UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-BORANO CATALIZADA POR COMPLEJOS BINUCLEARES DE MOLIBDENO ESTABILIZADOS POR LIGANDOS FÓSFORO DADORES

TRABAJO FIN DE MÁSTER

ESTEFANÍA HUERGO IGLESIAS

2013

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012-2013

Dña. **Estefanía Huergo Iglesias**, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada **"ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-BORANO CATALIZADA POR COMPLEJOS BINUCLEARES DE MOLIBDENO ESTABILIZADOS POR LIGANDOS FÓSFORO DADORES"** bajo la dirección del Prof. D. Miguel Ángel Ruiz Álvarez, Catedrático de Química Inorgánica, y del Dr. D. Daniel García Vivó, ambos del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del ***Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible*** correspondiente al Curso 2012-2013.

Oviedo, Julio 2013

Fdo.: Estefanía Huergo Iglesias

Fdo.: Dr. Miguel Ángel Ruiz Álvarez

Fdo.: Dr. Daniel García Vivó

ÍNDICE

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN. 1

1.1 ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO. 2

1.2 SÍNTESIS Y PROPIEDADES DEL $H_3N{\cdot}BH_3$ (AB) Y SUS DERIVADOS SUSTITUIDOS. 5

1.2.1. Métodos de Síntesis. 5

1.2.2. Propiedades físico-químicas. 7

1.2.2.1 $H_3N{\cdot}BH_3$. 7

1.2.2.2 Otros aductos amina-borano. 8

1.3 DESHIDROGENACIÓN TÉRMICA DE ADUCTOS AMINA-BORANO. 9

1.3.1 Deshidrogenación térmica del $H_3N{\cdot}BH_3$. 9

1.3.1.1 Descomposición térmica en estado sólido. 9

1.3.1.2 Descomposición térmica de AB en disolución. 10

1.3.2 Deshidrogenación térmica de otros aductos. 12

1.4 HIDRÓLISIS DE AB. 13

1.5 DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-BORANO CATALIZADAS POR COMPLEJOS METÁLICOS. 13

1.6 ESTRATEGIAS DE RECICLAJE. 19

2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS. 21

2.1 ESTUDIOS DE DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ADUCTOS AMINA-BORANO. 22

2.1.1 Estudio comparativo de la velocidad de deshidrogenación térmica de AB catalizada por los complejos $[M_2Cp_2(CO)_6]$ [M = Mo(1a), 22

W(1b)] en presencia o ausencia de activación fotoquímica.
2.1.2 Deshidrogenación térmica de AB catalizada por complejos dinucleares de molibdeno estabilizados por ligandos difosfina. 26
2.1.3 Estudio de la deshidrogenación térmica de aductos amina-borano sustituidos. 30
2.1.3.1 Deshidrogenación térmica del aducto $^{t}BuNH_2 \cdot BH_3$. 30
2.1.3.1 Deshidrogenación térmica del aducto $Me_2NH \cdot BH_3$. 33
2.1.4 Comparativa de la actividad catalítica de diversos complejos metálicos de la literatura. 34

2.2 MECANISMOS DE DESHIDROGENACIÓN. 36
2.2.1 Mecanismo de reacción propuesto para el complejo 1c. 37
2.2.2 Mecanismo de reacción propuesto para los complejos con enlace triple metal-metal 3a y 3a'. 39

3 PARTE EXPERIMENTAL. 42

3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS. 43
3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo. 43
3.1.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. 43

3.2 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN. 44

3.3 EXPERIMENTOS DE DESHIDROGENACIÓN. 45
3.3.1 Experimentos en ausencia de catalizador. 45
3.3.2 Estudio comparativo de las reacciones de deshidrogenación del aducto AB catalizadas por los complejos 1a y 1b en condiciones térmicas y fotoquímicas. 46
3.3.3 Reacciones catalizadas del aducto $H_3N \cdot BH_3$ con los complejos con ligando difosfina. 46
3.3.4 Reacciones catalizadas de los aductos $Me_2NH \cdot BH_3$ y $^{t}BuNH_2 \cdot BH_3$. 46

4 CONCLUSIONES. 47

5 BIBLIOGRAFÍA. 50

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS.

AB	$H_3N{\cdot}BH_3$
AB's	Aductos amina-borano
μ-ADB	μ-aminodiborano, $B_2H_4(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}NH_2)$
ATG	Análisis termogravimétrico
BDT	*o*-bencenotiol
BCDB	β-(ciclodiborazanil)aminaborano, *cyc*-$[NH_2BH_2NH_2BH]\text{-}NH_2BH_3$
^{t}Bu	*tert*-butilo, $C(CH_3)_3$
cat	Catalizador
CDB	Ciclodiborazano, $[H_2B\text{-}NH_2]_2$
COD	Ciclooctadieno
Conv.	Conversión
Cp	Ciclopentadienilo, C_5H_5
Cp'	Metilciclopentadienilo, $C_5H_4CH_3$
Cp*	Pentametilciclopentadienilo, $C_5(CH_3)_5$
CTB	Ciclotriboracina, $([H_2B\text{-}NH_2]_3$
Cy	Ciclohexilo, C_6H_{11}
DADB	Diamoniato de diborano, $[H_2B(NH_3)_2][BH_4]$
δ	Desplazamiento químico
depe	1,2-bis(dietilfosfino)etano, $Et_2PCH_2CH_2PEt_2$
dppm	1,2-bis(difenilfosfino)metano, $Ph_2PCH_2PPh_2$
DSC	Calorimetría diferencial de barrido

Et	Etilo, C_2H_5
h	Horas
Hz	Hertzio
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
M	Metal
Me	Metilo, CH_3
NHC	Carbeno N-heterocíclico
PAB	Poli(aminoborano), $[-NH_2-BH_2-]_n$
PB	Poliboracileno, BNH_x con $x < 1$
Ph	Fenilo, C_6H_5
PIB	Poli(iminoborano), $[-NH=BH-]_n$
ppm	Partes por millón
^{i}Pr	Isopropilo, $CH(CH_3)_2$
R	Sustituyente monovalente (Alquilo)
RMN	Resonancia magnética nuclear
T	Temperatura
t	Tiempo
TMS	Tetrametilsilano
THF	Tetrahidrofurano, C_4H_8O

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

En el último siglo se ha producido un gran desarrollo mundial gracias al acceso a fuentes de energía baratas, principalmente basadas en el uso de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Sin embargo, las reservas limitadas de estas fuentes de energía, así como el impacto medioambiental derivado de su uso, hace necesario llevar a cabo su reemplazo por fuentes de energía renovables y limpias en un futuro cercano. En la actualidad el hidrógeno (H_2) aparece como uno de los posibles transportadores de energía que se puede producir a gran escala e introducir en una escala de tiempo razonable.[1] Además, idealmente la combustión de H_2 con oxígeno sería una reacción limpia en la que únicamente se produciría agua y energía.

Desafortunadamente, una de las principales barreras de cara a implantar una economía basada en el hidrógeno es el problema de su almacenamiento seguro y barato, especialmente en sistemas móviles.[2,3] Así, hoy en día dicho almacenamiento se lleva a cabo a través de cuatro estrategias principales: (i) mediante métodos físicos (hidrógeno presurizado o licuado), (ii) por absorción en materiales porosos, (iii) en forma de hidruros metálicos o (iv) en forma de hidruros de elementos representativos (compuestos con enlaces E-H, donde E es un elemento representativo ligero, como C, B, Al, N, etc.). Sin embargo, todas estas estrategias presentan inconvenientes, de tal modo que el hidrógeno comprimido requiere ser almacenado en tanques a altas presiones que son difíciles de adaptar a los vehículos, mientras que el uso de hidrógeno licuado requiere mantener unas bajas temperaturas mediante el uso de componentes adicionales que afectan a la capacidad de almacenamiento. Por otro lado, en el caso de los hidruros químicos el principal problema es el coste energético asociado con la necesidad de regenerar el combustible gastado.

Debido a estos inconvenientes, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos métodos de almacenamiento de hidrógeno, principalmente con el fin de ser aplicados en celdas de combustión en automóviles. En este contexto, los aductos formados entre aminas y boranos (**AB's**) han atraído un gran interés por su potencial en el almacenamiento químico de hidrógeno.[4,5] Estos compuestos combinan la presencia de enlaces de tipo hidruro (B-H) y prótico (N-H), junto con un enlace B-N lo suficientemente fuerte como para que bajo la mayoría de condiciones la liberación de

H_2 esté favorecida frente a la disociación. Dentro de esta familia, el compuesto más simple es el aducto formado entre el amoníaco y el borano ($H_3N{\cdot}BH_3$, **AB**), que resulta ser un sólido blanco relativamente estable al aire, con un bajo peso molecular (30.7 g mol^{-1}) y un alto contenido en hidrógeno (19.6 %).

Dado el interés actual en estos compuestos, se han desarrollado un gran número de estrategias que permitan inducir la deshidrogenación de estos aductos. Así, un primer método usado es la solvólisis catalizada por ácidos o complejos metálicos. Una segunda alternativa es la termólisis directa, en la que la distribución de productos de deshidrogenación depende de las condiciones de reacción y de la presencia de aditivos o catalizadores. La deshidrogenación térmica de disoluciones del aducto $H_3N{\cdot}BH_3$ en disolventes polares apróticos es lenta y suele originar una mezcla de polímeros cíclicos amino- e iminoborano, por ello se han desarrollado catalizadores que permitan realizar la liberación de hidrógeno a velocidades eficientes, logrando también un control adicional sobre la extensión y selectividad de la deshidrogenación.[4,5] Hasta la fecha, los complejos metálicos que han logrado una mayor velocidad o extensión de deshidrogenación son aquellos basados en centros metálicos tales como Ir, Ru, Rh, etc.[4,5] Por otro lado, la química de coordinación de estos aductos ha sido principalmente desarrollada en la última década por el grupo de Shimoi empleando complejos organometálicos mononucleares de metales de los grupos 6, 7 y 8, extendiendo también dichos estudios a los aductos fosfina-borano.[6]

En este contexto, como precedentes más inmediatos de este Trabajo debemos mencionar el estudio del grupo del Prof. Ian Manners, que ha descrito recientemente la deshidrogenación catalítica de diversos AB's utilizando el complejo binuclear de hierro $[Fe_2Cp_2(CO)_4]$.[7] En este caso, la deshidrogenación se induce mediante activación fotoquímica, condiciones en las que presumiblemente se genera el hidruro mononuclear $[FeCpH(CO)_2]$, que por tanto sería la especie catalíticamente activa. Además, este complejo dinuclear de hierro representa un ejemplo poco común de un catalizador eficiente en la deshidrogenación de un gran número de aductos amina-borano y que funciona a temperatura ambiente. Posteriormente nuestro grupo de investigación llevó a cabo estudios similares empleando los complejos binucleares saturados $[M_2Cp_2(CO)_6]$ (M = Cr, Mo, W) y el complejo de 30-electrones $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$, que también mostraron una actividad catalítica significativa, comparable a la obtenida por Manners

para el dímero de hierro, con la ventaja que supone que en este caso las reacciones ocurren bajo activación térmica moderada (60 ºC).[8] De un modo similar a lo observado para el complejo de hierro, en el transcurso de estas reacciones los complejos hexacarbonílicos $[M_2Cp_2(CO)_6]$ se transforman en los correspondientes hidruros mononucleares $[MCpH(CO)_3]$ (M = Cr, Mo, W), aunque dicha transformación sólo tiene lugar rápidamente para el complejo de Cr, mientras que tiene un período de inducción más elevado para los complejos de Mo y W, lo que hace que estos complejos presenten velocidades de reacción más lentas. Por el contrario, el complejo insaturado $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$ no sufre transformaciones durante las reacciones catalíticas y, por tanto, es la propia especie catalítica.

Teniendo en cuenta estos resultados previos, para el presente Trabajo se han propuesto los siguientes objetivos:

1. Realizar un estudio comparativo de la deshidrogenación del aducto AB catalizada por los complejos binucleares $[Mo_2Cp_2(CO)_6]$ y $[W_2Cp_2(CO)_6]$ bajo condiciones de activación fotoquímica, con el fin de comprobar el efecto que tiene la transformación dímero-hidruro mononuclear sobre la velocidad de deshidrogenación del aducto.
2. Extender los estudios catalíticos de deshidrogenación de distintos AB's a complejos binucleares de molibdeno estabilizados por ligandos difosfina tales como $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2]$ y $[Mo_2Cp'_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2]$ (Cp = η^5-C_5H_5, Cp' = η^5-C_5H_4Me, dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$).
3. Caracterizar las posibles especies metálicas que se generan como intermedios o especies activas durante los procesos catalíticos estudiados.

Una vez establecidos el contexto y los objetivos en los que se plantea este Trabajo de Investigación, parece razonable realizar una introducción sobre el estado actual de los estudios sobre la deshidrogenación del AB y sus derivados sustituidos, contextualizando desde las primeras investigaciones hasta los últimos estudios realizados.

En el segundo capítulo de esta Memoria se recoge la discusión de los resultados obtenidos en la investigación realizada, donde se analizarán en detalle las distintas actividades catalíticas de los compuestos bimetálicos anteriormente mencionados en las

reacciones de deshidrogenación de aductos amina-borano, así como la influencia que sobre la actividad catalítica puede ejercer el método de activación del precursor catalítico.

En el tercer capítulo (Parte Experimental), se describen en detalle los protocolos empleados en las reacciones catalíticas, así como los datos espectroscópicos y analíticos que soportan este Trabajo.

En el cuarto capítulo se recogen las principales conclusiones derivadas del presente Trabajo y, finalmente, en el último capítulo se recogen las referencias bibliográficas utilizadas durante la elaboración de la presente Memoria.

1.2 SÍNTESIS Y PROPIEDADES DEL $H_3N{\cdot}BH_3$ (AB) Y SUS DERIVADOS SUSTITUIDOS.

1.2.1 Métodos de Síntesis.

Debido al gran interés que han suscitado en los últimos años los aductos formados entre aminas y boranos (**AB's**), actualmente hay disponibles numerosas rutas sintéticas para este tipo de compuestos. A continuación, comentaremos brevemente algunos de los métodos más relevantes.

El aducto más sencillo de esta familia de compuestos es el formado entre el amoníaco y el borano (**AB**), que fue preparado por primera vez por Parry y Shore en 1955 mediante la reacción de NH_4Cl con $LiBH_4$ en éter.[9] De hecho, este compuesto no es accesible por reacción directa entre el amoníaco y el diborano (B_2H_6), que por contra genera la especie iónica diamoniato de diborano $[H_2B(NH_3)_2][BH_4]$ (**DADB**), formada por ruptura asimétrica del diborano. Dado el gran interés que existe en el aducto AB por su potencial en almacenamiento de hidrógeno, en la actualidad existen numerosas alternativas para su preparación, que en general pueden clasificarse en tres grandes grupos: (i) metátesis salina seguida de eliminación de hidrógeno, (ii) intercambio ácido-base de Lewis, e (iii) isomerización del DADB.[4] De entre estos métodos, una ruta especialmente conveniente para la preparación de AB a escala de laboratorio es

mediante la reacción de sustitución con amoníaco de aductos débiles del borano tales como $H_3B{\cdot}THF$ o $H_3B{\cdot}SMe_2$ (Esquema 1). Además, esta metodología es extensible a la preparación de aductos de aminas sustituidas, siendo los subproductos obtenidos fácilmente eliminables del medio de reacción dada su volatilidad. Sin embargo, este proceso presenta más inconvenientes para preparaciones a gran escala, dada la baja estabilidad a largo plazo de los aductos del borano, así como la posible liberación de SMe_2 (tóxico e inflamable).

$$H_3B{\cdot}THF + NH_3 \longrightarrow H_3N{\cdot}BH_3 + THF$$

Esquema 1: Reacción de formación del aducto AB a partir de $H_3B{\cdot}THF$ y NH_3.

En cuanto a los aductos sustituidos, el aducto $Me_3N{\cdot}BH_3$ fue el primer compuesto de esta familia en ser sintetizado en 1937, mediante la reacción directa entre la trimetilamina y el diborano (Esquema 2). Este método resultó ser efectivo en la síntesis de otros aductos similares, pero la alta reactividad del diborano y las dificultades asociadas a su manejo hacen que esta metodología no sea una ruta práctica en la actualidad.[10]

$$2\ NMe_3 + B_2H_6 \xrightarrow{-196\ a\ -80\ ºC} 2\ Me_3N{\cdot}BH_3$$

Esquema 2: Reacción de formación del aducto $Me_3N{\cdot}BH_3$ a partir de amina y B_2H_6.

Para preparar aductos sustituidos en el átomo nitrógeno se han desarrollado otros métodos de síntesis, siendo el más versátil la reacción de sustitución con la amina deseada en aductos débiles del borano, tal y como comentamos anteriormente. Así mismo, también existen procedimientos para preparar AB's sustituidos en el átomo de boro, siendo una de las rutas más convenientes la reacción entre borohidruros de metales alcalinos con la sal de amonio de la amina deseada (Esquema 3).[11]

$$Li[BH_3Me] + [HNMe_3]Cl \xrightarrow{THF} Me_3N{\cdot}BH_2Me + LiCl + H_2$$

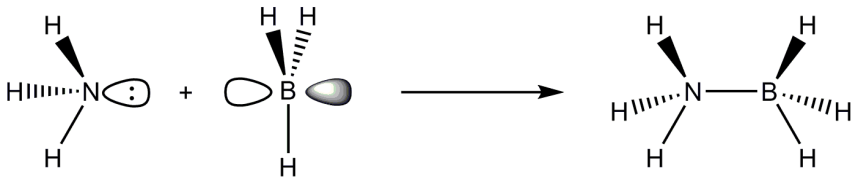
Esquema 3: Síntesis de aductos amina-borano B-sustituidos.

1.2.2. Propiedades físico-químicas.

La elaboración de métodos para generar hidrógeno a partir de aductos amina-borano, requiere sin duda un buen conocimiento de las propiedades estructurales y de las interacciones intermoleculares presentes en estos materiales. Por tanto, antes de comentar los estudios sobre los procesos de deshidrogenación térmica o catalítica de estos compuestos, haremos un breve resumen de algunas de las propiedades físico-químicas de estos compuestos.

1.2.2.1 $H_3N{\cdot}BH_3$.

Como mencionamos anteriormente, el aducto $H_3N{\cdot}BH_3$ es un sólido blanco de bajo peso molecular (30.7 g mol^{-1}) y relativamente estable al aire, aunque la presencia de humedad produce una lenta pérdida de hidrógeno, siendo además relativamente soluble en disolventes polares. Aunque el aducto formado no tiene formalmente carga (Esquema 4), los valores de electronegatividad sugieren una separación parcial de cargas (negativa en el átomo de nitrógeno y positiva en el de boro), lo cual está de acuerdo con el momento dipolar determinado en fase gas (4.9 D).[12]



Esquema 4: Formación del aducto $H_3N{\cdot}BH_3$.

El AB ha sido analizado mediante casi todas las técnicas espectroscópicas posibles, entre las que se encuentran RMN, IR, espectroscopia Raman y técnicas de difracción o dispersión. Así mismo, las propiedades de este material han sido estudiadas mediante termogravimetría y calorimetría diferencial. De particular interés es la estructura del aducto AB en estado sólido, que ha sido determinada utilizando difracción de rayos X y de neutrones. Un rasgo característico en estado sólido es la distancia de enlace B-N (1.58 Å),[13] significativamente más corta que la determinada en fase gas mediante espectroscopia de microondas (1.67 Å).[14] Este acortamiento ha sido atribuido al resultado de interacciones de tipo dipolo-dipolo presentes en el cristal. Otro dato estructural relevante es la existencia de los llamados enlaces de dihidrógeno, basados en

dos interacciones cortas (d_{HH} = 2.02 Å) entre uno de los hidruros B-H de una de las moléculas de AB y los protones de dos átomos de nitrógeno de dos moléculas de AB diferentes. Esta interacción podría explicar la facilidad que presenta el AB para sufrir procesos de deshidrogenación, así como la gran diferencia entre los puntos de fusión y capacidades volumétricas de almacenamiento de hidrógeno de los compuestos isoelectrónicos AB (110 ºC) y etano (-181 ºC).[15]

1.2.2.2 Otros aductos amina-borano.

La cantidad de aductos amina-borano con uno o más átomos de hidrógeno sustituidos es innumerable. Gran parte de ellos están descritos en las series Gmelin, donde se recogen los métodos de síntesis y datos sobre la descomposición térmica. En cambio, el número de candidatos potenciales para el almacenamiento de hidrógeno es mucho menor, debido al porcentaje de H_2 que contienen.[2] La variación de los sustituyentes en los átomos de B o N permite modificar muchas de las propiedades de estos compuestos, tales como los puntos de fusión y de descomposición, la entalpía de deshidrogenación o los propios productos de deshidrogenación. Debemos señalar también que la estabilidad de estos aductos sustituidos disminuye al aumentar el tamaño de los sustituyentes,[16] lo que se puede atribuir a un solapamiento orbital más débil por las restricciones estéricas o a una menor localización de la densidad electrónica del N a consecuencia del aumento de los ángulos C-N-X (X = C, H). Además, la contribución energética de piramidalización del fragmento borano es menos favorable al incrementar el tamaño de los sustituyentes en el mismo. Este efecto llevado al extremo impediría la formación del propio aducto, obteniendo lo que se conoce como un par de Lewis frustrado, los cuales han sido estudiados ampliamente durante los últimos años por su capacidad para activar moléculas sencillas bajo condiciones suaves de reacción, entre ellas la propia molécula de hidrógeno.[17]

De entre esta familia de aductos, uno de los compuestos más estudiados es $MeH_2N{\cdot}BH_3$,[18] que posee un contenido en hidrógeno del 9.8%, y que comienza a liberarlo a temperaturas próximas a 90 ºC.[19] En el estado sólido este aducto presenta unas interacciones de dihidrógeno más débiles que el AB, lo que rebaja su punto de fusión (50 ºC), haciendo posible su transporte en fase líquida. Sin embargo, la volatilidad del propio aducto, así como de las especies mayoritarias generadas en su

deshidrogenación, $[MeHN\text{-}BH_2]_2$, $[MeHN\text{-}BH_2]_3$ y $[MeN\text{-}BH]_3$, representarían un problema para su uso como fuente de hidrógeno.

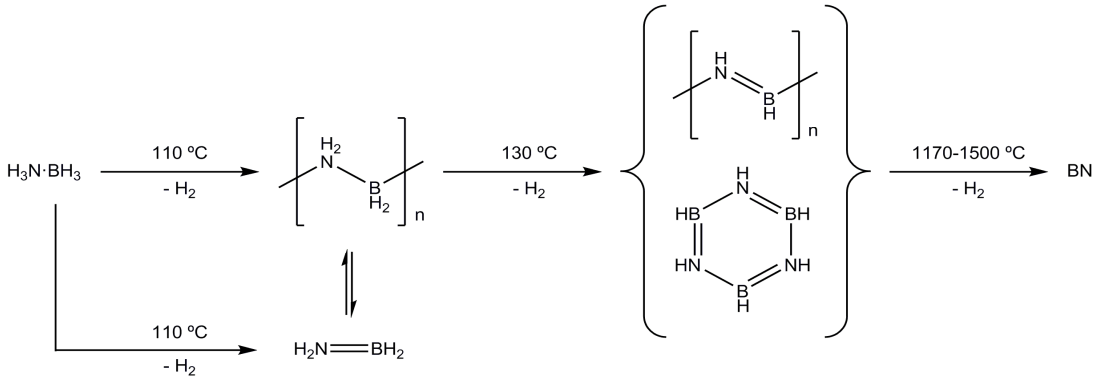
1.3 DESHIDROGENACIÓN TÉRMICA DE ADUCTOS AMINA-BORANO.

Como hemos visto en las secciones anteriores, los aductos amina-borano liberan hidrógeno cuando se someten a tratamientos térmicos, manteniéndose en general el enlace B-N intacto. Sin embargo, las velocidades de estas reacciones, así como los productos finales obtenidos, dependen fuertemente de las condiciones de reacción. Además, la descomposición térmica puede realizarse por calentamiento del material en estado sólido o mediante el tratamiento térmico de sus disoluciones.

1.3.1 Deshidrogenación térmica del $H_3N{\cdot}BH_3$.

1.3.1.1 Descomposición térmica en estado sólido.

El AB es sin duda alguna el aducto amina-borano más estudiado en cuanto a su deshidrogenación térmica. La descomposición térmica en estado sólido ha sido analizada mediante una gran variedad de técnicas con el fin de identificar las especies liberadas a la fase gaseosa, así como la naturaleza del sólido remanente formado durante el tratamiento térmico. Aunque este proceso es fuertemente dependiente de las condiciones experimentales particulares, desde un punto de vista simplificado tiene lugar en tres etapas diferenciadas (Esquema 5).



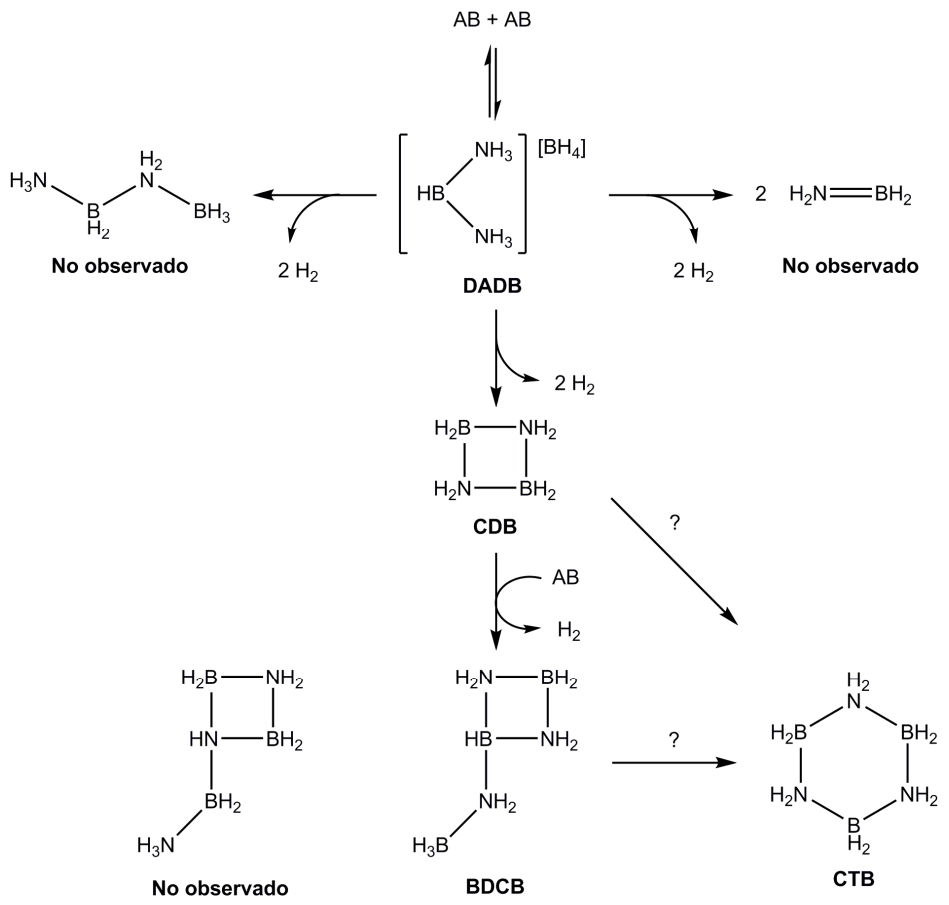
Esquema 5: Etapas generales en la deshidrogenación de AB en estado sólido.

Así, a partir de 110 ºC el AB comienza a descomponerse liberando un primer equivalente de H_2, y generando aminoborano molecular gaseoso ($H_2N{=}BH_2$) y/o poli(aminoborano) $[-NH_2-BH_2-]_n$ (**PAB**) como sólido remanente. A temperaturas por encima de 130 ºC ocurre la pérdida del segundo equivalente de hidrógeno, generándose poli(iminoborano) $[-NH{=}BH-]_n$ (**PIB**) y/o boracina. Por último, la pérdida del tercer equivalente de hidrógeno tiene lugar a temperaturas mucho más elevadas (1170 ºC), formándose como producto final una fase semicristalina de nitruro de boro.[20] Como hemos mencionado anteriormente, este esquema es muy simplificado, puesto que estudios de resonancia magnética nuclear en estado sólido han permitido identificar la formación de diamoniato de diborano durante los estadios iniciales de la reacción.[21]

1.3.1.2 Descomposición térmica de AB en disolución.

La reacción térmica del AB se ha estudiado en distintos disolventes utilizando espectroscopia de RMN de ^{11}B con el fin de identificar las especies que aparecen durante el proceso de deshidrogenación. De nuevo, estas reacciones muestran una gran dependencia con las condiciones experimentales; de hecho, disolventes tales como el acetonitrilo o la piridina reaccionan con el AB para generar los correspondientes aductos, mientras que la termólisis en disolventes apróticos polares da lugar mayoritariamente a productos asociados con la deshidrogenación. En estas últimas reacciones se forman especies que no se han identificado en las reacciones en estado sólido, tales como la ciclotriboracina ($[H_2B-NH_2]_3$, **CTB**) o el μ-aminodiborano [$B_2H_4(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}NH_2)$, **$\mu$-ADB**], que acompañan a especies que sí se observan en la deshidrogenación en estado sólido, como la boracina.

Estudios recientes han demostrado que la deshidrogenación de AB sigue una cinética de segundo orden en el rango de temperaturas 50-95 ºC en diglime, por lo que la estabilidad del AB en disolución es fuertemente dependiente de la concentración de sus disoluciones.[22] Las especies iniciales de deshidrogenación en estas reacciones se identificaron como ciclodiborazano ($[H_2B-NH_2]_2$, **CDB**), β-(ciclodiborazanil)aminaborano (*cyc*-$[NH_2BH_2NH_2BH]-NH_2BH_3$, **BCDB**) y CTB. Además, en reacciones a temperaturas más bajas (50 ºC) se observó la formación de DADB durante los estadios iniciales de la reacción. A partir de estas observaciones, se postuló un mecanismo ligeramente diferente al propuesto para la deshidrogenación de AB en estado sólido (Esquema 6).



Esquema 6: Mecanismo postulado para la deshidrogenación térmica de AB en disolución.

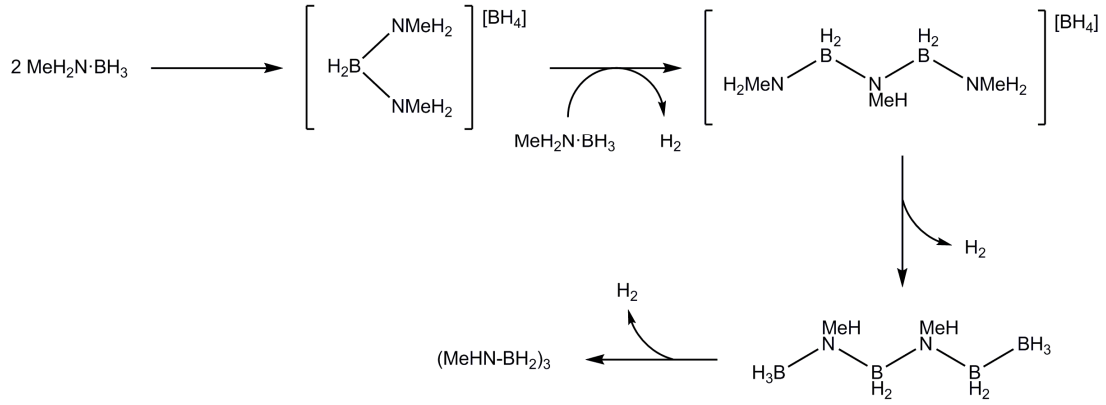
Así, la primera etapa sería una isomerización del AB para formar DADB en una reacción bimolecular. Sin embargo, esta especie iónica evolucionaría rápidamente en disolución liberando hidrógeno y formando CDB. Aunque los siguientes pasos de la reacción no han podido ser establecidos con claridad, el CDB podría reaccionar con AB para generar las especies BCDB o CTB desprendiendo H_2 en el proceso. Sin embargo, no puede descartarse que la formación de CTB sea por deshidrogenación y ciclación de BCDB. Finalmente, aunque también se ha detectado la presencia de boracina en estas reacciones, su formación no involucra la simple deshidrogenación de CTB, dado que experimentos independientes demuestran que apenas hay transformación de CTB a boracina por debajo de 130 ºC.[23]

Dado que la descomposición térmica de AB en disolventes apróticos polares es lenta, la adición de líquidos iónicos puede aumentar en gran medida la velocidad y la extensión de la deshidrogenación. Así, la monitorización de estas reacciones utilizando

^{11}B RMN proporciona la evidencia de una rápida formación y estabilización de DADB en el medio, mientras que el análisis del residuo no volátil indica la presencia de cadenas abiertas de aminoborano lineares y ramificadas, tales como $H_3N(BH_2NH_2)_nBH_3$ y $H_3NBH(NH_2BH_3)_2$.[24]

1.3.2 Deshidrogenación térmica de otros aductos.

Aunque los aductos sustituidos han recibido una menor atención que el AB, también se han realizado estudios de deshidrogenación de algunos de los aductos más simples. El primer estudio del aducto $MeH_2N{\cdot}BH_3$ fue realizado por Beachley en 1967, que propuso un mecanismo basado en un proceso bimolecular en el que se generan sales inestables similares al DADB, y que termina con la formación de oligómeros lineales o cíclicos (Esquema 7).[19]



Esquema 7: Mecanismo propuesto para la deshidrogenación de $MeH_2N{\cdot}BH_3$.

Estudios posteriores mediante espectroscopia de RMN y medidas de ATG y DSC corroboran esencialmente este mecanismo, excepto por el hecho de que a altas temperaturas las reacciones de entrecruzamiento también tienen lugar en gran extensión.[25] Además, en ningún caso se observó la formación de *N,N',N''*-ciclometilboracina, hecho que contrasta con la síntesis de esta especie mediante deshidrogenación térmica a temperaturas entre 120 y 200 ºC,[26] lo que indica que la boracina es el producto termodinámico, mientras que a bajas temperaturas se generan productos cinéticos. El trabajo de Beachley también incluía el estudio de pirólisis del aducto $Me_2HN{\cdot}BH_3$. En este caso, el mecanismo propuesto era de tipo intramolecular; sin embargo, estudios posteriores utilizando aductos marcados isotópicamente han demostrado que dicho proceso tiene lugar, al menos parcialmente, de modo

intermolecular para generar el dímero lineal $Me_2HN{\cdot}BH_2$-$Me_2N{\cdot}BH_3$, que luego sufre una pérdida de H_2 para generar el dímero cíclico $[Me_2N\text{-}BH_2]_2$.[27]

1.4 HIDRÓLISIS DE AB.

Conceptualmente, una de las maneras más fáciles de generar hidrógeno a partir de moléculas con enlaces B-H es mediante solvólisis, siendo el agua el disolvente ideal. De hecho, la reacción de AB con agua es termodinámicamente favorable ya que los productos generados presentan enlaces B-O de gran fortaleza:

$$H_3N{\cdot}BH_3 + 2H_2O \rightarrow NH_4BO_2 + 3H_2$$

Sin embargo, a pH básico o neutro se requieren altas temperaturas (superiores al punto de ebullición del agua) para inducir dicha reacción de hidrólisis. Por ello, como alternativa se puede aumentar la velocidad de esta reacción utilizando catalizadores, siendo los más adecuados los ácidos o complejos metálicos.[4] A pesar de que este es un método eficaz para producir hidrógeno, la formación de boratos dificulta la regeneración de los productos obtenidos, por lo que no comentaremos en más detalle este tipo de procesos de deshidrogenación.

1.5 DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-BORANO CATALIZADAS POR COMPLEJOS METÁLICOS.

Como alternativa a los métodos de deshidrogenación comentados en las secciones anteriores, los estudios más recientes se basan en el uso de complejos metálicos capaces de inducir la deshidrogenación de los aductos en condiciones de reacción moderadas, permitiendo también un control más detallado sobre los productos de deshidrogenación generados (Figura 1). Aunque esta sección se va a centrar en los procesos de deshidrogenación catalizados por complejos metálicos, se dispone de otros catalizadores de estas reacciones, tales como los ácidos de Lewis o Brønsted[28] y pares frustrados de Lewis.[29] Un caso particular a comentar es el estudio reciente en el que se emplea ácido bórico como catalizador de la deshidrogenación del AB, de forma que consigue

aumentar la cantidad de H_2 liberado y disminuir la temperatura de termólisis. Así, al calentar la mezcla de reacción el ácido bórico se transforma en $[B(OH)_4]^-$, que sería la especie activa en la termólisis del AB. Los productos de deshidrogenación generados son especies de tipo poliboracileno y algunos compuestos volátiles en muy bajas cantidades.[30]

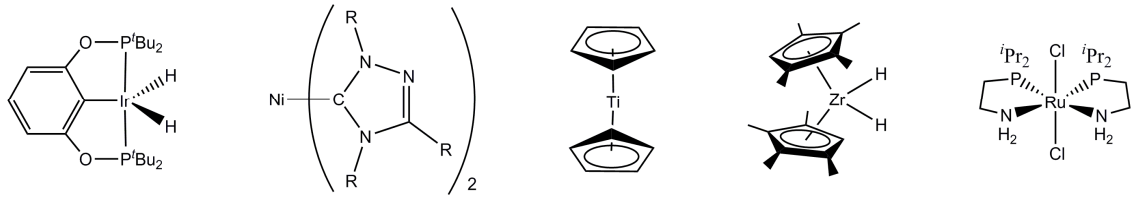
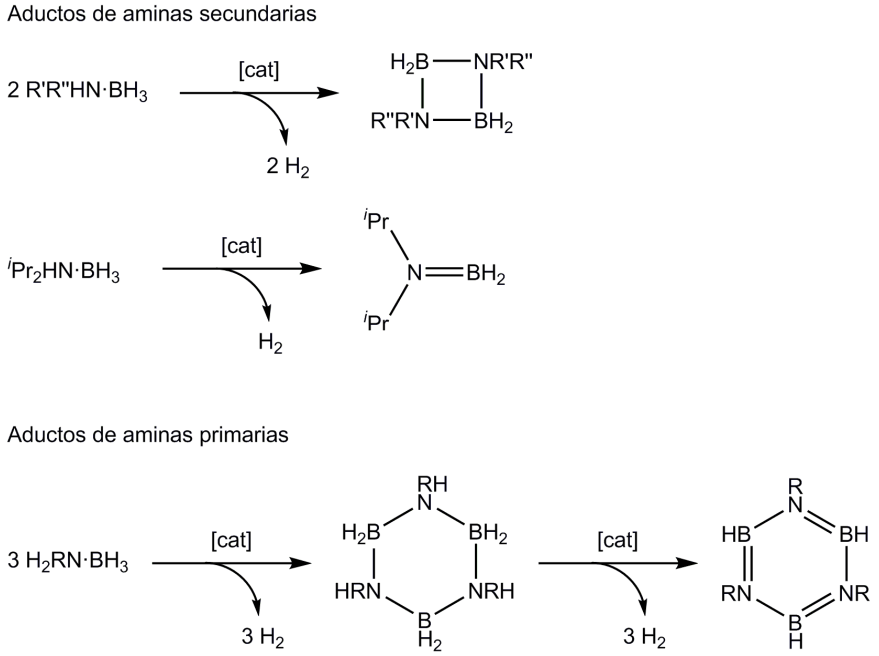


Figura 1: Ejemplos de catalizadores activos en la deshidrogenación de aductos amina-boranos.

El primer estudio de deshidrogenación de aductos amina-borano catalizada por complejos metálicos apareció en una patente en 1989.[31] Así, Laine y Blum describieron la deshidrogenación catalítica de varios aductos utilizando como catalizador el complejo $[Ru_3(CO)_{12}]$ en reacciones que tienen lugar a 60 ºC. En el mismo año, Roberts y col. lograron catalizar la deshidrogenación de ^{t}BuMeHN·BH_3 para generar el correspondiente aminoborano, ^{t}BuMeN-BH_2, reacción que tiene lugar en presencia de un catalizador heterogéneo (Pd soportado en carbono) y que requería temperaturas de 120 ºC.[32] Sin embargo, dado que no se presentaron blancos de reacción en ausencia de catalizador, ni estudios a temperaturas inferiores, no se puede descartar una reacción puramente térmica no catalizada.

Más recientemente Manners y colaboradores demostraron la efectividad de los compuestos de rodio $[Rh(1,5\text{-COD})(\mu\text{-Cl})]_2$ (1,5-COD = cicloocta-1,5-dieno) y $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ como precatalizadores en la deshidrogenación de AB y de otros aductos N-sustituidos en condiciones suaves de reacción (25-45 ºC).[33] Este estudio inicial fue posteriormente ampliado, utilizando como precatalizadores numerosos complejos de Rh, Ir, Ru y Pd,[34] aunque en todas estas reacciones no se pudo establecer sin ambigüedad la especie catalíticamente activa involucrada, siendo además muy probable que en realidad se trate de procesos heterogéneos en los que las especies activas son coloides metálicos generados por reducción de los complejos metálicos. En cuanto a los productos de deshidrogenación, se observó que estos dependen en gran medida de los

sustituyentes presentes en los aductos. Así, en las reacciones de deshidrogenación de aductos de aminas secundarias se obtuvieron como productos los correspondientes dímeros cíclicos o, si los sustituyentes en el átomo de nitrógeno son muy voluminosos, los monómeros aminoborano. Sin embargo, para el AB o los aductos de aminas primarias se generan en primer lugar los trímeros cíclicos $(RHN\text{-}BH_2)_3$ y, a continuación, los correspondientes derivados de tipo boracina $(RN\text{-}BH)_3$ (Esquema 8). Además, en las reacciones de deshidrogenación de AB se observó también la formación de productos insolubles, no volátiles, con estructura oligomérica.



Esquema 8: Reacciones de deshidrogenación catalítica de aductos amina-borano con complejos de Rh, Ir Pd y Ru estudiados por el grupo de Manners.

Dadas las dificultades para establecer las especies activas en las reacciones anteriores, Goldberg y Heinekey utilizaron como catalizador el complejo de iridio $[(POCOP)Ir(H)_2]$ (POCOP = κ^3-1,3-$(OP^tBu_2)_2C_6H_3$), que presenta una alta velocidad de deshidrogenación de AB actuando de un modo homogéneo, pero que induce la pérdida de un único equivalente de H_2 por molécula de AB.[35] En esta reacción el producto generado es presumiblemente el pentámero cíclico $[H_2NBH_2]_5$, que precipita en el medio de reacción dada su baja solubilidad. A pesar de ser un catalizador más rápido que los complejos de rodio descritos por Manners, el hecho de que sólo sea capaz de inducir la liberación de un equivalente de H_2 representa una severa limitación con vistas

al almacenamiento de hidrógeno; sin embargo, este complejo ha sido utilizado también en reacciones de deshidrogenación de aductos sustituidos para generar selectivamente poli(aminoboranos).[36] Además, el mecanismo de reacción de este compuesto de iridio ha sido también estudiado mediante cálculos teóricos. Así, la primera etapa de la reacción es la coordinación del aducto al centro metálico a través de uno de los enlaces B-H, seguido de una activación concertada de enlaces B-H y N-H, para generar aminoborano y el complejo tetrahidruro [(POCOP)IrH_4], que finalmente desprendería H_2 regenerando la especie activa.[37]

Como alternativa al uso de catalizadores basados en metales de la segunda y tercera serie de transición se han estudiado también complejos de metales de la primera serie de transición que en general son más abundantes y baratos. Así, Baker y colaboradores estudiaron la actividad catalítica de complejos de Ni con ligandos σ-dadores de tipo carbeno N-heterocíclico (NHC), generados *in situ* por reacción del correspondiente carbeno con [$Ni(COD)_2$] (COD = ciclooctadieno).[38] Estos sistemas presentan una alta actividad catalítica, ya que son capaces de inducir la pérdida de 2.5 equivalentes de H_2 en 4 h a 60 ºC. Como producto de estas reacciones se obtiene principalmente poliboracileno, que es una estructura entrecruzada de boracina (BNH_x con $x < 1$, **PB**). Usando el carbeno con mejores resultados en Ni, los mismos autores también evaluaron la velocidad de reacción de complejos metálicos generados *in situ* por reacción de haluros de Ru y Rh, siendo el derivado de Ni dos veces más rápido que el de Ru y cuatro más que el Rh.

En la misma dirección, Manners y colaboradores encontraron que el titanoceno [Cp_2Ti], generado en el medio por reacción entre [Cp_2TiCl_2] y dos equivalentes de $^{n}BuLi$, actúa como catalizador homogéneo en la deshidrogenación de aductos derivados de aminas secundarias tales como $Me_2HN{\cdot}BH_3$ o $^{i}Pr_2HN{\cdot}BH_3$.[39] En cambio, la reacción es mucho más lenta para derivados de aminas primarias y no tiene lugar para el AB. Estudios posteriores realizados por Chirik y colaboradores demuestran que otros complejos similares de tipo sándwich de Ti y Zr presentan un comportamiento análogo al del titanoceno, por lo que no son catalizadores eficientes para la deshidrogenación del AB.[40] En el caso del titanoceno el mecanismo de reacción ha sido estudiado mediante cálculos teóricos. Al igual que ocurría para el complejo de iridio comentado anteriormente, la primera etapa de reacción es la coordinación del aducto a través de

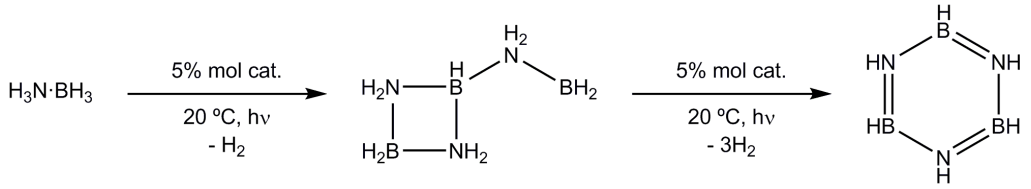
uno de sus enlaces B-H, pero a diferencia de lo que ocurría en aquel caso, para el titanoceno a continuación se produciría la activación de uno de los enlaces N-H, seguido por una transferencia de un hidrógeno del B para generar un complejo dihidruro que posteriormente pierde hidrógeno.[41]

En 2008 se llevaron a cabo dos estudios independientes con complejos de rutenio, como [RuCl(p-cimeno)($R_2PCH_2CH_2NH_2$)]Cl [p-cimeno = $CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$][42] y [RuH{N($CH_2CH_2P^iPr_2$}$_2$)$_2$].[43] Estos complejos inducen únicamente la liberación de un equivalente de H_2 del AB a temperatura ambiente y con cargas de catalizador inferiores al 0.03% mol. Los mecanismos propuestos para estas reacciones de nuevo involucran la coordinación de un enlace B-H al centro metálico, y posterior activación de los enlaces B-H y N-H para generar complejos dihidruro que sufrirían procesos de deshidrogenación. Una estrategia interesante en algunos casos es la codeshidrogenación de aductos, analizada en uno de estos estudios para el complejo [$RuCl_2$($^iPrPCH_2CH_2NH_2$)$_2$],[42] gracias a que en la deshidrogenación de $MeH_2N{\cdot}BH_3$ se liberan 2 equivalentes de H_2, se consigue aumentar la cantidad de H_2 desde el AB realizando la codeshidrogenación.

Tal como hemos comentado anteriormente, el grupo de Shimoi ha realizado estudios de coordinación de aductos amina y fosfina-borano, empleando complejos organometálicos mononucleares de metales de los grupos 6, 7 y 8.[6] En el marco de estos estudios se ha encontrado que los complejos hexacarbonilo de Cr, Mo y W [$M(CO)_6$] catalizan la deshidrogenación de distintos aductos amina-borano sustituidos en el nitrógeno bajo condiciones de activación fotoquímica, generándose los correspondientes aminoboranos monoméricos o dímeros según el tamaño de los sustituyentes.[44] A partir de estudios teóricos, se ha propuesto un mecanismo basado en la generación de los intermedios de 14 electrones de tipo [$M(CO)_4$] como especies activas de la deshidrogenación. Estos compuestos altamente insaturados serían entonces capaces de promover la activación de los enlaces N-H y B-H, en etapas de reacción sucesivas, generándose el correspondiente aminoborano y especies metálicas dihidruro que posteriormente sufrirían la pérdida de hidrógeno.

Como se ha mencionado anteriormente, Manners y colaboradores estudiaron la deshidrogenación de varios aductos amina-borano utilizando el complejo binuclear de hierro [$Fe_2Cp_2(CO)_4$] como catalizador. Como ocurría con los complejos

hexacarbonílicos que acabamos de comentar, las reacciones de deshidrogenación son inducidas mediante activación fotoquímica.[7] De esta manera se consigue la deshidrogenación efectiva de aductos de aminas primarias y secundarias, obteniendo como productos de reacción los correspondientes aminoboranos, excepto para el aducto $MeH_2N{\cdot}BH_3$, para el que se obtiene como producto de deshidrogenación inicial poli(aminoborano) lineal $[MeHN\text{-}BH_2]_n$, que a tiempos más largos de reacción se transforma en el derivado de tipo boracina $[MeN\text{-}BH]_3$. Este sistema también es activo en la deshidrogenación de AB, en el que se genera como producto inicial el compuesto BCDB, que finalmente evoluciona a boracina a tiempos largos de reacción (Esquema 9). Aunque no se ha estudiado en detalle el mecanismo de esta reacción, en experimentos estequiométricos se ha detectado la formación del hidruro mononuclear $[FeCpH(CO)_2]$, que sería la especie activa en estas reacciones.



Esquema 9: Deshidrogenación del aducto AB catalizada por el dímero $[Fe_2Cp_2(CO)_4]$.

Posteriormente han aparecido otros complejos de hierro que presentan actividad catalítica en este tipo de procesos (Figura 2). A pesar de ello, algunos de estos complejos son relativamente inestables en las condiciones de reacción empleadas (60 ºC), y las especies activas en estas reacciones no han podido ser determinadas. Otro dato interesante es la selectividad de estas reacciones. Así, en la deshidrogenación de AB catalizada por los compuestos $[Fe(PCy_3)\{N(SiMe_3)\}_2]$, $[Fe(depe)\{N(SiMe_3)\}_2]$ (depe = 1,2-bis(dietilfosfino)etano) y $[Fe(Cy_2PCH_2CH_2NPh)_2]$ se obtiene una mezcla de poli(aminoborano) y poliboracileno, siendo el complejo con dos ligandos bidentados relativamente más estable en las condiciones de reacción. Por el contrario, en la reacción del complejo $[Fe(Cy_2PCH_2CH_2PCy_2)(PhNCH_2CH_2NPh)]$ se genera exclusivamente poli(aminoborano) y además a una velocidad significativamente superior, observaciones para las que los autores no pudieron encontrar una explicación satisfactoria.[45]

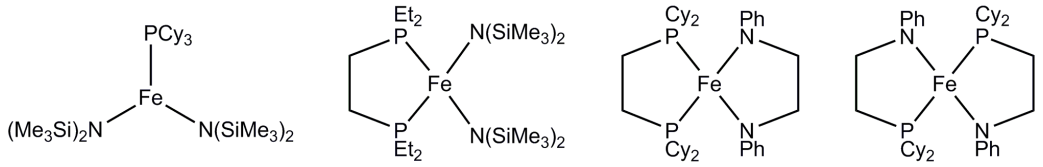


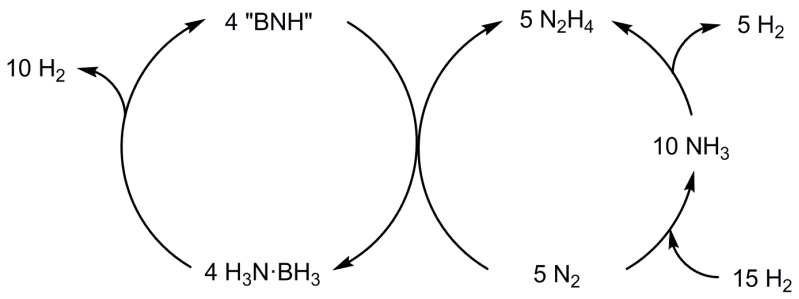
Figura 2: Complejos de hierro estabilizados por ligandos P y N-dadores usados como precatalizadores en la deshidrogenación del AB.

1.6 ESTRATEGIAS DE RECICLAJE.

Un requisito fundamental para que los aductos amina-borano puedan ser utilizados en almacenamiento de hidrógeno es, sin duda, la existencia de rutas fáciles para regenerar el combustible gastado. Como es obvio, el método de regeneración depende en gran medida de los productos generados, que a su vez dependen del método de deshidrogenación empleado. En cualquier caso, como ya mencionamos anteriormente, los compuestos con enlaces B-N producidos por termólisis son preferibles a los compuestos con uniones B-O formados en reacciones de hidrólisis o hidrotermólisis desde el punto de vista de la regeneración. Por el mismo criterio, tampoco es deseable que la deshidrogenación sea completa, dado que entonces se produciría nitruro de boro (BN), que es un material cerámico muy estable y difícil de hidrogenar.[4]

Dado el interés en estos aductos, se han propuesto e investigado muchos métodos químicos para regenerar el AB consumido a partir de los productos "BNH_x" ($1 < x < 2$). Los primeros estudios de regeneración proponían un proceso en dos etapas: digestión y reducción. Así, los productos de deshidrogenación se tratan en un primer paso con un medio ácido fuerte (HCl y $AlCl_3$), lo que rompe los enlaces B-N transformando todo el B en BCl_3 y todo el N en NH_4Cl. En etapas posteriores los enlaces B-X generados se pueden reducir mediante reductores químicos o electroquímicos, mientras que el cloruro de amonio se trataría térmicamente para regenerar amoniaco y HCl. Sin embargo, debemos señalar que estos procesos requieren altas temperaturas, y que algunas de las etapas no han sido rigurosamente estudiadas experimentalmente, lo que dificulta la aplicación de este tipo de procesos en la regeneración a gran escala.[46]

Como alternativa a este proceso se han realizado estudios en los que el tratamiento inicial genera especies con enlaces más débiles tales como B-S. Así, el tratamiento del combustible gastado con *o*-bencenotiol (**BDT**) permite obtener (BDT)B-H,[47] que posteriormente puede ser transformado en AB usando hidruros de estaño.[48] Sin embargo, este último paso es el más problemático, pues requiere el uso de hidruros de estaño que hace que el proceso global no sea viable económicamente a gran escala. Para finalizar comentaremos dos de los estudios de regeneración más recientes. El primero se basa en el tratamiento de materiales de tipo poliboracileno (BNH_x) con hidracina (N_2H_4) en NH_3 líquido, en reactores presurizados y bajo condiciones térmicas muy suaves (40 ºC), lo que permite regenerar AB en cantidades prácticamente cuantitativas (Esquema 10).[49] El principal inconveniente de este método es la necesidad de disponer de grandes cantidades de hidracina.



Esquema 10: Regeneración de AB usando hidracina e hidrógeno.

Finalmente, también se han desarrollado estudios utilizando complejos metálicos para llevar a cabo la regeneración. Así, en 2012 se ha llevado a cabo un estudio que describe una estrategia para reducir la metilboracina ($B_3N_3Me_6$) como modelo de combustible gastado, empleando borohidruros y ácidos próticos. Este derivado de la boracina se activa por coordinación al fragmento [$Cr(CO)_3$], lo que facilita la etapa de transferencia de hidruro estabilizando los intermedios de reacción. Posteriormente, el tratamiento con ácidos de aniones poco coordinantes permiten obtener el correspondiente producto de hidrogenación del anillo.[50] La secuencia de reacciones que tiene lugar representa el primer caso bien definido de una reducción de una alquilboracina mediada por un metal, que por su similitud a los productos de deshidrogenación del AB, proporciona la base para una posible nueva estrategia de regenerar los enlaces B-N.

2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

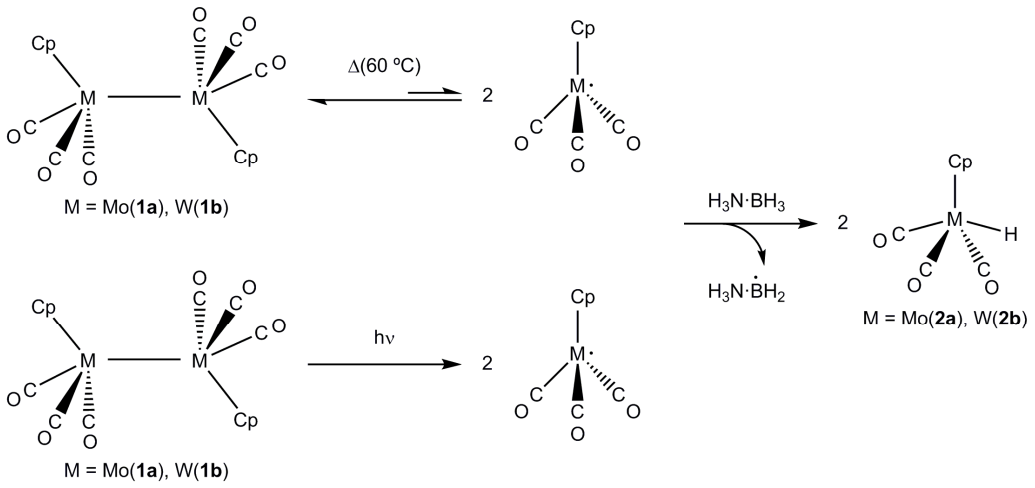
2.1 ESTUDIOS DE DESHIDROGENACIÓN CATALITICA DE ADUCTOS AMINA-BORANO.

Tal como se ha visto a lo largo de la Introducción, en la actualidad existe un gran interés en el estudio de la deshidrogenación de los aductos amina-borano por su potencial uso en almacenamiento de hidrógeno. De acuerdo con los objetivos planteados inicialmente para este Trabajo de Investigación recogidos en la Sección 1.1, en primer lugar nos propusimos realizar un estudio comparativo de la velocidad de deshidrogenación del aducto $H_3N{\cdot}BH_3$ empleando como catalizadores los complejos binucleares con enlace sencillo metal-metal [$M_2Cp_2(CO)_6$] [M = Mo (**1a**), W (**1b**)], cuando estas reacciones se llevan a cabo bajo condiciones de activación fotoquímica inicial, frente a las reacciones con activación térmica que fueron estudiadas previamente por nuestro grupo de investigación.[8] Como extensión lógica de estos trabajos previos, en segundo lugar presentaremos los resultados del estudio de deshidrogenación de distintos aductos amina-borano ($H_3N{\cdot}BH_3$, ^{t}BuH$_2$N·BH$_3$ y Me$_2$HN·BH$_3$) empleando como catalizadores complejos binucleares de molibdeno estabilizados por ligandos difosfina tales como [$Mo_2Cp_2(\mu$-dppm$)(CO)_4$] (**1c**), [$Mo_2Cp_2(\mu$-dppm$)(CO)_2$] (**3a**) y [$Mo_2Cp'_2(\mu$-dppm$)(CO)_2$] (**3a'**). Para finalizar, comentaremos brevemente los posibles mecanismos involucrados en estos procesos, con el apoyo de los datos experimentales obtenidos sobre las especies metálicas presentes en el medio de reacción.

2.1.1 Estudio comparativo de la velocidad de deshidrogenación térmica de AB catalizada por los complejos [$M_2Cp_2(CO)_6$] (M = Mo, W) en presencia o ausencia de activación fotoquímica.

Como hemos comentado en la Introducción, los estudios previos de deshidrogenación de aductos amina-borano empleando como catalizadores los complejos binucleares con enlace sencillo metal-metal [$Fe_2Cp_2(CO)_4$][7] y [$M_2Cp_2(CO)_6$] [M = Cr, Mo (**1a**) y W (**1b**)][8] tienen lugar a través de la formación de los correspondientes hidruros mononucleares de fórmula [$MCpH(CO)_n$] [n = 2, M= Fe; n = 3, M = Cr, Mo (**2a**), W (**2b**)], formados presumiblemente a través de la escisión homolítica del enlace M-M del dímero y posterior abstracción de hidrógeno del

correspondiente aducto amina-borano por las especies radicalarias inicialmente formadas (Esquema 11). Por tanto, dichos hidruros mononucleares serían las especies catalíticamente activas involucradas en las reacciones de deshidrogenación de los aductos. Debe señalarse, no obstante, que en el caso del complejo de hierro esta especie hidruro fue detectada únicamente en reacciones estequiométricas. Además, para los complejos del grupo VI la velocidad de formación de los correspondientes hidruros mononucleares está claramente ligada a la fortaleza del enlace M-M. Así, a temperatura ambiente esta transformación sólo tiene lugar rápida y cuantitativamente para el complejo de Cr, que es el compuesto con el enlace intermetálico más débil y que experimenta espontáneamente una escisión homolítica M-M (Esquema 11). En el caso de los complejos **1a** y **1b,** esta escisión homolítica no tiene lugar a temperatura ambiente y, por tanto, los hidruros mononucleares se forman únicamente bajo condiciones de activación térmica. Sin embargo, bajo las condiciones de reacción empleadas (60 ºC) dicha transformación requiere aproximadamente 12h (Mo) y 24h (W) para completarse, por lo que la concentración de especie activa en estas reacciones es baja en los estadios iniciales de reacción, lo que hace que estos complejos presenten una velocidad global de deshidrogenación de los aductos significativamente más lenta que el complejo de Cr.[8]

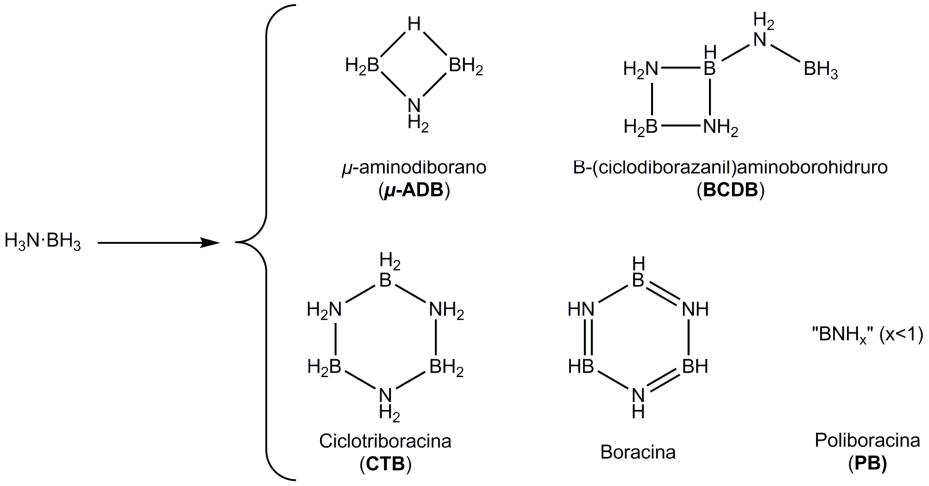


Esquema 11: Formación de los hidruros mononucleares **2a** y **2b**.

Teniendo en cuenta que los complejos dinucleares **1a,b** experimentan fácilmente reacciones de escisión homolítica M-M bajo activación fotoquímica, parece razonable asumir que en estas condiciones la formación de los hidruros **2a,b** pueda completarse

rápidamente, dando lugar por tanto a un aumento de la velocidad global de deshidrogenación de los aductos.

Con el fin de evaluar esta posibilidad hemos realizado un estudio comparado de la velocidad de reacción de deshidrogenación del aducto AB usando los complejos **1a,b** bajo activación térmica exclusivamente, y bajo activación fotoquímica inicial y tratamiento térmico posterior. Para ello, hemos seguido un procedimiento similar al empleado previamente por nuestro grupo, de manera que los estudios de deshidrogenación se realizaron añadiendo cantidades catalíticas (5% mol) de los complejos dinucleares **1a,b** a una disolución de AB en THF (0.23 M) en un tubo de RMN con cierre Young. Posteriormente, para las reacciones bajo activación térmica exclusiva, estas disoluciones se calientan a 60 ºC durante el período de tiempo deseado. Para los experimentos bajo activación fotoquímica inicial se prepararon del mismo modo disoluciones de los complejos **1a,b** y de AB (0.23 M) en THF, que fueron sometidas a irradiación con luz visible-ultravioleta durante 10 minutos a temperatura ambiente. Dichas mezclas se calentaron a continuación a 60 ºC durante el intervalo de tiempo deseado. En ambos casos el progreso de las reacciones se siguió mediante RMN de $^{11}B\{^{1}H\}$ y ^{11}B, y los productos de deshidrogenación se caracterizan por comparación con los datos espectroscópicos recogidos en la literatura científica (Esquema 12). Las especies metálicas presentes en el medio de reacción se evaluaron mediante espectroscopia de infrarrojo tras finalizar las reacciones catalíticas. Todos los resultados obtenidos en estos experimentos aparecen recogidos en la Tabla 1.



Esquema 12: Representación simplificada de los productos de la reacción de deshidrogenación de AB catalizada por los complejos **1a,b**.

Tabla 1. Conversiones finales y distribución de productos observados en las reacciones de deshidrogenación de AB catalizadas por los complejos **1a,b** (5% mol) en THF a 60 ºC, con y sin activación fotoquímica inicial.[a]

Especie	1a		1a (hv)		1b				1b (hv)				Blanco
	6h	12h	6h	12h	6h	12h	24h	34h	6h	12h	24h	34h	22h
μ-ADB	34	21	28	20	4	6	10	13	10	7	7	0	0
BCDB	27	15	13	9	56	63	41	33	21	21	10	0	72
CTB[b]	20	7	13	5	36	20	19	17	10	10	10	4	24
Boracina	18	41	36	46	4	9	24	29	51	53	58	46	4
PB[c]	1	16	10	20	0	2	6	8	8	9	15	50	0
Conv.(%)	45	88	72	93	14	40	66	80	74	81	97	100	20

[a] La conversión y distribución de productos se han calculado por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$. [b] La señal de $^{11}B\{^1H\}$ del CTB queda solapada con una de las señales del BCDB, por lo que su porcentaje se calcula por diferencia. [c] El % del PB se realiza por mol de boro, es decir, en base al correspondiente monómero ($-BNH_x-$, $x<1$).

De acuerdo con los resultados previos obtenidos por nuestro grupo de investigación, la primera observación importante es que los complejos **1a,b** actúan como catalizadores eficientes en la deshidrogenación de AB tanto térmicamente como tras la activación inicial fotoquímica, presentando reacciones significativamente más rápidas que en ausencia de catalizador (blanco). Además, también se observa que la irradiación con luz visible-ultravioleta de las mezclas de reacción provoca un aumento significativo de la velocidad de deshidrogenación del aducto, tal y como demuestran los valores de conversión total. Este efecto de aceleración de la velocidad de deshidrogenación es particularmente notable en el caso del complejo de wolframio **1b**, para el cual bajo activación térmica se observa una conversión del 80% tras 34h de reacción, mientras que tras la irradiación fotoquímica y posterior calentamiento dichas altas conversiones se logran tras aproximadamente seis horas de reacción.

Por el contrario, los productos de deshidrogenación generados en ambos casos son similares (Esquema 12), siendo a su vez parecidos a los observados en el blanco de reacción, aunque su distribución sí se ve alterada. Así, cuando la conversión es baja los productos mayoritarios son los que proceden de la pérdida de un equivalente de hidrógeno, en particular BCDB y CTB. Sin embargo, a medida que aumenta el grado de conversión se incrementa la cantidad de boracina generada (pérdida de 2 equivalentes

de H_2), que es en general el producto mayoritario a tiempos de reacción suficientemente prolongados. Junto con la boracina también se observa la formación de PB como producto de la deshidrogenación, que no se produce en cantidades apreciables en las reacciones en ausencia de catalizador, y que es el producto mayoritario en el caso del compuesto **1b** bajo condiciones de activación fotoquímica. Debemos señalar que la etapa de activación fotoquímica no produce una deshidrogenación significativa del aducto, como demuestran las bajas conversiones (inferiores al 1%) obtenidas para mezclas de reacción sometidas a irradiación con luz visible-ultravioleta pero que no han sido sometidas a calentamiento.

En cuanto a las especies metálicas involucradas en estas reacciones, en trabajos previos se observó que para el complejo de molibdeno **1a** la única especie en el medio de reacción a tiempos de reacción largos es el hidruro mononuclear **2a**, mientras que para el complejo de wolframio se observa una mezcla del correspondiente hidruro **2b** y del dímero de partida **1b**. En nuestro caso, la activación fotoquímica inicial trasforma cuantitativamente los complejos dinucleares **1a,b** en los correspondientes hidruros de tipo **2**, que son las únicas especies observadas experimentalmente en el medio de reacción.

A la vista de estos resultados, la mayor velocidad de deshidrogenación obtenida para las reacciones con activación fotoquímica inicial sería debida a la mayor cantidad de hidruro disponible en el medio tras la irradiación fotoquímica, lo que estaría de acuerdo con la propuesta de que estas especie hidruro son las especies activas en estos procesos de deshidrogenación.

2.1.2 Deshidrogenación térmica de AB catalizada por complejos dinucleares de molibdeno estabilizados por ligandos difosfina.

Como extensión lógica de los trabajos previos del grupo, se propuso como segundo objetivo el estudio de complejos dinucleares de molibdeno estabilizados con ligandos puente difosfina como catalizadores de la deshidrogenación de diferentes aductos amina-borano, comenzando por el propio AB. Dado el carácter esencialmente dador de los ligandos difosfina, se espera que la sustitución de dos ligandos carbonilo por un grupo difosfina en estos complejos dinucleares genere centros dimetálicos con una mayor densidad electrónica y una menor tendencia a la fragmentación en complejos

mononucleares. En particular, para comenzar nuestro estudio se eligió el complejo con enlace sencillo metal-metal [$Mo_2Cp_2(\mu$-dppm$)(CO)_4$] (μ-dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$) (**1c**) (Figura 3) que sido descrito previamente por nuestro grupo de investigación.[51] Dado que los resultados previos de nuestro grupo demostraron que el complejo insaturado [$Mo_2Cp_2(CO)_4$] también presenta una actividad catalítica significativa en este tipo de procesos, en este trabajo también se ha propuesto el estudio de complejos con enlaces triples metal-metal estabilizados por ligandos puente difosfina, en particular los complejos de 30 electrones [$Mo_2Cp_2(\mu$-dppm$)(CO)_2$] (**3a**) y [$Mo_2Cp'_2(\mu$-dppm$)(CO)_2$] (Cp' = η^5-C_5H_4Me, **3a'**) (Figura 4), que también han sido preparados previamente en nuestro laboratorio y que son fácilmente accesibles.[52]

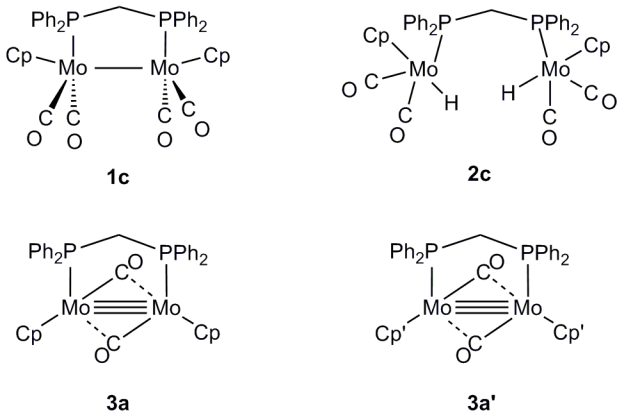


Figura 3: Complejos de molibdeno estabilizados por ligandos difosfina empleados como catalizadores de la deshidrogenación de aductos amina-borano.

Para facilitar el análisis y comparación de los resultados obtenidos, las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en condiciones similares a las descritas para los complejos **1a,b**,[8] aunque se ha disminuido ligeramente la concentración inicial de AB para minimizar la deshidrogenación de los blancos de reacción. En particular, se añadieron cantidades catalíticas (5% mol) de los complejos **1c**, **3a** y **3a'** a disoluciones de AB en THF (0.23 M). Posteriormente estas mezclas se calentaron a 60 ºC durante el tiempo señalado (Tabla 2).

Tabla 2. Conversiones finales y distribución de productos observados en las reacciones de deshidrogenación de AB catalizadas por los complejos **1c**, **2c** y **3a,a'** (5% mol) en THF a 60 ºC.[a]

Especie	1c	2c				3a			3a'				
	6h	6h	12h	24h	46h	6h	12h	24h	6h	12h	24h	60h	9 días
μ-ADB	0	0	0	1	5	0	0	3	0	0	0	2	0
$H_3B{\cdot}$dppm	36	5	7	5	7	5	5	6	6	7	8	12	13
BCDB	54	76	55	39	28	61	48	34	54	39	28	16	1
CTB[b]	10	12	22	31	31	15	26	30	22	28	39	44	37
Boracina	0	5	12	18	22	13	15	20	12	15	16	18	35
PB[c]	0	2	4	6	7	6	6	7	6	11	9	8	14
% Conv.	16	46	67	78	92	43	56	75	45	56	65	86	100

[a] La conversión y distribución de productos se calculan por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$. [b] La señal de $^{11}B\{^1H\}$ del CTB queda solapada con una de las señales del BCDB, por lo que su porcentaje de distribución se calcula por diferencia. [c] El % del PB se realiza por mol de boro, es decir, en base al correspondiente monómero ($-BNH_x-$, x<1).

Como se puede observar, el complejo con enlace sencillo metal-metal **1c** presenta una baja actividad catalítica en la deshidrogenación de AB, produciendo una conversión ligeramente superior a la obtenida en experimentos en ausencia de catalizador (20% tras 22h). Además, en las condiciones de reacción empleadas este complejo no es estable y se transforma completamente en una mezcla de compuestos, siendo las especies mayoritarias el complejo con enlace triple metal-metal **3a**, el complejo $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-}Ph_2PCH_2)(\mu\text{-}PPh_2)(CO)_2]$[52] y el dihidruro $[Mo_2Cp_2H_2(\mu\text{-dppm})(CO)_4]$ (**2c**).[51] Los dos primeros complejos son productos derivados de la descarbonilación térmica del compuesto **1c** en ausencia de AB;[52] en cambio, el dihidruro **2c** no lo es, y por tanto su formación debe seguir mecanismos similares a los que dan lugar a los hidruros mononucleares **2a,b** en las reacciones catalíticas de los dímeros **1a,b**. Dado que los complejos hidruro son las especies activas en estas reacciones de deshidrogenación, decidimos comprobar si la baja conversión observada para **1c** se debe a la baja cantidad del dihidruro **2c** generada en las condiciones de reacción empleadas. Para ello hemos usado como catalizador el propio complejo dihidruro **2c**, que es fácilmente accesible a partir de **1c** por reducción del complejo $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_4]$ y posterior protonación.[51] Como se puede observar en la Tabla 2, este es el caso, puesto que el dihidruro **2c** exhibe una actividad catalítica comparable a la mostrada por el complejo

hexacarbonílico **1a**. En cuanto a los complejos con enlace triple, se observa una tendencia similar, de modo que presentan una actividad catalítica comparable a la del correspondiente derivado tetracarbonílico [$Mo_2Cp_2(CO)_4$].

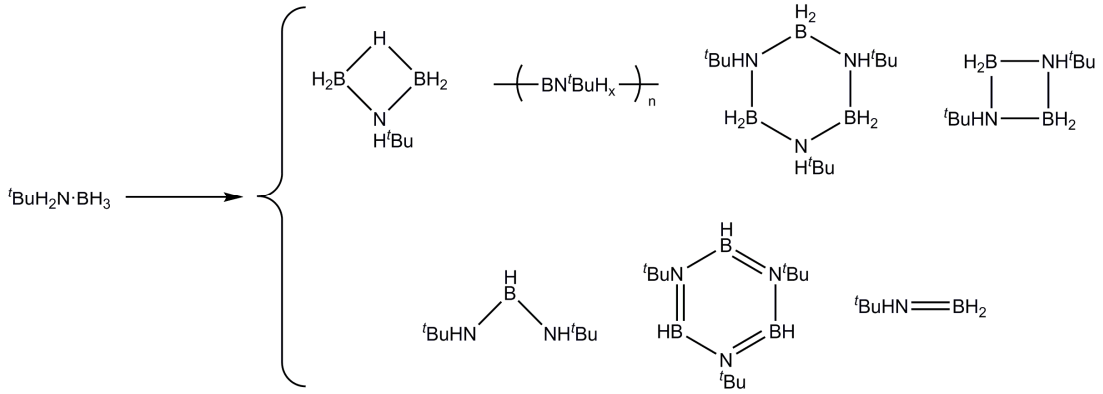
Sin embargo, sí que se han observado algunas diferencias significativas entre los complejos con ligando difosfina y sus análogos con ligandos CO. Así, aunque a tiempos cortos de reacción el grado de deshidrogenación (conversión) es similar (**2c**) o ligeramente superior (**3a,a'**), a tiempos de reacción más prolongados es comparativamente menor, de modo que en el caso de los complejos con ligandos difosfina se requieren calentamientos más prolongados para alcanzar conversiones cuantitativas del aducto AB. Por otro lado, aunque los productos de deshidrogenación son similares a los formados cuando se emplean los complejos carbonílicos correspondientes, hay algunas diferencias significativas. En primer lugar, a tiempos de reacción similares el grado de deshidrogenación es mayor para los complejos carbonílicos, ya que estos presentan mayores proporciones de productos como boracina o PB, que representan una mayor deshidrogenación que las especies mayoritarias en las reacciones de los complejos con ligandos difosfina (BCDB o CTB). Esto implica que la deshidrogenación de estas especies intermedias es comparativamente más lenta en las reacciones de los complejos con ligandos difosfina que en las de sus análogos carbonílicos. En segundo lugar, la cantidad de μ-aminodiborano en las mezclas de reacción es menor para los complejos con ligandos difosfina. Dicha supresión puede estar relacionada con la presencia de cantidades apreciables del aducto dppm·BH_3 en las reacciones de los complejos con ligando dppm. Así, estos productos provienen de procesos laterales de reacción en los que la ruptura del enlace B-N en el AB tiene lugar de un modo preferente a los procesos de deshidrogenación. Estos procesos conllevan presumiblemente la liberación de NH_3 y BH_3, de modo que a la temperatura de reacción el primero pasa a la fase gaseosa rápidamente, mientras que el segundo en presencia de pequeñas cantidades de dppm libre (generadas a través de la descomposición del complejo metálico) generaría el correspondiente aducto dppm·BH_3. Por el contrario en las reacciones que no presentan ligandos difosfina, este BH_3 liberado sería, bien atrapado por el THF para generar el correspondiente aducto, o podría reaccionar con AB para generar μ-ADB, como han demostrado recientemente experimentos independientes del grupo del Prof. Shore.[53]

2.1.3 Estudio de la deshidrogenación térmica de aductos amina-borano sustituidos.

Como se ha explicado en la sección anterior, los complejos de molibdeno con ligandos fósforo dadores **2c**, **3a** y **3a'** presentan una actividad catalítica significativa en la deshidrogenación de AB, que es el aducto amina-borano más interesante con vistas al empleo en almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, el estudio de las reacciones de deshidrogenación de aductos sustituidos en el átomo de boro o de nitrógeno también ha generado un gran interés en los últimos años. Por ello, se decidió completar este estudio analizando la actividad catalítica de algunos de los complejos anteriores en procesos de deshidrogenación de aductos amina-borano mono- y di-sustituidos en el átomo de N, en concreto de $^{t}BuH_2N{\cdot}BH_3$ y $Me_2HN{\cdot}BH_3$.

2.1.3.1 Deshidrogenación térmica del aducto $^{t}BuH_2N{\cdot}BH_3$.

De manera análoga a los experimentos realizados para el AB, se realizó el seguimiento de la reacción de deshidrogenación del aducto $^{t}BuH_2N{\cdot}BH_3$ mediante espectroscopia de RMN de $^{11}B\{^{1}H\}$ y ^{11}B. De acuerdo con experimentos previos, el $^{t}BuH_2N{\cdot}BH_3$ es más estable térmicamente que el AB, descomponiendo a temperaturas entre 120-140 ºC,[5] de forma que una disolución (1.30 M) en THF permanece estable en las condiciones de trabajo utilizadas (60 ºC). En cambio, al añadir cantidades catalíticas (5% mol) de los complejos **2c** y **3a** en dichas disoluciones se induce la deshidrogenación. Las conversiones y los productos generados en estas reacciones aparecen recogidos en el Esquema 13 y la Tabla 3, observándose en primer lugar que las reacciones de deshidrogenación catalítica del aducto $^{t}BuH_2N{\cdot}BH_3$ son más lentas que en el caso del AB.



Esquema 13: Productos generados en la deshidrogenación térmica del aducto ^{t}BuH$_2$N·BH$_3$.

Tabla 3. Conversiones finales y distribución de productos observados en las reacciones de deshidrogenación del aducto ^{t}BuH$_2$N·BH$_3$ catalizada por los complejos **2c** y **3a** (5% mol) en THF a 60 ºC.[a]

Especie	1a			2c	3a				
	14h	**44h**	**62h**	**12h**	**12h**	**24h**	**48h**	**60h**	**70h**
H_3B·dppm	0	0	0	0	1	1	1	1	1
B_2H_4(μ-NH^{t}Bu)(μ-H)	50	28	15	25	18	13	7	5	4
HB(NH^{t}Bu)$_2$	4	16	16	75	35	27	19	18	17
^{t}BuHN=BH$_2$	4	3	1	0	1	1	1	1	2
(H$_2$B-NH^{t}Bu)$_n$[b]	31	9	6	0	0	0	0	0	0
Polímero I[b]	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Polímero II[b]	5	4	2	0	25	21	20	21	20
(H$_2$B-NH^{t}Bu)$_{2-3}$[b]	6	38	49	0	20	34	43	44	43
(HB-N^{t}Bu)$_3$	0	2	10	0	0	3	9	10	12
% Conv.	20	62	90	3	46	62	84	88	90

[a] La conversión y distribución de productos se calculan por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de ^{11}B{^{1}H}. [b] El % se calcula por mol de boro.

Como se puede observar, el complejo **2c** presenta muy baja actividad catalítica en la deshidrogenación del aducto ^{t}BuH$_2$N·BH$_3$. Así, tras 12 h de reacción solo se alcanza un 3% de conversión, por lo que decidimos no analizar en más detalle su reacción. Por otro

lado, el complejo con enlace triple M-M **3a** sí que presenta una actividad catalítica significativa. De hecho las conversiones obtenidas con el complejo **3a** son superiores a las observadas para su análogo tetracarbonílico [$Mo_2Cp_2(CO)_4$], y comparables a las del hexacarbonilo **1a**.[8]

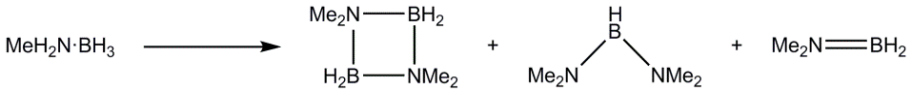
En cuanto a los productos de deshidrogenación observados en esta reacción (Esquema 13), estos son ligeramente distintos a los que se obtienen a partir del AB. De esta forma, en los estadios iniciales se obtienen como productos mayoritarios (H_2B-$NH^tBu)_{2-3}$, $HB(NH^tBu)_2$ y un producto de naturaleza presumiblemente polimérica (polímero II, δ_P = 21.40 ppm). Sin embargo, a medida que aumenta el grado de conversión se observa un incremento de la proporción de los productos (H_2B-$NH^tBu)_{2-3}$ y (HB-$N^tBu)_3$, aunque en este caso el derivado de tipo boracina no llega a obtenerse en grandes cantidades aún a tiempos de reacción muy prolongados. Otra de las diferencias con el AB es que incluso al comienzo de la reacción de deshidrogenación se observa la formación de pequeñas cantidades del correspondiente aminoborano $^tBuHN{=}BH_2$. Este tipo de moléculas son, en general, especies inestables que presentan una elevada tendencia a sufrir reacciones de oligomerización, excepto si los sustituyentes son lo suficientemente voluminosos como para impedir que estos procesos tengan lugar, como en el caso del $^iPr_2N{=}BH_2$. Finalmente, al igual que ocurría en las reacciones del aducto AB, también se han detectado compuestos derivados de la ruptura del enlace B-N, como son el aducto dppm·BH_3 o el compuesto [$B_2H_4(\mu$-$NH^tBu)(\mu$-$H)$], encontrándose el segundo en cantidades significativas.

En cuanto a las especies metálicas presentes en el medio de reacción, el caso de los complejos **2c** y **3a** no se detecta la formación de otras especies metálicas, situación que contrasta con los experimentos realizados con el dímero **1a**, para el cual se observa la formación del complejo aniónico [$MoCp(CO)_3]^-$. Este tipo de aniones ya fueron detectados en los estudios anteriores del grupo,[8] siendo su formación justificada mediante la desprotonación de los correspondientes hidruros mononucleares por la amina libre generada por los procesos de ruptura de enlaces B-N en el aducto de partida. Estos aniones también se detectaron en las reacciones catalíticas de los complejos **1a,b** con el aducto $Me_2HN{\cdot}BH_3$, pero no en las de AB, presumiblemente por la mayor volatilidad que presenta el amoníaco frente a las aminas $NH_2{}^tBu$ y $NHMe_2$, particularmente en reacciones que tienen lugar a 60 ºC. En cualquier caso, la formación

de estos aniones provoca una significativa disminución en la velocidad de deshidrogenación, ya que es una ruta de desactivación de las especies activas, siendo por tanto esta una ventaja del uso del dihidruro **2c** frente a las reacciones con los dímeros hexacarbonílicos.

2.1.3.2 Deshidrogenación térmica del aducto $Me_2HN{\cdot}BH_3$.

Al igual que ocurría en el caso del aducto $^tBuH_2N{\cdot}BH_3$, en la deshidrogenación térmica del $Me_2HN{\cdot}BH_3$ en ausencia de catalizador (1.30 M en THF a 60 ºC) no se observa deshidrogenación alguna del aducto tras 12 h de calentamiento. Sin embargo, la adición de cantidades catalíticas (5% mol) de los complejos **1c**, **2c**, **3a** y **3a'** acelera la reacción de deshidrogenación (Esquema 14 y Tabla 4), aunque el complejo **1c** presenta una actividad catalítica muy baja (2% conversión tras 6 h), siendo además inestable bajo las condiciones de reacción, tal y como ocurría en la reacción con AB.



Esquema 14: Productos generados en la deshidrogenación térmica del aducto $Me_2HN{\cdot}BH_3$.

Tabla 4. Conversiones finales y distribución de productos observados en las reacciones de deshidrogenación del aducto $Me_2HN{\cdot}BH_3$ catalizada por los complejos **1c**, **2c**, **3a** y **3a'** (5% mol) en THF a 60 ºC.[a]

Especie	**1c**	**2c**			**3a**	**3a'**		
	6h	**6h**	**12h**	**24h**	**12h**	**6h**	**12h**	**18h**
$H_3B{\cdot}dppm$	0	0	0	0	0	4	2	2
$Me_2N{=}BH_2$	0	7	3	3	0	2	1	0
$HB(NMe_2)_2$	25	22	10	5	1	16	7	6
$(Me_2N\text{-}BH_2)_2$	75	71	87	92	99	78	90	92
% Conv.	2	8	15	18	100	31	53	78

[a] La conversión y distribución de productos se calculan por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$.

Entre el resto de catalizadores evaluados, cabe destacar la efectividad del complejo con enlace triple **3a**, para el que se alcanzan conversiones cuantitativas del aducto en tiempos relativamente cortos de reacción (12 h). En contra, el complejo **3a'** es ligeramente menos efectivo que **3a**, aunque debemos señalar que ambos compuestos son significativamente más activos que los complejos tetracarbonílico [$Mo_2Cp_2(CO)_4$] o hexacarbonílico **1a**, lo que apunta a un efecto beneficioso de la presencia de los ligandos difosfina en estos complejos.[8] Finalmente, el dihidruro **2c** presenta una actividad catalítica moderada en la reacción de deshidrogenación (18% conversión tras 24 h), siendo su actividad incluso inferior a la encontrada previamente para el complejo **1a**.

Independientemente del complejo metálico empleado como catalizador, la especie mayoritaria en la deshidrogenación es el dímero cíclico [$Me_2N\text{-}BH_2]_2$, que es prácticamente el único producto generado en el caso del complejo **3a**. En proporciones mucho menores también se ha detectado la formación del correspondiente aminoborano [$Me_2N{=}BH_2$], así como de dos productos provenientes de procesos de escisión del enlace B-N en el aducto de partida, como son el aducto dppm·BH_3 y [$HB(NMe_2)_2$].

En cuanto a las especies metálicas presentes en el medio de reacción, se observó que los complejos con enlaces triple M-M **3a,a'** permanecen esencialmente inalterados en el medio de reacción, mientras que para el dihidruro **2c** se observó únicamente una pequeña descomposición, como evidencia la liberación de difosfina en baja proporción.

2.1.4 Comparativa de la actividad catalítica de diversos complejos metálicos de la literatura.

A continuación, se va a realizar una breve comparación de algunos de los catalizadores más eficientes en la deshidrogenación de aductos amina-borano comentados durante la presente Memoria con el complejo [$Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2$] (**3a**), el más efectivo de los estudiados en el presente Trabajo.

En la deshidrogenación del aducto AB, uno de los catalizadores de la literatura a destacar es el complejo [$Ni(NHC)_2$] descrito por Baker y col., debido a que la reacción se lleva a cabo a la misma temperatura empleada en nuestro caso (60 ºC), aunque con mayores cargas de catalizador. Este catalizador alcanza conversiones cuantitativas en 4h

de reacción, presentando el inconveniente de que el catalizador se descompone en las condiciones de reacción. Lo mismo le ocurre al catalizador de Baker y Gordon de hierro [Fe(depe)($Cy_2PCH_2CH_2PCy_2$)], que a pesar de tener una alta actividad catalítica a temperatura ambiente, no es estable.

Tabla 5. Condiciones de reacción y conversiones de diversos catalizadores empleados en la deshidrogenación del AB.

	Catalizador	**Carga (%mol)**	**Dvte.**	**T (ºC)**	***t* (h)**	**Conv. (%)**
Manners (2001)[33]	[Rh(1,5-cod)(μ-Cl)]$_2$	1.5	Diglyme	45	72	99
Goldberg y Heinekey (2006)[35]	[(POCOP)Ir(H)$_2$]	0.5	THF	25	0.23	99
Baker (2007)[38]	Ni(NHC)$_2$	10	Diglyme	60	4	99
Manners (2011)[7]	[$Fe_2Cp_2(CO)_4$]	5	THF	hν	3	95
Baker y Gordon (2012)[45]	[Fe(depe)($Cy_2PCH_2CH_2PCy_2$)]	5	THF	25	15	100
Resultados Previos Grupo (2012)[8]	[$Cr_2Cp_2(CO)_6$]	5	THF	58	4	96
Este trabajo (2013)	[Mo_2Cp_2(μ-dppm)$(CO)_2$]	5	THF	60	24	75

Por otra parte, utilizando el complejo **3a** se logran deshidrogenaciones cuantitativas del aducto $Me_2HN{\cdot}BH_3$ a temperaturas moderadas (60 ºC) y tras un período relativamente corto de calentamiento (12 h). Estos datos deben compararse con las deshidrogenaciones mucho más rápidas descubiertas por Shimoi, aunque se emplea activación fotoquímica, o Manners para el complejo [$TiCp_2$].

Tabla 6. Condiciones de reacción y conversiones de diversos catalizadores empleados en la deshidrogenación del $Me_2HN{\cdot}BH_3$.

	Catalizador	Carga (% mol)	Dvte.	T (ºC)	*t* (h)	Conv. (%)
Manners (2001)[33]	$[Rh(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})]_2$	0.5	Tolueno	45	24	100
Manners (2006)[39]	$[TiCp_2]$	2	Tolueno	20	4	100
Shimoi (2008)[6]	$[Cr(CO)_6]$	5	THF	hν	1	95
	$[Mo(CO)_6]$	5	THF	hν	1	90
	$[W(CO)_6]$	5	THF	hν	1	84
Berke (2009)[54]	$[ReBrH(NO)(PR_3)]$ (R = ^{i}Pr, Cy)	1	Benceno	75	1.3	93
Manners (2009)[55]	$[RhCl(PHCy_2)_3]$	1	Tolueno	20	20	100
Manners (2011)[7]	$[Fe_2Cp_2(CO)_4]$	5	THF	hν	6	80
Resultados Previos Grupo (2012)[8]	$[Cr_2Cp_2(CO)_6]$	5	THF	58	14	89
Este trabajo (2013)	$[Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2]$	5	THF	60	12	100

2.2 MECANISMOS DE DESHIDROGENACIÓN.

Como se ha visto durante la Introducción, los mecanismos de deshidrogenación de aductos amina-borano catalizada por muchos de los complejos metálicos son poco conocidos, ya que se dispone de pocos datos acerca de los intermedios de reacción. A pesar de que en este caso tampoco disponemos de datos definitivos acerca de todas las posibles especies involucradas, sí se ha recogido la información experimental suficiente para proponer mecanismos razonables, teniendo en cuenta además los estudios previos del grupo con los complejos hexacarbonílicos $[M_2Cp_2(CO)_6]$ y el tetracarbonílico $[M_2Cp_2(CO)_4]$. Dadas las diferentes especies involucradas en estas reacciones, parece

razonable separar las propuestas de mecanismo para el complejo con enlace sencillo **1c** y para los complejos con enlaces triple M-M **3a,a'**.

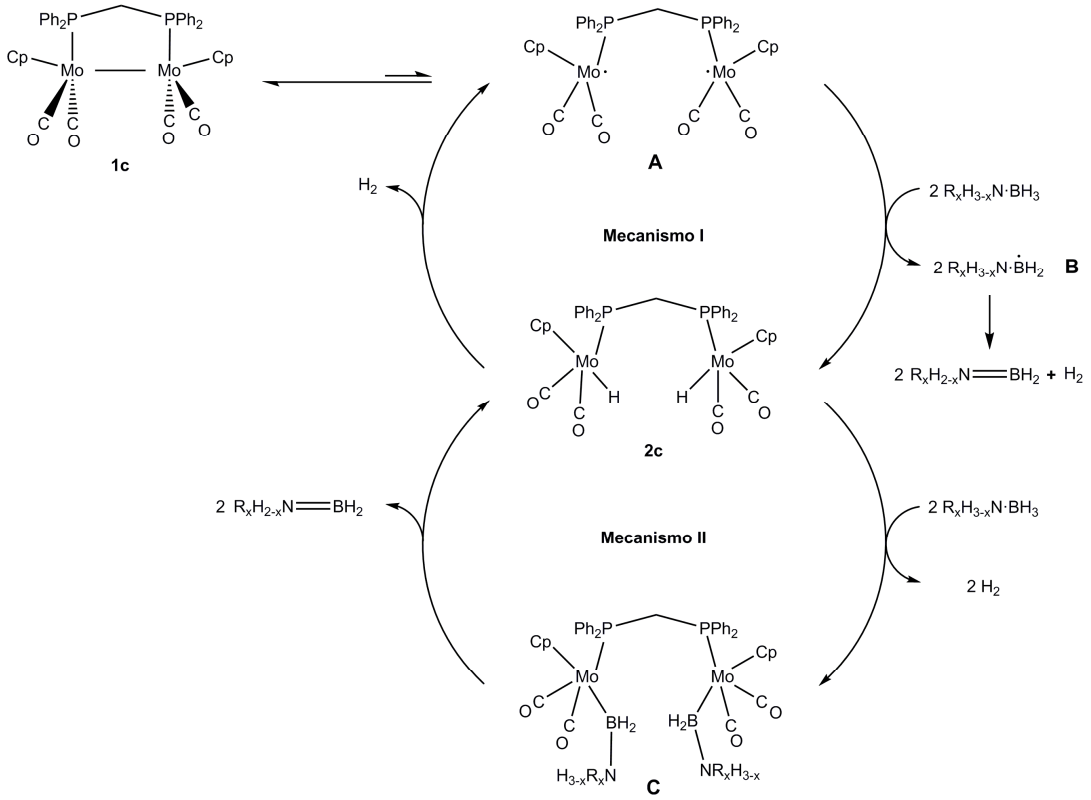
2.2.1 Mecanismo de reacción propuesto para el complejo 1c.

De acuerdo con las observaciones experimentales presentadas, así como con los estudios previos para los complejos [$M_2Cp_2(CO)_6$], el compuesto **1c** sería un precatalizador de la deshidrogenación de aductos amina-borano, siendo el dihidruro **2c** la especie activa. De hecho, como ya comentamos anteriormente, en las reacciones catalizadas por el compuesto **1c** sólo se generan pequeñas cantidades de **2c**, lo que hace que la deshidrogenación del aducto avance muy lentamente. Sin embargo, cuando se usa el propio hidruro **2c** generado independientemente, se observan reacciones de deshidrogenación significativamente más rápidas. La formación de **2c** bajo las condiciones de reacción catalíticas partiendo de **1c** se puede entender a través de la escisión homolítica del enlace metal-metal por activación térmica, para generar pequeñas cantidades del diradical **A** (Mecanismo I en Esquema 15) que, a continuación, abstraería rápidamente un átomo hidrógeno (por centro metálico) del aducto para formar el dihidruro **2c** aunque, como hemos visto, este proceso es poco competitivo, pues partiendo del complejo **1c** se generan únicamente pequeñas cantidades del dihidruro **2c**.

En cualquier caso, el hidruro **2c**, bien generado *in situ* a partir de **1c** o preparado independientemente, debe actuar a través de mecanismos necesariamente similares a los descritos para los complejos mononucleares [$MCpH(CO)_3$] que se generan en las reacciones de los complejos [$M_2Cp_2(CO)_6$], de modo que sólo comentaremos brevemente los aspectos más relevantes.

Una primera opción sería la deshidrogenación térmica del dihiduro **2c** regenerando radicales de tipo **A**, que a su vez reacciona con más aducto abstrayendo hidrógeno para volver a generar **2c** (Mecanismo I en Esquema 15), liberando un radical amino-borilo ($R_xH_{3-x}N{\cdot}\dot{B}H_2$, **B** en Esquema 15), que posteriormente puede evolucionar desprendiendo hidrógeno para generar el correspondiente aminoborano. Como alternativa (Mecanismo II en el Esquema 15), el propio hidruro podría reaccionar directamente con el aducto amina-borano, liberando hidrógeno y generando como intermedio de reacción complejos inestables con ligandos de tipo borilo estabilizados por coordinación con la correspondiente amina (**C** en Esquema 15). En nuestro caso, no

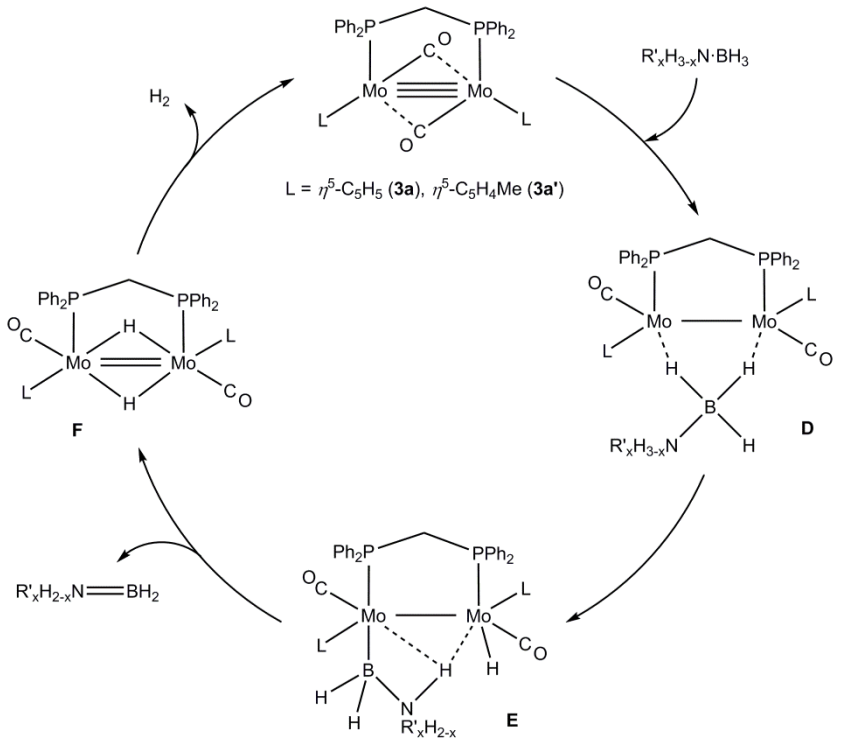
se han detectado este tipo de especies en el medio de reacción, pero sí se disponen de algunos ejemplos en la literatura científica de esta clase de coordinación para ligandos borilo estabilizados por diferentes centros metálicos y ligandos dadores.[44,56] Este ciclo catalítico se completaría con una etapa de β-eliminación del ligando amina-borilo coordinado para regenerar el dihidruro **2c** y liberar el correspondiente aminoborano ($R_xH_{2-x}N{=}BH_2$). Debemos señalar que estas especies aminoborano permiten explicar la formación de la mayoría de productos de deshidrogenación observados mediante reacciones de oligomerización (liberación de un equivalente de hidrógeno) u oligomerización seguida de deshidrogenación (pérdida de dos o más equivalentes de H_2).



Esquema 15: Mecanismo de deshidrogenación de aductos amino-borano catalizada por el complejo tetracarbonilo **1c**.

2.2.2 Mecanismo de reacción propuesto para los complejos con enlace triple metal-metal 3a y 3a'.

Tal como se ha mencionado, las reacciones catalíticas de los complejos con enlace triple **3a,a'** tienen lugar a través de un mecanismo diferente al propuesto para los complejos con enlace sencillo o para el dihidruro **2c**, dado que estas especies permanecen inalteradas en el transcurso de la deshidrogenación, en estos casos, las especies con actividad catalítica son los propios complejos **3a** y **a'** (Esquema 16).



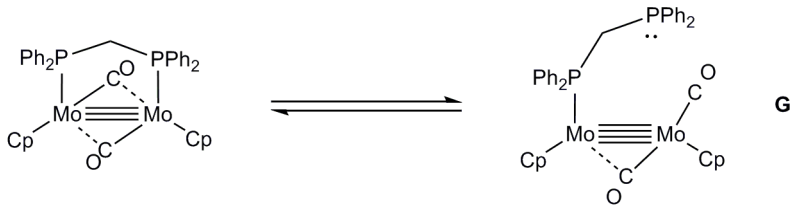
Esquema 16: Mecanismo de deshidrogenación de aductos amino-borano catalizada por los complejos con enlace triple metal-metal **3a,a'**.

De un modo análogo a la propuesta realizada para el complejo tetracarbonílico $[M_2Cp_2(CO)_4]$,[8] el primer paso de la reacción para los compuestos **3a,a'** sería la coordinación del aducto amina-borano al centro bimetálico a través de uno o dos de los enlaces B-H, lo que se vería favorecido por la insaturación coordinativa y electrónica de los centros metálicos en estos complejos insaturados. De esta manera, se generarían intermedios con interacciones agósticas B-H···M (**D** en Esquema 16). A pesar de que no se ha podido detectar ningún intermedio de reacción, este tipo de coordinación se ha

observado previamente en complejos dinucleares relacionados, tales como $[Mn_2(\mu\text{-}BH_4)(\mu\text{-}H)(CO)_6(\mu\text{-dppm})]$[57] o $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-SMe})_2(\mu\text{-}CCH_2Ph)(\mu\text{-}BH_4)]$.[58] En ambos casos, los complejos presentan un ligando tetrahidroborato coordinado a dos centros metálicos a través de dos átomos de hidrógeno. Además, esta coordinación ha sido demostrada también para ligandos puente borano y borilo en el complejo catiónico $[Rh_2H_2(\mu\text{-}\kappa^1{:}\eta^2\text{-}H_2BNMe_3)_2(\mu\text{-}\kappa^1{:}\eta^2\text{-}H_3BNMe_3)(PCy_3)_2]^{2+}$.[59] En cualquier caso, el aporte electrónico del ligando amina-borano coordinado a través de dos uniones BH al centro dinuclear en el intermedio **D** sería de 4 electrones, lo que convierte a dicho intermedio en un complejo de 34 electrones, y por tanto con un enlace sencillo M-M.

En la siguiente etapa tendría lugar la adición oxidante de uno de los enlaces B-H coordinados, formándose un intermedio con ligandos hidruro y amina-borilo (**E** en Esquema 16), similar al propuesto para los hidruros mononucleares comentados en la sección anterior. Sin embargo, en este caso la presencia de dos centros metálicos aumenta el número de modos de coordinación posibles para el ligando amina-borilo. El siguiente paso debería ser una β-eliminación en el intermedio **E**, produciendo el aminoborano correspondiente y una especie dimetálica con dos ligandos hidruro (**F** en el Esquema 16). Este intermedio sería similar al complejo inestable $[Mo_2Cp^*_2(CO)_4(\mu\text{-}H)_2]$ $[Cp^* = \eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5]$ generado en la hidrogenación del compuesto $[Mo_2Cp^*_2(CO)_4]$ bajo condiciones fotoquímicas descrito por Alt y col.[60] Dado que estos mismos autores demostraron que el complejo análogo $[Mo_2Cp_2(CO)_4(\mu\text{-}H)_2]$ no resulta suficientemente estable, no es de extrañar que en nuestro caso el hipotético intermedio de tipo **F** pudiera evolucionar desprendiendo H_2 y regenerando así la especie activa de tipo **3**. De esta forma se completaría el ciclo catalítico, en el que cual de nuevo se generan como productos primarios de deshidrogenación el correspondiente aminoborano e hidrógeno, siendo de nuevo necesaria la existencia de etapas similares sobre productos ya deshidrogenados para explicar la formación de productos de tipo boracina. En cambio, como vimos anteriormente, en algunas de las reacciones de los complejos con ligandos difosfina se generan rápidamente productos de mono deshidrogenación de los aductos amina-borano, mientras que dichos productos son deshidrogenados de un modo mucho más lento. En principio, una explicación sencilla para estas observaciones sería la presencia de unos mayores impedimentos estéricos en los complejos con ligandos difosfina voluminosos, que podrían dificultar la coordinación y deshidrogenación de moléculas más voluminosas como el BCDB o el CTB.

Finalmente un hecho relacionado, aunque de un modo contrario, es la observación de que los complejos **3a,a'**, a pesar de presentar una aparentemente mayor congestión estérica que los correspondientes complejos tetracarbonilo análogos, presentan una velocidad de deshidrogenación superior a estos. Sin embargo, debemos señalar que aunque estos compuestos son isoelectrónicos, no son isoestructurales, de modo que el número de ligandos puente es menor en el caso de los complejos **3a,a'**, lo que supone que el centro dimetálico pueda resultar más accesible que en el complejo $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$. Además, si tenemos en cuenta que en el medio de reacción se observa la formación de pequeñas cantidades del aducto dppm·BH_3, no se puede descartar que algunas de estas reacciones se vean favorecidas por la existencia de procesos de descoordinación reversible de uno de los átomos de fósforo del ligando difosfina, generando así especies con una mayor insaturación coordinativa y electrónica que podrían facilitar las etapas de coordinación del aducto amina-borano, aumentando de esta manera la velocidad de deshidrogenación (Esquema 17).



Esquema 17: Generación de especies con huecos de coordinación por descoordinación de uno de los átomos de fosforo en la difosfina de los complejos **3a,a'**.

3 PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

3.3.1 Espectroscopia de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en los espectrómetros PERKIN-ELMER SPECTRUM 100, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona comprendida entre 2200 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}, donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O de carbonilos metálicos. Para ello, se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm.

3.1.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-400, AV-300 y DPX-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y ajuste de la homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^{1}H se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Para los registros de ^{11}B se ha tomado como referencia la señal del $BF_3 \cdot THF$ en THF a temperatura ambiente, siendo el criterio de signos idéntico al empleado en los espectros de ^{1}H. Todos los espectros de ^{11}B se efectuaron con desacoplamiento total de protón en mezclas THF/C_6D_6, salvo que se especifique lo contrario, expresándose como $^{11}B\{^{1}H\}$.

3.2 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces provistos de válvula de cierre tipo Young, bajo atmósfera de N_2 (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los reactivos sólidos se desoxigenaron a vacío antes de ser empleados. Los disolventes se purificaron previamente de acuerdo con los métodos anteriormente establecidos en la bibliografía,[61] y se destilaron en atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de ser utilizados.

Las reacciones térmicas se llevaron a cabo en tubos de RMN con cierre Young que se mantienen a la temperatura deseada mediante inmersión en un baño de aceite termostatado, exceptuando algunos de los seguimientos de reacción mediante RMN, que fueron calentados a la temperatura deseada dentro del propio espectrómetro.

Los disolventes deuterados empleados en los estudios de RMN fueron previamente desoxigenados y almacenados bajo nitrógeno en presencia de tamices moleculares para eliminar posibles trazas de agua. En todos los estudios realizados se empleó una mezcla THF/C_6D_6 como disolvente de reacción.

Los compuestos $NH_3{\cdot}BH_3$,[62] $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_4]$, $[Mo_2Cp_2H_2(\mu\text{-dppm})(CO)_4]$,[51] $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2]$ y $[Mo_2Cp'_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2]$[52] fueron preparados siguiendo los métodos establecidos en la literatura científica. Los demás reactivos fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados tal y como se recibieron, a excepción de los aductos $^tBuH_2N{\cdot}BH_3$ y $Me_2HN{\cdot}BH_3$, que fueron purificados por doble sublimación y almacenados bajo atmósfera de nitrógeno. Los distintos productos de deshidrogenación fueron identificados a través de sus desplazamientos químicos de RMN de Boro-11, conforme a los valores descritos en la bibliografía para los mismos (Tabla 8).

Tabla 8. Desplazamientos químicos de RMN de ^{11}B de los productos de deshidrogenación de los distintos aductos empleados.

AB	
Especies	**^{11}B (ppm)**
Boracina	30.72
PB	26.65
BCDB	-5.21
	-11.12
	-24.05
CTB	-10.80
$H_3N{\cdot}BH_3$	-21.91
μ-ADB	-26.94
DADB	-36.33

$^{t}BuH_2N{\cdot}BH_3$	
Especies	**^{11}B (ppm)**
Polímero I	40.98
$^{t}BuHN{=}BH_2$	34.55
$(^{t}BuN\text{-}BH)_3$	29.20
$BH(NH\,^{t}Bu)_2$	25.88
Polímero II	21.40
$(^{t}BuHN\text{-}BH_2)_{2\text{-}3}$	-9.15
$(^{t}BuHN\text{-}BH_2)_n$	-13.26
$^{t}BuH_2N{\cdot}BH_3$	-22.81
$B_2H_4(\mu\text{-}NH^{t}Bu)(\mu\text{-}H)$	-26.22

$Me_2HN{\cdot}BH_3$	
Especies	**^{11}B (ppm)**
$Me_2N{=}BH_2$	38.53
$BH(NMe_2)_2$	29.68
$(Me_2N\text{-}BH_2)_2$	6.01
$Me_2HN{\cdot}BH_3$	-12.10
$B(OH)_3$	20.52

3.3 EXPERIMENTOS DE DESHIDROGENACIÓN.

3.3.1 Experimentos en ausencia de catalizador.

Los experimentos fueron llevados a cabo empleando tubos de RMN provistos de cierre Young capaces de soportar las sobrepresiones de hidrógeno generadas. De este modo se transfieren al tubo de RMN 0.7 mL de una disolución del aducto $NH_3{\cdot}BH_3$ (0.23 M) en la mezcla THF/C_6D_6 (30 mL THF + 500 µL C_6D_6). Una vez cerrado el tubo, dicha disolución fue sometida a calentamiento (60 ºC) durante el período de tiempo deseado, registrando los espectros correspondientes en los intervalos de tiempos indicados.

Del mismo modo, para $Me_2NH{\cdot}BH_3$ y $^{t}BuNH_2{\cdot}BH_3$ se transfieren al tubo de RMN 0.5 mL de una disolución del aducto correspondiente (1.30 M) en la mezcla THF/C_6D_6 (20 mL THF + 200 µL C_6D_6). Una vez cerrado el tubo se somete a calentamiento (60 ºC).

3.3.2 Estudio comparativo de las reacciones de deshidrogenación del aducto AB catalizadas por los complejos 1a y 1b en condiciones térmicas y fotoquímicas.

De modo análogo a la deshidrogenación del aducto $NH_3{\cdot}BH_3$ en ausencia de catalizador, estos experimentos fueron llevados a cabo en tubo de RMN provisto de cierre Young. Cada muestra se prepara por duplicado, añadiendo en el tubo de reacción la cantidad necesaria del catalizador [5% mol, 0.033 mmol; 3.8 mg (**1a**); 3.2 mg (**1b**)] y 0.7 mL de la disolución preparada del aducto $NH_3{\cdot}BH_3$ (0.23 M) en la mezcla THF/C_6D_6. A continuación, una de las dos mezclas se somete a 10 min de irradiación con luz ultravioleta, y posteriormente ambas muestras se calientan a 60 ºC durante el tiempo de reacción indicado.

3.3.3 Reacciones catalizadas del aducto $NH_3{\cdot}BH_3$ con los complejos con ligando difosfina.

Al igual que en el caso anterior, estos experimentos fueron llevados a cabo en tubo de RMN provisto de cierre Young. De este modo, en el tubo de reacción se añadió la cantidad necesaria del catalizador [5% mol, 0.033 mmol; 6.3 mg (**1c**); 6.3 mg (**2c**); 5.9 mg (**3a**) 6.1 mg (**3a'**)] y a continuación 0.7 mL de la disolución preparada del aducto $NH_3{\cdot}BH_3$ (0.23 M) en la mezcla THF/C_6D_6. Estas mezclas se calentaron a 60 ºC durante el tiempo de reacción indicado.

3.3.4 Reacciones catalizadas de los aductos $Me_2NH{\cdot}BH_3$ y ^{t}BuNH$_2{\cdot}$BH$_3$.

De modo similar, en un tubo de RMN se añadieron las cantidades necesarias del aducto ^{t}BuNH$_2{\cdot}$BH$_3$ (0.65 mmol, 56.53 mg) y del catalizador [5% mol, 0.033 mmol; 15.9 mg (**1a**); 26.7 mg (**1c**); 24.8 mg (**3a**)], añadiendo a continuación 0.5 mL de la disolución de THF/C_6D_6. Estas disoluciones se congelaron por inmersión en nitrógeno líquido, y la atmosfera de nitrógeno fue evacuada mediante vacío, dejando el tubo bajo vacío estático. Entonces las mezclas se calentaron a 60 ºC durante el período de tiempo indicado. Este mismo método fue empleado en las reacciones del aducto $Me_2NH{\cdot}BH_3$ (0.65 mmol, 56.53 mg)

4 CONCLUSIONES.

En el presente Trabajo se ha llevado a cabo en primer lugar un estudio comparativo de la deshidrogenación del aducto $H_3N{\cdot}BH_3$ catalizada por los complejos binucleares $[Mo_2Cp_2(CO)_6]$ y $[W_2Cp_2(CO)_6]$ bajo activación fotoquímica inicial, con el fin de comprobar el efecto que tiene la transformación dímero-hidruro mononuclear sobre la velocidad de deshidrogenación del aducto. Por otra parte, también se han realizado los estudios de la actividad catalítica con activación térmica de los complejos binucleares de molibdeno estabilizados por ligandos difosfina $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_4]$ (**1c**), $[Mo_2Cp_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2]$ (**3a**) y $[Mo_2Cp'_2(\mu\text{-dppm})(CO)_2]$ (**3a'**) en reacciones de deshidrogenación de aductos amina-borano ($H_3N{\cdot}BH_3$, $^tBuH_2N{\cdot}BH_3$ y $Me_2HN{\cdot}BH_3$). El análisis de todos los resultados observados permite obtener las siguientes conclusiones:

1. Los complejos **1a,b** actúan como catalizadores eficientes en la deshidrogenación de AB tanto térmicamente como tras la activación inicial fotoquímica. Sin embargo, las especies con actividad catalítica en estas reacciones de deshidrogenación son los hidruros mononucleares $[MCpH(CO)_3]$ [M = Mo(**2a**) y W(**2b**)], cuya formación es casi instantánea bajo condiciones de activación fotoquímica inicial, mientras que tiene lugar de un modo más lento en las reacciones netamente térmicas. Por tanto, en las reacciones con activación fotoquímica inicial se observa un aumento significativo en la velocidad de deshidrogenación del aducto AB como consecuencia de la mayor cantidad de hidruro presente en el medio de reacción.

2. La activación fotoquímica inicial en las reacciones de los dímeros **1a,b** no modifica los productos de deshidrogenación generados en las reacciones del aducto AB en comparación con las reacciones térmicas. Dicha irradiación inicial tampoco provoca una deshidrogenación significativa del aducto sin tratamiento térmico posterior.

3. El complejo binuclear saturado estabilizado por un ligando difosfina **1c** presenta una baja actividad catalítica en la deshidrogenación de los aductos amina-borano estudiados, lo que en gran parte es debido a que bajo las condiciones de reacción empleadas sólo genera pequeñas cantidades de la especie activa de tipo dihidruro $[Mo_2Cp_2H_2(\mu\text{-dppm})(CO)_4]$ (**2c**). Sin embargo, cuando dichas reacciones se llevan a cabo usando muestras puras del complejo **2c** se observa un aumento

significativo en la velocidad de deshidrogenación del aducto, alcanzando conversiones comparables a las obtenidas para el complejo hexacarbonílico **1a** en la deshidrogenación del aducto AB.

4. Los complejos insaturados **3a** y **3a'** permanecen inalterados durante el transcurso de sus reacciones, por lo que son las propias especies catalíticas de la deshidrogenación, tal y como ocurría para el complejo tetracarbonílico [$Mo_2Cp_2(CO)_4$]. Además, ambos presentan una alta actividad catalítica en la deshidrogenación de los aductos estudiados, siendo destacable la gran actividad del catalizador **3a** en la deshidrogenación de $Me_2HN{\cdot}BH_3$.

5. Todos los productos observados durante la deshidrogenación catalítica empleando los complejos estabilizados por ligandos difosfina son similares a los observados en las reacciones catalíticas de otros complejos metálicos. Además, parecen generarse mediante dos mecanismos de reacción alternativos, en el primero están implicados procesos de ruptura de enlaces B-N del aducto de partida, que son los responsables de la formación del aducto dppm·BH_3 y de otros productos con una relación B:N distinta de la unidad. En el segundo mecanismo tienen lugar procesos de deshidrogenación del aducto, y de sus productos parcialmente deshidrogenados, durante los que se forman derivados que mantienen la relación B:N.

5 BIBLIOGRAFÍA.

1 Züttel, A.; Borgschulte, A.; Schlapbach, L. *Hydrogen as a Future Energy Carrier* WILEY-VCH, Weinheim **2008**.
2 (a) Hirscher, M. *Handbook of Hydrogen Storage* WILEY-VCH, Weinheim **2010**. (b) Graetz, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 73.
3 Ahluwalia, R. K.; Hua, T. Q.; Peng, J. K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2891.
4 (a) Staubitz, A.; Robertson, A. P.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079. (b) Staubitz, A.; Robertson, P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023. (c) Stephens, F. H.; Pons, V.; Baker, R. T. *Dalton Trans.* **2007**, *25*, 2613. (d) Marder, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116. (e) Langmi, H. W.; McGrady, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 925.
5 Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279.
6 (a) Shimoi, M.; Nagai, S.; Ichikawa, M.; Kawano, Y.; Katoh, K.; Uruichi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1704. (b) Yasue, T.; Kawano, Y.; Shimoi, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1727.
7 Manners, I.; Vance, J. R.; Robertson, A. P. M.; Lee, K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4099.
8 Raquel Travieso Puente, *Trabajo Fin de Máster*, Universidad de Oviedo, **2012**.
9 Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084.
10 Burg, A. B.; Schlesinger, H. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780.
11 (a) Beachley, O. T.; Washburn, B. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 120. (b) Schaeffer, G. W.; Anderson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2143. (c) Heldebrant, D. J.; Karkamkar, A.; Linehan, J. C.; Autrey, T. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 156.
12 Weaver, J. R.; Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1.
13 Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Siegbahn, P. E. M.; Richardson, T. B.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6337.
14 Thorne, L. R.; Suenrum, R. D.; Lovas, F. J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167.
15 Richardson, T. B.; Gala, S.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12875.
16 Staubitz, A.; Besora, M.; Harvey, J. N.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5910.
17 (a) Jiang, C.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 2117. (b) Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2009**, 3129. (c) Stephan, D. W. *Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535.
18 McCoy, R. E.; Bauer, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2061.
19 Beachley, O. T. Jr. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 870.
20 Frueh, S.; Kellet, R.; Mallery, C.; Molter, T.; Willis, W. S.; King'ondu, C.; Suib, S. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 783.
21 Stowe, A. C.; Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Schmid, B.; Autrey, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831.
22 Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Szymczak, N. K.; Heldebrant, D. J.; Yonker, C.; Camaioni, D. M.; Baker, R. T.; Autrey, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493.
23 Schellenberg, R.; Kriehme, J.; Wolf, G. *Thermochim. Acta* **2007**, *457*, 103.
24 Bluhm, M. E.; Bradley, M. G.; Butterick III, R.; Kusari, U.; Sneddon, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748.
25 Bowden, M. E.; Brown, I. W. M.; Gainsford, G. J.; Wong, H. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2147.
26 Framery, E.; Vaultier, M. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 218.
27 Ryschkewitsch, G. E.; Wiggins, J. W. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 314.
28 Stephens, F. H.; Baker, R. T.; Matus, M. H.; Grant, D. J.; Dixon, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 746.

29 (a) Miller, A. J. M.; Bercaw, J. E. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1709. (b) Guo, Y.; He, X.; Li, Z.; Zou, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *49*, 3419.
30 Hwang, H. T.; Varma, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 1925.
31 Blum, Y. D.; Laine, R. M. *US Pat.* 4 801 439, **1989**.
32 Green, I. G.; Johnson, K. M.; Roberts, R. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1989**, *2*, 1963.
33 Jaska, C. A.; Temple, K.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem. Commun.* **2001**, 962.
34 Jaska, C. A.; Temple, K.; Lough, A. J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424.
35 Denney, M. C.; Pons, V.; Hebden, T. J.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048.
36 Staubitz, A.; Soto, A. P.; Manners, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212.
37 Paul, A.; Musgrave, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153.
38 Keaton, R. J.; Blacquiere, J. M.; Baker, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844.
39 Clark, T. J.; Russell, C. A.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582.
40 Pun, D.; Lobkovsky, E; Chirik, P. J. *Chem. Commun.* **2007**, 3297.
41 Luo, Y.; Ohno, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 3597.
42 Blaquiere, N.; Diallo-Garcia, S.; Gorelsky, S. I.; Black, D. A.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034.
43 Käß, M.; Friedich, A.; Drees, M.; Schneider, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 905.
44 Kawano, Y.; Uruichi, M.; Shimoi, M.; Taki, S.; Kakizawa, T.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14946.
45 Baker, T. R.; Gordon, J. C.; Hamilton, C. W.; Henson, N. J.; Lin, P.-H.; Maguire, S.; Murugesu, M.; Scott, B. L.; Smythe, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5598.
46 Hausdorf, S.; Baitalow, F.; Wolf, G.; Merters, F. O. R. L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 608.
47 Davis, B. L.; Dixon, D. A.; Garner, E. B.; Gordon, J. C.; Matus, M. H.; Scott, B.; Stephens, F. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6812.
48 Sutton, A. D.; Davis, B. L.; Bhattacharyya, K. X.; Ellis, B. D.; Gordon, J. C.; Power, P. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 148.
49 Sutton, A. D.; Burrell, A. K.; Dixon, D. A.; Garner III, E. B.; Gordon, J. C.; Nakagawa, T.; Ott, K. C.; Robinson, J. P.; Vasiliu, M. *Science* **2011**, *331*, 1426.
50 Carter, T. J.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 13168.
51 Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 2854.
52 García, G.; García, M. E.; Melón, S.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 624.
53 Chen, X.; Zhao, J.-C.; Shore, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10658.
54 Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T; Frech, C. M.; Berke, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 5493.
55 Sloan, M. E.; Clark, T. J.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2429.
56 Kawano, Y.; Yasue, T.; Shimoi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744.
57 Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1993**, *12*, 1946.
58 Le Goff, A.; Le Roy, C.; Pètillon, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2007**, *26*, 3607.
59 Chaplin, A. B.; Weller, A. S.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 581.
60 Alt, H. G.; Mahmoud, K. A.; Rest, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 544.

61 Armarego, W. L. F.; Chai, C. C. L. *Purification of Laboratory Chemicals* 5ª Ed. Elsevier, Oxford **2003**.
62 Heldebrant, D. J.; Karkamkar, A.; Lineham, J. C.; Autrey, T. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 156.