almacenado al interior de la caja seca. El TMDS fue adquirido de Aldrich con una pureza del 97% y fue abierto y almacenado al interior de la caja seca. El THF (J. T. Baker) fue adquirido grado reactivo y se secó y desoxigenó por destilación una vez que la disolución de benzofenona/sodio se coloreó púrpura. El tolueno (J. T. Baker) fue refluído sobre sodio metálico durante un día bajo atmósfera de argón. El acetonitrilo (Aldrich) se abrió y almacenó al interior de la caja seca. Todos los disolventes se almacenaron en la caja seca para

su uso correcto. Las reacciones fueron calentadas en un baño de aceite estabilizado a la temperatura deseado durante el tiempo indicado.

Las reacciones se analizaron utilizando un equipo Agilent 5975C con una columna capilar de 30 m/0.25 mm DB-5MS con un método con una temperatura inicial de 70 °C durante 3 min, seguido de una rampa de 5 °C/min hasta 160 °C seguido de una rampa de 10 °C/min hasta 280 °C manteniendo la temperatura durante 20-30 min (total 53-63 min), con una temperatura del inyector de 320 °C, una presión de 6.327 psi de helio como gas acarreador, con un flujo de 23.8 mL /min y un split de 25:1. Las conversiones fueron determinados por la normalización de áreas de las señales del cromatograma.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un instrumento PekinElmer FT-IR Spectrometer Frontier con el módulo ATR empleando el software Spectrum IR (Versión 10.6.2.1159).

El UV-Vis en disolución se obtuvo con un instrumento Gamry Instruments Spectro 115u utilizando una fuente lumínica de deuterio/tungsteno con celdas de cuarzo de 10 mm, empleando el software Gamry Framework (Versión 6.24).

El UV-Vis-NIR de sólidos se obtuvieron con un espectrofotómetro Agilent Cary 5E UV-Vis-NIR Spectrophotometer utilizando una celda de sulfato de bario como blanco.

## **7.2. Procedimiento general para la HDO de ácidos grasos utilizando silanos como agentes reductores y compuestos de níquel (II) como catalizadores.**

En el interior de la caja seca se pesaban en viales distintos: la masa correspondiente a 0.79 mmol de cada ácido graso (0.2026-0.2247 g); la masa correspondiente a 0.0395 mmol (5 mol%) del compuesto de níquel (II) que se fuera a utilizar en la prueba; la masa correspondiente a 2.37 mmol de fenilsilano (0.2565 g) o trietilsilano (0.2755 g) o correspondiente a 3.5 mmol de TMDS (0.4775 g). Estos compuestos se agregaban al reactor Parr con agitación y este se cerraba y se sacaba de la caja. Una vez asegurado el reactor se calentaba en un baño de aceite estabilizado a la temperatura deseada (70-90 °C) durante el tiempo indicado (0.5-16 h). Con un manómetro de baja presión se medía la presión del reactor frío antes de abrirlo. Si la reacción había ocurrido se registraban presiones de entre 6 psi y 10 psi. Los crudos de las reacciones se disolvían en 10 mL de THF (J. T. Baker) grado reactivo fuera de la caja seca inmediatamente después de abrir el reactor y exponer la mezcla al aire y esta disolución se analizaba por CG-EM.

## **7.3 Procedimiento para las reacciones colocadas fuera de la caja.**

Se siguió el procedimiento indicado en el punto 7.2. pero se armó el medio de reacción fuera de la caja, al aire.

#### **7.4. Procedimiento de las pruebas de caracterización sin catalizador, con Hg<sup>0</sup> y TEMPO.**

Siguiendo el procedimiento indicado en el punto anterior:

Blanco: Se colocó la reacción sin ningún compuesto de níquel (II).

Gota de mercurio: Se colocó la reacción adicionando una pequeña gota de mercurio junto con los reactivos (0.3500 g Hg<sup>0</sup>, 44.17 eq. del catalizador).

TEMPO: Se colocó la reacción adicionando 1.1 eq. de TEMPO junto con los reactivos (0.1365 g, 1.1 eq. del sustrato).

#### **7.5. Purificación de los productos de la HDO del ácido palmítico.**

Siguiendo el procedimiento indica en el punto 7.2. se disolvió el crudo de reacción en 3 mL de hexano y se colocó sobre gel de sílice de 60 (0.063-0.200 mm) (Baker). Se añadió hexano hasta sumergir completamente el gel de sílice y se dejó evaporar a sequedad. El gel de sílice impregnado seco se colocó en la parte superior de una columna de gel de sílice de 60 de 50 cm/2.5 cm y se eluyó primero con hexano puro (J. T. Baker) (100 mL) de los que se separaron dos fracciones. Posteriormente se aumentó la polaridad agregando una mezcla 1:1 de hexanos/acetato de etilo (J. T. Baker) (50 mL) y se separó una fracción. Después se agregó acetato de etilo puro (50 mL) y se separó una fracción. Las fracciones separadas se dejaron evaporar a sequedad. En las fracciones 3 y 4 precipitaron sólidos que se analizaron por FT-IR módulo ATR.

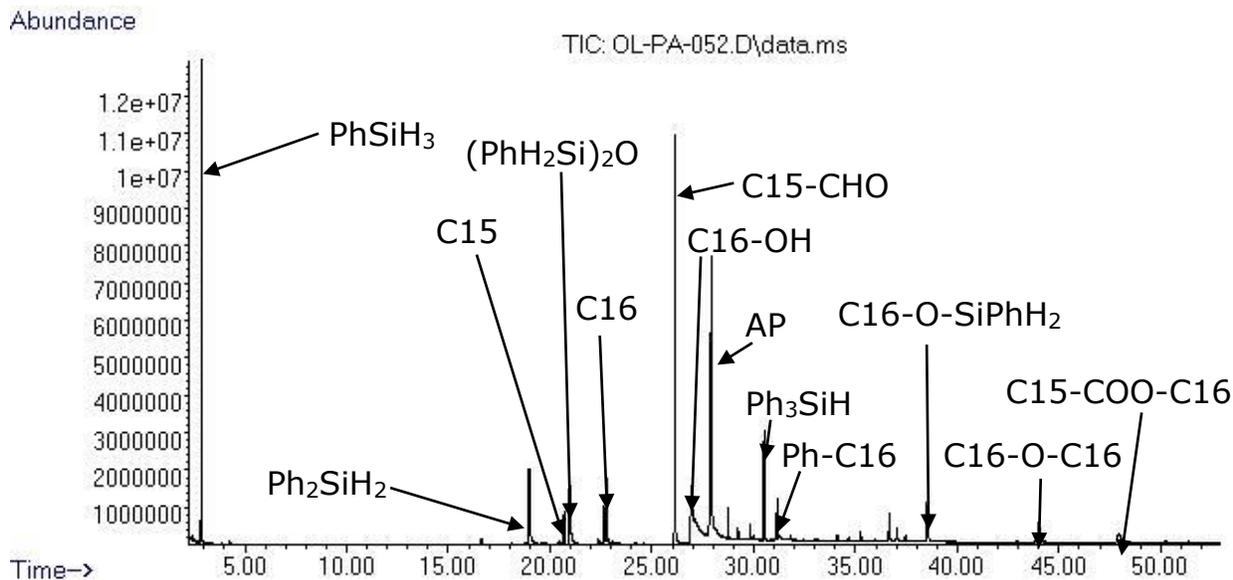
### **7.6. Síntesis del palmitato de níquel (II) dihidratado.**

En un matraz Erlenmeyer al aire se añadieron 1.58 mmol de ácido palmítico (0.4052 g) junto con 0.79 mmol de acetato de níquel (II) tetrahidratado (0.1966 g) y se sumergió en un baño de aceite mineral que se calentó de 60 °C a 90 °C durante el transcurso de 1 hora. Una vez que la mezcla de reacción dejó de burbujear sacó del baño de aceite y se disolvió el fluido viscoso resultante en etanol (J. T. Baker) caliente y una vez disuelto todo se dejó enfriar a temperatura ambiente, lo que provocó que precipitara un sólido verde claro pálido. Este sólido se filtró al vacío y se dejó secar. Se obtuvieron 101 mg del producto seco.

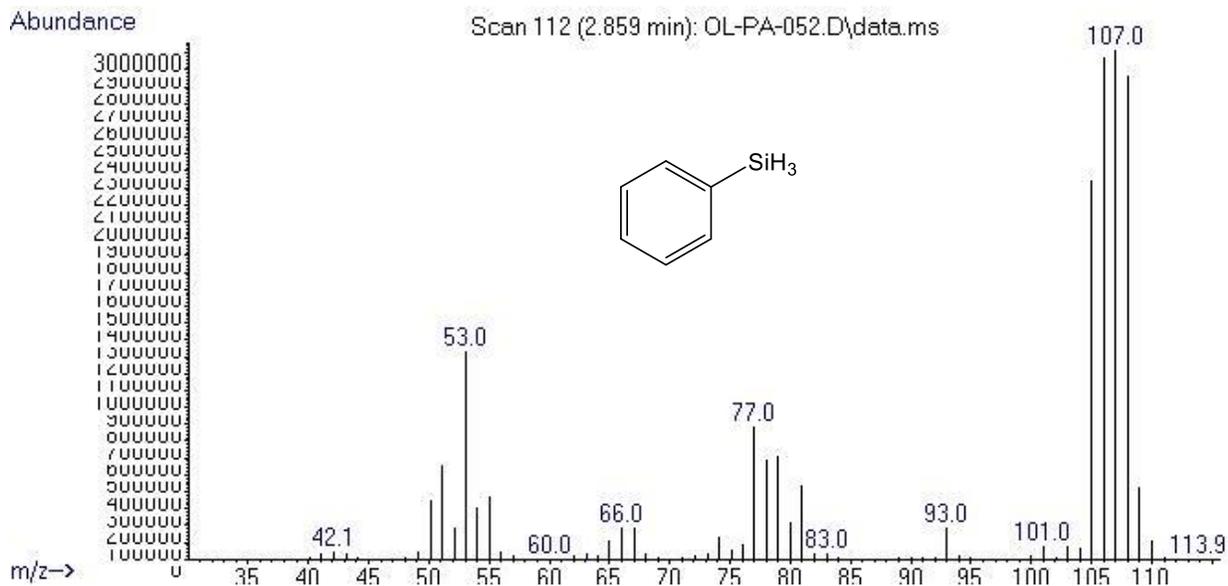
### **7.7. Prueba catalítica con palmitato de níquel (II) dihidratado.**

Se pesaron 0.52 g del palmitato de níquel (II) sintetizado y se secaron a vacío durante 4 horas en la línea doble de vacío y argón, y se almacenaron en la caja. Se realizó el procedimiento indicado en el punto 7.2. agregando 0.0228 g del palmitato de níquel (II) dihidratado sintetizado como catalizador.

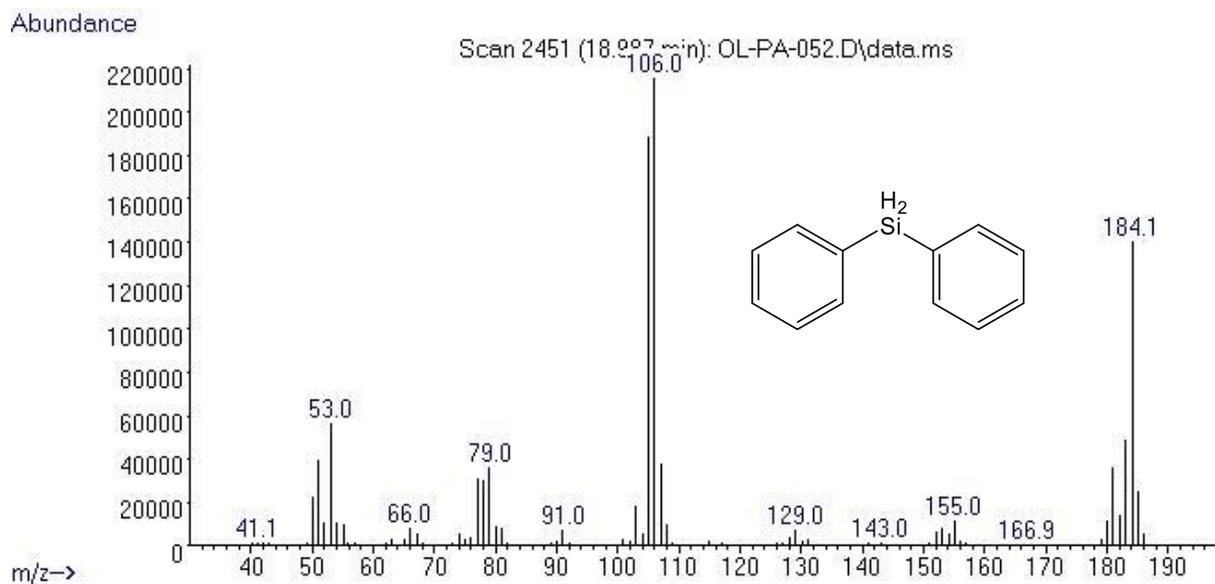
## 8. ANEXOS



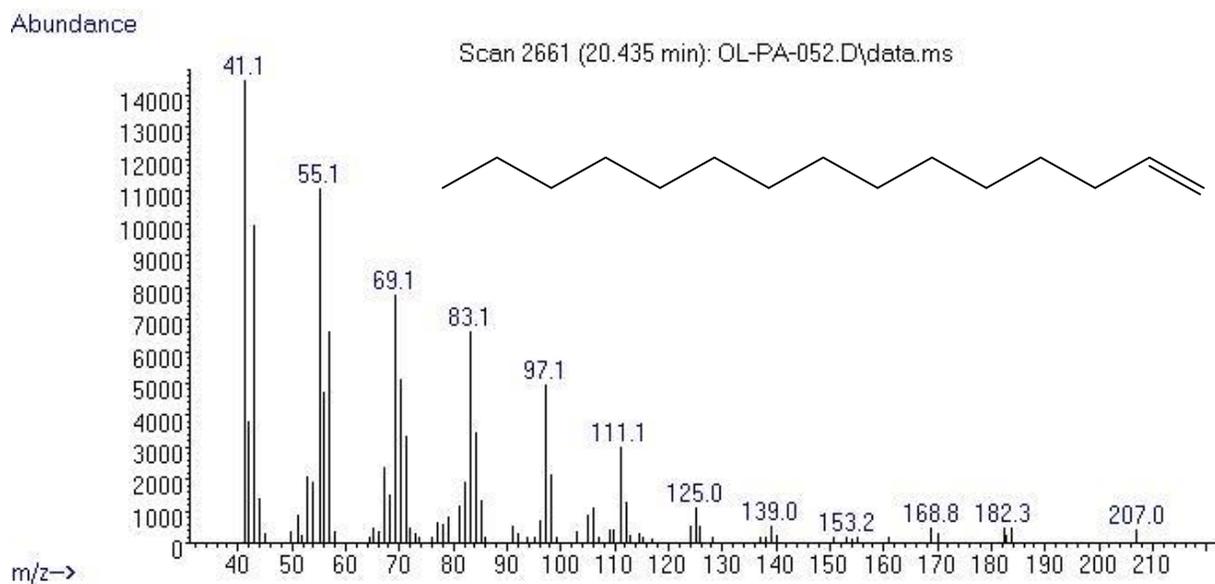
**Anexo 1:** Ejemplo de un cromatograma de la reducción de **AP** con fenilsilano y un catalizador de níquel (II).



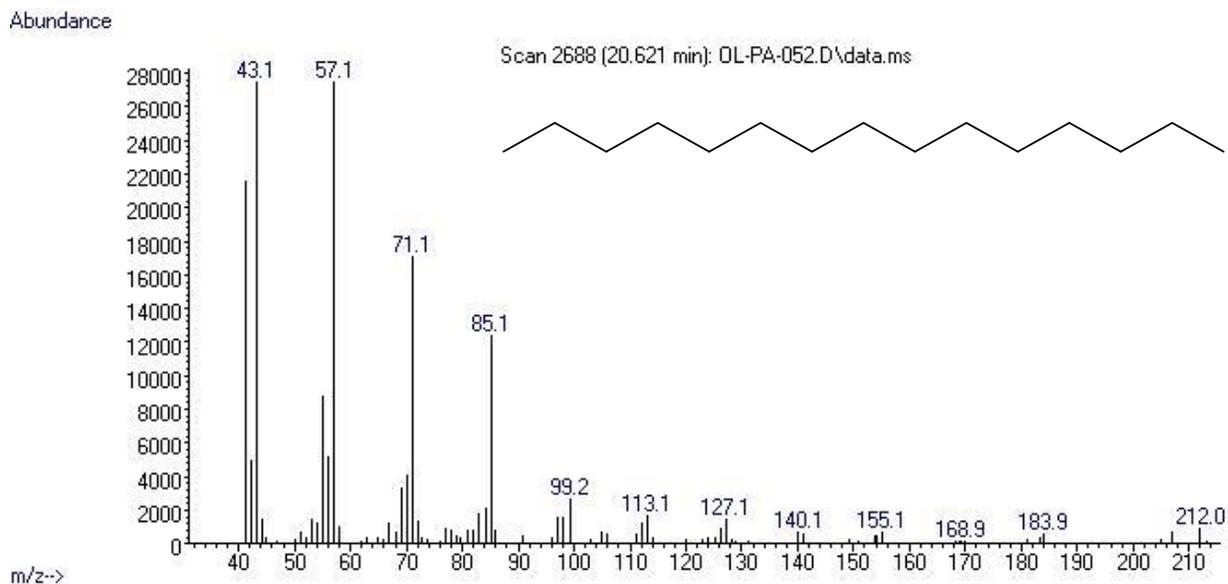
**Anexo 1.1:** Espectro de masas del **PhSiH<sub>3</sub>**.



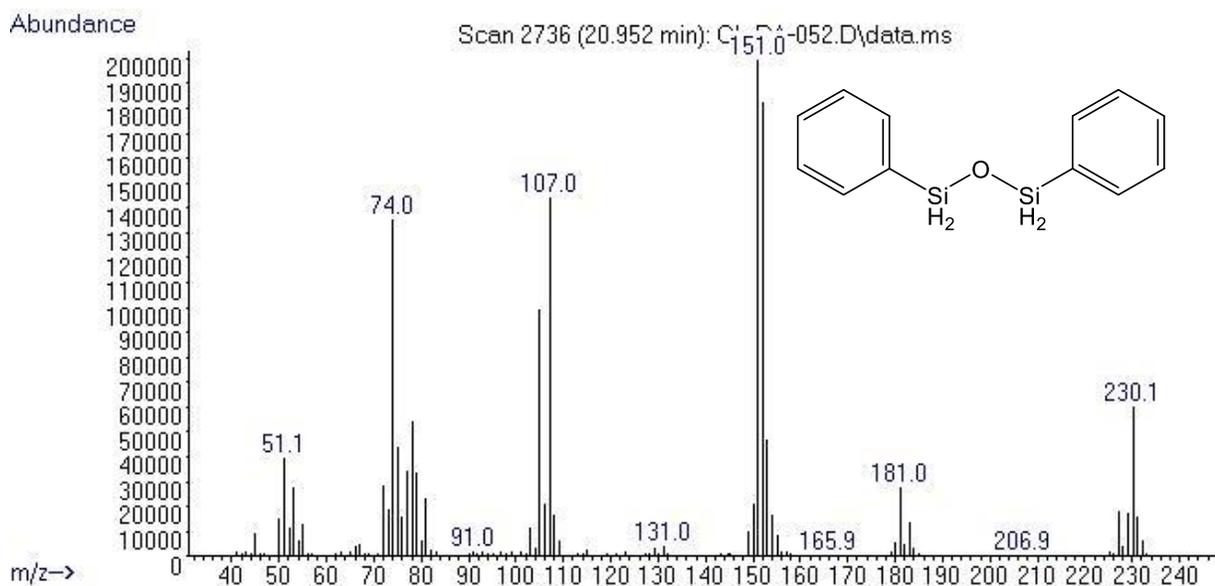
**Anexo 1.2:** Espectro de masas del  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ .



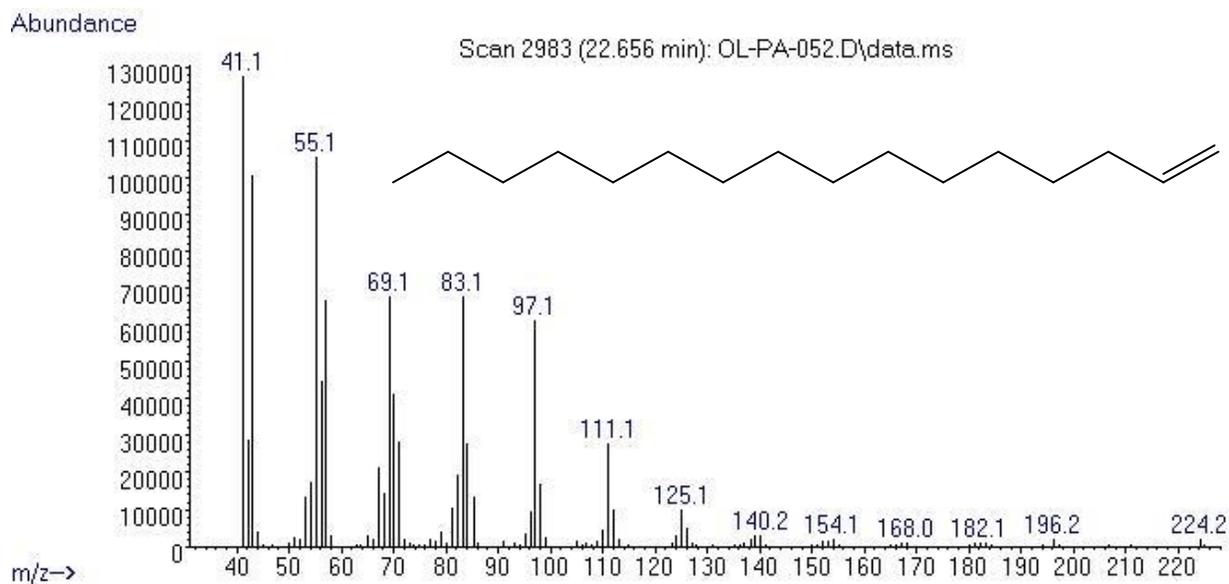
**Anexo 1.3:** Espectro de masas del 1-pentadeceno.



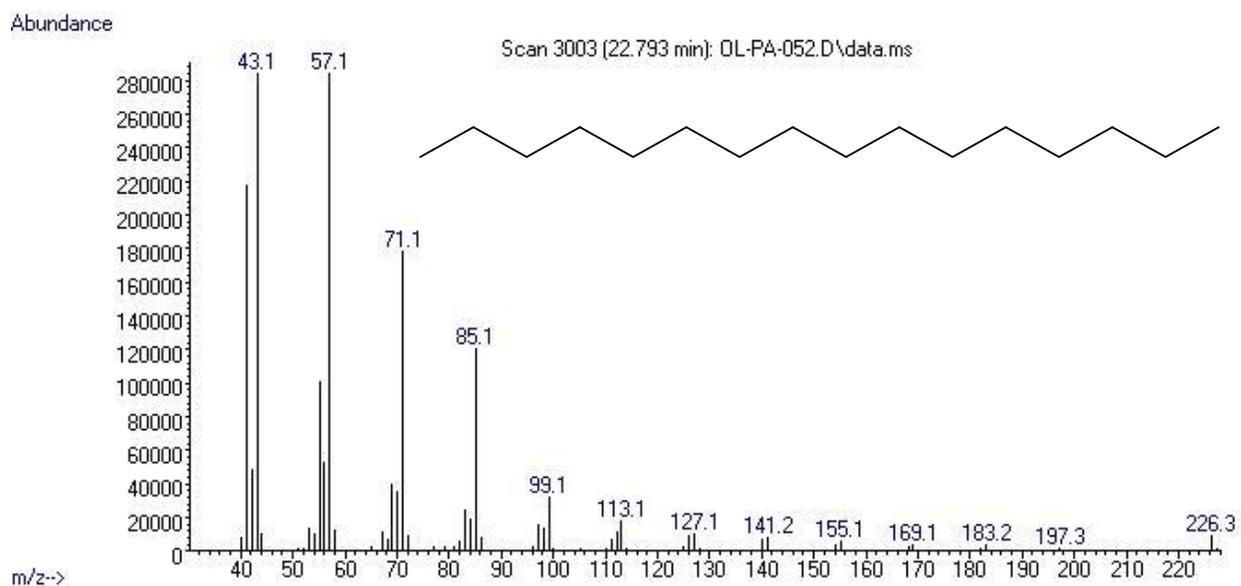
**Anexo 1.4:** Espectro de masas del n-pentadecano.



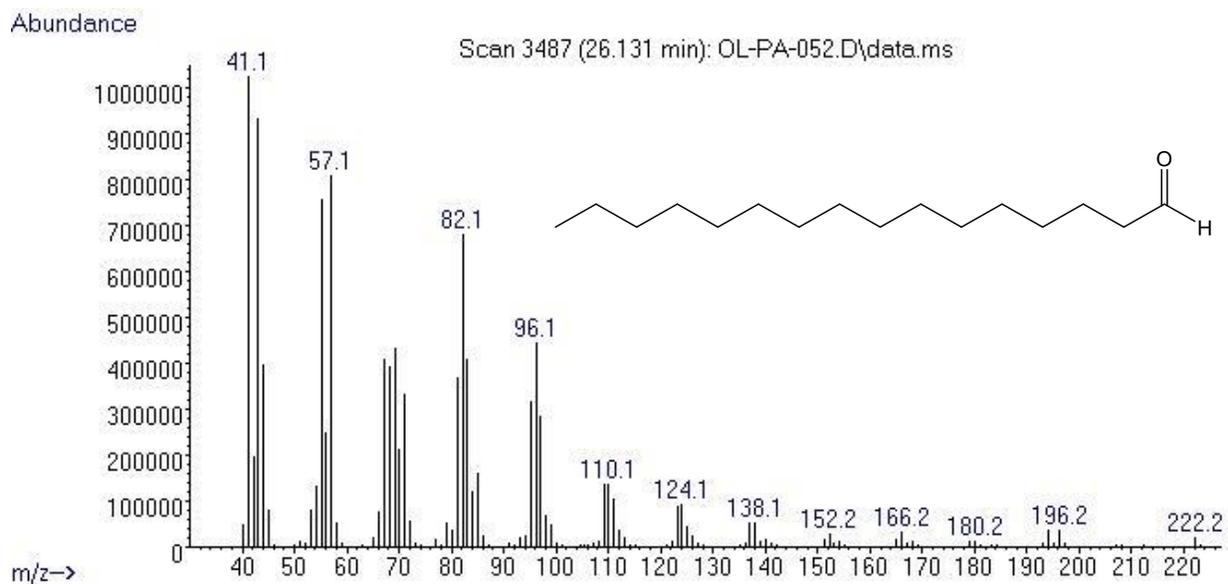
**Anexo 1.5:** Espectro de masas del 1,3-difenildisiloxano.



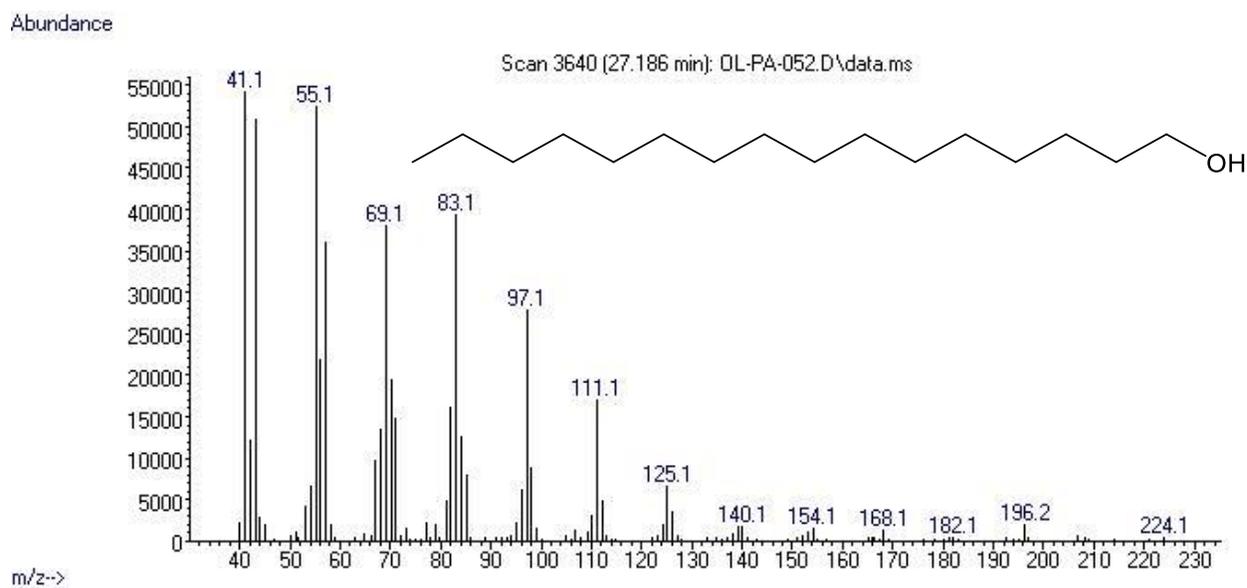
**Anexo 1.6:** Espectro de masas del 1-hexadeceno.



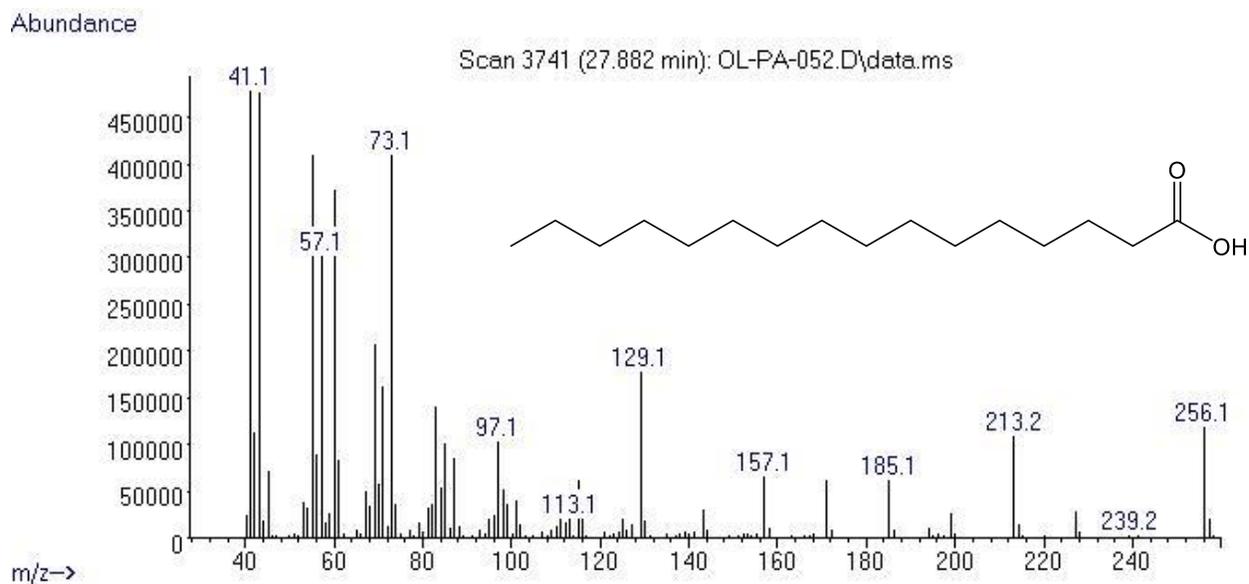
**Anexo 1.7:** Espectro de masas del n-hexadecano.



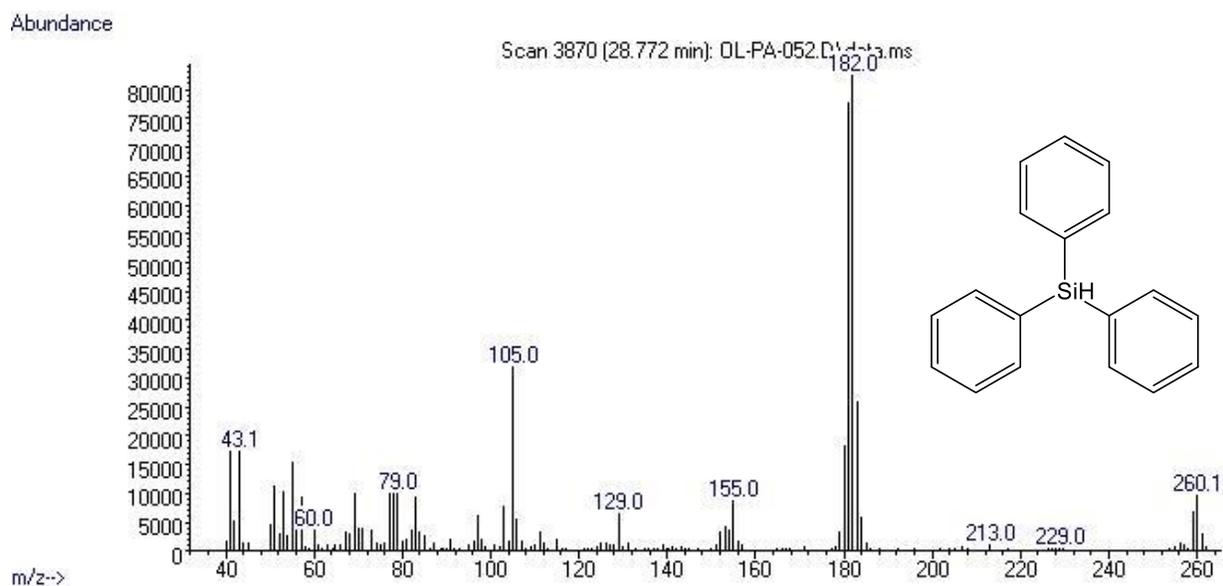
**Anexo 1.8:** Espectro de masas del hexadecanal.



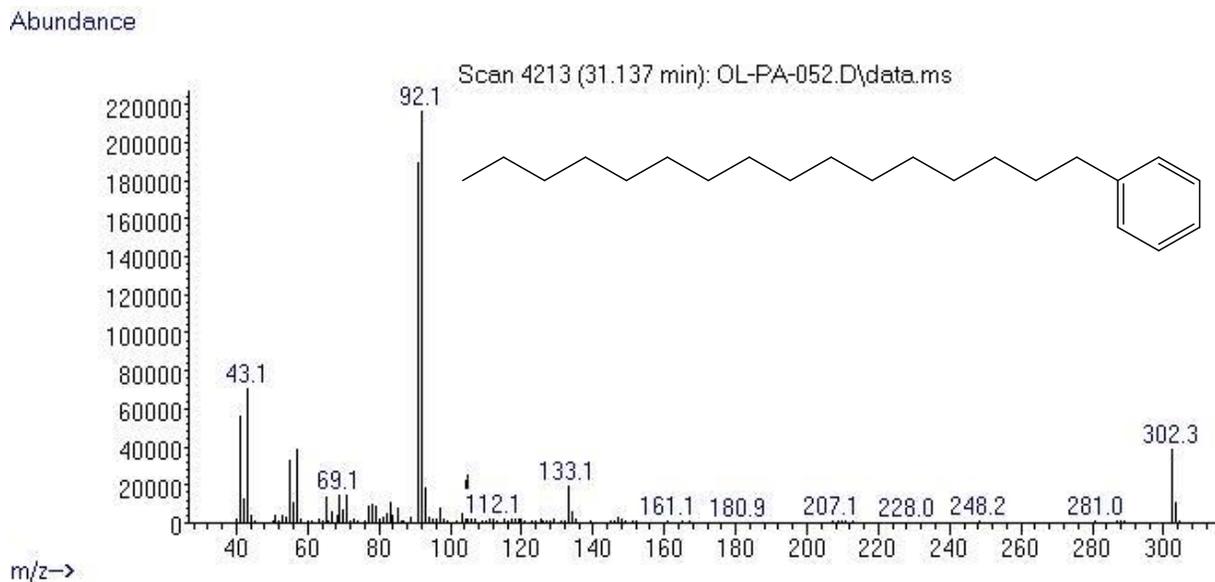
**Anexo 1.9:** Espectro de masas del hexadecanol.



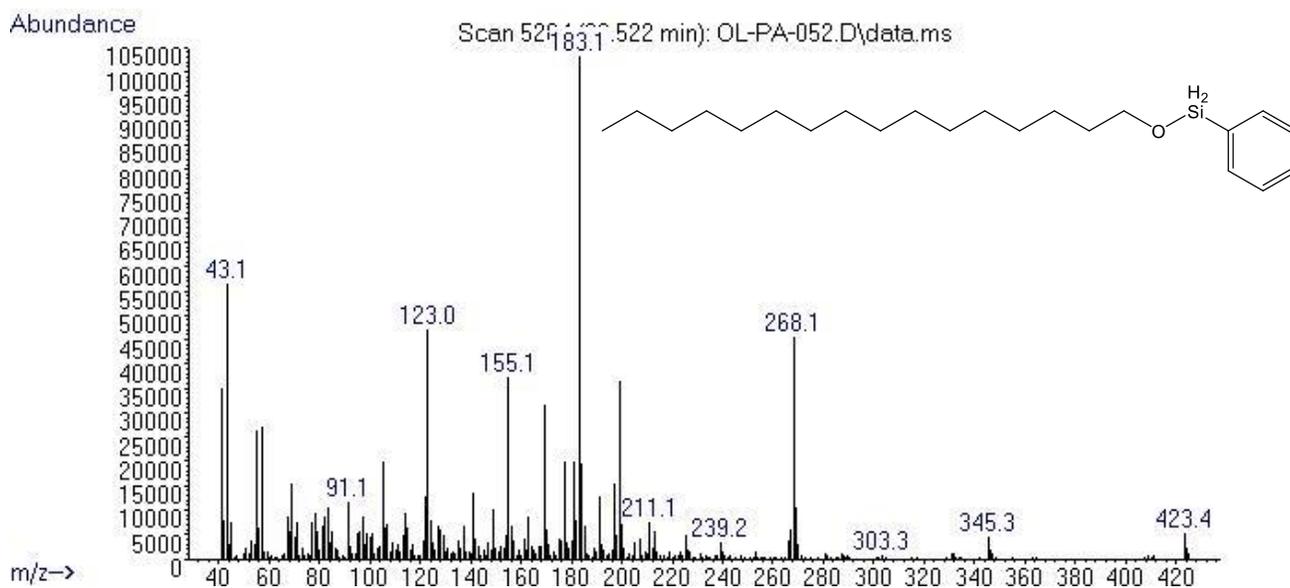
**Anexo 1.11:** Espectro de masas del **AP**.



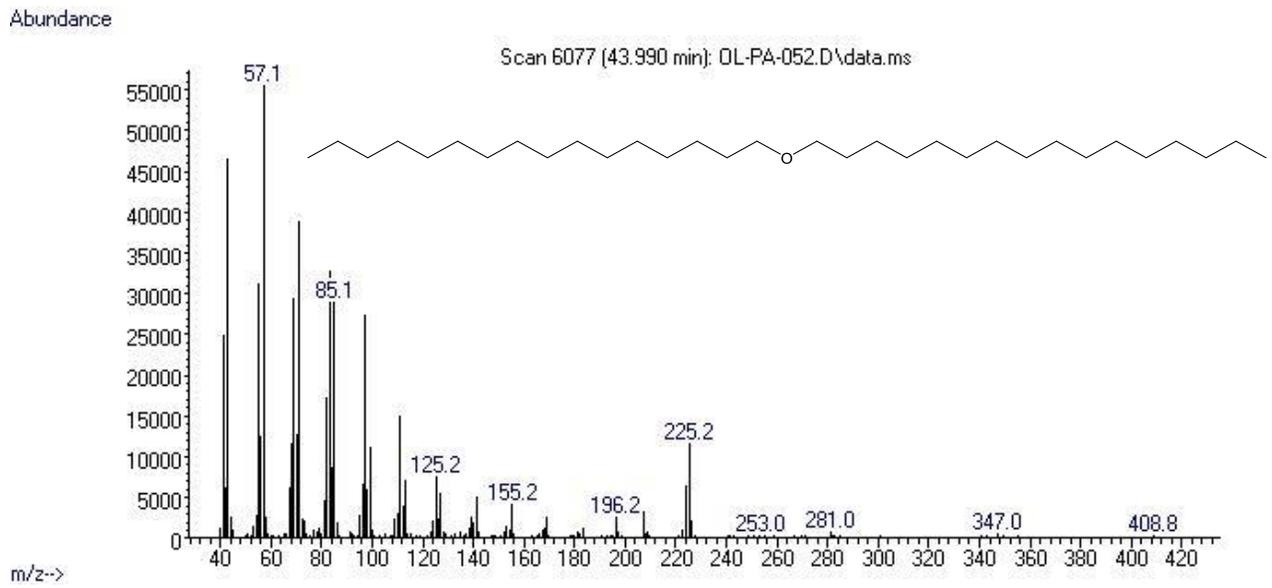
**Anexo 1.10:** Espectro de masas del **Ph<sub>3</sub>SiH**.



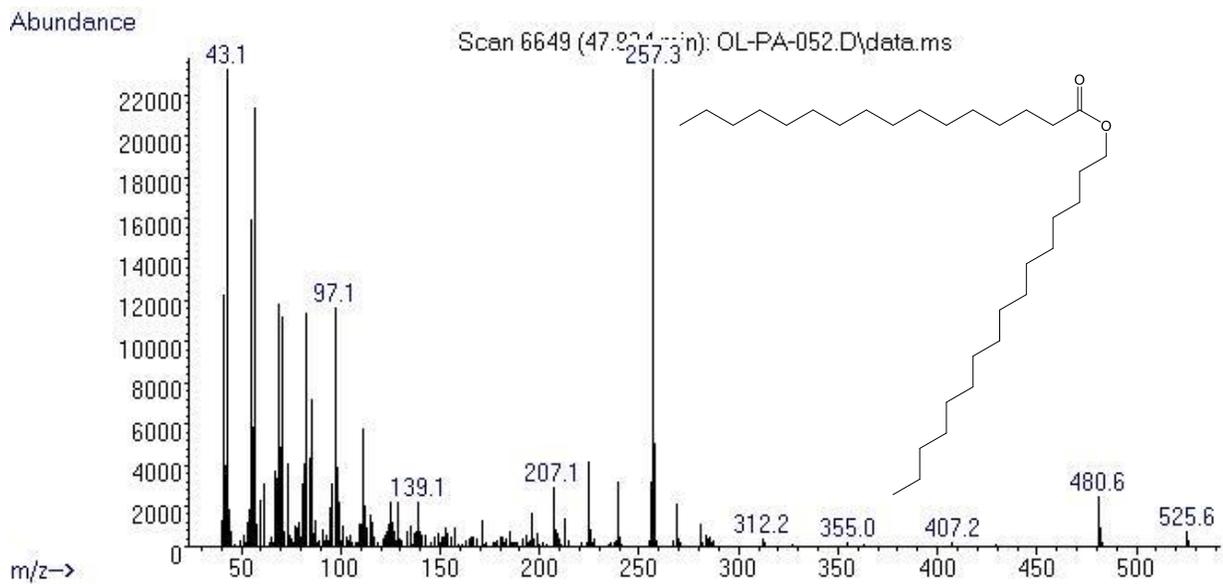
**Anexo 1.11:** Espectro de masas del 1-fenilhexadecano.



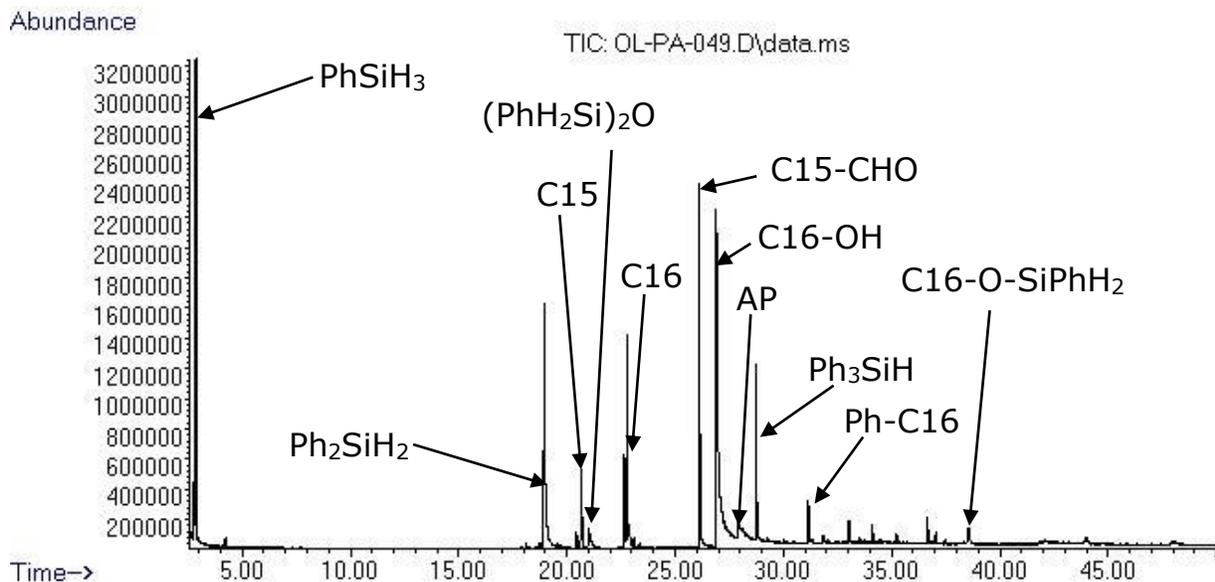
**Anexo 1.12:** Espectro de masas del hexadecoxifenilsilano.



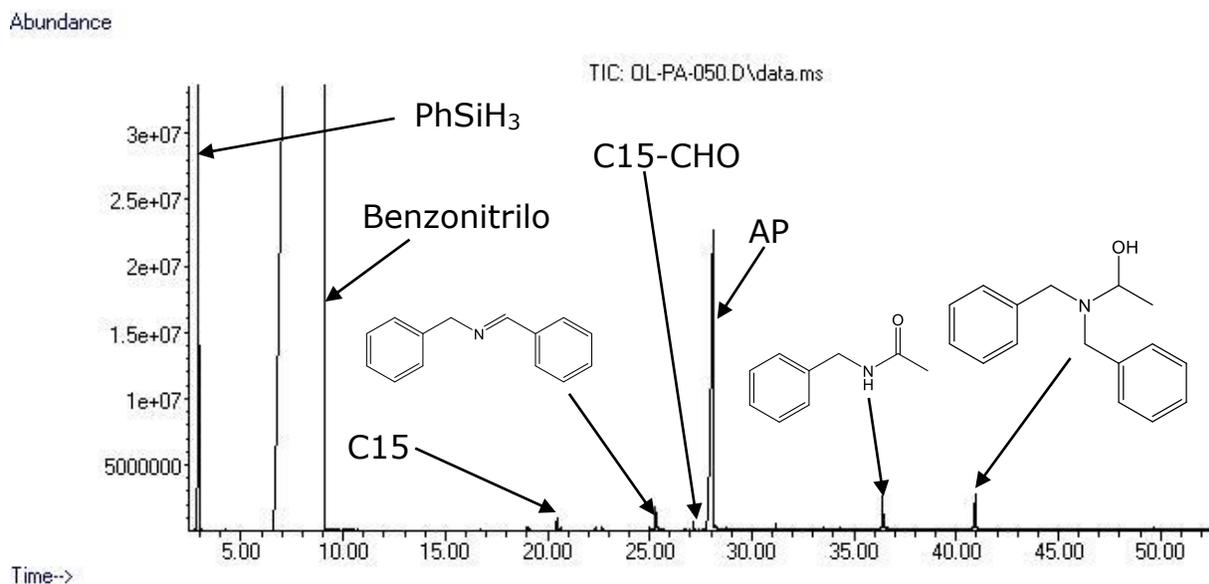
**Anexo 1.13:** Espectro de masas del dihexadecileter.



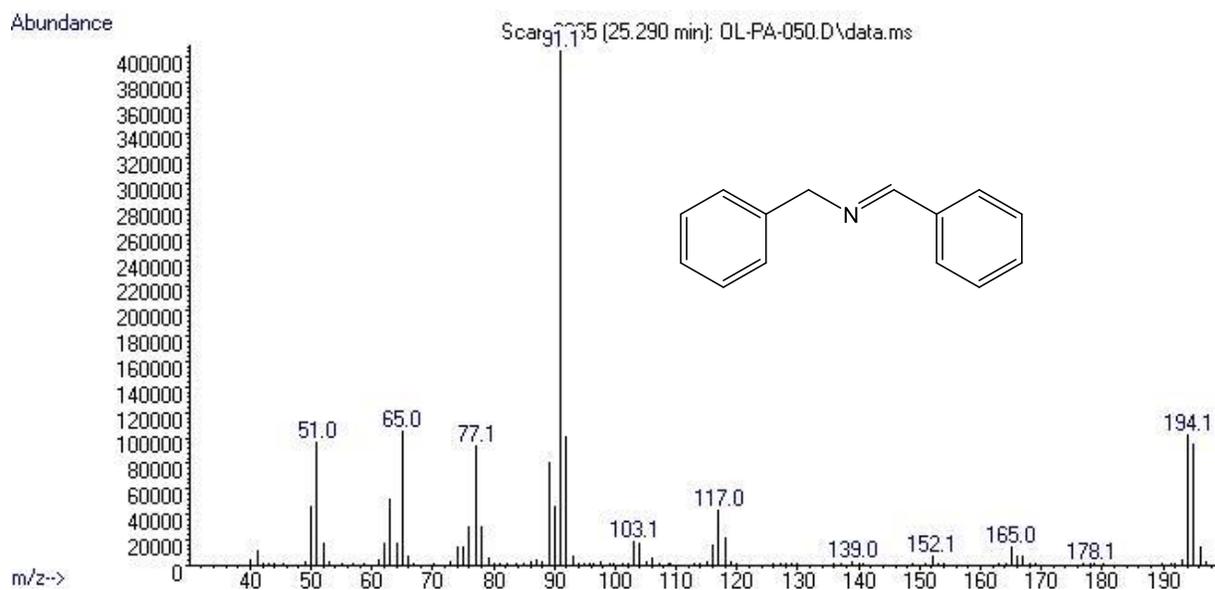
**Anexo 1.14:** Espectro de masas del palmitato de cetilo.



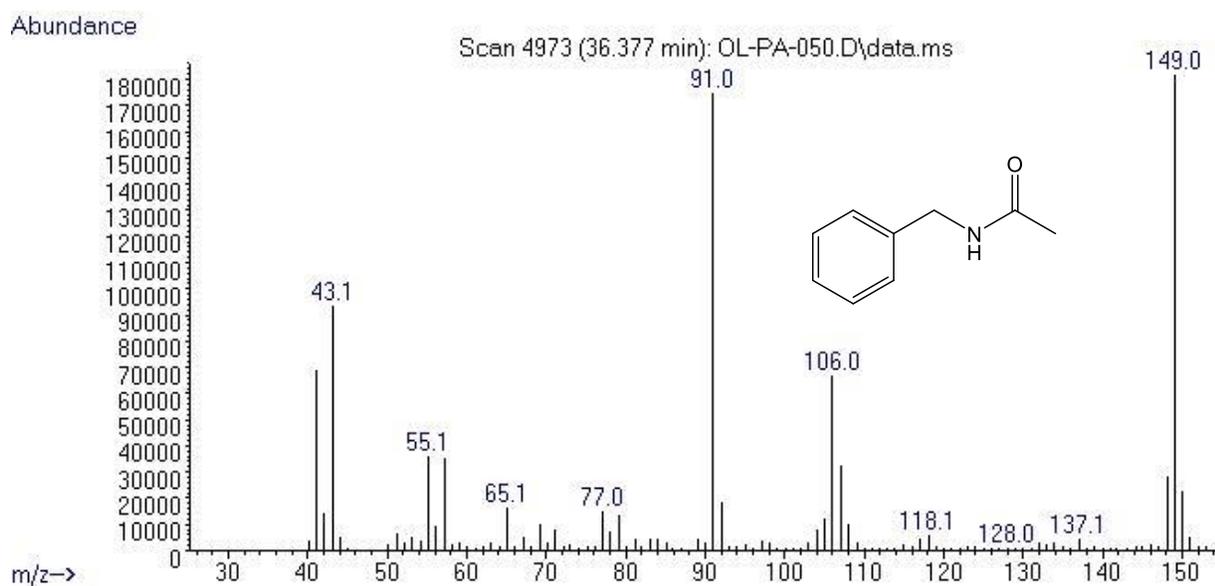
**Anexo 2:** Cromatograma de la reducción de **AP** con **Ni(AcO)<sub>2</sub>** en las condiciones normales de reacción.



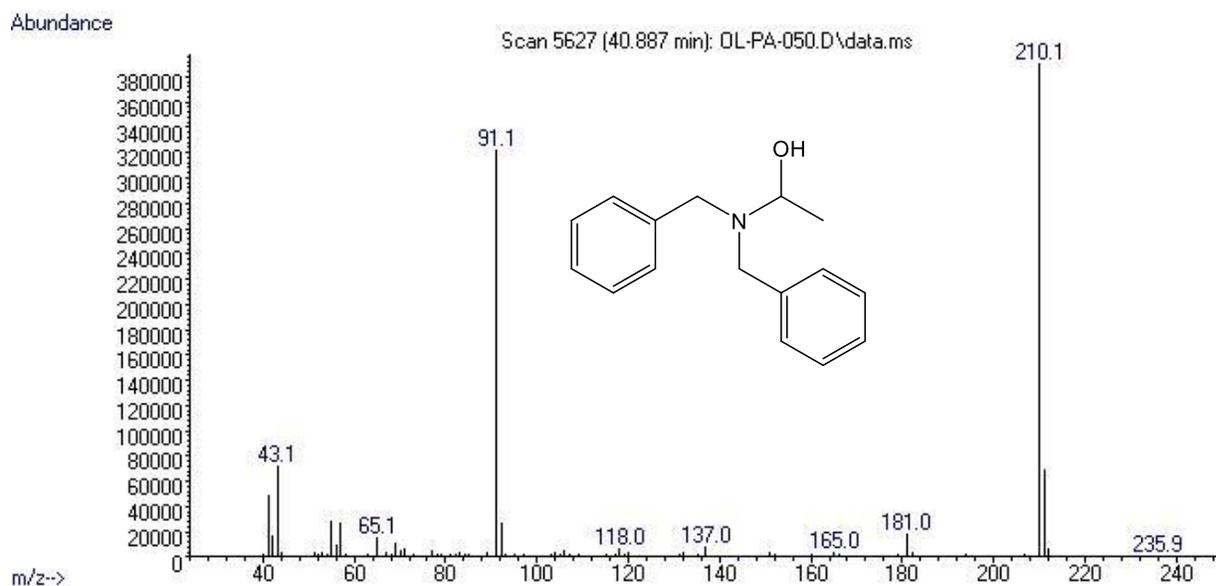
**Anexo 3:** Cromatograma de la reducción de **AP** con **Ni(AcO)<sub>2</sub>** y fenilsilano en benzonitrilo.



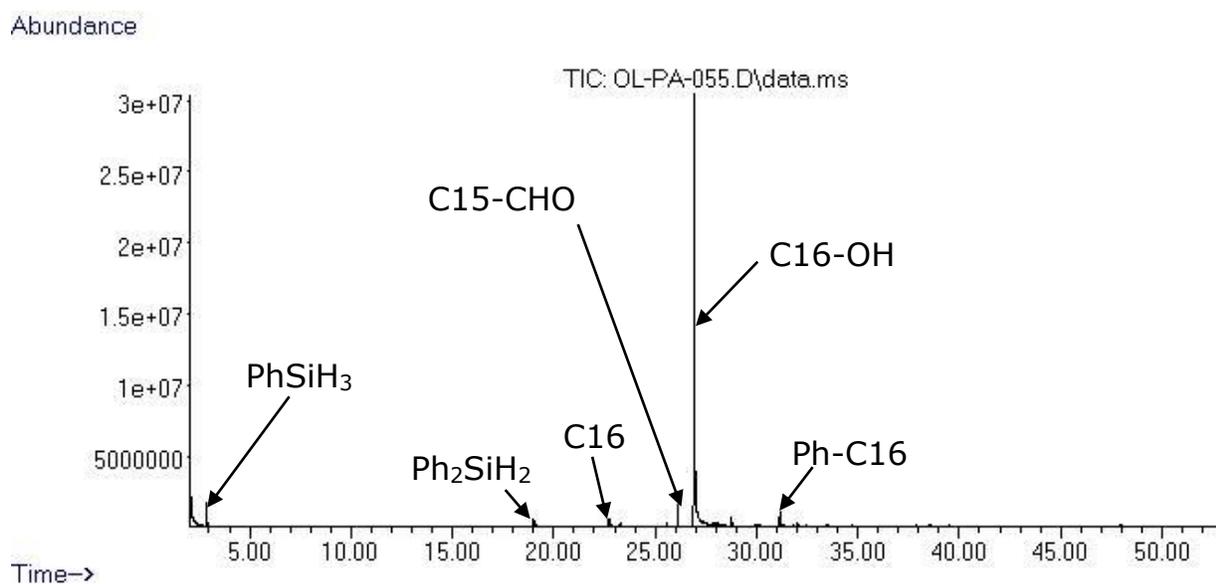
**Anexo 3.1:** Espectro de masas de la *N*-benzylidenebenzylamina.



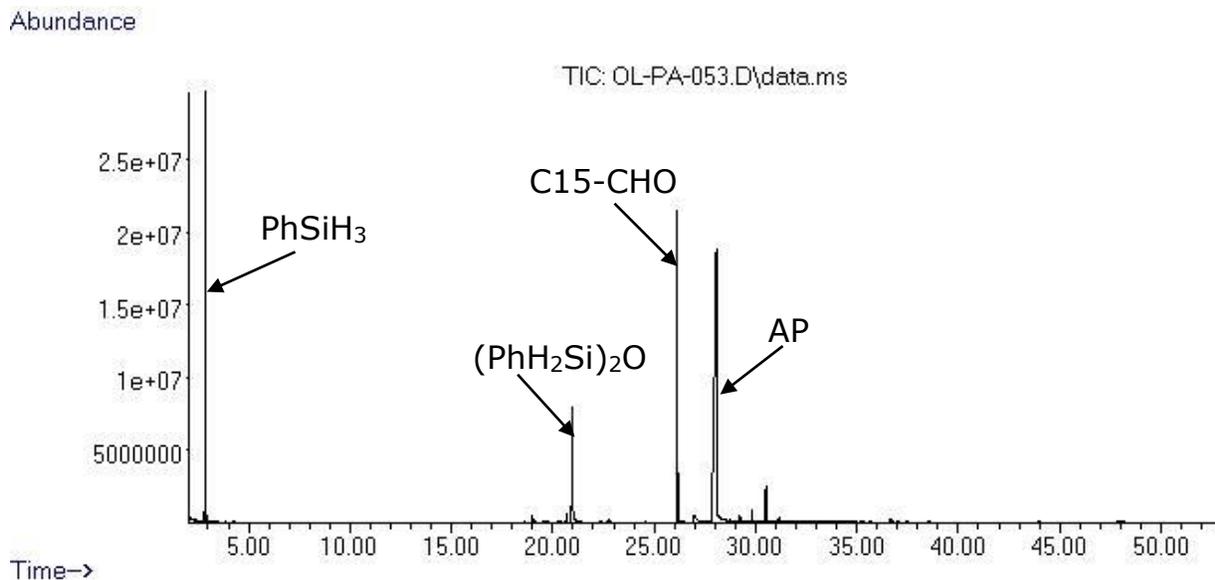
**Anexo 3.2:** Espectro de masas de la *N*-benzylacetamida.



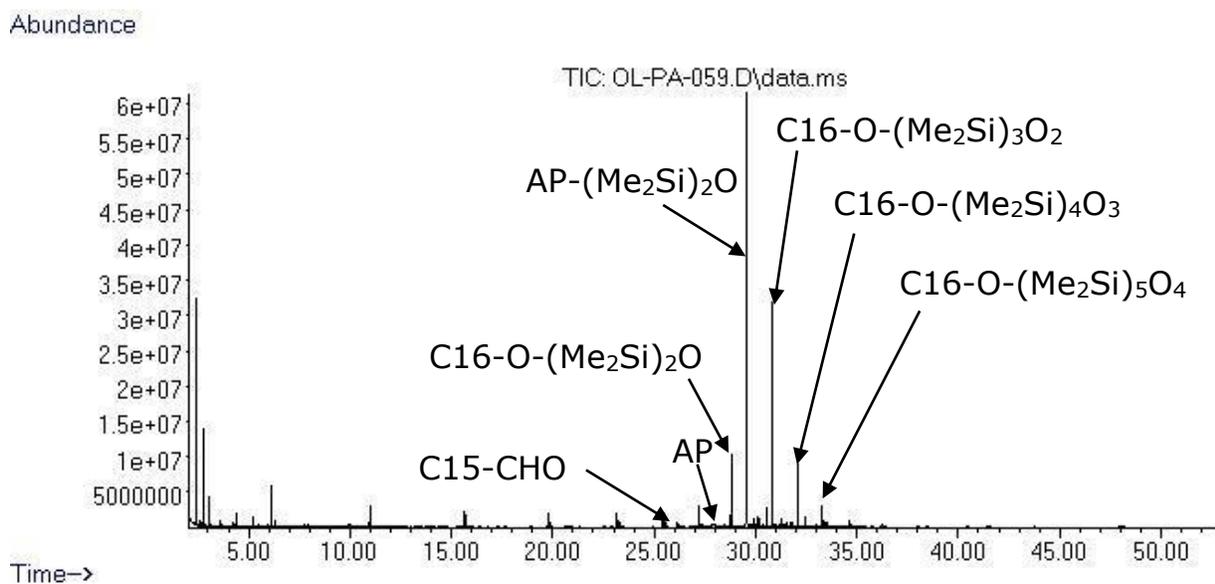
**Anexo 3.3:** Espectro de masas de la *N,N*-dibencil-*N*-(1-hidroxietyl)amina.



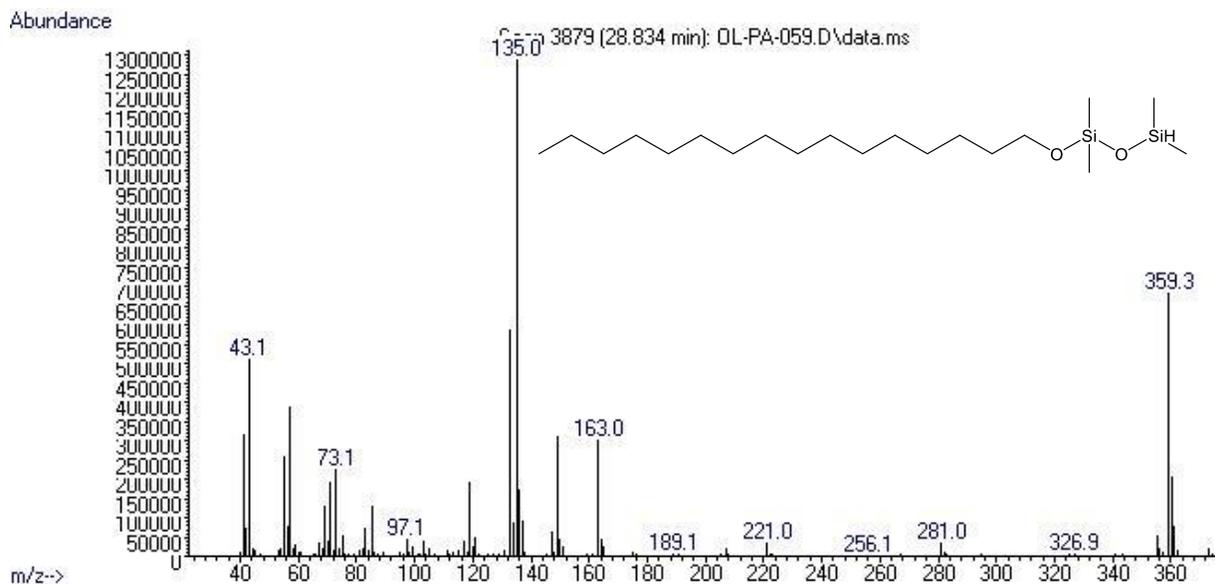
**Anexo 4:** Cromatograma de la reducción de **AP** con **Ni(AcO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O** como catalizador.



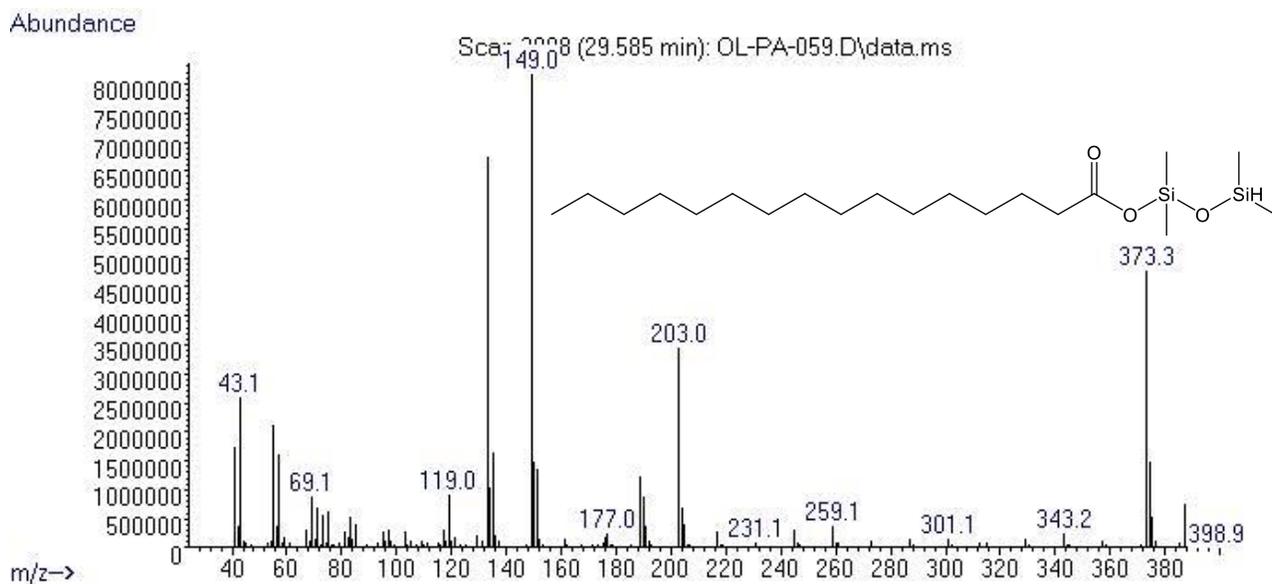
**Anexo 5:** Cromatograma de la reducción de **AP** utilizando **NiI<sub>2</sub>** como catalizador.



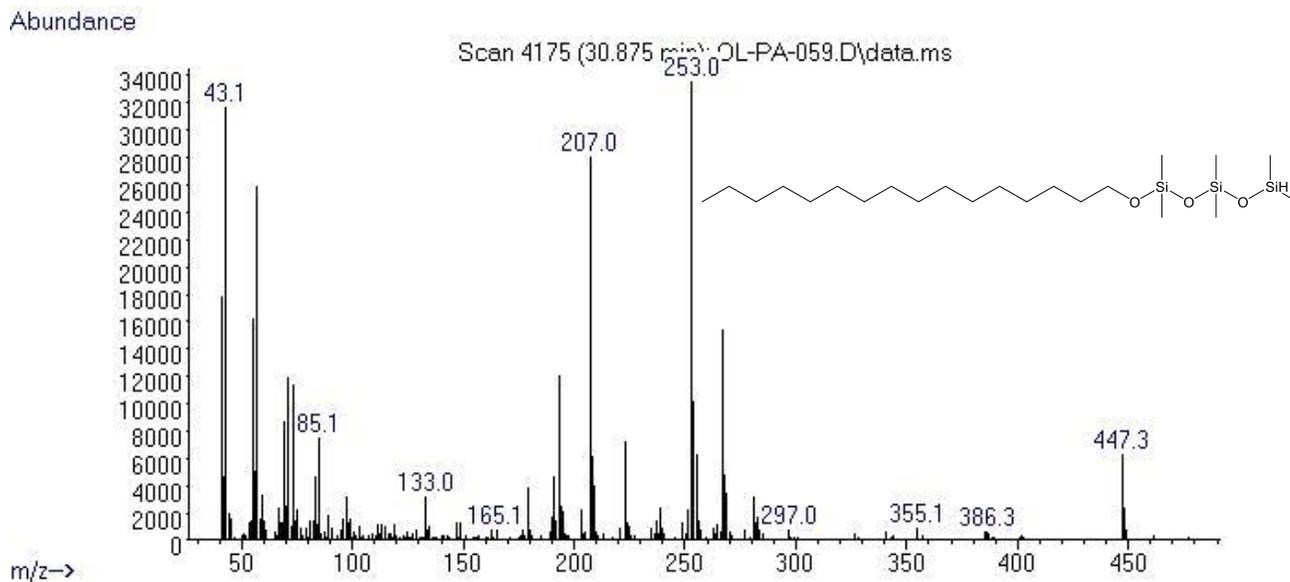
**Anexo 6:** Cromatograma de la reducción de **AP** con **TMDS** como agente reductor.



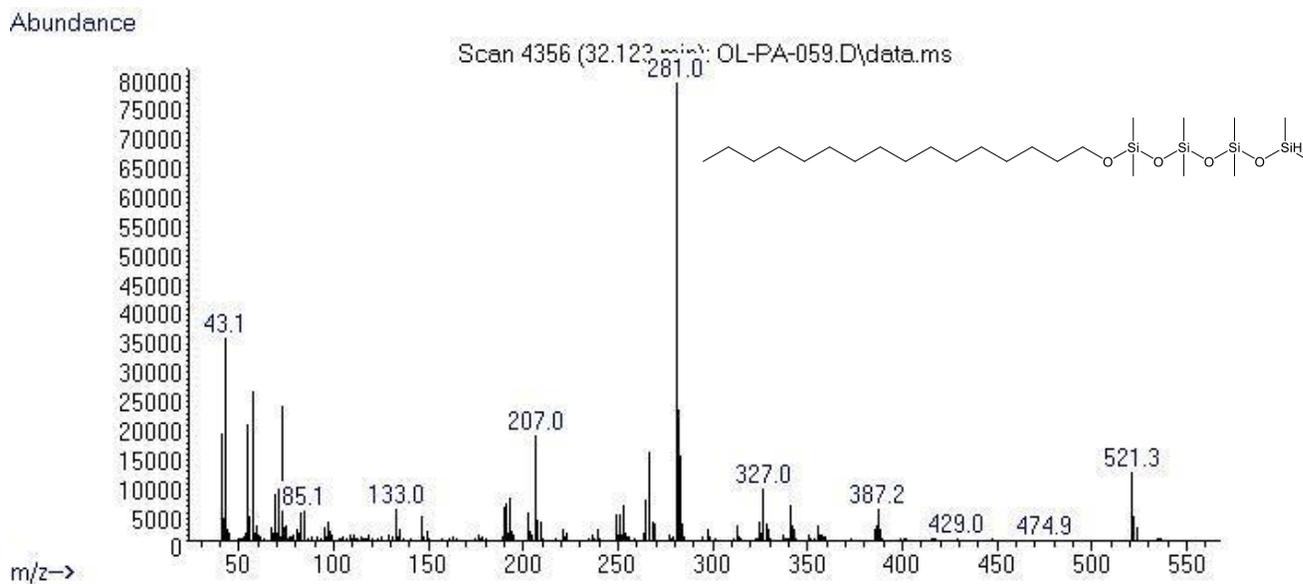
**Anexo 6.1:** Espectro de masas del 1-(hexadecoxi)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano.



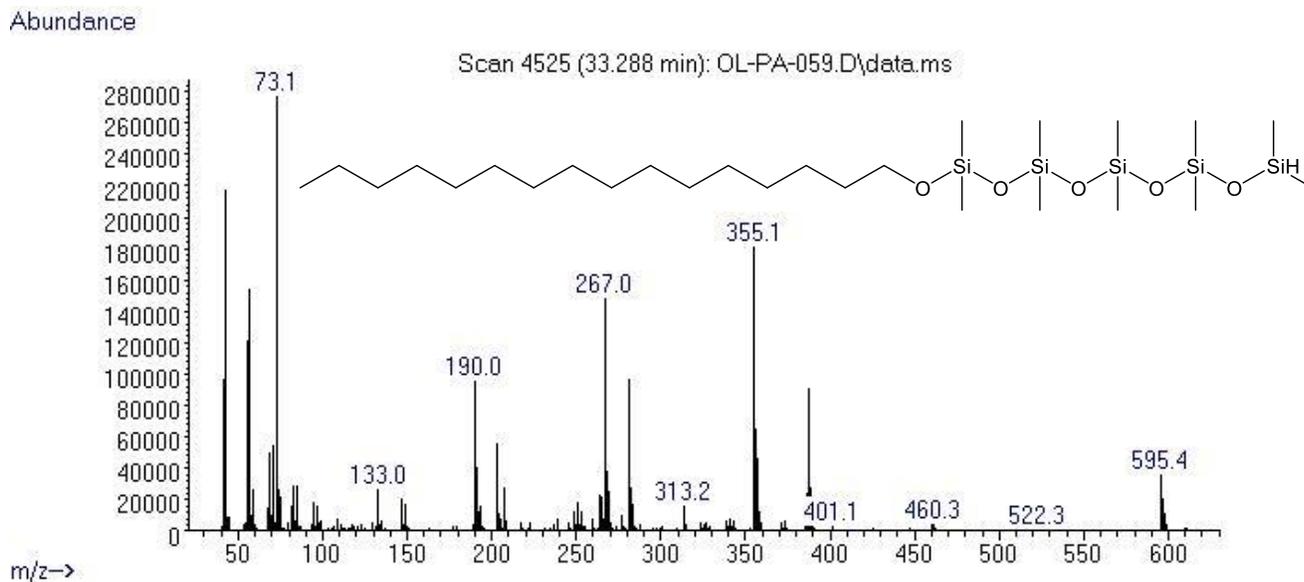
**Anexo 6.2:** Espectro de masas del palmitato de 1,1,3,3-tetrametildisiloxilo.



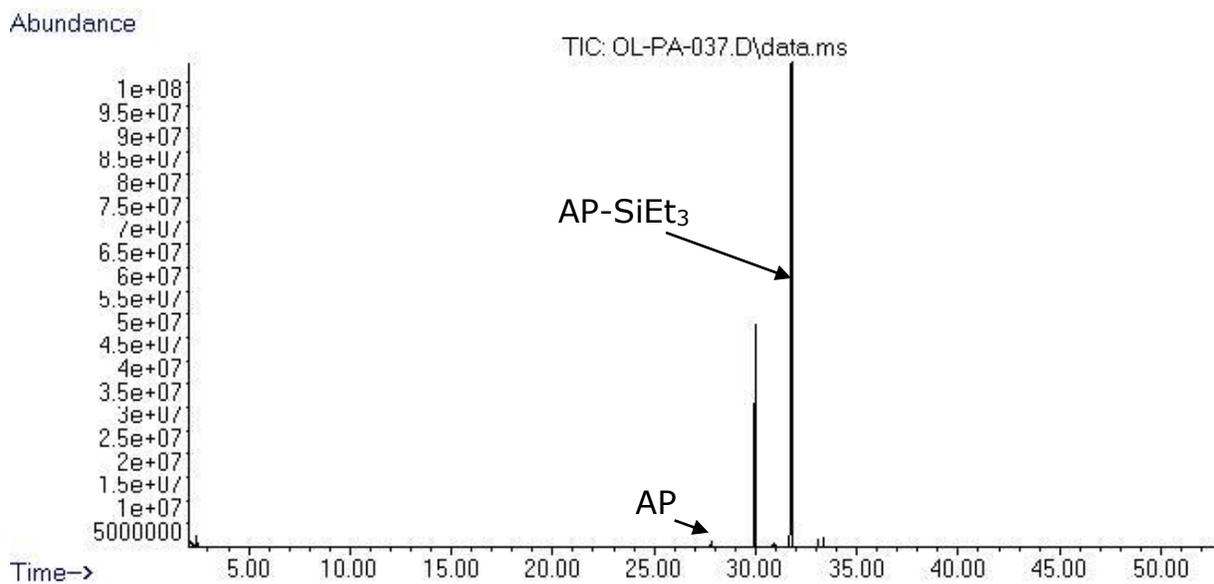
**Anexo 6.3:** Espectro de masas del 1-(hexadecoxi)-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano.



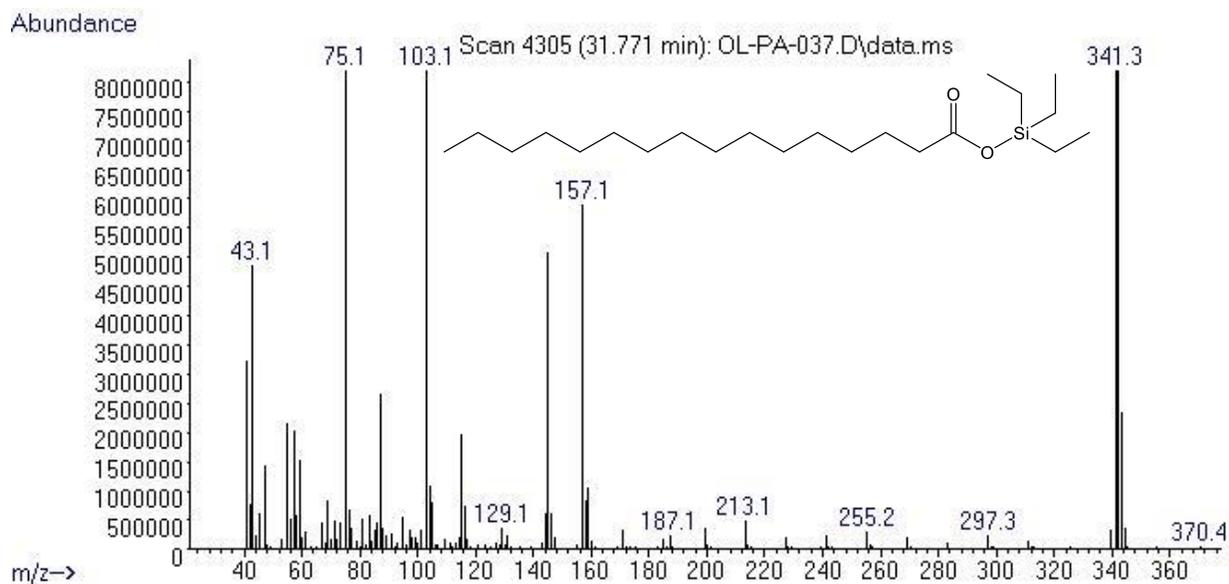
**Anexo 6.4:** Espectro de masas del 1-(hexadecoxi)-1,1,3,3,5,5,7,7-octametiltetrasiloxano.



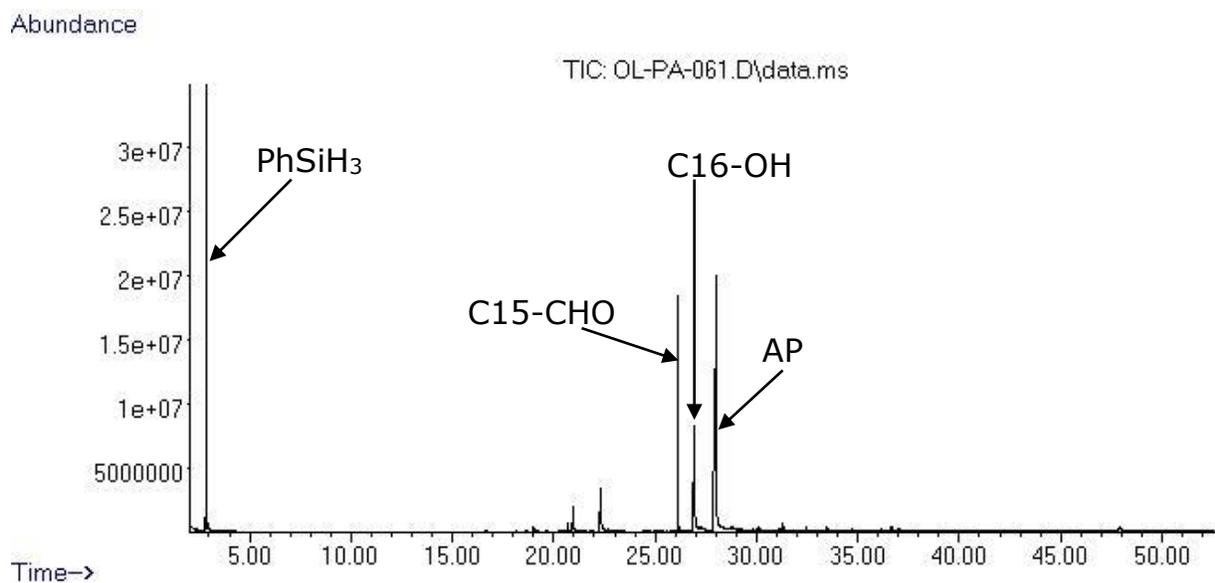
**Anexo 6.5:** Espectro de masas del 1-(hexadecoxi)-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametilpentasiloxano.



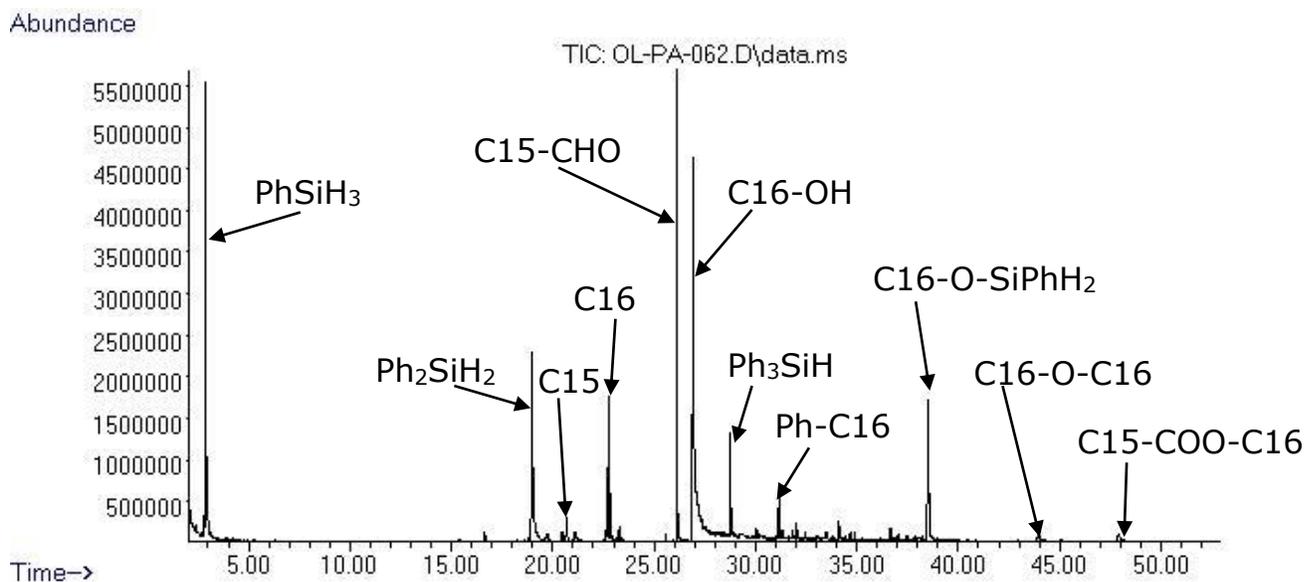
**Anexo 7:** Cromatograma de la reducción de **AP** con **Et<sub>3</sub>SiH**.



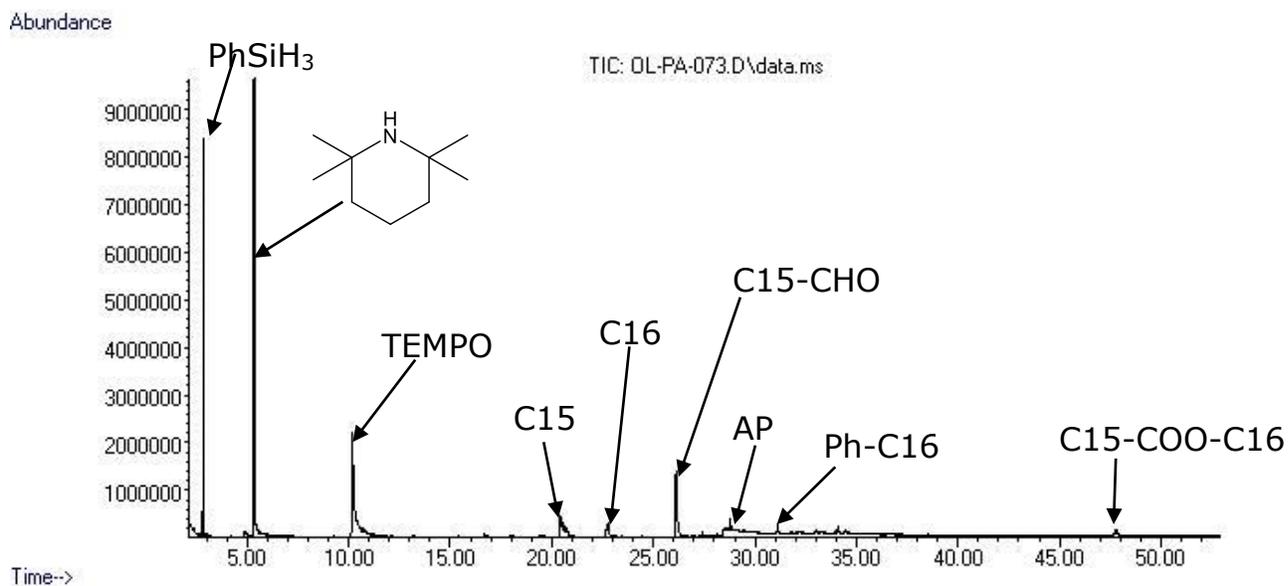
**Anexo 7.1:** Espectro de masas del palmitato de trietilsililo.



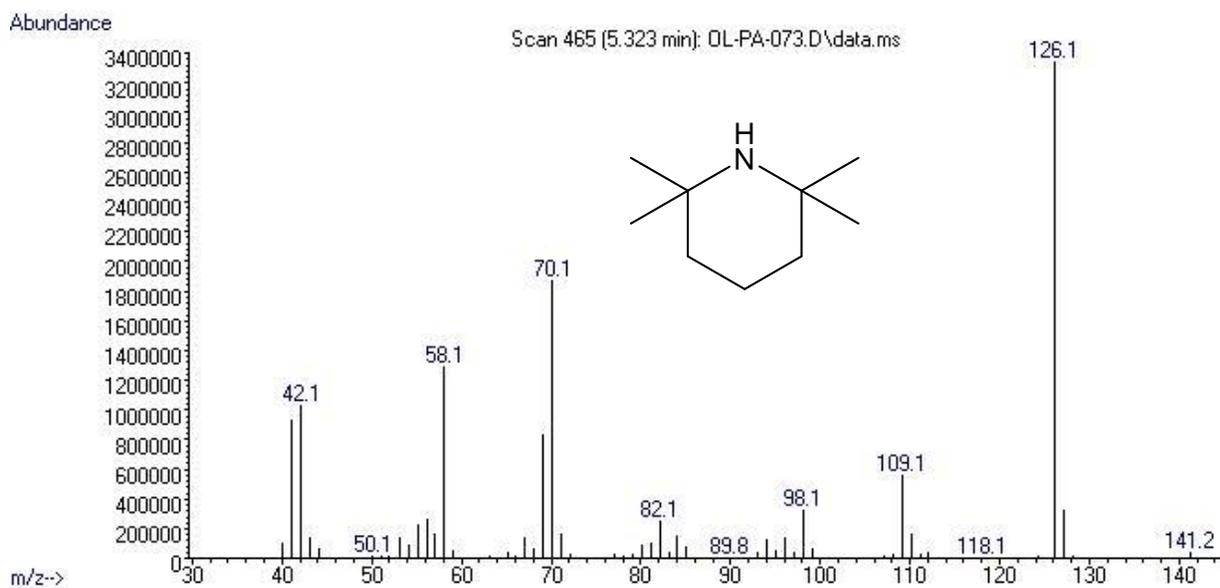
**Anexo 8:** Cromatograma de la reducción del **AP** en ausencia de catalizador.



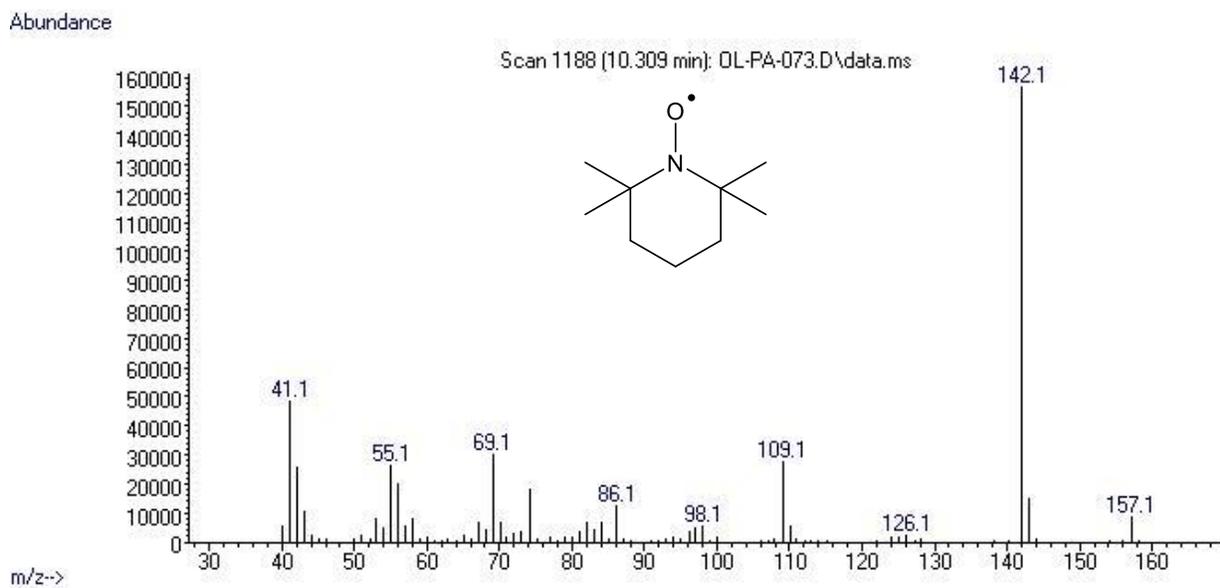
**Anexo 9:** Cromatograma de la reducción del **AP** en la prueba de la gota de mercurio.



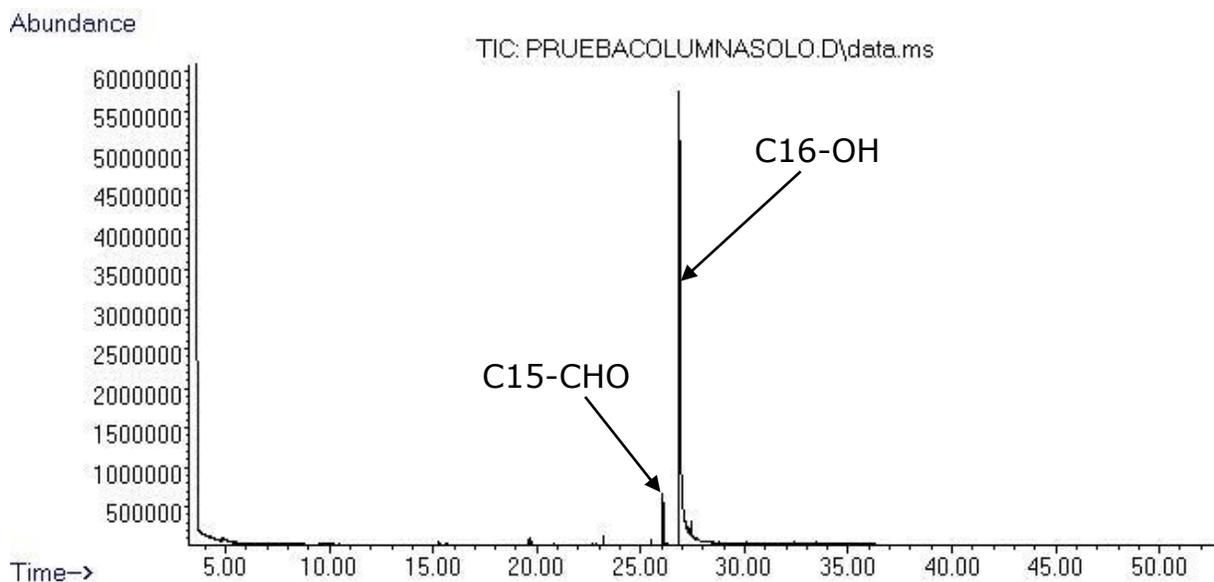
**Anexo 10:** Cromatograma de la reducción de **AP** con **TEMPO** como trampa de radicales en el medio.



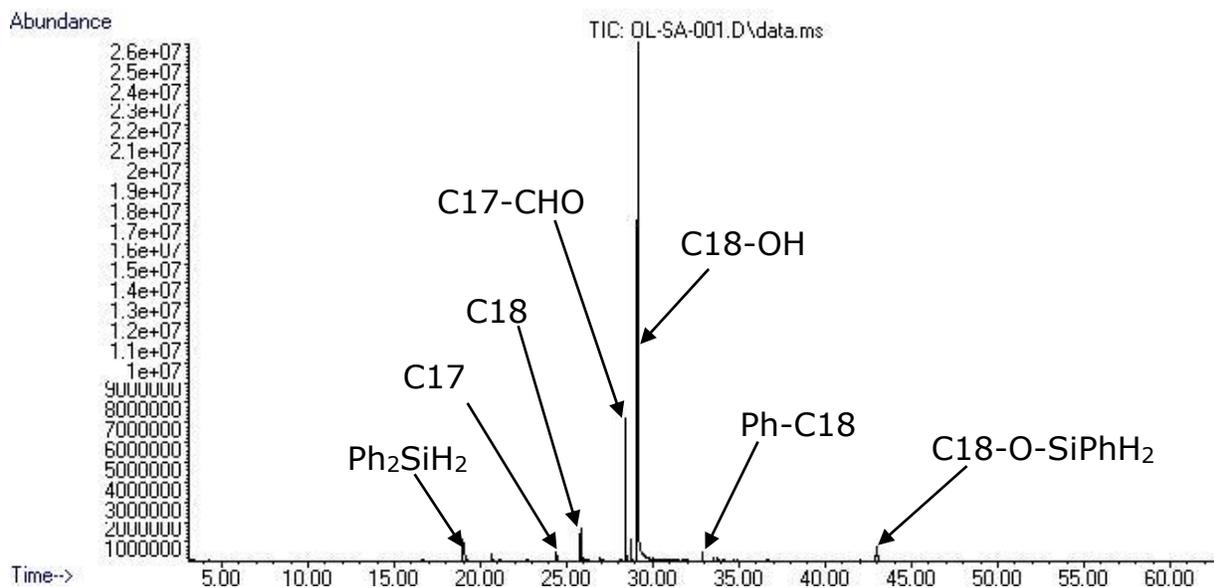
**Anexo 10.1:** Espectro de masas de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.



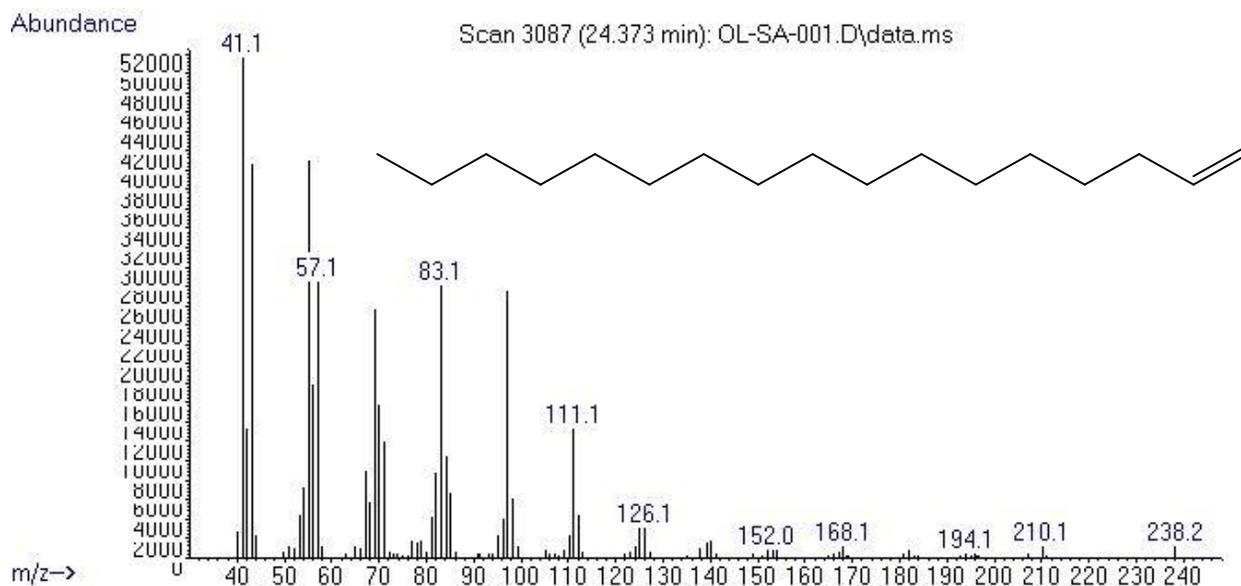
**Anexo 10.2:** Espectro de masas del (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil)oxilo (TEMPO).



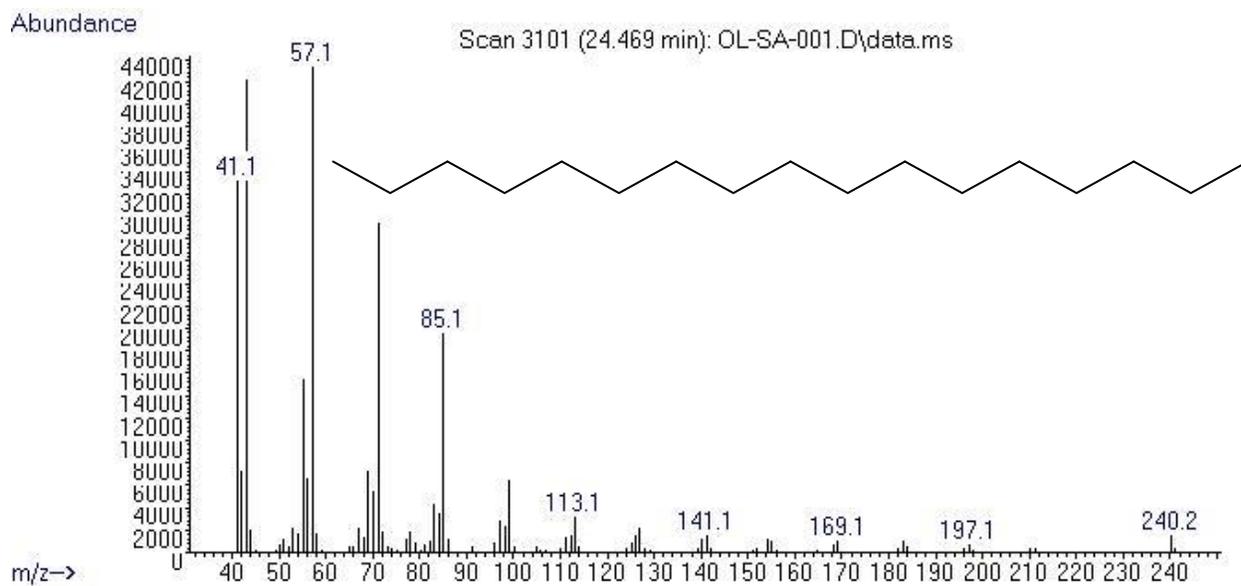
**Anexo 11:** Cromatograma de los productos purificados del crudo de la reacción disueltos en THF.



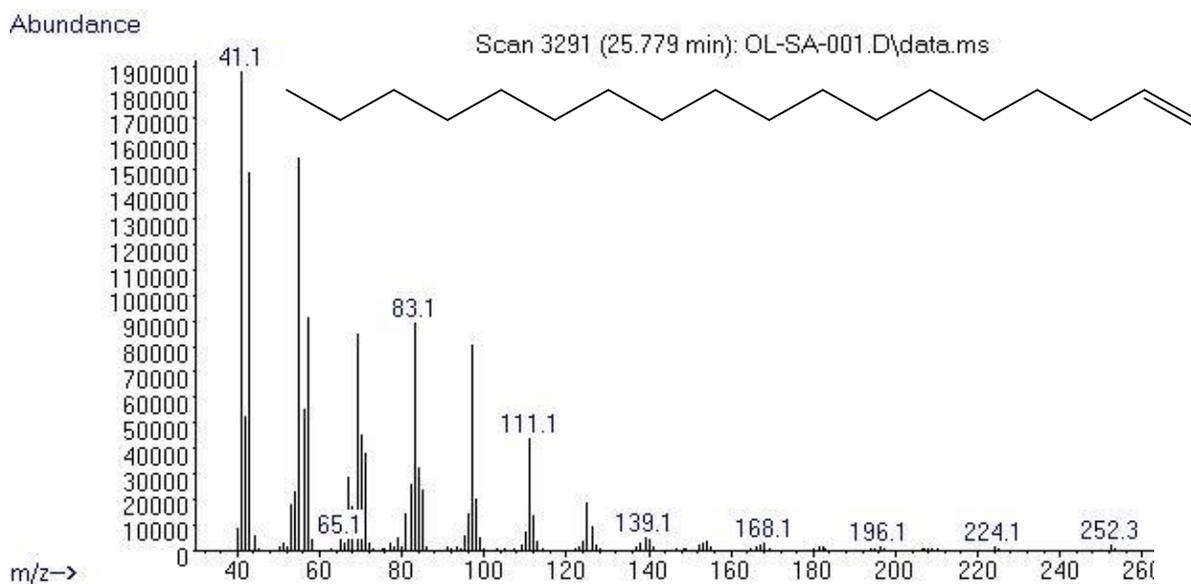
**Anexo 12:** Cromatograma de la reducción de **AE** con el sistema catalítico optimizado.



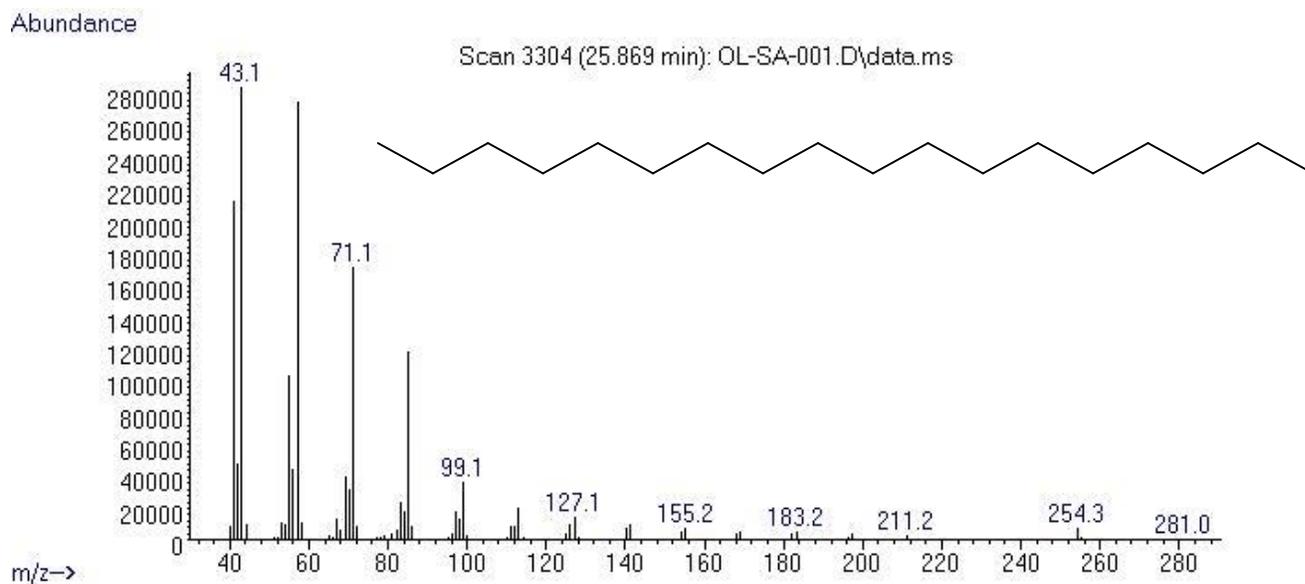
**Anexo 12.1:** Espectro de masas del 1-heptadeceno.



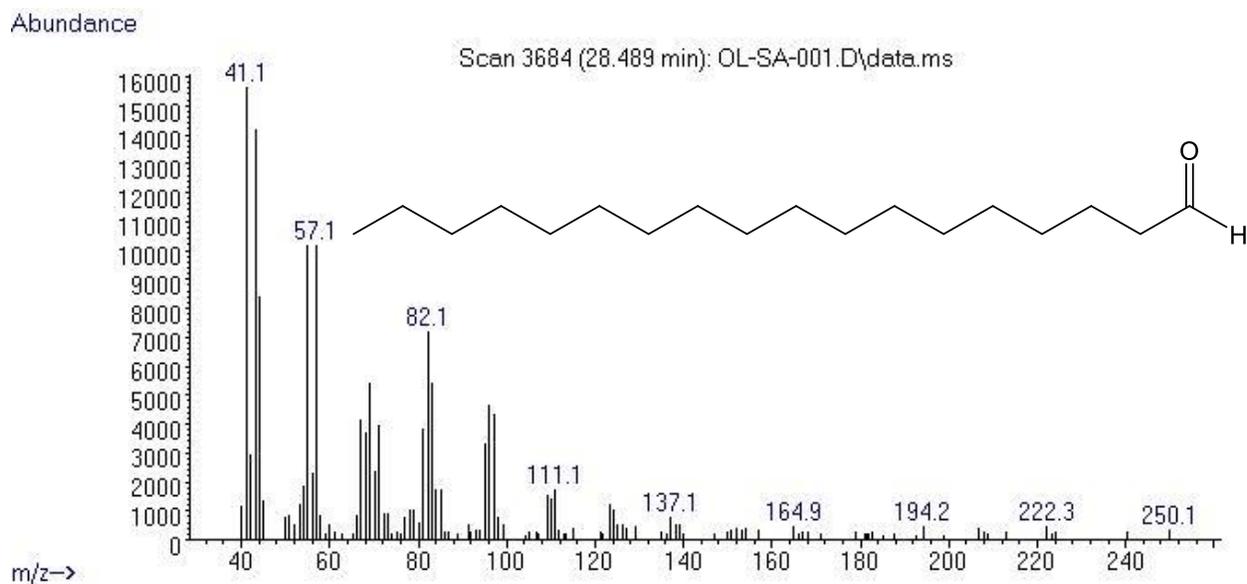
**Anexo 12.2:** Espectro de masas del n-heptadecano.



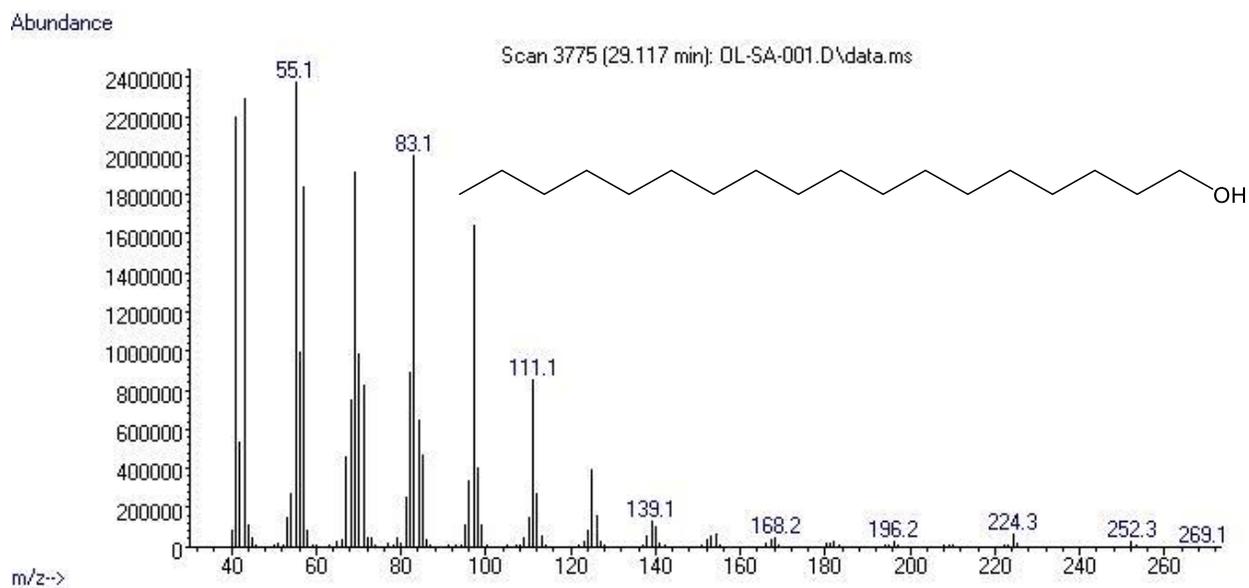
**Anexo 12.3:** Espectro de masas de 1-octadeceno.



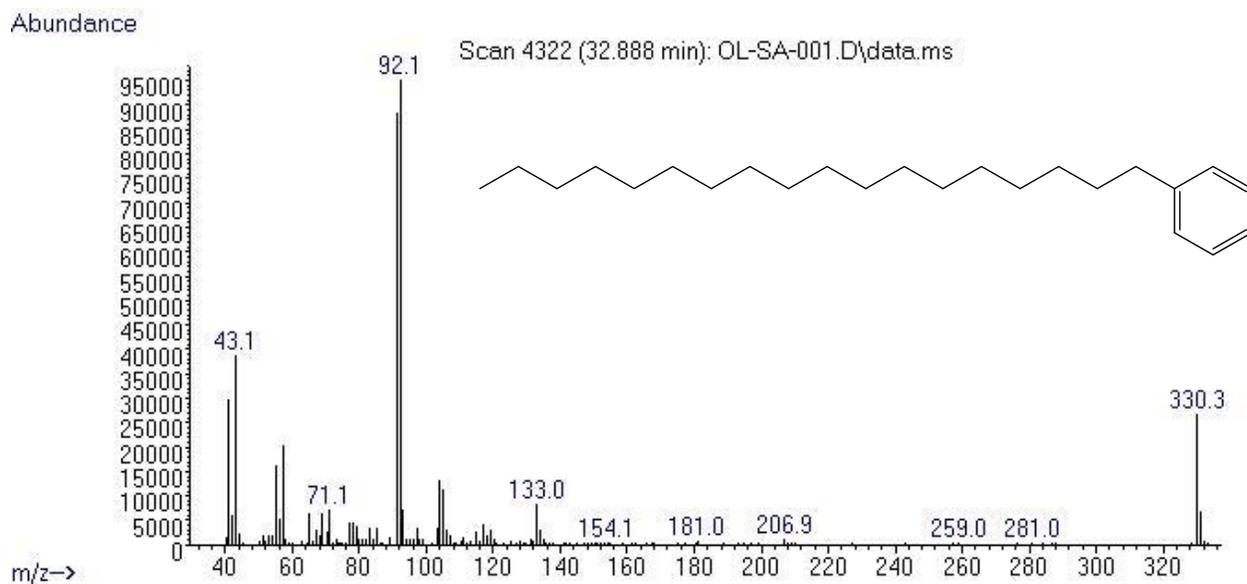
**Anexo 12.4:** Espectro de masas del n-octadecano.



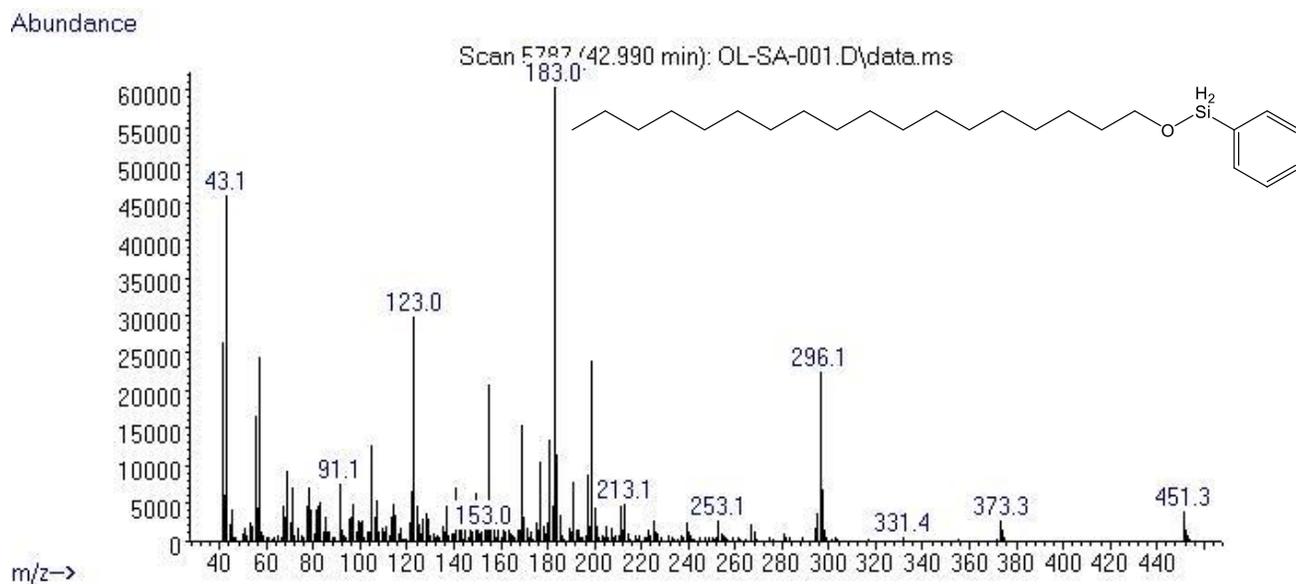
**Anexo 12.5:** Espectro de masas del octadecanal.



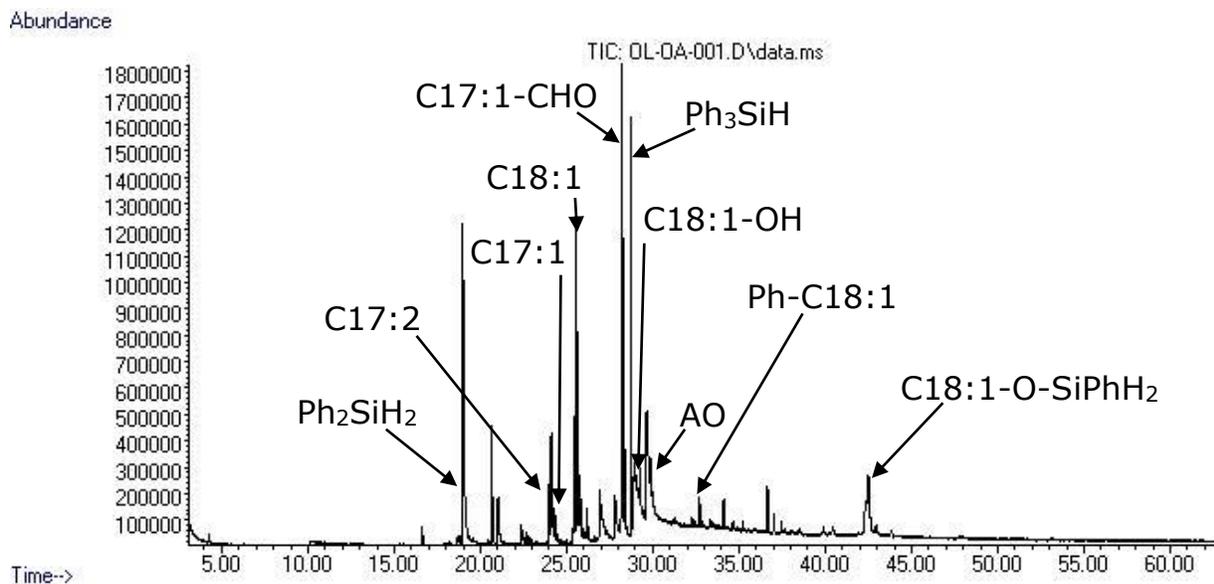
**Anexo 12.6:** Espectro de masas del 1-octadecanol.



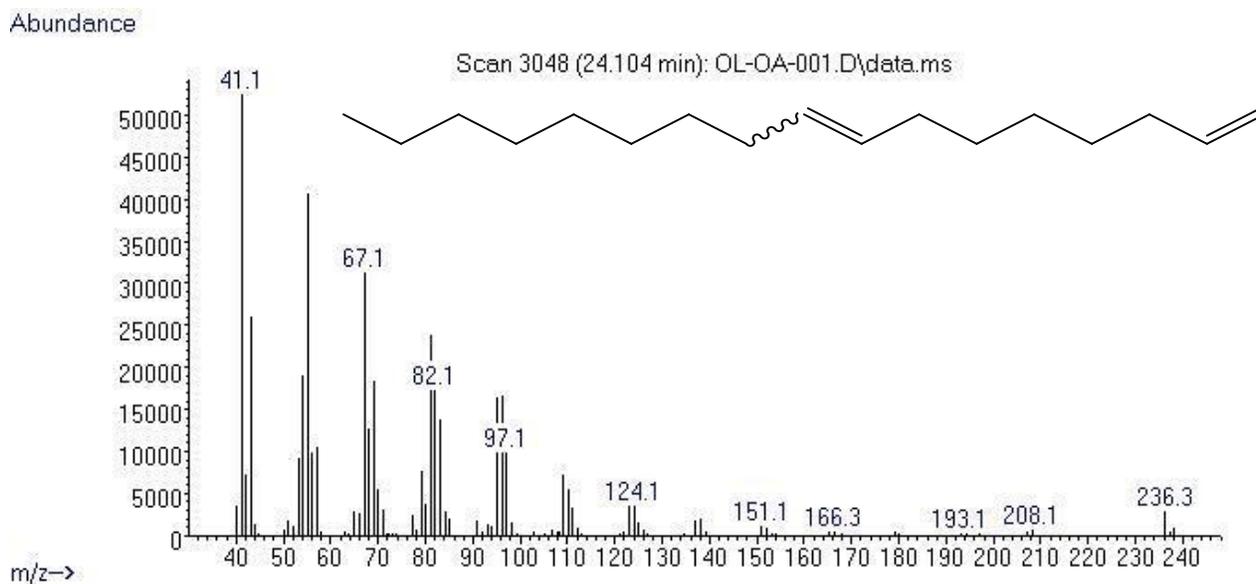
**Anexo 12.7:** Espectro de masas del 1-feniloctadecano.



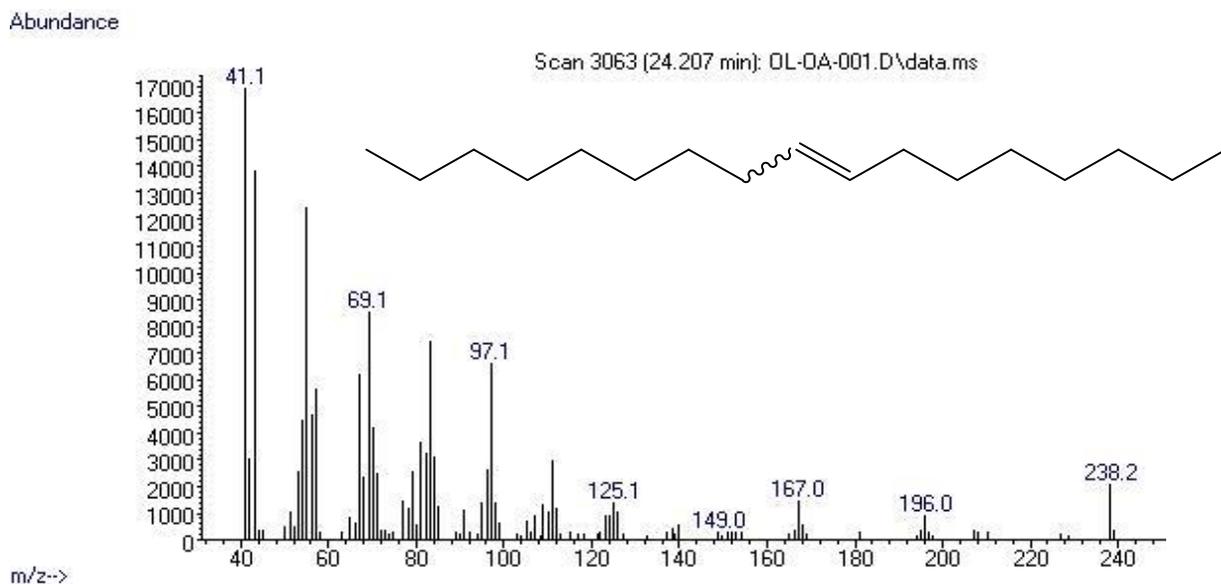
**Anexo 12.8:** Espectro de masas del octadecoxifenilsilano.



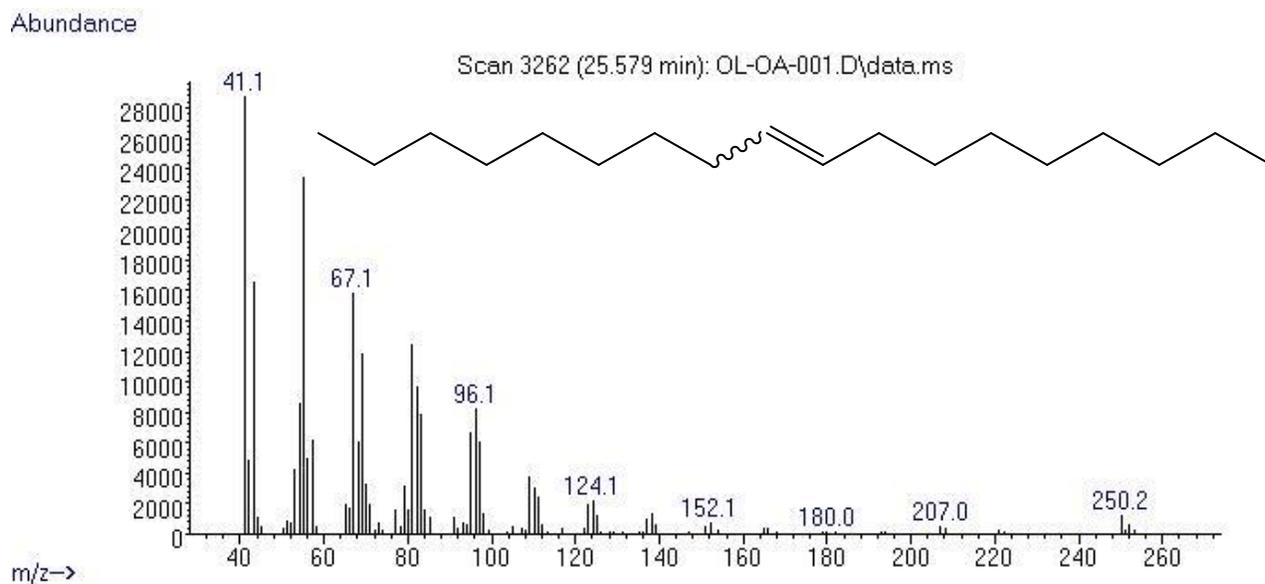
**Anexo 13:** Cromatograma de la reducción de **AO** con el sistema catalítico optimizado.



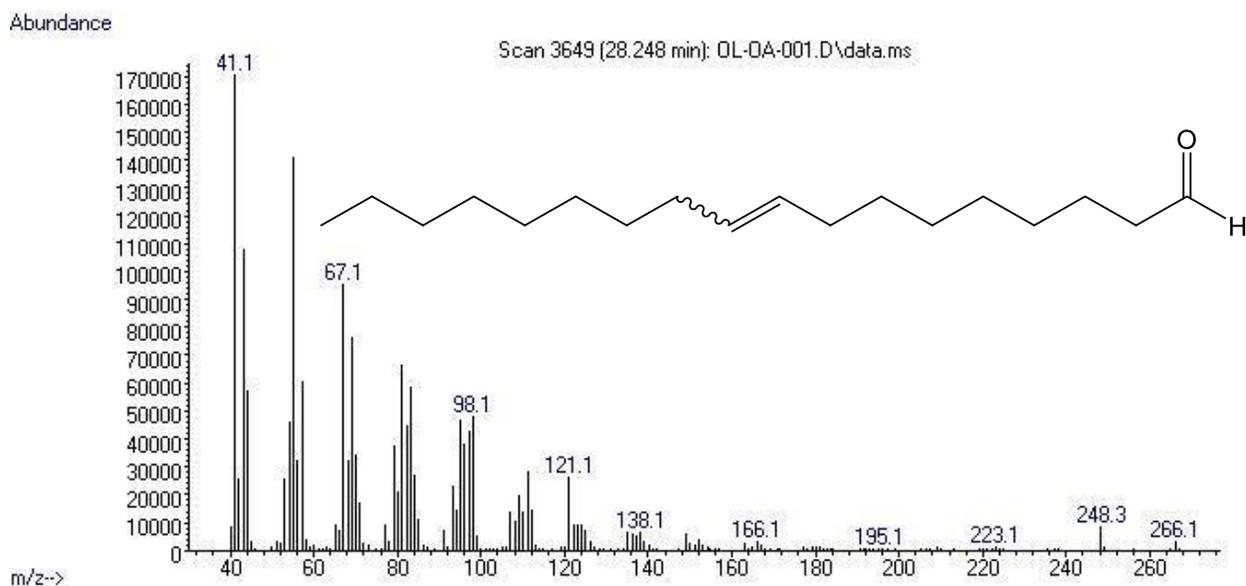
**Anexo 13.1:** Espectro de masas del (E/Z)-heptadeca-1,8-dieno.



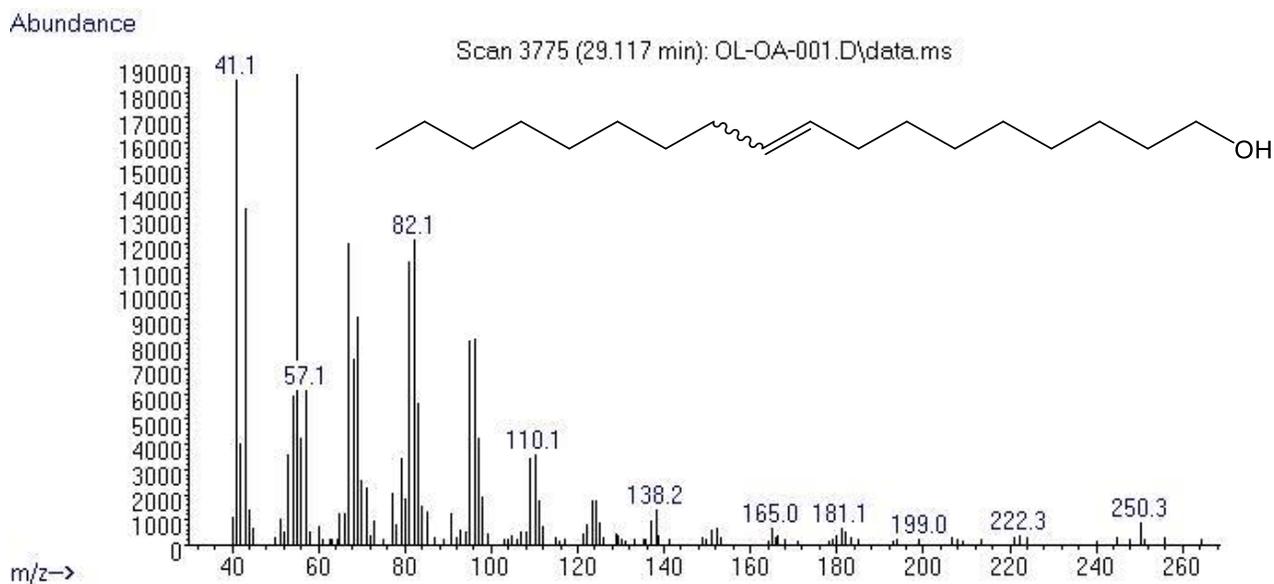
**Anexo 13.2:** Espectro de masas del (E/Z)-8-heptadeceno.



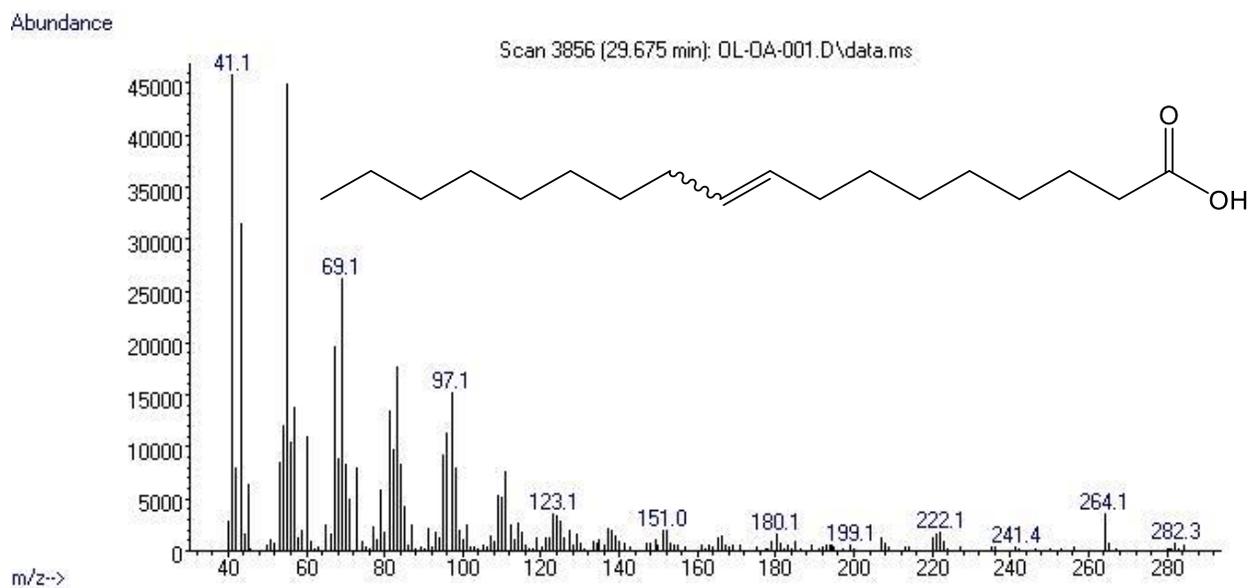
**Anexo 13.3:** Espectro de masas del (E/Z)-9-octadeceno.



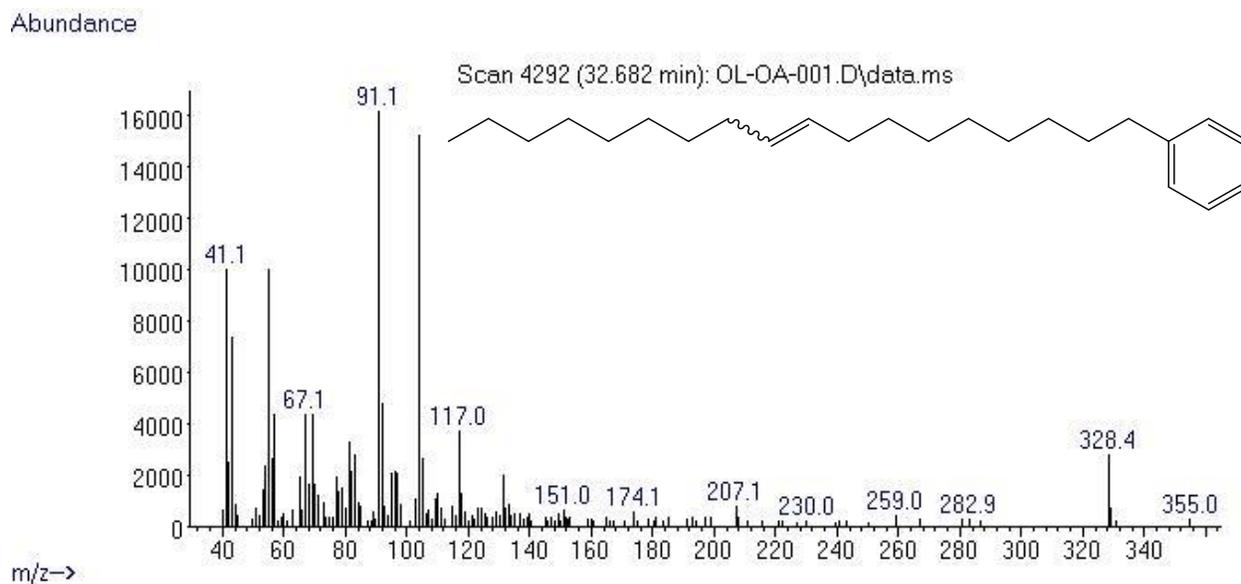
**Anexo 13.4:** Espectro de masas del (*E/Z*)-9-octadecenal.



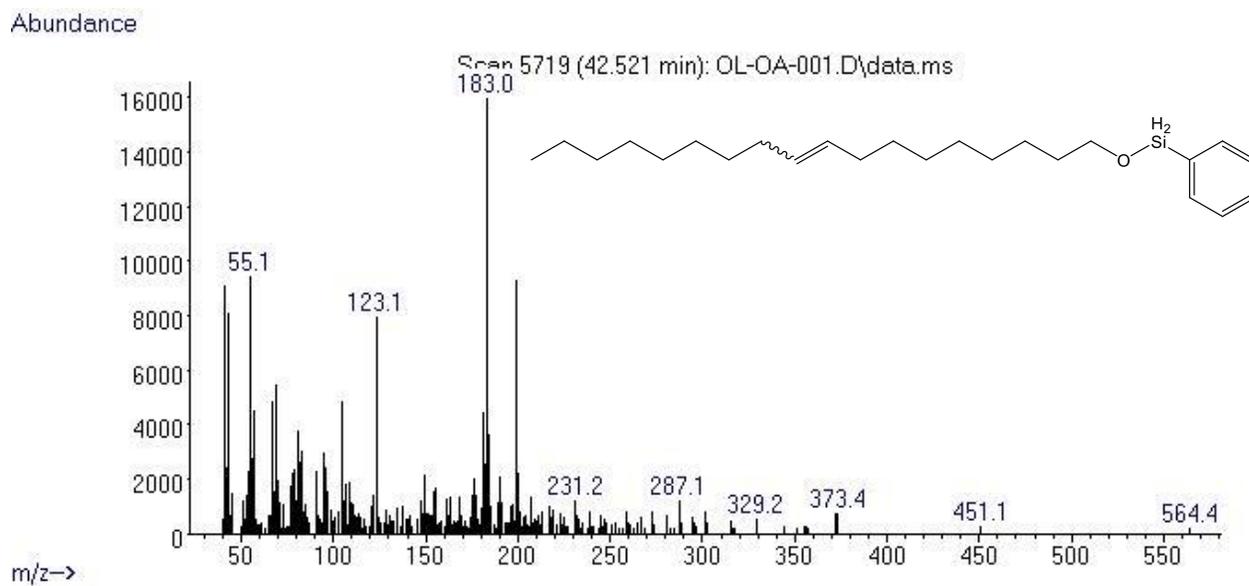
**Anexo 13.5:** Espectro de masas del (*E/Z*)-9-octadecen-1-ol.



**Anexo 13.6:** Espectro de masas del AO.



**Anexo 13.7:** Espectro de masas del (E/Z)-1-fenil-9-octadeceno.



**Anexo 13.8:** Espectro de masas del ((*E/Z*)-9-octadecenoxi)fenilsilano.

## Anexo 14: Cálculo de los parámetros Dq y B utilizando el sistema de Ecuaciones 6, 7 y 8 de las referencias [109] y [110].

Tanto las señales  $v_n$  como Dq y B tienen unidades de  $[\text{cm}^{-1}]$  que no se indican.

La señal  $v_2$  se obtiene por el promedio de las señales  $v_{2a}$  y  $v_{2b}$  que la componen:

$$v_2 = \frac{(v_{2a} + v_{2b})}{2} = \frac{13369 + 14513}{2} = 13941 \quad (\text{A1})$$

El sistema de ecuaciones a resolver está dado por:

$$-30Dq + (v_2 + v_3) - 15B = 0 \quad (\text{A2})$$

$$-200Dq^2 - 270BDq + v_2v_3 = 0 \quad (\text{A3})$$

Despejando B de la ecuación (A2) se obtiene:

$$B = -2Dq + \frac{(v_2 + v_3)}{15} \quad (\text{A4})$$

Sustituyendo (A4) en (A3) resulta en:

$$-200Dq^2 - 270\left(-2Dq + \frac{(v_2 + v_3)}{15}\right)Dq + v_2v_3 = 0$$

$$-200Dq^2 + 540Dq^2 - 18(v_2 + v_3)Dq + v_2v_3 = 0$$

$$340Dq^2 - 18(v_2 + v_3)Dq + v_2v_3 = 0 \quad (\text{A5})$$

Resolviendo para Dq con la solución general para las ecuaciones de segundo grado:

$$Dq = \frac{18(v_2 + v_3) \pm \sqrt{(-18(v_2 + v_3))^2 - 4(340)(v_2v_3)}}{2(340)}$$

$$Dq = \frac{18(v_2 + v_3) \pm \sqrt{(-18(v_2 + v_3))^2 - 1360(v_2 v_3)}}{680} \quad (\mathbf{A6})$$

Sustituyendo **(A6)** en **(A4)** se obtiene:

$$B = -\frac{18(v_2 + v_3) \pm \sqrt{(-18(v_2 + v_3))^2 - 1360(v_2 v_3)}}{340} + \frac{(v_2 + v_3)}{15} \quad (\mathbf{A7})$$

Sustituyendo el valor de  $v_2$  resultante de la Ecuación **(A1)** y  $v_3$  en **(A6)** y **(A7)** obtiene lo siguiente:

$$Dq_1 = 1209, Dq_2 = 839 \quad (\mathbf{A8})$$

$$B_1 = 162, B_2 = 901 \quad (\mathbf{A9})$$

Al comparar estos valores con los previamente reportados para compuestos octaédricos de **Ni** se descartan los valores de  $Dq_1$  y  $B_1$ .<sup>[110a]</sup>

$$Dq = 839 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 901 \text{ cm}^{-1}$$

## 9. REFERENCIAS

- [1] *Key World Energy Statistics 2021*, **2021**, International Energy Agency (IEA), <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021> (consultado el 31 de octubre de 2022).
- [2] Reboredo, J. C.; Rivera-Castro, M. A.; Zebende, G. F. *Energy Economics*, **2014**, *42*, 132-139.
- [3] Bettenhausen, C. Flying the low-carbon skies on sustainable aviation fuel. *Chemical & Engineering News*, 13 de junio, **2022**, consultado en <https://cen.acs.org/energy/biofuels/Flying-low-carbon-skies-sustainable/100/i21> (consultado el 8 de noviembre del 2022).
- [4] Muscar, A.; de Olde, E. M.; de Boer, I. J. M.; Ripoll-Bosch, R. *Global Food Security*, **2020**, *25*, 100330.
- [5] Lopes, M.; Miranda, S. M.; Belo, I. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2020**, *50* (24), 2583-2616.
- [6] (a) Furimsky, E. *Catalysis Reviews*, **1983**, *25* (5), 421-458.  
(b) Furimsky, E. *Applied Catalysis A: General*, **2000**, *199* (2), 147-190.
- [7] (a) Wang, J.; Zhao, D.; Wu, Z.; Liu, Z. *Nickel-based catalyst*, CN101347733A, 18 de julio del **2007**, Patente pendiente.  
(b) Urazov, K. K.; Sviridenko, N. N.; Iovik, Y. A.; Kolobova, E. N.; Grabchenko, M. V.; Kurzina, I. A.; Mukhamatdinov, I. I. *Catalysts*, **2022**, *12* (10), 1154.

- (c) Vakhin, A. V.; Mukhamatdinov, I. I.; Sitnov, S. A.; Mukhamatdinova, R. E.; Simakov, I. O.; Nikitina, E. A.; *et al. Kinetics and Catalysis*, **2022**, 63 (5), 569-576.
- [8] (a) *When Will Fossil Fuels Run Out?*, **2021**, MetGroup Countries, <https://group.met.com/en/mind-the-fyouture/mindthefyouture/when-will-fossil-fuels-run-out> (consultado el 31 de octubre del 2022).
- (b) *INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2021*, **2021**, U.S. Energy Information Administration, [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021\\_Narrative.pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021_Narrative.pdf) (consultado el 31 de octubre de 2022).
- (c) *Statistical Review of World Energy*, **2021**, BP, p. 3-9 <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> (consultado el 31 de octubre de 2022).
- (d) Kuo, G. *When Fossil Fuel Run Out, What Then?*, **2019**, Millennium Alliance for Humanity and the Biosphere (MAHB), Stanford, <https://mahb.stanford.edu/library-item/fossil-fuels-run/#> (consultado el 31 de octubre del 2022).
- [9] (a) Johnston, J. E.; Lim, E.; Roh, H. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 657, 187-199.
- (b) O'Rourke, D.; Connolly, S. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **2013**, 28, 587-617
- (c) *Oil and Petroleum products explained*, **2022**, U.S. Energy Information Administration (EIA),

<https://www.eia.gov/energyexplained/oil-and-petroleum-products/oil-and-the-environment.php> (consultado el 31 de octubre de 2022).

(d) O’Callaghan-Gordo, C.; Orta-Martínez, M.; Kogevinas, M. *Environmental Health*, **2016**, *15*, 56.

[10] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, 2º Ed., **1997**, Blackwell Scientific Publications, Oxford. Versión Online: Chalk, S. J., **2019**, <https://doi.org/10.1351/goldbook.B00660> (consultado el 31 de octubre del 2022).

[11] *Biomass Resources*, **2021**, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: Bioenergy Technologies Office, <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/biomass-resources> (consultado el 4 de noviembre del 2022).

[12] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (6), 2411-2502.

[13] (a) *Future Biomass-based Transport Fuels*, **2011**, International Energy Agency (IEA), <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/ExCo67-Future-Biomass-based-Transport-Fuels-summary-and-conclusions.pdf> (consultado el 4 de noviembre del 2022).

(b) Alfano, S.; Berruti, F.; Denis, N.; Santagostino, A. *The Future of Second-Generation Biomass*, **2016**, McKinsey & Company, <https://www.mckinsey.com/capabilities/sustainability/our-insights/the-future-of-second-generation-biomass> (consultado el 4 de noviembre del 2022).

- (c) Reed, V. *U.S Department of Energy Biomass Program*, **2014**, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: Bioenergy Technologies Office, <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/downloads/us-department-energy-biomass-program> (consultado el 4 de noviembre del 2022).
- (d) *Comunicado COM/2019/640*, **2019**, Comisión Europea, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52019DC0640&from=EN> (consultado el 4 de noviembre del 2022).
- (e) *Comunicado COM/2021/559*, **2021**, Comisión Europea, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52021PC0559&from=en> (consultado el 4 de noviembre del 2022).
- [14] *Monthly Energy Review October 2022*, **2022**, U.S. Energy Information Administration (EIA), <https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/mer.pdf> (consultado el 4 de noviembre del 2022).
- [15] *Oil and Other Liquids-Product Supplied*, **2022**, U.S. Energy Information Administration (EIA), [https://www.eia.gov/dnav/pet/pet\\_cons\\_psup\\_dc\\_nus\\_mbbldpd\\_a.htm](https://www.eia.gov/dnav/pet/pet_cons_psup_dc_nus_mbbldpd_a.htm) (consultado el 31 de octubre de 2022).
- [16] *Diesel Fuel Explained*, **2022**, U.S. Energy Information Administration (EIA), <https://www.eia.gov/energyexplained/diesel-fuel/use-of-diesel.php> (consultado el 4 de noviembre del 2022).
- [17] (a) *Diesel and Gasoline*, **2011**, International Energy Agency Technology Collaboration Programme on Advanced Motor Fuels (IEA-

AMF), [https://www.iea-amf.org/content/fuel\\_information/diesel\\_gasoline](https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/diesel_gasoline) (consultado el 4 de noviembre del 2022)

(b) *Standard Specification for Diesel Fuel*, ASTM D975-22, **2022**, American Society for Testing and Materials (ASTM), <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0975-22%7Cen-US> (consultado el 4 de noviembre del 2022)

(c) *Worldwide Fuel Charter 2019*, **2019**, Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA), p 53-64; 80-81, [https://www.acea.auto/files/WWFC\\_19\\_gasoline\\_diesel.pdf](https://www.acea.auto/files/WWFC_19_gasoline_diesel.pdf) (consultado el 4 de noviembre del 2022)

(d) *Directiva 2009/30/EC*, **2009**, Diario Oficial de la Unión Europea, Anexo II, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=OJ:L:2009:140:TOC> (consultado el 4 de noviembre del 2022)

[18] Knothe, G. *Inform. AOCS.*, **2001**, 12, 1103-1107.

[19] Li, Y.; Kunz, W.; Chemat, F. *From Petroleum to Bio-Based Solvents: From Academia to Industry*, en *Plant Based "Green Chemistry 2.0" Moving from Evolutionary to Revolutionary*, Li, Y.; Chemat, F. Eds.; de la serie *Green Chemistry and Sustainable Technology*, He, L.; Tundo, P.; Zhang, Z. C. Eds; Springer, **2019**; pp. 57-60.

[20] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, 2º Ed., **1997**, Blackwell Scientific Publications, Oxford. Versión Online: Chalk, S. J., **2019**, <https://goldbook.iupac.org/terms/view/F02330> (consultado el 7 de noviembre del 2022).

- [21] Orsavova, J.; Misurcova, L.; Ambrozova, J. V.; Vicha, R.; Mlcek, J. *Int. J. Mol. Sci.*, **2015**, *16* (6), 12871-12890.
- [22] Montoya, C.; Cochard, B.; Flori, A.; Cros, D.; Lopes, R.; Cuellar, T.; et. al. *PLoS ONE*, **2014**, *9* (5), e95412.
- [23] Nill, K. *Soy Beans: Properties and Analysis*, en *Encyclopedia of Food and Health*, Caballero, B.; Finglas, P. M.; Toldrá, F. Eds.; Elsevier Ltd., **2016**, pp. 54-55.
- [24] Teixeira, M. R.; Nogueira, R.; Nunes, L. M. *Waste Management*, **2018**, *78*, 611-620.
- [25] *Oilseeds: World Markets and Trade October 2022*, **2022**, Foreign Agricultural Service, U.S. Department of Agriculture, <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf> (consultado el 4 de noviembre del 2022)
- [26] Awogbemi, O.; Von Kallon, D. V.; Aigbodion, V. S.; Panda, S. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **2021**, *4*, 100158.
- [27] Charauwat, P.; Boardman, G.; Bott, C.; Novak, J. T. *Water Environ. Res.*, **2018**, *90* (3), 278-287.
- [28] Chen, H.; Wang, Y.; Cao, P.; Liu, Y. *Food Chemistry*, **2017**, *234*, 439-444.
- [29] Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Química Orgánica*, 5 Ed. Trad. Zugazagoitia Herranz, R.; Fiedler, P., Addison-Wesley Iberoamericana, S. A., E.U.A., **1990**, p. 829.
- [30] Vijn, A. K.; Conway, B. E. *Chem. Rev.*, **1967**, *67* (6), 623-664.
- [31] Palit, S. A. *Current Science*, **1942**, *11* (1), 13-15.

- [32] Malik, W. U.; Ahmad, S.I. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **1967**, 234 (1), 1045-1048.
- [33] Rusling, J. F. *Electrochemistry in Micelles and Microemulsions*, en *Encyclopedia of Electrochemistry: Online*, Bard, A. J. Ed.; Wiley: Alemania, **2007**, en <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527610426.bard020404> (consultado el 8 de noviembre del 2022).
- [34] Johnson, R. G.; Ingham, R. K. *Chem. Rev.*, **1956**, 56 (2), 219-269.
- [35] National Library of Medicine. PubChem. *Lithium Aluminum Hydride* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lithium-aluminium-hydride> (consultado el 7 de noviembre de 2022).
- [36] Dry, M. E. *J. Chem. Tech. Biotech.*, **2001**, 77 (1), 43-50.
- [37] (a) Şenol, O. İ.; Viljava, T.-R.; Krause, A. O. I. *Catalysis Today*, **2005**, 100 (3-4), 331-335.
- (b) Şenol, O. İ.; Ryymin, E.-M.; Viljava, T.-R.; Krause, A. O. I. *J. Mol. Catal. A. Chemical*, **2007**, 268 (1-2), 1-8.
- (c) Dupont, C.; Lemeur, R.; Daudin, A.; Raybaud, P. *J. Catal.*, **2011**, 279 (2), 276-286.
- [38] Li, X.; Luo, X.; Jin, Y.; Li, J.; Zhang, H.; Zhang, A.; Xie, J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 82 (3), 3762-3797.
- [39] Xu, G.; Zhang, Y.; Fu, Y.; Guo, Q. *ACS Catal.*, **2017**, 7, 1158-1169.
- [40] Chen, J.; Xu, Q. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 7239-7251.

- [41] Snåre, M.; Kubičková, I.; Mäki-Arvela, P.; Eränen, K.; Murzin, D. Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45* (16), 5708-5715.
- [42] Dragu, A.; Kinayyigit, S.; García-Suarez, E.J.; Florea, M.; Stepan, E.; Velea, S.; *et al.* *Applied Catalysis A: General*, **2015**, *504*, 81-91.
- [43] Lestari, S.; Mäki-Arvela, P.; Eränen, K.; Beltramini, J.; Max Lu, G. Q.; Murzin, D. Y. *Catal. Lett.*, **2010**, *134*, 250-257.
- [44] Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Briones, L.; Arroyo, M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, *280*, 88-96.
- [45] Peng, B.; Zhao, C.; Kasakov, S.; Foraita, S.; Lercher, J. A. *Chemistry A European Journal*, **2013**, *19* (15), 4732-4741.
- [46] Janampelli, S.; Darbha, S. *Catal. Comm.*, **2019**, *125*, 70-76.
- [47] Zhou, L.; Lawal, A. *Applied Catalysis A: General*, **2017**, *532*, 40-49.
- [48] Janampelli, S.; Darbha, S. *Chemistry Select*, **2017**, *2* (5), 1895-1901.
- [49] Ding, S.; Parlett, C. M. A.; Fan, X. *Molecular Catalysis*, **2022**, *523*, 111492.
- [50] Žula, M.; Grilc, M.; Likozar, B. *Chem. Eng. J.*, **2022**, *444*, 136564.
- [51] Topsøe, H.; Egeberg, R. G.; Knudsen, K. G. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **2004**, *49* (2), 568-569.
- [52] Rodríguez, J. C.; Romeo, E.; Fierro, J. L. G.; Santamaría, J.; Monzón, A. *Catal. Today*, **1997**, *37*, 255-265.
- [53] Dalla-Betta, R. A.; Piken, A. G.; Shelef, M. *J. of Catal.*, **1975**, *40* (2), 173-183

- [54] Monnier, J.; Sulimma, H.; Dalai, A.; Caravaggio, G. *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 382 (2), 176-180.
- [55] Li, J.; Zhang, J.; Wang, S.; Xu, G.; Wang, H.; Vlachos, D.G. *ACS Catal.*, **2019**, 9, 1564-1577
- [56] Battacharjee, S.; Tan, C-S. *Journal of Cleaner Production*, **2017**, 156, 203-213.
- [57] Kumar, P.; Yenumala, S. R.; Maity, S. K.; Shee, D. *Applied Catalysis A: General*, **2014**, 471, 28-38.
- [58] Ochoa-Hernández, C.; Yang, Y.; Pizarro, P.; de la Peña O'Shea, V. A.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. *Catal. Today*, **2013**, 210, 81-88.
- [59] Yang, Y.; Ochoa-Hernández, C.; Pizarro, P.; de la Peña O'Shea, V. A.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. *Fuel*, **2015**, 144, 60-70.
- [60] Peng, B.; Yuan, X.; Zhao, C.; Lercher, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134 (22), 9400-9405.
- [61] Coumans, A. E.; Hensen, E. J. M. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 201, 290-301.
- [62] Puello-Polo, E.; Toloza, C. A. T.; Méndez, F. J. *Materials Chemistry and Physics*, **2022**, 291, 126728.
- [63] Soni, V. K.; Dhara, S.; Krishnapriya, R.; Choudhary, G.; Sharma, P.R.; Sharma, R. K. *Fuel*, **2020**, 266, 117065.
- [64] Soni, V. K.; Sharma, P. R.; Choudharu, G.; Pandey, S.; Sharma, R. K. *ASC Catal.*, **2017**, 5 (6), 5351-5359.

- [65] Wu, G.; Zhang, N.; Dai, W.; Guan, N.; Li, L. *ChemSusChem*, **2018**, *11* (13), 2179-2188.
- [66] Liang, J.; Zhang, Z.; Wu, K.; Shi, Y.; Pu, W.; Yang, M.; Wu, Y. *Fuel Proc. Tech.*, **2019**, *188*, 153-163.
- [67] Wang, J.; Xu, L.; Nie, R.; Lyu, X.; Lu, X. *Fuel*, **2020**, *265*, 116913.
- [68] Song, C. *Introduction to Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, en *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Liu, K.; Song, C.; Subramani, V. Ed., John Wiley & Sons, Ltd, Nueva Jersey, **2010**, pp. 1-13.
- [69] Tabandeh, M.; Cheng, C. K.; Centi, G.; Show, P. L.; Chen, W.-H.; Ling, T. C.; *et al.* *Molecular Catalysis*, **2022**, *523*, 111207.
- [70] Le Nôtre, J.; Scott, E. L.; Franssen, M. C. R.; Sanders, J. P. M. *Tet. Lett.*, **2010**, *51* (29), 3712-3715.
- [71] Chattarjee, A.; Eliasson, S. H. H.; Törnroos, K. W.; Jensen, V. R. *ACS Catal.*, **2016**, *6* (11), 7784-7789.
- [72] Foglia, T. A.; Barr, P. A. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1976**, *53* (12), 737-741.
- [73] Miller, J. A.; Nelson, J. A.; Byrne, M. P. *J. Org. Chem.*, **1993**, *58* (1), 18-20.
- [74] Maetani, S.; Fukuyama, T.; Suzuki, N.; Ishihara, D.; Ryu, I. *Organometallics*, **2011**, *30* (6), 1389-1394.
- [75] Korstanje, T. J.; van der Vlugt, J. I.; Elsevier, C. J.; de Bruin, B. *Science*, **2015**, *350* (6258), 298-302.

- [76] Ramachandran, P. V.; Alawaed, A. A.; Hamann, H. J. *Org. Lett.* [Online Early Access], <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c03326> publicado en línea el 15 de noviembre del **2022** (consultado el 15 de noviembre del 2022).
- [77] Maetani, S.; Fukuyama, T.; Suzuki, N.; Ishihara, D.; Ryu, I. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 2552-2554.
- [78] National Library of Medicine. PubChem. *Carbon Monoxide*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/281> (consultado el 11 de noviembre del 2022).
- [79] John, A.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Organometallics*, **2017**, 36, 506-509.
- [80] National Library of Medicine. PubChem. *Triphenylphosphine*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11776> (consultado el 11 de noviembre del 2022).
- [81] National Library of Medicine. PubChem. *Triphenylphosphine oxide*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13097> (consultado el 11 de noviembre del 2022).
- [82] Martínez-Ferraté, O.; Chartterjee, B.; Werlé, C.; Leitner, W. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 6370.
- [83] Zheng, J.; Chevance, S.; Darcel, C.; Sortais, J.-B. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10010.
- [84] Antico, E.; Schlichter, P.; Werlé, C.; Leitner, W. *JACS Au.*, **2021**, 1, 742-749.
- [85] Su, B.; Cao, Z.-C.; Shi, Z.-J. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48 (3), 886-896.

- [86] Misal-Castro, L. C.; Li, H.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 10514-10516.
- [87] Zhang, Y.-J.; Dayoub, W.; Chen, G.-R.; Lemaire, M. *Tetrahedron*, **2012**, 68, 7400-7407.
- [88] Stoll, E. L.; Barber, T.; Hirst, D. J., Denton, R. M. *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 3509.
- [89] Stoll, E. L.; Tongue, T.; Andrews, K. G.; Valette, D.; Hirst, D. J.; Denton, R. M. *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 9494.
- [90] Illic, S.; Alherz, A.; Musgrave, C. B.; Glusac, K. D. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 2809-2836.
- [91] Keinan, E. *Pure & Appl. Chem.*, **1989**, 61 (10), 1737-1746.
- [92] Baird, R. J. *Solubility and structure studies of nickel (II) acetate*, tesis de Maestría, Escuela de Minas y Metalurgia de la Universidad de Missouri; Rolla, MO., **1964.**, consultado en <https://core.ac.uk/download/pdf/229283723.pdf> (consultado el 16 de noviembre del 2022)
- [93] Steckel, J. A. *Phys. Rev. B.*, **2008**, 77, 115412.
- [94] (a) Vogler, T.; Studer, A. *Synthesis*, **2008**, 13, 1979-1993.
- (b) Bowry, V. W.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4992-4996
- [95] Zhou, Z., Liu, L. *Current Organic Chemistry*, **2014**, 18, 459-474.
- [96] Kozuch, S.; MarTin, J. M. L. *ACS Catal.*, **2012**, 2, 2787-2794.

- [97] Ye, S.; Ding, C; Li, C. *Advances in Inorganic Chemistry*, **2019**, 74, 3-59
- [98] Bahaduri, S.; Mukesh, D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*, Wiley, Nueva York, **2000**, p. 5.
- [99] (a) National Library of Medicine. PubChem. 1-Hexadecanol.  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Hexadecanol>  
(consultado el 14 de octubre, 2022)
- (b) Human Metabolome Database (HMDB). 1-Hexadecanol.  
<https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0003424> (consultado el 14 de octubre, 2022)
- [100] Alleman, T. L.; McCormick, R. L.; Christensen, E. D.; Fioroni, G.; Moriarty, K.; Yanowitz, J. *Biodiesel Handling and Use Guide*, 5<sup>o</sup> edición, **2016**, U.S. Department of Energy.  
[https://afdc.energy.gov/files/u/publication/biodiesel\\_handling\\_use\\_guide.pdf](https://afdc.energy.gov/files/u/publication/biodiesel_handling_use_guide.pdf) (consultado el 28 de octubre de 2022)
- [101] Duffield, J.; Shapouri, H.; Graboski, M.; McCormick, R. L.; Wilson, R. *US Biodiesel Development: New Markets for Conventional and Genetically Modified Agricultural Products*, **1998**, Economic Research Service/United States Department of Agriculture (USDA)  
<https://ageconsearch.umn.edu/record/34029/> (consultado el 28 de octubre del 2022)
- [102] Abdullah, N.; Said, S. M.; Halid, Y. Y.; Megat Hasnan, M. M. I.; Sharmin, N.; Mat Hussin, S. A.; Nik Ibrahim, N. M. J.; Nordin, A. R.; Safiin, N. A.; Anuar, N. S. *Journal of Coordination Chemistry*, **2016**, 69 (19), 2954-2971.

- [103] Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications*, Wiley, Nueva York, **2004**, p. 72.
- [104] Zeleňák, V.; Vargová, Z.; Györyová, K. *Spectrochimica Acta Part A*, **2007**, 66, 262-272.
- [105] Matsuyama, S.; Takizawa, Y.; Kinugasa, S.; Tanabe, K.; Tamura, T. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Sodium Palmitate. <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=7744> (consultado el 14 de octubre del 2022)
- [106] (a) Lindman, B.; Wennertstorm, H. *Micelles: Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution*, en *Topics in Current Chemistry*, vol. 87, Dewar, M. J. S.; Hafner, K.; Springer-Verlag: Nueva York, **1980**, p. 43-47.
- (b) Mazert, N. A. *Laser Light Scattering in Micellar Systems*, en *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Pecora, R.; Springer: Nueva York, **1985**, pp 305-346.
- (c) Furton, K. G.; Norelus, A. *J. Chem. Educ.* **1993**, 70 (3), 254.
- [107] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>o</sup> Ed., Wiley, Nueva York, **1988**, p. 745.
- [108] (a) Ishii, T.; Tsuboi, S.; Sakane, G.; Yamashita, M.; Breedlove, B. K. *Dalton Trans.*, **2009**, 4, 680-687.
- (b) Tsuchida, R., Yoichi, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1956**, 29 (3), 311-316.
- [109] (a) Bussièrre, G., Reber, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6306-6315.

- (b) Triest, M.; Bussière, G.; Bélisle, H.; Reber, C. *J. Chem. Educ.*, **2000**, 77 (5), 670.
- [110] (a) Underhill, A. E.; Billing, D. E. *Nature*, **1966**, 210, 834-835.
- (b) Shakdofa, M. M. E.; Aly, K. A.; Sharma, P.; Ali, G. A. M. *Adv. Therm. Sci. Res.*, **2017**, 4 (1), 31-33.
- [111] (a) Brik, M. G.; Camardello, S. J.; Srivastava, A. M.; Avram, N. M.; Suchocki, A. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2016**, 5 (1), R3067-R3077.
- (b) Brik, M. G.; Srivastava, A. M.; Avram, N. M.; Suchocki, A. *J. Lumin.*, **2014**, 148, 338-341.
- [112] (a) Mod, R. R.; Magne, F. C.; Skau, E. L., *J. Am. Oil Chemist' Soc.*, **1959**, 36 (12), 616-619.
- (b) Braegelmann, M. P.; Azure, A. D.; Stahl, D. C.; Kubátová, A.; Seames, W. S.; Tande, B. M. *Separation Science and Technology*, **2011**, 46 (14), 2167-2173.
- (c) Tamada, J. A.; King, C. J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 1319-1338.
- [113] Machonkin, T. E.; Westler, W. M., Markley, J. L. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44 (4), 779-797.
- [114] (a) Wertz, J. E.; Bolton, J. R. *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, Chapman and Hall: Gran Bretaña, **1986**, p. 289-292.
- (b) Bertrand, P. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*, Springer: Suiza, **2020**, p. 224-225.

[115] Wu, H. *Journal of Molecular Graphics*, **1996**, 14 (6), 328-330.

[116] Sobre la afinidad protónica de los siloxanos véase: Martín-Fernández, C.; Montero-Campillo, M. M.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. A.*, **2017**, 121 (39), 7424-7431.