

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-
BORANO CATALIZADA POR LOS COMPLEJOS BINUCLEARES**

$[M_2Cp_2(CO)_6]$ (M = Cr, Mo, W) Y $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$

TRABAJO FIN DE MÁSTER

RAQUEL TRAVIESO PUENTE

2012

D. MIGUEL ÁNGEL RUIZ ÁLVAREZ

Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

y, **D. DANIEL GARCÍA VIVÓ**

Doctor del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICAN

Que la Memoria titulada “Estudio de la deshidrogenación de aductos amina-borano catalizada por los complejos binucleares $[M_2Cp_2(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) y $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$ ” ha sido realizada bajo su dirección, en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo por Dña. Raquel Travieso Puente, y autorizan su presentación como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario “Química y Desarrollo Sostenible” de la Universidad de Oviedo, en el curso académico 2011/2012.

Oviedo, 14 de Junio del 2012

Fdo. Miguel Ángel Ruiz Álvarez

Fdo. Daniel García Vivó

Fdo. Raquel Travieso Puente

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.	7
1.2.1. Métodos de síntesis.	7
1.2.1.1. Síntesis de $H_3N \cdot BH_3$ (AB).	7
1.2.1.2. Síntesis de otros aductos amina-borano.	8
1.2.2. Propiedades físico-químicas.	9
1.2.2.1. $H_3N \cdot BH_3$.	9
1.3. DESHIDROGENACIÓN TÉRMICA.	11
1.3.1. Deshidrogenación térmica de $H_3N \cdot BH_3$.	12
1.3.1.1. Descomposición térmica en estado sólido.	12
1.3.1.2. Descomposición térmica en disolución.	15
1.3.2. Deshidrogenación térmica de otros aductos.	17
1.3.3. Estudios computacionales de la deshidrogenación térmica.	18
1.4. HIDRÓLISIS DE AB.	19
1.5. DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-BORANO CATALIZADAS POR COMPLEJOS METÁLICOS.	20
1.6. ESTRATEGIAS DE RECICLAJE.	26
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	29
2.1. ESTUDIOS DE DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-BORANO.	30
2.1.1. Estudio de deshidrogenación del aducto $H_3N \cdot BH_3$.	30
2.1.1.1. Deshidrogenación en ausencia de catalizador.	31
2.1.1.2. Deshidrogenación térmica catalizada por los complejos $[M_2Cp_2(CO)_6]$ ($M = Cr$ (1a), Mo (1b), W (1c)).	32
2.1.1.3. Deshidrogenación térmica catalizada por el complejo $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$.	37
2.1.2. Deshidrogenación térmica de aductos amina-borano sustituidos.	39

2.1.2.1. Deshidrogenación térmica del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$	39
2.1.2.1.1. Deshidrogenación del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por los complejos 1a,b .	40
2.1.2.1.2. Deshidrogenación del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por el complejo 3b .	43
2.1.2.2. Deshidrogenación térmica del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$.	45
2.1.2.2.1. Deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por los complejos 1a,b .	46
2.1.2.2.2. Deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por el complejo 3b .	47
2.1.3. Comparativa de la actividad catalítica de diversos complejos metálicos de la literatura.	48
2.2. MECANISMOS DE DESHIDROGENACIÓN.	50
2.2.1. Mecanismo de reacción propuesto para los complejos 1a-c .	50
2.2.2. Mecanismo de reacción propuesto para el complejo 3b .	55
3. PARTE EXPERIMENTAL.	57
3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.	58
3.1.1. Espectroscopía de infrarrojo.	58
3.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	58
3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.	59
3.3. EXPERIMENTOS DE DESHIDROGENACIÓN.	59
3.3.1. Experimentos en ausencia de catalizador.	59
3.3.2. Reacciones catalizadas por los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (1a), Mo (1b), W (1c)).	60
3.3.3. Reacciones catalizadas por el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$.	60
4. CONCLUSIONES.	61
5. BIBLIOGRAFÍA.	64

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS.

THF: Tetrahidrofurano, C_4H_8O .

R: Sustituyente monovalente (alquilo).

Cp: Ciclopentadienilo, C_5H_5 .

Me: Metilo, CH_3 .

^tBu: *tert*-Butilo, $C(CH_3)_3$.

h: horas.

IR: Infrarrojo.

RMN: Resonancia Magnética Nuclear.

M: Metal .

J: Constante de acoplamiento.

δ : Desplazamiento químico.

ppm: Partes por millón (desplazamiento químico).

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

Durante las últimas décadas el éxito de las economías globales se ha basado en el acceso a fuentes de energía sencillas y baratas.¹ En la actualidad, la obtención de energía en los países avanzados es mayoritariamente dependiente de la combustión de combustibles fósiles basados en carbono (carbón o petróleo) originando principalmente agua y dióxido de carbono, aunque también, en menor cantidad, otros productos medioambientalmente dañinos tales como los hollines o los óxidos de azufre y nitrógeno. Además de estos inconvenientes medioambientales, dichas fuentes de energía no son renovables, por lo que es de vital importancia promover una alternativa a los combustibles fósiles basada en fuentes de energía más sostenibles. En este contexto, el hidrógeno (H_2) tiene el potencial para ser una fuente de energía limpia, (idealmente generando solo agua en su combustión), independiente del emplazamiento y renovable. Por ello, numerosas naciones están promoviendo su uso como alternativa a los combustibles fósiles en medios de transporte,² por ejemplo, desarrollando flotas de autobuses alimentadas por hidrógeno mediante el uso de motores de combustión, o más eficientemente, por células electrolíticas con polímero de membrana de baja temperatura. Sin embargo, mirando hacia el futuro, la cuestión de cómo almacenar grandes cantidades de hidrógeno en un tanque ligero para su uso en automoción es uno de los principales problemas a resolver.³

En la actualidad hay cuatro estrategias principales de almacenamiento de hidrógeno: (i) mediante métodos físicos (H_2 comprimido o líquido), (ii) por absorción en materiales porosos, (iii) en forma de hidruros metálicos o (iv) mediante compuestos con enlaces E-H (E refiriéndose a un elemento representativo del bloque p). Desafortunadamente, cada una de estas alternativas presenta inconvenientes. Así, el H_2 comprimido carece de la capacidad volumétrica necesaria para abastecer a un coche durante 500 km sin repostar, involucrando además una importante remodelación de la infraestructura de distribución. Por otro lado, los materiales empleados en los métodos ii) y iii) tienden a presentar capacidades de hidrógeno inferiores al 8%, habiendo establecido el Departamento de Energía de los Estados Unidos como objetivo un 9% de capacidad para el año 2015. Por último, para la cuarta opción, el gran reto del futuro (y actual desventaja) de este tipo de materiales, procede de la necesidad de la regeneración del combustible gastado. Por ejemplo, la hidrólisis de $Na[BH_4]$ ha sido controlada utilizando un catalizador heterogéneo de Rutenio en la tecnología Millenium Cell's Hydrogen on DemandTM, cuyo uso fue demostrado para alimentar el coche Natrium;⁴

sin embargo, la regeneración del combustible gastado impide la comercialización de tal tecnología, dado que no existen rutas energéticas efectivas para hidrogenar los fuertes enlaces B-O de los boratos formados durante la hidrólisis del borohidruro de partida.

En este contexto, una familia de compuestos que ha atraído mucha atención en los últimos años para el almacenamiento químico de hidrógeno son los aductos ácido-base formados entre aminas y boranos (AB's) (Fig. 1).⁵ La presencia combinada de enlaces de tipo hidruro (B-H) y prótico (N-H) además de un fuerte enlace B-N, hace que para estas moléculas la pérdida de hidrógeno se encuentre favorecida frente a la disociación en la mayoría de condiciones. El representante más simple de esta familia es el aducto entre el amoníaco y el borano ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$, **AB**), que es un sólido incoloro estable a temperatura ambiente, y cuya síntesis es sencilla a escala de laboratorio mediante una reacción de intercambio de sales que será detallada en la sección 1.2.1.1. La combinación de un bajo peso molecular ($30,7 \text{ g mol}^{-1}$) y un alto contenido en hidrógeno (19,6%) es potencialmente consistente con el objetivo del 9% anteriormente mencionado, siempre y cuando se realicen progresos sustanciales en algunos frentes.

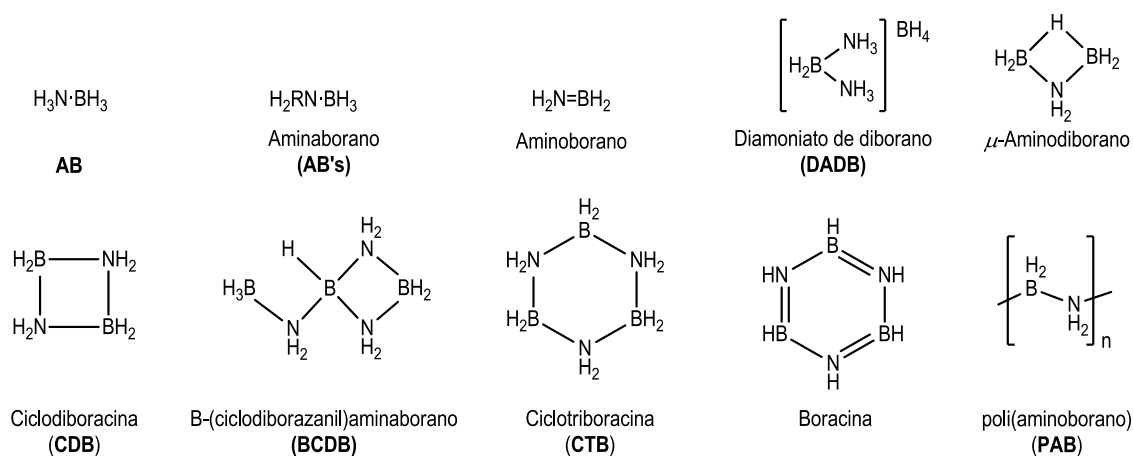


Figura 1: Ejemplos de aductos amina-borano y algunos productos de deshidrogenación del aducto $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

Dado el interés actual en el estudio de estos compuestos para el almacenamiento de hidrógeno se han desarrollado numerosas estrategias para inducir la deshidrogenación de estos aductos, incluyendo la solvólisis térmica, la solvólisis catalizada por ácidos o complejos metálicos, la deshidrogenación térmica y la deshidrogenación catalizada por metales. Sin embargo, como ya hemos mencionado anteriormente, la regeneración de los AB's de partida

desde los boratos $[B(OR)_3]$ generados en la solvólisis requiere llevar a cabo la ruptura de enlaces B-O de gran fortaleza, lo que hace que el proceso sea energéticamente desfavorable. Así, los métodos más prometedores en términos energéticos están basados en reacciones de deshidrogenación de AB's, los cuales típicamente generan materiales moleculares o poliméricos de fórmula $[BNH_x]_n$ como combustible gastado (Fig. 1). La regeneración de este tipo de materiales es dependiente de la extensión de la deshidrogenación, la cual se ve influenciada por el método utilizado, como veremos con más detalle en la Sección 1.6.

La deshidrogenación térmica de disoluciones del aducto $H_3N \cdot BH_3$ en disolventes apróticos polares es lenta y, en general, origina una mezcla de amino e iminoboranos cíclicos y poliméricos.⁶ Por ello, recientemente se han llevado a cabo numerosos estudios acerca de la deshidrogenación catalítica de AB's debido a que este método permite un control mucho más amplio sobre la extensión, selectividad y velocidad de la producción de H_2 .⁵ Sin embargo, a pesar del gran número de complejos metálicos estudiados en reacciones de deshidrogenación de AB's, todavía no se ha encontrado un sistema que sea capaz de llevar a cabo dicha deshidrogenación de una manera rápida y con una extensión elevada (en términos de número de equivalentes de H_2 liberados). Además, la naturaleza fundamental de la activación de estos aductos en sus reacciones con complejos metálicos no ha sido todavía claramente establecida, lo que plantea la necesidad actual de profundizar en la naturaleza de las interacciones metal/amina-borano. La química de coordinación de estos aductos amina-borano ha sido desarrollada en la última década por el grupo de Shimoi empleando complejos organometálicos mononucleares (generalmente derivados carbonílicos) de metales de los grupos 6, 7 y 8, y además extendiendo tales estudios a los aductos fosfina-borano;⁷ sin embargo, como veremos más adelante, 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.⁵ Resulta a su vez interesante que para algunos complejos mononucleares estudiados se hayan aislado complejos bimetálicos en sus reacciones con AB's, situación que podría ser indicativa de la presencia de un efecto cooperativo entre los centros metálicos; sin embargo, el efecto que la presencia de dos centros metálicos pueda tener en estas reacciones no ha sido estudiado de una manera sistemática previamente. De forma análoga, el uso de complejos metálicos que presentan enlaces múltiples metal-metal no cuenta con precedentes en este tipo de estudios. Precisamente el presente Trabajo de Investigación trata de establecer la utilidad de diversos complejos binucleares en la activación de diferentes AB's, prestando

especial atención a los complejos con enlaces metal-metal múltiples, dada su probada capacidad para activar enlaces de muy diversa naturaleza.

Como precedente más inmediato de este Trabajo debe mencionarse el del grupo del Prof. Ian Manners, que describió recientemente la deshidrogenación catalítica de diversos AB's utilizando el dímero de hierro $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$.⁸ Dichas reacciones de deshidrogenación son inducidas mediante irradiación con luz ultravioleta, condiciones en la cuales presumiblemente se genera el complejo hidruro $[\text{FeCpH}(\text{CO})_2]$ que actuaría como especie activa en dichas reacciones. Este estudio presenta diversos elementos de interés como son: el uso de metales de la primera serie de transición (significativamente más abundantes y baratos), la gran variedad de sustratos que pueden ser deshidrogenados (el propio AB así como AB's mono y disustituidos en el N) y la formación en algunos casos de polímeros de fórmula $[-\text{HRN}-\text{BH}_2-]_n$. Sin embargo, el inconveniente de la necesidad de activación fotoquímica del precursor de hierro, así como la incertidumbre acerca de las especies involucradas en dichas reacciones y la gran experiencia de nuestro grupo de investigación en la química de los complejos ciclopentadienílicos binucleares de los metales del grupo 6, hace aconsejable la realización de nuevos estudios para clarificar y mejorar estos procesos.

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

1. Estudiar las reacciones de deshidrogenación catalítica de AB y de sus derivados sustituidos en el átomo de nitrógeno, p.e. ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ y $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$, empleando como catalizadores los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).
2. Extender el estudio catalítico a los complejos insaturados de 30-electrones $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}$), evaluando la incidencia que la presencia de un enlace triple metal-metal en el complejo metálico pueda ejercer sobre los procesos de deshidrogenación.
3. Caracterizar las posibles especies metálicas que se generan como intermedios o especies activas en estos procesos catalíticos.

Una vez establecidos el contexto y los objetivos en el 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 de sus derivados sustituidos, contextualizando desde las primeras investigaciones hasta los últimos estudios realizados.

En el segundo capítulo, 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 AB's, así como la influencia que sobre la actividad catalítica pueden ejercer factores como el método de activación del precursor catalítico, la concentración, etc.

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 del presente informe.

1.2 SÍNTESIS Y PROPIEDADES DEL $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ (AB) Y SUS DERIVADOS SUSTITUIDOS.

1.2.1 Métodos de Síntesis.

Debido al gran interés que han adquirido en los últimos años los estudios acerca de la deshidrogenación del aducto $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ (AB), así como de sus derivados sustituidos, en la actualidad están disponibles numerosas rutas de síntesis para este tipo de compuestos. A continuación introduciremos las más relevantes.

1.2.1.1 Síntesis de $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ (AB).

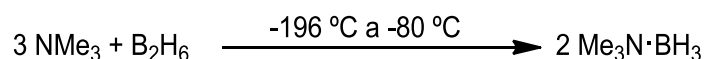
Como ya hemos comentado anteriormente, el aducto más sencillo posible es el formado entre el amoníaco (NH_3) y el borano (BH_3). Conceptualmente, el método más simple para preparar este compuesto sería sin duda por reacción directa entre amoníaco y el diborano (B_2H_6). Esta reacción fue estudiada en detalle por varios grupos de investigación durante las primeras décadas del siglo XIX, encontrándose que presenta una elevada complejidad. Así, la relación de productos obtenida es tremendamente dependiente de las condiciones experimentales empleadas, siendo en cualquier caso el producto mayoritariamente obtenido la sal diamoniato de diborano $[(\text{H}_2\text{B})(\text{NH}_3)_2][\text{BH}_4]$ (DADB).⁹ La primera síntesis eficaz de AB fue descrita por Parry y Shore en 1955 mediante la reacción directa de NH_4Cl y LiBH_4 en éter con trazas de amoníaco.¹⁰ Sin embargo, posteriormente se han desarrollado numerosas rutas sintéticas que permiten la obtención de AB con una elevada pureza y buenos rendimientos.

En general, estos métodos sintéticos se pueden agrupar en tres clases: i) metátesis de sales seguido de desprendimiento de hidrógeno, ii) intercambio ácido-base de Lewis e iii) isomerización de DADB.^{10,11,12,13,14,15}

Finalmente, cabe destacar que algunos de estos métodos sintéticos se pueden emplear para preparar AB con marcaje isotópico en alguno de los átomos ($^{10/11}\text{B}$, $^1/2\text{H}$, $^{14/15}\text{N}$), lo cual resulta muy útil de cara al estudio mecanístico, analizando la distribución isotópica de los productos de reacción o determinando los efectos isotópicos sobre las velocidades de reacción.

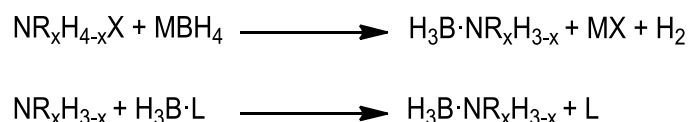
1.2.1.2 Síntesis de otros aductos amina-borano.

La síntesis de aductos amina-borano con diferentes sustituyentes en el átomo de nitrógeno resulta, en general, más sencilla. Por ejemplo, a diferencia del AB, el aducto $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ fue preparado ya en 1937 por reacción directa entre trimetilamina y diborano (Esquema 1).¹⁶ Este método resultó ser muy versátil, de modo que pudo ser empleado para preparar un gran número de aductos, por ejemplo con piridina,¹⁷ aza-ferroceno,¹⁸ o diversas aminas secundarias¹⁹ y terciarias.^{19a,20} Sin embargo, debido a la naturaleza altamente reactiva del diborano y las dificultades asociadas a su manejo, esta ruta es hoy en día poco empleada, al menos a escala de laboratorio.



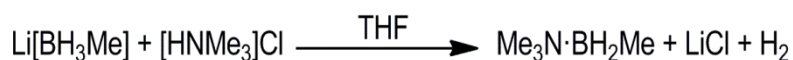
Esquema 1: Reacción de formación del aducto $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ a partir de amina y diborano.

Por esta razón, se han desarrollado nuevas vías de preparación de este tipo de aductos. Así, aunque la vía de metátesis de sales anteriormente comentada para la obtención de AB también ha sido utilizada para preparar derivados N-sustituídos, la vía alternativa más versátil es la reacción de sustitución con aminas en aductos débiles del borano, $\text{BH}_3\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{SMe}_2$, THF).²¹ Estas especies reaccionan directamente con la amina libre, típicamente en THF o diclorometano, generando el aducto amina-borano deseado. Este procedimiento presenta la ventaja de que los subproductos generados (THF o SMe_2) son volátiles, y por tanto pueden ser fácilmente separados. Sin embargo, estos precursores son menos favorables para su uso a gran escala debido a la baja estabilidad que presentan a largo plazo y también a la liberación, en el caso del BH_3SMe_2 , de grandes cantidades de sulfuro de dimetilo (inflamable, tóxico y mal oliente).²²



Esquema 2: Síntesis de aductos amina-borano N-sustituídos.

También existen procedimientos para preparar amina-boranos sustituidas en el átomo de boro, por ejemplo, mediante reacción de alquilhidroboratos con sales de amonio apropiadas, como puede observarse en el siguiente ejemplo:



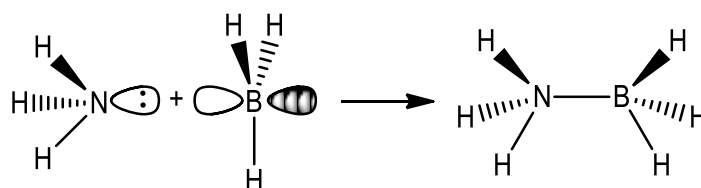
Esquema 3: Síntesis de aductos amina-borano B-sustituídos.²³

1.2.2 Propiedades Físico-Químicas.

Antes de pasar a comentar los estudios sobre los procesos de deshidrogenación térmica o catalítica de los aductos amina-borano conviene mencionar brevemente algunas de las propiedades físico-químicas de los representantes más importantes de cara al almacenamiento de hidrógeno.

1.2.2.1 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

La molécula de AB es un aducto que consta de dos unidades conectadas entre sí por un enlace dativo, generado como consecuencia de la cesión del par de electrones del átomo de N al átomo de B. El aducto así formado no presenta formalmente carga, a pesar de que los valores de las electronegatividades sugieren una separación parcial de cargas, negativa en el N y positiva en el B. Esta interpretación se ve confirmada por el momento dipolar determinado en disolución para estos aductos simples (4.9 D),²⁴ lo cual confirma que el par enlazante está más localizado en el átomo dador.²⁵ Además, la formación del aducto conlleva la piramidalización del fragmento borano, que pasa a tener una geometría aproximadamente tetraédrica, lo que implica un cambio en la hibridación del B, de sp^2 a sp^3 (Esquema 4).



Esquema 4: Formación del aducto $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

El AB es un sólido incoloro de bajo peso molecular ($30.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y estable al aire a temperatura ambiente ($p.f = 110 \text{ }^\circ\text{C}$), aunque es aconsejable almacenarlo bajo atmósfera de nitrógeno para evitar pérdidas de hidrógeno, presumiblemente atribuibles a la humedad.¹⁰ Además, presenta una elevada solubilidad en disolventes polares coordinantes tales como agua, THF o diglimes.

Además de múltiples estudios espectroscópicos,^{5f} se han realizado también numerosos estudios por termogravimetría y calorimetría diferencial centrados en particular en el estudio de su descomposición térmica y que serán discutidos en más detalle en la Sección 1.3.1. Un dato interesante es que a pesar de presentar una presión de vapor baja a temperatura ambiente ($< 1.3 \cdot 10^{-6}$ bar),²⁶ es posible purificar este material por sublimación a 60-80 °C bajo vacío (10^{-2} mbar),¹⁰ aunque no ha sido esclarecido si en la fase gas existe la entidad AB o sus constituyentes diborano y amoniaco.

Como hemos mencionado anteriormente, la estructura en estado sólido del AB ha sido determinada mediante difracción de rayos-X y de neutrones, lo que ha proporcionado un buen conocimiento acerca de las posiciones de los átomos de hidrógeno. En primer lugar, cabe destacar que el AB presenta a temperatura ambiente una estructura monoclinica en la que las moléculas se empaquetan en capas donde cada molécula es rodeada por otras seis moléculas de AB. Los grupos NH_3 y BH_3 presentan una disposición alternada con una distancia B-N de 1.58(2) Å,²⁷ que es significativamente más corta que la encontrada en fase gas, 1.6576(16) Å.²⁸ Otro dato estructural relevante es la existencia de los llamados enlaces de dihidrógeno, basados en una interacción corta ($d_{HH} = 2.02$ Å) entre uno de los hidruros B-H de una molécula 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 pérdida de hidrógeno.

1.2.2.2 Otros aductos amina-borano.

El número de este tipo de aductos con diferentes sustituyentes en los átomos de B o N es innumerable. Un amplio número de ellos han sido descritos en las series Gmelin, donde vienen recogidos tanto los métodos de síntesis como sus datos más relevantes, incluyendo en algunos casos las condiciones de descomposición térmica. Sin embargo, el número de candidatos potenciales para el almacenamiento de hidrógeno es mucho más reducido debido a los requerimientos de porcentajes de hidrógeno mínimos deseables. Obviamente, aquellos materiales con sustituyentes grandes y pesados quedarían excluidos, pero también aquellos con más de un átomo de hidrógeno sustituido.

Entre los posibles candidatos, uno de los más estudiados es el aducto entre la metilamina y el borano ($\text{MeH}_2\text{N} \cdot \text{BH}_3$). Este compuesto presenta un bajo punto de fusión, 50

°C, lo que en principio permitiría su transporte en fase líquida. Además, la liberación de hidrógeno se produce a partir de 90 °C, una temperatura relativamente baja. Sin embargo, uno de sus mayores inconvenientes es la volatilidad del propio aducto, así como la de las especies mayoritarias generadas durante la deshidrogenación, $[\text{H}_2\text{B-NHMe}]_3$ y $[\text{HB-NMe}]_3$.²⁹ Como ocurriera con el AB, la fase cristalina de $\text{MeH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ también muestra interacciones de dihidrógeno entre moléculas contiguas, con separaciones $\text{H}\cdots\text{H}$ de 2.00 y 2.42 Å.³⁰

Aunque no entraremos con detalle en las propiedades de otros aductos amina-borano, debe señalarse que la estabilidad de estos aductos decrece significativamente al aumentar el tamaño de los sustituyentes.^{31,32} Este efecto puede ser atribuido simplemente a un solapamiento orbital más débil como consecuencia de las restricciones estéricas, aunque también puede ser debido a una menor localización de la densidad electrónica del N a consecuencia del aumento de los ángulos C-N-X (X = C, H). Alternativamente, la contribución energética de piramidalización del fragmento borano también se debe ver menos favorecida al incrementar el tamaño de los sustituyentes en el mismo. Este efecto llevado al extremo impediría la formación del aducto amina-borano, formando lo que se conoce como un par de Lewis frustrado, los cuales han sido estudiados ampliamente durante los últimos años dada su capacidad para activar moléculas sencillas bajo condiciones suaves, entre ellas la propia molécula de hidrógeno.³³

1.3 DESHIDROGENACIÓN TÉRMICA.

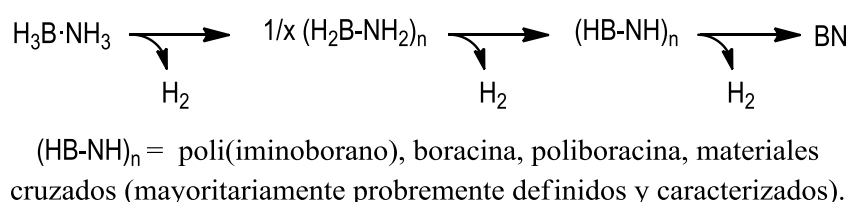
Como hemos comentado en las secciones anteriores, uno de los mayores puntos de interés de estos aductos amina-borano es su capacidad para sufrir procesos de deshidrogenación, manteniendo en el proceso el enlace B-N intacto. Dicha descomposición térmica puede ser inducida por calentamiento del material puro o de sus disoluciones, como veremos a continuación.

1.3.1 Deshidrogenación térmica de $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

1.3.1.1 Descomposición térmica en estado sólido.

Sin duda alguna, el AB ha sido el aducto amina-borano más ampliamente estudiado en lo relativo a su deshidrogenación térmica. Su descomposición térmica ha sido analizada

mediante termocalorimetría, termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), observándose que su descomposición térmica es complicada y muy dependiente de las condiciones experimentales empleadas (velocidad de calentamiento, presencia de impurezas, etc.).^{5f} Sin embargo, la mayoría de los estudios coinciden en que la deshidrogenación del AB ocurre en tres etapas bien diferenciadas en temperatura (Esquema 5).



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

Así, la primera etapa tendría lugar a temperaturas ligeramente superiores a la de fusión, e involucraría la pérdida de aproximadamente un equivalente de H₂, formándose un residuo blanco no volátil al que nos referiremos como poli(aminoborano) $-\text{[NH}_2\text{-BH}_2\text{]}_n-$ (**PAB**),³⁴ aunque es muy posible que también contenga derivados cíclicos, estructuras poliméricas entrecruzadas y residuos de tipo boracina. Como hemos comentado, la descomposición térmica es muy dependiente de factores experimentales; a modo de ejemplo, podemos indicar que al menos en un estudio mediante DSC empleando gradientes de calentamiento muy bajos (0.05 °C min⁻¹) se han observado procesos exotérmicos a temperaturas tan bajas como 95 °C, lo cual implicaría que la primera etapa de descomposición del AB puede completarse incluso antes de la fusión.³⁵

Los PAB formados tras la primera etapa de deshidrogenación, sufrirían posteriormente (T > 155 °C) una segunda pérdida de H₂ para generar boracina (BNH)₃ y otros productos relacionados. Sin embargo, la tercera etapa de deshidrogenación tendría lugar a temperaturas mucho más elevadas (T > 1200 °C) generándose finalmente nitruro de boro, un material isoelectrónico e isoestructural con el carbono elemental.

Una idea más detallada del proceso de descomposición del AB en estado sólido ha sido proporcionada recientemente por el trabajo de Shaw y colaboradores, que usaron resonancia magnética nuclear (¹¹B y ¹¹B{¹H}) en estado sólido para seguir la reacción de descomposición *in situ* bajo condiciones isotérmicas a 88 °C.³⁶ Dicho estudio demostró que poco después de iniciar el calentamiento se forman nuevas especies que contienen grupos BH₃. Así, se observa

un desplazamiento de la señal correspondiente al AB desde -29.0 ppm hasta -22.5 ppm; sin embargo, el hecho de que en este punto no haya tenido lugar todavía deshidrogenación alguna (como demuestra la aparición de señales correspondientes a grupos BH_3 exclusivamente), ni la fusión del compuesto (que requiere $T > 112\text{ }^\circ\text{C}$) llevó a los autores a proponer la existencia de una nueva fase “móvil” del AB (Figura 2); sin embargo, a mayores tiempos de reacción se aprecian picos incipientes correspondientes a especies con grupos BH_2 o $[\text{BH}_4]^-$. Este periodo de inducción podría suponer un problema de cara a la aplicación práctica de materiales de AB como fuente de hidrógeno.

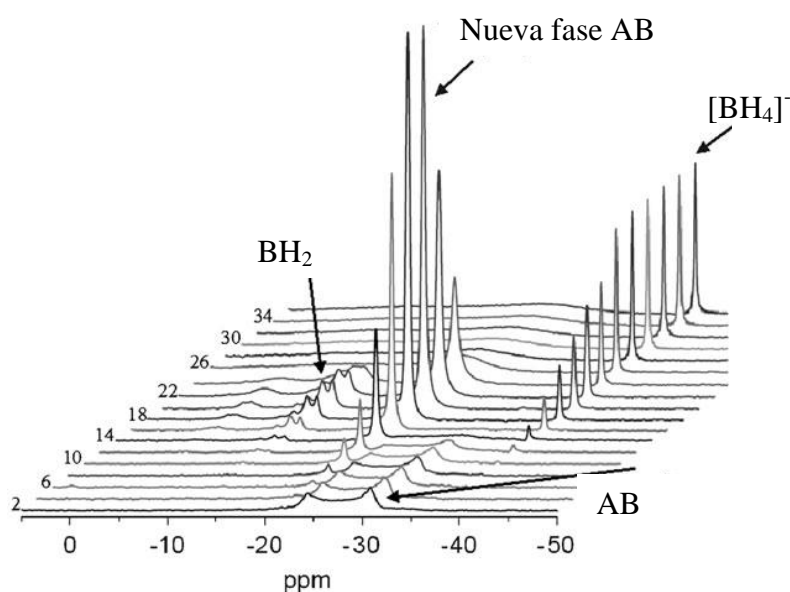
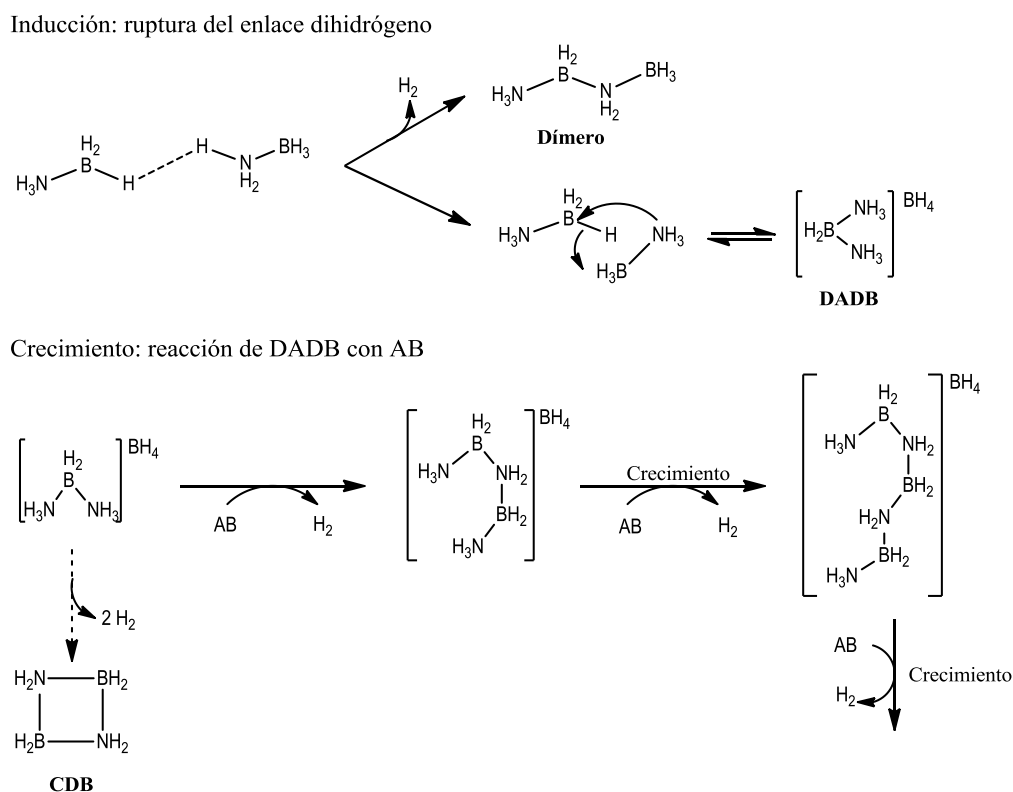


Figura 2: Espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en estado sólido (7.1 T) a intervalos de 2 min, mostrando la formación de la nueva fase móvil.³⁶

Después de este periodo de inducción, los procesos de deshidrogenación comienzan a tener lugar formándose dos especies que contienen grupos BH_2 , y que presumiblemente son atribuibles al dímero lineal $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$ y al cíclico $(\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$, además de DADB, que es un isómero del AB. Finalmente, a tiempos de descomposición mayores, se observaron picos anchos y pobremente definidos atribuidos a la formación de PAB. Basándose en estas observaciones, se propone para esta deshidrogenación un mecanismo basado en tres etapas: inducción, nucleación y crecimiento (Esquema 6). De este modo, en el período de inducción se genera una fase móvil de AB en la cual la red con puentes dihidrógeno se ve alterada de algún modo. En la siguiente etapa, nucleación, se genera el DADB, el cual podría reaccionar con sucesivas moléculas de AB para formar los productos observados: dímeros, oligómeros y eventualmente polímeros, o también podría sufrir deshidrogenación para formar el dímero

cíclico (CDB). Un soporte adicional a este mecanismo fue proporcionado por un estudio usando ATG/DSC, acompañado de microscopía óptica y difracción RX de polvo.³⁷



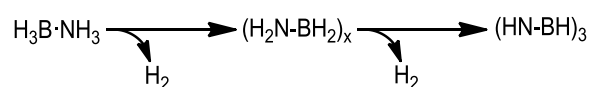
Esquema 6: Mecanismo propuesto para la deshidrogenación de AB en estado sólido.^{36,37}

Estas propuestas se basan en la pérdida de hidrógeno de un modo intermolecular, generándose el amino-borano $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$ altamente reactivo como intermedio, lo que estaría facilitado por los enlaces dihidrógeno comentados en la Sección 1.2.2.1.³⁸ En este sentido, el estudio de Smith y colaboradores sobre la descomposición térmica de mezclas $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3/\text{D}_3\text{B}\cdot\text{ND}_3$ permitió detectar mediante espectrometría de masas de los gases desprendidos los 3 isotopómeros posibles del hidrógeno molecular (H_2 , D_2 y HD),³⁹ lo que prueba la naturaleza intermolecular del proceso.

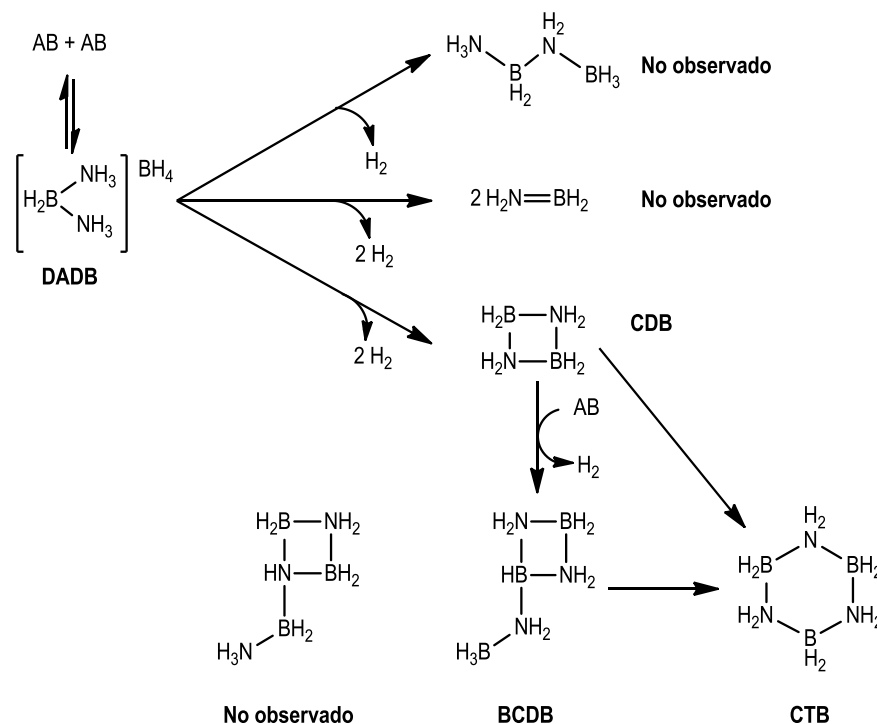
1.3.1.2 Descomposición térmica de AB en disolución.

Los primeros estudios del proceso de descomposición térmica del AB en disolución trataban de identificar espectroscópicamente especies esquivas que se postulan como intermedios en la deshidrogenación de AB tales como el aminoborano $[\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2]$.⁴⁰ Así, la reacción térmica del AB fue analizada en distintos disolventes (acetonitrilo, piridina,

poliéteres, THF, etc.), empleando espectroscopía de RMN de ^{11}B . De estos estudios se deduce que el acetonitrilo y la piridina reaccionan con el sustrato para generar los correspondientes aductos, mientras que los disolventes de tipo éter dan lugar a los productos asociados con la pérdida de H_2 . En estas últimas reacciones aparece prominentemente una nueva señal ($\delta = -11$ ppm) en cantidades variables, y que se asigna a la ciclotriboracina ($[\text{H}_2\text{B}-\text{NH}_2]_3$, CTB), sin que se identifiquen otros oligómeros cíclicos. La boracina ($\delta = 30.2$ ppm) y el μ -aminodiborano ($\delta = -28.9$ ppm) también fueron identificados en estos trabajos, lo que condujo a postular una ruta simple para la descomposición principal:



Dos décadas más tarde, la descomposición de AB en disolución fue reinvestigada dado el interés derivado de su potencial aplicación como material para el almacenamiento de hidrógeno.⁴¹ El primer hallazgo significativo fue que en el rango de temperaturas estudiado (50-95 °C) la reacción seguía una cinética de segundo orden con respecto al AB. Una consecuencia directa de este hecho es que la estabilidad del AB en disolución es extremadamente dependiente de la concentración. El producto inicial fue identificado como la ciclodiboracina ($[\text{H}_2\text{B}-\text{NH}_2]_2$, CDB) ($\delta = -10.8$ ppm), seguida por tres señales que aparecían a la misma velocidad y con idéntica intensidad ($\delta = -10.9$ (BH₂), -5.0 (BH) y -23.4 ppm (BH₃)), y que fueron asignadas a β -(ciclodiborazanyl)aminaborano (*cyc*[NH₂BH₂NH₂BH]-NH₂BH₃, BCDB), un isómero de la ciclotriboracina (CTB). Por último, se observó la aparición de la señal correspondiente a la especie CTB. Cabe destacar que en la reacción a más baja temperatura (50 °C) se observó la aparición de pequeñas cantidades de DADB en los estadios iniciales de la reacción. Basándose en estos resultados, se postuló un mecanismo ligeramente diferente al hasta ahora vigente para la deshidrogenación de AB en estado sólido (Esquema 7).



Esquema 7: Mecanismo postulado para la deshidrogenación térmica de AB en disolución.

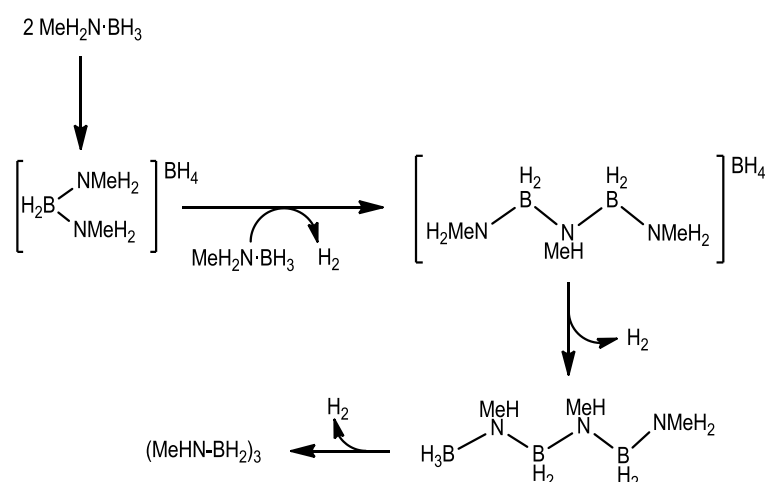
De este modo, la primera etapa sería una isomerización de AB, y por tanto tendría lugar una reacción bimolecular para generar DADB, que en las condiciones de reacción sería inestable, sufriendo posteriormente la pérdida de hidrógeno acompañada de un cierre del anillo para generar la ciclodiboracina (CDB). Esta especie, entonces, podría reaccionar con otro equivalente de AB, perdiendo hidrógeno y generando BCDB. Ambos, CDB y BCDB, pueden evolucionar a ciclotriboracina (CTB), a pesar de la inexistencia de evidencias directas de ello. Interesantemente, la formación de boracina fue también observada de modo simultáneo con la de CTB, lo que parece inconsistente con la formación de boracina por simple deshidrogenación de éste; de hecho, investigaciones independientes demostraron que la formación de boracina a partir de CTB requiere temperaturas superiores a $130\text{ }^\circ\text{C}$.⁴² Sin embargo, ha de considerarse que un experimento isotérmico y otro análogo con gradientes de temperatura no pueden ser directamente comparados, debido a que el comienzo de la descomposición es altamente dependiente de la velocidad de calentamiento.

Un hecho interesante es que la descomposición de AB en estado sólido o en disolución genera productos diferentes; así, mientras que en el primer caso se originan casi exclusivamente productos poliméricos sólidos $(\text{BNH}_x)_n$, en disolución los productos cíclicos

tales como el CDB, CTB o la boracina son los productos mayoritarios. Los procesos exactos que originan este comportamiento diferente no han podido ser determinados por el momento.

1.3.2 Deshidrogenación térmica de otros aductos.

Aunque han recibido menos atención que la deshidrogenación de AB, también se han llevado a cabo estudios de deshidrogenación de otros aductos similares. Dada la limitación de espacio de esta Introducción, aquí nos centraremos exclusivamente en los estudios realizados sobre $\text{MeH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ y $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$. En cuanto al primer aducto se refiere, el primer estudio fue realizado por Beachley en 1967 quien, apoyándose en medidas de IR y análisis elemental de los productos formados, propuso un mecanismo basado en un proceso bimolecular que generaría una serie de sales inestables, y que terminaría con la formación de oligómeros, lineales o cíclicos (Esquema 8).⁴³



Esquema 8: Mecanismo propuesto para la deshidrogenación de $\text{MeH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

Estudios más recientes mediante espectroscopía de RMN y medidas de ATG y DSC corroboran esencialmente este mecanismo, exceptuando el hecho de que a altas temperaturas las reacciones de entrecruzamiento también tendrían lugar; además, se demostró que el desprendimiento de hidrógeno va acompañado de la pérdida de otros materiales volátiles.⁴⁴ Cabe destacar que en estos estudios no fue obtenida ninguna evidencia de la formación de N,N,N' -ciclotrimetilboracina, hecho que contrasta con la síntesis de esta especie mediante deshidrogenación térmica a temperaturas entre 120 y 200 °C.⁴⁵ Ello parece indicar que la boracina sería el producto termodinámico, mientras que a temperaturas más bajas se generan productos cinéticos.

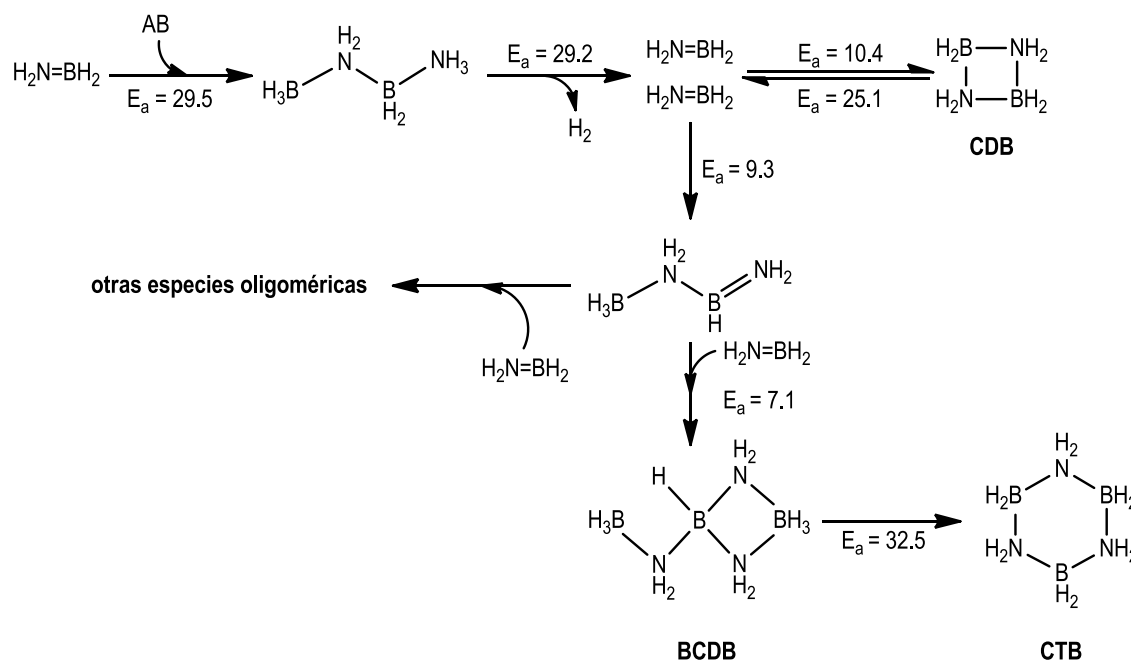
El trabajo de Beachley, anteriormente comentado, también incluía el estudio de pirólisis del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$.⁴³ En este caso, el mecanismo postulado era de tipo intramolecular; sin embargo, estudios posteriores utilizando aductos marcados isotópicamente han demostrado que dicho proceso tiene lugar, al menos parcialmente, de modo intermolecular para generar inicialmente el dímero lineal $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_2\text{-Me}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$, que posteriormente sufre una pérdida de hidrógeno para generar el dímero cíclico $[\text{Me}_2\text{N-BH}_2]_2$.⁴⁶

1.3.3 Estudios Computacionales de la Deshidrogenación Térmica.

Nos centraremos aquí de modo exclusivo en los procesos de deshidrogenación del AB, refiriendo al lector interesado en estudios similares para otros aductos a alguna de las revisiones bibliográficas disponibles.⁵

Como hemos visto, la gran complejidad que presenta la descomposición del AB, tanto en estado sólido como en disolución, hace improbable obtener una visión clara del mecanismo de deshidrogenación apoyándose exclusivamente en estudios experimentales. Por ello, en los últimos años se han realizado numerosos estudios teóricos acerca de la deshidrogenación del mismo. Sin embargo, se ha encontrado que los resultados obtenidos dependen de la metodología de cálculo empleada así como de las bases utilizadas, lo que dificulta la comparativa de resultados.

Los trabajos iniciales se centraron en el estudio de la deshidrogenación intramolecular del AB, encontrándose barreras de reacción calculadas significativamente elevadas ($30\text{-}40 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$),⁴⁷ e incompatibles en gran medida con los hechos experimentalmente observados; incluso se evaluaron mecanismos involucrando BH_3 como especie catalítica.⁴⁸ También ha sido objeto de estudio la evolución del aminoborano ($\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$) que se postula como intermedio en las deshidrogenaciones del AB. Así, el Esquema 9 recoge a modo representativo uno de los posibles mecanismos de reacción del aminoborano con AB, para generar diferentes oligómeros en un proceso autocatalítico.⁴⁹ Cabe destacar que algunas de las especies generadas han sido observadas experimentalmente en reacciones catalizadas por complejos metálicos, como veremos posteriormente.

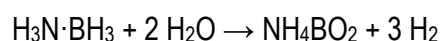


Esquema 9: Posibles caminos de reacción del aminoborano en sus reacciones consigo mismo o con AB (energías de activación (E_a) en $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Finalmente, también se han realizado estudios teóricos de reacciones que involucran la formación de DADB como especie activa intermedia en la posterior deshidrogenación del AB,⁵⁰ y estudios usando métodos periódicos basados en la estructura cristalográficamente determinada para el AB.⁵¹

1.4 HIDRÓLISIS DE AB.

Una alternativa a la deshidrogenación térmica es el uso de disolventes práticos que puedan reaccionar con el AB induciendo la pérdida de H_2 , siendo obviamente el agua el disolvente ideal. La solubilidad del AB en agua es relativamente alta, como ya mencionamos anteriormente; además, las disoluciones acuosas de AB son relativamente estables siempre que se mantengan bajo atmósfera inerte (en aire la disolución posee una estabilidad mucho menor probablemente debida al incremento en la acidez por disolución de CO_2).^{52,53} Esta estabilidad tiene obviamente un origen cinético, dado que la descomposición es termodinámicamente favorable gracias a la generación de especies con enlaces B-O fuertes:



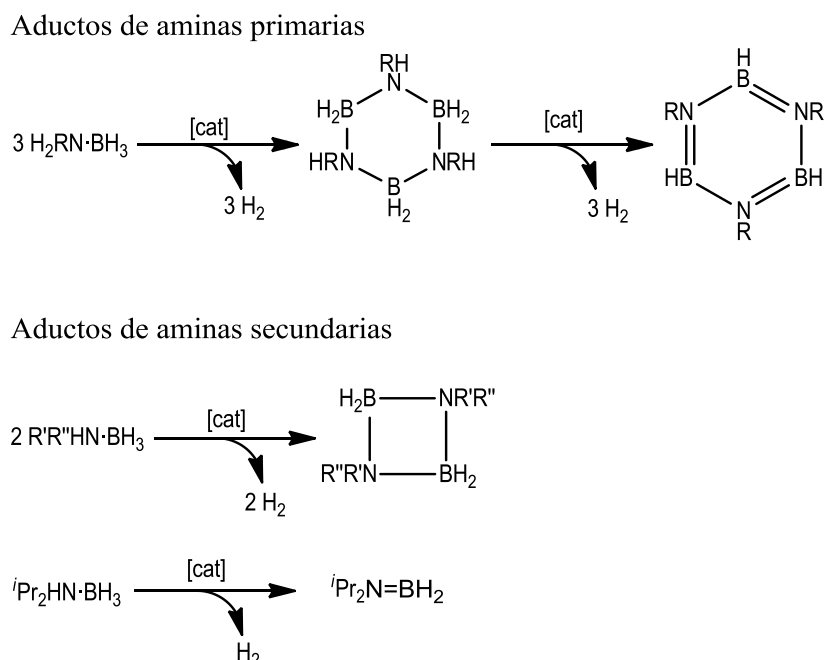
Debido a este freno cinético se han desarrollado numerosos catalizadores basados en complejos metálicos para acelerar el proceso. Sin embargo, a pesar de ser un método eficaz de producción de hidrógeno, la formación de boratos dificulta la regeneración de los reactivos usados, por lo que no comentaremos en más detalle en estos procesos.

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

Dado el gran interés que ha despertado el uso de los aductos amina-borano como almacén químico de hidrógeno, no es de extrañar que se hayan realizado numerosos estudios dirigidos a favorecer los procesos de deshidrogenación catalítica en condiciones suaves, buscando catalizadores que sean baratos y favorezcan la generación de H₂ de forma cuantitativa y selectiva. Antes de pasar a comentar algunos ejemplos representativos de complejos metálicos que han sido utilizados en este tipo de procesos catalíticos debemos señalar que también se han realizado numerosos estudios de deshidrogenación de estos aductos empleando como catalizadores ácidos de Lewis o Brønsted,⁵⁴ e incluso pares frustrados de Lewis.⁵⁵ Sin embargo, los primeros presentan una baja actividad catalítica en la deshidrogenación de distintos AB's en condiciones térmicas, liberando un equivalente de H₂ por cada dos ó tres equivalentes del aducto, lo cual limita su aplicabilidad, mientras que la deshidrogenación usando pares frustrados solo ha sido demostrada en reacciones estequiométricas.

La primera deshidrogenación catalítica de aductos amina-borano fue mencionada brevemente en una patente de Laine y Blum de 1989, quienes estudiaron la deshidrogenación de varios aductos usando Ru₃(CO)₁₂ a 60 °C; desafortunadamente, en dicha patente se recogen muy pocos datos experimentales.⁵⁶ Otra mención breve aparece en ese mismo año por Roberts, quien empleando un catalizador heterogéneo de Pd/C logró catalizar la deshidrogenación de Me(^tBu)HN·BH₃ para generar el aminoborano Me(^tBu)N=BH₂ mediante calentamiento a 120 °C.⁵⁷ Sin embargo, las elevadas temperaturas empleadas hacen que no se pueda descartar una reacción de deshidrogenación puramente térmica (no catalítica), puesto que no se presentaron blancos de reacción en ausencia del catalizador ni estudios a temperaturas inferiores.

La primera investigación detallada de una reacción de deshidrogenación de un aducto amina-borano fue desarrollada por el grupo de Manners en el año 2001, en la cual se hacía uso de los complejos de $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})_2]$ (1,5-cod = cicloocta-1,5-dieno) y $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como precatalizadores a temperatura ambiente.⁵⁸ Poco después, esta investigación fue extendida ampliando el rango de aductos amina-borano estudiados, así como los precursores metálicos empleados. Análogamente, numerosos aductos de aminas secundarias fueron deshidrogenados catalíticamente para generar con buenos rendimientos los correspondientes dímeros cíclicos $[\text{R}'\text{R}''\text{N-BH}_2]_2$ o, en el caso de aductos con sustituyentes voluminosos en el nitrógeno, el monómero aminoborano correspondiente. Por su parte, los aductos de aminas primarias o el propio AB generaron inicialmente los trímeros cíclicos $[\text{RHN-BH}_2]_3$, los cuales a tiempos superiores de reacción se transformaron en los correspondientes compuestos de tipo boracina tras la pérdida de un segundo equivalente de H_2 (Esquema 10).⁵⁹ En el caso del AB, en algunas de estas reacciones, además de boracina se observó la formación de productos insolubles no volátiles para los que se propuso una estructura oligomérica. Finalmente, estudios de microscopía electrónica de transmisión parecen indicar que las especies activas en estas reacciones son agregados metálicos de $\text{Rh}(0)$, por lo que se trataría de una reacción heterogénea.



Esquema 10: Reacciones de deshidrogenación catalítica de aductos amina-borano empleando complejos de rodio estudiadas por el grupo de Manners.^{58,59}

Teniendo en cuenta la relación isoelectrónica entre el AB y el etano, en el año 2006 Goldberg y Heinekey demostraron que el complejo de Iridio (POCOP)Ir(H)₂ (POCOP = κ^3 -1,3-(OP^tBu)₂C₆H₃) (Figura 3), catalizador efectivo en la deshidrogenación de alcanos, presentaba una actividad extremadamente elevada en la deshidrogenación de AB.⁶⁰ Así, este catalizador es capaz de deshidrogenar AB en THF con una carga de catalizador del 0.5 % mol en tan solo 14 minutos, generando un sólido blanco insoluble que fue caracterizado como el pentámero cíclico [H₂B-NH₂]₅; sin embargo, no se puede descartar que la estructura de este sólido sea lineal u oligomérica. Aunque ni la selectividad exhibida (solo se produce la pérdida de un equivalente de H₂), ni el mecanismo exacto han sido completamente establecidos, estudios teóricos sugieren que el posible mecanismo involucraría una especie de 16-electrones capaz de abstraer de manera concertada dos átomos de hidrógeno (B-H y N-H) para generar la especie tetrahidruro (POCOP)IrH₄, detectada experimentalmente, que luego sufriría pérdida de H₂.⁶¹

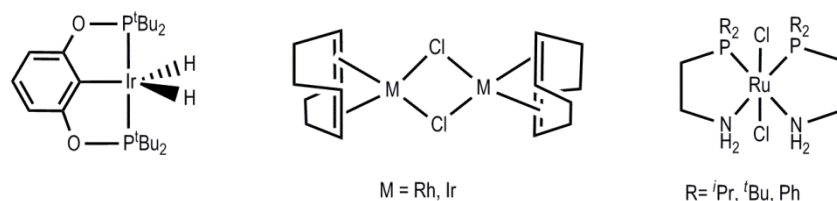


Figura 3: Estructuras de algunos de los catalizadores activos en la deshidrogenación de aductos amina-borano

Otra clase de catalizadores de deshidrogenación relevantes fue estudiada por el grupo de Baker, utilizando complejos de Ni, Ru y Rh en presencia de ligandos dadores fuertes tales como los carbenos N-heterocíclicos. El sistema más activo es el generado in situ por reacción de Ni(cod)₂ con el carbeno 1,3,4-Ph₃-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ilideno, el cual es capaz de extraer 2.5 equivalentes de H₂ del AB en 4 h a 60 °C (10 % mol), produciendo una mezcla de poliboracilenos (**PB**, boracina entrecruzada BNH_x con x < 1) (Figura 4).⁶²

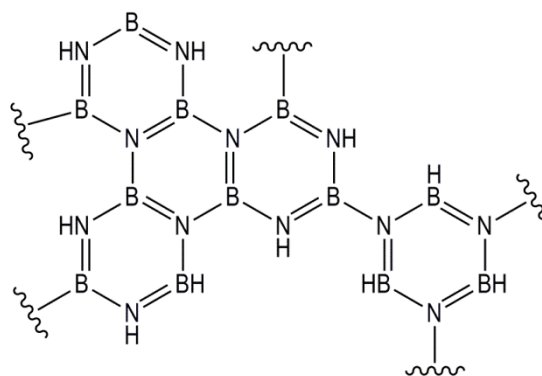


Figura 4: Estructura representativa de PB.

El mecanismo de estas reacciones ha suscitado un gran interés, de modo que han aparecido numerosos estudios teóricos, que en la mayoría de casos apoyan la participación del carbeno en la abstracción inicial de hidrógeno de un enlace N-H; sin embargo, los siguientes pasos de la reacción están menos claros, apareciendo numerosos ciclos catalíticos posibles interconectados.⁶³

Uno de los primeros ejemplos de catalizadores homogéneos descubierto en este campo fue el titanoceno $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$, generado *in situ* por adición de dos equivalentes de BuLi a $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$.⁶⁴ Este complejo es capaz de deshidrogenar rápidamente aductos derivados de aminas secundarias como $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ o ${}^i\text{Pr}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$, pero la reacción es mucho más lenta para derivados de aminas primarias y no tiene lugar para el AB. Trabajos posteriores extendieron el estudio a diferentes complejos de tipo sándwich de Ti y Zr; sin embargo, estos nuevos sistemas mostraron un comportamiento similar al del titanoceno, revelándose ineficientes para su uso en la deshidrogenación catalítica del AB.⁶⁵

En el 2008, y de un modo casi simultáneo, se estudiaron dos catalizadores de rutenio altamente reactivos.^{66,67} Estos estudios demostraron que aunque el AB es formalmente isoelectrónico con el etano, su polaridad y estructura electrónica está más relacionada con el metanol, por lo que catalizadores que ya habían demostrado su utilidad en procesos redox de alcoholes también podían ser utilizados para inducir la deshidrogenación de aductos amina-borano. Estos catalizadores son capaces de liberar aproximadamente un equivalente de H_2 del AB en 5 minutos con cargas bajas de catalizador (0.03 % mol). Debe señalarse que cuando se estudió la reacción con $\text{MeH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ se observó la liberación de más de dos equivalentes de H_2 , lo que además permitía incrementar el rendimiento total de H_2 desde el AB cuando se llevaba a cabo la co-deshidrogenación.⁶⁷ Los productos de deshidrogenación encontrados son

en todos los casos de naturaleza polimérica, presumiblemente poliaminoborano $[\text{H}_2\text{N-BH}_2]_n$ en el caso del AB, y los mecanismos propuestos para estas reacciones sugieren como primera etapa la interacción entre la unión B-H y el centro metálico, mediante una interacción electrostática que luego evolucionaría en un proceso concertado de activación de los enlaces B-H y N-H para generar un dihidruro, el cual finalmente sufriría un proceso de deshidrogenación.

El grupo de Shimoi, como parte de sus estudios de coordinación de aductos amina y fosfina-borano a centros metálicos de los grupos 6 y 7,⁷ descubrió que bajo condiciones fotoquímicas los hexacarbonilos de Cr, Mo y W son capaces de producir la deshidrogenación de diversos aductos de aminas secundarias, generando los correspondientes aminoboranos, monómeros o dímeros, dependiendo del tamaño de los sustituyentes en el N. Mediante estudios teóricos se ha propuesto un mecanismo basado en la participación de los complejos de 14 electrones $[\text{M}(\text{CO})_4]$ como especies activas. Estos compuestos altamente insaturados serían entonces capaces de promover la activación de los enlaces B-H y N-H, sucesivamente, generándose el correspondiente aminoborano y una especie metálica dihidruro que posteriormente sufriría la pérdida de hidrógeno.⁶⁸

Cabe destacar que, a pesar de los numerosos estudios catalíticos realizados, en la actualidad solo se ha podido caracterizar un escaso número de complejos en los que el ligando amina- o amino-borano se encuentre coordinado al centro metálico (Figura 5).^{60,69} Un caso particularmente relevante es la formación del complejo $[\text{Rh}_2(\text{PR}_3)_2(\text{H})_2(\mu\text{-H}_2\text{BNMe}_3)_2(\mu\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$ en la reacción del complejo mononuclear $[\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{binor-S})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\text{R} = \text{Cy}$, ^iPr ; $\text{binor-S} = \text{C}_{14}\text{H}_{16}$; $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) con $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$, pudiendo poner de manifiesto la participación de especies binucleares en este tipo de procesos.

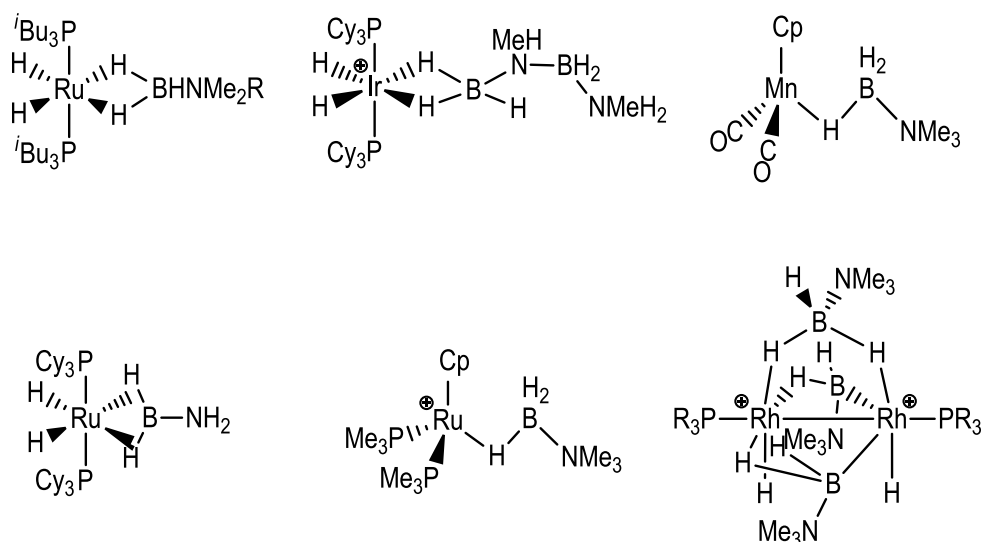


Figura 5: Ejemplos de complejos metálicos con ligandos amina- o amino-borano coordinados.

Para finalizar esta sección comentaremos el estudio de deshidrogenación empleando el dímero de hierro $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$, ya mencionado anteriormente.⁸ Estas reacciones tienen lugar con una carga de catalizador de 5% mol bajo activación fotoquímica. Aunque no se ha propuesto un mecanismo claro para las mismas, sí se postula que en dichas condiciones experimentales la especie activa sería el hidruro mononuclear $[\text{FeCp}(\text{H})(\text{CO})_2]$. De este modo se pudieron deshidrogenar aductos de aminas secundarias para generar los correspondientes aminoboranos, mientras que en el caso de el aducto $\text{MeH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ se genera inicialmente el poli(aminoborano) lineal $[\text{MeHN-BH}_2]_n$, que a tiempos superiores de reacción es transformado en la correspondiente boracina $[\text{MeN-BH}_3]$. En este caso, el catalizador también es capaz de inducir la deshidrogenación del AB, generándose inicialmente el compuesto BCDB que de nuevo resulta inestable en las condiciones de reacción, transformándose finalmente en boracina.

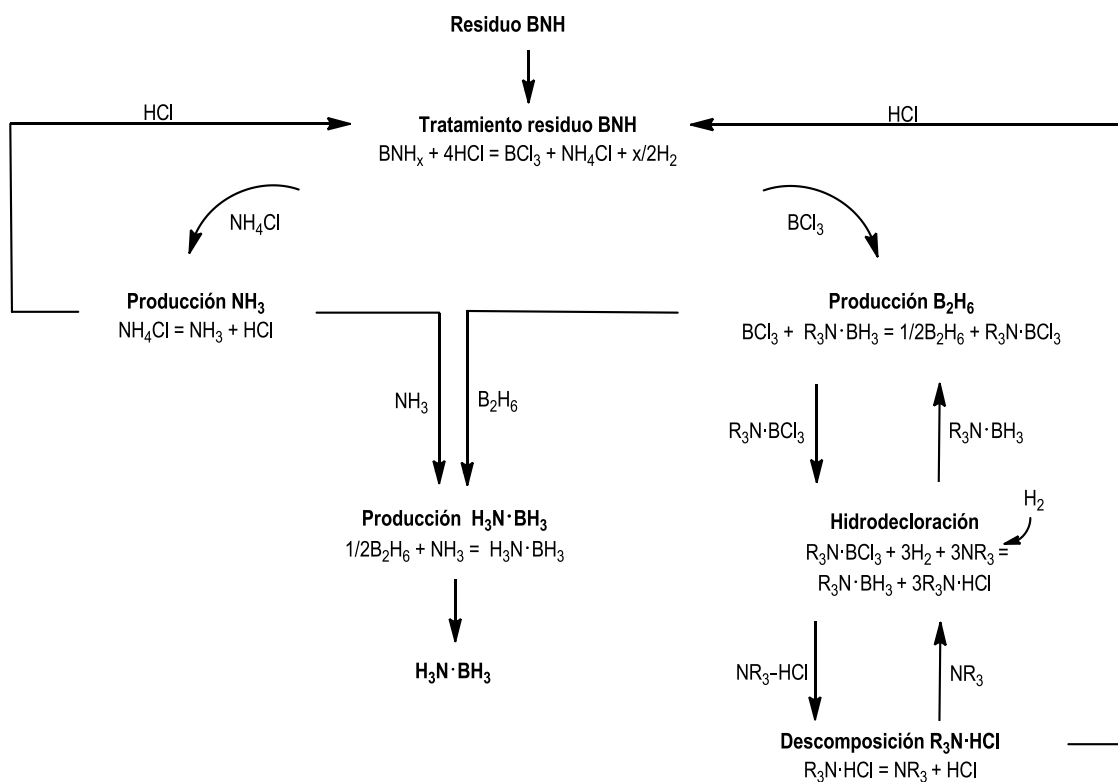
Como hemos visto en esta sección, el gran interés existente en este tipo de materiales, dadas sus posibles aplicaciones, ha favorecido el desarrollo de un gran número de complejos metálicos capaces de inducir la deshidrogenación de los aductos amina-borano. Sin embargo, todavía no se ha desarrollado un sistema capaz de llevar a cabo la deshidrogenación de una manera cuantitativa (en términos de número de equiv. de H_2 generados) y selectiva (productos de deshidrogenación). Además, los procesos de activación de este tipo de

moléculas en sus reacciones con centros metálicos no han sido todavía claramente establecidos, y apenas han sido estudiados en el caso de los complejos binucleares.

1.6 ESTRATEGIAS DE RECICLAJE.

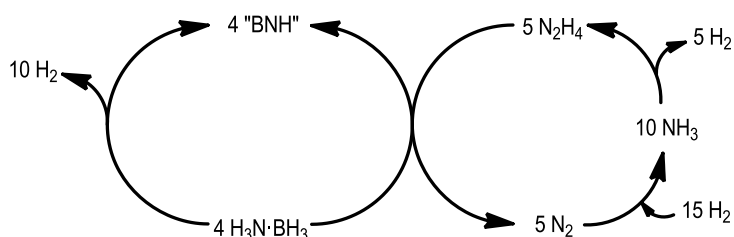
A pesar del gran número de investigaciones realizadas con el objetivo de inducir procesos de liberación de H_2 en el AB, el desarrollo de métodos para la recuperación del AB de partida a partir del combustible gastado no ha suscitado una atención considerable. Como es obvio, el método de regeneración depende en gran medida de los productos de deshidrogenación generados, que por su parte dependen del método de deshidrogenación empleado. En cualquier caso, para que la regeneración pueda tener lugar de un modo accesible desde un punto de vista energético, parece claro que la deshidrogenación no puede ser completa, dado que en tal caso se generaría nitruro de boro, que es un material demasiado estable como para ser rehidrogenado con un coste energético razonable. Por ello, exceptuando un método para la regeneración de productos de tipo borato generados por hidrólisis del AB,⁷⁰ la mayoría de procesos desarrollados hasta ahora se centran en la regeneración del material consumido a partir de materiales de tipo poliboracileno, NBH_x , donde x es mayor que cero, menor que dos y típicamente uno.

Así, el primero de los procesos propuestos para la regeneración de AB se basa en el tratamiento inicial de los residuos con una mezcla de HCl y $AlCl_3$ para generar un medio superácido (paso 1, Esquema 11), capaz de transformar todo el B en BCl_3 y todo el N en NH_4Cl . Los siguientes pasos involucran procesos convencionales de descomposición del NH_4Cl para regenerar amoníaco y HCl, y la transformación del BCl_3 a diborano mediante reducción con BH_3 facilitada por una base.⁷¹ Sin embargo, este proceso fue meramente sugerido y no rigurosamente analizado por hechos experimentales para determinar si realmente es factible.



Esquema 11: Método propuesto para la regeneración del AB.

Otro proceso sugerido recientemente sería el tratamiento del combustible gastado con *o*-bencenoditiol (BDT) y posterior reducción de las especies (BDT)B-H a AB. Este último paso es el más problemático, dado que requiere el uso de hidruros de Sn, lo cual dificulta la posibilidad de emplearlo en regeneraciones a gran escala.⁷² En el año 2011, los mismos autores demostraron que la regeneración del AB podía llevarse a cabo mediante el tratamiento con hidracina en amoníaco (Esquema 12); los reactivos empleados en este proceso son únicamente hidracina, amoníaco e hidrógeno, y las condiciones requeridas para llevar a cabo esta reacción son muy suaves (40 °C en reactor sellado), consiguiéndose un rendimiento prácticamente cuantitativo.⁷³



Esquema 12: Regeneración de AB usando hidracina e hidrógeno.⁷³

Tal y como señalaron los autores, los únicos inconvenientes de este proceso son la necesidad de disponer tanto de grandes cantidades de hidracina como de un método barato de producción de hidrógeno, siendo este último el mayor inconveniente actual a la hora de implementar una economía basada en hidrógeno.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1 ESTUDIOS DE DESHIDROGENACIÓN DE ADUCTOS AMINA-BORANO.

Como hemos visto a lo largo de la Introducción, en la actualidad existe un gran interés en el estudio de la deshidrogenación de aductos amina-borano dado a su potencial aplicación en el almacenamiento de hidrógeno. De acuerdo con los objetivos inicialmente planteados para este Trabajo de Investigación, recogidos en la Sección 1.1, en primer lugar nos planteamos realizar un estudio sistemático de la deshidrogenación de diferentes aductos amina-borano habitualmente empleados en este tipo de investigaciones ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$, $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ y $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$), utilizando como catalizadores los complejos binucleares $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), que presentan enlaces sencillos metal-metal. En segundo lugar, y con el fin de evaluar la influencia que la presencia de los enlaces intermetálicos pueda ejercer sobre el comportamiento catalítico de dichos sistemas, hemos extendido el estudio al complejo de 30-electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ que presenta un enlace triple metal-metal.

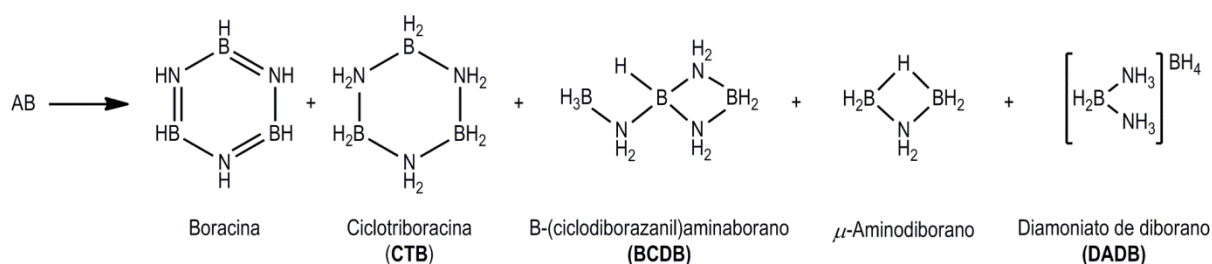
En esta Sección detallaremos los resultados obtenidos en dichos estudios de deshidrogenación, para lo cual organizaremos la discusión de resultados según el aducto utilizado, lo que nos permitirá establecer la influencia que bien el centro metálico o el grado de insaturación del centro bimetálico ejerce sobre dichos procesos. Para finalizar comentaremos los posibles mecanismos de reacción involucrados en estos procesos, apoyándonos en los datos experimentales obtenidos sobre las especies presentes en el medio de reacción.

2.1.1 Estudio de Deshidrogenación del Aducto $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

Como se ha comentado en la Introducción, tanto la velocidad como los productos obtenidos (o proporción relativa) en la deshidrogenación del aducto $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ son fuertemente dependientes de las condiciones experimentales empleadas. Por ello, con el fin de tener un punto fiable de comparación para nuestros estudios catalíticos, comenzaremos comentando los resultados obtenidos para el estudio de la deshidrogenación térmica del AB en ausencia de otras especies.

2.1.1.1 Deshidrogenación en ausencia de catalizador.

De un modo análogo al trabajo desarrollado por Autrey,^{6b} realizamos un seguimiento mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de deshidrogenación térmica del $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$. Para ello, se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ una disolución 1.30 M de AB en THF preparada dentro de un tubo de RMN con cierre de tipo Young, capaz de soportar las altas presiones que se generan durante la deshidrogenación. Los productos de deshidrogenación obtenidos en estas reacciones han sido caracterizados por comparación de los datos espectroscópicos de nuestros experimentos con aquellos previamente descritos en la literatura científica para las especies involucradas (ver Parte Experimental para una descripción detallada de desplazamientos químicos de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y referencias bibliográficas). Los resultados obtenidos en estos experimentos aparecen recogidos en la Tabla 1 y el Esquema 13. Como se puede observar, tras diez horas de calentamiento se obtiene un 66% de conversión del AB inicial a productos de deshidrogenación, siendo los productos mayoritarios los que representan únicamente la pérdida de un equivalente de hidrógeno (BCDB y CTB). A tiempos de reacción más prolongados (26 h) la conversión del AB de partida es casi total, sin embargo, los productos mayoritarios siguen siendo los que representan la pérdida de un único equivalente de hidrógeno, aunque también aumenta significativamente la proporción de boracina (pérdida de 2 equivalentes de hidrógeno). Finalmente, debemos señalar que tanto los productos observados como las velocidades de reacción son coherentes con los resultados previos de Autrey,^{6b} teniendo en cuenta que en nuestro caso la reacción se ha llevado a cabo con concentraciones similares pero a una temperatura inferior ($60\text{ vs. }80\text{ }^\circ\text{C}$).



Esquema 13: Productos generados en la deshidrogenación de AB.

Tabla 1. Conversiones finales y distribución de productos observados en la reacción de deshidrogenación de AB a 60 °C.^a

Especie	10h	26h ^b
DADB	6	1
μ -aminodiborano		4
BCDB	61	50
CTB	27	21
Boracina	6	24
% Conv.	66	92

^a % de conversión y distribución de productos calculados por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. ^b En el espectro también se ha observado la formación de pequeñas cantidades de PB (< 5%), que no ha sido tomada en cuenta para el cálculo de la distribución de productos pero sí en el de la conversión total.

2.1.1.2 Deshidrogenación térmica de AB catalizada por los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$.

Como hemos discutido previamente en la sección 1.4, la deshidrogenación de AB puede ser catalizada por distintos complejos metálicos, siendo de particular relevancia para nuestro Trabajo el estudio realizado recientemente por Manners en el que se ha estudiado el efecto catalítico del complejo de hierro $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ (5% mol) en las reacciones de deshidrogenación de diferentes aductos amina-borano.⁸ En este estudio, el complejo binuclear demostró ser inactivo bajo condiciones de activación térmica; sin embargo, sí que mostró actividad catalítica mediante activación fotoquímica (radiación visible-ultravioleta) en un proceso en el que supuestamente se generaría el hidruro mononuclear $[\text{FeCpH}(\text{CO})_2]$ como especie intermedia, aunque en dicho estudio no se propuso ningún mecanismo para las reacciones de deshidrogenación.

Un primer punto de diferencia observada entre los complejos empleados por Manners es que los complejos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ $[\text{M} = \text{Cr}(\mathbf{1a}), \text{Mo}(\mathbf{1b}) \text{ y } \text{W}(\mathbf{1c})]$ sí que presentan actividad catalítica en sus reacciones con aductos amina-borano bajo activación térmica. Sin duda, desde un punto de vista de las posibles aplicaciones finales de estos procesos de deshidrogenación (p.e. implantación en un vehículo), la activación térmica presenta numerosas ventajas frente a la activación fotoquímica, ya que el equipo necesario para ponerla en práctica es mucho más simple. Además, desde el punto de vista del análisis de las reacciones en el laboratorio también facilita el seguimiento, dado que las reacciones pueden ser monitorizadas mediante RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ a la temperatura deseada.

De modo análogo a los estudios en ausencia de catalizador (Sección 2.1.1.1) se prepararon disoluciones de concentración 1.3 M de AB a las que se adicionaron los complejos **1a-c** con una carga de catalizador idéntica a la empleada en el estudio del dímero de hierro (5% mol). Dichas disoluciones fueron entonces transferidas a un tubo de RMN y calentadas a 60 °C dentro de la propia sonda del espectrómetro (ver Parte Experimental), adquiriendo espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en intervalos regulares de tiempo. De nuevo, los productos de deshidrogenación obtenidos en estas reacciones fueron caracterizados por comparación con los datos espectroscópicos recogidos en la literatura científica. Los complejos metálicos presentes, tanto en el transcurso como al final de estas reacciones, fueron caracterizados mediante RMN de ^1H y espectroscopía de infrarrojo.

Como se puede observar en la Tabla 2, la presencia de los complejos **1a-c** en el medio de reacción incrementa significativamente la velocidad de la reacción de deshidrogenación del aducto AB, obteniéndose ahora unas conversiones elevadas (77-96%) en tiempos relativamente cortos de reacción (4 h). En primer lugar, debemos señalar que los productos de deshidrogenación encontrados en estas reacciones son similares a los observados en los experimentos en ausencia de catalizador, aunque el mayor grado de avance de la reacción de deshidrogenación hace que ahora el producto dominante sea la boracina, incluso a tiempos relativamente cortos, cuya formación implica la pérdida de dos equivalentes de hidrógeno respecto al AB de partida. Además de estos productos previamente observados en ausencia de catalizador, cabe destacar la presencia de pequeñas cantidades del aducto $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, cuya formación puede explicarse asumiendo la existencia de mecanismos laterales de reacción en los que la ruptura del enlace B-N en el aducto AB tiene lugar de un modo preferente a los procesos de deshidrogenación. Estos procesos de ruptura del enlace B-N explican también la formación del μ -aminodiborano, y en cualquier caso conllevarían también la liberación de NH_3 que, dada la temperatura empleada en las reacciones (60 °C), es presumible que se encuentre exclusivamente en fase gas. Como veremos en la Sección 2.1.2, este tipo de procesos de ruptura del enlace B-N representa un problema en el caso de aductos en los que la amina libre generada sea menos volátil.

Obviamente, incrementando los tiempos de reacción se observa la completa desaparición del AB de partida, siendo la boracina, en todos los casos, el producto mayoritario en las mezclas finales de reacción.

Tabla 2. Conversiones finales y distribución de productos observados en las reacciones de deshidrogenación de AB catalizadas por los complejos **1a-c** (5% mol) a 60 °C.

Especie	1a		1b		1c	
	4 h	10 h	4 h	10 h	4 h	10 h
DADB					2	
μ -aminodiborano	21	15	17	12	8	6
BH ₃ ·THF	7	10	7	11		
BCDB	15	8	30	8	56	44
CTB	13	5	14	20	24	18
Boracina	44	62	32	49	10	32
% Conv.	96	99	90	97	77	89

^a % de conversión y distribución de productos calculados por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de ¹¹B{¹H}. En los espectros también se ha observado la formación de pequeñas cantidades de PB (< 5%), que no ha sido tomada en cuenta para el cálculo de la distribución de productos pero sí en el de la conversión total.

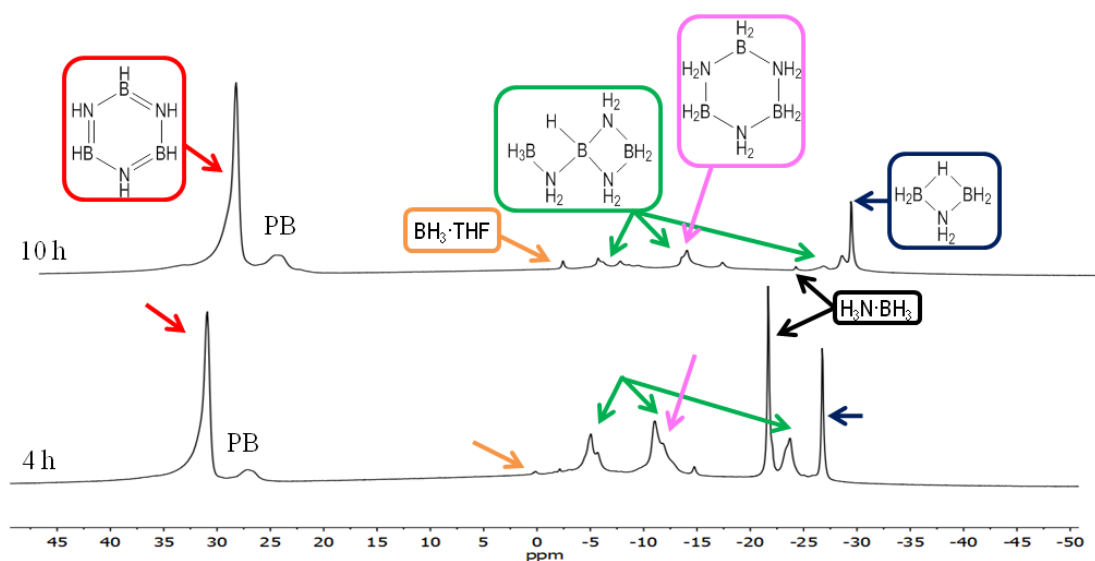


Figura 6: Ejemplo de seguimiento de la reacción de deshidrogenación de AB a 60 °C mediante RMN de ¹¹B{¹H} en presencia del complejo **1b** (5% mol).

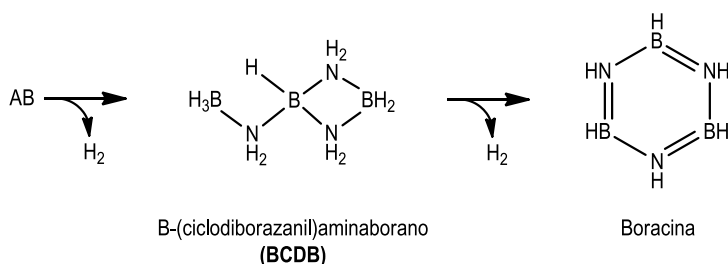
De acuerdo con lo comentado anteriormente, y a modo de ejemplo, en la figura 6 se muestra la evolución de los productos de reacción en el caso de la reacción catalizada por el complejo de molibdeno **1b**. Como puede observarse, en los estadios iniciales de reacción (1 h) la conversión es relativamente baja y los productos de deshidrogenación mayoritarios son el BCDB ($\delta = -5, -11$ y -24 ppm) y el CTB ($\delta = -12$ ppm), aunque la formación de otros ciclos de fórmula $[H_2N-BH_2]_n$ ($n > 3$) no se pueden descartar dado que presentan desplazamientos

químicos análogos al CTB. En cualquier caso, estos productos implican la pérdida de un único equivalente de H₂.

Tras 4 h de reacción la conversión ya es suficientemente elevada y se aprecia claramente la señal correspondiente a la boracina ($\delta = 31$ ppm), que aparece acompañada de cantidades significativas de BCDB y μ -aminodiborano ($\delta = -27$ ppm). Cabe destacar también la formación de cantidades apreciables de poli(boracina) ($\delta = 27$ ppm) que representa un grado de deshidrogenación superior a dos equivalentes de hidrógeno por molécula de AB. A mayores tiempos de reacción (10 y 12 h) el AB ya se ha consumido totalmente y se observa una paulatina disminución de las señales correspondientes al BCDB, aumentando significativamente la señal correspondiente a la boracina.

Estos resultados indican que al comienzo de la reacción la deshidrogenación del AB genera como primeros productos las especies BCDB y posiblemente pequeñas cantidades de CTB (u otros ciclos con desplazamiento químico análogo), que van transformándose a una menor velocidad en boracina, que por tanto sería junto con la PB los productos finales de reacción (Esquema 14). Este mismo comportamiento es similar al descrito por Manners para el complejo [Fe₂Cp₂(CO)₄] aunque, como ya hemos mencionado previamente, estas reacciones únicamente tienen lugar bajo condiciones fotoquímicas.

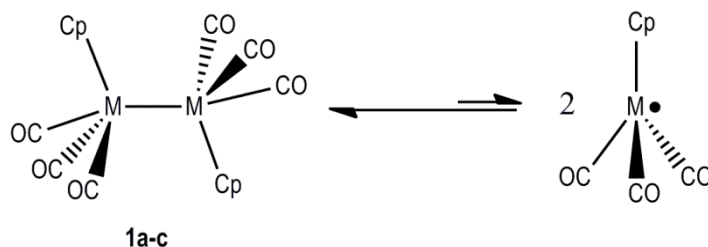
Teniendo en cuenta los datos de conversión recogidos en la Tabla 2, es evidente que la actividad catalítica de los complejos estudiados disminuye al descender en el grupo (Cr > Mo > W). Además, aunque en nuestro caso hemos empleado una mayor concentración de AB en las reacciones, las conversiones obtenidas con los complejos **1a-c** son ligeramente inferiores a las del dímero de hierro (95% tras 3 h),⁸ con la ventaja que supone su funcionamiento bajo condiciones de activación térmica.



Esquema 14: Transformación desde AB a Boracina.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las especies metálicas involucradas en estas reacciones fueron determinadas mediante RMN y espectroscopía de infrarrojo. En el caso de los complejos **1a,b** las únicas especies metálicas presentes en el medio de reacción después de

que el AB haya sido consumido, son los hidruros mononucleares $[\text{MCpH}(\text{CO})_3]$ $[\text{M} = \text{Cr}$ (**2a**) y Mo (**2c**)], mientras que en el caso del complejo de wolframio lo que se observa es una mezcla del correspondiente hidruro **2c** y del dímero de partida **1c**. Aunque el mecanismo de la reacción y las especies involucradas en el mismo serán discutidos con más detalle en la Sección 2.2.1, debemos señalar que la presencia de los complejos hidruro mononucleares en el medio de reacción parece ser un requisito esencial para que la deshidrogenación catalítica tenga lugar. En cualquier caso, la formación de los complejos hidruro **2a-c** en estas reacciones se puede racionalizar teniendo en cuenta que los dímeros **1a-c** tienen una gran tendencia a sufrir reacciones de ruptura homolítica del enlace M-M para generar los radicales mononucleares $[\text{MCp}(\text{CO})_3]^\cdot$ (Esquema 15). En general, este tipo de procesos requieren la irradiación con luz visible, aunque también se puede desencadenar en menor proporción mediante activación térmica. En el caso del complejo **1a**, este proceso es tan favorable que incluso las disoluciones del mismo contienen cantidades apreciables del radical mononuclear a temperatura ambiente. Las especies radicalarias generadas son altamente reactivas, por lo que en presencia del AB darían lugar a los hidruros **2a-c** mediante un proceso de abstracción de un radical hidrógeno del aducto. Además, si tenemos en cuenta que al descender en el grupo 6 la fortaleza del correspondiente enlace M-M en los dímeros **1a-c** se fortalece, parece razonable que justamente en el caso del wolframio, incluso a tiempos elevados de reacción, se sigan observando cantidades apreciables del compuesto de partida **1c**.



Esquema 15: Formación de los radicales $[\text{MCp}(\text{CO})_3]^\cdot$ por escisión homolítica del enlace M-M en los complejos **1a-c**.

Finalmente, con el fin de detectar posibles especies metálicas intermedias en estos procesos catalíticos, también se llevaron a cabo reacciones del complejo **1b** y AB en cantidades estequiométricas. Sin embargo, estos experimentos no nos han permitido detectar ninguna nueva especie intermedia, observando en todos los experimentos realizados la formación del hidruro **2b** y productos de deshidrogenación del AB análogos a los anteriormente comentados.

2.1.1.3 Deshidrogenación térmica de AB catalizada por el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$.

Como hemos visto en la sección precedente, los complejos **1a-c** presentan una apreciable actividad catalítica en las reacciones de deshidrogenación del aducto AB, siendo además su actividad fuertemente dependiente de la naturaleza exacta del centro metálico. De acuerdo con los precedentes bibliográficos, la presencia de insaturaciones electrónicas o coordinativas en los complejos metálicos estudiados puede dar lugar a diferentes comportamientos estequiométricos o catalíticos, de modo que uno de los objetivos inicialmente planteados para este Trabajo de Investigación es el estudio de la influencia que pueda ejercer la presencia de enlaces múltiples metal-metal, y por tanto, insaturaciones electrónicas y coordinativas, en la actividad catalítica de este tipo de sistemas binucleares. En este apartado presentaremos los resultados del estudio del complejo de 30 electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ (**3b**), que presenta un enlace triple metal-metal. En particular se ha elegido el derivado de molibdeno porque su preparación y almacenamiento son significativamente más sencillos que los de sus análogos de Cr y W.

La actividad catalítica del complejo **3b** ha sido evaluada en idénticas condiciones a las descritas anteriormente para los complejos **1a-c**, lo que nos permite poder llevar a cabo una comparación sencilla de los resultados obtenidos (Tabla 3 y Figura 7).

Tabla 3. Conversiones finales y distribución de productos observados en la reacción de deshidrogenación de AB catalizada por el complejo **3b** (5% mol) a 60 °C.^a

Especie	4 h	10 h ^b
DADB		1
μ -aminodiborano	10	5
$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	3	3
BCDB	21	3
CTB	14	1
Boracina	52	87
% Conv.	93	>99

^a % de conversión y distribución de productos calculados por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. ^b En el espectro correspondiente también se ha observado la formación de pequeñas cantidades de PB (< 5%), que no ha sido tomada en cuenta para el cálculo de la distribución de productos pero sí para la conversión.

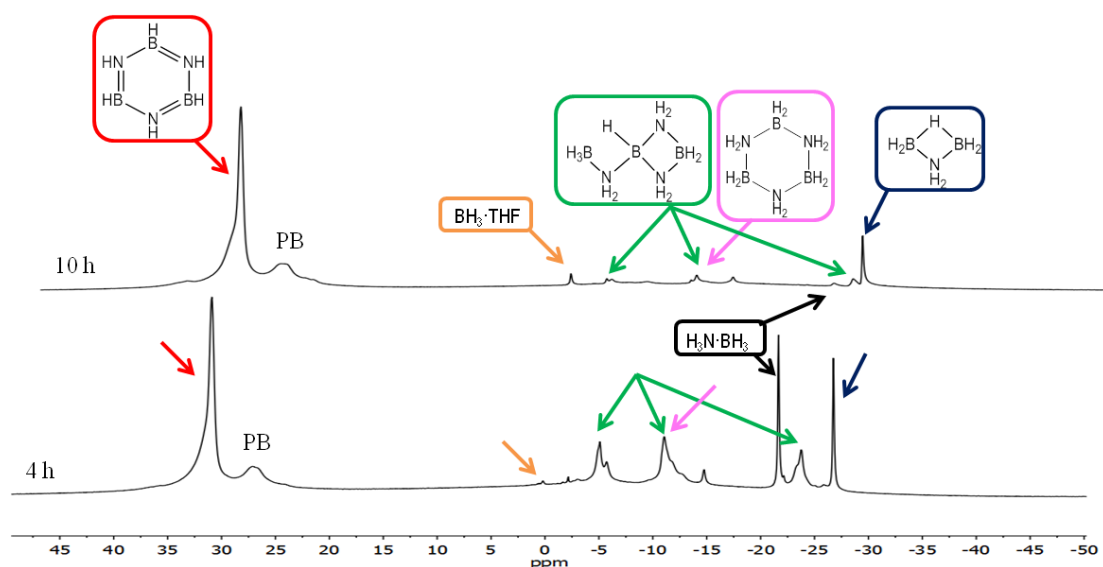


Figura 7: Seguimiento de la reacción de deshidrogenación de AB a 60 °C mediante RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en presencia del complejo **3b** (5% mol).

Como puede observarse, tras 4 horas de reacción la conversión es significativamente alta (93%), siendo ligeramente más elevada que la encontrada para el complejo análogo con enlace sencillo meta-metal **1b** (90%), aunque inferior a la del complejo de Cr **1a**. Sin embargo, a pesar de que la conversión del aducto AB a productos es similar, el análisis de la distribución de los productos generados en el caso del complejo **3b** indica que este compuesto es más activo en términos del número de equivalentes de hidrógeno producidos. Así, la proporción de boracina es significativamente más elevada en el caso del compuesto **3b** que en el de los complejos **1a-c**. Al igual que ocurría en el caso de los dímeros **1a-c**, tiempos de reacción más prolongados permiten alcanzar conversiones cuantitativas del AB, siendo además en este caso mucho más clara la transformación de los productos de deshidrogenación intermedios (BCDB o CTB) para generar boracina, representando casi el 90% de la mezcla final de productos.

En cuanto a las especies metálicas implicadas en estos procesos, la monitorización de la reacción por espectroscopía de IR ha permitido establecer que la especie mayoritaria en el medio de reacción es el complejo **3b**, aunque también se ha observado la aparición de pequeñas cantidades del hidruro mononuclear **2b**. Presumiblemente, la formación de dicho hidruro **2b** puede tener lugar gracias a la existencia de reacciones laterales de descomposición del propio compuesto **3b**, que liberarían monóxido de carbono en el medio de reacción capaz de producir la carbonilación de **3b** a **1b**, el cual en las condiciones de reacción empleadas se transforma en el hidruro **2b**, como ya vimos anteriormente. En cualquier caso, las cantidades

de hidruro observadas en el medio de reacción no serían suficientes para justificar la alta actividad catalítica observada, y en particular la elevada conversión hacia boracina por lo que, como veremos en la Sección 2.2.2, debemos proponer la existencia de un mecanismo diferente para la deshidrogenación catalizada por el complejo **3b**.

2.1.2 Deshidrogenación Térmica de Aductos Amina-Borano Sustituídos.

Como hemos visto en las Secciones precedentes, tanto los complejos binucleares de 34-electrones **1a-c** como el complejo insaturado de 30-electrones **3b** presentan una significativa actividad catalítica en procesos de deshidrogenación del aducto amina-borano más simple ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$), que es sin duda el más interesante de cara al almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, el estudio de las reacciones de deshidrogenación de aductos que presenten sustituyentes, bien en el átomo de nitrógeno o bien en el de boro, también ha suscitado un gran interés recientemente. Así, estos estudios han permitido en ocasiones detectar o aislar especies intermedias en los procesos catalíticos, aportando una información estructural de gran valor de cara a entender, y por tanto mejorar, los procesos de deshidrogenación catalítica de aductos amina-borano. Por otro lado, el uso de aductos sustituidos también ha permitido la preparación y caracterización de diferentes materiales poliméricos tales como los poli(aminoboranos) $[-\text{RHN}-\text{BH}_2-]_n$.

De este modo, y dado que existe un número relativamente escaso de complejos metálicos capaces de inducir procesos de deshidrogenación sobre aductos amina-borano con diferentes grados de sustitución, decidimos completar nuestro estudio evaluando la actividad catalítica de los complejos **1a,b** y **3b** frente a aductos mono- y di-sustituídos en el N, en particular frente a ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ y $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$. El complejo de wolframio **1c** no se ha estudiado frente a estos aductos dada su menor actividad catalítica en las reacciones con el AB.

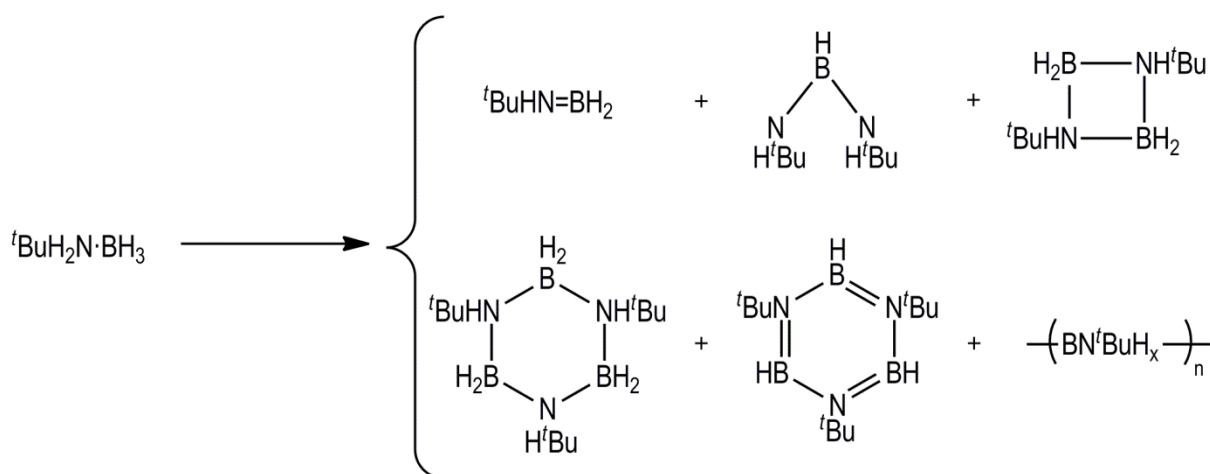
2.1.2.1 Deshidrogenación térmica del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

Siguiendo con la metodología de trabajo empleada en el estudio del aducto AB, en primer lugar se llevo a cabo la reacción en ausencia de catalizador. De este modo, se calentó a 60 °C una disolución del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ (1.30 M) durante 14 h sin observar ningún tipo de proceso de deshidrogenación. Este hecho contrasta con lo observado para el AB, para el que sí que se producía una lenta deshidrogenación en estas mismas condiciones. Sin embargo,

nuestro resultado es coherente con los estudios anteriores que encontraron que dicho aducto solo sufre reacciones de deshidrogenación a temperaturas superiores a los 130 °C.

2.1.2.1.1 Deshidrogenación del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por los complejos **1a,b**.

De un modo análogo a lo observado en el caso del aducto AB, la adición de cantidades catalíticas de los complejos **1a,b** (5% mol) favorecen la deshidrogenación en condiciones térmicas (60 °C) del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ (1.30 M) (Tabla 4 y Esquema 16). Sin embargo, la reacción es ahora significativamente más lenta que en el caso del AB, de modo que el complejo más activo vuelve a ser el dímero de cromo **1a**, alcanzando únicamente una conversión del 38% tras 14 h de reacción. Por su parte, el complejo análogo de Mo (**1b**) solo alcanza un 20% de conversión en ese mismo tiempo de reacción. Como se puede observar, a tiempos de reacción tan prolongados como 40 h la conversión ha aumentado, aunque sin llegar a producir la deshidrogenación completa del aducto de partida.



Esquema 16: Productos observados en las reacciones de deshidrogenación del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

Tabla 4. Conversiones totales y distribución de productos observados en la reacción de deshidrogenación de $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por los complejos **1a,b** (5% mol) a 60 °C.

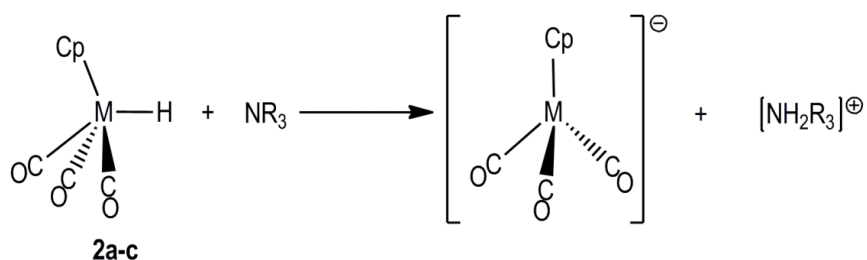
Especie	1a				1b	
	14 h	36 h	44 h	148 h	14 h	38 h
Polímero I ^b		2	2	9		
$t\text{BuHN}=\text{BH}_2$	4	1	1		9	5
$(\text{HB}-\text{N}^t\text{Bu})_3$		2	5	24		
$\text{HB}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$	8	18	16	11	9	16
Polímero II ^b	8	12	12	22		6
$(\text{H}_2\text{B}-\text{NH}^t\text{Bu})_{2-3}$	10	26	30	29	9	23
$(\text{H}_2\text{B}-\text{NH}^t\text{Bu})_n^b$	33	11	10	1		
$\text{B}_2\text{H}_4(\mu-\text{NH}^t\text{Bu})(\mu-\text{H})$	37	28	24	4	73	50
% Conv.^a	42	74	82	94	16	39

^a % de conversión y distribución de productos calculados por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. ^b El cálculo de su porcentaje ha sido realizado por mol de boro.

Por otra parte, los productos de deshidrogenación del aducto de partida son ligeramente diferentes a los observados en el caso del AB. Así, una primera diferencia es que en este caso, incluso en los estadios iniciales de la reacción, se puede observar la señal correspondiente al amino-borano $t\text{BuHN}=\text{BH}_2$ en los correspondientes espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ($\delta_{\text{B}} = -35$ ppm), aunque siempre aparece en cantidades muy pequeñas. Como vimos en la Introducción, este tipo de moléculas son en general especies inestables y que presentan una gran tendencia a sufrir reacciones de oligomerización, salvo los casos que presentan sustituyentes voluminosos, p.e. $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{BH}_2$. Dicha especie está acompañada de pequeñas cantidades del ciclo de seis eslabones de tipo boracina, $(t\text{BuN}-\text{BH})_3$ ($\delta_{\text{B}} = 29$ ppm) y de los oligómeros $(t\text{BuHN}-\text{BH}_2)_n$ ($n = 2-3$) ($\delta_{\text{B}} = -9$ ppm). Sin embargo, en dichos estadios iniciales el producto de deshidrogenación mayoritario es el $[\text{B}_2\text{H}_4(\mu-\text{H})(\mu-\text{N}^t\text{BuH})]$, cuya formación requiere indudablemente la presencia de procesos de ruptura del enlace B-N en el aducto de partida y que, como veremos a continuación, suponen una limitación severa en estas reacciones de deshidrogenación catalizadas por los dímeros **1a,b**. Finalmente, a tiempos de reacción más prolongados la conversión aumenta con la consecuente formación mayoritaria de boracina, junto con la aparición de cantidades significativas de los polímeros I y II, identificados mediante la presencia de singuletes anchos a $\delta_{\text{B}} = 21$ ppm y $\delta_{\text{B}} = -13$ ppm, que presumiblemente son los polímeros de cadena abierta correspondientes a la boracina y a los

ciclos (${}^t\text{BuHN}\cdot\text{BH}_2$)_n (n = 2-3), respectivamente. Paralelamente podemos observar la desaparición de algunos productos tales como ($\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NH}{}^t\text{Bu}$)_n, $\text{B}_2\text{H}_4(\mu\text{-NH}{}^t\text{Bu})(\mu\text{-H})$.

Otra diferencia importante encontrada en estas reacciones en comparación con lo observado para el aducto AB son las especies metálicas presentes. Así, los espectros de IR presentan ahora bandas intensas a frecuencias muy bajas, correspondientes a la presencia en el medio de reacción de los complejos aniónicos $[\text{MCp}(\text{CO})_3]^-$ [M = Cr (**4a**), Mo (**4b**)]. De hecho, en el caso de la reacción con el complejo de cromo **1a**, el correspondiente anión **4a** es la única especie presente en el medio de reacción tras 14 h. De un modo análogo, en el caso del compuesto de molibdeno **1b**, el anión **4b** es la especie mayoritaria aunque se observan pequeñas cantidades del hidruro mononuclear **2b**. La formación de los aniones **4a,b** puede entenderse teniendo en cuenta que en estas reacciones se produce la escisión del enlace B-N en el aducto de partida generando pequeñas cantidades de amina libre, procesos que por otra parte ya fueron observados también en el caso del aducto AB. Sin embargo, a diferencia del caso del AB, la amina libre generada en este proceso permanece en la disolución, y sería ahora capaz de desprotonar los hidruros **2a,b**, generando los correspondientes aniones mononucleares **4a,b** (Esquema 17). En la sección 2.2.1 (Esquema 21) será vista otra ruta posible para la generación del anión. De hecho, un experimento independiente nos ha permitido demostrar que la adición de una amina, en particular ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$, a disoluciones del hidruro **2b** genera rápida y cuantitativamente el correspondiente anión mononuclear **4b**. Esta diferencia de comportamiento observada en las reacciones del AB y del ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ se puede racionalizar teniendo en cuenta la volatilidad y basicidad de las correspondientes aminas que se generarían en el medio de reacción (Tabla 7). En efecto, las aminas sustituidas presentan una mayor basicidad que el amoniac, siendo además su punto de ebullición significativamente superior, lo que sin duda aumenta su concentración en una disolución calentada a 60 °C. Como veremos en la siguiente sección, este tipo de reacciones también se producen para el aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$.



Esquema 17: Reacción de los hidruros **2a,b** con aminas sustituidas.

Tabla 5. Valores de pK_a y temperaturas de ebullición para las aminas y los hidruros **2a,b,c**.

<i>Especie</i>	<i>pKa</i>	<i>T^a.Ebullición</i>
NH ₃ ^a	9.25	-33.33
^t BuNH ₂ ^a	10.68	44.04
Me ₂ NH ^a	10.73	6.88
ⁱ Pr ₂ NH ^a	11.05	83.9
[CrCpH(CO) ₃] ^b	13.3	-
[MoCpH(CO) ₃] ^b	13.9	-
[WCpH(CO) ₃] ^b	16.1	-

^a Valores de los cationes amonio correspondientes obtenidos de la ref 74 ^b Valores obtenidos de la ref 75

La formación de los aniones **4a,b** en estas reacciones representa una clara limitación, dado que estas especies no presentarían actividad catalítica y por tanto su formación representa un proceso que disminuye la concentración de las especies activas en las reacciones (**2a,b**). Este hecho, junto con la menor facilidad para experimentar reacciones de deshidrogenación del aducto ^tBuH₂N·BH₃ explican las bajas conversiones observadas en estas reacciones. Cabe destacar que, a pesar de la presencia exclusiva del anión **4a** tras 14 h, a tiempos más prolongados de reacción hay evidencia de una lenta pero progresiva deshidrogenación del aducto de partida, lo cual podría ser consecuente con la regeneración de pequeñas cantidades del hidruro **2b**, como consecuencia del carácter reversible de la reacción de desprotonación.

2.1.2.1.2 Deshidrogenación del aducto ^tBuH₂N·BH₃ catalizada por el complejo **3b**.

En la Sección anterior se ha demostrado que los complejos con enlace sencillo metal-metal **1a,b** presentan una actividad moderada en la deshidrogenación del aducto ^tBuH₂N·BH₃, principalmente como consecuencia de la desactivación de las especies catalíticas debido a su transformación en los aniones mononucleares **4a,b**. Como hemos visto, las reacciones de deshidrogenación del aducto AB catalizadas por el complejo con enlace triple metal-metal **3b** transcurren a través de un mecanismo completamente diferente al de los complejos **1a,c**, sin la participación de los hidruros **2a,c**. Por ello, cabría esperar que su actividad catalítica no se viese alterada en gran medida por la presencia de la amina libre NH₂^tBu en el medio de reacción. Como veremos a continuación, éste no es el caso, y aún cuando el complejo **3b**

permanece esencialmente inalterado en el transcurso de las reacciones catalíticas, la velocidad de deshidrogenación es sensiblemente inferior a la observada para el aducto AB. Sin embargo, en este caso este hecho probablemente sea consecuencia del mayor impedimento estérico en los aductos sustituidos, lo que supondría una dificultad añadida para las etapas de coordinación/activación del aducto necesarias para la inducción de los procesos de deshidrogenación.

En efecto, el seguimiento de la reacción de deshidrogenación térmica a 60 °C de una disolución 1.30 M de $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ en presencia del complejo **3b** (5% mol) permite observar una lenta y progresiva deshidrogenación del aducto (Tabla 6). Así tras 14 h de reacción la conversión observada es solamente del 9%, requiriéndose calentamientos muy prolongados (108 h) para obtener conversiones casi cuantitativas. De este modo, y al contrario de lo observado para el aducto AB, el complejo **3b** presenta una actividad catalítica significativamente inferior a la observada para los complejos **1a,b**. Además, como ya anticipamos, el seguimiento mediante espectroscopía IR de estas reacciones nos ha permitido identificar que en el transcurso de las mismas el complejo **3b** permanece esencialmente inalterado, apareciendo únicamente cantidades insignificantes del correspondiente anión **4b**, y cuya formación se puede explicar de nuevo asumiendo la presencia de reacciones minoritarias y laterales de descomposición de alguno de los intermedios de reacción, liberándose en el medio de reacción CO que sería rápidamente captado por el complejo **3b** para regenerar el complejo saturado **1b**, que como vimos en la Sección anterior, en las condiciones de reacción empleadas se transforma con relativa rapidez en el anión **4b**.

Tabla 6. Conversiones totales y distribución de productos observados en la reacción de deshidrogenación de $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por el complejo **3b** (5% mol) a 60 °C.^a

Especie	3b	
	14 h	108 h
Polímero I ^b		
$t\text{BuHN}=\text{BH}_2$	8	2
$(\text{HB}-\text{N}^t\text{Bu})_3$		16
$\text{HB}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$	32	17
Polímero II ^b		14
$(\text{H}_2\text{B}-\text{NH}^t\text{Bu})_{2-3}$	8	32
$(\text{H}_2\text{B}-\text{NH}^t\text{Bu})_n^b$		3
$\text{B}_2\text{H}_4(\mu-\text{NH}^t\text{Bu})(\mu-\text{H})$	52	16
% Conv.	9	88

^a % de conversión de los productos ha sido calculado por integración de los mismos con respecto al reactivo de partida ($t\text{BuNH}_2\cdot\text{BH}_3$) mediante espectroscopía $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN. ^b El cálculo de su porcentaje ha sido realizado por mol de Boro

Como se puede observar en la Tabla 6, a pesar de obtener una velocidad de deshidrogenación más ralentizada con respecto a la observada previamente para los complejos **1a,b**, la distribución de productos resultante es muy similar. Esta disminución catalítica será explicada en detalle en la sección 2.1.2.2.1.

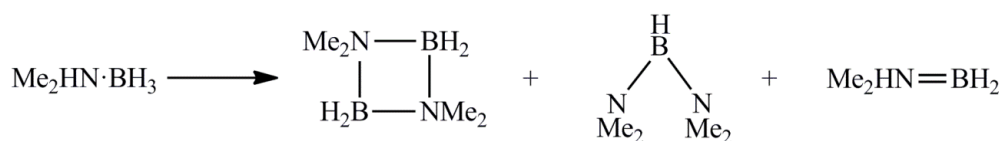
2.1.2.2 Deshidrogenación térmica del aducto $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$.

Como hemos visto en la Sección anterior, tanto los complejos de 34-electrones **1a,b** como el de 30-electrones **3b** presentan una actividad catalítica moderada en las reacciones de deshidrogenación del aducto $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$. En esta Sección estudiaremos la actividad catalítica de estos compuestos en las reacciones de deshidrogenación del aducto derivado de una amina secundaria ($\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$) la cual, como veremos, presenta numerosas analogías con lo observado en el caso del aducto $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$.

Un primer punto de analogía surge al evaluar la deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ en ausencia de catalizador. Al igual que ocurría en el caso del aducto de la *tert*-butilamina, en las condiciones ensayadas (1.3 M a 60 °C en THF) no se observa deshidrogenación alguna del aducto dimetilamina-borano, incluso a tiempos de reacción prolongados (14 h).

2.1.2.2.1 Deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por los complejos **1a,b**.

De un modo análogo, se estudió el efecto que la adición de cantidades catalíticas de los complejos **1a,b** (5% mol) tienen sobre la reacción de deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ bajo condiciones térmicas. En la Tabla 7 aparecen recogidos los resultados obtenidos en estas reacciones (Esquema 18). Como puede observarse, de nuevo el complejo de cromo **1a** es el que presenta una mayor actividad catalítica, que además en este caso es muy superior a la encontrada para el mismo complejo en la deshidrogenación del aducto ${}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ (90 vs. 42). Por su parte, el complejo de molibdeno **1b** presenta de nuevo una actividad catalítica más baja que su compuesto análogo de cromo. En ambos casos las especies metálicas presentes en el medio de reacción son similares, en particular los hidruros **2a,b** y sus correspondientes aniones **4a,b**, aunque sus proporciones relativas son diferentes, dominando claramente el complejo hidruro en el caso del compuesto de molibdeno y obteniéndose una mezcla aproximadamente 1:1 en el caso del compuesto de cromo. Este comportamiento está de acuerdo con los datos de acidez y volatilidad recogidos en la Tabla 7, de modo que la desprotonación es más fácil en el caso del compuesto de cromo que en el análogo de molibdeno, siendo además más fácil la desprotonación en el caso de la ${}^t\text{BuNH}_2$ que en el de la Me_2NH puesto que, a pesar de presentar basicidades similares, la primera presenta un punto de ebullición significativamente más alto. De acuerdo con estas observaciones, en el caso del complejo de molibdeno **1b** se pueden llegar a alcanzar conversiones cuantitativas aumentando el tiempo de reacción (99% tras 40 h), tal y como cabe esperar teniendo en cuenta que tras 40 h sigue habiendo cantidades significativas de la especie activa **2b** en el medio de reacción.



Esquema 18. Productos obtenidos en las reacciones de deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ catalizadas por los complejos **1a,b**.

Tabla 7. Conversiones y distribución de productos en las reacciones de deshidrogenación de $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ catalizada mediante los complejos **1a,b**.

Especie	1a		1b
	14 h	14 h	40 h
$\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$	2		
$\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$	5		
$(\text{H}_2\text{B}-\text{NMe}_2)_2$	93	100	100
% Conv.^a	90	11	99

^a % de conversión y distribución de productos calculados por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

En cuanto a los productos formados en la reacción de deshidrogenación, como se puede observar, la especie predominante es el ciclo $(\text{H}_2\text{B}-\text{NMe}_2)_2$ ($\delta_{\text{B}} = 4$ ppm), siendo incluso el único producto de deshidrogenación en el caso del complejo de molibdeno **1b** tras 14 h de reacción. Otro hecho relevante es que en el caso del complejo de cromo se observan pequeñas del correspondiente aminoborano $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$, cuya formación implica la pérdida de un equivalente de hidrógeno, y que es un precursor del ciclo de cuatro miembros anteriormente mencionado. En los correspondientes espectros también se ha identificado la formación de pequeñas cantidades de $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ en el medio de reacción, producto que de nuevo se genera como consecuencia de la existencia de procesos de escisión del enlace B-N en el aducto de partida, y que está de acuerdo con la observación de la formación de los aniones **4a,b** en estas reacciones. Finalmente debemos señalar que todos estos productos han sido previamente observados en las reacciones de deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ empleando diferentes complejos metálicos.^{5,8,59}

2.1.2.2.2 Deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ catalizada por el complejo **3b**.

La Tabla 8 recoge los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación del aducto $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ en presencia de cantidades catalíticas del complejo **3b**, bajo las mismas condiciones de reacción que las empleadas en los estudios anteriores. Como puede observarse, la conversión tras 14 h es similar a la del complejo análogo con enlace sencillo M-M (**1b**) (15 vs. 11%), siendo en ambos casos claramente inferior a la encontrada para el complejo de cromo **1a**.

Otra analogía con lo observado para el aducto $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ surge al comparar las especies metálicas presentes en el medio de reacción. Así, de nuevo la especie **3b** permanece esencialmente inalterada en el transcurso de la reacción, observándose únicamente la formación de pequeñas cantidades del correspondiente anión **4b**, cuya formación ya ha sido justificada anteriormente. Sin duda, la presencia de **3b** en el medio de reacción tras 14 h hace que la reacción de deshidrogenación pueda seguir teniendo lugar, de modo que se logran alcanzar conversiones prácticamente cuantitativas (90%) tras aproximadamente 62 h de reacción.

Tabla 8. Conversiones en las reacciones de deshidrogenación de $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ catalizada mediante los complejos **3b**.

Especie	3b	
	14 h	62 h
$(\text{H}_2\text{B-NMe}_2)_2$	100	100
% Conv.^a	15	88

^a % de conversión a $(\text{Me}_2\text{N-BH}_2)_2$, calculado por integración de las señales en el correspondiente espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

Por último, los productos de deshidrogenación obtenidos en la reacción catalizada por el complejo **3b** son totalmente análogos a los observados en el caso de las reacciones de los compuestos **1a,b**, por lo que no se precisan comentarios adicionales.

2.1.3 COMPARATIVA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE DIVERSOS COMPLEJOS METÁLICOS DE LA LITERATURA.

En esta sección hemos querido aunar los catalizadores más efectivos empleados hasta la actualidad para realizar así una comparativa directa con el catalizador más efectivo del presente Trabajo, el $\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$ para la deshidrogenación del AB (Tabla 9) y el $\text{Cr}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6$ para la del aducto de la amina secundaria, $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ (Tabla 10).

Una primera mención sería para el catalizador $\text{Ni}(\text{NHC})_2$ publicado por Baker, por usar temperaturas similares a las de nuestro trabajo (60 vs 58 °C) y producir conversiones similares (99 vs 96%), aunque cabe destacar que en su trabajo la carga de catalizador es el doble que la empleada en este Trabajo.

Otro catalizador de interés por su similitud a los empleados por nuestro grupo es el dímero de Manners, probado con la misma carga de catalizador y obteniendo conversiones muy similares a las nuestras. A pesar de que Manners consigue deshidrogenar en un 95% el AB de partida en 3 horas frente al 96% en 4 horas empleadas en nuestro caso, hay que tener en cuenta que esas deshidrogenaciones no se producen bajo activación térmica, únicamente bajo fotoquímica. Como se ha comentado, desde el punto de vista de las posibles aplicaciones finales de estos procesos, p.e. implantación en un vehículo, la activación térmica presenta numerosas ventajas frente a la fotoquímica.

Tabla 9: Condiciones y conversiones de diversos catalizadores empleados en la deshidrogenación de AB.

		Catalizador	Carga (%mol)	Dvte.	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Conv. (%)
Manners ⁵⁸	2001	[Rh(1,5-cod)(μ -Cl)] ₂	1.5	Diglyme	45	72	99
Baker ⁶²	2007	Ni(NHC) ₂	10	Diglyme	60	4	99
Manners ⁸	2011	Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄	5	THF	hv	3	95
Este trabajo	2012	Cr ₂ Cp ₂ (CO) ₆	5	THF	58	4	96
		Mo ₂ Cp ₂ (CO) ₆	5	THF	58	4	90
		Mo ₂ Cp ₂ (CO) ₄	5	THF	58	4	93

En cuanto al aducto Me₂HN·BH₃, las conversiones no son tan exitosas en comparación con los estudios anteriormente publicados, debido a los problemas que presenta la disociación del enlace B-N con la consiguiente formación de la amina libre que consecuentemente desprotona el hidruro para generar el anión, disminuyendo o paralizando así la deshidrogenación de dicho aducto.

Tabla 10: Condiciones y conversiones de diversos catalizadores empleados en la deshidrogenación de Me₂HN·BH₃.

		Catalizador	Carga (%mol)	Dvte.	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Conv. (%)
Manners ⁵⁸	2001	[Rh(1,5-cod)(μ -Cl)] ₂	5	Tolueno	45	24	100
Shimoi ⁶⁸	2009	Cr(CO) ₆	5	THF	hv	1	95
		Mo(CO) ₆	5	THF	hv	1	90
		W(CO) ₆	5	THF	hv	1	84
Manners ⁸	2011	Fe ₂ Cp ₂ (CO) ₄	5	THF	hv	6	80
Este trabajo	2012	Cr ₂ Cp ₂ (CO) ₆	5	THF	58	14	89

2.2 MECANISMOS DE DESHIDROGENACION.

Como hemos visto a lo largo de la Introducción, los mecanismos de reacción a través de los cuales actúan muchos de los catalizadores metálicos empleados previamente en reacciones de deshidrogenación de aductos amina-borano son en general poco conocidos, siendo escasos los datos acerca de los intermedios de reacción. Si bien en nuestro caso tampoco disponemos de datos definitivos acerca de los mecanismos de reacción a través de los cuales actúan los compuestos estudiados en este Trabajo, sí disponemos de información suficiente para proponer mecanismos razonables basándonos en las especies metálicas observadas en el medio de reacción. En particular, en el caso de los dímeros **1a-c** se ha observado que la especie dominante en el medio de reacción son los hidruros mononucleares **2a-c**, mientras que en el caso de **3b** es el propio compuesto el que parece constituir la especie activa presente. A continuación pasaremos a discutir los posibles mecanismos de reacción para cada uno de estos complejos.

2.2.1 Mecanismo de reacción propuesto para los complejos 1a-c.

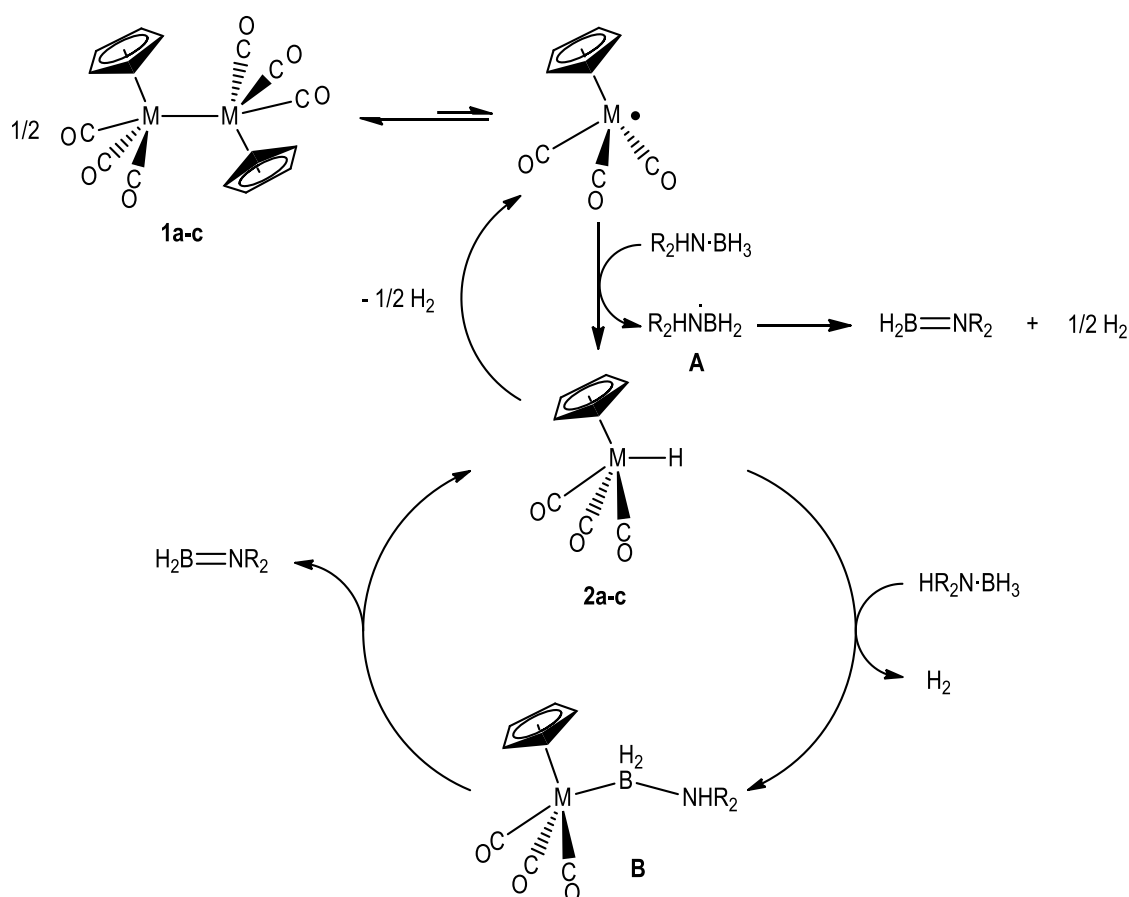
Como hemos visto en las secciones anteriores, en todas las reacciones de deshidrogenación de los diferentes aductos amina-borano catalizadas por los complejos **1a-c** se observa la formación de los hidruros mononucleares $[\text{MCpH}(\text{CO})_3]$ $[\text{M} = \text{Cr}$ (**2a**), Mo (**2b**), W (**2c**)]. En el caso del estudio con aductos de aminas sustituidas, estos compuestos aparecen acompañados de los complejos aniónicos $[\text{MCpH}(\text{CO})_3]^-$ $[\text{M} = \text{Cr}$ (**4a**), Mo (**4b**)], en proporciones que dependen en gran medida del centro metálico y de la amina empleada. Además, la formación de cantidades importantes de los aniones **4a,b** implica un descenso de la velocidad de la reacción de deshidrogenación. Todo ello parece indicar que las especies activas en estos procesos son los hidruros **2a-c**.

El proceso se iniciaría mediante la transformación de los complejos **1a-c** en los correspondientes hidruros mononucleares, especies activas en las posteriores etapas de deshidrogenación de los aductos amina-borano (Esquema 19). La formación de los hidruros **2a-c** se puede entender teniendo en cuenta la tendencia que tienen los complejos **1a-c** a sufrir reacciones de escisión homolítica para generar los radicales mononucleares $[\text{MCp}(\text{CO})_3]^\cdot$, en un proceso que depende de la fortaleza del correspondiente enlace intermetálico. De este modo, en el caso del derivado de cromo este proceso es tan favorable que tiene lugar espontáneamente en disolución a temperatura ambiente; sin embargo, los dímeros **1b,c**

presentan enlaces intermetálicos más fuertes, por lo que su escisión solo tiene lugar bajo condiciones de activación fotoquímica o térmica. Los radicales mononucleares así formados son unas especies altamente reactivas, capaces de abstraer un átomo de hidrógeno del aducto amina-borano presente en exceso en el medio de reacción, generándose así los correspondientes hidruros **2a-c** y un radical amina-borilo (**A** en Esquema 19). La abstracción de átomos de hidrógeno de aductos amina-borano por especies radicalarias ha sido ampliamente estudiado por el grupo de Roberts, observándose en todos los casos una preferencia por la activación del enlace B-H frente a la N-H.⁷⁶ En cualquier caso, las especies amina-borilo así generadas tienen diversos caminos de evolución, que dependen en gran medida de la presencia de sustituyentes en los átomos de nitrógeno o boro. Entre los procesos observados destacan la migración para generar los radicales aminilborano ($\dot{\text{N}}\text{R}_2\text{BH}_3$) o la pérdida de hidrógeno para generar el correspondiente aminoborano, siendo ésta una primera vía de generación (estequiométrica) de estas especies insaturadas que hemos observado experimentalmente en las reacciones de los aductos $\text{}^t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ y $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$. Además, como vimos en la Introducción (Esquema 9), la formación de amino-borano libre puede justificar la obtención de la gran mayoría de los productos observados experimentalmente en nuestras reacciones, a través de reacciones posteriores de acoplamiento o reacción con los aductos amina-borano de partida. Debemos señalar que hasta este punto el proceso de deshidrogenación sería meramente estequiométrico, por lo que para poder proponer un ciclo catalítico debemos asumir que la especie activa en los sucesivos procesos son los hidruros mononucleares **2a-c**.

Sin embargo, para las siguientes etapas del proceso catalítico se pueden postular dos caminos de reacción alternativos. Por un lado, los hidruros **2a-c** pueden experimentar una deshidrogenación térmica que regeneraría los radicales $[\text{MCp}(\text{CO})_3]^\cdot$, los cuales a su vez volverían a generar los hidruros **2a-c** por abstracción de hidrógeno del correspondiente aducto amina-borano. Estas reacciones de deshidrogenación térmica de los hidruros han sido observadas previamente,⁷⁷ y en ausencia de otros reactivos regeneran los dímeros **1a-c**; sin embargo en las condiciones experimentales empleadas por nosotros (alta concentración de aducto amina-borano) es razonable que la abstracción de hidrógeno tenga lugar de forma preferente al reacoplamiento de radicales para generar los dímeros **1a-c**. La repetición de este ciclo en definitiva consumiría el aducto amina-borano, generándose como producto directo de reacción los radicales amina-borilo de tipo **A**. Aunque dicho ciclo catalítico no pueda descartarse, parece poco probable que sea dominante, dado que los radicales amina-borilo presentan numerosos posibles caminos de evolución, generando por ejemplo productos de

activación de los grupos alquilo presentes; sin embargo, este tipo de subproductos no han sido detectados experimentalmente en nuestras reacciones.



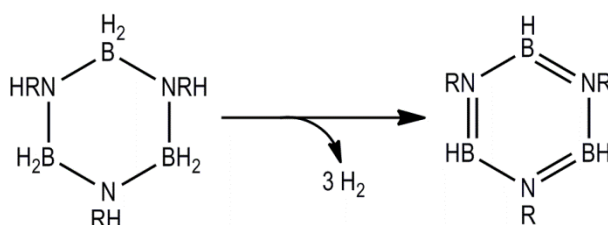
Esquema 19: Mecanismo propuesto para la deshidrogenación de aductos amina-borano ($NHR_2 = NH_3, NH_2^tBu, NHMe_2$).

Como alternativa al mecanismo anterior, el propio hidruro podría reaccionar directamente con el aducto amina-borano eliminando hidrógeno y generándose como intermedio de reacción (**B** en Esquema 19) un complejo con un ligando borilo estabilizado por coordinación con la correspondiente amina. A pesar de que en nuestro caso este tipo de especies no han sido identificadas en el medio de reacción, en la literatura científica existen algunos ejemplos de este tipo de coordinación para ligandos borilo estabilizados por diferentes centros metálicos y ligandos dadores.^{68b,78} En nuestro caso resultan de particular relevancia los complejos $[MX(CO)_3\{BH_2PMe_3\}]$ ($X = Cp, C_5Me_5; M = Mo, W$), que han sido preparados por Shimoi y col. mediante irradiación con luz visible-UV de los correspondientes aductos fosfinaborano en presencia de los complejos alquilo $[MXMe(CO)_3]$ ($X = Cp, C_5Me_5; M = Mo, W$), en una reacción con desprendimiento de CH_4 que presumiblemente transcurre

través de especies insaturadas dicarbonílicas.^{78b} Es posible imaginar que procesos análogos puedan tener lugar en nuestro caso, con la salvedad de que ahora ello conllevaría la eliminación de hidrógeno molecular. Otro punto de interés del trabajo de Shimoi y col. es que en la reacción análoga con aductos amina-borano derivados de aminas terciarias no permitieron aislar los correspondientes complejos borilo, presumiblemente como consecuencia de su baja estabilidad. Además también se observó que los derivados con ligandos Cp no sustituidos presentan una baja estabilidad térmica. Es por ello de esperar que los intermedios de tipo **B** sean muy inestables en las condiciones de reacción empleadas, y por tanto no hayan podido ser identificados. Finalmente, la última etapa en nuestro ciclo catalítico sería un proceso de β -eliminación del ligando amina-borilo coordinado para regenerar los hidruros **2a-c** a la vez que se libera el correspondiente amina-borano $\text{BH}_2(\text{NR}_x\text{H}_{2-x})$.

En cualquier caso, un hecho común a los dos caminos de reacción anteriores es la liberación de hidrógeno y de compuestos de tipo amina-borano, lo cual como vimos en las Secciones 2.1.2.1 y 2.1.2.2, está de acuerdo con nuestras observaciones experimentales, en las que hemos podido identificar amina-boranos libres en el caso de los aductos con aminas N-sustituidas. Además, como ya mencionamos anteriormente, estas especies permitirían justificar la formación de todos los productos observados en las reacciones y que implicaría la pérdida de un equivalente de hidrógeno respecto del aducto de partida.

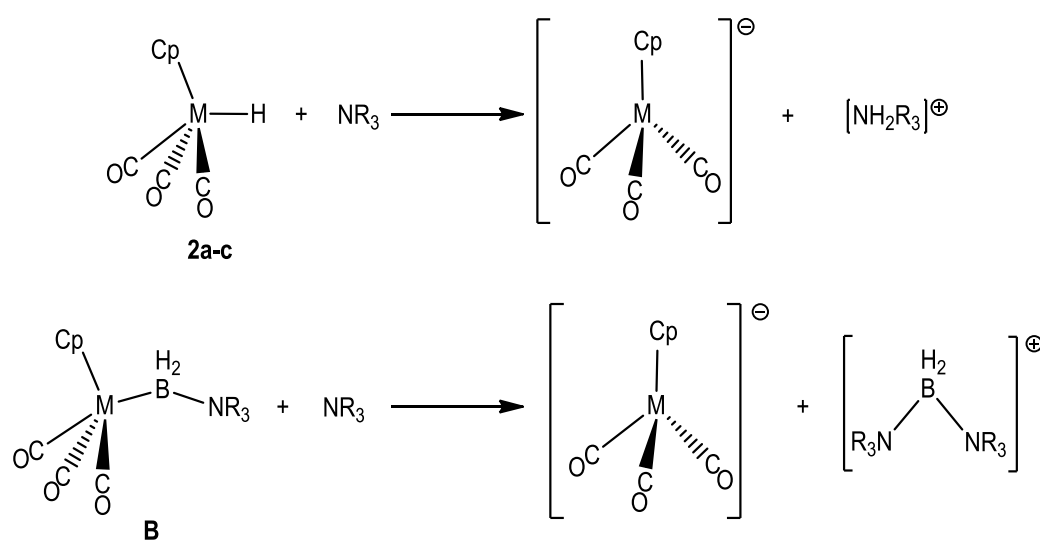
Por supuesto, la formación de los productos que representan la pérdida de más de un equivalente de hidrógeno, como son los compuestos de tipo boracina, tendrían lugar mediante procesos similares a los recogidos en el Esquema 19, aunque en este caso la deshidrogenación tendría lugar sobre sustratos que ya han experimentado deshidrogenación respecto del aducto inicial. Por ejemplo, puede entenderse que si este tipo de procesos de deshidrogenación ocurren para el ciclo CTB, $(\text{R}_x\text{H}_{2-x}\text{N}-\text{BH}_2)_3$, se generaría la correspondiente boracina a través de ciclos parcialmente deshidrogenados (Esquema 20).



Esquema 20: Ejemplo de procesos de deshidrogenación de productos formados por deshidrogenación del aducto amina-borano.

Por último, debemos señalar que la formación de productos en los que no se mantiene la relación 1:1 entre los átomos de B y N deben de tener lugar a través de mecanismos que impliquen la ruptura del enlace B-N en el aducto de partida. Dichos procesos pueden tener lugar sin mediación de especies metálicas, generando BH_3 libre y la correspondiente amina. Como ya vimos anteriormente, en el caso de los aductos de aminas sustituidas, la escisión del enlace B-N tiene un efecto negativo en la reacción de deshidrogenación catalítica, puesto que la amina liberada es capaz de desprotonar a los hidruros **2a-c**, generando los correspondientes aniones $[\text{MCp}(\text{CO})_3][\text{HNR}_x\text{H}_{3-x}]$, consumiendo así las especies activas en estas reacciones. Debemos señalar también que, teniendo en cuenta los estudios de Shimoi y col. mencionados anteriormente, no se puede descartar que la formación de los aniones mononucleares sea una consecuencia de la reacción directa entre la amina libre y los intermedios de tipo **B** (Esquema 21), puesto que se ha observado que los compuestos $[\text{MX}(\text{CO})_3\{\text{BH}_2\text{PMe}_3\}]$ ($\text{X} = \text{Cp}, \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) reaccionan con ligandos dadores tales como trialquilfosfinas para generar los aniones $[\text{MX}(\text{CO})_3][\text{H}_2\text{B}\{\text{PR}_3\}_2]$.^{78b}

a



Esquema 21: Posibles procesos de formación de los aniones **4a-c**.

2.2.2 Mecanismo de reacción propuesto para el complejo **3b**.

Como ya anticipamos en las secciones anteriores, las reacciones catalizadas por el complejo **3b** tienen que transcurrir necesariamente a través de un mecanismo diferente al que acabamos de comentar para los complejos **1a-c**, puesto que el complejo **3b** permanece esencialmente inalterado en el medio de reacción. De este modo, en estas reacciones la especie activa sería el propio complejo **3b**, lo cual es coherente con el hecho de que se trate de una especie altamente insaturada y por tanto reactiva.

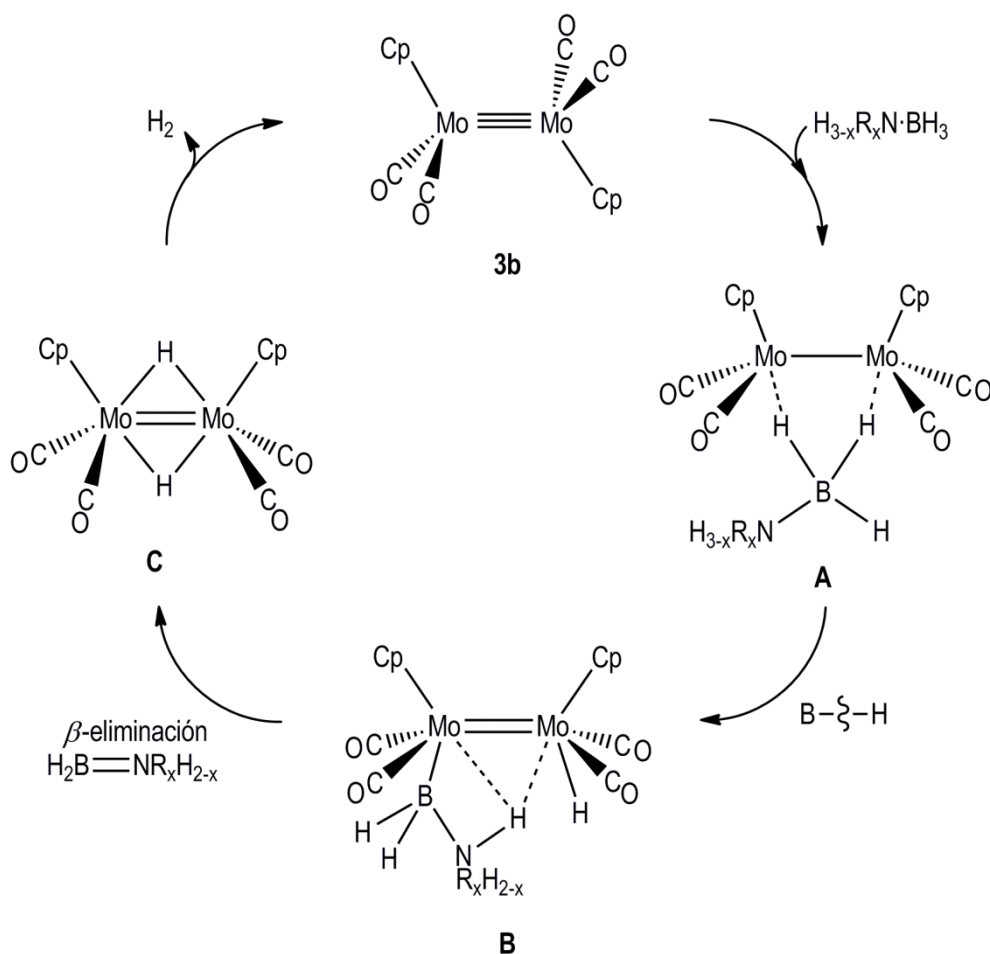
Presumiblemente, el primer paso de la reacción consistiría en la coordinación del aducto amina-borano al centro bimetalíco insaturado para generar intermedios en los que una o dos de las uniones B-H se encontrarían enlazadas a los centros metálicos de un modo agóstico (**A** en Esquema 22). Sin duda, esta etapa se vería favorecida por la gran insaturación electrónica de este complejo binuclear. De hecho, debemos señalar que este tipo de coordinación ha sido previamente descrita por nuestro grupo de investigación en el complejo $[\text{Mn}_2(\mu\text{-BH}_4)(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})]$, que presenta un ligando tetrahidroborato coordinado a los dos centros metálicos a través de dos átomos de hidrógeno.⁷⁹ Pètillon y col. también han estudiado la coordinación del ión tetrahidroborato a dímeros de molibdeno, tales como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-SMe})_2(\mu\text{-CCH}_2\text{Ph})(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1\text{-BH}_4)]$.⁸⁰ Esta coordinación es pues idéntica a la propuesta en el intermedio **A**, con la diferencia que supone la sustitución de un átomo de hidrógeno en el grupo BH_4 por una amina. Sin embargo, el aporte electrónico de ambos ligandos es idéntico (formalmente es un grupo dador de 4 electrones), lo que convierte al intermedio **A** en un complejo saturado de 34 electrones, y por tanto con enlace sencillo metal-metal.

Una vez producida la coordinación del aducto al centro bimetalíco, la siguiente etapa debe ser necesariamente la adición oxidante de uno de los enlaces B-H coordinados, lo que generaría un complejo con ligandos hidruro y amina-borilo (**B** en Esquema 22). Esta etapa de adición oxidante sería por tanto similar a la propuesta en el caso de los compuestos hidruro **2a-c**, con la diferencia de que en este caso la presencia de dos centros metálicos amplía el número de modos de coordinación posibles para el ligando amina-borilo. En cualquier caso, la siguiente etapa del mecanismo debe ser una β -eliminación del intermedio **B** generando así el amina-borano correspondiente y una especie metálica dihidruro **C**. Esta especie sería análoga al complejo $[\text{Mo}_2(\text{CpMe}_5)_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2]$ descrito por Alt y col. como producto inestable de la hidrogenación de $[\text{Mo}_2(\text{CpMe}_5)_2(\text{CO})_4]$ el cual libera con facilidad el hidrógeno captado.

Precisamente, la etapa final del ciclo catalítico en nuestro caso sería la liberación de hidrógeno en **C** regenerando de nuevo el compuesto **3b** y cerrando de esta forma el ciclo.

De esta forma, los únicos productos de este mecanismo volverían a ser hidrógeno y el correspondiente amino-borano, cuya formación, señalada en la Sección anterior, justificaría la mayoría de los productos de deshidrogenación observados en nuestras reacciones.

Con este mecanismo en mente, podemos justificar la diferencia de velocidad en las deshidrogenaciones de los aductos N-sustituídos $t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ y $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$ frente a la del AB. En efecto, el primer paso de reacción debe ser necesariamente la coordinación del aducto al centro bimetalico, y en el caso de los aductos con sustituyentes más voluminosos dicha etapa de coordinación estaría más impedida y por tanto la velocidad de la reacción sería necesariamente más lenta.



Esquema 22: Mecanismo propuesto para la catálisis del dímero insaturado $\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

3.1.1 Espectroscopía 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 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-400, NAV-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 ^1H 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 $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ en THF a temperatura ambiente, siendo el criterio de signos idéntico al empleado para los espectros de ^1H . Todos los espectros de ^{11}B se efectuaron con desacoplamiento total de protón en THF- C_6D_6 y a $60\text{ }^\circ\text{C}$, salvo que se especifique lo contrario, expresándose como $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

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 previamente establecidos en la bibliografía,⁸¹ y se destilaron en atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de ser utilizados.

Las reacciones térmicas se llevaron a cabo en matraces Young o tubos de RMN con cierre Young que se mantienen a la temperatura deseada mediante inmersión en un baño de aceite termostataado, exceptuando 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 (10 mL THF + 1 mL de C_6D_6) como disolvente de reacción.

Los compuestos $[Mo_2Cp_2(CO)_6]$ (**1b**), $tBuH_2N \cdot BH_3$ y $Me_2HN \cdot BH_3$, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación, a excepción del aducto $Me_2HN \cdot BH_3$, que fue purificado dos veces por sublimación y almacenado bajo atmósfera de nitrógeno. Los compuestos $[M_2Cp_2(CO)_6]$ [$M = Cr$ (**1a**), W (**1c**)],⁸² $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$ ⁸³ (**3b**) y $H_3N \cdot BH_3$ ¹¹ fueron preparados siguiendo los métodos establecidos en la literatura científica. Los distintos productos de deshidrogenación fueron identificados a través de sus desplazamientos químicos de Boro-11, conforme a los valores descritos en la bibliografía para los mismos (Tabla 11-13).

AB		^t BuH ₂ N·BH ₃		Me ₂ HN·BH ₃	
Especies	¹¹ B (ppm)	Especies	¹¹ B (ppm)	Especies	¹¹ B (ppm)
Boracina	30.72	Polímero I	40.98	Me ₂ N=BH ₂	38.53
PB	26.65	^t BuHN=BH ₂	34.55	BH(NMe ₂) ₂	29.68
BCDB	-5.21	(^t BuN-BH) ₃	29.20	(Me ₂ N-BH ₂) ₂	6.01
	-11.12	BH(NH ^t Bu) ₂	25.88	Me ₂ HN·BH ₃	-12.10
	-24.05	Polímero II	21.40		
CTB	-10.80	(^t BuHN-BH ₂) ₂₋₃	-9.15		
H ₃ N·BH ₃	-21.91	(^t BuHN-BH ₂) _n	-13.26		
μ-aminodiborano	-26.94	^t BuH ₂ N·BH ₃	-22.81		
DADB	-36.33	B ₂ H ₄ (μ-NH ^t Bu)(μ-H)	-26.22		

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 transfirieron al tubo de RMN 0.5 mL de una disolución del aducto amina-borano correspondiente (1.30 M) en la mezcla THF/C₆D₆. Una vez cerrado el tubo, dichas disoluciones fueron sometidas a calentamiento (60 °C) durante el periodo de tiempo deseado, registrando los espectros correspondientes en los intervalos de tiempo indicados.

3.3.2 Reacciones catalizadas por los complejos [M₂Cp₂(CO)₆] [M = Cr (**1a**), Mo (**1b**) y W (**1c**)].

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 añadieron las cantidades necesarias del aducto correspondiente [0.65 mmol; 20.0 mg (AB), 56.53 mg (^tBuH₂N·BH₃) y 38.3 mg (Me₂HN·BH₃)] y del catalizador [5% mol, 0.033 mmol; 13 mg (**1a**), 16 mg (**1b**) y 21 mg (**1c**)], añadiendo a continuación 0.5 mL de la disolución de THF/C₆D₆ y calentando las mezclas a 60 °C durante el tiempo indicado.

3.3.3 Reacciones catalizadas por $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ (**3b**).

De un modo análogo a las reacciones catalizadas por los complejos **1a-c**, en un tubo de RMN se añadieron las cantidades necesarias del aducto correspondiente [0.65 mmol; 20.0 mg (AB), 56.53 mg ($t\text{BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$) y 38.3 mg ($\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$)] y del complejo **3b** (5% mol, 0.033 mmol; 14 mg), añadiendo a continuación 0.5 mL de la disolución de THF/ C_6D_6 y calentando las mezclas a 60 °C durante el tiempo indicado.

4. CONCLUSIONES

En la presente investigación se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica con activación térmica de los complejos binucleares saturados $[M_2Cp_2(CO)_6]$ [$M = Cr$ (**1a**), Mo (**1b**), W (**1c**)] y del complejo de 30-electrones $[Mo_2Cp_2(CO)_4]$ (**3b**) 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 los resultados obtenidos permite extraer las siguientes conclusiones:

1. Tanto los complejos binucleares saturados **1a-c** como el insaturado **3b** presentan una actividad catalítica significativa en la deshidrogenación de los aductos amina-borano estudiados, tal y como demuestra el incremento en la velocidad de deshidrogenación observado para las reacciones en presencia de los compuestos binucleares frente a los correspondientes blancos de reacción. Dicha actividad es comparable con la observada por Manners y col.⁸ en sus estudios fotoquímicos con el dímero de hierro $[Fe_2Cp_2(CO)_4]$, con la ventaja que supone en nuestro caso que estas reacciones tengan lugar bajo activación térmica en lugar de fotoquímica.
2. Todos los productos de deshidrogenación observados en el transcurso de estas reacciones catalíticas han sido identificados previamente en reacciones de deshidrogenación catalizadas por otros complejos metálicos, e implican la participación de dos caminos alternativos de reacción que suponen etapas elementales muy diferentes: i) procesos de ruptura del enlace B-N en el aducto de partida, y ii) procesos de deshidrogenación del aducto. El primero de ellos explicaría la formación de productos tales como el aducto $BH_3 \cdot THF$ y otros productos en los que la relación B:N es distinta a uno, mientras que el segundo de los procesos explica la formación de productos en los que la relación B:N se mantiene, disminuyendo únicamente la proporción relativa de hidrógeno.
3. En todas las reacciones de los complejos saturados **1a-c** se observa la transformación de dichos compuestos en los complejos hidruro mononucleares $[MCpH(CO)_3]$ [$M = Cr$ (**2a**), Mo (**2b**), W (**2c**)], que por tanto serían las especies activas en las reacciones de deshidrogenación. Dicha transformación tiene lugar de forma completa e instantánea en el caso del compuesto de Cr, mientras que es más lenta en el caso del compuesto de Mo, y no ocurre de forma completa para el W (tras 14 horas de reacción). Esta observación es coherente con las velocidades de reacción experimentalmente observadas (**1a** > **1b** >

- 1c**), así como con la fortaleza de los correspondientes enlaces metal-metal (**1a** < **1b** < **1c**).
4. A diferencia de los compuestos saturados, el complejo insaturado **3b** no sufre transformaciones significativas en el transcurso de las reacciones, por lo que es la propia especie activa en sus reacciones. Además, las velocidades de reacción de deshidrogenación observadas en presencia de este compuesto son, en todos los casos, comparables o superiores a las mostradas por el complejo saturado análogo **1b**, lo que parece indicar que la presencia de insaturación electrónica y coordinativa favorece las reacciones de deshidrogenación.
 5. En las reacciones con aductos de aminas secundarias los procesos de ruptura del enlace B-N representan una severa limitación en el caso de los complejos saturados **1a-c**, dado que la amina libre generada es capaz de desprotonar a los hidruros mononucleares de tipo **2**, lo que se traduce en una disminución de la concentración de la especie activa y por tanto en una disminución de la velocidad de reacción. Dichos aductos también experimentan reacciones significativamente más lentas que el AB en sus reacciones con **3b**, hecho que puede tener lugar a consecuencia de los mayores impedimentos estéricos de dichos aductos.
 6. La formación de los productos de deshidrogenación observados en estas reacciones han podido ser justificadas asumiendo la formación inicial de los aminoboranos ($R_xH_{2-x}N \cdot BH_2$), especies que incluso han podido ser identificadas en los seguimientos de reacción por RMN de $^{11}B\{^1H\}$ en el caso de los aductos $^tBuH_2N \cdot BH_3$ y $Me_2HN \cdot BH_3$. En el transcurso de uno de los ciclos catalíticos correspondientes es muy probable que los catalizadores empleados generen intermedios de tipo amina-borilo, con uniones $M-BH_2NR_xH_{3-x}$.

5. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Glasure, Y. U.; Lee, A. R. *Int. Adv. Econ. Res.* **2002**, *8*, 148.
- 2 Riis, T.; Hagen, E. F.; Sandrock, G.; Vie, P. J. S.; Ulleberg, O. *Hydrogen Production and Storage* International Energy Agency, París, **2006**, http://www.iea.org/Textbase/publications/free_new_Desc.asp?PUBS_ID=1591.
- 3 Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353.
- 4 (a) Amendola, S. C.; Sharp-Goldman, S. L.; Janjua, M. S.; Kelly, M. T.; Pètillo, P. J.; Binder, M. J. *Power Sources* **2000**, *85*, 18. (b) Zhang, Q.; Smith, G.; Wu, Y.; Mohring, R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 961.
- 5 (a) Stephens, F. H.; Pons, V.; Baker, R. T. *Dalton Trans.* **2007**, *25*, 2613. (b) Langmi, H. W.; McGrady, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 925. (c) Marder, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116. (d) Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279. (e) Staubitz, A.; Alasdair, P. M. R.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023. (f) Staubitz, A.; Alasdair, P. M. R.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079.
- 6 (a) Wang, J. S.; Geanangel, R. A. *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, *148*, 185. (b) Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Szqymczak, N. K.; Heldenbrandt, D. J.; Yonker, C.; Camaioni, D. M.; Baker, R. T.; Autrey, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493.
- 7 (a) Shimoi, M.; Nagai, S.; Ichikawa, M.; Kawano, Y.; Katoh, K.; Uruichi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1704. (b) Kakizawa, T.; Kawano, Y.; Shimoi, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3211. (c) Yasue, T.; Kawano, Y.; Shimoi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1727. (d) Kawano, Y.; Hashiva, M.; Shimoi, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 4420. (e) Kawano, Y.; Yamaguchi, K.; Miyake, S. Y.; Kakizawa, T.; Shimoi, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6920.
- 8 Manners, I.; Vance, J. R.; Robertson, A. P. M.; Lee, K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4099.
- 9 Parry, R. W. *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 512 y referencias allí citadas.
- 10 Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084.
- 11 Heldebrant, D. J.; Karkamkar, A.; Linehan, J. C.; Autrey, T. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 156.
- 12 Hu, M. G.; Van Paasschen, J. M.; Geanangel, R. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 2147.
- 13 Shore, S. G.; Bøddeker, K. W. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 914.
- 14 (a) Mayer, E. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 866. Para estudios computacionales de esta reacción ver: (b) McKee, M. L. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5380. (c) Nguyen, V. S.; Matus, M. H.; Nguyen, M. T.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A.* **2008**, *112*, 9946.
- 15 Mayer, E. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1954.
- 16 Burg, A. B.; Schlesinger, H. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780.
- 17 Burkhardt, E. R.; Coleridge, B. M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5152.
- 18 Kuhn, N.; Schulten, M.; Zauder, E.; Augart, N.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1891.
- 19 (a) Paz-Sandoval, M. A.; Camacho, C.; Contreras, R.; Wrackmeyer, B. *Spectrochim. Acta, Part A.* **1987**, *43A*, 1331. (b) Burg, A. B.; Randolph, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3451.
- 20 (a) Swain, C. J.; Kneen, C.; Baker, R. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2445. (b) Narayana, C.; Periasamy, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1857.
- 21 Carboni, B.; Monnier, L. *Tetrahedron.* **1999**, *55*, 1197.
- 22 Kanth, J. V. B. *Aldrichim. Acta.* **2002**, *35*, 57.
- 23 (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.

- 24 Weaver, J. R.; Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1.
- 25 Haaland, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 992.
- 26 Alton, E. R.; Brown, R. D.; Carter, J. C.; Taylor, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3550.
- 27 Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Siegbahn, P. E. M.; Richardson, T. B.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6337.
- 28 Thorne, L. R.; Suenrum, R. D.; Lovas, F. J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167.
- 29 Volkov, V. V.; Myakishev, K. G. *Izv. Sib. Otd. an Khim* **1988**, *5*, 140.
- 30 Aldridge, S.; Downs, A. J.; Tang, C. Y.; Parsons, S.; Clarke, M. C.; Johnstone, R. D. L.; Robertson, H. E.; Rankin, D. W. H.; Wann, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2231.
- 31 Staubitz, A.; Besora, M.; Harvey, J. N.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5910.
- 32 Flores-Segura, H.; Torres, L. *Struct. Chem.* **1997**, *8*, 227.
- 33 (a) Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2009**, 3129. (b) Stephan, D. W. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535. (c) Power, P. P. *Nature* **2010**, *463*, 171. (d) Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- 34 Geanangel, R. A.; Rabalais, J. W. *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, *97*, 59.
- 35 Wolf, G.; Baumanna, J.; Baitalowa, F.; Hoffmann, F. P. *Thermochim. Acta.* **2000**, *343*, 19.
- 36 Stowe, A. C.; Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Schmid, B.; Autrey, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831.
- 37 Bowden, M.; Autrey, T.; Brown, I.; Ryan, M. *Curr. Appl. Phys.* **2008**, *8*, 498.
- 38 Patwari, G. N. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 2035.
- 39 Smith, R. S.; Kay, B. D.; Schmid, B.; Li, L.; Hess, N.; Gutowski, M.; Autrey, T. *Prepr. Symp. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2005**, *50*, 112.
- 40 Wang, J. S.; Geanangel, R. A. *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, *148*, 185.
- 41 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.
- 42 Schellenberg, R.; Kriehme, J.; Wolf, G. *Thermochim. Acta.* **2007**, *457*, 103.
- 43 Beachley, O. T. Jr. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 870.
- 44 Bowden, M. E.; Brown, I. W. M.; Gainsford, G. J.; Wong, H. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 2147.
- 45 Framery, E.; Vaultier, M. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 218.
- 46 Ryschkewitsch, G. E.; Wiggins, J. W. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 314.
- 47 (a) Sana, M.; Leroy, G. *Int. J. Quantum. Chem.* **1993**, *48*, 89. (b) Li, Q. S.; Zhang, J.; Zhang, S. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 100. (c) Zhang, J.; Zhang, S.; Li, Q. S. *Theochem.* **2005**, *717*, 33.
- 48 Nguyen, M. T.; Nguyen, V. S.; Matus, M. H.; Gopakumar, G.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A.* **2007**, *111*, 679.
- 49 Zimmerman, P. M.; Paul, A.; Zhang, Z.; Musgrave, C. B. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1069.
- 50 Nguyen, V. S.; Matus, M. H.; Grant, D. J.; Nguyen, M. T.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8844.
- 51 Miranda, C. R.; Ceder, G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 184703.
- 52 Sorokin, V. P.; Vesnina, B. V.; Klimova, N. S. *Zh. Neorg. Khim.* **1963**, *8*, 66.
- 53 Chandra, M.; Xu, Q. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 855.
- 54 Stephens, F. H.; Baker, R. T.; Matus, M. H.; Grant, D. J.; Dixon, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 746.

- 55 (a) Miller, A. J. M.; Bercaw, J. E. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1709. (b) Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2009**, 3129. (c) Stephan, D. W. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535. (d) Power, P. P. *Nature* **2010**, 463, 171. (e) Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 46. (f) Guo, Y.; He, X.; Li, Z.; Zou, Z. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3419.
- 56 Blum, Y. D.; Laine, R. M. *US Pat.* 4 801 439, **1989**.
- 57 Green, I. G.; Johnson, K. M.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1989**, 1963.
- 58 Jaska, C. A.; Temple, K.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem. Commun.* **2001**, 962.
- 59 Jaska, C. A.; Temple, K.; Lough, A. J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424.
- 60 Denney, M. C.; Pons, V.; Hebden, T. J.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12048.
- 61 Paul, A.; Musgrave, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8153.
- 62 Keaton, R. J.; Blacquiere, J. M.; Baker, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1844.
- 63 (a) Yang, X.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1798. (b) Zimmerman, P. M.; Paul, A.; Zhang, Z.; Musgrave, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2201. (c) Zimmerman, P. M.; Paul, A.; Musgrave, C. B. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5418.
- 64 Clark, T. J.; Russell, C. A.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9582.
- 65 Pun, D.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. *J. Chem. Commun.* **2007**, 3297.
- 66 Blaquiere, N.; Diallo-Garcia, S.; Gorelsky, S. I.; Black, D. A.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14034.
- 67 Käß, M.; Friedrich, A.; Drees, M.; Schneider, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 905.
- 68 Kawano, Y.; Uruichi, M.; Shimoi, M.; Taki, S.; Kawaguchi, T.; Kakizawa, T.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14946.
- 69 (a) Alcaraz, Gilles; Vendier, L.; Clot, E.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 918. (b) Douglas, T. M.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14432. (c) Bénac-Lestrille, G.; Helmstedt, U.; Vendier, L.; Alcaraz, G.; Clot, E.; Sabo-Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11039. (d) Johnson, H. C.; Robertson, A. P. M.; Chaplin, A. B.; Sewell, L. J.; Thompson, A. L.; Haddow, M. F.; Manners, I.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11076. (e) Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 6875. (f) Dallanegra, R.; Robertson, A. P. M.; Chaplin, A. B.; Manners, I.; Weller, A. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3763.
- 70 Ramachandran, P. V.; Gagare, P. D. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7810.
- 71 Hausdorf, S.; Baitalow, F.; Wolf, G.; Mertens, F. O. R. L. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2008**, 33, 608.
- 72 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.
- 73 Sutton, A. D.; Burrell, A. K.; Dixon, A. D.; Garner III, E. B.; Gordon, J. C.; Nakagawa, T.; Ott, K. C.; Robinson, J. P.; Vasiliu, M. *Science* **2011**, 331, 1426.
- 74 Lide, D. R. "Handbook of Chemistry and Physics". 85^a Ed.; CRC Press, **2004**, secc. 8, pág. 45.
- 75 Estes, D. P.; Vannucci, A. K.; Hall, A. R.; Lichtenberger, D. L.; Norton, J. R. *Organometallics* **2011**, 30, 3444.
- 76 Green, I. G.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1986**, 1597.
- 77 Kleinberg, J. "Inorganic Syntheses" Ed. Mc Graw-Hill, **1963**, Volumen VII, Pág. 139.

- 78 (a) Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 581. (b) Aldridge, S.; Kays, D. L. *Struct. Bonding* **2008**, *130*, 29. (c) Nakazawa, H.; Ohba, M.; Itazaki, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 2903. (d) Elliot, D. J.; Levy, C. J.; Puddephatt, R. J.; Holah, D. G.; Hughes, A. N.; Magnuson, V. R.; Moser, I. M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5014. (e) Braunschweig, H.; Radacki, K.; Seeler, F.; Whittell, G. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 4178.
- 79 Carreño, R.; Riera, V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1993**, *12*, 1946.
- 80 Armarego, W. L. F; Chai, C. C. L. “*Purification of Laboratory Chemicals*”. 5^a Ed. Elsevier, Oxford **2003**.
- 81 Curtis, M. D.; Hay, M. S.; Choi, M. G.; Angelici, R. J. *Inorganic Syntheses* **1990**, *28*, 148.
- 82 Curtis, M. D.; Hay, M. S.; Choi, M. G.; Angelici, R. J. *Inorganic Syntheses* **1990**, *28*, 152.

