



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Catalizadores de iridio en la
deshidrogenación de alcoholes sin aceptores
(Química Inorgánica)**

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Alejandro Lorenzo Berciano

Oviedo, noviembre, 2021

ÍNDICE

1. Acrónimos	1
2. Resumen	2
3. Introducción	3
3.1. ¿Qué es la reacción de deshidrogenación?	3
3.2. Deshidrogenación de alcoholes sin aceptores (AAD)	3
3.3. Importancia del H ₂ en diferentes ámbitos: algunos usos	4
3.4. Tipos de alcoholes utilizados en AAD	4
3.4.1. Metanol	4
3.4.2. Otros monoalcoholes	5
3.4.3. Polialcoholes	6
3.4.4. Combinaciones alcohol-amina	6
3.5. Mecanismo de la AAD	7
3.6. Catalizadores habituales en AAD	7
3.6.1. Catalizadores de rutenio	8
3.6.2. Catalizadores de iridio	9
4. Objetivos	13
5. Parte Experimental	14
5.1. Condiciones generales y reactivos empleados	14
5.2. Técnicas de caracterización empleadas	14
5.3. Preparación y caracterización de los compuestos	15
5.3.1. Síntesis de [IrCp*Cl ₂ (κ ¹ N-2-hidroxipiridina)](6)	15
5.3.2. Evaluación del catalizador 6 en la deshidrogenación de 1-feniletanol	15
5.3.3. Evaluación del catalizador 6 en la deshidrogenación de 1-fenilpropan-1-ol	16
6. Resultados y discusión	17
6.1. Síntesis de [IrCp*Cl ₂ (κ ¹ N-2-hidroxipiridina)](6)	17
6.2. Evaluación del catalizador 6 en reacciones de AAD	19
7. Conclusiones	21
8. Anexos y apéndices	22
8.1. Espectros de RMN de ¹ H y ¹³ C de [IrCp*Cl ₂ (κ ¹ N-2-hidroxipiridina)](6)	22
8.2. Espectros de RMN de ¹ H de los reactivos utilizados en la síntesis de 6	23
8.3. Espectros de RMN de ¹ H de acetofenona y de 1-feniletanol	24
8.4. Espectros de RMN de ¹ H de propiofenona y de 1-fenilpropan-1-ol	25
8.5. Espectros de RMN de ¹ H de los crudos de reacción de AAD	26
9. Bibliografía	27

1. ACRÓNIMOS

AAD	Deshidrogenación de alcoholes sin aceptores
AcOEt	acetato de etilo
ar	aromático
BIPY	bipiridina
cat.	catalizador
CNH	carbeno N-heterocíclico
Cp	ciclopentadienilo
Cp*	pentametilciclopentadienilo
d	densidad
ec.	ecuación
h	horas
Hex	hexano
K	grados Kelvin
M	metal
PM	peso molecular
Py	piridina
RMN ¹ H	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN ¹³ C	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de carbono
ta	temperatura ambiente
TLC	Cromatografía de capa fina
TON	Turnover number
s	singulete
sa	singulete ancho
d	doblete
t	triplete
m	multiplete
°C	grados centígrados
δ	desplazamiento químico, referido a los picos en los espectros de RMN

2. RESUMEN

La deshidrogenación de alcoholes sin aceptores (AAD) es una reacción en la que un alcohol, generalmente con la intervención de un catalizador, se oxida liberando H_2 . Esta reacción es de gran importancia en lo que se refiere a la química sostenible, dado que, al no utilizarse un oxidante, no se forman residuos y el H_2 liberado como “subproducto” puede utilizarse en numerosos ámbitos.

Este trabajo lleva a cabo una revisión bibliográfica sobre la reacción de deshidrogenación de alcoholes sin aceptores, haciendo especial hincapié en el tipo de alcoholes que se pueden utilizar, en la importancia del proceso desde un punto de vista medioambiental, en el mecanismo de la deshidrogenación y en el tipo de catalizadores que generalmente se usan en estas reacciones, normalmente de iridio. Posteriormente, se describe la síntesis del complejo $[IrCp^*Cl_2(\kappa^1N-2\text{-hidroxipiridina})]$ (**6**) y se evalúa su actividad catalítica en la deshidrogenación de 1-feniletanol y de 1-fenilpropan-1-ol a sus respectivas cetonas.

3. INTRODUCCIÓN

3.1 ¿Qué es la reacción de deshidrogenación?

La deshidrogenación es un tipo de oxidación en el que una molécula pierde formalmente una molécula de H₂.¹ La deshidrogenación, considerando compuestos orgánicos comunes, puede ser, por ejemplo, de alcanos formando alquenos, de alcoholes primarios a aldehídos, de alcoholes secundarios a cetonas y de aminas a iminas. Este informe, sin embargo, estará centrado únicamente en la deshidrogenación de alcoholes, y más concretamente, en la deshidrogenación de alcoholes sin aceptores (acceptorless alcohol dehydrogenation, AAD).

3.2 Deshidrogenación de alcoholes sin aceptores.

En este tipo de reacciones se sustituyen los oxidantes inorgánicos tradicionales utilizados en cantidades estequiométricas por un catalizador que se regenera tras haber oxidado al alcohol. Tal y como se ve en el Esquema 1, este cambio proporciona varias ventajas, tales como una mayor eficiencia económica, una reducción en la formación de residuos al no utilizar cantidades estequiométricas de oxidante y la formación de H₂ como “residuo”, el cual es muy valioso y puede ser potencialmente utilizado como una fuente limpia de energía (ec. 2). Por el contrario, las reacciones de oxidación tradicionales generan residuos que suelen ser tóxicos o dañinos para el medio ambiente (ec. 1).¹



Esquema 1. Reacción genérica de deshidrogenación en presencia y ausencia (AAD) de oxidantes.

3.3 Importancia del H₂ en diferentes ámbitos: algunos usos.

El H₂ se utiliza como reactivo en muchos procesos en las industrias petrolífera y química. Las aplicaciones principales del H₂ están en el procesamiento de combustibles fósiles (por ejemplo, la reacciones de hidrodesulfuración² o hidrocraqueo)³ y en el proceso de Haber-Bosch,⁴ en el que reaccionan N₂ y H₂ gaseosos para formar amoníaco. Es muy interesante el uso de H₂ como fuente de energía alternativa en automoción eléctrica (celdas de combustible), ya que un vehículo alimentado con H₂ produciría únicamente agua como subproducto, eliminando las emisiones de CO₂ derivadas de la automoción clásica.⁵

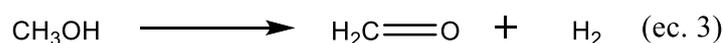
El H₂, dentro de sus aplicaciones industriales se utiliza también en muchas ocasiones como agente hidrogenante. Un ejemplo en alimentación consiste en la preparación de margarinas por hidrogenación de aceites insaturados.⁶ Otros usos a destacar son la síntesis de metanol por hidrogenación de CO₂,⁷ la obtención de metales por reducción de sus formas oxidadas en las menas en los que se encuentran⁸ y el proceso Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos líquidos por hidrogenación y acoplamiento de CO.⁹

El H₂ tiene también varias aplicaciones en ingeniería, usándose, por ejemplo, como gas de protección en métodos de soldadura tales como la soldadura de hidrógeno atómico¹⁰ o como gas indicador para detectar fugas¹¹.

3.4 Tipos de alcoholes utilizados en AAD

3.4.1 Metanol

La AAD se puede utilizar para oxidar prácticamente cualquier alcohol. Sin embargo, el más utilizado para estas reacciones es el metanol, el cual al deshidrogenarse puede reaccionar de muchas formas.¹² La más simple es la oxidación a formaldehído, liberando una molécula de H₂ tal y como se ve en la ec. 3 del Esquema 2. Sin embargo, lo normal es que se oxide de nuevo formando CO, más estable, como muestra la reacción global de la ec. 4 en la que se liberan 2 moléculas de H₂ por metanol oxidado. La ec. 5 muestra la deshidrogenación de metanol en presencia de agua, que es una reacción más favorable que las anteriores gracias a la formación de CO₂. Esta reacción ocurre pasando por la formación de formaldehído, como en la ec. 3, que en presencia de agua se deshidrogena a ácido fórmico y este se deshidrogena a CO₂. La deshidrogenación de ácido fórmico a CO₂ e H₂ es también un proceso muy estudiado.¹² Se debe tener en cuenta que existen otros procesos secundarios como consecuencia de las reacciones de los intermedios con el metanol del medio, formando un acetal, en el caso del formaldehído, o un éster, en el del ácido fórmico.¹²



Esquema 2. Reacciones de deshidrogenación de metanol.

3.4.2 Otros monoalcoholes

Otros alcoholes con un solo grupo OH que son relevantes en esta sección pueden ser etanol, 1-butanol o alcohol bencílico, entre otros.¹³ Cabe destacar el uso de etanol procedente de biomasa en la AAD, el cual se obtiene, mediante un proceso de destilación, a partir de la fermentación de los azúcares contenidos en la celulosa y hemicelulosa de residuos orgánicos, y que puede posteriormente ser deshidrogenado.¹⁴

Tabla 1. ΔH^0 y ΔG^0 para varias reacciones de deshidrogenación sin aceptores a 298K de distintos alcoholes.

Reacción	ΔH^0_{298}	ΔG^0_{298}
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	31.0	15.2
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	30.6	6.9
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	31.8	2.2
$\text{EtOH}(\text{l}) = \text{MeCHO}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	19.4	6.4
$i\text{-PrOH}(\text{l}) = \text{Me}_2\text{CO}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	16.4	-0.8
$\text{PhCH}_2\text{OH}(\text{l}) = \text{PhCHO}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	17.5	1.5

En la Tabla 1¹⁵ podemos ver parámetros termodinámicos para reacciones de deshidrogenación de distintos alcoholes. En ella vemos como la mayoría de las reacciones de deshidrogenación son termodinámicamente desfavorables a temperatura ambiente y con valores de ΔH^0 positivos en todos los casos, dándose solamente una ΔG^0 ligeramente negativo en la deshidrogenación del isopropanol. Sin embargo, la entropía de las reacciones es positiva (hay mayor número de moléculas en los productos y estos contienen gases como el H_2 , el CO o el CO_2), por lo que a altas temperaturas el aumento del término entrópico $-\Delta T\Delta S$ permite que las reacciones puedan ocurrir. Además, estas reacciones, al liberar gases que se pueden eliminar del medio de reacción se convierten en irreversibles. También vemos como la deshidrogenación de los alcoholes que aparecen en la Tabla 1 distintos del metanol es más favorable que la de este, en especial la del isopropanol, pero también que se desprende una menor cantidad de H_2 por equivalente de alcohol.

3.4.3 Polialcoholes

Otro tipo de alcoholes que se pueden oxidar son los polialcoholes, que son moléculas que tienen más de un grupo alcohol. Uno de los más utilizados es el glicerol, dado que es el mayor residuo formado en la industria del biocombustible, por lo que tiene un precio muy bajo.¹⁶ Otros polialcoholes utilizados son 1,4-butanodiol y alcoholes procedentes de la de celulosa, como el D-sorbitol o D-xilitol (Figura 1).^{16,17}

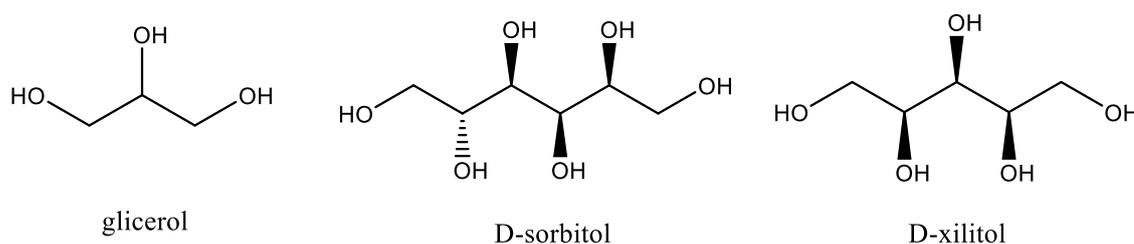
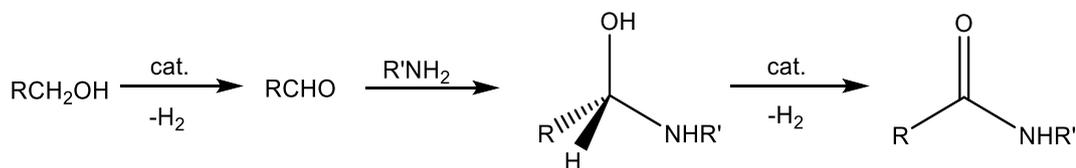


Figura 1. Estructura molecular de algunos de los polialcoholes más utilizados en AAD

3.4.4 Combinaciones alcohol-amina

Por último, podemos mencionar las combinaciones alcohol-amina. Las amidas tienen una gran importancia tanto en sistemas biológicos como químicos y su síntesis eficiente es muy importante para industrias como la farmacéutica.¹⁸ Así, además de por vías más clásicas,¹⁹ estas también se pueden preparar por AAD catalíticamente de un alcohol en presencia de un grupo amina.¹⁸ Una de las posibles vías por las que transcurre la reacción se describe en el Esquema 3, donde la amida se forma por deshidrogenación del intermedio hemiaminal formado por reacción de la amina y el aldehído resultante de la deshidrogenación del alcohol.¹⁸



Esquema 3. Deshidrogenación de combinaciones alcohol-amina para formar amidas.

3.5 Mecanismo de la AAD

Hemos visto que a altas temperaturas la reacción de AAD está desplazada hacia la formación de los productos debido a la liberación de H_2 y otros gases del medio de reacción. Sin embargo, en la mayoría de los casos esta reacción no es viable cinéticamente (es muy lenta), y se necesita un catalizador que aumente la velocidad de la misma.

En la Figura 2 se representa de forma sencilla el mecanismo más común por el que se explican reacciones catalíticas de AAD (concretamente de alcoholes primarios para formar aldehídos).²⁰ La reacción comienza con la adición oxidativa del alcohol al catalizador $[M]$, generalmente un complejo de un metal de transición. De este modo se forma un intermedio alcóxido-hidruro (Figura 2-arriba). El alcóxido-hidruro formado evoluciona por β -eliminación para dar lugar a un dihidruro metálico liberándose el producto carbonílico (Figura 2-derecha). Por último, el catalizador se regenera liberando una molécula de H_2 por eliminación reductora (Figura 2-izquierda). El resultado global de la reacción conforma el ciclo catalítico, en el que el catalizador, tras deshidrogenar una molécula de alcohol y posteriormente liberar H_2 , vuelve a su estado inicial para incorporarse a nuevos ciclos y deshidrogenar más equivalentes de alcohol.

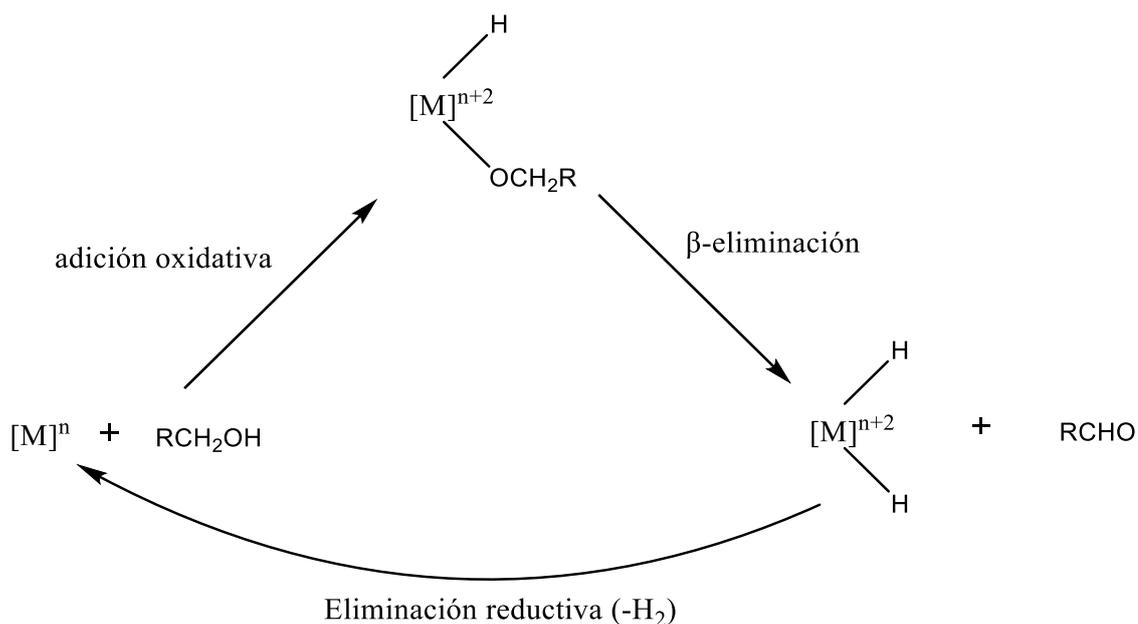


Figura 2. Esquema del mecanismo genérico de AAD

3.6 Catalizadores habituales en AAD

Los catalizadores utilizados para AAD suelen ser complejos de metales de transición, entre los que destacan, por ser los más utilizados, los complejos de iridio (que son sobre los que va a ir centrado este informe), y los de rutenio. El osmio y el rodio son también posibles catalizadores para esta reacción, pero debido a factores, como pueden ser unos costes muy elevados, se emplean muy poco en comparación con los dos primeros.¹⁵

3.6.1 Catalizadores de rutenio

La Figura 4 muestra una selección de catalizadores de rutenio usados con éxito en reacciones que involucran procesos de AAD (se debe tener en cuenta que existen otros muchos).

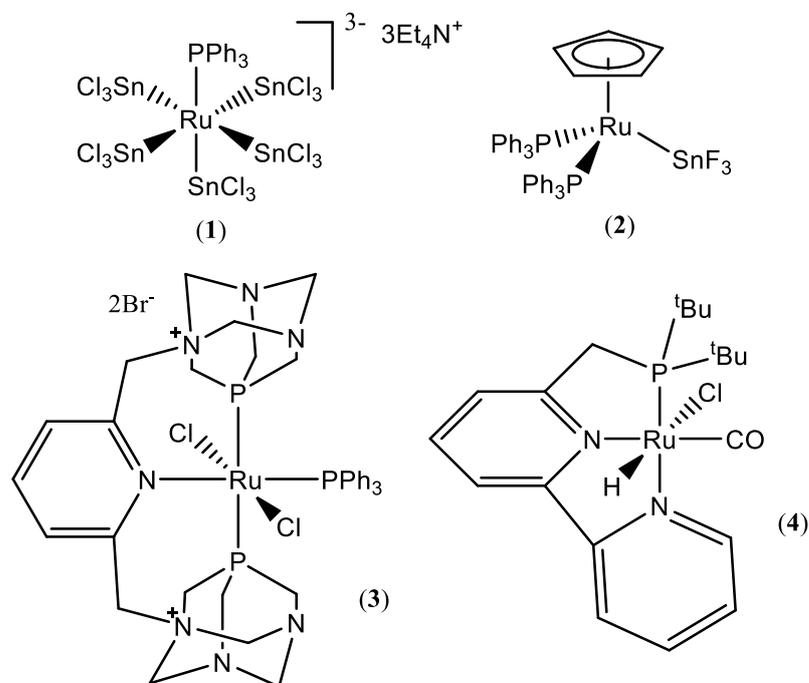


Figura 4. Algunos ejemplos de compuestos de rutenio utilizados como catalizadores en AAD.

Los compuestos $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5(\text{PPh}_3)](\text{Et}_4\text{N})_3$ (**1**)²¹ y $[\text{RuCp}(\text{SnF}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ (**2**); (Cp = ciclopentadienilo),²² contienen, entre otros, ligandos de estaño trihalogenados (Figura 4-arriba). El complejo **1** es octaédrico y el **2** tiene la típica estructura de banqueta de tres patas (también octaédrico), siendo ambos de Ru^{II} . Los dos se probaron como catalizadores en la conversión de metanol a acetato de metilo en un solo paso, dando valores de TON (turnover number) de 15,7 (65 °C durante 100 h; complejo **1**)²¹ y 120 (140 °C durante 40 h; complejo **2**).²² Se debe tener en cuenta que la formación de acetato de metilo a partir de metanol transcurre a través de varios pasos, iniciándose con la AAD de metanol a formaldehído.²³

Los derivados $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(2,6\text{-Py}-(\text{CH}_2\text{PTA})_2)]\text{Br}_2$ (**3**)²⁴ (PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano) y $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{BIPY}-\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)]$ (**4**)²⁵ (Figura 4-abajo), se caracterizan porque son estables y con cierta solubilidad en agua (sobre todo **3**). Este hecho es muy importante porque permite utilizar agua como disolvente, que es crucial para intentar desarrollar procesos sostenibles, reduciendo la utilización de disolventes orgánicos y facilitando la separación y reciclado del catalizador. Ambos complejos son octaédricos de Ru^{II} provistos de ligandos tipo pinza PNP (en el caso del catión de **3**) y PNN (en el caso de **4**). El catalizador **3** se utilizó para la deshidrogenación del

1-feniletanol y derivados de este en agua, dando conversiones a acetofenona de entre el 75 y el 90 % en la primera utilización del catalizador (100 °C durante 48 h) y que se reducían al 30 % tras haber reciclado el catalizador 5 veces.²⁴ En el caso de catalizador **4**, se probó con diferentes alcoholes primarios en medio acuoso, que se transformaron en los correspondientes ácidos. Se obtuvieron conversiones no inferiores al 70 % en la mayoría de las reacciones llevadas a cabo (100 °C durante 18 h).²⁵

3.6.2 Catalizadores de iridio

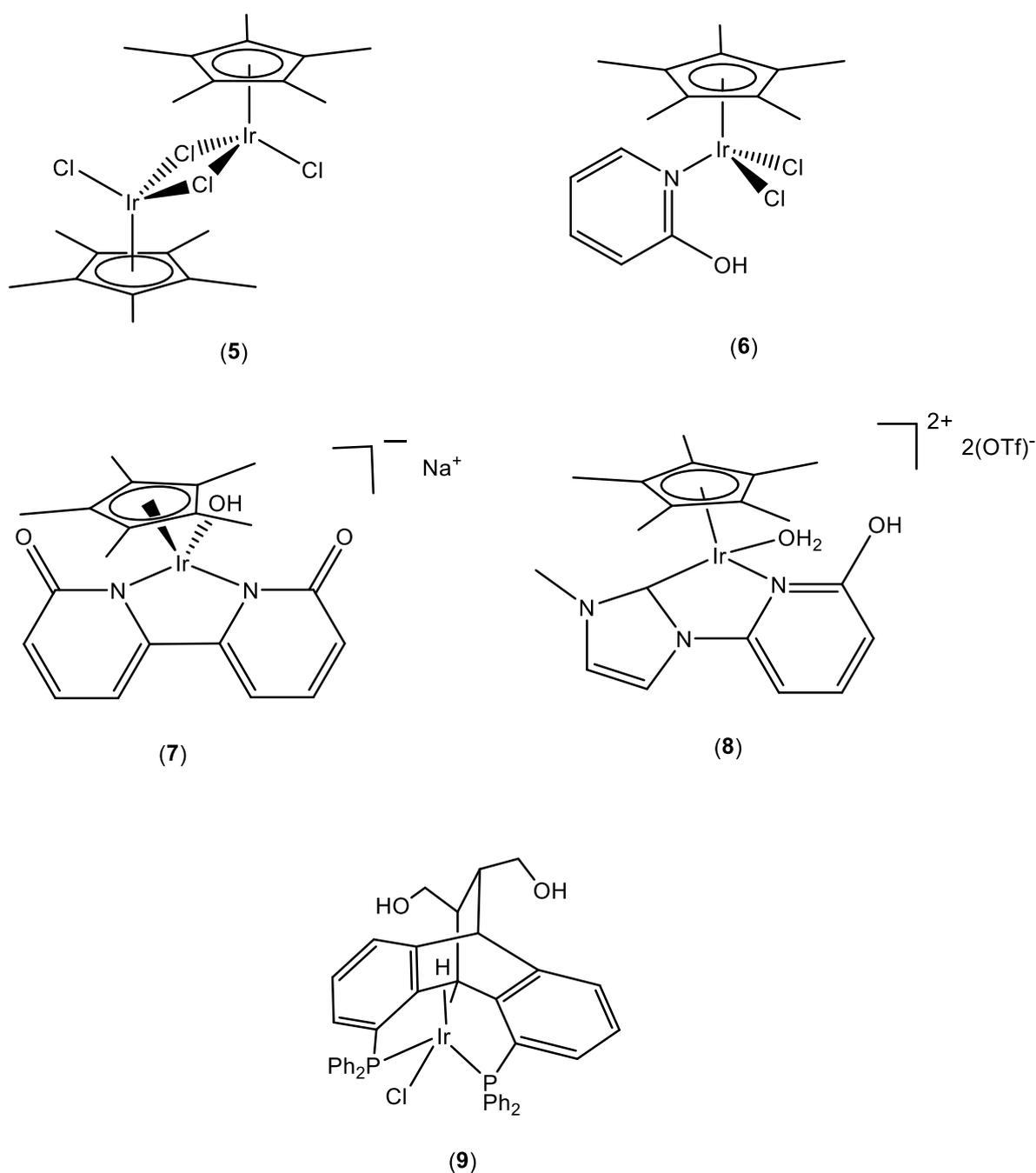


Figura 5. Algunos ejemplos de compuestos de iridio utilizados como catalizadores en AAD.

La Figura 5 muestra una selección de catalizadores de iridio usados con éxito en reacciones que involucran procesos de AAD (se debe tener en cuenta que existen otros muchos).

Comenzamos destacando el que probablemente es el catalizador para AAD más accesible, el complejo de Ir^{III} [IrCp*Cl₂]₂ (**5**; Cp* = pentametilciclopentadienilo), que posee una estructura dímica con un ligando cloruro y un ligando Cp* unidos a cada átomo de iridio y dos ligandos cloruro puente.²⁶ Este complejo se suele utilizar como precursor para preparar otros catalizadores con otro tipo de ligandos en los que se mantiene la unidad Cp*. Un ejemplo es el complejo [IrCp*Cl₂(κ¹N-2-hidroxipiridina)](**6**), con estructura de banqueta de tres patas, que se obtiene por reacción de **5** con 2-hidroxipiridina.²⁷ **6** es un monómero con dos ligandos cloruro, un ligando Cp* y un ligando κ¹N-2-hidroxipiridina. Este compuesto ha demostrado ser muy efectivo en la deshidrogenación de varios alcoholes secundarios a sus respectivas cetonas, mostrando actividades muy superiores que las de su precursor **5**. En este complejo, tal y como se muestra en la Figura 5, el papel del resto OH de la 2-hidroxipiridina es muy importante en la AAD (de hecho, el análogo de **6** pero con un ligando piridina, sin funcionalidad OH, es mucho menos activo).²⁷ Tal como vemos en la Figura 6, el ciclo se inicia con la formación del alcóxido **A** tras adición oxidante del OH del alcohol y liberación formal de HCl, que en un segundo paso sufre una reacción de β-eliminación para liberar el carbonilo correspondiente y el hidruro derivado **B**. Posteriormente, la reacción intramolecular entre el hidruro y el hidrógeno prótico del OH de **B**, libera H₂ y se forma el intermedio piridina-alcóxido **C**. Este, por reacción con otro equivalente de alcohol regenera **A** para continuar con la catálisis.²⁷

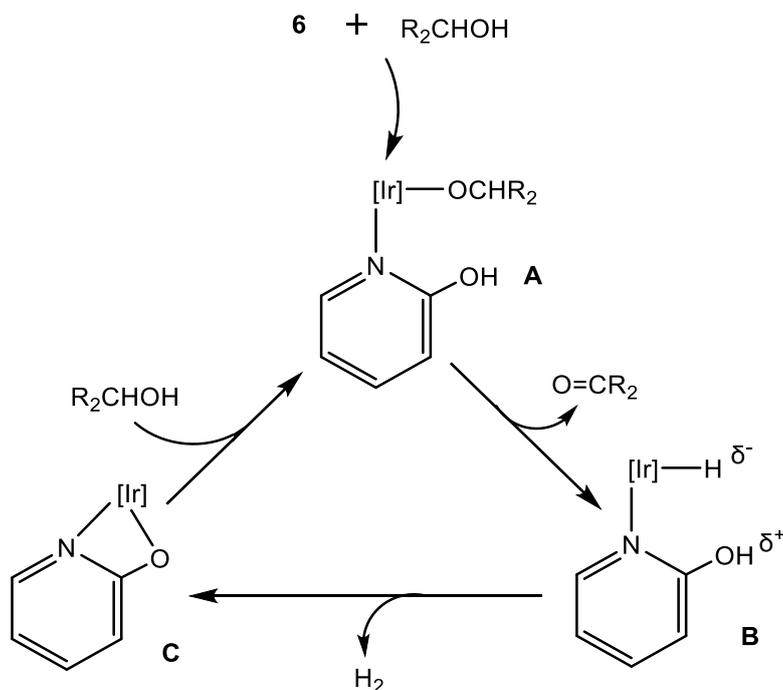


Figura 6. Ciclo catalítico propuesto para la deshidrogenación de alcoholes (R_2CHOH) catalizada por el complejo **6**; $[Ir]=Cp^*IrCl$

Otro catalizador destacable es el derivado **7**, cuyo anión es un complejo de Ir^{III} (estructura de banqueta de tres patas) provisto de, además de Cp* y un ligando hidroxilo, de un ligando bidentado de tipo bipyridonato dianiónico.²⁸ Este complejo se utilizó en mezclas metanol-agua para la deshidrogenación completa de metanol a H₂ con un 84 % de conversión tras 20 horas a 100 °C. Además, haciendo un estudio a largo plazo de 150 horas se obtuvo un TON de 10000 en la producción de H₂, lo que demuestra la gran actividad de **7**.²⁸ Una cualidad que tiene este complejo, que es activo en medio básico, es que puede interconvertirse de forma reversible a un complejo inactivo cambiando el pH a ácido.

Otro catalizador de la Figura 5, es el derivado **8**, cuyo catión es un complejo de Ir^{III} provisto de, además del Cp* y de un ligando agua, de un ligando bidentado neutro de tipo \square^2C,N -(CNH-piridinol).²⁹ De él se ha observado que su actividad catalítica para AAD en medio acuoso es de las más altas conocidas. Entre las reacciones estudiadas con este catalizador están la deshidrogenación de 1-feniletanol a acetofenona y de alcohol bencílico a ácido benzoico en agua, en las que se obtuvieron conversiones del 99 % y 80 %, respectivamente, tras 20 horas a 100 °C con cargas de catalizador muy bajas.²⁹

Por último, destacamos el complejo **9**, que no está provisto del ligando Cp*, común en los ejemplos anteriores. **9** contiene un ligando pinza tipo PCP funcionalizado con restos OH no coordinados.³⁰ Además, el iridio también está unido a ligandos cloruro e hidruro. El hidruro interacciona con el protón ácido de uno de los grupos OH del ligando pinza, lo que permite que **9** se deshidrogene con facilidad para dar lugar al complejo **D** con un grupo alcóxido coordinado, como se muestra en la Figura 7 (proceso promovido por la interacción existente entre el hidrógeno prótico de un OH del ligando y el hidruro, que tienen cargas parciales de diferente signo). Esta deshidrogenación de **9** a **D** se puede revertir en presencia de alcoholes, lo que permite utilizar **9** como precursor catalítico para AAD. En la Figura 6 se muestra el ciclo catalítico por el que ocurre la deshidrogenación de un alcohol primario genérico. La deshidrogenación de **9** forma **D** y este reacciona con el alcohol para formar el alcóxido derivado **E**, en el que el alcóxido coordinado proveniente del ligando pinza se ha protonado y se ha descoordinado. La \square -eliminación del alcóxido procedente del alcohol libera el producto de reducción y regenera **9**. Debemos tener en cuenta que la especie catalíticamente activa es realmente **D** y no **9**, que actúa como precursor de **D**. Se analizó la eficiencia de **9** para AAD utilizándolo en la deshidrogenación de varios alcoholes, dando para la mayoría de los casos conversiones de entre el 84 y el 99 % y un TON de 3600 aproximadamente tras distintos tiempos de reacción en condiciones de reflujo.³⁰

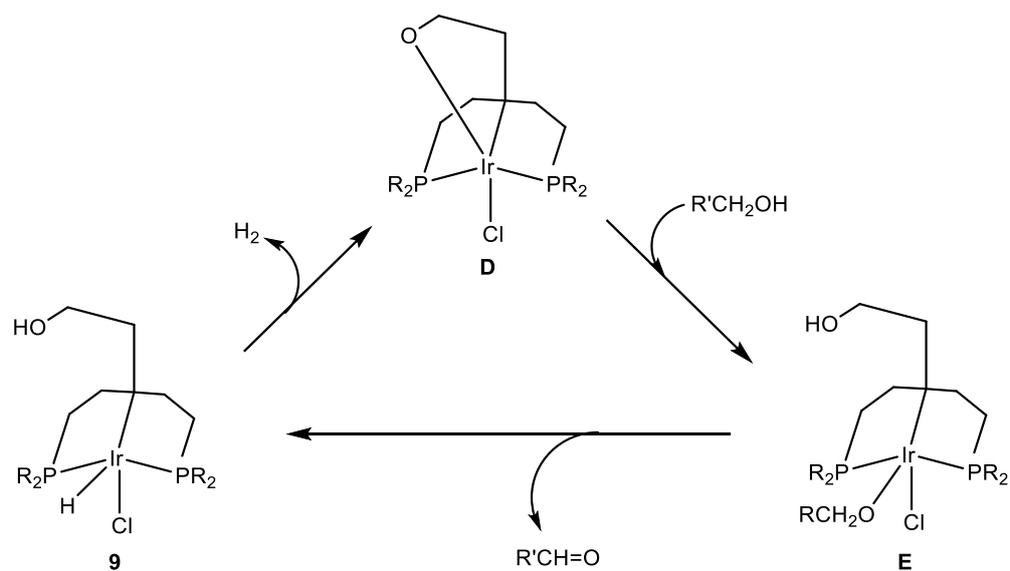


Figura 6. Ciclo catalítico para la deshidrogenación de un alcohol ($R'CH_2OH$) utilizando **9** (se ha utilizado una versión simplificada del ligando pinza).

4. OBJETIVOS

Se estudiará la actividad catalítica del derivado de iridio $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2(\kappa^1N\text{-}2\text{-hidroxipiridina})]$ (**6**) en reacciones de AAD. Para ello se sintetizará el complejo a partir de $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (**5**) y 2-hidroxipiridina y se llevará a cabo la deshidrogenación de dos alcoholes, 1-feniletanol y 1-fenilpropan-1-ol, utilizando **6** como catalizador, observando en cada caso el rendimiento de la reacción. Todos los productos se caracterizarán y/o identificarán mediante algunas técnicas espectroscópicas habituales.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Condiciones generales y reactivos empleados

Las reacciones descritas en el presente *Trabajo Fin de Grado* se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de argón, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

Todos los reactivos $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$, 2-hidroxipiridina, 1-feniletanol y 1-fenil-1-propanol fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados tal y como fueron recibidos, sin ningún tipo de purificación previa. Los disolventes diclorometano y tolueno fueron secados mediante procedimientos estándar y destilados previamente a su utilización.

Se siguieron las medidas de seguridad habituales en un laboratorio. Se trabajó en vitrina extractora de gases y se usó bata, guantes y gafas de protección. Así mismo, se tuvieron en cuenta la distinta peligrosidad y características de los reactivos y disolventes utilizados (a continuación se detallan algunas de las características más relevantes de los mismos en cuanto a su peligrosidad).

- $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (CAS 12354-84-6): No es una sustancia o mezcla peligrosa de acuerdo con el Reglamento (CE) No. 1272/2008.

-2-hidroxipiridina (CAS 142-08-5): Tóxico en caso de ingestión.

-1-feniletanol (CAS 98-85-1): Nocivo en caso de ingestión. Provoca irritación ocular grave.

-1-fenil-1-propanol (CAS 93-54-9): Nocivo en caso de ingestión.

-Diclorometano (CAS 75-09-2): Provoca irritación ocular grave. Puede provocar somnolencia o vértigo. Se sospecha que provoca cáncer.

-Tolueno (CAS 108-88-3): Líquido y vapores muy inflamables. Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias. Puede provocar daños en los órganos (Sistema nervioso central) tras exposiciones prolongadas o repetidas.

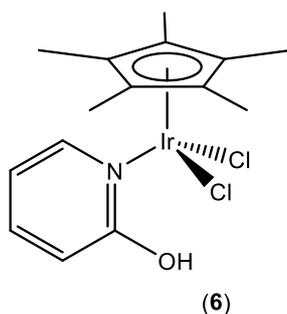
5.2 Técnicas de caracterización empleadas

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN): Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido realizados (^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) en espectrómetros BRUKER de los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo (<http://www.sct.uniovi.es/unidades/analisis-quimico/resonancia/presentacion>) empleando tubos de 5 mm de diámetro. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) tomando como referencia la señal del disolvente como ajuste interno (^1H y ^{13}C). La multiplicidad de las señales aparece entre paréntesis de acuerdo con la secuencia detallada a continuación: s = singulete, sa = singulete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete. Las constantes de acoplamiento J vienen expresadas en Hz.

5.3 Preparación y caracterización de los compuestos

5.3.1 Síntesis de $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2(\kappa^1\text{N-2-hidroxipiridina})](\mathbf{6})$

Se siguió un procedimiento similar al descrito en la bibliografía.²⁷ Se disolvió en un Schlenk de 100 mL, bajo atmósfera de argón, 50 mg de $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (0,06275 mmol, PM = 796,70 g/mol) y 12,4 mg de 2-hidroxipiridina (0,130 mmoles, PM = 95,1 g/mol; se añadieron 13 mg por la exactitud de la báscula utilizada) en 5 mL de diclorometano seco, lo que dio lugar a una disolución de color amarillo-naranja. Esta disolución se agitó a ta durante media hora. Se eliminó el disolvente a presión reducida en la línea obteniéndose un sólido de color amarillo que se recrystalizó con una mezcla diclorometano-hexano secos, disolviendo el sólido con el mínimo diclorometano posible y posteriormente añadiendo hexano en mayor cantidad para que precipite el producto. Así, tras eliminar el disolvente sobrenadante se obtuvo un sólido amarillo que se secó a vacío varias horas. Este sólido se corresponde con el compuesto **6** (50 mg, 79,4 % de rendimiento).



^1H RMN (300 MHz, 290,2°C, CDCl_3 , ppm): 10,53 (sa, 1 H, OH), 8,52 (d, $J = 6$ Hz, 1 H, CH de anillo piridina), 7,62 (t, $J = 6$ Hz, 1 H, CH de anillo piridina), 6,91-6,85 (m, 2 H, 2 CH de anillo piridina), 1,51 (s, 15 H, 5 CH_3 de Cp^*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, 290,2°C, CDCl_3 , ppm): 165,7, 151,2, 141,5, 117,7, 113,3 (C_{ipso} y 4 CHs de pir), 86,6 (5 C de Cp^*), 8,7 (5 CH_3 de Cp^*).

5.3.2 Evaluación del catalizador **6** en la deshidrogenación de 1-feniletanol

Se siguió un procedimiento similar al descrito en la bibliografía.²⁷ En un Schlenk de 100 mL, bajo atmósfera de argón se disolvió 0,611 g = 0,602 mL de 1-feniletanol ($d = 1,015\text{g/cm}^3$) (5 mmol, PM=122,15 g/mol) y 4,5 mg de catalizador **6** (0,01 mmol, PM=493,217 g/mol; 0,2 mol% Ir) en 6 mL de tolueno seco. El alcohol se añadió con la ayuda de una jeringa de vidrio de 2 mL. Se colocó un refrigerante seco en el Schlenk y un borboteador con parafina encima del refrigerante para sellar el sistema y se dejó la mezcla con agitación calentando a reflujo durante 20 horas. Para calentar se

utilizó un baño de aceite termostaticado a 130 °C. Se dejó enfriar un tiempo la mezcla hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida, quedando un residuo aceitoso. Se tomó una alícuota del residuo y se analizó por RMN de ^1H en CDCl_3 (ver sección 8. 5). El análisis por RMN demostró una conversión espectroscópica a acetofenona del 59 %. El aislamiento del producto de reducción se debe llevar a cabo (según la referencia 27) mediante columna cromatográfica utilizando como eluyente una mezcla en proporción adecuada de Hex/AcOEt. Se hicieron varios ensayos en placas TLC (thin layer chromatography) para evaluar la proporción adecuada de eluyente, comparando un pinchazo del producto de reacción con pinchazos de 1-feniletanol y acetofenona puros. La columna cromatográfica no se pudo llevar a cabo por falta de tiempo.

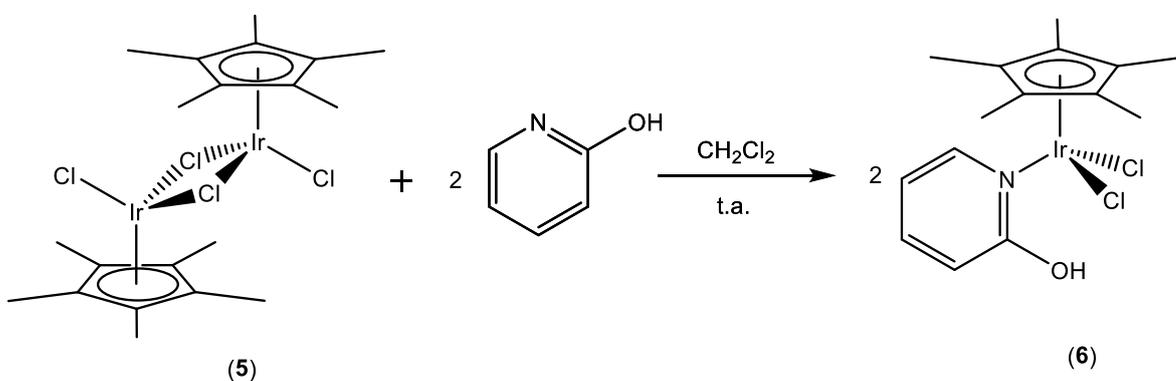
5.3.3 Evaluación del catalizador 6 en la deshidrogenación de 1-propilpropan-1-ol

Se siguió el mismo procedimiento que el descrito para la deshidrogenación de 1-feniletanol. Las cantidades de reactivos utilizadas fueron 0,671 g = 0,675 mL de cicloheptanol (PM = 134,15 g/mol; d = 0,994 g/mL: 5 mmol) y 4,5 mg de catalizador **6** (0,01 mmol, PM=493,217 g/mol; 0,2 mol% Ir). Se tomó una alícuota del crudo de reacción (tras eliminar disolventes) y se analizó por RMN de ^1H en CDCl_3 (ver sección 8. 5). El análisis por RMN demostró una conversión espectroscópica a propiofenona del 4 %. Dada la baja conversión hacia el producto deseado, no se planteó la posibilidad de su aislamiento.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Síntesis de $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2(\kappa^1N\text{-}2\text{-hidroxipiridina})](\mathbf{6})$

Se siguió un procedimiento similar al descrito en la bibliografía por el grupo de Fujita.²⁷ El complejo **6** se sintetizó por reacción entre el precursor de iridio $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (**5**) y el ligando 2-hidroxipiridina en relación 1:2, tal y como se ve en el Esquema 4. La atmósfera inerte para la reacción se consiguió utilizando argón y técnicas de Schlenk y líneas de vacío convencionales. El diclorometano se secó con CaH_2 , el cual reacciona con el agua que haya junto a este disolvente, formando H_2 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y se destiló. **6** se obtuvo como un sólido de color amarillo con un 79,4% de rendimiento, muy similar al obtenido por el grupo de Fujita, el cual fue del 75%. La caracterización del complejo se llevó a cabo mediante RMN de ^1H y de ^{13}C .



Esquema 4. Síntesis de $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2(\kappa^1N\text{-}2\text{-hidroxipiridina})](\mathbf{6})$

La reacción de formación de **6** consiste en la ruptura de la estructura dimérica del precursor **5** (rotura de enlaces $\text{Ir}-\text{Cl}$) promovida por la coordinación del ligando 2-hidroxipiridina a través del N piridínico. Tanto el precursor como **6** son complejos de 18 electrones. Este tipo de reacción es muy común en reacciones de **5** o complejos diméricos similares con cualquier ligando neutro de dos electrones.

En cuanto a su estructura, el complejo **6** es un monómero de Ir^{III} con la típica estructura de banqueta de tres patas. Los ligandos de **6** son dos cloruros terminales, un ligando $\kappa^1N\text{-}2\text{-hidroxipiridina}$ y un $\kappa^5\text{-Cp}^*$. La estructura molecular de **6** descrita en la bibliografía, que se obtuvo por difracción de rayos-X,²⁸ se muestra en la Figura 7.

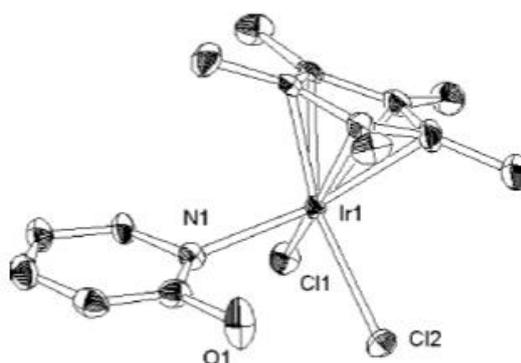


Figura 7. Estructura de rayos X del complejo **6**. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad

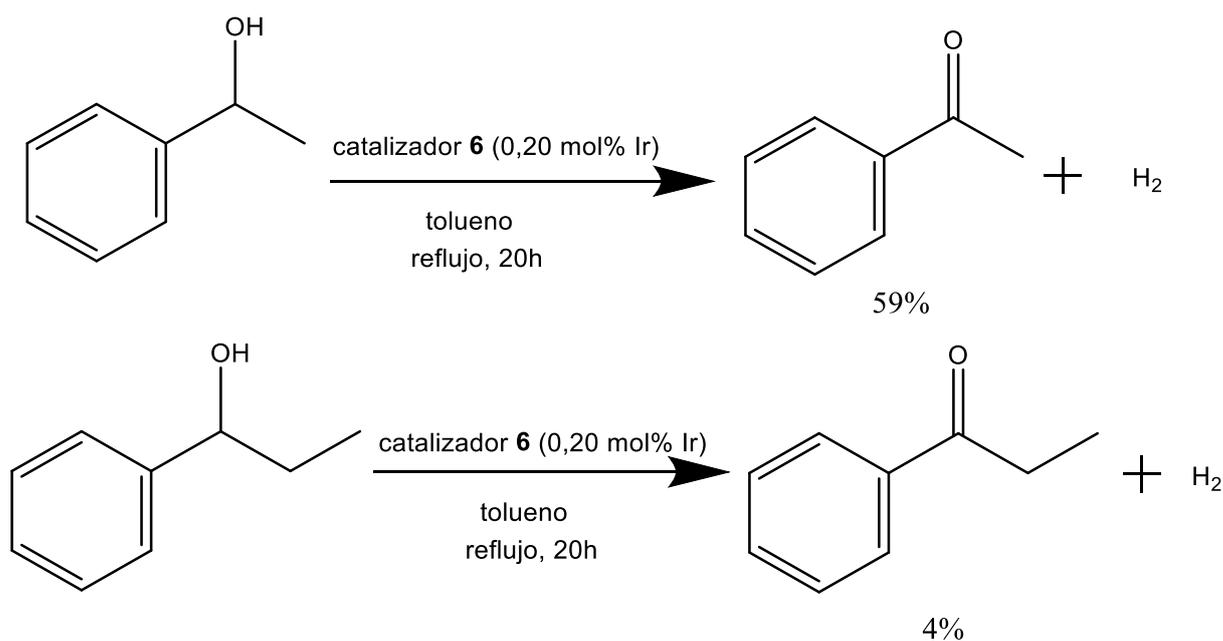
El espectro de RMN de ^1H del complejo **6** muestra (ver sección 8.1), por un lado, la presencia de 2-hidroxipiridina, ya que se puede ver un singulete ancho a 10,53 ppm, que se corresponde al OH de esta, y señales en la zona aromática en el rango de δ de 8,5 a 6,9 ppm, que se corresponden con los 4 hidrógenos inequivalentes del anillo piridina. Por otro lado, aparece un singulete a 1,51 ppm que integra para 15 hidrógenos y se corresponde con grupos metilo del ligando Cp*. El hecho de que esta señal se vea como un singulete, supone que los cinco metilos son equivalentes en RMN, lo que indica que existe rotación alrededor del enlace Ir-Cp*. Se llevaron a cabo los espectros de RMN de ^1H de los reactivos utilizados en la síntesis de **6**, el complejo **5** y 2-hidroxipiridina (ver sección 8.2). Comparando el espectro de ^1H de **6** con el de los reactivos utilizados, se ve que: (i) la señal del ligando Cp* aparece a un δ muy similar al observado en **5** (1,58 ppm en **5** y 1,51 ppm en **6**), (ii) las señales aromáticas del anillo piridina se desapantallan moderadamente en **6** en comparación con las de la 2-hidroxipiridina libre y (iii) la señal del OH se apantalla considerablemente en **6** en comparación con la de la 2-hidroxipiridina libre (13,83 ppm en 2-hidroxipiridina y 10,53 ppm en **6**). También se observa en el RMN de **6** tres señales muy pequeñas a 0,86, 1,24, 5,29 y 7,26 ppm, que corresponden al hexano y al diclorometano usados en la reacción y a la señal residual prótica del cloroformo deuterado utilizado como disolvente para el análisis de RMN.

En cuanto al RMN de ^{13}C , tenemos las señales comprendidas entre 165,7 y 113,3 ppm, que se corresponden a los carbonos de la 2-hidroxipiridina, y las otras dos señales, a 86,6 y 8,7 ppm, a los carbonos del ligando Cp*. De nuevo, el hecho de que aparezca una sola señal para los carbonos del anillo y para los metilos del Cp*, avala la existencia de rotación alrededor del enlace Ir-Cp*.

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C son esencialmente idénticos a los descritos en la bibliografía,²⁸ lo que avala la identidad del complejo **6**.

6.2 Evaluación del catalizador 6 en reacciones de AAD

El grupo de Fujita,²⁷ como se comentó en la Introducción, estudió la actividad catalítica de **6** en reacciones de AAD de una gran variedad de alcoholes secundarios. Este demostró ser muy efectivo, alcanzándose conversiones muy elevadas hacia las respectivas cetonas (75-95 %) en condiciones de tolueno a reflujo (110 °C) y empleando una carga de catalizador muy baja del 0,2 % molar. Decidimos evaluar la actividad del complejo **6** preparado en el laboratorio en la AAD de dos de los sustratos evaluados por Fujita, concretamente 1-feniletanol y 1-fenilpropan-1-ol, usando las mismas condiciones experimentales (Esquema 5). Tras 20 h a temperatura de reflujo, y tras evaporar el tolueno a vacío, se obtuvieron unos residuos aceitosos que se analizaron por RMN de ¹H en CDCl₃. Utilizando como referencia los datos de RMN de los alcoholes de partida y de las cetonas correspondientes (ver secciones 8.3 y 8.4) se pudo establecer la conversión espectroscópica obtenida en cada caso (en los crudos de reacción solo se observó la presencia del alcohol utilizado y de la cetona correspondiente; ver sección 8.5). Así, en la AAD de 1-feniletanol, se obtuvo una conversión hacia acetofenona del 59 % (41 % de 1-feniletanol sin reaccionar), mientras que para el 1-fenilpropan-1-ol apenas se dio conversión hacia la propiofenona (4 %), quedando un 96 % del alcohol de partida sin reaccionar. Estos datos, sobre todo en el caso del 1-fenilpropan-1-ol, contrastan claramente con los descritos por Fujita,²⁷ que describió conversiones del 95 % (AAD de 1-feniletanol) y 92 % (AAD de 1-fenilpropan-1-ol), sin que podamos encontrar una explicación para esta diferencia. En el caso de la AAD de 1-feniletanol, donde obtuvimos una conversión hacia la cetona moderada, nos planteamos llevar a cabo el aislamiento de la cetona por columna cromatográfica (tal y como describe Fujita), sin embargo, esta no se pudo llevar a cabo por cuestiones de tiempo.



Esquema 5. Reacciones de AAD ensayadas utilizando **6** como catalizador.

En lo que se refiere a la utilización del RMN de ^1H para la determinación de la conversión alcanzada, esta parece ser una técnica adecuada, ya que las señales de alcoholes y cetonas se diferencian con claridad (ver secciones 8.3, 8.4 y 8.5). Por ejemplo, la acetofenona, además de las señales aromáticas, presenta solamente un singlete a 2,57 ppm correspondiente al grupo metilo. En el caso del 1-feniletanol, el metilo aparece como un doblete a 1,49 ppm y además se observan las señales del CH (cuatriplete a 4,85 ppm) y del OH (singlete ancho a 2,92 ppm). En el caso de la propiofenona, además de las señales aromáticas, presenta solamente un triplete a 1,22 ppm correspondiente al grupo metilo y un cuatriplete a 3,0 ppm correspondiente al grupo metileno. En el caso del 1-fenilpropan-1-ol, el metilo aparece como un triplete a 0,88 ppm, el metileno a 1,73 ppm como un multiplete y además se observan las señales del CH (triplete a 4,50 ppm) y del OH (singlete ancho a entorno 3 ppm). Mencionar también, que en los espectros analizados de los crudos de reacción (ver sección 8.5), además de las señales del alcohol y la cetona, aparece una señal a 2,36 ppm que muestra que tras la evaporación a vacío todavía ha quedado tolueno sin eliminar.

7. CONCLUSIONES

1. La AAD de alcoholes ofrece la posibilidad de minimizar la formación de residuos (en comparación con la deshidrogenación de alcoholes utilizando oxidantes) y de producir H₂, que tiene una gran importancia a nivel industrial y como fuente de energía alternativa.

2. El método sintético para la obtención [IrCp*Cl₂(κ¹N-2-hidroxi piridina)](**6**) a partir de [IrCp*Cl₂]₂ y 2-hidroxi piridina dio buen resultado, obteniendo el producto deseado con un rendimiento elevado y solamente impurificado con trazas de disolventes.

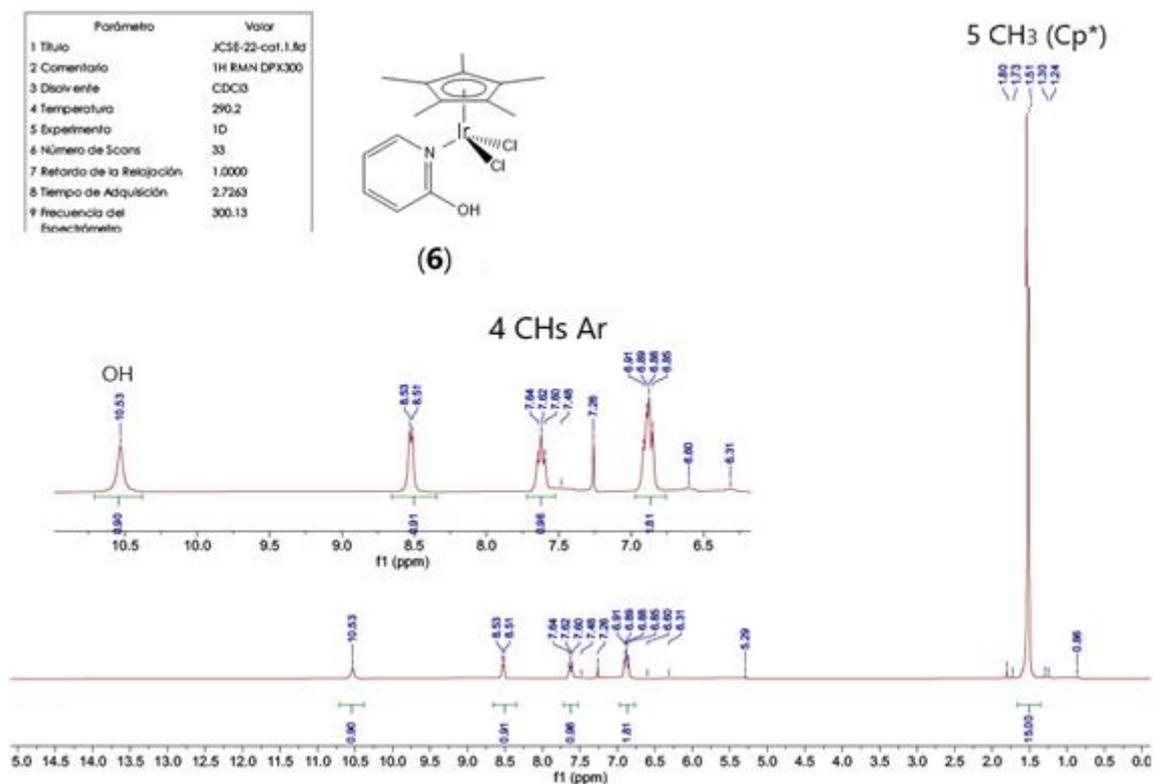
3. La conversión espectroscópica obtenida en la AAD catalítica de 1-feniletanol con el catalizador **6** es moderado (59 %), y el de 1-fenil-1-propanol, muy bajo (4 %). Estos datos, sobre todo en el caso del 1-fenilpropan-1-ol, contrastan claramente con los descritos por Fujita,²⁷ que describió conversiones del 95 % (AAD de 1-feniletanol) y 92 % (AAD de 1-fenilpropan-1-ol), sin que podamos encontrar una explicación para esta diferencia.

4. La caracterización de **6** y la identificación de los productos de deshidrogenación por RMN ha sido satisfactoria.

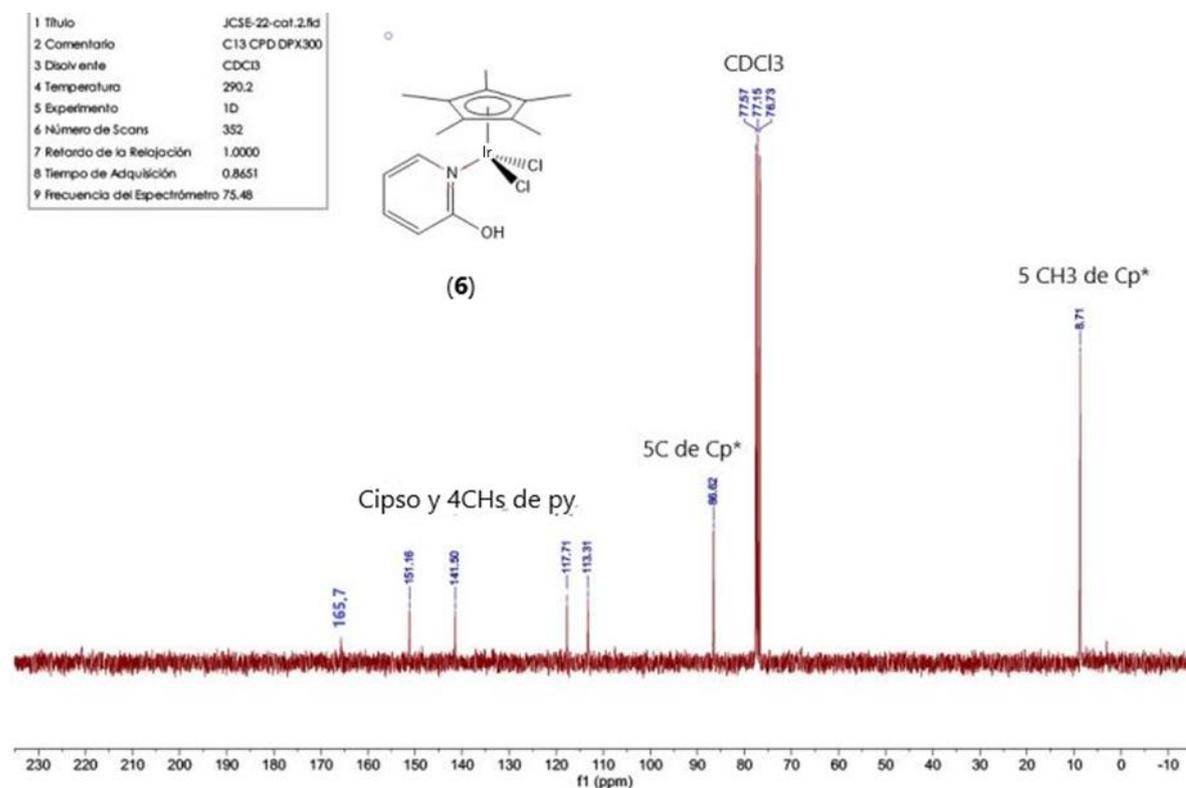
8. ANEXOS

8.1 Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **6**.

^1H RMN de **6** (300MHz; CDCl_3):

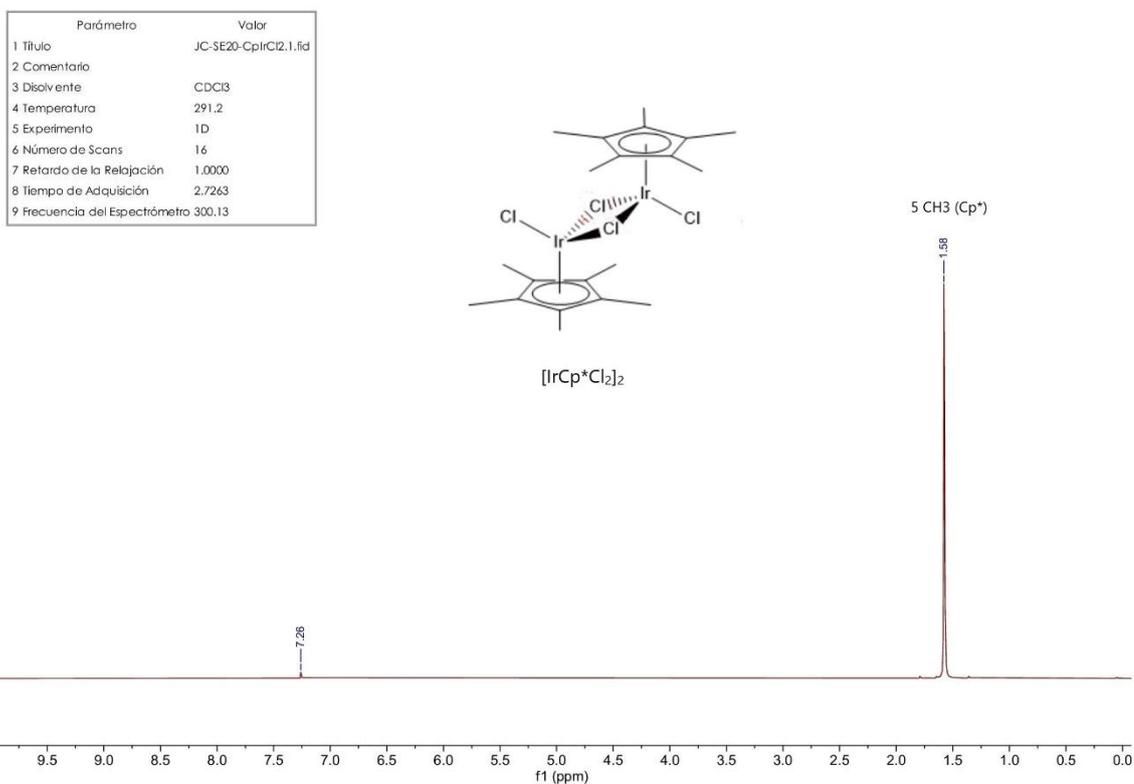


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **6** (75MHz; CDCl_3):

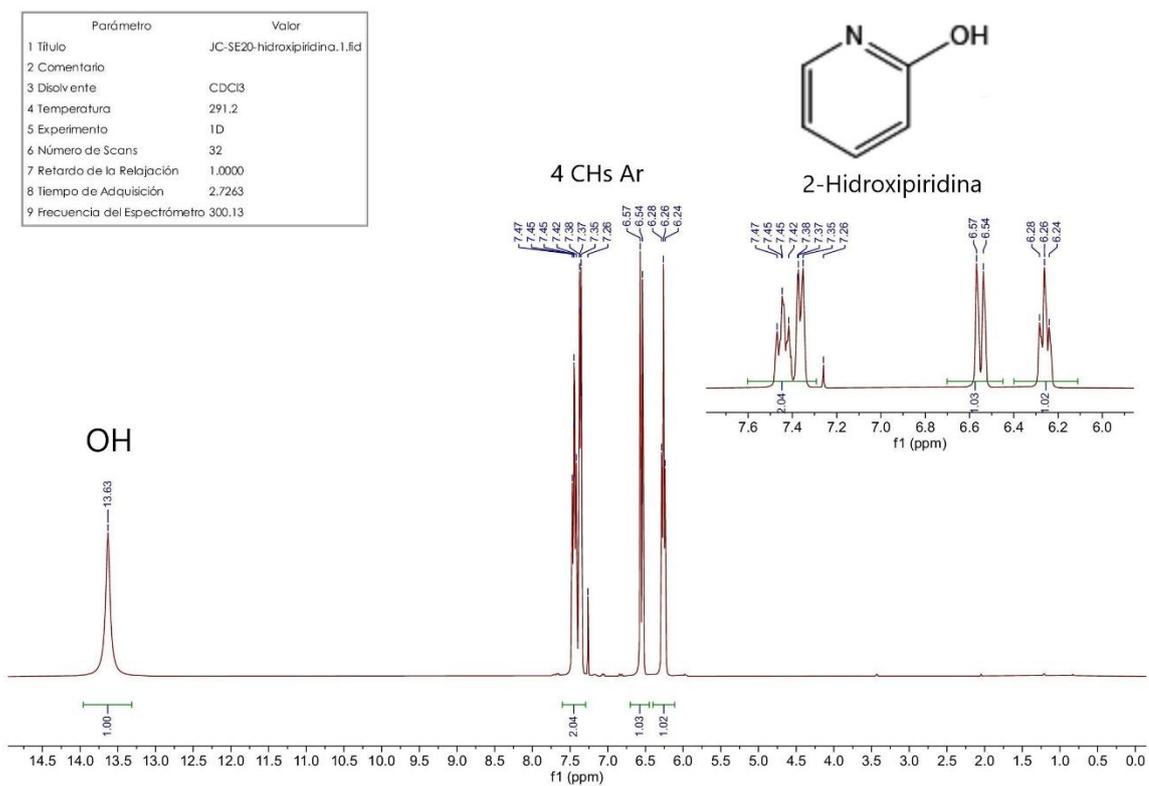


8.2 Espectros de RMN de ^1H de los reactivos utilizados en la síntesis de 6.

^1H RMN de $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (300MHz, CDCl_3):

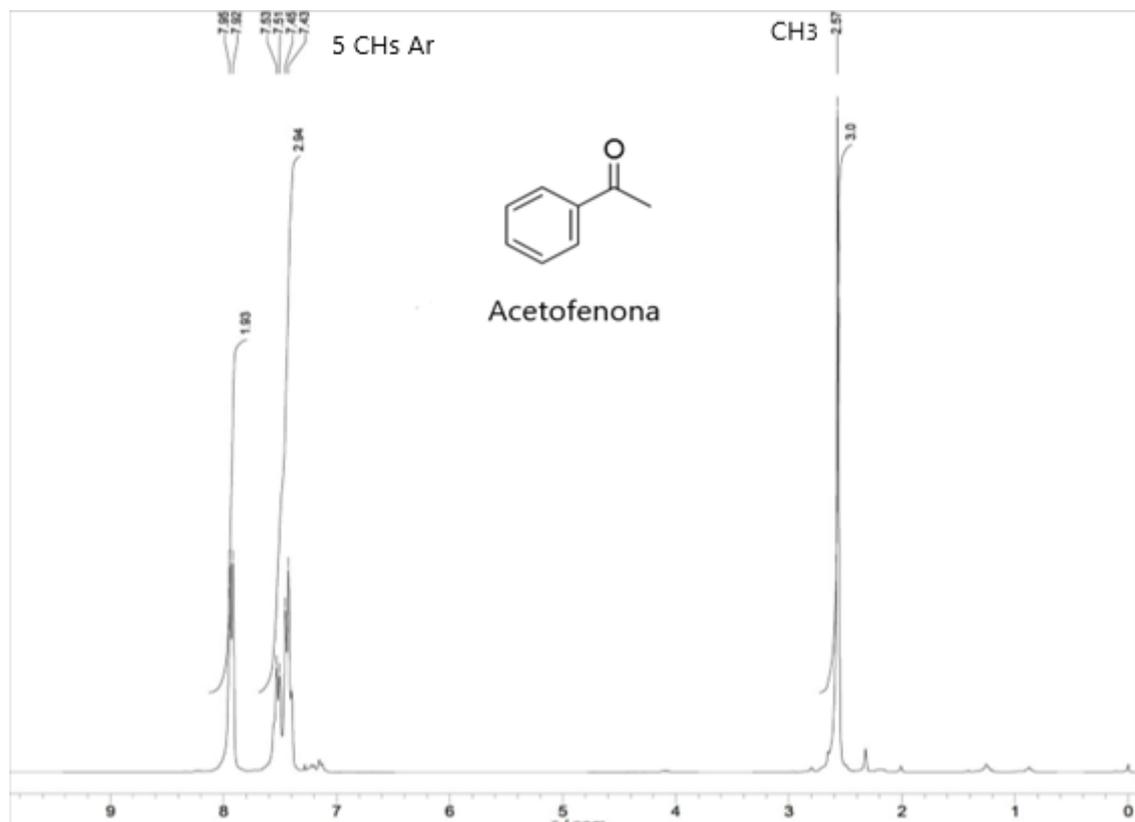


^1H RMN de 2-hidroxipiridina (300MHz, CDCl_3):

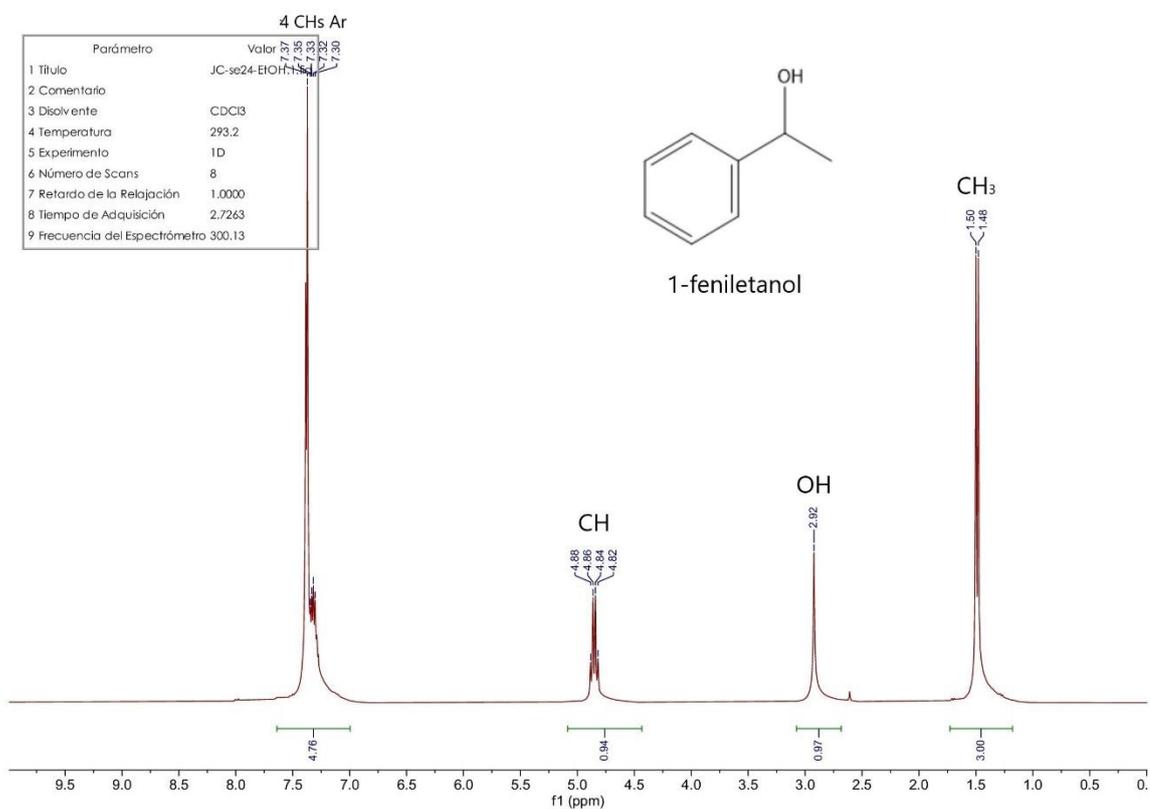


8.3 Espectros de RMN de ^1H de acetofenona y de 1-feniletanol

^1H RMN de acetofenona (270 MHz; CDCl_3): (obtenido de la referencia 27)

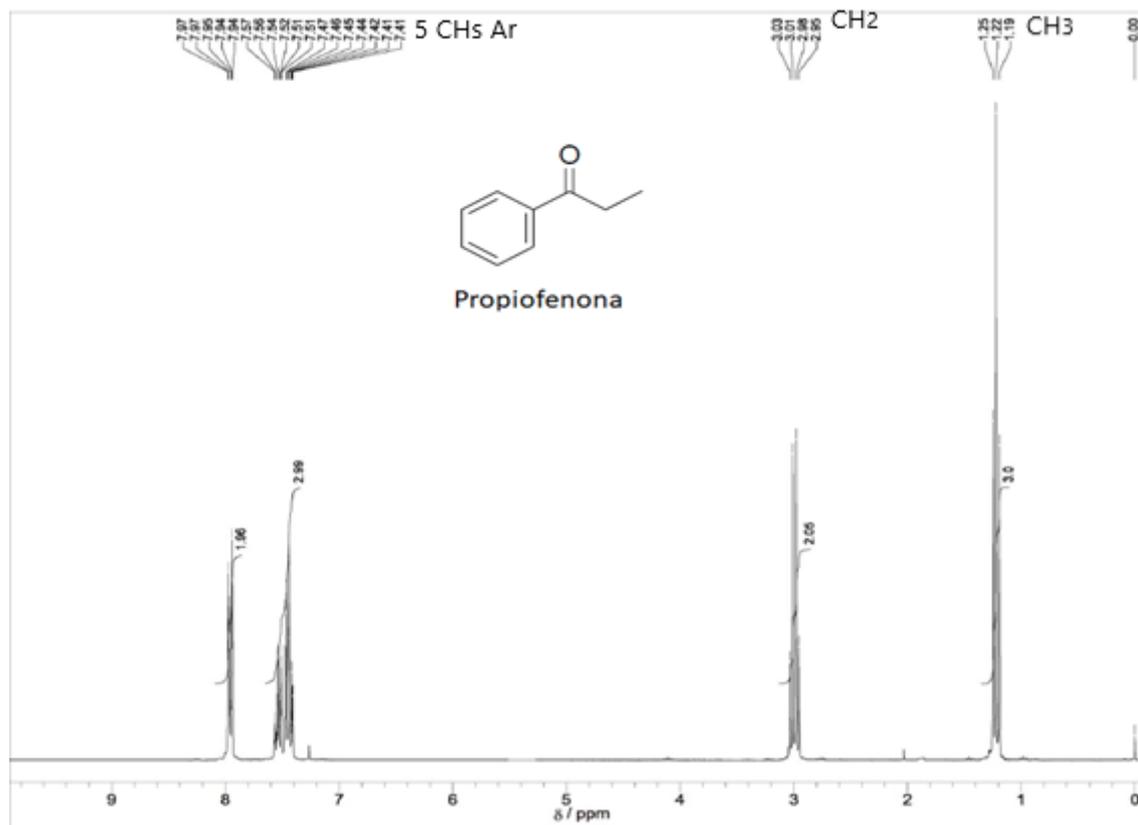


^1H RMN de 1-feniletanol (300 MHz; CDCl_3):

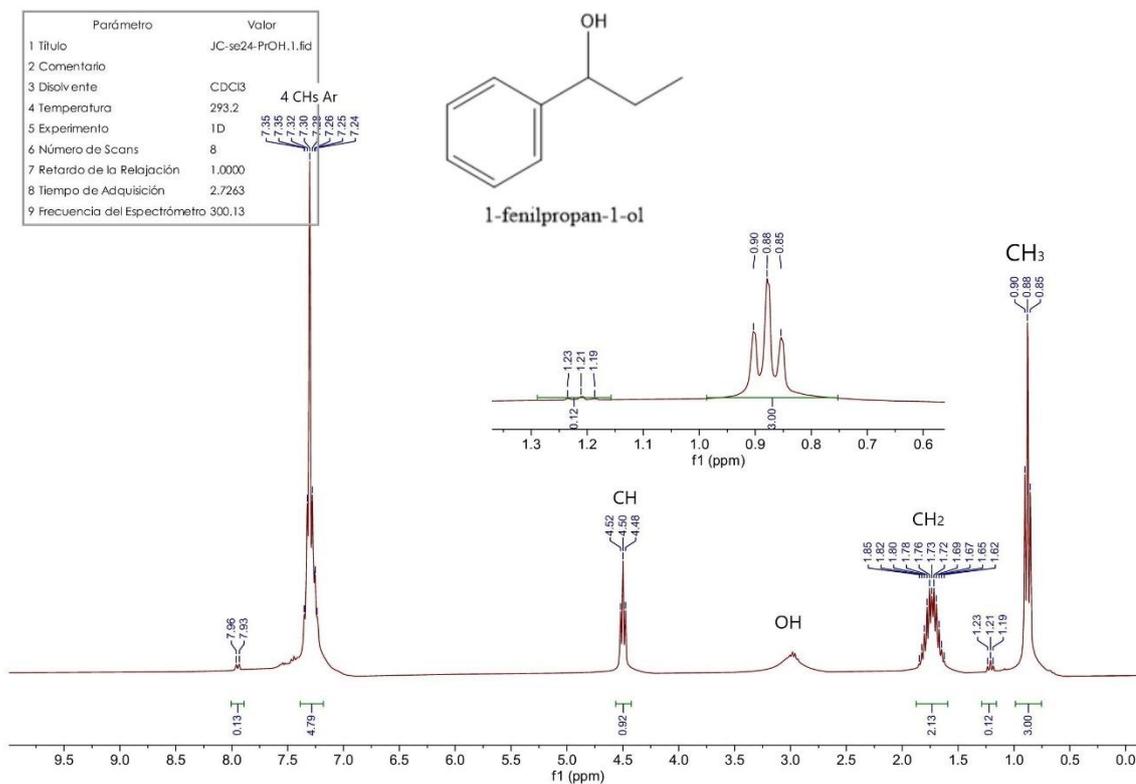


8.4 Espectros de RMN de ^1H de propiofenona y de 1-fenilpropan-1-ol

^1H RMN de propiofenona (270 MHz; CDCl_3): (obtenido de la referencia 27)

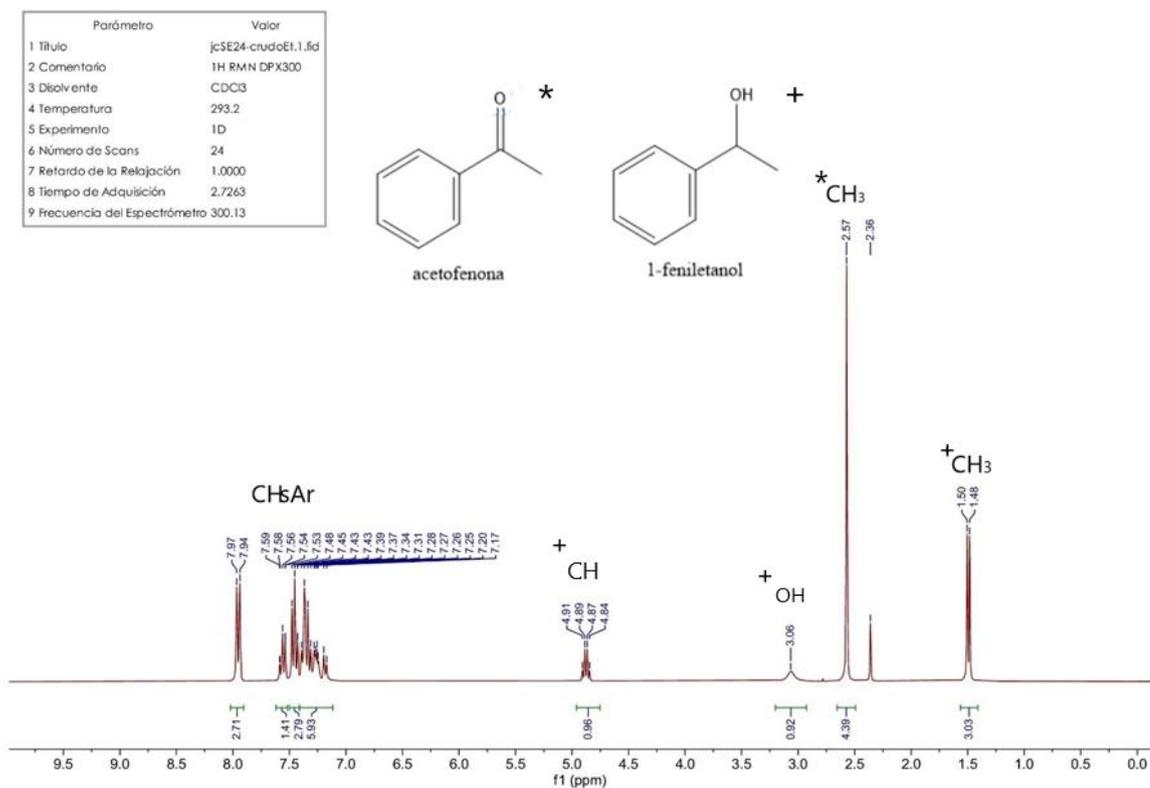


^1H RMN 1-fenilpropan-1-ol (300 MHz; CDCl_3):

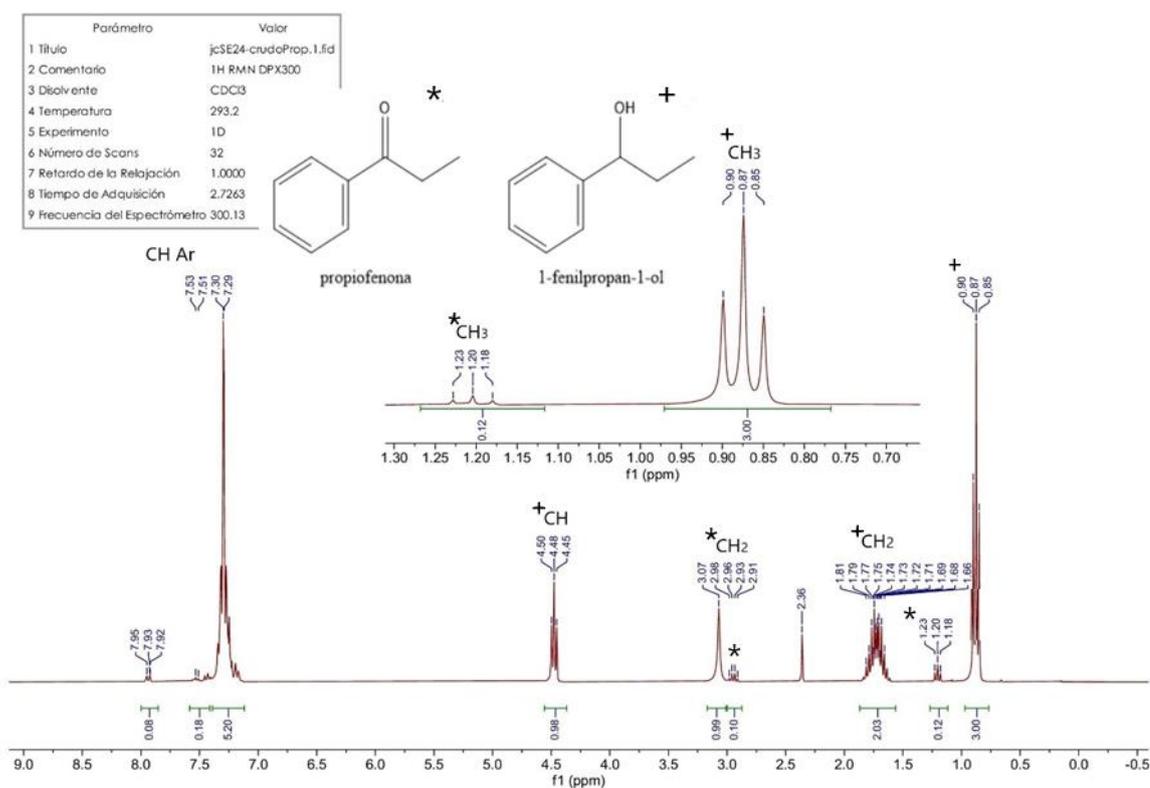


8.5 Espectros de RMN de ^1H de los crudos de reacción de AAD

^1H RMN de la AAD de 1-feniletanol (300 MHz; CDCl_3):



^1H RMN de la AAD de 1-fenilpropan-1-ol (300 MHz; CDCl_3):



9. BIBLIOGRAFÍA

¹Hakim Siddiki, S. M. A.; Toyao, T.; Shimizu, K. Acceptorless dehydrogenative coupling reactions with alcohols over heterogeneous catalysts. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2933–2952.

²Samedova, F. I.; Gasanova, R. Z.; Logmanova, S. B. (2008). *Trend of the development of hydrogenation processes in production of base oils in the 21st century*. *Azarbaycan Neft Tasarrufati*, *11*, 40-45.

³Weitkamp, J. (2012). *Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process*. *ChemCatChem*, *4*(3), 292–306.

⁴Sandra Bencic (2001). *Ammonia Synthesis Promoted by Iron Catalysts*, Michigan State University, Department of Chemistry.

⁵Jeremy Rifkin (2002). *The Hydrogen Economy*, pág. 267, cap. 8.

⁶Trujillo-Quijano, Jose Anibal; Kurian, Merry (2014). *Structural fat for the production of low saturated, zero trans fatty acids margarine, fat spreads, icings, frostings, shortenings and food products*. International Foodstuffs Company LLC, United Arab Emirates.

⁷Li, Yong; Wang, Zheng; Liu, Qingbin (2017). *Progress in homogeneous catalytic hydrogenation of CO₂*. *Youji Huaxue*, *37*(8), 1978-1990.

⁸Agrawal, A., Kumar, V., Pandey, B. D., & Sahu, K. K. (2006). *A comprehensive review on the hydro metallurgical process for the production of nickel and copper powders by hydrogen reduction*. *Materials Research Bulletin*, *41*(4), 879–892.

⁹Dry, M. E. (2002). *The Fischer–Tropsch process: 1950–2000*. *Catalysis Today*, *71*(3-4), 227–241.

¹⁰Durgutlu, A. (2004). *Experimental investigation of the effect of hydrogen in argon as a shielding gas on TIG welding of austenitic stainless steel*. *Materials & Design*, *25*(1), 19–23.

¹¹Block, M. (2004). *Hydrogen as Tracer Gas for Leak Detection*; Sensistor Technologies: Montreal, Canada.

¹²Alberico, E., & Nielsen, M. (2015). *Towards a methanol economy based on homogeneous catalysis: methanol to H₂ and CO₂ to methanol*. *Chemical Communications*, *51*(31), 6714–6725.

¹³Murahashi, S.-I., Ito, K., Naota, T., & Maeda, Y. (1981). *Ruthenium catalyzed transformation of alcohols to esters and lactones*. *Tetrahedron Letters*, *22*(52), 5327–5330.

¹⁴Epron, F., Bion, N., Duprez, D., & Batiot-Dupeyrat, C. (2015). *Steam Reforming of Alcohols from Biomass Conversion for H₂ Production*. *Perovskites and Related Mixed Oxides*, 539–558.

- ¹⁵Crabtree, R. H. (2017). *Homogeneous Transition Metal Catalysis of Acceptorless Dehydrogenative Alcohol Oxidation: Applications in Hydrogen Storage and to Heterocycle Synthesis*. *Chemical Reviews*, 117(13), 9228–9246.
- ¹⁶Sharninghausen, L. S., Campos, J., Manas, M. G., & Crabtree, R. H. (2014). *Efficient selective and atom economic catalytic conversion of glycerol to lactic acid*. *Nature Communications*, 5(1).
- ¹⁷Palkovits, R., Tajvidi, K., Procelewska, J., Rinaldi, R., & Ruppert, A. (2010). *Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts*. *Green Chemistry*, 12(6), 972.
- ¹⁸Gunanathan, C., Ben-David, Y., & Milstein, D. (2007). *Direct Synthesis of Amides from Alcohols and Amines with Liberation of H₂*. *Science*, 317(5839), 790–792.
- ¹⁹Montalbetti, C. A. G. N., & Falque, V. (2005). *Amide bond formation and peptide coupling*. *Tetrahedron*, 61(46), 10827–10852.
- ²⁰Pandey, P., Dutta, I., & Bera, J. K. (2016). *Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: A Mechanistic Perspective*. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, 86(4), 561–579.
- ²¹Tseng, K.-N. T., Kampf, J. W., & Szymczak, N. K. (2015). *Mechanism of N,N,N-Amide Ruthenium(II) Hydride Mediated Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: Inner-Sphere β -H Elimination versus Outer-Sphere Bifunctional Metal–Ligand Cooperativity*. *ACS Catalysis*, 5(9), 5468–5485.
- ²²Robles-Dutenhefner, P. A., Moura, E. M., Gama, G. J., Siebald, H. G. L., & Gusevskaya, E. V. (2000). *Synthesis of methyl acetate from methanol catalyzed by $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{phosphine})_2\text{RuX}]$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{phosphine})_2\text{Ru}(\text{SnX}_3)]$ (X=F, Cl, Br): ligand effect*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 164(1-2), 39–47.
- ²³Ohnishi, Takeshi; Yamakawa, Tetsu; Shinoda, Sumio (1997). *Mechanism and selectivity control of methyl acetate and methyl formate formation from methanol alone with $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5(\text{PPh}_3)]^3-$ as catalyst*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (5), 789–794.
- ²⁴Bhatia, A., & Muthaiah, S. (2018). *Well-Defined Ruthenium Complex for Acceptorless Alcohol Dehydrogenation in Aqueous Medium*. *ChemistrySelect*, 3(13), 3737–3741.
- ²⁵Balaraman, E., Khaskin, E., Leitus, G., & Milstein, D. (2013). *Catalytic transformation of alcohols to carboxylic acid salts and H₂ using water as the oxygen atom source*. *Nature Chemistry*, 5(2), 122–125.
- ²⁶Li, Feng; Sun, Chunlou; Wang, Nana (2014). *Catalytic Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Arylhydrazines and Alcohols for the Synthesis of Arylhydrazones*. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(17), 8031–8039.

²⁷Fujita, K., Tanino, N., & Yamaguchi, R. (2007). *Ligand-Promoted Dehydrogenation of Alcohols Catalyzed by Cp*Ir Complexes. A New Catalytic System for Oxidant-Free Oxidation of Alcohols*. *Organic Letters*, 9(1), 109–111.

²⁸Fujita, K., Kawahara, R., Aikawa, T., & Yamaguchi, R. (2015). *Hydrogen Production from a Methanol-Water Solution Catalyzed by an Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Weakly Basic Conditions*. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(31), 9057–9060.

²⁹Fujita, K., Tamura, R., Tanaka, Y., Yoshida, M., Onoda, M., & Yamaguchi, R. (2017). *Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media Catalyzed by a Water-Soluble Dicationic Iridium Complex Bearing a Functional N-Heterocyclic Carbene Ligand without Using Base*. *ACS Catalysis*, 7(10), 7226–7230.

³⁰Musa, S., Shaposhnikov, I., Cohen, S., & Gelman, D. (2011). *Ligand-Metal Cooperation in PCP Pincer Complexes: Rational Design and Catalytic Activity in Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols*. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(15), 3533–3537.