

Stoccaggio di idrogeno: un problema, diverse soluzioni

INTRODUZIONE

Tra gli enormi problemi che costellano la strada per la transizione, non solo auspicabile ma assolutamente necessaria, verso un'“economia a idrogeno”, lo stoccaggio efficiente di questo vettore energetico rappresenta forse quello di più difficile soluzione e anche il punto più debole dell'intera “filiera idrogeno” che deve prevedere soluzioni, affidabili, economiche e di grande diffusione per quel che riguarda la produzione, la purificazione, l'utilizzazione e, appunto, l'immagazzinamento di questo elemento chimico.

Nonostante i numerosi sforzi fatti finora, non è ancora stata trovata una soluzione che possa dirsi adeguata per un'applicazione generalizzata dell'idrogeno in particolare per quel che riguarda l'industria dell'automobile e dei trasporti in genere. L'immagazzinamento efficiente di questo gas è quindi uno dei maggiori ostacoli alla reale utilizzazione dell'idrogeno quale vettore energetico alternativo ai combustibili fossili. Né l'idrogeno compresso, né quello liquefatto e commercializzato in bombole o in serbatoi criogenici, possono rappresentare la soluzione reale per un'efficiente utilizzazione dell'idrogeno, particolarmente in una prospettiva d'automotività diffusa. Possibili soluzioni, attualmente in corso di studio in numerosi e prestigiosi laboratori di ricerca in America, in Giappone e nell'Europa Occidentale, fanno riferimento a differenti strategie che mirano alla realizzazione di nuovi materiali capaci di immagazzinare al loro interno quantità rilevanti di idrogeno e di poterlo rilasciare in condizioni controllate. Materiali di differente natura e complessità sono stati

* *Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici, Consiglio Nazionale delle Ricerche (ICCOM – CNR)*

presi in considerazione come possibili “serbatoi” alternativi per lo storage di idrogeno. Questi spaziano dall’impiego di composti idrurici metallici sia molecolari che interstiziali, dei nanotubi di carbonio fino a composti del tutto innovativi quali i clatrati di acqua o di solventi organici con essa miscibili e i composti a elevata porosità, quali zeoliti e composti polimerici di natura sia organica che metallorganica. Mentre le tecnologie relative allo stoccaggio in bombole ad alta pressione e quella degli idruri metallici possono dirsi già mature, le altre sono ancora in fase di studio e sperimentazione e lasciano intravedere, soprattutto l’ultima, interessanti potenzialità di impiego.

L’attività di ICCOM-CNR all’interno del progetto FIRENZE HYDROLAB nel periodo 2005-2010 si è rivolta allo studio di metodi per lo stoccaggio fisico e chimico di idrogeno, aprendo due linee di ricerca che hanno avuto sviluppi paralleli e finalità complementari. La prima linea di attività ha riguardato la sintesi, la caratterizzazione e lo studio delle capacità adsorbenti di materiali organometallici polimerici (*Metal-Organic Frameworks, MOFs*) a elevata area superficiale, mentre la seconda linea di ricerca si è focalizzata sull’attivazione chimica di molecole leggere ricche in idrogeno da parte di complessi contenenti metalli di transizione. La deidrogenazione di queste specie in soluzione, mediata da complessi dei metalli del blocco d, può portare alla liberazione di H₂ e alla formazione di idruri metallici come sottoprodotto del processo catalitico.

I due percorsi di studio verranno descritti nei paragrafi successivi.

(A) MATERIALI METALLORGANICI MICROPOROSI (MOFS)

E STOCCAGGIO FISICO DI IDROGENO

I *metallorganic frameworks* (MOFs) sono un’importante classe di materiali microporosi cristallini ad alta area superficiale e a bassa densità, con potenziali applicazioni nel campo della catalisi eterogenea, della purificazione e dell’immagazzinamento di gas. In questi materiali (fig. 1) la crescita nelle tre dimensioni di un’unità ripetente formata da una parte metallica denominata SBU (*secondary building unit*) coniugata a un “connettore” generalmente di natura organica genera strutture tridimensionali di complessità crescente e di natura porosa. Le strutture cristalline regolari che si ottengono presentano cavità ordinate e identiche al loro interno, i pori del materiale, in cui l’idrogeno o altri gas possono essere intrappolati nelle condizioni di lavoro ed essere rilasciati in condizioni di esercizio. Le aree superficiali interne di taluni di questi materiali sono molto più grandi di quelle misurate in materiali polimerici del carbonio come i nanotubi o in altri materiali porosi inorganici come

le zeoliti (silicati, naturali o di sintesi). Le superfici interne di queste strutture porose possono raggiungere l'incredibile valore di 5000 m²/g. Non solo nella letteratura scientifica, ma anche nel catalogo dei *chemicals* commercialmente disponibili di alcuni produttori chimici, esiste già un gran numero di questi materiali, che stanno attraendo un enorme e crescente interesse, a partire dal capostipite MOF-5 (preparato nel 1999 da Omar Yaghi e collaboratori (Li et al., 1999) e attualmente messo sul mercato da BASF AG, licenziataria del brevetto di produzione) fino a varianti più complesse contenenti cores di natura eterociclica. A partire dai molteplici mattoni elementari che sono alla base della costruzione del MOF e dei connettori organici o elemento-organici, la varietà di reticoli 3D ottenibili è pressoché infinita. La natura dello spaziatore (*spacer*) organico che separa due SBU ha una profonda influenza sull'area superficiale e sulle dimensioni delle cavità interne, così come la geometria di coordinazione attorno allo ione metallico, che porta per uno stesso catione metallico alla realizzazione di differenti SBU. Misure di adsorbimento di idrogeno in questi materiali eseguite alla temperatura dell'azoto liquido (-195 °C) hanno rivelato che la quantità di gas immagazzinato può raggiungere il 7.5% in peso, un valore che, se realizzato a temperatura ambiente, renderebbe il MOF già appetibile per l'industria automobilistica.

L'adsorbimento della molecola H₂ all'interno delle cavità porose del MOF è di natura fisica, e si basa sull'esistenza di interazioni deboli (caratterizzate quindi da un'energia di legame molto più bassa di quella che si ha nel caso dell'adsorbimento chimico) tra l'idrogeno e le varie componenti del reticolo metallorganico. Per questo la frontiera della ricerca in questo settore punta a creare nuove strutture reticolari in cui le interazioni deboli all'interno dei pori siano le più numerose possibili, per riuscire così a trattenere efficacemente il fugace idrogeno. In figura 1 sono illustrate alcune delle geometrie ottenibili con leganti organici contenenti gruppi carbossilici (-COO⁻) che derivano essenzialmente dalle ricerche svolte dal gruppo di Omar Yaghi negli USA. I vertici dei cubi sono, in questa classe di composti, sempre costituiti da gruppi Zn₄O tenuti insieme da gruppi funzionali carbossilato che agiscono come leganti a ponte tra due SBU Zn₄O. Le sfere gialle rappresentano il volume libero massimo all'interno di un poro. All'aumentare delle dimensioni del legante organico, anche i volumi liberi aumentano, permettendo un vero e proprio design su misura della porosità del materiale.

L'attività di ICCOM-CNR in questo settore si è concentrata sulla sintesi di MOFs di magnesio contenenti lo spaziatore formiato (HCOO⁻), il più semplice residuo che si possa immaginare per un derivato di un acido carbossilico. Sintesi solvotermiche realizzate in autoclavi in acciaio inox con *beaker*

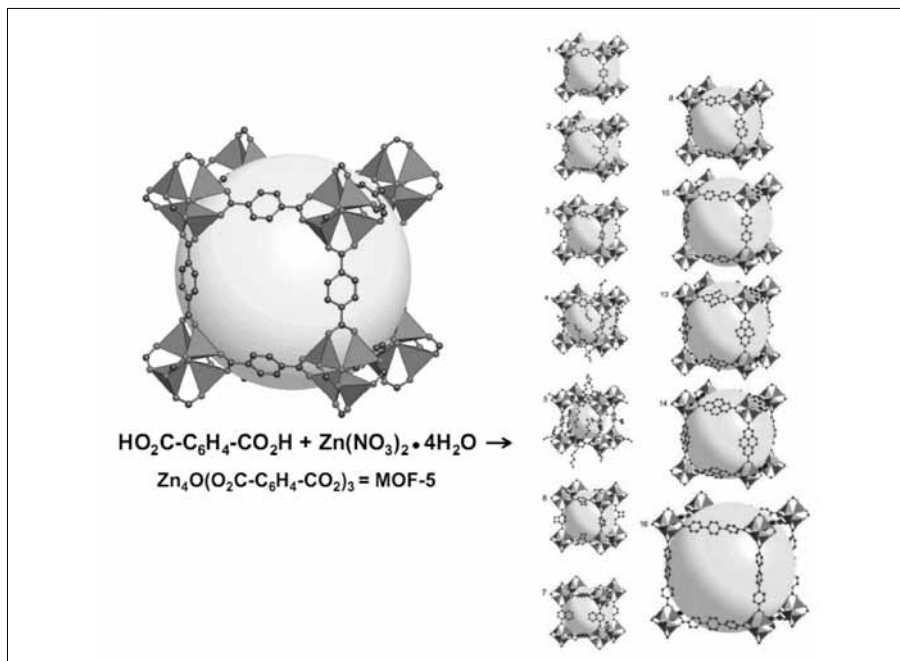


Fig. 1 Esempi di Metal-Organic frameworks (MOFs)

interno in Teflon e con pressione interna auto-generata dal riscaldamento in ambiente chiuso fino a 140 °C di soluzioni di N,N-dimetilformamide (DMF) da sali idrati di magnesio quali, in particolare, il perclorato di magnesio idrato $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in ambiente acido hanno portato alla formazione di un nuovo formato polimerico di magnesio di formula minima $\{\text{H}[\text{Mg}(\text{HCOO})_3] \supset \text{NH}(\text{CH}_3)_2\}_\infty$ (Rossin et al., 2008; Rossin et al., 2011). La struttura 3D presenta *cavità cubiche* costituite da ioni formiato (HCOO^-) che si dispongono con i due atomi di ossigeno dello stesso residuo carbossilico a ponte tra 2 ioni $\text{Mg}(\text{II})$ tra loro adiacenti, che occupano i vertici del cubo (fig. 2). All'interno di ciascuno di questi cubi è presente una molecola di dimetilammina $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$, derivante dall'idrolisi acida del solvente DMF. L'elettroneutralità della struttura è garantita dalla presenza di protoni (la cui collocazione non può essere esattamente determinata attraverso la tecnica sperimentale della diffrazione di raggi X).

Questo composto può essere attivato per riscaldamento a 180 °C per 72 h in alto vuoto, per generare, dopo rimozione della dimetilammina presente all'interno dei pori, un reticolo 3D microporoso, con area superficiale interna BET elevata (intorno ai 450 m²/g). Misure di adsorbimento di H₂ ad alta pressione (nell'intervallo 0-80 bar) hanno dimostrato una modesta capacità

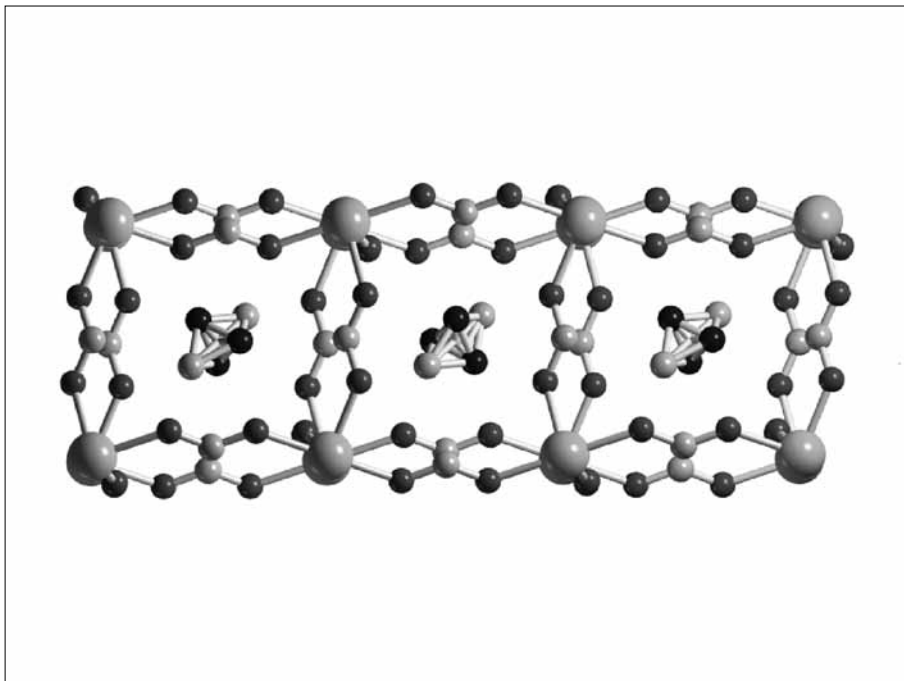


Fig. 2 *Struttura 3D del formiato di magnesio* $\{H[Mg(HCOO)_2] \supset NH(CH_3)_2\}_\infty$ (la dimetilammina nelle cavità cubiche è disordinata). Il reticolo è classificato come trigonale (gruppo spaziale $R-3c$)

di stoccaggio a temperature criogeniche (77 K), pari allo 0.8 % in peso, a $p_{H_2} \approx 30$ bar (fig. 3).

In condizioni sperimentali differenti, utilizzando una miscela DMF/ H_2O come solvente, è possibile sintetizzare un differente formiato polimerico tridimensionale di formula minima $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (fig. 4). In questo caso, il nuovo formiato diidrato ha reticolo *monoclinico*, e gruppo spaziale $P2_1/c$. Unità " $Mg(H_2O)_4(\mu-HCOO)_2$ " si alternano formando una rete 3D attraverso la coordinazione a ponte dei gruppi formiato.

Misure di adsorbimento di H_2 e CO_2 sono state condotte anche su $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ attivato dopo riscaldamento a 300 °C, per valutare le prestazioni di questo composto nell'adsorbimento di gas. I risultati si sono dimostrati ancora una volta modesti per quello che riguarda l'idrogeno. Probabilmente, la scarsa capacità di adsorbimento può trovare spiegazioni nelle accresciute dimensioni dei pori che, dopo l'attivazione termica e relativa formazione della specie anidra $Mg(HCOO)_2$ sono troppo grandi, e non permettono quindi un'efficace interazione con l'idrogeno. Il valore massimo re-

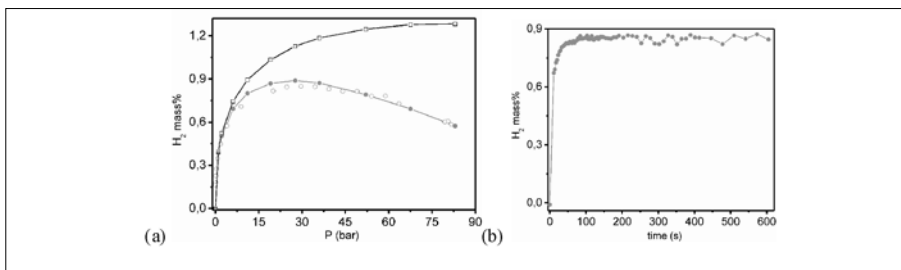


Fig. 3 (a) Isotherme di adsorbimento di H_2 in $H[Mg(HCOO)_3]$, risultante dall'attivazione termica di $H[Mg(HCOO)_3] \supset NH(CH_3)_2$. (b) dipendenza dell'adsorbimento dal tempo, a $T = 77\text{ K}$ e $p_{H_2} = 10\text{ bar}$

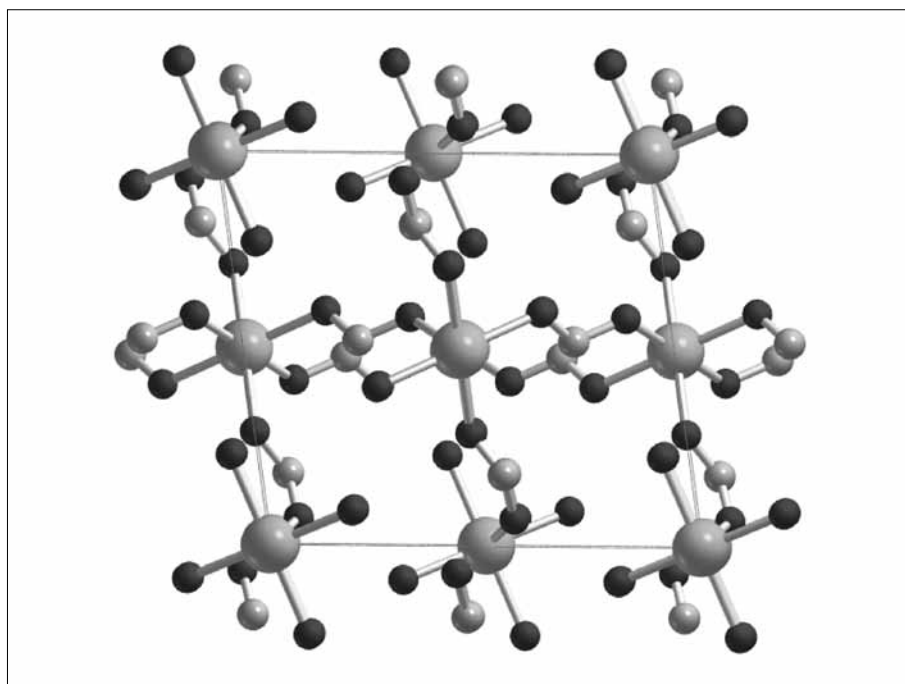


Fig. 4 Struttura del formiato di magnesio idrato $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

gistrato è di appena lo 0.07% in peso a 77 K e $p_{H_2} = 0.7\text{ bar}$, troppo basso per rendere il materiale utile da un punto di vista applicativo. Dato che le proprietà di fisisorbimento dipendono fortemente oltre che dal materiale anche dalla natura chimica e fisica del substrato che si intende adsorbire, non è affatto sorprendente che si abbia un assorbimento assai più efficiente passando al

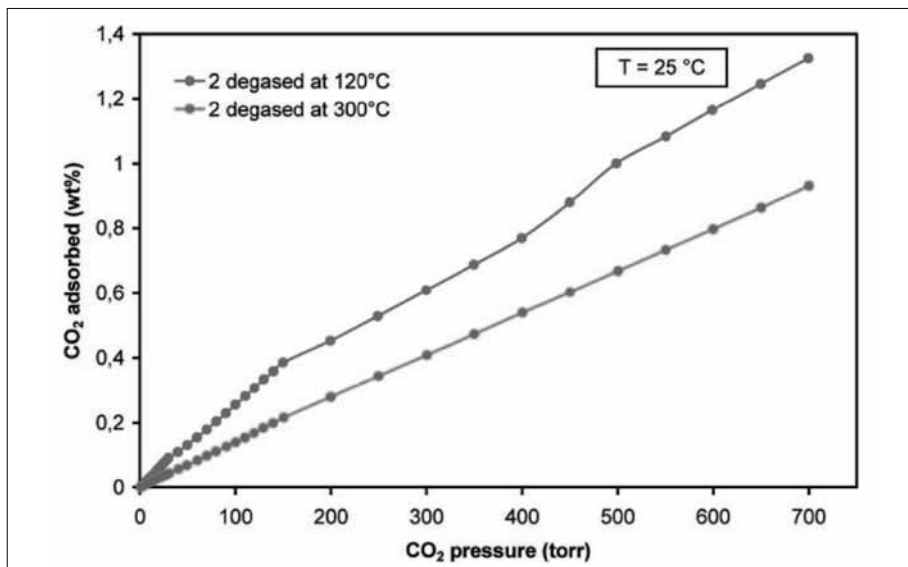
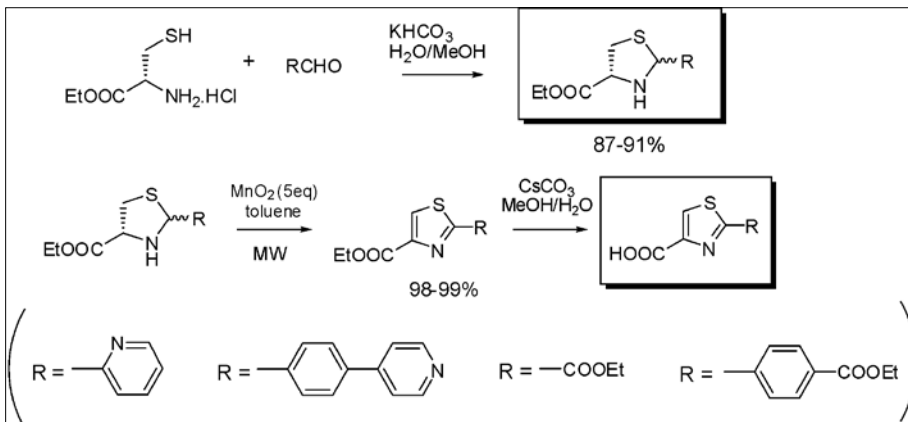


Fig. 5 Isoterme di adsorbimento di CO₂ su Mg(HCOO)₂·2H₂O

biossido di carbonio. Infatti, per quel che riguarda CO₂, l'interazione molecola ospite / reticolo sembra essere maggiore, probabilmente perché all'adsorbimento fisico si sovrappone adesso un più efficiente adsorbimento *chimico* (in questo caso non c'è dipendenza dalla dimensione dei pori). Il valore limite registrato a $p_{\text{CO}_2} = 0.7$ bar (valore massimo di pressione raggiungibile con lo strumento a disposizione) e a temperatura ambiente è pari all'1.32% in peso (fig 5), ma la quantità adsorbita potrebbe essere ben maggiore a pressioni di gas superiori a quella ambiente, la qual cosa è in corso di validazione. La maggiore polarità di CO₂ rispetto all'idrogeno facilita ovviamente la reazione chimica con il formiato. Le reazioni sono tutte reversibili.

Alla luce di questi risultati, questi materiali potrebbero avere applicazioni promettenti per realizzare dispositivi di purificazione/separazione di miscela H₂/CO₂ attraverso un adsorbimento selettivo. L'anidride carbonica rimarrebbe intrappolata nel MOF, mentre l'idrogeno sarebbe libero di fluire attraverso una membrana permeabile contenente i formiati al suo interno. Ricerche in questo ambito sono in programma nel nostro laboratorio, soprattutto per quel che riguarda la purificazione di miscele equimolecolari CO₂/H₂ ottenute dalla decomposizione catalitica dell'acido formico.

Il design razionale di uno spaziatore organico per la sintesi dei MOFs è fondamentale per l'ottenimento di materiali porosi funzionali. In questo



Schema 1 Sintesi di tiazolidine e tiazoli polidentati per il design di MOFs funzionali

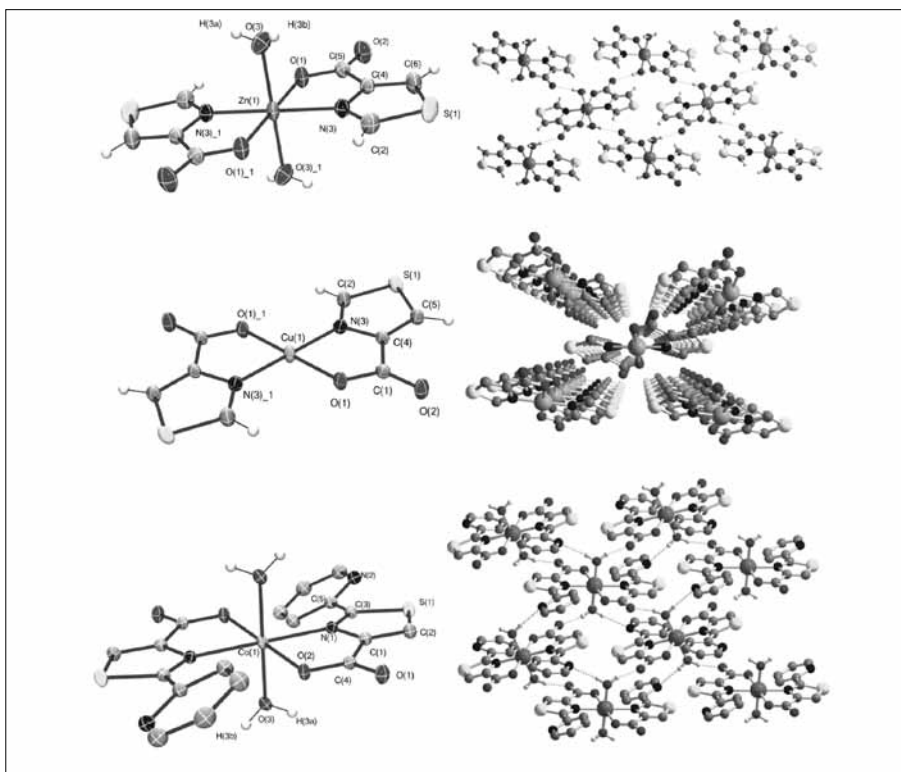


Fig. 6 Alcuni esempi di complessi ottenuti con leganti tiazolici e relativo packing tridimensionale del reticolo cristallino

contesto, ICCOM-CNR ha messo a punto una metodologia di sintesi organica per la produzione su grande scala (dell'ordine di grammi) di leganti polidentati contenenti anelli eterociclici tiazolici e/o tiazolidinici (schema 1; Di Credico et al., 2011) da utilizzarsi come materiali di partenza per la sintesi di polimeri di coordinazione con ioni metallici di transizione del blocco 3d.

Le capacità coordinanti di alcune di queste molecole sono state testate in reazioni idrotermiche con tipici sali inorganici di ioni bivalenti della prima serie di transizione: Zn(II), Co(II) e Cu(II). I complessi di coordinazione risultanti formano unità discrete legate tra loro da numerosi legami idrogeno intermolecolari, che conferiscono al solido proprietà "pseudo-polimeriche" (solubilità bassa o nulla anche in solventi molto polari come l'acqua). Nella figura 6 sono riportati alcuni esempi di strutture cristalline di tali composti (Rossin et al., 2011), ottenute tramite diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Le geometrie di coordinazione attorno al metallo sono molteplici e vanno dalla planare quadrata per i complessi di Cu(II), all'ottaedrica per gli ioni complessi di Zn(II) e Co(II). La sintesi in ambiente acquoso favorisce il mantenimento di molecole di acqua coordinate all'ione metallico anche dopo la reazione con il legante organico. Le numerose interazioni deboli tra molecole adiacenti sono favorite dalla presenza della molecola H₂O nella sfera di coordinazione dello ione metallico.

Con l'acido tiazolidino-2,4-dicarbossilico è stato ottenuto un vero e proprio MOF (fig. 7), contenente ioni Co(II) a coordinazione ottaedrica legati uno all'altro da ponti di coordinazione formati dal legante tridentato (O,N,O) (Rossin et al., 2011). Il composto è chirale; l'attività ottica contenuta nel legante (otticamente puro) si mantiene anche nel materiale polimerico finale. Isotherme di adsorbimento di CO₂ (fig. 8) hanno rivelato una buona capacità adsorbente (4.7 % in peso, a T = 0 °C e p_{CO2} = 1 torr). Il materiale è praticamente non poroso, pertanto l'adsorbimento di idrogeno è nullo. Studi ulteriori sulle sue capacità catalitiche in reazioni di ossidazione stereoselettiva di substrati organici come alcoli e olefine con O₂ molecolare sono in corso di approfondimento al momento attuale, al fine di trovare altre applicazioni pratiche di questo interessante materiale.

(B) STOCCAGGIO CHIMICO DI IDROGENO: ATTIVAZIONE
DI AMMONIACA-BORANO E AMMINO-BORANI CON FRAMMENTI
ORGANOMETALLICI DI TRANSIZIONE

Composti contenenti elementi leggeri del "gruppo delle Terre" come alluminio e boro combinati con quantità variabili di idrogeno sono al centro di un'intensa

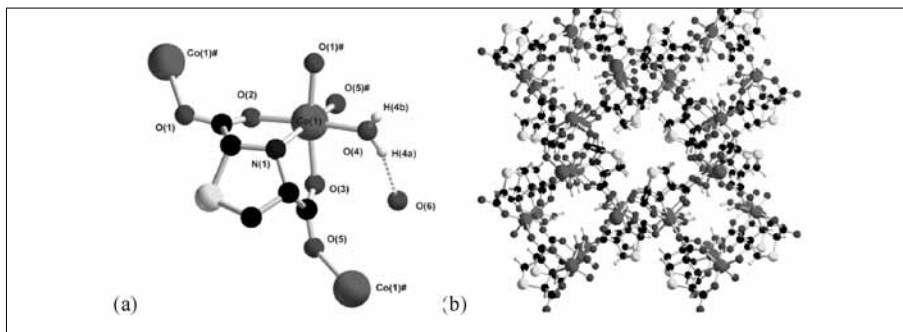


Fig. 7 Il composto polimerico $[Co(L-RR)(H_2O) \cdot H_2O]_{\infty}$, con $L-RR = (2R,4R)$ -tiazolidina-2,4-dicarbossilato. (a) Geometria di coordinazione del metallo. (b) Reticolo 3D risultante allo stato solido

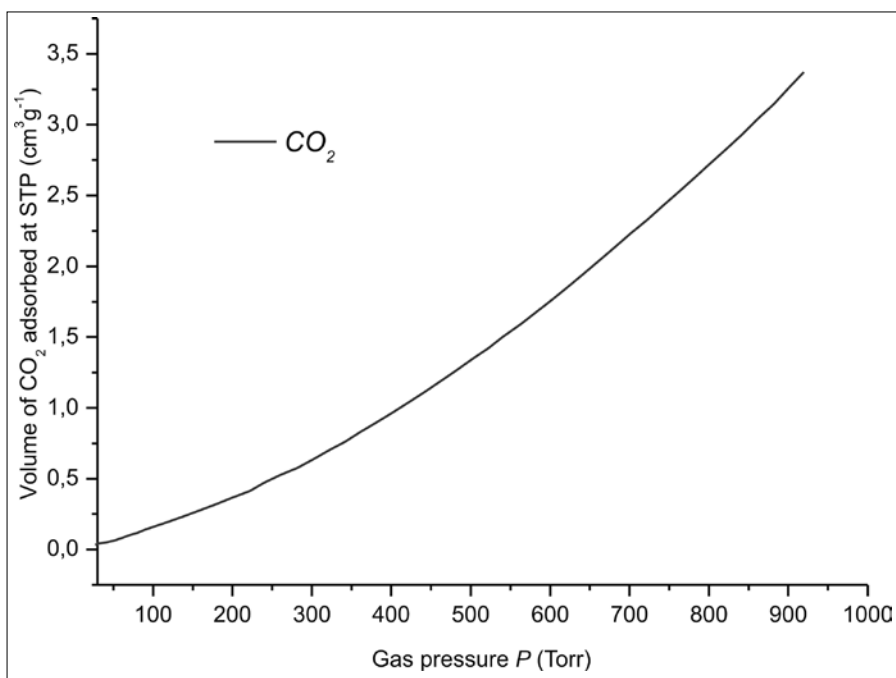
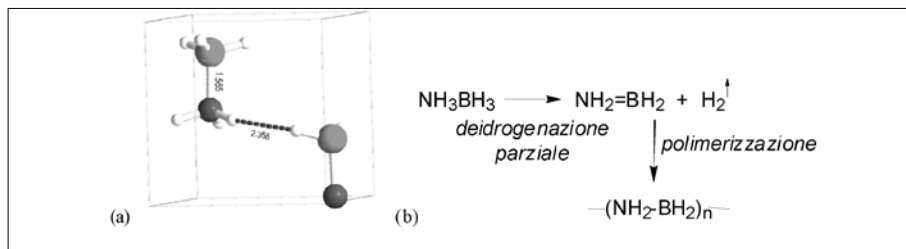


Fig. 8 Isotherma di adsorbimento di CO_2 in $[Co(L-RR)(H_2O) \cdot H_2O]_{\infty}$, in seguito a pre-trattamento di attivazione termica (che elimina l'acqua inizialmente presente, formando la specie anidra $[Co(L-RR)]_{\infty}$)

attività di ricerca negli ultimi anni. Infatti, l'alta percentuale in peso di idrogeno ivi contenuto rende questi composti particolarmente interessanti come serba-



Schema 2 (a) Struttura allo stato solido del complesso ammiaca-borano (AB) che evidenzia la presenza di legami idrogeno intermolecolari tra H protonici (acidi) e H idrurici (basici). (b) Processo di produzione di idrogeno e polimerizzazione (irreversibile) di AB a temperature superiori a 120 °C

toi chimici di idrogeno, soprattutto in vista di una loro possibile utilizzazione nell'industria automobilistica che richiede un serbatoio dal peso più ridotto possibile. Tra le varie opzioni possibili, un materiale promettente per questo scopo è l'ammiaca-borano (NH_3BH_3 , AB), un solido leggero e inerte con un'alta percentuale in peso di idrogeno (19.6 wt %) e di basso costo. La decomposizione termica di AB genera fino a 3 equivalenti di H_2 gassoso oltre a sottoprodotti polimerici e oligomerici di varia natura tra cui borazine, $(\text{BN})_x$, e altri polimeri BN parzialmente idrogenati (schema 2). La letteratura recente raccoglie un numero crescente di esempi di attivazione di AB o ammino borani di formula generale $\text{NR}_x\text{H}_{3-x}\text{BH}_3$ (con R = catena organica lineare o ciclica e $x = 1,2$) a opera di frammenti organometallici contenenti metalli del blocco *d*.

Data l'esperienza pluriennale di ICCOM-CNR nella sintesi e caratterizzazione tramite tecniche spettroscopiche (NMR, IR), di diffrazione di raggi X e computazionali di composti organometallici e in particolare di idruri classici e non classici (Peruzzini e Poli, 2001), sembrò naturale, nell'ambito del progetto FIRENZE HYDROLAB, estendere le competenze e le conoscenze maturate nella chimica degli idruri metallici verso lo studio del processo di attivazione di ammino-borani. L'idea alla base di questo secondo filone di ricerca è stata quella di iniziare a studiare la reattività di frammenti organometallici contenenti leganti polifosfinici ad alta flessibilità con AB e ammino-borani, per trovare un sistema catalitico efficiente nel promuovere la reazione di deidrogenazione di AB e di molecole a essa collegate anche a temperature prossime a quella ambiente. Risultati interessanti si sono ottenuti con il composto $[\text{Ir}(\text{dppm})_2]\text{OTf}$ [dppm = bis(difenilfosfino)metano; OTf = trifluorometansolfonato $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$] (Rossin et al., 2009). L'interazione del precursore di Ir(I) con AB porta a formazione di idrogeno a partire da -40 °C, mentre i prodotti termodinamicamente stabili sono i corrispondenti idruri di Ir(III)

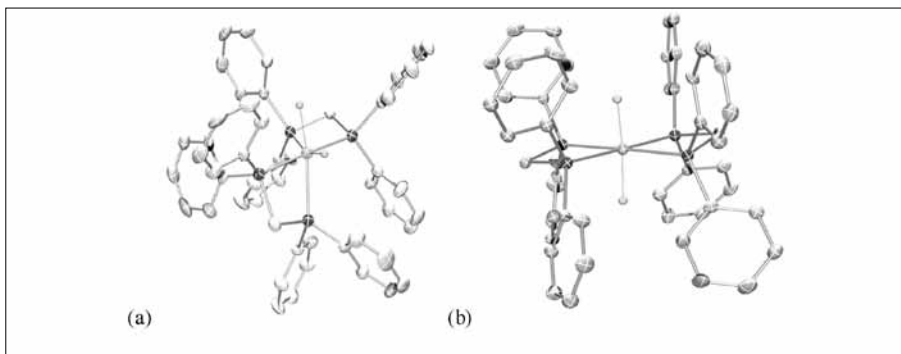


Fig. 9 Struttura ottenuta da diffrazione di raggi X su cristallo singolo di *cis*- e *trans*-bis(idruri) di Ir(III) ottenuti a temperatura ambiente per interazione di $[\text{Ir}(\text{dppm})_2]^+$ con AB

(fig. 9) che si formano dopo un iniziale processo di addizione ossidativa di un legame B-H di AB, come confermato da calcoli teorici DFT utilizzati per il *modeling* della reazione (fig. 10). Studiando la reazione di AB con il complesso di iridio(I) a bassa temperatura mediante analisi spettroscopica NMR in situ, è stato possibile individuare già alla temperatura di $-80\text{ }^\circ\text{C}$ una specie intermedia negli spettri ^{31}P - e ^1H -NMR di tipo *cis*-monoidrurica, che successivamente a temperatura più elevata evolve verso i bis(idruri) finali *cis*- e *trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{dppm})_2]\text{OTf}$. Si ritiene che questo intermedio derivi da un'interazione iniziale dello ione metallico con il legame B-H di AB, che rappresenta la sezione più elettrone-rica di tutta la molecola. La rottura del legame B-H porta a un complesso di Ir(III) con un legante ammino-borile ($-\text{BH}_2\text{NH}_3$) adiacente a un legante idruro. La barriera di attivazione calcolata è molto bassa (4.3 kcal/mol) e il prodotto monoidrurico è termodinamicamente stabile ($\Delta E = -14.1\text{ kcal/mol}$), pertanto la reazione di attivazione del legame B-H risulta spontanea anche a temperature criogeniche.

Attualmente è in corso di studio la reazione di attivazione di AB con composti a tipologia *pincer* PCP contenenti come atomi centrali metalli del gruppo 10 e aventi formula generale $[(^{\text{tBu}}\text{PCP})\text{M}]^+$ [$^{\text{tBu}}\text{PCP} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{P}^{\text{tBu}}\text{Bu}_2)_2$, $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$, Pd^{II} , Pt^{II} , vedi schema 3] (Levina et al., 2011; Rossin et al., 2011). Risultati preliminari hanno evidenziato reattività diverse al variare del metallo centrale: mentre per nichel l'attivazione porta facilmente alla formazione di H_2 , del corrispondente idruro $(^{\text{tBu}}\text{PCP})\text{M}(\text{H})$ e polimerizzazione di AB per dare poliborazani lineari/ciclici di formula $[\text{BH}_2\text{-NH}_2]_x$ (come evidenziato dalla spettroscopia ^{11}B -NMR), con palladio si ha formazione di H_2 molecolare accompagnato da una nuova specie metallica non idrurica, la cui caratterizzazione è ancora in corso.

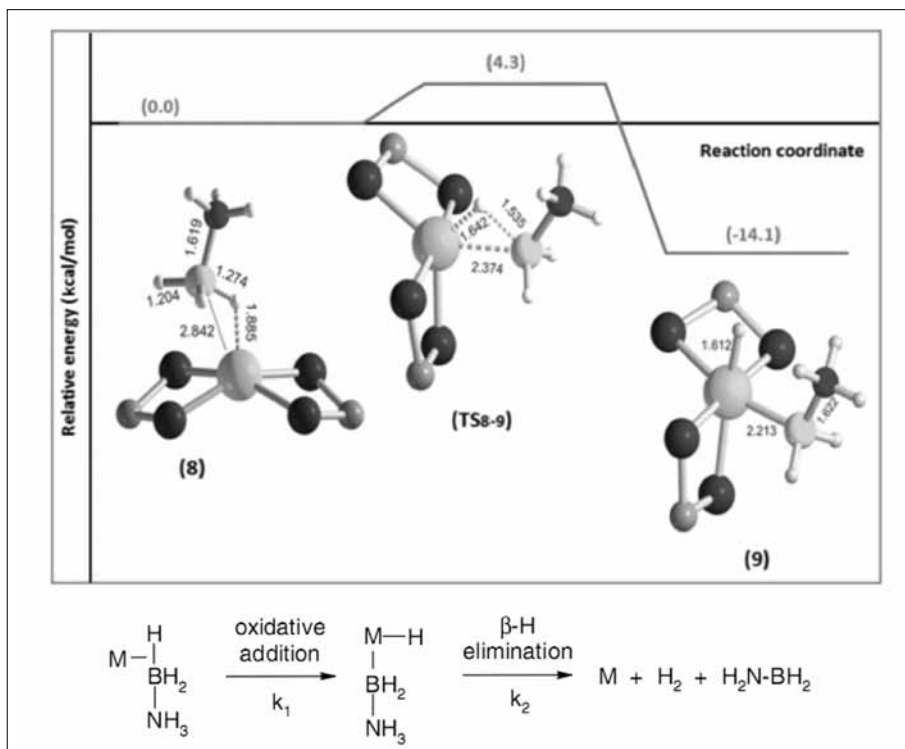
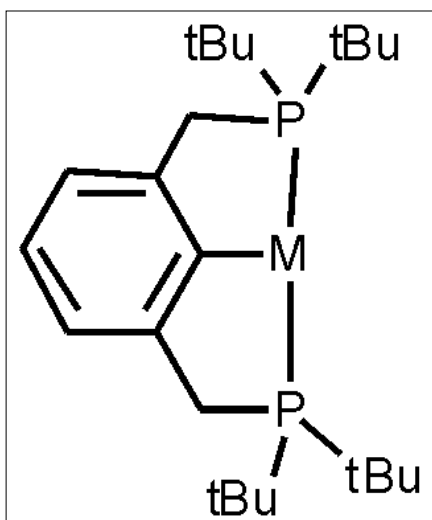


Fig. 10 *Modeling teorico DFT della reazione di AB con $[Ir(dppm)]^+$ e formazione di un intermedio metallo-borile*



Schema 3 *Struttura del frammento pincer $[(tBu)_2PCP]M^+$, con M = metallo divalente del gruppo 10*

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano FIRENZE HYDROLAB, progetto *motu proprio* di Ente Cassa di Risparmio di Firenze, per aver sponsorizzato questa attività di ricerca e per un assegno postdottorale ad AR. Gli autori ringraziano anche tutti i collaboratori i cui nomi sono elencati nelle pubblicazioni scientifiche riportate nella bibliografia a seguire per la competenza e l'entusiasmo con cui hanno partecipato allo svolgimento delle ricerche riportate in questo articolo.

RIASSUNTO

L'attività di ricerca ICCOM-CNR all'interno del progetto FIRENZE HYDROLAB è stata incentrata sulla tematica dello stoccaggio di idrogeno, al momento attuale ancora il problema più serio da risolvere per una reale applicazione pratica dell'idrogeno come vettore energetico soprattutto per applicazioni in mobilità veicolare. Due filoni di indagine condotti indipendentemente hanno portato a risultati significativi sia nell'ambito dello stoccaggio fisico [attraverso la sintesi, caratterizzazione e studio delle proprietà adsorbenti di nuovi *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)] che in quello dell'attivazione chimica di ammoniaca-borano (AB) a opera di frammenti organometallici degli elementi di transizione, con deidrogenazione e formazione di H₂.

ABSTRACT

The research activity of ICCOM-CNR within the context of the FIRENZE HYDROLAB project was focused on the hydrogen storage issue, which is still the main bottle-neck for a real practical development of the hydrogen economy and the employ of hydrogen as a renewable energy vector, particularly for automotive applications. Two independent research lines led to significant results in the fields of both physical [synthesis, characterization and adsorption properties of novel Metal-Organic Frameworks (MOFs)] and chemical [ammonia-borane (AB) activation by organometallic transition metal fragments, with concomitant dehydrogenation and H₂ formation] hydrogen storage.

BIBLIOGRAFIA

- DI CREDICO B., REGINATO G., GONSALVI L., PERUZZINI M., ROSSIN A. (2011): *Selective synthesis of 2-substituted 4-carboxy oxazoles, thiazoles and thiazolidines from serine or cysteine amino acids*, «Tetrahedron», 67, pp. 267-274.
- LEVINA V. A., ROSSIN A., BELKOVA N. V., CHIEROTTI M. R., EPSTEIN L. M., FILIPPOV O. A., GOBETTO R., GONSALVI L., LLEDÒS A., SHUBINA E. S., ZANOBINI F., PERUZZINI

- M. (2011): *Acid-base interaction between transition metal hydrides: dihydrogen bonding and dihydrogen evolution*, «Angewandte Chemie International Edition», 50, pp. 1367-1370.
- LI H., EDDAOUDI M., O' KEEFFE M., YAGHI O. M. (1999): *Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework*, «Nature», 402, pp. 276-279.
- PERUZZINI M., POLI R. Editors (2001): *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier SA, Amsterdam NL.
- ROSSIN A., BORDIGA S., DI CREDICO B., GIAMBASTIANI G., PERUZZINI M., PESCIPELLI G., REGINATO G. (2011): *Synthesis, characterization and CO₂ uptake of a chiral Co(II) Metal-Organic Framework containing a thiazolidine-based spacer*, manoscritto in preparazione.
- ROSSIN A., CAPORALI M., GONSALVI L., GUERRI A., LLEDÓS A., ZANOBINI F., PERUZZINI M. (2009): *Selective B-H vs. N-H bond activation in ammonia borane by [Ir(dppm)₂][OTf]*, «European Journal of Inorganic Chemistry», pp. 3055-3059.
- ROSSIN A., DI CREDICO B., GIAMBASTIANI G., GONSALVI L., PERUZZINI M., REGINATO G. (2011): *Coordination chemistry of thiazole-based ligands: new complexes generating 3D hydrogen-bonded architectures*, «European Journal of Inorganic Chemistry», pp. 539-548.
- ROSSIN A., FAIREN-JIMENEZ D., DÜREN T., GIAMBASTIANI G., PERUZZINI M., VITILLO J. G. (2011): *Hydrogen uptake by {H[Mg(HCOO)₃] ⊃ NHMe₂}_∞ and determination of its H₂ adsorption sites through Monte-Carlo simulations*, in «Langmuir», 2011, 27, 10124-10131.
- ROSSIN A., IENCO A., COSTANTINO F., MONTINI T., DI CREDICO B., CAPORALI M., GONSALVI L., FORNASIERO P., PERUZZINI, M. (2008): *Phase transitions and CO₂ adsorption properties of polymeric magnesium formate*, «Crystal Growth and Design», 8, pp. 3302-3308.
- ROSSIN, A.; PERUZZINI, M.; ZANOBINI, F. (2011): *Nickel(II) hydride and fluoride pincer complexes and their reactivity with Lewis acids BX₃ • L (X = H, L = thf; X = F, L = Et₂O)*, «Dalton Transactions», 40, pp. 4447-4452.

