

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERIA

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DE REACTIVIDAD
DE COMPLEJOS REDUCTORES DE
TETRAHIDROBORATOS
DE LITIO Y SODIO CON PIRIDINAS**

TESIS

**Que para obtener el grado de:
Maestría en Ciencia de Materiales**



**EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA**

D.I.P.M

Presenta

Q.B. Milagros del Rosario Aguilar Martínez

Dirigida por: Dr. Juan Carlos Gálvez Ruiz

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	v
OBJETIVO GENERAL	1
Objetivos Particulares.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
ANTECEDENTES	3
Química de Coordinación.....	4
Hidruros de Boro	5
Tetrahidroboratos $[\text{BH}_4]^-$	7
Reducción de Compuestos Carbonílicos por Tetrahidroboratos	11
Complejos con Tetrahidroboratos Alcalinos	12
MATERIALES Y MÉTODOS	15
Síntesis de los Compuestos Derivados de LiBH_4 y NaBH_4	16
Procedimiento General	16
Síntesis de los Complejos.....	17
Pruebas Preliminares de Reducción	20
Equipos Utilizados	22
Infrarrojo	22
Resonancia Magnética Nuclear	22
Difracción de Rayos X	22
Punto de Fusión	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
Análisis de los Compuestos por Infrarrojo.....	23

Análisis en Solución.....	27
Análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	30
Determinación de la Barrera Rotacional del Grupo [BH ₄] ⁻	31
Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal.....	42
Análisis de la Estructura de los Complejos Preparados	44
Estabilidad de los Complejos	46
Efecto del Metal y el Ligante en la Formación de los Complejos.....	47
Efecto del Metal	47
Efecto del Ligante	47
Pruebas de Reducción	48
Capacidad Reductora de los Complejos Formados Frente a Aldehídos y Cetonas.....	50
Efecto de los Complejos en la Velocidad de Reducción de Aldehídos y Cetonas.....	50
Quimiospecificidad de los Complejos Reductores	50
Influencia de los Efectos Estéricos y Electrónicos en la Reducción de Aldehídos y Cetonas.....	51
CONCLUSIONES.....	52
PERSPECTIVAS	54
BIBLIOGRAFIA.....	55
ANEXO	60

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representaciones de la molécula del diborano, B_2H_6 ; distribución de pares de electrones. ⁸	6
2	Representaciones de la molécula del diborano, B_2H_6 , 3 centros dos electrones. ⁸	6
3	Interpretación del enlace en los boranos: a) traslape de orbitales híbridos sp^3 de los dos átomos de boro con el orbital 1s del átomo de hidrógeno; b) distribución de electrones congruentes con la hibridación sp^3 de cada átomo de boro y los puentes B-H-B. ⁷	7
4	Diferentes formas de coordinación del grupo $[BH_4]^-$ al metal; monodentada (η^1), bidentada (η^2) y tridentada (η^3). ¹³	8
5	Mecanismo para el intercambio de los Ht y Hc de la forma bidentada. ¹³	10
6	Estructura cristalina de $LiBH_4$ ·(Trietanolamina). ⁴⁰	13
7	a) $LiBH_4$ ·3(<i>o</i> -metilpirina), b) $2LiBH_4$ ·4(<i>p</i> -metilpirina).	14
8	Estructura de los ligantes empleados.	15
9	Aldehídos y cetonas empleadas en las reacciones de reducción.	21
10	Bandas de IR de los complejos 1 (derecha) y 7 (izquierda), correspondientes al enlace B-H en sólido.	26
11	Bandas de IR del complejo 1 en sólido (izquierda) y en solución (derecha), correspondientes al estiramiento B-H.	28
12	Bandas de IR del complejo 3 en sólido (izquierda) y en solución (derecha), correspondientes al estiramiento B-H.	29
13	Cambio de desplazamientos químicos en RMN de 1H y ^{13}C de las aminas.	32

14	Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1 donde se observan las señales correspondientes al acoplamiento $^{10}\text{B}-^1\text{H}$.	34
15	Estructura propuestas para los complejos derivados con tetrahidrobórato de litio.	35
16	Estructuras propuestas para los derivados de tetrahidrobórato de sodio.	36
17	Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1 a temperatura variable.	37
18	Espectro de RMN de ^1H del compuesto 5 (izquierda) y 6 (derecha) a temperatura variable.	38
19	Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto 1 .	42
20	Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto 3 .	43

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Solubilidad de las aminas empleadas, del LiBH_4 y NaBH_4 , a temperatura ambiente.	16
2	Bandas correspondientes a las diferentes formas de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$. ¹³	24
3	Bandas importantes de IR (cm^{-1}) para los complejos en estado sólido sintetizados en el trabajo.	25
4	Bandas importantes de IR (en cm^{-1}) para los derivados de LiBH_4 y aminas en solución sintetizados en el trabajo.	27
5	Desplazamientos químicos de ^{11}B , ^7Li y ^{23}Na para los complejos formados.	31
6	Determinación de ΔG^\ddagger para la rotación del grupo $[\text{BH}_4]^-$ en los compuestos 1 , 5 y 6 .	40
7	Estudio de IR para el compuesto 1 .	46
8	Estudios de IR para el compuesto 5 .	46
9	Comparación de cada una de las reacciones hechas con respecto al tiempo en que llevaron a cabo la reducción completa del sustrato.	49

OBJETIVO GENERAL

Realizar la síntesis y caracterización estructural de nuevos complejos derivados de borohidruro de litio o sodio y aminas aromáticas bidentadas, así como probar su poder reductor.

Objetivos Particulares

1. Llevar a cabo la síntesis de nuevos agentes reductores derivados de LiBH_4 , NaBH_4 estabilizados con 2,2'-bipiridina, 1,2-fenilendiamina, 1,10-fenantrolina y 2,2'-dipiridilamina.
2. Caracterizar los nuevos complejos reductores por IR, RMN y difracción de rayos X.
3. Estudiar la estructura en solución mediante resonancia magnética nuclear e infrarrojo.
4. Probar su poder reductor frente a aldehídos y cetonas.

INTRODUCCIÓN

En el metabolismo de todos los seres vivos, las reacciones de reducción tienen una importancia fundamental en los procesos de fotosíntesis y de respiración aeróbica.¹ También son indispensables en la síntesis química de alcoholes por reducción de grupos carbonilo.

Los agentes reductores más empleados en síntesis orgánica son LiAlH_4 y NaBH_4 , de los cuales el primero es muy reactivo y con poca selectividad, mientras que el segundo posee alta selectividad pero requiere tiempos de reacción muy largos. Por lo anterior, es de interés la obtención de nuevos complejos reductores que puedan ser estero-, regio- y quimioselectivos. Además, para entender esos procesos selectivos, es necesario llevar a cabo un estudio estructural y de reactividad en los nuevos complejos.

Aun y cuando el NaBH_4 es considerado un buen agente reductor,² su análogo de litio es mejor ya que es más soluble en disolventes orgánicos, por lo que el LiBH_4 se utiliza más en la síntesis de complejos reductores del tipo $\text{MBH}_4 \cdot n\text{L}$. La estructura de estos complejos depende del tipo y número (n) de los ligantes moleculares (L) que interaccionan con el metal y de la naturaleza del átomo metálico (M). Los derivados de Li o Na tienen características singulares y una gran diversidad de estructuras, en donde el grupo $[\text{BH}_4]^-$ puede adoptar diferentes formas de coordinación (monodentada, bidentada y tridentada). Otro aspecto importante en estos compuestos es el comportamiento fluxional en que se pueden encontrar cuando están en solución.³

Lo anterior hace más interesante el estudio estructural de nuevos complejos de tetrahidroboratos alcalinos. En esta investigación se prepararon y estudiaron nuevos compuestos del tipo $\text{MBH}_4 \cdot n\text{L}$, y se evaluó su capacidad reductora. Se trabajó con los análogos de litio y sodio, para evaluar el efecto que el metal ejerce en su formación y en su estructura.

Los ligantes empleados para la síntesis de los complejos fueron la 2,2'-bipiridina, la 1,10-fenantrolina, la 2,2'-dipiridilamina y la 1,2-fenilendiamina. Esta diversidad de aminas, permitió analizar su efecto en la formación y en la estructura de los complejos.

En estado sólido, las nuevas estructuras se establecieron por IR y difracción de rayos X. Las estructuras también se analizaron en solución por medio de IR y RMN; y en algunos complejos, los experimentos de RMN a baja temperatura permitieron estudiar el comportamiento dinámico de estas moléculas.

Los resultados obtenidos de esta investigación contribuirán de manera importante en la obtención de complejos reductores más selectivos.

ANTECEDENTES

Química de Coordinación

Los compuestos de coordinación han constituido un reto para el químico inorgánico, desde el azul de Prusia, descubierto accidentalmente a comienzos del siglo XVIII. Sin embargo, pasó casi un siglo antes de poder apreciar la singularidad de estos compuestos. En 1798, B. M. Tassaert, obtuvo cristales amarillos de un compuesto de fórmula $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, lo que pareció inusual fue que los dos compuestos, CoCl_3 y NH_3 , son estables, capaces de existir independientemente y aún así se combinan entre ellos para formar otro compuesto estable, esto aparentemente desafiaban las reglas normales de valencia (de lo cual surgió el nombre de compuestos "complejos").¹

Fue hasta 1892, cuando Alfred Werner formuló su teoría de coordinación y demostró que se originaban profundas consecuencias estereoquímicas de la suposición de que las moléculas o iones alrededor del metal ocupaban posiciones en las esquinas de un octaedro o un cuadrado. También postuló que los enlaces a los ligantes tenían posiciones fijas en el espacio y, en consecuencia, se podrían tratar mediante aplicaciones de los principios estructurales. Los estudios estereoquímicos de Werner fueron seguidos más tarde por las ideas de G. N. Lewis y N.V. Sidgwick, quienes propusieron que un enlace químico requería compartir un par de electrones.⁴ En 1930 Linus Pauling propuso la teoría de enlace valencia (EV).

Desde el punto de vista de la teoría EV, para la formación de un complejo se requiere la acción de una base de Lewis (ligantes) y un ácido de Lewis (un metal o ion metálico) con formación de enlaces covalentes que permitan explicar las estructuras que se observan y las propiedades magnéticas de los complejos.¹

Los iones metálicos que son mejores aceptores son los que combinan la capacidad para atraer electrones y la disponibilidad para alojarlos en sus capas electrónicas. El tamaño pequeño y la carga positiva favorecen la atracción

electrónica. Por esto, los elementos que con mayor facilidad forman complejos son los iones de los metales de transición. Por el contrario, los metales alcalinos y alcalinotérreos son poco aceptores debido a su gran diámetro, pequeña carga y a no poseer orbitales “*d*” incompletos.^{1,4-5}

La química de coordinación define a los complejos como una especie química determinada con propiedades físicas y químicas características. Las moléculas o iones que rodean el ion metálico en un complejo se conocen como ligantes.⁴ Existen innumerables maneras de clasificar a los ligantes. Una de ellas toma en cuenta la cantidad de átomos con pares de electrones disponibles para formar un enlace de coordinación. Así, un ligante monodentado posee un solo átomo donador y puede ocupar un solo sitio de coordinación. Ciertos ligantes tienen dos o más átomos donadores que se pueden coordinar simultáneamente a un ion metálico, por lo que ocupan dos o más sitios de coordinación. A éstos se les llama ligantes bidentados, tridentados y así sucesivamente.

Múltiples y muy variadas son las aplicaciones que tienen los compuestos de coordinación. Por ejemplo, la extracción de plata y oro de sus minas, la purificación del níquel, la fotografía, la conservación de alimentos, la fabricación de detergentes, los antidotos para el envenenamiento con plomo y los agentes antitumorales.⁶

Hidruros de Boro

Los hidruros de boro son compuestos químicos formados por átomos de boro e hidrógeno. El hidruro más sencillo es el BH_3 , molécula que se estabiliza formando un dímero, el diborano B_2H_6 .⁷ Los boranos se prepararon por primera vez entre 1912 y 1936 por Alfred Stock. Debido a la alta reactividad de estos compuestos, Stock desarrolló técnicas de vacío para manejarlos. La característica principal del enlace B-H es la carga negativa que adoptan los átomos de hidrógeno debido a su mayor electronegatividad (2.2) respecto al átomo de boro (2.04), por lo que se comportan como hidruros (H^-)

El átomo de boro solo tiene tres electrones de valencia, por lo que la estructura esperada para el BH_3 no satisficaría la regla del octeto, dándole una alta reactividad. En los boranos es muy importante el estudio de sus estructuras y formas de enlace. Se sabe que la molécula de diborano se estabiliza debido a la formación de enlaces de tres centros dos electrones $[\text{B-H-B}]$, mientras que cada átomo de hidrógeno terminal forma un enlace normal de dos electrones, Figura 1.⁸

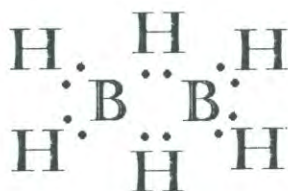


Figura 1. Representación de la molécula del diborano, B_2H_6 ; distribución de pares de electrones.⁸

La estructura del diborano es tetraédrica alrededor de cada átomo de boro. Los puentes hidruros terminales se comportan como enlaces covalentes débiles, Figura 2.⁸

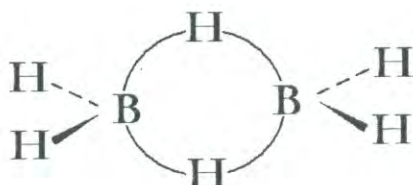


Figura 2. Representaciones de la molécula del diborano, B_2H_6 , 3 centros 2 electrones.⁸

Los enlaces del diborano también pueden analizarse en términos de hibridación. Los átomos de boro están interaccionando con cuatro hidrógenos por lo que tienen una hibridación sp^3 . El ángulo de enlace H-B-H en el ciclo es de 97° , mientras que el ángulo de enlace H-B-H en los hidruros terminales es de 122° . La distancia de enlace B-H en el ciclo es de 1.37 \AA , mientras que los enlaces B-H terminales son de 1.19 \AA

Para explicar la resonancia de los enlaces puente B-H-B en la molécula de diborano consideremos dos moléculas de BH_3 aisladas. En ellas, los átomos de boro

tienen una hibridación sp^2 y un orbital atómico "p" vacío, que al acercarse forman el ciclo de cuatro miembros y provocan un cambio de hibridación a sp^3 , en los átomos de boro. Este arreglo da como resultado un solo orbital que puede contener dos electrones pero que está siendo compartido por tres átomos, Figura 3a. Un arreglo idéntico forma el otro puente B-H-B. Las distribuciones de electrones de enlace del diborano se muestran en la Figura 3b.⁸

Las mediciones de energía de enlace realizadas confirman que cada enlace B-H puente tiene aproximadamente la mitad de la fuerza de un enlace B-H terminal, aunque sigue estando en el intervalo de energía de los enlaces covalentes y son mucho más fuertes que los puentes de hidrógeno comunes.⁸

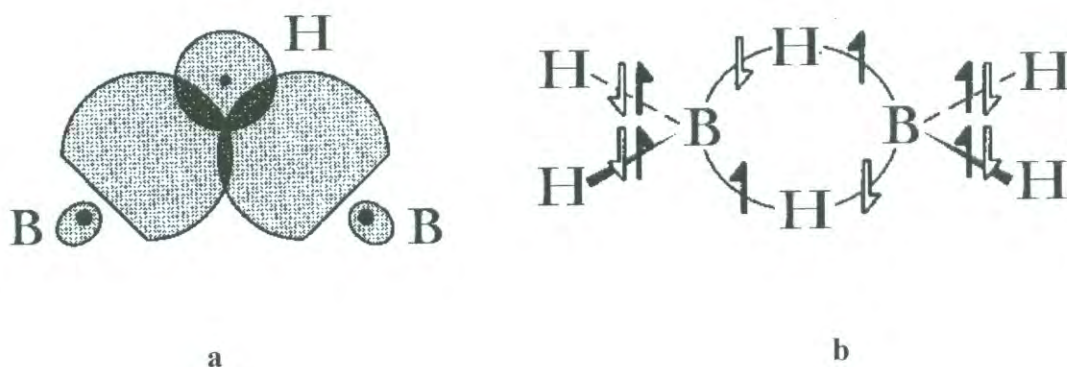


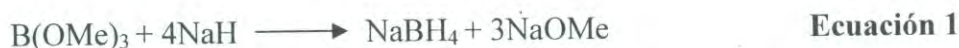
Figura 3. Interpretación del enlace en el diborano: a) traslape de orbitales híbridos sp^3 de los dos átomos de boro con el orbital 1s del átomo de hidrógeno; b) distribución de electrones congruente con la hibridación sp^3 de cada átomo de boro y los puentes B-H-B.⁷

Tetrahidroboratos $[BH_4]^-$

Entre los hidruros de boro se encuentra el ion $[BH_4]^-$, que es el más pequeño de los boranos aniónicos. Este ion tetraédrico, comúnmente conocido como tetrahidroborato, y algunos derivados sustituidos, como el $[BH_3CN]^-$, tienen amplio

uso como agentes reductores ó fuentes del ion H^- , tanto en la química inorgánica como en la orgánica.⁸

Los tetrahidrobóratos alcalinos, tales como el $NaBH_4$ y el $LiBH_4$, son preparados mediante la reacción del trimetoxiborano y el hidruro metálico, Ecuación 1.⁷ En estado sólido estos compuestos son blancos y suelen encontrarse en forma granulada. Son solubles en alcoholes y agua, aunque reaccionan con ellos con relativa lentitud liberando hidrógeno, al contrario que el $NaAlH_4$ y $LiAlH_4$ que reaccionan violentamente en el agua.⁹ El $NaBH_4$ y el $LiBH_4$ fueron descubiertos en 1940 cuando se desarrollaban borohidruros de metales para aplicaciones bélicas.¹⁰



Algo muy interesante en los tetrahidrobóratos, es la diversidad de formas de coordinación que este grupo puede tener.¹¹ Kawashima establece que la forma de coordinación del grupo $[BH_4]^-$ al metal puede ser monodentada, bidentada y tridentada,¹² Figura 4. La forma de coordinación es un indicador de la estabilidad del complejo metálico.

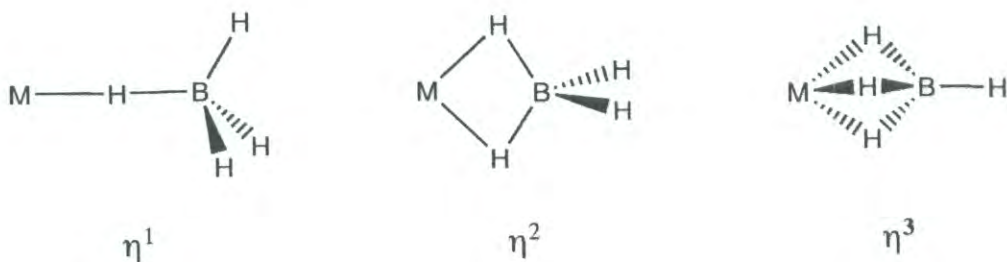


Figura 4. Formas de coordinación del grupo $[BH_4]^-$ un metal; monodentada (η^1), bidentada (η^2) y tridentada (η^3).¹³

La forma monodentada es la menos común, y se presenta en derivados que cumplen con la geometría tetraédrica y octaédrica. En cambio la forma más común es

la bidentada, que se ha encontrado en una gran cantidad de complejos de geometrías trigonal plana, octaédrica, trigonal bipiramidal, etc. La forma tridentada se encuentra en muchos de los complejos con geometría trigonal plana y tetraédrica.^{13,14}

Para determinar el modo de coordinación del grupo tetrahidrobtorato al metal, se puede utilizar espectroscopia de infrarrojo, analizando los estiramientos del enlace B-H, o por difracción de rayos X, donde se toman en cuenta las distancias entre el metal y el boro.

Por IR, la diferencia en la coordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$ provoca cambios importantes en las frecuencias de vibración características del enlace B-H,¹³ tales como:

- Monodentado; exhibe dos bandas dentro de la región de $2300\text{-}2450\text{ cm}^{-1}$ que corresponden al estiramiento B-H_t (hidrógenos terminales) y otra a 2000 cm^{-1} asignada al estiramiento B-H_c (hidrógenos coordinados al metal).
- Bidentada; se presenta un estiramiento B-H_c entre $1650\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$, también se observa un doblete entre $2400\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ que identifica al estiramiento B-H_t.
- Tridentada; se caracteriza por un singulete entre $2450\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ del estiramiento B-H_t y un doblete entre $2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ del B-H_c.
- Iónica: presenta una banda intensa a $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ del estiramiento B-H_t y otra banda intensa a $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ de deformación BH₂.

Por otro lado, empleando la técnica de difracción de rayos X y analizando la distancia metal-boro (M-B) se puede determinar la forma de coordinación del grupo tetrahidrobtorato. En general, la distancia M-B en la forma monodentada tiene una mayor distancia (2.99 Å) que una tridentada (2.21 Å) y en el caso de una bidentada la distancia es intermedia (2.35 Å). Existen complejos en donde la interacción del M-BH₄ es solamente por cargas electrostáticas, en consecuencia se forman complejos de tetrahidrobtorato iónicos, es decir el ion tetrahidrobtorato no está coordinado al metal y, por lo tanto, la distancia M-B que se obtiene es mucho mayor a las formas de coordinación antes mencionadas.¹³

En solución los hidruros del grupo tetrahidrobtorato tienen un comportamiento fluxional. Besora y Lledós,¹³ proponen un mecanismo con intercambio intramolecular donde se dan diferentes formas de coordinación. En el caso de complejos con forma bidentada se puede hacer un intercambio hacia una forma monodentada (disociativa) o hacia una tridentada (asociativa), a través del intercambio de los hidrógenos, Figura 5.

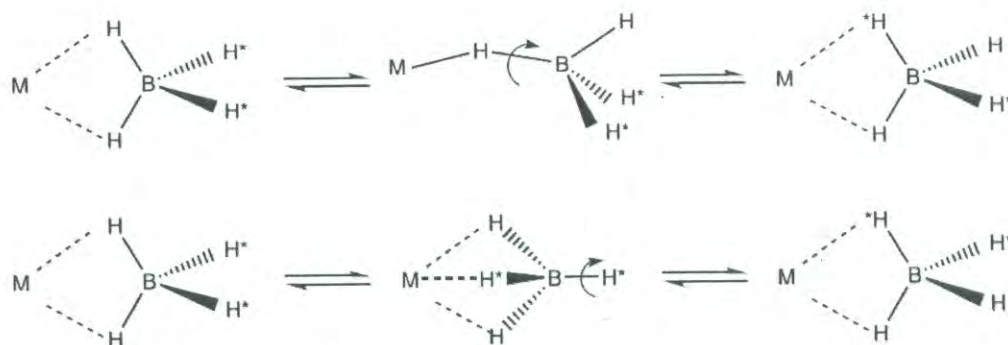


Figura 5. Mecanismo para el intercambio de los H_t y H_c de la forma bidentada.¹³

Por medio de RMN a temperatura variable se pueden estudiar estos equilibrios al calcular la barrera de rotación del tetrahidrobtorato, lo que ayuda a establecer el tipo de coordinación. La barrera de rotación es la energía (ΔG^\ddagger) necesaria para que se de el intercambio intramolecular. En el grupo tetrahidrobtorato esta energía es baja, por ejemplo, con metales de transición se tiene un ΔG^\ddagger de 7.6 Kcal/mol para el complejo $Cp_2V(\eta^2-BH_4)$, mientras que el complejo $Ti(CO)_4(\eta^3-BH_4)$ tiene un ΔG^\ddagger de 8.8 Kcal/mol.¹³

Los complejos de coordinación que contienen tetrahidrobtoratos como parte de su estructura, son usados como agentes reductores selectivos, compuestos iniciadores en la síntesis de otros complejos y derivados organometálicos, precursores para la producción de hidruros y otros materiales inorgánicos y como catalizadores en reacciones de hidrogenación, isomerización, oligomerización, polimerización, etc.¹⁵⁻¹⁶

Reducción de Compuestos Carbonílicos por Tetrahidroboratos

Para tratar de mejorar las propiedades reductoras de los tetrahidroboratos se forman complejos con diferentes ligantes, tales como aminas, éteres, fosfinas, etc; de los ligantes utilizados, las aminas son las que mas se han estudiado.^{17,18} El empleo de estos ligantes provoca un mayor efecto estérico lo que llevaría a hacer más selectivos a los compuestos reductores. No solo el mejorar su capacidad reductora es lo que ha atraído a los investigadores a estudiar a los complejos con tetrahidroboratos si no que el tipo de metal y ligante puede influir en la forma de coordinación del grupo $[BH_4]$ y, por lo tanto, en su propiedades de reducción.¹⁹

Los tetrahidroboratos alcalinos no son los únicos agentes reductores que existen. Sin embargo, al comparar la capacidad de reducción del $LiAlH_4$ respecto al $NaBH_4$ se tiene que el $LiAlH_4$ es un reductor fuerte pero de baja selectividad, mientras que el $NaBH_4$ tiene menor poder reductor pero mayor selectividad. Ambos pueden reducir una amplia variedad de grupos funcionales que contienen un doble enlace carbono-oxígeno ($C=O$), sin tocar dobles enlaces carbono-carbono ($C=C$). Además, se ha estudiado la capacidad de reducción del $NaBH_4$ empleando varios grupos funcionales como aldehídos, cetonas, iminas, ésteres, entre otros,²⁴ y se ha determinado que este agente reductor posee mayor selectividad por el grupo aldehído.²¹⁻²⁹ Por lo anterior, el $NaBH_4$ y su análogo de litio han sido considerado uno de los mejores agentes reductores en la química orgánica moderna.³⁰⁻³¹

Para tratar de mejorar las propiedades de reducción de los $NaBH_4$ y $LiBH_4$, se han hecho algunas modificaciones entre las que podemos mencionar: a) intercambio de los hidruros por otros sustituyentes que provoque efectos estérico y electrónicos, b) sustitución del metal alcalino por otro ion metálico como por ejemplo potasio, calcio, cobre, zinc, entre otros, c) suplir simultáneamente los hidruros y el catión que por otros sustituyentes y otros cationes metálicos, d) uso de ligantes que alteren el comportamiento de los tetrahidroboratos metálicos, e) combinación de los tetrahidroboratos con metales, sales metálicas, ácidos de Lewis, aditivos y sistemas de mezclas de solventes, f) uso de polímeros o soportes sólidos para fijar a los

agentes reductores como por ejemplo zeolita, alúmina, sílica gel y polivinilpiridina.^{3,16,30,32}

Ejemplo de esto, es el empleo de ligantes como la 2,2'-bipiridina, de la cual se obtiene el complejo $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2(2,2'\text{-bipiridina})$, que ha sido utilizado en reacciones de reducción de aldehídos y cetonas, donde se logró obtener una mayor selectividad y, a la vez, mejores rendimientos de reacción.³⁰ También el complejo $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{TiBH}_4$ reduce la 2-metilciclohexanona dando el isómero *trans* en un rendimiento del 97%. Al comparar estos rendimientos con los de otros agentes reductores ($\text{BH}_3\text{-THF}$, NaBH_4 , entre otros) se observó que el complejo mejora el rendimiento y la estereoselectividad de la reacción.^{34,35}

Desafortunadamente no se mencionan estudios sobre la estructura de los complejos en estado sólido y menos en solución, lo cual sería importante para llevar a cabo un análisis estructura-reactividad de los complejos formados.

Complejos con Tetrahidroboratos Alcalinos

Los tetrahidroboratos alcalinos (NaBH_4 y LiBH_4), utilizados como agentes de reducción suaves de aldehídos y cetonas, no ofrecen selectividad entre compuestos carbonílicos, y requieren solventes polares y próticos. Además, sólo reducen un número limitado de compuestos carbonílicos y en algunos casos tienen bajos rendimientos de reacción.^{7,20,21,36,37}

Las aminas primarias, secundarias y terciarias se han propuesto como ligantes para modificar la reactividad de los tetrahidroboratos de sodio o litio. Los compuestos obtenidos presentan diferentes estructuras y tipos de coordinación. Prueba de esto, es el complejo $\text{LiBH}_4 \cdot 3(4\text{-bencilpiridina})$ en donde el grupo tetrahidroborato es tridentado y tres aminas están coordinadas al litio. También, en el $\text{LiBH}_4 \cdot 2(2,4,6\text{-trimetilpiridina})$ el grupo $[\text{BH}_4]^-$ es bidentado y hay dos aminas coordinadas al átomo de litio. Los trabajos de Reger y Collin revelan resultados similares.^{3,40} También se han empleado etanolaminas como ligantes, como en el caso del

LiBH_4 ·(trietanolamina) con un átomo de litio pentacoordinado con enlaces a un nitrógeno y tres oxígenos de la trietanolamina (TEA), además de un oxígeno más a otra (TEA), formando un dímero. En contraste, el análogo de sodio forma un polímero.⁴⁰

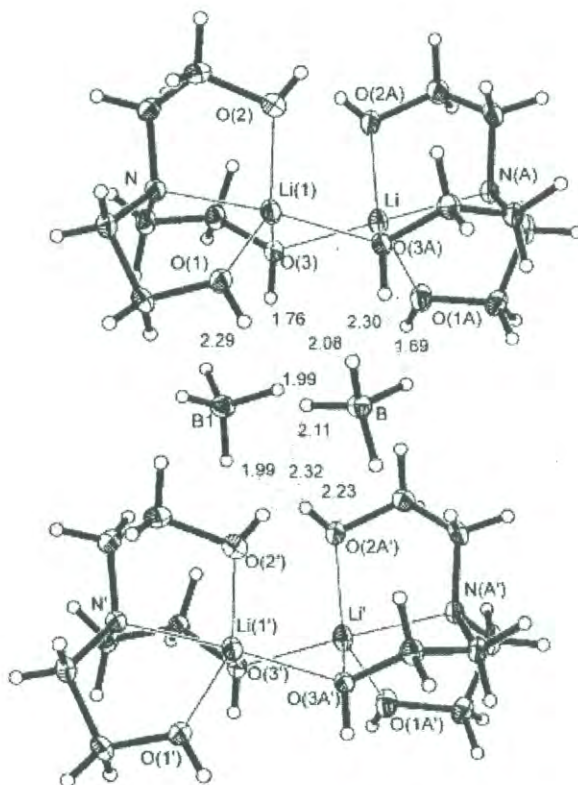


Figura 6. Estructura cristalina de LiBH_4 ·(trietanolamina).⁴⁰

El efecto del ligante se puede observar en la síntesis de los complejos con LiBH_4 y los isómeros de la metilpiridina, la *p*-metilpiridina y *o*-metilpiridina, donde se puede observar que en el caso de la *p*-metilpiridina se coordinan tres aminas al átomo de litio, además de que el tetrahidroborato tiene una coordinación tridentada. En cambio, con la *o*-metilpiridina se forma un dímero, con solo dos aminas coordinadas al átomo de litio y el grupo $[\text{BH}_4]^-$ actuando en forma bidentada hacia cada metal, Figura 7.²⁰ Esto pone de manifiesto la importancia del tipo de ligante en la estructura del complejo y forma de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$.

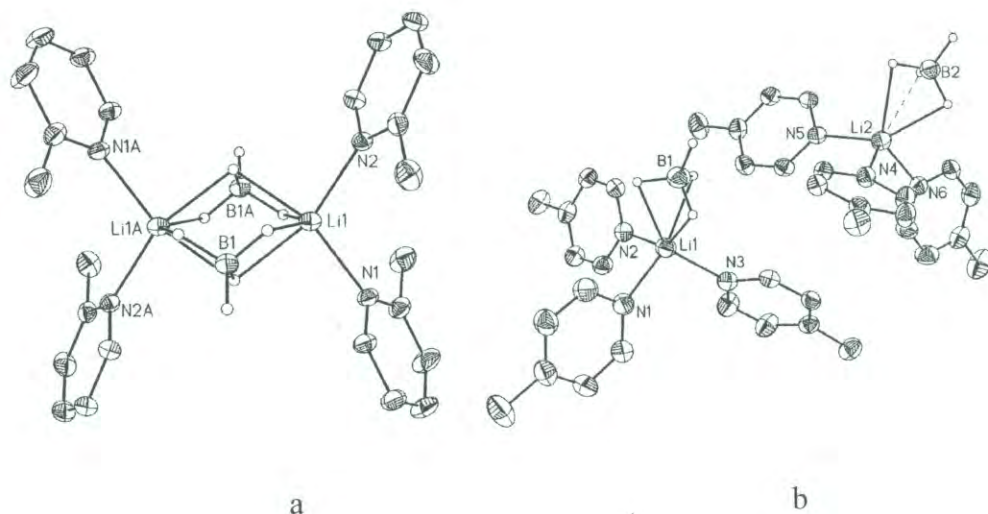


Figura 7. a) $\text{LiBH}_4 \cdot 3(o\text{-metilpiridina})$, b) $2\text{LiBH}_4 \cdot 4(p\text{-metilpiridina})$.

El estudio de las estructuras de los complejos puede ayudar a determinar el porqué de la selectividad que caracteriza a dichos compuestos.^{11,39} Por ejemplo, debido a que la interacción entre el grupo $[\text{BH}_4]$ y el metal a través de los átomos de hidrógeno, la contribución electrónica de los hidruros al metal varía dependiendo del modo de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]$, por lo tanto el modo de coordinación de este último afecta la distribución electrónica, estructura y por consecuencia el comportamiento químico del complejo.³⁶ Conociendo entonces la estructura de dichos compuestos, podremos asociar sus propiedades quimio-, estereo- y regioselectivas al ligante, al metal o a la forma de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]$, por lo que es importante conocer el factor determinante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis de los complejos se utilizaron los tetrahidroboratos alcalinos, LiBH_4 y NaBH_4 , y se mantuvieron en atmósfera de nitrógeno. Las aminas empleadas para la síntesis de los complejos fueron la 2,2'-bipiridina, la 1,2-fenilendiamina, la 1,10-fenantrolina y la 2,2'-dipiridilamina, sin ningún tratamiento previo de purificación, Figura 8. Se eligieron estas aminas debido a que se ha observado que forman complejos estables con estos tetrahidroboratos.^{14,41}

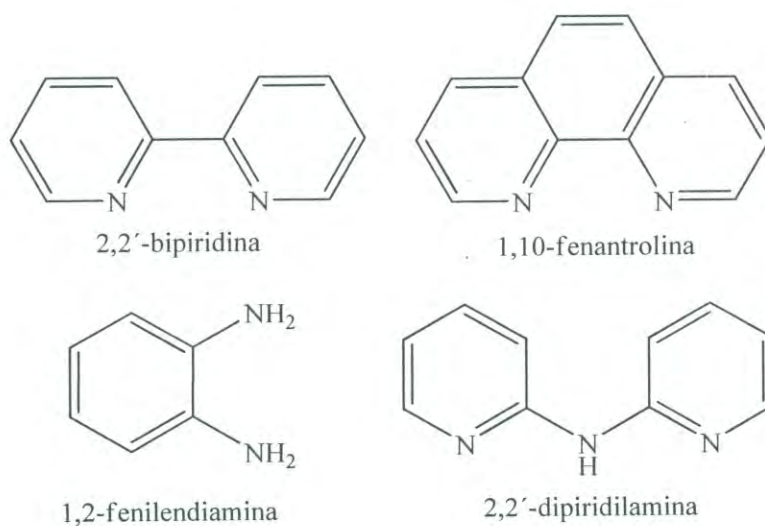


Figura 8. Estructura de los ligantes empleados.

El disolvente empleado fue tetrahidrofurano, THF, secado previamente con sodio metálico y empleando benzofenona como indicador de humedad. Para la cristalización de nuevos complejos se usó también tolueno, éter y cloroformo.

Todo el material con el que se trabajó se secó y se mantuvo en una estufa de convección de aire caliente. Las síntesis se hicieron en atmósfera de nitrógeno.

Síntesis de los Compuestos Derivados de NaBH_4 y LiBH_4

Procedimiento General

Previo a la síntesis, se realizó la prueba de solubilidad para las aminas y los tetrahidrobóratos de sodio y litio, con el fin de poder establecer las mejores condiciones de reacción, los resultados se muestran en la Tabla 1.

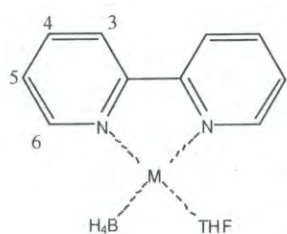
Tabla 1. Solubilidad de las aminas empleadas, del LiBH_4 y NaBH_4 , a temperatura ambiente.

	THF	Éter	Tolueno
2,2'-bipiridina	Soluble	Soluble	Soluble
1,10-fenantrolina	Soluble	Soluble	Soluble
1,2-fenilendiamina	Soluble	Insoluble	Insoluble
2,2'-dipiridilamina	Soluble	Soluble	Soluble
LiBH_4	Soluble	Soluble	Poco soluble
NaBH_4	Poco soluble	Poco soluble	Insoluble

En general, la síntesis de los compuestos se llevó a cabo mediante la adición de una solución de 0.1 g de NaBH_4 ó LiBH_4 en 5 ó 10 mL de THF, a una solución de 0.4 g de amina en 20 mL del mismo disolvente (manteniendo la relación 1:1 amina-tetrahidrobórato), todo esto en atmósfera de nitrógeno. La cantidad de disolvente utilizado dependió del tipo de amina utilizada. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente hasta una disolución total. La agitación se continuó por 30 min a 25°C y la mezcla de reacción resultante se filtró. El filtrado se concentró para favorecer la cristalización.

Los métodos de cristalización empleados fueron por evaporación lenta, ya sea poniendo la solución en un tubo de ensaye con tapón de rosca (éste debe dejarse flojo para permitir que el disolvente escape) o dejándolo en un matraz al cual se le coloca un tapón de hule provisto de una aguja. En los dos casos se deja a temperatura ambiente. También se intentó la cristalización enfriando la muestra a 5°C. La cristalización también se puede favorecer por evaporación rápida del disolvente en una bomba de vacío, pero sin llegar a la evaporación total del mismo.

Síntesis de los Complejos

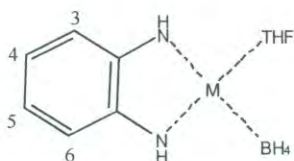


LiBH₄·(2,2'-Bipiridina)·(THF) [1]. En un matraz con salida lateral, por donde se suministra una corriente de nitrógeno, se colocó un agitador magnético y se agregaron 55 mg (2.5 mmol) de LiBH₄ en 15 mL de tetrahydrofurano (THF). Posteriormente, se agregaron 400 mg (2.5 mmol) de

2,2'-bipiridina y se dejó reaccionar por 30 minutos a temperatura ambiente y agitación constante. La solución se filtró en atmósfera de nitrógeno y el precipitado de color blanco obtenido se dejó a sequedad en corriente de nitrógeno. Al final se obtuvo un precipitado, (890 mg, 90%). P. f. 160°C (desc). RMN ¹H (CDCl₃): 8.26 (H₃,d), 7.31 (H₄,t), 7.82 (H₅, t), 8.67 (H₆,d), 0.08 (H_{[BH₄]-,c}), 1.83 (H₂_{THF}, t), 3.72 (H₁_{THF}, t), RMN ¹³C (CDCl₃): 155 (C1), 120 (C2), 137 (C3), 123 (C4), 149 (C5). RMN ¹¹B (CDCl₃): -42.2 (q, J_{B-H}: 81Hz), RMN de ⁷Li (CDCl₃): 3.98(s). IR: 1591, 2226, 2292 (BH₄), 760, 3422, 3058, 1417, 1040 (amina). A.E. C₁₄H₂₀N₂OBLi (P. M.= 250): calc C 67.25, H 8.00, N 11.20; enc. C 67.45, H 8.14, N 11.55.

NaBH₄·(2,2'-Bipiridina)·(THF) [2]. Se preparó siguiendo el material y las condiciones similares a la preparación del compuesto **1**; 680 mg (1.7mmol) de NaBH₄ en 15 mL de THF. Posteriormente, se agregaron 278 mg (1.7mmol) de la 2,2'-bipiridina y se dejó reaccionar por 30 min a temperatura ambiente y agitación constante. La solución se filtró, manteniendo una atmósfera de nitrógeno, al final se obtuvo un precipitado de color blanco (890 mg, 98%). El punto de fusión es de

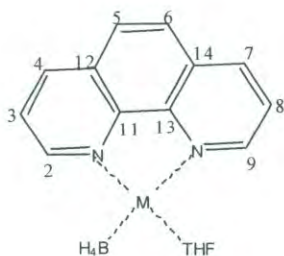
103°C. RMN ^1H (CDCl_3): 8.42 (H3,d), 7.25 (H4,t), 7.83 (H5, t), 8.73 (H6,d), 0.06 ($\text{H}_{[\text{BH}_4]^-}$,c), 1.85 ($\text{H}_{2\text{THF}}$, t), 3.75 ($\text{H}_{1\text{THF}}$, t), RMN ^{13}C (CDCl_3): 156 (C1), 123 (C2), 137 (C3), 121 (C4), 149 (C5). RMN ^{11}B (CDCl_3): -43.3(q, $J_{\text{B-H}}$: 81Hz). IR: 1591, 2226, 2292 (BH_4), 760, 3422, 3058, 1417, 1040 (amina). A.E. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OBNa}$.1/2 bipy (P. M.= 345.2): calc C 66.10, H 7.30, N 12.17; enc. C 65.60, H 6.10, N 12.90.



LiBH₄·(1,2-Fenilendiamina)·(THF) [3]. En un matraz con salida lateral, por donde se suministra una corriente de nitrógeno, se colocó un agitador magnético y agregaron 131 mg (6.0 mmol) de LiBH₄ en 15 mL de THF.

Posteriormente, se agregaron 659 mg (6.0 mmol) de 1,2-fenilendiamina y se dejó reaccionar por 30 min a temperatura ambiente y agitación constante. La solución se filtró en atmósfera de nitrógeno y el precipitado de color naranja obtenido se dejó a sequedad en corriente de nitrógeno. Al final se obtuvo un precipitado (132 mg, 35%). P. f. 178°C (desc). RMN ^1H (CDCl_3): 7.4 (H3,d), 7.2 (H4,d), 7.0 (H_{NH} , s), -0.03 ($\text{H}_{[\text{BH}_4]^-}$, c), 1.75 ($\text{H}_{1\text{THF}}$, t), 3.85 ($\text{H}_{2\text{THF}}$, t), RMN ^{13}C (CDCl_3): 138 (C2), 120 (C3), 110 (C4), RMN ^{11}B (CDCl_3): -41(q, $J_{\text{B-H}}$:81Hz). IR: 1616, 2224, 2291 (BH_4), 633, 1592, 1502, 1459, 1274, 1249 (amina). A.E. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OBLi}$ (P. M.= 202.18): calc C 59.45, H 9.98, N 13.87; enc. C 58.39, H 8.14, N 12.55.

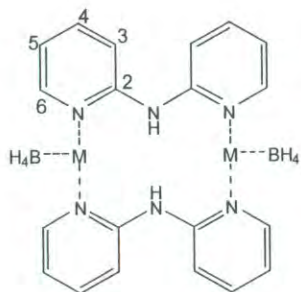
NaBH₄·(1,2-Fenilendiamina)·(-THF) [4]. El material y condiciones son iguales a las de su análogo de litio, para esta síntesis se pesan 380 mg (1.0 mmol) de NaBH₄ en 15 mL de THF. Posteriormente, se agregaron 110 mg (1.0 mmol) de la 1,2-fenilendiamina y se dejó reaccionar por 30 min a temperatura ambiente y agitación constante. La solución se filtró, manteniendo una atmósfera de nitrógeno, al final se obtuvo un precipitado de color naranja. (680 mg, 62%). P. f. 101-105°C (desc). RMN ^1H 7.5 (H3,d), 7.2 (H4,d), 7.0 (H_{NH} , s), -0.03 ($\text{H}_{[\text{BH}_4]^-}$, c), 1.73 ($\text{H}_{1\text{THF}}$, t), 3.75 ($\text{H}_{2\text{THF}}$, t), RMN ^{13}C (CDCl_3): 138 (C2), 120 (C3), 110 (C4), RMN ^{11}B (CDCl_3): -43.3(q, $J_{\text{B-H}}$:81Hz). IR: 1604, 2336.8, 2360.4 (BH_4), 730, 3501, 1495, 1459 (amina). A.E. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{Na}_2$ (P.M.= 184.13): calc C 39.21, H 8.77, N 15.24; enc. C 39.16, H 5.64, N 14.75.



LiBH₄·(1,10-Fenantrolina)·(THF) (5). Siguiendo el procedimiento de preparación del compuesto **1** se pesaron 250 mg (1.1mmol) de LiBH₄. Se disolvió en 15 mL de THF y una vez disuelto se agregaron 201 mg (1.1 mmol) de 1,10-Fenantrolina. Se dejaron reaccionar por aproximadamente 30 minutos. La solución se filtró en

atmósfera de nitrógeno y el precipitado de color amarillo obtenido se dejó a sequedad en corriente de nitrógeno. Al final se obtuvo un precipitado (200 mg, 97%). P. f. 150-154°C (desc). RMN ¹H (CDCl₃): 8.99 (H2, d), 7.63 (H3, c), 8.26 (H4, d), 7.22 (H5,s), 0.23 (H_[BH₄],c), 1.82 (H_{2THF}, t), 3.72 (H_{2THF}, t), RMN ¹³C (CDCl₃): 150 (C2), 126 (C3), 136 (C4), 123 (C5), 146 (C11), 128 (C12), RMN ¹¹B (CDCl₃):-41.5 (q, J_{B-H}:81Hz). IR: 2291, 2227 (BH₄), 731, 766, 802, 422, 2963, 1516,1423, 1262 (amina). A.E. C₁₆H₂₀N₂OBLi (P.M.= 274.1): calc C 70.11, H 7.35, N 10.20; enc. C 69.45, H 8.10, N 11.25.

NaBH₄·(1,10-Fenantrolina)·(THF) [6]. Siguiendo el procedimiento de preparación del compuesto **1**, se obtuvo el compuesto **6** partiendo de 360 mg (0.95 mmol) de NaBH₄ disuelto en 15mL de THF. La mezcla se agitó hasta disolverlo y se le agregaron 178 mg (0.98 mmol) de 1,10-fenantrolina. La reacción se dejó en agitación por 30 min. La solución resultante se filtró en atmósfera de nitrógeno y el precipitado de color amarillo obtenido se secó con corriente de nitrógeno. Al final se obtuvo un precipitado (182 mg , 99%). Fusión 190°C. RMN ¹H (CDCl₃): 9.18 (H2, d), 7.62 (H3, c), 8.25 (H4, d), 7.26 (H5,s), 0.29 (H_[BH₄],c), 1.84 (H_{2THF}, t), 3.72 (H_{2THF}, t), RMN ¹³C (CDCl₃): 150 (C2), 126 (C3), 136 (C4), 123 (C5), 146 (C11), 128 (C12), RMN ¹¹B (CDCl₃): -42.9(q, J_{B-H}:81Hz). IR: 1619, 2293, 2222 (BH₄), 736, 769, 804, 2971, 1507, 1421, 1267 (amina). A.E. C₁₂H₁₆B₂N₂Na₂ (P.M.= 256.1): calc C 56.33, H 6.30, N 10.95; enc. C 56.67, H 5.00, N 10.61.



LiBH₄·(2,2'-Dipiridilamina) [7]. En un matraz con salida lateral, por donde se suministra una corriente de nitrógeno, se colocó un agitador magnético y se agregaron 100 mg (4.5 mmol) de LiBH₄ en 15 mL de THF. Posteriormente, se agregaron 404 mg (2.3 mmol) de 2,2'-bipiridina y se dejó reaccionar por 30 min a temperatura ambiente y agitación constante. La solución se filtró en condiciones semianhidras

y el precipitado de color blanco obtenido se secó en corriente de nitrógeno. Al final se obtuvo un precipitado (180mg, 23%). P. f. 176°C (desc). El análisis estructural se realizó por medio de RMN (ppm) e IR (cm⁻¹). RMN ¹H (CDCl₃): 8.51 (H3, d), 7.44 (H4, t), 7.95 (H5,d), 8.81 (H6, s), 0.31 (H_[BH₄], c), RMN ¹³C (CDCl₃): 146 (C2), 113 (C3), 138 (C4), 116 (C5), 153 (C6), RMN ¹¹B (CDCl₃): -40.8(q, J_{B-H}:81Hz). IR: 22392, 2308.9, 2262(BH₄), 765, 732, 3328, 608, 153, 1234, 990 (amina). A. E. C₂₀H₂₆N₆B₂Li₂ (P.M.= 385.68): calc C 62.27, H 6.74, N 21.77; enc C 63.04, H 7.10, N 21.45.

Pruebas de Reducción

Se disolvieron la cetona o el aldehído correspondiente en 5 mL de THF y en otro matraz, el complejo en 7 mL de THF. Posteriormente las soluciones se mezclaron. Las relaciones molares de sustrato-complejo utilizadas fueron 4:1, 3:1, 1:1 respectivamente. Para el seguimiento de las reacciones se tomaron alícuotas de un mL, a distintos tiempos de reacción, y se les agregó un mL de agua desionizada para después extraerlas con un mL de cloroformo. El extracto se analizó por IR hasta la desaparición de las señales del grupo carbonilo.

Los aldehídos y cetonas empleadas para determinar la capacidad reductora de los complejos, la quimioselectividad, los efectos estéricos y electrónicos, se muestran en la Figura 9.

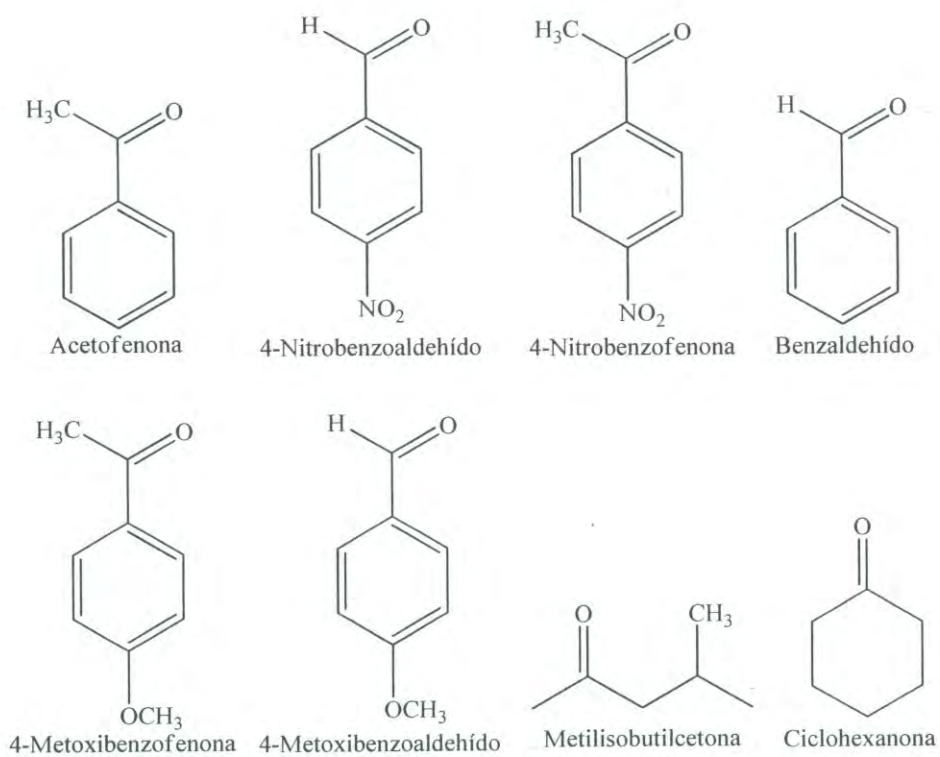


Figura 9. Aldehídos y cetonas empleadas en las reacciones de reducción.

Equipos Utilizados

Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer modelo Spectrum GX, en pastilla de KBr o en solución de THF.

Resonancia Magnética Nuclear

Los estudios de resonancia fueron realizados en diferentes equipos: Bruker modelo Avance 400, Jeol Eclipse modelo GSX-Delta 400, Bruker modelo Avance 300 y Jeol modelo GSX-Delta 270. Las referencias usadas fueron: el TMS para ^1H y ^{13}C y para ^7Li y ^{11}B se utilizó LiCl y $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, respectivamente. Todos los espectros se hicieron en CDCl_3 , como disolvente.

Difracción de Rayos X

En estado sólido, las muestras que formaron monocristales se estudiaron en un difractómetro Nonius Kappa CCD con detector de área usando $\text{K}\alpha$ de molibdeno monocromática, a temperatura ambiente.

Punto de Fusión

Los puntos de fusión se obtuvieron en el equipo marca BÜCHI B-540.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de borohidruros alcalinos, NaBH_4 y LiBH_4 , con aminas bidentadas: 2,2-bipiridina, 1,2-fenilendiamina, 2,2-dipiridilamina y 1,10-fenantrolina, condujeron a siete nuevos compuestos: $\text{LiBH}_4 \cdot (2,2\text{'-bipiridina}) \cdot (\text{THF})$ [1] y $\text{NaBH}_4 \cdot (2,2\text{'-bipiridina}) \cdot (\text{THF})$ [2] que son polvos de color blanco y estables a la humedad del medio ambiente. Los complejos $\text{LiBH}_4 \cdot (1,2\text{-fenilendiamina}) \cdot (\text{THF})$ [3] y $\text{NaBH}_4 \cdot (1,2\text{-fenilendiamina}) \cdot (\text{THF})$ [4], se obtuvieron como polvos de color anaranjado que se van oscureciendo por efecto la luz. Además, los complejos $\text{LiBH}_4 \cdot (1,10\text{-fenantrolina}) \cdot (\text{THF})$ [5] y $\text{NaBH}_4 \cdot (1,10\text{-fenantrolina}) \cdot (\text{THF})$ [6] de color amarillo intenso y $\text{LiBH}_4 \cdot (2,2\text{'-dipiridilamina})$ [7] se obtienen como polvo de color amarillo claro.

Estos compuestos fueron analizados por IR y RMN de ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{23}Na y ^7Li . De los complejos 1 y 3 se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

Análisis de los Compuestos por Infrarrojo

En Estado Sólido

Esta técnica permite determinar la forma de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$. Las bandas características para cada forma de coordinación pueden variar al cambiar los ligantes y metales a los cuales están unidos. En general, la región importante en el IR para diferenciar dichas coordinaciones del grupo $[\text{BH}_4]^-$ es la comprendida entre 1600 a 2600 cm^{-1} , aquí es importante tener en cuenta que los hidrógenos que sirven de puente requieren mayor energía para su vibración que los terminales, Tabla 2.

Por IR es posible analizar las bandas características de los ligantes como por ejemplo las bandas del estiramiento N-H y las bandas de la sustitución de anillo aromático, por lo que esta técnica nos muestra presencia de la amina y como está interaccionando en el complejo.

Tabla 2.- Bandas correspondientes a las diferentes formas de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$.¹³

Tipo de Coordinación	Bandas cm^{-1}	Asignación	Comentario
Monodentada	2300 -2450	Estiramiento B-H _t	Intensa, probable doblete
	~2000	Estiramiento B-H _c	Intensa
	~2000 -1700	Estiramiento B-H _c	Ancha
	1000-1150	Deformación BH ₃	Banda intensa y otra a menor frecuencia
Bidentada	2400 -2600	Estiramiento B-H _t	Intensa, doblete, 50-80 cm^{-1}
	1650-2150	Estiramiento B-H _c	Intensa, posible doblete
	1300-1500	Deformación BH ₂	Intensa, ancha
	1100-1200		Intensa
Tridentada	2450-2600	Estiramiento B-H _t	Intensa, singulete
	2100-2200	Estiramiento B-H _c	Doblete, 50-80 cm^{-1}
	1150-1250		Intensa
Iónica	2200-2300	Estiramiento B-H _t	Intensa, ancha
	1050-1150	Deformación BH ₂	Intensa, ancha

H_t: hidrógenos terminales, H_c: hidrógenos coordinados

En la Tabla 3, se resumen las bandas características de los complejos 1-7. Aquí se indican las bandas correspondientes al estiramiento N-H y C-N y la banda de sustitución de los anillos aromáticos. Como parte más importante, se muestran las bandas de los estiramientos de los hidrógenos terminales y los puentes, que nos ayudaron a determinar el modo de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$.

Analizando los resultados mostrados en la Tabla 3, se encontró que los compuestos obtenidos son del tipo amina-MBH₄, ya que se observan los estiramientos B-H alrededor de 1650 y 2600 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a una forma

bidentada del grupo tetrahidrobórato, y las diversas bandas correspondientes a las aminas. Además, se encontró que los hidruros del grupo $[\text{BH}_4]^-$ no reaccionan con los protones del grupo amino de la 2,2'-dipiridilamina y la 1,2-fenilendiamina, debido a los estiramientos N-H encontrados alrededor de 3300 cm^{-1} .

Tabla 3.- Bandas importantes de IR (cm^{-1}) para los complejos en estado sólido sintetizados en el trabajo.

Bandas importantes	Compuesto [1]	Compuesto [2]	Compuesto [3]	Compuesto [4]	Compuesto [5]	Compuesto [6]	Compuesto [7]
Estiramiento B-H	2292(i,a)	2292(i,a)	2292(i)	2336(m)	2291(i)	2292(i,a)	2392(m,a)
	2226 (i,a)	2224(i,a)	2225(m)	2360(m)	2227(m,a)	2223(i,a)	2308(i)
	2345(h)	2368(h)	2350(m)		2378(h)	2158(h)	2262 (h)
			2387(h)			2381(h)	
Anillo aromático	760 (i)	757 (i)	750 (i)	730 (i)	731(m)	736(i)	765(i)
					766(m)	769(m)	732 (m)
					802 (i)	856 (i)	
Estiramiento N-H			3387(i)	3501.0(a)			3328 (m)
			3365 (i)				
Amina	422(a)	3054(m)	1592(i)	1495.9 (i)	2963(i)	2971(m)	608(m)
	3058(m)	1416(i)	1502 (i)	1459.2 (i)	1516(i)	1508(i)	1531(m)
	1417(i)	1040 (i)	1459 (m)		1423(m)	1421(i)	1234(m)
	1040 (i)		1274(i)		1262(i)	1267(m)	990(i)

(i) intensa, (m) intensidad media, (a) ancha, (h) hombro.

La forma bidentada del grupo $[\text{BH}_4]^-$ se dedujo de la comparación de los datos presentados en las Tablas 2 y 3 y de algunas estructuras de las cuales hay estudios por difracción de rayos X. Por ejemplo, el complejo $\text{LiBH}_4 \cdot 3(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (bidentado) muestra las siguientes bandas en el espectro de IR; 2354, 2309, 2279 y 2245 cm^{-1} mientras que otro compuesto bidentado, $\text{LiBH}_4 \cdot 2(2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{NC}_5\text{H}_2)$ tiene las bandas en 2421, 2330 y 2268 cm^{-1} .^{3,39} Finalmente el complejo $\text{LiBH}_4 \cdot 3(\text{NC}_5\text{H}_4-4\text{-Me})$,²⁰ posee un grupo $[\text{BH}_4]^-$ actuando en forma bidentada y las bandas que presenta son 2321, 2251, 2181 cm^{-1} . Las bandas de los complejos 1-7 son similares a la de los complejos anteriores, por lo que hay una mayor evidencia de que el grupo $[\text{BH}_4]^-$ se

comporte de forma bidentada. Sin embargo, las variaciones de las bandas pueden ser atribuidas a los diferentes ligantes empleados.^{20,3, 39-42}

Aún y cuando en todos los complejos se observa que el anión tetrahidrobtorato actúa como ligante bidentado, el patrón de bandas del estiramiento B-H es diferente. Por ejemplo, la forma y número de las bandas de estiramiento B-H en los compuestos **1**, **4**, **5** y **6** (intensas y dobles alrededor de 2100 a 2200 cm^{-1}), son similares a las presentadas en los compuestos $\text{ZrBH}_4 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5)$ y $\text{TiBH}_4 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5)$, los cuales también presentan una forma bidentada del tetrahidrobtorato.¹¹

En los compuestos **2**, **3** y **7**, aparece una banda doble y una intensa con hombro para el grupo $[\text{BH}_4]$. Esto podría indicar que tenemos dos tipos de estructuras bidentadas en los complejos, una para los complejos **2**, **3** y **7** otra para el resto, lo cual puede estar asociado el tipo de amina empleada. Estos resultados son importantes porque servirían para predecir el tipo de complejo que obtendríamos dependiendo de la amina utilizada, Figura 10.

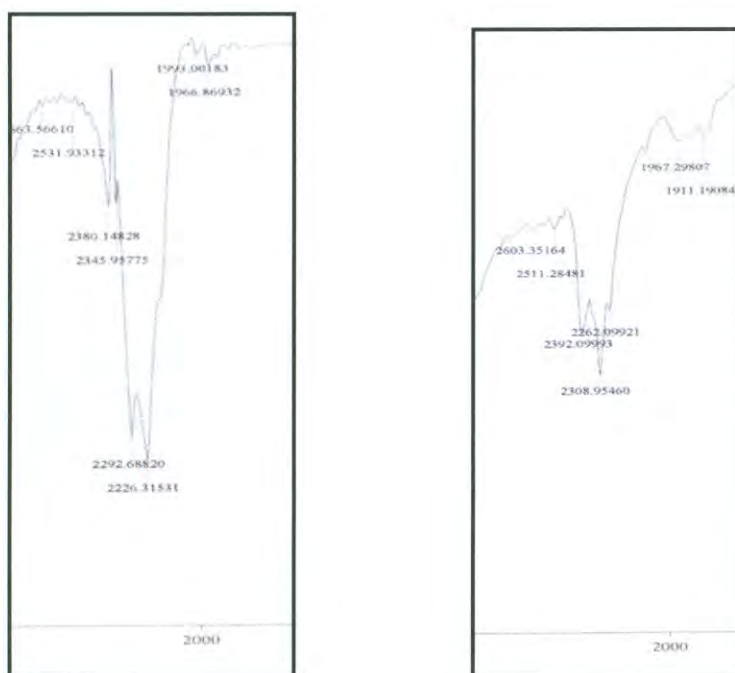


Figura 10. Bandas de IR de los complejos **1** (derecha) y **7** (izquierda), correspondientes al enlace B-H en sólido.

Análisis en Solución

En general los compuestos presentan espectros con diferentes características cuando se analizan por IR ya sea en estado sólido ó en solución. En particular, el grupo $[BH_4]$ presenta un intercambio intermolecular en solución. Tomando en cuenta que las reacciones de reducción que se hacen con estos complejos son en solución, se decidió analizar la estabilidad estructural del complejo y el efecto del disolvente en dicho cambio. Para esto, los complejos **1**, **3-5** y **7** se analizaron por IR en solución de THF y a temperatura ambiente. En la Tabla 4 se muestran las bandas obtenidas.

Tabla 4. Bandas importantes de IR (en cm^{-1}) para los derivados **1**, **3-5** y **7** sintetizados en el trabajo.

Bandas	Compuesto [1]	Compuesto [3]	Compuesto [4]	Compuesto [5]	Compuesto [7]
Estiramiento	2292 (i,a)	2292 (m)	2336(m)	2291(i,a)	2392 (m)
B-H	2226(i,a)	2225 (m)	2360(m)	2227(i,a)	2308 (m) 2262 (m)
Anillo aromático	760 (i)	749 (i)	730(i)	731(i) 766(i) 802 (i)	765 (i) 732 (i)
Estiramientos		3387 (i)			3328 (m)
N-H		3365 (i)			
Amina	422 (a) 3058(m) 1417(i) 1040 (i)	633 (i) 1592(i) 1502 (i) 1459(i)	695(i) 1523(m) 1459(i) 1289(i)	422(i) 2963(i) 1516(i) 1423(m) 1262(i)	608(m) 1531(m) 1234(m) 990(i)
		1274(i) 1249 (i)			

(i) intensa, (m) intensidad media, (a) ancha.

A diferencia de lo que sucede en estado sólido, en solución las bandas características de las distintas aminas se encuentran desplazadas o posiblemente

ocultas dentro de otras bandas anchas. Esto es debido a las interacciones que tiene el disolvente con el complejo.

En comparación con los espectros obtenidos en estado sólido encontramos una disminución en las bandas características de los estiramientos B–H para una forma bidentada del ligante, principalmente se pierde el hombro alrededor de 2300 cm^{-1} . Sin embargo, en los compuestos **1**, **4** y **5** la forma de las bandas no cambia (ambas son dobletes), Figura 11, por lo cual es probable que se mantenga la estructura del complejo y la forma de coordinación del grupo tetrahidrobórato en solución con respecto al sólido.

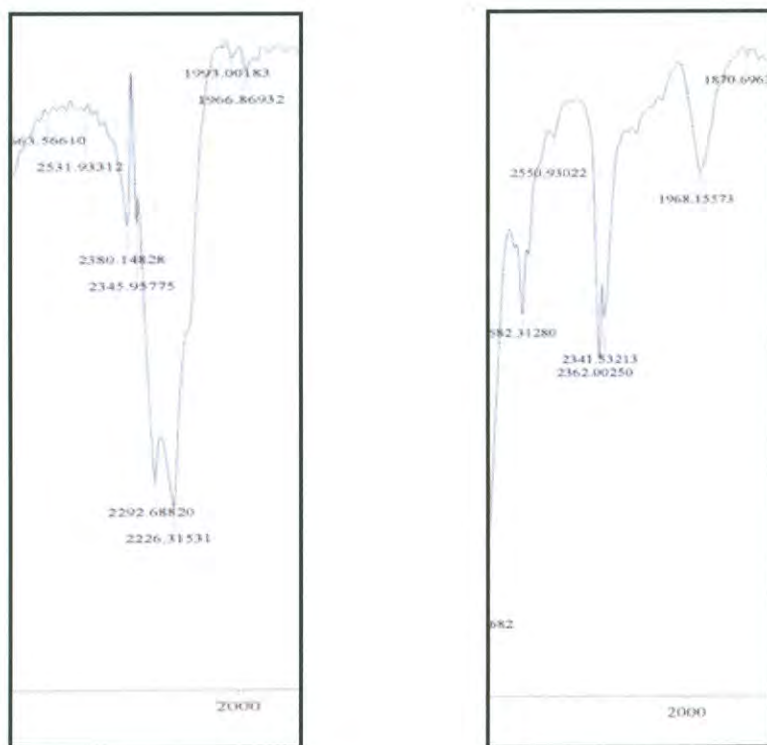


Figura 11. Bandas de IR del complejo **1** en sólido (izquierda) y en solución (derecha), correspondientes al estiramiento B-H.

En los compuestos **3** y **7**, la forma de las bandas sufren un cambio con respecto a la forma que tenían en estado sólido, lo cual indica que la forma de coordinación del tetrahidrobórato cambia, en consecuencia la estructura del complejo

de coordinación no se mantiene en solución, Figura 12. Esto puede deberse a la existencia de varias especies del compuesto y a que las aminas son menos rígidas estructuralmente.

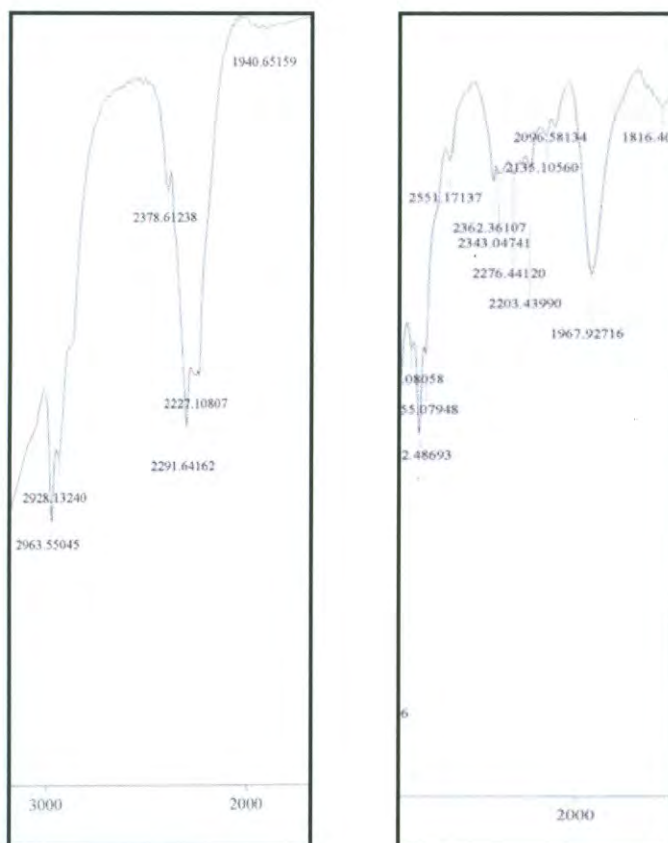


Figura 12. Bandas de IR del complejo **3** en sólido (izquierda) y en solución (derecha), correspondientes al estiramiento B-H.

Lo anterior nos lleva pensar que el tipo de amina es determinante en lo que se refiere a la estructura y estabilidad del complejo formado, ya que algunas aminas producen compuestos cuya estructura es la misma en estado sólido y en solución.

Análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Aun y cuando la técnica de infrarrojo es esencial para predecir el modo de coordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$, nos da poca información acerca de la estructura total de los complejos, esto es, la forma en que la amina está coordinada y la esfera de coordinación del metal alcalino, para lo cual es necesario usar la RMN de ^1H y ^{13}C . Además, los datos de RMN de ^7Li y ^{23}Na ayudarán a analizar el ambiente químico alrededor de estos metales y, por último, los datos de RMN de ^{11}B , acoplado y desacoplado, nos darán una mejor idea de la forma en la que se encuentra el grupo $[\text{BH}_4]^-$, en solución.

Los desplazamientos químicos de ^{11}B , ^7Li y ^{23}Na para los complejos 1-7 se muestran en la Tabla 5. Aquí se observa que los desplazamientos químicos de ^{11}B están en el rango de -38 a -43 ppm y se presentan como un singulete fino, el cual, al acoplarse a un protón presenta un quintuplete con una $J_{\text{B-H}}$ de 81 Hz. Comparando estos valores de desplazamiento químico con los de LiBH_4 y NaBH_4 , respectivamente, muestran la presencia de un átomo de boro tetracoordinado y formando el anión $[\text{BH}_4]^-$.^{20,39-41,43} En general se puede ver una protección del átomo de boro en los complejos respecto a LiBH_4 o NaBH_4 respectivamente ($\delta = -1$ a -2 ppm), excepto para el compuesto 7 en donde el boro está desprotegido ($\delta = +2$ ppm), que puede deberse a mayor interacción entre los hidruros y el átomo de litio.

La multiplicidad de los espectros de RMN de ^{11}B acoplado a hidrógeno permite determinar el número de hidruros unidos al átomo de boro y por lo tanto la presencia del grupo $[\text{BH}_4]^-$ y, en principio, su forma de coordinación. Así, en los espectros de los compuestos 1-7, se observa un quintuplete (1:4:6:4:1) que corresponde al acoplamiento entre B-H y con una constante de acoplamiento de 81 Hz, este valor indica que tienen los mismos ángulos $[\text{H-B-H}]$ y, por lo tanto, se mantiene una estructura similar en todos los casos, antes y después de la formación del complejo.

Tabla 5. Desplazamientos químicos de ^{11}B , ^7Li y ^{23}Na para los complejos formados.

Compuesto	^{11}B (ppm)	$J_{\text{B-H}}$ (Hz)	^7Li (ppm)	^{23}Na (ppm)
LiBH₄	-40	81	0.02	--
1	-42	81	2.78	--
3	-40	81	0.77	--
5	-41	81	4.22	--
7	-38	82		--
NaBH₄	-40	81		2.85
2	-43	81	--	3.34
4	-43	81	--	2.25
6	-42	81	--	4.0

En lo que respecta a RMN de ^7Li de los compuestos **1** y **5**, Tabla 5, se observa un desplazamiento hacia frecuencias altas, lo que permite proponer que en todos los casos el metal se está coordinando a los nitrógenos de la amina. Datos similares se reportaron para los complejos $\text{LiBH}_4 \cdot 3(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})$, (RMN ^7Li = 2.4 ppm) y $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)$ (RMN ^7Li = 0.7 ppm) que poseen un átomo de litio coordinando a tres átomos de nitrógeno y un grupo tetrahidrobórato en forma bidentada.^{3,20,38} En el caso del compuesto **5** se ve un desplazamiento mayor el cual podría ser efecto del ligante, debido a que este desprotege más al átomo de litio. En el caso de la RMN de ^{23}Na se observa un comportamiento similar, es decir un desplazamiento de las señales hacia frecuencias altas, por lo que se espera estructuras similares a los complejos **2**, **4** y **6**.

La RMN de ^1H y ^{13}C de los complejos **1-7** permitió establecer la forma como se coordinan las aminas al metal.

En el caso de los complejos de la 2,2'-bipiridina con los tetrahidroboratos de sodio y litio, las señales de resonancia de protón aparecen protegidas 0.12 ppm. Sin embargo, los desplazamientos químicos de ^{13}C de los carbonos vecinos al nitrógeno son los más afectados. Así, en los complejos **1** y **2**, los carbonos C4, C5 y C6 se desplazan de alrededor de 6 ppm a frecuencias altas, debido al efecto electrotractor que ejerce el metal sobre ellos, Figura 13.

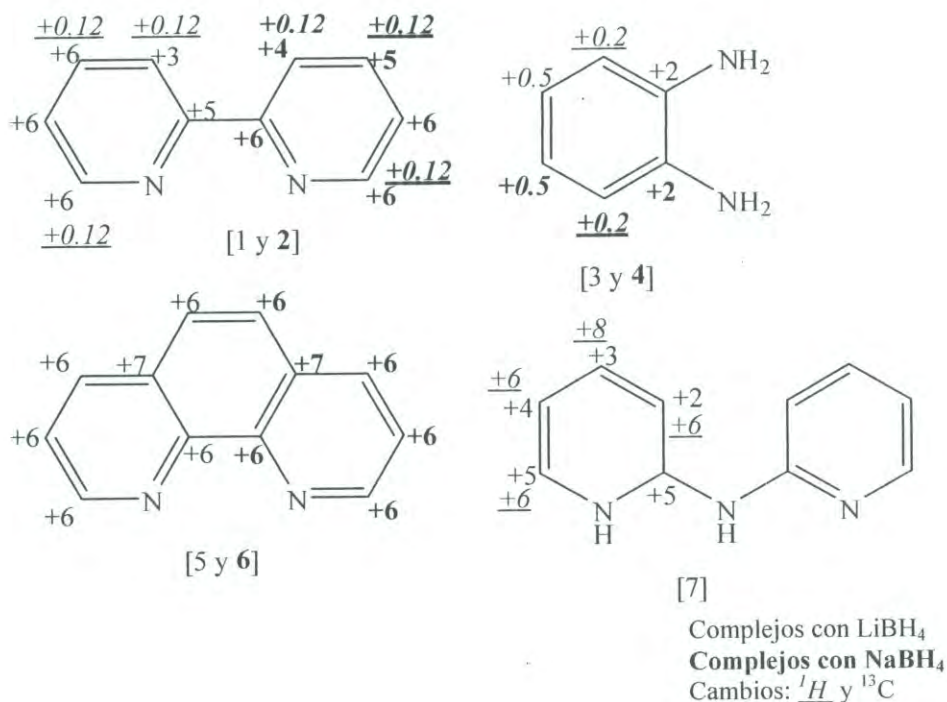


Figura 13. Cambio de desplazamientos químicos en RMN de ^1H y ^{13}C de las aminas.

Al igual que para los compuestos **1** y **2**, las variaciones de desplazamiento químico en RMN de protón en los derivados de 1,2-fenilendiamina se observan en la posición α al nitrógeno. H3 y H4 se desplazan 0.2 ppm mientras que C2 tiene una variación de 2 ppm. También la de los protones del grupo NH_2 se desplaza a frecuencias altas 3.6 ppm y pone en evidencia su coordinación con el metal, Figura 13.

Los complejos con 1,10-fenantrolina presentan cambios similares a los de **1** y **2** con variaciones de 6-7 ppm de todas las señales de carbonos y en protón solo se

modifica 0.1 ppm la señal de H2, Figura 12. En el complejo de la 2,2'-dipiridilamina se observa un desplazamiento de 1 ppm en H4 hacia frecuencias altas, mientras que H6, H5 y H3, con la misma tendencia, cambian 0.6 ppm. Por otro lado, los datos de ^{13}C presentan una variación de 0.5 ppm hacia frecuencias altas en C6 y C2. Es importante señalar que se mantiene el desplazamiento químico en protón del NH a 1.85 ppm, lo cual confirma que la coordinación se da por los nitrógenos piridínicos y no por el grupo amino.

Por las variaciones de los desplazamientos químicos en los átomos en posición alfa al nitrógeno, es evidente que la coordinación del átomo metálico es a través de los nitrógenos piridínicos. Solamente en el caso de 1,2-fenilendiamina, los cambios en los desplazamientos indican que la coordinación se da por los nitrógenos anilínicos. Otra diferencia se observa en la 2,2'-dipiridilamina, en donde el grupo NH no participa en la coordinación, las señales siguen apareciendo en 1.85 ppm, Figura13.

Cabe mencionar que en todos los complejos se observa un solo juego de señales para el ligante, lo cual es indicio de que existe simetría en ellos.

Con respecto al grupo $[\text{BH}_4]^-$, en RMN de ^1H de los compuestos **1-7** se observó una señal con desplazamientos y constantes de acoplamiento similares. Los hidruros aparecen en los espectros como una señal cuádruple (1:1:1:1, $J_{\text{B-H}} \sim 81\text{Hz}$) alrededor de 0.0 ppm. La señal es resultado del acoplamiento del átomo de ^1H al átomo de ^{11}B (spin de $3/2$), este comportamiento es típico en derivados de borohidruros como por ejemplo $2\text{LiBH}_4 \cdot (4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})$,³⁸ y $\text{NaBH}_4 \cdot 3(\text{Py})$.¹⁹ El hecho de que los hidruros de boro den un señal, y no dos (una para los hidruros puentes y otra para los hidruros terminales), indica que ambos tipos de hidruros son equivalentes a temperatura ambiente debido a un equilibrio dinámico rotacional que se establece intercambiando la posición de los hidruros del grupo $[\text{BH}_4]^-$.

Es interesante señalar que en los espectros de protón de los compuestos **1**, **5** y **6** también se observa las señales correspondientes al acoplamiento $^{10}\text{B}-^1\text{H}$ (spin 3) de baja abundancia isotópica, 20%. La señal característica presenta siete picos de

igual intensidad (1:1:1:1:1:1), con desplazamiento centrado en -0.02 ppm, Figura 14.

En general, por RMN se puede deducir que una molécula de THF se encuentra formando parte de los complejos **1-6**, coordinado al átomo metálico, las señales de RMN de ^1H se desprotegen y aparecen a 3.8 y 1.8 ppm. La relación entre la amina, el THF y el LiBH_4 es 1:1:1. Solo el espectro del complejo **7** no se observa la señal del THF.

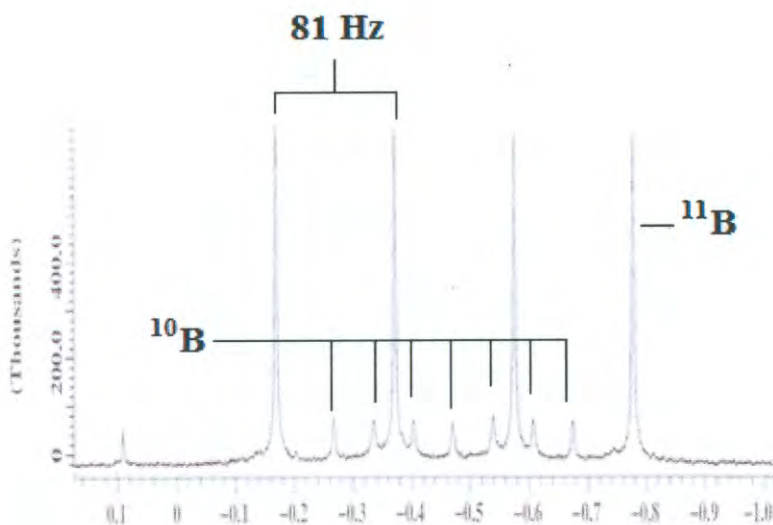


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** donde se observan las señales correspondientes a los acoplamientos $^{11}\text{B}-^1\text{H}$ y acoplamiento $^{10}\text{B}-^1\text{H}$.

Combinando los resultados obtenidos en infrarrojo y RMN, podemos decir que en los complejos de litio, el ligante se coordina al metal por medio de los nitrógenos piridínicos y que el grupo $[\text{BH}_4]^-$ está bidentado. Además, cada complejo tiene una molécula de THF coordinada al átomo metálico. Esto hace que en los compuestos **1**, **3** y **5** se tenga un átomo de litio pentacoordinado, con una geometría tetraédrica.

Cabe aclarar que la estructura propuesta para el compuesto **3** podría ser polimérica, ya que este ligante lo permite y que por RMN no se puede descartar entre una estructura discreta o polimérica. La existencia de una estructura polimérica es

muy probable ya que por espectroscopia de IR en solución se observan varias especies en donde el grupo $[\text{BH}_4]^-$ se encuentra dicoordinado. En la Figura 15 se presenta las estructuras propuestas para los derivados de tetrahidrobtorato de litio y las aminas aromáticas bidentadas.

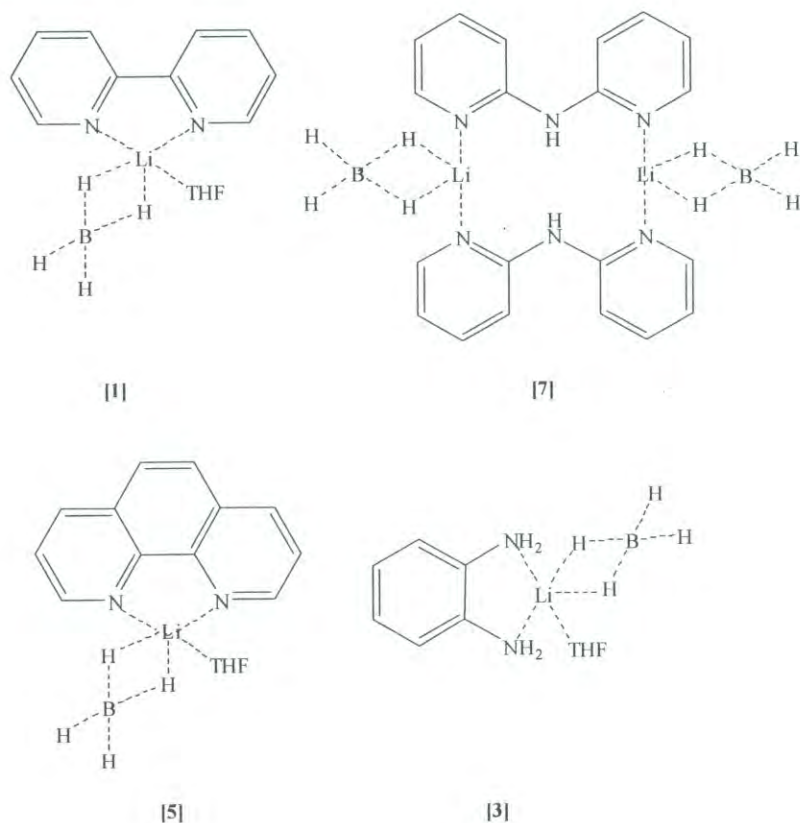


Figura 15. Estructuras propuestas para los complejos derivados con tetrahidrobtorato de litio.

Con respecto a los derivados de las aminas y tetrahidrobtorato de sodio, los resultados son similares a los encontrados para su análogo de litio, es decir solo una molécula de THF esta coordinada, la coordinación al metal es a través de los nitrógenos piridínicos, misma geometría y el grupo $[\text{BH}_4]^-$ de igual forma esta bidentado. En la Figura 16 se muestran las estructuras propuestas para los complejos con el NaBH_4 .

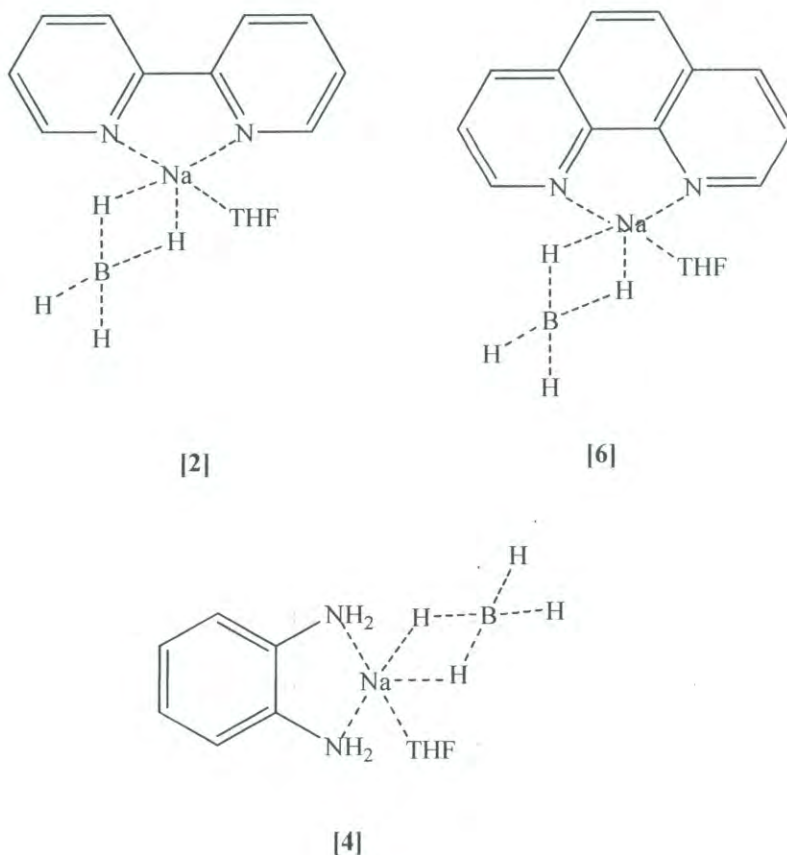


Figura 16. Estructuras propuestas para los derivados de tetrahidroborato de sodio.

Determinación de la Barrera Rotacional del Grupo $[\text{BH}_4]^-$

El análisis de RMN de ^1H a temperatura variable se hizo en los compuestos **1**, **5** y **6**. Se llevó a cabo en un aparato de RMN de 400MHz variando la temperatura desde 20°C hasta -90°C en el compuesto **1** y hasta -60°C en los compuestos **5** y **6**.

El análisis por temperatura variable del compuesto **1** a 20°C , presenta una señal cuádruple para los hidruros del grupo $[\text{BH}_4]^-$ centrada en -0.47 ppm. Al bajar la temperatura, la señal se fue desprotegiendo hasta centrarse en -0.43 ppm a -90°C . La señal de los átomos de hidrógenos del borohidruro disminuye su intensidad y aumentan el ancho de la banda, de tal forma que en el espectro de 20°C se observan 4 señales finas e intensas y en el espectro de -90°C se observan gruesas y romas.

Además las señales del ^{10}B (20% de abundancia natural) aparecen traslapadas con las del ^{11}B , en la Figura 17 se muestra la evolución de este experimento.

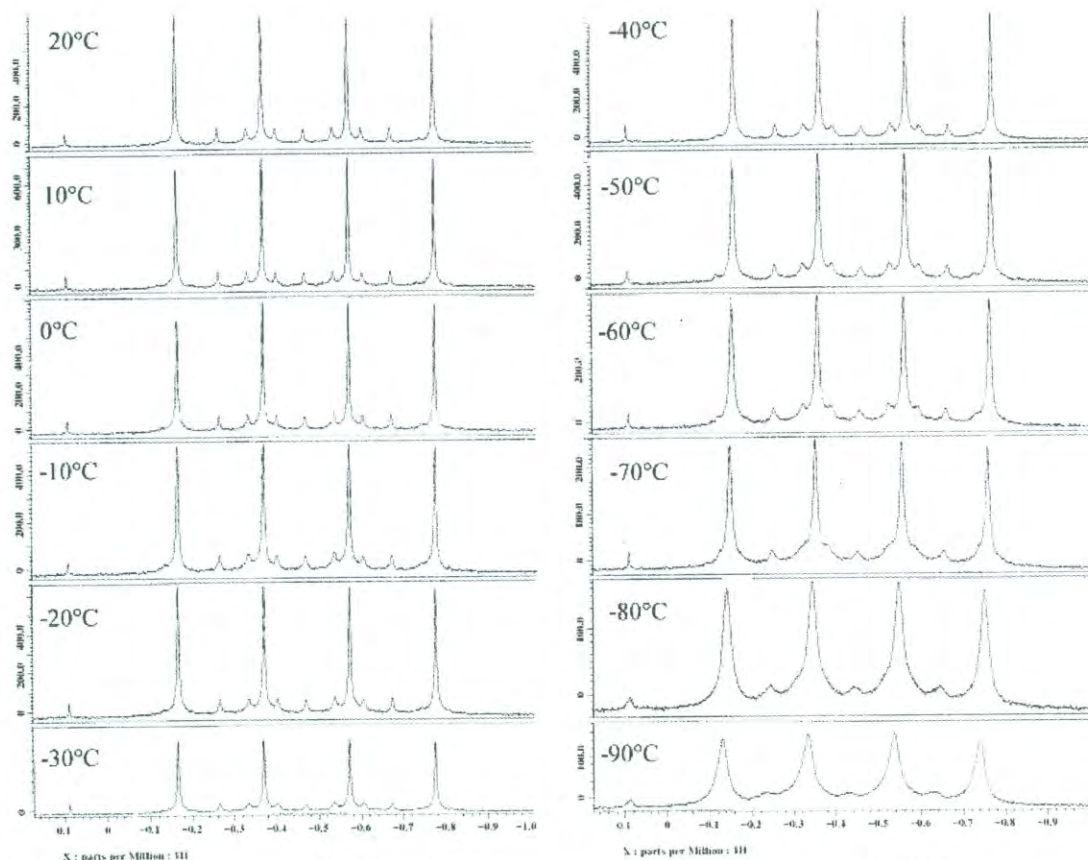


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** a temperatura variable.

Para analizar el efecto del metal en la energía rotacional, se seleccionaron a los compuestos **5** y **6**, derivados de la 1,10-fenantrolina y el LiBH_4 y NaBH_4 , respectivamente. Con ambos derivados se utilizó CDCl_3 como disolvente cubriendo un rango de temperaturas de 20 hasta -60°C . Los resultados obtenidos en el caso del compuesto **5** es un desplazamiento hacia frecuencias menores, esto es, la señal de los hidrógenos del grupo $[\text{BH}_4]^-$ pasan de un desplazamiento en 0.27 ppm a 20°C hasta 0.19 ppm en el espectro de -60°C . En el derivado **6** se observa un comportamiento contrario, ya que el desplazamiento va hacia frecuencias mayores de 0.19 ppm en el espectro a 20°C hasta 0.22 ppm en el espectro a -60°C . También se observa que la señal del borohidruro disminuye de intensidad y aumenta la anchura de los picos,

debido a que se acerca a la temperatura de coalescencia, este comportamiento es en ambos compuestos **5** y **6**, Figura 18..⁴³

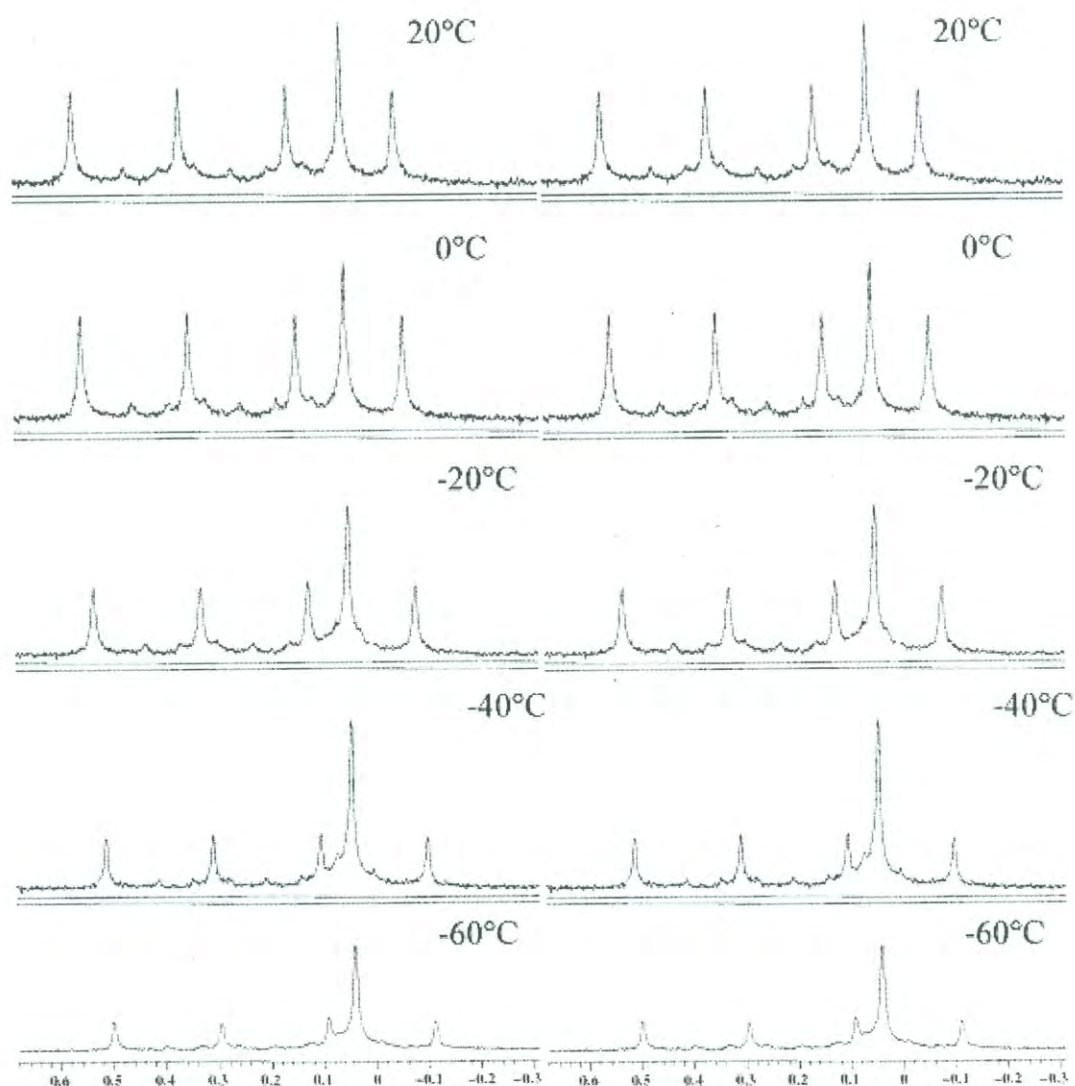


Figura 18. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **5** (izquierda) y **6** (derecha) a temperatura variable.

El intercambio dinámico en el grupo $[\text{BH}_4]^-$ y, en cualquier molécula fluxional, se puede observar durante la determinación de los espectros de RMN y da lugar a señales diferentes. La constante de velocidad de intercambio, k_c es el inverso de τ (tiempo de vida de dos núcleos en intercambio que originan dos señales);

$$k_c = \frac{1}{\tau} \quad \text{Ecuación 2}$$

en donde τ :

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\pi \Delta\nu} \quad \text{Ecuación 3}$$

sustituyendo τ en la ecuación 1, se obtiene:

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \quad \text{Ecuación 4}$$

Utilizando la ecuación de Eyring (ec. 4) se puede calcular la energía necesaria para que ocurra el intercambio, ΔG^\ddagger

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{Ecuación 5}$$

en donde h es la constante de Planck, N es el número de avogadro, R es la constante de los gases, T es la temperatura de coalescencia en K.⁴⁴

Si sustituimos k_c y despejamos ΔG^\ddagger se tiene la ecuación que permite determinar la energía de activación, la cual depende de la diferencia de frecuencia entre las señales y la temperatura de coalescencia:

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi N h \Delta\nu} \quad \text{Ecuación 6}$$

ya que π , N , h , R y $\sqrt{2}$ son términos constantes en la ecuación, este se puede reducir a:

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \left(22.96 + \ln \frac{T_c}{\Delta\nu} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

De esta manera, solo es necesario determinar la diferencia de frecuencias en donde las señales ya no se separen y la temperatura de coalescencia, con lo cual se puede resolver la ecuación y así obtener la energía de activación del proceso dinámico, es decir la energía de rotación del grupo $[\text{BH}_4]^-$.⁴⁴

En el caso de los nuevos compuestos **1-7**, a pesar de alcanzar temperaturas muy bajas, no se llegó a la temperatura de coalescencia y, por consecuencia, tampoco se alcanzaron a diferenciar los dos tipos de hidrógenos puente y terminales. Esto nos indica que la energía necesaria para detener el equilibrio entre los hidrógenos es muy baja.^{11,15}

Ya que no fue posible la obtención de la temperatura de coalescencia (T_c), la cual es esencial en el cálculo de la energía de la barrera de rotación (ΔG^\ddagger), se calcula ΔG^\ddagger a las temperaturas que se alcanzaron, las temperaturas que se tomaron fueron de 183 K para el compuesto **1** y de 213 K para el compuesto **5**.

Debido a que el cambio de frecuencias ($\Delta\nu$) no es un valor que afecte grandemente la determinación del ΔG^\ddagger , se puede tomar el valor del complejo $\text{Cp}_2\text{V}(\eta^2\text{-BH}_4)$, donde el grupo $[\text{BH}_4]^-$ actúa como ligante bidentado, siendo su $\Delta\nu = 1710$ Hz. Con los valores aproximados de T_c y $\Delta\nu$ se puede determinar la energía de rotación por medio de la Ecuación 6.⁴⁵ Los resultados se pueden observar en Tabla 6.

Tabla 6. Determinación de ΔG^\ddagger para la rotación del grupo $[\text{BH}_4]^-$ en los compuestos **1**, **5** y **6**.

Complejo	T_c (K)	$\Delta\nu_{\text{Hc}}$ (Hz)	ΔG^\ddagger (Kcal/mol)
1	183	1710	7.63
5	213	1710	8.9
6	213	1710	8.9

Los valores de ΔG^\ddagger obtenidos indican que los complejos con metales alcalinos presentar una menor energía de intercambio intermolecular que los complejos con metales de transición. Por ejemplo, complejos de metales de transición del tipo $\text{VBH}_4 \cdot \text{Cp}_2$, $\text{NbBH}_4 \cdot \text{Cp}'_2$ y $\text{TaBH}_4 \cdot \text{Cp}^* \cdot \text{Cp}$, tienen un ΔG^\ddagger de rotación de 7.6, 13.6 y 16.4 Kcal/mol, respectivamente. Estos valores pudieran estar relacionados con los radios iónicos de los metales V, Nb y Ta (radios iónicos: 0.65, 0.70 y 0.95 Å, respectivamente), ya que se observa que los átomos con radios iónicos pequeños coalescen a temperaturas más bajas, lo cual indica que es más fácil que se de un mecanismo de intercambio asociativo en átomos con radios iónicos grandes, favoreciendo el proceso fluxional. Además el tamaño del ligante es importante ya que la barrera de rotación disminuye al aumentar el tamaño del ligante.^{11, 13} También, se ve que el valor de ΔG^\ddagger depende principalmente de T_c , y que el valor de la diferencias de frecuencia ($\Delta\nu$) no es significativo.^{11,13, 45}

Debido a las tendencias que se muestran en los complejos con metales de transición, podemos ver que los valores obtenidos para los complejos con metales alcalinos son adecuados, ya que los átomos de litio y sodio tienen radios iónicos más pequeños o similares a los metales de transición. Además, los ligantes aquí utilizados poseen un menor efecto estérico.

Además, se pudo observar que a medida que bajaba la temperatura, el desplazamiento químico de las señales de los hidruros en los compuestos **1** y **6** se desprotegen; mientras que en el compuesto **5** se protegen. Esto puede indicar que ambos compuestos tienden a un tipo de estructura similar al ir bajando la temperatura, independientemente de la amina empleada.

Análisis por Difracción de Rayos X de Monocristal

Por medio de la evaporación lenta del disolvente, se obtuvo la formación de cristales tanto para el complejo con $\text{LiBH}_4 \cdot (2,2'\text{-bipiridina})(\text{THF})$ [**1**], Figura 19,

como para el complejo de $\text{LiBH}_4 \cdot (1,2\text{-fenilendiamina})(\text{THF})$ [3], Figura 20, que fueron adecuados para su análisis estructural por difracción de rayos X.

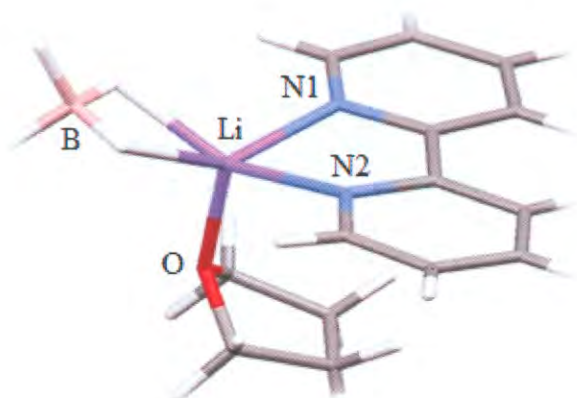


Figura 19. Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto **1**

El compuesto **1** cristaliza en una unidad estructural discreta, que contiene un átomo de litio pentacoordinado, unido a un átomo de oxígeno del THF, a dos átomos de hidrógeno del grupo borohidruro y a dos átomos de nitrógeno de la 2,2'-bipiridina, Figura 19. El átomo de litio adopta una geometría tetraédrica distorsionada. Los ángulos alrededor del átomo de litio son los siguientes B-Li-O de 111.9° , B-Li-N de 124.9° , O-Li-N de 103° , N-Li-N de 81° , Figura 19.

Las distancias en el enlace son: Li-O de 2.341 \AA , Li-H es de 1.981 \AA , de Li-N de 2.050 \AA y Li---B de 2.341 \AA . La coordinación del tetrahidroborato es bidentada, confirmando lo observado en los estudios de infrarrojo.

Las distancias Li---B y Li-H en este complejo son similares a las obtenidas en el complejo $\text{LiBH}_4 \cdot 3(\text{py-4-Me})$, en donde además se tienen distancias de 2.319 \AA para Li---B y 2.10 \AA para Li-H.¹⁵

El compuesto **3** cristaliza en una estructura polimérica, que contiene a un átomo de litio pentacoordinado. El grupo $[\text{BH}_4]^-$ se coordina en forma bidentada al metal. El THF y la 1,2-fenilendiamina se coordinan al átomo de litio a través de sus

átomos de oxígeno y nitrógeno, respectivamente. Este compuesto presenta una estructura en donde una misma amina se coordina a dos átomos metálicos distintos, esto hace que la amina sirva como puente para la formación de una estructura polimérica. Al igual que el compuesto **1**, para este complejo se observa una geometría tetraédrica distorsionada alrededor del átomo de litio, ya que los ángulos que se presentan son B-Li-O de 116.3°, B-Li-N de 115.5° y O-Li-N de 100.74°, N-Li-N de 107.90°, Figura 20.

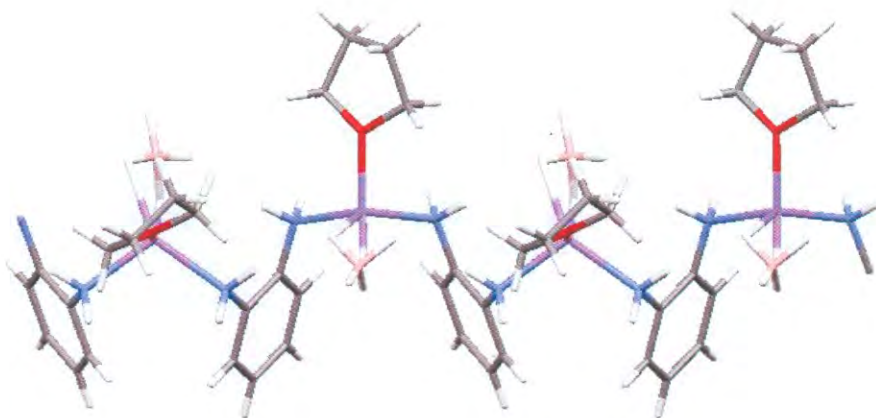


Figura 20. Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto **3**

Otras distancia son: Li-O de 1.946 Å, Li-H de 2.038, Li-N de 2.136 Å y Li--B de 2.364 Å. Los datos obtenidos en IR concuerdan, ya que en ambos casos se obtiene una coordinación bidentada del tetrahidroborato.

Si en la estructura cristalina no se observan los hidruros, se determina la forma de coordinación del tetrahidroborato utilizando el criterio de radio iónico para obtener las distancias entre metal---boro, es decir se suma el radio iónico del metal y el valor del radio iónico del grupo [BH₄]⁻ correspondiente a cada una de las coordinaciones. Se comparan los valores obtenido con la distancia metal---boro de la estructura cristalina y el valor más próximo será la forma de coordinación del grupo [BH₄]⁻, tomado en cuenta que las distancias promedio para una forma de coordinación monodentada es de 2.99 Å, bidentada 2.35 Å y tridentada 2.21 Å.^{1,46}

La distancia metal-boro del complejo $\text{LiBH}_4 \cdot 2(\text{THF})(\text{py}-2\text{-NH}_2)$ es de 2.41(1)Å, en la estructura se observa una forma bidentada del tetrahidroborato, así como una amina y dos moléculas de THF coordinada al átomo de litio.¹⁹ Si se comparan las distancias Li---B del complejo $\text{LiBH}_4 \cdot 2(\text{THF})(\text{py}-2\text{-NH}_2)$ (2.41 Å) y la del compuesto **3** (2.379 Å), se puede afirmar que la distancia corresponde a una forma bidentada del grupo tetrahidroborato, reforzando así lo que se había deducido de los espectros de IR.

Análisis de la Estructura de los Complejos Preparados

De los compuestos **4**, **5** y **7** no fue posible obtener cristales adecuados para el análisis. Los compuestos **4** y **5** tienen la desventaja de que precipitan fácilmente. El compuesto **7** tiene baja estabilidad.

La propuesta que se había hecho por medio de IR a cerca de la dicoordinación del grupo $[\text{BH}_4]^-$ se confirmó al obtener la estructura de rayos X de algunos de estos derivados en donde se tiene que la amina está coordinada al metal y que el grupo $[\text{BH}_4]^-$ actúa como ligante bidentado. Además, los resultados de rayos X, apoyan lo que se había propuesto por medio de RMN, en donde se determinó que la relación de amina: LiBH_4 : THF en los complejos era 1:1:1.

Por otro lado, se puede observar que el ligante influye significativamente en la estructura del complejo, ya que en el compuesto **1** se tiene una estructura molecular discreta, mientras que en el compuesto **3** se obtiene un polímero. Además, el THF coordina al átomo litio para estabilizar su esfera de coordinación. Esto también significa que en las reacciones de reducción de grupos carbonilo, al litio podría coordinarse el grupo carbonilo en lugar del THF.

Analizando los resultados obtenidos de cada una de las técnicas utilizadas para determinar la estructura de los compuestos **1** y **3**, se ve que en el caso del compuesto **1** todas las técnicas apuntan hacia la misma estructura. En RMN podemos determinar que la estructura del complejo es simétrica y que la coordinación de la

amina al metal se da por los dos nitrógenos. Además de que hay una molécula de THF coordinada al metal y que el grupo $[\text{BH}_4]^-$ está presente, Figura 15. El análisis de la estructura cristalina confirma estos resultados, al mostrar un átomo de litio pentacoordinado con una geometría tetraédrica distorsionada, Figura 19. Por medio de IR se observa que tanto en solución como en estado sólido se presentan el mismo tipo de bandas que corresponden a una forma bidentada del grupo $[\text{BH}_4]^-$, Tabla 3 y 4, por lo que la estructura de este compuesto es estable tanto en solución como en estado sólido.

En cambio si hacemos el mismo análisis para el compuesto **3** se observa que los resultados obtenidos no indican la misma estructura. Por medio de RMN se obtiene una estructura simétrica, en donde el átomo de litio se coordina al grupo amino y donde hay una molécula de THF coordinada, así como un grupo $[\text{BH}_4]^-$, Figura 16. En el caso de difracción de rayos X, al resolver la estructura se obtiene una estructura polimérica, con un litio pentacoordinado, y en donde la amina actúa como puente para la estructura polimérica, Figura 20. Aún y cuando estos resultados parecen ser contradictorios no lo son, ya que la estructura polimérica tiene una simetría que en RMN produciría las mismas señales que una molécula discreta de este complejo. Sin embargo, hay que recordar que en IR se ve un cambio en la estructura de este compuesto entre estado sólido y solución, por la forma e intensidad de las bandas presentadas, indicando que la estructura del complejo de coordinación no se mantiene en solución, Tablas 3 y 4. Esto puede deberse a la existencia de varias especies del compuesto, ya que la especie polimérica no es estable en solución.

Comparando los resultados de estos los complejos se puede observar que los complejos **1**, **4** y **5** son más estables ya que sus estructuras se mantienen en solución, en cambio los compuestos **2**, **3**, **6** y **7** son menos estables. Esto podría ser resultado del tipo de estructura que presentan los complejos y que está directamente relacionado con la amina que se está empleando.

Estabilidad de los Complejos

Un aspecto importante que se pudo evaluar a partir de los espectros de IR es la estabilidad de los compuestos considerando dos factores: la humedad del ambiente y el paso del tiempo. Este estudio se llevó a cabo analizando los compuestos al momento de sintetizarse y después de seis meses sin estar en atmósfera de nitrógeno o protegidos de la humedad del ambiente. De los espectros se puede ver que, en todos los complejos, las bandas de IR solamente presentan una ligera variación y nos indica que son estables, por lo que se puede confiar que la estructura y las propiedades se mantienen, Tabla 7.

Tabla 7. Estudio de IR para el compuesto 1.

Picos importantes	Inicio	0.50 años
Anillo aromático	756	765
Estiramiento B-H	2226(i), 2292(i), 2345(h)	2226(i), 2290(i), 2345(h)

(i) intensa, (m) intensidad media, (a) ancha, (h) hombro.

Además, el compuesto 5 resulto el más estable ya que se mantiene sin cambios después de seis meses, Tabla 8

Tabla 8. Estudios de IR para el compuesto 5.

Picos importantes	Inicio	0.58 años
Anillo aromático	734	734
Estiramiento B-H	2224(i), 2291(i), 2278(h)	2226 (i), 2293(i), 2280(h)

(i) intensa, (m) intensidad media, (a) ancha, (h) hombro.

Efecto del Metal y el Ligante en la Formación de los Complejos

Efecto del Metal

Como se discutió en la sección anterior, el tetrahidroborato de litio es mucho más soluble que el tetrahidroborato de sodio en la mayoría de los disolventes empleados, lo cual puede estar relacionado con la mayor tendencia del átomo de sodio a formar compuestos iónicos, debido a su mayor tamaño y menor electronegatividad que el átomo de litio. Esto repercute en una mayor facilidad para la preparación de los complejos. Por ejemplo, en el caso del LiBH_4 se pudieron sintetizar todos los complejos, en cambio con el NaBH_4 no se obtuvo el complejo con 2,2'-dipiridilamina. El complejo formado con $\text{LiBH}_4 \cdot (2,2'\text{-dipiridilamina})$ presenta una geometría en forma de T y son dos aminas no una las que se coordinan la litio. Lo antes mencionado hace evidente que el metal influye en la síntesis y estructura de los complejos formados. Ya formado el complejo tanto del tetrahidroborato de litio como sodio produjeron complejos estables al medio ambiente.

Efecto del Ligante

Las diferencias entre los ligantes estudiados son respecto al tamaño la 1,10-fenantrolina es la más voluminosa. La 1,2-fenilendiamina y 2,2-dipiridilamina tienen grupos NH_2 y NH , respectivamente. El común denominador es la presencia de nitrógenos piridínicos, excepto en la 1,2-fenilendiamina.

En el caso de la 2,2-bipiridina se forman los dos complejos con LiBH_4 y NaBH_4 (**1** y **2**) con estructuras similares, es decir el metal está coordinado a una molécula de THF, una amina coordinada por los nitrógenos piridínicos y un grupo $[\text{BH}_4]^-$ bidentado. En las dos síntesis, es evidente la formación del complejo ya que se

observa un precipitado blanco. El derivado con LiBH_4 cristalizó, obteniéndose una estructura discreta.

La 1,2-fenilendiamina forma los complejos **3** y **4**, donde una molécula de THF, un grupo $[\text{BH}_4]^-$ bidentado y una amina (coordinada por los dos grupos NH_2) se coordinan al metal. Los complejos son de color naranja y se descomponen a medida que pasa el tiempo. El complejo con LiBH_4 se pudo analizar por difracción de rayos X, donde se determinó una estructura polimérica.

Las estructuras de los derivados de la 1,10-fenantrolina (**5** y **6**) son iguales a las estructuras de los complejos **1** y **2**. Los complejos **5** y **6** se forman rápidamente, ya que a los 5 min de reacción ya se observa un precipitado de color amarillo.

La 2,2-dipiridilamina solo presenta el complejo con LiBH_4 (**7**), el cual es de un color amarillo. Es el más complicado de obtener ya que presenta subproductos. El litio está coordinado a un grupo $[\text{BH}_4]^-$ bidentado y dos aminas coordinadas por los nitrógenos piridínicos.

En general, el efecto del ligante se observa en cambios de color, estabilidad, tiempo de reacción, en el empaquetamiento cristalino y estructura de los complejos formados.

Pruebas Preliminares de Reducción

Ya elucidadas las estructuras, se llevaron a cabo una serie de pruebas de reducción con los complejos **1**, **5** y **7**, para probar la capacidad reductora de estos con respecto al LiBH_4 . El seguimiento de estas reacciones de reducción se llevó a cabo por medio de IR (3200 a 3650 cm^{-1}) observando la aparición de la banda correspondiente al grupo OH de los alcoholes y la desaparición gradual de la banda característica de los carbonilos de cetonas y aldehídos, es evidente que los sustratos tienen diferentes características estructurales, como grupos atractores o donadores,

son aromáticos, alifáticos, etc, lo es necesario para poder observar la selectividad de los complejos sintetizados en este trabajo.

Con la finalidad de encontrar la relación idónea entre la concentración del sustrato y el agente reductor, se hicieron reacciones de reducción con diferente relación sustrato: agente reductor, por ejemplo: 4:1, 3:1, 2:1 y 1:1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9, donde podemos ver el tiempo necesario para que se lleve a cabo la reducción total del sustrato. Los resultados indican que cuando se emplea una relación 1:1, prácticamente la reducción se da desde el inicio, en cambio con una relación 4:1, la reducción es muy lenta. De las relaciones 2:1 y 3:1, la que muestra una velocidad de reducción moderada es la 3:1, por lo que se decidió emplear esta relación para que la reducción no fuera muy rápida, pero que tampoco se tomara mucho tiempo y que esto nos permitiera estudiar la quimioselectividad, efectos estéricos y electrónicos en los sustratos.⁴⁷

Tabla 9. Comparación de cada una de las reacciones hechas con respecto al tiempo de reacción.

Sustrato	Tiempo (min.) en llevar a cabo la reducción total								
	LiBH ₄		Compuesto 1				Compuesto 7	Compuesto 5	
Relación	1:1	1:3	1:1	1:2	1:3	1:4	1:1	1:1	1:4
Benzaldehído	2	3	2	2	3	>10	2	6	1
4-nitrobenzaldehído	2	3	2		3				20
4-metoxibenzaldehído	2	3	2		3				>30
Acetofenona	2	9	2	>10	12	>10			3
4-nitroacetofenona	2	3	2		3				>10
4-metoxiacetofenona	2	>15	2		>15				>15
Metilisobutilcetona	2	3	2		3		2	4	1
Ciclohexanona	2	3	2		9		2	2	3

Capacidad Reductora de los Complejos Formados Frente a Aldehídos y Cetonas

Por lo anterior podemos decir que todos los complejos sintetizados poseen propiedades reductoras sobre aldehídos y cetonas, claro esta capacidad reductora depende de la relación sustrato: complejo empleada.

Efecto de los Complejos en la Velocidad de Reducción de Aldehídos y Cetonas

En las reducciones realizadas se observó, en general, un aumento en el tiempo de reducción tanto de aldehídos como cetonas cuando se usaron los complejos, comparados con los tetrahidroboratos alcalinos empleados, en algunos casos, y dependiendo de la relación, la velocidad de reducción puede ser igual a la del LiBH_4 solo. De hecho, el compuesto **5** se destaca entre los otros compuestos debido a que fue el que presentó las reducciones más lentas con los compuestos en los que se probó.

Debido a este aumento en el tiempo de reducción, podemos pensar que tal vez los complejos sintetizados sean más selectivos que el LiBH_4 . Esta selectividad podría ser atribuida a la estructura de los complejos y al efecto estérico de la molécula.

Quimioselectividad de los Complejos Reductores

En la Tabla 9 podemos observar una selectividad muy marcada hacia los aldehídos en cuanto a la reducción, tanto con el borohidruro de litio como en los complejos utilizados. Tal efecto se puede observar ya que con el LiBH_4 proporción 3:1, se puede ver que se necesita mayor tiempo de reducción en la acetofenona (9 min.) que en el benzaldehído (3 min). Ahora, en el compuesto **1** la relación 1:3 también, se puede ver un comportamiento parecido, donde la acetofenona se reduce a los 12 min y el benzaldehído a los 3 min. Por lo tanto, se observa que para el compuesto **1** hay una quimioselectividad hacia los aldehídos.

Capacidad Reductora de los Complejos Formados Frente a Aldehídos y Cetonas

Por lo anterior podemos decir que todos los complejos sintetizados poseen propiedades reductoras sobre aldehídos y cetonas, claro esta capacidad reductora depende de la relación sustrato: complejo empleada.

Efecto de los Complejos en la Velocidad de Reducción de Aldehídos y Cetonas

En las reducciones realizadas se observó, en general, un aumento en el tiempo de reducción tanto de aldehídos como cetonas cuando se usaron los complejos, comparados con los tetrahidrobóratos alcalinos empleados, en algunos casos, y dependiendo de la relación, la velocidad de reducción puede ser igual a la del LiBH_4 solo. De hecho, el compuesto **5** se destaca entre los otros compuestos debido a que fue el que presentó las reducciones más lentas con los compuestos en los que se probó.

Debido a este aumento en el tiempo de reducción, podemos pensar que tal vez los complejos sintetizados sean más selectivos que el LiBH_4 . Esta selectividad podría ser atribuida a la estructura de los complejos y al efecto estérico de la molécula.

Quimioselectividad de los Complejos Reductores

En la Tabla 9 podemos observar una selectividad muy marcada hacia los aldehídos en cuanto a la reducción, tanto con el borohidruro de litio como en los complejos utilizados. Tal efecto se puede observar ya que con el LiBH_4 proporción 3:1, se puede ver que se necesita mayor tiempo de reducción en la acetofenona (9 min.) que en el benzaldehído (3 min). Ahora, en el compuesto **1** la relación 1:3 también, se puede ver un comportamiento parecido, donde la acetofenona se reduce a los 12 min y el benzaldehído a los 3 min. Por lo tanto, se observa que para el compuesto **1** hay una quimioselectividad hacia los aldehídos.

Influencia de los Efectos Estéricos y Electrónicos en la Reducción de Aldehídos y Cetonas

Para evaluar la influencia de los efectos estéricos en la reducción se utilizó la metilisobutilcetona como sustrato, ya que debido a su estructura, el grupo carbonilo posee cierto grado de protección frente a la reducción.

En este caso se observó que el efecto estérico mas grande se observa en el caso del complejo **5**, que fue el que tardó más tiempo en reducir a esta cetona en el caso de la reacción 1:1 molar.

Para determinar los efectos electrónicos presentes en la reducción fueron utilizados cetona y aldehídos aromáticos, utilizando grupos activantes y desactivantes. En el caso de las cetonas se utilizó el 4-nitroacetofenona y el 4-metoxiacetofenona y se observó que se obtiene una reducción más rápida con el grupo atractor de electrones que con el electrodonador. Sin embargo, en el caso de los benzaldehídos nitro y metoxi sustituidos, tal efecto solo se pudo observar para el compuesto **5** con relación 4:1, donde se observa también que es el grupo atractor de electrones el que se reduce mas rápido. Esto nos indica que aún y cuando se observan efectos electrónicos y estéricos en las velocidades de reducción, la reactividad intrínseca del grupo funcional es determinante para la velocidad de reducción.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron siete complejos reductores derivados de tetrahidroboratos de litio y sodio y modificados con 2,2'-dipiridina, 2,2'-dipiridilamina, 1,2-fenilendiamina y 1,10-fenantrolina, los cuales mediante el empleo de las técnicas de análisis de IR y RMN, fue posible caracterizar y determinar una estructura probable para cada uno de ellos.

Del estudio estructural de los complejos podemos destacar que:

1. Los complejos **1-6** tienen una proporción 1:1:1 con respecto a amina, tetrahidroborato alcalino y disolvente. En el caso del complejo **7** tiene una proporción 1:1, MBH₄-L.
2. El grupo tetrahidroborato presenta la forma bidentada en todos los complejos.
3. Se tiene una geometría tetraédrica alrededor del átomo de litio en los complejos **1-6**. En el caso del compuesto **7** se tiene una geometría en forma de T.
4. La amina juega un papel importante en el empaquetamiento cristalino, esto se ve por las diferencias estructurales entre el compuesto **1** y **3**, el primero es una estructura discreta y el segundo un polímero.
5. En solución, la forma de coordinación bidentada se mantiene para los compuestos **1, 2, 5** y **6**, pero es difícil definir el tipo de coordinación de este ligante en los compuestos **3, 4** y **7**.
6. La barrera rotacional estimada del grupo [BH₄]⁻ para el complejo **1** es menor de 7.6 kcal/mol, mientras que para los compuestos **5** y **6** es menor de 8.9 kcal/mol.

Con respecto al estudio de reactividad de los complejos sintetizados se puede destacar que:

1. Los complejos **1, 5** y **7** reducen a aldehídos y cetonas, es decir mantienen su capacidad reductora.

2. Se observa que las características de este reductor varía con respecto al sustrato empleado, los complejos y la proporción de estos.
3. Los complejos obtenidos muestran preferencia a la reducción de aldehídos sobre cetonas. Esta preferencia varía dependiendo del complejo.
4. Los efectos electrónicos y estéricos tienen efectos importantes sobre las velocidades de reducción. A mayor efecto estérico menor velocidad de reducción. Los grupos atradores de electrones facilitan la reducción de los grupos carbonilo, mientras que los grupos electroattractores la disminuyen.

Debido a los resultados obtenidos es posible sintetizar complejos reductores con propiedades reductoras específicas

PERSPECTIVAS

1. Emplear otros disolventes para ver el efecto de estos en la estructura de los complejos.
2. Realizar la síntesis en diferentes proporciones de borohidruro:amina, para ver el efecto en la estructura de los complejos sintetizados.
3. El empleo de otras técnicas para la obtención de cristales.
4. Obtener espectros de IR en nujol para poder ver el comportamiento del grupo $[\text{BH}_4]^-$.
5. Llevar a cabo los experimentos a temperaturas variables con otro disolvente que permita llegar a la temperatura de coalescencia.
6. Realizar reacciones de competencia de los complejos con aldehídos y cetonas
7. Emplear de soportes sólidos para facilitar las reacciones de reducción.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. E. Huheey; E. A. Keiter; R.L. Keider, **2007**, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad, 4^{ta} Edición, Editorial Alfaomega, Mexico, p. 411-444.
2. P. D. de Koning, M. Jackson, I. C. Lennon, **2006**, Use of Achiral (Diphosphine)RuCl₂(Diamine) Precatalysts as a Practical Alternative to Sodium Borohydride for Ketone Reduction, Organic Process Research & Development, American Chemical Society, Vol. 10, No. 5.
3. H. H. Giese; **2001**, Solvantes of Lithium Tetrahydroborates with Various Amines: From Molecular to Extended Structures of Lithium Tetrahydroborate, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1195-1205.
4. F. A. Cotton; G. Wilkinson, **2005**, Química Inorgánica Avanzada, 1^{er} Edición, Editorial Limusa, México, p. 388-389.
5. A. Sherman; S. J. Sherman; L. Russikoff, **2005**, Conceptos Básicos de Química, 6^{ta} Edición, Compañía Editorial Continental, México, p. 134-38.
6. G. Rodgers, **1995**, "Química Inorgánica", Mc Graw Hill, P.p. 11-20.
7. D. Ebing, **1997**, "Química General", Mc Graw Hill, P.p. 787, 888-891.
8. G. Rayner, **2000**, Química Inorgánica Descriptiva, 2^{da} Edición, Editorial Pearson Educación, México, p. 121-124.
9. L. Banfi; E. Narisano; R. Riva, **2004**, Sodium Borohydride in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Editorial L. Paquette, New York.
10. H. I Schlesinger; H.C Brown; B. Abraham; A.C Bond; N. Davidson; **1953**, New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides. General Summary" *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 186
11. V.D. Makhaev, **2000**, Structural and Dynamic Properties of Tetrahydroborate Complexes, *Russian Chemical Reviews*, 69, 727.
12. A. Kokura, **2006**, Catalytic Enantioselective Borohydride Reduction of Ortho-Fluorinated Benzophenones, *Organic Letters*, 8, 14, 3025.
13. T. J. Marks; J. R. Kolb, **1977**, Covalent Transition Metal, Lanthanide, and Actinide Tetrahydroborate Complexes. *Chem. Rev.*, 77.

14. J. K. Kanga; S. Y. Kim; Y. S. Han; R. P. Muller; W. A. Goddard III, **2005**, A Candidate LiBH_4 for Hydrogen Storage: Crystal Structures and Reaction Mechanisms of Intermediate Phases, *Applied Physic Letters*, 87, 111904
15. V. D. Makhaev, **2000**, Structural and dynamic properties of tetrahydroborate complexes, *Russian Chemical Reviews*, 69, 727.
16. A. Kokura, **2006**, Catalytic Enantioselective Borohydride Reduction of Ortho-Fluorinated Benzophenones, *Organic Letters*, 8, 14, 3025.
17. B. Zeynizadeh, **2003**, Modified Hydroborate Agent: (2,2'-Bipyridyl)(tetrahydroborato) zinc Complex, $[\text{Zn}(\text{BH}_4)_2(\text{bpy})]$, as a New, Stable, Efficient Ligand-Metal Hydroborate and Chemoselective Reducing Agent, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 317.
18. J. Ren, L.-C. Li, Ji-Kai Liu, Hua-Jie Zhu, Charles U. Pittman Jr., **2006**, Investigations of Different Chemoselectivities in Primary, Secondary and Tertiary Amide Reactions with Sodium Borohydride, *Eur. J. Org. Chem.*, 1991–1999
19. J. C. Gálvez-Ruiz; H.Nöth; M.Warchhold, **2008**, Coordination Compounds of Alkali Metal Tetrahydroborates with Ethers and Amines. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 251-266.
20. Pieter D. de Koning; Mark Jackson; Ian C. Lennon, **2006**, Use of Achiral (Diphosphine) RuCl_2 (Diamine) Precatalysts as a Practical Alternative to Sodium Borohydride for Ketone Reduction Development, *Organic Process Research*, 10, 1054.
21. B. Zeynizadeh, **2005**, Wet THF as a Suitable Solvent for a Mild and Convenient Reduction of Carbonyl Compounds with NaBH_4 , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 307.
22. D. Cruz; J. A. Chamizo; A. Garritz, **2002**, Estructura Atómica un Enfoque Químico, 1^{er} Edición, Pearson Educación de México, p. 705-712.
23. J. H. Eike; A. F. Palmer, **2004**, Effect of NaBH_4 Concentration and Reaction Time on Physical Properties of Glutaraldehyde-Polymerized Hemoglobin, *Biotechnol. Prog.*, 20, 946.

24. Hong; Z. Peng; J. Ke Zhu; N. Morigasaki; S. Suda, **2007**, Sodium Borohydride Synthesis by Reaction of Na₂O Contained Sodium Borate with Al and Hydrogen, *Energy & Fuels*, 21, 1707.
25. J. Zhanga; T. S. Fishera; J. P. Gorea; D. Hazrab; P. Veeraraghavan, **2006**, International Heat of Reaction Measurements of Sodium Borohydride Alcoholysis and Hydrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 2292.
26. M. Chatenet; F. Micoud; I. Roche; E. Chainet, **2006**, Kinetics of Sodium Borohydride Direct Oxidation and Oxygen Reduction in Sodium Hydroxide Electrolyte. Part I. BH₄⁻ electro-oxidation on Au and Ag catalysts, *Electrochimica Acta*, 51, 5459.
27. M. Chatenet; F. Micoud; I. Roche; E. Chainet, **2006**, Kinetics of Sodium Borohydride Direct Oxidation and Oxygen Reduction in Sodium Hydroxide Electrolyte. Part II. O₂ Reduction, *Electrochimica Acta*, 51, 5452.
28. Liang-Chun Li; Ju-Xing Jiang; Jie Ren; Yi Ren; Charles U. Pittman; Hua-Jie Zhu, **2006**, Unexpected Selectivity in Sodium Borohydride Reductions of α -Substituted Esters: Experimental and Theoretical Studies, *Eur. J. Org. Chem.*, 1981.
29. A. O. Martirosyan; V. E. Hovhanesyan; S. P. Gasparyan; S. S. Mamayan; R. K. Ghazaryan; V. N. Madakyan, **2006**, Metal-Complex Catalysis During The Reduction Of Functional Groups By Sodium Borohydride In The Synthesis Of Pyrrolidine Derivatives, *Chem. Heterocyclic Compnd*, 42.
30. B. Zeynizadeh, **2003**, Modified Hydroborate Agent: (2,2'-Bipyridyl)(tetrahydroborato) zinc Complex, [Zn(BH₄)₂(bpy)], as a New, Stable, Efficient Ligand-Metal Hydroborate and Chemoselective Reducing Agent, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 317.
31. P. Vajeeston; P. Ravindran; A. Kjekshus; H. Fjellvag, **2005**, Structural Stability of Alkali Boron Tetrahydrides ABH₄ (A = Li, Na, K, Rb, Cs) From First Principle Calculation, *J. Alloys Compnd*, 387, 97.
32. B. Zeynizadeh, **2003**, (Pyridine)(tetrahydroborato)zinc Complex, [Zn(BH₄)₂(py)], as a New Stable, efficient and Chemoselective Agent for Reduction of Carbonyl Compounds, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 24, 4, 453.

33. D. Ebing, **1997**, "Química General", Mc Graw Hill, P.p. 787, 888-891.
34. K.S. Ravikumar, S. Chandrasekaran, **1996**, Reaction of Diisoproxytitanium (III) Tetrahydroborato with Selective Organic Compounds Containing Representative Functional Groups., *J. Org. Chem.*, 61(3), 826-830.
35. K.S. Ravikumar, S. Sincha, S. Chandrasekaran, **1999**, Diastereoselective in the Reduction of Acyclic Carbonyl Compounds with Diisoproxytitanium (III) Tetrahydroborato., *J. Org. Chem.*, 64(16), 5841-5844.
36. Galvez-Ruiz, J. C.; Sanchez, M., **2007**, Towards an Understanding of the Structure and Bonding of Lithium Tetrahydroborate and its Amine Complexes. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 818, 23-30.
37. S. Yamada, **1996**, Asymmetric Reduction of a 1,5-Benzothiazepine Derivative with Sodium Borohydride-(S)- α -Amino Acids: An Efficient Synthesis of a Key Intermediate of Diltiazem., *J. Org. Chem.*, 61, 8586.
38. D.L.Rager, J.E. Collins; **1997**, Stabilization of Lithium Borohydride with Nitrogen Donor, Chelating Ligands; *Inorg. Chem.*, 36, 6366.
39. C. Hazrab, **2002**, Chemoselective and Stereoselective Reductions with Modified Borohydride Reagents, *Fine, Specialty & Performance Chemicals*, 15-18.
40. R. Custelcean, J. E. Jackson, **1999**, Tuning Dihydrogen Bonds: Enhanced Solid-State Reactivity in a Dihydrogen-Bonded System with Exceptionally Short H...H Distances, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, No. 11
41. Aguilar-Martínez, M. d. R., **2007**, Efecto del Metal y el Ligante en la Preparación de Complejos Reductores de Tetrahidroboratos de Litio y Sodio con Anilinas, Aminopiridinas y Piridinas. *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Sonora, Hermosillo.
42. R. Custelcean, M. Vlassa, J. E. Jackson, **2002**, Supramolecular Synthesis through Dihydrogen Bonds: Self-Assembly of Controlled Architectures from $\text{NaBH}_4 \cdot \text{Poly}(2\text{-hydroxyethyl})\text{cyclen}$ Building Blocks, *Chem. Eur. J.*, 8, No. 1.
43. Pérez-Martínez, C. A., **2009**, Estudio Estructural en Solución y Estado Sólido de Complejos Derivados de Tetrahidroborato de Litio y Aminas Aromáticas Bidentadas. *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Sonora, Hermosillo.

44. A. Ariza Castolo, V. Bakhmutov, R. Contreras Theurel, N. Farfan García, A. Flores Parra, B. Gordillo Román, E. Juaristi Cossio, A. Paz Sandoval, M. J. Rosales Hoz, R. L. Santillán Baca, **2006**, Ejemplos Prácticos del Uso de la Resonancia Magnética Nuclear en la Química, 1^{ra} ed., CINVESTAV editorial, México, p217-220
45. S. L. J. Conway, L. H. Doerrer, M. L. H. Green, **2000**, Group 5 *ansa*-Metalloenes: Structural and Dynamic Properties of Tetrahydroborate Complexes, *Organometallics*, 19, 630-637.
46. Rayner-Canham. G., **2000**, Química Inorgánica Descriptiva, 2nd ed., Pearson Education, México, p624.
47. Jiménez-Silva, A. Y., **2008**, Síntesis y Estudio de la Capacidad Reductora de Complejos Derivados de Tetrahidroboratos de Litio con 2,2'-bipiridina, 2,2'-bipiridilamina y 1,10-fenantrolina. *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Sonora, Hermosillo.

ANEXO

Artículo enviado para publicación relacionado con la tesis de maestría:

Inorganic Chemistry

**Studies in Solution and Solid State of Stabilized Compounds Derivates from
LiBH₄, NaBH₄ and Chelating Aromatic Amine**

Autores:

**Milagros Aguilar-Martínez, Genaro Félix-Baéz, Heinrich Nöth, Angelina Flores-
Parra, Raul Colorado, Juan Carlos Galvez-Ruiz**

Asunto Inorganic Chemistry - Manuscript ID [REDACTED]
De ▶ support@services.acs.org
Fecha Martes, Agosto 11, 2009 2:54 am
A anisolborano@guayacan.uson.mx
CC inorg@chem.rochester.edu

11-Aug-2009

Dear Dr. Galvez-Ruiz:

Your manuscript has been successfully submitted to Inorganic Chemistry.

Title: "Studies in Solution and Solid State of Stabilized Compounds Derivated from LiBH₄, NaBH₄ and Chelating Aromatic Amines"

Authors: Galvez-Ruiz, Juan

Manuscript ID: [REDACTED].

Please reference the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your contact information, please log in to ACS Paragon Plus at <http://paragonplus.acs.org/login> and select "Edit Your Account" to update that information.

You can view the status of your manuscript by checking your "Authoring Activity" tab on ACS Paragon Plus after logging in to <http://paragonplus.acs.org/login>.

Thank you for submitting your manuscript to Inorganic Chemistry.

Sincerely,

Inorganic Chemistry Editorial Office

**Studies in Solution and Solid State of Stabilized Compounds
Derivated from LiBH₄, NaBH₄ and Chelating Aromatic
Amines**

Journal:	<i>Inorganic Chemistry</i>
Manuscript ID:	draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	
Complete List of Authors:	Galvez-Ruiz, Juan; Universidad de Sonora, Departamento de Ciencias Químico Biológicas



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27

Studies in Solution and Solid State of Stabilized Compounds Derivated from LiBH₄, NaBH₄ and Chelating Aromatic Amines

11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27

Milagros Aguilar-Martínez¹, Genaro Félix-Baéz⁴, Heinrich Nöth², Angelina Flores-Parra³, Raul Colorado³ and Juan Carlos Galvez-Ruiz^{4*}

15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales, S/N, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico. ² Department of Chemistry and Biochemistry, University of Munich, Munich, Germany. ³ Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Mexico D. F. ⁴Departamento de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales, S/N, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico.

28
29
30
31
32
33
34

Email_Address (JCGR): anisolborano@guayacan.uson.mx

35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

TITLE RUNNING HEAD: Alkali Metal Tetrahydroborate Amine Complexes

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE: Phone and Fax: +52 662 259 21 63 and 64

ABSTRACT: The reaction of 2,2'-bipyridilamine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenantroline, 1,2-phenyldiamine and 1,4-phenyldiamine with LiBH₄ and NaBH₄, respectively, in a 1:1 molar ratio in THF yields seven new complexes of type MBH₄L-THF and one of type MBH₄L. These compounds were characterized by IR, NMR spectroscopy and X-ray single-crystal structure determinations. In the solid state, the [BH₄]⁻ group is bidentate as deduced from the stretching patterns observed in IR and confirmed by X-ray single-crystal structure analysis. NMR spectroscopy showed all amines acting as bidentate ligands and symmetrically coordinated to the metal cation. Complexes LiBH₄-2,2'-bipyridine-THF [1], NaBH₄-2,2'-bipyridine-THF [2], LiBH₄-1,10-phenantroline-THF [3], NaBH₄-1,10-phenantroline-THF [4], have a discrete molecular structure, while the complexes LiBH₄-1,2-phenyldiamine-THF [5], NaBH₄-1,2-phenyldiamine-THF [6], LiBH₄-2,2'-dipyridilamine, [7] and LiBH₄-1,4-phenyldiamine-THF [8] have polymeric structure in the solid state. N-borane-

1 dipyridylamine adduct **9** was isolated from a aged solution of **7**. IR spectroscopy of the new complexes
2 showed that the structure of complexes **1**, **3**, **4** and **6** is maintained both in the solid state and solution. A
3 rotational barrier for the $[\text{BH}_4]^-$ group less than 38 KJ mol^{-1} was estimated for some of the new
4 complexes.
5
6

7
8
9 KEYWORDS. Alkali metal tetrahydroborates/amine complexes /rotational barrier/ X-ray structures
10

11 12 13 Introduction

14 Alkali metal tetrahydridoborates are an important class of reducing reagents with wide applicability,
15 both in organic and inorganic chemistry. They are mainly applied in reductions of aldehydes and
16 ketones.¹ Besides alkali metal tetrahydroborates are used as starting material for the synthesis of
17 organometallic derivatives, precursors for the production of borides, hydrides, as well as other inorganic
18 materials, and catalysts for hydrogenation, isomerisation, oligomerisation, and polymerisation.²
19

20 Modifications of the alkali metal tetrahydroborates have been performed in order to augment their
21 chemoselectivity.³ One of these modifications includes the use of ligands containing nitrogen and
22 oxygen atoms.⁴ Meanwhile a fair number of these complexes have been studied by X-ray diffraction,
23 which shows that the $[\text{BH}_4]^-$ moiety acts as a mono-, bi- or tri-dentate ligand. The bidentate and
24 tridentate coordination forms of $[\text{BH}_4]^-$ are the most commonly found.⁵ However, the structure in
25 LiBH_4nL compounds are influenced by stereoelectronic effects of both the ligand (L) and the $[\text{BH}_4]^-$
26 anion as shown by theoretical results.⁶ Therefore, it is important to understand the circumstances which
27 causes the $[\text{BH}_4]^-$ group to adopt one of the possible coordination forms, because this should have an
28 influence on the chemical behavior of a particular complex.
29

30 We are interested in the syntheses and characterization of novel compounds from neutral amine
31 chelate ligands and alkali metal tetrahydroborates, with specific properties, that can be used in reducing
32 reactions. We have described this type of compounds already theoretically.⁶ The study showed us the
33 importance of carry out a detailed analysis of the structure of complexes in solution and solid because
34 the former is the media were the reduction reactions are performed.
35

36 Only a few structures of alkali tetrahydroborate complexes with amines have been described.^{5,7}
37 Among alkali metal complexes, lithium compounds have been studied most comprehensively. Within
38 this context, we studied the structure of some complexes of LiBH_4 and NaBH_4 with bidentated aromatic
39 amines in solution and solid state, in order to comprehend the influence of solvent and ligand in both
40 structure and chemical behavior.
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Experimental

All manipulations were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk techniques. All solvents were dried and distilled prior to use. Sodium and lithium tetrahydroborate, 2,2'-dipyridilamine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenantroline and 1,2-phenyldiamine were purchased from Aldrich and used as received. Infrared, in KBr and THF solution are reported in cm^{-1} , ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^7Li and ^{23}Na NMR chemical shifts in parts per million (ppm); δ ^1H and ^{13}C were referenced to TMS, ^{11}B to $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ and ^7Li to $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ (9.7 M). Elemental analyses were performed in a Flash 1112 Thermo Finnigan analyzer. Melting points were measured on a Büchi B-540 apparatus and are uncorrected. X-ray crystallography, data were measured using standard procedures on a Nonius Kappa CCD instrument with CCD area detector using graphite-monochromated Mo K α radiation at 293 K. Intensities were measured using $\varphi + \omega$ scans. The structure was solved and refined using SHELX-97. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Almost all hydrogen atoms were found in the difference map and allowed to ride on their respective atoms, except some of them whose coordinates were refined.

$\text{LiBH}_4\text{-2,2'-bipyridine}\cdot\text{THF}$ (1). *General procedure.* A THF (15 mL) solution of LiBH_4 (139 mg, 6.3 mmol) was treated with a THF solution (5 mL) of 2,2'-bipyridine (400 mg, 2.5 mmol). This mixture was allowed to stir for 30 min before filtering. The remaining white solid is dried by a stream of nitrogen (890 mg, 5.0 mmol, 90%); mp. 158-162°C. Crystals suitable for an X-ray structural determination were obtained by slow evaporation ^1H NMR (CDCl_3): 8.26 (H3, d, 2,2'-bipyridine), 7.31 (H4, t, 2,2'-bipyridine), 7.82 (H5, t, 2,2'-bipyridine), 8.67 (H6, d, 2,2'-bipyridine), 0.08 (q, $[\text{BH}_4]$), 1.83 (H2, t, THF), 3.72 (H1, t, THF). ^{13}C RMN (CDCl_3): 155 (C2), 120 (C3), 137 (C4), 123 (C5), 149 (C6), 68.5 (C2, THF), 25.5 (C3, THF). ^{11}B NMR (CDCl_3): -40.7 (q, $[\text{BH}_4]$). ^7Li RMN (CDCl_3): 3.98 (s, LiBH_4). IR (KBr or THF): 1591, 2226, 2292 (BH_4), 760, 3422, 3058, 1417, 1040 (2,2'-bipyridine). Elem. anal. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OBLi}$ (M.W.= 250): calc C 67.25, H 8.00, N 11.20; found C 67.45, H 8.14, N 11.55.

$\text{NaBH}_4\text{-2,2'-bipyridine}\cdot\text{THF}$ (2). Following the general procedure, a suspension of NaBH_4 (680 mg, 1.7 mmol) in THF (15 mL) was treated with a THF solution (5 mL) of 2,2'-bipyridine (278 mg, 1.7 mmol). This mixture was allowed to stir for 30 min before filtering. The remaining white solid is dried by a stream of nitrogen (670 mg, 3.4 mmol, 98%); mp. 100-104°C. ^1H NMR (CDCl_3): 8.42 (H3, d, 2,2'-bipyridine), 7.25 (H4, t, 2,2'-bipyridine), 7.83 (H5, t, 2,2'-bipyridine), 8.73 (H6, d, 2,2'-bipyridine), 0.06 (q, $[\text{BH}_4]$), 1.85 (H2, t, THF), 3.75 (H1, t, THF). ^{13}C RMN (CDCl_3): 156 (C2), 123 (C3), 137 (C4), 121 (C5), 149 (C6), 67.8 (C2, THF), 25.6 (C3, THF). ^{11}B NMR (CDCl_3): -43.3 (q, $[\text{BH}_4]$). IR (KBr or THF): 1578, 2224, 2292 (BH_4), 757, 3439, 3054, 1416, 1040 (2,2'-bipyridine). Elem. anal.

1 $C_{14}H_{20}N_2OBNa$. 1/2 bipy (M.W.= 345.2): calc C 66.10, H 7.30, N 12.17; found C 65.60, H 6.10, N
2 12.90.

3
4 **LiBH₄-1,10-phenanthroline-THF (3)**. Following the general procedure, a THF (15 mL) solution of
5 LiBH₄ (25 mg, 1.1 mmol) was treated with a THF solution (5mL) of 1,10-phenanthroline (207 mg, 1.1
6 mmol). This mixture was allowed to stir for 30 min before filtering. The remaining yellow solid is dried
7 by a stream of nitrogen (0.20 g, 0.99 mmol, 97%); mp. 150-154°C. ¹H NMR (CDCl₃): 8.99 (H2, d,
8 amine), 7.63 (H3, c, amine), 8.26 (H4, d, amine), 7.82 (H5, s, amine), 0.23 (q, [BH₄]⁻), 1.82 (H2, t,
9 THF), 3.72 (H1, t, THF). ¹³C RMN (CDCl₃): 150 (C2), 126 (C3), 136 (C4), 123 (C5), 146 (C11), 128
10 (C12), 68.2(C2, THF), 25.8(C3, THF). ¹¹B NMR (CDCl₃): -41.5 (q, [BH₄]⁻). IR (KBr or THF): 2291,
11 2227 (BH₄), 731, 766, 802, 422, 2963, 1516, 1423, 1262 (amine). Elem. anal. $C_{16}H_{20}N_2OBLi$ (M.W.=
12 274.1): calc C 70.11, H 7.35, N 10.20; found C 69.45, H 8.10, N 11.25.

13
14
15
16
17
18
19
20
21 **NaBH₄-1,10-phenanthroline-THF (4)**. Following the general procedure, a THF (15 mL) suspension of
22 NaBH₄ (36 mg, 0.95 mmol) was treated with a THF solution (5mL) of 1,10-phenanthroline (178 mg,
23 0.98 mmol). This mixture was allowed to stir for 30 min before filtering. The yellow solid is dried by a
24 stream of nitrogen (182 mg, 0.83 mmol, 99%); mp. 188-190°C. ¹H NMR (CDCl₃): 9.18 (H2, d, amine),
25 7.62 (H3, c, amine), 8.25 (H4, d, amine), 7.79 (H5, s, amine), 0.29(q, [BH₄]⁻), 1.84 (H2, t, THF), 3.73
26 (H1, t, THF). ¹³C RMN (CDCl₃): 150 (C2), 126 (C3), 136 (C4), 123 (C5), 146 (C11), 128 (C12),
27 68.1(C2, THF), 26.0(C3, THF). ¹¹B NMR (CDCl₃): -42.9 (q, [BH₄]⁻). IR(KBr or THF): 1619, 2293,
28 2222 (BH₄), 736, 769, 804, 2971, 1507, 1421, 1267 (amine). Elem. anal. $C_{12}H_{16}B_2N_2Na_2$ (M.W.=
29 256.1): calc C 56.33, H 6.30, N 10.95; found C 56.67, H 5.00, N 10.61.

30
31
32
33
34
35
36
37 **LiBH₄-1,2-phenylenediamine-THF (5)**. Following the general procedure, a THF (15 mL) solution of
38 LiBH₄ (68 mg, 1.7 mmol) was treated with a THF solution (5 mL) of 1,2-phenylenediamine (278 mg,
39 1.7 mmol). This mixture was allowed to stir for 30 min before filtering. The orange solid is dried by a
40 stream of nitrogen (131 mg, 1.0 mmol, 35%); mp. 178°C. ¹H NMR (CDCl₃): 7.4 (H3, d, amine), 7.0
41 (H4, d, amine), -0.03 (c, [BH₄]⁻), 1.75 (H2, t, THF), 3.85 (H1, t, THF). ¹³C RMN (CDCl₃): 138 (C2),
42 120 (C3), 110 (C4), 68.0(C2, THF), 26.1(C3, THF). ¹¹B NMR (CDCl₃): -41 (q, [BH₄]⁻). IR(KBr or
43 THF): 1616, 2224, 2291 (BH₄), 633, 1592, 1502, 1459, 1274, 1249 (amine). Elem. anal. $C_{10}H_{20}N_2OBLi$
44 (M.W.= 202.18): calc C 59.45, H 9.98, N 13.87; found C 58.39, H 8.14, N 12.55.

45
46
47
48
49
50
51
52
53 **NaBH₄-1,2-phenylenediamine-THF (6)**. Following the general procedure, a THF (15 mL) suspension
54 of NaBH₄ (38 mg, 1.0 mmol) was treated with a THF solution (5 mL) of 1,2-phenylenediamine (110
55 mg, 1.0 mmol). This mixture was allowed to stir for 30 min before filtering. The orange solid is dried by
56 a stream of nitrogen (68 mg, 0.46 mmol, 62%); mp. 101-105°C. ¹H NMR (CDCl₃): 7.5 (H3, d, amine),
57 7.0 (H4, d, amine), -0.03 (q, [BH₄]⁻), 1.73 (H2, t, THF), 3.75 (H1, t, THF). ¹³C RMN (CDCl₃): 138 (C2),
58 7.0 (H4, d, amine), -0.03 (q, [BH₄]⁻), 1.73 (H2, t, THF), 3.75 (H1, t, THF). ¹³C RMN (CDCl₃): 138 (C2),
59 7.0 (H4, d, amine), -0.03 (q, [BH₄]⁻), 1.73 (H2, t, THF), 3.75 (H1, t, THF). ¹³C RMN (CDCl₃): 138 (C2),
60

120 (C3), 110 (C4), 68.2(C2, THF), 25.6(C3, THF). ^{11}B : (CDCl_3): -43.3 (q, $[\text{BH}_4]^-$). IR(KBr or THF): 1604, 2336.8, 2360.4 (BH_4), 730, 3501, 1495, 1459 (amine). Elem. anal. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{Na}_2$ (M.W.= 184.13): calc C 39.21, H 8.77, N 15.24; found C 39.16, H 5.64, N 14.75.

LiBH_4 -2,2-dipyridylamine (7) and N- BH_3 -2,2-dipyridylamine (9). Following the general procedure, a THF (15 mL) solution of LiBH_4 (10 mg, 4.5 mmol) was treated with a THF solution (5 mL) of 2,2'-dipyridylamine (404 mg, 2.3 mmol). This mixture was stirred for 30 min before filtering. The yellow solid was dried by a stream of nitrogen (180 mg, 0.93 mmol, 23%); mp. 172 - 176°C. ^1H NMR (CDCl_3): 8.51 (H3, d, amine), 7.44 (H4, t, amine), 7.95 (H5, d, amine), 8.81 (H6, s, amine), 0.31 (q, $[\text{BH}_4]^-$). ^{13}C RMN (CDCl_3): 146 (C2), 113 (C3), 138 (C4), 116 (C), 153 (C11). ^{11}B NMR (CDCl_3): -40.8 (q, $[\text{BH}_4]^-$). IR (KBr or THF): 22392, 2308.9, 2262(BH_4), 765, 732, 3328, 608, 153, 1234, 990 (amine). Elem. anal. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{B}_2\text{Li}_2$ (M.W.= 385.68): calc C 62.27, H 6.74, N 21.77; found C 63.04, H 7.10, N 21.45. From a THF solution let aside for one month, crystals of compound **9** were obtained which were analyzed by X-ray diffraction. Elem. anal. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{B}\cdot\text{THF}$ (M.W.= 257.0): calc C 65.36, H 7.78, N 16.3; found C 64.06, H 7.29, N 17.14.

LiBH_4 -1.5-1,4-phenylenediamine-THF (8). Following the general procedure, to a solution of p-phenylenediamine (310 mg) in 15 mL of THF is added a solution of LiBH_4 (622 mg) in 10 mL of THF. After 30 min the mixture is filtered and the volume is reduced to 20 mL. The brown solution is kept at 5°C and after one day brown prisms had formed: Yield. 370 mg (75 %), mp. 185° C, dec. ^1H NMR (CDCl_3): 7.20 (H2, m), 7.00 (H3, m), 3.80 (H2, THF), 1.80 (H3, THF), -0.3 (q) BH_4 . ^{13}C NMR = 135.7 (C1), 119.0(C2), 111.0(C3), 68.0(C2, THF), 26.0(C3, THF). ^{11}B NMR (CDCl_3): -41.8 (q, $[\text{BH}_4]^-$), ^7Li NMR (CDCl_3): 0.10, IR (KBr, cm^{-1}): 2292, 2225 (BH_4), 3421, 3208, 1256, 1126, 834, 714. (amine), Elem. anal. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OBLi}$ (M.W.= 255.83): calc C 60.99, H 9.38, N 16.42; found C 59.40, H 9.30, N 16.46.

Results and discussion

Infrared in solid and solution

Eight new complexes, LiBH_4 -2,2'-bipyridine-THF [**1**], NaBH_4 -2,2'-bipyridine-THF [**2**], LiBH_4 -1,10-phenantroline-THF [**3**], NaBH_4 -1,10-phenantroline-THF [**4**], LiBH_4 -1,2-phenylenediamine-THF [**5**], NaBH_4 -1,2-phenylenediamine-THF [**6**], LiBH_4 -2,2'-dipyridylamine [**7**] and LiBH_4 -1,4-phenylenediamine-THF [**8**], were obtained from a LiBH_4 solution and a NaBH_4 suspension in THF by adding 2,2'-bipyridylamine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenantroline, 1,2-phenylenediamine and 1,4-phenylenediamine,

respectively, in a 1:1 molar ratio. These complexes are stable and easily handled under anhydrous conditions in solid state.

In order to get some information about the structure of the new compounds, the IR spectra of the solid compounds were recorded using KBr pellets. Data of B-H, N-H and aromatic ring stretching vibrations are summarized in Table 1. These compounds present between two and four B-H stretching bands, depending of the ligand type and metal present, which differ from the single and broad band observed in the IR spectra of solid LiBH_4 and NaBH_4 .

Table 1.- IR important stretching bands for the alkali metal bidentate amine complexes in KBr.

Stretching	1	2	3	4	5	6	7	8
B-H	2292(i,br)	2292(i,br)	2291(i)	2292(i,br)	2292(i)	2336(m)	2392(m,br)	2291 (i)
	2226 (i,br)	2224(i,br)	2227(m,br)	2223(i,br)	2225(m)	2360(m)	2308(i)	2225 (i)
	2345(sh)	2368(sh)	2378(sh)	2158(sh)	2350(m)		2262 (sh)	
				2381(sh)	2387(sh)			
	760 (i)	757 (i)	731(m)	736(i)	750 (i)	730 (i)	765(i)	834(i)
Aromatic ring			766(m)	769(m)			732 (m)	
			802 (i)	856 (i)				
N-H					3387(i)	3501(a)	3328 (m)	3389(i)
					3365 (i)			3341(i),
Ligand	3058(m)	3054(m)	2963(i)	2971(m)	1592(i)	1495 (i)	1531(m)	1256(i)
	1417(i)	1416(i)	1516(i)	1508(i)	1502 (i)	1459 (i)	1234(m)	1126(i)
	1040 (i)	1040 (i)	1423(m)	1421(i)	1459 (m)	1274(i)	990(i)	714(i)
			1262(i)	1267(m)	1274(i)		608(m)	

(i) intens, (m) medium, (br) broad, (sh) shoulder.

The pattern observed in the B-H stretching bands has been reported in compound $\text{LiBH}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_3^{5c}$ (4 bands), $\text{LiBH}_4 \cdot 2[2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{NC}_5\text{H}_2]^8$ (3 bands) and $\text{LiBH}_4(\text{NC}_5\text{H}_4-4\text{-Me})_3^9$ (3 bands) where the $[\text{BH}_4]^-$ group acts as bidentate ligand. The IR data allow suggest that the $[\text{BH}_4]^-$ group is present in a dicoordinated interaction with the metal atom.

From table 1, two kinds of B-H stretching bands patterns are distinguished; one for compounds **1, 3, 4, 6** and other for the rest, Figure 1. This means that there are two kinds of bidentate structures depending of ligand and metal used. Therefore, it could be helpful to predict the type structure associated with a specific ligand. In order to get some information about the stability of the structure of alkali metal-amine complexes, we recorded the IR spectra in a THF solution. The results are collected in table 2.

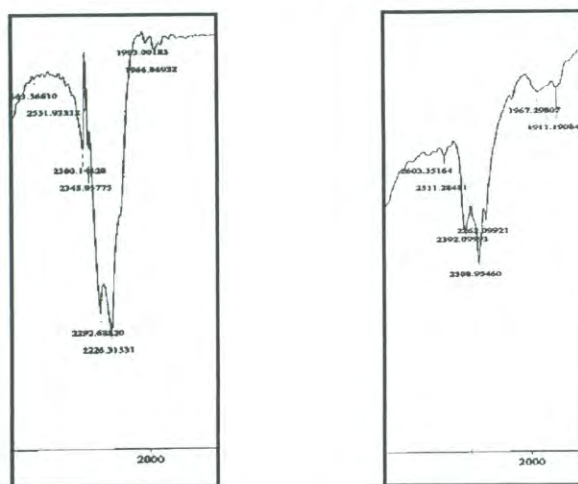


Figure 1. IR patterns for B-H stretching bands in compounds **1**(right) and **7**(left), in KBr.

Table 2.- Selected IR stretching bands for **1**, **3**, **5-7** complexes in THF solution.

Stretching	1	3	5	6	7
B-H	2292 (i,br)	2291(i,br)	2292 (m)	2336(m)	2392 (m)
	2226(i,br)	2227(i,br)	2225 (m)	2360(m)	2308 (m)
Aromatic ring	760 (i)	731(i)	749 (i)	730(i)	765 (i)
		766(i)			732 (i)
		802 (i)			
N-H			3387 (i)		3328 (m)
			3365 (i)		
Ligand	422 (br)	422(i)	633 (i)	695(i)	608(m)
	3058(m)	2963(i)	1592(i)	1523(m)	1531(m)
	1417(i)	1516(i)	1502 (i)	1459(i)	1234(m)
	1040 (i)	1423(m)	1459(i)	1289(i)	990(i)
		1262(i)	1274(i)		
		1249 (i)			

(i) intens, (m) medium, (br) broad, (sh) shoulder

Comparing the B-H stretching pattern of the compounds for the solid state and for the solution, there is a change in the number of stretching bands. In compounds **1**, **3** and **6** the pattern in the solid is conserved in solution, Figure 2, while there is a change in the other compounds. This is very important because depending on the amine used, it is possible to get compounds which structure in solid state and solution be the same, and it can be use to relate the chemical behavior with the structure.

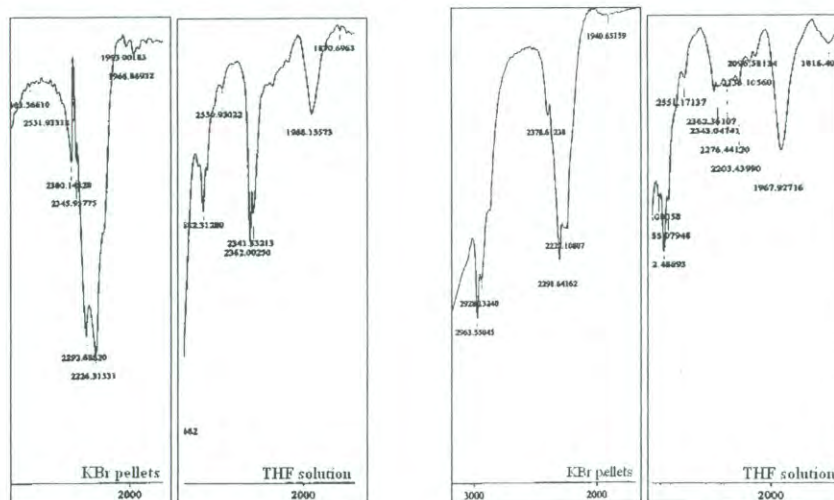


Figure 2. IR B-H stretching bands pattern of compounds **1** (right) and **5** (left), in KBr and in THF solution.

All new complexes, in solid, can be storage in a vial, under normal conditions, up to six months and not degradation is detected by IR and NMR. However, after a few weeks in solution, those complexes show some changes.

NMR spectroscopy

With the IR data it is possible to get some information about the denticity of the $[\text{BH}_4]^-$ group but little information about the structure of the complex can be obtained. To determinate the coordination mode of the ligand, coordination sphere around metal and the presence of the $[\text{BH}_4]^-$ anion, we carried out multinuclear NMR experiments. The ^{11}B , ^7Li and ^{23}Na data are collected in table 3.

Table 3. ^{11}B , ^7Li and ^{23}Na NMR data (δ , ppm; J, Hz) for **1-8** compounds

	LiBH_4	1	3	5	7	8
$\delta^{11}\text{B}$	-40	-42	-41	-40	-38	-42
$^1\text{J}(\text{B,H})$	81	81	81	81	82	82
^7Li	0.02	2.78	4.22	0.77	3.45	0.10
	NaBH_4	2	4	6		
$\delta^{11}\text{B}$	-40	-43	-42	-43		
$^1\text{J}(\text{B,H})$	81	81	81	81		
^{23}Na	2.85	3.34	2.25	4.0		

The ^{11}B chemical shift for all compounds is -40 ± 3 ppm, that give a quintuplet with $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$ in the range of 81-82 Hz. This shows that the geometry of $[\text{BH}_4]^-$ group is similar in all compounds. In general, the ligand produces a somewhat better shielding in the ^{11}B chemical shift of $[\text{BH}_4]^-$ group, except for compounds **7**. The deshielding observed in **7** can be the result of a stronger interaction

1 between the $[\text{BH}_4]^-$ group and the metal cation. In ^1H NMR the $[\text{BH}_4]^-$ group shows only one signal as a
2 quartet (1:1:1:1, $^1J_{\text{B-H}} \sim 81\text{Hz}$), around 0 ppm. This single signal means that the four hydrogens are
3 equivalent in solution. In compounds **1**, **3** and **4** it is possible to see the ^{10}B - ^1H coupling as a septet
4 signal (1:1:1:1:1:1:1, $^1J_{\text{B-H}} \sim 30\text{Hz}$).
5
6

7 To determine the ΔG^\ddagger for the $[\text{BH}_4]^-$ group rotation in the new complexes, we lowered the
8 temperature to $-90\text{ }^\circ\text{C}$ for **1** in THF-*d*8 and to $-60\text{ }^\circ\text{C}$ for **3** and **4** in CDCl_3 but we did not reach the
9 coalescence temperature but those temperature allowed us to estimate the ΔG^\ddagger , as 31.5 kJ mol^{-1} for
10 compound **1** and 36.9 for **3** and **4**. These values are lower than those obtained for transition metal,^{2a,b} (V,
11 Nb and Ta, ionic radii 0.65 , 0.70 y 0.95 \AA , respectively) and indicate than in the compounds prepared
12 here, the $[\text{BH}_4]^-$ group is rotating faster than in corresponding transition metal complexes. We should
13 keep in mind that ΔG^\ddagger is also influenced by ligand size and metal radii.
14
15

16 On the other hand, the ^7Li and ^{23}Na chemical shifts are deshielded by 2-4 ppm, with respect to
17 the corresponding alkali metal tetrahydroborate, depending on the amine: This is the result of
18 coordination of the ligand to the alkali metal cation. The ^7Li chemical shift agrees with a
19 tetracoordinated atom.^{5c, 10}
20
21

22 Using ^1H and ^{13}C NMR we determined that the each amine uses two nitrogen atoms to
23 coordinate, in a symmetric form, to the alkali metal cation. The carbon and hydrogen atoms next to the
24 nitrogen atom are deshielded by 2-6 and 0.2-0.3 ppm, respectively, depending on the amine. In
25 compounds **5**, **6** and **8** the NH_2 group is also deshielded by 3-4 ppm, indicating that this group is
26 coordinated to the metal cation. However in compound **7** the ^1H chemical shift for the NH has not
27 changed, meaning that it is not coordinated. All these facts evidence the formation of complexes **1-8** and
28 agree with the IR data. In all compounds, except compound **7**, a molecule of THF is coordinated to the
29 metal cation. The amine:THF:MBH₄ ratio was 1:1:1 for all complexes, except for compound **7** where
30 the amine:MBH₄ ratio was 1:1.
31
32

33 All these data allow us to propose discrete molecular structure where the metal cation is
34 surrounded by one molecule of amine, one molecule of THF and the $[\text{BH}_4]^-$ group in a tetrahedral
35 geometry, Figure 3. This agrees with our previous theoretical study which suggested that discrete
36 structures formed by one molecule of amine, one THF and the $[\text{BH}_4]^-$ group are global minimum⁶.
37 However, in compounds **5-8**, polymeric structures are also possible because of the nitrogen atom
38 position and the ligand flexibility, Figure 4. Regarding the coordination sphere about the metal atom, it
39 has been pointed out that complexes with central d^0 -metal ions, in oxidation state +1, the principle of the
40 maximum occupancy of the coordination sphere is often not achieved.^{2a}
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

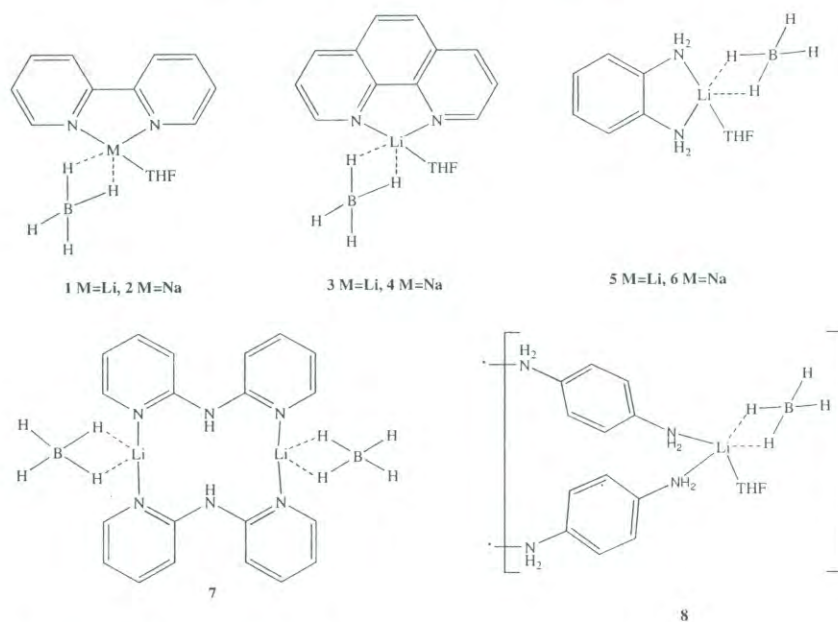


Figure 3. Propose structures for compounds **1-8**.

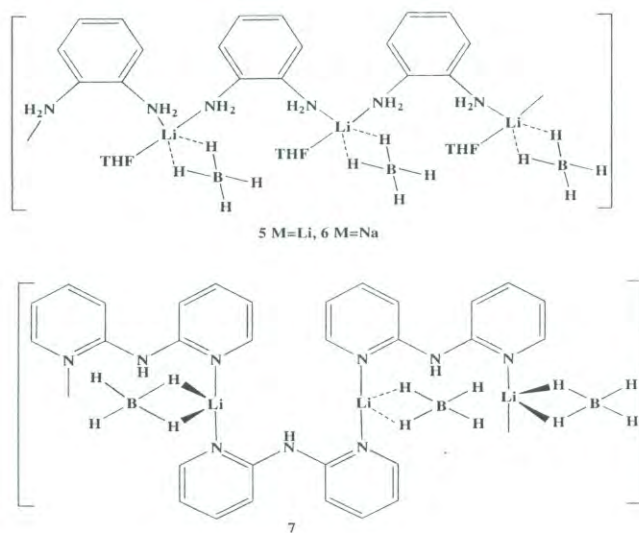


Figure 4. Propose polymeric structures for compounds **5-7**.

Crystal Structures

It was possible to grow single crystals from compounds **1-8**, unfortunately not all of them were suitable for X-ray analysis. The solid-state structures of compounds **1**, **5**, **8** and the adduct **9** have been determined crystallographically. Crystallographic data are provided in Table 5. Selected bond distances and angles are presented in Table 6.

Table 5. Crystallographic data for the structural analyses of compounds **1**, **5**, **8** and **9**.

Compound	1	5	8	9
Chem. formula	C ₁₄ H ₂₀ BLiN ₂ O	C ₁₄ H ₂₀ BLiN ₂ O	C ₃ H ₄ BLiN ₃ O	C ₁₀ H ₁₂ BN ₃
Form. wght.	250.08	244.1	2048.82	185.04
Cryst. size [mm]	0.25 × 0.2 × 0.1	0.60 × 0.25 × 0.13	0.10 × 0.14 × 0.13	0.35 × 0.2 × 0.15
Cryst. system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>Pnma</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a, [Å]	9.7864 (7)	24.416(1)	23.468 (3)	5.1123 (2)
b, [Å]	11.6589 (8)	12.8108(7)	9.308 (2)	15.3366 (7)
c, [Å]	12.8680 (9)	10.1523(7)	17.583 (6)	12.7199 (6)
α, [°]	90	90	90	90
β, [°]	90	97.354(2)	123.65 (2)	92.265 (2)
γ, [°]	90	90	90	90
V, [Å ³]	1468.2 (2)	3149.5(3)	996.53 (8)	996.53 (8)
Z	4	8	8	4
ρ(calcd.)[Mg/m ³]	1.131	1.029	1.064	1.233
μ [mm ⁻¹]	0.07	0.06	0.07	0.08
F(000)	536	1048	1112	392
Index range	12 ≤ h ≤ 12	-30 ≤ h ≤ 30	-26 ≤ h ≤ 0	-6 ≤ h ≤ 6
	-14 ≤ k ≤ 14	0 ≤ k ≤ 16	-10 ≤ k ≤ 0	-19 ≤ k ≤ 19
	-16 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ l ≤ 12	-16 ≤ l ≤ 20	-16 ≤ l ≤ 16
2 θ [°]	55.60	54.9	47.95	55.2
Temp, [K]	293	293	293	293
Refl. collected	3134	6452	2752	4339
Refl. unique	1730	3230	2503	2270
Refl. obs. 2σ	791	1119	1685	1191
R (int.)	0.165	0.00	0.0094	0.069
No. variables	92	156	236	127
GOOF	1.43	1.07	1.06	1.10
Final R (2σ)	0.086	0.149	0.0445	0.056
Final wR2	0.089	0.416	0.1339	0.061
Larg. res. peak [e/Å ³]	0.35	0.24	0.17	0.17

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Compound **1** is a 1:1:1 complex formed by 2,2-bipyridine, LiBH_4 and one THF molecule. It crystallizes in the orthorhombic space group $Pnma$ with $Z = 4$. Figure 5 depicts the asymmetric unit, which shows a discrete molecule with a lithium atom in a distorted tetrahedral geometry ($\text{N-Li-N} = 81.1$, $\text{N-Li-O} = 103.1$, $\text{N-Li-B} = 126.1$, $\text{O-Li-B} = 111.8^\circ$) surrounded by 2,2-bipyridine, THF and the $[\text{BH}_4]^-$ group. The 2,2'-bipyridine is planar and coordinates symmetrically to the lithium atom in a bidentate form with a bond lengths of N-Li 2.048(7) Å. The lithium atom lies almost in the molecular plane of the amine (just 13 degrees bent off). The THF molecule has an envelope conformation with the oxygen atom out of plane and pointing towards the lithium, two cooperative $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions stabilize the THF approach. The bond length O-Li is 2.013(6) Å. Regarding the $[\text{BH}_4]^-$ group, it has a lightly distorted tetrahedral array with bond angles ranging from 105.0 to 113.0° , due to the multiple hydride proton interactions $\text{B-H}\cdots\text{H-C}$ with the C-H protons of six bipyridine molecules, Figure 6. This group interacts with the Li atom (bond distance B---Li is 2.341(7) Å) by two hydrogen atoms. The bond length H-Li is 2.009 (7) Å. The terminal B-H bond is shorter, 1.062 (8) Å, than the B-H bridging bond, 1.126 (8) Å.

The molecules are packed in the crystal in an alternate form, with the $[\text{BH}_4]^-$ group laying in the centre, Figure 7.

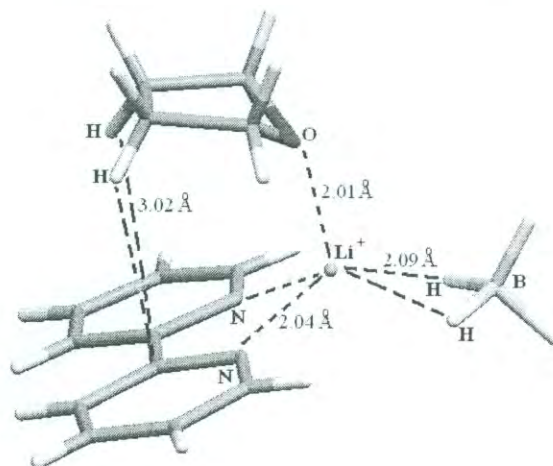


Figure 5. Molecular structure of compound **1**.

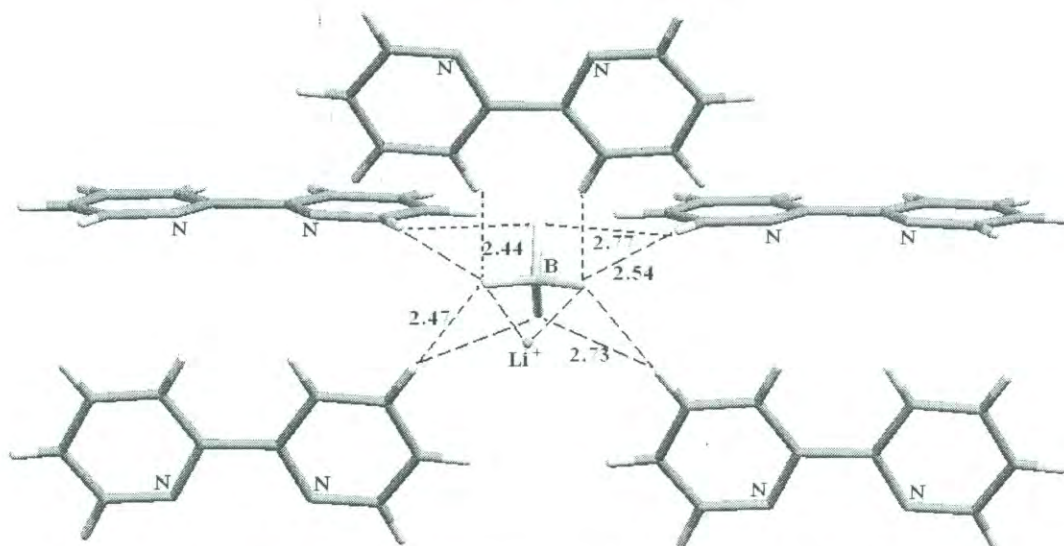


Figure 6. B-H...H-C interactions in the crystal of compound **1**.

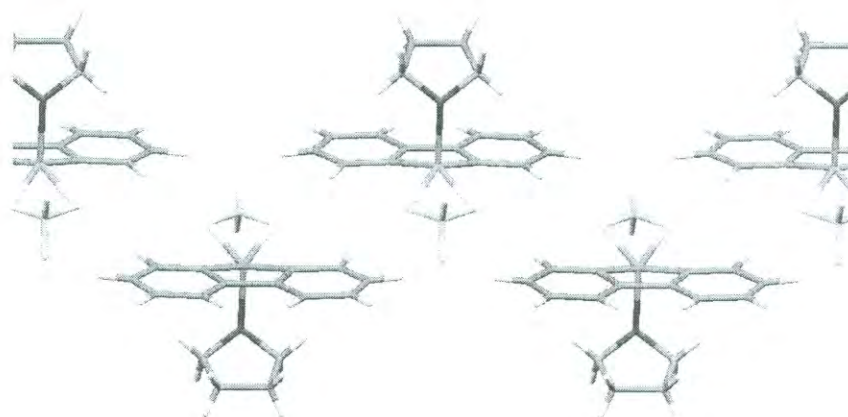


Figure 7. Crystal packing of compound **1**.

The crystals of **5** are monoclinic, space group $C2/c$ and $Z = 8$. We should mention that there is a residual electron density due to disordered toluene molecule. The crystal structure of compound **5** shares some characteristics with compound **1**. For example, it has a lithium atom in a distorted tetrahedral geometry ($N-Li-N = 108.0$, $N-Li-O = 101.1$ and 99.2 , $N-Li-B = 115.5$, 114.6 $O-Li-B = 116.4^\circ$) surrounded by two molecules of 1, 2-phenyldiamine, THF and the $[BH_4]^-$ group, Figure 8. Each amine acts as bidentate ligand and binds two different lithium atoms, with bond lengths $N1-Li = 2.127(8)$ Å, which produces a polymeric array. The THF has an envelope conformation with the oxygen atom lying in plane; bond length $O-Li = 1.944(6)$ Å. In the chain is stabilized by two $N-H\cdots H-B$ interactions that have H^+-H bond distance of $2.362(4)$ and $2.423(7)$, respectively, Figure 9.

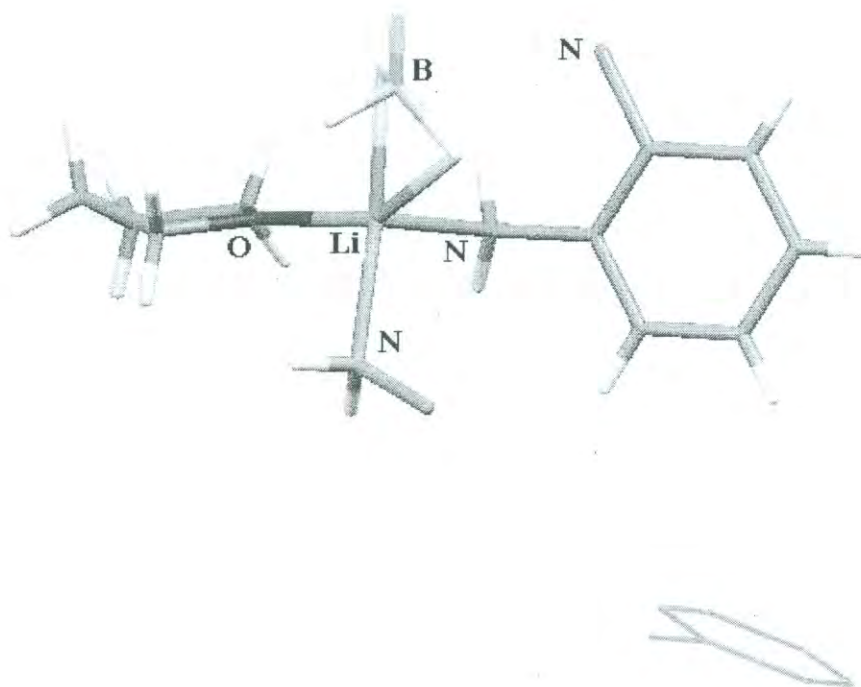


Figure 8. Asymmetric unit in compound **5**, showing a disordered toluene molecule.

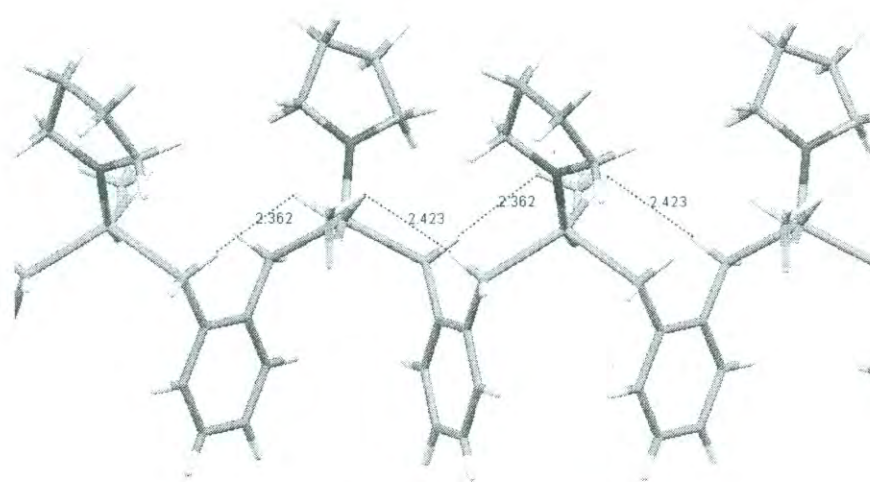


Figure 9. Chain formed in compound **5**.

The chains are joining by $\text{H}^{\cdots}\text{H}$ interactions with distances $\text{N-H}\cdots\text{H-B} = 2.483(4)$ and $2.209(4)$ Å. Also one $\text{C-H}\cdots\text{H-B}$ interaction with distance = $2.474(5)$ Å, can be seen, Figure 10. These four $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$ and one $\text{C-H}\cdots\text{H-B}$ interaction, Figure 11, produce a distorted tetrahedral array with bond angles ranging from 94.7 to 132.3° . This group interacts with the Li atom (bond distance $\text{B}\cdots\text{Li} = 2.364(6)$ Å) by two hydrogen atoms. The bond length H-Li are $2.038(4)$ and $2.079(5)$ Å. The B-H bond length varies from $1.008(5)$ to $1.228(4)$ Å.

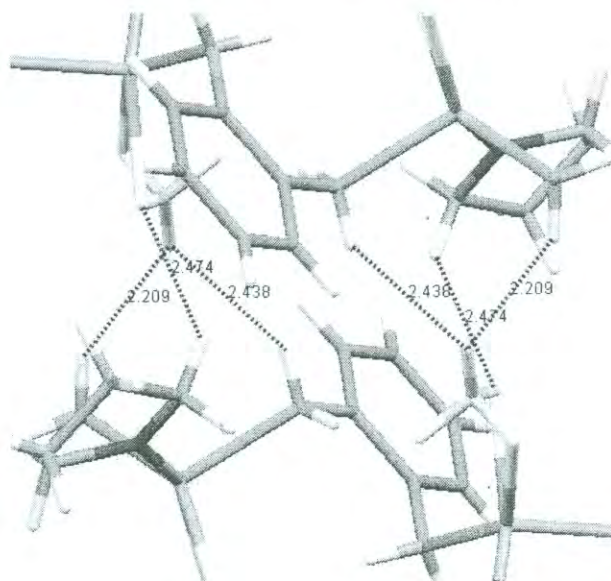


Figure 10. Interactions between chains in compound 5.

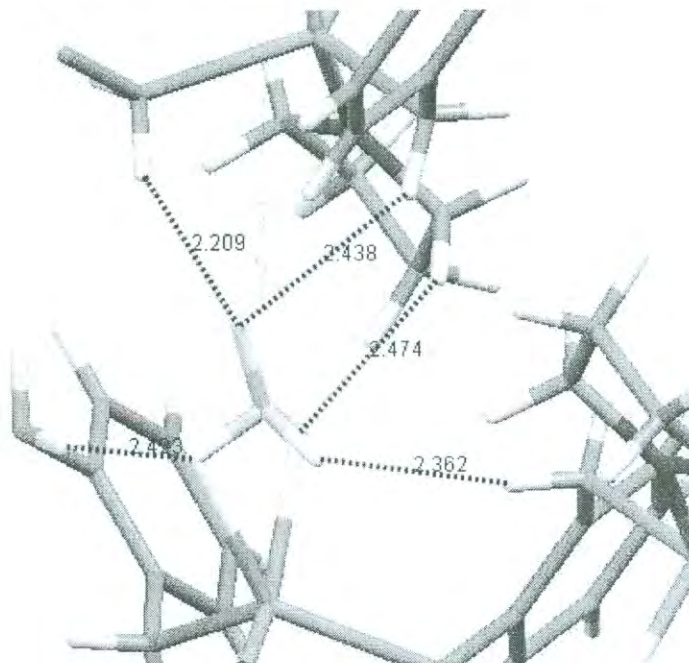


Figure 11. This bonding pattern of the $[\text{BH}_4]$ group in the crystal of 5.

Compound 8 crystallizes in the same system and space group as compound 5, i. e. monoclinic, space group $C 2/c$ and $Z = 8$, but the structure is quite different. Compound 8 shows an ionic, three-dimensional polymeric array with lithium atoms with slightly distorted tetrahedral geometry and bond angles ranging from 105.6 to 114.9°. The lithium atom is surrounded by three molecules of 1, 4-phenyldiamine and one THF, Figure 12. Each amine acts as bidentated ligand and binds two different

1 lithium atoms, in a three dimensional array, with the same bond lengths but different to other amines,
2 N1-Li = 2.096(8), N2-Li = 2.127(8), N3-Li = 2.146(8) Å. These amines are arranged almost
3 perpendicular to each other, Figure 13. The THF shows an envelope conformation with the oxygen atom
4 lying in plane; the O-Li bond length is 1.923(6) Å. Something that distinguish this structure to the
5 previous ones is that the [BH₄]⁻ group is not coordinated to the lithium atom. The [BH₄]⁻ group has a
6 distorted tetrahedral geometry (H-B-H bond angles between 106.9 and 114.2°) and the B-H bond
7 lengths span a range from 1.010 to 1.151 Å. The longest B-H bond is involved in a hydride-proton
8 interaction (H⁺--H⁻ = 2.214(7) Å, angle N-H---H⁻ = 171.3°) with a NH₂ group. The second longest B-H
9 bond participates in a triple hydride-proton interaction with three neighbouring NH₂ groups (H⁺--H⁻ =
10 2.114(7) Å, angle N-H---H⁻ = 166.2°, H⁺--H⁻ = 2.187(7) Å, angle N-H---H⁻ = 146.3°, H⁺--H⁻ = 2.241(7) Å,
11 angle N-H---H⁻ = 145.7°, Figure 14.

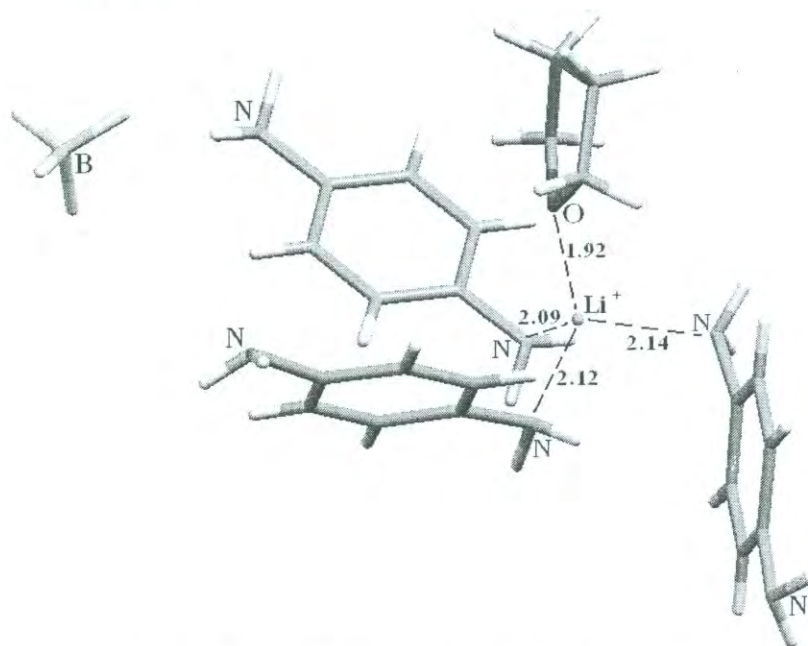


Figure 12. Molecular structure of compound 8.

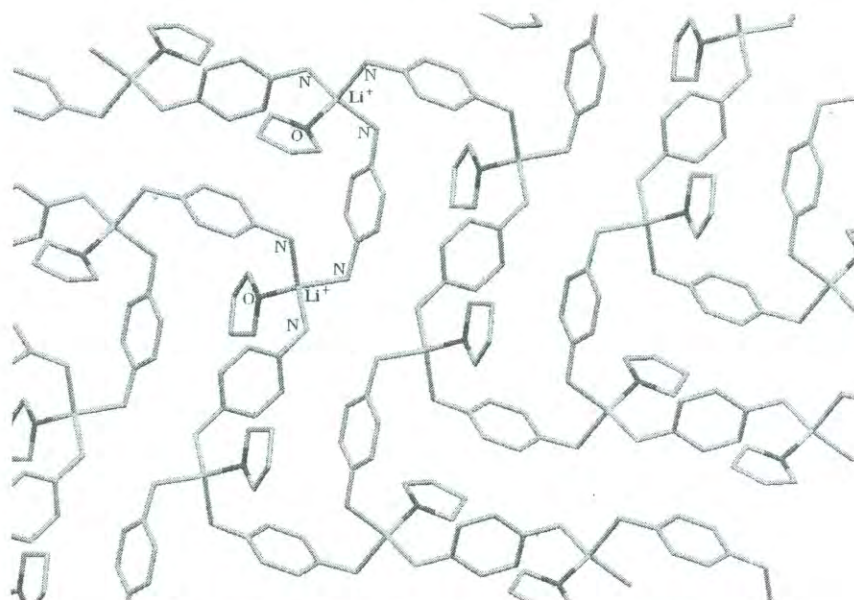


Figure 13. Crystal packing of compound 8.

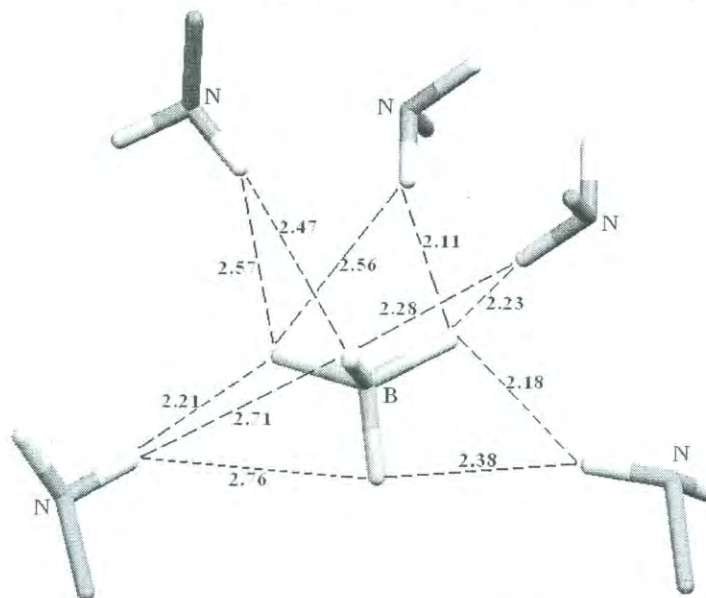


Figure 14. Hydrogen bonding interactions in the crystal of compound 8.

On the other hand, from an aged THF solution of compound 7 (6 months) we collected nice needles of 9 having the solid state structure as shown in Figure 15. In this figure we can see that the 2,2-dipyridilamine coordinates with one nitrogen atom of pyridine ring to one BH_3 group, giving an asymmetric adduct. Formation of compound 9 implies the lost of LiH .

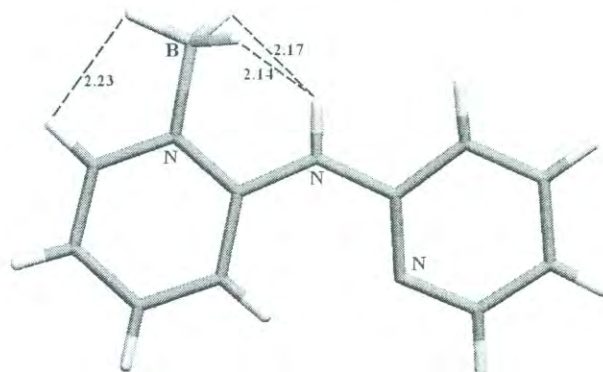


Figure 15. Crystalline structure of adduct **9**.

The solid state structure of adduct **9** presents some very interesting structural features. First, an inter-molecular dihydrogen bond is observed with a C-H...H-B distance of 2.58 with a symmetry-related molecule, resulting in the formation of a dimer. The C-H...H and B-H...H angles are 142.9 and 80.0°, respectively, Figure 16. Second, there is a C-H... π interaction between two adduct molecules that are located perpendicular each other. The distance C-H...aromatic ring and the angle C-H-aromatic ring are 2.88 Å and 155°, respectively. Both the distance C-H... aromatic ring in the range of the accepted one (2.6-3.0 Å) for this kind of interaction^{2d} and the angle close to linearity confirm the C-H... π interaction, Figure 13.

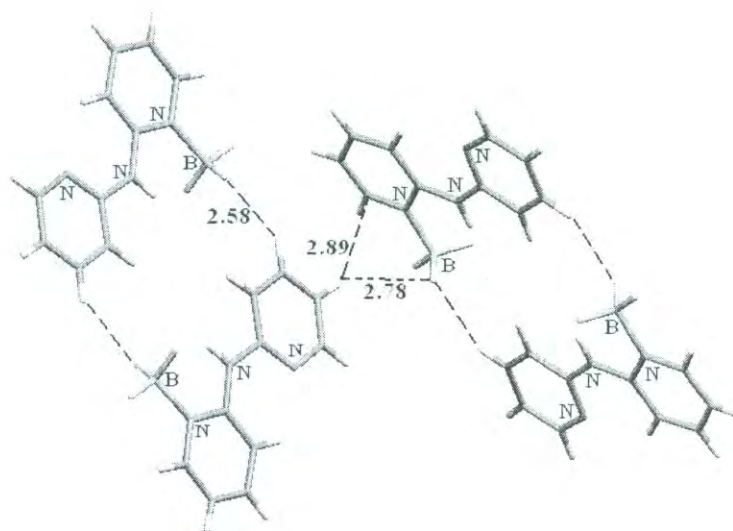


Figure 16. Intermolecular dihydrogen bonds and intermolecular C-H... π interactions in the lattice of adduct derived from compound **9**.

All of these unconventional hydrogen bonds are the supramolecular array scaffolds observed in adduct derived from compound **9**. This array is shown at Figure 17, and consists of a chain of dimers kept together by C-H...H-B and C-H... π hydrogen bonds, in a zig-zag array.

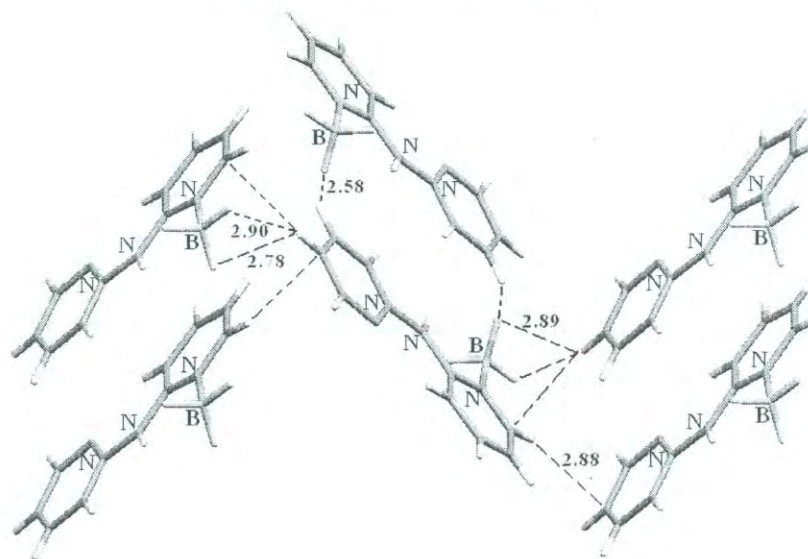


Fig 17. Intermolecular array in the lattice of adduct derived from compound 7.

Conclusions

Eight new complexes were prepared from the reaction of 2,2'-bipyridilamine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenantroline, 1,2-phenyldiamine and 1,4-phenyldiamine with LiBH_4 and NaBH_4 , respectively, in a 1:1 molar ratio in THF. In all complexes, but **8**, the $[\text{BH}_4]^-$ group is bidentate in the solid state, with a estimated rotational energy less than 38 KJ/mol. All amines act as chelating ligand and coordinate to metal cation in symmetric form. Depending on the amine we can get discrete molecular or polymeric complexes. In all studied complexes, the metal cation shows a tetrahedral distorted geometry. The use of chelating amines augments the stability to normal conditions of LiBH_4 and NaBH_4 and also determinates the structure type and its prevalence in solid state and solution.

Acknowledgments: Authors thank CONACYT-Mexico for financial support and a scholarship of MAM and GFB.

Supporting Information Available: "CCDC 743489 (**1**), 743490 (**5**), 743491 (**8**) and 743492 (**9**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

References

- 1 (a) Hudlicky, M. *Reductions in Organic Chemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester **1984**. (b)
2 Seyden-Penne, J. *Reductions by the Aluminum and Borohydrides in Organic Synthesis*, 2nd ed,
3 Wiley-VCH, New York, **1997**. (c) Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformations: A*
4 *Guide to Functional Group Preparations*, 2nd ed, Wiley-VCH, New York, **1999**. (d) Zeynizadeh,
5 B.; Behyar, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78 307. (e) Barone, V.; Dolcetti, G.; Lelj, F.;
6 Russo, N. *Inorg. Chem.* **1981**, 20 1687.
- [2] (a) Makheav, V.D. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69 727. (b) Marks, T. J.; Kolb, J. R.; *Chem. Rev.*
13 **1977**, 77, 263. (c) Reyes-Marquez, V; Lara, K.O. Sanchez, M.; Galvez-Ruiz, J.C. *ARKIVOC*
14 **2008**, V, 115.
- [3] (a) Nutaitis, C. F.; Bernardo, J. E. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5629, b) Ravikumar, K. S.; Baskaran,
18 S.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 171, c) Giannis, A.; Sandhoff, K. *Angew.*
19 *Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 218, d) Das, J.; Chandrasekaran, S. *Synth. Commun.*, **1990**, 20,
20 907, e) Sim, T. B.; Ahn, J. H.; Yoon, N. M. *Synthesis*, **1996**, 324.
- [4] a) Ravikumer, K. S.; Baskaran, S.; Chandrasekaran, S. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5981, b) Fleet,
26 G. W.; P. Harding, J.; Whitcombe, M. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 4031, c) Hutchins, R. O.;
27 Markowitz, M. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 813, d) Sorrel, T. N. *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 19,
28 4985, d) Hart, D. W.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 8115.
- [5] a) Giese, H. H.; Habereeder, T.; Nöth, H.; Ponikwar, W.; Thomas, S.; Warchhold, M. *Inorg.*
34 *Chem.* **1999**, 38, 4188. b) Knizek, J.; Nöth, H.; *Organomet. Chem.*, **2000**, 614/615, 168. c) Giese,
35 H. H.; Knizek, J.; Nöth, H.; Warchhold, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1195.
- [6] J.C. Gálvez-Ruiz, M. Sanchez, J. Molec. Struc. THEOCHEM, **2007**, 818, 23.
- [7] (a) Reger, D. L.; Collins, J. E.; Matthews, M. A.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Guzei,
41 I. A. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6266. (b) Giese, H. H.; Habereeder, T.; Nöth, H.; Ponikwar, W.;
42 Thomas, S.; Warchhold, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4188. (c) Custelcean, R.; Vlassa, M.;
43 Jackson, J. E. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 302; d) Gálvez Ruiz, J. C.; Nöth, H.; Warchhold, M. *Eur. J.*
44 *Inorg. Chem.* **2008**, 251; e) S. Leiner, H. Nöth, P. Mayer. *Z. Naturforsch.* **2009**, 64, 793.
- [8] Hazrab, C. *Fine, Specialty & Performance Chemicals*, **2002**, 15.
- [9] de Koning, P. D.; Jackson, Mark; Lennon, I. C. *Organic Process Research*, **2006**, 10, 1054.
- [10] Rager, D. L.; Collins, J. E. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6366.
- [11] Flores-Parra, A; Sánchez-Ruiz, S. A; Guadarrama C.; Nöth, H.; Contreras, R.; *Eur. J. Inorg.*
57 *Chem.* **1999**, 2069.

[12] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

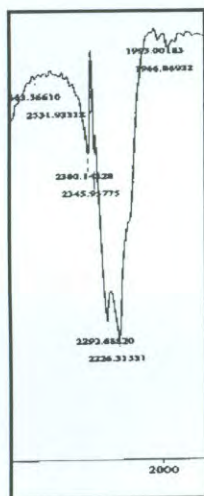
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Studies in Solution and Solid State of Stabilized Compounds Derivated from LiBH₄, NaBH₄ and Chelating Aromatic Amines

Milagros Aguilar-Martínez¹, Genaro Félix-Baéz⁴, Heinrich Nöth², Angelina Flores-Parra³, Raul Colorado³ and Juan Carlos Galvez-Ruiz^{4*}

TOC



N