

**Transferència electrònica i mecanisme associat
a l'oxidació de compostos homo-bimetàl·lics
(M= Rh^I, Ir^I) amb ponts alquiltiolat.
Efectes de solvatació.**

Jordi Puig i Serrano

Tesi doctoral

Octubre de 2001

Laboratori d'Electroquímica Molecular

Química Física

Departament de Química

Universitat Autònoma de Barcelona

**Transferència electrònica i mecanisme associat a l'oxidació de
compostos homo-bimetàl·lics (M= Rh^I, Ir^I) amb ponts alquil-tiolat.
Efectes de solvatació.**

Memòria presentada a l'Escola de Doctorat i
Formació Continuada i al Departament de
Química de la Universitat Autònoma de
Barcelona, per tal d'optar al Grau de Doctor en
Química, per en Jordi Puig i Serrano.

Vist-i-plau,

Dra. Iluminada Gallardo García
Professor Titular de Universitat,
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra, Octubre de 2001

Allí, en ese hombre que creyó escuchar por primera vez un sonido, en ese que encontró un primer interrogante al que valía la pena responder, aunque fuera de manera incierta, en estos signos es donde encontraremos, en gran medida, nuestra propia aventura.

Rafael Argullol

Agraïments

És impossible que en un full d'agraïments hi càpiguen els noms de tots aquells que han aportat el seu granet de sorra per a que aquest treball tirés endavant. Sóc conscient que em deixaré noms, de la impossibilitat de plasmar el pes que cadascun ha tingut, no únicament en el treball de tesi, sinó en l'esdevenir personal del dia a dia. Demano disculpes per endavant a aquells qui, en no veure el seu nom, puguin sentir-se deixats de banda en aquest, segur incomplet, recull d'agraïments.

Vull agrair na Dra. Iluminada Gallardo el haver-me acceptat en el seu grup de recerca, l'haver-me donat la confiança per començar a treballar en un tema nou i haver-la mantinguda en moments difícils. El rigor en l'aplicació de la metodologia i la continuïtat en l'esforç són valors que m'enduc i que he après amb ella.

Vull agrair en Dr. Juan Carles Bayón la disponibilitat mostrada, sobretot en la primera meitat del temps del meu doctorat. Les discussions i comentaris sempre resultaren aclaridors.

Vull agrair en Dr. Jordi Marquet les discussions mantingudes en el marc del grup de recerca i no estrictament en la meva feina concreta. La seva experiència i visió global resulten sistemàticament en un aprenentatge per l'estudiant.

Vull agrair en Dr. Andrieux i Dr. Pinson del Laboratoire d'electrochimie moleculaire de Paris VII, la seva visió crítica i predisposició a la col·laboració en tot allò que pogués necessitar. Els experiments amb OTTLE són una mostra tàcita d'aquesta predisposició.

Vull agrair, també, en Dr. Agustí Lledós el seu interès per la meva feina, i els seus comentaris de passadís sobre química, sempre útils, que després m'enduïa i repensava.

Vull agrair en Saïd M'hammedi l'haver-me ensenyat, amb infinita paciència, a treballar amb substrats sensibles a l'aire i tot el que comporta. La seva habilitat en el treball de síntesi amb línia de buit/ N₂, i la seva capacitat per treballar amb petites quantitats de producte són impressionants.

Vull agrair en Philippe, de París, l'haver-me ensenyat el funcionament de l'OTTLE i el seu interès, buscant sempre la millor alternativa per aquell estudi concret que feia falta.

Al Dr. Carlos xxxxx, de A Coruña, el seu interès i predisposició pel que fa a l'estudi de Raigs X. Als companys de grup, Dr. Abdellah Anhari, Dra. Maria Farriol, en Gonçal Guirado i na Neus Vilà, l'ajut en el dia a dia del laboratori i l'haver fet els dies més agradables.

A tots els membres de la Unitat de Química Física i als companys de les unitats de Química Física, Orgànica i Inorgànica, que sempre s'han mostrats disposats a ajudar: Chiara, Imma, Oriol, Óscar, Ada, Jean-Didier, Anna, Eva, Jaime... la llista seria tan extensa com breu és el temps que dispo per fer-la, disculpeu-me si la pressa em juga la mala passada d'ometre el vostre nom.

Finalment, no hauria tingut força per escriure tot això si no hagués trobat el descans i la fe en la mirada de la noia més bonica del món, i la comprensió infinita d'aquells que m'estimen. El meu agraïment envers vosaltres s'ha d'escriure amb tinta diferent.

Índex general.

	<i>Pàgina</i>
Índex detallat	ii
Abreviatures	1
Introducció	5
Consideracions prèvies	35
PART I. Transferència electrònica i mecanisme associat en un medi poc influent	39
PART II. L'efecte del medi en la transferència electrònica i en el mecanisme associat	163
PART III. Estudi electroquímich de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{cod})_2$ (R= alquil) en presència d' α -olefines	253
Conclusions	275
PART IV. Secció Experimental	281
Annexos	291
Referències bibliogràfiques	311

Índex detallat.

	<i>Pàgina</i>
Abreviatures	1
0. Introducció	5
(a) Electroquímica i compostos de Rh i Ir(I)	7
(b) Transferència electrònica en molècules no rígides	11
(c) Assistència i cooperació bimetal·lica	15
(d) L'origen de la interacció bimetal·lica en sistemes bimetal·lics amb ponts tiolat	18
(e) Fluxionalitat i equilibri conformacional	23
(f) L'oxidació del tiolat. El radical RSSR ^{·-}	25
(g) Oxidació electroquímica vs addició oxidant	26
(h) Definició dels objectius del treball	30
Consideracions prèvies: voltametria cíclica dels lligands pont	35
PART I. Transferència electrònica i mecanisme associat en un medi poc influent	
I.1. Comportament electroquímico de Rh ₂ (μ-SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₂	41
I.1.0. Rh ₂ (μ-SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₂ en dissolució en absència de potencial aplicat	41
I.1.1. Voltametria cíclica	41
I.1.1.1. Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	43
I.1.1.2. Segona ona. Paràmetres termodinàmics i cinètics	47
I.1.2. Oxidació exhaustiva	48
I.1.2.1. Característiques de la transferència electrònica del producte d'oxidació exhaustiva ...	50
I.1.3. Espectro-electroquímica	51
I.1.4. Oxidació química	57
I.1.4.0. Introducció	57
I.1.4.1. Reacció de Rh ₂ (μ-SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₂ amb O ₂ NC ₆ H ₄ N ₂ BF ₄ (1:07)	58
I.1.4.2. Anàlisi del producte d'oxidació química i elucidació estructural	59
I.1.4.2.1. Caracterització de l'estructura de [Rh ₃ (μ ₃ C ₃ H ₇) ₂ (cod) ₃]BF ₄	61
I.1.4.2.2. Comportament electroquímico de [Rh ₃ (μ ₃ -SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₃]BF ₄	64
I.1.5. Senyals a valors de potencial major de 1.2 V	65
I.1.6. Discussió dels resultats	67

I.2.	Comportament electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$	71
I.2.0.	Introducció	71
I.2.1.	Voltametria cíclica	72
I.2.1.1.	Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	73
I.2.2.	Espectro-electroquímica	76
I.2.3.	Altres senyals voltamètrics	78
I.2.4.	Oxidació exhaustiva	79
I.2.5.	Oxidació química	81
I.2.6.	Síntesi de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$	83
I.2.6.1.	Comportament Electroquímic de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$	85
I.2.7.	Discussió	85
I.3.	Comportament Electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$	88
I.3.0.	Introducció	88
I.3.1.	Voltametria Cíclica	88
I.3.1.1.	Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	89
I.3.2.	Espectro-electroquímica	91
I.3.3.	Oxidació exhaustiva	93
I.3.4.	Segona ona	95
I.3.5.	Discussió	96
I.4.	Comportament electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$	99
I.4.1.	Voltametria cíclica	99
I.4.1.1.	Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	100
I.4.2.	Oxidació exhaustiva	103
I.4.3.	Espectro-electroquímica	104
I.4.4.	Discussió	105
I.5.	Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{cod})_2$	106

I.6.	Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$	108
I.6.0.	Introducció	108
I.6.1.	Voltametria Cíclica	109
I.6.1.1.	Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	110
I.6.1.2.	Segona ona	113
I.6.2.	Discussió	115
I.7.	Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$	118
I.7.0.	Introducció	118
I.7.1.	Voltametria cíclica	118
I.7.1.1.	Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	120
I.7.1.2.	Segona ona	122
I.7.2.	Discussió	122
I.8.	Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$	126
I.8.0.	Introducció	126
I.8.1.	Voltametria cíclica	126
I.8.1.1.	Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	126
I.8.2.	Oxidació exhaustiva	129
I.8.3.	Discussió	130
I.9.	Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$	131
I.9.0.	Introducció	131
I.9.1.	Voltametria cíclica	132
I.9.1.1.	Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica	133
I.9.2.	Oxidació exhaustiva	135
I.9.3.	Discussió	135

I.10. Discussió dels resultats (Part I)	137
(a) Potencials en funció de	
i. els lligands pont	138
ii. els lligands en la posició auxiliar	139
iii. el metall	140
iv. el número de coordinació	141
(b) Paràmetres cinètics de la transferència electrònica en el mecanisme EC	142
(c) Paràmetres cinètics de la transferència electrònica (k_s , α i connexitat intermetàl·lica)	144
(d) La banda característica en l'espectre UV-Visible	149
(e) Mecanismes	154

PART II. L'efecte del medi en la transferència electrònica i en el mecanisme associat

II.0. Introducció	165
II.1. La Sal de Fons	170
II.1.0. Introducció	170
II.1.1. Resultats ($X^- = BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-$)	170
II.1.2. L'efecte dels ions clorur	173
II.2. Tetrahidrofurà	176
II.2.1. Comportament electroquímic de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$	176
II.2.1.1. Voltametria Cíclica	176
II.2.1.2. Oxidació exhaustiva	180
II.2.1.3. Discussió	181
II.2.2. Comportament electroquímic de $Ir_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$	183
II.2.2.1. Voltametria Cíclica. Resultats i discussió	183
II.2.3. Altres substrats	186
II.3. Acetonitril	187
II.3.1. Comportament electroquímic de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$	187
II.3.1.1. Voltametria cíclica. Paràmetres termodinàmics i cinètics	187

(a) L'equilibri previ	188
(b) La reacció química acoblada a l'oxidació de A	190
(c) Càlcul de k_s per A	193
(d) La reacció química acoblada a l'oxidació de B	195
II.3.1.2. Oxidació exhaustiva	195
II.3.1.3. Espectro-electroquímica	200
II.3.1.4. Voltametria cíclica de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$	202
II.3.1.5. Discussió	203
II.3.1.6. mescles 1,2-dicloretà/ CH_3CN	205
(a) Fase 1	205
(b) Fase 2	208
(c) Fase 3	213
II.3.2. Comportament electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$	216
II.3.2.2. Oxidació exhaustiva	217
II.3.2.3. Voltametria cíclica de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$	219
II.3.2.4. Mescles 1,2-dicloretà/ CH_3CN	220
(a) Experiment I	220
(b) Experiment II	222
II.3.3. Comportament electroquímic d'altres substrats	228
II.4. Comportament electroquímic en altres dissolvents	230
II.5. Discussió de resultats (Part II)	233
(a) L'efecte de la sal de fons en el mecanisme	233
(b) Modificacions en el mecanisme per efecte del dissolvent	234
i. $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en CH_3CN	235
ii. $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ en CH_3CN	238
iii. $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en THF	240
(c) L'equilibri conformacional en funció del dissolvent	241
(d) Transferència electrònica i propietats físiques del medi	244

PART III. Estudi electroquímic de $Rh_2(\mu-SR)_2(cod)_2$ (R= alquil) en presència d' α -olefines

III.0. Introducció	255
III.1. El cas Intramolecular	260
III.2. El cas intermolecular	265
(a) estirè	265
(b) 1-heptè	265
(c) 4-fenil-1-butè	266
III.3. Discussió de resultats (Part III)	269
Conclusions	277

PART IV. Secció Experimental

IV.1. Condicions de treball (voltametria cíclica)	283
IV.2. Sistemes de treball. Instrumental.....	285
IV.3. Síntesi i manipulació dels substrats electroactius	289
IV.4. Productes químics	289

ANNEXOS

Annex 1. Voltametria cíclica	293
Annex 2. Coeficient de transferència electrònica, α	301
Annex 3. Espectro-electroquímica	306
Annex 4. L'equilibri de complexació i voltametria cíclica.....	308
Referències bibliogràfiques	311

Abreviatures i símbols principals

E	(1) procés de transferència electrònica, (2) potencial
C	(1) reacció química acoblada a la transferència electrònica, (2) concentració
DIM	procés de dimerització prop de la superfície electròdica
DISP	procés de desproporcionació prop de la superfície electròdica
$\Delta E_{p1/2}$	amplada d'ona mesurada a la meitat del valor de la intensitat de pic
E_p	potencial de pic. Amb subíndex: a (anòdic), c (catòdic)
E^0	potencial estàndard
E_{ap}	potencial aplicat
ϕ_2	potencial en el pla extern de Helmholtz
α	coeficient de transferència electrònica. Subíndex: p (calculat a partir del pendent del gràfic E_p vs $\log v$), Δ (calculat a partir de l'amplada d'ona)
k_s	constant de velocitat de la transferència electrònica
k	constant de velocitat del procés acoblat a la transferència electrònica
k_c	constant de proporció
f_c	funció de corrent ($I_p \cdot c^{-1} \cdot v^{-1/2}$)
I_p	intensitat de pic
v	velocitat d'escombrat
SCE	elèctrode de Calomelans saturat
UME	microelèctrode
OTE	elèctrode òpticament transparent
OTTLE	electroquímica en doble capa utilitzant OTE
DN^N	Número donador de Guttman normalitzat respecte 1,2-dicloretà
n	(1) estequiometria electrònica, (2) índex de refracció
$\Delta G^{0\#}$	barrera intrínseca
λ_i	contribució d'esfera interna a la barrera intrínseca
λ_o	contribució de reorganització de dissolvent a la barrera intrínseca (model continu)
λ	(1) longitud d'ona, (2) $4 \cdot \Delta G^{0\#}$
D.O.	densitat òptica
DO	zona cinètica en el diagrama Nadjó-Savéant on el pas determinant és la difusió
KP	zona cinètica on el pas determinant és la velocitat de la reacció química acoblada
KI	zona cinètica amb competència entre la transferència electrònica pura i la velocitat de la reacció química acoblada
$\tau_{1/2}$	temps de vida mitja
τ_L	temps de relaxació longitudinal del dissolvent
τ_D	temps de relaxació del dissolvent
M	(1) mols/ litre, (2) massa molecular, (3) metall

R	(1) constant cinètica de gasos, (2) resistència
F	constant de Faraday
k_B	constant de Boltzman
D	coeficient de difusió
η	viscositat
r_s	radi efectiu de Stokes
ϵ_0	constant dielèctrica
ν_n	factor de freqüència nuclear d'encreuament de barrera
κ	coeficient de transmissió electrònica

UV(-Vis)	Ultraviolat(-Visible)
ϵ	coeficient d'absorció molar
$^1\text{H-RMN}$	Ressonància magnètica nuclear de hidrogen
$^{13}\text{C-RMN}$	Ressonància magnètica nuclear de carboni
δ	desplaçament químic
J	constant d'acoblament
m	multiplet
t	triplet
d	doblet
s	singlet
EPR	ressonància paramagnètica d'spin electrònic

AN	acetonitril
PC	carbonat de propilè
1,2-dce	1,2-dicloretà
DCM	diclorometà
DMF	dimetilformamida
N-MF	N-metilformamida
THF	tetrahidrofurà
Solv	agent solvatant
TBA ⁺	catió tetrabutilamoni
cod	1,5-ciclooctadiè
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butà
Ar	Aril
Ph	fenil

pbq	piràmide de base quadrada
bpt	bipiràmide trigonal
MLCT	banda de transferència de càrrega del metall al lligand
IET	Transferència electrònica intramolecular
HOMO	orbital molecular ocupat amb major energia
LUMO	orbital molecular no ocupat amb menor energia
SET	mecanisme de transferència d'un únic electró

Introducció

0. Introducció

(a) Electroquímica i compostos de Rh i Ir(I)

Els compostos polimetàl·lics susciten gran interès, bé en el modelatge de centres actius de molècules amb interès bioquímic,¹ com a sistemes catalítics,² o en el disseny de sistemes d'emmagatzematge de llum.³ Moltes d'aquestes espècies són potencialment electroactives en dissolució,^{3a, 4} sigui en transferències electròniques centrades en orbitals corresponents als lligands (a), o bé en orbitals centrats fonamentalment en els centres metàl·lics (b). En el primer cas, (a) la transferència electrònica implicarà un canvi en les característiques electròniques del lligand que poden afectar la reactivitat del metall. Per exemple, l'addició d'un electró en un sistema π d'un lligand π -àcid pot implicar un canvi de comportament del lligand, fent que aquest actuï com un lligand amb més caràcter π -donador.⁵ En el segon cas, (b) el resultat evident és un canvi en el recompte d'electrons del metall. Si els compostos polimetàl·lics s'han vist com a reservoris d'electrons, on l'addició o sostracció d'electrons implica canvis moleculars poc severos,⁶ aquesta propietat no és general: un electró de més o de menys acostuma a implicar canvis estructurals importants i un increment de la reactivitat.^{7, 8} És d'esperar que aquests canvis siguin especialment notoris en l'oxidació de substrats insaturats coordinativament.^{9, 10}

En aquest marc, l'estudi de l'oxidació electroquímica de substrats tetra o pentacoordinats de Rh(I) i Ir(I) és especialment interessant. Els compostos de Rh i Ir són de gran importància en el camp de la catàlisi homogènia: són potencials precursors d'una varietat de reaccions catalítiques.^{2a} Usualment, el cicle catalític implicarà un mecanisme amb espècies prou reactives, que inclou estats d'oxidació pel metall amb escassa literatura estructural. En conseqüència, impliquen una química menys coneguda que la dels precursors, probablement difícil d'abordar experimentalment amb metodologies clàssiques de la química homogènia. L'estudi electroquímic d'alguns catalitzadors o precursors de catalitzadors de Rh ha generat un manifest interès en els darrers anys, coincidint amb una reactivació de les tècniques electroquímiques a

potencial controlat. Els exemples són nombrosos,¹¹⁻²² ens centrem en tres d'ells, amb substrats monometàl·lics de Rh i Ir, prou representatius d'aquest interès.

El primer exemple és un clàssic catalitzador comercial d'estès ús en el camp de la catàlisi homogènia, el complex a 18 electrons $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. En un treball dels anys 70, Pilloni i col·laboradors^{11a} observaren una ona voltamètrica quasireversible per l'oxidació monoelectrònica d'aquest compost. La quasireversibilitat atorga certa estabilitat al catió de Rh^{II} electrogenerat. En una revisió i ampliació espectroscòpica del treball d'aquests investigadors, Bond i col·laboradors^{11b} han establert les causes per les quals el catió electrogenerat és, en efecte, moderadament estable. L'estabilitat del radical format es deu en part a un canvi de geometria acoblat a la transferència electrònica: Si la geometria del compost de partida és de bipiràmide trigonal (bpt), l'oxidació comporta un canvi de geometria fins una estructura de piràmide de base quadrada (pbq) amb una de les fosfines en apical i les altres dues respectivament en trans en el pla, segons indiquen els estudis de EPR presentats per aquests autors. L'espècie d^7 no dimeritza, no desproporciona i és prou estable en la geometria pbq. El radical catió electrogenerat s'oxida a valors de potencial més positius que el substrat neutre. De la segona oxidació resulta la posterior eliminació de H^+ i formació de l'espècie de 16 electrons $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^+$. Aquesta espècie és electroactiva en l'escombrat catòdic i mostra dues ones monelectròniques consecutives per a generar quasireversiblement els compostos a 17 i 18 electrons, respectivament. Els resultats amb $\text{M} = \text{Ir}$ són essencialment comparables amb la diferència a destacar que l'eliminació de H^+ és un procés marcadament més lent en el metall més pesant.^{11c} Aquest estudi indica que el compost de $\text{Rh}(\text{II})$ es pot establitzar durant un temps moderat sense l'assistència d'un procés de segon ordre (dimerització (DIM) o desproporcionació (DISP)) en un sistema amb capacitat per a la reorganització ràpida de lligands envers el nou comptatge electrònic. L'estudi indica també que el canvi en el comptatge electrònic de 18 a 16 electrons té lloc en dues etapes monoelectròniques consecutives (oxidació) amb valors de potencial creixent ($E_2 > E_1$) i que la recuperació del comptatge

electrònic de partida (18 electrons) té lloc novament en dos processos monoelectrònics consecutius (reducció, $E_1' > E_2'$). Finalment, l'estudi permet determinar, comparativament i numèrica, les diferències cinètiques en l'etapa d'eliminació de H^+ que segueix la segona oxidació monoelectrònica per $M = Rh$ i Ir , i relacionar-ho amb la termodinàmica associada a la transferència electrònica.

Aquest exemple il·lustra la potencialitat de l'ús de les tècniques basades en la voltametria cíclica en l'estudi de mecanisme de reacció en acoblar-se a tècniques espectroscòpiques. L'estudi de precursors de catalitzadors per voltametria cíclica o tècniques afins pretén, en general, l'estudi electrònic del sistema amb l'objectiu últim de generar i obtenir informació, a temps relativament curt, d'espècies difícilment observables mitjançant altres metodologies experimentals, quantificant propietats termodinàmiques i cinètiques que defineixen el seu comportament químic.

El segon exemple del que fem ressò és un recent treball de Geiger i col·laboradors¹² basat en l'estudi d'aspectes cinètics i termodinàmics de la solvatació de lligand en centres de Rh de 16 electrons, $[Rh(cod)(solv)_x]^+$ i $[Rh(cod)_2]^+$. El treball es basa en la generació del radical a 17 electrons en presència de diferents quantitats d'agent solvatant. Ambdós cations monometàl·lics es redueixen a un potencial diferent i l'addició d'agent solvatant (solv) a una dissolució de $[Rh(cod)_2]^+$ genera certa quantitat de $[Rh(cod)(solv)_x]^+$. L'anàlisi de les dades dels voltagrames a diferents fraccions d'agent solvatant en el medi, permet establir que la solvatació té lloc prèviament a la transferència electrònica, fent assequible el càlcul de magnituds termodinàmiques i cinètiques pel procés de canvi de lligand. Aquest treball posa de manifest que experiments de voltametria cíclica són adequats per a obtenir informació de tipus dinàmic en sistemes aparentment estàtics en l'escala de temps de RMN o altres espectroscòpies.

El tercer exemple és un cas d'aplicació de les tècniques electroquímiques a potencial controlat com un reactiu més en un cycle catalític: Moutet i Deronzier^{13a} aconseguixen catalitzar la hidrogenació d'olefines amb àcid fòrmic com a font de hidrogen en un cycle catalític activat per la reducció

de $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}^{\text{III}}(\text{L})\text{Cl}]^+$ (L= 2,2'-bipiridina). Són relativament pocs però en nombre creixent els processos catalítics efectius on, en una de les etapes del cicle, es produeix l'activació del catalitzador per transferència electrònica.¹³

L'estudi de substrats bimetàl·lics mitjançant tècniques electroquímiques presenta un enorme atractiu, tant des del punt de vista del químic fonamental com del químic dedicat a la catàlisi. A més de quantificar efectes de solvatació/coordinació (bé prèvia, bé posterior, i en alguns casos concomitant a la transferència electrònica) i definir la reactivitat dels fragments monometàl·lics oxidats o reduïts, l'estudi electroquímic de substrats bimetàl·lics pot descriure l'extensió de l'eventual interacció bimetàl·lica en funció de les característiques pròpies de la transferència electrònica, determinar qualitativament la naturalesa de l'HOMO en funció de paràmetres termodinàmics i de reactivitat del catió electrogenerat (del LUMO per l'anió electrogenerat), determinar aspectes termodinàmics i cinètics de compostos de valència mixta generats directament per transferència electrònica heterogènia, i definir la tendència a canvis d'estructura i reactivitat en produir-se la transferència electrònica.¹⁴⁻²² Aquesta gran potencialitat ha animat el treball conjunt d'electroquímics i químics inorgànics i organometàl·lics, resultant en un cert nombre de treballs, emprant la voltametria cíclica, de substrats bimetàl·lics de Rh i Ir(I). Són de referència obligada els treballs de Bard i Jones,¹⁷ i d'Amatore i Poilblanc,¹⁸ en l'estudi de interaccions bimetàl·liques amb formació d'enllaç amb canvis de geometria acoblats per substrats $[\text{Rh}(\mu\text{-PR})(\text{CO})_2]_2$. Treballs que descriuen el comportament voltamètric de substrats de Rh i Ir amb ponts pirazolat o dpdm (bis(difenilfosfinometà)) indiquen que aquests acostumen a evolucionar via DISP amb posterioritat a la transferència electrònica (oxidació). Woods i col·laboradors,¹⁹ Mann i col·laboradors,²⁰ Anderson i col·laboradors,²¹ i Stobart i col·laboradors,²² presenten una nombrosa bibliografia en aquest camp.

Les conclusions que deriven d'aquests treballs, tot i el rigor metodològic d'aquests estudis, no estan exemptes de certa ambigüitat: es tracta en la majoria de casos de transferències electròniques intrínsecament lentes (*vide infra*) i, en conseqüència, un cert canvi estructural característic de cada substrat acompanya el procés. Aquest canvi estructural és concomitant (canvis

importants en distàncies i angles d'enllaç durant la transferència electrònica) i/o posterior (isomerització, addició de lligand o solvatació de dissolvent, etc.) a la pròpia transferència electrònica. Possiblement és aquest el major handicap de l'estudi quantitatiu de la transferència electrònica en substrats bimetal·lics: la transferència electrònica pot donar-se concomitantment a modificacions importants en distàncies i angles d'enllaç al llarg de la coordenada de reacció electròdica, i una posterior reacció química sobre el ió generat que hi competeix, resultant en certa ambigüitat en el mecanisme.

Per mirar de tenir una idea de la direcció del canvi estructural associat (angles i distàncies d'enllaç) caldrà un substrat model adequat respecte el qual es pugui establir una referència del canvi en la coordenada de reacció electròdica.

(b) Transferència electrònica en molècules no rígides

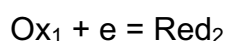
Conèixer com un complex respon estructuralment a un canvi en el recompte electrònic és òbviament un factor clau, per tal de determinar velocitats i mecanismes, que es pot estendre a camps com la bioquímica, la fotoquímica, química de materials i catàlisi organometal·lica. Una qüestió fonamental serà conèixer si el canvi estructural tindrà lloc abans, durant o després de la transferència electrònica. No és inusual que, degut a una finestra de temps no assequible, bé per limitacions de la tècnica, bé per les característiques particulars del substrat, aquestes preguntes sovint quedin obertes i com a font de certa controvèrsia. En ocasions, però, les característiques de la pròpia transferència electrònica assenyalen la resposta.

Una important conseqüència de la teoria de la velocitat de la transferència electrònica de Marcus^{23a,b} i Hush²⁴ és que els canvis estructurals entre les dues formes del parell redox contribuiran a l'alçada de la barrera d'activació si l'estructura de l'estat de transició és intermèdia entre reactius i productes. Si l'energia del canvi estructural és baixa, altres factors, com l'energia necessària per a l'arranjament de les molècules del dissolvent al

voltant del reactiu, poden regir la cinètica de la reacció electròdica. En aquest cas la transferència electrònica és ràpida i el sistema és electroquímicament reversible. Transferències electròniques molt lentes (descriuint un fort canvi estructural al llarg de la coordenada de reacció electròdica) acostumen a conduir a processos irreversibles, i velocitats de transferència electrònica intermèdies a processos quasireversibles.

El concepte de reversibilitat és crucial per entendre els processos químics que acompanyen la transferència electrònica. Sovint es conclou, de vegades amb certa lleugeresa, que la presència d'una ona de tornada (a l'oxidació o a la reducció) en el voltograma cíclic implica un canvi estructural petit entre reactius i productes de la reacció electròdica. De fet, tant per un procés químic previ a la transferència electrònica (CE) com per un de posterior (EC) en equilibri, es pot obtenir una ona d'anada i una de tornada, si el pas químic (anterior o posterior) és prou ràpid en ambdós sentits de l'equilibri, i en ambdós casos els processos poden ser, o no, nernstians, hi hagi (o no) un significant canvi estructural.

Considerem una reacció electròdica en la que la molècula pateix un canvi estructural significatiu:



on els subíndex 1 i 2 denoten un important canvi estructural durant la transferència electrònica. D'acord amb Marcus, i negligint els termes electrostàtics, la barrera d'activació del procés ve donada per ΔG^\ddagger .²³

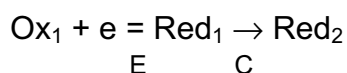
$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \quad \text{equació 1}$$

On λ és l'energia necessària per la reorganització de l'entorn de reactius en el que els àtoms es reorganitzen en posicions d'equilibri amb el producte i l'entorn. En el cas més senzill, la transferència electrònica té lloc en aplicar un

potencial igual a l'estàndard, llavors $E = E^0$ i la reacció té lloc a *driving force* nul·la, $\Delta G^0 = E - E^0 = 0$ i la barrera del procés és la intrínseca, $\Delta G^{0\#} = \lambda/4$.

λ es descomposa en dos termes, λ_i i λ_o , en referència a reorganitzacions estructurals (angles i distàncies d'enllaç) en la pròpia molècula (λ_i , terme d'esfera interna) i el dissolvent de l'entorn (λ_o , terme d'esfera externa). En reaccions electròdiques ràpides, λ_i és una petita fracció de λ (és el cas, per exemple, de la reducció de molècules rígides, com ara l'antracè). En sistemes no rígids, però, pot ser un terme força important. En un extrem de canvi estructural gran entre reactius i productes de la transferència electrònica, la barrera intrínseca conté una important contribució de λ_i en la coordenada de reacció de reactius a productes. Si la barrera és gran la transferència electrònica serà lenta (k_s de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ o menor). En conclusió, si el canvi estructural és gran s'observarà una barrera més alta i el procés s'ha d'entendre com a quasireversible o irreversible. El model quasireversible s'ha d'emprar amb propietat quan els paràmetres de pic s'ajusten a un procés electròdic parcialment controlat per la cinètica del procés i no exclusivament pel transport a l'elèctrode (difusió en voltametria cíclica). En aquest cas, la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic pot presentar variacions amb el valor nernstià, $E \neq E^0$, o, en altres paraules, el procés no tindrà lloc a *driving force* estrictament nul·la, $\Delta G^0 \neq 0$.

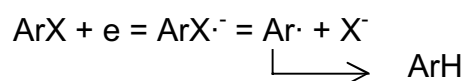
La competència de la velocitat del procés heterogeni (E) respecte l'homogeni (C) s'acostuma a tractar en l'esquema més senzill del mecanisme EC (E ràpida (E^0) amb C irreversible (k_c)):



on el subíndex indica novament quan es produeix el canvi estructural. Si k_s és gran (baixa barrera, transferència electrònica ràpida, poc canvi estructural), el procés global ve determinat, en general, per k_c . Si k_c val entre 0 i 10^3 s^{-1} la reacció es pot estudiar per voltametria cíclica convencional i, normalment, la

informació cinètica del procés acoblat és assequible. Si pren valors entre 10^3 i 10^{10} s^{-1} , la reacció acoblada és ràpida i els paràmetres de pic depenen, en general, de k_s i k_c . Si $k_c > 10^{10} \text{ s}^{-1}$ la reacció és ultraràpida i té lloc pràcticament de forma concomitant amb la transferència electrònica. Aquests valors són únicament indicatius i esquematitzen el cas més senzill de transferència electrònica ràpida (molècula rígida al llarg de la coordenada de reacció).

En el cas que la reacció inclogui una ràpida ruptura (o formació) irreversible d'enllaç s'observarà una ona irreversible. Ara bé, distorsions de naturalesa menys traumàtica (canvis en distàncies i angles d'enllaç, canvis de geometria, etc.) durant la transferència electrònica resulten amb barreres d'activació moderades i, per tant, amb cinètiques de transferència de càrrega moderades. Si la reacció química és més ràpida que la finestra de temps de la tècnica no serà possible, en principi, distingir experimentalment entre consecutiva i concomitant pel que fa a la transferència electrònica i als canvis estructurals. Una manera d'abordar aquests processos és l'elegant treball d'Andrieux, Savéant i col·laboradors per a la reducció d'halurs d'aril,²⁵



$\text{ArX}^{\cdot-}$ viu poc temps com per a ser observat mitjançant tècniques de voltametria cíclica convencionals. La diagnosi del mecanisme es fa en base a la variació dels paràmetres de pic amb la velocitat d'escombrat. En general, per un mecanisme EC es compleix $(\partial E_p / \partial \log v) = 28/\alpha \text{ mV}$ a 298 K. El valor de α (coeficient de transferència electrònica) és una mesura de la simetria de la barrera per la reacció electròica (en l'Annex 2 s'amplia aquest concepte). Si els canvis que tenen lloc afecten la superfície d'energia potencial de reactius a productes per igual, $\alpha = 0.5$, i ambdós pics voltamètrics són simètrics. En aquest cas l'amplada de pic es pot prendre com una mesura alternativa de k_s i, negligint efectes del medi, com una mesura del canvi estructural al llarg de la coordenada de reacció de transferència de càrrega. El paràmetre α afecta tant a la forma com a la posició de l'ona quasireversible. Si $\alpha > 0.5$ el pic d'anada del

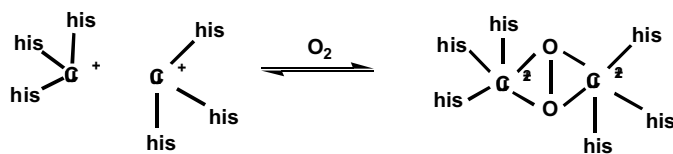
voltagrama cíclic és més agut que el de tornada. Si $\alpha < 0.5$ succeeix just el contrari. Si $\alpha = 0.5$ l'ona és simètrica respecte el punt mig, només en aquest darrer cas el valor mig entre el màxim de intensitat catòdica i anòdica coincideix estrictament amb el valor nernstià. Si $\alpha < 0.5$ el valor de E^0 calculat es desplaça a valors negatius (en el cas d'una reducció) respecte el valor nernstià, si $\alpha > 0.5$ es desplaça a valors positius (el desplaçament respecte el valor nernstià té un signe contrari pel cas de l'oxidació). Valors de α entre 0.3 i 0.7 no són inusuals.

Per tant, la pròpia tècnica dóna un marc teòric per a la distinció dels paràmetres que afecten el procés global. Cal, però, la optimització de les condicions per a poder aplicar aquest marc teòric, és a dir, determinar el medi adequat que permeti establir els factors que governen la transferència electrònica per un compost model i una família de substrats prou nombrosa com per a permetre la sistematització de l'estudi en aquest medi.

(c) Assistència i cooperació bimetàl·lica

En el darrer quart del segle XX hi ha hagut un gran interès pel disseny de sistemes de lligands que mantinguin dos centres metàl·lics a distàncies properes a la de l'enllaç.²⁶ Possiblement inspirada en el comportament d'alguns enzims de transferència electrònica que utilitzen almenys dos centres metàl·lics, la idea d'assistència d'un centre metàl·lic per facilitar la reactivitat de l'altre, s'estableix en el camp de la catàlisi. La naturalesa d'aquesta assistència bimetàl·lica és probablement electrònica: un centre metàl·lic acusa la presència d'un segon centre a distància propera, normalment poc major a la d'enllaç.

Un exemple clàssic d'assistència entre centres metàl·lics en enzims redox: l'addició oxidant de O_2 a les dues unitats proximals de Cu^I de l'hemocianina, on cada unitat metàl·lica coordina 3 fragments histidínics, Esquema 0.1, condueix al complex bimetàl·lic amb pont peroxo, formalment $Cu^{II}-Cu^{II}$, en una primera etapa de la reducció de O_2 a H_2O catalitzada cooperativament per ambdós centres.²⁷

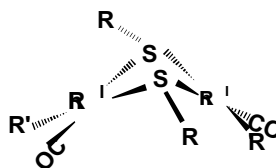


Esquema 0.1

Enzims de transferència electrònica amb centres actius bimetàl·lics i lligands derivats de tiolat com a pont, com el citocrom C oxidasa i l'òxid de nitrogen reductasa, funcionen amb assistència bimetàl·lica.²⁸ Recentment, Tolman i col·laboradors^{1a} han resolt l'estructura d'un substrat de valència mixta, Cu^I-Cu^{II} (Cu^{1.5}Cu^{1.5} en la nomenclatura dels autors per emfatitzar la deslocalització de valència) que mimetitza el centre actiu de {Cu₂(μ-SR₂)}⁺ d'aquests enzims.

En la literatura es troben nombrosos treballs que expliquen a partir del concepte de cooperació intermetàl·lica (un centre metàl·lic facilita l'addició oxidant sobre l'altre centre, resultant el primer 'desactivat' per a la mateixa reacció) millores en l'efectivitat de la catàlisi en l'ús de sistemes bimetàl·lics, insaturats coordinativament, respecte els fragments monometàl·lics corresponents. El treball en aquesta àrea ha resultat en una àmplia gamma de sistemes bimetàl·lics en catàlisi, tant heterogènia com homogènia.²⁹

Un dels sistemes més representatius d'entre ells és Rh₂(μ-SR)₂(CO)₂(R')₂ (R= alquil, R'= PPh₃ o P(OMe)₃)₂, Esquema 0.2, que ha demostrat ser un molt efectiu catalitzador en la hidroformilació d'olefines en condicions relativament suaus.^{29a, 2a} L'alta efectivitat d'aquest sistema es postula deguda a (1) el sistema manté la integritat bimetàl·lica al llarg del cicle catalític i, (2) efectes de cooperació bimetàl·lica, arguments que no són exempts de controvèrsia en la literatura.³⁰



Esquema 0.2

La naturalesa, electrònica i estèrica, dels lligands, tant en el pont (SR) com en la posició auxiliar (R', CO) és clau per a l'efectivitat del sistema catalític. En un dels treballs pioners, Halpern descriu l'addició oxidant de H₂ a una espècie bimetal·lica de Rh(I), Rh₂(μ-Cl)₂(PPh₃)₄,^{31a} comparativament a l'espècie monometal·lica, Rh(PPh₃)₃Cl.^{31b} En el cas del substrat bimetal·lic únicament un dels centres metàl·lics rep l'addició oxidant de H₂, desactivant l'altre centre per la mateixa reacció (cooperació bimetal·lica envers l'addició oxidant de H₂). En aquest exemple l'addició d'oxidant de H₂ resulta en una cinètica comparable per ambdós sistemes, mono i bimetal·lic.²⁶ Ambdues dades, la cinètica comparable per ambdós sistemes i la desactivació del segon centre en el sistema bimetal·lic, mostren que l'efectivitat del catalitzador bimetal·lic depèn de factors de difícil control en el disseny del precursor. Aquest disseny ha d'incloure variables com ara la geometria, factors electrònics, estèrics i de rigidesa estructural. El desenvolupament de la química de substrats bimetal·lics insaturats és un objectiu principal en el camp de la catàlisi homogènia, desenvolupament que inclou l'estudi d'aquests sistemes en diferents estats d'oxidació pels centres metàl·lics.

(d) La naturalesa de la interacció bimetàl·lica en sistemes bimetàl·lics amb ponts tiolat

Els compostos de Rh^{I} (d^8) es caracteritzen per un acusat caràcter bàsic que determina en part el seu comportament químic,³² sense que aquesta propietat impliqui la impossibilitat de reaccionar amb espècies que aportin densitat electrònica al centre metàl·lic, Figura 0.1. El diagrama esquemàtic per una interacció σ entre el fragment metàl·lic i un àcid de Lewis presenta una interacció estabilitzant, que es descriu com un solapament de l'orbital de valència buit de l'àcid de Lewis amb, principalment, l'orbital d_z^2 ocupat del nucli metàl·lic, Figura 0.1.b, 0.2.a. L'orbital molecular enllaçant, essencialment d_z^2 , resulta hibridat en la direcció de l'enllaç M-Àcid, i la combinació antienllaçant, essencialment p_z , és hibridada en sentit oposat. El resultant és un increment del caràcter acceptor del fragment M-Àcid que facilita l'addició en trans d'un donador d'electrons, Figura 0.1.c. En la bibliografia es troben nombrosos exemples d'aquest comportament, tant per compostos de Rh com de Ir.³⁴ En la interacció σ entre el fragment metàl·lic i una base de Lewis, Figura 0.1.a i 0.2.b., l'orbital d_z^2 adquireix cert caràcter antienllaçant, atenuat per la hibridació amb el p_z . Un raonament anàleg però fet a la inversa du a concloure que l'adducte M-Base és un millor donador en trans que l'espècie pla-quadrada, Figures 0.1.c. i 0.2.b.

Si el lligand és π -acceptor, la combinació és estabilitzant degut a la interacció dels orbitals π^* no ocupats del lligand amb els orbitals d_{xz} i d_{yz} ocupats del metall. És de preveure que si la base té un cert caràcter π -àcid, l'adducte sigui més estable que si té un caràcter més π -bàsic.

En qualsevol dels casos possibles la pentacoordinació implicarà la pèrdua de planaritat del fragment RhL_4 envers la piramidalització. En general l'orbital d_z^2 és poc sensible als canvis estructurals que implica la coordinació de lligand mentre que l'orbital p_z intervé molt efectivament en la piramidalització, Figura 0.3.

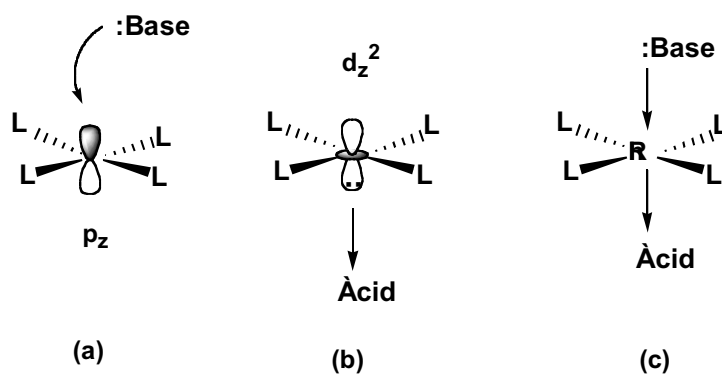


Figura 0.1.^{33a} Esquema per a la interacció σ dels orbitals del metall amb (a) una base de Lewis, (b) amb un àcid de Lewis. (c) La coordinació en axial d'un donador d'electrons suposa afavorir en trans un acceptor d'electrons, i viceversa.

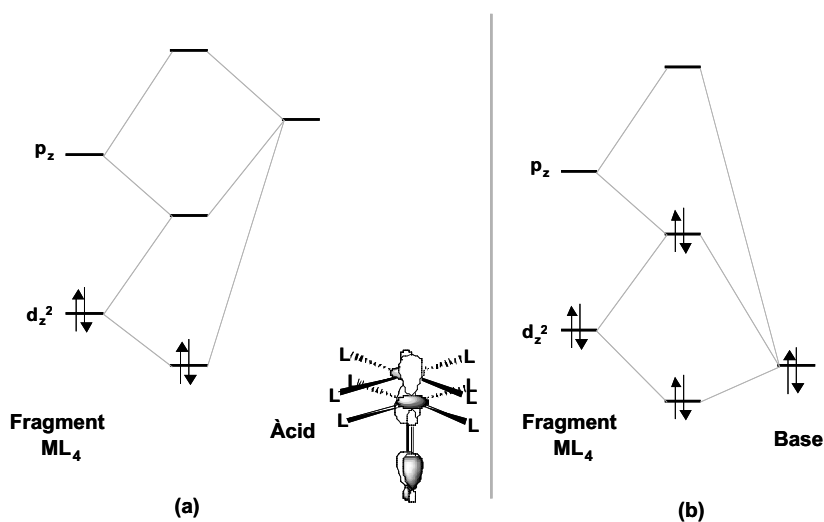


Figura 0.2.^{33a} Diagrama esquemàtic d'orbitals moleculars per a la interacció σ entre un compost pla-quadrat (ML_4) i (a) un àcid de Lewis i (b) una base de Lewis.

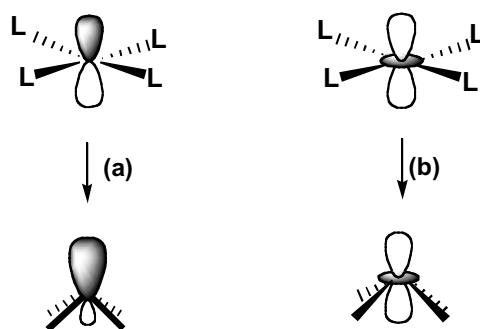


Figura 0.3.^{33a} Piramidalitat dels fragments $ML_4 \rightarrow ML_5$. **(a)** l'orbital p_z esdevé fortament hibridat. **(b)** l'orbital d_z^2 juga un paper menys rellevant.

En la família de compostos objecte d'estudi, la naturalesa dels lligands en les posicions pont i auxiliar determinarà en bona part el comportament químic i electroquímic dels substrats. Si són π -acceptors el caràcter àcid del nucli metàl·lic és d'esperar que augmenti, afavorint la interacció del cinquè lligand. És d'esperar un desplaçament a valors de E^0 més positius per l'oxidació en augmentar el caràcter π -acceptor dels lligands.

Considerem, en una primera aproximació al substrat bimetàl·lic, que el cinquè lligand és el centre metàl·lic veí, resultant una interacció metall-metall. Per l'acostament axial d'un segon centre metàl·lic d^8 , Álvarez i col·laboradors^{33b,c,d} han proposat que la interacció metall-metall pot ser vista segons el model de la Figura 0.4.a. En aquest esquema es descriu la interacció metall-metall com una combinació de la repulsió a 4 electrons entre els dos orbitals d_z^2 dels dos centres metàl·lics (marcada amb 1 en l'esquema) i dues interaccions atractives donador-acceptor entre els orbitals d_z^2 d'un centre metàl·lic i l'orbital p_z del segon centre (marcat amb 2 en l'esquema). Per un substrat bimetàl·lic donat, el pes relatiu d'aquestes interaccions determinarà, en bona part, si resulta una situació enllaçant o no. Efectes d'orientació de lligands^{33e} o del segon centre metàl·lic és d'esperar que siguin determinants.

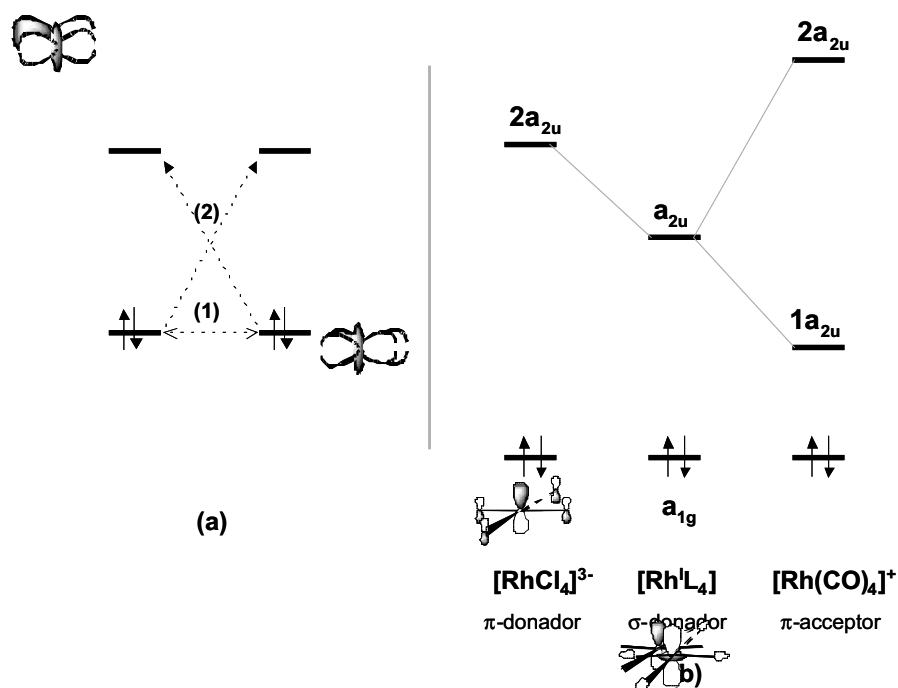


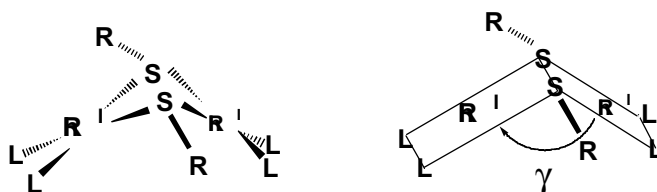
Figura 0.4. (a)^{33b,c,d} Model per la interacció metall-metall en dues unitats d^8-ML_4 (b)^{33f} Diagrama esquemàtic de l'efecte dels orbitals π en els orbitals frontera d'un fragment monometàl·lic amb un entorn de lligands σ -donador, π -donador i π -acceptor.

El caràcter π -àcid o π -bàsic dels lligands en la interacció metall-metall ha estat estudiat per Álvarez i col·laboradors^{33f} per $M=Rh(I)$, Figura 0.4.b: Com és previsible, la interacció entre dos centres metàl·lics augmenta a mesura que augmenta el número de lligands π -àcids. L'anàlisi de les diferents contribucions al solapament $Rh \cdots Rh$ indica que les de tipus π resulten desestabilitzants, les de tipus δ són negligibles i les interaccions σ són les responsables del solapament positiu entre ambdós fragments. L'estudi indica variacions en l'energia del LUMO (p_z , a_{2u} en la situació amb $L = \sigma$ -donador, Figura 0.4.b) en funció del caràcter π dels lligands. En el cas del lligand π -bàsic el LUMO és desestabilitzat respecte la situació del σ -donador degut a la interacció de tipus π amb un orbital no enllaçant dels lligands clorurs. En el cas del lligand π -àcid, els π^* del CO es mesclen amb p_z del metall resultant en l'estabilització del

LUMO respecte la situació del σ -donador. El LUMO, resta molt prop de l'HOMO en energia, i és centrat fonamentalment en orbitals del lligand, però té un significant caràcter metàl·lic (16%) i és probablement una de les claus per a explicar la major tendència a la interacció metall-metall en aquest tipus de sistemes.

Lledós i Álvarez³⁵ han traslladat aquests esquemes a substrats de tipus *bend* (Esquema 0.3 $\gamma < 180^\circ$ (en concret, per sistemes $\{\text{Rh}_2(\text{SR})_2\}$: $102^\circ \leq \gamma \leq 146^\circ$)), dels quals els estudiats en aquesta tesi conformen una subfamília. L'estructura doblada d'aquests compostos és deguda fonamentalment a una interacció bimetal·lica estabilitzadora entre les dues unitats d^8d^8 . Aquesta interacció és més favorable en el cas de lligands π -àcids en les posicions auxiliars.

Pel que fa al lligand pont, RS^- és un bon π -donador, de manera que, pensat com a lligand d'un hipotètic fragment monometàl·lic, no ha d'afavorir una hipotètica interacció bimetal·lica perpendicular al pla dels lligands, segons la Figura 0.4. La interacció bimetal·lica en compostos doblats ($\gamma < 180^\circ$) s'afavoreix en augmentar el número atòmic de X en el lligand RX^- per un mateix grup de la taula periòdica: el procés de piramidalització dels centres metàl·lics és apreciablement més estabilitzador si el lligand és RS^- que si és RO^- . Finalment, per un mateix grup dels metalls de transició, la interacció bimetal·lica augmenta amb la dissipació dels orbitals: en Ir és més afavorida que en Rh a igualtat de la resta de factors.



Esquema 0.3

Des del punt de vista de l'electroquímica, l'estudi de l'assistència bimetal·lica implica, almenys, dos factors:

1. La intensitat de l'ona en l'oxidació (reducció) dels centres metàl·lics: una ona monoelectrònica en un rang de velocitats d'escombrat prou ampli indica certa pertorbació electrònica d'un centre metàl·lic a l'altre.
2. El valor del paràmetre α , com a indicador de l'extensió del canvi estructural al llarg de la coordenada de reacció electròica.

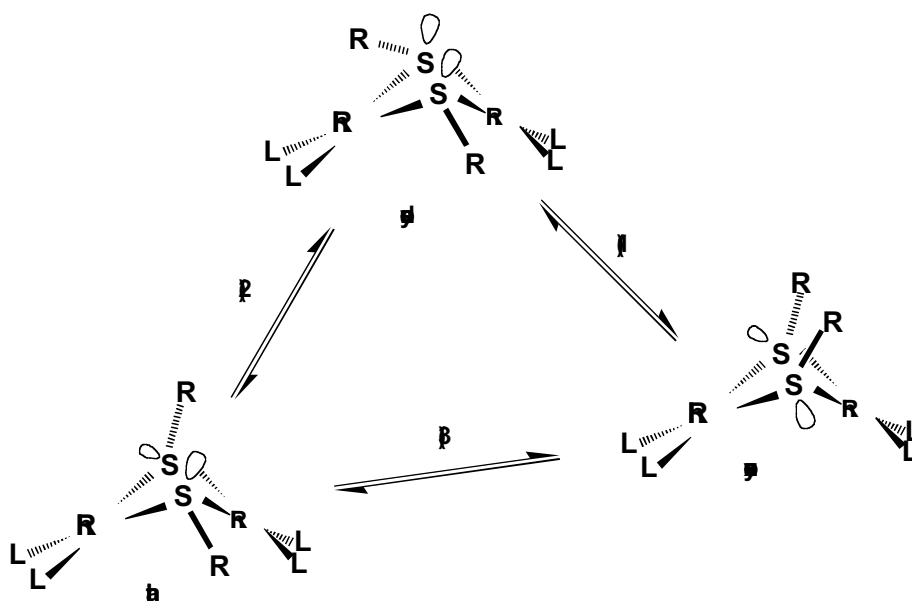
D'altra banda, l'oxidació electroquímica del substrats implica extreure (almenys) un electró d'(almenys)un orbital d_z^2 , fonamentalment.³⁶ Estudiar l'estabilitat i evolució d'aquest sistema en diferents condicions experimentals és un dels objectius principals d'aquest treball.

(e) Fluxionalitat i equilibri conformacional

La naturalesa dels lligands pont determina en bona part les característiques electròniques, i en conseqüència estructurals i de reactivitat, d'aquests substrats. Els substrats $M_2(\mu-SR)_2(L_2)_2$ (L_2 = diolefina; M = Rh^I, Ir^I, Pd^{II}, Pt^{II}) poden presentar tres isòmers conformacionals diferents en dissolució, Esquema 0.4. La fluxionalitat del sistema ha estat estudiada per ¹H-RMN a temperatura variable,^{37, 38a,b,c,e, 39} voltametria cíclica^{38d,f,g} i càlculs teòrics.^{38c, 35b} La transferència de càrrega s'ha de produir a un potencial diferent per cada confòrmer. Les característiques cinètiques de la pròpia transferència electrònica i el comportament químic acoblat tampoc tenen perquè coincidir.

L'origen de la fluxionalitat del sistema és controvertit. Hi ha dos possibles mecanismes potencialment operatius: (a) La inversió de l'anell $\{Rh_2(SR)_2\}$ i (b) la inversió del sofre del tiolat. La inversió de l'anell, mecanisme (a), implica el pas per un intermedi pla, sense interacció bimetal·lica, almenys al llarg de l'eix perpendicular al pla $M(SR)_2(L_2)$ de cada fragment. Tot i que en la bibliografia no es troben estudis dinàmics del procés, cal esperar una baixa barrera per aquest mecanisme,^{35b} especialment si M = Rh, menys per M = Ir. La inversió del sofre

del tiolat, mecanisme (b), implica un lleuger increment de la distància M-S per a produir la inversió. Aquesta estarà tant més afavorida quanta més densitat electrònica es localitzi al voltant del tiolat pont. Aquest mecanisme pot ser competitiu amb l'anterior en sistemes amb lligands tiolats rics en densitat electrònica.



Esquema 0.4. Equilibri conformacional presentant les tres conformacions possibles, *syn-endo*, *syn-exo* i *anti* respecte el substituent del pont. Si els lligands en les posicions auxiliars foren diferents (L i L') cada conformer té l'opció potencial de la isomeria cis i trans.

Si R= alquil és probable que el mecanisme (a) sigui l'operatiu pel canvi conformacional *syn-endo* → *syn-exo* o *syn-exo* → *syn-endo*, marcat amb (1) en l'Esquema 0.4. Pel canvi conformacional *anti* → *syn* o *syn* → *anti*, processos (2) i (3), necessàriament el mecanisme operatiu és el (b).

(f) L'oxidació del tiolat. El radical RSSR^{·-}

En l'estudi anòdic d'aquests sistemes cal tenir present la química oxidativa del tiolat. Si els lligands en la posició auxiliars són π -acceptors moderats (diolefines) o més aviat donadors (fosfines bàsiques) és d'esperar que l'oxidació es produeixi a potencials poc positius, de manera que no s'observarà l'oxidació directa del pont. Si els lligands són clarament π -acceptors (CO), cal esperar un potencial d'oxidació més proper al que correspongui al tiolat lliure. Determinar el potencial d'oxidació del tiolat lliure és, per tant, un requisit previ del treball.

El mecanisme d'oxidació del tiolat (lliure) és marcadament depenent de la naturalesa de l'agent oxidant.⁸ Per oxidacions estequiomètriques és recurrent, en la literatura, la generació del radical RS[·] i la relativa estabilització d'aquest radical per la formació del dímer aniònic RSSR^{·-}, també radical. Aquesta espècie és relativament estable, estabilització que s'incrementa en coordinar un centre metàl·lic.^{8, 40} L'oxidació de tiolats per Cu²⁺(aq) i Fe³⁺(aq) inclou intermedis dimèrics que conduiran a la formació final del disulfur corresponent.⁸ En general, un tiolat coordina un centre metàl·lic, i es produeix la dimerització. En el cas del ferro, la transferència electrònica té lloc directament en el mateix dímer, en el cas del coure el dímer és atacat per un nou tiolat lliure.

L'oxidació de lligands que contenen S és un aspecte clau en molts sistemes redox biològics.⁴¹ Els processos de transferència de càrrega poden potencialment conduir, en coordinar, a una major estabilització d'espècies que existeixen només com a transients quan no són coordinades. Hi ha un notable esforç en aquest àrea a la recerca de l'oxidació de tiolats coordinats i l'estabilització per coordinació d'espècies derivades de l'oxidació del tiolat coordinat. La major part d'aquests treballs es poden interpretar com a variants d'una única línia mecanística a través de l'intermedi RSSR^{·-}.⁸

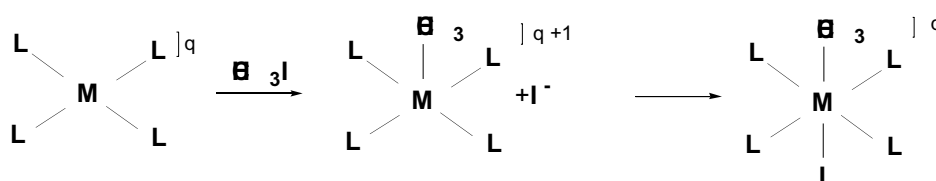
L'oxidació formal de S unit a metall també pot produir-se via reducció del metall. Aquesta reactivitat implica una química subtil, que depèn de les

característiques electròniques del sistema concret i desperta un gran interès en el camp del disseny de compostos sintètics que modelitzin enzims de transferència electrònica.^{42, 1a}

(g) Oxidació electroquímica vs addició oxidant

L'addició oxidant és un procés fonamental en química organometàl·lica i juga un paper clau en molts cicles catalítics. Aquesta reacció ha estat objecte de nombrosos treballs en compostos de Rh i Ir(I).⁴³⁻⁴⁶ Un exemple important és l'addició oxidant de H₂ a Rh(I) en la reacció de hidroformilació d'olefines.⁴⁷ En els substrats bimetal·lics l'addició de H₂ sobre un dels centres metàl·lics del substrat de l'Esquema 0.2. ha estat proposada com l'etapa d'activació del precursor en el cicle catalític de la hidroformilació en cooperació bimetal·lica.^{29a} L'addició oxidant de molècules orgàniques s'aconsegueix en condicions suaus en centres de Rh. Aquesta reactivitat ha estat extensament estudiada per Oro i col·laboradors⁴⁵ en els darrers anys per sistemes bimetal·lics amb pont pirazolat.

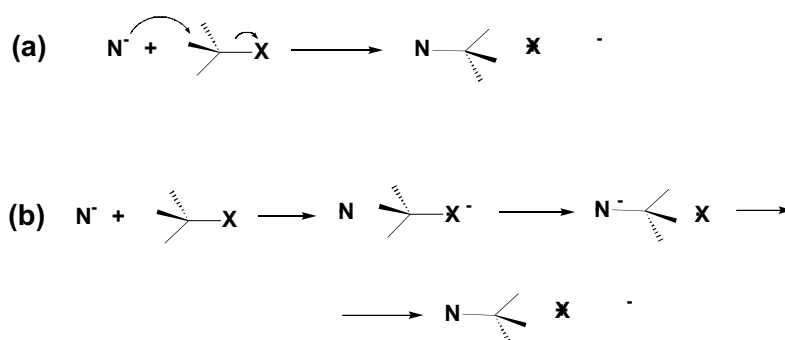
L'addició oxidant pot tenir lloc mitjançant tres mecanismes, en principi alternatius: iònic, atac nucleofílic (S_N2) o via radical lliure.⁴⁸ És generalment acceptat que, per substrats senzills com ara CH₃I, l'addició oxidant a Rh o Ir(I) té lloc mitjançant un mecanisme per etapes, Esquema 0.5. La primera etapa és una S_N2 on el centre metàl·lic juga el paper de nucleòfil.⁴⁹ Cal notar que, en cas de ser un substrat òpticament actiu, ha de procedir amb inversió de configuració. La posterior coordinació de iodur completa el procés per a generar el complex hexacoordinat.



Esquema 0.5.

El mecanisme de l'Esquema 0.5 es recolza en a nombroses dades cinètiques i espectroscòpiques.^{49, 50} Amb tot, reaccions amb substrats més complexes que CH_3I , contenint un centre quiral, han conduït al racèmic, obrint la possibilitat d'un mecanisme radicalari alternatiu.^{50a,b} Aquest mecanisme radicalari sembla ser operatiu en l'addició de grups alquils voluminosos.^{50c} Aquestes dades mostren cert paral·lelisme entre el procés d'addició oxidant i els resultats que, en els darrers anys, han anat sorgint en el si de la comunitat orgànica obligant a la revisió del concepte de $\text{S}_{\text{N}}2$.^{*1}

El concepte de $\text{S}_{\text{N}}2$ ha estat, i continua estant, un focus important de discussió. En base a l'atrapament de radicals en reaccions prèviament catalogades com a $\text{S}_{\text{N}}2$, s'ha suggerit que la reacció $\text{S}_{\text{N}}2$ no sempre ha d'incloure la transferència simultània de parells electrònics (Esquema 0.6.a). La transferència d'un únic electró, sincronitzat a la reestructuració d'enllaços i reorganització del dissolvent, pot explicar el procés (mecanisme sincrònic per la $\text{S}_{\text{N}}2$ o de transferència monoelectrònica (SET, *Single Electron Transfer*) del qual l'Esquema 0.6.b n'és una versió).^{*2}



Esquema 0.6. (a) $\text{S}_{\text{N}}2$ "clàssica", (b) mecanisme SET

^{*1} Veure per exemple 51, 52.

^{*2} Veure per exemple 53.

El mecanisme sincrònic presenta la S_N2 com un procés de transferència monoelectrònica, alternatiu al desplaçament o transferència de parells d'electrons clàssic. La possible dicotomia S_N2 vs SET ha estat recentment estudiada en Pd des d'un punt de vista teòric.⁵⁴

Tradicionalment les reaccions de transferència electrònica es discuteixen en termes d'esfera interna i esfera externa.⁵⁵ Aquesta terminologia s'adoptà, en origen, per classificar reaccions de transferència electrònica entre compostos de metalls de transició, en funció de si hi ha trencament/ formació d'enllaç (esfera interna), o no n'hi ha (esfera externa), durant el procés.⁵⁶ És implícit, en aquesta definició, que en transferències electròniques d'esfera externa les esferes de coordinació resten essencialment intactes, tot i que hi pugui haver lleugers canvis en distàncies i angles d'enllaç durant la reacció. En transferències electròniques d'esfera interna, té lloc el trencament o formació d'enllaços concertadament. Aquesta classificació permet diferenciar dos tipus de mecanisme SET: d'esfera interna i d'esfera externa. En el cas del mecanisme SET d'esfera interna, no únicament es trenca un enllaç sinó que se'n forma un altra de forma concertada,⁵¹ així, SET d'esfera interna i S_N2 són conceptualment equivalents. Bertran, Gallardo i Savéant⁵¹ han demostrat que els mecanismes SET-esfera externa i el mecanisme SET-esfera interna o S_N2 poden coexistir en la mateixa hipersuperfície de potencial: Es tracta de dues vies competitives on, en general, el mecanisme d'esfera interna és energèticament més favorable. El factor entròpic, però, pot ser determinant i afavoreix sistemàticament el mecanisme d'esfera externa (essencialment degut a que l'estat de transició és menys rígid). Els efectes de tipus estèric que es plantegin en l'estat de transició poden ser també determinants per definir el camí de reacció.

Aquesta no és l'única visió dels mecanismes SET en relació a la S_N2 , així, Shaik,^{52a,c} i Zipse^{52b}, per exemple, proposen classificacions en la mateixa direcció però no del tot equivalents conceptualment a les proposades per Bertran, Gallardo i Savéant.^{51*}

* Veure també ⁵³

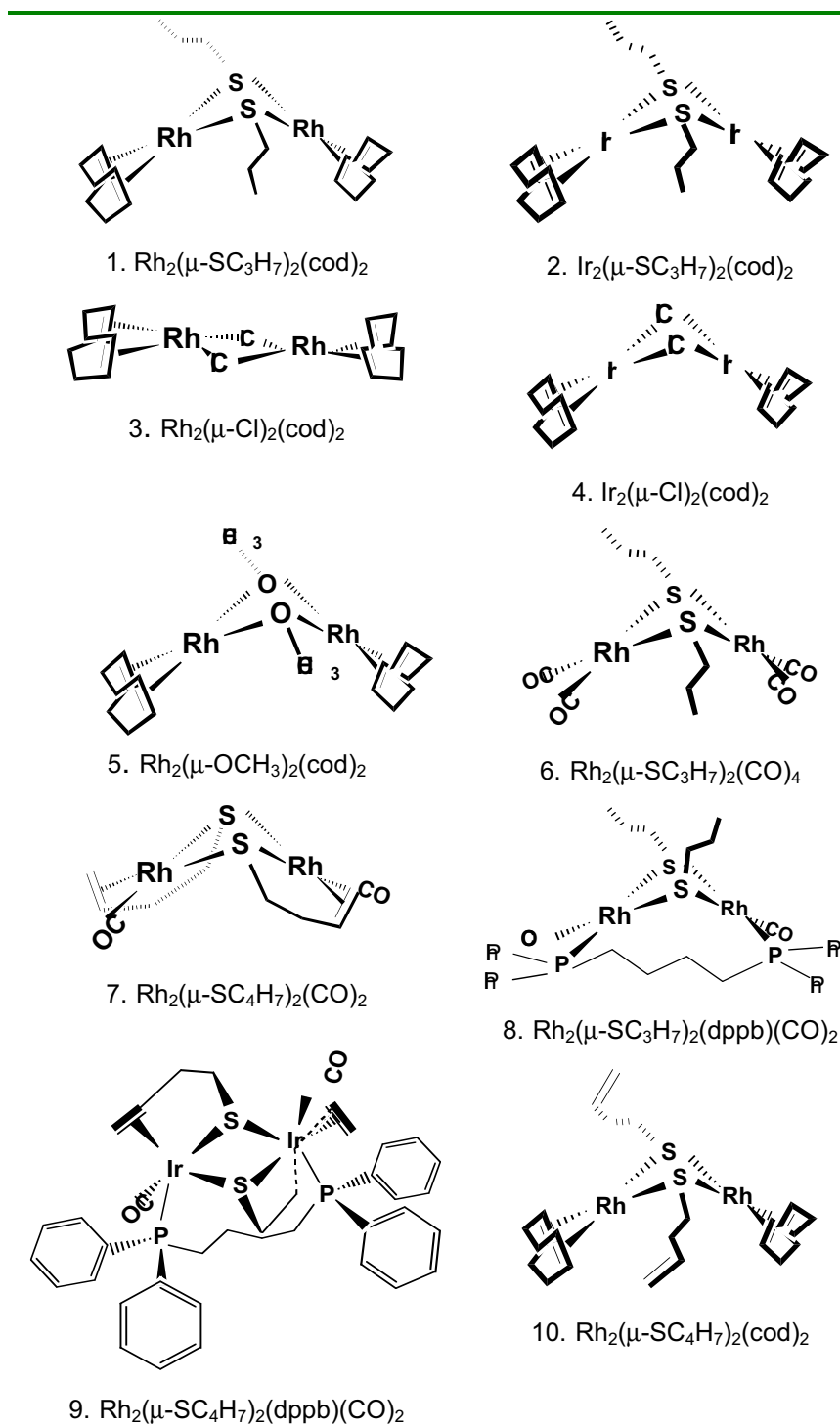
La visió SET de la S_N2 pot explicar els citats resultats d'Osborn^{50a} (obté el racèmic en l'addició oxidant d'halurs d'alquil a Ir(I)) i Maitlis^{50c} (observa evidències de l'efecte d'atrapadors de radicals alquils en l'estudi de l'addició oxidant de iodur d'alquil sobre Ir(I)), i sembla indicar un cert paral·lelisme entre la reactivitat de Ir(I), més que Rh(I), amb la d'alguns radicals anions orgànics que fan de nucleòfil.⁵¹

El mecanisme SET atorga un vincle intrínsec entre l'addició oxidant i l'oxidació electroquímica. En un sentit general, la transferència electrònica heterogènia s'ha de considerar d'esfera externa respecte el pas químic que segueix, C (hi ha excepcions notables a aquesta afirmació*). En conseqüència, els resultats que sorgeixin de l'oxidació/ reducció en l'elèctrode de forma directa només són estrictament comparables, a nivell del mecanisme, en el cas SET d'esfera externa. Tot i aquesta limitació evident, la cinètica de la pròpia transferència electrònica induïda prop de la superfície de l'elèctrode, la seva dependència de les condicions experimentals i l'evolució immediata de l'espècie electrogenerada, han de descriure la tendència del sistema en quant als trets més generals de la seva reactivitat. En contrapartida, l'estudi electroquímic aporta l'avantatge de permetre la modificació de l'estructura electrònica del substrat objecte d'estudi en absència d'altres factors, resultant possible l'estudi experimental de l'efecte del medi i, en alguns casos, de l'extensió de les modificacions estructurals al llarg de la coordenada de reacció.

* Per exemple: en la reducció electroquímica d'halurs d'aril la fragmentació pot tenir lloc de forma concertada amb la transferència electrònica.⁵⁷

(h) Definició d'objectius

1. Determinar, per una gamma escollida de compostos de la família $M_2(\mu-X)_2(L)_4$ (Taula 0.1), els factors que governen la transferència electrònica. Això inclou:
 - (a) Escollir el medi (dissolvent + sal de fons) adequat per a fer l'estudi de la transferència electrònica (Parts I i II).
 - (b) Mesurar si es produeix assistència bimetal·lica i, si és possible, en quina extensió (Part I).
2. Determinar el mecanisme d'evolució anòdica per un substrat model (Part I).
3. Determinar, a nivell del mecanisme associat, l'efecte del canvi de funcionalitat del sistema és a dir, contrastar respecte el compost model el comportament per diferents lligands pont (canviant $\mu-SR$ per $\mu-OCH_3$ i $\mu-Cl$) diferents lligands auxiliars (cod, CO, mixtes CO-olefina, mixtes CO-fosfina), diferents metalls (Rh, Ir) i diferent número de coordinació (4 o 5), (Part I).
4. Ampliar l'estudi a una gamma de medis (dissolvent i sal de fons) prou àmplia i determinar, (a) els possibles canvis conformacionals, (b) la possible influència del dissolvent en el mecanisme d'evolució, (c) els possibles efectes del dissolvent en la pròpia transferència electrònica (Part II).
5. Determinar l'efecte de la presència de lligand en el medi en electrogenerar el catió paramagnètic establint els possibles canvis en el mecanisme (Part III).
6. Determinar, fins on sigui possible, els factors que regulen la química oxidativa dels substrats a estudiar (Parts I, II i III).



Taula 0.1. Composts a estudiar.

En l'apartat de **Consideracions prèvies**, que segueix a aquesta introducció, s'estudia el comportament voltamètric dels tiolats utilitzats i possibles derivats d'oxidació.

En la **Part I** es caracteritza i discuteix la transferència electrònica i, quan és possible, el mecanisme associat per cadascun dels compostos 1-9 (Taula 0.1), en un medi poc influent. Cada capítol en aquesta part correspon a un d'ells.

En la **Part II** s'estudia el compost 1, com a substrat model en una gamma de dissolvents. Es discuteixen els efectes de solvatació en la transferència electrònica i en el mecanisme associat. Cada capítol d'aquesta part correspon a una variació en sal de fons o dissolvent i l'efecte que provoca sobre el compost model.

En la **Part III** s'estudien els compostos 1 i 10 comparativament. Es defineix l'abast i el mecanisme de la solvatació de lligand.

La **Part IV** configura la secció experimental del treball.

La secció d'**Annexes** aporta un recull de les nocions bàsiques relacionades amb voltametria cíclica (annexos 1,2 i 4) i un apropament a l'electroquímica amb elèctrodes òpticament transparents (annex 3).

Nota: Tots els potencials es donen respecte SCE excepte que s'indiqui expressament una altra referència.

Consideracions Prèvies

Consideracions prèvies: voltametria cíclica dels lligands pont

A banda dels centres metàl·lics, els tiolats poden ser susceptibles de ser oxidats. Interessa, per tant, conèixer el valor de potencial al que s'oxida el tiol lliure i els valors de potencial al que són electroactius els possibles derivats de l'oxidació dels lligands pont. L'oxidació del tiol tindrà lloc a un valor de potencial determinat, oxidacions a valors menys positius que aquest s'han d'assignar com a fonamentalment centrades en els metalls. Per mirar de tenir una idea qualitativa d'aquest límit, s'ha estudiat el comportament en voltametria cíclica tant del tiolat com la del tiol i disulfur corresponents i s'exposa a continuació

L'estudi voltamètric dels derivats de sofre presenta adsorció a la superfície de l'elèctrode de treball.

El voltagrama d'una dissolució de 10.0 μl de HSC_3H_7 en presència de 30 μl de 2,6-lutidina (2,6-dimetilpiridina) i TBAPF_6 0.2 M en 1,2-dicloretà, Figura I.1.a, presenta un senyal anòdic principal a 1.60 V (potencial de pic a 0.1 V/s). És irreversible, acompanyat d'una espatlla a potencials menors, corresponent a l'oxidació de l'anió $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}^-$, i un senyal a -0.70 V en l'escombrat cíclic de tornada (reducció), de intensitat residual en les condicions descrites, Figura I.1.a. El senyal a 1.60 V es correspon a l'oxidació de HSC_3H_7 , en conseqüència, la base utilitzada no és prou forta com per desprotonar-lo totalment. El voltagrama de NaSC_3H_7 en DMF/ TBABF_4 presenta dos senyals a $E_p = 1.51$ i 1.25 (0.1 V/s). L'addició de TBAOH fa créixer la intensitat del senyal a 1.25 i decreixer la del senyal a 1.51 V. Es conclou que l'oxidació de HSC_3H_7 té lloc a $E_p = 1.51$ V (0.1 V/s), l'oxidació de l'anió $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}^-$ es produeix a valors menys positius, 1.25 V (0.1 V/s en DMF/ TBABF_4).*

* Aquest experiment es realitza en un elèctrode de C_{vitri} per minimitzar l'adsorció del tiol sobre la superfície respecte Pt. Tot i així, apareixen dos senyals simètrics de baixa intensitat a 0.20 i 0.35 V indicant que aquesta es produeix en certa extensió.

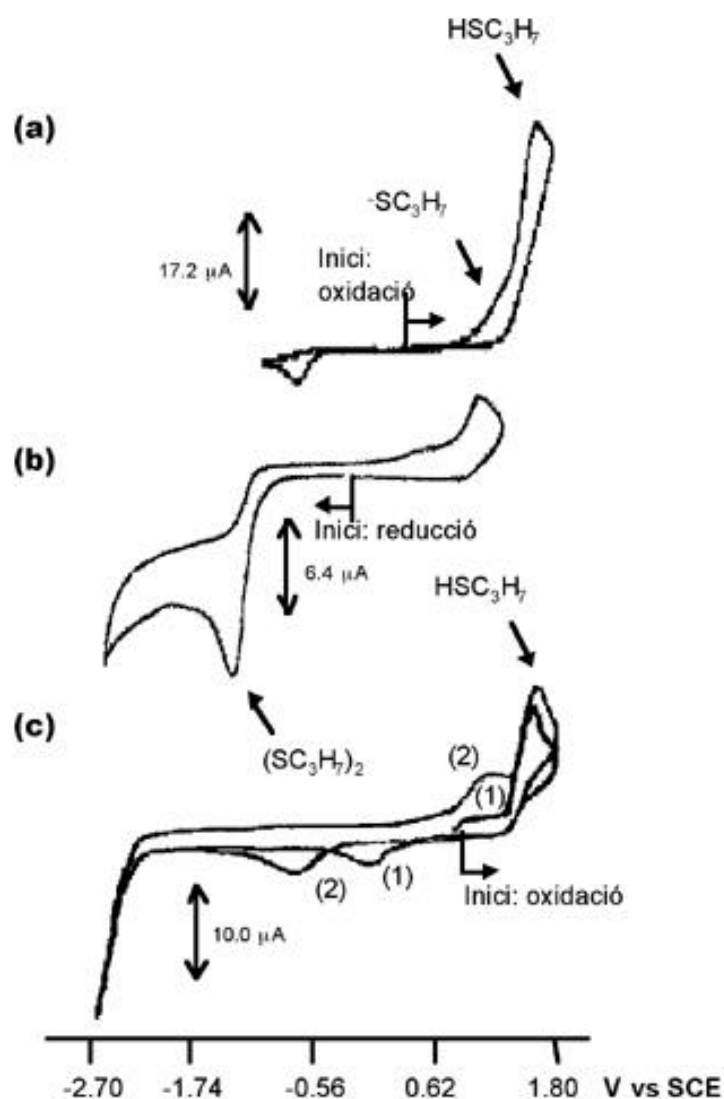


Figura I.1. Voltagrames a 0.1 V/s en 5 ml de 1,2-dicloretà/ TBAPF₆. (a) Voltagrama d'una dissolució HSC₃H₇ (10.0 μl) en presència de 30 μl de 2,6-lutidina, (b) Voltagrama de (C₃H₇S)₂ (5.0 μl), primer escombrat, (c) Voltagrama a 0.1 V/s de la dissolució anterior, (C₃H₇S)₂, en un escombrat posterior sense polir l'elèctrode, 2 cicles (1) i (2).

El voltagrama d'una dissolució de (C₃H₇S)₂ mostra, en el primer escombrat de potencial, Figura I.1.b, un senyal de reducció a -0.96 V, irreversible i acompanyat d'un senyal a 1.04 V en la tornada, de intensitat residual en aquestes condicions. En un segon escombrat de la mateixa dissolució mantenint el mateix elèctrode, el senyal de reducció a -0.96 V no

s'observa* i l'únic senyal que apareix és d'oxidació a 1.60 V (HSC_3H_7), acompanyat d'un senyal de tornada catòdica a -0.02 V de intensitat residual en el voltograma a 0.1 V/s, Figura I.1.c (primer escombrat cíclic, 1). La reducció del dissolvent en l'escombrat fins a -2.7 V provoca el desplaçament del senyal de tornada catòdica de -0.02 V a -0.70 V, Figura I.1.c (segon escombrat cíclic, 2).

Donat que l'oxidació directa del tiol no es produeix fins a 1.25 V (E_p en DMF/ TBABF_4 a 0.1 V/s) i entenent que l'oxidació dels tiolats dins l'esfera de coordinació del metall tindrà lloc a valors més positius de potencial, els senyals anòdics de la primera transferència electrònica corresponents a l'oxidació de $\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{L})_n$ amb un valor de potencial menor a l'assenyalat els assignarem a un canvi en l'estat d'oxidació formal dels centres metàl·lics, no dels lligands pont. Els senyals de reducció amb potencial de pic a -0.02 i -0.70 V, que s'observen en alguns voltagrames al llarg de la memòria en dissolucions dels substrats metàl·lics, s'hauran d'assignar a la reducció d'espècies de sofre.

L'oxidació de Cl^- (TBACl en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6) té lloc a 1.23 V (potencial de pic a 0.1 V/s). Valors menys positius o igual per l'oxidació de $\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ s'assignen com a centrades en els centres metàl·lics. És d'esperar que l'oxidació de Cl^- en l'esfera de coordinació del metall tingui lloc a valors més positius.

L'oxidació de CH_3O^- té lloc a 1.30 V (E_p a 0.1V/s).⁵⁹ Valors menys positius o igual per l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{cod})_2$ s'assignen com a centrades en els centres metàl·lics. És d'esperar que l'oxidació de CH_3O^- en l'esfera de coordinació del metall tingui lloc a valors més positius.

* La desaparició del senyal corresponent a l'espècie electroactiva en el voltograma és característic de l'adsorció d'aquesta sobre la superfície electròdica.⁵⁸