



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**REDUCCIONES CATALÍTICAS DE SUSTRATOS DERIVADOS DE
LA BIOMASA CON METALES DE LA PRIMERA SERIE DE
TRANSICIÓN**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. DIEGO ANDRÉS ROA ARDILA

DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

Ciudad de México, febrero 2023.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**REDUCCIONES CATALÍTICAS DE SUSTRATOS DERIVADOS DE
LA BIOMASA CON METALES DE LA PRIMERA SERIE DE
TRANSICIÓN**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. Diego Andrés Roa Ardila

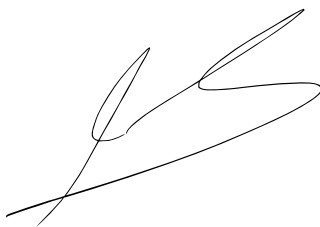


Ciudad de México, febrero 2023.

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Pankaj Sharma	Instituto de Química, UNAM
Vocal: Dra. Verónica García Montalvo	Instituto de Química, UNAM
Vocal: Dr. José Alfredo Vázquez Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal: Dr. Valentín Miranda Soto	Instituto Tecnológico de Tijuana
Secretario: Dra. Susana Porcel García	Instituto de Química, UNAM

Este trabajo fue desarrollado en el laboratorio 304 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Ubicado en el edificio B de la Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Juventino José García Alejandre.



Dr. Juventino García Alejandre

Tutor

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitir ampliar mi formación académica y profesional, recibiendo la mejor educación académica y el desarrollo de investigación excelente.

A las instancias encargadas del financiamiento de este proyecto: DGAPA-UNAM con número de proyecto IN- 200223, CONACYT con el proyecto A1-S-7657 y al PAIP de la Facultad de Química.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM y al CONACYT por el otorgamiento de la beca nacional para estudios de doctorado con número de becario 770960.

Al Dr. Juventino García Alejandre, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, su invaluable asesoría, su paciencia y constante apoyo que hicieron posible la realización de este trabajo.

Al Dr. Ronan Le Legadec y a la Dra. Susana Porcel, miembros de mi comité tutor, por las aportaciones hechas al presente trabajo.

A los miembros del jurado asignado para la revisión de esta tesis, por sus sugerencias, correcciones y comentarios, que contribuyeron a la versión final de esta.

A la Dra. Alma Arévalo Salas, por su constante apoyo, sus enseñanzas y consejos durante la realización de este trabajo.

A la M. en C. Rosa Isela del Villar Morales, por su asistencia técnica en la obtención de los análisis por Resonancia Magnética Nuclear y a la M. en C. Virginia Gómez Vidales, del Instituto de Química de la UNAM, por su asistencia técnica en los análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 304; M. en C. Uzi-Ilnet Garcia, M. en C. Antonio Torres y Óscar Lama.

Publicaciones derivadas del Proyecto

Carteles presentados en congresos internacionales:

1. Roa, Diego A.; Garcia, Juventino J.,(Noviembre 2021). *Mild reduction with silanes and reductive amination of levulinic acid using a simple manganese catalyst*. XII Simposio Internacional Investigación Química en la Frontera. Tijuana, Mexico.
2. Diego A. Roa, Juventino J. Garcia.,(Marzo 2022). *Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone using a Homogeneous Titanium Catalyst at mild conditions*. 8th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry (SILQCOM08). CDMX, Mexico.

Artículos publicados en revistas arbitradas:

1. Roa, D. A., & Garcia, J. J. Mild reduction with silanes and reductive amination of levulinic acid using a simple manganese catalyst. *Inorganica Chim. Acta*, **2021**. 516, 120167.
2. Roa, D. A., & Garcia, J. J. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous titanium catalyst at mild conditions. *J. Catal.*, **2022**, 413, 1028-1033.
3. Roa, D. A., & Garcia, J. J. Hydrosilylation and electroreduction of CO₂ using a Zirconocene Hydride Catalyst. *New J. Chem.*, **2023**, 47(9), 4504 - 4509

ABREVIATURAS

°C: Celsius.

AL: Ácido levulínico

GVL: gamma-Valerolactona

MTHF: 2-metil-tetrahidrofurano

Cp: Ciclopentadieno

Et₃SiH: Trietil silano.

TMDS: tetrametildisiloxano

PhSiH₃: Fenilsilano.

g: Gramos.

GC-EM: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

h: Horas.

HCl: Ácido clorhídrico.

ⁱPr: Isopropilo.

KCl: Cloruro de potasio

mL: Mililitro.

t: tiempo.

t-BuOK: Terbutóxido de potasio.

TBAB: Bromuro de tetrabutil amonio.

TBAF: Fluoruro de tetrabutil amonio.

THF: Tetrahidrofurano.

Contenido

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Antecedentes.....	6
2.1 Biomasa y la iniciativa del concepto de Biorrefinería	6
2.2 El ácido levulínico como plataforma química	9
2.3 Hidrosililación de carbonilos con catalizadores Manganese.....	11
2.4 Hidrogenación de carbonilos con complejos de Titanio	13
2.5 Reducción de CO₂ con complejos de Zirconio	14
3. Hipótesis	15
4. Objetivo general.....	16
4.1 Objetivos específicos.....	16
5. Discusión de resultados	17
5.1 Reducción del ácido levulínico con [Mn(CO)₅Br].....	17
5.2 Hidrogenación del ácido levulínico con [Cp₂TiCl₂].....	26
5.3 Reducción de CO₂.....	34
5.3.1 Hidrosililación de CO₂ con [Cp₂ZrHCl]	34
5.3.2 Análisis Electroquímico.....	39
6. Conclusiones	44
7. Sección experimental	46
8. Referencias	51
9. Anexos	55
10. Publicaciones.....	92
10.1 Carteles presentados en congresos internacionales.....	92
10.2 Artículos publicados en revistas arbitradas.....	94

Resumen

En la presente tesis de doctorado se informa la hidrogenación por transferencia del ácido levulínico (**AL**) usando un sistema catalítico a base de manganeso(I), utilizando el complejo comercialmente disponible $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y silanos como donadores de hidrógeno, obteniéndose metil-tetrahidrofurano (**MTHF**) con un rendimiento $>99\%$. Este sistema catalítico se usó asimismo para la aminación reductiva del **AL**, obteniéndose de manera análoga las pirrolidinas correspondientes con buenos rendimientos (48% - 94%). Los resultados mostraron una alta eficiencia y selectividad para ambos sistemas, lo que condujo a altos rendimientos utilizando condiciones de reacción suaves (100°C a 24h de reacción). Adicionalmente, se informa el uso de un sistema catalítico de un metal de transición temprana, el titanoceno comercialmente disponible, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, en la hidrogenación directa del **AL** a gama-valerolactona (**GVL**) utilizando condiciones de reacción suaves (100°C y 100 psi de H_2) y excelentes rendimientos ($>99\%$). Por último, se probaron metalocenos conteniendo metales de transición temprana (Ti y Zr) en la reacción de reducción (química y electroquímica) de CO_2 . Obteniéndose de manera selectiva la hidrosililación del CO_2 hasta metanol, entre ellos el más activo fue el metaloceno de Zirconio(IV), $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$, donde se alcanzó de manera selectiva y con excelente rendimiento (80%) la obtención de metanol con condiciones moderadas de reacción (120°C y 100 psi de CO_2). De este último se hicieron estudios de su actividad electroquímica por voltamperometría cíclica (CV) y su actividad en la electroreducción del CO_2 (**CO2RR**), el cual demostró ser catalíticamente activo en medio ácido por un incremento de la corriente catalítica (I_{cat}). Se detectaron metanol, ácido fórmico y monóxido de carbono como productos de la electroreducción de CO_2 por técnicas analíticas (CG-EM) y captura química. Para cada sistema catalítico se llevaron a cabo estudios mecanísticos, identificando y demostrando la actividad de posibles intermediarios de cada ciclo catalítico.

Summary

In the current doctoral thesis, the reduction by transfer hydrogenation of levulinic acid (**LA**) is reported using a manganese(I)-based catalytic system, with the commercially available complex $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ and silanes as hydrogen donors, obtaining methyl-tetrahydrofuran (MTHF) in >99% yield. This catalytic system was also used for the reductive amination of **LA**, obtaining the corresponding pyrrolidines with good yields (48%-94% yield). The results showed a high efficiency and selectivity for both systems, which led to increased yields under mild reaction conditions (100 °C, 24 h). Additionally, the use of a catalytic system based on an early transition metal, the commercially available titanocene, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, in the direct hydrogenation of **AL** to gamma-valerolactone (**GVL**) using mild reaction conditions (100 °C and 100 psi of H_2) and excellent yields (>99%) is reported. Finally, early transition metals (Ti and Zr) metallocenes were evaluated in the chemical and electrochemical reduction reaction of CO_2 selectively obtaining the hydrosilylation of CO_2 at the methanol level. Between them, the most active was the metallocene of Zirconium(IV), $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$, obtaining of which afforded methanol was achieved selectively and with excellent yield (80%) under moderate reaction conditions (120 °C and 100 psi of CO_2). Electrochemical studies of the latter metallocene were performed by cyclic voltammetry (CV). Besides, this compound was catalytically in the electroreduction of CO_2 (CO_2RR), increasing the catalytic current (I_{cat}). Methanol, formic acid, and carbon monoxide were detected as products of CO_2 electroreduction by analytical techniques (GC-MS) and chemical capture. For each catalytic system, mechanistic studies were carried out, identifying and demonstrating the activity of possible intermediates of each catalytic cycle.

1. Introducción

A través de la historia de la humanidad la biomasa ha sido una fuente de alimentación y energía, una fuente de medicamentos, fragancias y condimentos. No obstante, no fue sino hasta la segunda mitad del siglo XIX que inició la conversión industrial de la biomasa en químicos y materiales, con la producción de ésteres de celulosa y de linóleoum. Durante el último siglo ha ido en aumento el número de productos obtenidos a partir de la biomasa; diversos sabores y fragancias son producidos por la conversión catalítica de terpenos, surfactantes y lubricantes fabricados por la industria oleoquímica de aceites vegetales y un largo número de materias primas son obtenidas de la conversión de carbohidratos procedentes de diferentes cultivos. No obstante, los productos de la biomasa sufrieron una severa competencia económica de productos sintetizados a partir de hidrocarburos, de menor costo, por medio de rutas convencionales las cuales han sido constantemente optimizadas en los últimos cien años.^{1,2}

Nuestra sociedad utiliza una gran cantidad de energía y productos de consumo de la industria química que van desde combustibles hasta sustratos farmacéuticos. La utilización de combustibles fósiles recibía sólo aplicaciones ocasionales hasta la revolución industrial, pero los elevados niveles de producción y consumo actual nos ha vuelto dependientes de su uso para el desarrollo de materias primas.²

La continua demanda de energía y recursos, el esfuerzo mundial para reducir las emisiones de CO₂ de acuerdo con el protocolo de Kyoto, además de la disminución de las reservas de combustibles fósiles, ha dirigido la atención de diversos investigadores en la búsqueda de soluciones innovadoras y del reemplazo de las fuentes fósiles por fuentes renovables. Es así como la biomasa ha recobrado interés como fuente de materias primas de compuestos carbonados.³

En los últimos años se han incrementado los esfuerzos tanto en el contexto académico como el industrial, por encontrar formas de cómo utilizar la biomasa como fuente de compuestos orgánicos debido a su abundancia, regeneración y distribución.⁴ El uso de la biomasa es uno de los temas clave en el desarrollo sustentable debido a que las fuentes biológicas son renovables y neutras de CO₂ (huella de CO₂ virtualmente nula) en contraste con los combustibles fósiles.⁵ Las moléculas extraídas de la biomasa contienen en su estructura grupos funcionales que potencialmente requerirían un menor número de etapas en la síntesis de compuestos químicos en comparación con los hidrocarburos. Además, los productos de la biomasa podrían tener propiedades únicas comparadas con los productos derivados de los hidrocarburos, como lo son la biodegradabilidad y la biocompatibilidad. En adición los productos derivados de la biomasa adquieren un mayor valor agregado debido a que son etiquetados como “bio” o “naturales”. Este interés va unido a programas gubernamentales tales como el programa de biomasa del Departamento de Energía de los Estados Unidos, y la implementación del plan de acción de 2006 de la organización SUSCHEM en Europa que promueven el incremento del uso de materias primas renovables para la producción química y de energía.⁶

Desde el punto de vista de procesos sustentables la biomasa permitiría vencer ciertos objetivos asociados a la industria química: disminución de la contaminación, disminución del uso o producción de químicos peligrosos, reducción de materiales de desecho por tecnologías de conversión más eficientes y el uso de biomasa (con huella de carbono cero) como crudo en conjunto como una fuente de energía renovable. El concepto de “biorrefinería” el cual incluye la integración de procesos de conversión para la generación de combustibles y la producción de químicos de valor agregado utilizando todos los átomos de carbono de la fuente (economía atómica) hace que la química verde cumpla un mayor rol en su realización.⁷

Hasta ahora, los sistemas catalíticos para la hidrogenación de derivados de la biomasa han estado basados principalmente en metales nobles.⁸ Sin embargo, debido a su poca abundancia y costos constantemente en aumento, sus aplicaciones prácticas y la sustentabilidad de la biorrefinería en sí misma está limitada. Como una alternativa a los catalizadores de metales nobles, el diseño de catalizadores de metales no-nobles y principalmente los metales de la primera serie de transición (e.g Ti o Mn), ha ganado mucha atención para su uso en la valorización de derivados de la biomasa, el cual se ha convertido en un tema muy atractivo de investigación en los últimos años.⁹

2. Antecedentes

2.1 Biomasa y la iniciativa del concepto de Biorrefinería

La IUPAC en su *Gold book* define a la biomasa como “Material producido por el crecimiento de microorganismos, plantas o animales”,¹⁰ pero su reciente interés se refiere al material de desecho de esta biomasa, que no tiene un uso directo, como alimento, drogas o fibras procedentes de esta. El foco de interés se encuentra en el uso del material desechado, e.g. de la industria agropecuaria, sargazo y/o bio-sólidos de desechos urbanos. Idealmente, el foco se encuentra en un futuro en el que todas nuestras necesidades sean satisfechas con productos hechos de recursos renovables, y esos mismos productos sean en sí mismos reciclados en nuevos productos. Las materias primas no sean tóxicas (en el caso de la biomasa), muchos de los productos podrían ser biodegradables (en el caso de la producción de nuevos biopolímeros), y las emisiones de gases de efecto invernadero se compensan completamente con el consumo de CO₂ (huella de carbono virtualmente nula), a diferencia de las fuentes fósiles que aumentan la producción total de CO₂ atmosférico. Bajo este objetivo se ha empezado a cimentar las bases de la Biorrefinería, la cual la define la Agencia Internacional de Energía-Bioenergía (IEA Bioenergy, en inglés) como “El proceso sostenible de la biomasa en una gama de productos bio-basados (alimentos, piensos, productos químicos, materiales) y bio-energía (biocombustibles, energía y/o calor)”.¹¹ De manera análoga a la refinería convencional de fuentes fósiles, es necesaria la acción de catalizadores para llevar a cabo las transformaciones químicas de la materia prima de manera selectiva y temperaturas de reacción más bajas, para que el proceso sea sustentable de manera ambiental y energética. En la **Figura 1**, se muestra un esquema simplificado del concepto de biorrefinería, con base en la económica circular.¹²

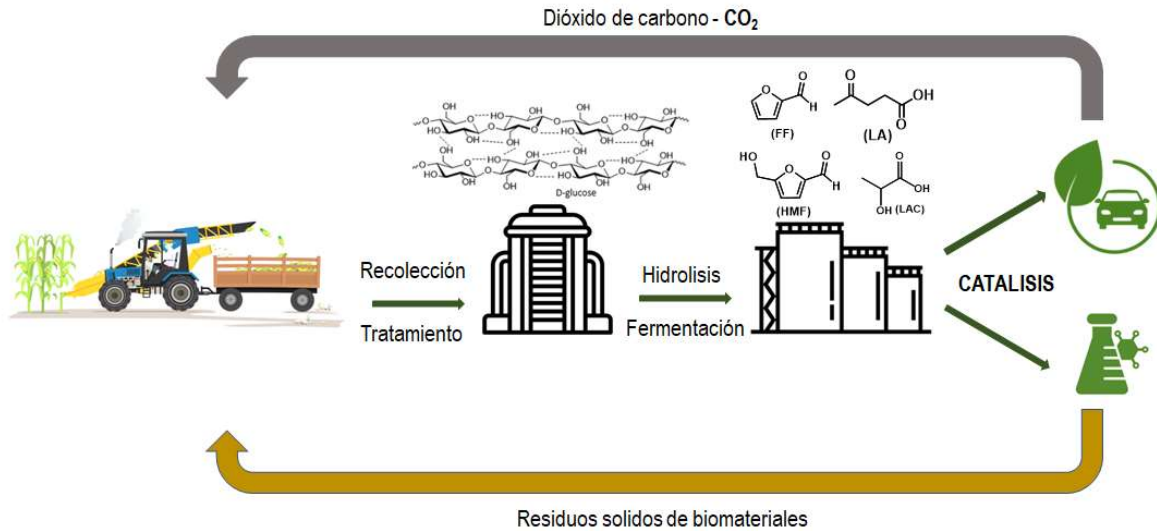


Figura 1. Esquema simplificado del concepto de biorrefinería

Existen tres clases generales de materias primas derivadas de la biomasa que son apropiadas para la producción de combustibles renovables: materias primas amiláceas (incluidos los azúcares), materias primas de triglicéridos y materias primas lignocelulósicas. Las estructuras químicas representativas de los almidones y los triglicéridos se comparan con las de la celulosa, el componente predominante de la biomasa lignocelulósica. En la **Figura 2** se muestran diferentes biocombustibles que se pueden obtener con cada una de estas materias primas.¹³ Las materias primas amiláceas están compuestas por polisacáridos de glucosa unidos por enlaces glucosídicos α , como la amilosa y la amilopectina, que se hidrolizan fácilmente en los monómeros de azúcar constituyentes, lo que facilita su procesamiento, como en las instalaciones de bioetanol de primera generación. Las materias primas de triglicéridos son aquellas compuestas de ácidos grasos y glicerol derivados tanto de fuentes vegetales como animales. Las fuentes de triglicéridos para la producción de biodiesel incluyen varios aceites vegetales, productos derivados del aceite de desecho (p. ej., grasa amarilla) y fuentes de algas. La biomasa lignocelulósica es la clase de biomasa más abundante, ya que contribuye a la integridad estructural de las

plantas y, por lo tanto, siempre está presente, mientras que el almidón y los triglicéridos solo están presentes en algunos cultivos. En general, la mayoría de los cultivos energéticos y la biomasa residual considerada para la producción de energía son materias primas lignocelulósicas, con ejemplos que incluyen desechos de pastos y trigo, residuos agrícolas, desechos municipales y desechos del procesamiento de la madera. La lignocelulosa se compone de tres fracciones diferentes: lignina, hemicelulosa y celulosa.¹⁴

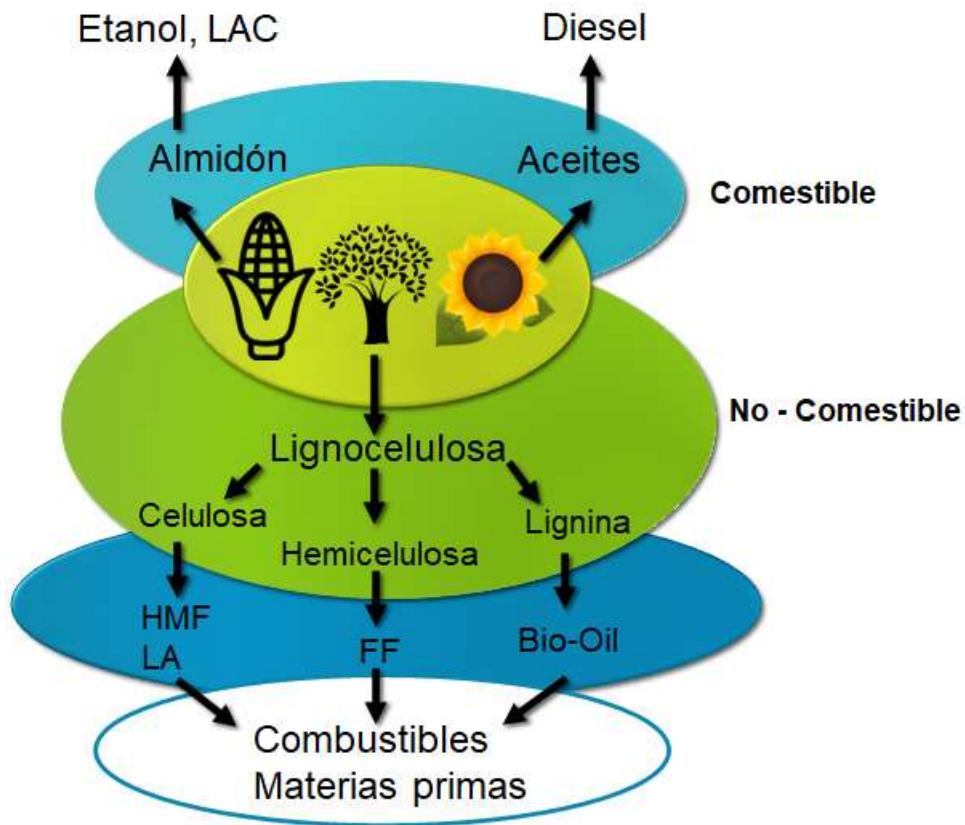
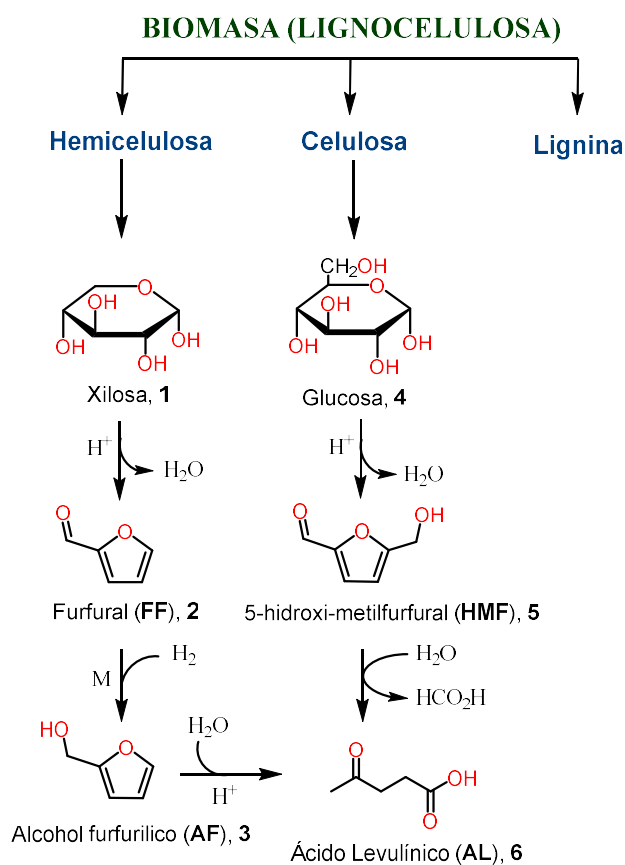


Figura 2. Materias primas derivadas de la biomasa y plataformas para la conversión a biocombustibles.

2.2 El ácido levulínico como plataforma química

Las moléculas más pequeñas producidas de la ruptura de estos tres componentes principales de la lignocelulosa, y que corresponderían a una etapa más avanzada en el proceso de biorrefinería, se obtienen las llamadas plataformas químicas iniciales (IPC's). El Departamento de Energía de los Estados Unidos, realizó un análisis y proyección económica de cada una de ellas, para así evaluar su potencial uso para la elaboración de materias primas o productos de uso actual, o nuevos productos de interés de gran demanda actual. Entre las 12 plataformas químicas seleccionadas con una mayor proyección, se encuentra el ácido levulínico, que además es el principal producto de la hidrólisis de la hemicelulosa, **Esquema 1.**^{15,16}



Esquema 1. Obtención del ácido levulínico (AL) a partir de la lignocelulosa.

El ácido levulínico (**AL**) es una de las moléculas derivadas de la biomasa más interesantes porque ofrece dos grupos funcionales reactivos y está disponible comercialmente a bajo costo como residuo de celulosa.¹⁷ El presente trabajo se centra en los productos de hidrogenación de **AL** tales como; el ácido hidrovalérico (**AH**) usado en la industria de pinturas, el 1-4 pentanodiol (**1,4-PDO**) usado como monómero para la elaboración de polímeros y en la química fina, la γ -valerolactona (**GVL**) y el 2-metiltetrahidrofurano (**MTHF**), estos dos últimos usados como aditivos para combustibles y disolventes, **Figura 3**.¹⁸

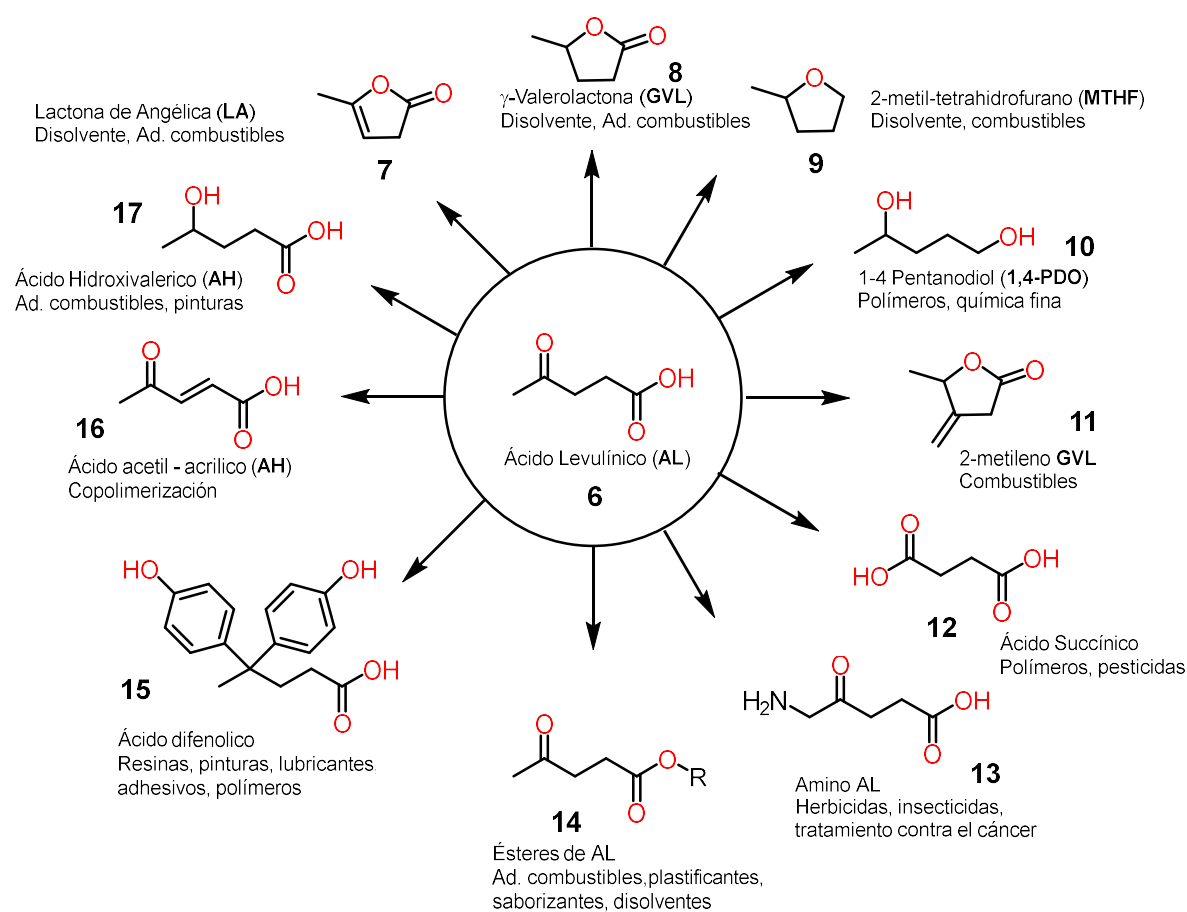


Figura 3. Diversos productos derivados del ácido levulínico (**AL**).

Hasta el momento, la mayoría de los sistemas catalíticos para la conversión de **AL** se basan en metales nobles, especialmente en la hidrogenación del **AL** a **GVL** o **2-MTHF**.¹⁹ Sin embargo, debido a la baja abundancia de metales nobles, el uso de estos metales conduce

a un aumento en los costos de catálisis de la biorrefinería y una menor sustentabilidad. Como alternativa a los catalizadores de metales nobles, el diseño de catalizadores de metales no nobles, principalmente metales de primera serie de transición, ha ganado mucha atención para su uso en la valorización de LA, que se ha convertido en un tema de interés.^{20,21,22}

2.3 Hidrosililación de carbonilos con catalizadores Manganese

Existen diversos reportes de reducción de compuestos carbonílicos con catalizadores homogéneos de manganeso,²³⁻²⁶ pero para los objetivos del presente proyecto nos centraremos en la reacción de hidrosililación. Las reacciones de hidrosililación de compuestos carbonílicos se desarrollaron desde hace ya varios años, siendo el primer caso reportado por Yates et. al en 1982, usando $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ para la hidrosililación de cetonas bajo luz ultravioleta, obteniendo bajos rendimientos (5%). No fue hasta 1996 cuando Cutler et. al usó el complejo $[(\text{PPh}_3)\text{Mn}(\text{CO})_4\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ para la hidrosililación de cetonas, donde se evidenció la alta actividad de los complejos de Manganeso(I), para este tipo de transformaciones, logrando la reducción de la acetofenona en menos de 4 minutos y con 2.4 mol% de carga de catalizador.²⁷ A lo largo de los años se han diseñado diversos complejos de Manganeso(I), usando diversos ligantes; arenos, salen, carbenos y/o pinzas para este tipo de reactividad (**Figura 4**).²⁸⁻³² En estas últimas destaca el catalizador desarrollado por Trovitch (**Figura 4, e**), el cual es hasta la fecha el más activo en las reacciones de hidrosililación de carbonilos de los metales primera serie de transición, usando tan solo 0.01 mol% se obtiene la conversión de la acetofenona en menos de 4 min a temperatura ambiente.³²

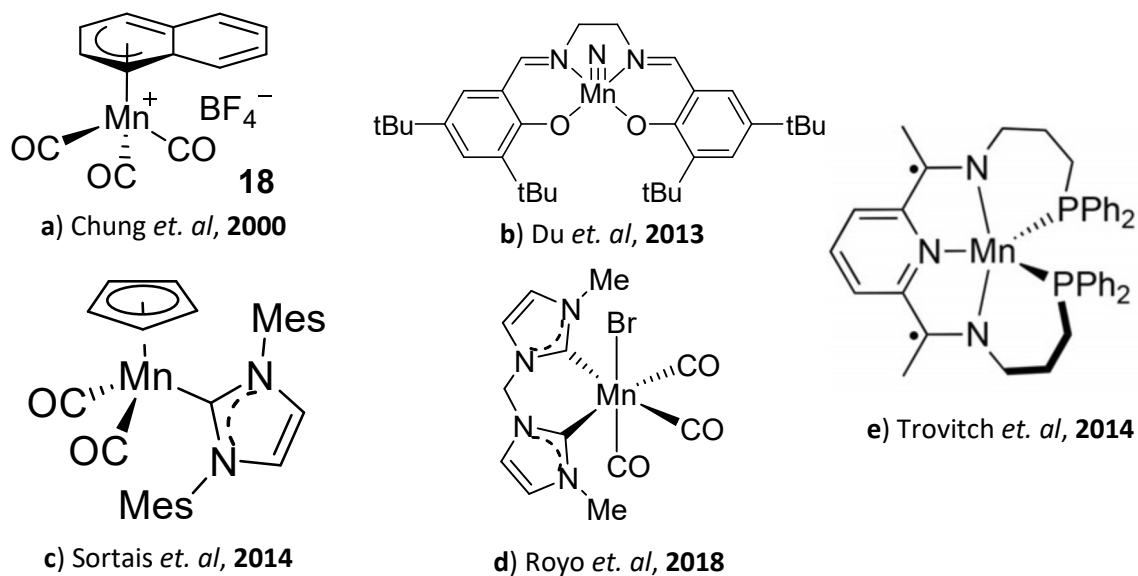


Figura 4. Ejemplos de pre-catalizadores en la hidrosililación de carbonilos basados en manganeso.

La catálisis homogénea que utiliza complejos organometálicos de manganeso ha logrado un importante progreso durante la última década y continúa atrayendo una atención considerable de la comunidad académica.^{33,34} En particular, desde el descubrimiento inicial de los primeros sistemas catalíticos de (des)hidrogenación basados en Mn eficientes por parte de Beller y Milstein a principios del 2016, este tema se convirtió rápidamente en una de las áreas emergentes en catálisis.^{35,36}

Sin embargo, el análisis de la literatura reciente pone en evidencia que las arquitecturas de ligantes tridentados (o pinzas) no son obligatorias para el diseño de catalizadores de hidrogenación de manganeso eficientes, ya que los complejos que contienen ligantes bidentados menos elaborados pueden ser competitivos o, a veces, incluso superiores en términos de actividad catalítica y/o ámbito de aplicación.³⁷ Además, algunos de estos exitosos sistemas catalíticos de Manganeso(I) contienen solo ligantes donantes

espectadores o incluso se basan únicamente en precursores del carbonilo metálico, lo que indica la existencia de mecanismos de reacción no convencionales que sin duda surgen de la especificidad de la química de complejos organometálicos de manganeso.³⁸

2.4 Hidrogenación de carbonilos con complejos de Titanio

Debido a su alta abundancia (el segundo metal de transición más abundante en la corteza terrestre)³⁹ y su baja toxicidad, el uso de catalizadores de titanio es muy atractivo para el desarrollo de reacciones sostenibles. Existen pocos reportes de la reducción catalítica de carbonilos con titanio, entre ellos destacan los resultados obtenidos por Buchwald a finales de los 80's usando titanocenos para la reacción de hidrosililación de carbonilos (**Figura 6**), pero desde aquel entonces ha habido pocos avances. Las reacciones de hidrogenación clásica (utilizando H₂) con catalizadores homogéneos de titanio rara vez se han explorado, y solo se ha informado la hidrogenación catalítica de alquenos con derivados de titanoceno(IV)⁴⁰ y la hidrogenación catalítica asimétrica de iminas y enaminas con un derivado quiral de anza-titanoceno(IV). El hidruro de (anza)titanoceno(III) se ha propuesto como una especie transitoria catalíticamente activa.⁴¹⁻⁴² Recientemente se informó sobre el uso de complejos de Titanio(II) con ligantes voluminosos de tipo guanidato en la hidrogenación catalítica de compuestos insaturados (**Figura 7**).⁴³

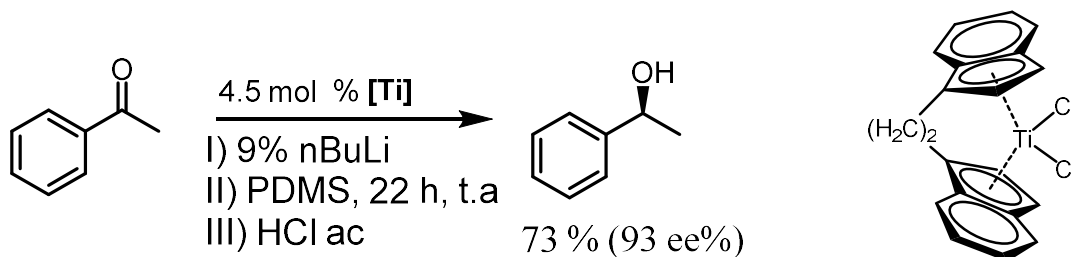


Figura 6. Reacción asimétrica de hidrosililación de acetofenona con un ansa-metaloceno de Titanio(IV).

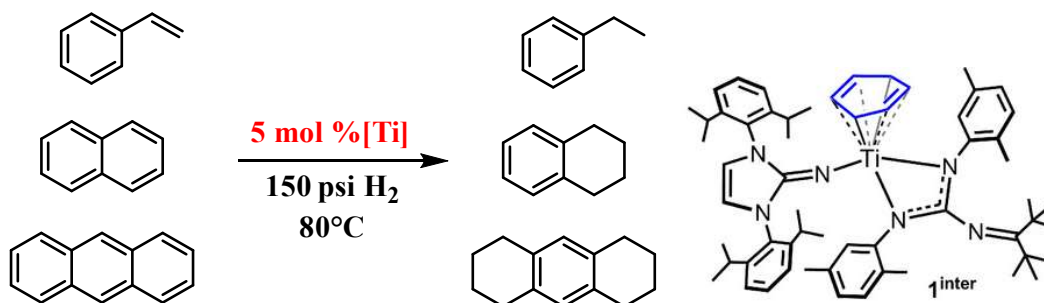


Figura 7. Hidrogenación de arenos con un complejo de Titanio(II) con ligantes tipo guanidato.

2.5 Reducción de CO₂ con complejos de Zirconio

El uso de zirconio en sistemas (electro)catalíticos para la reducción de CO₂ ha sido desatendido, a pesar de que es el cuarto metal de transición más abundante en la corteza terrestre.³⁹ Hasta donde sabemos, sólo dos sistemas catalíticos usando catalizadores homogéneos de zirconio han sido informados, usando hidrosilanos en la reducción de CO₂ hasta metano, pero estos además de usar ligantes voluminosos y de síntesis elaborada, necesitan un ácido de Lewis como co-catalizador para llevar a cabo la reacción.⁴⁴⁻⁴⁵ Sin embargo, no se han reportado sistemas (electro)catalíticos que usen complejos de zirconio con ligantes simples y comercialmente disponibles para la reducción selectiva de CO₂.

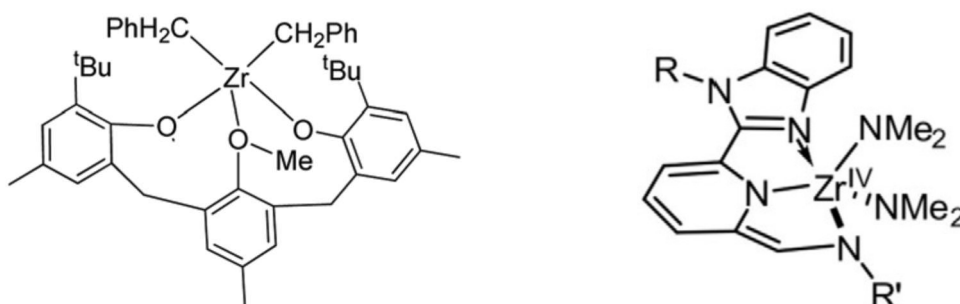


Figura 8. Pre-catalizadores de zirconio en la hidrosililación de CO₂ reportados previamente.

3. Hipótesis

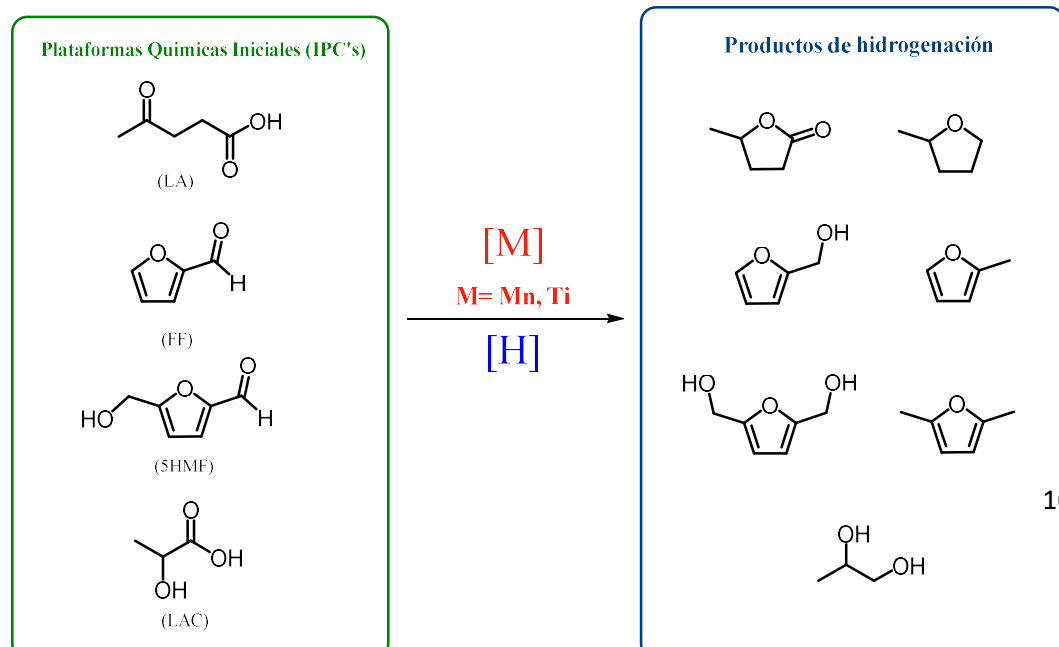
Catalizadores o Pre-Catalizadores de metales abundantes de la primera serie de transición como el Mn y Ti, podrán generar especies activas para la hidrogenación (o hidrogenación por transferencia) de los grupos carbonilos o carboxílicos de compuestos derivados de la biomasa, obteniéndose productos de mayor interés para la industria, o bloques de construcción para síntesis orgánica.

4. Objetivo general

- Hidrogenar derivados de la biomasa con catalizadores de Mn y Ti para formar productos de mayor valor agregado para la industria o la química fina.

4.1 Objetivos específicos

- Hidrogenar plataformas químicas derivadas de la biomasa, especialmente aquellas con grupos carbonilos o carboxílicos tales como; ácido levulínico, furfural, 5-hidroximetil-furfural y/o ácido láctico, para obtener productos de mayor valor agregado, potencialmente útiles para la industria o como bloques de construcción para química fina.
- Estudiar el mecanismo de la reacción con la posible identificación de intermediarios y especies activas.
- Desarrollar sistemas de reacción que cumplan en lo posible los principios de la química verde y sustentable.



5. Discusión de resultados

5.1 Reducción del ácido levulínico con $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$

Inicialmente se evaluó la actividad catalítica del complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ con el objetivo de tener un complejo de manganeso simple y comercialmente disponible por las razones mencionadas anteriormente. Por lo tanto, los resultados describen la optimización de la reactividad con respecto a las cargas catalíticas de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ según la reacción representada en la **figura 9** con los detalles experimentales de la **Tabla 1**.

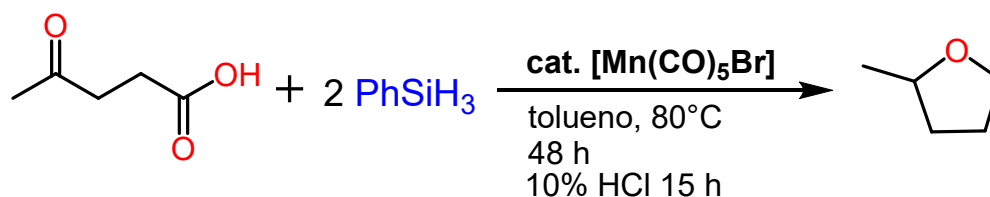


Figura 9. Reducción del ácido levulínico con $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

Tabla 1. reducción del ácido levulínico con diferentes cargas de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

Entrada	% mol $[\text{Mn}]$	t (h)	% Rend ^a
1	0	48	0
2	1	48	74
3	4	24	~99
4	3	40	~99
5	2.5	48	~99
6 ^b	2.5	48	~99
7	2	48	95

^a Rendimientos determinados por CG-EM

^b Prueba de la gota de mercurio

En consecuencia, se seleccionó la carga de catalizador óptima de acuerdo con las condiciones de la entrada 5, donde se tuvo un mayor rendimiento con la carga de catalizador más baja. Bajo estas condiciones, se evaluó la temperatura óptima de reacción como se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Efecto de la temperatura

Entrada	T (°C)	t (h)	% Rend ^a
1	80	48	~99
2	100	15	96
3	100	24	~99

^a Rendimientos determinados por CG-EM

Con las condiciones optimizadas disponibles, se consideró a continuación el uso de un hidrosilano más barato; por lo tanto, se usó el tetrametildisiloxano (TMDS). Además del menor costo, este silano es menos susceptible a la hidrólisis, lo que abre la posibilidad de usar disolventes sin previo secado y un proceso de manejo menos riesgoso. El cual resultó que a las condiciones previamente optimizadas se obtuvo de manera análoga el MTHF de manera selectiva y con un excelente rendimiento. Posteriormente, el producto deseado MTHF, se pudo aislar mediante destilación simple a presión reducida con muy buenos rendimientos.

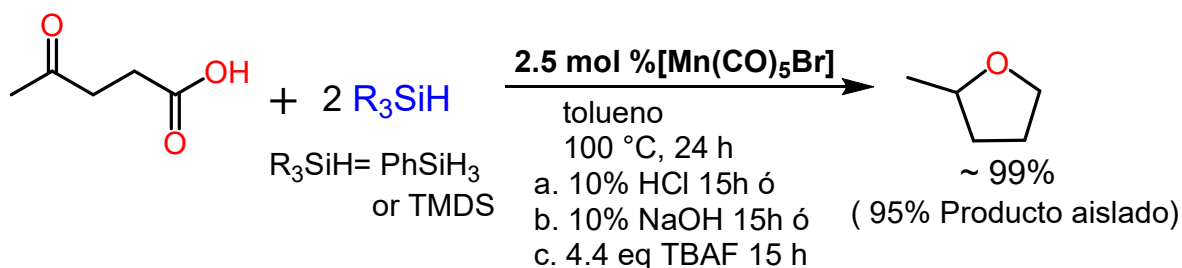


Figura 10. Reducción optimizada del AL con silanos.

Usando las condiciones optimizadas descritas anteriormente, se estudió la reacción en presencia de aminas primarias y fenilsilano para obtener las pirrolidinas correspondientes

como se representa en la **Figura 10**; los principales resultados experimentales se muestran en la **Tabla 3**.

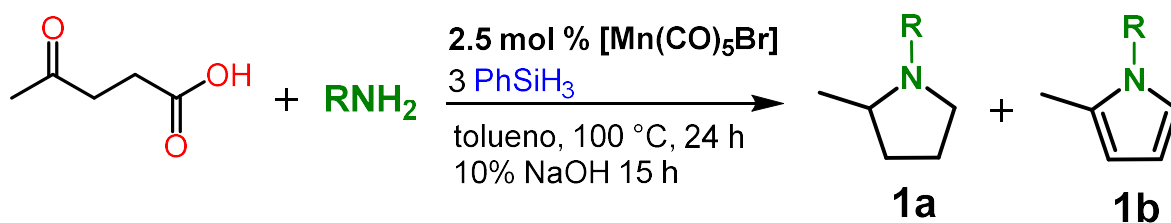
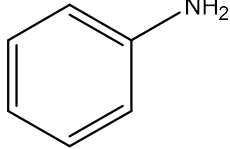
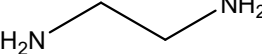


Figura 11. Aminación reductiva del ácido levulínico con silanos y aminas primarias.

Tabla 3. Aminación reductiva de AL con PhSiH₃ catalizada por [Mn(CO)₅Br]

Entrada	Amina	%1a ^a	%1b ^a
1		94	6
2		87	13
3		95	5
4		95	5
5		91	9
6		48	52

			
7		90	10

^a Rendimientos determinados por CG-EM

Para cuantificar y aislar los productos incluidos en la **Tabla 3**, en su lugar se prepararon los clorhidratos correspondientes; los rendimientos aislados se muestran en la **tabla 4**.

Tabla 4. Rendimientos aislados de los clorhidratos obtenidos.

Entrada	Amina	% Rend
1	BuNH ₂	88
2	sBuNH ₂	70
3	BnNH ₂	85
4	PhNH ₂	40

Se realizó el monitoreo de un experimento con cantidades estequiométricas de reactivos mediante ¹H-RMN para comprender el mecanismo de reacción de la reacción de hidrosililación presentada. De particular interés fue la región de campo alto del espectro porque en esta región se puede evaluar la presencia de hidruros, por la posible formación de intermediarios de tipo monohidruro o dihidruro.⁴⁶ El resultado de cada espectro se muestra en la **Figura 12**.

Como se ve en la **Figura 12**, se observó la formación de varias señales en la región de hidruros en la primera hora de calentamiento. Cabe destacar que la señal a -7.9 ppm se informó anteriormente para el hidruro [Mn(CO)₅H].⁴⁷ Este también fue detectado por CG-EM (**Figura A1**) y puede ser un complejo catalíticamente activo.

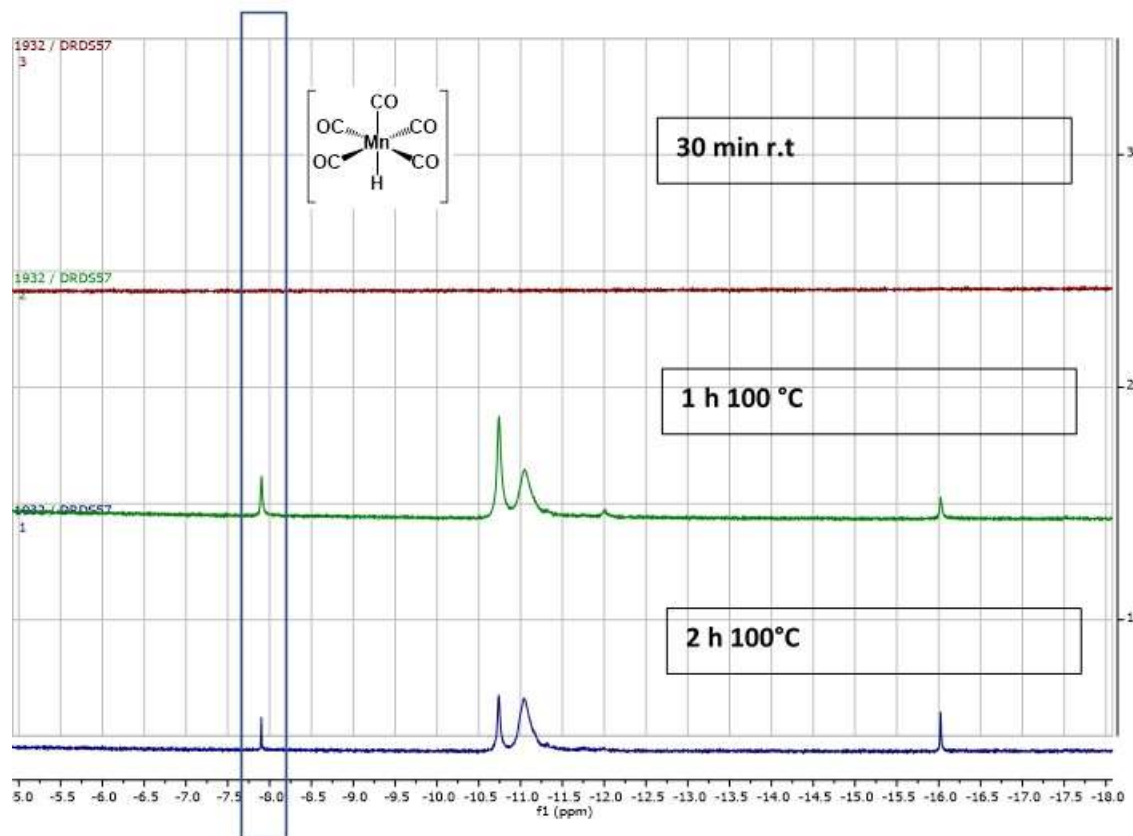


Figura 12. ^1H -RMN (600 MHz) para la reacción estequiométrica con $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

La señal ubicada en -11.05 ppm en el espectro se asigna al complejo sigma con el silano $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{PhSiH}_3)]$. Esto está estrechamente relacionado con otros complejos de manganeso previamente asignados en un desplazamiento químico similar.⁴⁸ Las señales ubicadas en -10.75 ppm y -16 ppm pueden asignarse a hidruros que contienen una molécula de ácido levulínico coordinada al haber desplazado un ligante carbonilo en el hidruro insaturado $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{H}]$. Se espera que este último cambie a campos más altos con respecto a $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ como se observa en la **Figura 12**.

Por lo tanto, se propone una posible ruta de reacción en la **Figura 13** para la formación completa de MTHF y una propuesta mecanística para la formación de GVL en la **Figura 14**. En cuanto a la ruta de reacción, la propuesta considera los fragmentos observados durante el seguimiento de la reacción por CG-EM. Así, inicialmente se propone la reacción de AL

con el hidrosilano (*vide infra*) y se forma el silil-éster correspondiente (**Figura 13, reacción 1**). Este silil-éster luego se reduce catalíticamente a GVL (**reacción 2**) y luego se reduce a 2-metil-2,3-dihidrofurano (MTDF) (**reacción 3 y 4**); finalmente, se reduce completamente y en conjunto con una hidrólisis se obtiene el MTHF (**reacción 5 y 6**).

La propuesta mecanicista comienza con la formación de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ a través de una reacción con el hidrosilano y $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$. Este compuesto sufre la pérdida de un ligante carbonilo (complejo **B**) para generar el sitio vacante necesario para la coordinación del silil-éster (complejo **C**) (**Figura 14**). Aquí, se propone una coordinación de tipo terminal como en mecanismos estrechamente relacionados que utilizan catalizadores de Manganeso (I).^{49,50,51} A este paso le sigue una inserción del hidruro en **C** en el grupo carbonilo del AL para generar **D**; La ciclación intramolecular del ligante alcoxi ocurre junto con un grupo silanóxido (complejo **E**) seguida de una liberación de GVL para generar **F**. Finalmente, una reacción de transmetalación del ligante silanoxi en el complejo **F** con el hidrosilano entrante regenera la especie activa $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ junto con el silanol correspondiente.

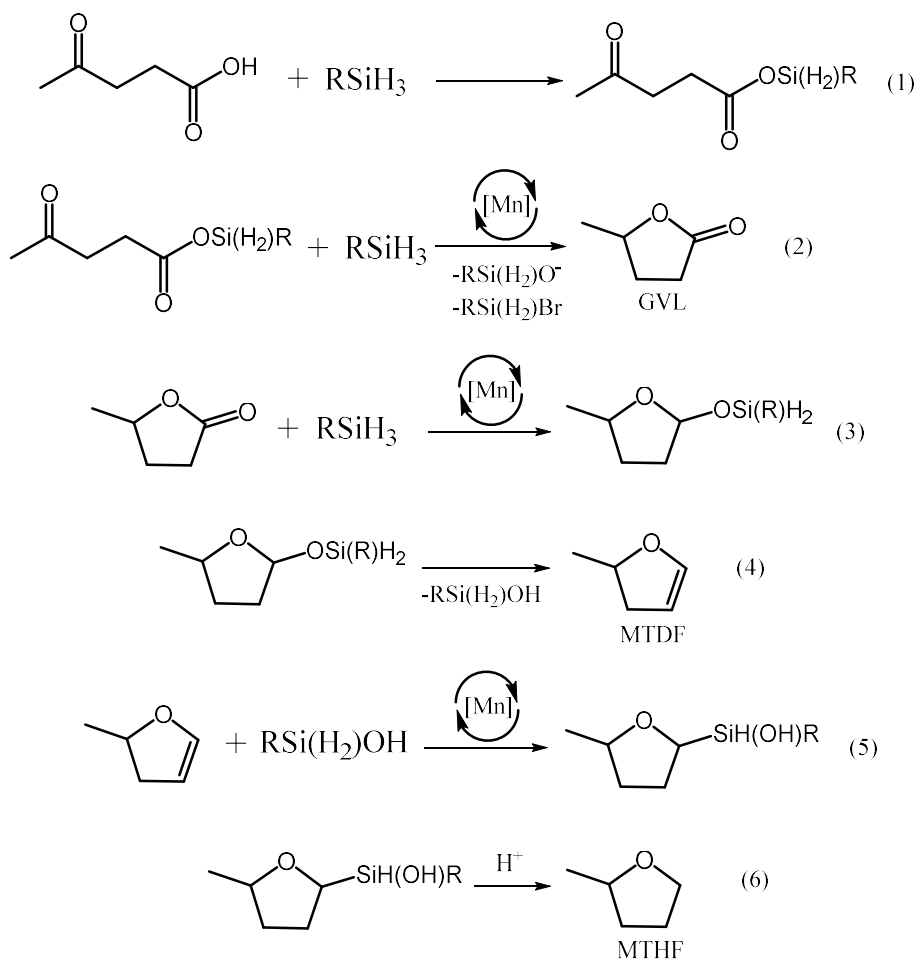


Figura 13. Ruta propuesta para la formación de MTHF.

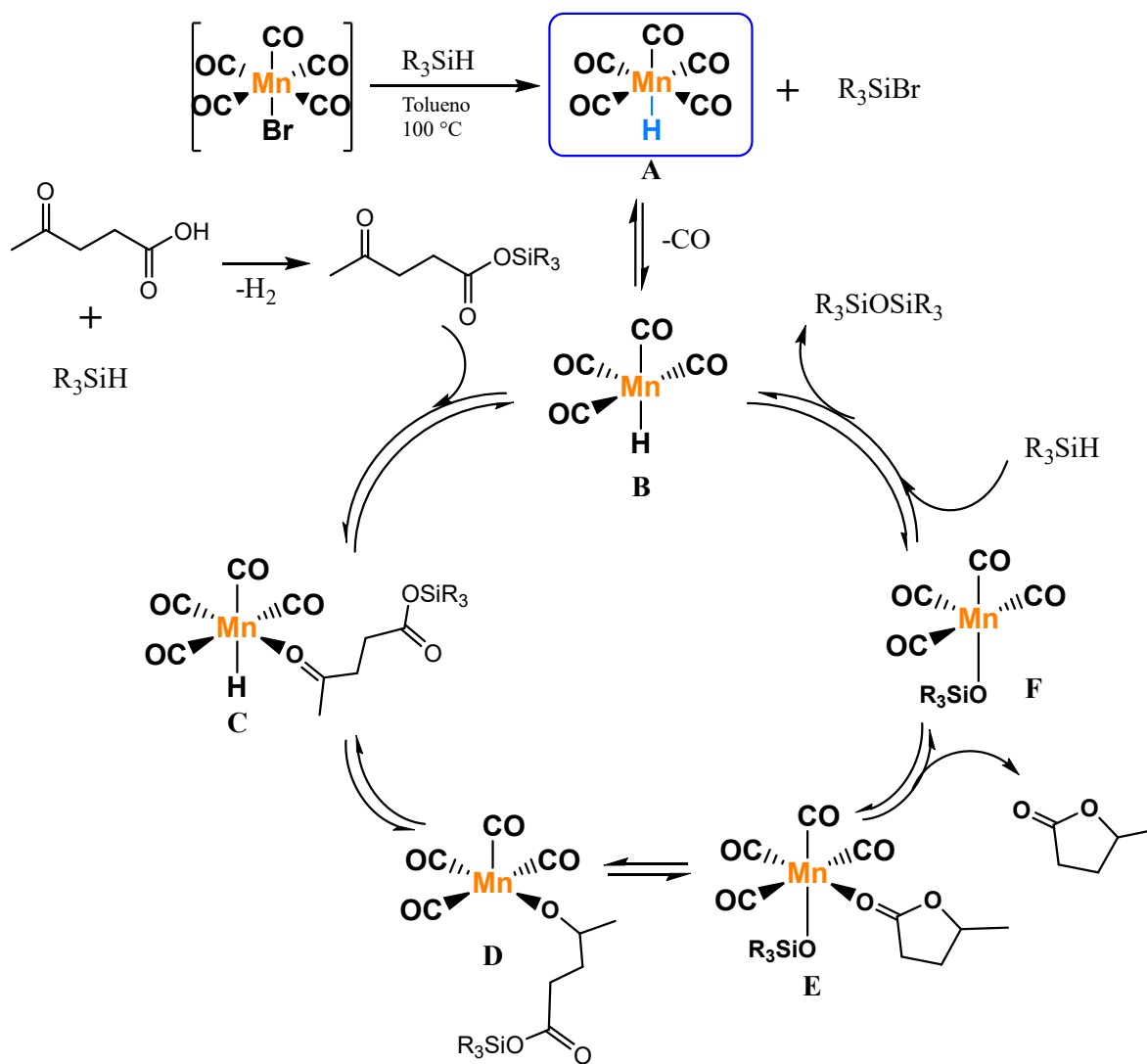


Figura 14. Mecanismo propuesto para la formación catalítica de GVL.

Para confirmar la identidad de la señal ubicada a -7.9 ppm, se sintetizó independientemente el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ según el procedimiento informado (ver **Figura 15**).⁴⁷

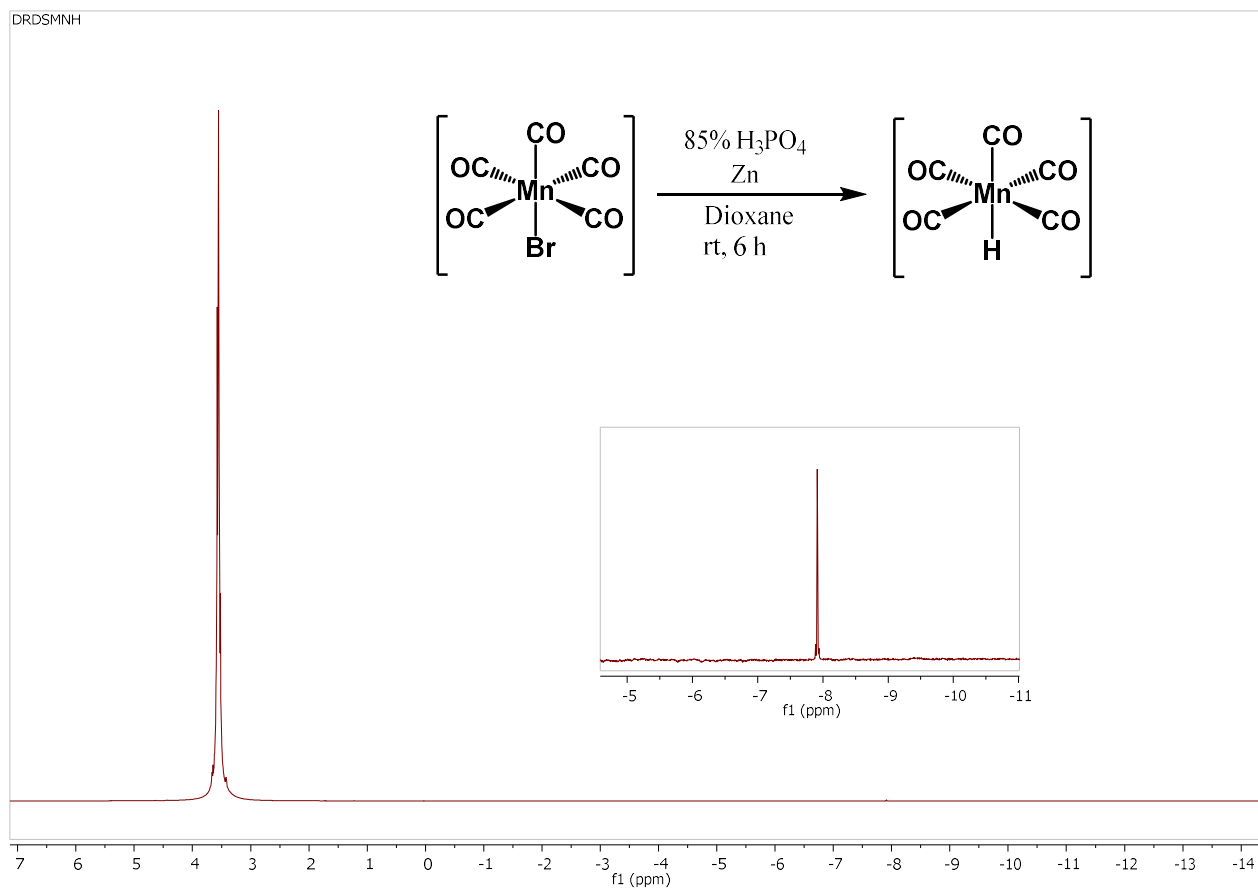


Figure 15. ^1H -RMN (600 MHz) de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$.

Una muestra de dicho complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ se usó en las condiciones catalíticas optimizadas descritas anteriormente para la reacción de reducción (**Figura 10**). Este hidruro fue capaz de reducir catalíticamente al AL. Sin embargo, se observó un cambio en la selectividad (**Figura 16**), y esto puede deberse a la formación inicial del silil-éster (**Figura 13, reacción 1**) justo antes de la formación de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ a partir de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ que permite la protección del grupo carboxílico con un buen grupo saliente ($\text{R}(\text{H}_2)\text{SiO}-$) para producir GVL como se ilustra en la **Figura 14**. En el segundo caso, $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ reacciona directamente con el grupo ácido libre del AL reduciéndolo al alcohol correspondiente (5-hidroxi-pentan-2-ona).

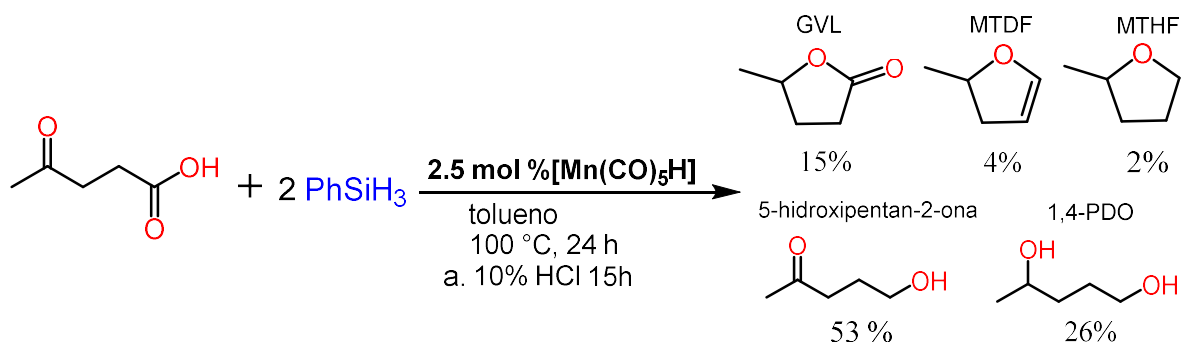


Figura 16. Reacción de reducción con el hidruro $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$.

5.2 Hidrogenación del ácido levulínico con $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$

El uso de $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ en la reacción de hidrogenación del AL a GVL a través de la formación del hidruro de Titanio(III), $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ ⁵² se inspiró en el trabajo de Brintzinger,⁵³ quien aisló y caracterizó ese compuesto y originalmente lo preparó mediante la reacción de $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ con *i*PrMgCl.^{53,54} Esta mezcla de reacción se caracterizó inicialmente por espectroscopia ultravioleta/visible (UV/Vis) (ver **Figura A19**), en la que se observó la aparición de una banda de absorción a 616 nm, diferente a la absorción del producto de reducción de Titanio(III) $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$, asignado a 730 nm (ver **Figura A20**)⁵⁵. El análisis por FTIR arrojó una señal alrededor de 1460 cm^{-1} y se asignó a los hidruros puente como se muestra en la **Figura 17** (consulte la **Figura A21**).⁵² La disolución de la reacción entre $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ con *i*PrMgCl se analizó por ^1H -RMN en el cual se detectó un singulete en -4.2 ppm (consulte la **Figura A22**), que no se había informado previamente para $[\text{Cp}_2\text{TiH}]_2$.

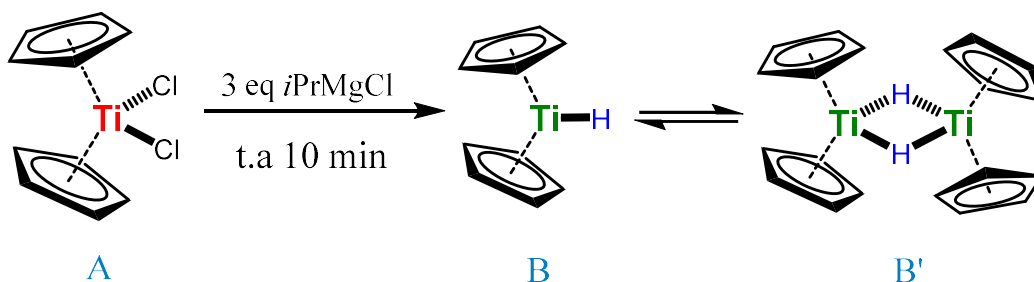


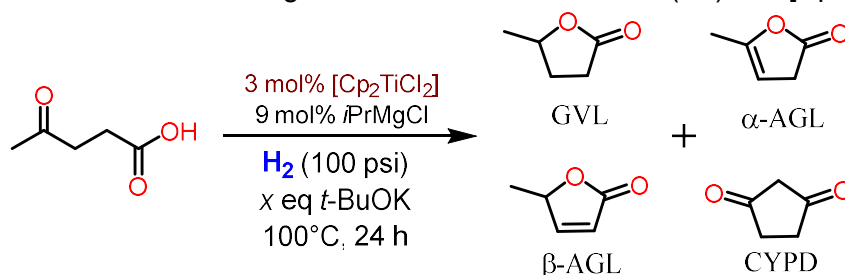
Figura 17. formación y equilibrio del hidruro de titanoceno(III).

Considerando la formación *in-situ* del complejo $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$, se evaluó $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ en la hidrogenación del AL, utilizando *t*-BuOK como aditivo para la reacción (**Tabla 5**). Como se observa en la entrada 1, sin la presencia del aditivo, no se observó actividad catalítica; sin embargo, el uso de *t*-BuOK en las mismas condiciones condujo a una mejora significativa en la conversión de la reacción general (entrada 2). Aunque la GVL fue el principal producto resultante, la selectividad se distribuyó entre los cuatro productos observados. Con el fin de mejorar este paso, se incluyó *t*-BuOH como codisolvente en la reacción, con objeto de promover la transferencia de protones y evitar la formación de productos de deshidratación (lactonas de Angélica [α y β] y 1,3-ciclopentadiona [CYPD]) y de esta manera favorecer la producción de productos de hidrogenación, como la GVL. El uso de *t*-BuOH excluye la posibilidad de un proceso de hidrogenación por transferencia. En efecto, como se observa en la entrada 3, el uso de *t*-BuOH favoreció la formación del producto de hidrogenación GVL disminuyendo notablemente los productos de deshidratación.

Teniendo en cuenta la naturaleza ácida del AL, siempre se usa un exceso estequiométrico de base, como se puede ver en las entradas 4 y 5. En la entrada 4, se usó solo la base suficiente para desprotonar el AL presente en el medio de reacción, pero con tres equivalentes de base favorecieron completamente la ruta de hidrogenación (entrada 5). En este punto, se encontró que sólo 2.5 eq. de *t*-BuOK era necesario para mantener el mejor compromiso en selectividad y conversión.

Se probaron otras bases, como NaOH, KOH y *t*-BuONa en las condiciones de reacción optimizadas, y tanto *t*-BuONa como *t*-BuOK condujeron a una mejora en la conversión y selectividad de GVL, destacando que, sin importar el contraión presente en la base, la fuerza de la base es el factor importante (ver **Tabla A1**).

Tabla 5. Reacción de hidrogenación del Ácido levulínico (AL) con $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$.^a



Entrada	Eq <i>t</i> -BuOK	disolvente	α -AGL	β -AGL	CYPD	GVL	% Conv
1	0	THF	5	0	0	0	5
2	2	THF	28	8	17	47	>99
3	2	THF/ <i>t</i> -BuOH ^b	24	3	0	73	>99
4	1	THF/ <i>t</i> -BuOH ^b	33	10	20	37	>99
5	3	THF/ <i>t</i> -BuOH ^b	0	0	0	>99	>99
6	2.5	THF/ <i>t</i> -BuOH ^b	0	0	0	>99	>99

^a Las reacciones se realizaron usando 0.012 mmol de $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ con 0.036 mmol de *i*PrMgCl, 0.415 mmol de AL a 100 C bajo 100 psi de H_2 . Los rendimientos y conversión se determinaron por CG-EM.

^b THF/*t*-BuOH en una proporción 1:1 (3 ml totales).

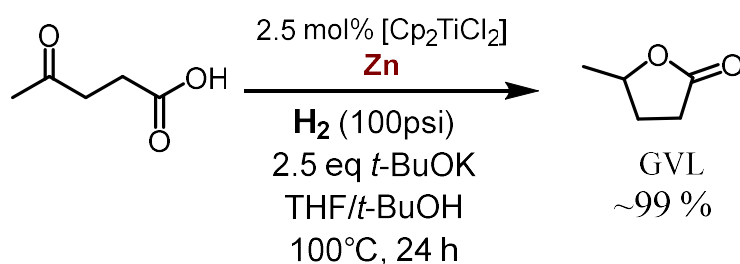
Por otro lado, la carga de catalizador se evaluó como se muestra en la **Tabla 6**. Se encontró que la carga de catalizador óptima era 2.5 % mol para producir selectivamente GVL (entrada 3). Aunque la reacción de hidrogenación se produjo con una carga de pre-catalizador más baja (1.0 % mol), fue necesario un tiempo de reacción más largo (96 h) para lograr la conversión total, mientras se conservaba la selectividad de la reacción (entrada 7). La presencia del pre-catalizador de titanio es crucial para que se produzca la hidrogenación, como se demuestra en el experimento de control en la entrada 1. El rendimiento y la selectividad en el experimento de la gota de mercurio (entrada 4) son consistentes con un sistema catalítico homogéneo.

Table 6. Evaluación de la carga del pre-catalizador [Cp₂TiCl₂].^a

Entrada	% mol [Ti]	t (h)	α-AGL	β-AGL	GVL	% Conv
1	0	24	98	2	0	>99
2	3	24	0	0	>99	>99
3	2.5	24	0	0	>99	>99
4 ^b	2.5	24	5	0	95	>99
5	2	24	4	0	96	>99
6	1	24	78	2	20	>99
7	1	96	0	0	>99	>99

^a Las reacciones se realizaron usando 3 eq de *i*PrMgCl con respecto al [Cp₂TiCl₂], 0.415 mmol de AL a 100 C bajo 100 psi de H₂ en THF/*t*-BuOH 1:1. Los rendimientos y conversión se determinaron por CG-EM. ^b Prueba de gota de mercurio

Para ampliar la versatilidad del sistema catalítico en cuestión, se eligió Zn metálico como reductor más económico, ya que es más fácil de manejar, en lugar del reactivo de Grignard y se evaluó en condiciones de reacción optimizadas (entrada 3, **tabla 6**), lo que dio como resultado un excelente rendimiento. y selectividad (**figura 18**).

**Figura 18.** Reacción de hidrogenación del ácido levulínico (AL) usando zinc como agente reductor.

Con el objetivo de comprender mejor este sistema catalítico, se utilizó la producción *in-situ* de [Cp₂TiH] en una reacción estequiométrica en presencia y ausencia de *t*-BuOK. La reacción estequiométrica de [Cp₂TiH] con un equivalente de *t*-BuOK funcionó bien y pudo reducir el AL a GVL; por lo tanto, [Cp₂TiH] es probablemente la especie catalíticamente activa para la reacción de hidrogenación. De acuerdo con la observación previa en la **Tabla 5** (*vide supra*), la ausencia de *t*-BuOK condujo a una vía de deshidratación junto con la desoxigenación, probablemente debido a la naturaleza oxofílica del titanio (**Figura 19**).

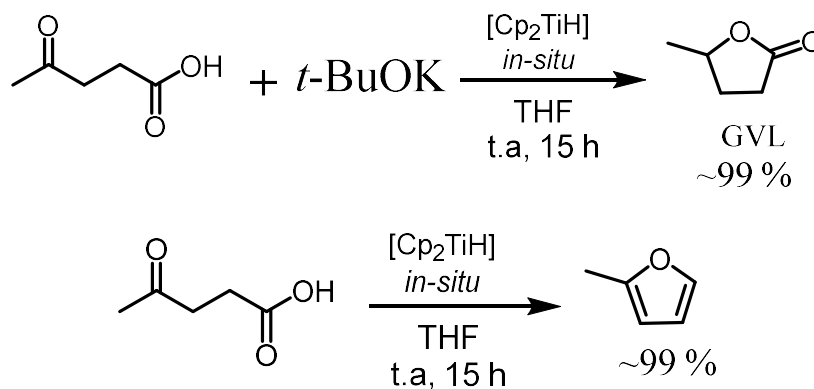


Figura 19. Reacción estequiométrica con $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ generado *in-situ*.

Además, el perfil de reacción en diferentes tiempos de reacción (**Figura 20**) revela que, al menos inicialmente, el producto de deshidratación α -Lactona de Angelica (AGL) se formó de manera competitiva con el producto de hidrogenación GVL durante las primeras 7 h de la reacción. Posteriormente, se consumió α -AGL con el correspondiente aumento en la formación de GVL. Por lo tanto, considerando este comportamiento entre estos dos productos, es posible que GVL se forme alternativamente a través de la hidrogenación de un enlace C=C en α -AGL, no solo por la hidrogenación de la cetona en el AL.

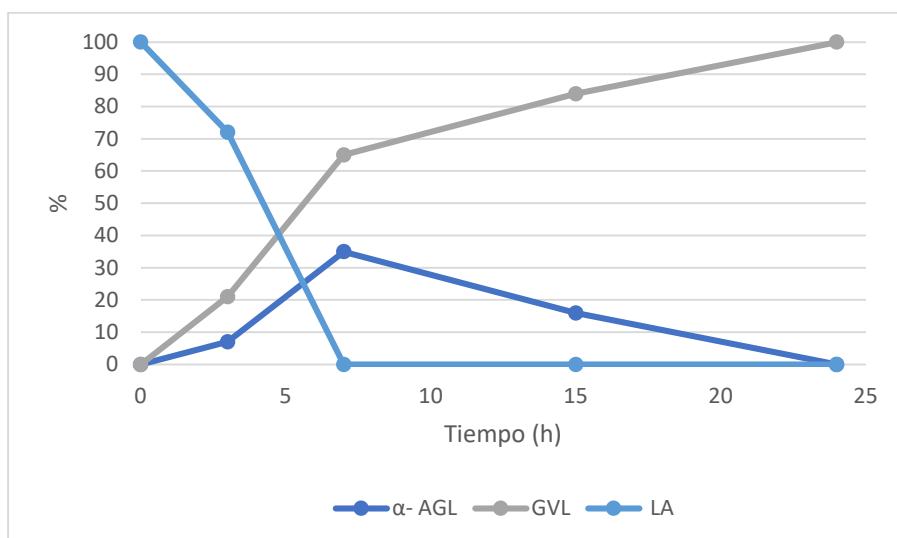


Figura 20. Distribución de productos a diferentes tiempos de la reacción catalítica.

Por lo tanto, se evaluó el α -AGL sintetizado de forma independiente en condiciones de reacción de hidrogenación optimizadas, pero en ausencia de *t*-BuOK, ya que la reducción de C=C puede tener lugar sin la necesidad de una base. Sorprendentemente, no se observó ningún producto de hidrogenación (**Figura 21**). De manera similar, una reacción estequiométrica con $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ formado *in-situ* sin base condujo al mismo resultado lo que nos lleva a la conclusión de que tal compuesto era incapaz de reducir el enlace C=C presente en α -AGL por sí mismo (**Figura 22**). Sin embargo, si ambas reacciones se llevan a cabo en presencia de *t*-BuOK, la conversión de α -AGL a GVL se obtuvo con buen rendimiento (91%) y selectividad (ver **Figura A23**).

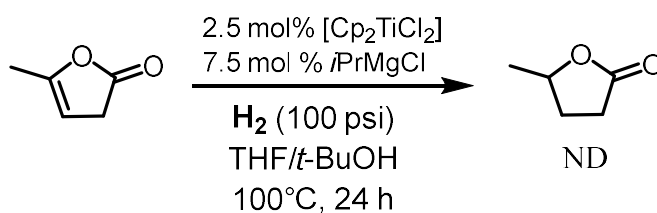


Figura 21. Reacción de hidrogenación de α -AGL con el sistema catalítico de $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$.

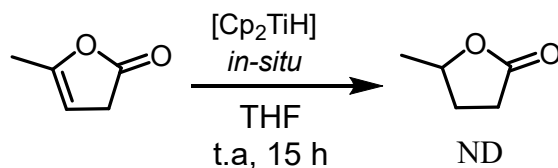


Figura 22. Reacción estequiométrica de α -AGL con la especie $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ generada *in-situ*.

En resumen, se demostró que *t*-BuOK juega un papel fundamental tanto en la activación de H_2 (*vide infra*) como en el equilibrio de α -AGL/AL. Adicionalmente, se puede concluir que es el levulinato el compuesto que se hidrogena en presencia de $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$. Considerando las observaciones anteriores, una propuesta de mecanismo de reacción se muestra en la **Figura 23**.

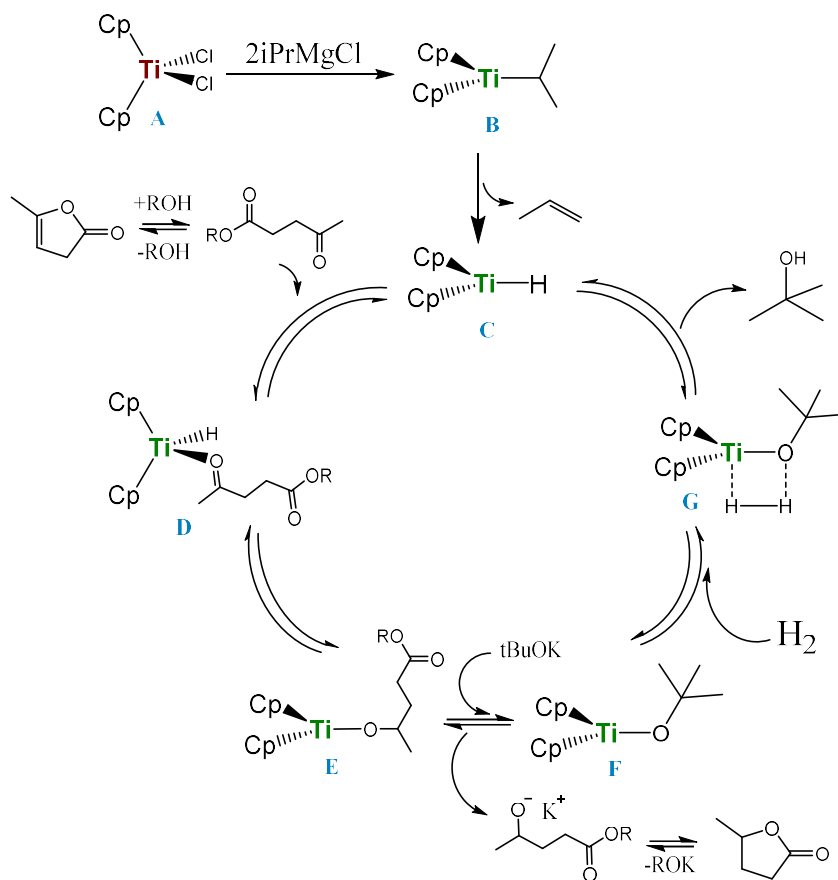


Figura 23. Propuesta mecanística para la hidrogenación catalítica de LA con $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$.

Como paso inicial en la **Figura 23** se propone la formación de $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ (**C**), mediante una β -eliminación del isopropil titanoceno(III) (**B**) liberando propeno (detectado por cromatografía de gases/espectrometría de masas [CG-EM]; ver **Figura A24** y **Figura A27**). Posteriormente, la coordinación de la cetona en el levulinato seguida por una inserción de hidruro de **D** a **E**, para permitir la formación de un alcóxido que posteriormente por intercambio de ligantes entre el alcóxido del levulinato y el ter-butóxido genera **F**, lo que facilitó la ruptura heterolítica de H_2 por una metátesis de enlace sigma **G** permite la regeneración de **C** (liberando $t\text{-BuOH}$, detectado por GC/MS en reacciones que usan solo THF; ver **figura A25** y **figura A26**). Tan pronto como se liberó el alcóxido del levulinato (paso **E-F**), sucede una reacción intramolecular para producir GVL.

Para arrojar luz sobre el mecanismo de reacción propuesto, el intermedio **F** se sintetizó de forma independiente con base de un reporte previo de un sistema catalítico estrechamente relacionado.⁵⁶ El complejo **F** se caracterizó espectroscópicamente por FTIR, UV, RMN y resonancia paramagnética electrónica (EPR) y fue consistente con los datos informados, **Figura 24** (consulte la **figura A28 – A32**).

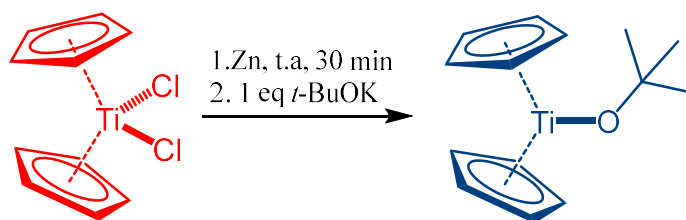


Figura 24. Preparación del complejo **F**, [Cp₂TiOtBu].

Se evaluó la hidrogenación del AL usando el complejo **F** en las condiciones optimizadas y produjo una alta conversión a GVL como se muestra en la **Figura 25**, lo que confirma que el titanoceno **F** es una especie catalítica activa.

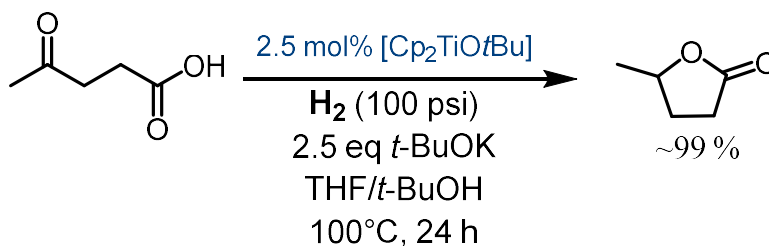


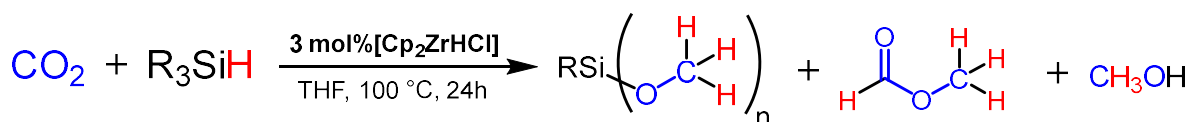
Figura 25. Hidrogenación con el titanoceno **F**, [Cp₂TiOtBu].

5.3 Reducción de CO₂

5.3.1 Hidrosililación de CO₂ con [Cp₂ZrHCl]

El metalloceno comercialmente disponible [Cp₂ZrHCl], también conocido como reactivo de Schwartz, se evaluó como catalizador para la hidrosililación de CO₂ con diferentes silanos (**Tabla 7**). Entre los silanos probados, solo con el uso del silano primario (PhSiH₃) se logró la hidrosililación de CO₂, y la mayoría de los productos de reducción fueron hacia el nivel de metanol (metoxi-fenilsilanos) (entrada 1), también en un menor rendimiento se observó formiato de metilo (FM) y metanol libre. Aumentando el tiempo de reacción a 72 h, se obtuvo una mejor conversión del silano selectivamente hacia metoxi-fenilsilanos (entrada 2).

Tabla 7. Hidrosililación de CO₂ con [Cp₂ZrHCl].



Entrada	R ₃ SiH	t (h)	%Si(OMe)	FM	MeOH	% Conv ^a
1	PhSiH ₃	24	31	5	4	40
2	PhSiH ₃	72	70	8	2	80
3	EtSiH ₃	72	nd	Nd	nd	0
4	EtSiH ₃ /TBAF	72	nd	Nd	nd	0
5	TMDS	72	nd	Nd	nd	0

^a Las reacciones se llevaron a cabo usando 0.012 mmol [Cp₂ZrHCl] con 0.401 mmol PhSiH₃ a 100 °C con 100 psi de CO₂. Los rendimientos y las conversiones se determinaron por GC-MS.

Para mejorar la conversión del silano se realizó un aumento de la temperatura de reacción a 120 °C, se logró una excelente conversión (97 %) a las 48 h y una conversión total a las 72 h de reacción; en cada caso, la reducción de CO₂ fue hasta metanol de forma selectiva y con altos rendimientos (**Tabla 8**).

Table 8. Distribución de productos de hidrosililación a diferentes tiempos.

Entrada	t (h)	%Si(OMe)	FM	MeOH	% Conv ^a
1	24	42	41	2	85
2	48	87	8	2	97
3	72	92	5	3	>99

^a Las reacciones se llevaron a cabo usando 0.012 mmol [Cp₂ZrHCl] con 0.401 mmol PhSiH₃ a 120 °C con 100 psi de CO₂. Los rendimientos y las conversiones se determinaron por GC-MS.

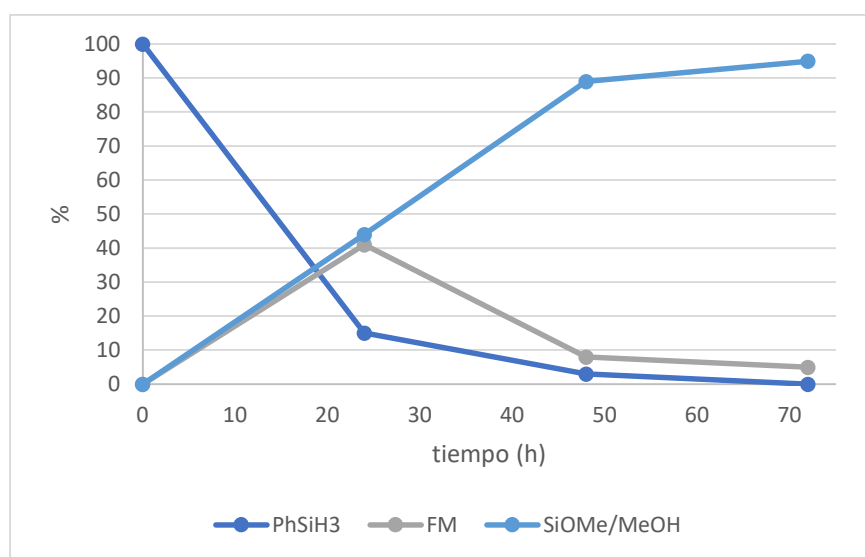


Figura 26. Distribución de productos de hidrosililación de CO₂ a diferentes tiempos.

La reacción se monitoreó a diferentes tiempos de reacción (**Figura 26**); se puede observar que hay una acumulación significativa de formiato de metilo (FM) a tiempos más cortos (25 min), y a medida que avanzaba la reacción, el FM se reduce a metoxi-silanos, siendo estos el producto final mayoritario. Esto implicaría la reducción consecutiva de CO₂ en al menos tres etapas: ácido fórmico, formaldehído y producción final de metanol.

Se utilizaron diferentes aditivos para reducir el tiempo de reacción, como fluoruros (TBAF, KF), agua o el uso de Et₃B como ácido de Lewis para promover la transferencia del hidruro del silano, que ayudaría a la activación del CO₂. Pero ninguno de estos favoreció la

reacción, por el contrario, la inhibieron dando subproductos de acoplamiento deshidrogenativo entre el silano y/o el promotor (**Tabla A2**).

Además, se evaluaron disolventes diferentes al THF: tolueno, dioxano y acetonitrilo (ACN), pero su uso no favoreció a los productos de hidrosililación de CO₂ (**Tabla A3**). Probablemente debido a la baja solubilidad del CO₂ en estos disolventes y en el caso del ACN competía la reacción de hidrosililación del mismo.

La reacción se llevó a cabo a presiones de CO₂ más bajas, 80 psi y 50 psi, sin una disminución considerable en la conversión del hidrosilano (98% y 96%, respectivamente). Sin embargo, la principal diferencia fue un menor rendimiento de metoxi-silanos, siendo el formiato de metilo el producto principal en ambos casos (**Tabla A4**). Estos resultados son consistentes con una disminución de la velocidad de reacción debido a la disminución de la concentración de CO₂ y, por tanto, un menor consumo de formiato en la primera etapa de la reacción.

Se determinó que las mejores condiciones para obtener el producto más reducido (metoxi-silanos) se muestran en la **Figura 27**. En una segunda etapa se realizó hidrólisis ácida y la cuantificación de metanol se hizo mediante adiciones estándar de metanol en CG-EM (**Tabla A5**).

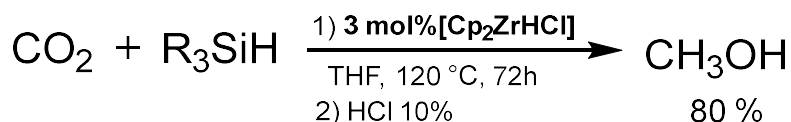


Figura 27. Obtención de metanol en el Sistema de hidrosililación de CO₂ catalizado por [Cp₂ZrHCl].

La homogeneidad del sistema catalítico también se evaluó mediante la prueba de gota de mercurio, en la que no hubo alteración en la conversión (>99 %), por lo que es probable que la reacción transcurra a través de un sistema catalítico homogéneo.

Para evaluar si $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ era la especie catalíticamente activa capaz de reducir directamente el CO_2 , se realizó el experimento utilizando únicamente el reactivo de Schwartz a 1 atm de CO_2 a temperatura ambiente, obteniendo 26 % de MeOH después del tratamiento ácido del crudo de reacción (**Figura 28**), confirmando el informe anterior de Gambarotta *et al.* que demostró que el complejo $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ es capaz de activar y reducir el CO_2 , identificando algunas de las especies intermedias, pero no desarrolló un sistema catalítico.⁵⁷

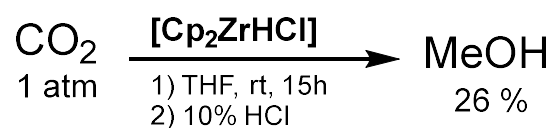


Figura 28. La reacción del complejo $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ con 1 atm de CO_2 a temperatura ambiente

Para comprobar la formación inicial del complejo de formiato de Zirconio(IV), se realizó un análisis de ^1H -RMN del reactivo de Schwartz en una atmósfera de CO_2 a 1 y 2 horas de reacción a temperatura ambiente (**Figura A36**). Después de una hora de reacción, se detectó un singulete a 8.3 ppm, que se asignó al H-*ipso* del formiato.⁵⁸ Además, se observó un singulete ubicado en 9.55 ppm y se asignó al formaldehído libre,⁵⁹ junto con un singulete a 3.24 ppm correspondiente al grupo metoxi,⁶⁰ estas dos últimas señales aumentan a las 2 horas de reacción (disminuyendo la asignada al formiato). La mezcla de reacción se analizó mediante $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN a las 24 h (**figura A37**). En el espectro se observa una señal a 114.7 ppm asignada a los anillos Cp en el complejo $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{O}]$, informado previamente por Berger *et al.*, como el producto de un reordenamiento tipo Brook del μ - η 1-O,O' gem-diolato $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{OCH}_2\text{OZr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$, producido en la reacción de $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ con CO_2 , dando formaldehído libre.⁶¹ Teniendo en cuenta estas observaciones, se incluye una propuesta mecanística en la **Figura 29**.

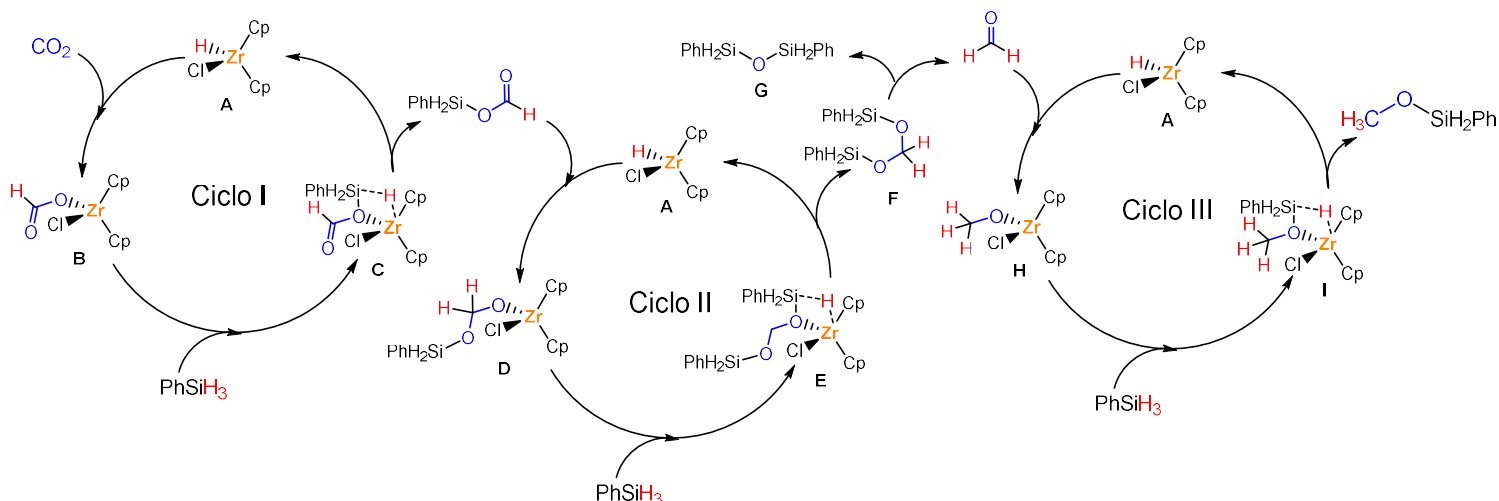


Figura 29. Propuesta mecanística para la reacción de hidrosililación de CO_2 con $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$.

La propuesta mecanística para la formación de metoxi-silanos se propone en tres ciclos sucesivos, cada uno correspondiente a un nivel de reducción de CO_2 . El ciclo I, correspondiente al nivel de ácido fórmico, comienza con una adición nucleofílica de hidruro de zirconoceno (**A**) al CO_2 , formando formiato de zirconoceno (**B**), por lo que una metátesis de enlace sigma con fenilsilano (**C**), libera el silil-formiato correspondiente regenerando (**A**). El silil-formiato liberado entraría en el Ciclo II, correspondiente al nivel de formaldehído, que es análogo al Ciclo I; hay una adición nucleofílica de **A** al silil-formiato para producir el derivado de acetal coordinado con Zirconio(IV) (**D**), nuevamente una reacción de metátesis de enlace sigma en (**E**) regenera **A**, liberando el bis-silil-acetal (**F**), que mediante un reordenamiento [1,3] de Brook formaría el disiloxano (**G**), liberando formaldehído.⁶² El formaldehído libre entraría en el Ciclo III, correspondiente al nivel de metanol, donde, análogamente a los ciclos anteriores, una adición nucleofílica del hidruro **A** produce el complejo **H**, que de manera análoga a los ciclos anteriores mediante una reacción de metátesis de enlace sigma (**I**) regeneraría **A**, liberando el metoxisilano final.

5.3.2 Análisis Electroquímico

Se estudió el comportamiento redox de $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ en un gas inerte (Ar) para establecer una ventana potencial. La **Figura A38** muestra dos procesos catódicos irreversibles ($E^1_{\text{Ar cp}}$, $E^2_{\text{Ar cp}}$), que fueron asignados como la reducción $[\text{Zr(IV)}]/[\text{Zr(III)}]$ y $[\text{Zr(III)}]/[\text{Zr(II)}]$, respectivamente, de acuerdo con informes anteriores.⁶³

Se probó el uso de fuentes de protones para promover la regeneración del hidruro activo de partida para lograr un sistema electrocatalítico. Inicialmente se evaluó ácido p-toluenosulfónico (PTSA) ($\text{pKa} = 8.5$). Mientras que los equivalentes de ácido aumentan, también se observó un aumento en la intensidad de corriente (I_{cat}) del proceso irreversible ($E^1_{\text{Ar cp}} = -2.01 \text{ V}$), probablemente debido a la formación de hidrógeno (HER) como se informa en los sistemas prácticos electrorreductores (**Figura 30**).⁶⁴ Por lo tanto, se logró la regeneración del hidruro activo $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$, pero al utilizar una atmósfera de CO_2 no se observó aumento de la corriente catódica. Por lo tanto, no se registró electrorreducción del CO_2 (**Figura 30**). En consecuencia, la reacción HER prevalece sobre la reacción deseada de electrorreducción de CO_2 (CO_2RR).⁶⁵

Se sabe que el pKa de la fuente de protones afecta la selectividad,⁶⁴ La reacción HER prevalece a menor pKa ; por lo tanto, se seleccionó un ácido de menor acidez, como el ácido benzoico ($\text{pKa} = 11.1$) (**Figura 31**). De manera similar, se observó un aumento en la intensidad de la corriente al aumentar la cantidad de ácido benzoico, lo que podría atribuirse a una reacción HER en una atmósfera de argón ($E^1_{\text{Ar cp}} = -2.33 \text{ V}$); en marcada diferencia con PTSA al utilizar una atmósfera de CO_2 , se observó un aumento en la intensidad de corriente (I_{cat}) en un nuevo proceso catódico irreversible, $E^2_{\text{CO}_2 \text{ cp}} = -2.69 \text{ V}$, característico de un sistema electrocatalítico. Se evaluaron fuentes alternativas de protones, como agua ($\text{pKa} = 32$), ácido fenilborónico ($\text{pKa} = 27.7$) y ácido acético (12.3) (ver **Figuras A39-A41**), pero sin actividad electrocatalítica.

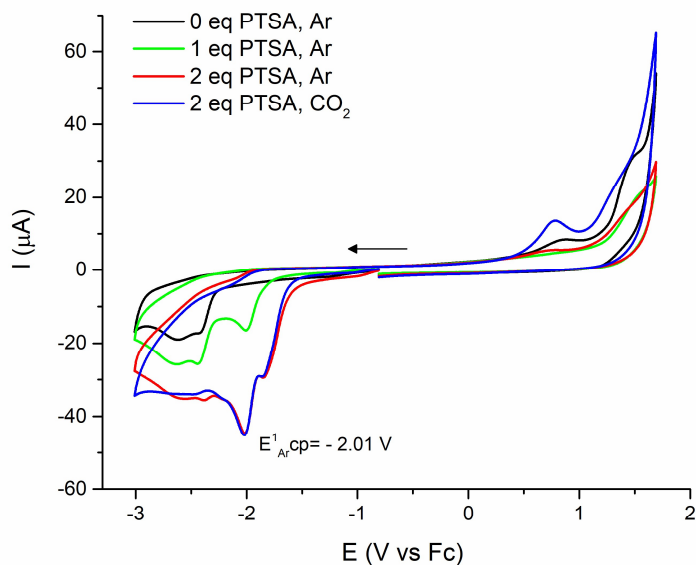


Figura 30. Voltamperometría cíclica de [Cp₂ZrHCl] con PTSA en ausencia y presencia de CO₂.

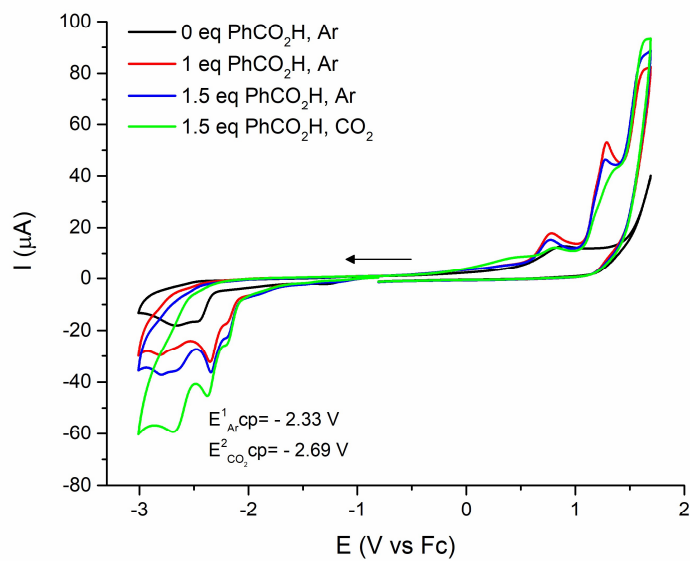


Figura 31. Voltamperometría cíclica de [Cp₂ZrHCl] con ácido benzoico en ausencia y presencia de CO₂.

Para identificar los productos de reducción de CO_2 se realizó una cronoamperometría con un potencial fijo de $E = -2.8 \text{ V}$; los gases liberados se burbujearon en una disolución que contenía una cantidad conocida de catalizador de Wilkinson, para atrapar el posible CO formado, lo que permitió una caracterización espectroscópica, la banda característica de carbonilo se observó por FTIR (**Figura A42**).⁶⁶ La presencia de metanol y ácido fórmico se confirmó a partir del análisis del crudo de reacción por CG-EM (**Figura A43**).

Considerando lo anterior, se propone que la electroreducción de CO_2 ocurra en dos ciclos, como se ilustra en la **Figura 32**. En el ciclo 1, el hidruro inicial (**A'**) reduce el CO_2 , formando el complejo de formiato de Zirconio(IV) (**B'**), que luego se reduce a $E^2_{\text{CO}_2\text{cp}}$ (-2.69 V) a Zirconoceno(III) (**C'**) que, en presencia de protones, regenera el hidruro activo inicial (**A'**) y libera el formiato (o ácido fórmico) que puede reducirse aún más hasta metanol. En el ciclo 2, el complejo $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ se reduce en presencia de protones a cloruro de Zirconoceno(III) (**C'**), con el potencial aplicado, este se reduce al CO_2 formando **D'**, el medio prótico favorece esta transferencia de electrones atraer densidad electrónica, y junto con la segunda transferencia de electrones se produce agua, para dar el complejo de carbonilo (**F'**), que al liberar el carbonilo (CO) regenera el cloruro de Zirconoceno(III) (**C'**) cerrando el ciclo.

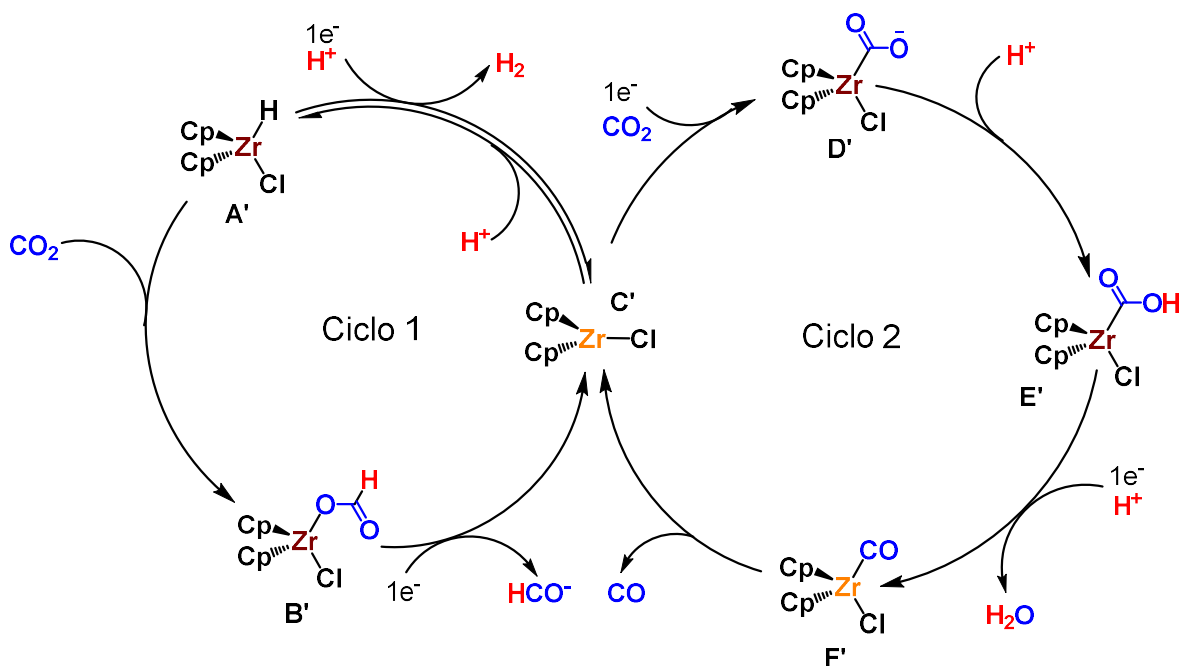


Figura 32. Mecanismo de reacción propuesto para la reducción electrocatalítica de CO_2 .

Se calculó una eficiencia faradaica aproximada (FE) utilizando los datos de cronoamperometría. Siendo $\text{FE}_{\text{CO}} = 8.3\%$, con densidad de corriente $J = -2.13 \text{ mA cm}^2$ a -2.8 V (SI -S17). Se estima que el FE calculado está por debajo del valor real del proceso debido a las limitaciones del método de cuantificación de CO. Asimismo, no se cuantificó el H_2 generado; por lo tanto, los datos de selectividad no están incluidos.

Adicionalmente, se realizó la electrólisis del sistema estudiado utilizando una fuente de alimentación configurada en $E = 3\text{V}$, para detectar la salida de monóxido de carbono del flujo constante del gas saliente, se instaló directamente a una celda de gas en un equipo FTIR; donde se pudo detectar el aumento de la concentración de CO en el gas de salida (**Figura 33**).

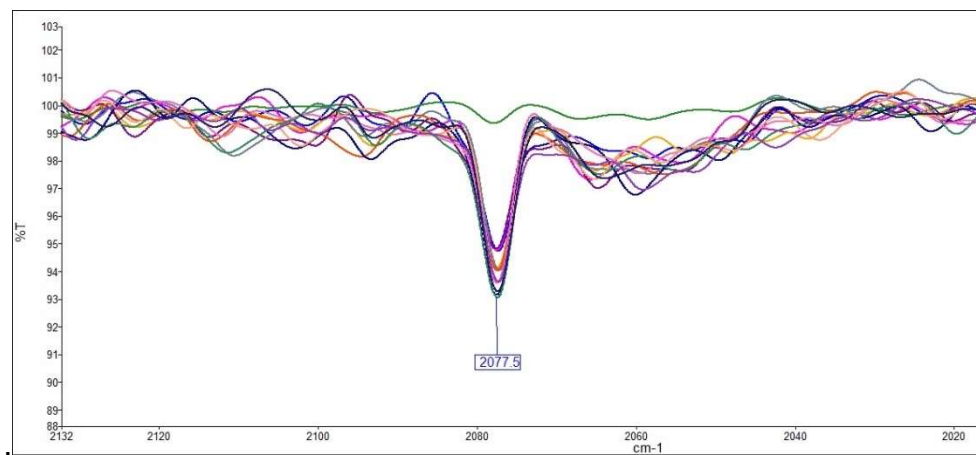


Figura 33. FTIR del gas de salida de la celda electrolítica del CO₂.

6. Conclusiones

De la investigación realizada se puede concluir que fue posible hidrogenar al ácido levulínico, un derivado de la biomasa de gran interés por su proyección como materia prima en la industria química y energética, con catalizadores homogéneos de metales abundantes de la primera serie de transición, comercialmente disponibles de titanio y manganeso. En cada sistema catalítico desarrollado se lograron excelentes conversiones y rendimientos de productos de reducción de mayor valor agregado; gamma – Valerolactona (GVL) y 2-metiltetrahidrofurano (MTHF).

De manera particular es posible concluir que; el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ es un precursor catalítico práctico (comercialmente disponible y estable al aire) para la reacción de reducción/ciclación del ácido levulínico para producir MTHF con un excelente rendimiento, utilizando hidrosilanos como fenilsilano o tetrametildisiloxano. El monitoreo de la reacción con un equivalente del precursor catalítico por $^1\text{H-NMR}$ permitió identificar el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ formado *in-situ*. El cual se preparó de manera independiente y se evaluó en la reacción, confirmándose que se trata de una especie activa dentro del ciclo catalítico. Se implementó este sistema catalítico en la reacción de aminación reductiva, utilizando $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ como precursor catalítico, lo que produjo excelentes resultados en la producción de pirrolidinas o sus clorhidratos con buenos rendimientos aislados.

Se documentó el primer sistema homogéneo para la hidrogenación de AL utilizando un metal de transición temprana como catalizador, mediante la formación *in-situ* de $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ a partir de $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, titanoceno comercialmente disponible. Con este sistema, se logró la hidrogenación selectiva de AL para producir GVL con excelente rendimiento en condiciones moderadas de reacción. Usualmente los productos de deshidratación no son relevantes para la reacción de hidrogenación, pero se demostró que las lactonas producidas son un

estado estacionario (fuera del ciclo catalítico) del ácido levulínico, pero en las condiciones del sistema catalítico pueden hidrogenarse a GVL. La base utilizada (*t*-BuOK) juega un papel crucial en la ruptura heterolítica de H₂ a través de un intermediario de titanoceno(III) con el ligante tert-butoxido, ([Cp₂Ti(O*t*Bu)]).

Los resultados obtenidos extienden las posibilidades de aplicaciones de los metales de la primera serie de transición, tanto de transición media como temprana, para las reacciones de reducción aplicada a sustratos de biomasa, avanzando así hacia mejora de los procedimientos de la biorrefinería.

Por último, se comprobó que metalocenos en alto estado de oxidación de metales de transición temprana, son precursores catalíticos de especies activas en la reducción de CO₂. Entre los metalocenos utilizados el complejo [Cp₂ZrHCl] resultó ser el más activo para la reacción de hidrosililación de CO₂, reduciendo selectivamente el CO₂ a metanol con excelentes rendimientos, económico y comercialmente disponible. Se identificaron varios intermedios de reacción en la reducción de CO₂ mediante análisis de RMN y GC-MS, incluidos formiatos y formaldehído, así como el destino final del oxígeno. Los estudios de voltamperometría cíclica demostraron que [Cp₂ZrHCl] es un electrocatalizador activo capaz de reducir el CO₂ a CO, junto con el ácido fórmico y el metanol. Este trabajo abre las posibilidades para el uso de sistemas catalíticos estrechamente relacionados con metalocenos de circonio o, más ampliamente, el uso de metales de transición temprana para la electrorreducción de CO₂, útiles en el desarrollo de sistemas sostenibles con metales abundantes en la corteza terrestre.

7. Sección experimental

7.1 Consideraciones Generales

A menos que se indique lo contrario, todos los procesos se realizaron usando técnicas estándar de Schlenk en un colector doble entre gases/vacío o bajo atmósfera de argón (Praxair 99.998); utilizando una caja de guantes MBraun Unilab SP (< 1 ppm H₂O y O₂). Todos los reactivos líquidos se adquirieron como grado reactivo y se desgasificaron antes de su uso. Se secó y desgasificó THF regular (J.T. Baker) en un MB-SPS-800. El agua se destiló, desionizó y desgasificó bajo un flujo de argón antes de su uso. Los experimentos de RMN se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando los siguientes espectrómetros: en un JEOL de 600 MHz y un Varian VNMRS de 400 MHz. Se utilizaron tubos Wilmad NMR equipados con válvulas J. Young para analizar muestras sensibles al aire. Los espectros de RMN se procesaron con el software Mnova 8.1. Los datos de GC-MS se registraron con un instrumento Agilent Technologies G3171A equipado con una columna capilar (5 % de fenilmetilsilicona; 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). Los espectros FTIR se obtuvieron utilizando un PerkinElmer Frontier con un accesorio de muestreo ATR universal. Los espectros UV/Vis se obtuvieron utilizando un Gamry Spectro-115U con una lámpara de deuterio/tungsteno como fuente de luz. Los espectros EPR se obtuvieron utilizando un Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica Jeol JES-TE300, en banda X (9.6 GHz), cavidad rectangular TE011, operado en onda continua, campo magnético de 1.4 T. El programa de adquisición de datos fue ES-IPRITS/TE. La corrección del campo magnético se obtuvo usando un medidor de campo NMR ES-FC5. Todos los tubos y el material de las celdas fueron de cuarzo, al igual que el dedo frío para mediciones a 77K. Ácido levulínico (98%), fenilsilano (97%), tetrametildisiloxano (97%), bencilamina (99%), n-butilamina (98%), sec-butilamina (98%), fenetilamina (99%), etilendiamina (98%), hexadecilamina (98%), fenilamina (99%) y bromopentacarbonilmanganeso(I) ([Mn(CO)₅Br])

(98 %) se adquirieron de Sigma-Aldrich. $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (97%) y disolución 2 M de $i\text{PrMgCl}$ en THF se adquirió de Sigma-Aldrich y se almacenó en una caja de guantes. Los compuestos; ter-butanol (99 %), ter-butóxido de potasio (98 %) y ter-butóxido de sodio (98 %) se adquirieron de Sigma-Aldrich y se almacenaron en una caja con guantes antes de su uso. Celite 545, hidróxido de potasio (98%) e hidróxido de sodio (98%) se adquirieron de Merck. La α -angélica lactona se sintetizó como se informó anteriormente. Los disolventes deuterados para los experimentos de RMN se compraron en Cambridge Isotope Laboratories y se almacenaron sobre tamiz molecular de 4 Å durante 24 h antes de su uso.

7.2 Condiciones de reacción optimizadas para producir 2-metil-tetrahydrofurano

Las reacciones se realizaron utilizando un matraz Schlenk de 50 mL equipado con una válvula Rotaflor y una barra de agitación magnética. El $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (2.6 mg, 0.0094 mmol) y AL (43.5 mg, 0.3746 mmol) se disuelven en 1.5 ml de tolueno; Se disuelve fenilsilano (81 mg, 0.7493 mmol) en tolueno y ambas disoluciones se mezclan en un matraz Schlenk con agitación. Tras la adición de fenilsilano, la reacción produce gas y se deja reaccionar durante 5 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a temperatura deseada en un baño de aceite de silicona durante diferentes periodos de tiempo. Todas las reacciones se analizaron por GC/MS.

7.3 Prueba de la gota de mercurio para el sistema catalítico de $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$

Esta reacción se realiza como se describe anteriormente, pero con la adición de 100 mg (0.49 mmol) de Hg (0) seguido de calentamiento a 100 °C durante 24 h. La mezcla de reacción se filtra con Celita y se analiza por GC/MS.

7.4 Optimización de las condiciones de reacción para la obtención de 1-butil-2-metilpirrolidina

Las reacciones se realizaron utilizando un matraz Schlenk de 50 mL equipado con una válvula Rotaflor y una barra de agitación magnética. El $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (2.6 mg, 0.0094 mmol)

y LA (43.5 mg, 0.3746 mmol) y butilamina (27.4 mg, 0.3746 mmol) se disuelven en 2 mL de tolueno y luego el fenilsilano (121.5 mg, 1.1228 mmol) se añade disuelto en tolueno. La mezcla de reacción se calienta en un baño de aceite a 100 °C durante 24 h.

7.5 Procedimiento general para la hidrogenación de ácido levulínico con $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$

Dentro de una caja de guantes se disuelve $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (3.1 mg, 0.0124 mmol) en 1.5 ml de THF en un autoclave de acero inoxidable de 22 ml (serie 4703, Parr Instrument Co), luego se disuelve 0,019 μl de una solución 2 M de *i*PrMgCl en THF (el color de la solución cambia a gris - verde), la disolución se deja en agitación durante 5 min después de lo cual se añade a la mezcla *t*-BuOK (116.4 mg, 1.0376 mmol). A continuación, se disuelve AL en 1,5 ml de *t*-BuOH. Finalmente, el autoclave se presuriza con 100 psi de H_2 (Praxair, 99.9999%) y se calienta en baño de aceite a 100 °C durante 24 h. Después del tiempo de reacción, se libera el H_2 del autoclave en la campana de extracción a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trata con una disolución acuosa de HCl al 10% a pH ~ 7 y luego se extrae con acetato de etilo y se analiza por GC-MS.

7.6 Prueba de la gota de mercurio para la reacción de hidrogenación con $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$

Esta reacción se preparó como se describió anteriormente, pero con la adición de 100 mg (0.49 mmol) de Hg (0) seguido de calentamiento a 100 °C durante 24 h. La mezcla de reacción se trató con una disolución acuosa de HCl al 10% a pH ~ y luego se extrajo con acetato de etilo y se analizó por GC/MS.

7.7 Procedimiento general para la hidrogenación de ácido levulínico con $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ utilizando zinc

Dentro de una caja de guantes se disuelve $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (3.1 mg, 0.0124 mmol) en 1.5 ml de THF en un autoclave de acero inoxidable de 22 ml (serie 4703, Parr Instrument Co), luego

se disuelve 135.7 mg (2.0752 mmol) de zinc metálico (previamente activado), y la disolución se deja en agitación 30 min (el color de la solución cambia a verde) luego de lo cual se agrega *t*-BuOK (116.4 mg, 1.0376 mmol) a la mezcla de reacción por último se disuelve AL en 1.5 ml de *t*BuOH y se adiciona. Finalmente, el autoclave se presuriza con 100 psi de H₂ (Praxair, 99.9999%) y se calienta en baño de aceite a 100 °C durante 24 h. Después del tiempo de reacción, se libera el H₂ del autoclave a la campana extracción a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trata con una solución acuosa de HCl al 10% a pH ~ 7 y luego se extrae con acetato de etilo y se analiza por GC/MS.

7.8 Procedimiento general para la hidrosililación de CO₂ con [Cp₂ZrHCl]

Dentro de una caja de guantes, se disuelve [Cp₂ZrHCl] (3.1 mg, 0.012 mmol) en 1.5 ml de THF en el vaso de un autoclave de acero inoxidable de 22 ml (serie 4703, Parr Instrument Co), luego se disuelve 43.3 mg (0.401 mmol) de fenilsilano en y por último se añaden 1.5 ml de THF. Finalmente, el autoclave se presurizó con 100 psi de CO₂ (Praxair, 99.9999%) y se calienta en un baño de aceite a 120 °C durante 72 h. Después del tiempo de reacción, se libera el CO₂ del autoclave a la campana de extracción a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trató con 1 ml de una disolución acuosa de HCl al 10% y luego se extrae con acetato de etilo y se analiza por GC-MS.

7.9 Prueba de la gota de mercurio para la reacción de hidrosililación de CO₂ con [Cp₂ZrHCl]

Esta reacción se realizó como se describe anteriormente, pero con la adición de 100 mg (0.49 mmol) de Hg (0) seguido de calentamiento a 120 °C durante 72 h. La mezcla de reacción se trató con 1 ml de una disolución acuosa de HCl al 10% y luego se extrajo con acetato de etilo y se analizó por GC-MS.

7.10 Estudios Electroquímicos

Todos los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en un sistema convencional de tres electrodos con un electrodo de platino, uno de carbón vítreo y un alambre de plata en una solución TBAB 1M (1M) como contraelectrodo, de trabajo y pseudo-referencia, respectivamente. El ACN se secó antes de su uso. En la voltamperometría cíclica (CV) con CO_2 , la disolución de electrolito de soporte (ES) se purgó primero con argón. Luego se cambió la purga al gas de interés (CO_2), manteniendo un flujo constante para evitar el ingreso de O_2 a la celda electroquímica.

8. Referencias

1. Ravelli, D., & Samori, C. (2021). *Biomass Valorisation*. John Wiley & Sons: Weinheim. Capitulo 1, 1- 15.
2. Gallezot, P. (2012). Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1538-1558.
3. Kamm, B., Gruber, P. R., & Kamm, M. (2006). Biorefineries. Industrial processes and products; Vol. 1. Capitulo 1, 3 – 33.
4. Mika, L. T., Cséfalvay, E., & Németh, Á. (2018). Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. *Chemical reviews*, 118(2), 505-613.
5. Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A. T., ... & Tumas, W. (2001). Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. *Chemical reviews*, 101(4), 953-996.
6. Gallezot, P. (2007). Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis today*, 121(1-2), 76-91.
7. Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, 107(6), 2411-2502.
8. Mika, L. T., & Horváth, I. T. (2021). Homogeneous transition metal catalyzed conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 77, pp. 1-25). Academic Press.
9. Dutta, S., Iris, K. M., Tsang, D. C., Ng, Y. H., Ok, Y. S., Sherwood, J., & Clark, J. H. (2019). Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 372, 992-1006.
10. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
11. de Jong, E., Higson, A., Walsh, P., & Wellisch, M. (2020). Bio-based chemicals. IEA Bioenergy. Stegmann, P., Londo, M., & Junginger, M. (2020).
12. The circular bioeconomy: Its elements and role in European bioeconomy clusters. *Resources, Conservation & Recycling*: X, 6, 100029.
13. Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green chemistry*, 12(9), 1493-1513.
14. Huber, G. W., & Corma, A. (2007). Synergies between bio-and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7184-7201.
15. Werpy, T., & Petersen, G. (2004). *Top value added chemicals from biomass: volume I - results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas* (No. DOE/GO-102004-1992). National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US).
16. Alonso, D. M., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A. (2013). Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 15(3), 584-595.

17. Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16(2), 516-547.
18. Kumaravel, S., Thiripuranthagan, S., Radhakrishnan, R., Erusappan, E., Durai, M., Devarajan, A., & Mukannan, A. (2019). Liquid phase esterification of levulinic acid into ethyl levulinate over sulphobenzylated nanoporous Al-SBA-15 catalyst. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(11), 6965-6977.
19. L. T. Mika, I. T. Horváth. Homogeneous transition metal catalyzed conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 77). Academic Press, 2021, p. 1-25.
20. S. Dutta, K. M. Iris, D. C. Tsang, Y. H. Ng, Y. S. Ok, J. Sherwood, J. H. Clark. Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chem. Eng. J.*, 372 (2019), 992-1006.
21. (10) Z. Liu, Z. Yang, P. Wang, X. Yu, Y. Wu, H. Wang, Z. Liu. Co-catalyzed hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone under atmospheric pressure. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7(22) (2019), 18236-18241
22. (12) T. Jurado-Vázquez, A. Arévalo, J. J. García. Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone and Pyrrolidones Using a Homogeneous Nickel Catalyst. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5 (2021), 445-450
23. Azouzi, K., Valyaev, D. A., Bastin, S., & Sortais, J. B. (2021). Manganese—New prominent actor in transfer hydrogenation catalysis. *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 31, 100511.
24. Wang, Y., Wang, M., Li, Y., & Liu, Q. (2021). Homogeneous manganese-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions. *Chem*, 7(5), 1180-1223.
25. Das, K., Waiba, S., Jana, A., & Maji, B. (2022). Manganese-catalyzed hydrogenation, dehydrogenation, and hydroelementation reactions. *Chemical Society Reviews*.
26. Schlichter, P., & Werlé, C. (2022). The Rise of Manganese-Catalyzed Reduction Reactions. *Synthesis*, 54(03), 517-534.
27. DiBiase Cavanaugh, M., Gregg, B. T., & Cutler, A. R. (1996). Manganese carbonyl complexes as catalysts for the hydrosilylation of ketones: Comparison with RhCl (PPh₃)₃. *Organometallics*, 15(12), 2764-2769.
28. Son, S. U., Paik, S. J., & Chung, Y. K. (2000). Hydrosilylation of ketones catalyzed by tricarbonyl (naphthalene) manganese cation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 151(1-2), 87-90.
29. Chidara, V. K., & Du, G. (2013). An efficient catalyst based on manganese salen for hydrosilylation of carbonyl compounds. *Organometallics*, 32(18), 5034-5037.
30. Zheng, J., Elangovan, S., Valyaev, D. A., Brousses, R., Cesar, V., Sortais, J. B., ... & Lavigne, G. (2014). Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Half-Sandwich Manganese (I) N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 356(5), 1093-1097.
31. Pinto, M., Friães, S., Franco, F., Lloret-Fillol, J., & Royo, B. (2018). Manganese N-Heterocyclic Carbene Complexes for Catalytic Reduction of Ketones with Silanes. *ChemCatChem*, 10(13), 2734-2740.
32. Mukhopadhyay, T. K., Flores, M., Groy, T. L., & Trovitch, R. J. (2014). A highly active manganese precatalyst for the hydrosilylation of ketones and esters. *Journal of the American Chemical Society*, 136(3), 882-885.

33. SORTAIS, Jean-Baptiste (ed.). Manganese catalysis in organic synthesis. John Wiley & Sons, 2021.
34. Valyaev, D. A., Lavigne, G., & Lugan, N. (2016). Manganese organometallic compounds in homogeneous catalysis: Past, present, and prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 191-235.
35. Elangovan, S., Topf, C., Fischer, S., Jiao, H., Spannenberg, A., Baumann, W., ... & Beller, M. (2016). Selective catalytic hydrogenations of nitriles, ketones, and aldehydes by well-defined manganese pincer complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 138(28), 8809-8814.
36. Mukherjee, A., Nerush, A., Leitus, G., Shimon, L. J., Ben David, Y., Espinosa Jalapa, N. A., & Milstein, D. (2016). Manganese-catalyzed environmentally benign dehydrogenative coupling of alcohols and amines to form aldimines and H₂: a catalytic and mechanistic study. *Journal of the American Chemical Society*, 138(13), 4298-4301.
37. Garduño, J. A., & García, J. J. (2018). Non-pincer Mn (I) organometallics for the selective catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines. *ACS Catalysis*, 9(1), 392-401.
38. Gulyaeva, E. S., Osipova, E. S., Buhaibeh, R., Canac, Y., Sortais, J. B., & Valyaev, D. A. (2022). Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes. *Coordination Chemistry Reviews*, 458, 214421.
39. D. L. Anderson, D. L. Chemical composition of the mantle. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 88 (S01) (1983), B41-B52.
40. (14) T. Cuenca, J. C. Flores, P. Royo. Dicyclopentadienyl-titanium and-zirconium complexes as catalysts for hydrogenation of olefins. *J. Organomet. Chem.*, 462(1-2) (1993), 191-201
41. (15) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald. Asymmetric titanocene-catalyzed hydrogenation of imines. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(19) (1992), 7562-7564
42. N. E. Lee, S. L. Buchwald. Asymmetric Hydrogenation of enamines with a chiral titanocene catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(13) (1994), 5985-5986.
43. A. Gómez-Torres, J. R. Aguilar-Calderón, A. M. Encerrado-Manriquez, M. Pink, A. J. Metta-Magaña, W. Y. Lee, S. Fortier. Titanium-Mediated Catalytic Hydrogenation of Monocyclic and Polycyclic Arenes. *Eur. J. Chem.*, 26(13) (2020), 2803-2807
44. L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, Z. Gafurov, D. M. Lyubov, A. Trifonov, G. Giambastiani, *ChemCatChem*, 2019, 11, 495-510
45. T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 12362-12363.
46. Chaloner, P. A., Esteruelas, M. A., Joó, F., & Oro, L. A. Homogeneous hydrogenation Vol 15. Springer Science & Business Media., Dordrecht, 2013
47. Hrobárik, P., Hrobáriková, V., Meier, F., Repiský, M., Komorovský, S., & Kaupp, M., *J. Phys. Chem. A*, 115 (22) (2011), 5654–5659.
48. Corey, J. Y., *Chem. Rev.*, 111 (2) (2011), 863-1071.
49. Yang, X., & Wang, C., *Chem. Asian J*, 13 (17) (2018), 2307-2315.
50. Vijjamari, S., O'Denius, T. M., Yao, B., Kubátová, A., & Du, G., *Organometallics*, 39 (18) (2020), 3375–3383.
51. Das, U. K., Kumar, A., Ben-David, Y., Iron, M. A., & Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 141 (33) (2019), 12962-12966.

52. J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger. Di- μ -hydrido-bis(dicyclopentadienyltitanium(III)), a transition metal complex with a diborane-like double hydrogen bridge. *J. Am. Chem. Soc.*, 91(26) (1969), 7301-7306.
53. H. Brintzinger. Hydride, alkyl, and alyl complexes of bis (η^5 -cyclopentadienyl) titanium (III). *J. Am. Chem. Soc.*, 89(26) (1967), 6871-6877.
54. H. Brintzinger. Formation of ammonia by insertion of molecular nitrogen into metal-hydride bonds. I. the formation of dimeric dicyclopentadienyltitanium (III) hydride as all intermediate in the Vol'pin-Shur nitrogen-fixing system. *J. Am. Chem. Soc.*, 88(18) (1966), 4305-4307.
55. G. Hersant, M. B. S. Ferjani, S. M. Bennett. Titanocene (III) mediated reduction of organic halides under photoirradiation conditions. *Tetrahedron Lett.*, 45(43) (2004), 8123-8126.
56. (23) K. Matsubara, S. Niibayashi, H. Nagashima, H. Thermally or Photochemically Induced Reductive Cleavage of Metal–Metal Bonds of Metal Carbonyl Dimers by a Titanocene (III) tert-Butoxide: Novel Reversible Access to Heterobimetallic Complexes. *Organometallics*, 22(7) (2003), 1376-1382
57. S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 6278-6282.
58. T. Yamazaki, *Bunseki*, 2016, 48, 482-487.
59. M. Adrover, B. Vilanova, F. Muñoz, J. Donoso, *Bioorg. Chem.*, 2009, 37, 26-32
60. M. R. Crampton, V. Gold, *Chem Comm*, 1965, 12, 256-258
61. N. E. Schlörer, S. Berger, *Organometallics*, 2001, 20, 1703-1704.
62. A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1886-1889
63. K. A. Grice, C. Saucedo, M. A. Sovereign, A. P. Cho, *Electrochim. Acta*, 2016, 218, 110-118.
64. J. Barlow, J. Yang, *ACS Cent. Sci.* 2019, 5, 580–588
65. R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, *Chem. Rev.*, 2018, 118, 4631
66. E. Robles-Marín, M. Flores-Alamo, J. J. Garcia, *New J. Chem.*, 2022, 46, 6060-6067.

9. Anexos

Figura A1. Espectrometría de masas para $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$.

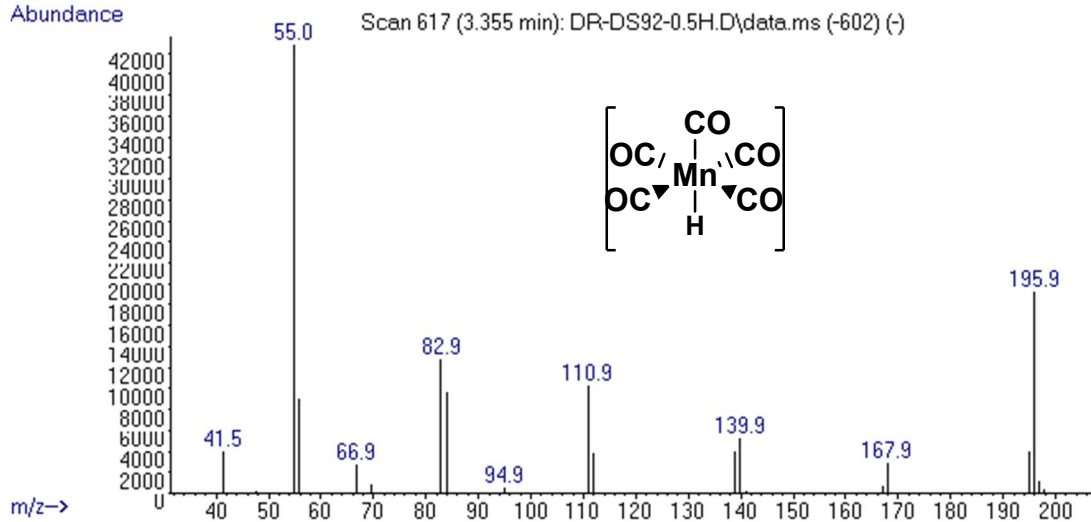


Figura A2. Espectrometría de masas para MTHF.

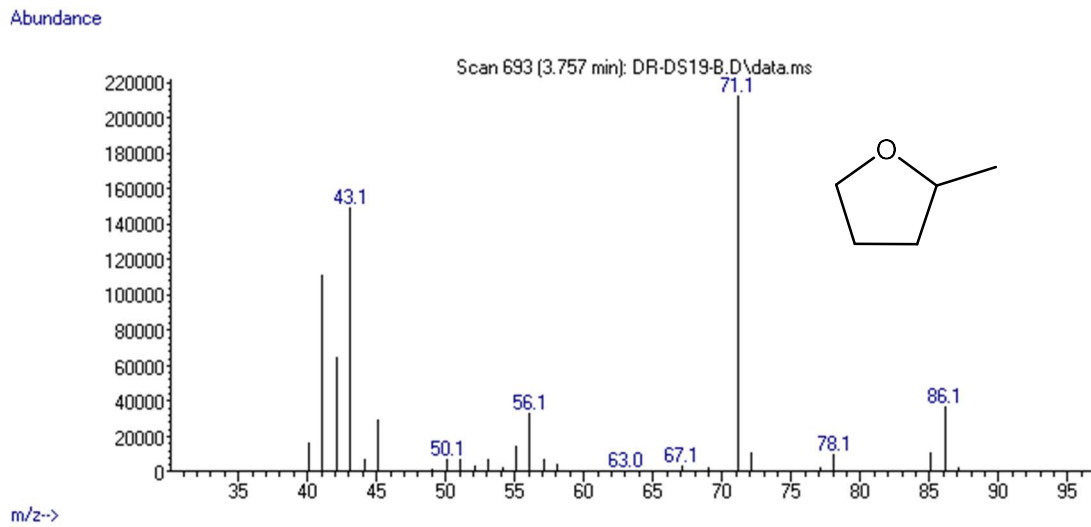


Figura A3. Espectrometría de masas para 1-butil-2-metilpirrolidina.

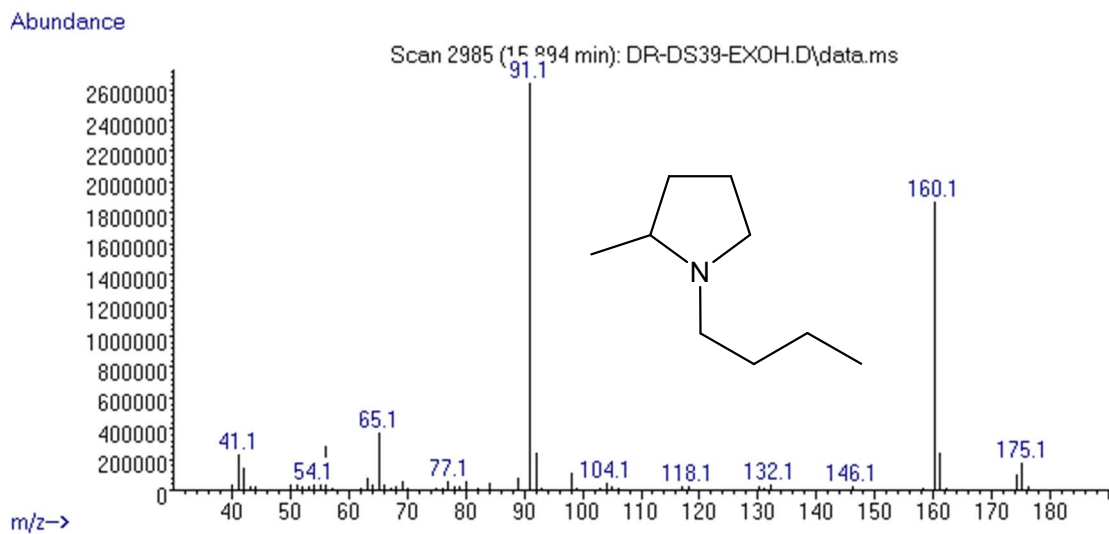


Figura A4. Espectrometría de masas para 1-butil-2-metil-1H-pirrol.

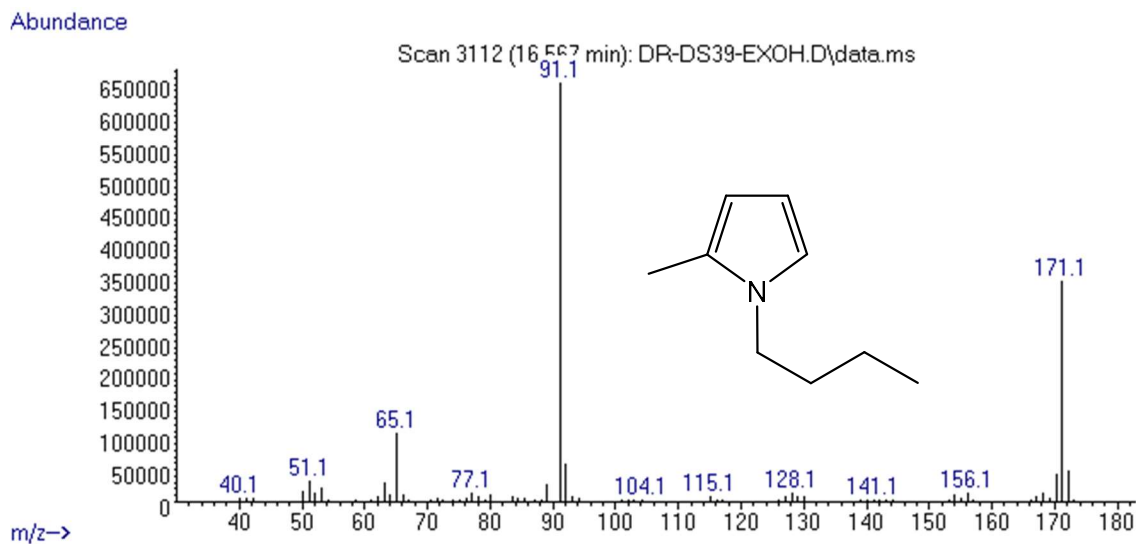


Figura A5. Espectrometría de masas para 1-(sec-butil)-2-metilpirrolidina.

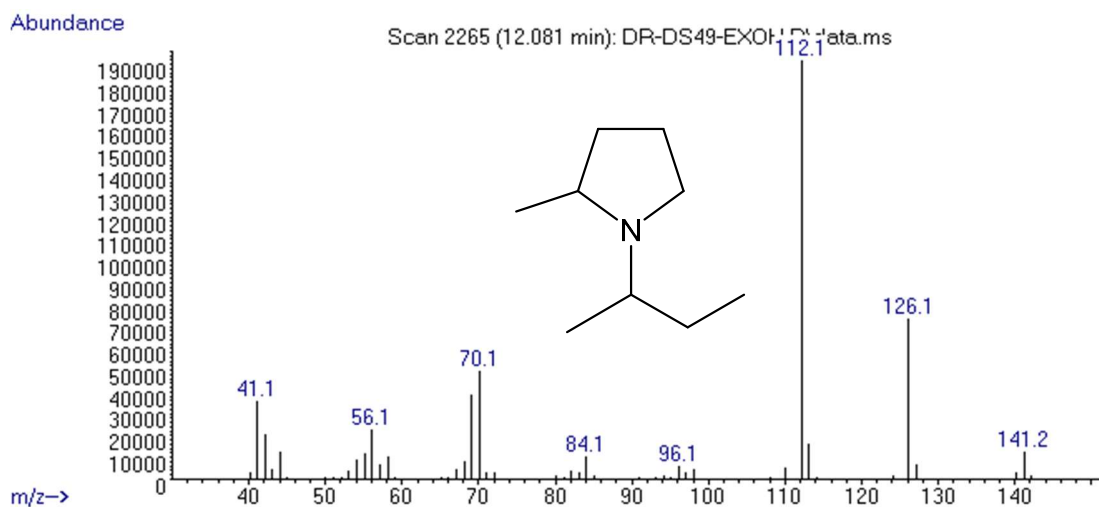


Figura A6. Espectrometría de masas para 1-(sec-butil)-2-metil-1H-pirrol.

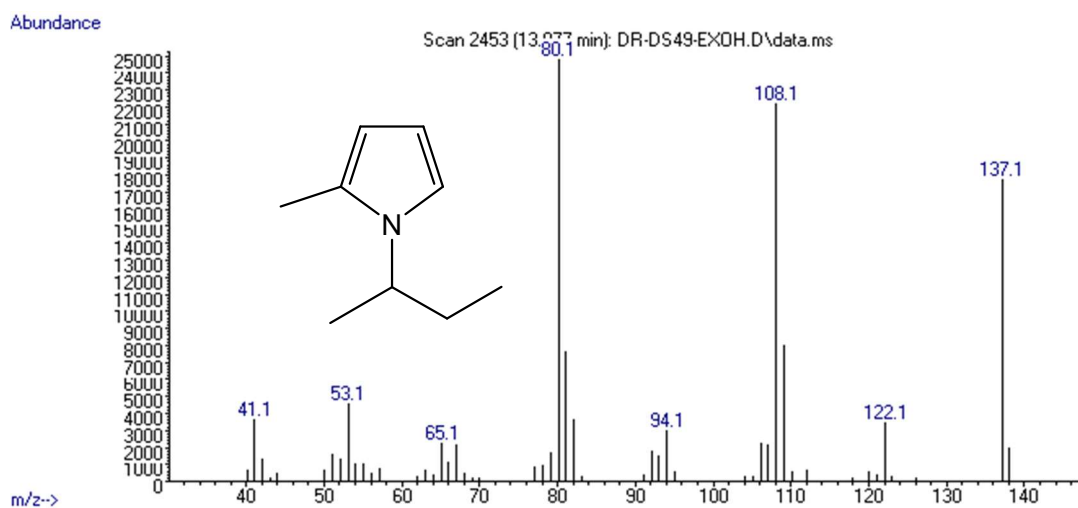


Figura A7. Espectrometría de masas para 2-metil-1-fenetilpirrolidina.

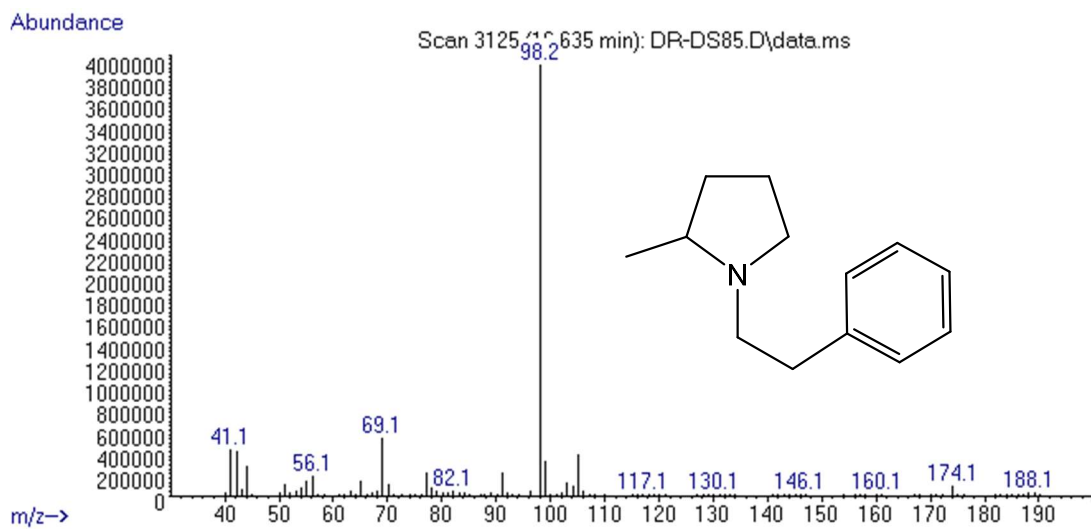


Figura A8. Espectrometría de masas para 2-metil-1-fenetil-1H-pirrol.

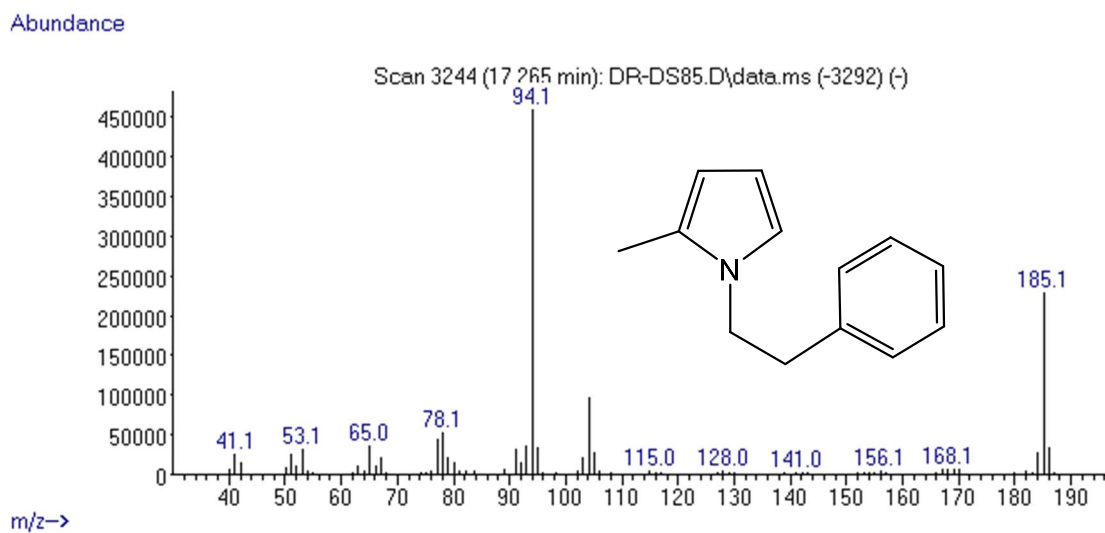


Figura A9. Espectrometría de masas para 1-benzil-2-metilpirrolidina.

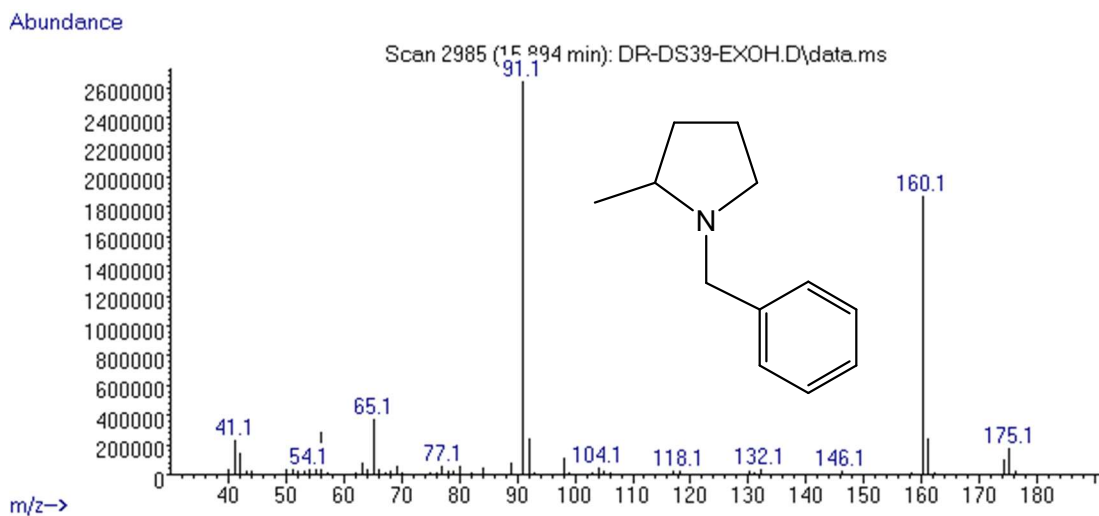


Figura A10. Espectrometría de masas para 1-benzil-2-metil-1H-pirrol.

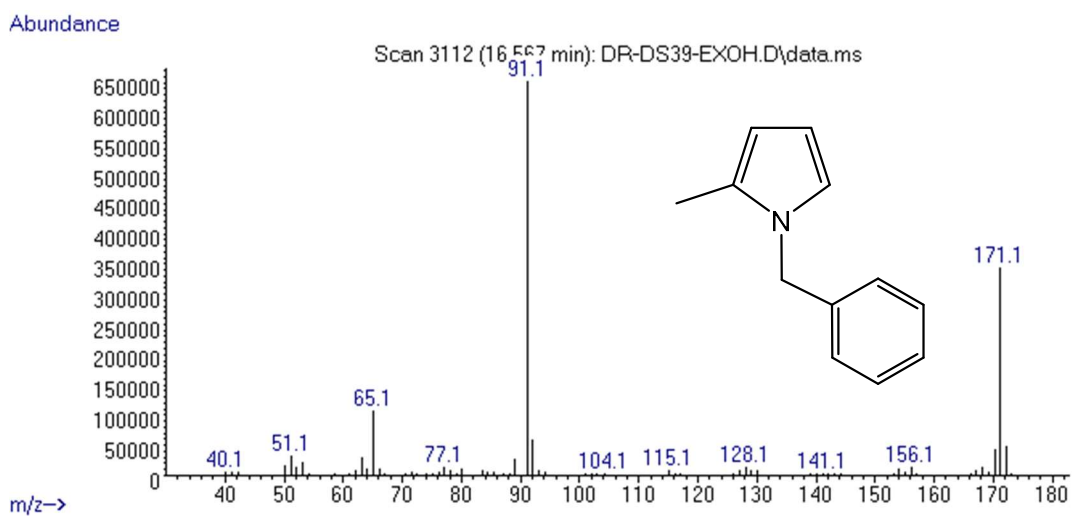


Figura A11. Espectrometría de masas para 2-metil-1-fenilpirrolidina.

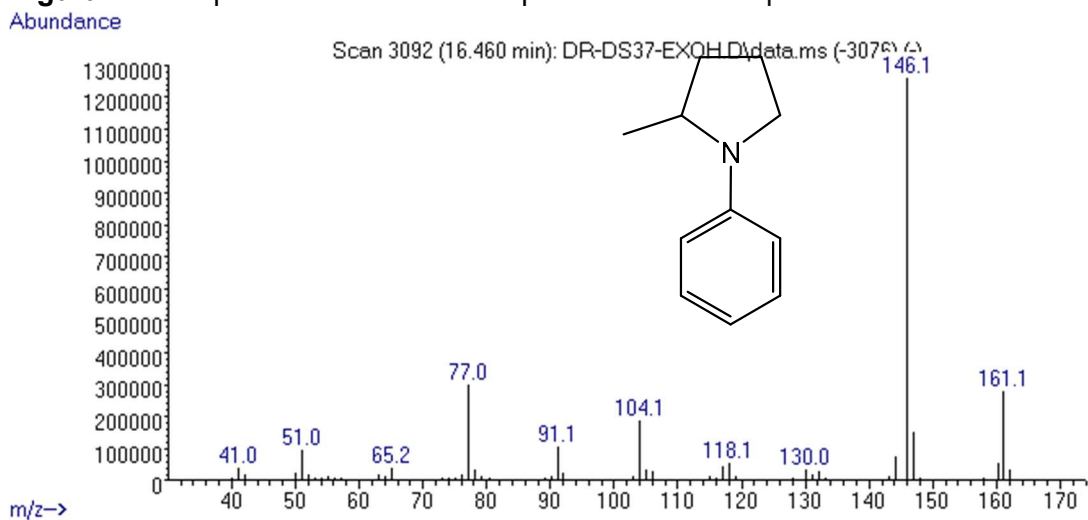


Figura A12. Espectrometría de masas para 2-metil-1-fenil-1H-pirrol.

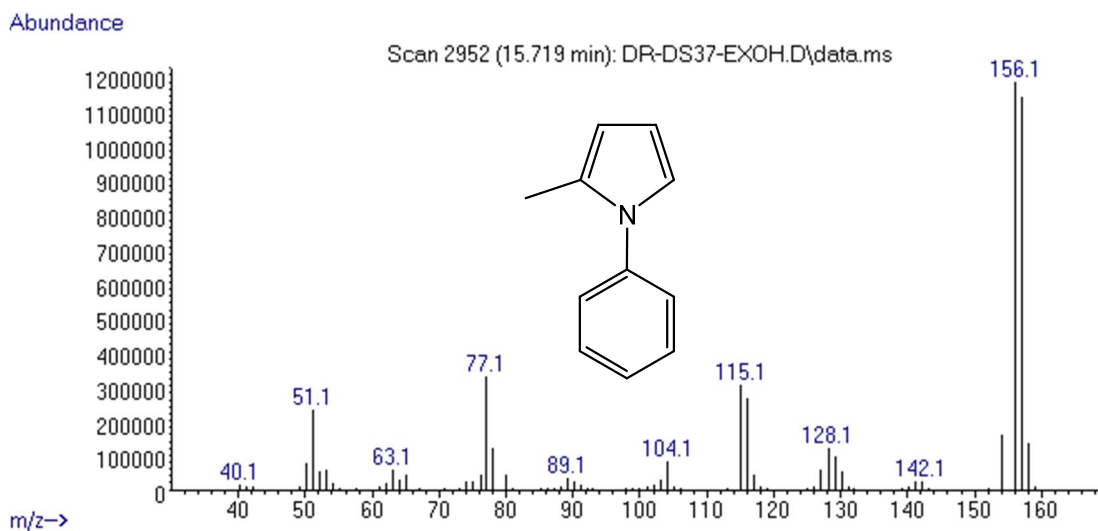


Figura A13. CG típico para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a MTHF.

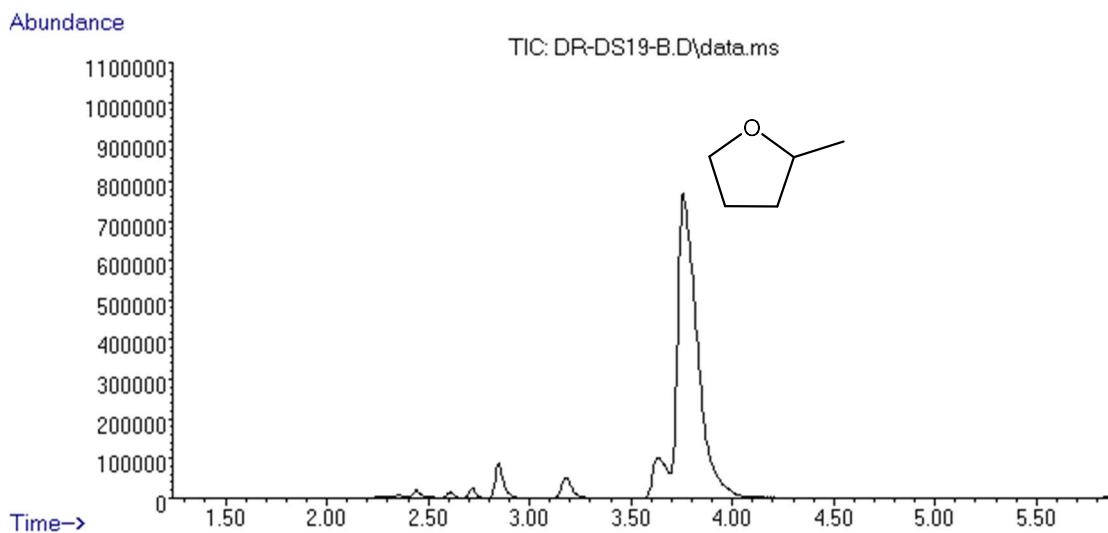


Figura A14. CG típico para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a 1-butil-2-metilpirrolidina.

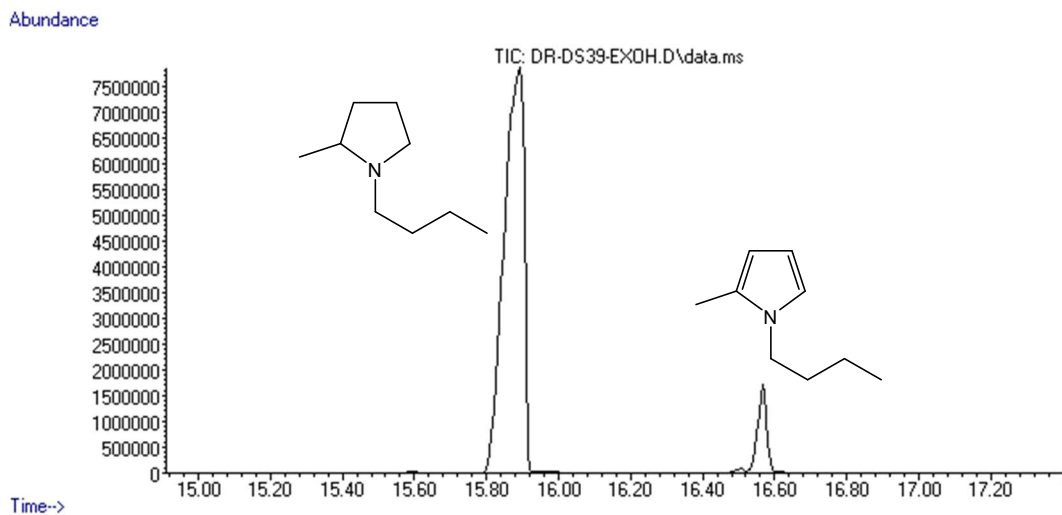


Figura A15. CG típico para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a 1-(sec-butil)-2-metilpirrolidina.

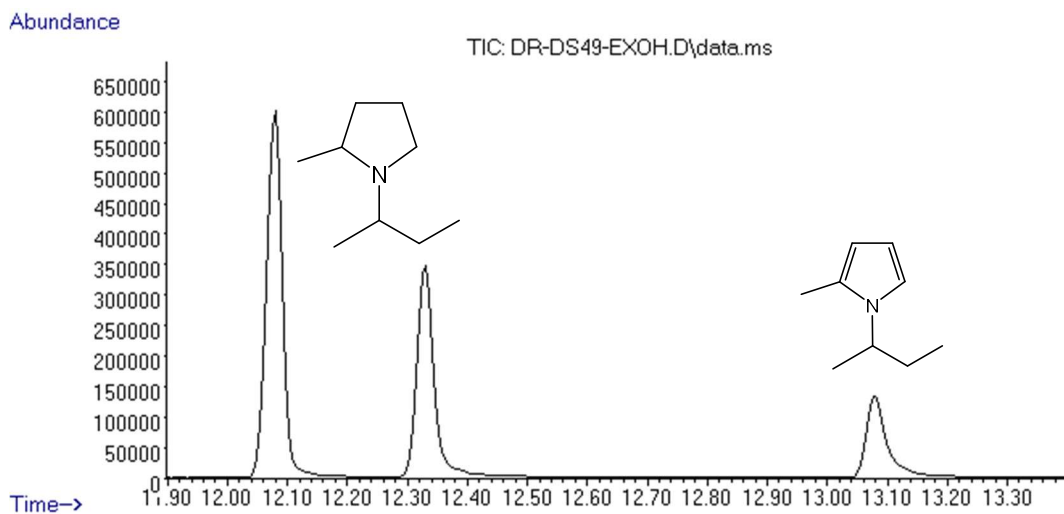


Figura A16. CG típico para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a 2-metil-1-fenilpirrolidina.

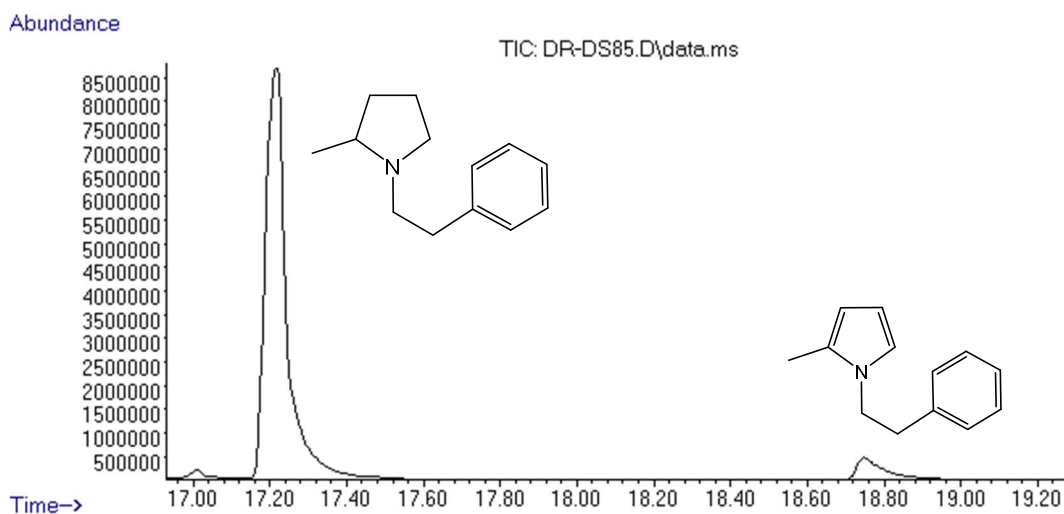


Figura A17. CG típico para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a 1-benzil-2-metilpirrolidina.

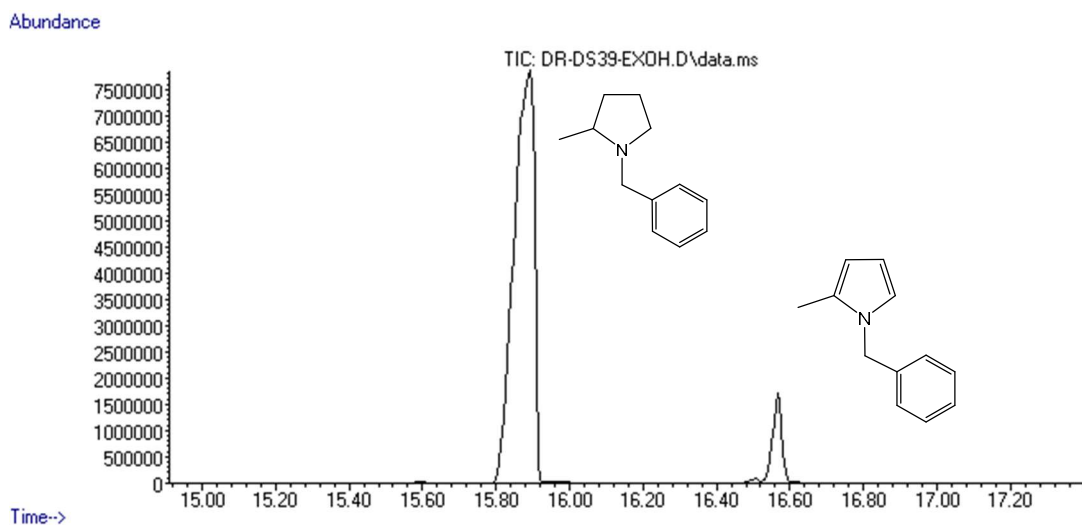


Figura A18. CG típico para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a 2-metil-1-fenilpirrolidina.

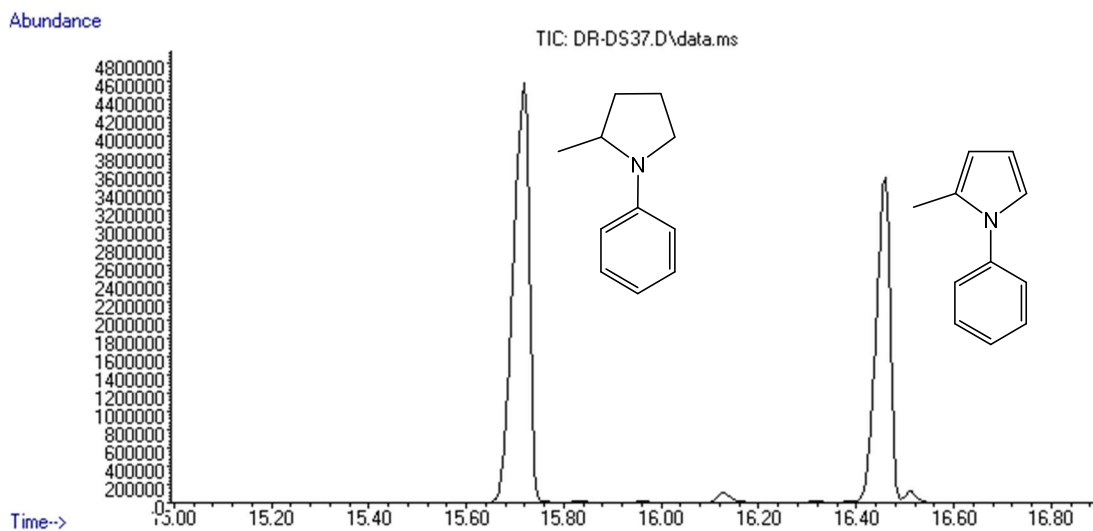


Figura A19. Espectro UV-Vis de la mezcla $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/i\text{PrMgCl}$, ($[\text{Cp}_2\text{TiH}]$).

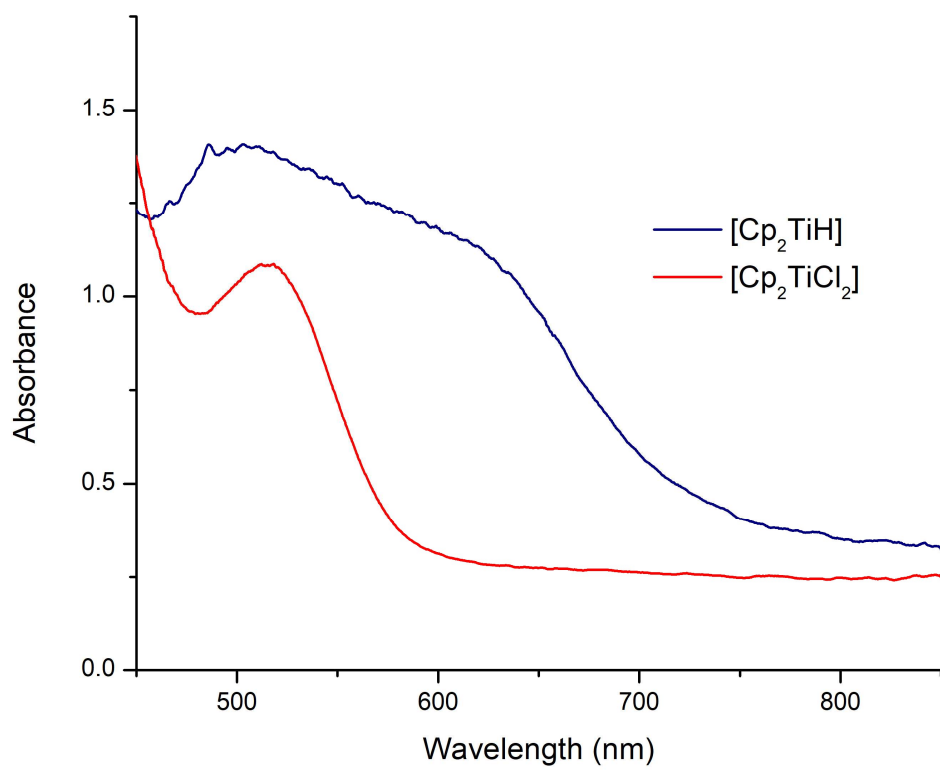
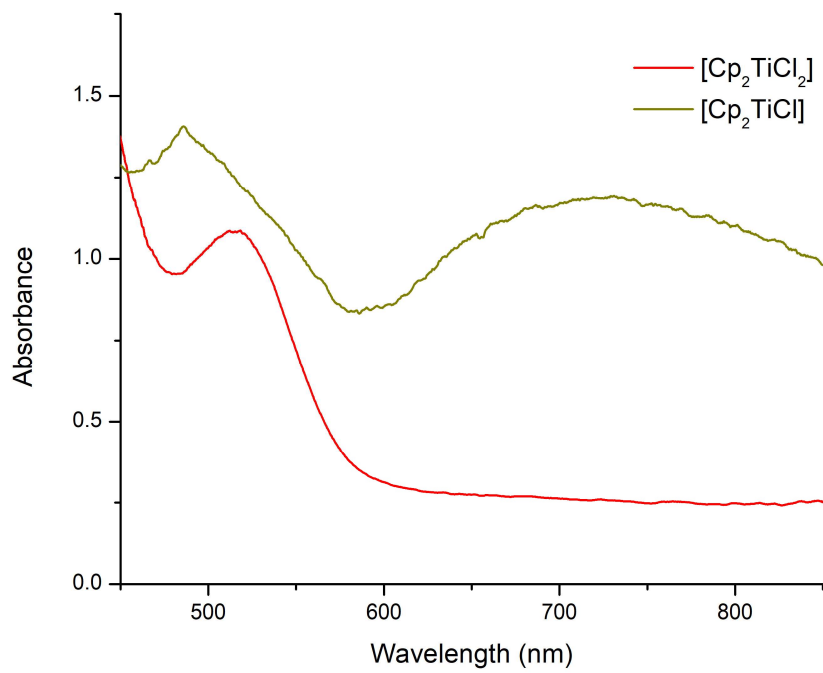


Figura A20. Espectro UV-Vis de la mezcla $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/\text{Zn}$, ($[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$).



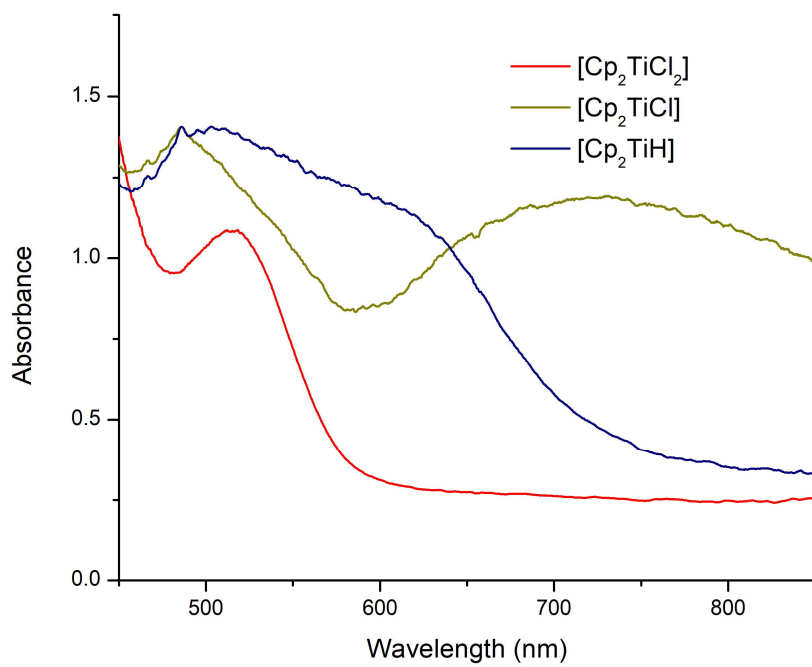


Figura A21. Espectro FTIR-ATR del crudo de $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$.

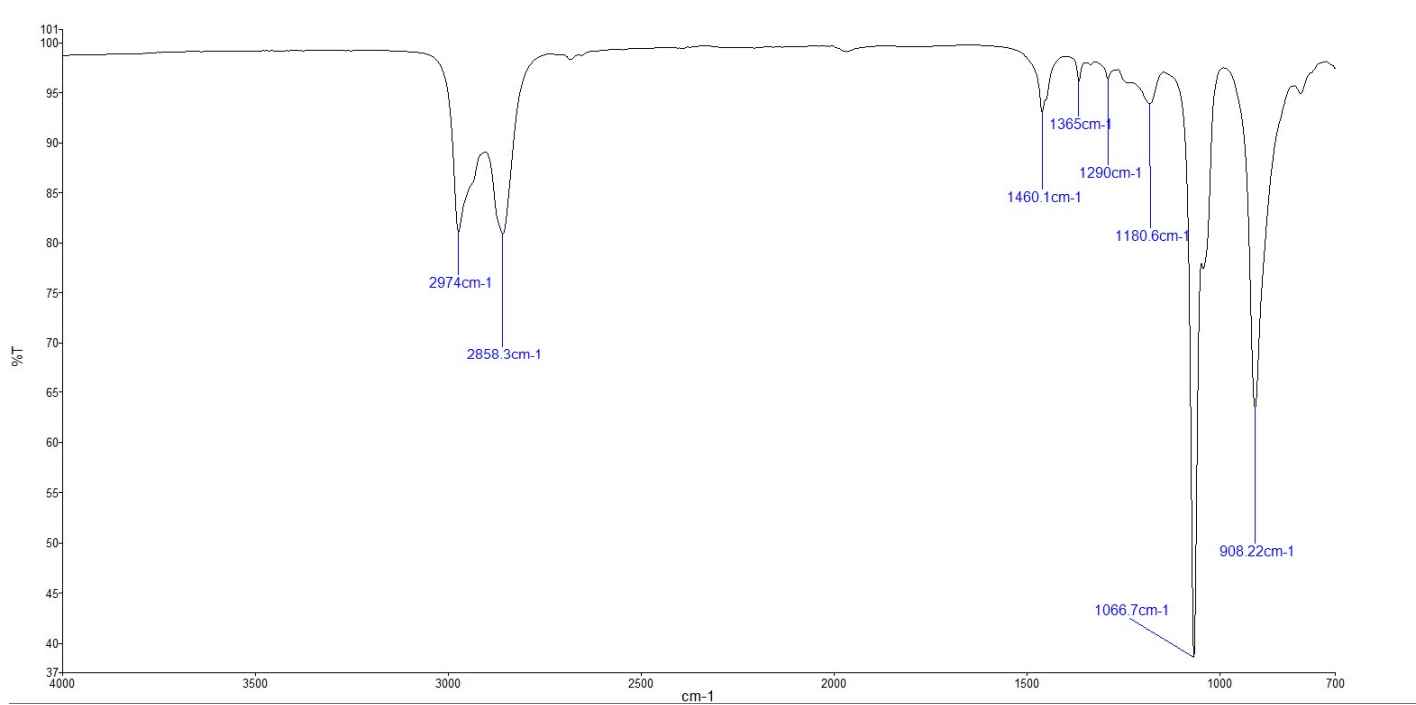
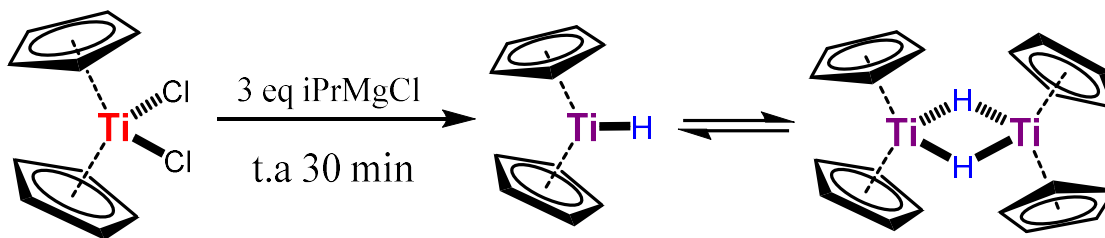


Figura A22. Espectro de ^1H -NMR de la mezcla $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/i\text{PrMgCl}$.

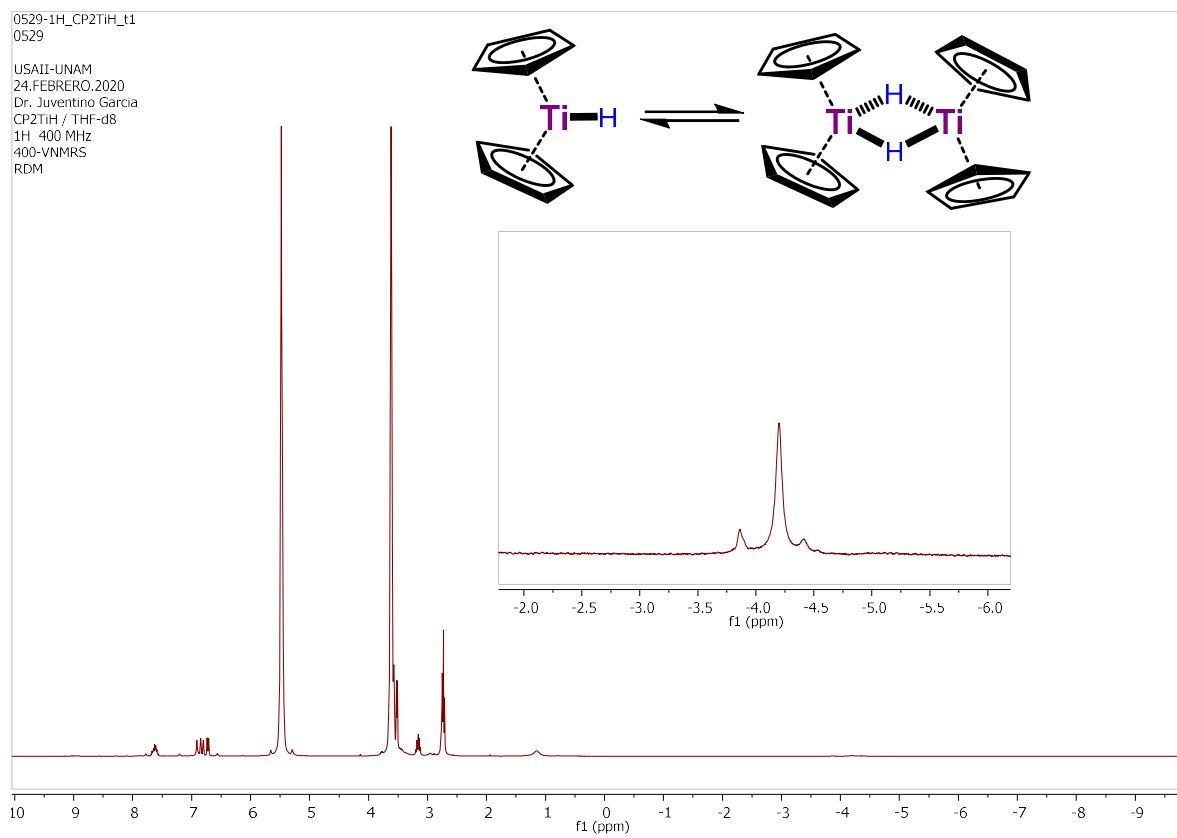


Tabla A1. Otras bases usadas para la hidrogenación del AL a GVL.

Entrada	Base	α - AGL	GVL	% Conv
1	NaOH	1	32	33
2	KOH	1	37	38
3	<i>t</i> -BuOK	0	100	100
4	<i>t</i> -BuONa	0	100	100



Figura A23. Reacción de la α - Lactona de Angélica con las condiciones optimizadas.

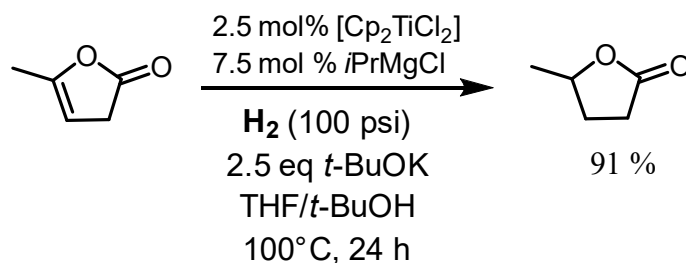


Figura A24. Espectrometría de masas para el propeno.

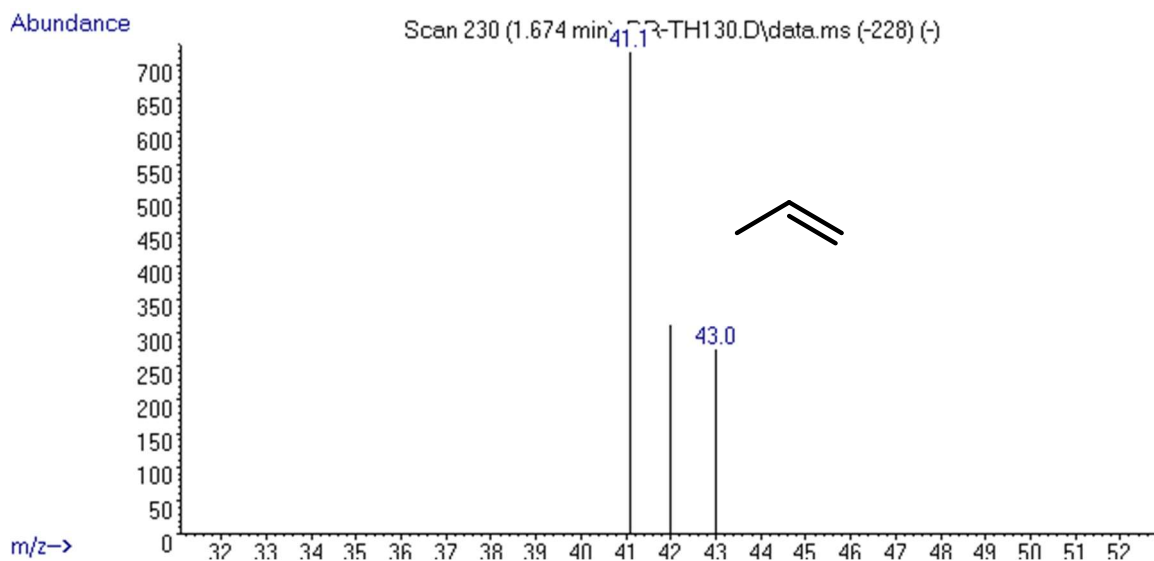


Figura A25. Espectrometría de masas para el tert-butanol.

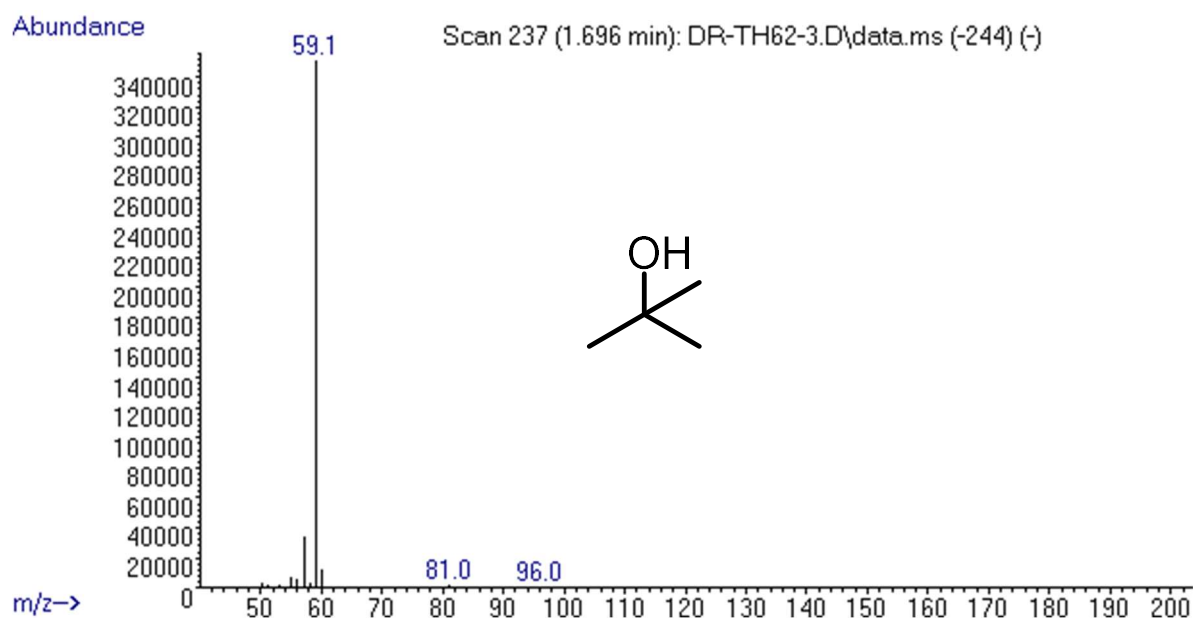


Figura A26. Típico CG para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a GVL. Usando 2.5 eq tBuOK y solo THF como disolvente.

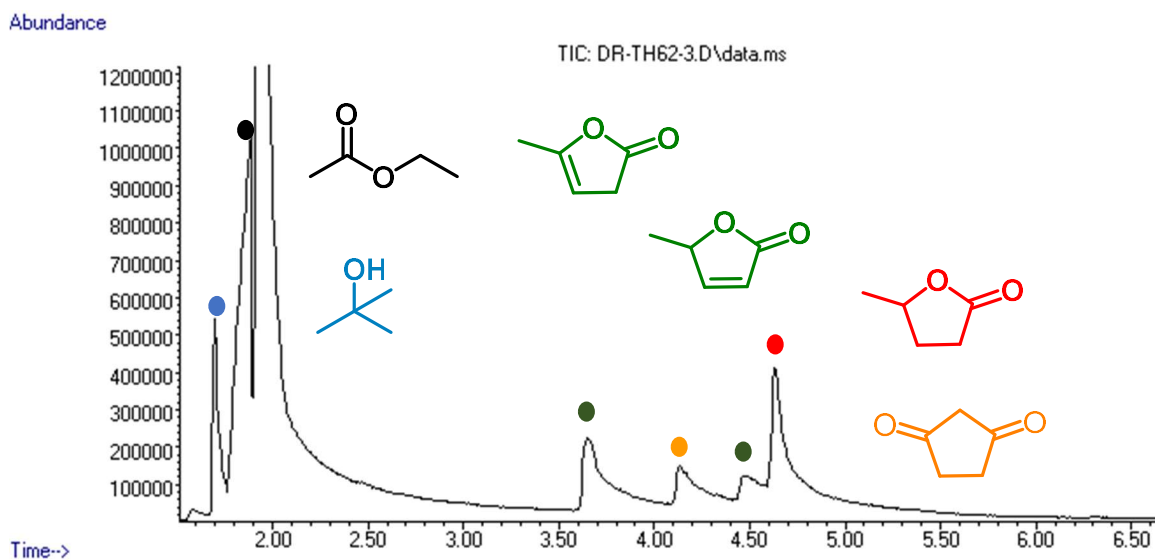


Figura A27. Típico CG para el crudo de la reacción de hidrogenación del AL a GVL. Usando 2.5 eq tBuOK y solo THF como disolvente.

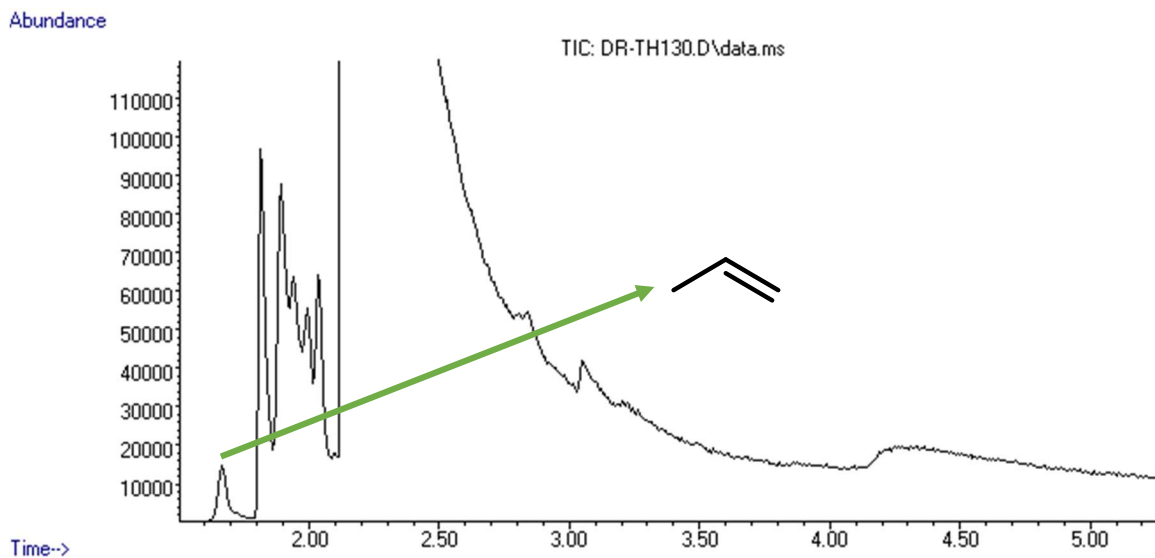


Figura A28. Espectro FTIR-ATR del complejo $[\text{Cp}_2\text{TiOtBu}]$ sintetizado.

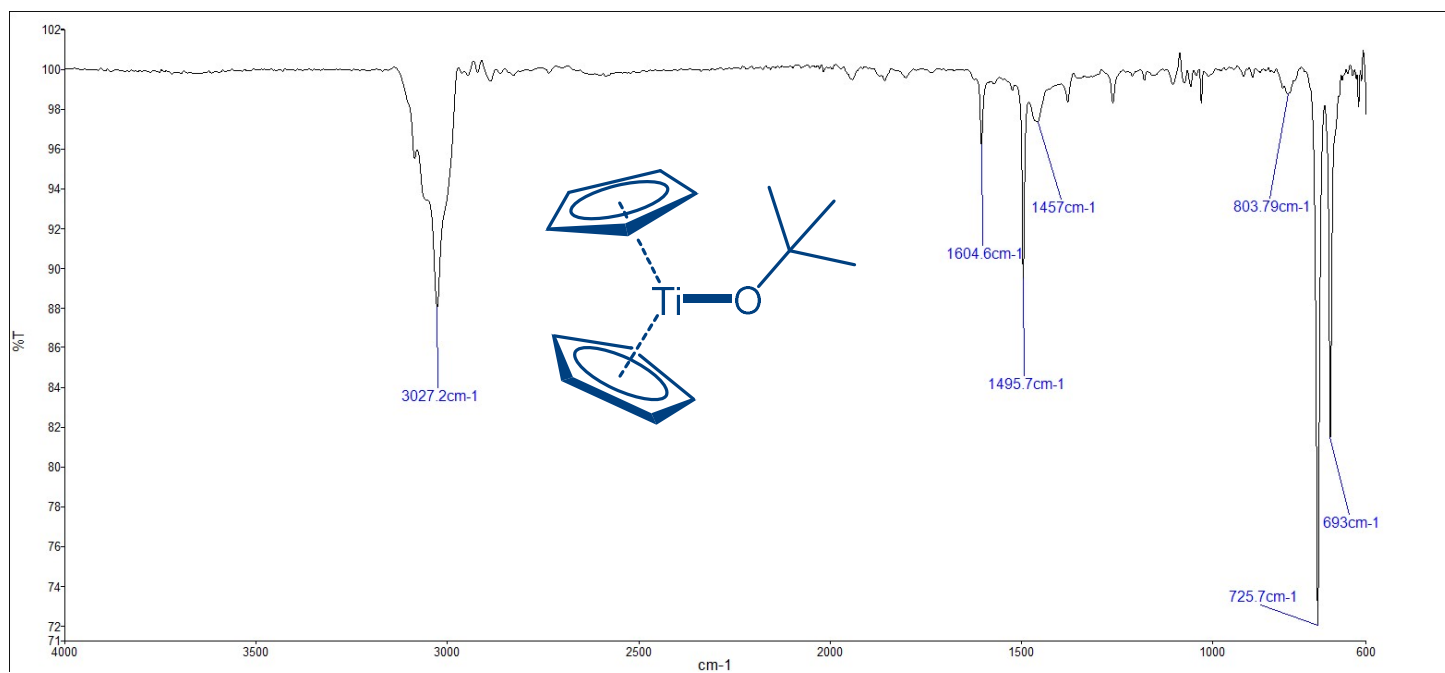


Figura A29. Espectro UV-Vis del complejo $[\text{Cp}_2\text{TiOtBu}]$ sintetizado.

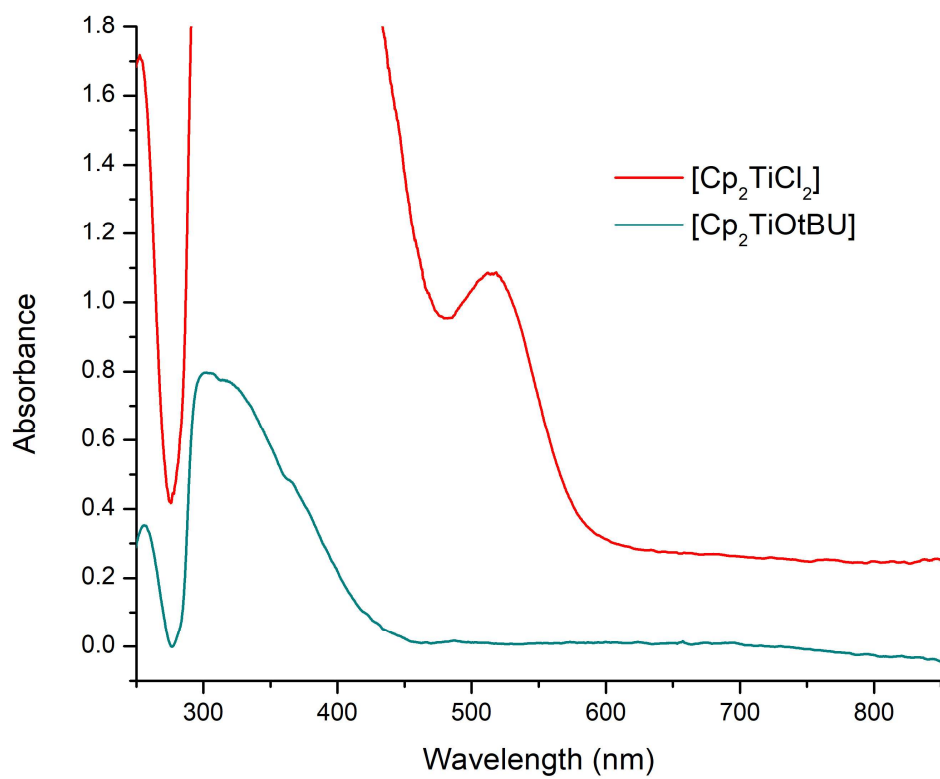


Figura A30. Espectro $^1\text{H-NMR}$ del complejo $[\text{Cp}_2\text{TiOtBu}]$ sintetizado.

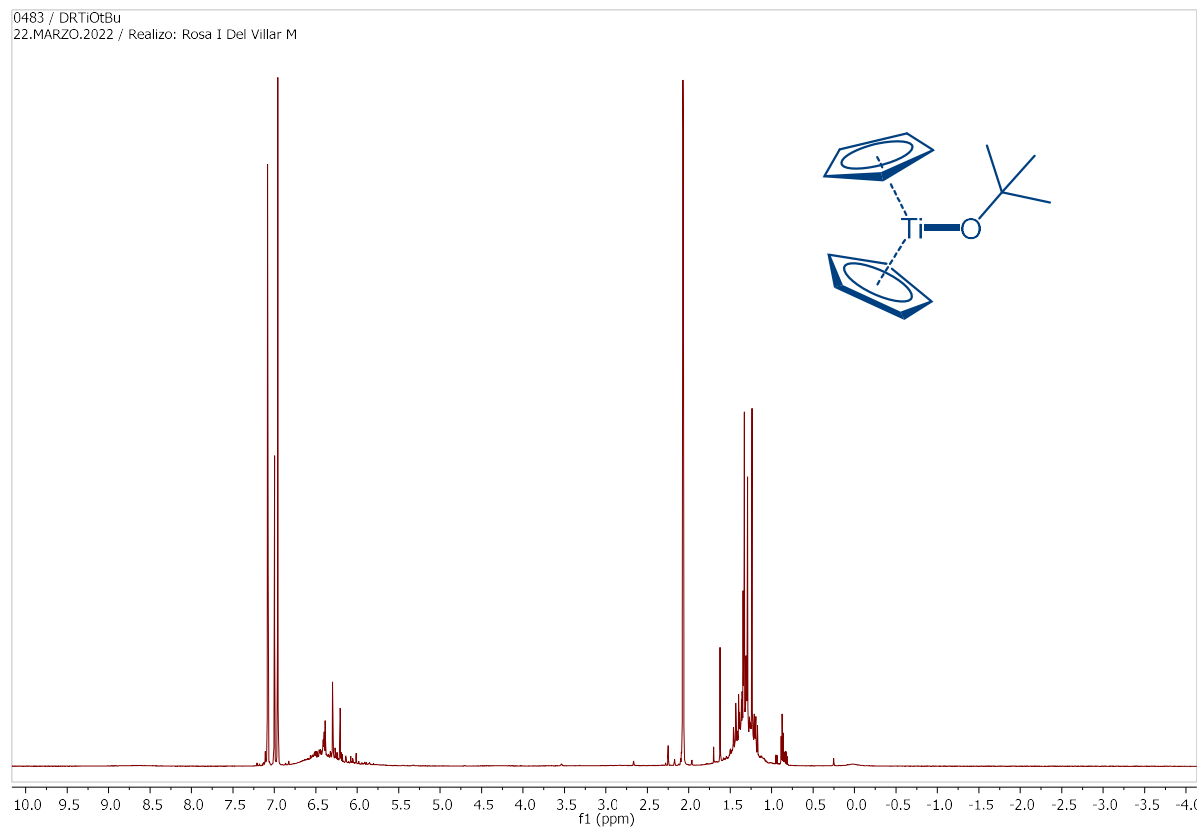


Figura A31. Espectro de EPR del complejo $[\text{Cp}_2\text{TiOtBu}]$ sintetizado.

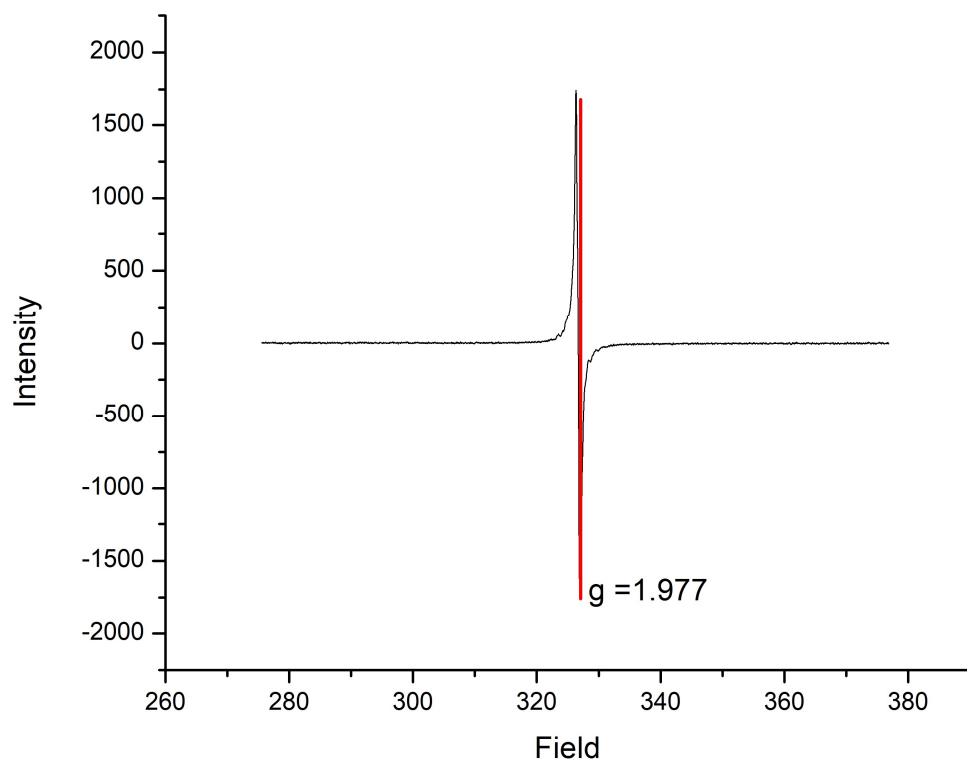


Figura A32. Espectrometría de masas para la α - Lactona de Angélica.

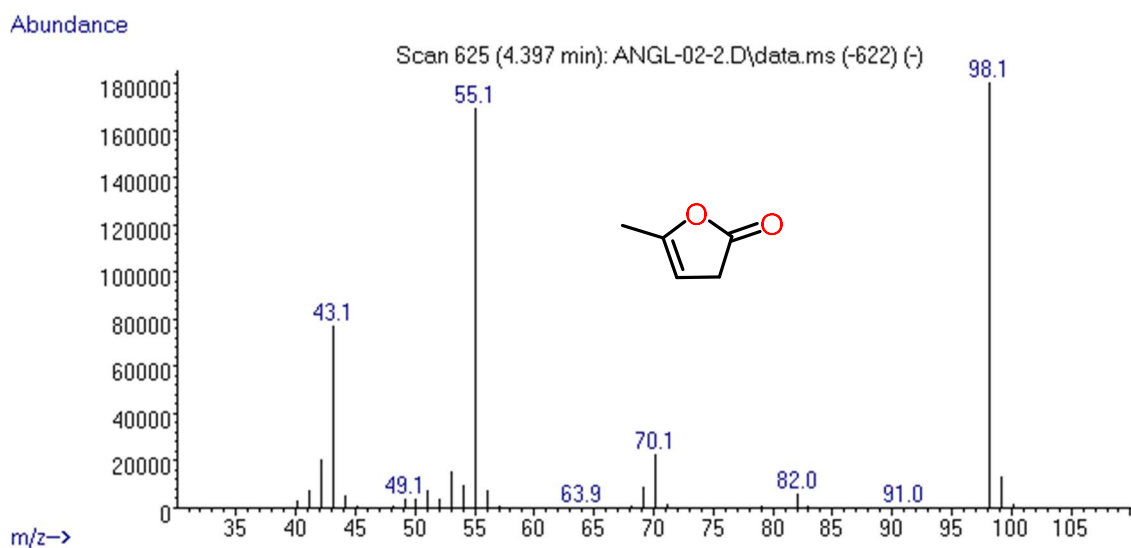


Figura A33. Espectrometría de masas para la β - Lactona de Angélica.

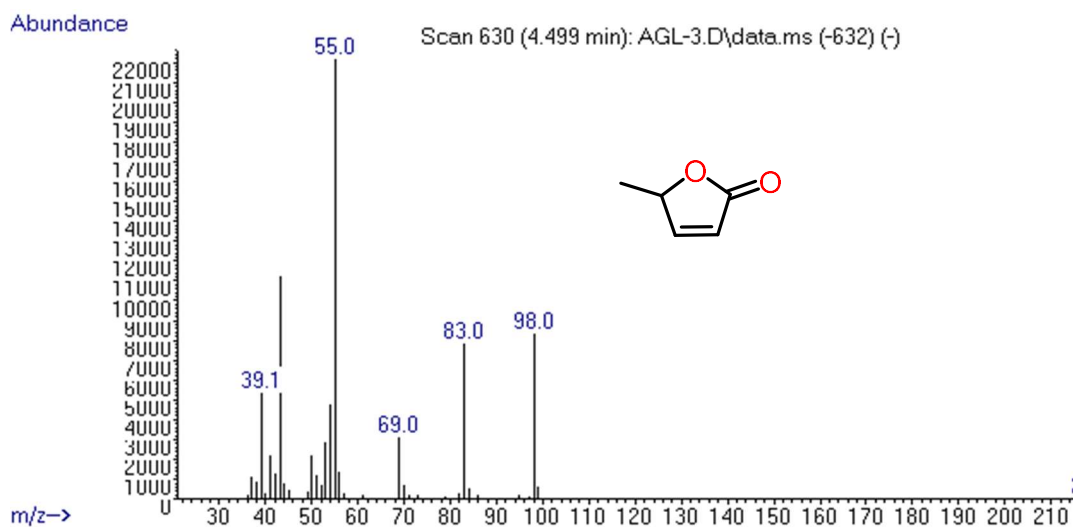


Figura A34. Espectrometría de masas para 1,3-Ciclopentadiona.

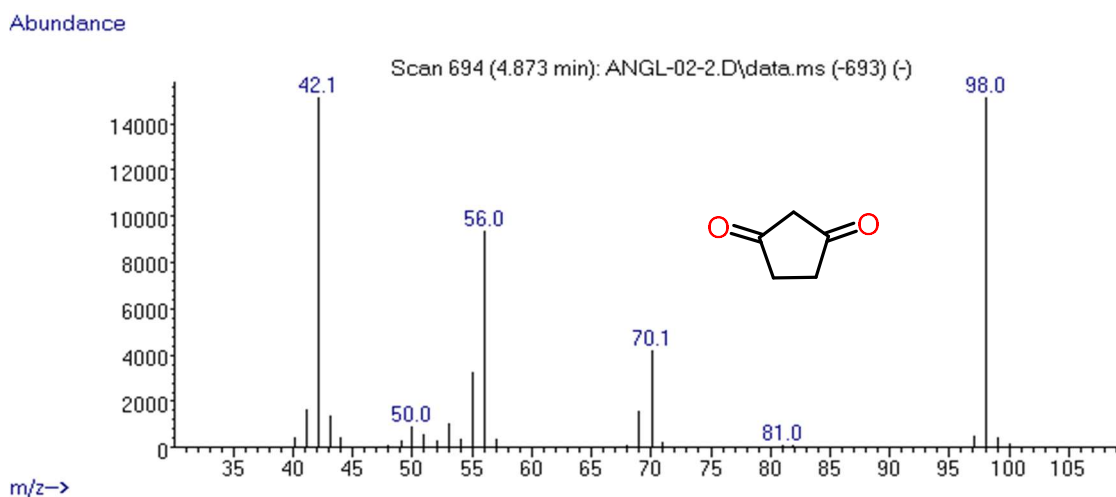


Figura A35. Espectrometría de masas para 2-Metill-Furano.

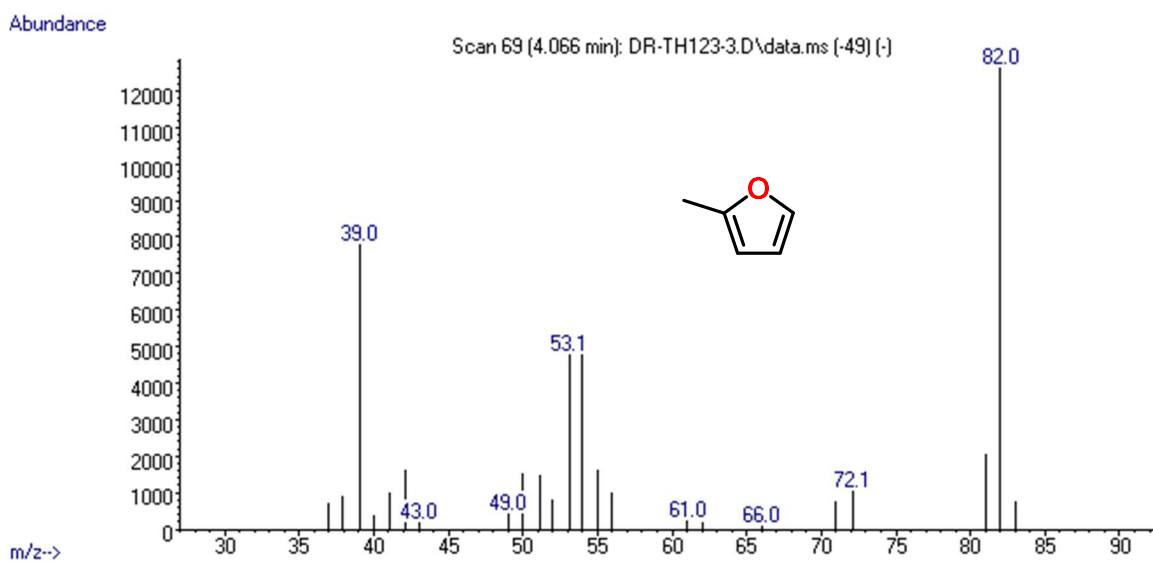


Tabla A2. Promotores usados para la reacción de hidrosililación de CO₂.^a

Entrada	Promotor	%SiOMe	% FM	% MeOH	% Conv
1	KF	31	5	4	40
2	TBAF	nd	nd	nd	>99
3	B(Et) ₃	68	8	2	80
4	H ₂ O	nd	trazas	trazas	<1

^a Las reacciones se llevaron a cabo usando 0.012 mmol [Cp₂ZrHCl] con 0.401 mmol PhSiH₃ a 120 °C con 100 psi de CO₂. Los rendimientos y las conversiones se determinaron por GC-MS.

Tabla A3. Disolventes usados para la reacción de hidrosililación de CO₂.^a

Entrada	Disolvente	%SiOMe	% FM	% MeOH	% Conv
1	THF	92	5	3	>99
2	Dioxano	4	1	0	5
3	Tolueno	nd	nd	nd	0
4	ACN	nd	nd	nd	>99

^a Las reacciones se llevaron a cabo usando 0.012 mmol [Cp₂ZrHCl] con 0.401 mmol PhSiH₃ a 120 °C con 100 psi de CO₂. Los rendimientos y las conversiones se determinaron por GC-MS.

Tabla A4. Diferentes presiones de CO₂ usadas para la reacción de hidrosililación.^a

Entrada	CO ₂ (psi)	%SiOMe	% FM	% MeOH	% Conv
1	100	87	8	2	97
2	80	72	25	1	98
3	50	27	65	4	96

^a Las reacciones se llevaron a cabo usando 0.012 mmol [Cp₂ZrHCl] con 0.401 mmol PhSiH₃ a 120 °C con 100 psi de CO₂. Los rendimientos y las conversiones se determinaron por GC-MS.

Cuantificación de metanol en la reacción optimizada

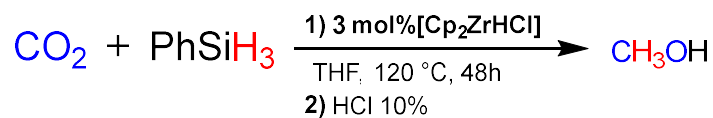
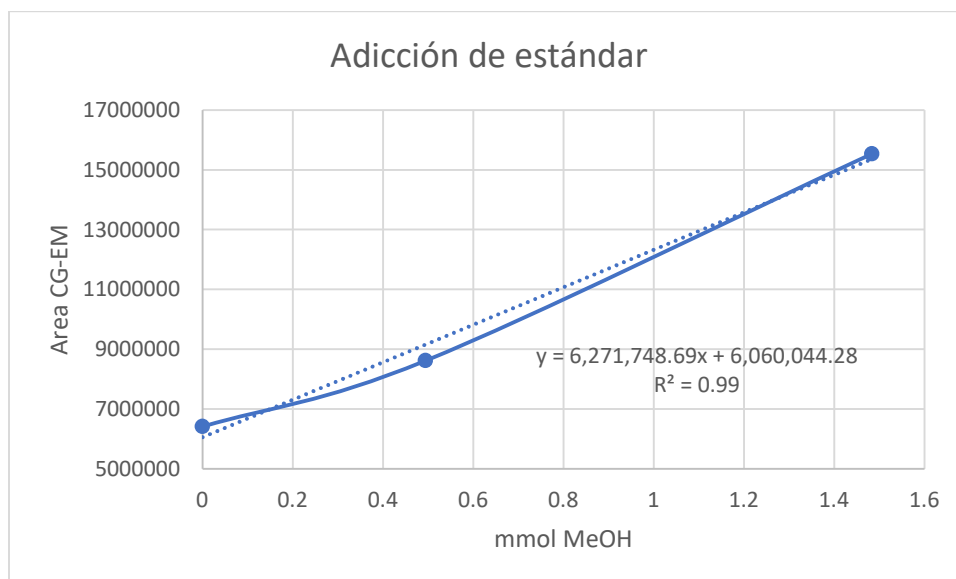


Tabla A5. Adicciones de MeOH al crudo de reacción

Adición	mmol MeOH	Area
0	0	6417951
20 uL	0.494	8621609
60 uL	1.483	15539820



La intersección negativa en el eje x corresponde a la cantidad del analito en la muestra de prueba. Este valor viene dado por b/a , la relación entre la intersección y la pendiente de la línea de regresión.

Moles de MeOH en el crudo de la reacción: 0.031mmol

$$\%Rend_{\text{MeOH}} = \frac{0.9662 \text{ mmol}}{1.203 \text{ mmol H}^-} \times 100 = 80.31\% \approx 80\%$$

Figura A36. $^1\text{H-NMR}$ de la reacción de CO_2 con $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]\cdot\text{cs}$

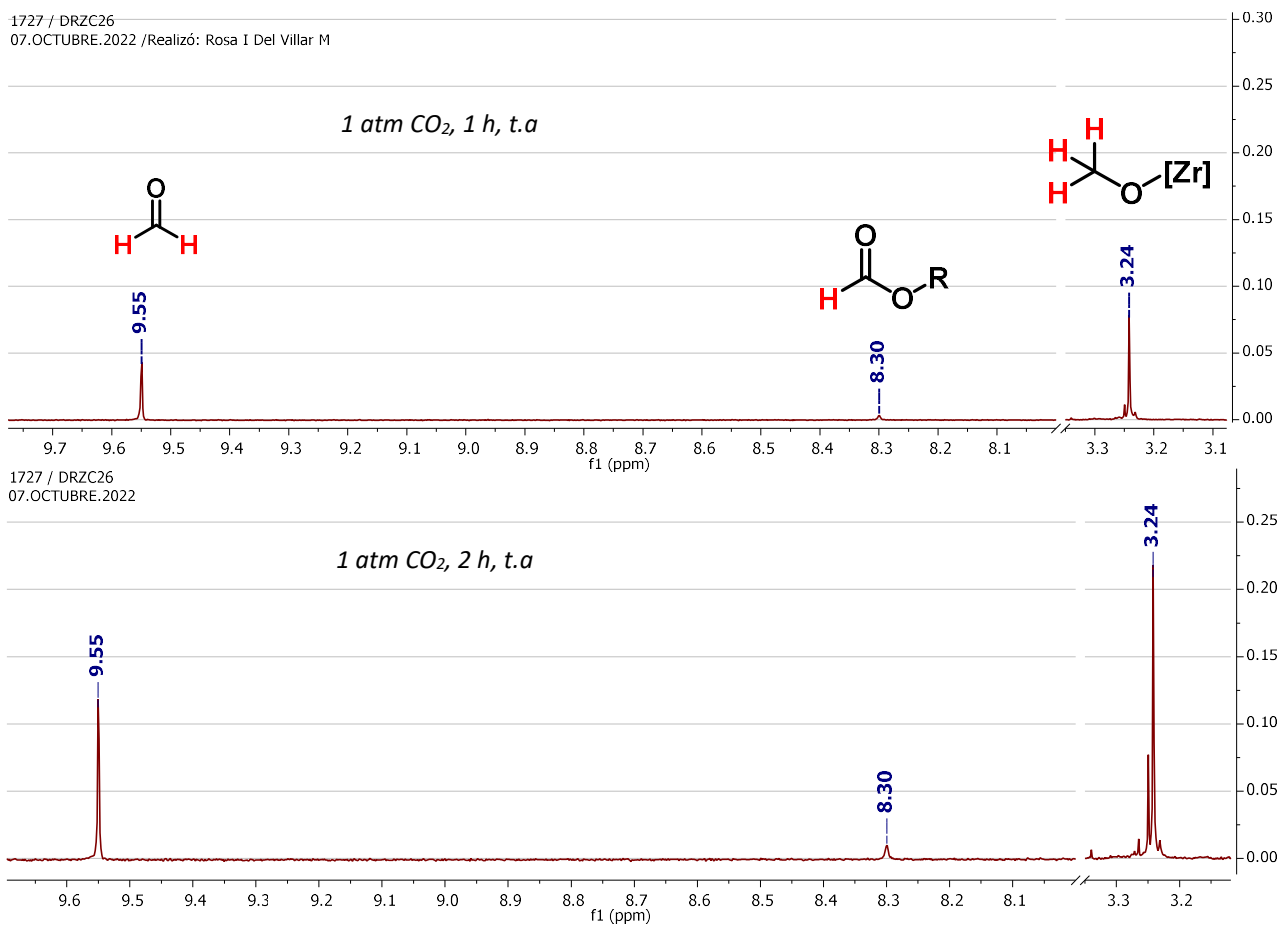


Figura A37. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de CO_2 con $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$.

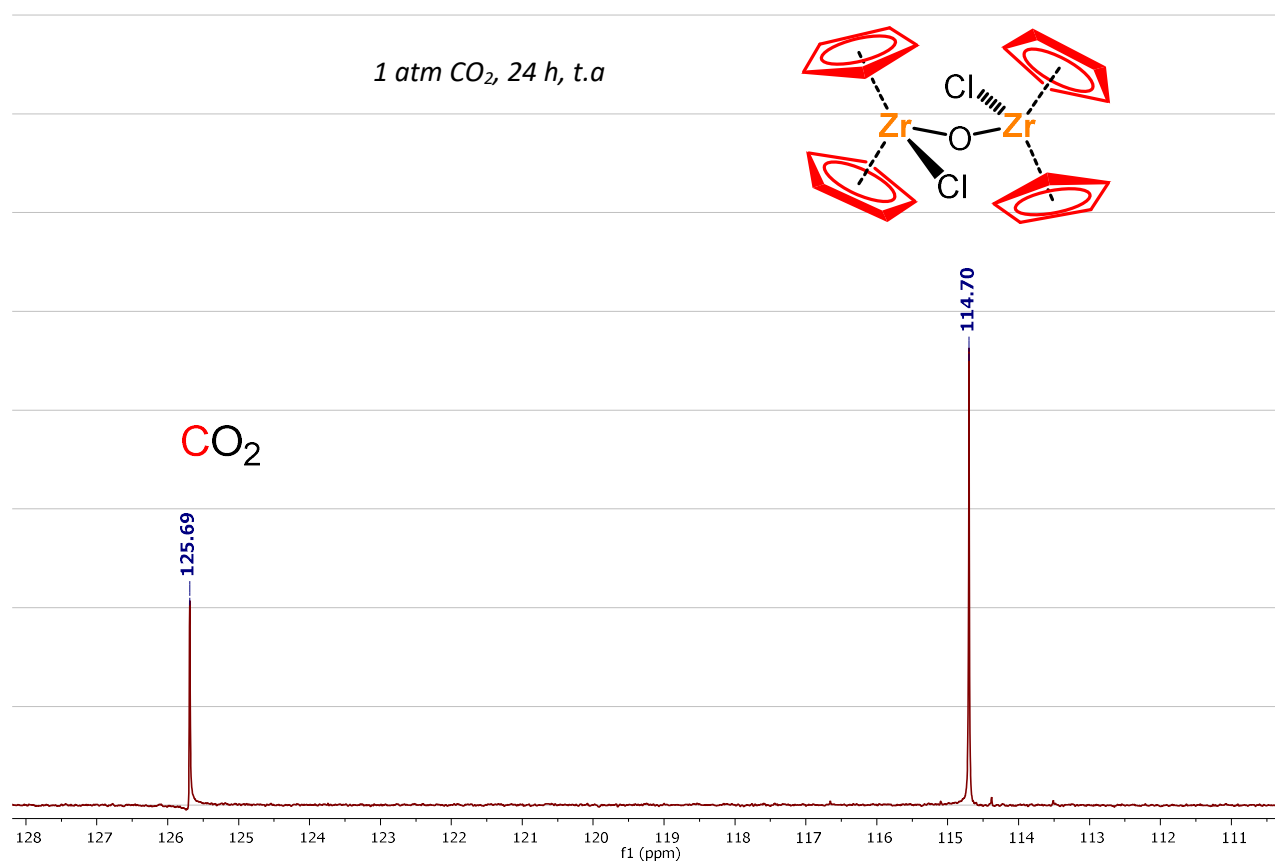


Figura A38. Voltamperometría cíclica de $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ en argón

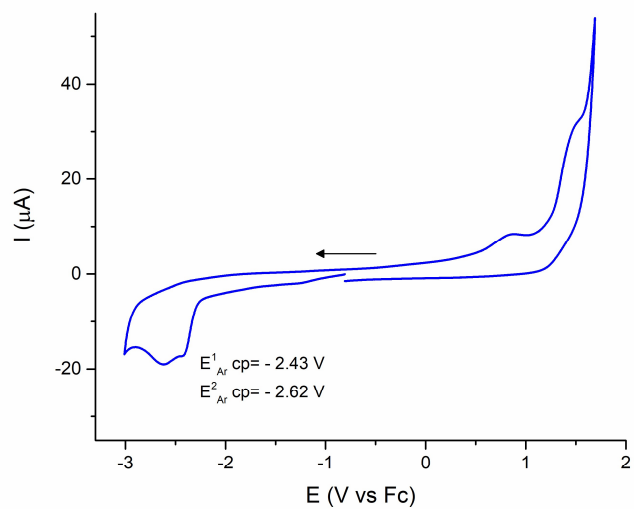


Figura A39. Voltamperometría cíclica de $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ con $\text{PhB}(\text{OH})_2$

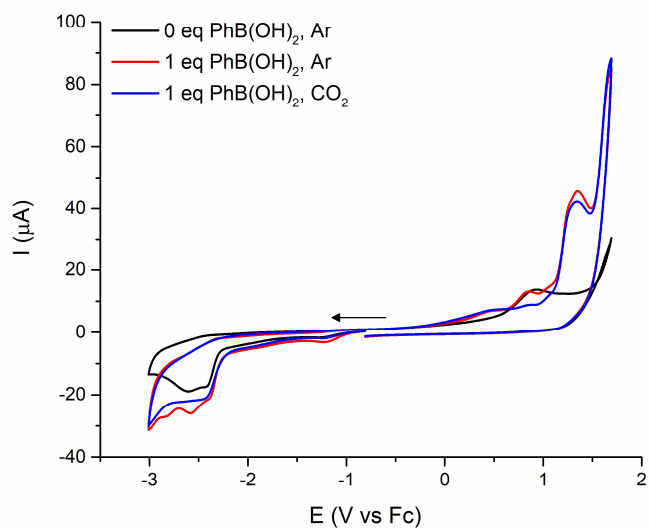


Figura A40. Voltamperometría cíclica de $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ con H_2O

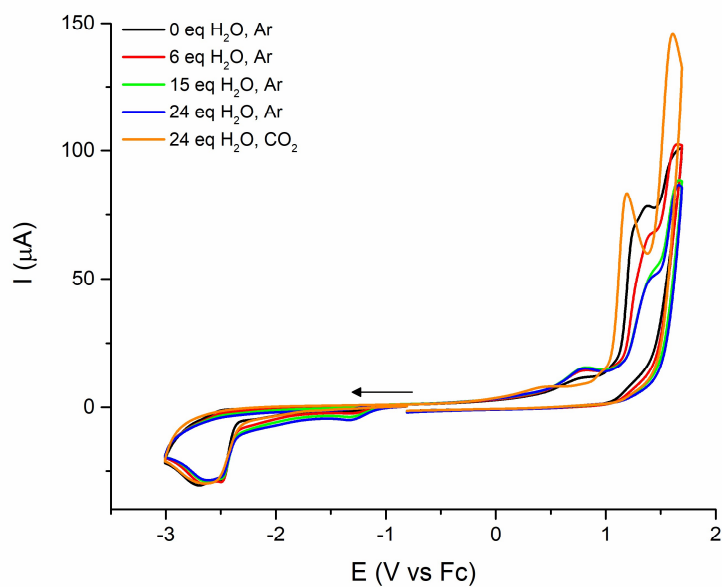


Figura A41. Voltamperometría cíclica de $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ con AcOH

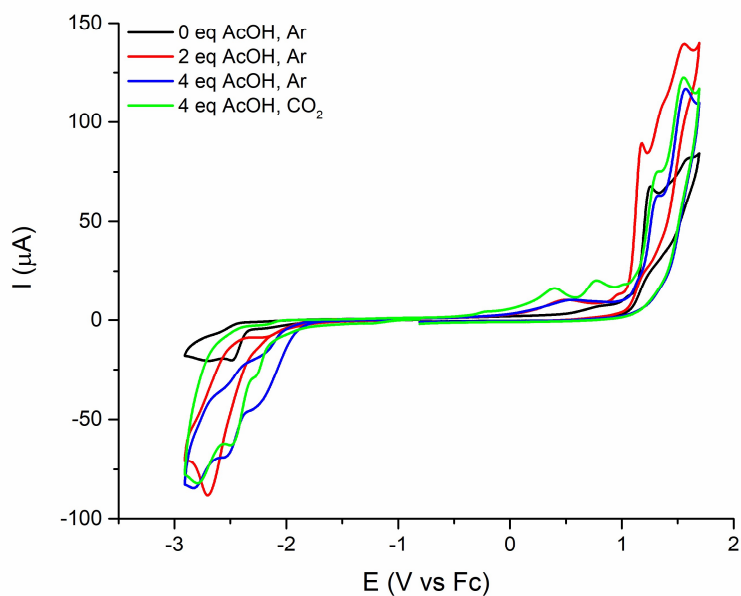
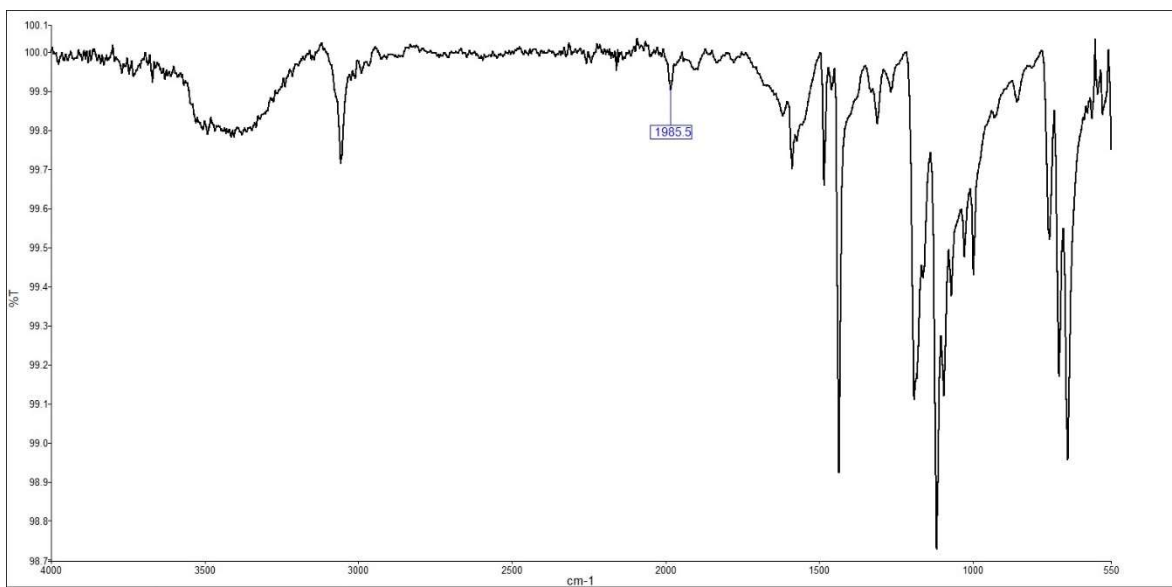
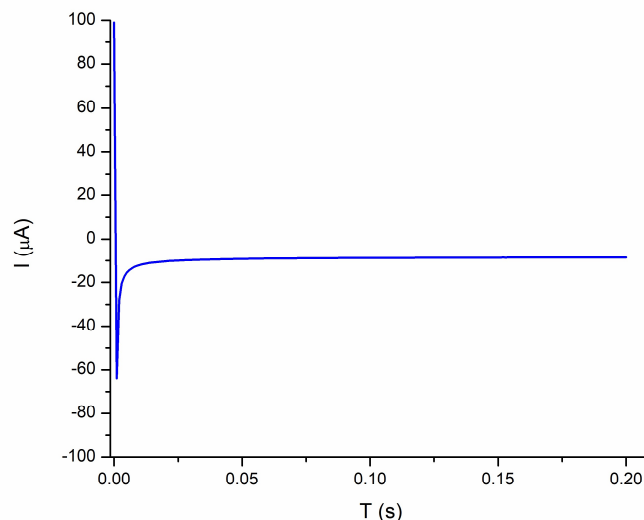


Figura A42. FTIR resultante de la reacción del reactivo de Wilkinson con el gas saliente de la celda durante la cronoamperometría.



Cálculo de la eficiencia farádica



Con los datos obtenidos de la cronoamperometría (ecuación 1) se realizó un cálculo aproximado de la eficiencia faradaica (FE). La proporción estimada de catalizador de Wilkinson que contenía CO fue de 6,7%.

$$FE (\%) = \frac{(n_{pro} \times n_e^{CO} \times F)}{Q} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde n_{pro} son los moles de producto, n_e^{CO} es el número de electrones para CO, F es una constante (96485 C mol^{-1}) y Q es la carga total que pasa durante la electrólisis.

$$J(\text{mA} * \text{cm}^{-2}) = \frac{I}{A} \quad \text{Ec. 2}$$

$$J = -2.13 \text{ mA} * \text{cm}^{-2}$$

Donde $I = -0.064 \text{ mA}$, este era el valor al comienzo de la cronoamperometría, $A = 0.03 \text{ cm}^2$ at -2.8 V .

Siendo $FE_{CO} = 8.3\%$, con una densidad de corriente de $J = -2.13 \text{ mA cm}^2$ a -2.8 V . Se estima que el FE calculado está por debajo del valor real del proceso, debido a las

limitaciones del método de cuantificación de CO. Asimismo, actualmente se desconoce la cantidad de H₂ generado, por lo que no se incluyen datos de selectividad.

Figura A43. GC para la mezcla de reacción de la cronoamperometría con PhCO₂H

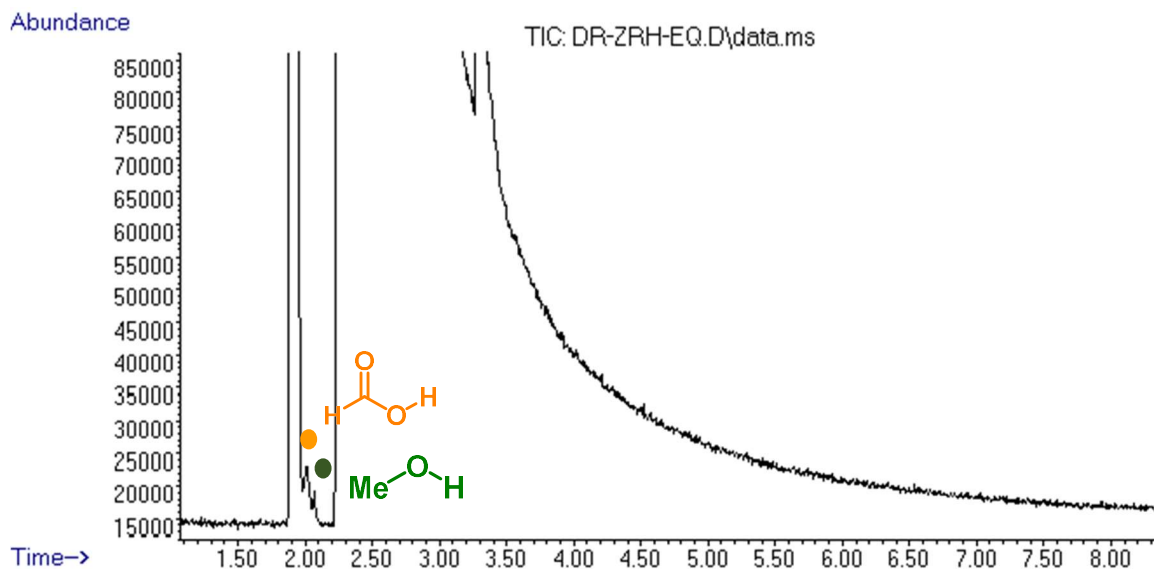


Figure A44. Espectro de MS para el ácido fórmico

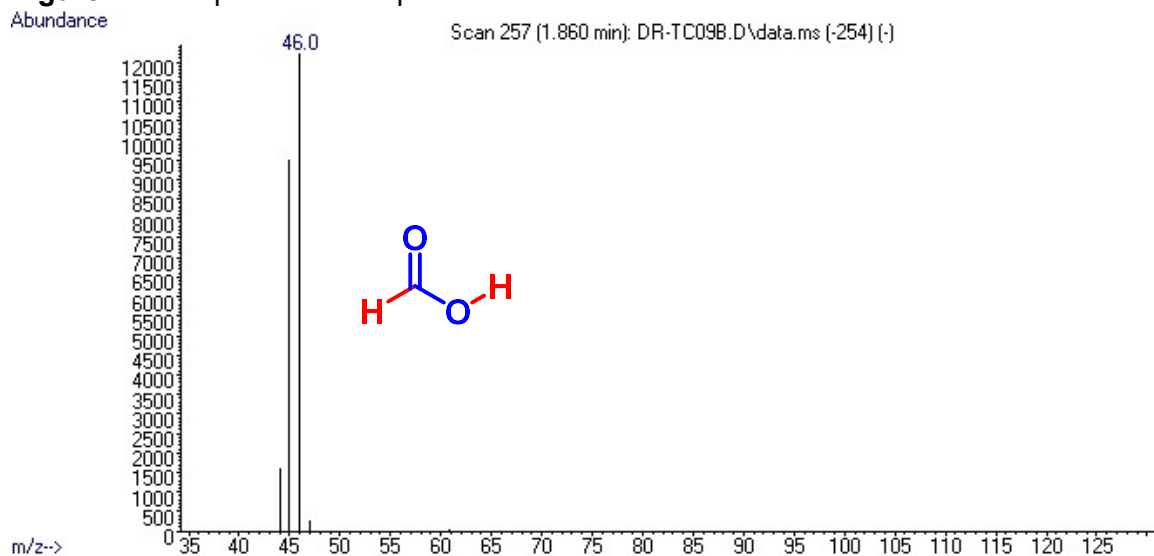


Figure A45. Espectro de MS para el fenilsilano

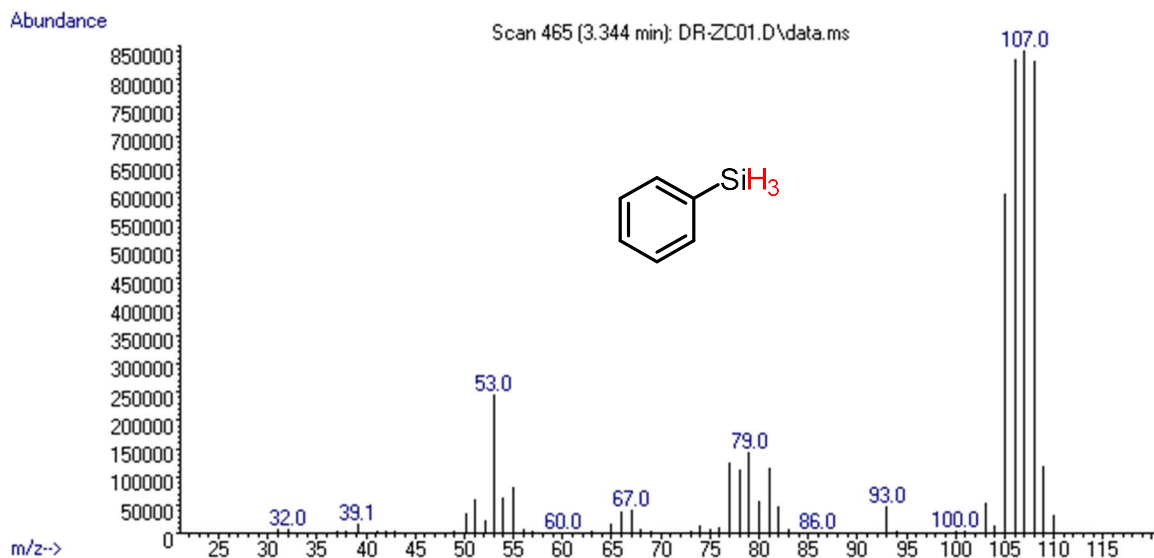


Figure A46. Espectro de MS para el Metoxi(fenil)silano

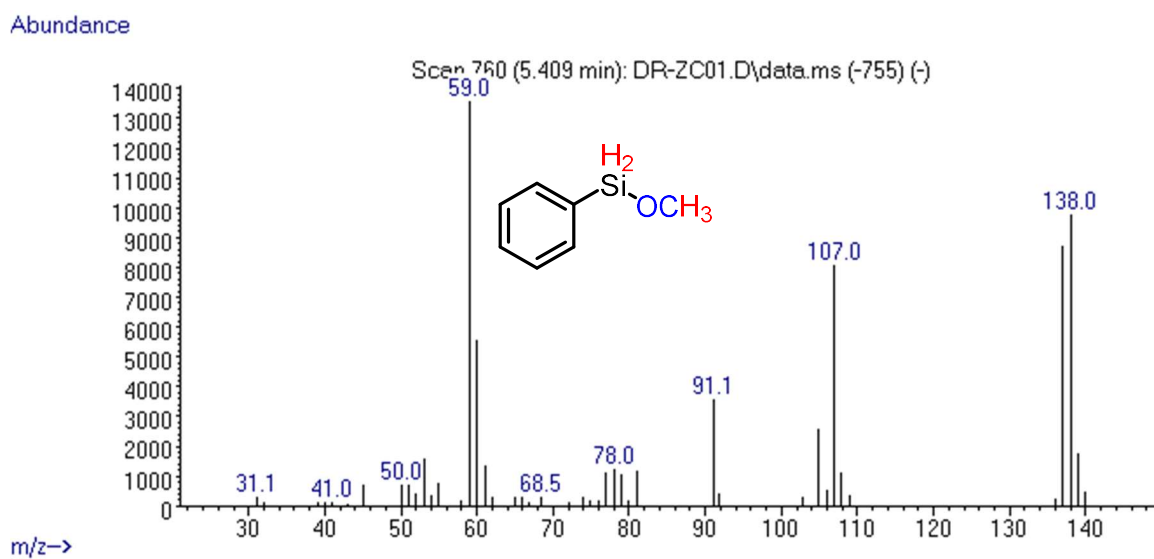


Figure A47. Espectro de MS para el dimetoxi(fenil)silano

Abundance

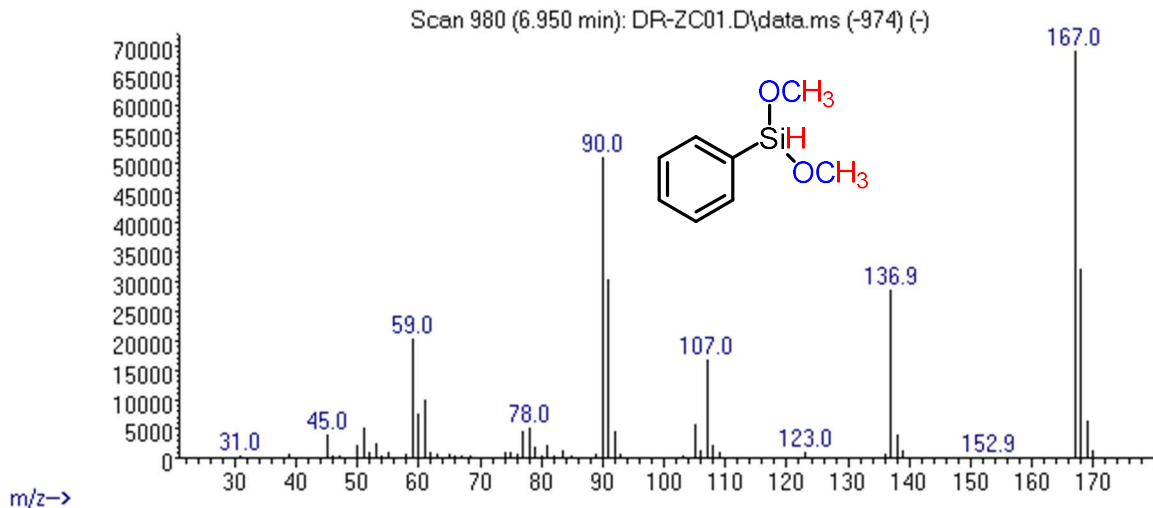


Figure A48. Espectro de MS para el trimetoxi(fenil)silano

Abundance

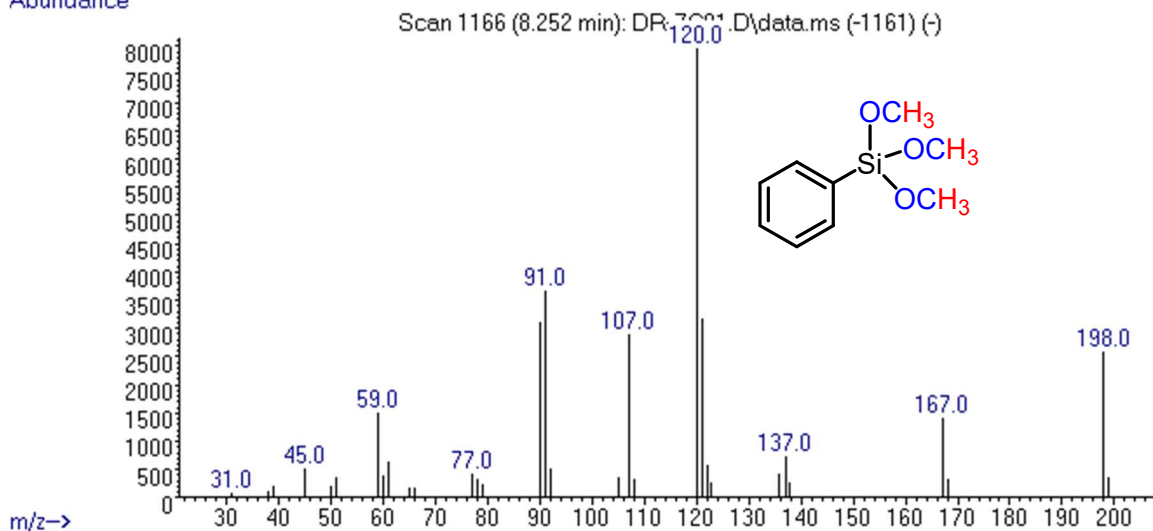


Figure A49. Espectro de MS para el Metil-formiato

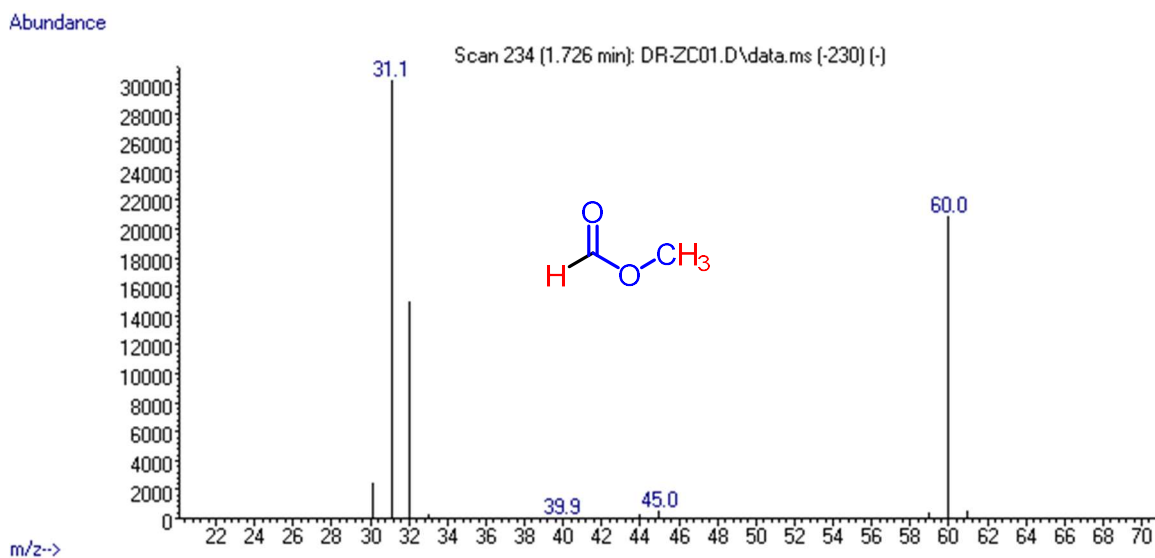


Figure A50. Espectro de MS para el metanol

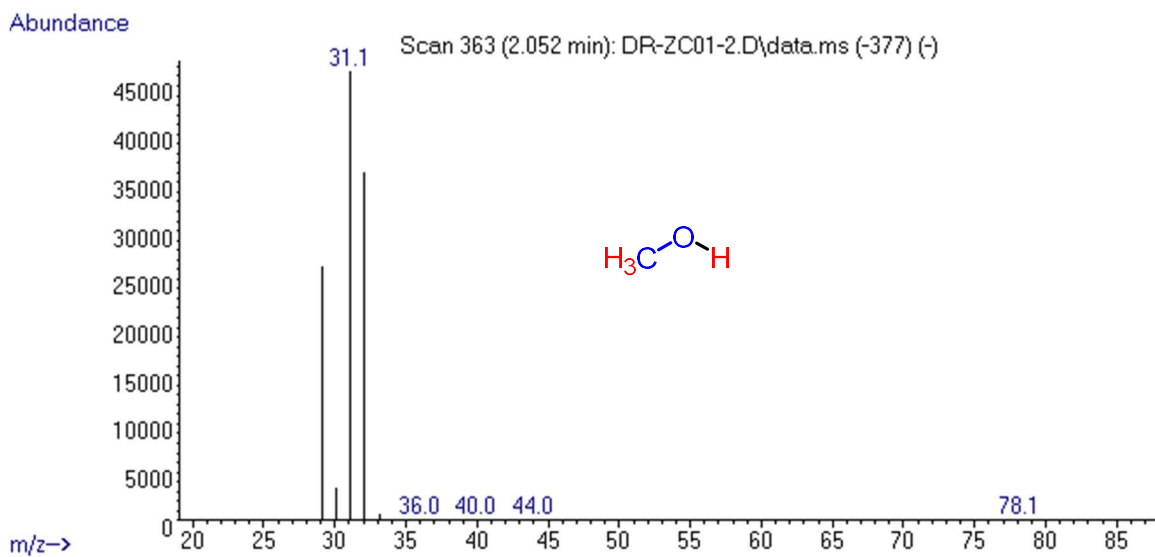


Figure A51. Espectro de MS para el 1,3-difenildisiloxano

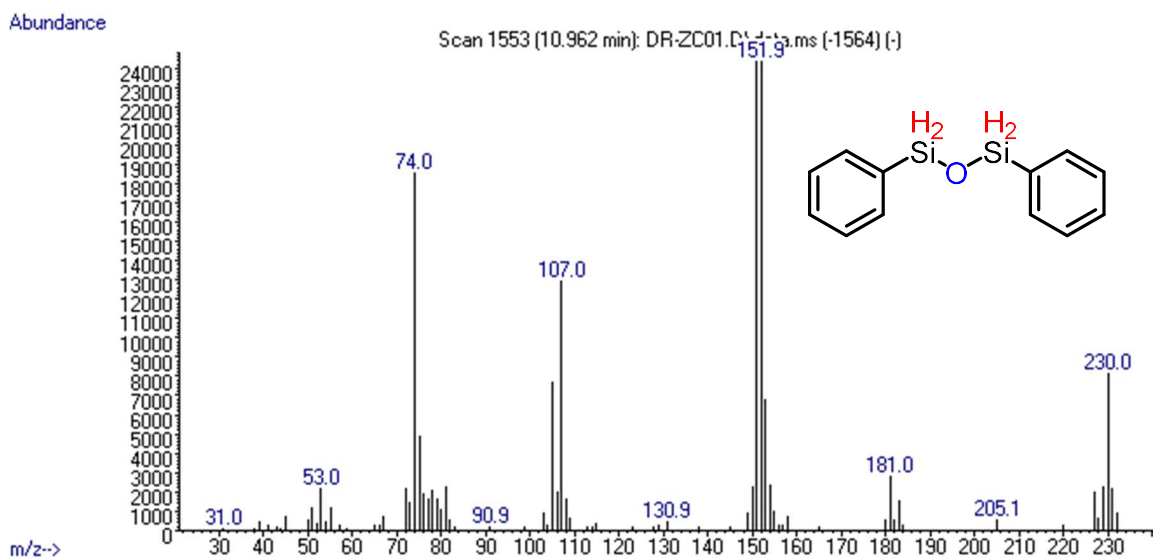


Figure A52. Tipico GC para el crudo de la reaccion de hidrosililacion de CO₂ a 100 °C, 24 h en THF.

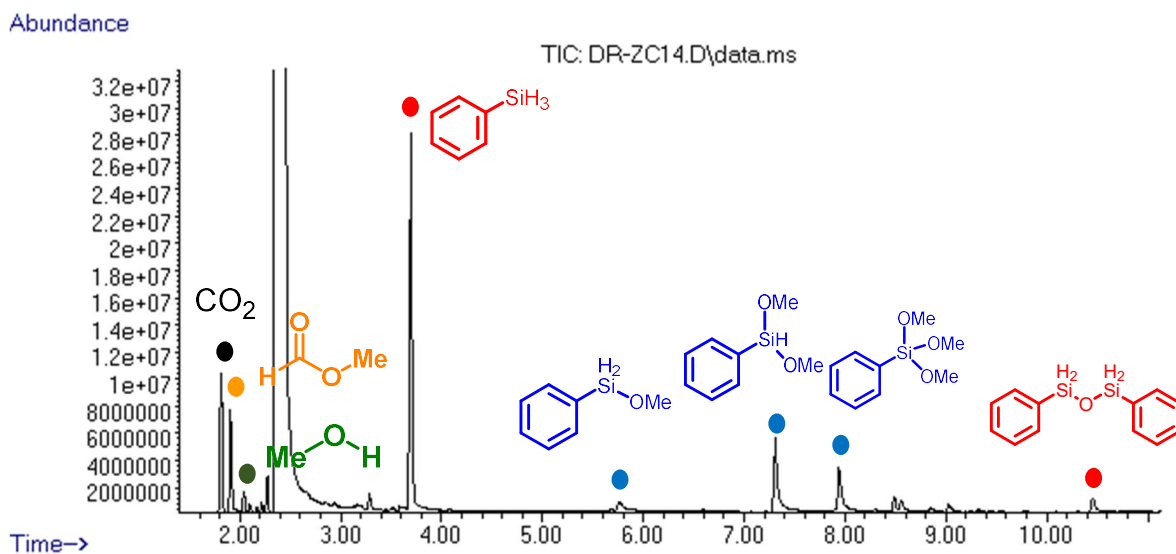
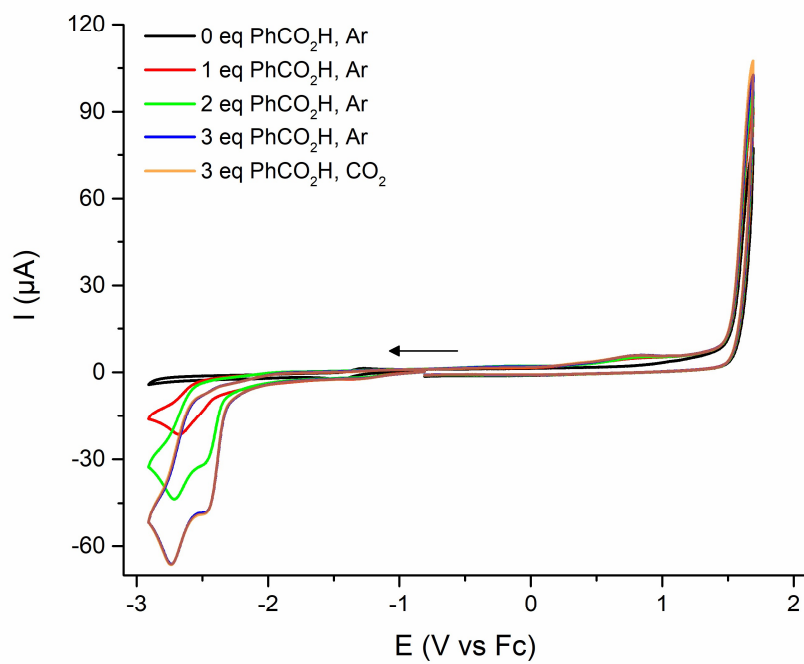
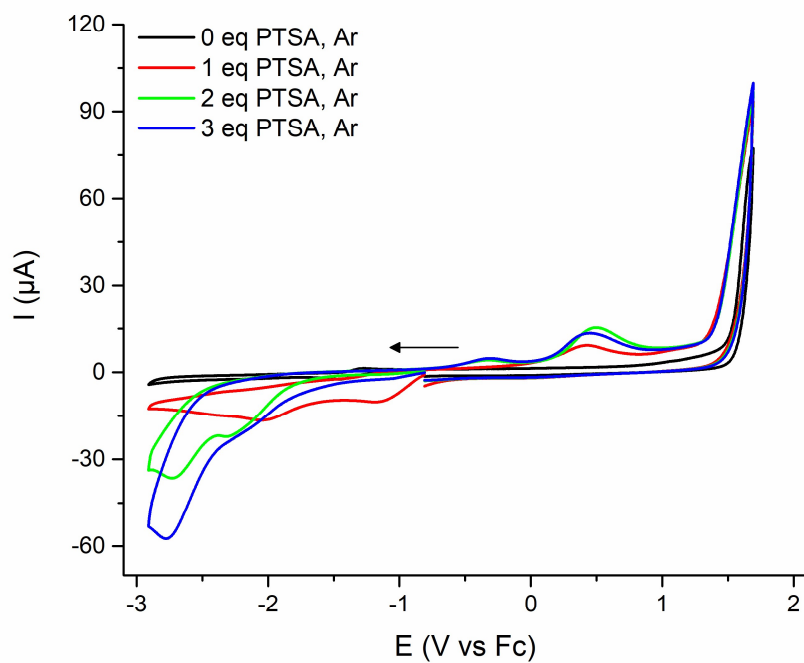


Figura A53. Experimentos control en el análisis electroquímico en ausencia de $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$



10. Publicaciones

10.1 Carteles presentados en congresos internacionales

10.1.1 Roa, Diego A.; Garcia, Juventino J.,(Noviembre 2021). *Mild reduction with silanes and reductive amination of levulinic acid using a simple manganese catalyst.* XII Simposio Internacional Investigación Química en la Frontera. Tijuana, Mexico.

84



Mild Reduction with Silanes and Reductive Amination of Levulinic Acid Using a Simple Manganese Catalyst⁽¹⁾

Diego A. Roa, Juventino J. Garcia*

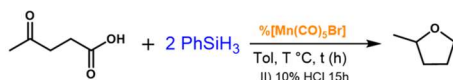
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, 04510, Mexico.
juvent@unam.mx

D

1. Introduction

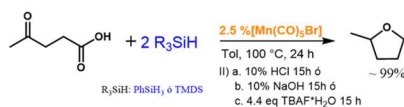
The transformation of biomass-derived molecules into versatile platform chemicals and potential biofuel candidates has become an area of current interest. Among these processes, reduction plays a key role in organic syntheses both in academia and industry.² Levulinic acid (LA) is one of the most interesting biomass-derived molecules because it offers two reactive functional groups and is available at low cost as cellulose waste. LA is a platform chemical and is used as a fuel additive and several high-value compounds such as γ -valerolactone (GVL) or 2-methyltetrahydrofuran (MTHF).³ Several homogeneous and heterogeneous catalysts have been reported for the hydrogenation of LA to GVL, but there are fewer reports of direct reduction to MTHF. In homogeneous catalysis, only a few studies have been reported using noble metals such as ruthenium along with Bronsted or Lewis acids as additives.⁴

2. Hydrosilylation reaction of levulinic acid



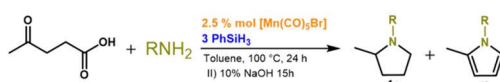
Scheme 1. Hydrosilylation reaction of levulinic acid with $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

Entry	% mol [Mn]	T [°C]	Time [h]	Yield (%)
1	0	80	48	0
2	2	80	48	95
3	2.5	80	48	99
4 (Hg)	2.5	80	48	96
5	2.5	100	24	99
6	2.5	100	15	99



Scheme 2. Optimized reduction of LA with silanes.

3. Reductive Amination



Scheme 2. Reductive amination of levulinic acid with silanes and primary amines

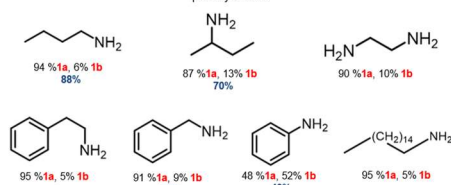
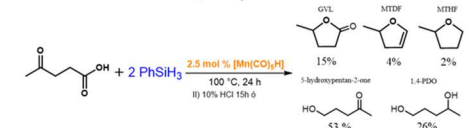
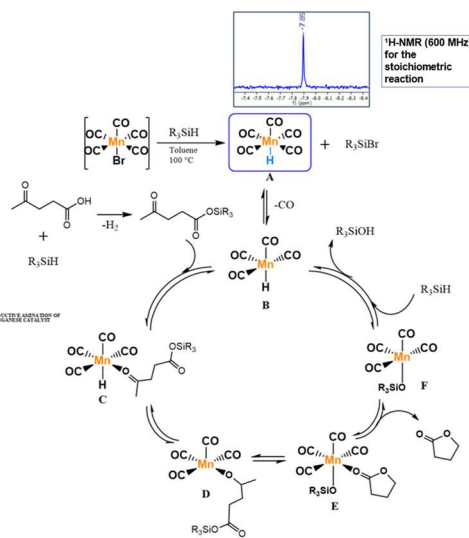


Figure 1. Amines synthesized by this methodology. (Blue: isolated yield of the resulting hydrochlorides)

4. Mechanistic Proposal



Scheme 3. Reduction reaction with the hydride $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$.

5. Conclusions

Complex $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ is a practical catalytic precursor for the reduction/cyclization reaction of levulinic acid to produce MTHF with an excellent yield using hydrosilanes such as phenylsilane or tetramethyldisilane. The $^1\text{H-NMR}$ monitoring of a stoichiometric reaction allowed to identify the complex $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ formed in-situ as an active catalytic compound, also independently prepared and assessed as catalyst.

Additionally, the amination reductive reaction was performed using $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ as a catalytic precursor yielding excellent conversions to produce pyrrolidines or their hydrochlorides in good isolated yields.

References

- Roa, Diego A., and Juventino J. Garcia. *Inorg. Chim. Acta* 2021, 516, 120167.
- Dutta, S., Iris, K. M., Tsang, D. C., Ng, Y. H., Ok, Y. S., Sherwood, J., & Clark, J. H., *Chem. Eng. J.* 2019, 372, 992-1006.
- Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S., *Green Chem.* 2014, 16 (2), 516-547.
- Li, Y., Topf, C., Cui, X., Junge, K., & Beller, M., *Angew. Chem.* 2015, 127 (17) 5285-5289.

Acknowledgments

CONACyT (A1-S-7657) and DGAPA-UNAM (IN-200119) for financial support. D. A. R. also thank CONACyT for a Ph.D. grant (770960).

10.1.2 Diego A. Roa, Juventino J. Garcia.,(Marzo 2022). *Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone using a Homogeneous Titanium Catalyst at mild conditions*. 8th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry. CDMX, Mexico.



Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone using a Homogeneous Titanium Catalyst at mild conditions

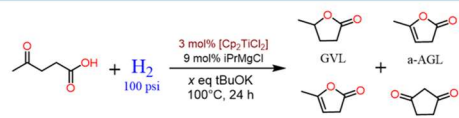
Diego A. Roa, Juventino J. Garcia*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, 04510, Mexico.
juvent@unam.mx

1. Introduction

Levulinic acid (LA) is an interesting biomass-derived molecule, it offers two reactive functional groups and is available at low cost derived from cellulose waste. Additionally, LA is used to obtain fuel additives and several high-value compounds such as γ -valerolactone (GVL) or 2-methyltetrahydrofuran (MTHF).[1] Several catalytic systems for LA hydrogenation and reductive amination processes have been developed using noble metals and H₂ as the reducing agent. However, the high cost of noble metals limits their practical applications and compromises the sustainability of the biorefinery concept. As an alternative to noble metal catalysts, non-noble metal catalysts have gained much attention for use in LA valorization.[2] Here we present the hydrogenation of LA with a simple and commercially available Ti(IV) pre-catalyst ([Cp₂TiCl₂]) to produce selectively GVL at mild conditions.

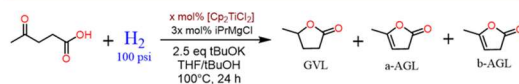
2. Hydrogenation reaction of levulinic acid



Scheme 1. Hydrogenation reaction of levulinic acid with [Cp₂TiCl₂] using t-BuOK as additive.

Entrada	Eq tBuOK	Disolvente	α -AGL	β -AGL	CYPD	GVL	% Conv
1	0	THF	5	0	0	0	5
2	2	THF	28	8	17	47	>99
3	2	THF/tBuOH	24	3	0	74	>99
4	1	THF/tBuOH	33	10	20	37	>99
5	3	THF/tBuOH	0	0	0	>99	>99
6	2.5	THF/tBuOH	0	0	0	>99	>99

2.1 Pre-catalyst assessment

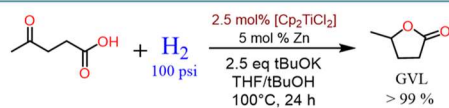


Scheme 2. Hydrogenation reaction of levulinic acid with different loads of pre-catalyst.

Entrada	% mol [Ti]	t (h)	α -AGL	β -AGL	GVL	% Conv
1	0	24	98	2	0	>99
2	3	24	0	0	>99	>99
3	2.5	24	0	0	>99	>99
5 ^a	2.5	24	5	0	95	>99
6	2	24	4	0	96	>99
8	1	24	78	2	0	20

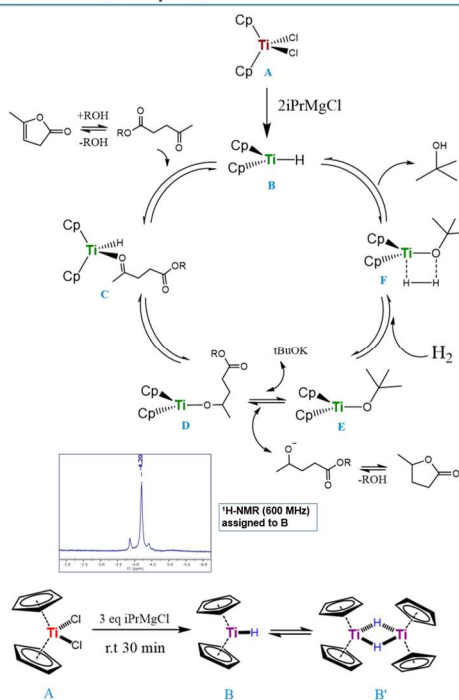
^aHg drop test

2.2 Use of zinc as reductant



Scheme 3. Reductive amination of levulinic acid with Zn as reductant.

3. Mechanistic Proposal



Scheme 4. Formation and equilibrium of complex B

4. Conclusions

Complex [Cp₂TiCl₂] is a practical catalytic precursor, inexpensive and commercially available, for the hydrogenation of levulinic acid to produce GVL with an excellent yield. The ¹H-NMR monitoring of the activation reaction of the pre-catalyst allowed to identify the complex B [Cp₂TiH]₂, formed in-situ, as possible active catalytic compound. As far as we know, this is the first report of hydrogenation of LA to GVL with a homogeneous catalyst of an early transition metal.

References

1. Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S., *Green Chem.*, 16 (2) (2014), 516
2. Dutta, S., Iris, K. M., Tsang, D. C., Ng, Y. H., Ok, Y. S., Sherwood, J., & Clark, J. H. *Chem. Eng. J.*, 372 (15), (2019), 992

Acknowledgments

CONACyT (A1-S-7657) and DGAPA-UNAM (IN-200119) for financial support. D. A. R. also thank CONACyT for a Ph.D. grant (770960).

10.2 Artículos publicados en revistas arbitradas

- 10.2.1 Roa, D. A., & Garcia, J. J. (2021). Mild reduction with silanes and reductive amination of levulinic acid using a simple manganese catalyst. *Inorganica Chimica Acta*, 516, 120167.

Inorganica Chimica Acta 516 (2021) 120167



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica



Research paper

Mild reduction with silanes and reductive amination of levulinic acid using a simple manganese catalyst



Diego A. Roa, Juventino J. Garcia*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Levulinic acid
Manganese
Amination
Reduction
Silanes
2-methyl-tetrahydrofuran
Pyrrolidines

ABSTRACT

A manganese-based catalytic system using the commercially available complex $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ was studied for the selective reduction of levulinic acid (LA) to 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF). We further studied the production of pyrrolidines via its reductive amination using silanes (phenylsilane and tetramethyldisiloxane). The results showed high efficiency and selectivity for this reaction leading to high yields using mild reaction conditions.

1. Introduction

The transformation of biomass-derived molecules into versatile platform chemicals and potential biofuel candidates has become an area of current interest. Among these processes, reduction plays a key role in organic syntheses both in academia and industry [1]. Many efficient and selective transformations have been discovered leading to significant developments in the implementation of an emerging biorefinery industry. Levulinic acid (LA) is one of the most interesting biomass-derived molecules because it offers two reactive functional groups and is available at low cost as cellulose waste. LA is a platform chemical and is used as a fuel additive and serves as a precursor to several high-value compounds such as γ -valerolactone (GVL) or 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) [2]. The latter offers more value as a fuel additive given its lower number of oxygen atoms. It is also a solvent of interest given that its chemical properties are similar to THF but with better physical properties such as a higher boiling point and lower solubility in water [3]. Several homogeneous and heterogeneous catalysts have been reported for the hydrogenation of LA to GVL, but there are fewer reports of direct reduction to MTHF. In homogeneous catalysis, only a few studies have been reported using noble metals such as ruthenium along with Bronsted or Lewis acids as additives [4–6].

Pyrrolidones are typically produced from the reaction of LA and primary amines by reductive amination/cyclization using expensive catalysts such as InI_3 or RuCl_3 and a variety of reducing reagents; however, the synthesis of *N*-substituted pyrrolidines is much more rarer

[7–9]. Recently, the use of earth abundant metal complexes such as $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{IMes})]$ have also been reported via a combination of irradiation and thermal conditions [10]. Of note, the previous examples use silanes as the reducing agents probably because they offer good selectivity and mild reaction conditions. To the best of our knowledge, no other examples using a homogeneous catalyst have yet been described for this process.

Many catalytic systems for LA hydrogenation and reductive amination processes have been based on the use of noble metals and H_2 as a reducing agent [11]. However, the high cost of noble metals limits their practical applications and compromises the sustainability of the biorefinery concept. As an alternative to noble metal catalysts, non-noble metal catalysts have gained much attention for use in LA valorization [12]. Recent reports include the hydrogenation of LA using homogeneous iron and cobalt catalysts [13,14].

Recently, several manganese-based catalysts have been reported showing high activity in a variety of closely related transformations [15]. Mn is also an abundant metal [16]. However, in most cases, these catalysts contain a more elaborated ligand [17,18], such as Trovitch's catalyst for hydrosilylation of carbonyls [19]. Although this ligand has great activity (the highest on hydrosilylation in metals of the first transition series), it contains a pincer ligand [20]. Thus, we disclose here our findings on the LA hydrogenation to yield 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF) via a simple manganese pre-catalyst based on $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ and in the production of pyrrolidines via reductive amination with silanes.

* Corresponding author.

E-mail address: juvent@unam.mx (J.J. Garcia).

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120167>

Received 20 October 2020; Received in revised form 26 November 2020; Accepted 26 November 2020

Available online 3 December 2020

0020-1693/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

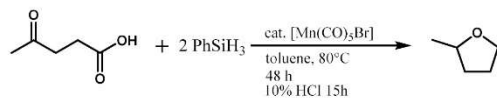
Scheme 1. Reduction of levulinic acid with $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

Table 1
Reduction of levulinic acid with different loads of $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

Entry	% mol $[\text{Mn}]$	t (h)	% Yield ^a
1	0	48	0
2	1	48	74
3	4	24	~99
4	3	40	~99
5	2.5	48	~99
6 ^b	2.5	48	~99
7	2	48	95

^a Yields determined by GC-MS, MTHF as internal std.

^b Mercury drop test.

Table 2
Temperature assessment.

Entry	T (°C)	t (h)	% Yield ^a
1	80	48	~99
2	100	15	96
3	100	24	~99

^a Yields determined by GC-MS.

2. Results and discussion

We initially assessed the catalytic activity of complex $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ with the aim of having a simple and commercially available manganese complex for the reasons mentioned above. Thus, the key results describe reactivity optimization regarding catalytic loads of $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ according to the reaction depicted in Scheme 1 with details in Table 1.

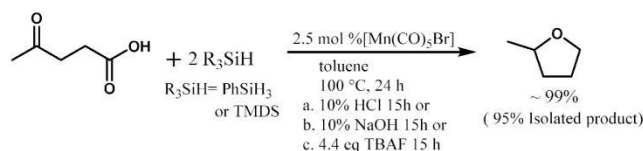
Consequently, the optimal catalyst load was selected according to the conditions of entry 5, where we had a higher yield with the lowest catalyst load. Under these conditions, we assessed the optimum reaction temperature as shown in Table 2.

With the optimized conditions in hand, the use of a cheaper hydrosilane was next considered; thus, we turned our attention to the use of tetramethyldisiloxane (TMDS). Besides the lower cost, this silane is less susceptible to hydrolysis opening the possibility of using undried solvents and a less risky handling process. Subsequently, the desired product MTHF could be isolated via simple distillation under reduced pressure in very good yields (Scheme 2).

Using the optimized conditions described above, the reaction was studied in the presence of primary amines and phenylsilane in order to obtain the corresponding pyrrolidines as represented in Scheme 3; the main experimental results are shown in Table 3.

To quantify and isolate the products listed in Table 3, the corresponding hydrochlorides were prepared instead; the isolated yields are shown in Table 4.

An experiment using stoichiometric amounts of reagents was



Scheme 2. Optimized reduction of LA with silanes.

monitored by ^1H NMR spectroscopy to understand the reaction mechanism of the presented hydrosilylation reaction. Of particular interest was the high field region of the spectrum because in this area the presence of hydrides can be assessed, if a monohydride or dihydride type mechanism may occur [21]. The result of each analysis is shown in Fig. 1.

As seen in Fig. 1, the formation of several signals in the hydride region was observed in the first hour of heating. Of note, the signal at -7.9 ppm has been previously reported as the hydride $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$. This was also detected by GC-MS (S1) and may be a catalytically active complex [22].

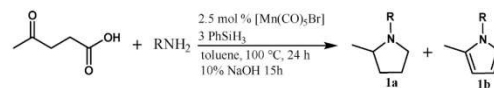
The signal located at -11.05 ppm in the spectrum could be assigned to the sigma complex with the silane $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{PhSiH}_3)]$. This is closely related to other manganese complexes previously assigned in a similar chemical shift [23]. The signals located at -10.75 ppm and -16 ppm can be assigned to hydrides containing a coordinated levulinic acid molecule by having displaced a carbonyl ligand at the unsaturated hydride $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{H}]$. The latter is expected to shift to higher fields with respect to $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ as observed in Fig. 1.

We thus propose a possible reaction pathway in Scheme 4 for the complete formation of MTHF and a mechanistic proposal for the formation of GVL in Scheme 5. Regarding the reaction pathway, the proposal considers the observed fragments during the reaction monitoring by GC-MS. Thus, the reaction of LA with hydrosilane (*vide infra*) is initially proposed and forms the corresponding silyl ester (Scheme 4, reaction (1)). This silyl ester is then catalytically reduced to GVL (reaction 2), and further reduced to 2-methyl-2,3-dihydrofuran (MTDF) (reaction 3 and 4); finally, it is completely reduced in tandem with a hydrolysis to produce MTHF (reaction 5 and 6).

The mechanistic proposal starts with the formation of $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ via a reaction with the hydrosilane and $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$. This compound suffers the loss of a carbonyl ligand (complex B) to generate the vacant site necessary for the coordination of the silyl ester (complex C) (Scheme 5). Here, an end-on type coordination is proposed as in closely related mechanisms using Mn(I) catalysts [18,24,25]. This step is followed by an insertion of the hydride in C into the carbonyl moiety at LA to generate D; intramolecular cyclization of the alkoxy ligand occurs along with a silanoxide group (complex E) followed by a GVL release to generate F. Finally, a transmetalation reaction of the silanoxo ligand in complex F with the incoming hydrosilane regenerates the active species $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ along with the corresponding silanol.

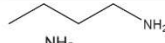

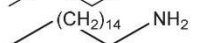
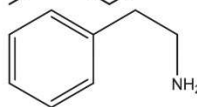
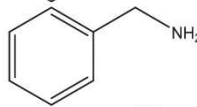
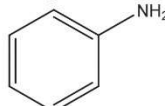
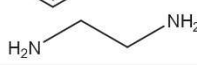
To confirm the identity of the signal located at -7.9 ppm, complex $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ was synthesized independently according to the reported procedure (see Fig. 2) [22].

A sample of complex $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ was independently prepared and used under the optimized catalytic conditions described above for the reduction reaction (see Scheme 6). This hydride was able to catalytically reduce LA. However, a change in selectivity was observed, and this can



Scheme 3. Reductive amination of levulinic acid with silanes and primary amines.

Table 3
Reductive amination of LA with PhSiH₃ catalyzed by [Mn(CO)₅Br].

Entry	Amine	%1 ^a	%1 ^b
1		94	6
2		87	13
3		95	5
4		95	5
5		91	9
6		48	52
7		90	10

^a Yields determined by GC-MS.

Table 4
Isolated yield of the resulting hydrochlorides.

Entry	Amine	% Yield
1	BuNH ₂	88
2	sBuNH ₂	70
3	BnNH ₂	85
4	PhNH ₂	40

be due in one case to the initial formation of the silyl ester (reaction 1, Scheme 4) right before the formation of [Mn(CO)₅H] from [Mn(CO)₅Br] allowing the protection of the carboxylic moiety with a good leaving group (R(H₂)SiO⁻) to yield GVL as illustrated in Scheme 5. In the second case, [Mn(CO)₅H] reacts directly with the free acid group of LA reducing it to the corresponding alcohol (5-hydroxy-pentan-2-one).

3. Conclusions

Complex [Mn(CO)₅Br] is a practical catalytic precursor for the reduction/cyclization reaction of levulinic acid to produce MTHF with an excellent yield using hydrosilanes such as phenylsilane or tetramethyldisilane. It offers excellent yields, and tetramethyldisilane can reduce the costs of the reaction and can use not dried solvents. The ¹H NMR monitoring of a stoichiometric reaction allowed to identify the complex [Mn(CO)₅H] formed in-situ as an active catalytic compound, also independently prepared and assessed as catalyst.

Additionally, the hydroamination reaction was performed using [Mn(CO)₅Br] as a catalytic precursor yielding excellent conversions to produce pyrrolidines or their hydrochlorides in good isolated yields.

4. Experimental

4.1. General considerations

Unless otherwise stated, all processes were performed using standard Schlenk techniques in an inter-gas/vacuum double manifold or under argon atmosphere (Praxair 99.998); in a MBraun Unilab SP glovebox (<1 ppm H₂O and O₂). All liquid reagents were purchased as reagent grade and degassed before use. Regular THF (J.T. Baker) was dried and degassed in a MB-SPS-800. Water was distilled, deionized, and degassed under an argon flow before use. Levulinic acid (98% purity), phenylsilane (reagent grade 97%), tetramethyldisiloxane (reagent grade 97%), benzylamine (99% purity), *n*-butylamine (98% purity), *sec*-butylamine (98% purity), phenethylamine (99%), ethylenediamine (98% purity), hexadecylamine (98% purity), phenylamine (99% purity), and bromopentacarbonylmanganese (I) ([Mn(CO)₅Br]) (98%) were purchased from Sigma-Aldrich. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and were stored under 4 Å molecule sieves for 24 h before use. NMR spectra were recorded at room temperature on a JEOL 600 MHz. All reagents for the catalytic reactions were loaded in the indicated glove box. The GC-MS determinations were made using an Agilent 5975C system equipped with a 30-m DB-5MS capillary column (0.25 mm i.d.; 0.25 mm).

4.2. Optimized reaction conditions to yield 2-methyl-tetrahydrofuran

The reactions were performed using a 50 mL-Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and a magnetic stirring bar. The [Mn(CO)₅Br] (2.6 mg, 0.0094 mmol) and LA (43.5 mg, 0.3746 mmol) were dissolved in 1.5 mL of toluene; phenylsilane (81 mg, 0.7493 mmol) was dissolved in toluene, and both solutions were mixed in a Schlenk flask with stirring. Upon addition of phenylsilane, the reaction produced gas and was allowed to react for 5 min. The reaction mixture was then heated at different temperatures in a silicon oil bath for different periods of time. All reactions were analyzed by GC/MS.

4.3. Hg drop test

This reaction was performed as described above but with the addition of 100 mg (0.49 mmol) of Hg (0) followed by heating at 100 °C for 24 h. The reaction mixture was filtered with Celite and analyzed by GC/MS.

4.4. Optimization of reaction conditions to obtain 1-butyl-2-methylpyrrolidine

The reactions were performed using a 50 mL-Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and a magnetic stirring bar. The [Mn(CO)₅Br] (2.6 mg, 0.0094 mmol) and LA (43.5 mg, 0.3746 mmol) and butylamine (27.4 mg, 0.3746 mmol) were dissolved in 2 mL of toluene and then phenylsilane (121.5 mg, 1.1228 mmol) dissolved in toluene was added. The reaction mixture was heated in an oil bath at 100 °C for 24 h.

4.5. Reduction reaction of LA monitored by NMR

The [Mn(CO)₅Br] (15 mg, 0.055 mmol), levulinic acid (6.4 mg, 0.055 mmol), and phenylsilane (13 mg, 0.11 mmol) were mixed in toluene-*d*₆ (1 mL) in a NMR tube (Wilmad with J. Young valve) and analyzed via a ¹H NMR at r.t. The first analysis was 30 min after mixing with a subsequent analysis 1 h later at 100 °C. The sample was finally heated one more hour at 100 °C.

CRediT authorship contribution statement

Diego A. Roa: Data curation, Investigation. Juventino J. Garcia: Supervision.

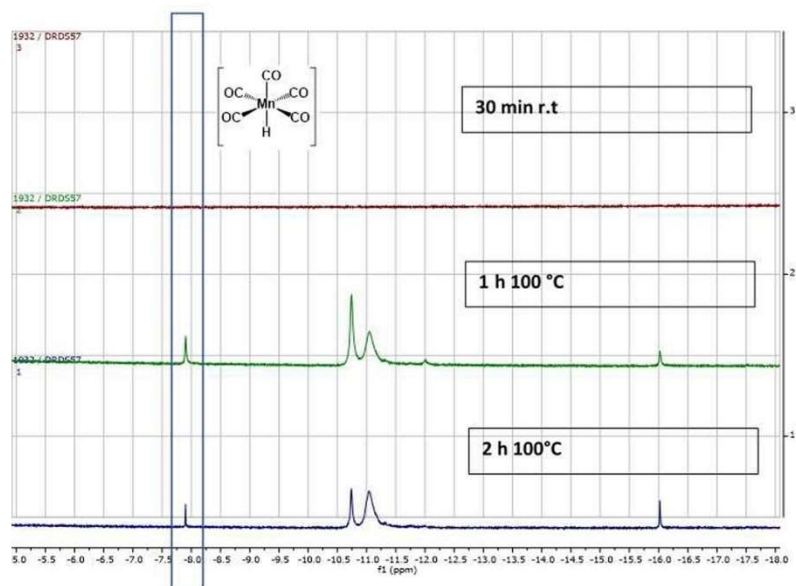
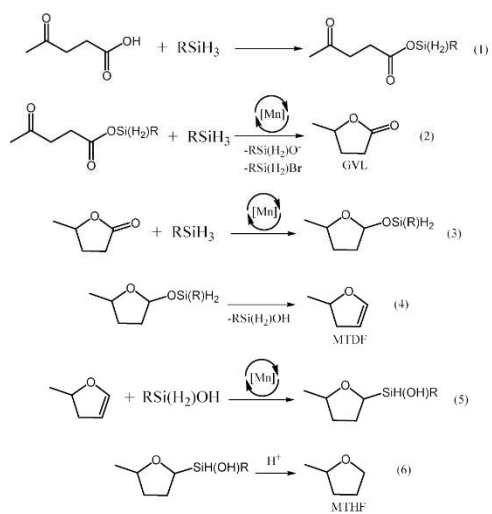
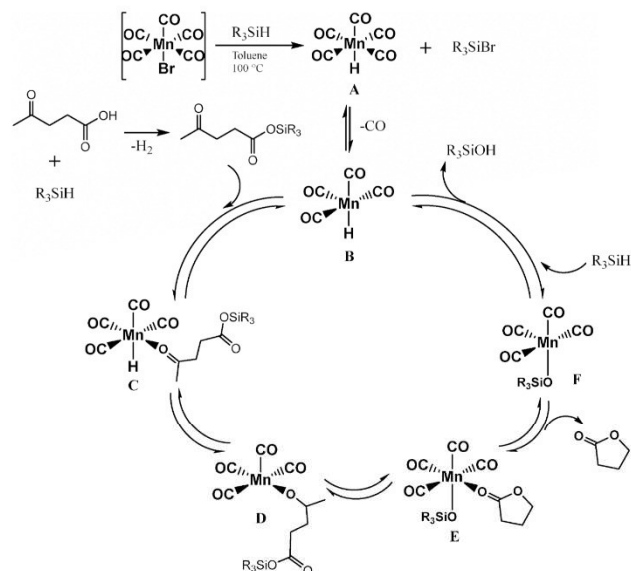


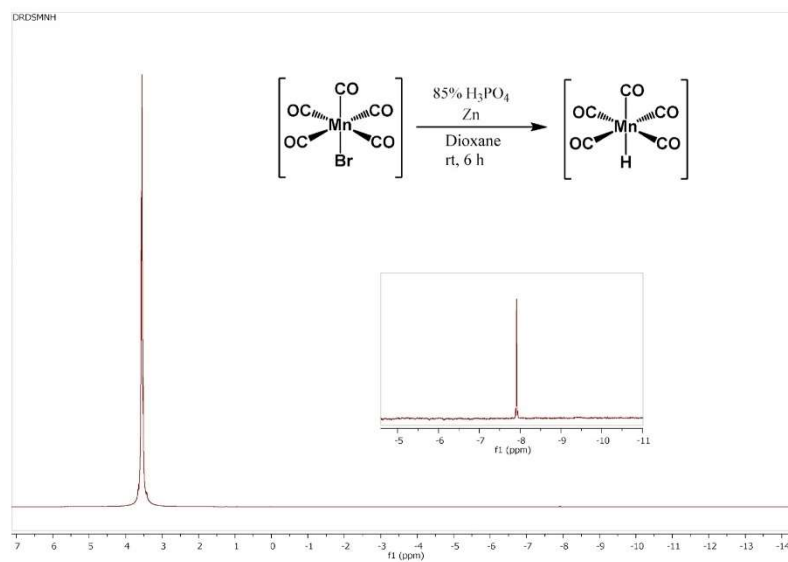
Fig. 1. ^1H NMR (600 MHz) for the stoichiometric reaction with $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

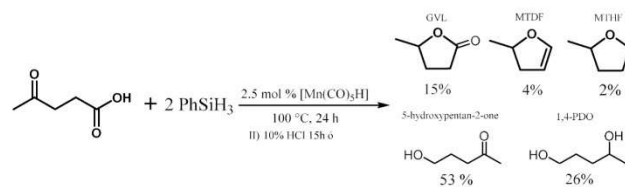


Scheme 4. Proposed pathway to MTHF formation.



Scheme 5. Proposed mechanism for the catalytic formation of GVL.

Fig. 2. ^1H NMR (600 MHz) of $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$.

Scheme 6. Reduction reaction with the hydride [Mn(CO)₅H].

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank CONACyT (A1-S-7657) and DGAPA-UNAM (IN- 200119) for financial support. D. A. R. also thanks CONACyT for a Ph.D. grant (770960). We also thank Dr. Alma Arevalo for technical assistance.

References

- [1] S. Dutta, K.M. Iris, D.C. Tsang, Y.H. Ng, Y.S. Ok, J. Sherwood, J.H. Clark, *Chem. Eng. J.* 372 (2019) 992–1006.
- [2] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* 16 (2) (2014) 516–547.
- [3] V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Dominguez de Maria, A.R. Alcantara, *ChemSusChem* 5 (8) (2012) 1369–1379.
- [4] Y. Li, C. Topf, X. Cai, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* 127 (17) (2015) 5285–5289.
- [5] A. Phanopoulos, A.J. White, N.J. Long, P.W. Miller, *ACS Cat.* 5 (4) (2015) 2500–2512.
- [6] F.M. Geilen, B. Engendahl, M. Hölscher, J. Klankermayer, Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (36) (2011) 14349–14358.
- [7] Z. Xue, D. Yu, X. Zhao, T. Mu, *Green Chem.* 21 (20) (2019) 5449–5468.
- [8] Y. Ogiwara, T. Uchiyama, N. Sakai, *Angew. Chem.* 128 (5) (2016) 1896–1899.
- [9] C. Wu, X. Liao, H. Zhang, X. Liu, G. Ji, Z. Liu, Z. Liu, *Green Chem.* 19 (5) (2017) 3525–3529.
- [10] D. Wei, C. Netkaew, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* 361 (8) (2019) 1781–1786.
- [11] Z. Xu, P. Yan, H. Jiang, K. Liu, Z.C. Zhang, *Chin. J. Chem.* 5 (2017) 581–585.
- [12] Z. Xue, Q. Liu, J. Wang, T. Mu, *Green Chem.* 20 (19) (2018) 4391–4408.
- [13] Y. Yi, H. Liu, L.P. Xiao, B. Wang, G. Song, *ChemSusChem* 11 (9) (2018) 1474–1478.
- [14] Z. Liu, Z. Yang, P. Wang, X. Yu, Y. Wu, H. Wang, Z. Liu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (22) (2019) 18236–18241.
- [15] J.R. Carney, B.R. Dillon, S.P. Thomas, *Eur. J. Org. Chem.* 23 (2016) 3912–3929.
- [16] D.A. Vallyaev, G. Lavigne, N. Lugau, *Coord. Chem. Rev.* 308 (2016) 191–235.
- [17] M. Garbe, K. Junge, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* 30 (2017) 4344–4362.
- [18] X. Yang, C. Wang, *Chem. Asian. J.* 13 (17) (2018) 2307–2315.
- [19] R.R. Behera, R. Ghosh, S. Pauda, S. Klamari, B. Baghi, *Org. Lett.* 22 (9) (2020) 3642–3648.
- [20] R.J. Trovitch, *Acc. Chem. Res.* 50 (11) (2017) 2842–2852.
- [21] P.A. Chaloner, M.A. Esteruelas, F. Joó, L.A. Oro, *Homogeneous hydrogenation*, Vol 15, Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2013.
- [22] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, F. Meier, M. Repiský, S. Komorovský, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A* 115 (22) (2011) 5654–5659.
- [23] J.Y. Corey, *Chem. Rev.* 111 (2) (2011) 863–1071.
- [24] S. Vijjamarri, T.M. O'Denius, B. Yao, A. Kubátová, G. Du, *Organometallics*, 39 (18) (2020) 3375–3383.
- [25] U.K. Das, A. Kumar, Y. Ben-David, M.A. Iron, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (33) (2019) 12962–12966.

- 10.2.2 Roa, D. A., & Garcia, J. J. (2022). Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous titanium catalyst at mild conditions. *Journal of Catalysis*, 413, 1028-1033.



Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous titanium catalyst at mild conditions



Diego A. Roa, Juventino J. Garcia*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 June 2022

Revised 10 August 2022

Accepted 11 August 2022

Available online 17 August 2022

Keywords:

Levulinic acid

Hydrogenation

Titanium

Gamma-valerolactone

Angelica lactone

Homogeneous catalysis

ABSTRACT

A titanium-based catalytic system using the commercially available titanocene complex $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, was developed for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone (GVL), using mild reaction conditions (100 °C and 100 psi) and excellent yields (>99 %). Key mechanistic insights, including the main species involved in the catalytic cycle, are also documented.

© 2022 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Humanity is facing the transition from a fossil fuel-based economy to an environmentally friendly green-based economy based on renewable energies, such as biomass. This transition will bring economic, environmental, and social benefits: 1) reduction of carbon dioxide emissions, 2) economic support of sustainable agriculture, 3) production of valuable chemicals with new, less toxic, and greener synthetic strategies in addition to the opening of new markets. For this reason, the production of biomass energy and the development of biorefineries has become an active area of research [1–3].

Levulinic acid (LA) can be synthesized from lignocellulose via acid hydrolysis. LA is the most abundant source of biomass [4]. According to the United States Department of Energy, LA ranks as one of the most valuable chemicals that can be produced from biomass. It has been identified as a promising precursor for solvents, fuel additives, plasticizers, and pharmaceuticals [5]. LA has a ketone and a carboxylic acid moiety in its structure, and these functional groups give versatility to LA for participation in chemical reactions. Several value-added chemicals can be obtained from LA, including esters, acrylic acid, 1,4-pentanediol, α -angelica lactone, 2-methyl-tetrahydrofuran, and γ -valerolactone (GVL) [6]. The last one is a product of the LA hydrogenation and is of partic-

ular interest since γ -valerolactone is a non-toxic, biodegradable chemical that can be used as a solvent, fuel additive, and in the food industry. Furthermore, other value-added chemicals including 2-methyl-tetrahydrofuran (2-MTHF), 1,4-pentanediol, and other alkanes can be synthesized from GVL [7].

So far, most of the catalytic systems for LA conversion are based on noble metals, especially in the LA hydrogenation to GVL or 2-MTHF [8]. However, due to the low abundance of noble metals, the use of these metals leads to an increase in biorefinery's catalyst costs and lower sustainability. As an alternative to noble metal catalysts, the design of non-noble metal catalysts, mainly first transition series metals, has gained much attention for their use in LA valorization, which has become a very attractive research topic in recent years [9–12].

Due to its high abundance (the second most abundant transition metal in the earth's crust) [13] and low toxicity, the use of titanium catalysts is highly attractive for the development of sustainable reactions. Hydrogenation reactions (using H_2) with homogeneous titanium catalysts have rarely been explored. To our knowledge, only the catalytic hydrogenation of alkenes with titanocene (IV) derivatives [14] and the asymmetric catalytic hydrogenation of imines and enamines with a chiral ansa-titanocene (IV) derivative have been reported [15,16], and (ansa)titanocene (III) hydride has been proposed as a catalytically active transient species.

In addition to the previously mentioned hydrogenation reactions, titanocene (III) hydride compounds have been proposed as

* Corresponding author.

E-mail address: juvent@unam.mx (J.J. Garcia).

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.08.013>

0021-9517/© 2022 Elsevier Inc. All rights reserved.

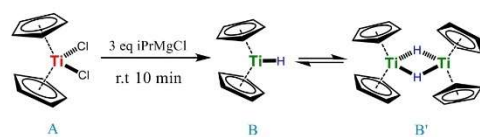
active species for various reduction and hydrofunctionalization reactions [17]. Additionally, the use of complexes of titanium (II) with bulky guanidate-type ligands, in the catalytic hydrogenation of unsaturated compounds has recently been reported [18].

In this study, the use of $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$, which is an inexpensive, commercially available, and air-stable titanocene, is presented as the catalyst precursor for the *in-situ* formation of titanocene (III) hydride used in the hydrogenation of LA, which is a high yield and affordable method.

2. Results and discussion

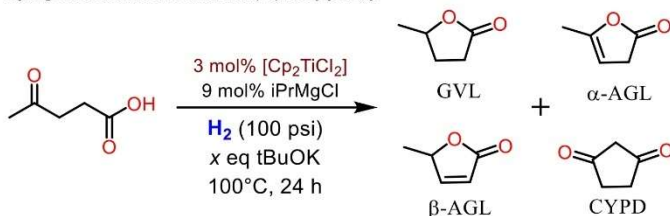
The use of $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in the hydrogenation reaction of LA to GVL via the formation of the Ti(III) hydride, $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ [19] was inspired by the previous work by Brintzinger [20] who isolated and characterized that compound and originally prepared it via the reaction of $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ and $^i\text{PrMgCl}$ [20,21]. This reaction mixture was initially characterized by ultraviolet/visible (UV/Vis) spectroscopy (see Fig. S11, SI), in which the appearance of an absorption band at 616 nm was observed, which was different from the absorption of the reduction product of Ti (III) $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$, assigned at 730 nm [22] (see Fig. S12, SI). The analysis by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy yielded a signal around 1460 cm^{-1} and was assigned to the bridging hydrides as shown in Scheme 1 (see Fig. S13, SI) [19]. The solution of the reaction between $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ and $^i\text{PrMgCl}$ was analyzed by ^1H -nuclear magnetic resonance (NMR) that detected a singlet with a -4.2 ppm chemical shift (see Fig. S14, SI), which had not been previously reported for $[\text{Cp}_2\text{TiH}]_2$.

Considering the *in-situ* formation of a $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ complex, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ was assessed in LA hydrogenation, using tBuOK as an additive for the reaction (Table 1). As observed in entry 1, without



Scheme 1. Formation and equilibrium of titanocene (III) hydride.

Table 1
Hydrogenation reaction of Levulinic acid (LA) with $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$.^a



Entry	Eq tBuOK	Solvent	α -AGL	β -AGL	CYPD	GVL	% Conv
1	0	THF	5	0	0	0	5
2	2	THF	28	8	17	47	>99
3	2	THF/tBuOH ^b	24	3	0	73	>99
4	1	THF/tBuOH ^b	33	10	20	37	>99
5	3	THF/tBuOH ^b	0	0	0	>99	>99
6	2.5	THF/tBuOH ^b	0	0	0	>99	>99

^a Reactions were performed using 0.012 mmol $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ with 0.036 mmol $^i\text{PrMgCl}$, 0.415 mmol AL at 100°C under 100 psi H_2 . Yields and conversion were determined by GC-MS.

^b THF/tBuOH in a 1:1 ratio (3 ml total).

the presence of the additive, no catalytic activity was observed; however, the use of tBuOK under the same conditions led to a significant improvement in the overall reaction conversion (entry 2). Although GVL was the main resulting product, the selectivity was broadly distributed throughout the four observed products. Aiming to improve this step, tBuOH was included as a co-solvent in the reaction with the expectation of promoting proton transfer and avoiding the formation of dehydration products (Angélica lactones [α and β] and 1,3-cyclopentadione [CYPD]) and favor the production of hydrogenation products, such as GVL. The use of tBuOH excludes the possibility of a transfer hydrogenation process. Indeed, as noticed in entry 3, the use of tBuOH favored the formation of hydrogenation product GVL notably decreasing the dehydration products.

Considering the acidic nature of LA, a stoichiometric base excess is always used as can be seen in entries 4 and 5. In entry 4, just enough base to deprotonate the LA present in the reaction media was used, but three equivalents of base completely favored the hydrogenation route (entry 5). At this point, it was found that only 2.5 eq. of tBuOK was necessary to maintain the best compromise in selectivity and conversion.

Other bases, such as NaOH, KOH, and tBuONa were tested under the optimized reaction conditions, and both tBuONa and tBuOK led to an improvement in the conversion to and selectivity of GVL, highlighting that no matter the counter ion present on the base, the strength of the base is the important factor (see Table S1, SI).

On the other hand, catalyst load was assessed as shown in Table 2. It was found that the optimum catalyst load was 2.5 % mol to selectively yield GVL (entry 3). Although the hydrogenation reaction occurred with a lower pre-catalyst charge (1.0 % mol) a longer reaction time (96 h) was necessary to achieve total conversion while retaining reaction selectivity (entry 7). Titanium pre-catalyst presence is crucial for hydrogenation to occur as demonstrated in the control experiment at entry 1. Yield and selectivity in the Hg drop experiment (entry 4) are consistent with a homogeneous catalytic system.

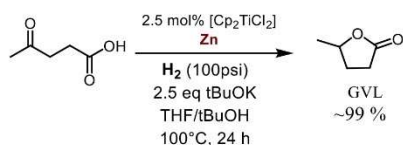
To extend the applicability of the catalytic system at hand, metallic Zn was chosen as a cheaper reductive reagent as it is easy to handle instead of Grignard's reagent and was evaluated under the optimized reaction conditions (entry 3, Table 2) resulting in an excellent yield and selectivity (Scheme 2).

Table 2
Pre-catalyst load assessment [Cp_2TiCl_2].^a

Entry	% mol [Ti]	t (h)	α -AGL	β -AGL	GVL	% Conv
1	0	24	98	2	0	>99
2	3	24	0	0	>99	>99
3	2.5	24	0	0	>99	>99
4 ^b	2.5	24	5	0	95	>99
5	2	24	4	0	96	>99
6	1	24	78	2	20	>99
7	1	96	0	0	>99	>99

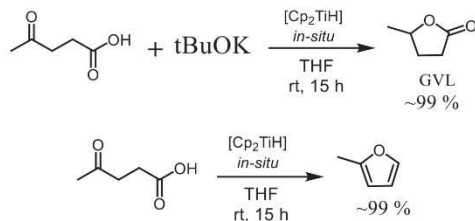
^a Reactions were performed using 3 eq $i\text{PrMgCl}$ relative to [Cp_2TiCl_2], 0.415 mmol AL at 100 °C under 100 psi H_2 in 1:1 THF/ $t\text{BuOH}$. Yields and conversion were determined by GC-MS.

^b Mercury drop test.



Scheme 2. Hydrogenation reaction of levulinic acid (LA) using zinc as a reducing agent.

Aiming to gain more understanding of this catalytic system, the *in-situ* production of [Cp_2TiH] was used in a stoichiometric reaction



Scheme 3. Stoichiometric reaction with [Cp_2TiH] generated *in-situ*.

in the presence and absence of $t\text{BuOK}$. The stoichiometric reaction of [Cp_2TiH] with an equivalent of $t\text{BuOK}$ performed well and could reduce LA to GVL; therefore, [Cp_2TiH] was likely the catalytically active species for the hydrogenation reaction. Consistent with the previous observation in Table 1 (*vide supra*), the absence of $t\text{BuOK}$ led to a dehydration pathway along with deoxygenation, probably due to the titanium oxyphilic nature (Scheme 3).

Furthermore, the reaction profile at different reaction times (Fig. 1) reveals that at least initially, the dehydration product α -Angelica Lactone (AGL) was formed competitively as the hydrogenation product GVL for the first 7 h of the reaction. Later on, α -AGL was consumed with a corresponding increase in GVL formation. Thus, considering this behavior between these two products, it may be possible that GVL could be alternatively formed *via* the hydrogenation of a $\text{C}=\text{C}$ bond at α -AGL, not only by the ketone hydrogenation in LA.

Hence, independently synthesized α -AGL was assessed under optimized hydrogenation reaction conditions but in the absence of $t\text{BuOK}$ since reduction of $\text{C}=\text{C}$ may take place without the need of base. Surprisingly, no hydrogenation product was observed (Scheme 4). Similarly, a stoichiometric reaction with [Cp_2TiH] formed *in-situ* without base led to the same result and led to the conclusion that such a compound was incapable of reducing the $\text{C}=\text{C}$ bond present in α -AGL by itself (Scheme 5). However, if both reactions were carried out in the presence of $t\text{BuOK}$, conversion of α -AGL to GVL was obtained with good yield (91 %) and selectivity (see Fig. S14, SI).

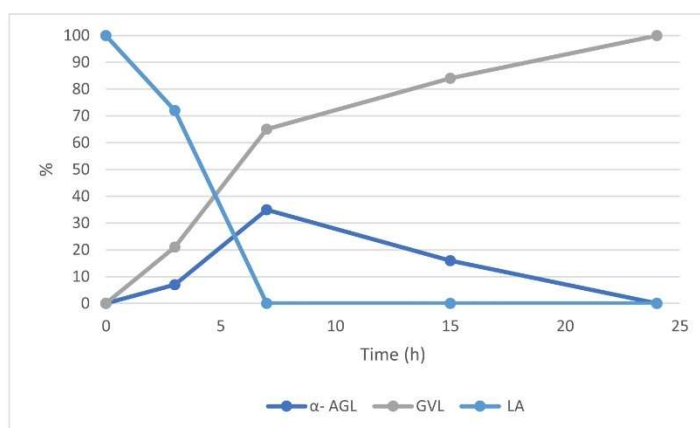
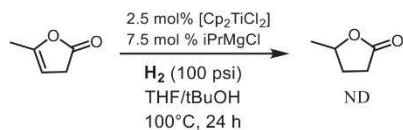
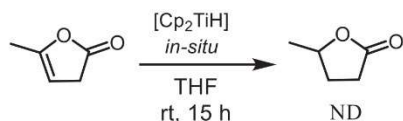


Fig. 1. Product distribution at different times of the catalytic reaction.



Scheme 4. Hydrogenation reaction of α -AGL with the catalytic system of $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$.



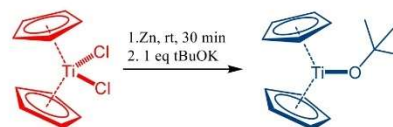
Scheme 5. Stoichiometric reaction of α -AGL with the $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ species generated in-situ.

In summary, it was demonstrated that $t\text{BuOK}$ plays an important role in both H_2 activation (*vide infra*) and α -AGL/LA equilibrium. Additionally, it may be concluded that the levulinate compound is the one hydrogenated in the presence of $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$. Considering the above observations, a mechanistic proposal is shown in **Scheme 6**.

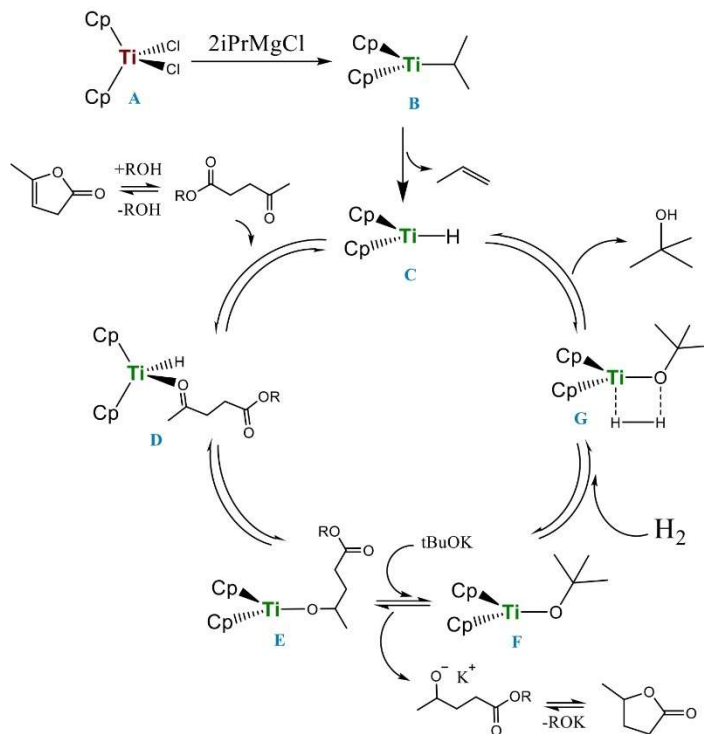
As an initial step in **Scheme 6** the formation of $[\text{Cp}_2\text{TiH}]$ (C) is proposed, by a β -elimination of the isopropyl titanocene (III) (B)

releasing propene (detected by gas chromatography/mass spectrometry [GC,MS]; see **Figs. S7 and S10, SI**). Later, the coordination of the ketone moiety in the levulinate was followed by a hydride insertion from **D** to **E** to allow the formation of an alkoxide by ligand interchange between levulinate alkoxide and the *tert*-butoxide to generate **F**, which facilitated the heterolytic cleavage of H_2 , by a sigma bond metathesis **G** by the active participation of the base to allow regeneration of **B** (releasing $t\text{BuOH}$, detected by GC/MS in reactions using THF; see **Figs. S8 and S9, SI**). As soon as the levulinate alkoxide was released (step **E-F**), an intramolecular reaction occurred and yielded GVL.

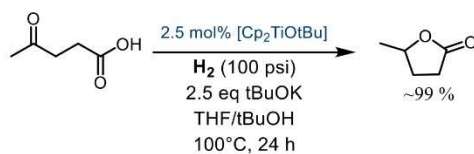
To shed light on the proposed reaction mechanism, intermediate **F** was independently synthesized based on a previous report of a closely related catalytic system [23]. Complex **F** was characterized spectroscopically by FTIR, UV, NMR, and electron paramagnetic resonance (EPR) was consistent with the reported data, **Scheme 7** (see **Figs. S16–S19, SI**).



Scheme 7. Preparation of complex **F**, $[\text{Cp}_2\text{TiOtBu}]$.



Scheme 6. Mechanistic proposal for the catalytic hydrogenation of LA with $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$.



Scheme 8. Hydrogenation with compound F, $[\text{Cp}_2\text{TiOtBu}]$.

Compound F was assessed for LA hydrogenation under optimized conditions and yielded high conversion to GVL as shown in Scheme 8 thus confirming compound F as an active catalytic species.

3. Conclusions

The first homogeneous system for LA hydrogenation using an early transition metal as catalyst, by the *in-situ* formation of $[\text{Cp}_2\text{-TiH}]$ from commercially available $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ is reported in this study. With this system, the selective LA hydrogenation system to produce GVL in excellent yield under moderate reaction conditions was achieved. Regularly, dehydration products are not relevant to the hydrogenation reaction, but it was demonstrated that the produced lactones are a levulinic acid *resting-state* under catalytic conditions and can be hydrogenated to GVL. The base tBuOK plays a crucial role in the heterolytic H_2 cleavage via intermediate F. This report unlocks the extensive possibilities for early transition metal applications in this kind of reactivity applied to substrates from biomass and moving forward for biorefinery improvements. Several of them currently under way in our laboratory.

4. Experimental section

4.1. General considerations

Unless otherwise stated, all manipulations and procedures were carried out using standard Schlenk techniques in an inert gas/vacuum (5×10^{-3} mmHg) double manifold or under an argon atmosphere (Praxair, 99.998 %) in an MBraun Unilab Pro SP glovebox (<1 ppm O_2 and H_2O). Regular THF (J. T. Baker) were dried and degassed in an MB-SPS-800 solvent purification unit. THF- d_8 and toluene d_8 were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves inside a glovebox. $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (97 %) and 2 M solution of iPrMgCl in THF was purchased from Sigma-Aldrich and stored in a glovebox. LA (98 %), *tert*-butanol (99 %), potassium *tert*-butoxide (98 %), and sodium *tert*-butoxide (98 %) were purchased from Sigma-Aldrich and stored in a glovebox prior to use. Celite 545, potassium hydroxide (98 %) and sodium hydroxide (98 %) were acquired from Merck. α -Angelic Lactone was synthesized as previously reported [24]. NMR experiments were carried out at room temperature using the following spectrometers: on a JEOL 600 MHz and Varian VNMRS 400 MHz. Wilmad NMR tubes equipped with J. Young valves were used for analyzing air-sensitive samples. NMR spectra were processed with the Mnova 8.1 software. GC–MS data were recorded using an Agilent Technologies G3171A instrument equipped with a capillary column (5 % phenylmethylsilicone; $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$). FTIR spectrums were obtained using a PerkinElmer Frontier with a Universal ATR Sampling Accessory. UV/Vis spectra were obtained using a Gamry Spectro-115U with a Deuterium/Tungsten lamp as light source. EPR spectra were obtained using a Jeol JES-TE300 Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer, in band X (9.6 GHz), rectangular cavity TE011, operated in continuous wave, magnetic field of 1.4 T. The data acquisition program was ES-IPRITS/TE.

The magnetic field correction was obtained using a NMR Field meter ES-FC5. All tubes and cells material were quartz, as was the cold finger for measurements at 77 K. Elemental analysis (EA) determinations were carried out at USAII-FQ-UNAM, all used compounds gave satisfactory C, H analysis, including compound F.

4.2. General procedure for the hydrogenation of levulinic acid with $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$

Inside a glovebox $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (3.1 mg, 0.0124 mmol) was dissolved in 1.5 ml of THF in the vase of a 22 ml stainless steel autoclave (4703 series, Parr Instrument Co), then 0.019 μL of a 2 M solution of iPrMgCl in THF was added (the color of the solution changes to gray - green), the solution was left stirring for 5 min after which tBuOK (116.4 mg, 1.0376 mmol) was added to the mixture. LA was then dissolved in 1.5 ml of tBuOH was added. Finally, the autoclave was pressurized with 100 psi H_2 (Praxair, 99.9999 %) and heated in an oil bath at 100 °C for 24 h. After the reaction time, H_2 was released from the autoclave to the fume hood at room temperature. The reaction mixture was treated with an aqueous solution of 10 % HCl to pH ~ 7 and then extracted with ethyl acetate and analyzed by GC–MS.

4.3. Hg drop test

This reaction was prepared as described above but with the addition of 100 mg (0.49 mmol) of Hg (0) followed by heating at 100 °C for 24 h. The reaction mixture was treated with an aqueous solution of 10 % HCl to pH \sim , and then extracted with ethyl acetate and analyzed by GC/MS.

4.4. General procedure for the hydrogenation of levulinic acid with $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ using zinc

Inside a glovebox $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ (3.1 mg, 0.0124 mmol) was dissolved in 1.5 ml of THF in a vase of a 22 ml stainless steel autoclave (4703 series, Parr Instrument Co), then 135.7 mg (2.0752 mmol) of metallic zinc was added (previously activated), and the solution was left stirring 30 min (the color of the solution changes to green) after which tBuOK (116.4 mg, 1.0376 mmol) was added to the reaction mix. LA was then dissolved in 1.5 ml of tBuOH was added. Finally, the autoclave was pressurized with 100 psi H_2 (Praxair, 99.9999 %) and heated in an oil bath at 100 °C for 24 h. After the reaction time, H_2 was released from the autoclave to the fume hood at room temperature. The reaction mixture was treated with an aqueous solution of 10 % HCl to pH ~ 7 and then extracted with ethyl acetate and analyzed by GC/MS.

Data availability

Data will be made available on request.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank CONACyT (A1-S-7657) and DGAPA-UNAM for financial support. D. A. R. also thanks CONACyT for a Ph.D. grant (770960). We also thank Dr. Alma Arevalo for technical assistance and V. Gómez-Vidales for EPR measurements.

10.2.3 Roa, D. A., & Garcia, J. J. (2023). Hydrosilylation and electroreduction of CO₂ using a Zirconocene Hydride Catalyst. *New Journal of Chemistry*.



NJC

PAPER

View Article Online
View Journal



Hydrosilylation and electroreduction of CO₂ using a zirconocene hydride catalyst†

Cite this: DOI: 10.1039/d2nj06204f

Diego A. Roa and Juventino J. Garcia *

Received 19th December 2022,
Accepted 24th January 2023

DOI: 10.1039/d2nj06204f

rsc.li/njc

A zirconium-based catalytic system using the commercially available complex [Cp₂ZrHCl] (Schwartz reagent) was developed for the hydrosilylation of CO₂ to yield methanol via the formation of methoxy-silanes with excellent yields (>99%). Key mechanistic insights are also documented. In addition, electrochemical studies were carried out to determine its electro-reductive activity, and CO was identified as one of the CO₂ reduction products.

Introduction

Carbon capture and utilization (CCU) is one of the most promising mitigation strategies to achieve the goal of the Paris Agreement to limit global warming to 1.5 degrees Celsius, compared with pre-industrial levels.¹ Carbon dioxide utilization offers advantages over the carbon capture sequestration or storage processes (CCS), which are expensive, and do not produce highly valued chemicals. In contrast, CCU processes produce highly valued chemicals which help to cover the capture costs.

Carbon dioxide activation typically requires high temperatures and pressures due to its kinetic and thermodynamic stability, making CO₂ conversion to valuable chemicals difficult.² In this scenario, catalysis is an excellent alternative for using CO₂ as a carbon source to synthesize high-value chemicals and fuels. In fact, carbon dioxide reduction is one of the most exciting transformations for synthesizing organic chemicals.³

The direct hydrogenation of CO₂ with H₂ has been widely studied using several transition metal catalysts.⁴ However, high H₂ and CO₂ pressures are regularly needed because this reaction is mainly unfavorable.⁵ On the other hand, CO₂ hydrosilylation represents a promising alternative since it is a thermodynamically favorable reaction due to the easy activation of the Si-H bonds and the strength of the Si-O bonds; these are the driving forces behind this transformation.⁶

An important objective in CO₂ hydrosilylation is to achieve high selectivity of the most valued products directly or followed by hydrolysis to yield methanol. Carbon dioxide reduction to methanol has attracted particular interest due to its use as a green fuel, hydrogen carrier, and feedstock for various fine

chemicals.⁷ Such selectivity to reduced products can be controlled by the rational design of the catalyst.⁸

The use of electrocatalysts in CO₂ reduction is another alternative to the above since renewable energies can be used instead of fossil-fuel sources. However, efficient and selective electroreduction of CO₂ is hard to achieve due to the high overpotential of the cathodic process and the multiple reaction pathways. This constitutes a challenge for research in the field. Indirect electroreduction with homogeneous catalysts can overcome the corresponding kinetic barriers, and the selectivity can be improved over direct electroreduction.⁹

Carbon monoxide is one of the desired products of CO₂ electroreduction; it is the primary feedstock in the water-shift gas reaction and the Fischer-Tropsch process, among many others. In recent decades, various homogeneous catalysts have been reported for CO₂ electroreduction to carbon monoxide.¹⁰ Many are based on noble metals since they exhibit high activity and selectivity; however, their application has been hindered by their elevated cost, low abundance, and high toxicity. Consequently, earth-abundant metals have replaced noble metals in homogeneous catalysis in the last few years.¹¹ The use of zirconium in electrocatalytic systems for CO₂ reduction has been an oversight even though it is the fourth most abundant transition metal in the Earth's crust. To our knowledge, only two homogeneous catalytic systems with zirconium in CO₂ hydrosilylation have been reported to produce methane as the final product selectively.¹² However, electrocatalytic systems have not been reported using zirconium complexes with simple and commercially available ligands for the selective conversion of CO₂ to CO.

Results and analysis

The commercially available metallocene [Cp₂ZrHCl], also known as Schwartz's reagent, was assessed as a catalyst for CO₂

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, 04510, Mexico. E-mail: juventino@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2nj06204f>

Table 1 Hydrosilylation of CO₂ with [Cp₂ZrHCl]
$$\text{CO}_2 + \text{R}_3\text{SiH} \xrightarrow[\text{THF, 100 }^\circ\text{C, 24h}]{3 \text{ mol}\%[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]} \text{RSi} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)_n + \text{H} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} + \text{CH}_3\text{OH}$$

Entry	R ₃ SiH	t (h)	%Si(OMe)	FM	MeOH	% conv. ^a
1	PhSiH ₃	24	31	5	4	40
2	PhSiH ₃	72	70	8	2	80
3	EtSiH ₃	72	Nd	Nd	Nd	0
4	EtSiH ₃ /TBAF	72	Nd	Nd	Nd	0
5	TMDS	72	Nd	Nd	Nd	0

^a Reactions were carried out using 0.012 mmol [Cp₂ZrHCl] with 0.401 mmol PhSiH₃ at 100 °C under 100 psi CO₂. Yields and conversions by GC-MS.

Table 2 Distribution of hydrosilylation products at different times

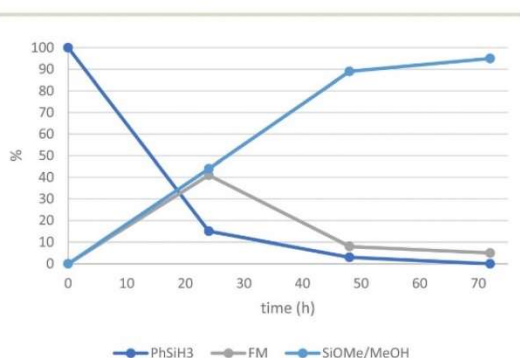
Entry	t (h)	%Si(OMe)	FM	MeOH	% conv. ^a
1	24	42	41	2	85
2	48	87	8	2	97
3	72	92	5	3	>99

^a Reactions were carried out using 0.012 mmol [Cp₂ZrHCl] with 0.401 mmol PhSiH₃ at 120 °C under 100 psi CO₂. Yields and conversions by GC-MS.

hydrosilylation with different silanes (Table 1). Among the tested silanes, only with the use of the primary silane (PhSiH₃) was the hydrosilylation of CO₂ achieved, and the majority of the reduction products were towards the level of methanol (methoxy-phenylsilanes) (entry 1). Also in lower yields methyl-formate (FM) and free methanol were observed. By increasing the reaction time to 72 h, a better silane conversion was obtained selectively towards methoxy-phenylsilanes (entry 2).

To improve the silane conversion, an increase in the reaction temperature to 120 °C was made, to give an excellent conversion (97%) at 48 h and a total conversion at 72 h of reaction; in each case, the level of the reduction of CO₂ to methanol was obtained selectively and with high yields (Table 2).

The reaction was monitored at different reaction times (Fig. 1); it can be seen that there is a more significant accumulation of methyl formate (FM) at shorter times (25 min), and as the reaction progressed, FM was reduced to methoxy silanes,

Fig. 1 Distribution of CO₂ hydrosilylation products at different times.

these being the final major product. This would imply the consecutive reduction of CO₂ in at least three stages: formic acid, formaldehyde, and the final methanol production.

Different additives were used to reduce the reaction time, such as fluorides (TBAF, KF) or water or the use of Et₃B as a Lewis acid to promote the transfer of the hydride from the silane that would help the activation of CO₂. Still, none of these favored the reaction; on the contrary, they inhibited it, giving by-products of dehydrogenative coupling between the silane and/or the promoter (ESI,† Table S1).

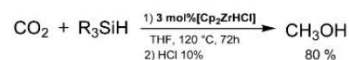
Also, different solvents other than THF were assessed: toluene, dioxane, and acetonitrile (ACN), but their use did not favor the CO₂ hydrosilylation products (ESI,† Table S2). Probably due to the low solubility of CO₂ in these solvents and in the case of ACN, the hydrosilylation reaction of the solvent competed.

The reaction was carried out at lower CO₂ pressures, 80 psi, and 50 psi, without a considerable decrease in the conversion of the hydrosilane (98% and 96%, respectively). However, the main difference was a lower yield of methoxy-silanes, with methyl-formate being the main product in both cases (ESI,† Table S3). These results are consistent with a decrease in the reaction rate due to the decrease in the CO₂ concentration and, therefore, a lower consumption of the formate in the first stage of the reaction.

It was determined that the best conditions for obtaining the most reduced product (methoxy silanes) are shown in Scheme 1. Acid hydrolysis was carried out in the second stage, and quantification of methanol was made by standard methanol additions in GC-MS (ESI,† Fig. S9).

The homogeneity of the catalytic system was also assessed by the mercury drop test, in which there was not an alteration in the conversion (>99%), and therefore it is likely that the reaction proceeds through a homogeneous catalytic system (ESI,† Fig. S10).

To evaluate if [Cp₂ZrHCl] was the catalytically active species capable of directly reducing CO₂, the experiment was carried out using only the Schwartz reagent at 1 atm of CO₂ at room

Scheme 1 Obtaining methanol in the CO₂ hydrosilylation system catalyzed by [Cp₂ZrHCl].

The use of proton sources was envisaged to promote the regeneration of the initial active hydride to achieve an electrocatalytic system. Initially, *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) ($pK_a = 8.5$) was assessed. As the acid equivalents increase, an increase in the current intensity (I_{cat}) of the irreversible process ($E_{A,CP}^1 = -2.01$ V) was also observed, likely due to hydrogen formation (HER) as reported in electro-reducing protic systems (Fig. 2).²⁰ Thus, regeneration of the active hydride [Cp_2ZrHCl] was achieved, but on using a CO_2 atmosphere, no increase in the cathodic current was observed. Therefore, no CO_2 electro-reduction was registered (Fig. 2). Consequently, the HER reaction prevails over the desired CO_2 electroreduction (CO_2RR) reaction.²¹

It is known that the pK_a of the proton source affects the selectivity,²⁰ and the HER prevails at lower pK_a ; thus, an acid with lower acidity, like benzoic acid ($pK_a = 11.1$), was then selected (Fig. 3). Similarly, an increase in current intensity was

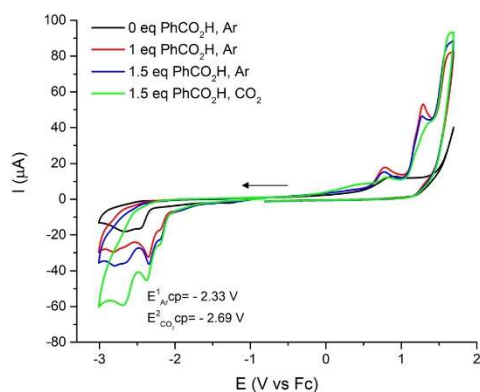


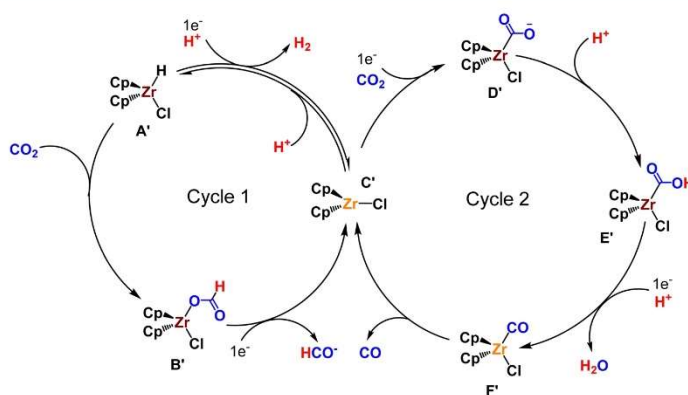
Fig. 3 Cyclic voltammetry of [Cp_2ZrHCl] with benzoic acid in the absence and presence of CO_2 .

observed with increasing the amount of benzoic acid, which could be attributed to an HER reaction in an argon atmosphere ($E_{A,CP}^1 = -2.33$ V); in sharp difference with PTSA on using a CO_2 atmosphere, an increase in the current intensity (I_{cat}) was observed in a new irreversible cathodic process, $E_{CO_2,CP}^2 = -2.69$ V, characteristic of an electrocatalytic system. Alternative proton sources were assessed, such as water ($pK_a = 32$), phenylboronic acid ($pK_a = 27.7$), and acetic acid (12.3) (see ESI,† Fig. S14 and S15), but without any electrocatalytic activity.

To identify the CO_2 reduction products, chronoamperometry was carried out with a fixed potential of $E = -2.8$ V; the released gases were bubbled in a solution containing a known amount of Wilkinson's catalyst, to trap any CO, allowing spectroscopic characterization,²² and the characteristic carbonyl band was observed by FTIR (Fig. S13, ESI†). The presence of methanol and formic acid was established from the crude reaction product by GC-MS (Fig. S16 and S18, ESI†).

Considering the above, it is proposed that CO_2 electroreduction occurs in two cycles, as illustrated in Scheme 4. In cycle 1, the initial hydride (A') reduces CO_2 , forming the zirconium (iv) formate complex (B'), which is then reduced at $E_{CO_2,CP}^2$ (-2.69 V) to zirconocene(III) (C'), which in the presence of protons regenerates the initial active hydride (A') and releases the formate (or formic acid) that can be further reduced to methanol. In cycle 2, complex [Cp_2ZrHCl] is reduced in the presence of protons to zirconocene(III) chloride (C'), which with the applied potential, reduces CO_2 forming D'. The protic medium favors this electron transfer by removing electronic density, and along with the second transfer of electrons water is produced, to yield carbonyl complex (F'), which upon releasing the carbonyl (CO) regenerates the zirconocene(III) chloride (C') closing the cycle.

A rough faradaic efficiency (FE) was calculated using the chronoamperometry data, which was $FE_{CO} = 8.3\%$, with current density $J = -2.13$ mA cm^{-2} at -2.8 V (ESI,† Fig. S17). It is estimated that the calculated FE is below the real value of the process due to the limitations of the CO quantification method.



Scheme 4 Proposed reaction mechanism of the electrocatalytic reduction of CO_2 .

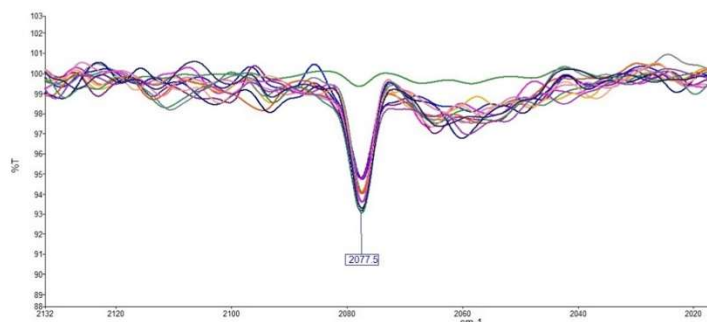


Fig. 4 FTIR from the outlet gas of the CO₂ electrolytic cell.

Likewise, the amount of H₂ generated is currently unknown; thus, selectivity data are not included.

Additionally, electrolysis of the studied system was carried out using a power source set to $E = 3$ V to detect the outgoing carbon monoxide from the constant flow of the outgoing gas in an assembly directly linked to a gas cell in an FTIR; where it was possible to detect the increase in the concentration of CO in the outlet gas (Fig. 4).

Conclusions

The complex [Cp₂ZrHCl] is an active catalyst for the CO₂ hydrosilylation reaction, selectively reducing CO₂ to methanol in excellent yields, and it is inexpensive and commercially available. Several reaction intermediates in the CO₂ reduction were identified by NMR and GC-MS analysis, including formates and formaldehyde, as well as the final fate of oxygen. Cyclic voltammetry studies showed that [Cp₂ZrHCl] is an active electrocatalyst able to reduce CO₂ to CO, along with formic acid and methanol. This work opens the possibilities for the use of closely related catalytic systems with zirconium metallocenes or, more broadly, the use of early transition metals for the electroreduction of CO₂, which may be helpful in the development of sustainable systems with earth-abundant metals; some of these avenues are currently under research in our laboratory.

Experimental section

General considerations

Unless otherwise stated, all manipulations and procedures were carried out using standard Schlenk techniques in an inert gas/vacuum (5×10^{-3} mmHg) double manifold or under an argon atmosphere (Praxair, 99.998%) in an MBraun Unilab Pro SP glovebox (<1 ppm O₂ and H₂O). Regular THF (J. T. Baker) was dried and degassed in an MB-SPS-800 solvent purification unit. THF-d₈ was purchased from Cambridge Isotope Laboratories and was stored over 3 Å molecular sieves inside a glovebox. [Cp₂ZrHCl] (95%) was purchased from Sigma-Aldrich and stored in a glovebox. Phenylsilane (97%), triethylsilane (99%), tetramethyldisiloxane

(TMDS, 97%), and triethylborane (95%) were purchased from Sigma-Aldrich and stored in a glovebox before use. Celite 545 and potassium fluoride were acquired from Merck. The NMR experiments were carried out at room temperature using the following spectrometers: on a JEOL 600 MHz and a Varian VNMRS 400 MHz, Wilmad NMR tubes equipped with J. Young valves were used for analyzing the air-sensitive samples. The NMR spectra were processed with the Mnova 8.1 software. The GC-MS data were recorded using an Agilent Technologies G3171A instrument equipped with a capillary column (5% phenylmethylsilicone; 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The FTIR determinations were carried out using a PerkinElmer Frontier spectrometer with a transmittance accessory.

General procedure for the hydrosilylation of CO₂ with [Cp₂ZrHCl]

Inside a glovebox, [Cp₂ZrHCl] (3.1 mg, 0.012 mmol) was dissolved in 1.5 ml of THF in the vase of a 22 ml stainless autoclave (4703 series, Parr Instrument Co.), then 43.3 mg (0.401 mmol) of phenylsilane dissolved in 1.5 ml of THF was added. Finally, the autoclave was pressurized with 100 psi CO₂ (Praxair, 99.9999%) and was heated in an oil bath at 120 °C for 72 h. After the reaction time, CO₂ was released from the autoclave to the fume hood at room temperature. The reaction mixture was treated with 1 ml of an aqueous solution of HCl 10% and was then extracted with ethyl acetate and analyzed by GC-MS.

Hg drop test

This reaction was performed as described above but with the addition of 100 mg (0.49 mmol) of Hg(0) followed by heating at 120 °C for 72 h. The reaction mixture was treated with 1 ml of an aqueous solution of 10% HCl and was then extracted with ethyl acetate and analyzed by GC-MS.

Electrochemical studies

All electrochemical studies were carried out in a conventional three-electrode system with a platinum electrode, a glassy carbon electrode, and silver wire in a TBAB 1 M solution (1 M) as the counter, working, and pseudo-reference electrodes, respectively. The ACN was dried before use. In the cyclic voltammetry (CV)

study with CO₂, the supporting electrolyte (SE) solution was first purged with argon. Then the purge switched to the gas of interest (CO₂), maintaining a constant flow to avoid the entry of O₂ into the electrochemical cell.

Conflicts of interest

The authors have no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank CONACyT (A1-S-7657) and DGAPA-UNAM (IN-200223) for their financial support. D. A. R. also thanks CONACyT for a PhD grant (770960). We also thank Dr Alma Arevalo and Dr Elvis Robles for their technical support in the electrochemical measurements.

References

- UNFCCC, 2015, 21st Conference of the Parties, 11th meeting. Available at: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>, accessed December 2022.
- J. Gale, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2013, **19**, 1–2.
- A. Modak, P. Bhanja, S. Dutta, B. Chowdhury and A. Bhaumik, *Green Chem.*, 2020, **22**, 4002–4033.
- (a) B. Shao-Tao, G. De Smet, Y. Liao, R. Sun, C. Zhou, M. Beller, B. Maes and F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 4259–4298; (b) S. Kar, J. Kothandaraman, A. Goepfert and G. S. Prakash, *J. CO₂ Util.*, 2018, **23**, 212–218.
- T. O. Bello, A. E. Bresciani, C. A. Nascimento and R. M. Alves, *Chem. Eng. Sci.*, 2021, **242**, 116731.
- (a) J. Chen, M. McGraw and E. Y. Chen, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 4543–4569; (b) F. J. Fernández-Alvarez and L. A. Oro, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 4783–4796.
- R. Sen, A. Goepfert and G. K. Surya Prakash, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **61**, e202207278.
- Y. Zhang, T. Zhang and S. Das, *Green Chem.*, 2020, **22**, 1800–1820.
- K. Elouarzaki, V. Kannan, V. Jose, H. S. Sabharwal and J. M. Lee, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1900090.
- (a) S. Jin, Z. Hao, K. Zhang, Z. Yan and J. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **133**, 20795–20816; (b) E. O. Eren and S. Özkaz, *J. Power Sources*, 2021, **506**, 230215; (c) E. Boutin and M. Robert, *Trends Chem.*, 2021, **3**, 359–372; (d) F. Franco, S. Fernández and J. Lloret-Fillol, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, **15**, 109–117.
- (a) L. Rotundo, R. Gobetto and C. Nervi, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2021, **31**, 100509; (b) K. E. Dalle, J. Warman, J. J. Leung, B. Reuillard, I. S. Karmel and E. Reisner, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 2752–2875; (c) T. González and J. J. García, *Polyhedron*, 2021, **203**, 115242; (d) D. A. Roa and J. J. Garcia, *J. Catal.*, 2022, **413**, 1028–1033; (e) S. Garg, D. K. Unruh and C. Krempner, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 211–218.
- (a) L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, Z. Gafurov, D. M. Lyubov, A. Trifonov and G. Giambastiani, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 495–510; (b) T. Matsuo and H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12362–12363.
- S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa and C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6278–6282.
- T. Yamazaki, *Bunseki*, 2016, **48**, 482–487.
- M. Adrover, B. Vilanova, F. Muñoz and J. Donoso, *Bioorg. Chem.*, 2009, **37**, 26–32.
- M. R. Crampton and V. Gold, *Chem. Commun.*, 1965, 256–258.
- N. E. Schlörer and S. Berger, *Organometallics*, 2001, **20**, 1703–1704.
- A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1886–1889.
- K. A. Grice, C. Saucedo, M. A. Sovereign and A. P. Cho, *Electrochim. Acta*, 2016, **218**, 110–118.
- J. Barlow and J. Yang, *ACS Cent. Sci.*, 2019, **5**, 580–588.
- R. Francke, B. Schille and M. Roemelt, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 4631.
- E. Robles-Marín, M. Flores-Alamo and J. J. Garcia, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 6060–6067.

