

Part III.

**Estudi electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{cod})_2$ (R= alquil)
en presencia d' α -olefines**

III. Estudi electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (R= alquil) en presència d' α -Olefines

III.0. Introducció

Dels compostos estudiats en aquest treball $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (en la conformació *syn-endo*) és el que s'ha descrit amb major profunditat, tant pel que fa a les característiques de la transferència electrònica com respecte el mecanisme d'evolució que segueix. L'oxidació monoelectrònica en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ presenta $E^0_1 = 0.53$ V i $k_s = 1.7 \cdot 10^{-2}$ cm s⁻¹. El valor del potencial és clarament menys positiu que l'esperat per l'oxidació dels lligands pont, fet que permet establir que la transferència electrònica té lloc, fonamentalment, des dels centres metàl·lics. El catió electrogenerat s'oxida monoelectrònicament a $E^0_2 = 0.98$ V, encara dins de la finestra de potencial que permet assignar aquesta segona transferència electrònica als centres metàl·lics més que als lligands pont. Aquesta segona transferència electrònica es produeix a un potencial 450 mV més positiu que la primera, apuntat el catió resultant té un elevat grau de deslocalització electrònica entre ambdós centres metàl·lics. Aquest fet, s'ha emfatitzat en la discussió del primer capítol de la primera part etiquetant el catió bimetàl·lic, producte directe de la primera transferència electrònica, com a $d^{7.5}d^{7.5}$.

Per l'evolució química que segueix la transferència electrònica han estat detectades 4 espècies electroactives en oxidació en diferents condicions experimentals, a $E^0_2 = 0.98$ V, $E^0_3 = 0.70$ V i $E_{p4} = 1.40$ V i $E^0_5 = 1.10$ V. El temps en el que es manifesten des de que té lloc la primera transferència d'electró ha permès seqüenciar l'evolució en l'ordre indicat pel subíndex de cada potencial, Esquema I.6.

L'etapa C1 de l'esquema es pot descriure com un procés de redox interna (o isomerització redox) on els lligands pont resulten formalment oxidats. Aquesta etapa es pot interpretar com una eliminació reductiva sobre cada centre metàl·lic, entenent que cada centre metàl·lic 'retorna' a un estat d'oxidació formal d^8 ,

recuperant l'entorn idealment pla-quadrat de Rh(I). En aquest punt el catió evoluciona seguint un procés de segon ordre, DISP/DIM, que condueix a la formació del catió trimetàl·lic $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$, $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$, possiblement via una espècie tetrametàl·lica electroactiva al voltant de 1.40 V.

L'estudi en diferents medis posa de manifest un considerable efecte del dissolvent abans de produir-se la transferència electrònica (l'equilibri conformacional previ s'observa a velocitats d'escombrats en el rang de la voltametria cíclica convencional en funció del dissolvent utilitzat), durant la transferència electrònica (la k_s per un mateix isòmer conformacional depèn de les característiques del dissolvent i sal de fons) i després de la transferència electrònica (el valor de la constant k_1 d'evolució del catió electrogenerat (redox interna) depèn del dissolvent i la sal de fons).

Resten encara qüestions fonamentals per resoldre: Cap la possibilitat que l'increment en la velocitat de la reacció química que segueix la transferència electrònica inicial no requereixi, necessàriament, un increment en el número de coordinació d'algun dels centres metàl·lics. Si la diferència entre nivells energètics dels metalls i dels lligands pont és prou petita (a nivell del catió electrogenerat), fluctuacions en la distribució d'spin entre ambdós centres metàl·lics és possible que induïxin canvis en l'estructura electrònica suficients com per afavorir el procés de redox interna. Les característiques del medi semblen poder regular la cinètica d'aquest procés, a nivell de l'espècie $d^{7.5}d^{7.5}$, possiblement a través d'un procés de solvatació, coordinació o, en el cas de la presència de ClO_4^- (Part II, capítol I) un efecte de tipus electrostàtic. En aquest darrer capítol s'estudia la transferència electrònica en presència d'un potencial lligand en el medi.

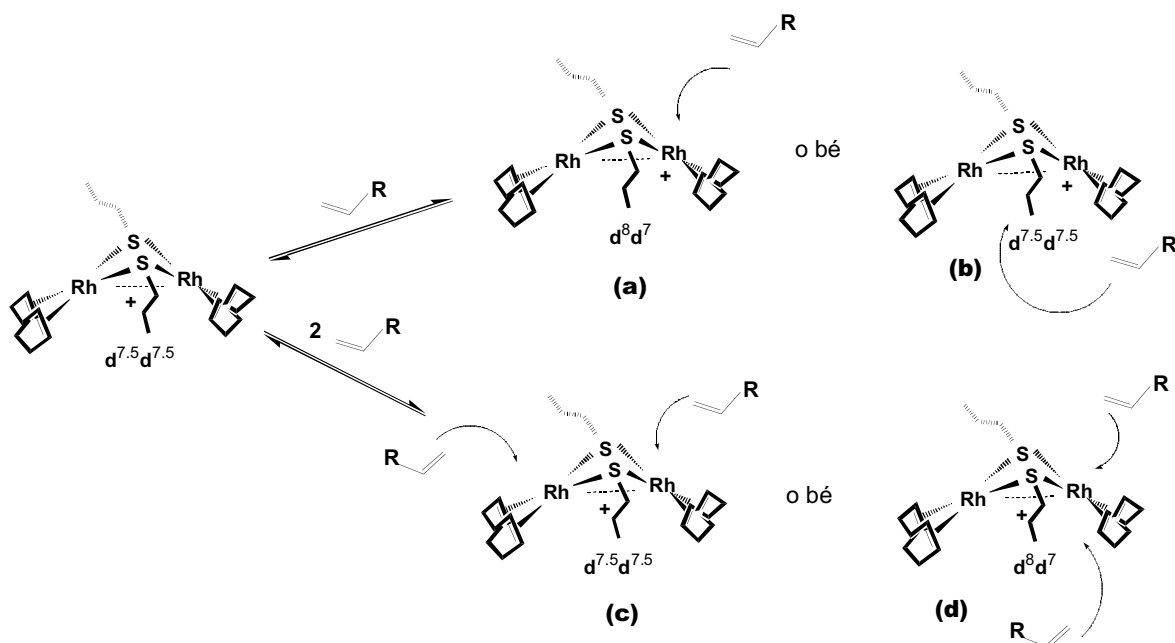
Els voltagrames en presència de quantitats estequiomètriques de Cl^- (Capítol I de la Part II) no aporten dades a aquesta discussió, atès que la seva presència afavoreix quantitativament l'equilibri conformacional previ a la transferència electrònica i, en conseqüència, el camí d'evolució anòdica deixa de ser comparable. Aquest equilibri conformacional previ té lloc més efectivament en

presència d'un entorn que aportí densitat electrònica al sistema: sembla que cal utilitzar un lligand (o agent solvatant) no aniònic per evitar aquest procés.

CH₃CN és un potencial lligand (o agent solvatant). L'estudi en CH₃CN, però, és complex atès que (1) l'equilibri conformacional cap a la conformació B (*syn-exo*) es produeix en temps d'escombrat en aquest medi, (2) l'evolució del catió electrogenerat és massa ràpida per l'escala de temps de la voltametria cíclica convencional. L'estudi del catió trimetàl·lic en CH₃CN pur mostra la fragmentació, abans de produir-se la transferència electrònica, per a formar el compost bimetàl·lic i un fragment monometàl·lic no electroactiu en oxidació. El fragment bimetàl·lic resultant, però, (3) evoluciona al seu torn cap a la conformació B (*syn-exo*) en temps d'escombrat. En mescles 1,2-dicloretà/ CH₃CN s'aconsegueix evitar parcialment aquest problema si la concentració de CH₃CN és relativament baixa. En aquest cas és possible l'estudi del desplaçament de càrrega del catió electroactiu a E₂ (E⁰₂ = 0.98 V). En aquestes condicions s'ha establert que el procés de redox interna té lloc tant més ràpid com major és la quantitat de CH₃CN en el medi. Les quantitats de CH₃CN necessàries per quantificar el procés són elevades i en incrementar-ne'n la quantitat s'afavoreix novament el procés de canvi conformacional *syn-endo* = *syn-exo* (4), emmascarant l'estudi quantitatiu del procés.

Donat que els compostos de la família Rh₂(μ -SR)₂(L)₂(L')₂ (L = CO, L' = OPR₃, PR₃) s'utilitzen com a efectius catalitzadors de hidrogenació i hidroformilació d'olefines,^{2a} un doble enllaç a l'extrem d'una cadena alquílica és un bon candidat, a priori, per a dur a terme aquest assaig.

En principi, l'eventual solvatació d'olefina al substrat catiònic electrogenerat, d^{7.5}d^{7.5}, pot pensar-se sobre un o sobre els dos centres metàl·lics indistingibles inicialment, les opcions es mostren en l'Esquema III.1.



Esquema III.1.

El cas de la solvatació de 1 mol d'olefina per l'angle més obert entre els plans que componen els centres metàl·lics i els àtoms de S, $\gamma > 180^\circ$, (a), probablement implicarà l'assimetrització electrònica del sistema, d^8d^7 . En aquesta hipotètica situació, un centre metàl·lic assisteix cooperativament la solvatació de l'altre, formalment oxidat, davant la solvatació d'olefina. En el cas (b) la solvatació implica, possiblement, la pèrdua de l'estabilitat de la interacció bimetal·lica, si l'olefina manté el lloc de coordinació sobre l'espècie oxidada el producte resultant serà, en principi, en la conformació *endo*. La solvatació de 2 molècules d'olefina en dos centres metàl·lics diferents, (c), implicaria el manteniment de la simetria electrònica del sistema i l'experiment no aportaria dades pel que fa a l'assistència bimetal·lica davant la coordinació d'olefina, però obriria la possibilitat a intentar aïllar el substrat de valència mixta estabilitzat en cas de ser prou estable. L'eventual solvatació de 2 molècules d'olefina sobre el mateix centre implica

l'assimetrització electrònica del sistema i la consegüent pèrdua de l'estabilització bimetal·lica.

Amb aquests plantejaments com a base, s'ha preparat l'experiment des de dues estratègies de partida diferents, sempre en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆:

1. L'estudi de la transferència electrònica en Rh₂(μ -SC₄H₇)₂(cod)₂ on l' α -olefina és en la pròpia cadena alquíllica del tiolat pont a distància suficient com per a coordinar.
2. L'estudi de la transferència electrònica en Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂ en presència de diferents α -olefines en dissolució.

En el que segueix s'utilitza l'adjectiu *intramolecular* per descriure la solvatació o coordinació en el cas 1, mentre que l'adjectiu *intermolecular* per s'utilitzarà per descriure la solvatació o coordinació en el cas 2.

III. 1. El cas Intramolecular

El voltagrama a 0.1 V/s d'una dissolució $9.8 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 es presenta en la Figura III.1.a. S'observen 3 senyals anòdics a $E_p = 0.52, 0.73$ i 1.13 V.

La primera ona, $E_{p1,\text{anòdic}} = 0.52$ V a 0.1 V/s, és poc reversible a aquesta velocitat d'escombrat i cal augmentar-la fins a 0.5 V/s per a veure'n la reversibilitat, Figura III.1.b., $E^0 = 0.50$ V. La Taula III.1 recull els paràmetres de pic més significatius a diferents velocitats d'escombrat.

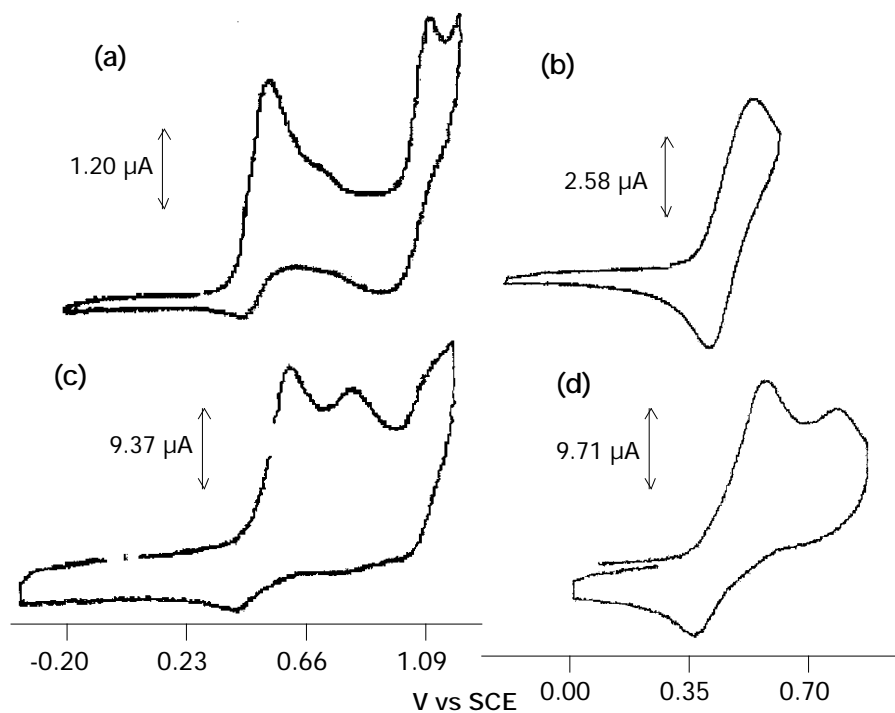


Figura III.1. Voltagrames a diferent velocitat d'una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 . (a) 0.1 V/s, (b) 0.5 V/s, (c) 10 V/s, (d) 7 V/s. Concentració: $9.8 \cdot 10^{-4}$ M (voltagrames a, b i d), $8.9 \cdot 10^{-4}$ M (voltagrama c).

Velocitat (V/s)	$E_{p1,anòdic}$ (V)	$E_{p1,catòdic}$ (V)	E^0 (V)	n_1	$\Delta E_{p1/2}$ (mV)	reversibilitat	$E_{p3,anòdic}$ (V)	n_3
0.05	0.52			1.0	70	0.3	---	0.02
0.1	0.53			0.9	70	0.4	0.74	0.07
0.3	0.54			0.9	80	0.6	0.75	0.15
0.5	0.56	0.44	0.50	0.9	84	0.7	0.75	0.24
0.7	0.56	0.44	0.50	0.9	90	0.9	0.78	0.26
1	0.57	0.44	0.50	0.9	90	1.0	0.79	0.28
3	0.59	0.43	0.51	0.9	96	0.9	0.80	0.30
5	0.60	0.42	0.51	1.0	92	1.0	0.80	0.26
7	0.60	0.41	0.51	0.9	94	0.9	0.81	0.30
10	0.63	0.41	0.52	0.9	96	0.8		

Taula III.1 Paràmetres de pic significatius. Concentració: $9.8 \cdot 10^{-4}$ M, T= 285 K.

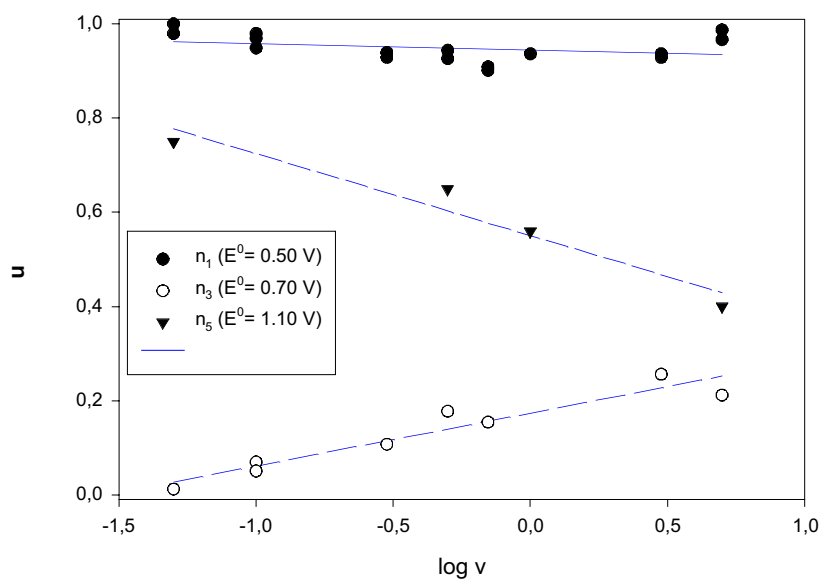


Figura III.2. Variació del factor n per cada pic anòdic amb log v, Concentració: $9.8 \cdot 10^{-4}$ M.

El senyal a potencial més positiu dels tres ($E_{p4} = 1.13$ V a 0.1 V/s) es correspon en potencial a l'oxidació del catió trimetàl·lic $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$. La intensitat en el voltograma correspon al 70% de la primera ona a 0.1 V/s ($n = 0.7$), per anar disminuint en augmentar la velocitat d'escombrat, Figures III.1 i III.2.

L'ona a $E_{p3} = 0.73$ V (0.1 V/s) correspon en potencial a l'assignada com a l'oxidació del substrat bimetàl·lic catiònic ($[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$), d^8d^8 . Presenta una intensitat residual en el voltograma a 0.1 V/s per augmentar en intensitat amb la velocitat d'escombrat, Taula III.1, Figures III.1.c i d i III.2.

L'ona corresponent al catió $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ ($d^{7.5}d^{7.5}$) ($E_2^0 = 0.98$ V) no s'observa en els voltagrames.

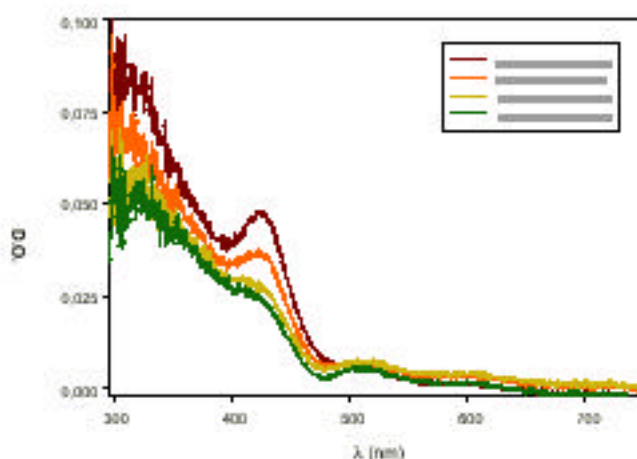


Figura III.3. Espectro-voltagrames escollits a 0.1 V/s. Amplitud d'escombrat: 0.00 a 0.70 a 0.00 V vs Ag/AgCl. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$.

L'espectro-voltagrama a 0.1 V/s en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ en l'escombrat de 0.00 a 0.70 V i tornada a 0.00 V vs Ag/AgCl, Figura III.3, mostra la disminució de la intensitat de la banda centrada a 425 nm, característica del compost bimetàl·lic neutre, Rh₂(μ -SC₄H₇)₂(cod)₂, i l'aparició de dues bandes (espatlles) a energies menors. S'observen dues espatlles a longituds d'ona lleugerament majors de 600 i 500 nm, assignables a formes catióniques d⁷d⁸ (o d^{7.5}d^{7.5}) i d⁸d⁸, els màxims de intensitat de les quals no es corresponen a les transicions caracteritzades en l'estudi d'evolució anòdica corresponent a Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂. Els espectres no presenten una bona línia base, fent excessivament arriscada una hipòtesi d'assignació d'aquests dos senyals poc intensos.

L'oxidació exhaustiva (coulombimetria) d'una dissolució de Rh₂(μ -SC₄H₇)₂(cod)₂ a E_{ap} = 0.53 V resulta anàloga a la descrita per Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂ en la primera part del treball. El voltagrama resultant, Figura III.4, mostra un senyal principal a E_p = 1.13 V, corresponent a l'oxidació del catió trimetàl·lic, i dos senyals residuals, corresponents a l'oxidació d'ambdós cations bimetàl·lics [Rh₂(μ -SC₄H₇)₂(cod)₂]⁺ (E_p = 1.00 V) i el producte de redox interna ([Rh₂(μ -SC₄H₇)₂(cod)₂]⁺)' (E_p = 0.73 V).

El potencial de pic corresponent a la primera transferència electrònica presenta una variació amb el logaritme de la velocitat d'escombrat de ($\partial E_p / \partial \log v$) = 47 mV, Figura III.5, que contrasten amb la nul·la dependència del potencial de pic amb log v observada per Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂ en el mateix medi i en concentració comparable. Aquest valor de pendent reflexa l'efecte d'una reacció química acoblada a la transferència electrònica. El valor de E⁰_{1,A} ha disminuït fins 0.50 V respecte els 0.53 V mesurats per Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂ en el mateix medi. El valor de E⁰_{1,A} no és significativament diferent als mesurats en CH₃CN i PC.

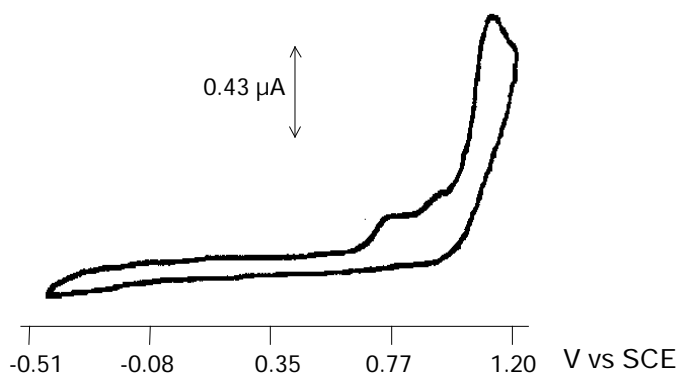


Figura III.4. Voltagrama d'una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ després de l'oxidació exhaustiva a 0.7 F ($E_{\text{ap}} = 0.53$ V). Concentració: $8.9 \cdot 10^{-4}$ M.

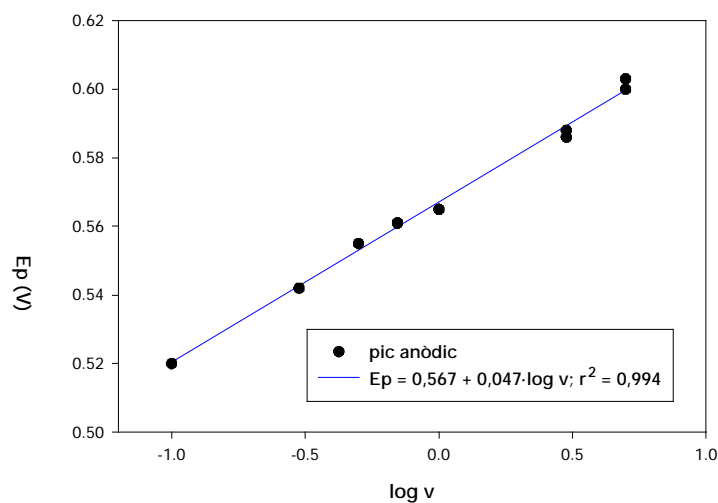


Figura III.5. Variació del potencial de pic anòdic amb $\log v$. Dades per una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ $9.8 \cdot 10^{-4}$ M en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 . ($E_{p1,\text{anòdic}} / \log v$) = 47 mV.

III.2. El cas Intermolecular

S'estudia $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en presència de tres α -olefines en el medi (1,2-dicloretà/ TBAPF_6): (a) estirè, (b) 1-heptè i (c) 4-fenil-1-butè.

(a) La presència d'estirè, en el si d'una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ $1.45 \cdot 10^{-3}$ M en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 , no provoca els canvis observats en el cas intramolecular. L'única diferència remarcable, en presència de 3 ml d'estirè afegits sobre 5 ml de dissolució del substrat bimetàl·lic en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 , és un increment del valor del potencial de pic anòdic a 0.1 V/s a valors més positius, $E_{p1,\text{anòdic}} = 0.66$ V (0.56 V en absència d'estirè) i una variació a potencials menys positius del potencial de pic catòdic a valors menys positius, $E_{p1,\text{catòdic}} = 0.44$ V (0.50 V en absència d'estirè). La separació dels potencials de pic anòdic i catòdic descriu un notable alentiment (k_s menor) de la transferència electrònica en canviar les condicions físiques del medi. L'ona corresponent a l'oxidació del catió bimetàl·lic electrogenerat, $d^{7.5}d^{7.5}$, es manté.

En conseqüència: la presència d'estirè no solvata el catió bimetàl·lic $d^{7.5}d^{7.5}$, almenys en temps d'escombrat. Possibles motius són: 1.- L'alentiment de la transferència electrònica pot influenciar la cinètica de la reactivitat associada, mantenint l'estabilitat del catió electrogenerat en temps d'escombrat. 2.- Impediment estèric. 3.- Efectes electrònics amb origen en la conjugació dels sistemes π de l'olefina i de l'anell, resultant en una certa disminució de la basicitat respecte una α -olefina lineal.

(b) La següent olefina assajada ha estat 1-heptè. L'addició de 0.6 ml de 1-heptè a una dissolució $2.24 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 té conseqüències evidents en el voltograma: El primer senyal, E1, perd reversibilitat, la intensitat del pic corresponent a l'oxidació del catió bimetàl·lic, E2, perd intensitat i apareix el senyal a $E_{p5} = 1.13$ V, corresponent a l'oxidació del catió

trimetà·lic $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$. No s'observa senyal a $E^0_3 = 0.70 \text{ V}$ corresponent al catió bimetà·lic d' d^8 .

La intensitat dels voltatges de la dissolució descrita és apreciablement menor a l'esperada en absència d'olefina. Addicions majors d'aquesta olefina a la dissolució no permeten la lectura de intensitat: el medi perd les seves propietats conductores i deixa de ser possible l'estudi. L'addició d'un excés de sal de fons no reverteix en la recuperació del senyal.

L'efecte només s'observa a concentracions altes d'olefina, i l'elevada viscositat i baixa conductivitat de l'1-heptè no permeten quantificar-ne'n l'efecte.

(c) La tercera olefina assajada, 4-fenil-1-butè, menys viscosa que l'anterior, provoca canvis clars en el voltograma que permeten l'estudi quantitatiu. L'addició de 4-fenil-1-butè a una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ $1.51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 s'estudia quantitativament en el rang de 0 a $1.5 \cdot 10^3$ mols d'olefina afegida/ mol de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ pesat.

Els canvis observats respecte el voltograma de partida (en absència d'olefina) són els següents: A cada addició d'olefina apareix i creix un senyal a $E^0_3 = 0.70 \text{ V}$, i perd reversibilitat el senyal corresponent a la primera transferència electrònica, $E^0_{1,A}$, Figura III.6. El senyal amb $E^0_2 = 0.98 \text{ V}$ perd definició i tendeix a desaparèixer. Les quantitats d'olefina necessàries per a fer créixer el senyal a $E^0_3 = 0.70 \text{ V}$ són grans, de l'ordre de fins 10^3 mols de 4-fenil-1-butè/ mol de substrat bimetà·lic de partida.

L'oxidació exhaustiva (coulombimetria) a $E_{ap} = 0.53 \text{ V}$ d'una dissolució $4.31 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 , en presència de $3.45 \cdot 10^3$ mols de 4-fenil-1-butè, té lloc de manera anàloga a l'estudiada en absència d'olefina en el capítol I de la Primera part del treball. El senyal anòdic principal correspon a 1.13 V , corresponent a l'oxidació de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ en un voltograma essencialment idèntic al presentat en la Figura III.4.

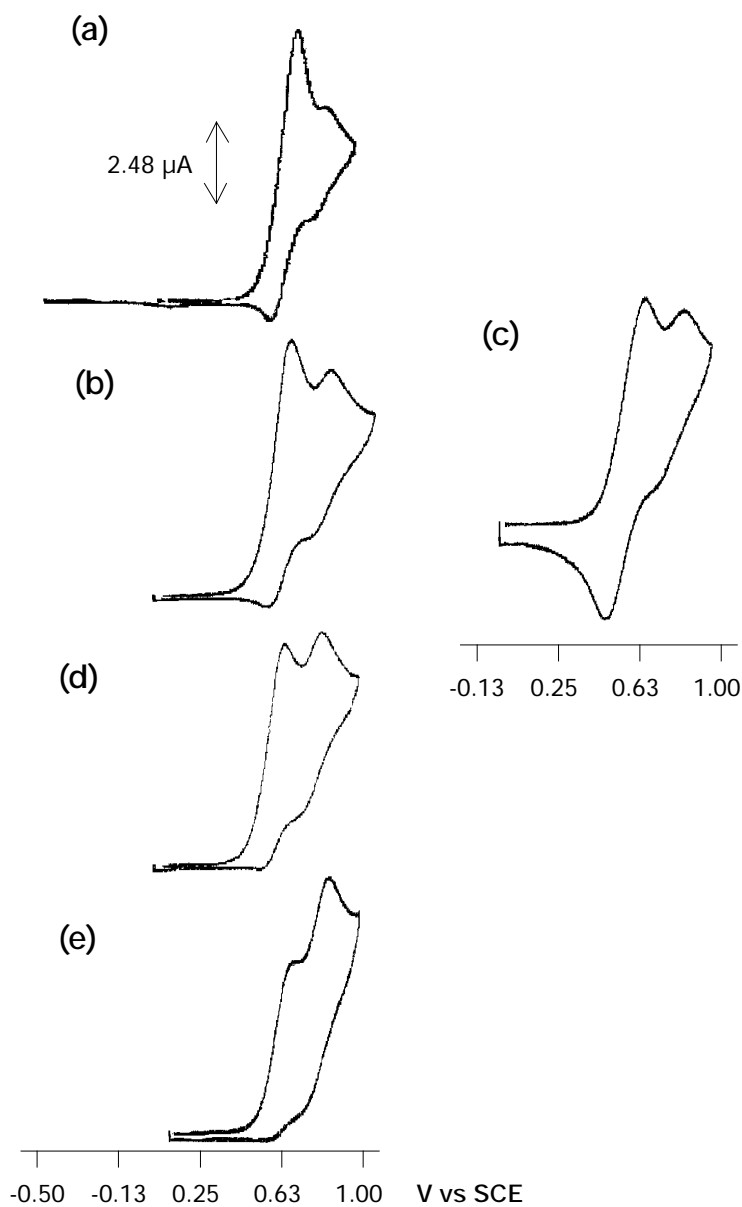
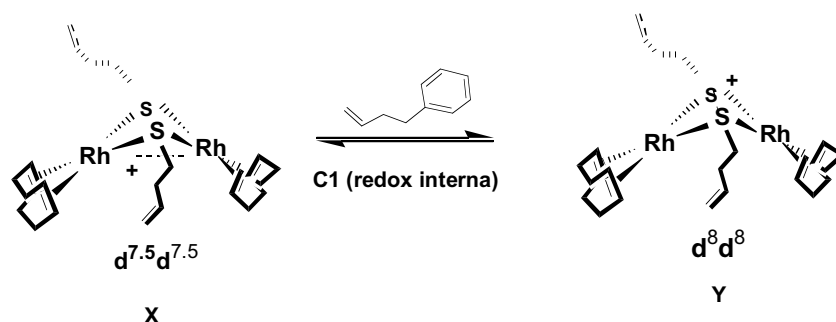


Figura III.6. Voltagrames d'una dissolució inicialment $7.33 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 en presència de diferents quantitats de 4-fenil-1-butè. (a) $q = 933$ mols de 4-fenil-1-butè/ mol de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, $v = 0.05$ V/s, (b) $q = 2033$, $v = 0.05$ V/s, (c) $q = 2033$, $v = 1$ V/s, (d) $q = 2693$, $v = 0.05$ V/s, (e) $q = 3793$, $v = 0.05$ V/s. En augmentar l'amplitud de l'escombrat fins a 1.2 V no apareix el senyal assignable a una espècie diferent a les observades en el mecanisme d'evolució per l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$.

Els resultats presentats suggereixen un mecanisme anàleg a l'observat en el cas intramolecular, i amb paral·lelismes amb l'estudi en mescles $\text{CH}_3\text{CN}/ 1,2$ -dicloretà aportats en la segona part de la memòria: la presència de l' α -olefina implica desplaçar cap a la dreta l'equilibri de l'Esquema III.2.



Esquema III.2.

Donat que a cada fracció d' α -olefina afegida augmenta la intensitat del senyal a $E^0_3 = 0.70 \text{ V}$, és factible calcular l'estequiometria del procés pel que fa a l'olefina (p), en l'equilibri de l'Esquema III.3.

$$\log \{[Y]/ [X]\} = \log K + p \cdot \log C_{\text{olefina afegida}} \quad (\text{equació 12})$$

i es pot escriure*:

$$\log \{n_3/(n_1 - n_3)\} = \log K + p \cdot \log C_{\text{olefina afegida}} \quad (\text{equació 13})$$

La representació de $\log \{n_3/(n_1 - n_3)\} \approx \log \{[Y]/ [X]\}$ envers el logaritme de la concentració ($\text{mol} \cdot \text{litre}^{-1}$) de 4-fenil-1-butè afegida, Figura III.7, presenta un comportament lineal fins una relació molar en 4-fenil-1-butè/ $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ de l'ordre de $10^3:1$. La regressió indica $p = 1.04$ (intervé un mol d'olefina per la formació final de un mol de $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$) i $\log K = -$

* El subíndex de n indica el senyal al que correspon la mesura de la intensitat normalitzada.

0.21, $K = 0.62 \text{ M}^{-1}$. El valor d'aquesta constant és petita, d'acord amb la gran quantitat de 4-fenil-1-butè necessària per observar el creixement del senyal a 0.70 V.

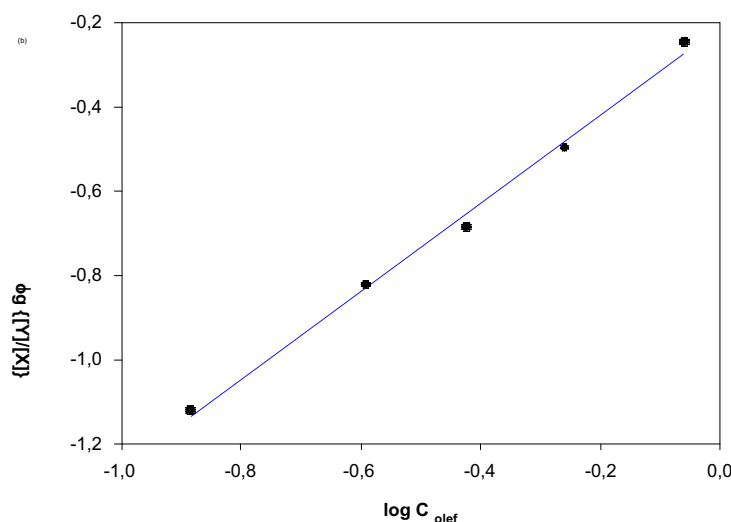


Figura III.7. Representació del logaritme de la relació $\left\{ \frac{[Y]}{[X]} \right\} = \left\{ \frac{n_3}{n_1 - n_3} \right\}$ vs el logaritme de la concentració (M) de 4-fenil-1-butè. (pendent= 1.04, ordenada a l'origen: -0.21, $r^2 = 0.995$). Concentració de substrat: $7.33 \cdot 10^{-3}$ La velocitat es manté constant a 0.05 V/s.

III.3. Discussió

L'oxidació monoelectrònica de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ ($E^0_1 = 0.50 \text{ V vs SCE}$) genera el catió $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ que, ràpidament, evoluciona al catió bimetal·lic ($[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$)' (d^8d^8) electroactiu a $E^0_3 = 0.70 \text{ V}$. Hi ha dos aspectes que denoten clares diferències entre el comportament anòdic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆:

1.- El valor del potencial de la primera transferència electrònica, $E_{1,A}^0$, és 30 mV menys positiu que el mesurat per l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ ($E_1^0 = 0.53$ V). Una disminució en el potencial d'aquesta magnitud ha estat observat en la Part II del treball en l'ús de CH_3CN i PC com a dissolvents. En conseqüència, la presència del doble enllaç al final de la cadena alquíl·lica del tiolat pont té implicacions en la termodinàmica de la transferència electrònica. És significatiu que el senyal característic resti invariant en l'UV-Visible del substrat de partida: Les fluctuacions de potencial s'han d'explicar exclusivament com a conseqüència de la variació de l'estabilitat relativa del catió electrogenerat en funció del medi.

2.- Com succeeix en l'evolució anòdica de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ en CH_3CN (o en 1,2-dicloretà amb ClO_4^- com a anió de la sal de fons), l'evolució del catió $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ és apreciablement més ràpida que l'evolució de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ en 1,2-dicloretà. El perquè d'aquesta acceleració en l'etapa d'evolució ha d'implicar necessàriament l'olefina de l'extrem de la cadena alquíl·lica del tiolat. L'olefina afecta també a les cinètiques de la seqüència d'evolució fins la formació del catió trimetàl·lic: A diferència dels resultats per l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, el senyal a $E_5^0 = 1.10$ V s'observa en temps d'escombrat.

Cal incidir en que: (a) Les característiques de la primera transferència electrònica indiquen la presència de la reacció química acoblada, $(\partial E_p / \partial \log v) = 47$ mV, que contrasten amb la nul·la dependència del potencial de pic per l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en el mateix medi, (b) no s'observa una ona d'oxidació assignable al catió amb l'olefina coordinada.

L'estudi per a l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 en presència d' α -olefines (cas intermolecular) és quantitatiu per 4-fenil-1-butè. L'addició d'un fort excés d' α -olefina provoca modificacions en la línia de les descrites pel cas intramolecular, indicant que ambdós casos (intra i intermolecular) descriuen dues versions d'un mateix procés: l'acceleració de l'etapa C_1 (redox interna) associada a la transferència electrònica inicial.

Hi ha tres aspectes addicionals en els que cal incidir: (c) La quantitat d' α -olefina requerida per a observar el desplaçament de l'equilibri entre ambdós cations és gran, de l'ordre de la quantitat de CH_3CN requerida per observar el mateix procés. (d) L'anàlisi quantitativ indica que un únic mol d' α -olefina intervé de forma directa en el procés de redox interna. (e) Si l' α -olefina és estirè el senyal a 0.70 V no s'observa i es fa evident un notable increment de l'amplada de l'ona centrada a $E^0_{1,A}$ (k_s disminueix).

La dependència de k_s amb les característiques del medi ha estat tractat en la Part II. La transferència electrònica en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 en presència d'un fort excés d'estirè presenta un notable increment en l'amplada de l'ona que s'ha de interpretar* com una disminució de k_s . La disminució de k_s pot afectar la cinètica de la reacció química acoblada, anul·lant qualsevol comparativa a nivell de pics a valors de potencial més positius. En allargar la cadena alquílica de l' α -olefina es recupera parcialment l'amplada de pic, essent comparables a les mesures en absència d'olefina, permetent la comparativa de resultats a nivell de la reacció química acoblada.

És significatiu que la presència de l' α -olefina en l'extrem de la cadena alquílica del tiolat pont resulti en una disminució apreciable (30 mV) en el valor de $E^0_{1,A}$, respecte el mateix procés per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$. En la Part II de la memòria s'ha posat de manifest la dependència de $E^0_{1,A}$ amb el medi, en concret amb la capacitat nucleòfila d'aquest: si el caràcter nucleofílic el marca el dissolvent (CH_3CN , PC), el valor de potencial és de 0.49 V, si, pel contrari, el marca l'anió de la sal de fons (1,2-dicloretà), el potencial augmenta, 0.53 V (PF_6^-), 0.56 V (ClO_4^-), d'acord amb la tendència de l'anió per afavorir la formació de parells iònics. En el cas de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ el caràcter nucleofílic el marcarà el doble enllaç, resultant el valor mesurat en CH_3CN i PC.

La quantitat de 4-fenil-1-butè que es requereix per a observar el senyal a 0.70 V en temps d'escombrat (0.1 V/s) és prou gran, de l'ordre de 10^2 a 10^3 mols

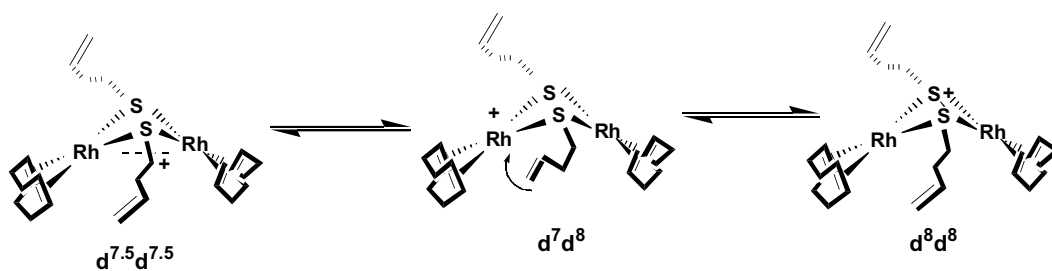
* Suposant absència de fenòmens de doble capa.

d'olefina per mol de substrat bimetal·lic pesat. Es requereixen quantitats (en relació de mols) del mateix ordre de CH_3CN per observar un efecte comparable en els voltagrames a la mateixa velocitat d'escombrat (Part II). D'altra banda, no s'observa cap senyal assignable a l'oxidació del catió bimetal·lic amb l'olefina coordinada. Ambdues evidències experimentals apunten que el procés de redox interna no és induït per coordinació d'eventual lligand, sinó per un efecte més subtil de solvatació. En conseqüència, no és possible obtenir dades estructurals que permetin localitzar si aquest procés de solvatació es produeix per l'aproximació preferent de l'olefina per l'angle més obert, $\gamma > 180^\circ$, o més tancat, $\gamma < 180^\circ$, dels plans que conformen cada centre metal·lic i els dos àtoms de S dels lligands pont.

L'anàlisi de la intensitat del senyal a 0.70 V en diferents fraccions de 4-fenil-1-butè (a velocitat d'escombrat fixa) és consistent amb que un únic mol d'olefina solvata el catió electrogenerat, resultant d'aquesta interacció una acceleració del procés de redox interna. Aquest procés implica el trencament d'una interacció amb ordre d'enllaç 0.5 entre ambdós centres metal·lics per a formar una interacció, també amb ordre d'enllaç 0.5, entre ambdós àtoms de sofre dels lligands pont. L'observació de senyals a diferent potencial per cadascuna de les situacions electròniques del monocatió, implica també que els orbitals dels metalls, per una banda, i els orbitals dels lligands pont, per l'altra, mantinguin essencialment la seva naturalesa durant el procés, és a dir, no hi ha deslocalització entre els orbitals del metall i del pont. I, encara, els estat electrònics del metall i dels ponts han d'estar prou propers en energia.

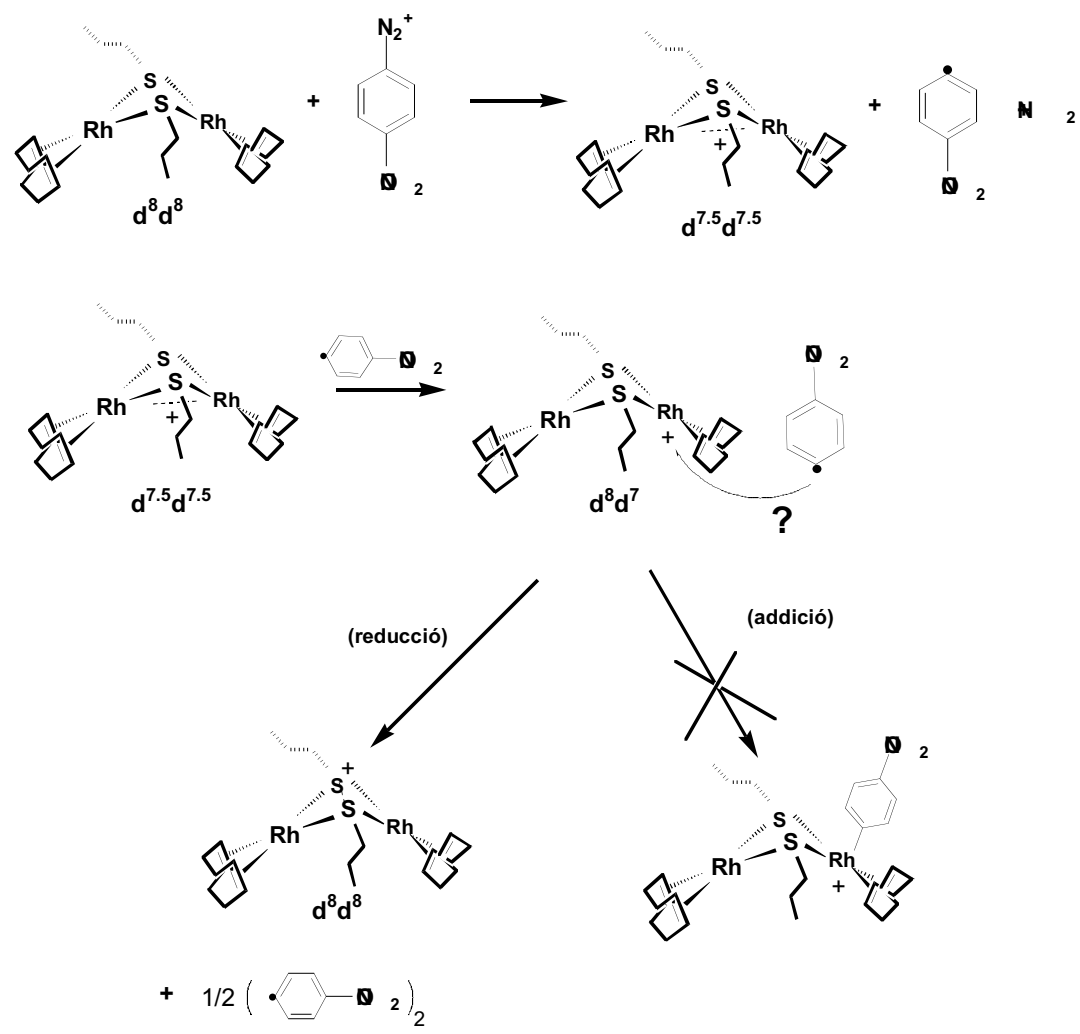
El catió electrogenerat és fonamentalment simètric, tant estructuralment com electrònic, $d^{7.5}d^{7.5}$. La solvatació d'una molècula d'olefina sobre un dels dos centres metal·lics preferentment implica l'assimetrització de l'estructura electrònica de la molècula. Com a cas límit, la solvatació induiria una asimetria en els estats d'oxidació formals, d^8d^7 . Aquesta asimetria implica un afebliment de la interacció bimetal·lica. En aquesta situació, una transferència electrònica intramolecular des dels orbitals no enllaçants del tiolat condueix a l'espècie bimetal·lica catiònica,

d^8d^8 , isòmer redox del catió bimetal·lic electrogenerat en primera instància. L'Esquema III.3 resumeix el procés. El fet que l'assimetrització en l'estat d'oxidació impliqui un increment en la velocitat del procés es pot interpretar qualitativament com segueix: en el fragment formalment oxidat de la molècula bimetal·lica, d^7 , solvatat per l' α -olefina probablement ha incrementat l'energia de $d_{x^2-y^2}$,^{109, 110} facilitant el procés de transferència de càrrega intramolecular.



Esquema III.3

El mecanisme descrit dóna peu a la comparativa amb el mecanisme d'addició oxidant via mecanisme SET d'esfera externa. El primer pas, la transferència electrònica d'esfera externa, ha de conduir al substrat catiónic $d^{7.5}d^{7.5}$. En un segon estadi, la pròpia molècula de potencial lligand (producte de la reducció d'esfera externa), solvata preferentment un dels centres del catió bimetal·lic, induint la asimetria electrònica. En aquest punt, la competència entre la reducció dels centres metàl·lics i l'addició de lligand és determinant. En aquest cas, la solvatació tindria lloc en un únic centre metàl·lic, resultant l'addició oxidant en efecte cooperatiu (no es pot repetir el procés a la mateixa *driving force* termodinàmica pel segon centre). Si, pel contrari, la reducció dels centres metàl·lics es veu afavorida, l'addició no pot tenir lloc. Aquesta segona via explica raonablement els resultats de la reacció de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$ amb $p-O_2NC_6H_4N_2^+$, Esquema III.4.



Esquema III.4.

Conclusions

Conclusions

Punt 1. Interacció bimetàl·lica

La transferència electrònica en $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (A, *syn-endo*) és monoelectrònica, descrivint la interacció bimetàl·lica del sistema. El valor de k_s és relativament baix, acusant un canvi estructural relativament important al llarg de la coordenada electrònica (disminució de la distància intermetàl·lica + piramidaltzació). En sistemes amb lligands en auxiliar no quelatants en un mateix centre metàl·lic, la transferència electrònica és, en general, més lenta. Aquest fet és el resultat de la suma de dos factors: (a) L'increment en l'extensió de la interacció bimetàl·lica deguda a l'increment del caràcter π -acceptor en la posició auxiliar i, (b) un concomitant canvi estructural al llarg de la coordenada de reacció electrònica en la direcció pbq \rightarrow bpt, on el segon centre metàl·lic juga el paper de cinquè lligand.

E^0_1 augmenta respecte l'esperat en $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ tot i que l'energia de la transició $\{(d_z^2)^* \rightarrow p_z\}$ en el substrat de partida es desplaça a energies menors respecte el compost anàleg de Rh, coherentment amb la naturalesa del metall. Interpretem aquest resultat com a indicador d'una major contribució del lligand tiolat pont als estats electrònics del metall (almenys) en productes de la reacció electrònica per $M = \text{Ir}$. El resultat és la desestabilització relativa del catió electrogenerat, reflexada en el potencial normal, E^0_1 , i en un increment en la velocitat del procés acoblat. Aquest comportament no s'observa en afeblir la característica π -donadora del lligand pont ($Z = \text{Cl}$) o anul·lar-la ($[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$).

Punt 2. Mecanisme d'evolució

La transferència electrònica en $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (A, *syn-endo*) és controlada per difusió pura (DO , $\partial E_p / \partial \log v = 0$), fet que atorga certa estabilitat al catió electrogenerat. L'oxidació del monocatió es produeix a un potencial 470 mV (10.85 kcal/mol) més positiu que el producte de partida. Les dades indiquen

que no s'ha d'assignar l'electró desaparellat a un dels dos centres metàl·lics preferentment, $d^{7.5}d^{7.5}$. L'evolució posterior del monocatió implica la recuperació del recompte electrònic inicial pels metalls, d^8d^8 , i l'oxidació formal dels lligands pont (redox interna, isomeria redox). El radical $RSSR^{\cdot-}$ és relativament estable complexant ambdós centres metàl·lics de Rh^I. La segona etapa química consisteix en un procés de segon ordre, DIM/DISP. El producte d'aquesta segona etapa química es reestructura en funció de les característiques del metall. En el cas de M= Rh el producte de la reestructuració és el catió trimetàl·lic $[Rh_3(\mu_3-SC_3H_7)_2(cod)_3]^+$. Per M= Ir, la formació del compost anàleg, $[Ir_3(\mu_3-SC_3H_7)_2(cod)_3]^+$, s'assoleix en presència d'agent solvatant.

Punt 3. Canvi conformacional

El valor de E^0_1 corresponent a cadascuna les tres possibles conformacions de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$ s'ha pogut obtenir en canviar el dissolvent. El procés A (syn-endo) \rightarrow B (syn-exo) és ràpid en CH_3CN i PC respecte 1,2-dicloretà o diclormetà. El mecanisme d'evolució anòdica del confòrmer B és complex, regit probablement per la desproporció del catió electrogenerat. El procés A \rightarrow C (*anti*) és ràpid en THF. Pel confòrmer *anti*, el mecanisme d'evolució anòdic implica un retorn a la conformació *syn-endo* a nivell del monocatió.

En augmentar el caràcter π -acceptor en la posició auxiliar la velocitat del canvi conformacional no s'observa en el rang de la voltametria cíclica convencional.

Punt 4. Efectes de solvatació (1)

L'efecte de solvatació de la sal de fons únicament s'observa en dissolvents amb menor caràcter de nucleòfil que l'anió de la sal. Tot i que l'espectre UV-Visible del producte de partida no presenta variacions en presència de l'anió de la sal, E^0_1 sembla augmentar amb la capacitat de l'anió per la formació de parells iònics amb el catió electrogenerat, $d^{7.5}d^{7.5}$. Aquest

resultat implicarà un afebliment de la interacció bimetàl·lica que reverteix en un increment de la velocitat de la primera etapa d'evolució (redox interna).

E^0_1 es manté a 0.49 V si el dissolvent és millor base de Lewis que l'anió de la sal. La velocitat del procés acoblat (redox interna), també augmenta.

Punt 5. Efectes de solvatació (2)

La variació de k_s amb les característiques del dissolvent indiquen la seva dependència amb les característiques del medi com a nucleòfil. Els resultats obtinguts plantegen la necessitat d'incloure un terme addicional en el terme exponencial de l'expressió de k_s per explicar-los.

L'experiment en PC posa de manifest una contribució vibracional no menyspreable al llarg de la coordenada de reacció electròdica. Aquest efecte no s'observa en dissolvents menys viscosos, s'ha d'interpretar com un terme pre-exponencial en l'expressió de k_s i constitueix un cas de solvatació de naturalesa dinàmica en un rang de temps llarg.

Punt 6. Efectes de solvatació (3)

La cinètica de la transferència electrònica no presenta efectes dinàmics clars en presència d'una α -olefina en la cadena alquímica del tiolat pont. Els resultats s'expliquen com una solvatació de productes de la transferència electrònica. El monocatió electrogenerat, $d^{7.5}d^{7.5}$, és solvatat per un equivalent d'olefina en un únic centre metàl·lic, assimetritzant l'estructura electrònica del sistema, d^7d^8 . L'assimetrització en l'estat d'oxidació formal per cada centre metàl·lic implica una acceleració del procés global de redox interna fins a la situació d^8d^8 . L'espècie d^7d^8 no s'observa en els voltagrames, probablement perquè l'olefina no arriba a coordinar el centre metàl·lic. Una més subtil interacció per solvatació sembla suficient com per afavorir el procés de redox interna o isomerització redox.

Punt 7. Respecte el mecanisme SET

La reacció de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ amb $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$, agent que, *a priori*, pot actuar bé com a oxidant o bé adicionar-se oxidativament, pot explicar-se a través d'un mecanisme SET d'esfera externa: en una etapa posterior a la transferència electrònica, el catió d^8d^8 , producte de redox interna, s'obté ràpidament mitjançant l'assimetria de l'estructura electrònica, d^7d^8 .

Efectes de solvatació (estàtics i dinàmics) semblen jugar un paper clau en la química oxidativa d'aquests substrats.