

Universitat Autònoma de Barcelona
Escola de Doctorat i Formació Continuada
Departament de Química

Mecanisme d'Oxidació Electroquímica
d'Amines i Diamines Alifàtiques.
Modificació de Superfícies per Formació d'Enllaços Covalents
Metall – Nitrogen.

Neus Vilà i Cuscó
Bellaterra, 2005

Dra. ILUMINADA GALLARDO GARCÍA, Professora Titular del Departament de Química de
la Universitat Autònoma de Barcelona

Certifica: Que la present memòria, titulada **“Mecanisme d’Oxidació Electroquímica d’Amines i Diamines Alifàtiques. Modificació de Superfícies per Formació d’Enllaços Covalents Metall – Nitrogen”** ha estat realitzada sota la seva direcció a la Unitat de Química Física del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona per la llicenciada Neus Vilà Cuscó i constitueix la seva Tesi per a optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

I perquè així consti signa el present certificat a Bellaterra,

Dra. Iluminada Gallardo García
Professora Titular
Universitat Autònoma de Barcelona

Al final d'aquesta etapa es difícil recordar totes les persones que d'alguna manera han contribuït a la realització d'aquest treball.

M'agradaria agrair a la Dra. Iluminada Gallardo el haver-me acceptat en el seu grup, donant-me l'oportunitat de realitzar aquest treball sota la seva direcció, així com la seva constant dedicació, disponibilitat i confiança mostrada en tot moment.

Al Professor Jean Pinson per la seva predisponibilitat en la discussió i interpretació de resultats, amb idees sempre enriquidores, així com per la seva col·laboració en la realització dels experiments de XPS i IRRAS.

Al Professor Pere de March per la seva col·laboració en la proposta d'estratègies de síntesi orgànica amb els seus consells sempre útils.

Al Professor C. P. Andrieux per els consells en la resolució de problemes que s'han presentat al llarg de la realització d'aquest treball.

Al Professor Jordi Marquet pels seminaris de grup organitzats en els inicis d'aquesta etapa.

Als membres del Servei d'Anàlisi Química, del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear i a la resta de companys del Departament de Química que han col·laborat en la realització d'aquest treball.

M'agradaria agrair els bons moments passats amb els companys de laboratori (Jordi, Gonzalo i Mostafa), i els companys de despatx (Maribel, Júlia, M^aJosé, David, Xavi, Iván), sense oblidar alguns membres d'altres unitats, molt especialment la Laura.

M'agradaria agrair també a la meva família, especialment als meus pares i germans, el recolzament constant que ha fet més fàcil dur a terme aquest treball.

A la meva Família

ÍNDIX DETALLAT.

<u>ABREVIATURES</u>	1
<u>INTRODUCCIÓ GENERAL</u>	5
REFERÈNCIES	25
<u>OBJECTIUS</u>	29
<u>PART I: AMINES ALIFÀTIQUES</u>	35
CAPÍTOL 1: AMINES ALIFÀTIQUES TERCIÀRIES I SECUNDÀRIES ((RCH₂)₃N, (RCH₂)₂NH I (RR'CH)₂NH).	
AMINES PRIMÀRIES.	
A. AMINES ALIFÀTIQUES TERCIÀRIES I SECUNDÀRIES	41
<u>COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA TRI-<i>iso</i>-BUTILAMINA, 1</u>	44
VOLTAMETRIA CÍCLICA	44
<u>Ep = f (log v) i Ep = f (log c)</u>	46
<u>ΔEp</u>	49
<u>Ip / c√v</u>	49
<u>E_{pa} - E_{pc}</u>	50
<u>k_s^{ap} i k</u>	51
<u>Mecanisme</u>	53
ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT	53
<u>PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME</u>	56
<u>ALTRES AMINES</u>	59
B. AMINES ALIFÀTIQUES PRIMÀRIES	62
<u>COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA <i>n</i>-BUTILAMINA, 14.</u>	63
VOLTAMETRIA CÍCLICA	63
<u>ALTRES AMINES</u>	66
CONCLUSIONS	67
CAPÍTOL 2: AMINES ALIFÀTIQUES SECUNDÀRIES [(R₁R₂R₃)C]₂NH.	71
<u>COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA <i>N,N</i>-DI-<i>tert</i>-BUTILAMINA, 21.</u>	73
VOLTAMETRIA CÍCLICA	73
<u>Efecte de la concentració.</u>	74
<u>Efecte de la variació de la velocitat d'escombrat i del temps.</u>	77
<u>Obtenció de 25.</u>	85
ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT.	87

<u>Passant quantitats de càrrega (Q), $Q \leq 0.2 F$</u>	87
<u>Passant $Q = 1.0 F$</u>	92
ESTUDI DEL PRODUCTE 25.	95
<u>Anàlisi i elucidació estructural</u>	95
<u>Síntesi i Anàlisi Química</u>	96
<u>Voltametria Cíclica</u>	97
a. En absència d'àcid	97
b. En presència d'àcid	98
<u>Mecanisme de 25</u>	99
<u>PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME D'OXIDACIÓ</u>	
<u>DE LA N,N-DI-TERT-BUTILAMINA</u>	102
<u>ALTRES AMINES.</u>	106
CONCLUSIONS	109
REFERÈNCIES	113
<u>PART II: DIAMINES ALIFÀTIQUES.</u>	117
CAPÍTOL 3: DIAMINES ALIFÀTIQUES SECUNDÀRIES	125
<u>COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA</u>	
<u><i>N,N'</i>-DI-<i>tert</i>-BUTILETILENDIAMINA, 28.</u>	127
<u>VOLTAMETRIA CÍCLICA</u>	127
Primera Ona	128
<u>$E_p = f(\log v)$ i $E_p = f(\log c)$</u>	129
<u>ΔE_p i $I_p / c\sqrt{v}$</u>	132
<u>k_s^{ap} i k</u>	133
Segona Ona	134
<u>Voltametria Cíclica en presència d'àcid</u>	136
<u>Voltametria cíclica en presència de base</u>	140
Addició de n-hexilamina	140
<u>ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT</u>	143
<u>En DMF i absència de base</u>	143
<u>En DMF i presència de base</u>	146
<u>Altres dissolvents i Electròlits</u>	150
<u>PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME</u>	152
<u>ALTRES DIAMINES SECUNDÀRIES</u>	158
CONCLUSIONS	163

CAPÍTOL 4: DIAMINES ALIFÀTIQUES Terciàries	167
A. DIAMINES ALIFÀTIQUES Terciàries $R_2N(CH_2)_N NR_2$	169
<u>COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA</u>	
<u>N,N,N',N'-TETRAMETILETILENDIAMINA, 44</u>	169
VOLTAMETRIA CÍCLICA	169
Primera ona	170
<u>$E_p = f(\log v)$ i $E_p = f(\log c)$</u>	172
<u>k_s^{ap} i k</u>	173
<u>ΔE_p i $I_p / c\sqrt{v}$</u>	175
Segona Ona	176
<u>Voltametria Cíclica en presència d'àcid</u>	176
<u>Voltametria Cíclica en presència de base</u>	178
ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT	180
<u>PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME</u>	182
<u>ALTRES DIAMINES Terciàries</u>	185
B. DIAMINES ALIFÀTIQUES Terciàries $R_2NCH_2NR_2$	187
<u>COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA</u>	
<u>N,N,N',N'-TETRAMETILETILENDIAMINA, 47</u>	188
VOLTAMETRIA CÍCLICA EN ABSÈNCIA D'ÀCID	188
VOLTAMETRIA CÍCLICA EN PRESENCIA D'ÀCID	193
ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT	195
<u>PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME</u>	196
<u>ALTRES DIAMINES</u>	199
CONCLUSIONS	201
REFERÈNCIES	205
<u>PART III: MODIFICACIÓ DE SUPERFÍCIES DE CARBONI I METÀL·LIQUES</u>	209
CAPÍTOL 5: MODIFICACIÓ DE SUPERFÍCIES PER	
OXIDACIÓ ELECTROQUÍMICA D'AMINES ALIFÀTIQUES	213
<u>PROCEDIMENT PER A LA MODIFICACIÓ DE SUPERFÍCIES.</u>	215
<u>MESURA ELECTROQUÍMICA QUALITATIVA</u>	217
<u>MESURA ELECTROQUÍMICA QUANTITATIVA</u>	221
<u>CARACTERITZACIÓ DE LES SUPERFÍCIES MODIFICADES</u>	225
XPS	225
IRRAS	229
DISCUSSIÓ DEL MECANISME DE MODIFICACIÓ I CONCLUSIONS	233

CAPÍTOL 6: MODIFICACIÓ ESPONTÀNIA DE SUPERFÍCIES DE CARBONI I METÀL·LIQUES AMB AMINES ALIFÀTIQUES PRIMÀRIES	239
<u>PROCEDIMENT PER A LA MODIFICACIÓ DE SUPERFÍCIES</u>	241
<u>CARACTERITZACIÓ DE LES SUPERFÍCIES MODIFICADES</u>	242
VOLTAMETRIA CÍCLICA	242
<u>Concentració superficial a partir de mesures voltamètriques</u>	246
XPS	252
<u>Superfícies modificades amb 4-nitrobenzilamina, 18</u>	252
<u>Superfícies modificades amb àcid 11-aminoundecanoic, A11U</u>	255
IRRAS / ATR	259
<u>Superfícies modificades amb 4-nitrobenzilamina, 18</u>	259
<u>Superfícies modificades amb <i>n</i>-hexilamina, 16</u>	261
<u>Superfícies modificades amb ciclohexilamina, 17, i benzilamina, 53</u>	264
DISCUSSIÓ DEL MECANISME DE MODIFICACIÓ I CONCLUSIONS	266
REFERÈNCIES	271
<u>CONCLUSIONS FINALS</u>	275
<u>PART EXPERIMENTAL</u>	279
<u>ANNEX D'ELECTROQUÍMICA</u>	303

ABREVIATURES

RMN- ¹ H:	Ressonància magnètica nuclear de protó
RMN- ¹³ C:	Ressonància magnètica nuclear de carboni
ESI+:	“Electrospray ionization mass spectrometry with consecutive fragmentation steps”
EPR:	Ressonància paramagnètica electrònica.
XPS:	X Ray Photoelectron Spectroscopy
IRRAS:	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy
ATR:	Attenued Total Reflection
AFM:	Atomic Force Microscopy
SECM:	Scanning Electrochemical Spectroscopy
HOPG:	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
VC:	Voltametria Cíclica
E:	Potencial d'elèctrode
E _{pa} :	Potencial de Pic Anòdic
E _{pc} :	Potencial de Pic Catòdic
E ⁰ :	Potencial Estàndard o Potencial Normal
E _{ap} :	Potencial aplicat
α:	Coeficient de Transferència Electrònica
k:	Constant de Velocitat de la Reacció Química
k _s :	Constant de Velocitats de la transferència electrònica
k _s ^{ap} :	constant de velocitat de la transferència electrònica aparent
DO:	Zona cinètica en el diagrama de zones EC 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.
SCE:	elèctrode de calomelans saturat
SEA:	substància electroactiva
DMF:	<i>N,N</i> -dimetilformamida
ACN:	acetonitril
DMSO:	dimetilsulfòxid
TBABF ₄ :	tetrafluoroborat de tetrabutilamoni
TBAPF ₆ :	hexafluorofosfat de tetrabutilamoni
CG:	cromatografia de gasos

CG – EM:	cromatografia de gasos – espectrometria de masses
δ :	Desplaçament químic
s:	Singlet
d:	Doblet
t:	triplet
qd:	Quadruplet
m:	Multiplet
R:	Constant cinètica dels gasos
F:	constant de Faraday
S:	Superfície
D:	coeficient de difusió
c:	concentració
T:	tempertaura
EC:	etapa electroquímica, E, seguida d'una etapa química, C.
ECE:	etapa electroquímica, E, seguida d'una etapa química, C, i una última etapa electroquímica, E.
DISP:	Procés de desproporció prop de la superfície electròdica.
I:	intensitat de corrent elèctrica
I_{pa} :	intensitat de corrent elèctrica de pic anòdic
I_{pc} :	intensitat de corrent elèctrica de pic catòdic
$I_p / c\sqrt{v}$:	Funció de corrent.

INTRODUCCIÓ GENERAL

Les reaccions de transferència electrònica en fase heterogènia, reaccions electroquímiques, es diferencien de les reaccions de transferència electrònica en fase homogènia en que són fenòmens de superfície que succeeixen sobre la interfase metall – dissolució. La naturalesa de la superfície dels elèctrodes, la seva geometria i àrea són determinants en l'estudi de les reaccions electroquímiques en fase heterogènia.

La utilització dels elèctrodes modificats té aplicacions diverses: ^{1a-e}

- a. L'electrocatalisi: Algunes reaccions electroquímiques com la reducció d'oxigen a aigua o l'oxidació dels diferents components del gas natural a CO₂ (aplicació en cel·les de combustible) no succeeixen fàcilment sobre superfícies de baix cost com el carboni. És per això que en aquests casos és necessària la catalisi d'aquestes reaccions, per exemple, modificant la superfície de l'elèctrode de manera que la reacció desitjada sigui més fàcil sobre la nova superfície. ^{1a, c}
- b. Aplicacions analítiques: Obtenció de sensors i biosensors per aplicacions biomèdiques. Capes polimèriques no electroactives poden ser útils per a l'obtenció d'elèctrodes selectius que permetin la quantificació només de certes espècies presents en dissolució. ^{1a, 1c-d}
- c. Aplicacions fotoelectroquímiques: Les tècniques desenvolupades per a la modificació de superfícies són útils per prevenir la fotocorrosió en elèctrodes semiconductors utilitzats en cel·les fotoelectroquímiques per a la conversió de l'energia solar en energia elèctrica. A més la modificació de superfícies semiconductores poden millorar l'eficiència del procés de conversió energètica. ^{1d-e}

La preparació, caracterització i resposta electroquímica de les noves superfícies obtingudes són els aspectes més destacats d'aquestes investigacions. Per aquest motiu es requereix:

- a. L'optimització de noves metodologies basades tant en processos químics com electroquímics per a l'obtenció de noves superfícies amb propietats químiques i físiques diferents de les de les superfícies originals.
- b. El desenvolupament de noves tècniques de caracterització de superfícies així com la millora de les ja existents. Entre elles, les tècniques més usuals són: el **XPS** (Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X), **IRRAS** (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy), **ATR** (Attenuated Total Reflection), **AFM** (Atomic Force Microscopy), **SECM** (Scanning Electrochemical Microscopy).

Introducció General

Les superfícies més comunament utilitzades per als processos de modificació descrits solen ser de materials que originàriament s'utilitzen com a elèctrodes. Així és freqüent l'ús de superfícies metàl·liques (Pt, Au, Fe, Cu, Zn, Al...), superfícies de carboni (fibres de carboni, grafit, carboni vitri, HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite)) o materials semiconductors (SnO_2).^{1b} Generalment, aquestes superfícies solen tractar-se prèviament a la modificació, per exemple, polint-se o per mètodes químics o electroquímics que facilitaran les etapes de modificació posteriors. El baix cost i elevada aplicabilitat de les superfícies de carboni són els principals motius que justifiquen que la modificació electroquímica de superfícies d'aquesta naturalesa sigui una de les metodologies experimentals en constant desenvolupament en la recerca relacionada amb els elèctrodes modificats.²

Els processos de modificació de les superfícies dels elèctrodes poden ser:

- a. Quimiadsorció o Adsorció específica (interaccions més febles que la formació d'un enllaç covalent).

Sovint hi ha substàncies que s'adsorbeixen espontàniament sobre la superfície d'alguns substrats (elèctrodes), fonamentalment perquè tenen una major afinitat pels àtoms presents a la superfície que per les espècies presents en dissolució com s'observa a la Figura 1. Aquest és el cas per exemple d'espècies orgàniques amb dobles enllaços on el seu caràcter hidrofòbic fa que s'adsorbeixin fortament a superfícies metàl·liques quan es troben dissoltes en dissolucions aquoses.^{1a, 1b}

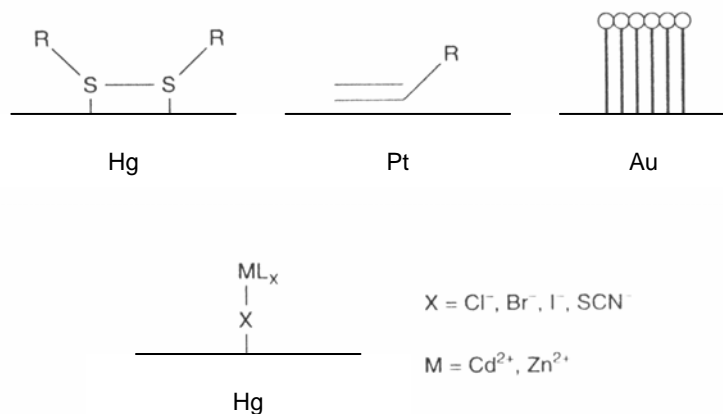


Figura 1. Exemples d'adsorció específica sobre superfícies d'elèctrodes de diferent naturalesa.

Aquesta adsorció específica d'algunes espècies sovint canvia la resposta electroquímica de la superfície modificada. Per exemple, l'adsorció de CN^- sobre Pt

augmenta el sobrepotencial del H₂ i permet treballar en un rang de potencials més ampli.

b. Obtenció de monocapes a través de la formació d'enllaços covalents.

La formació d'enllaços covalents entre el compost en dissolució i els grups funcionals presents a la superfície dels substrats (elèctrodes) dona lloc a una interacció més forta que la quimiadsorció prèviament descrita.

La modificació de superfícies metàl·liques per formació d'enllaços covalents es pot aconseguir per reacció espontània entre les superfícies metàl·liques i una molècula en dissolució, per l'oxidació de la pròpia superfície metàl·lica o tant per processos d'oxidació com de reducció d'espècies presents en dissolució.

Un exemple de formació d'enllaços covalents per reacció espontània, en superfícies metàl·liques com el platí, implica en molts casos l'ús de compostos organosilans.^{1b} En el cas de superfícies de carboni vitri, en general, la superfície es tracta prèviament a través de reaccions d'oxidació que donen lloc a la formació de grups funcionals a través dels quals tindrà lloc posteriorment la formació de l'enllaç covalent entre el substrat i el compost desitjat (Figura 2). Els mètodes de modificació per formació d'enllaços covalents impliquen tant processos d'oxidació com de reducció d'espècies presents en dissolució. Mentre que els processos d'oxidació només són aplicables a superfícies difícilment oxidables (carboni, Pt, Au), els processos de reducció permeten la modificació d'una varietat més àmplia de superfícies metàl·liques. Pinson^{3a} va descriure l'any 1990 la modificació de superfícies de carboni a través de la formació d'enllaços covalents per oxidació electroquímica d'amines. Aquestes primeres investigacions estaven basades en l'oxidació d'amines i diamines alifàtiques primàries, com és el cas de la 4-nitrobenzilamina^{3a} o l'etilendiamina^{3, 4} respectivament, que donaven lloc a la formació de cations radicals que modificaven la superfície de carboni. D'entre els processos d'oxidació destaquen també les modificacions per oxidació anòdica de superfícies de carboni en presència d'alcohols,⁵ carboxilats⁶ i hidrazides.⁷ L'any 1992, Delamar^{8a-b} descriu la modificació de superfícies de carboni basada en un procés de reducció demostrant que la reducció electroquímica de sals de diazoni amb substituents aromàtics resulta en la formació d'una capa orgànica sobre la superfície de carboni assignada a la formació d'enllaços covalents entre els radicals aril formats en el procés de reducció electroquímica i la superfície de carboni.^{8a-e, 1} Recentment, s'ha utilitzat aquest mètode de reducció electroquímica per a la modificació de superfícies de ferro i d'altres superfícies metàl·liques

Introducció General

fàcilment oxidables.^{8f-1} A més s'ha descrit també la modificació de superfícies metàl·liques per reducció de compostos vinílics.⁹

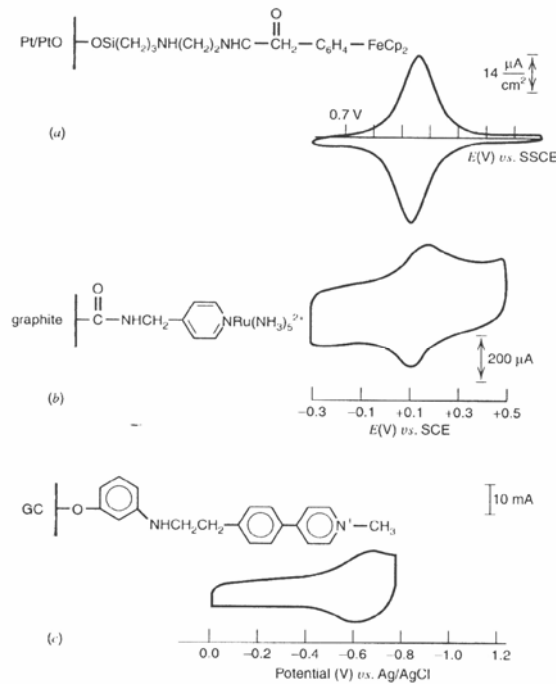
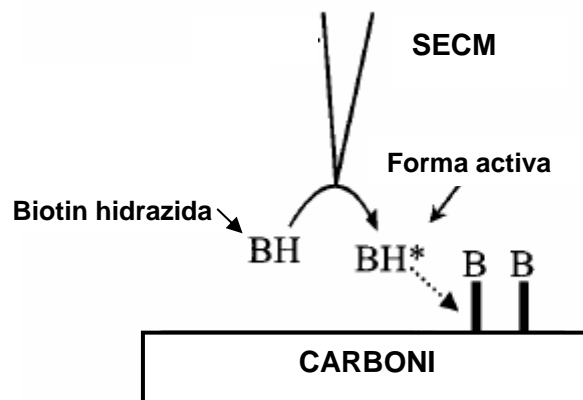


Figura 2. Voltagrames cíclics sobre elèctrodes modificats per formació d'enllaços covalents de diferent naturalesa, a) elèctrode de Pt modificat amb ferrocè, b) grafit modificat amb py-Ru(NH₃)₅ i c) carboni vitri modificat amb viologen.

L'oxidació de l'elèctrode per modificar la superfície formant enllaços covalents està descrita només per el cas del carboni vitri.^{1b} En el cas, per exemple, de les hidrazides,⁷ tant els grups carboxil i carbonil presents sobre la superfície de carboni com la hidrazida són activats prèviament a la seva reacció. L'oxidació de la hidrazida té lloc sobre el **SECM** (Esquema 1), de manera que el potencial sobre la superfície de l'elèctrode no ha de permetre la reducció de l'espècie oxidada activa, BH*.



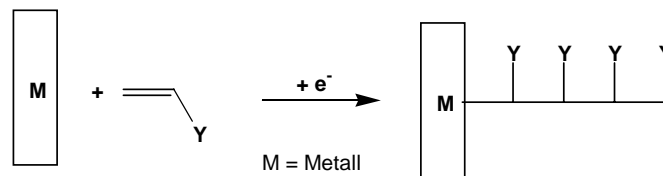
Esquema 1.

Així, els mètodes més habituals són les modificacions basades en processos electroquímics o les modificacions per reaccions espontànies.

D'entre els diferents processos electroquímics descrits per a la modificació de superfícies de carboni o superfícies metàl·liques, és a dir amb un pas de corrent elèctrica, cal destacar:

A. La reducció d'olefines activades sobre superfícies metàl·liques.⁹

L'anió radical generat és el que reacciona amb la superfície metàl·lica. L'electró desaparellat de l'anió radical, localitzat sobre un dels carbonis que formaven l'olefina activada, reacciona amb la superfície metàl·lica mentre que l'anió per altra banda afavoreix la polimerització (Esquema 2).



Esquema 2.

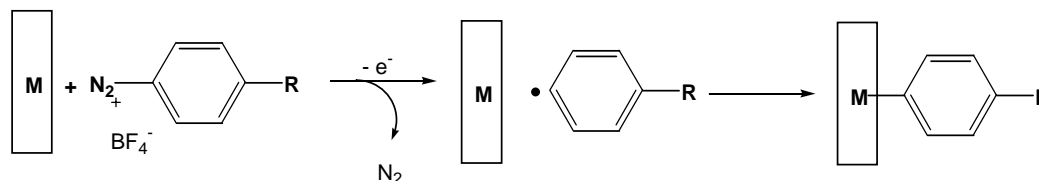
B. La reducció de sals de diazoni sobre C o sobre superfícies metàl·liques o de semiconductors.⁸

El mecanisme electroquímic de modificació de superfícies de carboni, de superfícies metàl·liques i de semiconductors amb sals de diazoni ha estat àmpliament descrit a la literatura.⁸ Aquest procés consisteix en una etapa de transferència electrònica concertada amb una reacció química de trencament que dona lloc a la generació de radicals aril i de N₂. Són aquests radicals els que reaccionen amb els àtoms presents a la superfície a través de la formació d'enllaços covalents.^{8k} En l'èxit d'aquest tipus de modificacions és fonamental el fet que els radical aril no són electroactius al potencial de treball.

Pinson^{8a} va ser el primer en demostrar que la reducció monoelectrònica de sals de diazoni aromàtiques resulta en la formació de l'enllaç covalent entre els radicals aril generats en l'etapa de transferència electrònica i els àtoms de la superfície (Esquema 3). Aquestes noves superfícies obtingudes per reducció electroquímica de sals de diazoni han estat caracteritzades per **XPS** (Espectroscòpia

Introducció General

Fotoelectrònica de Raigs X), **RBS** (Rutherford Backscattering), **IRRAS** (espectroscòpia de reflexió – absorció infraroja), espectroscòpia **Auger**, espectroscòpia **Raman**, **STM** (Scanning Tunneling Microscopy) i **SFM** (Scanning Force Microscopy).

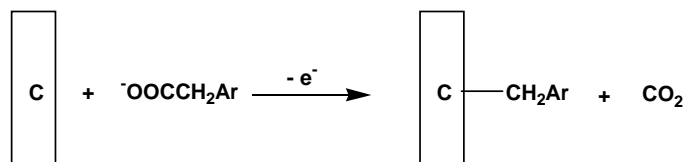


M = carboni, metall o semiconductor

Esquema 3.

C. L'oxidació d'acetats d'aril sobre superfícies de carboni. ⁶

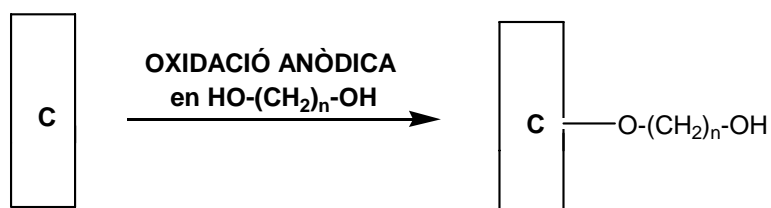
Savéant ^{6a} va investigar l'oxidació d'acetats d'aril en acetonitril com un mètode per a la modificació de superfícies de carboni. L'autor proposa que els radicals arilmetil formats en el procés de reducció dels arilacetats resulta en la derivatització de les superfícies de carboni a través de la formació d'enllaços covalents. Els resultats de **XPS** i **Voltametria Cíclica** mostren que les monocapes obtingudes són estables i resisteixen el rentat en ultrasons en diversos dissolvents. El mecanisme per explicar el procés de modificació es basa en la reacció de Kolbe. L'oxidació electroquímica del corresponent carboxilat dona lloc a l'eliminació de CO_2 i resulta en la formació d'un radical aril que s'oxida al valor de potencial aplicat donant lloc a la formació d'una espècie catiónica responsable de l'atac sobre la superfície formant-se un enllaç C-C (Esquema 4).



Esquema 4.

D. Oxidació d'alcohols sobre superfícies de carboni. ⁵

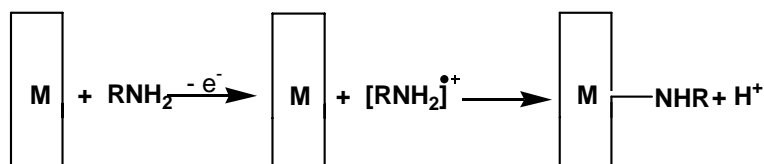
L'oxidació d'alcohols sobre superfícies de carboni dona lloc a la modificació de la superfície per formació d'enllaços covalents C-O que donen lloc a la derivatització de la superfície formant grups de tipus èter (Esquema 5).



Esquema 5.

E. Oxidació d'amines. ^{3,4}

L'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques sobre superfícies de carboni (carboni vitri i fibres de carboni), demostren la formació de l'enllaç C-N per **XPS**. ³ En aquests treballs s'atribueix com a espècie responsable de la formació d'aquest enllaç el catió radical generat en una primera etapa de transferència electrònica (Esquema 6).



Esquema 6.

A més l'oxidació de l'etilendiamina pura ⁴ porta a la formació de poliimines sobre superfícies de Pt caracteritzades per **IRRAS** i per **Microbalança Electroquímica de Quarç**.

Els mecanismes descrits de modificació de superfícies basats en processos electroquímics són diversos. Els diferents autors proposen radicals, anions radicals, cations i cations radicals com a espècies responsables de l'atac sobre la superfície.

La modificació de superfícies a través de la formació d'enllaços covalents s'ha descrit també a la literatura a través de processos espontanis, és a dir, sense pas de corrent

Introducció General

elèctric. La facilitat i economia d'aquests processos els fa extremadament interessants per a la seva aplicabilitat a la indústria. Entre ells cal destacar la formació de monocapes:

A. A partir de compostos orgànics que contenen sofre. ¹⁰

La immersió durant 12 – 24 hores de superfícies metàl·liques (Cu, Ag, Au) en dissolucions diluïdes de compostos orgànics que contenen sofre (tiols, sulfurs i disulfurs) resulta en la formació espontània de monocapes altament ordenades a través d'interaccions més febles que les de tipus covalents entre els àtoms de sofre i els àtoms de la superfície metàl·lica (Figura 3).

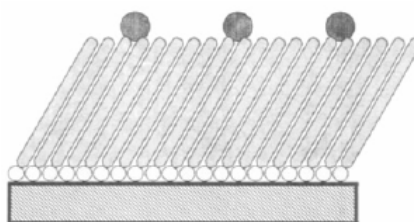


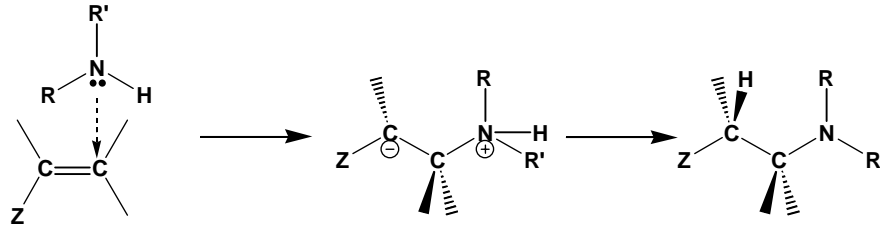
Figura 3. Monocapa organitzada de tiols sobre Au.

B. A partir de sals de diazoni que contenen grups nitrofenil. ¹¹

Recentment s'ha demostrat la modificació espontània de superfícies de carboni, ^{11a-c} i nanotubs de carboni ^{11d-g} per immersió en dissolucions de sals de diazoni. Més recentment, ha estat demostrada també la modificació de superfícies d'or, ^{11h} Si, Ga, As i Pd. ¹¹ⁱ Pinson ^{11j} ha estès recentment aquest mètode a superfícies com Fe, Zn, Cu i Ni. En el cas del Cu, Ni i Fe és el propi metall el que és capaç de reduir la sal de diazoni donant lloc al mateix radical generat electroquímicament i descrit prèviament ja que el potencial de reducció del propi metall és inferior al de la sal de diazoni. (E^0 (sal / radical) = -0.45 V / SCE). En el cas de superfícies de carboni la formació de les capes orgàniques és més difícil d'explicar. Tot i així, és conegut per mesures de **XPS** que les superfícies de carboni solen presentar grups carbonil o carboxílics que poden donar lloc a reaccions d'acoblament amb les corresponents sals de diazoni en dissolució donant lloc a la formació d'azoderivats que explicarien la formació de la monocapa.

C. A partir d'amines.¹²

La reacció espontània dels grups amino sobre superfícies de carboni va ser descrita per Buttry^{12a} (Esquema 7). El procés es justifica a través d'una reacció de Michael a alta temperatura (120°C i temps molt llargs de reacció, 15 hores) entre els grups amino actuant com a nucleòfils i els dobles enllaços presents sobre la superfície de carboni.



Esquema 7.

Per altra banda, la reacció de les amines amb grups carbonils o carboxils presents en superfícies de carboni oxidades és possible i podria ser una via alternativa per explicar el recobriment de manera espontània a través de la formació de carboxilats de sals d'amoni quaternàries.^{12b}

Roche^{12c,d} ha descrit posteriorment la reacció espontània de diamines (3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina o poli(oxopropilendiamina)) amb titani i alumini. Mitjançant diverses tècniques de caracterització de superfícies (**IRRAS**, **DSC** (Differential Scanning Calorimetry), **ICP** (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy), **POM** (Polarized Optical Microscopy)), els autors mostren que la reacció entre els monomers de les diamines tenen lloc sobre la superfície provocant la dissolució dels corresponents òxids i hidròxids presents a la superfície.

En el cas del ferro, Incorvia^{12e} va proposar dos tipus d'estructures sobre superfícies de ferro que contenen grups hidroxil o òxids metàl·lics. Les diferents estructures proposades es poden descriure com:

- a. Coordinació del grup -NH_2 a l'àtom de Fe del FeOH .
- b. Coordinació a través de la formació d'enllaços d'hidrogen amb els grups hidroxil presents sobre la superfície metàl·lica.

Introducció General

Per altra banda, la modificació de superfícies de Cu (110) amb anilina ha estat observada per Davies ^{12f} en condicions de baixes pressions ($10^{-9} - 10^{-7}$ mbar) i a una temperatura de 293 K. Els espectres **XPS** després de la reacció de l'anilina amb el Cu mostren els pics corresponents al grup C_6H_5NH- i que han estat confirmades per **STM**. Un mecanisme que requereix la presència d'oxigen sobre la superfície de coure ha estat proposat per el mecanisme de l'enllaç de C_6H_5N-Cu .

En el cas de les reaccions de tipus espontani la majoria d'autors proposen que és la superfícies metàl·lica o de carboni oxidada la responsable de la modificació.

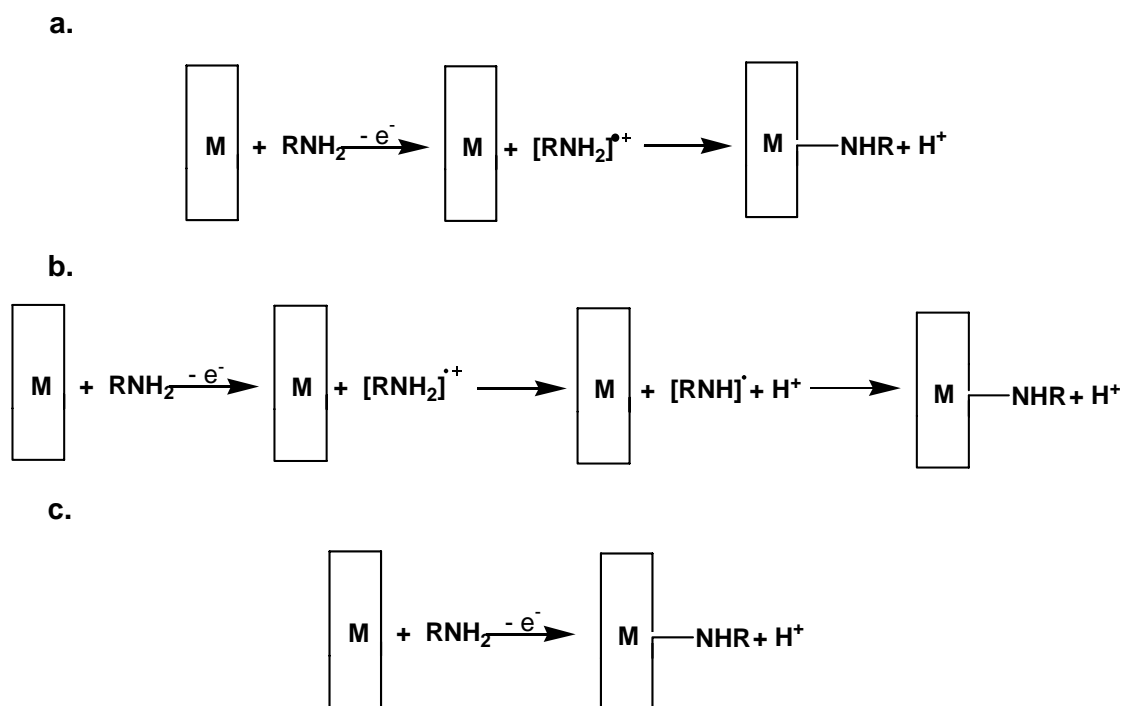
Els exemples descrits fins al moment demostren que té lloc la modificació de la superfície de l'elèctrode i que aquesta es pot quantificar, però el mecanisme a través de qual es produeix la formació de l'enllaç covalent no és conegut en tots els casos. A la literatura es troben descrits alguns exemples entre els quals destaca la modificació de superfícies per reducció de sals de diazoni ⁸ donat que el seu mecanisme de reducció electroquímica era prèviament conegut. En canvi, respecte al mecanisme de modificació de superfícies per oxidació electroquímica d'amines alifàtiques els treballs publicats ^{3,4} previs a la realització d'aquest treball porten a les següents conclusions:

- El mecanisme que explica la formació de poliimines lineals sobre Pt per oxidació de l'etilendiamina pura va a través de la formació d'un catió imini. ^{3,4}
- La formació d'enllaços covalents C-N sobre superfícies de carboni ha estat demostrada amb l'anàlisi de les superfícies per **XPS**. ^{3a,3b} Així mateix els resultats de **XPS** mostren que la modificació amb amines alifàtiques primàries és més fàcil que per oxidació d'amines secundàries mentre que les amines alifàtiques terciàries no donen lloc a la modificació de la superfície. Aquestes diferències segons el grau de substitució del grup amino han estat atribuïdes a efectes estèrics.
- La quantificació de la càrrega consumida en el procés d'oxidació de l'etilendiamina fa pensar que és el catió radical l'espècie responsable de la formació de l'enllaç covalent. ^{3a}

Donat que s'ha provat la formació d'enllaços covalents de tipus C-N en el procés d'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques primàries en superfícies de carboni vitri o fibres de carboni, ^{3a} l'estudi d'aquest mecanisme ha recuperat interès en les últimes dècades. La formació d'aquests enllaços covalents donava lloc a l'obtenció de noves superfícies amb una millora de les seves propietats físiques i químiques que van fer

recuperar l'interès per les etapes del mecanisme a través de les quals es produïa la formació d'aquests enllaços de caràcter covalent. És per això que la modificació electroquímica de superfícies de carboni a través de la formació d'enllaços covalents és una de les metodologies experimentals desenvolupades més recentment dins de l'àrea dels elèctrodes modificats degut al baix cost d'aquestes superfícies i a la seva àmplia aplicabilitat.²

En el cas de les amines alifàtiques, una de les principals qüestions que s'han intentat respondre al llarg dels darrers anys, consisteix a determinar quina és l'espècie responsable de la formació de l'enllaç covalent C – N, el catió radical (Esquema 8a) format en la primera etapa de transferència electrònica o el radical obtingut o per desprotonació del catió radical en la reacció química posterior a la transferència electrònica, mecanisme seqüencial (Esquema 8b), o per la seva formació directa, mecanisme concertat, (Esquema 8c). Això implica respondre si el mecanisme d'oxidació d'amines alifàtiques és seqüencial, on l'etapa de transferència electrònica i la reacció química associada tenen lloc per etapes, o si es tracta d'un mecanisme concertat, on totes dues etapes tenen lloc simultàniament.



Esquema 8.

Tot i les conclusions extretes dels treballs ja existents referents a la formació d'enllaços covalents M – N^{3, 4} (M: superfície de carboni o superfície metàl·lica),

Introducció General

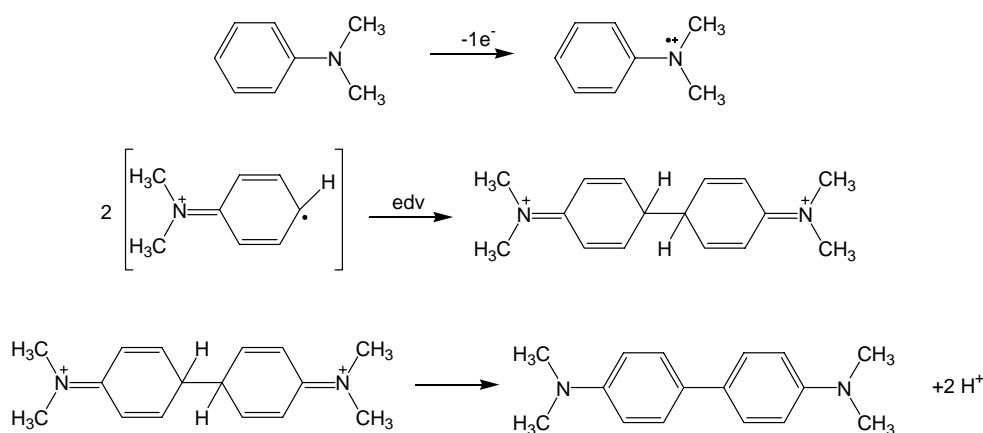
mitjançant l'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques, el mecanisme proposat presenta alguns punts febles que fan que hagi estat investigat de nou.

Fins al moment, els estudis electroquímics d'amines alifàtiques descrits a la literatura no han permès determinar l'existència del catió radical.^{13a-c} Només la formació d'un catió radical estable i que no evoluciona en el temps de la voltametria cíclica ha estat descrit per Bock^{13d} en el cas de la tri-*iso*-propilamina que presenta una transferència electrònica reversible a velocitats de variació de potencial de 0.05 V s^{-1} . L'estabilitat del catió radical format a partir de l'oxidació electroquímica de la tri-*iso*-propilamina està justificada per la particular estructura C_{3h} d'aquest, on els enllaços C – H es situen en el mateix pla que l'esquelet NC_3 , donant lloc a una estructura plana especialment estable.^{13d}

Els primers treballs d'investigació sobre el mecanisme d'oxidació anòdica d'amines aromàtiques i alifàtiques van ser realitzats per Adams¹⁴ i Mann^{13a,b} respectivament durant la dècada dels 60. Els valors dels potencials d'oxidació anòdics de grups funcionals amino es veuen fortament afectats pels efectes de ressonància o inductius electrodonadors o electroatracients depenent de la naturalesa dels seus substituents. La conjugació del parell electrònic no enllaçant de l'àtom de nitrogen amb un sistema π facilita l'etapa de transferència electrònica essent, per tant, les amines aromàtiques més fàcilment oxidables que les amines alifàtiques. A més l'estabilització de les espècies radicalàries per efecte de la deslocalització electrònica en el sistema aromàtic fa que la seva evolució sigui diferent a la de les amines alifàtiques i, per tant, s'obtinguin productes de diferent naturalesa per oxidació electroquímica d'aquests dos tipus d'amines. Una altra diferència important que justifica el comportament electroquímic diferenciat d'amines alifàtiques i aromàtiques és el caràcter fortament més bàsic de les amines alifàtiques que fa que en aquest últim cas les reaccions de transferència protònica estiguin especialment afavorides.

Les amines aromàtiques han estat àmpliament estudiades i descrites a la literatura. Per les amines aromàtiques terciàries, en la majoria de casos, s'obtenen ones d'oxidació monoelectròniques que, depenent de l'estabilitat dels cations radicals formats, poden ser totalment reversibles o irreversibles per efecte de les reaccions químiques associades a l'etapa inicial de transferència electrònica que en la majoria de casos descrits solen implicar una reacció de dimerització dels cations radicals formats i posterior pèrdua de dos protons per donar lloc a l'espècie dimèrica neutre. Aquest és

el cas, per exemple, de la *N,N*-dimetilaniolina on l'acoblament C-C dels dos cations radicals esdevé l'etapa determinant del mecanisme ^{15a-b} (Esquema 9).



Esquema 9.

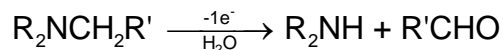
En canvi, en presència de base, l'etapa determinant de la velocitat del procés és la desprotonació del catió radical que evoluciona a través d'una reacció de desproporcionació. ^{15c-f}.

Entre les espècies que presenten transferències electròniques ràpides amb la formació de cations radicals estables destaquen les amines aromàtiques trisubstituïdes amb grups $-OCH_3$ o $-Br$ en posició *para* de l'anell benzènic, com és el cas de la tris(4-bromofenil)amina. ^{13a} En altres espècies aromàtiques trisubstituïdes o aromàtiques secundàries, els cations radicals formats evolucionen, donant lloc a espècies dimèriques resultants d'acoblaments C – C (benzidines), C – N (fenilendiamines) o N – N (hidrazines). Aquestes espècies formades solen ser més fàcilment oxidables que les corresponents espècies neutres de partida i per tant, per voltametria cíclica s'obtenen ones bieletròniques irreversibles químicament. Per tant, els cations radicals generats a partir d'amines aromàtiques poden ser estables o evolucionar a través de reaccions de dimerització o de trencament d'enllaços C – N, N – H o C_α - H.

El primer estudi sobre el comportament electroquímico d'amines alifàtiques és descrit per Mann ¹⁶ l'any 1963 pel cas de la trietilamina en dimetilsulfòxid (DMSO). Simultàniament Russell ¹⁷ investiga el comportament de la mateixa espècie en acetonitril (ACN). En tots dos casos s'obté l'ió trietilamoni com a producte majoritari de la reacció electroquímica. En treballs posteriors un gran nombre d'amines alifàtiques van ser estudiades per Mann proporcionant els potencials d'oxidació d'una àmplia llista d'espècies en ACN respecte un elèctrode de $Ag^+ | Ag$ (0.1 M). ¹⁸ En aquest mateix medi

Introducció General

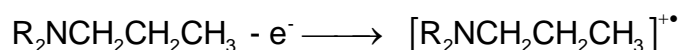
i utilitzant com a elèctrode de treball un elèctrode de platí la reacció global majoritàriament observada era el trencament de l'enllaç C-N donant lloc a la formació de l'amina d'ordre inferior i a l'obtenció del corresponent aldehyd (Esquema 10):



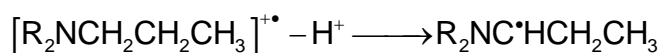
Esquema 10.

Les etapes del mecanisme proposat per Mann ¹⁶ s'indiquen tot seguit:

1. Una primera etapa de transferència electrònica que donaria lloc a la formació d'un catió radical, tot i que no va ser detectat en cap cas mitjançant els experiments de voltametria cíclica sobre Pt en un rang de treball de velocitats d'escombrat de fins a 100 V s⁻¹.

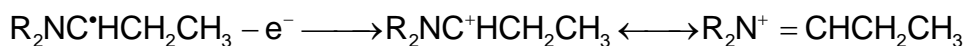


2. Una segona etapa química de desprotonació del catió radical format prèviament a través del trencament de l'enllaç C_α-H donant lloc a la formació d'un radical.



3. Posteriorment, es proposen dues possibilitats per a l'evolució del radical format en l'etapa de desprotonació:

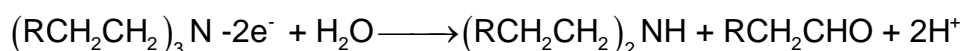
- a) Una oxidació del radical, ja que les espècies radicalàries solen ser més fàcilment oxidables que les corresponents espècies neutres i que donaria lloc a la formació d'un catió imini.



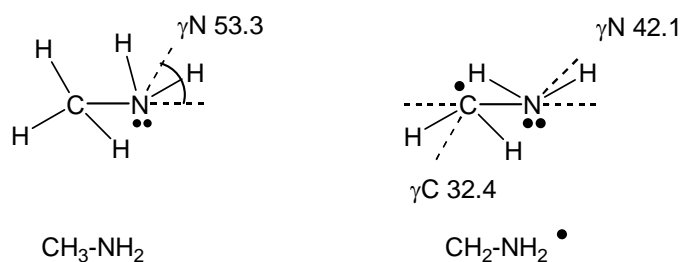
- b) Una reacció de desproporcionació recuperant-se una molècula d'amina de partida i donant lloc a la formació d'una enamina.



En qualsevol de les dues opcions, l'estequiometria de la reacció global seria la mateixa i, per tant, és difícil distingir entre totes dues possibilitats ja que en presència de traces d'aigua la hidròlisi de l'enamina o del catió imini generaria els mateixos productes de reacció, amina d'ordre inferior i aldehyd:



En el cas d'amines alifàtiques, només s'han trobat referències de reaccions de desprotonació associades a la transferència electrònica, probablement degut a que aquesta reacció de trencament es veu afavorida per l'estabilitat del radical format. Estudis sistemàtics diversos de molts tipus de radicals demostren, ¹⁹ mitjançant tècniques experimentals com la calorimetria fotoacústica o a través de càlculs teòrics, que la presència de parells electrònics no enllaçants en l'àtom adjacent al centre radicalari, essent els casos més comuns els del nitrogen i l'oxigen, resulten en un increment significatiu de l'energia d'estabilització d'aquests radicals, E_s .



La pèrdua del protó en posició antiperiplanar amb el parell electrònic de l'àtom de nitrogen permet la deslocalització electrònica dels electrons π entre l'àtom de nitrogen i l'àtom de carboni aportant-li una major estabilitat al radical format. ¹⁹ Per tant, les amines alifàtiques adopten preferiblement una conformació en la que com a mínim un enllaç $\text{C}_\alpha\text{-H}$ es troba en posició antiperiplanar amb el parell electrònic del nitrogen i el radical més estable és el que resulta de l'abstracció d'aquest àtom de hidrogen.

Aquesta estabilització del radical es pot relacionar amb el valor de l'energia de dissociació de l'enllaç $\text{C}_\alpha\text{-H}$. L'energia associada a la dissociació de l'enllaç $\text{C}_\alpha\text{-H}$ pot donar idea de si la formació d'aquest radical és favorable. L'energia de dissociació (BDE: Bond Dissociation Energy) en un compost R-H es defineix per l'equació:

$$\text{BDE (R-H)} = \Delta_f H^\circ(\text{R}^\bullet) + \Delta_f H^\circ(\text{H}^\bullet) - \Delta_f H^\circ(\text{R-H})$$

$$\text{R-H} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}^\bullet$$

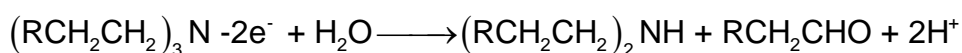
La diferència [BDE ($\text{CH}_3\text{-H}$) – BDE (R-H)] es coneix com energia d'estabilització, E_s , del radical R^\bullet .

Estudis sistemàtics sobre els valors de E_s per a diferents tipus de radicals mostren que la presència de parells electrònics en els àtoms

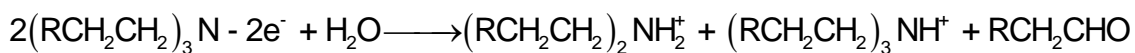
Introducció General

adjacents a l'àtom que suporta el radical (N o O) resulta en un significant increment en el valor de E_s .^{15f} Es tracta d'una interacció similar a la de la formació d'un enllaç π tot i que només hi estan implicats tres electrons. Aquesta interacció, causant de l'estabilització del radical sobre l'àtom de C_α respecte del N, es veu maximitzada quan l'orbital sp^3 en que es troba l'electró desaparellat està en posició antiperiplanar amb el parell electrònic sp^3 de l'àtom de nitrogen.

La reacció global implica la transferència de dos electrons per molècula de partida:



Aquest fet està en contradicció amb els resultats experimentals de voltametria cíclica on en tots els casos s'obtenen ones irreversibles i monoelectròniques. Donat el fort caràcter bàsic de les amines alifàtiques objectes d'estudi Mann proposa que els protons generats durant el procés podien protonar la molècula d'amina generada per desproporcionació del radical explicant així les ones monoelectròniques obtingudes en els experiments voltamètrics sent ara la reacció global la que segueix:



Considerant aquesta reacció global es consumeix un electró per molècula d'amina de partida, d'acord amb els resultats experimentals.

Per tal de discernir entre totes dues possibilitats mecanístiques, la desproporcionació del radical o la seva oxidació, Mann^{13a-b,18} descriu posteriorment experiments en presència d'aigua deuterada ja que mentre el mecanisme que va a través de l'enamina donaria lloc a un aldehid deuterat en posició α mentre el que té com a intermedi el catió imini donaria lloc a un aldehid no deuterat. Els resultats d'espectrometria de masses de la mostra electrolitzada indicaven la incorporació d'un àtom de deuteri en el corresponent aldehid obtingut i, per tant, semblaven estar d'acord amb el mecanisme que anava a través de la formació de l'enamina. Mann conclou que tot i que el mecanisme a través del catió imini és possible la reacció de desproporcionació del radical és molt més ràpida que la seva oxidació i, per tant, la formació de l'enamina és fortament afavorida. L'autor va generalitzar aquest mecanisme pel cas de les amines alifàtiques terciàries, secundàries i primàries. Tot i la proposta mecanística de Mann, no hi ha a la literatura dades termodinàmiques i cinètiques associades a aquest mecanisme d'oxidació anòdica.

Ross ^{13c} no estava d'acord amb el mecanisme proposat per Mann argumentant que en els casos en que la formació de l'enamina no era possible, com seria per exemple, el cas de la benzildimetilamina o de la dibenzilmetilamina, el procés de desalquilació de l'amina de partida per donar la corresponent amina d'ordre inferior també s'observava i, per tant, en aquest casos el mecanisme a través del catió imini havia de ser operatiu. De fet, Savéant ²⁰ ja havia descrit la formació de cations imini per oxidació d'amines alifàtiques que com Ross havia previst ^{13c} no podien donar lloc a la formació de la corresponent enamina i que, per tant, havien d'anar a través de la formació de cations imini com a intermedis de la reacció d'oxidació anòdica tot i que el rendiment de la reacció no era en cap cas superior al 20 % i, per tant, es pot pensar en la possibilitat que hi hagués una altre mecanisme operatiu. La detecció dels cations imini és possible per voltametria cíclica ja que la seva presència dona lloc a pics de reducció a valors de potencial que oscil·len entre -0.90 V i -2.00 V en funció de la naturalesa dels substituents alifàtics o aromàtics.

REFERÈNCIES

1. (a) Bard, A. J. *J. Chem. Education*, **1983**, *60*, 302 (b) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **2001**, 242. (c) Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 135. (d) Downard, A. J.; Mohamed. A. *Electroanalysis*, **1999**, *11*, 418. (e) Downard, A. J. *Electroanalysis*, **2000**, *12*, 1085.
2. (a) Chen, P; Fryling, M. A. and McCreery, R. L. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3115-22, (b) Chen, P.; McCreery, R. L. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3958-3965.
3. (a) Barbier, B.; Pinson, J.; Desarmot, G.; Sanchez, M. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757, (b) Deinhammer, R. S.; Ho, M.; Anderegg, J.W.; Porter M. D. *Langmuir*, **1994**, *10*,1306.(c) Downard, A. J. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1085.
4. (a) Herlem, G.; Goux, C.; Fahys, B.; Dominati, F.; Gonçalves, A. M.; Penneau, J. F. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *435*, 259. (b) Herlem, G.; Reybier, K.; Trokourey, A.; Fahys, B. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 597.(c) Lakard, B.; Herlem, G.; Fahys, B. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 7219. (d) Lakard, B.; Herlem, G.; Fahys, B. *Theochem.* **584**, 2002, 15. (e) Lakard, B.; Herlem, G.; Fahys, B. *Theochem.* **2002**, *593*, 133. (f) Lakard, B.; Herlem, G.; Fahys, B. *Theochem.* **2003**, *638*, 177.
5. (a) Maeda, H.; Yamauchi, Y.; Hosoe, M.; Li, T. X.; Yamaguchi, E.; Kamatsu, M.; Ohmori, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 1870. (b) Maeda, H, Y.; Li, T. X.; Hosoe, M.; *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 963. (c) Maeda, H.; Hosoe, M.; Li, T. X.; Yamaguchi, E.; Ohmori, H. *Anal. Sci.* **1995**, *11*, 947. (d) Maeda, Itami, M.; Yamauchi, Y.; Ohmori, H. *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 2294. (e) Maeda, H.; Kitano, T.; Huang, C. Z.; Katayama, K. *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 531.
6. (a) Andrieux, C.P.; Gonzalez, F.; Savéant, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4292. (b) Geneste, F.; Moinet, C.; Jezequel, G. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1539. (c) Geneste, F.;Moinet, C.; Jezequel, G.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1539.
7. (a) Norwall, W. B.; Wipf, D. O.; Kuhr, W. G.; *Anal. Chem.***1998**, *70*, 2601. (b) Hayes, M. A.; Kuhr, W. G. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1720.
8. (a) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 588. (b) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 588. (c) Delamar, M.; Desarmot, G.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M. *Carbon.* **1997**, *35*, 801. (d) Coulon, E.; Pinson, J.; Bourzat, J.-D.; Commerçon, A.; J.-P. Pulicani. *Langmuir*, **2001**,*17*, 7102. (e) Coulon, E.; Pinson, J.; Bourzat, J.-D.; Commerçon, A.; Pulicani, J.-P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8515. (f) Adenier, A ; Bernard, M.-C.; Chehimi, M. M.; Deliry, E.; Desbat, B ; Fagebaume, O; Pinson, J.; Podvorica, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4541. (g) Chaussé, A. ; Chehimi, M., M. ; Karsi, N. ; Pinson, J. Podvorica, F. ; Vautrin-UI, C. *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 392. (h) Adenier, A. ; Cabet-Deliry, E. ; Lalot, T.; Pinson, J. ; Podvorica, F. *Chem Mat.* **2002**, *14*, 4576. (i) Andrieux, C.P.; Pinson, J.*J.Am.Chem.Soc.*, **2003**, *124*, 14801. (j) Chaussé, A.; Chehimi, M. M.; Karsi, N.; Pinson, J.; Povdorica, F.; Vautrin-UI, C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3450.; (k) Boukerma, K.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Blomfield, C. *Langmuir*, **2003**, *19*, 6333. (l) Pinson, J., Podvorica, F. *Chem. Soc. Rev*, **2005**, *34*, 429.

Referències

9. (a) Lécayon, G.; Bouizem, Y.; Le Gressus, C.; Reynaud, C.; Boiziau, C.; Juret, C. *Chem. Phys. Letters* **1982**, *91*, 506-510. (b) Deniau, G.; Lécayon, G.; Bureau, C.; Tanguy J. in *Protective Coatings and Thin Films* Pauleau, Y.; Barna, P.B. Eds, Kluwer Academic, Amsterdam, **1997**, pp.265-278.(c) Viel, P. ; Bureau, C. ; Deniau, G. ; Zalczer, G. ; Lécayon, G. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *470*, 14.
10. (a) Finklea, H. O.; Hanshew, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3173. (b) Flinkea, H. O. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *19*, 109.
11. (a) Belmont, J. A., Amici, R. M., Galloway, P. Patent PCT Int. Appl WO 96 18688 A1 (to Cabot Corp). (b) Belmont, J. A. Patent PCT Int. Appl. WO 96 18690 A1 (to Cabot Corp). (c) Belmont, J. A., Reed, T. F. Patent PCT Int. Appl. WO 96 18674 A1 (to Cabot Corp) (d) Bahr, J. L., Tour, J. M., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3823 (e) Dyke, C. A., Tour, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1156 (f) Dyke, C. A., Tour, J. M., *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1215 (e) Strano, M. C., Dyke, C. A., Ursa, M. L., Barone, P. W., Allen, M. J., Shan, H., Kittrell, C., Hauge, R. H., Tour, J. M., Smalley, R. E., *Science*, **2003**, *301*, 1519. (h) Fan, F. R. F., Yang, J., Lintao, C., Price, D. W., Dirk, S. M., Kosynkin, D. V., Yao, Y., Rawlett, A. M., Tour, J. M., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5550 (i) Stewart, M. P., Maya, F., Kosynkin, D. M., Dirk, S. M., Stapleton, J. J., McGuinness, C. L., Allara, D. L., Tour, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 370. (j) Adenier, A., Cabet-Deliry, E., Chaussé, A., Griveau, S., Mercier, F., Pinson, J., Vautrin-UI, C., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 491.
12. (a) Buttry, D. A.; Peng, J. C. M.; Donnet, J-B.; Rebouillat, S. *Carbon*, **1999**, *37*, 1929 – 1940. (b) Zawadski, J. *Carbon*, **1988**, *26*, 183 (c) Roche, A. A.; Bouchet, J.; Bentadjine, S. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2002**, *22*, 431. (d) Roche, A. A.; Buchet, J. *J. Adhesion*, **2002**, *78*, 799. (e) Incorvia, M. J.; Contarini, S. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136* (9), 2493 (f) Davies, P. R.; Edwards, D.; Richards, D. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 18630
13. (a) Mann, C. K.; Barnes, K.K. *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. Marcel Dekker, New York, **1970**. (b) Portis, L. C.; Bhat, V. V.; Mann, C. K *J. Org.Chem.* **1970**, *35*, 2175. (c) Ross, S. D. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1237. (d) Bock, H.; Goebel, I.; Havlas, Z.; Liedle, S.; Oberhammer, H. *Angewandte Chem.* **1991**, *30*, 187.
14. (a) Seo, E. T., Nelson, R. F., Fritsch, J. M., Marcoux, L. S., Leedy, O. W., Adams, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 3498. (b) Nelson, R. F., Adams, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 3925.
15. (a) Larumbe, D., Gallardo, I., Andrieux, C., *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *304*, 241. (b) Larumbe, D., Moreno, M., Gallardo, I., Bertrán, J., Andrieux, C. P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 1437. (c) Andrieux, C.P.; Gallardo, I.; Juncà, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 231, (d) Serve, D. *Electrochimica Acta* **1976**, *21*, 1171, (e) Cauquis, G.; Cognard, J.; Serve, D. *Electrochimica Acta*, **1975**, *20*, 101, (f) Dinnocenzo, J. P.; Banach, T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8646.
16. Dapo, R. F., Mann, C. K. *Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 677.
17. Russell, C. P., *Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 1291.

18. (a) Barnes, K. K.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1474. (b) Smith, P. J.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 316. (c) Smith, P. J.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1821.
19. Wayner, D. D. M.; Clark, K. B.; Rauk, A.; Yu, D.; Armstrong, D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8925-32.
20. Andrieux, J. P.; Savéant, J. M.; *Bull. Soc. Chim de France*, **1969**, 4, 1254.

OBJECTIUS

L'objectiu d'aquesta tesi era en el moment del seu plantejament doble:

1. Determinar el mecanisme d'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques.
2. Explicar i quantificar, una vegada conegut el mecanisme d'oxidació, el fenomen de modificació de superfícies metàl·liques i de carboni vitri per oxidació d'amines alifàtiques.

Durant l'estudi del mecanisme d'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques es van observar dos comportaments diferenciats segons l'amina alifàtica tingués o no hidrògens enllaçats al carboni en posició α respecte a l'àtom de nitrogen. Els cations radicals de les amines alifàtiques amb C_{α} -H evolucionen a través d'una reacció química de desprotonació per trencament de l'enllaç C_{α} -H. En canvi, les amines alifàtiques amb carbonis terciaris en posició α respecte de l'àtom de nitrogen porten a l'obtenció de diamines alifàtiques, el comportament electroquímich de les quals i en alguns casos la seva síntesi química no han estat descrits a la literatura.

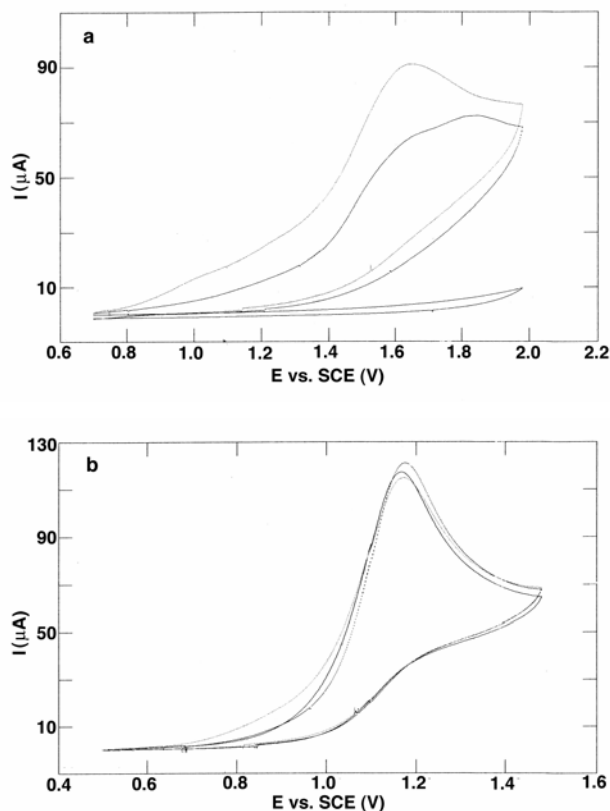
Així, la tesi està estructurada en tres parts. La primera part consisteix en un estudi electroquímich detallat d'amines alifàtiques terciàries, secundàries i primàries. La segona part conté un estudi electroquímich detallat de diamines alifàtiques. Per últim, en una tercera part es descriu la modificació d'elèctrodes tant per oxidació electroquímica com per simple immersió. Aquest últim mètode ha permès modificar superfícies metàl·liques de gran interès industrial com Fe i Cu que al ser fàcilment oxidables no són susceptibles de modificar-se en condicions electroquímiques.

PART I: AMINES ALIFATIQUES

Els primers treballs referents a l'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques van ser realitzats per Mann ¹ a principis dels anys 60. Els experiments descrits mostren en tots els casos estudiats etapes de transferència monoelectrònica irreversibles en acetonitril i fins a velocitats de variació de potencial de 100 V s^{-1} . En cap cas s'observa la reversibilitat de les corbes I – E. L'oxidació exhaustiva de les amines alifàtiques estudiades sobre elèctrode de Pt porta en tots els casos a la recuperació del 70 % de l'amina de partida protonada així com a la corresponent amina de grau inferior i el corresponent aldehyd.

Proves preliminars al laboratori sobre l'oxidació electroquímica de les amines alifàtiques han permès determinar dos tipus de comportament electroquímics segons aquestes tinguin o no enllaços $\text{C}_\alpha\text{-H}$:

- A. Les amines alifàtiques amb enllaços $\text{C}_\alpha\text{-H}$, per exemple, *n*-butilamina, di-*n*-butilamina i tri-*n*-butilamina en acetonitril (ACN) / 0.1 M TBABF₄ presenten una única ona monoelectrònica i irreversible químicament. En tres escombrats de potencial successius aquestes espècies mostren comportaments electroquímics diferents, (Figura I.1)



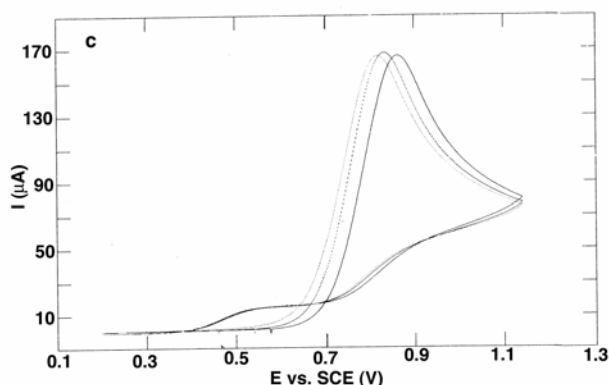


Figura I.1. Voltgrames cíclics successius sobre carboni vitri ($d = 3 \text{ mm}$) de dissolucions 5.00 mM en $\text{ACN} + \text{TBABF}_4 \text{ } 0.1 \text{ M}$ a 0.1 V s^{-1} de a) *n*-butilamina, b) di-*n*-butilamina, i c) tri-*n*-butilamina.

En el cas de les amines alifàtiques secundàries i terciàries (Figura I.1b,c), el pic anòdic es desplaça i la intensitat de pic disminueix lleugerament. En canvi, en el cas de l'amina primària (Figura I.1a), el tercer escombrat no presenta senyal d'oxidació indicant que la superfície de l'elèctrode ha estat modificada. Ja en el segon escombrat s'observa una disminució de la intensitat de pic en un terç respecte de la mesurada en un primer escombrat de potencial. Aquest resultat preliminar ens indica qualitativament que les amines alifàtiques primàries modifiquen la superfície dels elèctrodes en un grau superior que les amines alifàtiques secundàries i terciàries.

Així en el Capítol 1 s'estudiarà el comportament electroquímic d'aquestes amines. A l'apartat A s'estudiaran les amines alifàtiques terciàries i secundàries que no "s'enganxen" a la superfície de l'elèctrode i a l'apartat B les amines alifàtiques primàries.

- B. Les amines alifàtiques secundàries sense enllaços $\text{C}_\alpha\text{-H}$ mostren un comportament electroquímic diferenciat. En les condicions habituals de treball apareixen en Voltametria Cíclica dues ones d'oxidació. Aquest fet experimental juntament amb la diferent estructura de l'amina així com els productes obtinguts en els experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat porten a tractar-les en el Capítol 2 d'aquesta primera part.

Les amines alifàtiques són bàsiques ($(pK_a)_{ACN} \approx 17 - 19$),² i per aquest motiu s'ha escollit un dissolvent poc àcid i on la seva adsorció a la superfície de l'elèctrode es vegi minimitzada: DMF. Les corbes I – E registrades en aquest medi donen resultats totalment reproduïbles en escombrats successius per amines alifàtiques terciàries i secundàries. Pel que fa a les amines alifàtiques primàries, es continua observant la seva adsorció després d'un primer escombrat fet que obliga a polir l'elèctrode de treball després de cada mesura (aquesta metodologia de treball s'estén a totes les amines per tal poder comparar els resultats experimentals).

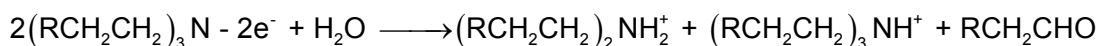
CAPÍTOL 1:
AMINES ALIFÀTIQUES Terciàries i
SECUNDÀRIES, ((RCH₂)₃N, (RCH₂)₂NH i
(RR'CH)₂NH)).
AMINES PRIMÀRIES

A. AMINES ALIFÀTIQUES TERCIÀRIES I SECUNDÀRIES.

El mecanisme d'oxidació electroquímica proposat per Mann ¹ per aquest tipus d'amines, tot i que en cap cas s'havia arribat a detectar el catió radical, consisteix en una primera etapa de transferència monoelectrònica seguida d'una reacció química de desprotonació d'aquest catió radical a través del trencament de l'enllaç C_α-H. El radical format pot evolucionar a través de dues vies:

- 1) Desproporcionació per donar lloc a una enamina i a la recuperació d'una molècula d'amina de partida.
- 2) Oxidació del radical formant un catió imini.

En tots dos casos la reacció global és la mateixa:



És a dir, en qualsevol cas, es tracta d'un procés que consumeix un electró per molècula d'amina oxidada.

L'objectiu d'aquest capítol és estudiar el mecanisme d'oxidació d'amines alifàtiques terciàries i secundàries, és a dir, determinar si l'etapa de transferència electrònica i la reacció química són seqüencials o concertades i calcular els paràmetres termodinàmics i cinètics associats al mecanisme d'oxidació anòdica en unes condicions de treball òptimes.

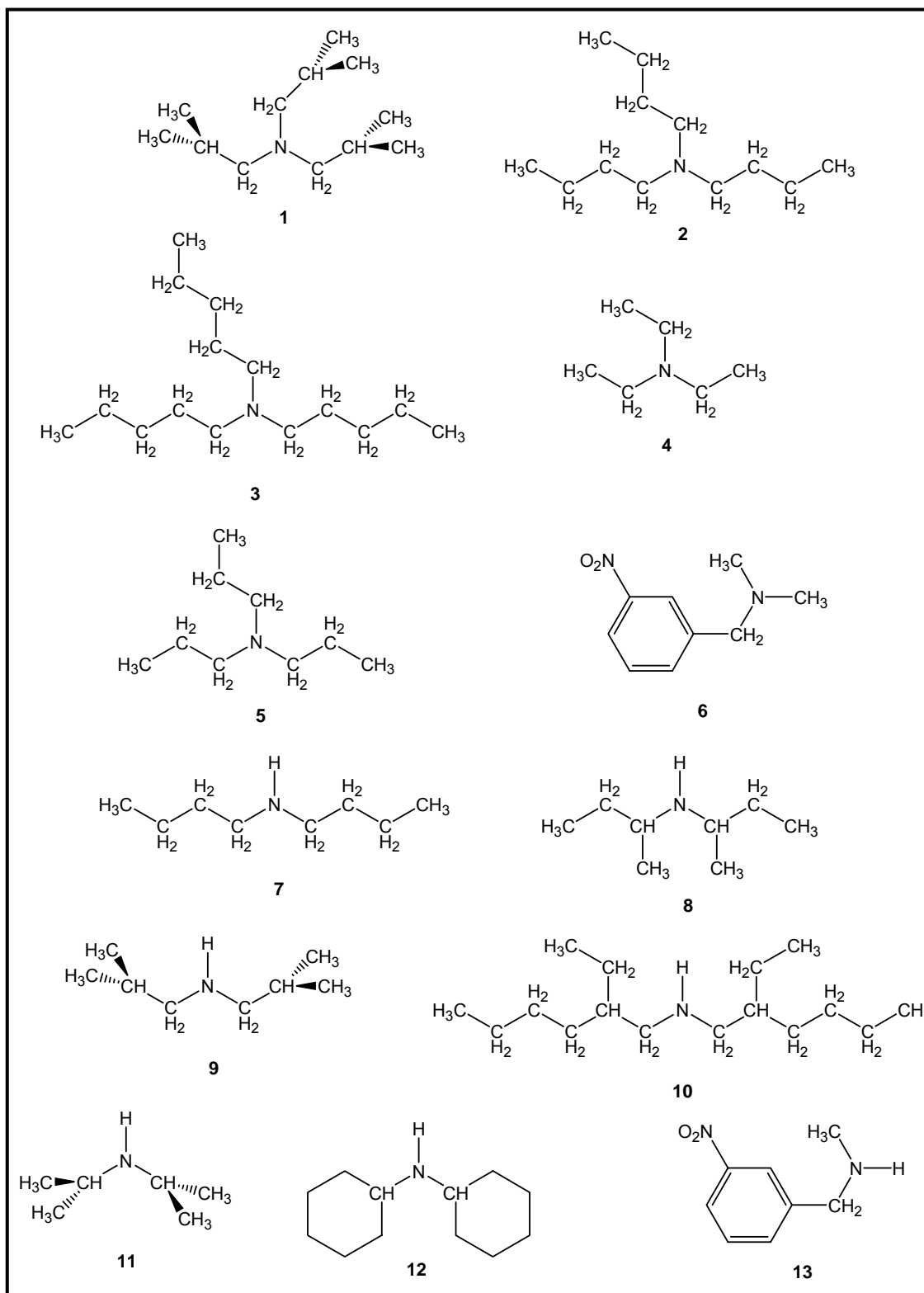
S'ha realitzat l'estudi del mecanisme d'oxidació electroquímica de les amines alifàtiques terciàries i secundàries presentades a l'esquema 1.1, **1 – 13**, utilitzant com a tècniques la Voltametria Cíclica per a la determinació del mecanisme i experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat per tal de determinar la naturalesa dels productes obtinguts.

Les espècies estudiades es llisten a continuació:

- Tri-*iso*-butilamina, **1**
- Tri-*n*-butilamina, **2**
- Tri-*n*-pentilamina, **3**
- Trietilamina, **4**
- Tri-*n*-propilamina, **5**
- *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**
- Di-*n*-butilamina, **7**

- Di-*sec*-butilamina, **8**
- Di-*iso*-butilamina, **9**
- Bis-2-etilhexilamina, **10**
- Di-*iso*-propilamina, **11**
- Diciclohexilamina, **12**
- *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13**

Les onze espècies presentades a l'esquema 1.1, **1 – 13**, inclouen sis amines terciàries, **1 – 6**, i set amines secundàries, **7 – 13**. Totes elles mostren el mateix comportament electroquímic tant per Voltamèria Cíclica com per la naturalesa dels productes obtinguts en els experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat. Per tant, s'ha pres com a model per a la descripció detallada de l'estudi mecanístic la tri-*iso*-butilamina, **1**.



Esquema 1.1.

COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA TRI-*iso*-BUTILAMINA, 1.

VOLTAMETRIA CÍCLICA.

El voltagrama d'una dissolució 4.05 mM de tri-*iso*-butilamina, **1**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M mostra una única ona d'oxidació estreta, $\Delta E_{p1/2} = 60$ mV, irreversible i monoelectrònica amb un valor de $E_{pa1} = 0.98 \pm 0.01$ V / SCE a una velocitat de variació de potencial de 0.1 V s⁻¹ (Figura 1.1).

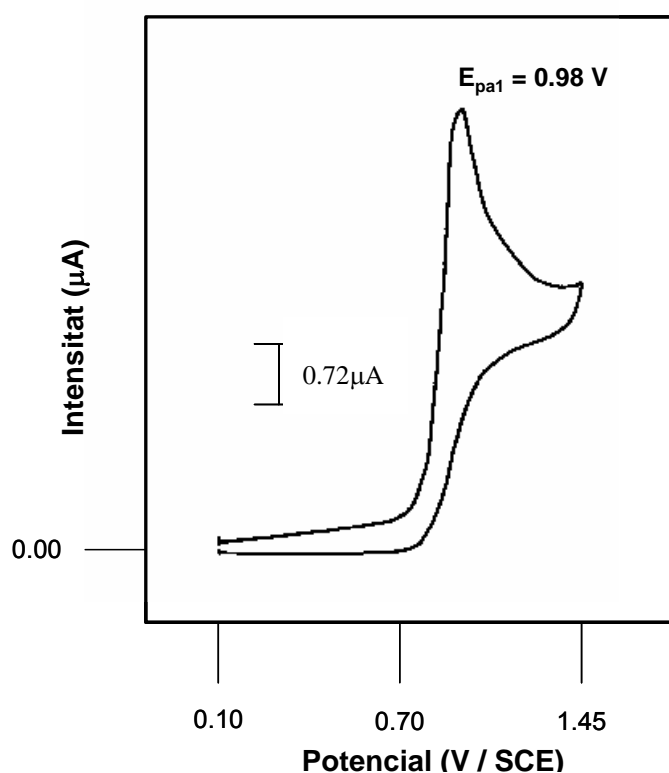


Figura 1.1. Voltagrama d'una dissolució 4.05 mM de tri-*iso*-butilamina, **1** en DMF + TBABF₄ 0.1 M / T = 13°C, a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

L'estudi voltamètric en un rang de velocitats d'escombrat entre $0.1 - 30$ V s⁻¹ mostra que la forma de la corba I - E canvia amb la velocitat d'escombrat de potencial (Figura 1.2). Així, a baixes velocitats de variació de potencial (Figures 1.1 i 1.2a), la tri-*iso*-butilamina, **1**, presenta un voltagrama irreversible però es comença a observar la reversibilitat parcial a una velocitat de variació de potencial de 10 V s⁻¹ (Figura 1.2b). La reversibilitat és clarament observable a 30 V s⁻¹ (Figura 1.2c).

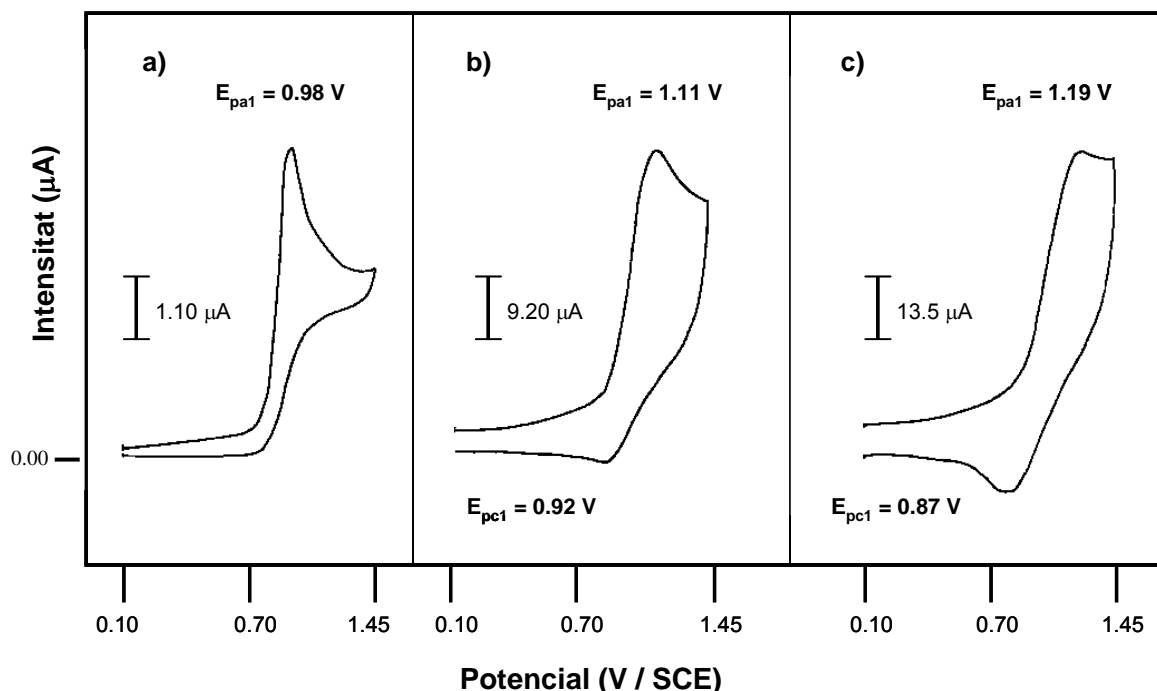


Figura 1.2. Voltatgrams d'una dissolució 4.05 mM de tri-*iso*-butilamina, **1**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M / T = 13°C, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm) a a) 0.1 V s⁻¹, b) 10 V s⁻¹ i c) 30 V s⁻¹. Elèctrode de referència: SCE.

El pas del voltatgrama 1.2a al voltatgrama 1.2c està d'acord amb l'existència d'una reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica. El fet que el voltatgrama guanyi reversibilitat a velocitats de variació de potencial suficientment elevades, 10 – 30 V s⁻¹ (Figures 1.2b i 1.2c), demostra l'existència del catió radical generat i per tant permet concloure que l'etapa de transferència electrònica i la reacció química associada tenen lloc de manera seqüencial.

Per tant, a velocitats de variació de potencial prou elevades la reacció química no influeix en l'etapa de transferència electrònica i el voltatgrama és reversible, és a dir, l'escombrat de potencial és suficientment ràpid com per que el catió radical no tingui temps de reaccionar. En canvi, a baixes velocitats de variació de potencial la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica porta a la irreversibilitat dels voltatgrams.

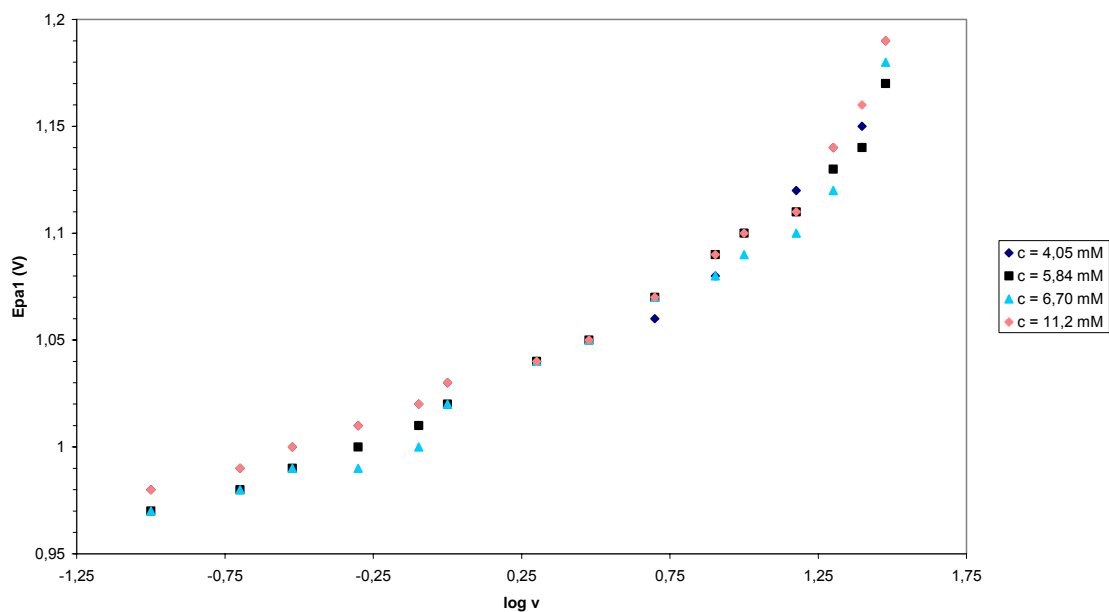
Les dades experimentals característiques de la Voltametria Cíclica associades a la transferència electrònica de la tri-*iso*-butilamina, **1**, en un interval de velocitats de variació de potencial de 0.1 – 30 V s⁻¹, es resumeixen a la Taula 1.1:

v (V s ⁻¹)	E_{pa1} (V)	E_{pc1} (V)	$E_{pa} - E_{pc}$ (mV)	$\Delta E_{p1/2}$ (mV)	α	n_1
0.1	0.98			60		1.1
0.2	0.99			65		1.1
0.3	1.00			65		1.1
0.5	1.01			75		1.0
0.8	1.02			75		1.0
1.0	1.03			75		1.0
2.0	1.04			80		0.9
3.0	1.05			80		0.9
5.0	1.06			90		0.9
8.0	1.08			95	0.50	1.1
10.0	1.10	0.92	180	95	0.50	1.1
15.0	1.12	0.91	210	95	0.50	1.0
20.0	1.14	0.89	250	105	0.44	1.0
25.0	1.15	0.89	260	110	0.42	0.9
30.0	1.19	0.87	320	120	0.36	0.9

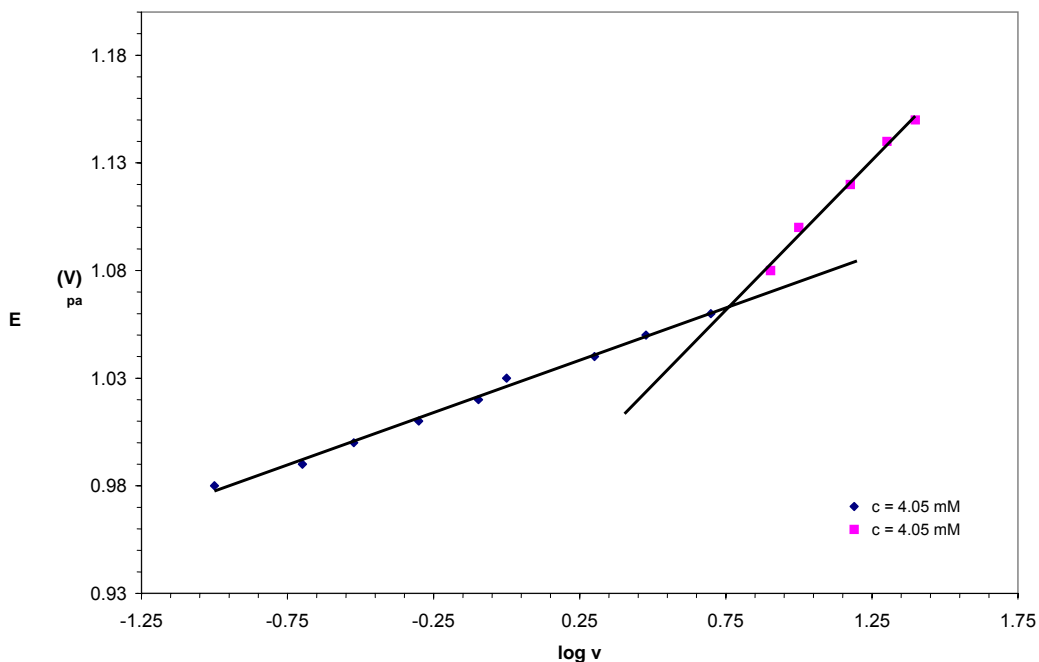
Taula 1.1. Característiques dels voltatges d'una dissolució 4.05 mM de tri-*iso*-butilamina, **1**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M / T = 13°C sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1mm). Elèctrode de referència: SCE.

$$\underline{E_{pa}} = f(\log v) \text{ i } \underline{E_{pa}} = f(\log c).$$

Com s'observa a la Gràfica 1.1, E_{pa1} pren valors més positius a mesura que s'augmenta la velocitat de variació de potencial en tot el rang de concentracions de treball. A una concentració 4.05 mM de tri-*iso*-butilamina, **1** en DMF + 0.1 M TBABF₄, a la representació gràfica de E_{pa1} vs. $\log v$ (Gràfica 1.2), es poden ajustar dues rectes on el canvi de pendent coincideix amb la velocitat de variació de potencial a la que es comença a observar la reversibilitat de l'etapa de transferència electrònica, 10 V s⁻¹.



Gràfica 1.1. Representació de E_{pa1} vs. $\log v$ per a dissolucions de tri-*iso*-butilamina, **1**, en un interval de concentracions de 4.05 – 11.2 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.



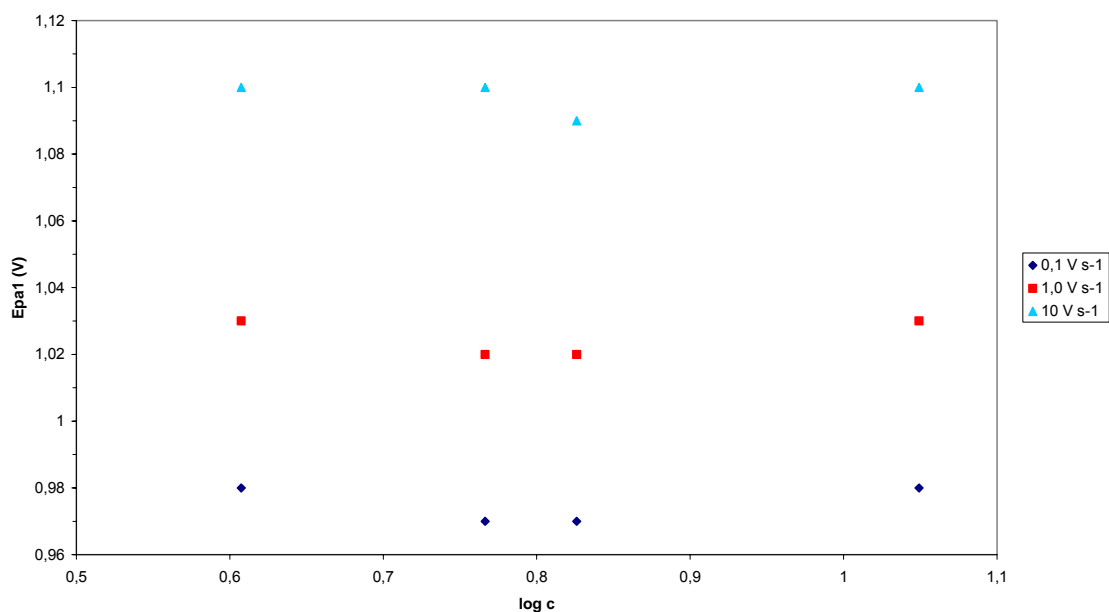
Gràfica 1.2. Representació de E_{pa1} vs. $\log v$ per a una dissolució 4.05 mM de tri-*iso*-butilamina, **1**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). elèctrode de referència: SCE.

El pendent de la primera recta, corresponent al rang de velocitats en què només s'observa l'etapa de transferència electrònica, $10 - 30 \text{ V s}^{-1}$, és de 139 mV mentre que a baixes velocitats de variació de potencial el pendent de la recta és de 48.6 mV . Aquestes variacions de $(\delta E_{pa} / \delta \log v)$ són característiques d'un control mixt entre la transferència electrònica i la reacció química de la velocitat del procés a baixes velocitats de variació de potencial i un control per la transferència electrònica a elevades velocitats de variació de potencial. Aquests valors indiquen que a altes velocitats de variació de potencial estem veient només la transferència electrònica amb un valor de α que correspon a 0.25 mentre que a baixes velocitats de variació de potencial estem veient l'efecte de la reacció química sobre l'etapa de transferència electrònica.

A altes velocitats de variació de potencial, s'atura la reacció química posterior a l'etapa de transferència electrònica i per tant, aquesta no influeix en el valor de potencial de pic, de manera que el pendent de la recta està d'acord amb el que s'espera per a una etapa de transferència electrònica lenta, $(29.6 / \alpha n)$. En canvi, a baixes velocitats de variació de potencial on hi ha l'efecte de la reacció química, el pendent de la recta és inferior a l'anterior, però superior al que correspondria si només hi hagués un control per la reacció química.

Aquests resultats concorden amb els que s'obtidrien per a un mecanisme de tipus EC seqüencial ja que s'observa la reversibilitat de l'ona d'oxidació a 30 V s^{-1} , on s'ha de determinar l'ordre de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica així com la seva naturalesa. Al analitzar la variació dels valors de potencial de pic amb la concentració de tri-*iso*-butilamina, **1**, (Gràfica 1.3), es comprova que no hi ha una dependència dels valors de potencial de pic amb la concentració de tri-*iso*-butilamina, **1**, d'acord amb una etapa química posterior a la transferència electrònica de primer ordre.

A més, a partir de la detecció de la reversibilitat del voltograma i coneixent els valors de potencial de pic anòdic i catòdic respectivament és possible la determinació del valor de E^0 , paràmetre termodinàmic característic d'una reacció electroquímica, $E^0 = 1.01 \pm 0.01 \text{ V / SCE}$.



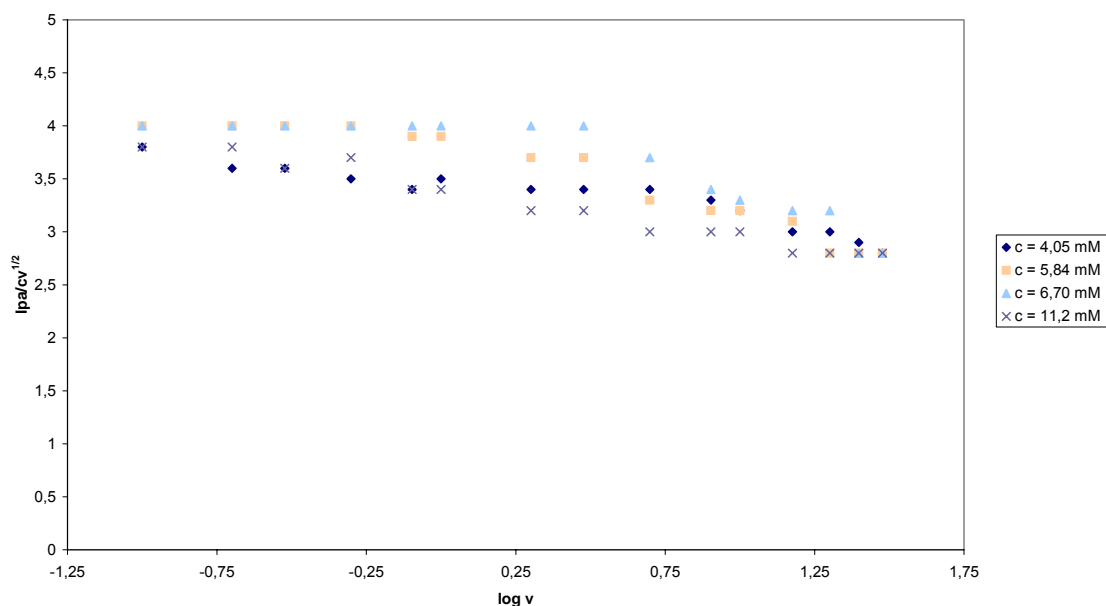
Gràfica 1.3. Representació de E_{pa} vs. $\log c$ de dissolucions de tri-*iso*-butilamina, **1**, a diferents velocitats de variació de potencial en un interval de concentracions de 4.05 – 11.2 mM en DMF+ TBABF₄ 0.1 M, sobre elèctrode carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

$\Delta E_{p1/2}$

En el cas de la tri-*iso*-butilamina, **1**, els valors de l'amplada del voltograma, $\Delta E_{p1/2}$, estan compresos entre 60 mV i 150 mV de manera que s'arriba a valors de $\alpha = 0.3$ a velocitats de variació de potencial elevades i que estan d'acord altra vegada amb una etapa de transferència electrònica lenta.

$I_{pa} / c\sqrt{v}$

Per altra banda, els valors de $I_{pa1}/c\sqrt{v}$ estan compresos entre 4.1 i 2.8 com s'observa a la Gràfica 1.4. La transferència és monoelectrònica per comparació de la funció de corrent, $I_{pa1}/c\sqrt{v}$, amb el del patró, tris-4-bromofenilamina (veure Part Experimental).



Gràfica 1.4. Representació de $I_{pa} / c\sqrt{v}$ vs. $\log v$ de dissolucions de tri-*iso*-butilamina, **1**, en un interval de concentracions de 4.05 – 11.2 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M / T = 13°C, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

La disminució de les intensitats de pic en augmentar la velocitat d'escombrat és comparable a l'observada en el cas de patró, tris-4-bromofenilamina, i pot ser degut a l'efecte de la caiguda òhmica, tot i que aquest efecte ha estat minimitzat amb el sistema experimental de treball.

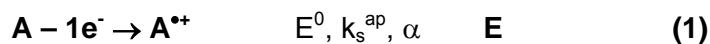
$$E_{pc} - E_{pa}$$

La diferència entre els potencials de pic anòdic i catòdic en el cas d'una transferència electrònica ràpida és d'aproximadament 60 mV mentre que en el cas de transferències electròniques lentes pot arribar a ser de 1.5 V.

En el cas de la tri-*iso*-butilamina, **1**, a 10 V s^{-1} quan es comença a observar la reversibilitat parcial dels voltatges, s'obté una diferència de potencials de pic anòdic i catòdic de 190 mV. Aquesta diferència entre els valors de potencial de pic va en augment amb velocitats de variació de potencial més ràpides d'acord amb el que s'observa per una etapa de transferència electrònica lenta.

k_s^{ap} i k .

Les dades experimentals presentades indiquen que tenim una etapa de transferència electrònica lenta seguida d'una reacció química de primer ordre ja que no s'observa efecte de la concentració en els valors de potencial de pic, mecanisme EC seqüencial (Esquema 1.2).



Esquema 1.2.

Per acabar de determinar el mecanisme s'han de quantificar les constants cinètiques associades al procés d'oxidació, k_s^{ap} i k .

Les dades voltamètriques determinades ($(\partial E_{pa} / \partial \log v)$, $\Delta E_{p1/2}$), quan es comença a observar la reversibilitat de les corbes $I - E$, és a dir, quan no hi ha efecte de la reacció química associada a la transferència electrònica permeten situar-nos en la zona KI propera a IR (transferència electrònica irreversible o transferència electrònica) en el diagrama de zones corresponent a un mecanisme EC ³ (veure Annex d'Electroquímica).

Les equacions cinètiques corresponents a una etapa de transferència electrònica permeten el càlcul de les constants cinètiques utilitzant les següents dades:

α , coeficient de transferència electrònica, 0.35.

v , velocitat d'escombrat a la que es comença a observar la reversibilitat del voltograma, 10 V s^{-1} .

E_{pa} , potencial de pic anòdic a la velocitat d'escombrat en que es comença a observar la reversibilitat parcial del voltograma, 1.11 V.

E^0 , potencial estàndard, 1.01 V.

D , coeficient de difusió de la substància electroactiva, $9.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. ⁴

F , constant de Faraday, 96500 C mol^{-1} .

T , temperatura de treball, 286.15 K.

R , constant cinètica dels gasos, $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Així, s'obté un valor de k_s^{ap} de $6.3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Respecte a la constant de velocitat de la reacció química, k , associada a l'etapa de transferència electrònica podem calcular-la, suposant-la de primer ordre, a partir de la següent equació:

$$k = \lambda \left(\frac{Fv}{RT} \right)$$

Prenent $\lambda = 0.1$ i $v = 10 \text{ V s}^{-1}$, s'obté un valor per k de 40 s^{-1} .

Paral·lelament als resultats experimentals s'han simulat els voltatges amb el mètode de simulació DIGISIM[®]. Els millors resultats obtinguts amb la simulació es resumeixen a la Taula 1.2:

$v \text{ (V s}^{-1}\text{)}$	$E_{pa} \text{ (V)}$	$\Delta E_{pa} \text{ (mV)}$	FORMA
0.1	0.98	65	IRREVERSIBLE
0.3	1.00	65	IRREVERSIBLE
0.5	1.01	70	IRREVERSIBLE
1.0	1.02	75	IRREVERSIBLE
3.0	1.05	80	IRREVERSIBLE
5.0	1.06	90	PARCIALMENT REV.
8.0	1.08	90	PARCIALMENT REV.

Taula 1.2. Dades obtingudes per la simulació d'un mecanisme EC amb una reacció química associada de primer ordre.

Els paràmetres termodinàmics i cinètics utilitzats per a la simulació són els que s'indiquen a continuació:

$$k_s^{ap} = 7.0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

$$k = 50 \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha = 0.35$$

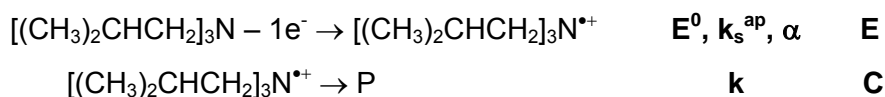
$$E^0 = 1.00 \text{ V}$$

$$c^{SEA} = 4.00 \text{ mM}$$

Per tant, E^0 i les constants cinètiques (k_s^{ap} , k , α) amb les que s'ha simulat el mecanisme són del mateix ordre que les obtingudes a partir de les dades experimentals (1.00 V vs. 1.01 V, $7.0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ vs. $6.3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, 50 s^{-1} vs. 40 s^{-1} i 0.35 vs. 0.35).

Mecanisme proposat.

El mecanisme proposat d'acord amb els resultats de Voltametria Cíclica és un EC₁ seqüencial, és a dir l'etapa de transferència electrònica i la reacció química de primer ordre associada no succeeixen de manera concertada (Esquema 1.3).



Esquema 1.3.

Per tal de determinar la naturalesa de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica s'han realitzat experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat que es descriuen tot seguit.

ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT.

S'han realitzat experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat de dissolucions 18.0 mM de tri-*iso*-butilamina, **1**, en DMF + LiClO₄ 0.1 M fixant el potencial aplicat a 1.00 V / SCE. En aquest cas s'ha utilitzat el LiClO₄ com a sal de fons per tal d'evitar la seva interferència en l'anàlisi posterior de la dissolució electrolitzada per RMN-¹H. Un voltagrama inicial a 0.1 V s⁻¹ en aquestes condicions presenta les mateixes característiques que el de la Figura 1.3a, és a dir una única ona d'oxidació monoelectrònica i irreversible a 0.98 V / SCE.

Al llarg de l'experiment s'observa una disminució progressiva de la intensitat fins que aquesta arriba a una valor al voltant de 1 – 2 mA quan ha passat el 72 % de la càrrega que correspondria a 1 F , necessari per l'oxidació exhaustiva de la tri-*iso*-butilamina, **1**.

Les amines alifàtiques són espècies força bàsiques ((pK_a)_{ACN} ≈ 17 – 19), ² per tant el fet que en cap cas s'arribi a consumir la càrrega corresponent a 1 F és justificable si considerem que durant el procés electroquímic es generen protons al medi que donarien lloc a les corresponents sals d'amoni quaternàries no electroactives en el rang de potencials de treball. Si fos així un voltagrama final quan ha passat el 72 % de la càrrega no donaria cap senyal en la zona de potencials anòdics, ja que la tri-*iso*-butilamina, **1**, resta en dissolució en la seva forma protonada i per tant, no electroactiva.

Al final de l'electròlisi un escombrat de potencial fins a 1.70 V / SCE no mostra cap senyal voltamètric (Figura 1.3b).

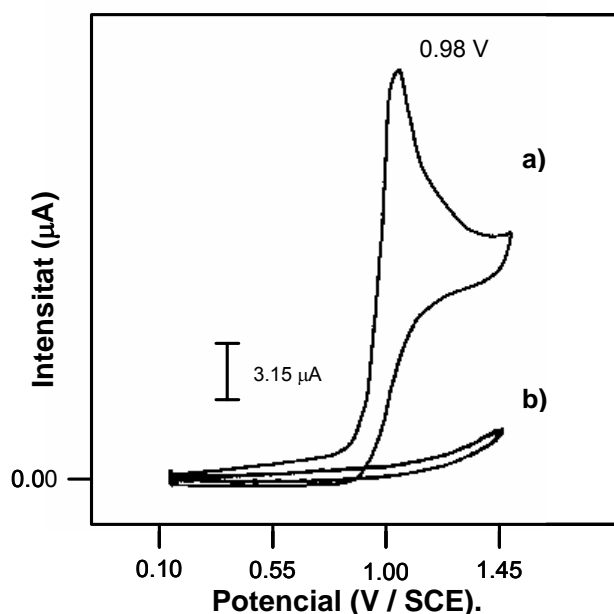


Figura 1.3. Voltagrama d'una dissolució 18 mM de la tri-*iso*-butilamina, **1**, en DMF + LiClO₄ 0.1 M / T = 13°C, a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm), a) abans de l'electròlisi i b) després de l'electròlisi passant 0.72 F. Elèctrode de referència: SCE.

La mostra electrolitzada és tractada per tal de separar els productes de la sal de fons. Es realitzen extraccions líquid – líquid amb aigua basificada per tal de neutralitzar les amines protonades presents en dissolució. tot seguit els productes de la reacció electroquímica s'extreuen amb toluè i s'analitzen posteriorment per cromatografia de gasos – espectrometria de masses (CG – EM), i ressonància magnètica nuclear de protó (RMN – ¹H). L'extracció d'una dissolució de tri-*iso*-butilamina, **1**, de concentració coneguda en DMF + LiClO₄ 0.1 M, permet determinar que un 15 % de l'amina es perd en el procés d'extracció.

Després d'aquest tractament les espècies identificades i quantificades a la fase orgànica són la tri-*iso*-butilamina, **1**, que hi és present en un 14 % i la di-*iso*-butilamina, **9**, amb un 46 % de rendiment. Tot i que no ha estat quantificat també ha estat detectat a la fase orgànica el 2-metilpropanal.

Per Voltametria Cíclica no s'observava en cap cas la presència de la di-*iso*-butilamina, **9**, abans de la neutralització de la mostra electrolitzada (Figura 1.3b).

Per confirmar la presència de l'amina secundària, di-*iso*-butilamina, **9**, per voltametria cíclica s'evapora el toluè i es redissol el producte de la reacció electroquímica en DMF + TBABF₄ 0.1 M per tal de comprovar la presència de totes dues amines. Un voltograma d'aquesta dissolució a 0.1 V s⁻¹ (Figura 1.4) mostra la presència de la tri-*iso*-butilamina, **1**, (0.98 V) i de la di-*iso*-butilamina, **9**, (1.12 V). La Figura 1.5 representa el voltograma d'una barreja de totes dues amines simulat en les mateixes condicions experimentals i en bon acord amb la corba I – E experimental (Figura 1.4).

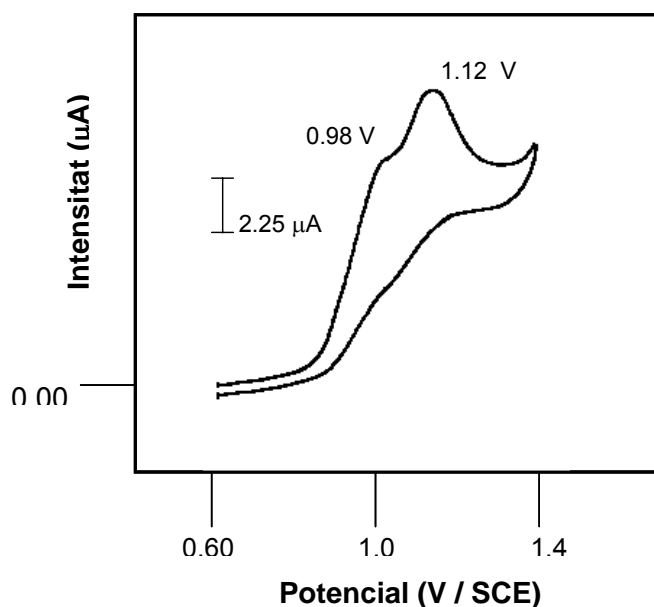


Figura 1.4. Voltograma de la mescla de tri-*iso*-butilamina, **1**, i di-*iso*-butilamina, **9**, obtinguda després de neutralitzar i extreure els productes de l'electròlisi de la tri-*iso*-butilamina, **1**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M, a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

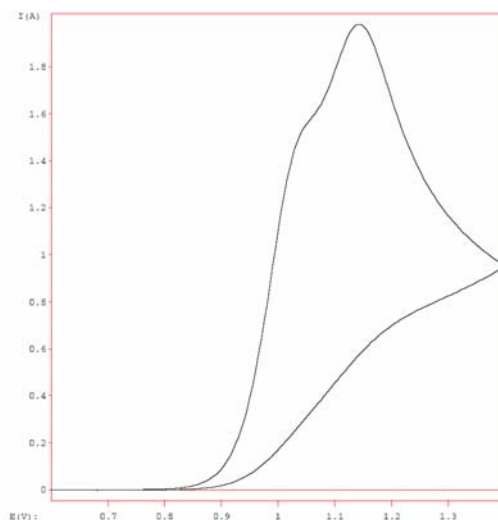
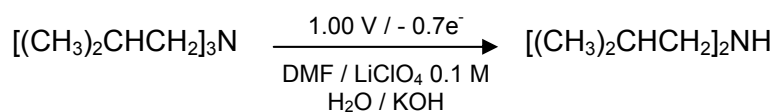


Figura 1.5. Voltograma simulat d'una mescla de tri-*iso*-butilamina, **1**, i di-*iso*-butilamina, **9**, en les proporcions determinades experimentalment.

L'esquema de la reacció global es pot escriure (Esquema 1.4):



Esquema 1.4.

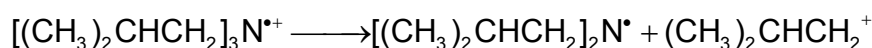
PROPOSICIÓ I DISCUSIÓ DEL MECANISME D'OXIDACIÓ DE 1.

El mecanisme és de tipus EC seqüencial amb una reacció química posterior a la transferència electrònica de primer ordre.

El mecanisme, proposat a l'esquema 1.5, consisteix en una primera etapa (1) de transferència monoelectrònica sobre el nitrogen del grup amino. El catió radical generat és suficientment estable i es detecta per Voltametria Cíclica en un rang de velocitats de variació de potencial entre 10 – 40 V s⁻¹.

Per a la reacció química del catió radical, s'han de considerar diverses possibilitats:

A. Pèrdua d'un grup alquil en forma de carbocatió.

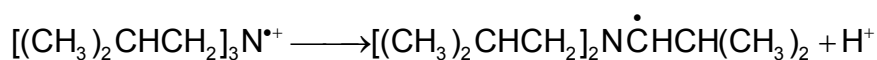


Les reaccions de dimerització d'aquest tipus de radicals són molt ràpides i donarien lloc a la formació d'hidrazines. Aquestes espècies són més fàcilment oxidables ⁵ que l'amina de partida i per tant, a baixes velocitats de variació de potencial s'hauria d'observar per Voltametria Cíclica una ona bielectrònica que no s'obté en cap cas.

B. Pèrdua d'un protó del grup amino en el cas de les amines secundàries.

En el cas de les amines secundàries caldria considerar també la possibilitat del trencament de l'enllaç N-H que altre vegada donaria lloc a la formació d'hidrazines no detectades en cap cas ni en els treballs descrits a la bibliografia. ¹

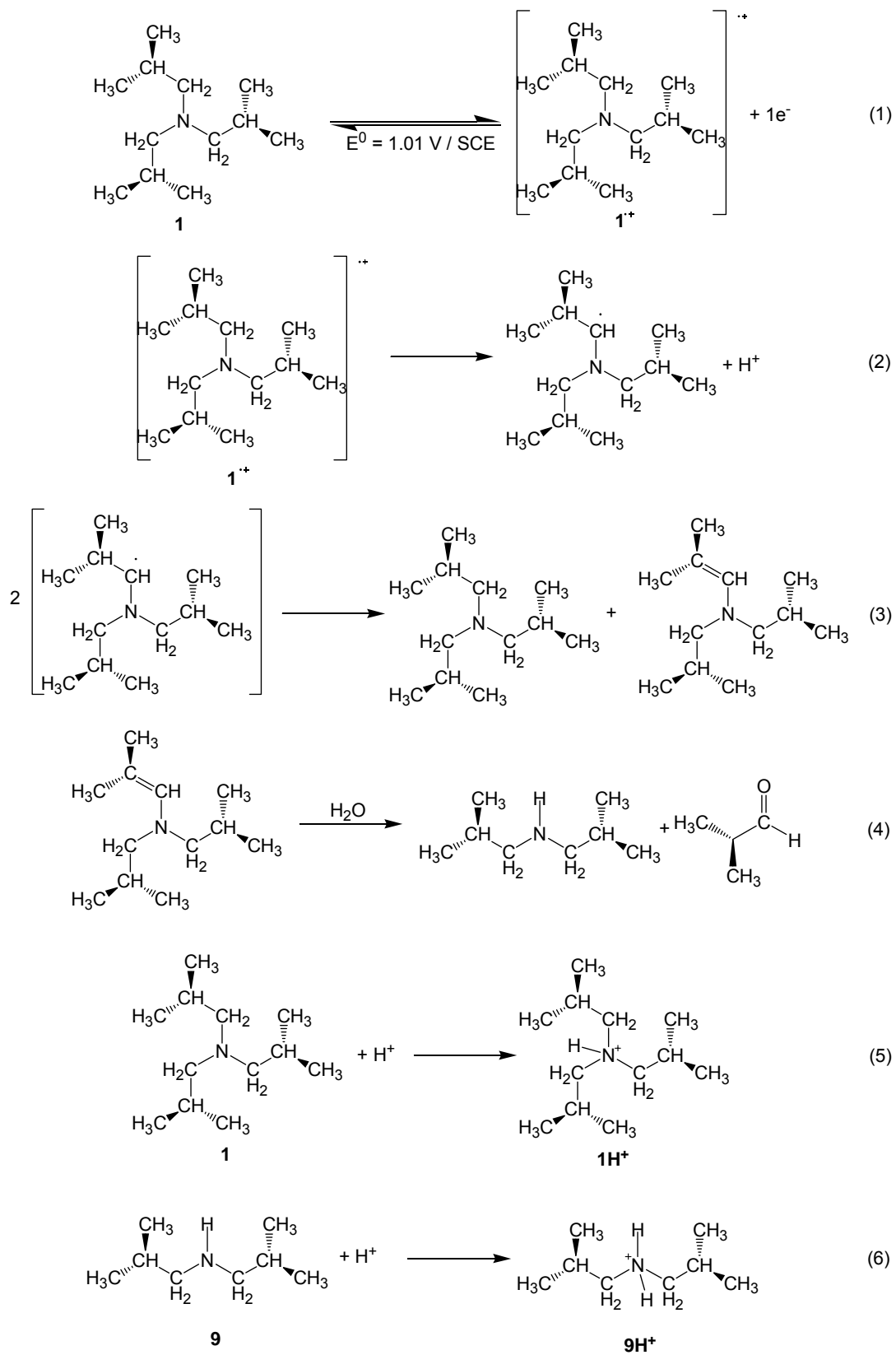
C. Pèrdua d'un protó d'un dels carbonis en posició α respecte del nitrogen.



El radical format és suficientment estable i no s'oxida en el rang de potencials de treball. ⁶

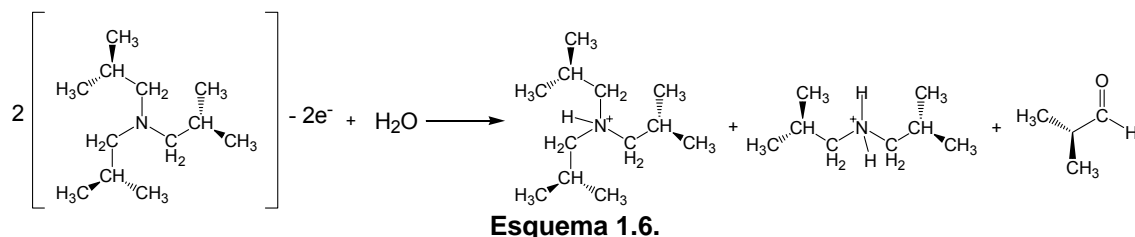
D'acord amb els nostres resultats experimentals, voltametria cíclica i electròlisi a potencial controlat, la reacció química de primer ordre associada a l'etapa de transferència electrònica consisteix en la desprotonació del catió radical a través del trencament de l'enllaç C_{α} -H donant lloc a un radical no oxidable en el rang de potencials de treball (2).

El radical generat evoluciona a través d'una reacció de desproporcionació recuperant-se una molècula d'amina de partida i donant lloc a una enamina (3). L'enamina formada en aquesta etapa no s'oxida en el rang de potencials de treball. El tractament de la mostra electrolitzada amb aigua bàsica dona lloc a la descomposició de l'enamina en la corresponent amina d'ordre inferior i el corresponent aldehid (4). Per altra banda, els protons generats en l'etapa química posterior a la transferència electrònica poden protonar tant l'amina de partida com l'amina resultant (5 i 6), donant lloc a la formació de sals d'amoni quaternàries no electroactives en un rang de potencials de treball fins a 1.70 V / SCE.



Esquema 1.5.

Per tant, la reacció global, indica el consum d'un electró per molècula d'amina oxidada (Esquema 1.6):



Aquesta reacció global permet justificar tant els rendiments químics com electroquímics.

ALTRES AMINES.

El mateix estudi realitzat per la tri-*iso*-butilamina, **1**, s'ha estès a la resta d'amines alifàtiques terciàries i secundàries presentades a l'esquema 1.1, **2 – 13**.

Els resultats de voltametria cíclica resumits a la Taula 1.3 per les amines **1 – 13**, mostren que totes les amines alifàtiques terciàries, **1 – 6**, i secundàries, **7 – 13** estudiades s'oxiden electroquímicament seguint un mecanisme de tipus EC seqüencial. En tots els casos estudiats la primera etapa de transferència monoelectrònica és seguida d'una reacció química de primer ordre on la desprotonació del catió radical a través del trencament de l'enllaç C_α-H dona lloc a la formació d'un radical que no s'oxida en l'interval de potencials de treball i que evoluciona posteriorment per a una reacció de desproporció formant-se l'enamina corresponent i recuperant-se l'amina de partida.

Els valors de potencial estàndard de les amines terciàries són menys positius que els de les secundàries, és a dir, les amines alifàtiques terciàries són més fàcils d'oxidar que les corresponents secundàries probablement per l'efecte inductiu electrodonador dels grups alquils que fan que la densitat electrònica sobre un nitrogen terciari sigui més gran que per el d'una amina secundària.

Les dades cinètiques obtingudes mostren que l'etapa de transferència electrònica és lenta i mateix ordre en els tretze casos estudiats.

Els valors de k, constant de velocitat de la reacció química de primer ordre associada a la transferència electrònica, varia entre 50 s⁻¹ per a **1** i 165 s⁻¹ per a **11 – 13**.

AMINA	E_{pa} (V)	E^0 (V)	ΔE_{pa} (mV)	n	α	k_s^{ap} (cm s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	MECANISME
1	0.97	1.00	65	1.0	0.5	7.0×10^{-3}	50	EC seqüencial
2	0.88	0.87	80	1.0	0.5	4.0×10^{-3}	60	EC seqüencial
3	0.91	0.90	80	1.0	0.5	3.0×10^{-3}	50	EC seqüencial
4	0.94	0.99	90	1.0	0.5	7.0×10^{-3}	100	EC seqüencial
5	0.95	0.94	80	1.0	0.5	2.0×10^{-3}	90	EC seqüencial
6	0.99	0.97	65	1.0	0.5	5.0×10^{-3}	40	EC seqüencial
7	1.11	1.12	95	1.0	0.5	3.0×10^{-3}	150	EC seqüencial
8	1.16	1.18	95	1.0	0.5	4.0×10^{-3}	165	EC seqüencial
9	1.11	1.10	95	1.0	0.5	3.0×10^{-3}	120	EC seqüencial
10	1.07	1.07	95	1.0	0.5	3.5×10^{-3}	120	EC seqüencial
11	1.15	1.17	95	1.0	0.5	4.5×10^{-3}	165	EC seqüencial
12	1.06	1.06	95	1.0	0.5	4.6×10^{-3}	165	EC seqüencial
13	1.20	1.22	95	1.0	0.5	3.2×10^{-3}	165	EC seqüencial

Taula 1.3. Paràmetres electroquímics termodinàmics i cinètics característics dels voltatges de les espècies 1 – 13, en DMF + TBABF₄ 0.1 M.

Els resultats de les electròlisis confirmen que la reacció química associada és la mateixa que la descrita per la tri-*iso*-butilamina, **1**, i per tant, el mecanisme d'oxidació per totes aquestes amines, **2 – 13**, consisteix en el mateix número d'etapes indicades a l'esquema 1.5:

- (1) Etapa de transferència electrònica.
- (2) Reacció química de trencament de l'enllaç C_α-H a nivell del catió radical.
- (3) Reacció de desproporcionació del radical format.

Els resultats d'Electròlisi a Potencial Controlat realitzats per a la resta d'amines confirmen que en tots els casos la reacció química associada és de la mateixa naturalesa. La taula 1.4 resumeix els resultats dels experiments d'electròlisi de les amina alifàtiques **2 – 11**, (s'inclou **1** a efectes comparatius):

AMINA	PRODUCTES	% RENDIMENT
Tr- <i>iso</i> -butilamina, 1	Di- <i>iso</i> -butilamina, 9 2-metilpropanal	46
Tri- <i>n</i> -butilamina, 2	Di- <i>n</i> -butilamina, 7 Butanal	43
Tri- <i>n</i> -pentilamina, 3	Di- <i>n</i> -pentilamina Pentanal	42
Diciclohexilamina, 12	Ciclohexilamina, Ciclohexanona	42 25
Bis-2-etilhexilamina, 10	2-etilhexilamina 2-etilhexanal	41
Di- <i>iso</i> -propilamina, 11	<i>iso</i> -propilamina	45

Taula 1.4. Resultats obtinguts en els experiments d'Electròlisi a Potencial controlat de **2** i **11**.

En tots els casos la recuperació de l'amina de partida és al voltant del 15 %.

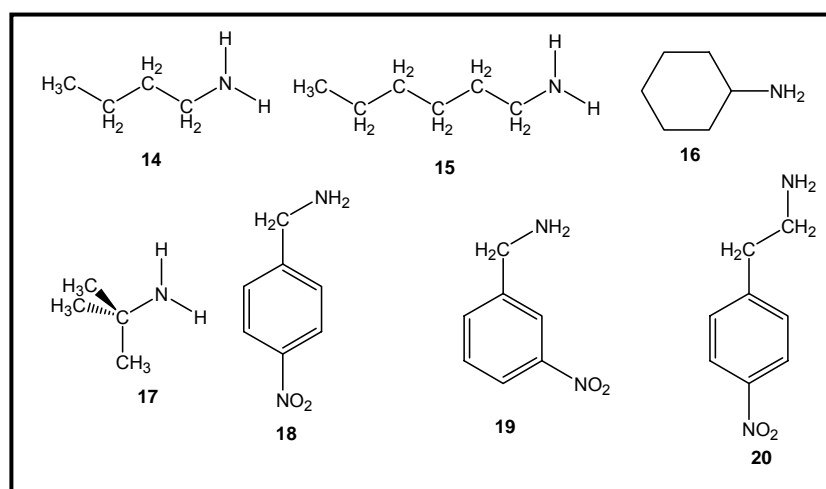
B. AMINES ALIFÀTIQUES PRIMÀRIES.

L'estudi electroquímic de les amines alifàtiques primàries, **14** – **20**, que es presenten a l'esquema 1.7, ha estat tractat separatament de les amines alifàtiques terciàries i secundàries ja que s'adsorbeixen a la superfície de l'elèctrode després d'un primer escombrat de potencial anòdic (Figura I.1a). A més:

- Els valors de potencial de pic a baixa velocitat de variació de potencial, 0.1 V s^{-1} , estant al voltant de 1.40 V / SCE , és a dir, excessivament propers a l'oxidació de la sal de fons fent difícil el seu estudi a velocitats de variació de potencial superiors $10 - 20 \text{ V s}^{-1}$.
- L'adsorció d'aquestes espècies a la superfície de l'elèctrode fa que s'hagi de polir acuradament la seva superfície immediatament després de cada escombrat de potencial anòdic i prèviament a la següent mesura.

Les amines estudiades en aquest apartat es llisten a continuació i es mostren a l'esquema 1.7:

- *n*-butilamina, **14**
- *n*-hexilamina, **15**
- Ciclohexilamina, **16**
- *tert*-butilamina, **17**
- 4-nitrobenzilamina, **18**
- 3-nitrobenzilamina, **19**
- 4-nitrofeniletilamina, **20**



Esquema 1.7.

Així, els experiments de Voltametria Cíclica per a l'estudi mecanístic s'han realitzat en DMF per tal de minimitzar l'adsorció de les espècies a la superfície de l'elèctrode que s'ha comprovat que en aquest medi és inferior que en ACN. Tot i això els experiments voltamètrics realitzats en ACN mostren que els resultats obtinguts són anàlegs als descrits en DMF, és a dir, ones d'oxidació irreversibles tot i que amb una intensitat de pic una mica inferior a la que caldria esperar per a una etapa de transferència monoelectrònica degut a la major acidesa en aquest medi. Per altra banda, un segon escombrat en la zona de potencials positius no dona senyal voltamètric sinó es poleix la superfície de l'elèctrode prèviament a cada mesura.

Aquest fet experimental està d'acord amb les dades recollides a la bibliografia que mostren que els millors resultats obtinguts per a la modificació de superfícies de carboni (fibres de carboni, grafit, carboni vitri, HOPG) o de superfícies metàl·liques s'obtenen per oxidació de grups amino primaris.

El comportament electroquímic de les espècies **14** – **20** ha estat estudiat per Voltametria Cíclica en DMF + TBABF₄ 0.1 M en un interval de concentracions de 2.50 – 8.60 mM i sobre elèctrode de carboni vitri. Els resultats obtinguts per totes elles són anàlegs. S'ha escollit la *n*-butilamina, **14**, com a exemple per a la seva descripció.

COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA *n*-BUTILAMINA, **14**.

VOLTAMETRIA CÍCLICA.

En el cas de les amines alifàtiques primàries mostrades a l'esquema 1.6 s'ha procedit de la mateixa manera que en la resta dels estudis mecanístics descrits per les amines alifàtiques terciàries i secundàries prèviament.

Per tal de determinar el mecanisme d'oxidació electroquímic s'ha realitzat un estudi per Voltametria Cíclica a diferents concentracions de *n*-butilamina, **14**, i en un rang de velocitats de variació de potencial entre 0.1 V s⁻¹ i 100 V s⁻¹.

A 0.1 V s⁻¹ i a una concentració de 5.50 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M la *n*-butilamina, **14**, presenta una ona d'oxidació irreversible, monoelectrònica de 110 mV d'amplada i amb un valor de $E_{pa} = 1.36 \pm 0.01$ V (Figura 1.6a). En augmentar la velocitat d'escombrat de potencial no s'arriba a observar la reversibilitat (figures 1.6b i 1.6c).

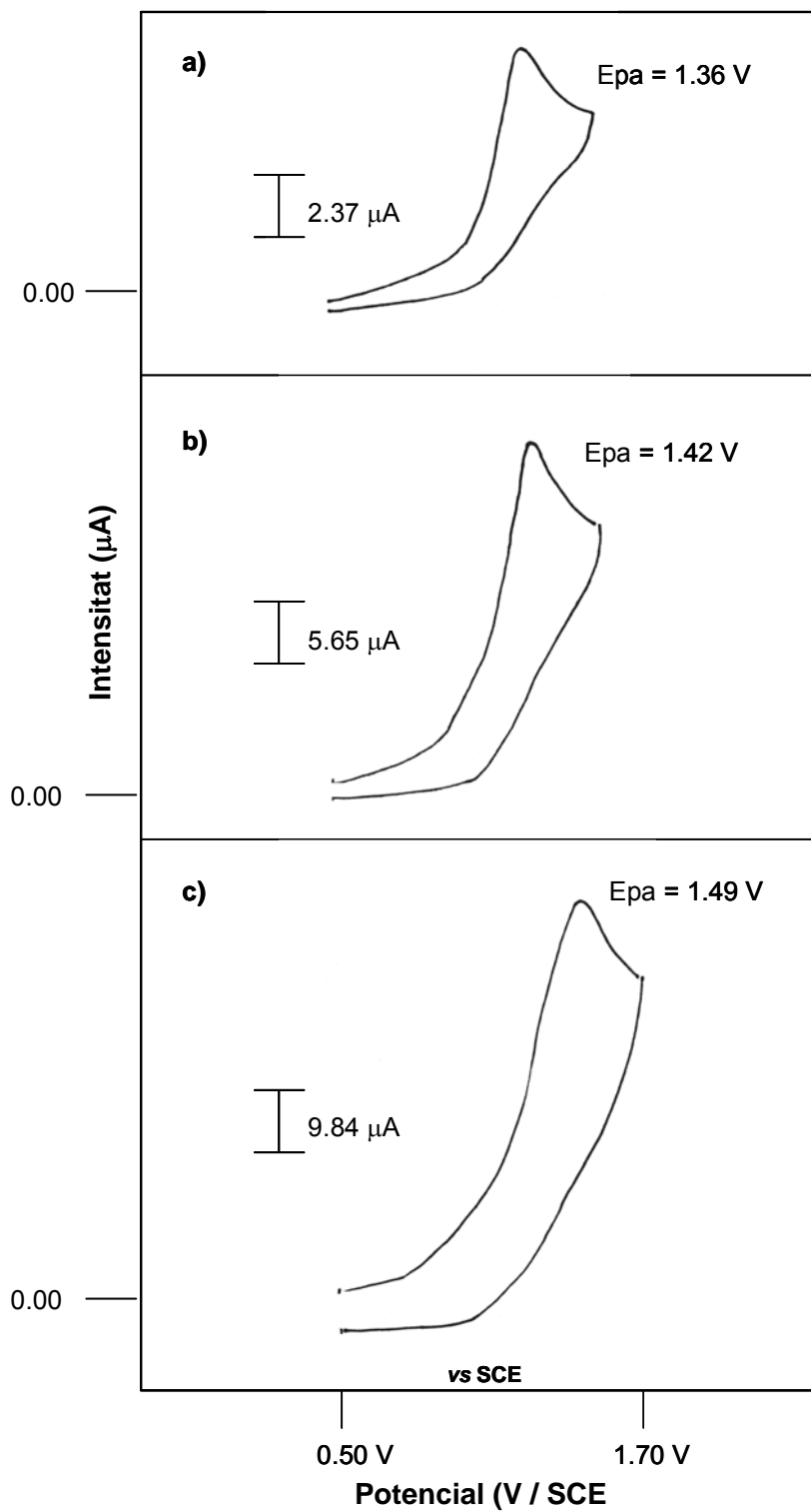
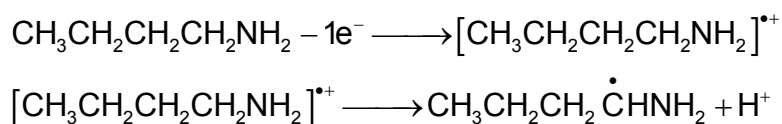


Figura 1.6. Voltgrames característics d'una dissolució 5.50 mM de *n*-butilamina, **14**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M / T = 13°C, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm) a a) 0.1 V s⁻¹, b) 1.0 V s⁻¹ i c) 10.0 V s⁻¹. Elèctrode de referència: SCE.

En el cas d'aquestes amines no ha estat possible observar la reversibilitat dels voltatges en l'interval de velocitats de variació de potencial de treball i, per tant, no ha estat possible la determinació dels valors de E^0 , k_s^{ap} i k . Tot i que l'existència del catió radical no ha estat determinada per Voltametria Cíclica degut a les dificultats experimentals esmentades, els valors del coeficient de transferència electrònica, $\alpha \approx 0.4 - 0.5$, no són característics d'un mecanisme concertat ($\alpha \approx 0.2 - 0.3$)

Per tant, per comparació amb les amines terciàries i secundàries descrites prèviament es pot pensar en la possibilitat de que es tracti d'un mecanisme EC seqüencial (Esquema 1.8):



Esquema 1.8.

On la reacció química és ràpida, $k > 500 - 1000 \text{ s}^{-1}$, i els valors dels coeficients de transferència electrònica, α , estan al voltant de 0.4.

En aquest cas no s'han realitzat experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat per dues raons:

1. L'adsorció de les espècies a la superfície de l'elèctrode impediria l'oxidació exhaustiva.
2. D'acord amb el mecanisme determinat per amines terciàries i secundàries caldria esperar la formació d'amoníac difícilment detectable i quantificable.

ALTRES AMINES.

La Taula 1.5 resumeix les dades termodinàmiques i cinètiques associades al mecanisme d'oxidació anòdic de les diferents amines alifàtiques primàries considerades:

AMINA	E_{pa} (V)	ΔE_{pa} (mV)	α	n
<i>n</i> -butilamina, 14	1.36	110	0.4	1.0
<i>n</i> -hexilamina, 15	1.38	110	0.4	1.0
ciclohexilamina, 16	1.39	105	0.5	1.0
<i>tert</i> -butilamina, 17	1.44	95	0.5	1.0
4-nitrobenzilamina, 18	1.42	110	0.4	1.0
3-nitrobenzilamina, 19	1.51	110	0.4	1.0
4-nitrofeniletilamina, 20	1.45	110	0.4	1.0

Taula 1.5. Paràmetres termodinàmics i cinètics dels voltagramas enregistrats per les amines primàries, **14** – **20**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

Els valors de potencial de pic de les amines alifàtiques primàries, **14** – **20**, tenen valors al voltant dels 1.40 V / SCE més positius que les corresponents secundàries i terciàries.

Les amines alifàtiques primàries, **14** – **20**, s'oxiden probablement seguint un mecanisme de tipus EC seqüencial, tot i que, en aquest cas les reaccions de desprotonació dels cations radicals generats són més ràpides que en el cas de les amines alifàtiques terciàries, **1** – **6**, i secundàries, **7** – **13**, estudiades a la primera part d'aquest capítol.

De les espècies presentades a la Taula 1.5 cal remarcar que la *tert*-butilamina, **17**, ha d'evolucionar a través d'un mecanisme diferent al de la resta d'amines incloses a la taula ja que no pot donar-se el trencament C_α - H. Tot i que no és possible confirmar l'existència del catió radical, **17**^{•+}, aquesta és l'única espècie que no presenta adsorció a la superfície de l'elèctrode a diferència de resta d'amines primàries estudiades.

CONCLUSIONS

1. Totes les amines alifàtiques estudiades presenten ones monoelectròniques, irreversibles i moderadament amples a baixes velocitats de variació de potencial i que en el cas de les amines terciàries i secundàries s'arriben a observar reversibles a velocitats de variació de potencial moderadament grans.
2. Els potencials de pic indiquen que la facilitat d'oxidació és en l'ordre de:
Terciàries > Secundàries > Primàries.
3. La primera transferència electrònica per totes les amines estudiades, **1 – 20**, és lenta ($k_s^{ap} \approx 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) en l'ordre:
Primàries > Secundàries \approx Terciàries.
4. En cap cas per les amines estudiades, **1 – 20**, s'observa el trencament de l'enllaç N-H.
5. Per les amines terciàries i secundàries, $(RCH_2)_3N$, $(RCH_2)_2NH$ i $(RR'CH)_2NH$, l'etapa determinant és la reacció química de primer ordre de trencament de l'enllaç $C_{\alpha}\text{-H}$, formant-se l'amina de grau inferior.
6. Per les amines alifàtiques terciàries i secundàries les dades experimentals demostren que el mecanisme és de tipus EC seqüencial. Per les amines alifàtiques primàries el mecanisme també és EC seqüencial.
7. Per les amines terciàries i secundàries la constant de velocitat de la reacció química posterior a la transferència electrònica és del mateix ordre, $k \approx 100 \text{ s}^{-1}$. Per les amines alifàtiques primàries k és més gran.
8. Es postula la formació d'una enamina com a intermedi de la reacció, no oxidable en el rang de potencial de treball i que evoluciona en presència d'aigua formant l'amina de grau inferior.

CAPÍTOL 2:
AMINES ALIFÀTIQUES SECUNDÀRIES
 $[(R_1R_2R_3)C]_2NH$

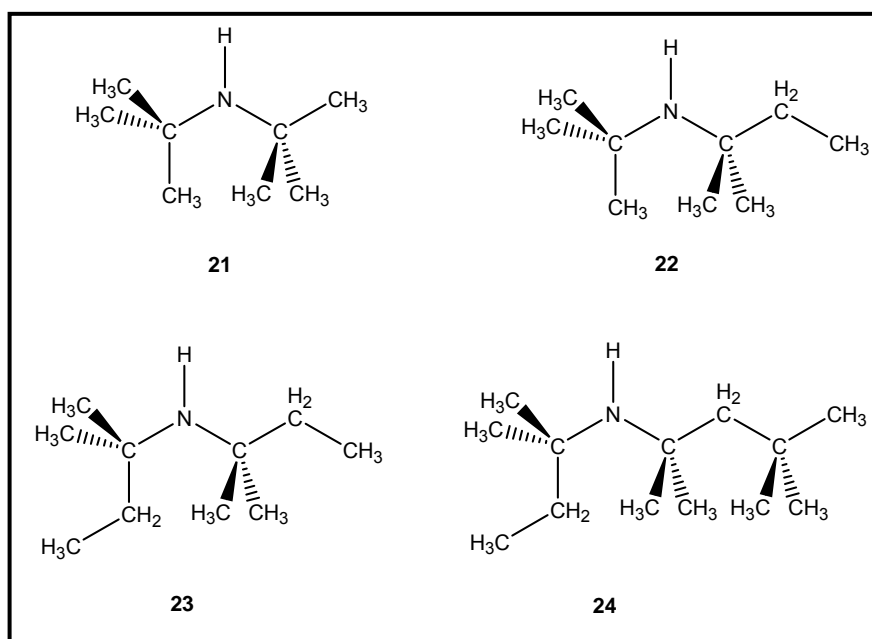
L'objectiu d'aquest capítol és determinar el mecanisme d'oxidació electroquímica d'aquestes espècies, $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}]_2\text{NH}$, amines alifàtiques secundàries on els carbonis dels dos substituents alifàtics en posició α respecte del nitrogen del grup amino són terciaris, és a dir, no hi ha àtoms d'hidrogen en posició α respecte l'àtom de nitrogen del grup amino funcional. No hi ha referències bibliogràfiques prèvies a la realització d'aquest treball sobre el comportament electroquímic d'aquest tipus d'amines alifàtiques secundàries amb aquesta estructura, $[(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)\text{C}]_2\text{NH}$.

D'acord amb el mecanisme descrit en el capítol 1 per les amines de fórmula $[\text{RCH}_2]_2\text{NH}$ i $[\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}]_2\text{NH}$, sembla evident, que aquesta particularitat estructural implica un canvi mecanístic a nivell de l'etapa química posterior a la transferència electrònica respecte al comportament electroquímic descrit per les amines alifàtiques terciàries i secundàries amb enllaços $\text{C}_\alpha\text{-H}$, **1 – 13**. En aquest cas, s'ha demostrat que la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica és la desprotonació del catió radical electrogenerat a través del trencament d'aquest enllaç. Per tant, en el cas de les espècies $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}]_2\text{NH}$, on aquesta reacció química no és possible donada l'absència de protons en posició α , els cations radicals generats inicialment en l'etapa de transferència electrònica han d'evolucionar forçosament a través d'un mecanisme diferent.

Per tal de dur a terme l'estudi mecanístic s'han realitzat experiments de Voltametria Cíclica en un rang de concentracions de 1.00 – 11.0 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M així com experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat per tal de determinar la naturalesa dels productes obtinguts en el procés d'oxidació electroquímica.

L'esquema 2.1 presenta les estructures de les amines alifàtiques secundàries, **21 – 24**, que es llisten a continuació:

- *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**.
- *N-tert*-amil-*N-tert*-butilamina, **22**.
- *N,N*-di-*tert*-amilamina, **23**.
- *N-tert*-amil-*N-tert*-octilamina, **24**.



Esquema 2.1.

Les amines alifàtiques secundàries **21** – **24**, presenten un comportament electroquímic anàleg i s'ha pres com a model per a la descripció detallada de l'estudi electroquímic la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**.

COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA *N,N*-DI-*tert*-BUTILAMINA, **21**.

VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Un voltograma d'una dissolució de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, 6.68 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M presenta en un primer escombrat de potencial anòdic fins a 1.60 V / SCE dues ones consecutives d'oxidació irreversibles químicament amb valors de potencial de pic de 1.13 ± 0.01 V / SCE i 1.45 ± 0.01 V / SCE respectivament a 0.1 V s^{-1} , (Figura 2.1). La primera ona té una intensitat de pic corresponent a la d'un procés monoelectrònic amb una amplada, $\Delta E_{p1/2}$, de 90 mV a 0.1 V s^{-1} . El segon senyal d'oxidació té una alçada significativament inferior. En apartats posteriors es descriurà l'efecte de:

- La concentració de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21** en la intensitat de pic de la segona ona.
- La variació en les intensitats i potencials de pic dels voltagrames amb el temps després d'un escombrat anòdic inicial fins a 1.60 V / SCE.

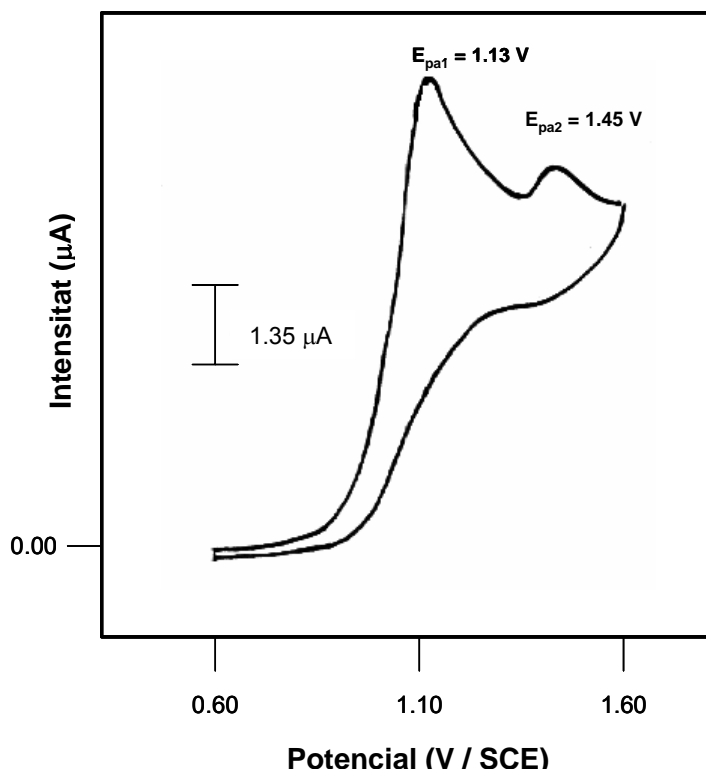


Figura 2.1. Primer voltograma d'una dissolució de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, 6.68 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M a 0.1 V s^{-1} sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$). Elèctrode de referència: SCE.

No s'ha descrit prèviament a la literatura l'existència de més d'una etapa de transferència monoelèctrica per una amina alifàtica. Aquest canvi en la forma de les corbes I – E respecte a les descrites al Capítol 1 per a les espècies $[\text{RCH}_2]_2\text{NH}$ i $[\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}]_2\text{NH}$, **7 – 13**, és una primera evidència experimental que els cations radicals generats en la primera transferència elèctrica d'aquestes espècies, $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}]_2\text{NH}$, han d'evolucionar a través d'un mecanisme diferent al descrit anteriorment per les amines amb enllaços $\text{C}_\alpha\text{-H}$.

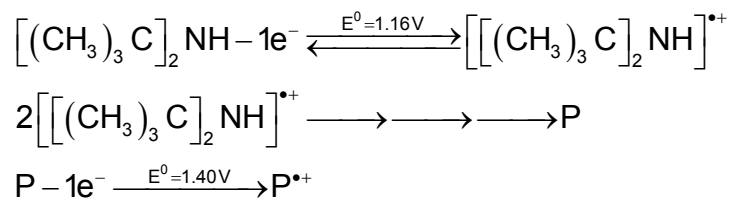
Efecte de la concentració en la forma dels voltagrames de **21**.

Els experiments voltamètrics de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, s'han realitzat en un interval de concentracions de 1.50 – 10.3 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M. La Figura 2.2. mostra l'efecte de la concentració en la forma dels voltagrames inicials enregistrats a una mateixa velocitat de variació de potencial, 0.1 V s⁻¹ en dissolucions de diferents concentracions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**.

El primer voltagrama d'una dissolució 3.43 mM de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M i a 0.1 V s⁻¹ (Figura 2.2a), mostra un únic pic d'oxidació irreversible i monoelèctric a $E_{\text{pa}1} = 1.13 \pm 0.01 \text{ V} / \text{SCE}$. La forma de la corba I – E no depèn de la velocitat d'escombrat. És a dir, si l'escombrat inicial s'enregistra a una altra velocitat de variació de potencial, per exemple a 1.0 V s⁻¹, i a una $c_{21} \leq 3.50 \text{ mM}$ es continua observant una única ona d'oxidació irreversible químicament i monoelèctrica a $E_{\text{pa}1} = 1.17 \pm 0.01 \text{ V} / \text{SCE}$. Per altra banda, les Figures 2.2b i 2.2c mostren l'aparició d'un segon senyal voltamètric a la zona d'oxidació, ja mencionada prèviament (Figura 2.1), en els primers escombrats anòdics enregistrats en dissolucions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, de concentració superior a $c_{21} \geq 3.50 \text{ mM}$.

D'acord amb aquest resultat experimental el segon pic d'oxidació podria ser degut a una espècie electroactiva formada en una reacció química de segon ordre posterior a la primera etapa de transferència elèctrica. És a dir, a baixes concentracions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, la reacció química de segon ordre és més lenta ja que la seva velocitat depèn de la concentració de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, i, per tant, el segon pic anòdic no s'observa en un escombrat inicial cap a potencials positius mentre que a concentracions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, suficientment elevades apareix el pic anòdic a $1.45 \pm 0.01 \text{ V} / \text{SCE}$.

L'esquema 2.2 mostra una primera aproximació al mecanisme que podria explicar el comportament electroquímic de **21** observat per Voltametria Cíclica:



Esquema 2.2.

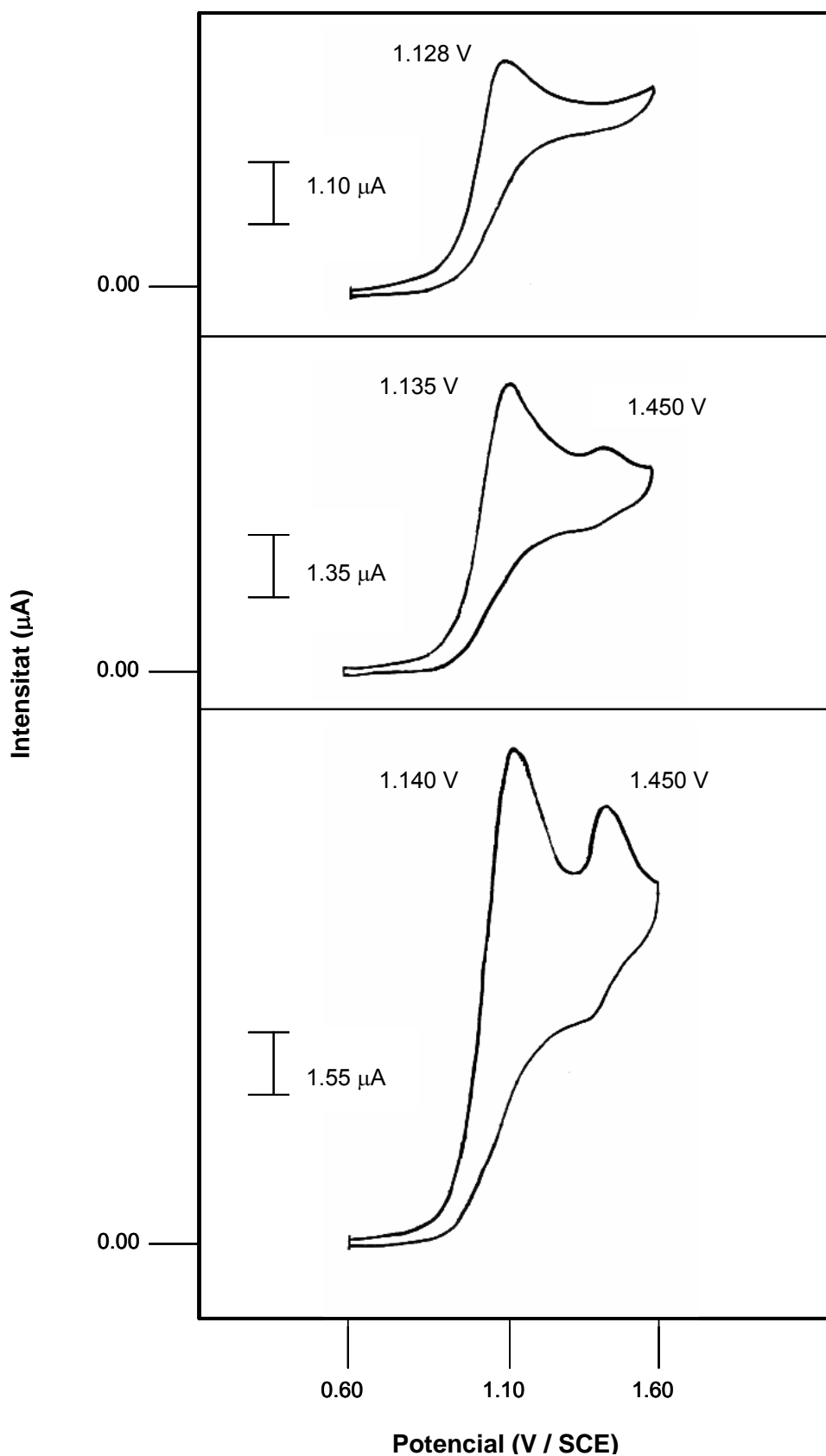


Figura 2.2. Voltagrames inicials de dissolucions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, enregistrats a 0.1 V s⁻¹ en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm) a unes concentracions de a) 3.43mM, b) 5.15 mM i c) 10.3 mM. Elèctrode de referència: SCE.

Efecte de la variació de la velocitat d'escombrat de potencial i del temps

L'estudi voltamètric exhaustiu s'ha realitzat per a una dissolució 5.15 mM de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en un interval de velocitats de variació de potencial de 0.1 – 65 V s⁻¹. La Taula 2.1 presenta les dades associades al procés d'oxidació de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**.

V (V s ⁻¹)	E_{pa1} (V)	E_{pa2} (V)	E_{pc1} (V)	E_{pc2} (V)	ΔE_{pa1} (mV)	α	$I_{pa1}/c\sqrt{v}$	$(I_{pa2}/I_{pa1})100$
0.1	1.13	1.45	----	----	89	----	3.35	3.4
0.3	1.15	1.45	----	----	96	0.47	2.75	19.5
0.5	1.16	1.46	----	1.37	104	0.44	2.38	26.2
0.8	1.17	1.46	----	1.37	104	0.44	2.25	29.8
1.0	1.18	1.46	----	1.38	110	0.42	2.15	32.8
2.0	1.19	1.47	----	1.39	118	0.39	2.00	32.8
3.0	1.20	1.47	----	1.39	118	0.39	2.00	32.8
5.0	1.21	1.48	----	1.39	133	0.34	1.88	32.9
8.0	1.22	1.49	----	1.39	141	0.32	1.80	32.9
10	1.23	1.49	----	1.38	141	0.32	1.72	33.1
15	1.24	1.49	0.97	1.38	148	0.30	1.66	33.5
20	1.26	----	0.96	----	155	0.30	1.60	----
25	1.27	----	0.95	----	155	0.30	1.55	----
35	1.29	----	0.94	----	163	0.28	1.45	----
45	1.32	----	0.93	----	163	0.28	1.43	----
55	1.34	----	0.92	----	175	0.26	1.35	----
65	1.35	----	0.91	----	175	0.26	1.32	----
0.1	1.17	1.46	----	----	104	0.44	1.45	33.8

Taula 2.1. Dades significatives dels voltagrames cíclics d'una dissolució 5.15 mM de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

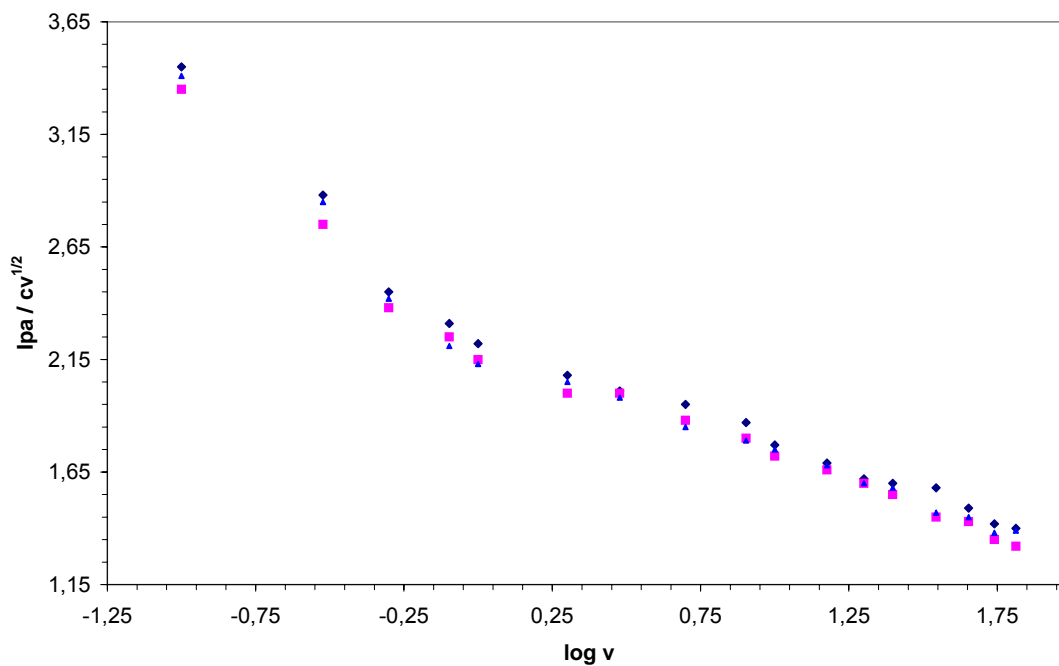
El primer voltagrama d'una dissolució 5.15 mM de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M (Figura 2.3a) mostra dues ones d'oxidació irreversibles a 1.14 ± 0.01 V / SCE i 1.45 ± 0.01 V / SCE. La reversibilitat del primer pic es comença a observar a 45 V s⁻¹ i el valor de $E_1^0 = 1.16 \pm 0.01$ V / SCE es determina a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic. El valor de E_1^0 s'ha determinat després de preparar

una dissolució 5.15 mM de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, enregistrant un voltograma inicial a una velocitat a la que ja s'observa la reversibilitat parcial del pic d'oxidació, 45 V s⁻¹. La reversibilitat de la segona ona s'observa a 0.5 V s⁻¹ (Figura 2.3b) i el valor de $E_2^0 = 1.40 \pm 0.01$ V / SCE.

Comparant els valors de les amplades dels pics d'oxidació (ΔE_{pa}), i de potencial de pic (E_{pa}), de la Taula 2.1. pels voltagrames inicial i final enregistrats a la mateixa velocitat d'escombrat, 0.1 V s⁻¹, s'observa que l'amplada de la primer transferència electrònica ha augmentat en 15 mV i que el valor de potencial de pic passa de 1.13 V a 1.17 V / SCE. Les diferències esmentades són superiors a l'error experimental i podrien indicar l'evolució de **21** cap a una altra espècie que s'oxida a un valor de potencial proper i, per tant, de naturalesa similar a la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**.

A més, les dades experimentals presentades a la Taula 2.1 mostren una variació important en les intensitats relatives de tots dos pics d'oxidació, (I_{pa2} / I_{pa1}), després d'escombrats anòdics successius fins a 1.60 V / SCE. Els resultats de la taula indiquen com al final de l'experiment de voltametria cíclica, en un voltograma enregistrat en les mateixes condicions que l'inicial, 0.1 V s⁻¹, la intensitat de la primera ona ha disminuït fins a un 54 % de la inicial (1.80 vs. 3.35), mentre que la segona ha augmentat considerablement la seva intensitat de pic. Aquest fet es fa més evident en dissolucions de $c_{12} \leq 3.50$ mM, ja que la segona ona no apareix en un voltograma inicial a aquesta concentració. L'anàlisi dels valors d'intensitat de pic relatives, (I_{pa2} / I_{pa1}), mostra com inicialment, a baixes velocitats de variació de potencial, la intensitat del segon pic d'oxidació augmenta respecte de la intensitat del primer pic d'oxidació fins a assolir el seu valor màxim del 33.5 % en l'interval de velocitats de variació de potencial de 8 – 15 V s⁻¹. A velocitats de variació de potencial superiors a 15 V s⁻¹ la segona ona no està ben definida degut principalment a la seva proximitat a la caiguda de l'electròlit de fons i això fa difícil el seu anàlisi rigorós. La relació d'intensitats entre tots dos pics es manté pràcticament constant en el rang de velocitats d'escombrat de potencial d'entre 3 – 10 V s⁻¹. Posteriorment, a partir de velocitats de variació de potencial de 15 V s⁻¹, sembla que torna a disminuir però en cap cas arriba a desaparèixer en l'interval de velocitats de treball tot i que el seu valor de potencial proper al de l'oxidació de la sal de fons fa difícil el seu estudi a velocitats superiors a 15 – 20 V s⁻¹. Un voltograma al final de l'experiment voltamètric a 0.1 V s⁻¹ en les mateixes condicions que l'inicial manté la relació d'intensitats en el 33.8 % i evidencia l'evolució i el canvi en les concentracions de les espècies presents en dissolució.

El decreixement de la intensitat de pic de la primera transferència electrònica de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, a mesura que es fan escombrats de potencial successius (Gràfica 2.1) i a mesura que transcorre el temps després d'un voltograma inicial s'observa en tot el rang de concentracions de treball.



Gràfica 2.1. Representació dels valors de la funció de corrent, $I_{pa} / cv^{1/2}$, de dissolucions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en un interval de concentracions 3.43 – 10.3 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

Com s'observa a la Gràfica 2.1. en el rang de velocitats de 2 – 10 V s⁻¹, que es corresponen amb l'interval de temps de 15 – 30 minuts en l'experiment voltamètric, el valor de $I_{pa} / cv^{1/2}$ es manté constant entre un valor de 2.00 i 1.70, molt inferior al 3.35 del voltograma inicial de **21** i que estaria d'acord amb el que correspondria a una transferència monoelectrònica per a una espècie present en una concentració que fos aproximadament la meitat de la concentració inicial de **21**, és a dir, una espècie que provingués d'algun tipus de reacció química de segon ordre posterior a l'etapa de transferència electrònica de **21**.

Els voltagrames de les Figures 2.3a i 2.3b mostren clarament l'augment del quocient (I_{pa2} / I_{pa1}) en augmentar la velocitat de variació de potencial. En el primer escombrat a 0.1 V s⁻¹ (Figura 2.3a), la intensitat de la segona ona d'oxidació és aproximadament el 5 % de la del primer pic anòdic arribant aquest percentatge a un valor del 28 % en la

mesura a 3 V s^{-1} (Figura 2.3c). El voltograma de la Figura 2.3b correspon a un percentatge intermedi del 21 %. L'interval de temps transcorregut entre el primer escombrat (Figura 2.3a) i l'última mesura voltamètrica és d'uns 45 minuts aproximadament.

Per tal de comprovar que l'efecte observat a la gràfica 2.1 no és degut a la variació de les velocitats d'escombrat de potencial sinó que l'evolució en la forma dels voltagrames depèn del temps transcorregut després d'un escombrat inicial s'han enregistrat voltagrames successius d'una dissolució 4.52 mM de **21** en DMF + TBABF₄ 0.1 M, en idèntiques condicions (velocitat de variació de potencial, rang de potencial de treball) en intervals de temps de cinc minuts per tal de confirmar les variacions en les intensitats de pic de tots dos senyals voltamètrics amb el temps.

Com s'observa a la Figura 2.3c la reversibilitat parcial de la segona ona de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, es comença a observar a una velocitat de variació de potencial relativament baixa, 0.5 V s^{-1} . El valor de $E_2^0 = 1.40 \pm 0.01 \text{ V / SCE}$ es determina a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic respectivament.

A velocitats de variació de potencial superiors a 15 V s^{-1} , la proximitat de l'oxidació de la sal de fons fa difícil l'estudi de la segona ona anòdica. Tot i així, és possible observar que aquest segon senyal es defineix pitjor a mesura que s'augmenta la velocitat d'escombrat de potencial.

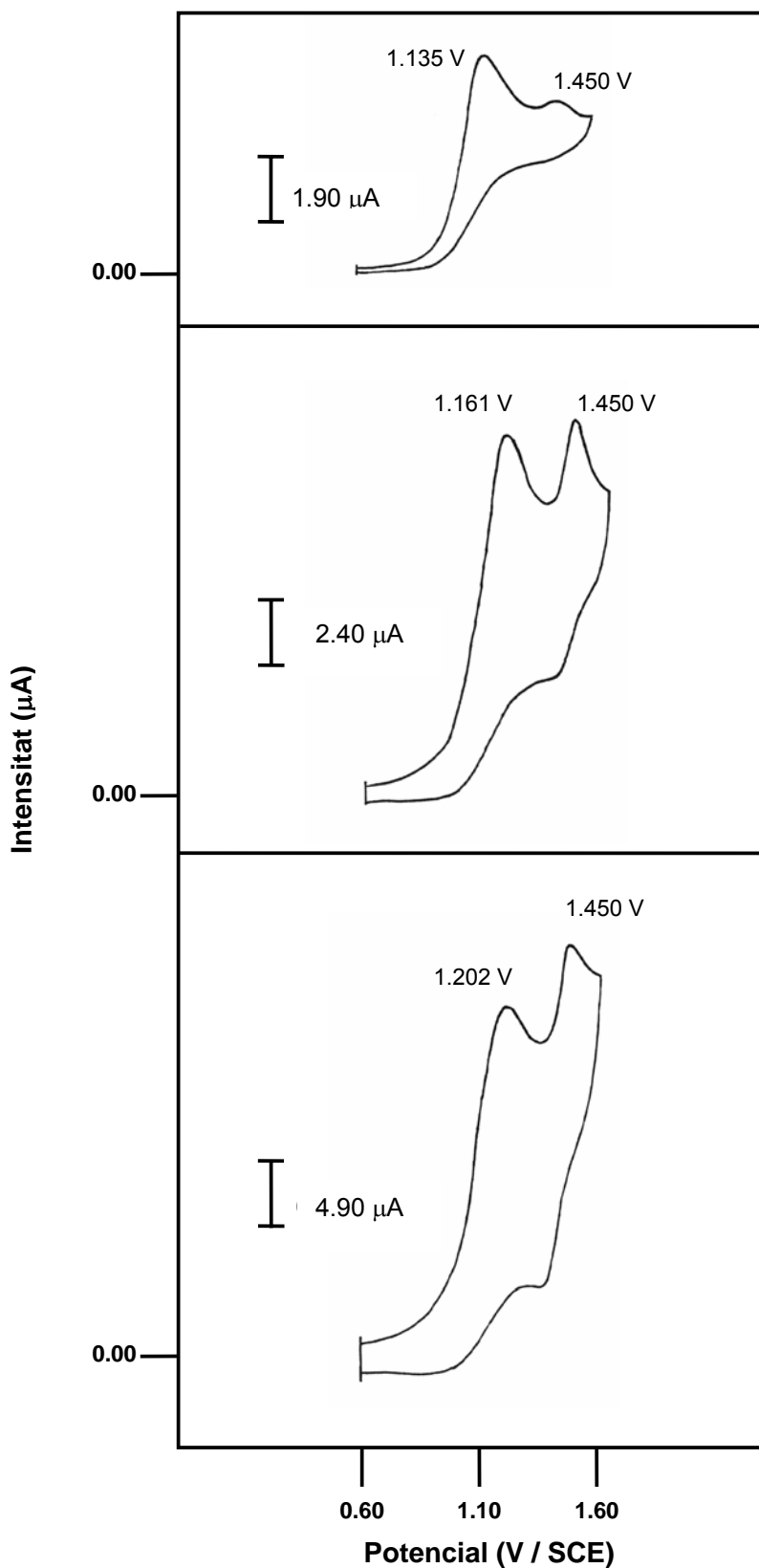


Figura 2.3. Voltagrames d'una dissolució de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, 5.15 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1$ mm) a a) 0.1 V s^{-1} , b) 0.5 V s^{-1} i c) 3.0 V s^{-1} . Elèctrode de referència: SCE.

Les dissolucions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M amb valors de concentració inferiors a 3.50 mM són les que mostren l'augment del quocient de les intensitats relatives descrit, (I_{pa2} / I_{pa1}), més clarament. La Figura 2.4a presenta el primer escombrat de potencial anòdic d'una dissolució 3.43 mM de **21** a 0.1 V s⁻¹. S'observa un únic senyal d'oxidació monoelectrònic a un valor de potencial de pic de 1.13 ± 0.01 V / SCE. Per altra banda un quinzeè escombrat anòdic a la mateixa velocitat de variació de potencial inicial, 0.1 V s⁻¹ (Figura 2.4b), mostra l'aparició d'un nou senyal voltamètric a 1.45 ± 0.01 V / SCE ja observat a $c_{21} \geq 3.50$ mM, un desplaçament del potencial de pic de la primera ona anòdica de 1.13 V / SCE a 1.17 V / SCE així com el decreixement de la intensitat de pic d'aquest primer senyal fins a una intensitat que correspon aproximadament al 60 % de la inicial.

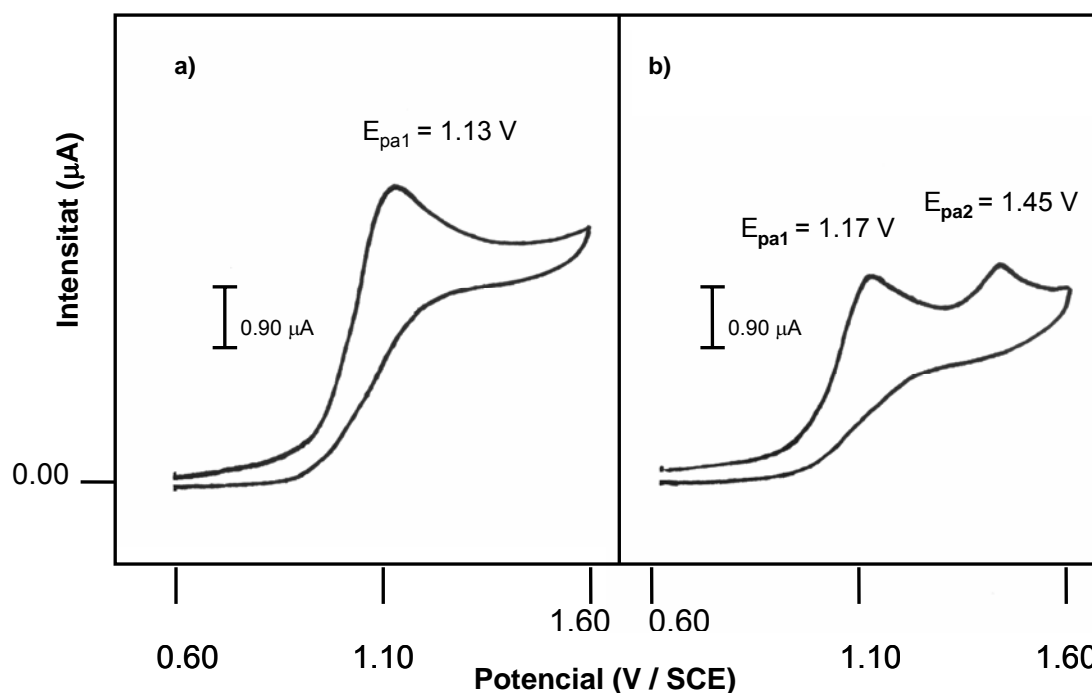


Figura 2.4. Voltametria Cíclica d'una dissolució de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, 3.43 mM a 0.1 V s⁻¹ en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1$ mm), a) primer escombrat de potencial i b) quinzeè escombrat de potencial. Elèctrode de referència: SCE.

La variació de les corbes I – E amb el temps a una determinada concentració de di-*tert*-butilamina, **21**, després d'un primer escombrat anòdic planteja dues hipòtesis:

1. En primer lloc cal confirmar que la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, és estable en dissolució en les condicions de treball. Cal comprovar que no hi ha una evolució de **21** amb el temps quan es troba en dissolució en DMF + TBABF₄ 0.1 M i que podria

ser la responsable de la variació observada en les corbes I – E. Totes les amines alifàtiques estudiades prèviament, **1** – **20**, són estables en les mateixes condicions de treball descrites en aquest capítol per **21** i, per tant, sembla poc probable que aquest sigui el motiu que expliqui el diferent comportament electroquímic descrit per **21**.

2. La segona hipòtesi implica que l'evolució de les espècies en dissolució es produeixi necessàriament després de realitzar al menys un primer escombrat anòdic fins a 1.60 V / SCE i, per tant, que sigui necessària la generació de **21**^{•+} o alguna de les espècies formades en reaccions químiques posteriors a l'etapa de transferència electrònica de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, per tal que es produeixi l'evolució del voltagrama prèviament descrita.

Per tal de discernir entre totes dues possibilitats es va procedir tal com s'indica a continuació:

Es preparen dues dissolucions de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M d'igual concentració i inferior a 3.50 mM, **A** i **B**. Se segueix un tractament diferent per cadascuna d'elles que es descriu a continuació.

Dissolució A:

S'enregistra un voltagrama inicial fins a 1.60 V / SCE immediatament després de la seva preparació. Aquest escombrat anòdic a 0.1 V s⁻¹ mostra un únic pic d'oxidació monoelectrònic i irreversible a 1.13 ± 0.01 V / SCE. Voltagrames successius de la dissolució **A** en el mateix rang de potencial i a la mateixa velocitat de variació de potencial s'enregistren en intervals de temps de cinc minuts per tal d'observar la variació de les corbes I – E de **21** amb el temps.

La Taula 2.2 resumeix les mesures electroquímiques obtingudes en els intervals de temps indicats:

t (min)	I_{pa1} (μA)	I_{pa2} / I_{pa1}	E_{pa1} (V)	E_{pa2} (V)
0	3.40	-----	1.13	-----
5	2.60	18.7	1.14	1.45
10	2.20	27.8	1.15	1.45
15	1.95	31.8	1.15	1.45
20	1.73	32.3	1.15	1.45
25	1.56	32.3	1.16	1.45
30	1.50	32.9	1.16	1.45
35	1.45	32.9	1.17	1.45
40	1.41	33.5	1.17	1.45

Taula 2.2. Evolució dels potencials de pic i de les intensitats de pic dels voltatges d'una dissolució de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, de $c_{21} \leq 3.50$ mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M a una velocitat d'escombrat de potencial de 0.1 V s⁻¹, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

Les dades mostrades a la Taula 2.2. permeten concloure que l'evolució de les espècies si ens fixem en la variació del paràmetre (I_{pa2} / I_{pa1}) té lloc en un temps aproximat de quaranta minuts. Mesures a temps posteriors no mostren variacions en els valors d'intensitats i potencials de pic.

Dissolució B:

La dissolució **B**, de concentració de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, idèntica que la dissolució **A**, es manté durant dotze hores sota atmosfera de nitrogen. Transcorregut aquest temps es comprova que el voltagrama a 0.1 V s⁻¹ en el rang de potencials de treball enregistrat per a la dissolució **B** és coincident amb el primer escombrat de potencial realitzat en el cas de la dissolució **A** enregistrat immediatament després de la seva preparació.

Per tant, aquest procediment experimental confirma que la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, és estable en dissolució en les condicions de treball (DMF + TBABF₄ 0.1M) i que és necessària la generació del seu catió radical, **21**^{•+}, en quantitats catalítiques per observar l'evolució dels voltatges.

Obtenció d'un nou producte, **25**.

Paral·lelament, s'ha realitzat un experiment addicional per tal de confirmar l'evolució de les concentracions de les espècies amb la generació de quantitats catalítiques del catió radical de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**^{•+}.

S'enregistra un únic escombrat de potencial fins a 1.60 V / SCE d'una dissolució 10.1 mM de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M. Seguidament, es manté la dissolució sota atmosfera de nitrogen durant dotze hores com ja s'ha explicat a l'apartat anterior. Transcorregut aquest temps el voltagrama a la mateixa velocitat de variació de potencial, 0.1 V s⁻¹, mostra la disminució de la intensitat de pic de la primera ona fins al 60 % i un augment del quocient d'intensitats (I_{pa2} / I_{pa1}) fins al 32.1 %. A més també s'observa un desplaçament del potencial de pic del primer senyal voltamètric fins a 1.17 V / SCE.

Tot seguit, la dissolució es tracta per tal d'extreure'n els productes orgànics neutres. L'anàlisi per cromatografia de gasos – espectrometria de masses mostra la presència d'un únic pic amb una relació $m / z = 200$, **25** (no identificat per impacte electrònic), així com un 10 % de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**. L'evaporació del dissolvent (p.eb (toluè) = 110°C) i de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, que resta sense reaccionar dona lloc a l'obtenció d'un oli groguenc que s'asseca a la bomba de buit per tal d'eliminar-ne les restes de DMF.

El voltagrama del producte s'enregistra en l'interval de potencials d'oxidació fins a 1.60 V / SCE a una velocitat de variació de potencial de 0.1 V s⁻¹ (Figura 2.5).

La Figura 2.5 mostra que el producte d'evolució de **21** obtingut, **25**, presenta un voltagrama similar al d'una dissolució de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, a $c_{21} \geq 3.50$ mM, és a dir, totes dues espècies presenten dues ones d'oxidació consecutives irreversibles químicament a baixes velocitats de variació de potencial.

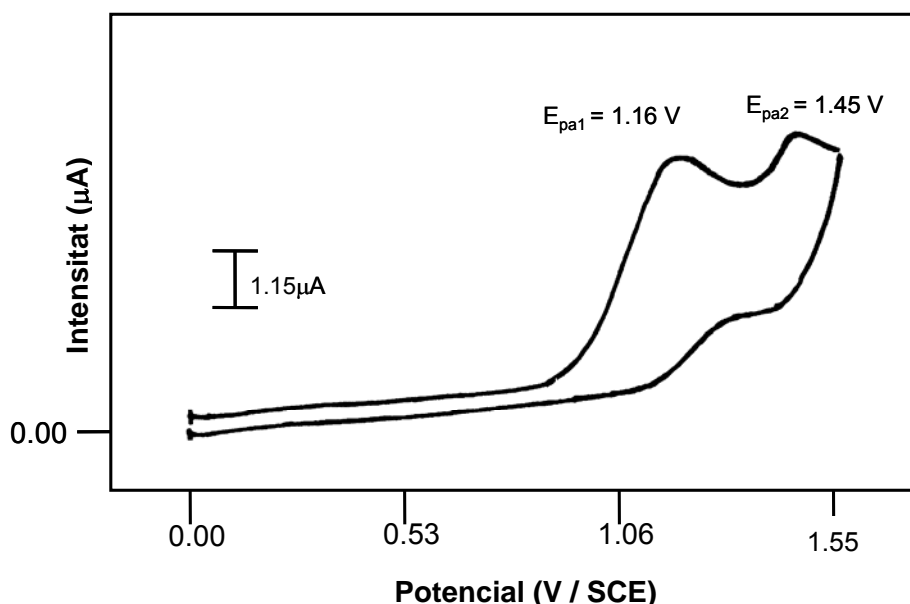


Figura 2.5. Voltagrama cíclic del producte **25**, obtingut de l'evolució del catió radical de **21**, en una concentració 3.20 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M a 0.1 V s⁻¹, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

La diferència entre els valors de potencial de pic de la primera transferència electrònica de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, i el producte **25** és de 40 mV (1.13 V vs. 1.17 ± 0.01 V / SCE) mentre que la segona ona coincideix en tots dos casos amb un valor de potencial de pic de 1.45 ± 0.01 V / SCE. Per tant, és complicat una vegada realitzat el primer escombrat discernir entre totes dues espècies així com determinar la quantitat de cadascuna d'elles en dissolució per Voltametria Cíclica. A més, el voltagrama de la Figura 2.5 mostra que l'amplada de la primera transferència electrònica d'aquest nou producte, **25**, és significativament superior a la del primer pic d'oxidació de **21**, (135 mV vs. 90 mV).

Aquest experiment recolza la hipòtesi que la generació de quantitats catalítiques de **21**^{•+} són suficients per donar lloc a l'obtenció del producte **25** (m / z = 200), donat el temps necessari.

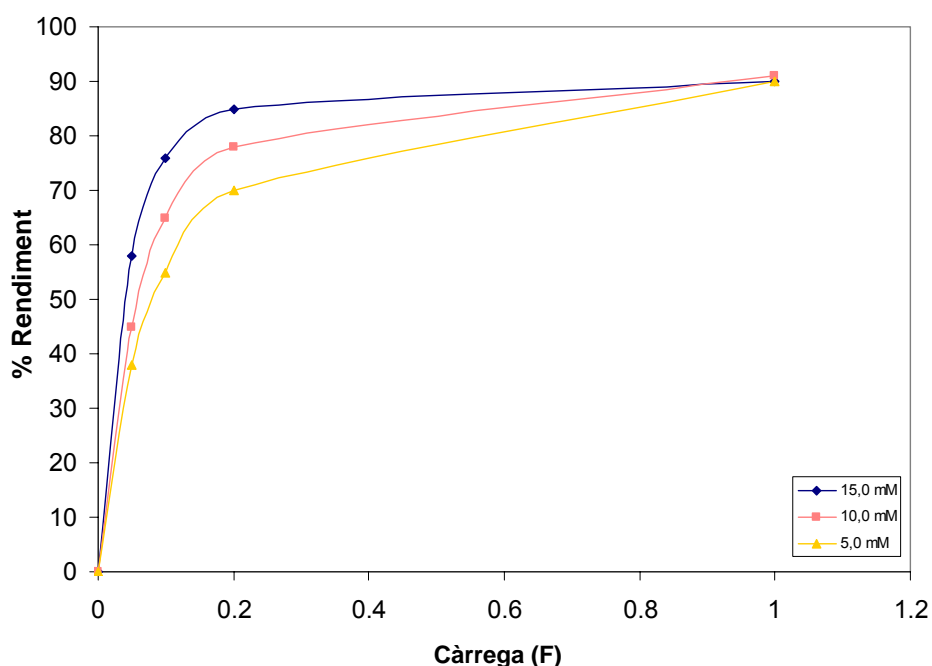
A més, l'anàlisi de la fase gasosa per cromatografia de gasos – espectrometria de masses durant el temps de reacció permet la detecció d'una espècie de m / z = 58 identificada com l'isobutà per impacte electrònic i que no ha estat quantificat.

Per tant, treballant a c₂₁ ≤ 3.50 mM i en t ≥ 40 min o a c₂₁ ≥ 3.50 mM i t ≤ 40 min, el voltagrama final correspon al de l'espècie m / z = 200, **25**, (Figura 2.5).

ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT.

Passant quantitats de càrrega (Q) catalítiques, $Q \leq 0.2$ F.

Els experiments voltamètrics descrits prèviament demostren que és suficient la generació de quantitats catalítiques de 21^{*+} per iniciar el procés de formació del producte **25** ($m/z = 200$). Per tal de comprovar l'efecte electrocatalític observat en els experiments de Voltametria Cíclica s'han realitzat experiments d'electròlisi passant quantitats catalítiques de càrrega. La Gràfica 2.2 mostra que el pas de 0.2 F és suficient per assolir pràcticament el màxim rendiment de **25** a una concentració inicial 15 mM de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, i per tant confirma que es tracta d'un procés electrocatalític.



Gràfica 2.2. Rendiments del producte **25** obtinguts passant quantitats catalítiques de càrrega a diferents concentracions inicials de *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**.

Per altra banda s'han realitzat experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat amb dissolucions més concentrades de **21**, 15 – 35 mM, però passant quantitats de càrrega molt petites i constants (0.0965 C) de manera que la quantitat de 21^{*+} generada sigui constant independentment de la concentració inicial de **21**.

En aquest cas, l'evolució de les concentracions de les espècies **21** i **25** se segueix per cromatografia de gasos. Alíquotes de 200 μ l es tracten mitjançant extraccions líquid - líquid per tal d'extreure els productes **21** i **25** en intervals de temps petits i es determinen les concentracions d'aquestes espècies presents a la fase orgànica.

Les taules 2.3, 2.4 i 2.5 mostren les concentracions de **21** i de **25** determinades a diferents intervals de temps per cromatografia de gasos:

t (min)	C ₂₁ (mM)	C ₂₅ (mM)
0	15.1	0
0.5	14.7	----
1.5	13.3	0.8
3.0	11.5	1.7
5.0	9.5	2.6
8.0	7.5	3.6
10.0	5.8	4.5
15.0	4.8	5.0
25.0	3.7	5.5
35.0	3.3	5.8
45.0	2.2	6.3

Taula 2.3. Evolució de les concentracions de **21** i **25** després de generar quantitats catalítiques de **21**⁺ (Q = 0.0965 C), en una dissolució de **21** de concentració inicial 15.1 mM en DMF + LiClO₄ 0.1 M.

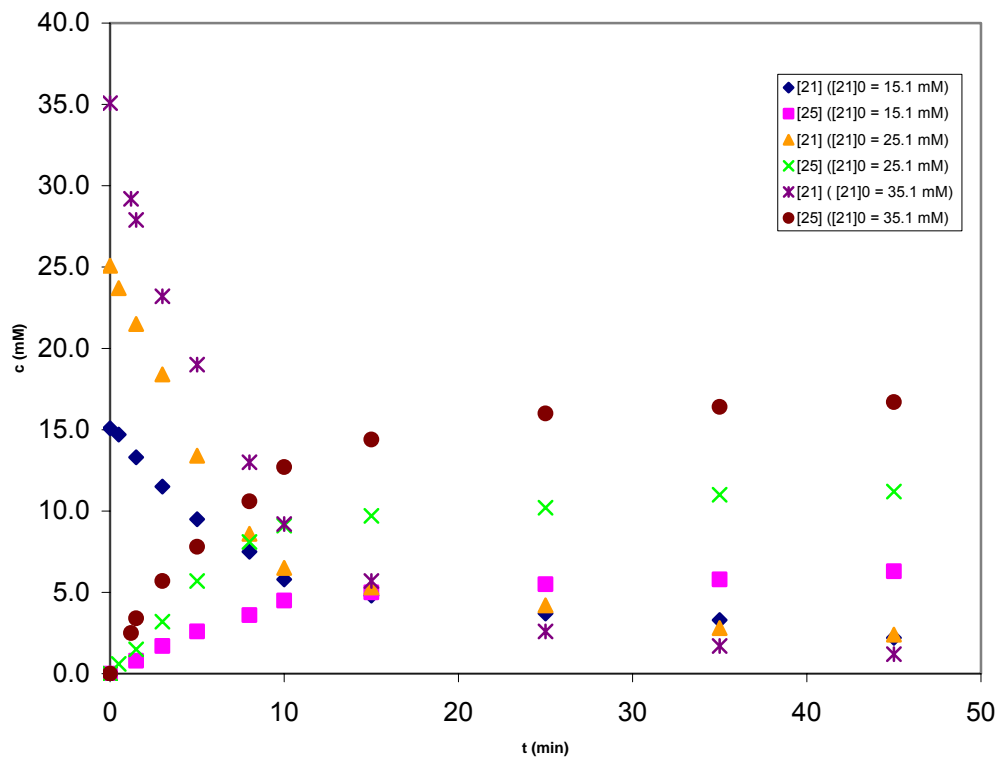
t (min)	C ₂₁ (mM)	C ₂₅ (mM)
0	25.1	0
0.5	23.7	0.6
1.5	21.5	1.5
3.0	18.4	3.2
5.0	13.4	5.7
8.0	8.6	8.1
10.0	6.5	9.1
15.0	5.3	9.7
25.0	4.2	10.2
35.0	2.8	11.0
45.0	2.4	11.2

Taula 2.4. Evolució de les concentracions de **21** i **25** després de generar quantitats catalítiques de **21**⁺ (Q = 0.0965 C), en una dissolució de **21** de concentració inicial 25.1 mM en DMF + LiClO₄ 0.1 M.

t (min)	C ₂₁ (mM)	C ₂₅ (mM)
0	35.1	----
1.2	29.2	1.1
1.5	27.9	2.6
3.0	23.2	4.7
5.0	19.0	7.1
8.0	13.0	9.3
10.0	9.2	11.5
15.0	5.7	13.0
25.0	2.6	14.2
35.0	1.7	14.6
45.0	1.2	15.2

Taula 2.5. Evolució de les concentracions de **21** i **25** després de generar quantitats catalítiques de **21**⁺ ($Q = 0.0965 C$), en una dissolució de **21** de concentració inicial 35.1 mM en DMF + LiClO₄ 0.1 M.

Els perfils de concentració de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, i del producte **25** es representen per a cada un dels experiments cinètics a la Gràfica 2.3:



Gràfica 2.3. Evolució dels perfils de concentració de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, i del producte **25** després de passar la càrrega necessària per oxidar en cada cas 1.0×10^{-6} mol de **21**, 0.0965 C.

D'acord amb les dades de l'evolució de les concentracions de **21** i **25** amb el temps, després de la generació de quantitats catalítiques i constants de **21⁺**, presentades a les Taules 2.3, 2.4 i 2.5 i representades a la Gràfica 2.3 s'ha intentat determinar l'ordre de la reacció respecte de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, mitjançant el mètode de les velocitats inicials.

Suposem:

$$v = k[\mathbf{21}^{++}]^a[\mathbf{21}]^b \quad (1)$$

Per tant, la velocitat inicial estarà d'acord amb la següent expressió:

$$v_0 = k[\mathbf{21}^{++}]_0^a[\mathbf{21}]_0^b = k' [\mathbf{21}]_0^b \quad (2)$$

($k' = k[\mathbf{21}^{++}]_0^a$, ja que en tots els casos es genera la mateixa quantitat de **21⁺**)

Per altra banda:

$$v = -\frac{d[\mathbf{21}]}{dt} \Rightarrow v_0 = -\left[\frac{d[\mathbf{21}]}{dt}\right]_{t=0} \quad (3)$$

A partir de la representació gràfica de l'evolució de les concentracions de **21**, per a cada una de les concentracions inicials en els intervals de temps de 0 – 8 min, es pot ajustar un polinomi de grau dos per cada un dels experiments cinètics. Així:

- A una $[\mathbf{21}]_0 = 15.1$ mM, $[\mathbf{21}] = 0.0547 t^2 - 1.4078 t + 15.237$, i per tant,

$$v_0 = -\left[\frac{d[\mathbf{21}]}{dt}\right]_{t=0} = 1.4078$$

- A una $[\mathbf{21}]_0 = 25.1$ mM, $[\mathbf{21}] = 0.0594 t^2 - 2.5519 t + 25.108$, i per tant,

$$v_0 = -\left[\frac{d[\mathbf{21}]}{dt}\right]_{t=0} = 2.5519$$

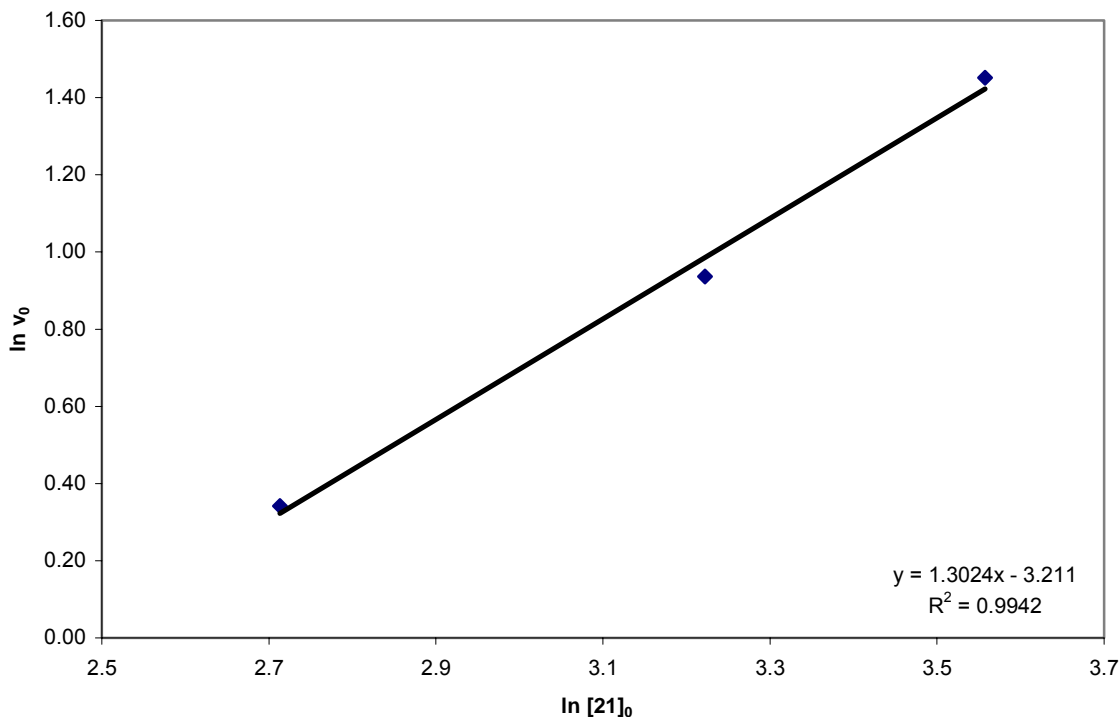
- A una $[\mathbf{21}]_0 = 25.1$ mM, $[\mathbf{21}] = 0.203 t^2 - 4.2695 t + 43.53$, i per tant,

$$v_0 = -\left[\frac{d[\mathbf{21}]}{dt}\right]_{t=0} = 4.2695$$

Linealitzant l'expressió (2) es pot determinar l'ordre parcial respecte de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, b:

$$\ln v_0 = \ln k' + b \ln [21]_0$$

El pendent de la representació gràfica ens dona el valor de b (Gràfica 2.4):



Gràfica 2.4. Representació de $\ln v_0$ en funció del $\ln [21]_0$. El pendent de la gràfica permet la determinació de l'ordre de la reacció respecte la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**.

L'ajust lineal (Gràfica 2.4), permet estimar un ordre parcial, $b = 1.3$. D'acord amb el que s'espera en el cas d'un mecanisme catalític, l'ordre parcial respecte de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, és fraccionari.

Una vegada es dona per finalitzada la reacció ($t = 45$ min), es procedeix a l'extracció del producte, **25**, per tal de procedir a l'anàlisi i possible elucidació estructural d'aquest. Per tant, es procedeix a les extraccions líquid – líquid amb aigua basificada / toluè. S'evapora el dissolvent de la fase orgànica i es redissol el residu del baló en dietilen glicol dibutil èter (p. eb = 256°C) per tal de destil·lar els productes presents a pressió reduïda. La *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, que queda sense reaccionar, al voltant d'un 10 % segons l'anàlisi per cromatografia de gasos, destil·la a una temperatura de 125°C mentre que la destil·lació del producte es produeix a 210°C.

Passant quantitats de càrrega (Q), $Q = 1 F$.

S'han realitzat experiments d'electròlisi exhaustives de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, per tal de comparar els resultats tant pel que fa referència a la naturalesa dels productes obtinguts, com a nivell de rendiments comparats amb els obtinguts en els experiments d'electròlisi descrits prèviament, on només s'han generat quantitats catalítiques de **21**^{•+}.

L'electròlisi exhaustiva d'una dissolució 19.20 mM de **21** en DMF + LiClO₄ 0.1 M aplicant un potencial de 1.15 V / SCE assoleix el valor d'intensitat 0 – 2 mA quan ha passat la càrrega corresponent al 70 % de la d'un procés monoelectrònic. Un voltograma al final de l'experiment d'electròlisi mostra la total desaparició del primer pic anòdic a 1.13 ± 0.01 V / SCE present en el voltograma de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, inicial i només és possible detectar per voltametria el senyal d'oxidació a 1.45 ± 0.01 V / SCE (Figura 2.6b). Per tant, s'observa un canvi en el voltograma final segons si l'electròlisi de **21** és exhaustiva, un sol pic a 1.45 ± 0.01 V / SCE (Figura 2.6b), o si es generen quantitats catalítiques de **21**^{•+}, on el voltograma final presentava a 0.1 V s⁻¹ dues ones d'oxidació consecutives i irreversibles amb valor de potencial de pic de 1.17 ± 0.01 V / SCE i 1.45 ± 0.01 V / SCE respectivament (Figura 2.5).

En el cas de l'electròlisi exhaustiva, la intensitat del pic a 1.45 ± 0.01 V / SCE correspon a la transferència de 0.33 electrons considerant la concentració inicial de **21**. El voltograma s'observa parcialment reversible a 0.5 V s⁻¹ (Figura 2.6c), mentre que és totalment reversible a 10 V s⁻¹ (Figura 2.6d). El valor de E⁰ d'aquest senyal d'oxidació ha estat determinat a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic respectivament i és igual a 1.40 V / SCE. És a dir, en aquestes condicions només s'observa el segon pic d'oxidació i que correspon al producte **25**.

La mostra electrolitzada es neutralitza amb aigua basificada i els productes de la reacció electroquímica s'extreuen amb toluè. L'anàlisi de la fase orgànica per cromatografia de gasos – espectrometria de masses indica la presència d'un únic producte de relació m / z = 200 amb un espectre de masses obtingut per impacte electrònic coincident amb el del producte **25**. No es detecta la presència de **21** al final de l'experiment electroquímic. L'àrea del pic cromatogràfic permet estimar que en aquest cas **25** s'obté en un 67 % de rendiment.

A més, el voltograma del producte obtingut després de la neutralització mostra altre vegada dos pics anòdics irreversibles a 0.1 V s^{-1} i amb valors de potencial de pic de 1.17 V / SCE i a 1.45 V / SCE respectivament. Per tant, la diferència observada en un voltograma de la mostra electrolitzada exhaustivament ($Q = 1 \text{ F}$), sense tractament previ, no s'observa després de la neutralització d'aquesta.

Per tant, l'anàlisi química de la dissolució d'electròlisi exhaustiva de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, confirma que el producte obtingut en aquest cas és el mateix, **25**, però en un rendiment inferior (68 % vs. 90 %). En aquestes condicions, analitzant la dissolució electrolitzada per electrospray, ESI+, és possible detectar un altre producte de $m/z = 211$, no identificat.

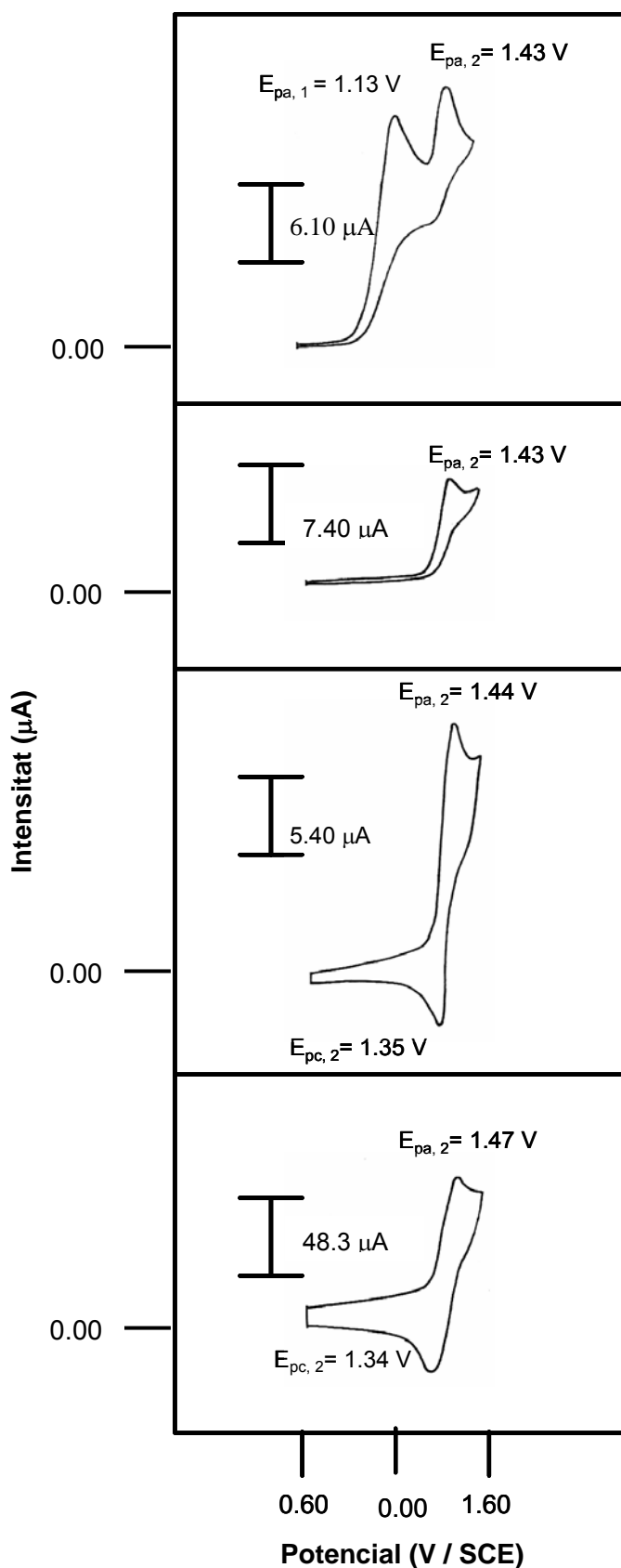


Figura 2.6. Voltgrames d'una dissolució *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, 19.20 mM en DMF + LiClO_4 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$), a) 0.1 V s^{-1} abans de l'electròlisi, b) a 0.1 V s^{-1} després de l'electròlisi exhaustiva ($Q = 1 \text{ F}$), c) a 0.5 V s^{-1} després de l'electròlisi exhaustiva d) a 10 V s^{-1} després de l'electròlisi exhaustiva. Elèctrode de referència: SCE.

ESTUDI DEL PRODUCTE **25**.Anàlisi i elucidació estructural.

L'anàlisi del producte obtingut, **25**, tal i com s'ha descrit s'ha dut a terme mitjançant diverses tècniques d'anàlisi química: voltametria cíclica, cromatografia de gasos – espectrometria de masses (impacte electrònic i ionització química), ESI+, RMN – ^1H (veure part experimental).

RMN – ^1H .

L'espectre de ressonància de protó que es presenta a la Figura 2.7 correspon al del producte **25** ($m/z = 200$).

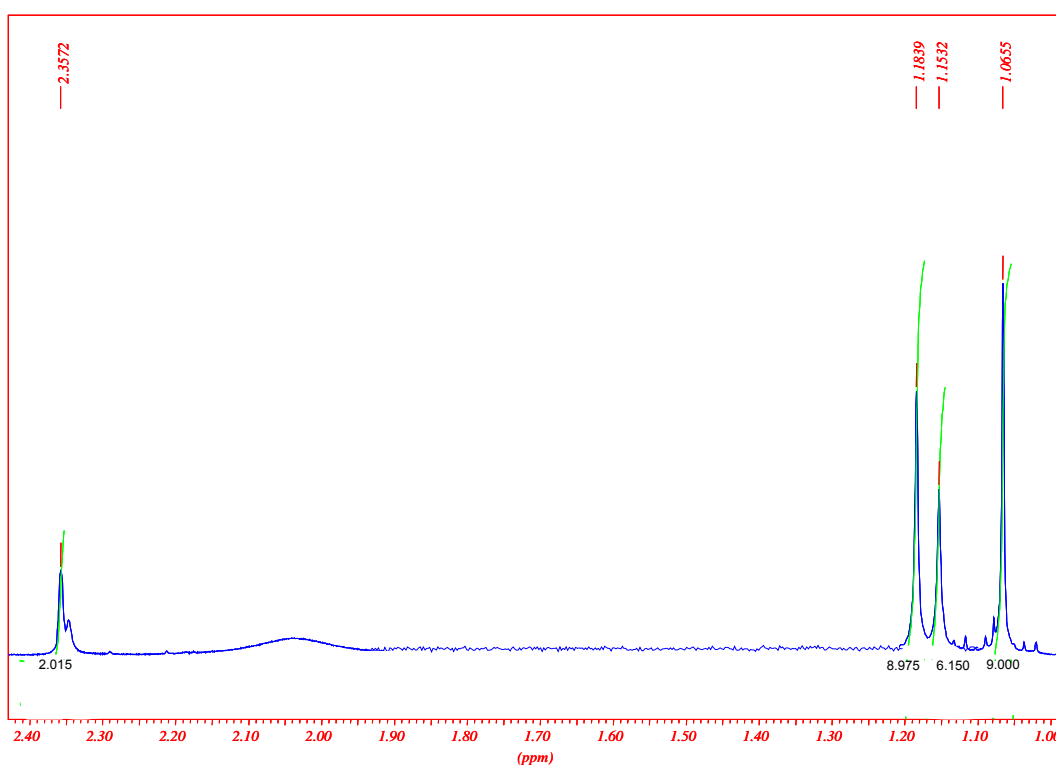


Figura 2.7. RMN – ^1H del producte d'evolució de **25**.

Els desplaçaments dels senyals obtinguts s'indiquen a continuació:

RMN – ^1H : 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 1.066 (9H, s), 1.153 (6H, s), 1.184 (9H, s), 2.357 (2H, s).

El RMN – ^1H del producte **25** (Figura 2.7), presenta un senyal que pot resultar rellevant a l'hora d'elucidar l'estructura de l'espècie formada. El singlet amb un desplaçament químic de 2.357 ppm i que integra a 2 H és característic d'un metilè enllaçat a un àtom de nitrogen d'un grup amino. Això implicaria la presència d'un fragment $-\text{CH}_2-\text{NH}-$.

Espectrometria de masses.

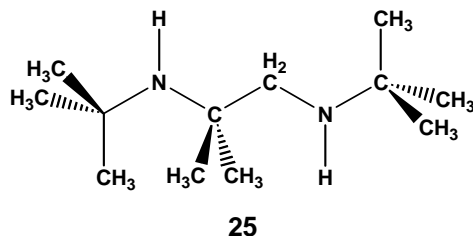
L'anàlisi utilitzant una font suau (ionització química) permet confirmar la massa molecular 200, mentre que l'anàlisi per impacte electrònic dona lloc a l'obtenció dels fragments corresponents:

MS(70 eV): m / z (%): 200 (0.5), 185 (6.0), 172 (0.8), 157 (2.0), 143 (4.1), 128 (7.7), 115 (1.7), 99 (49.5), 86 (100), 72 (37.4), 57 (69.5), 41 (45.1).

Anàlisi Elemental.

Calculat per $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2$: C: 71.9; H: 14.0; N: 14.1. **Obtingut:** C: 71.7; H: 14.1; N: 14.2.

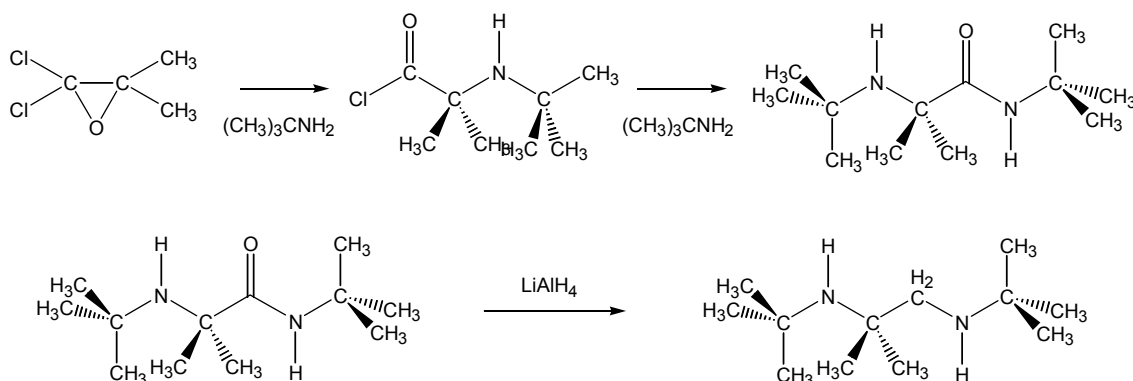
El valor de la massa molecular obtinguda així com els seus fragments i els senyals de RMN- ^1H estarien d'acord amb l'estructura d'una diamina com la que es presenta a continuació, *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25** (Esquema 2.3):



Esquema 2.3.

Síntesi química i determinació estructural.

Per tal de confirmar si la diamina proposada, **25**, és el producte obtingut per l'evolució de **21** s'ha procedit a la síntesi química d'aquesta ^{7,8} (veure Part Experimental), per tal de caracteritzar-la i comprovar que els resultats de l'anàlisi tant química com electroquímica estan d'acord amb els descrits per al producte obtingut. L'esquema següent mostra les etapes del procés de síntesi de química de **25**:



El producte de la reacció ha estat analitzat per cromatografia de gasos – espectrometria de masses (impacte electrònic i ionització química), ESI+, RMN – ¹H i anàlisi elemental. Els resultats obtinguts concorden amb els de l’anàlisi del producte obtingut en els experiments d’electròlisi de **21**.

Voltametria cíclica.

En absència d'àcid.

El voltograma d’una dissolució 4.53 mM de **25** en DMF + TBABF₄ 0.1 M a la zona de potencials positius fins a 1.60 V / SCE mostra dues ones d’oxidació consecutives i irreversibles a una velocitat de variació de potencial de 0.1 V s⁻¹ i amb valors de potencial de pic de 1.17 ± 0.01 V / SCE i 1.45 V / SCE respectivament (Figura 2.8). La primera ona té una intensitat de pic que correspon a la transferència de 1.2 electrons. El segon pic d’oxidació està mal definit a velocitats superiors als 20 V s⁻¹ degut a la seva proximitat a l’oxidació de la sal de fons.

La reversibilitat parcial del voltograma s’observa a una velocitat de variació de potencial de 45 V s⁻¹. El valor de E₁⁰ = 1.22 V / SCE de la diamina s’ha determinat a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic (Figura 2.7).

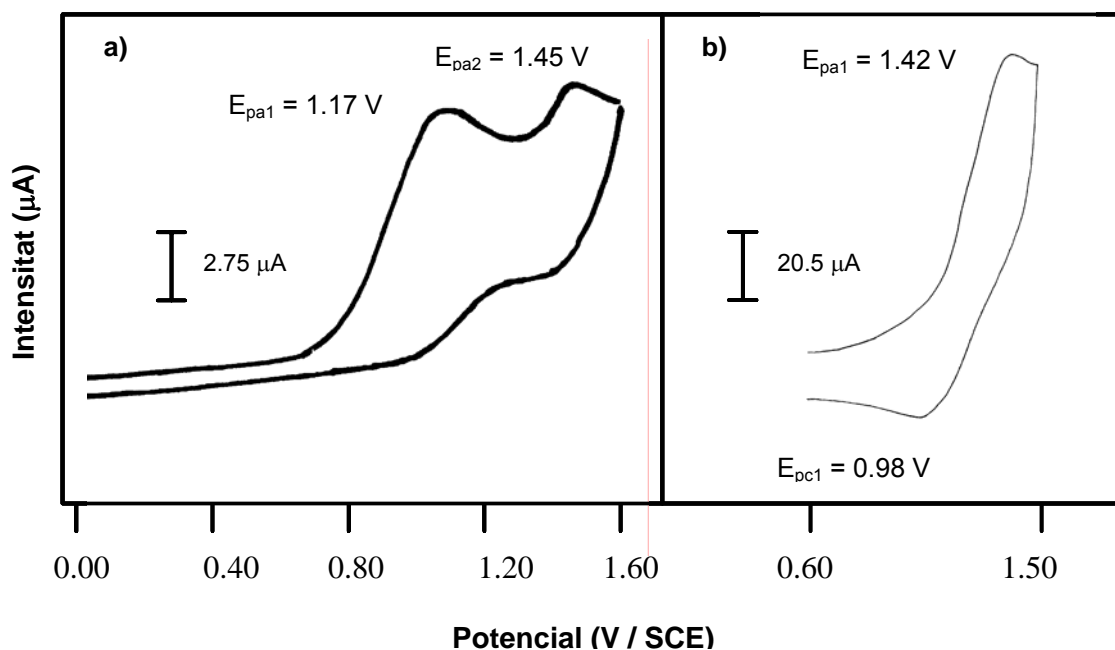
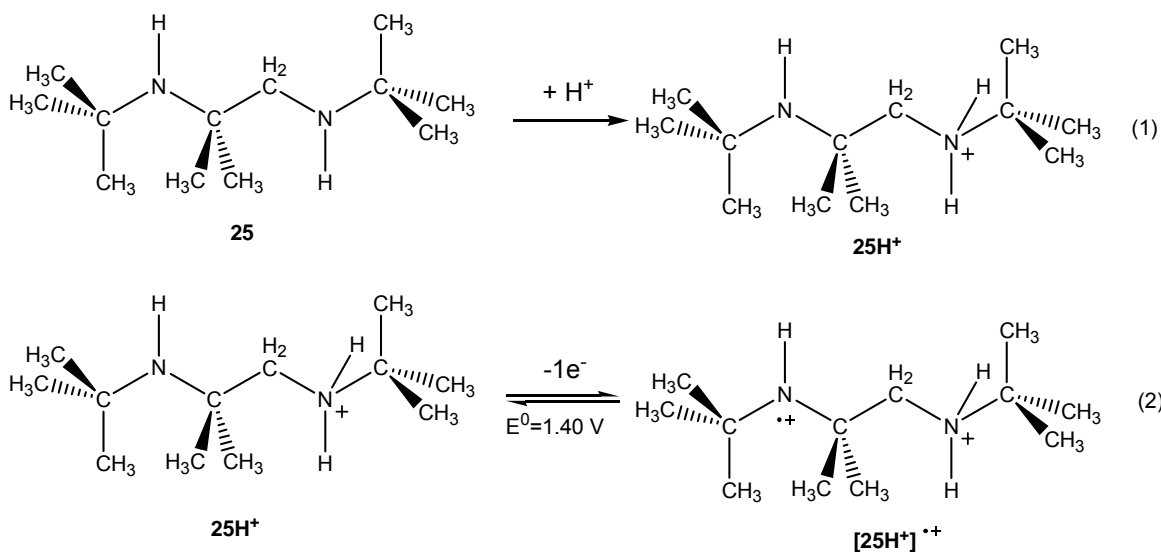


Figura 2.8. Voltagrames d'una dissolució de **25** 4.53 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm) a a) 0.1 V s⁻¹ i b) 45 V s⁻¹. Elèctrode de referència: SCE.

En presència d'àcid.

L'addició d'àcid perclòric a una dissolució d'una amina alifàtica en una proporció 1.0 : 1.0 en DMF + TBABF₄ 0.1 M resulta en la desaparició del senyal voltamètric d'oxidació, és a dir, les sals d'amoni quaternàries no són electroactives en el rang de potencials de treball fins a 1.60 V / SCE.

La seqüència de voltagrames obtinguts per l'addició de quantitats conegudes a una dissolució 8.31 mM de **25** en DMF + TBABF₄ 0.1 M es mostra a la Figura 2.9. L'addició d'àcid perclòric en una relació 1.0 : 0.5 mostra la disminució de la intensitat de pic de la primera ona així com un augment en l'alçada del segon pic anòdic (Figura 2.9b). L'addició d'àcid fins a una proporció 1.0 : 1.0 provoca la desaparició total del primer senyal anòdic mentre que el pic a 1.45 V / SCE augmenta la seva intensitat fins a assolir el valor que correspondria a un procés de transferència monoelectrònica (Figura 2.9c). L'addició de quantitats superiors a dos equivalents d'àcid perclòric resulta en la desaparició de totes dues senyals d'oxidació. Aquest resultat experimental es justifica a partir de l'esquema 2.4:



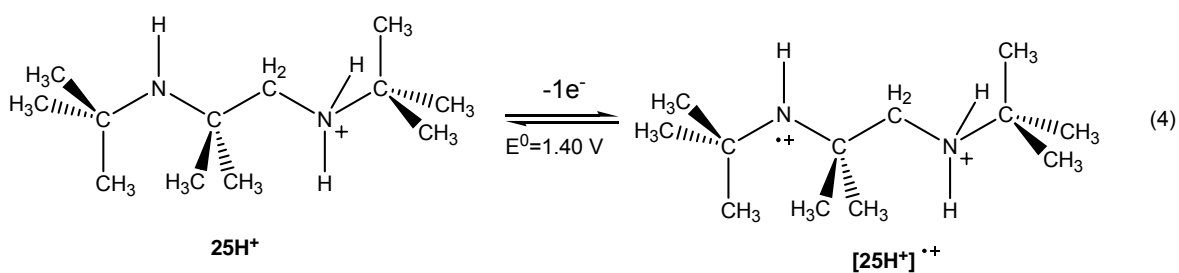
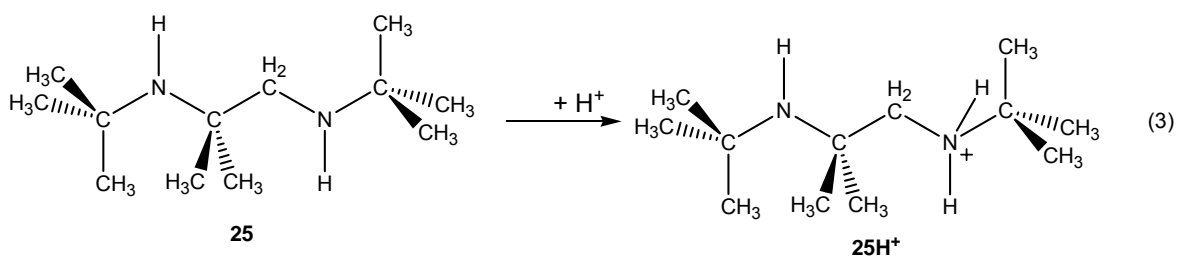
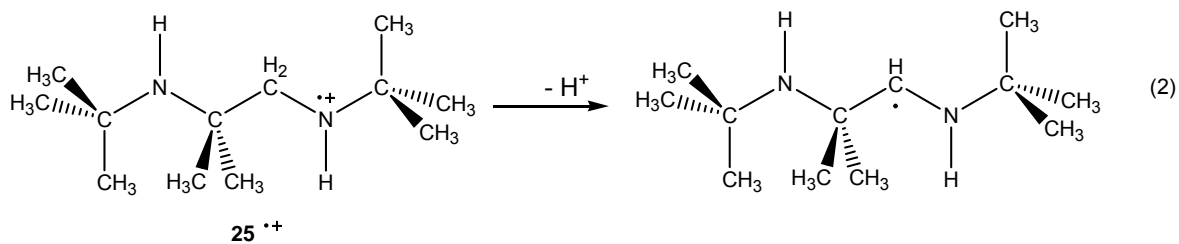
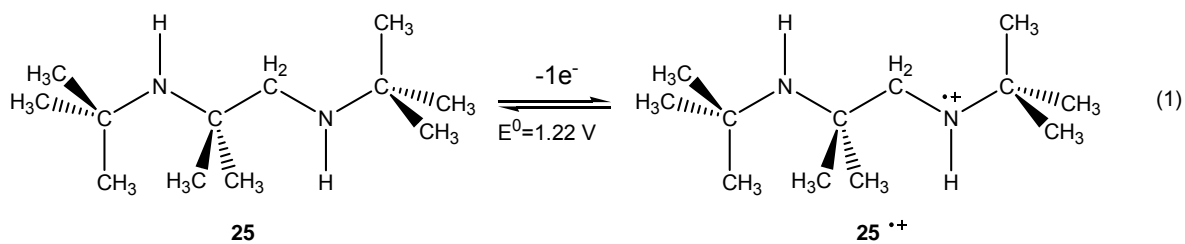
Esquema 2.4.

Com es mostra a l'esquema 2.4, **25** és capaç de protonar-se (1), i **25H⁺**, és l'espècie responsable de la segona etapa de transferència electrònica (2).

Mecanisme proposat per a l'oxidació de **25**.

Aquest estudi preliminar està d'acord amb una primera etapa de transferència electrònica a $E^0 = 1.22 \text{ V} / \text{SCE}$ (1), (Esquema 2.5), formant-se **25^{•+}**. Aquest catió radical, **25^{•+}**, que es desprotona (2), ja que **25** té enllaços C_α-H, donant **R25[•]**. El protó generat a (2), reacciona amb **25** (donada la seva basicitat), donant **25H⁺**, (3). **25H⁺** s'oxida a $E^0 = 1.40 \text{ V} / \text{SCE}$, (4), donant (**25H⁺**)^{•+}.

Aquest esquema mecanístic (Esquema 2.5), explica la forma dels voltagrames de les Figures 2.5 i 2.8, en absència d'àcid, i els de la Figura 2.9, en presència d'àcid.



Esquema 2.5.

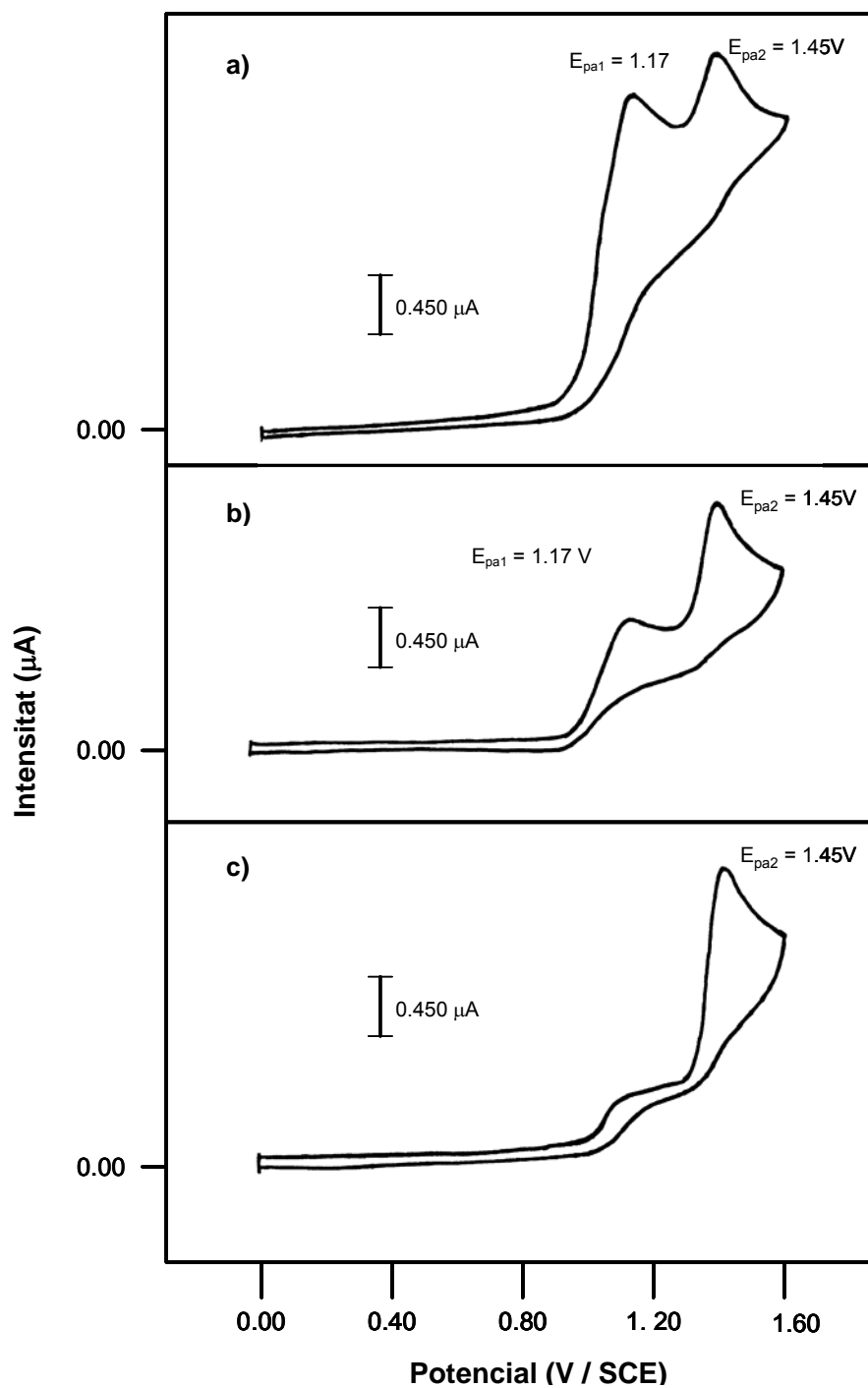


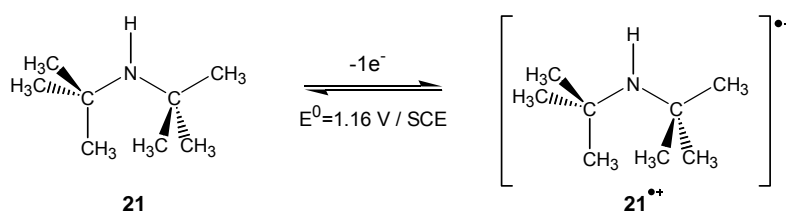
Figura 2.9. Voltagrames de **25** en DMF + TBABF₄ 0.1 M a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm) a) absència d'àcid perclòric, b) àcid perclòric en una proporció molar 1.0 : 0.5 i c) àcid perclòric en proporció molar 1.0 : 1.0. Elèctrode de referència: SCE.

PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME D'OXIDACIÓ DE 21.

La *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, s'oxida (Figura 2.1) donant la *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25**, (Figura 2.5). De l'observació d'aquestes figures i de l'anàlisi del mecanisme de **25** podem concloure que al valor de potencial del primer pic poden ser oxidades tant **21** com **25**. En canvi, el pic a 1.45 V / SCE correspon exclusivament a l'oxidació de la *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina monoprotionada, **25H⁺**.

En condicions de voltametria cíclica o d'electròlisi passant petites quantitats de càrrega ($Q \leq 0.2$ F), obtenim **25**. En condicions d'electròlisi exhaustiva ($Q = 0.7$ F) s'obté a més un producte no identificat ($m / z = 211$), que ha de provenir de l'oxidació de **25**. La necessitat d'estudiar el comportament d'aquesta diamina fa que s'estudiï detalladament a la segona part d'aquesta tesi.

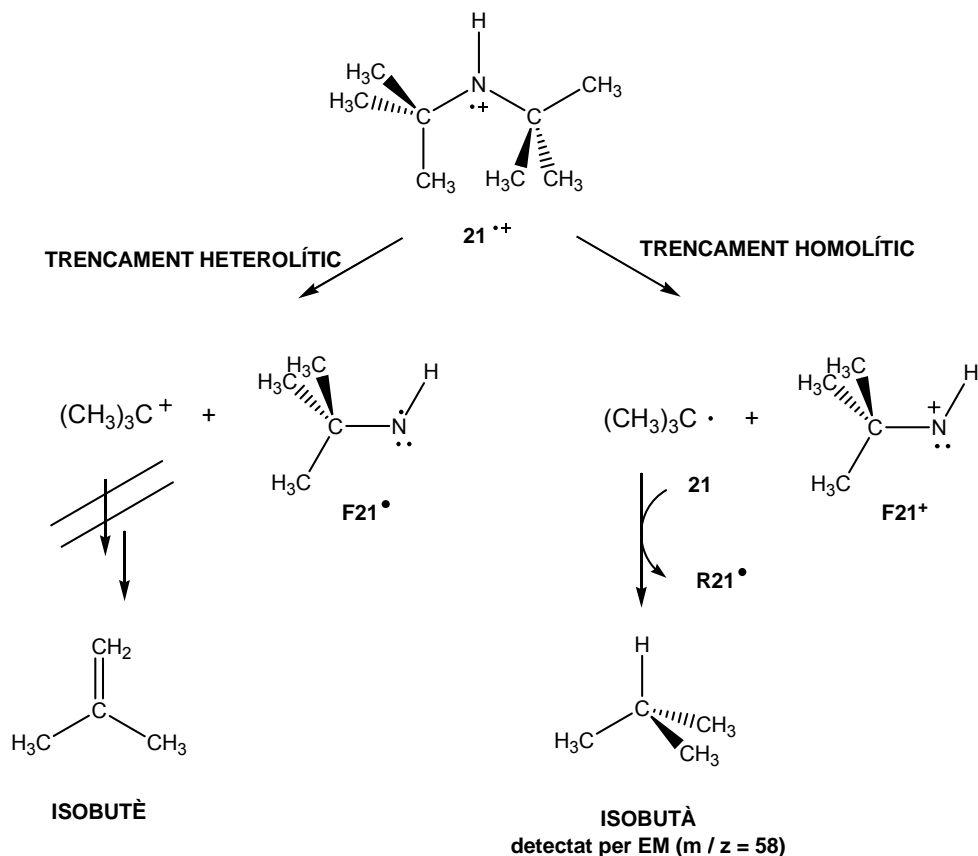
En les condicions més senzilles possibles, voltametria cíclica o electròlisi amb petites quantitats de càrrega ($Q \leq 0.2$ F), un mecanisme coherent es pot descriure com una primera etapa de transferència monoelectrònica, d'acord amb el voltograma inicial d'una dissolució de **21** en tot el rang de concentracions de treball, en la que el catió radical generat, **21^{•+}**, dona lloc a l'inici d'un procés de propagació radicalari.



Com ja s'ha indicat a l'inici d'aquest capítol la reacció química posterior a la transferència electrònica de **21** ha de ser forçosament diferent a la descrita en el primer capítol per les espècies $[\text{RCH}_2]_2\text{NH}$ i $[\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}]_2\text{NH}$, donada l'absència d'enllaços $\text{C}_\alpha\text{-H}$ en aquestes espècies. L'anàlisi per espectrometria de masses de la fase gasosa d'una dissolució de **21** després de la generació de quantitats catalítiques de **21^{•+}** indica la presència de isobutà ($m / z = 58$). La detecció de l'isobutà fa pensar en la reacció de trencament de l'enllaç C-N a nivell del catió radical.

Hi ha dues possibilitats si s'assumeix aquesta reacció química posterior a l'etapa de transferència electrònica (Esquema 2.6):

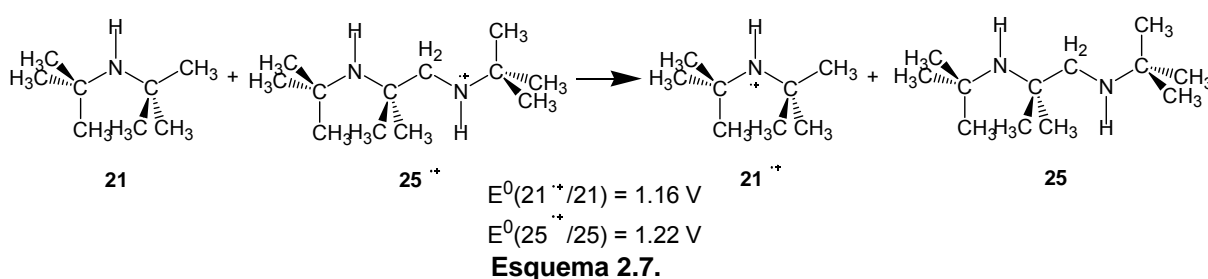
- 1) Trencament heterolític: Donaria lloc a la formació d'un radical amino, **F21[•]**, i del catió *tert*-butil que podria donar lloc a la formació de *tert*-butanol en presència de quantitats residuals d'aigua o que per altra banda podria desprotonar-se donant lloc a la formació d'isobutè ($m/z = 56$). En cap cas s'ha detectat la formació d'aquestes espècies i per tant, cal considerar la possibilitat del trencament homolític.
- 2) Trencament homolític: Aquest tipus de trencament donaria lloc a la formació d'una espècie nitrogenada deficient en electrons i del radical *tert*-butil que podria evolucionar donant lloc a l'isobutà detectat per espectrometria de masses.



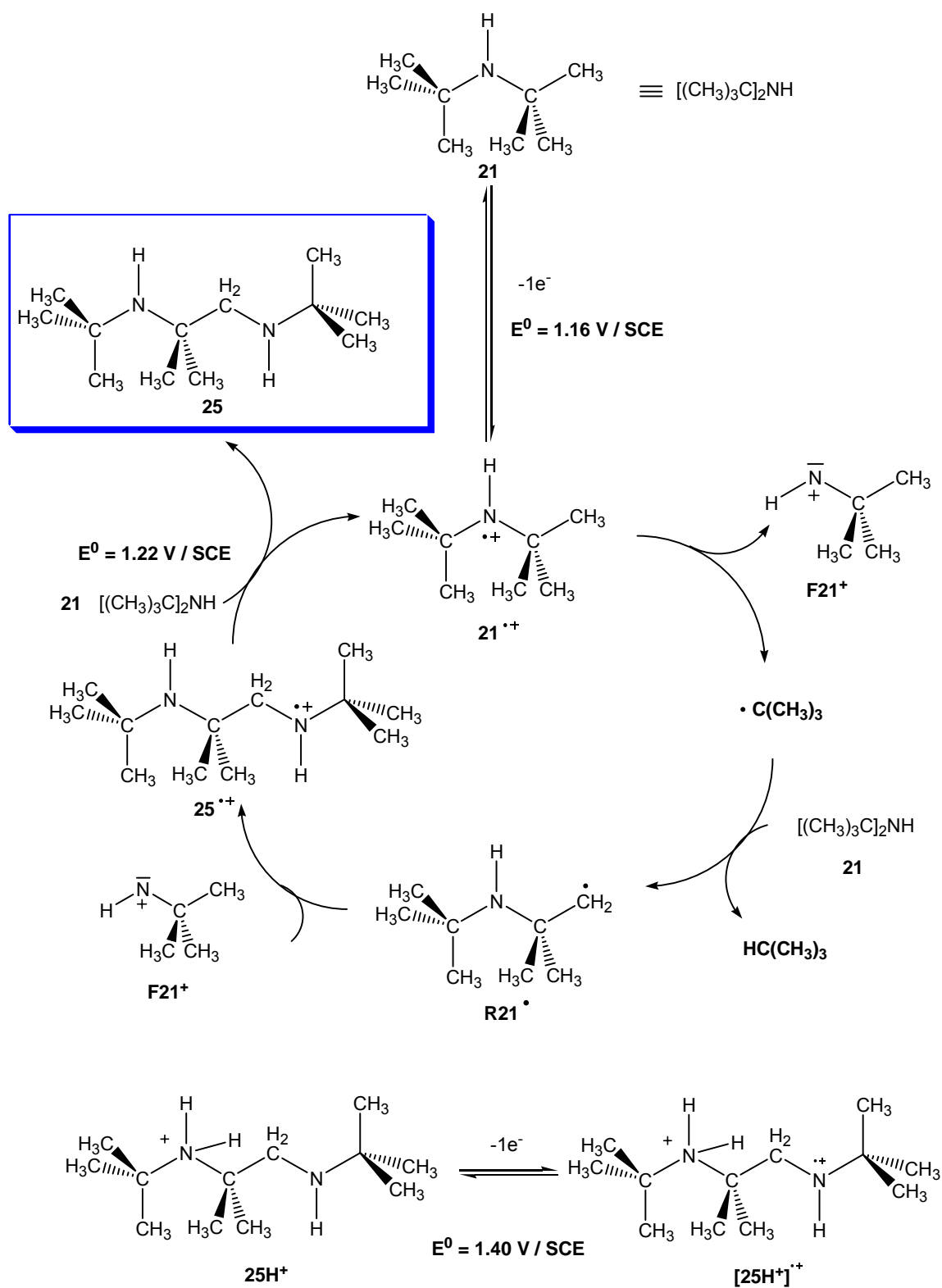
Esquema 2.6.

Després del trencament homolític de l'enllaç C-N té lloc una reacció d'abstracció d'àtom d'hidrogen de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, per part del radical *tert*-butil⁹, donant lloc a la formació d'un radical de **21**, **R21[•]**. Per col·lapse de **R21[•]** i **F21⁺** es forma **25^{•+}**.

D'acord amb el valor de potencial estàndard determinats per Voltametria Cíclica, **21** ($E^0 = 1.16 \text{ V / SCE}$) és capaç de reduir el catió radical de **25** ($E^0 = 1.22 \text{ V / SCE}$), (Esquema 2.7), donant lloc a la regeneració de **21^{•+}** obtenint-se d'aquesta manera la diamina neutre **25** i facilitant que el procés radicalari descrit torni a començar.



Es tracta per tant, d'un procés iniciat electroquímicament. Tot i així una vegada generat el catió radical de la *N,N*-di-*tert*-butilamina, **21**, el mecanisme funciona a través d'un procés de propagació radicalari (Esquema 2.8). Això explica tant l'evolució dels voltagrames de **21** amb el temps només després d'un escombrat anòdic inicial com l'ordre cinètic fraccionari, característic d'aquest tipus de processos.



Esquema 2.8.

ALTRES AMINES.

Aquest estudi s'ha estès a altres amines alifàtiques secundàries, **22** – **24** (Esquema 2.1), amb substituents alquilics amb carbonis terciaris en posició α respecte del grup amino.

En concordança amb el comportament descrit per **21**, l'estudi electroquímic detallat mostra un comportament diferent segons la concentració de substància electroactiva a nivell de voltametria cíclica. És a dir, a concentracions d'amina suficientment baixes s'obté un sol pic d'oxidació monoelectrònic i irreversible a 0.1 V s^{-1} mentre que a concentracions superiors s'obtenen dues ones anòdiques consecutives i irreversibles a baixes velocitats de variació de potencial.

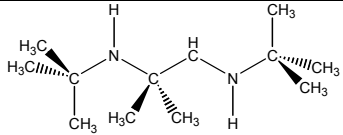
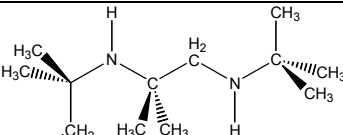
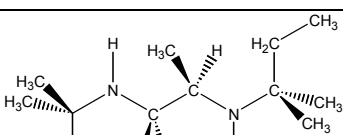
Pel que fa a l'evolució dels voltagrames amb el temps, en el cas de les espècies **22** i **23** s'observen les mateixes variacions descrites en els valors de les intensitats de pic i potencials de pic de **21**. En canvi, en el cas de la *N-tert*-amil-*N-tert*-octilamina, **24**, només és possible observar l'aparició de la segona ona anòdica i amb una intensitat de pic molt baixa a concentracions superiors a 14.0 mM

La Taula 2.6 resumeix les dades característiques dels voltagrames obtinguts per les espècies **22** – **24** (s'inclou **21** a efectes comparatius):

AMINA	E_1^0 (V)	E_2^0 (V)	α	n
21	1.16	1.40	0.5	1.0
22	1.14	1.39 ^a	0.5	1.0
23	1.11	1.38 ^b	0.5	1.0
24	1.10	1.36 ^c	0.5	1.0

Taula 2.6. Paràmetres termodinàmics i cinètics dels voltagrames de les amines alifàtiques secundàries, **21** – **24**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). ^a Detectat a $c_{21} \geq 3.50 \text{ mM}$. ^b Detectat a $c_{22} \geq 4.10 \text{ mM}$. ^c Detectat a $c_{23} \geq 4.65 \text{ mM}$. ^d Detectat només a $c_{24} \geq 14.0 \text{ mM}$ i amb intensitats de pic molt baixes.

Pel que fa als experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat en les mateixes condicions que les descrites per a **21** les espècies obtingudes i els seus rendiments es presenten a la Taula 2.7:

AMINA	DIAMINA	RENDIMENT (%)
21	 <p style="text-align: center;">25</p>	90
22	 <p style="text-align: center;">26</p>	92
23	 <p style="text-align: center;">27</p>	90
24	No producte dimerització	-----

Taula 2.7. Diamines obtingudes i els seus corresponents rendiments en passar quantitats catalítiques de càrrega de (0.1 F) en DMF + LiClO₄ 0.1 M.

Els experiments d'Electròlisi aplicant un potencial corresponent al de la primera transferència electrònica de les amines **22** – **24** s'han realitzat passant només 0.1 F en DMF + LiClO₄ 0.1 M. Un temps de reacció al voltant d'uns 50 – 75 minuts després del pas de corrent és suficient per finalitzar la reacció i assolir els rendiments mostrats a la taula 2.5. Les mostres electrolitzades han estat tractades seguint el mateix procediment experimental descrit per **21** per tal d'aïllar els productes **26** i **27**.

Les diamines obtingudes, **26** i **27**, han estat analitzades per RMN – ¹H, anàlisi elemental, ESI+ i cromatografia de gasos – espectrometria de masses (impacte electrònic i ionització química), (veure Part Experimental).

Les espècies **26** i **27** obtingudes en aquest cas mostren per voltametria cíclica dues ones d'oxidació consecutives. Els resultats es resumeixen a la Taula 2.8 (s'inclou **25** a efectes comparatius):

DIAMINA	E_{pa1} (V)	E_1^0 (V)	ΔE_{pa1} (mV)	α	n	E_{pa2} (V)
25	1.17	1.22	110	0.45	1.2	1.45
26	1.16	1.19	105	0.45	1.2	1.44
27	1.15	1.21	105	0.45	1.2	1.42

Taula 2.8. Característiques dels voltagrames obtinguts per a les diamines **26** i **27** en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm).

Tot i els resultats de Voltametria Cíclica obtinguts per les espècies **26** i **27** els experiments d'electròlisi exhaustiva de **22** i **23** donen lloc a l'obtenció d'un voltagrama final on només s'observa el segon pic d'oxidació mostrat a la Taula 2.8. La justificació és la mateixa que en el cas de l'espècie **25**, és a dir, el segon senyal anòdic observat per les diamines **26** i **27** és degut a l'oxidació electroquímica de les corresponents espècies monoprotionades, **26H⁺** i **27H⁺**.

CONCLUSIONS

1. El primer voltagrama d'una dissolució de **21**, a concentracions iguals o inferiors a 3.50 mM, mostra un únic pic d'oxidació irreversible i monoelectrònica a $E_1^0 = 1.13$ V / SCE, mentre que a concentracions superiors a 3.50 mM apareix un segon pic d'intensitat significativament inferior i depenent de la concentració a $E_2^0 = 1.45$ V / SCE.
2. Les amines *N-tert-amil-N-tert-butilamina*, **22**, *N,N-di-tert-amilamina*, **23**, i *N-tert-amil-N-tert-octilamina*, **24**, presenten el mateix comportament voltamètric que **21** amb la concentració, és a dir, un únic pic d'oxidació a baixes concentracions i dues ones anòdiques a concentracions elevades. El límit de concentracions on s'observa el canvi de comportament en voltametria cíclica és diferent per cada una de les amines. Per a la *N-tert-amil-N-tert-butilamina*, **22**, l'aparició de la segona ona s'observa a $c_{22} \leq 4.10$ mM, per a la *N,N-di-tert-amilamina*, **23**, s'observa el segon pic a $c_{23} \leq 4.65$ mM mentre que la *N-tert-amil-N-tert-octilamina*, **24**, només presenta un segon pic de baixa intensitat a $c_{24} \leq 14.0$ mM.
3. Els potencials de pic de la primera ona per les amines alifàtiques secundàries, **21** – **24**, es corresponen amb els esperats per una amina alifàtica secundària.
4. La naturalesa de la reacció química associada a la primera etapa de transferència electrònica en el cas de les amines secundàries, **21** – **24**, és un trencament de l'enllaç $C_\alpha-N$ a nivell del catió radical generat electroquímicament. Aquesta reacció és diferent de la descrita per les altres amines alifàtiques, trencament de l'enllaç $C_\alpha-H$, degut a l'absència d'àtoms d'hidrogen en posició α respecte del grup amino.
5. La generació de quantitats catalítiques (electrocatalísi) de **21**^{•+}, és suficient per iniciar un procés radicalari que porta a l'obtenció d'un únic producte de naturalesa dimèrica, *N,N'-di-tert-butil-2-metil-1,2-propilendiamina*, **25**, amb un rendiment del 90 %. L'evolució de **21** a **25** és observable per Voltametria Cíclica després d'un sol escombrat a la zona de potencials positius.
6. A partir de la *N-tert-amil-N-tert-butilamina*, **22**, i de la *N,N-di-tert-amilamina*, **23**, i per experiments d'electròlisi a potencial controlat s'obtenen les diamines altament

impedides, **26** i **27**, en rendiments al voltant del 90 %. En el cas de la *N-tert-N-amil-tert-octilamina*, **24**, no es detecta la presència de la corresponent diamina després del procés d'electròlisi probablement per els impediments estèrics deguts als grups *tert-octil*.

7. Les diamines alifàtiques secundàries obtingudes, **25** – **27**, tenen com a mínim un enllaç C_α-H. En el capítol 2 per oxidació de **25** no s'obtenen enamines ni productes provinents de la seva hidròlisi. No hi ha bibliografia respecte al comportament electroquímic d'aquest tipus de diamines i, per tant, s'han estudiat a la Part II d'aquesta tesi.
8. La segona ona d'oxidació que s'observa en la voltametria cíclica de **21** es pot assignar a la presència de **25H⁺**. Aquest resultat es pot estendre a totes les amines alifàtiques secundàries estudiades en aquest capítol.

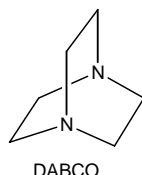
REFERÈNCIES

1. (a) Dapo, R. F., Mann, C. K. *Anal. Chem.*, **1963**, 35, 677; (b) Barnes, K. K.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1474; (c) Smith, P. J.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 316; (d) Smith, P. J.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1821; (e) Mann, C. K.; Barnes, K.K. *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. Marcel Dekker, New York, **1970**; (f) Portis, L. C.; Bhat, V. V.; Mann, C. K. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2175.
2. Coetzee, J. F., Padmanabhan, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 5005.
3. Nadjo, L.; Savéant, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 48, 113.
4. Sawyer, D. T.; Roberts, J. L., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, **1974**.
5. (a) Kinlen, P. J.; Evans D. H.; Nelsen, S. F. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 97, 265; (b) Nelsen, S. F.; Chen, L-J.; Petillo, P. A.; Evans, D. H., Neugebauer, F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 115, 10611; (c) Reinhold, B.; Hartmut, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 202.
6. Wayner D. D. M.; Clark, K. B.; Rauk, A.; Yu, D.; Armstrong, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8925.
7. Lai, J. T. *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3671.
8. Vogel, A. I.; Furniss, B. S. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. London: New York : Longman Scientific & Technical ; Wiley, 1989.
9. Lomas, J. S, Briand, S., Fain, D., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 166 – 175.

PART II: DIAMINES ALIFÀTIQUES

L'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques secundàries sense enllaços C α -H porta a l'obtenció de diamines alifàtiques amb uns bons rendiments, tal i com s'ha descrit en el Capítol 2, comparables als obtinguts en els mètodes de síntesi química habituals però en una sola etapa sintètica.

El comportament electroquímic de diamines alifàtiques no ha estat pràcticament estudiat, només s'ha descrit el comportament electroquímic d'algunes diamines particulars. El primer treball va ser publicat per Nelsen ¹ l'any 1972 amb un estudi de l'efecte de l'estructura d'algunes amines i diamines alifàtiques en l'estabilitat dels cations radicals generats electroquímicament. El treball es va centrar especialment en el comportament electroquímic de la 1,4-diazabicycle[2.2.2]octà (DABCO, Esquema 1), primera diamina alifàtica terciària que forma un catió radical estable determinat per Voltametria Cíclica en acetonitril i detectat prèviament per McKinney ² per ressonància paramagnètica electrònica. La inusual estabilitat d'aquesta espècie va ser atribuïda a una interacció a través de l'espai dels orbitals dels dos àtoms de nitrogen ³ i que porta a una deslocalització de la càrrega positiva entre aquests dos àtoms. En aquest mateix treball es resumeixen els valors de potencial de pic d'una sèrie d'amines, diamines, triamines i tetramines estudiades en les mateixes condicions de la DABCO. Tot i així, no hi ha un estudi mecanístic de la possible evolució de les espècies radicalàries de les que no s'observa la reversibilitat.

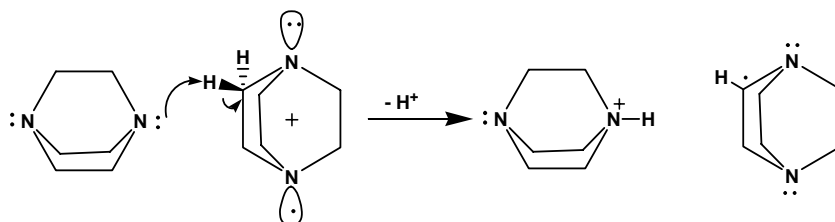


Esquema 1.

Recentment, el comportament electroquímic de la DABCO ha estat revisat per Evans. ⁴ En aquest treball s'estudia detalladament el comportament electroquímic de la DABCO en acetonitril i sobre elèctrode de platí. Els resultats de voltametria cíclica mostren una primera ona monoelectrònica a 0.3 V / ferrocè atribuïda a la formació del catió radical i un segon pic anòdic a 1.60 V / ferrocè. Es proposen dues espècies com a responsables de l'existència d'aquest segon pic. Per una banda, l'oxidació del catió radical format en la primera transferència electrònica i que conduiria a la formació del corresponent dicatí. Per l'altra, l'oxidació de la DABCO monoprotonada formada per la reacció entre el protó generat i la molècula de partida neutre. Experiments

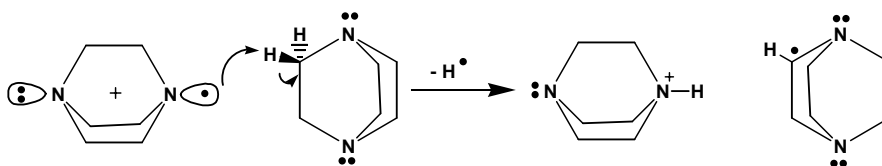
d'Electròlisi a Potencial Controlat resulten en l'obtenció de la corresponent sal d'amoni provinent de la protonació de la diamina de partida en un 70 % de rendiment. Entre el 30 % restant no és possible la identificació de cap altre producte. Els experiments de Voltametria Cíclica descrits mostraven una dependència dels potencials de pic amb la concentració característica d'un procés de segon ordre associat a la primera etapa de transferència electrònica. Els autors proposen tres possibles mecanismes compatibles amb els resultats experimentals segons la naturalesa de la reacció química de segon ordre associada a l'etapa de transferència electrònica (Esquemes 2 – 4):

- 1 Reacció de transferència protònica entre la molècula neutre i el catió radical:



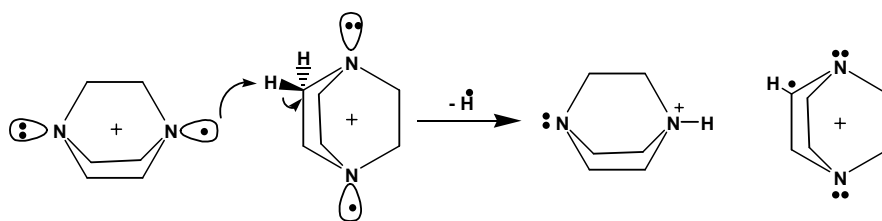
Esquema 2.

2. Reacció d'abstracció d'hidrogen del cation radical a la molècula neutre:



Esquema 3.

3. Reacció de desproporció de transferència d'àtom d'hidrogen entre dos cations radicals:

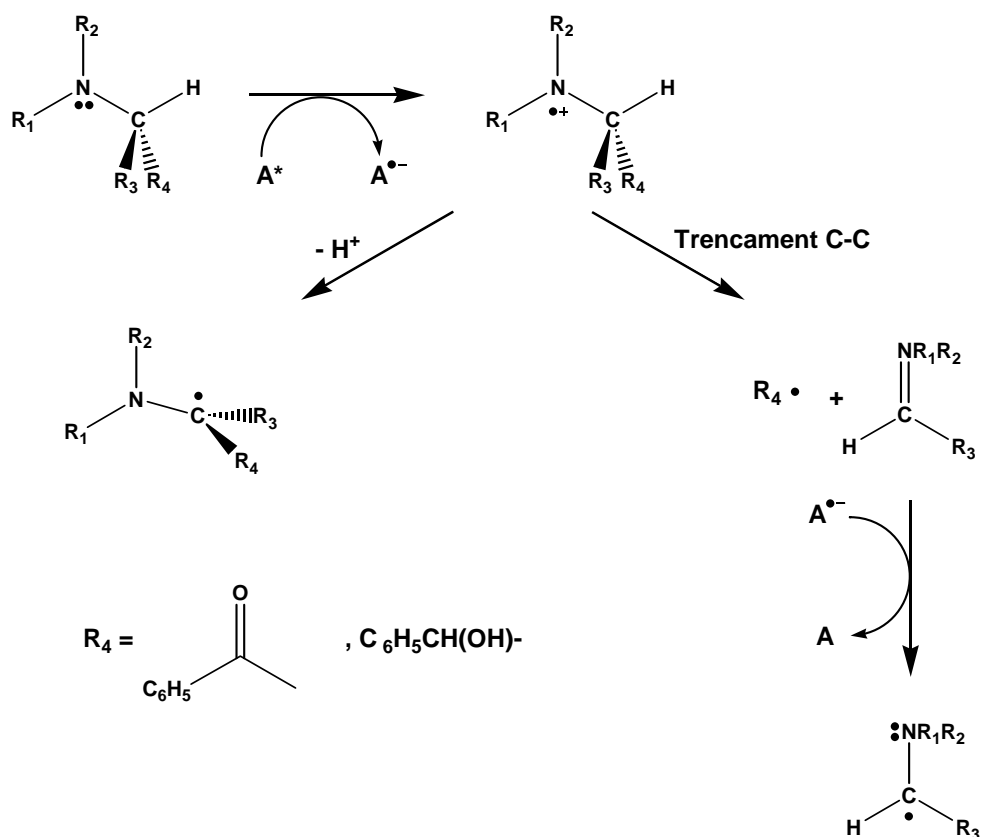


Esquema 4.

A la vista dels seus resultats experimentals, els autors accepten que la reacció de desproporcionació del cation radical de la DABCO és la més probable (Esquema 2). L'especial estructura del cation radical d'aquesta diamina, és a dir, l'estructura piramidal al voltant dels àtoms de nitrogen d'aquesta diamina afavoreixen que tingui una reactivitat clarament diferenciada de la dels cations radicals d'amines i diamines alifàtiques que no presenten aquesta particular estructura.

En diamines alifàtiques s'ha proposat, a més del trencament de l'enllaç C_{α} -H a nivell del catió radical, el trencament de l'enllaç C_{α} - C_{β} , com a reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica. Aquest tipus de trencament ha estat postulat després de formar el catió radical tant per mètodes electroquímics com per mètodes fotoquímics. Així, per a la *N,N,N',N'*-tetraetiletilendiamina ⁵, l'estudi electroquímico en ACN i en presència de NaOH, es produeix el trencament oxidatiu de l'enllaç C_{α} - C_{β} formant-se dos fragments catiónics que en presència d'aigua evolucionen formant la dietilamina i el formaldehid.

El trencament d'enllaços C_{α} - C_{β} en cations radicals generats fotoquímicament va ser descrit per Whitten ⁶ per primera vegada en el cas d'amines alifàtiques terciàries, (Esquema 5).

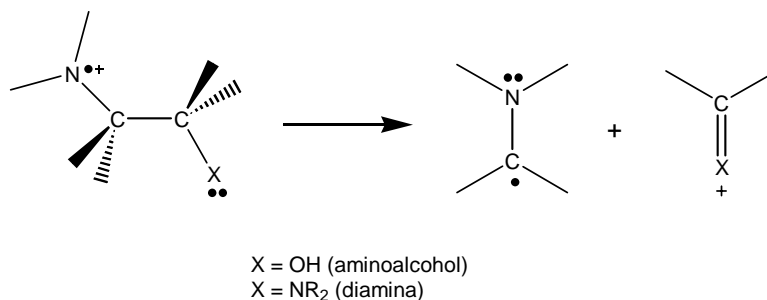


Esquema 5.

Tal com es presenta a l'esquema precedent el trencament de l'enllaç $C-C$ en cations radicals generats fotoquímicament en un procés que implica l'ús de longituds d'ona en el rang del visible ha estat descrit a la literatura en el cas d'amines amb grups carbonil o alcohols en posició β respecte del nitrogen del grup amino. Els autors proposen que

simultàniament es dona el trencament de l'enllaç C_α-H. Aquest tipus de trencament dona lloc a la formació d'un radical diferent del provinent del trencament C_α-H i per tant, és d'esperar que la seva evolució donarà lloc a l'obtenció de productes diferents (Esquema 5).

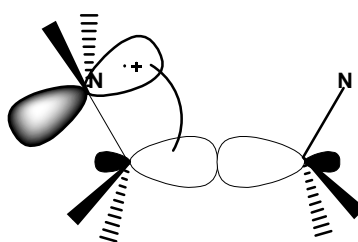
Per altra banda s'ha descrit a la literatura el trencament de l'enllaç C_α-C_β en el cas dels cations radicals derivats de 2-aminoalcohols i 1,2-diamines ⁷ tal i com es mostra a l'esquema 6:



Esquema 6.

Aquest tipus de trencament es justifica fàcilment tenint en compte la disminució de la barrera energètica de dissociació de l'enllaç C_α-C_β en el cas del catió radical respecte de la corresponent espècie neutre.

El trencament de l'enllaç C_α-C_β es pot justificar considerant que existeix una interacció entre el centre electrofílic que representa el radical catió centrat sobre l'àtom de nitrogen i l'enllaç sigma C_α-C_β que provoca un decreixement de la fortalesa d'aquest enllaç C_α-C_β. Aquesta interacció es pot considerar com a una hiperconjugació entre l'orbital p del nitrogen mig ple i l'orbital σ_{CC} (Esquema 7). Aquesta hiperconjugació afavoreix una disminució en l'ordre de l'enllaç C_α-C_β i dona lloc per tant a una fragmentació heterolítica d'aquest enllaç. Un increment en el caràcter electròfil de l'àtom de nitrogen a nivell de catió radical afavoreix la interacció entre l'orbital p del nitrogen i l'orbital σ_{CC} provocant una major disminució de l'ordre d'aquest enllaç i per tant, afavorint d'aquesta manera el trencament C_α-C_β.



Esquema 7.

En resum, les diamines alifàtiques són susceptibles de ser oxidades (electroquímica o fotoquímicament) formant-se un catió radical. Aquest catió radical pot tenir diferent reactivitat depenent de la seva naturalesa química:

1. Pot ser estable.
2. Pot evolucionar a través del trencament de l'enllaç C_{α} -H.
3. Pot evolucionar a través del trencament de l'enllaç C_{α} - C_{β} .
4. Es pot oxidar donant un dicatíó que evoluciona a través del trencament de l'enllaç C_{α} - C_{β} .

Hem demostrat, en el capítol precedent, que és possible a partir de l'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques secundàries sense C_{α} -H l'obtenció de diamines alifàtiques secundàries altament impedides: **25** – **27**. El seu estudi electroquímic preliminar ha mostrat un comportament electroquímic diferent al descrit per a la resta d'amines alifàtiques secundàries i que segurament donarà lloc a una reactivitat diferent. En aquest context s'ha iniciat un estudi electroquímic detallat de les diamines alifàtiques secundàries (Capítol 3) i terciàries (Capítol 4).

Aquest estudi té la finalitat de determinar el mecanisme de diamines alifàtiques estudiant l'efecte que té sobre el comportament electroquímic d'una amina alifàtica secundària l'addició a la molècula d'un segon grup amino així l'efecte en la resposta electroquímica de la llargada de la cadena alquímica que connecta tots dos grups funcionals.

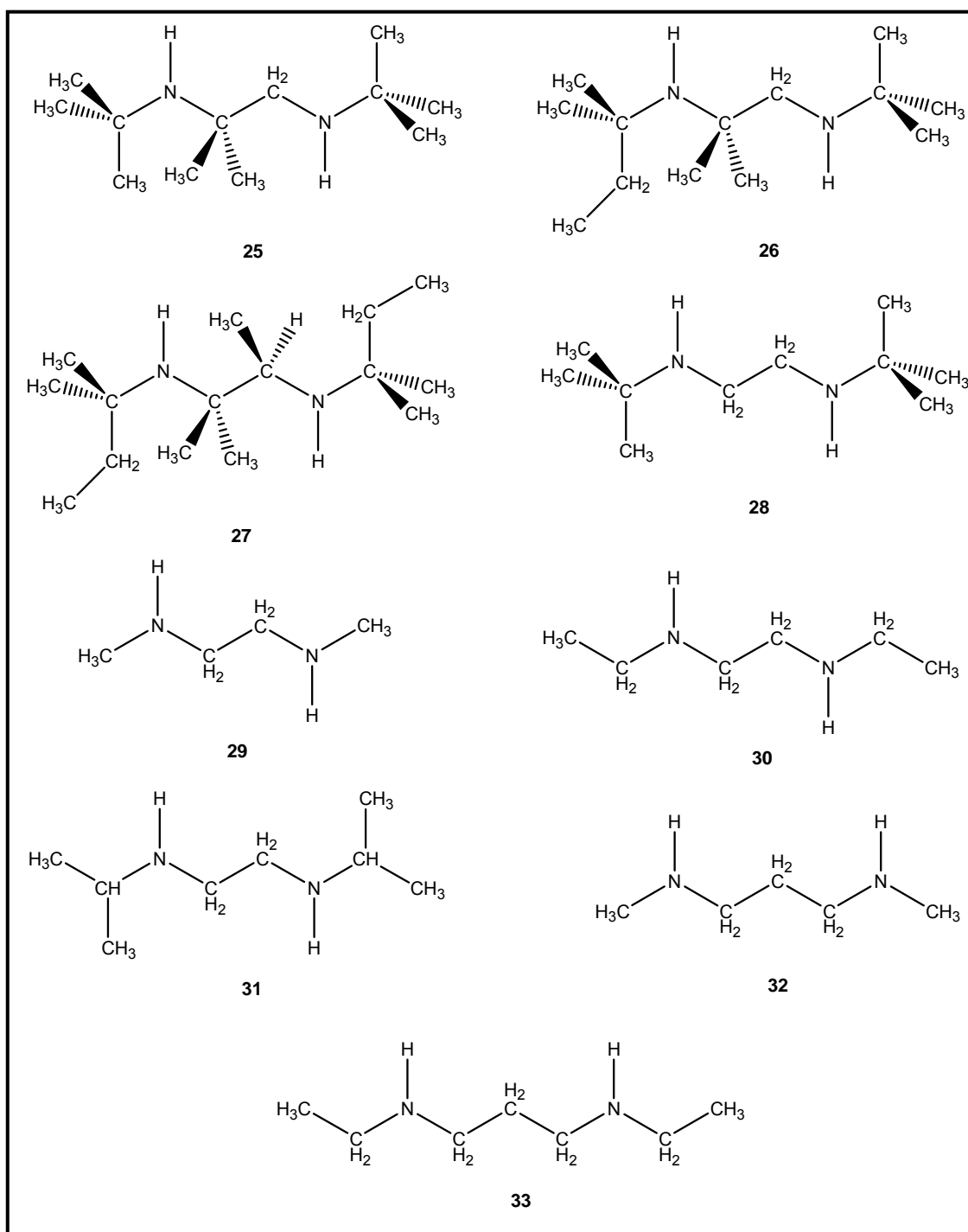
CAPÍTOL 3:
DIAMINES ALIFÀTIQUES SECUNDÀRIES

Les diamines alifàtiques secundàries **25** – **27** han estat sintetitzades electroquímicament mentre que les espècies **28** – **33** són d'origen comercial. Totes les espècies **25** – **33**, són responsables d'una resposta electroquímica en voltametria cíclica i de l'obtenció de productes (per Electròlisi a Potencial Controlat), que es poden explicar per un comportament anàleg.

Les diamines alifàtiques secundàries estudiades es presenten a l'esquema 3.1 i són:

- *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25**
- *N-tert*-butil-*N'*-*tert*-amil-2-metil-1,2-propilendiamina, **26**
- *N,N'*-di-*tert*-amil-2-metil-2,3-butilendiamina, **27**
- *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**
- *N,N'*-dimetiletildiamina, **29**
- *N,N'*-dietiletildiamina, **30**
- *N,N'*-di-*iso*-propiletildiamina, **31**
- *N,N'*-dimetilpropilendiamina, **32**
- *N,N'*-dietilpropilendiamina, **33**

S'ha escollit la *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, d'origen comercial per a la seva descripció detallada.



Esquema 3.1.

COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA *N,N'*-DI-*tert*-BUTILETILENDIAMINA, **28**.

VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Un voltograma característic a 0.1 V s^{-1} d'una dissolució 4.00 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M (Figura 3.1), a la zona de potencials positius fins a 1.70 V / SCE mostra dos pics d'oxidació consecutius i irreversibles a 1.13 V / SCE amb una amplada del voltograma de $\Delta E_{p1/2} = 148 \text{ mV}$ i 1.52 V / SCE respectivament. La intensitat del primer pic anòdic correspon a la transferència de 1.3 electrons per molècula de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, mentre que el segon pic d'oxidació té una intensitat significativament inferior, aproximadament un 35 % de la intensitat de la primera ona anòdica.

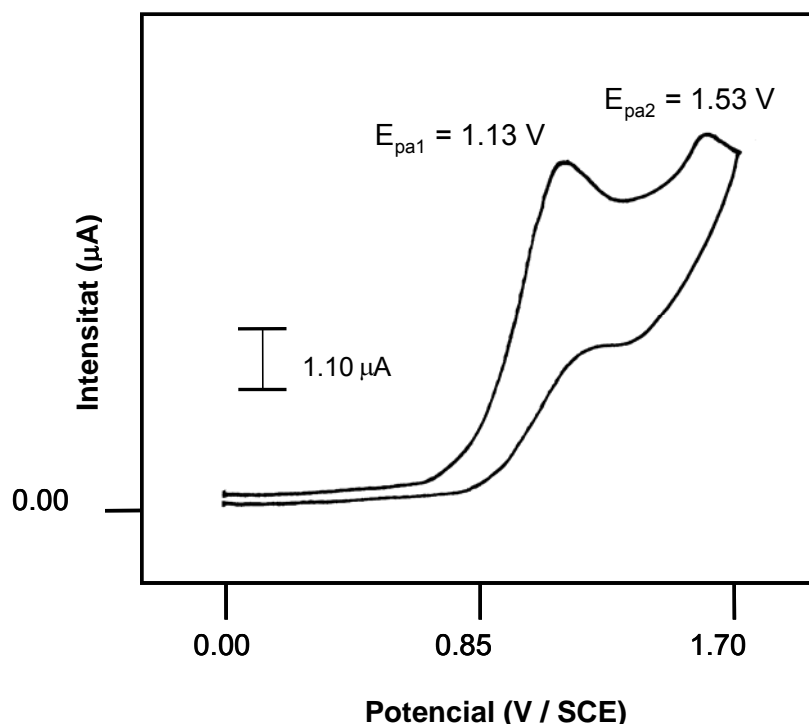


Figura 3.1. Voltograma característic d'una dissolució de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, 4.00 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M a 0.1 V s^{-1} sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$). Elèctrode de referència: SCE.

La separació de 350 mV entre ambdós pics d'oxidació permet l'estudi detallat de la primera transferència electrònica.

Primera ona.

L'estudi voltamètric a nivell de la primera ona en un rang de velocitats d'escombrat de potencial entre $0.1 - 100 \text{ V s}^{-1}$, mostra que la forma de les corbes $I - E$ canvia amb la velocitat de variació de potencial (Figura 3.2). A baixes velocitats d'escombrat l'efecte de la reacció química porta a la irreversibilitat dels voltagrames. Per contra, a velocitats de variació de potencial suficientment elevades és possible aturar la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica observant-se la reversibilitat parcial de la corba $I - E$ i amb una disminució significativa en els valors de la funció de corrent, I_{pa} / \sqrt{v} , que es correspon en aquest cas amb la d'un procés de transferència monoelectrònica.

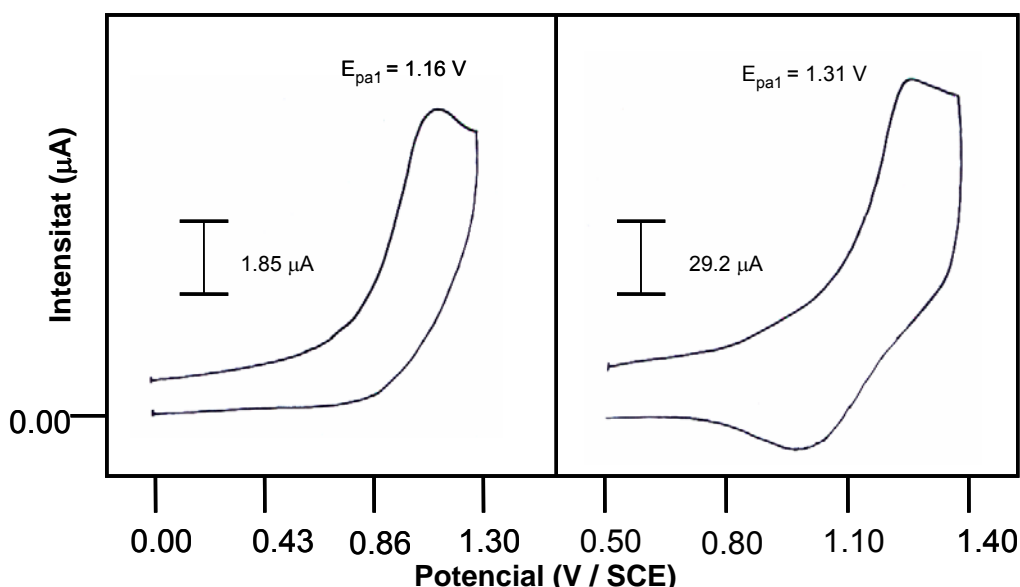


Figura 3.2. Voltagrames cíclics d'una dissolució 4.00 mM de N,N' -di-tert-butiletildiamina, **28** en $\text{DMF} + \text{TBABF}_4$ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$) a a) 2.0 V s^{-1} i b) 80 V s^{-1} . Elèctrode de referència: SCE.

El fet que el voltagrama guanyi reversibilitat a mesura que s'augmenta la velocitat d'escombrat de potencial permet concloure l'existència del catió radical i per tant, que l'etapa de transferència electrònica i la reacció química associada succeeixen de manera seqüencial.

La irreversibilitat del primer pic d'oxidació indica l'existència d'una etapa química associada a la transferència electrònica. La reversibilitat parcial d'aquesta s'assoleix a valors de velocitat de variació de potencial al voltant dels 70 V s^{-1} . La semisuma de

potencials de pic anòdic i catòdic respectivament permet la determinació de $E_1^0 = 1.12 \pm 0.01 \text{ V / SCE}$.

La Taula 3.1 que es presenta a continuació mostra els paràmetres electroquímics característics d'una dissolució 4.00 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M en el rang de velocitats de variació de potencial entre 0.1 – 100 V s⁻¹.

Velocitat (V s ⁻¹)	Ep _{1,anòdic} (V)	Ep _{1,catòdic} (V)	E ₁ ⁰ (V)	ΔEp _{1/2} (mV)	α ₁	n ₁
0.1	1.11	----	----	148	0.31	1.3
0.2	1.12	----	----	148	0.31	1.3
0.3	1.13	----	----	148	0.31	1.3
0.5	1.14	----	----	155	0.30	1.3
0.8	1.15	----	----	155	0.30	1.3
1.0	1.15	----	----	155	0.30	1.2
2.0	1.16	----	----	155	0.30	1.2
3.0	1.17	----	----	155	0.30	1.2
5.0	1.18	----	----	155	0.30	1.2
8.0	1.19	----	----	155	0.30	1.2
10.0	1.20	----	----	163	0.28	1.1
15.0	1.21	----	----	178	0.26	1.1
20.0	1.23	----	----	178	0.26	1.1
25.0	1.24	----	----	185	0.25	1.1
30.0	1.25	----	----	185	0.25	1.1
40.0	1.26	0.95	1.11	235	0.23	1.0
50.0	1.28	0.94	1.11	235	0.23	1.0
60.0	1.29	0.95	1.12	200	0.23	0.9
70.0	1.30	0.94	1.12	200	0.23	0.9
80.0	1.31	0.92	1.12	210	0.22	0.9
90.0	1.33	0.92	1.12	210	0.22	0.8
100	1.34	0.91	1.12	220	0.21	0.8

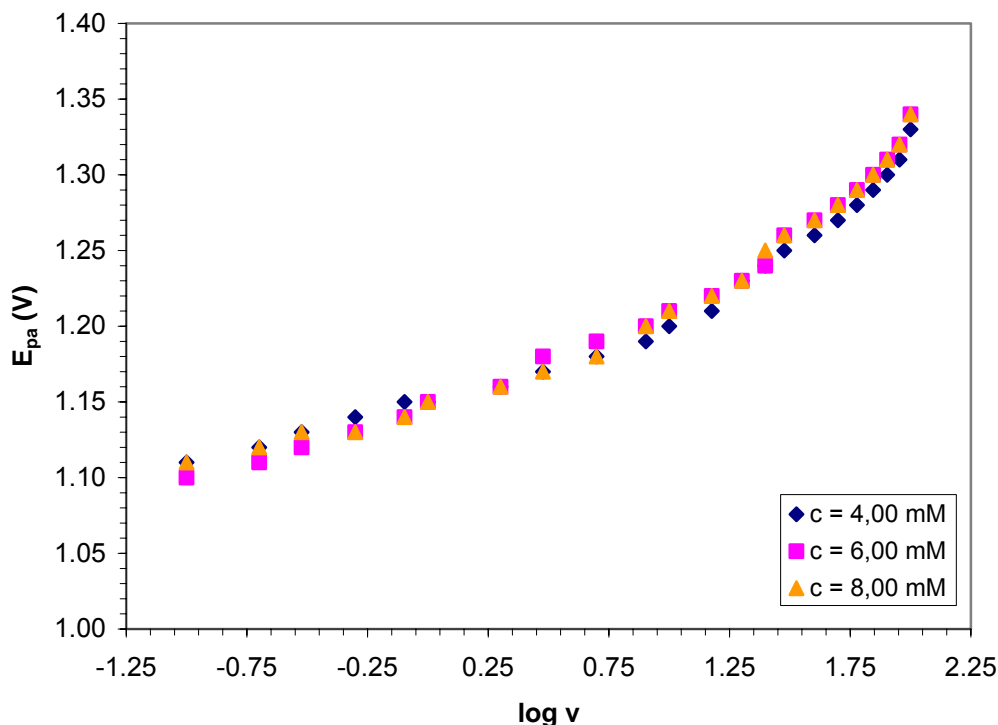
Taula 3.1. Paràmetres termodinàmics i cinètics característics de la primera transferència electrònica en una dissolució 4.00 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

$$E_{pa} = f(\log v) \text{ i } E_{pc} = f(\log c).$$

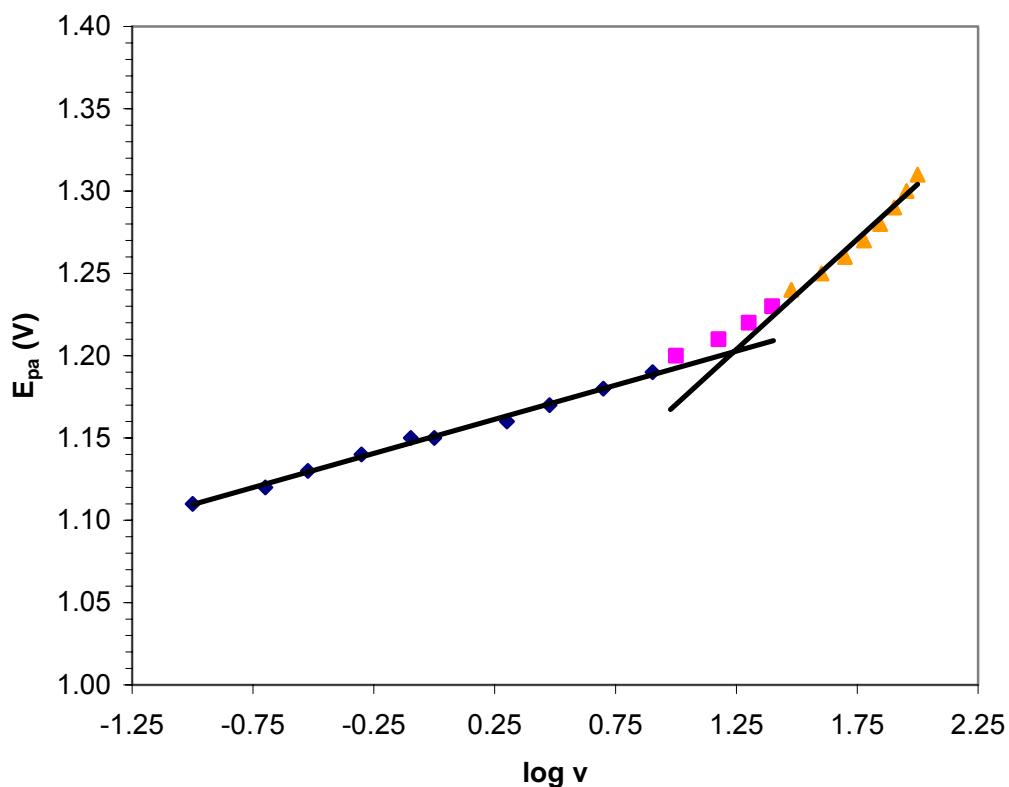
La Gràfica 3.1 mostra la dependència dels valors de potencial de pic amb la velocitat de variació de potencial a diferents concentracions de treball. La variació del potencial

de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat de potencial segueix un comportament lineal fins a una velocitat de 40 V s^{-1} ($\partial E_{\text{pa}} / \partial \log v$) = 41.4 mV. En el tram de velocitats de variació de potencial de $60 - 100 \text{ V s}^{-1}$ els valors de potencial de pic incrementen la seva dependència respecte la velocitat d'escombrat ($\partial E_{\text{pa}} / \partial \log v$) = 133.6 mV (Gràfica 3.2). En aquest segon tram de velocitats l'amplada del pic d'oxidació, $\Delta E_{\text{p}1/2}$, és major i l'ona guanya reversibilitat relativa al pic anòdic. En aquest interval de velocitats de variació de potencial les corbes I – E descriuen una etapa de transferència electrònica intrínscament lenta donat els valors dels paràmetres de pic. D'acord amb la variació de ($\partial E_{\text{p}} / \partial \log v$) = $29.6 / \alpha$ esperat en el cas d'una transferència electrònica lenta, s'obté un valor del coeficient de transferència electrònica, α , de 0.21.

El comportament descrit en el primer tram de velocitats de variació de potencial baixes s'ajusta a un procés global descrit per un control mixt de la velocitat del procés entre la transferència electrònica i l'etapa química. En canvi, a velocitats de variació de potencial suficientment elevades, quan no hi ha l'efecte de la reacció química, el control de la velocitat del procés és per la transferència electrònica.

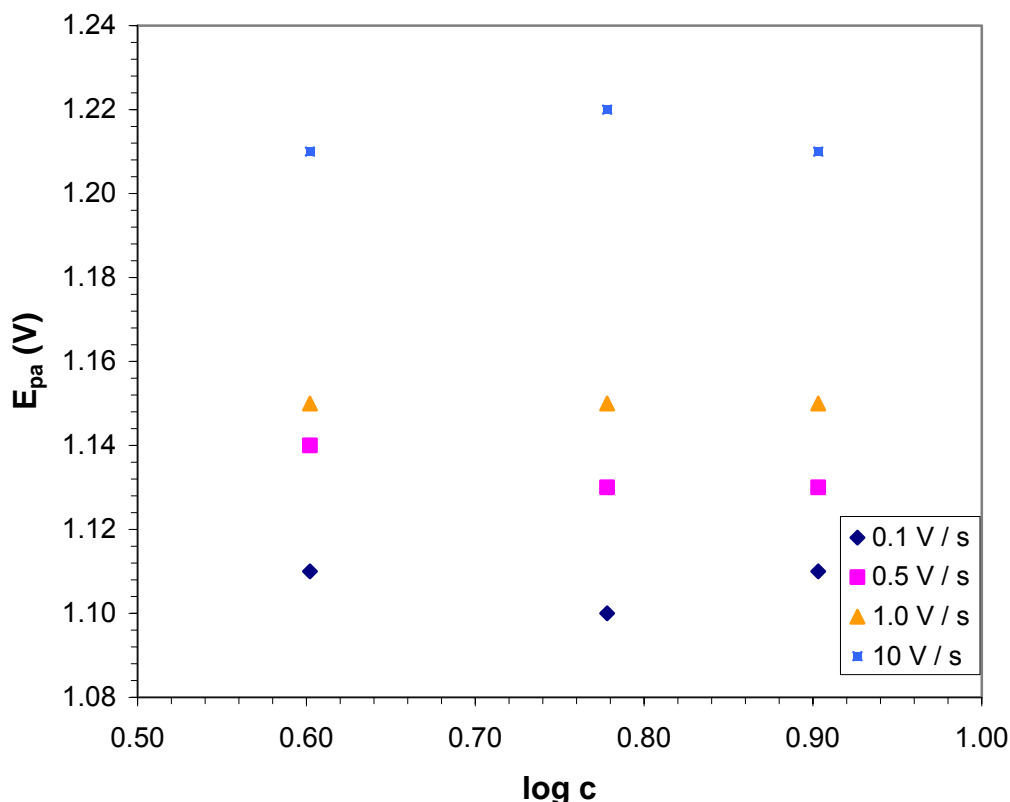


Gràfica 3.1. Representació de la variació dels valors de E_{pa} amb la velocitat d'escombrat de potencial a diferents concentracions de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.



Gràfica 3.2. Representació de la variació dels valors de E_{pa} amb la velocitat d'escombrat de potencial en una dissolució de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, 4.00 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M, sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1$ mm). Elèctrode de referència: SCE.

Per tal de determinar l'ordre de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica s'ha analitzat la variació dels valors de potencial de pic amb la concentració. Els experiments voltamètrics a diferents concentracions de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, no mostren una dependència dels valors de potencial de pic amb la concentració característic d'una reacció química de primer ordre associada a l'etapa de transferència electrònica (Gràfica 3.3).



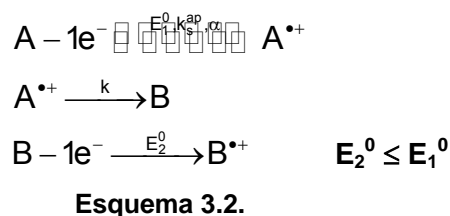
Gràfica 3.3. Representació de la variació dels valors de E_{pa} amb la concentració de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M en un interval de concentracions de 4.00 – 8.00 mM sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 0.5$ mm). Elèctrode de referència: SCE.

ΔE_{pa} i $I_{pa} / c \sqrt{v}$.

Comparant els resultats de la Taula 3.1 amb els obtinguts per a una amina alifàtica de les descrites prèviament amb C_{α} -H, **1 - 20** (veure Capítol 1), les diferències més significatives observades a nivell de la primera transferència electrònica són:

1. L'amplada dels voltatgrams, ΔE_{pa} , és significativament superior fins i tot a baixes velocitats de variació de potencial (148 mV vs. 95 mV). La diferència en els valors de l'amplada del pic d'oxidació pot ser deguda a dues raons fonamentalment:
 - a. Podria tractar-se d'una etapa de transferència electrònica més lenta.
 - b. Podrien estar indicant l'existència de més d'una etapa de transferència electrònica en un interval potencial molt proper i que no permet la definició de tots dos senyals voltamètrics.

2. La disminució progressiva en el número d'electrons (disminució dels valors de la intensitat de pic) a mesura que s'augmenta la velocitat d'escombrat de potencial i s'assoleix la reversibilitat parcial de la primera transferència electrònica. Això pot ser degut a que la formació d'algun producte per evolució del catió radical s'estigui oxidant al mateix valor de potencial de la diamina de partida i donaria lloc a una ona amb una intensitat de 1.3 electrons a baixes velocitats de variació de potencial però que disminuiria fins a la d'un procés monoelectrònic quan som capaços d'aturar la reacció química del catió radical a una velocitat de variació de potencial de 70 V s^{-1} . És remarcable el canvi en el número d'electrons a mesura que s'augmenta la velocitat de variació de potencial ja que no s'ha observat prèviament en l'estudi mecanístic de les amines alifàtiques (capítols 1 i 2) i que podria ser indicatiu de que un mecanisme com el de l'esquema 3.2 fos operatiu:



k_s^{ap} i k .

Coneixent la velocitat a la que s'atura la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica i treballant en l'interval de velocitats d'escombrat de potencial en el que només s'observa l'etapa de transferència electrònica es pot estimar el valor la constant cinètica, k_s^{ap} . Prenent $\alpha = 0.21$, $E_{pa} = 1.28 \text{ V}$ i $E^0 = 1.12 \text{ V}$: $k_s^{ap} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$.

La reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica és de primer ordre (Gràfica 3.3). D'acord amb aquest fet, a partir de l'equació 1.11 i prenent $\lambda = 0.1$, zona IR del diagrama de zones d'un mecanisme EC es pot estimar el valor de la constant cinètica de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica, $k = 160 \text{ s}^{-1}$.

Segona ona.

L'anàlisi rigorós de la segona etapa de transferència electrònica és difícil a velocitats d'escombrat de potencial superiors a 20 V s^{-1} degut a la proximitat dels valors de potencial de pic a l'oxidació de la sal de fons (Figura 3.3). El segon pic d'oxidació de la *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, té una intensitat de pic que correspon al 35 % del que caldria esperar per a un procés d'oxidació monoelectrònica a baixes velocitats de variació de potencial. Com s'observa a la Figura 3.3 aquesta segona ona té una amplada d'entre 150 mV i 200 mV en l'interval de velocitats d'escombrat de treball. La reversibilitat s'assoleix a una velocitat de variació de potencial de 1.0 V s^{-1} (Figura 3.3b) amb un valor de $E^0 = 1.50 \text{ V / SCE}$.

La Taula 3.3 resumeix els paràmetres electroquímics associats a aquesta ona d'oxidació en l'interval de velocitats de $0.1 - 10 \text{ V s}^{-1}$:

$v \text{ (V s}^{-1}\text{)}$	$E_{pa2} \text{ (V)}$	$\Delta E_{p1/2} \text{ (mV)}$	α_2	n_2
0.1	1.51	148	0.31	0.35
0.2	1.52	148	0.31	0.35
0.3	1.52	155	0.30	0.30
0.5	1.53	163	0.28	0.30
0.8	1.54	163	0.28	0.30
1.0	1.54	163	0.28	0.25
2.0	1.55	178	0.26	0.25
3.0	1.56	178	0.26	0.25
5.0	1.57	185	0.25	0.25
8.0	1.57	185	0.25	0.25
10.0	1.58	185	0.25	0.25
20.0	1.62	200	0.23	0.22

Taula 3.3. Paràmetres termodinàmics i cinètics característics de la segona transferència electrònica en una dissolució 8.30 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

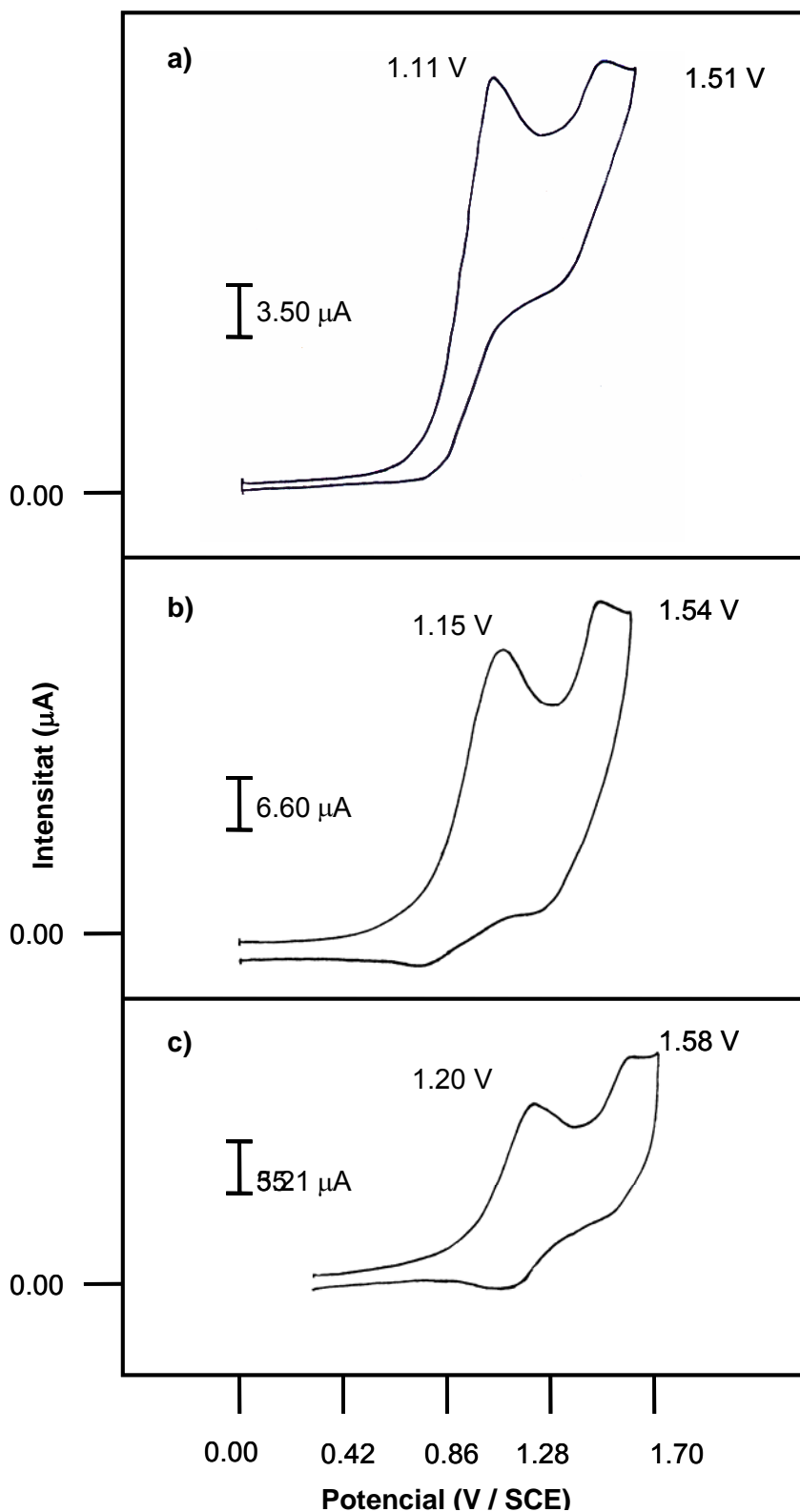


Figura 3.3. Voltametria Cíclica d'una dissolució de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, 8.30 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm) a a) 0.1 V s⁻¹, b) 1.0 V s⁻¹ i c) 10 V s⁻¹. Elèctrode de referència: SCE.

Voltametria Cíclica en presència d'àcid.

Donada la forta basicitat tant de les monoamines com de les diamines alifàtiques, en experiments previs amb amines alifàtiques (Part I), s'ha comprovat que l'addició d'àcid perclòric en una relació molar 1.0 : 1.0 a una dissolució d'una monoamina alifàtica dona lloc a la desaparició total del senyal anòdic en el rang de potencials de treball, és a dir, les sals d'amoni quaternàries no són electroactives en el rang de potencials de treball.

Així els resultats obtinguts es mostren a la Figura 3.4 on s'observa l'evolució en la seqüència de les corbes I – E depenent de la quantitat d'àcid addicionat a la dissolució que conté *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M:

- a) L'addició a la dissolució de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, d'àcid perclòric en una relació molar diamina / àcid de 1.0 / 0.5 provoca la disminució de la primera ona d'oxidació fins a una intensitat de pic que correspon a la meitat de la del voltagrama inicial, és a dir, en absència de protons a la dissolució. Pel que fa a la segona transferència electrònica s'observa un augment significatiu de la seva intensitat (Figura 3.4b).
- b) L'addició d'àcid perclòric fins a una relació molar 1.0 / 1.0 dona lloc a la desaparició gairebé total de la primera ona d'oxidació mentre que la segona augmenta de nou fins a una intensitat que correspon a la d'un procés monoelectrònic (Figura 3.4c).
- c) L'addició de quantitats d'àcid en una relació molar 1.0 / 2.0 dona lloc a la desaparició de totes dues senyals voltamètriques, fet fàcilment justificable si es té en compte que les sals d'amoni quaternàries no són electroactives en l'interval de potencial de treball com ja s'ha indicat anteriorment (Figura 3.4d).

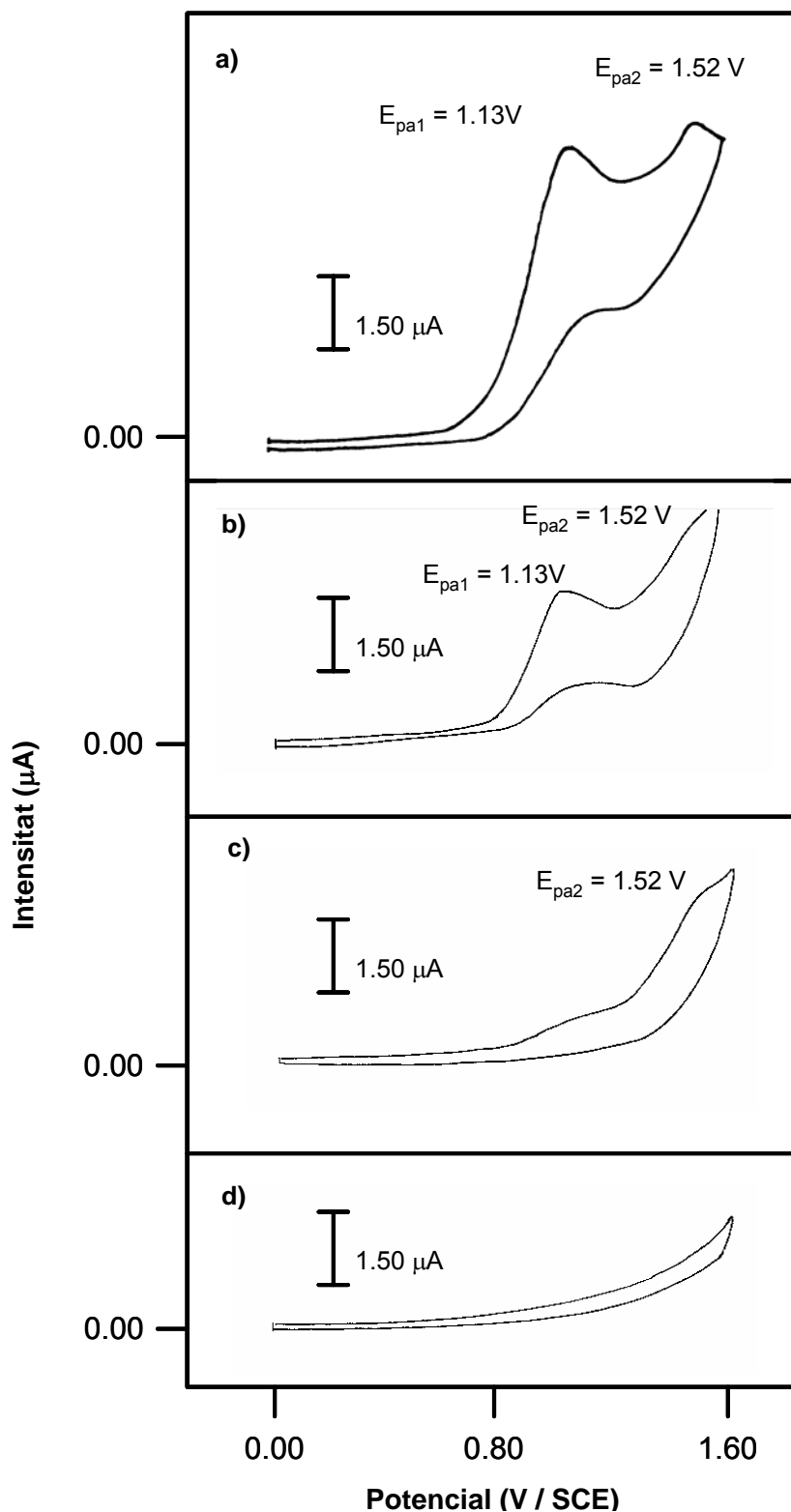
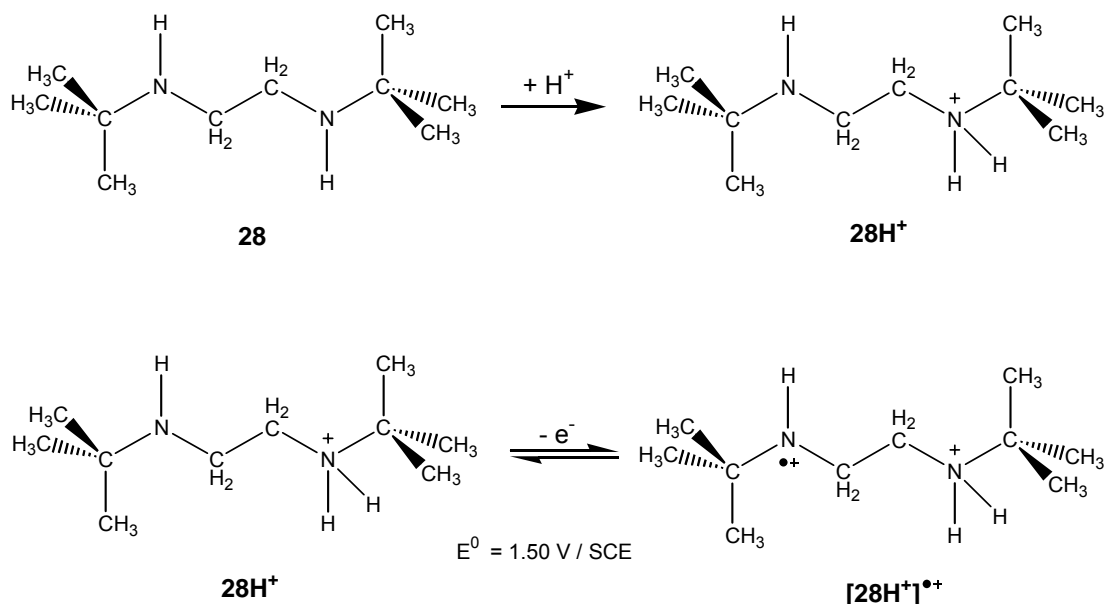


Figura 3.4. Voltagrames d'una dissolució 4.00 mM de la *N,N*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28** en DMF + TBABF₄ 0.1 M a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm), a) en absència de HClO₄, b) en presència de HClO₄ en una relació molar 1.0 : 0.5 c) després de l'addició de HClO₄ fins a una relació molar 1.0 : 1.0 i d) després de HClO₄ fins a una relació molar de 1.0 : 2.0. Elèctrode de referència: SCE.

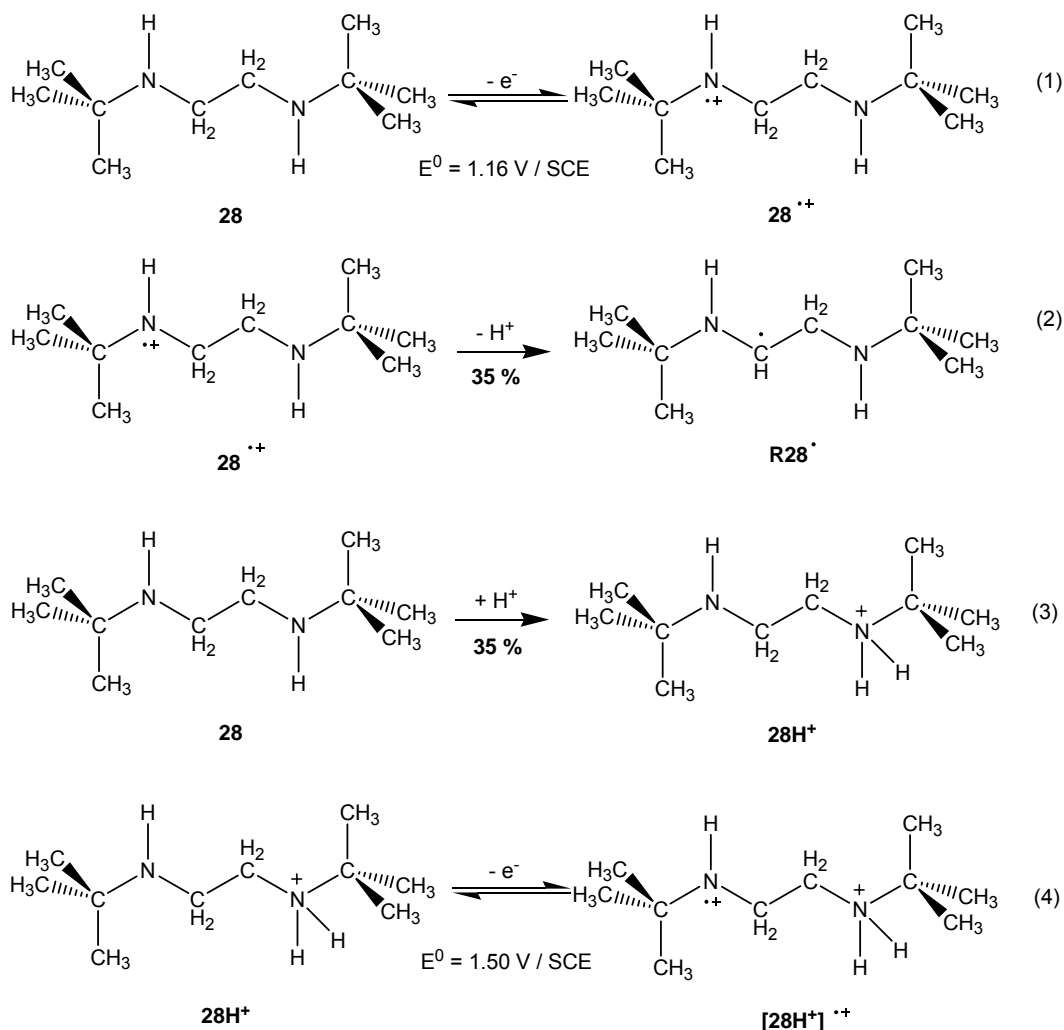
Així, l'addició d'àcid perclòric en una relació 1.0 : 1.0 resulta en la formació de la *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina monoprotonada, **28H⁺**, espècie responsable de la segona transferència monoelectrònica a $E^0 = 1.50 \text{ V / SCE}$. Un escombrat a la zona de potencials catòdics mostra que aquesta espècie, **28H⁺**, és capaç de reduir-se a un valor de potencial de pic de -2.65 V / SCE . L'addició d'àcid en una relació 1.0 : 2.0 dona lloc a la protonació d'ambdós grups amino funcionals, **28H₂²⁺**, no electroactius en el rang de potencials de treball.

La seqüència de voltgrames obtinguda en addicionar àcid perclòric al medi s'explica a través de l'esquema 3.3:



Esquema 3.3.

Aquest resultat estaria d'acord amb la proposta de Evans ⁴ per la DABCO amb enllaços $\text{C}_\alpha\text{-H}$. Si l'addició d'àcid perclòric augmenta la intensitat de la segona ona, la generació de protons al medi per la reacció química associada a la primera etapa de transferència electrònica de la *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, ha de ser responsable de l'aparició d'una segona ona d'oxidació. És a dir, les primeres etapes del mecanisme electroquímic estarien d'acord amb les de l'esquema 3.4:



Esquema 3.4.

A $E^0 = 1.16 \text{ V / SCE}$ es produeix la generació de **28^{•+}**, (1). D'acord amb les intensitats de pic obtingudes en els experiments de Voltametria Cíclica de **28**, la reacció de desprotonació de **28^{•+}** només té lloc en un 35 % (2). La *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, es protona en un 35 % donant lloc a **28H⁺** (3) que és capaç d'oxidar-se a **[28H⁺]^{•+}** a 1.50 V / SCE (4). No s'ha de descartar la possibilitat de que hi hagi alguna altre reacció química associada a la primera transferència electrònica i que tingui lloc simultàniament competint amb aquesta.

Voltametria Cíclica En Presència De Base.

Per tal d'evitar la protonació de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, per efecte de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica s'ha provat l'addició al medi de bases més fortes que ella mateixa.

D'entre les bases emprades cal destacar els resultats obtinguts en addicionar *tert*-butòxid potàssic, *n*-hexilamina i Li₂CO₃. S'han buscat espècies bàsiques que complissin els següents requisits:

- i. Si s'oxiden ho fan a valors de potencial superiors als de la primera transferència electrònica de **28** ($E_{pa} (^t\text{BuO}^-) = 1.30 \text{ V / SCE}$ i $E_{pa} (n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2) = 1.36 \text{ V / SCE}$).
- ii. Són espècies més bàsiques o de basicitat semblant a **28** ($(pK_a)_{\text{ACN}} \approx 17\text{-}19^8$).

L'addició de Li₂CO₃ no ha donat lloc als resultats esperats degut a problemes de solubilitat (no és possible dissoldre més de 5 mg en 10 ml de DMF, 4.05 mM) d'aquesta base en les condicions de treball mentre que l'addició indiferentment de ^tBuOK o *n*-hexilamina ha donat lloc a resultats comparables. Tot i això l'addició de ^tBuOK al medi dona problemes d'adsorció d'espècies a la superfície de l'elèctrode fent necessària una neteja més acurada de la superfície de l'elèctrode entre mesura i mesura. Per aquest motiu, a continuació es descriuen amb detall els resultats obtinguts amb l'addició de *n*-hexilamina.

Addició de *n*-hexilamina.

L'addició de petites quantitats de *n*-hexilamina mostren la desaparició progressiva de la segona ona anòdica en els voltagrames de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**. L'addició de *n*-hexilamina en una relació molar 1.0 : 1.0 dona lloc a desaparició total del segon pic d'oxidació de **28** i l'esperat augment en la intensitat de la primera ona anòdica fins a assolir una intensitat que correspon a la transferència de 1.80 electrons per molècula de diamina. L'addició de base en una relació molar 1.0 : 1.0, també resulta en un augment en la velocitat d'escombrat a la que es comença a observar la reversibilitat dels voltagrames de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M, essent en aquest cas parcialment reversible a partir d'una velocitat d'escombrat de potencial de 80 V s⁻¹. Aquest canvi en la velocitat de variació de potencial pot ser degut a que l'addició de la base estigui afavorint la reacció química

de desprotonació del catió radical fent-la més ràpida i estigui produint-se per tant, un procés de catàlisi bàsica, és a dir, un augment en la velocitat d'aquesta etapa química.

L'addició de quantitats superiors de *n*-hexilamina distorsiona els voltagrames (desplaçament dels valors de potencial de pic a valors més positius), i dona lloc a un augment en el valor de la intensitat de pic probablement degut a l'oxidació de *n*-hexilamina en excés.

La Taula 3.4 resumeix les característiques de les corbes I – E d'una dissolució 5.41 mM de **28** en DMF + TBABF₄ 0.1 M en presència de *n*-hexilamina en una relació 1.0 : 1.0 en l'interval de velocitats de variació de potencial de 0.1 – 100 V s⁻¹:

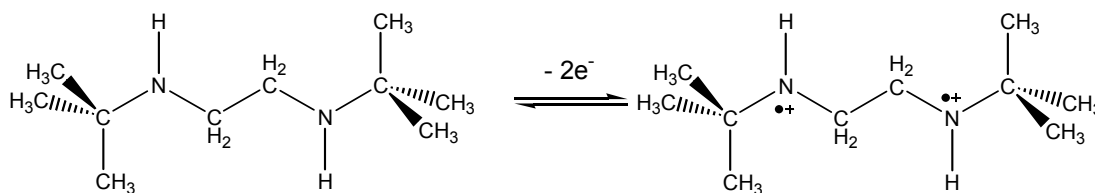
Velocitat (V s ⁻¹)	Ep _{1,anòdic} (V)	Ep _{1,catòdic} (V)	E ₁ ⁰ (V)	ΔEp _{1/2} (mV)	α ₁	n ₁
0.1	1.11	----	----	148	0.31	1.7
0.2	1.12	----	----	148	0.31	1.7
0.3	1.13	----	----	148	0.31	1.7
0.5	1.14	----	----	155	0.30	1.7
0.8	1.15	----	----	155	0.30	1.6
1.0	1.16	----	----	155	0.30	1.6
2.0	1.17	----	----	155	0.30	1.6
3.0	1.18	----	----	155	0.30	1.5
5.0	1.23	----	----	155	0.30	1.5
8.0	1.20	----	----	155	0.30	1.4
10.0	1.21	----	----	163	0.28	1.3
15.0	1.23	----	----	178	0.26	1.2
20.0	1.24	----	----	178	0.26	1.2
25.0	1.25	----	----	185	0.25	1.1
30.0	1.27	----	----	185	0.25	1.1
40.0	1.28	----	----	235	0.23	1.0
50.0	1.29	----	----	235	0.23	1.0
60.0	1.30	----	----	205	0.22	1.0
70.0	1.32	0.90	1.11	210	0.22	1.0
80.0	1.33	0.90	1.11	210	0.22	1.0
90.0	1.34	0.89	1.12	220	0.21	1.0
100	1.35	0.88	1.12	220	0.21	1.0

Taula 3.4. Característiques dels voltagrames d'una dissolució 5.41 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M en presència de *n*-hexilamina en una relació molar 1.0 : 1.0 sobre elèctrode de carboni vitri (d = 0.5 mm). Elèctrode de referència: SCE.

Comparant els resultats de la Taula 3.4 amb els obtinguts en absència de base (Taula 3.2) s'observa que no hi ha variació en els valors de potencial de pic de la primera ona. La diferència més significativa és l'augment en el número d'electrons transferits a baixes velocitats de variació potencial ($1.7 e^-$ vs. $1.3 e^-$).

L'augment en el número d'electrons pot explicar-se per dues raons:

- 1 Oxidació dels dos àtoms de nitrogen dels grups amino donat que són equivalents i per tant, seria lògic pensar en la seva oxidació al mateix valor de potencial tal i com es presenta a l'esquema 3.5:



Esquema 3.5.

Si això fos així no s'hauria d'observar cap canvi en el número d'electrons en el rang de velocitats de variació de potencial de treball, és a dir, s'haurien d'obtenir ones bielectròniques a totes les velocitats d'escombrat de potencial. En fer un escombrat de potencial suficientment ràpid per observar la reversibilitat del voltograma, 80 V s^{-1} , s'hauria d'observar una ona reversible bielectrònica. El canvi en el número d'electrons en canviar la velocitat d'escombrat de potencial descarta aquesta possibilitat per explicar el número d'electrons superior al que correspondria a una transferència monoelectrònica a baixes velocitats de variació de potencial.

- 2 L'oxidació de **28** tingui lloc a través d'un mecanisme de tipus ECE on $E_2^0 \leq E_1^0$, és a dir, dues etapes de transferència electrònica separades per una reacció química. La reacció química de naturalesa diferent al trencament de l'enllaç $C_\alpha\text{-H}$, (etapa 2, esquema 3.4). La formació de l'espècie **28H⁺** (etapa 3, esquema 3.4) disminueix la quantitat de **28** disponible i desfavoreix aquest mecanisme.

ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT.

Els experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat poden ajudar a discernir entre els diferents mecanismes a partir dels productes obtinguts i, per tant, de la naturalesa de la reacció química associada a la primera etapa de transferència electrònica.

S'han realitzat experiments d'Electròlisi exhaustiva de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, aplicant un potencial 20 mV superior al valor del potencial de pic de la primera ona anòdica, $E_{ap} = 1.15 \text{ V} / \text{SCE}$, en diferents condicions experimentals tal i com es descriu a continuació.

En DMF i absència de base.

S'ha realitzat l'Electròlisi a Potencial Controlat d'una dissolució 18.50 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + LiClO_4 0.1 M, en absència de base aplicant un potencial de 1.15 V / SCE (Figura 3.5a). El valor de la intensitat assoleix un valor de 1 – 2 mA després de passar una quantitat de càrrega equivalent a 1.0 F (Figura 3.5b).

Un voltograma de control en finalitzar l'electròlisi mostra la presència del segon pic d'oxidació de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, assignat a la presència de **28H⁺**, a 1.52 V / SCE (Figura 3.5b). Una mesura de la intensitat d'aquesta ona ens permet estimar la quantitat de **28H⁺** present en dissolució després de l'electròlisi. Les mesures d'intensitat realitzades per Voltametria Cíclica mostren que un 45 % de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina de partida es troba en la seva forma protonada al final del procés d'electròlisi. Un escombrat a la zona de potencials de reducció fins a -2.80 V / SCE mostra la presència de dues ones catòdiques (Figura 3.5b). Una primera ona a -2.49 V / SCE i una segona ona catòdica a -2.65 V / SCE ja assignada prèviament a la reducció de la sal d'amoni quaternària formada per efecte de la reacció química de desprotonació del catió radical de **28**, **28H⁺**. Aquest potencial de reducció ha estat confirmat en els experiments d'addició d'àcid perclòric *in situ* a dissolucions de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M descrits prèviament.

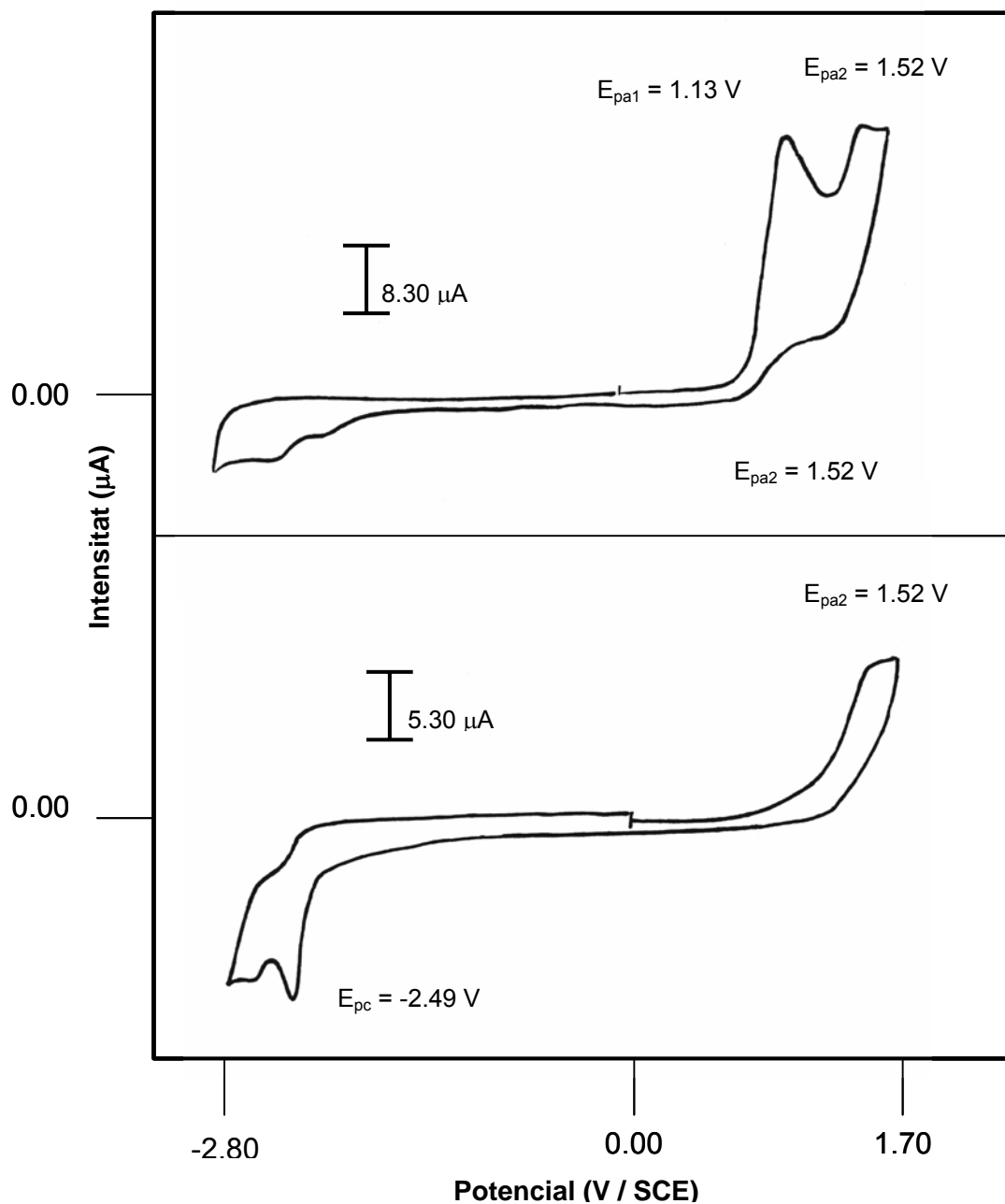


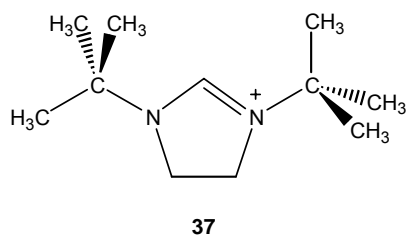
Figura 3.5. Voltagrames característics de la dissolució 23.7 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + LiClO₄ 0.1 M en absència de base a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm), a) abans de l'electròlisi i b) després d'electrolitzar passant 1 F. Elèctrode de referència: SCE.

Per tal d'identificar el producte de la reacció electroquímica la mostra electrolitzada ha estat analitzada posteriorment per cromatografia de gasos – espectrometria de masses. Aquesta metodologia analítica requereix l'eliminació de la sal de fons, LiClO_4 present en una concentració 0.1 M, així com de qualsevol espècie carregada present en dissolució, per tant, la mostra electrolitzada és neutralitzada amb una dissolució aquosa bàsica i els productes orgànics neutres s'extreuen amb un dissolvent orgànic, en aquest cas toluè. Després del tractament descrit l'anàlisi per CG-EM mostra la presència a la fase orgànica d'un únic producte de massa molecular 172 corresponent a **28** i que es recupera en un 45 % per desprotonació de 28H^+ en el procés de neutralització previ a l'anàlisi de la mostra. El fet que no es detecti cap altre producte a la fase orgànica i que no es recuperi tot el producte inicial pot indicar que la tècnica d'anàlisi no sigui la més adient en aquest cas o que probablement algun producte es pot estar perdent en el procés d'extracció previ a l'anàlisi de la mostra.

Per aquest motiu posteriorment s'analitza una altra mostra electrolitzada per electrospray (ESI+) sense tractament previ. Els resultats obtinguts mostren la presència de tres espècies, un pic poc intens de relació $m/z = 86$, un segon pic de relació $m/z = 173$ atribuïda a 28H^+ i una tercera espècie amb una $m/z = 183$. Un calibrat previ de l'espècie 28H^+ generada *in situ* i en quantitats conegudes permet la seva quantificació en la mostra electrolitzada analitzada per ESI+. La dada obtinguda per ESI+ és concordant amb la concentració de 28H^+ estimada a partir de la intensitat de pic del voltograma enregistrat al final de l'experiment d'electròlisi en un 45 % i amb la quantitat determinada a partir del calibrat per cromatografia de gasos.

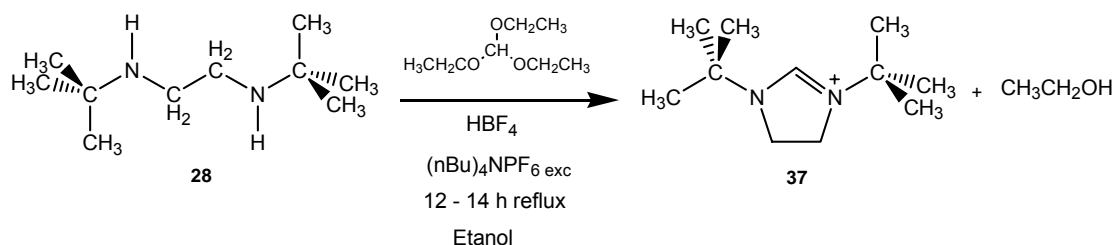
El fet que l'espècie de $m/z = 183$ detectada per ESI+, no estigui present després del procediment d'extracció descrit pot indicar que es tracta d'una espècie carregada que ha quedat en dissolució a la fase aquosa després del procés d'extracció. A més no pot tractar-se d'una espècie carregada derivada de la protonació d'un grup amino ja que aquesta hauria donat lloc a la corresponent amina després de la neutralització amb la solució aquosa bàsica.

La relació $m/z = 183$ no dona moltes possibilitats tenint en compte la $m/z = 173$ de **28**. Una espècie que concordaria amb aquesta massa molecular és la sal d'imidazolini presentada a l'esquema 3.5, perclorat de 1,3-di(*tert*-butil)-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, **37** (Esquema 3.6):



Esquema 3.6.

Per confirmar que es tracta d'aquesta sal d'imidazolini, s'ha procedit a la síntesi química de **37** seguint el procediment experimental descrit a la literatura ⁹ (veure Part Experimental). El procés global de la síntesi química de **37** es presenta a l'esquema 3.7:



Després d'obtenir i aïllar químicament la sal d'imidazolini, **37**, l'anàlisi d'aquest producte per ESI+ mostra un pic de $m/z = 183$ els fragments del qual concorden amb els del producte de l'electròlisi exhaustiva de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**. És a dir, els resultats de l'anàlisi del producte obtingut per ESI+ confirmen que el producte de $m/z = 183$ obtingut per electròlisi exhaustiva de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, és la sal d'imidazolini, **37**, presentada a l'esquema 3.6.

La Voltametria Cíclica de **37** presenta un únic pic de reducció a -2.49 V / SCE que es correspon la primera de les senyals catòdiques obtingudes en un escombrat de reducció en el voltagrama obtingut al final de l'electròlisi de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**.

En DMF en presència *n*-hexilamina en una relació 1.0 : 1.0.

Per evitar la formació de **28H⁺** i que condueix a la recuperació del 40 – 45 % del producte de partida, **28**, impeding la seva evolució cap a la formació de **37** s'han realitzat experiments d'electròlisi en presència d'una base al medi.

Amb l'objectiu d'augmentar significativament el rendiment s'han realitzat experiments d'electròlisi exhaustiva de **28** addicionant al medi les bases que havien donat bons resultats en els experiments voltamètrics, *t*BuOK i *n*-hexilamina. Els resultats obtinguts en presència d'ambdues bases es resumeixen a les Taules 3.5 i 3.6. A continuació es descriuen detalladament els experiments realitzats en presència de *n*-hexilamina.

El voltograma a 0.1 V s^{-1} previ a l'electròlisi d'una dissolució 20.0 mM de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + LiClO₄ 0.1 M en presència de base en una relació molar 1.0 : 1.0 mostra una única ona d'oxidació irreversible amb una intensitat de pic corresponent a la transferència de 1.8 electrons (Figura 3.6b).

En presència de *n*-hexilamina s'han realitzat diverses electròlisis fixant el potencial al valor de la primera transferència electrònica de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, i passant diferents quantitats de càrrega per veure l'evolució dels productes obtinguts així com la variació en les diferents rendiments.

Una primera electròlisi fixant el potencial a 1.15 V / SCE i passant una càrrega de 1.8 F mostra en un control per Voltametria Cíclica al final de l'electròlisi l'absència del segon pic d'oxidació de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**. L'absència d'aquest senyal voltamètric indica que l'espècie protonada, **28H**⁺, no hi és present en dissolució al final de l'electròlisi. Per contra, el pic de reducció a -2.49 V / SCE ha augmentat significativament la seva intensitat respecte de la de l'experiment anterior realitzat en absència de base al medi (Figura 3.5b).

L'anàlisi de la mostra electrolitzada per ESI+ mostra la presència d'una quantitat molt inferior de l'espècie de $m/z = 173$ (només es recupera un 0.5 % de la inicial no detectada per voltametria) i un augment en la intensitat del pic de $m/z = 183$ relativa a l'experiment prèviament descrit sense base al medi. El pic corresponent a l'espècie de $m/z = 86$ té una intensitat molt baixa. La calibració de **37** per ESI+ a partir de la seva síntesi química permet la quantificació d'aquesta espècie present en la mostra electrolitzada en un 93 % de rendiment.

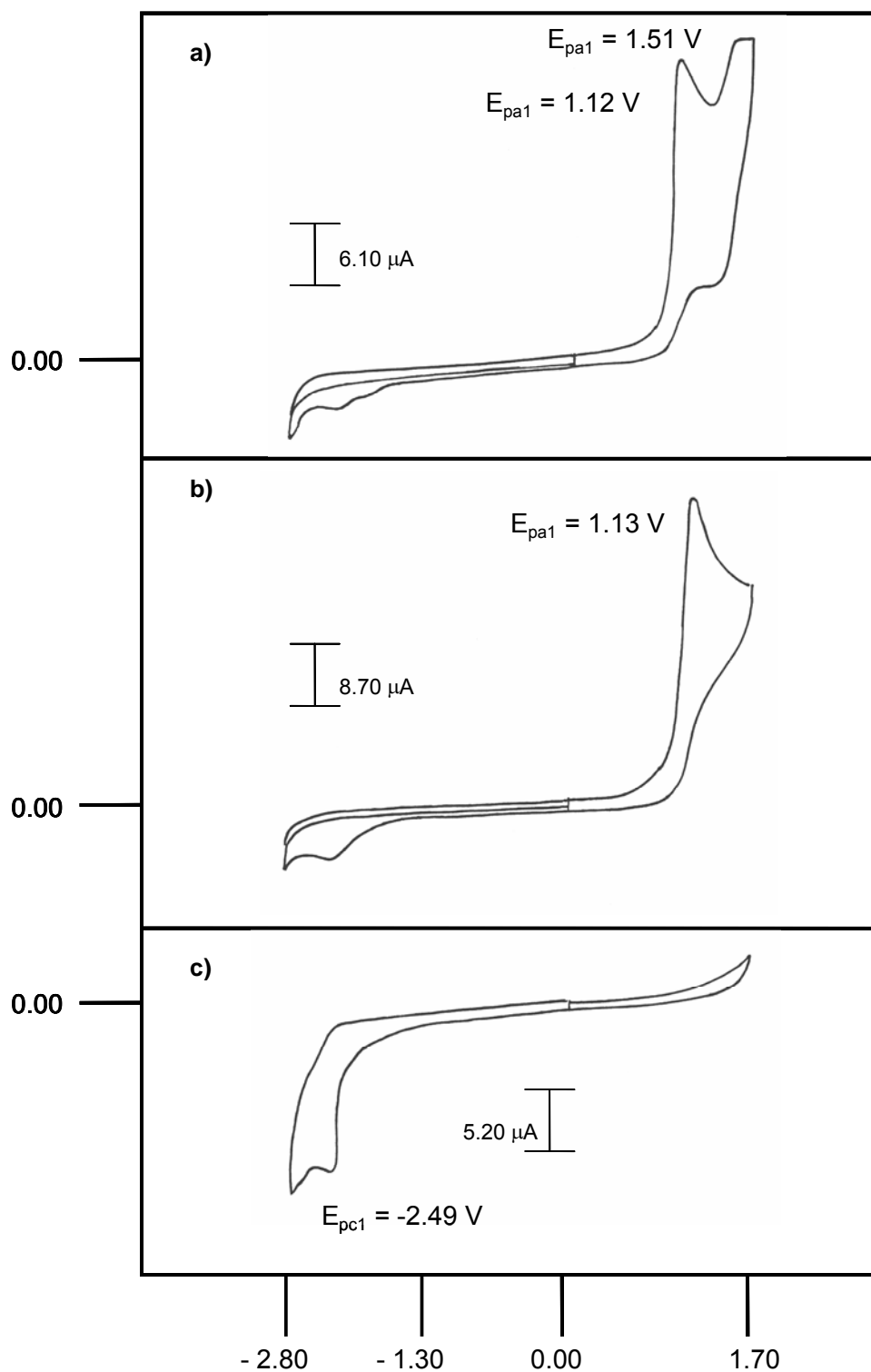
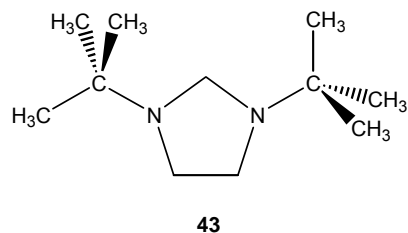


Figura 3.6. Voltatgrams d'una dissolució 21.3 mM de *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, en DMF + LiClO₄ 0.1 M a 0.1 V s⁻¹ sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm) a) abans d'electròlisi, b) abans de l'electròlisi en presència de *n*-hexilamina en una relació molar 1.0 : 1.0 i c) després d'electrolitzar passant 1.3 F.

En canvi, si en les mateixes condicions d'electròlisi (DMF + LiClO₄ 0.1 M + *n*-hexilamina relació molar 1.0 : 1.0) es fa passar una quantitat de càrrega inferior, 0.7 F, és possible la detecció d'una nova espècie intermèdia i neutre de $m/z = 184$ detectada en l'anàlisi de la fase orgànica cromatografia de gasos – espectrometria de masses després del procés d'extracció ja descrit prèviament. L'espectre de masses obtingut per impacte electrònic concorda amb el trobat a la bibliografia per la 1,3-di-*tert*-butilimidazolina, **43**.¹⁰



Esquema 3.8.

Aquesta diamina cíclica, **43**, amb grups amino terciaris deu ser més fàcilment oxidable que la diamina secundària de partida. La formació d'aquesta espècie explicaria el número d'electrons superior al d'una transferència monoelectrònica al potencial aplicat a baixes velocitats de variació de potencial així com el canvi en el número d'electrons quan s'assoleix la reversibilitat de les corbes I – E de **28**. L'oxidació de **43** a través d'un procés ECE portaria a l'obtenció de **37**.¹¹

La Taula 3.5 resumeix els resultats obtinguts per els experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat en DMF + LiClO₄ 0.1 M:

CONDICIONS D'ELECTRÒLISI	% de 28	% de 37
DMF + LiClO ₄ 0.1 M 1.0 F (absència de base)	45	40
DMF + LiClO ₄ 0.1 M 1.8 F (<i>n</i> -hexilamina 1.0 : 1.0)	0.45	93 (98 ^a)
DMF + LiClO ₄ 0.1 M 1.7 F (^t BuOK 1.0 : 1.0)	0.90	92 (98 ^a)
DMF + LiClO ₄ 0.1M 0.8 F (<i>n</i> -hexilamina 1.0 : 1.0)	35	30 (43 no ha estat quantificat)

Taula 3.5. Resum dels rendiments obtinguts en els diferents experiments d'electròlisi exhaustiva en DMF. ^a Comparació amb els millors rendiments obtinguts en les condicions descrites a la literatura.⁹

Altres dissolvents i electròlits.

En el procés de síntesi química de **37** participa l'ortoformiat de trietil ⁹ d'estructura similar a la de la DMF. Es podria considerar doncs, la possibilitat de la participació del dissolvent en el procés electroquímic i fins i tot qüestionar si és necessària l'electroquímica per a l'obtenció de **37** en les condicions experimentals descrites.

Per tal de confirmar que el dissolvent emprat, DMF, no participa en el procés de síntesi electroquímica descrit s'han realitzat experiments addicionals amb altres dissolvents. S'han utilitzat l'acetonitril (ACN) i el dimetilsulfòxid (DMSO). En tots tres casos les condicions d'electròlisi han estat les més òptimes aconseguides en DMF, és a dir, les que proporcionaven un rendiment de **37** més elevat. Per tant, s'ha treballat en ACN / DMSO + LiClO₄ / TBABF₄ 0.1 M i en presència de *n*-hexilamina en una relació molar 1.0 : 1.0. els experiments.

Paral·lelament, per comprovar la necessitat de dur a terme l'electròlisi exhaustiva de **28** per donar lloc a la formació de **37**, es prepara una dissolució 23.5 mM de **28** en les mateixes condicions d'electròlisi realitzades prèviament, és a dir, DMF + LiClO₄ 0.1 M i DMF + TBABF₄ 0.1 M. Després de 18 hores de mantenir la dissolució sota atmosfera de nitrogen s'analitza per ESI+. Una única espècie es detecta en dissolució amb una relació $m/z = 173$ corresponent al pic (M + 1) de **28** i que es recupera en un 100 % en tots dos casos.

Les mostres electrolitzades en els diferents dissolvents s'han analitzat posteriorment per ESI+ per tal de comprovar que el producte obtingut després del procés electroquímic és el mateix en tots els casos estudiats i, per tant, no hi ha una participació del dissolvent en la reacció electroquímica.

La Taula 3.6 resumeix els resultats obtinguts en els experiments amb diferents dissolvents i en presència de base:

CONDICIONS D'ELECTRÒLISI	% de 28	% de 37
DMF + LiClO ₄ 0.1 M 1.7 F (<i>n</i> -hexilamina 1.0 : 1.0)	0.50	92
DMF + LiClO ₄ 0.1 M 1.7 F (^t BuOK 1.0 : 1.0)	0.90	93
ACN + LiClO ₄ 0.1 M 1.7 F (^t BuOK 1.0 : 1.0)	8	82
ACN + TBABF ₄ 0.1M 1.7 F (^t BuOK 1.0 : 1.0)	7	85
ACN + TBABF ₄ 0.1 M 1.7 F (<i>n</i> -hexilamina 1.0 : 1.0)	6	82
DMSO + LiClO ₄ 0.1 M 1.7 F (<i>n</i> -hexilamina 1.0 : 1.0)	5	87
DMSO + LiClO ₄ 0.1 M 1.6 F (<i>n</i> -hexilamina 1.0 : 1.0)	6	84

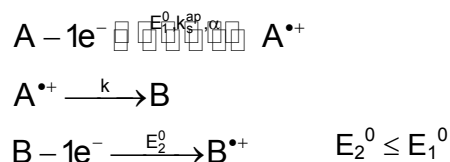
Taula 3.6. Resum dels resultats dels rendiments d'electròlisi de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, obtinguts en diferents dissolvents.

Els experiments d'electròlisi en ACN i DMSO en presència de base en una relació molar 1.0 : 1.0, els resultats dels quals es presenten a la Taula 3.6 i són comparables als obtinguts en el cas de la DMF han permès:

- Aïllar fàcilment el perclorat o tetrafluoroborat de 1,3-di-*tert*-butil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, **37**, en el cas de l'ACN. Després de l'experiment d'electròlisi, s'evapora el dissolvent i el residu sòlid es dissol en una dissolució aquosa a 2-3°C que conté hexafluorofosfat de tetrabutilamoni. Les sals d'hexafluorofosfat de 1,3-di-*tert*-butil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini precipiten en aquestes condicions i és possible separar-les de les sals d'amoni que resten en dissolució i per tant, permeten la caracterització del hexafluorofosfat de 1,3-di-*tert*-butil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, **37**, per RMN-¹H.
- La detecció de *tert*-butilamina (*m/z* = 73) tant per ESI+ com per cromatografia de gasos – espectrometria de masses en el cas del DMSO. La *tert*-butilamina no havia estat detectada en els experiments d'electròlisi exhaustiva en DMF ja que la seva massa molecular coincideix i per tant, no era possible discernir entre totes dues espècies donada la gran quantitat de DMF present al medi.

PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME.

Els resultats de Voltametria Cíclica de la *N,N'*-di-*tert*-butilamina, **28**, demostren que s'oxida electroquímicament seguint un mecanisme de tipus ECE (Esquema 3.2), on $E_2^0 \leq E_1^0$, $E_1^0 = 1.16 \text{ V / SCE}$.



Les corbes I – E mostren a baixa velocitat de variació de potencial una ona amb una intensitat de pic superior a la que correspon a un procés monoelectrònic mentre que a velocitats d'escombrat de potencial suficientment elevades com per aturar la reacció química posterior a la primera transferència electrònica l'ona és monoelectrònica. La reacció química posterior a la transferència electrònica és moderadament lenta, de l'ordre de 160 s^{-1} .

Per altra banda, els resultats d'Electròlisi a Potencial Controlat (Taules 3.5 i 3.6) mostren que l'addició d'una base al medi no provoca un canvi en el mecanisme donat que els productes obtinguts són els mateixos però sí que dona lloc a un augment en el rendiment de **37**.

L'esquema 3.9 podria ser una primera aproximació al mecanisme. En una primera etapa de transferència monoelectrònica (1), es genera un catió radical, $E_1^0 = 1.16 \text{ V / SCE}$, que pot evolucionar a través de dues etapes químiques de primer ordre competitives (2a i 2b). Els resultats experimentals tant en presència com en absència de base confirmen que una de les reaccions químiques associades a l'etapa de transferència electrònica és la desprotonació del catió radical generat electroquímicament (2b).

La reacció química de trencament C_{α} -H (2b) es dona en un 35 % d'acord amb els resultats de Voltametria Cíclica. L'estructura del producte **37**, obtingut en els experiments d'electròlisi exhaustiva resulta difícil d'explicar considerant només aquesta reacció química associada a la primera etapa de transferència electrònica. A més, la bibliografia explica com a possible trencament el de l'enllaç C_{α} - C_{β} en el cas de cations radicals de diamines i aminoalcohols generats fotoquímicament. El fragment de $m/z =$

86 detectat per ESI+ podria ser assignat al catió provinent de la reacció química de trencament de l'enllaç $C_{\alpha}-C_{\beta}$ a nivell del catió radical (2a).

És a dir, per a l'etapa química C es proposen dues reaccions químiques. Per una banda la desprotonació del catió radical a través del trencament de l'enllaç $C_{\alpha}-H$ (2b) i per l'altra el trencament de l'enllaç $C_{\alpha}-C_{\beta}$ (2a). Els experiments voltamètrics estimen que un 35 % del producte de partida està en la seva forma protonada, $28H^+$, en absència de base i per tant és pot pensar que la reacció de trencament de l'enllaç $C_{\alpha}-C_{\beta}$ en absència de base contribueix en un 30 % a la descomposició de 28^{*+} . Els percentatges d'aquestes contribucions es poden estimar a partir del següent balanç de massa:

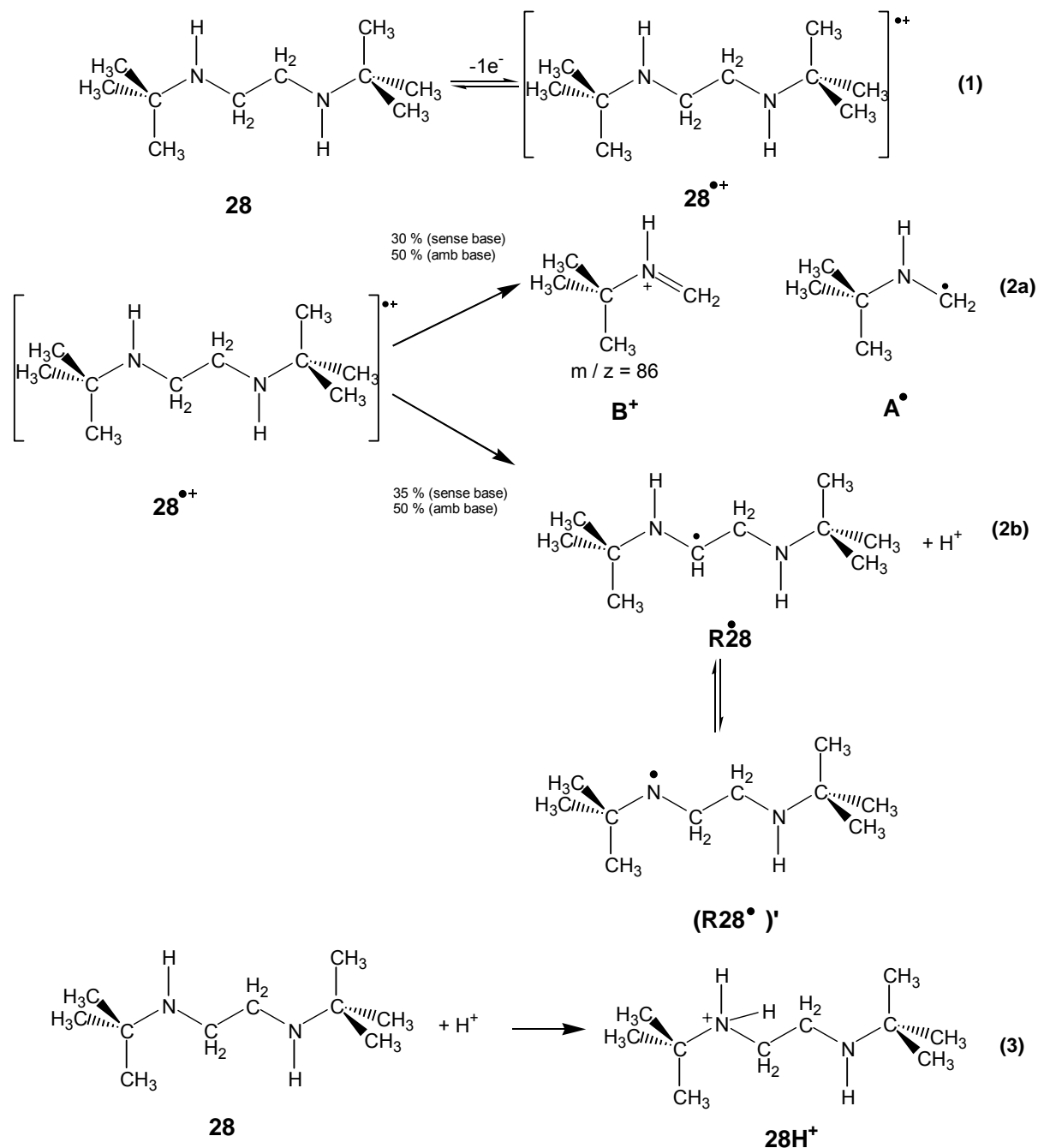
$$[28H^+] = [R28^*] = 0.35$$

$$[28^{*+}] + [R28^*] + [28H^+] = 1.0 = [28^{*+}] + 0.70$$

$$[28^{*+}] = 0.30$$

(aquest 30 % correspon a la descomposició de 28^{*+} per trencament $C_{\alpha}-C_{\beta}$)

L'addició d'una base en una relació molar 1.0 : 1.0 dona lloc a un efecte de catàlisi bàsica augmentant la velocitat de la reacció de desprotonació del catió radical. Aquest fet està d'acord amb que la reversibilitat dels voltagrames de **28** s'observi a velocitats de variació de potencial superior en presència de base que en absència d'aquesta. En afegir una base al medi la formació de $28H^+$ es veu minimitzada de manera que el número d'electrons implicat en el procés electroquímic descrit augmenta i també ho fa el rendiment de **37**. D'acord amb aquest efecte de catàlisi bàsica, en presència de *n*-hexilamina, probablement les contribucions de cada una de les dues reaccions químiques associades a l'etapa de transferència electrònica poden canviar. S'assumeix una contribució del 50 % per a cada una de les etapes químiques proposades. Aquesta suposició es dona per bona donat que explica el número d'electrons transferits (com es veurà més endavant). L'addició de quantitats més elevades de base portaria probablement a aturar la reacció de fragmentació de l'enllaç $C_{\alpha}-C_{\beta}$ que provocaria un efecte negatiu en el rendiment de **37**. Tot i així, en cap cas s'ha afegit un excés de base donat que l'addició de quantitats superiors a la proporció molar 1.0 : 1.0 distorsiona la forma dels voltagrames i en el cas dels experiments d'electròlisi hauria suposat un problema addicional a l'hora d'aïllar els productes de la reacció electroquímica.

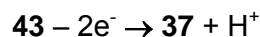
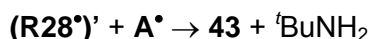


Esquema 3.9.

Considerant aquests dos possibles trencaments del catió radical, $28^{\bullet+}$, es plantegen dues vies mecanístiques paral·leles que permeten explicar l'obtenció del producte final catiónic, **37**:

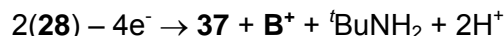
- 1) El col·lapse entre les dues espècies radicalàries formades en les reaccions químiques posteriors a la transferència electrònica, A^{\bullet} i $(R28^{\bullet})'$, donaria lloc a l'obtenció de **43**. Aquesta espècie, **43**, amina alifàtica terciària, podria continuar oxidant-se al potencial de treball fins a obtenir-se el

tetrafluoroborat de 1,3-di-*tert*-butil-4,5-dihidro-1*H*-imidazol-3-ini, **37**
(Esquema 3.10):



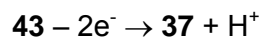
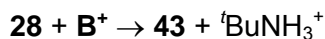
Esquema 3.10.

La reacció global seria:



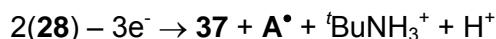
El número d'electrons implicat en aquest procés global hauria de ser 2 electrons per molècula de **28**. Tenint en compte que la descomposició de **28^{•+}** a través de la reacció de desprotonació (2b) només té lloc en un 35 % el número d'electrons consumits a partir d'aquesta via mecànica no pot ser superior a 0.7 electrons en absència de base. En presència de *n*-hexilamina es consumiria 1.0 electró per molècula de **28** (contribució del 50 %).

- 2) Un atac nucleòfil del producte de partida al catió \mathbf{B}^+ portaria a l'obtenció de **43** que com s'ha indica per oxidació conduiria a la formació de **37** (Esquema 3.11):



Esquema 3.11.

La reacció global seria:



El número d'electrons implicats en el procés en aquest cas és de 1.5 electrons per molècula de **28**. Segons aquest procés global es consumirien 0.45 electrons per molècula de **28** en absència de *n*-hexilamina (contribució de 30 %), i 0.75 electrons en presència de base (contribució del 50 %).

Dues raons permeten concloure que tots dos mecanismes succeeixen paral·lelament i porten a l'obtenció de **37**:

- a. Si només consideréssim una de les dues vies mecàniques el número d'electrons implicats no es correspondria amb l'experimental, per exemple, en absència de base per els mecanismes 3.10 i 3.11 el número d'electrons consumits

seria 0.70 i 0.45 respectivament que en caps dels casos coincideix amb l'experimental (1.3)

- b. El rendiment de **37** no podria superar en cap cas el 30 % en absència de base i el 50 % en presència d'aquesta (experimentalment estan al voltant del 40 % i 90 % respectivament).

La Taula 3.7 resumeix el número d'electrons consumits per cada una de les dues vies mecanístiques (esquemes 3.10 i 3.11) proposades en absència i presència de base:

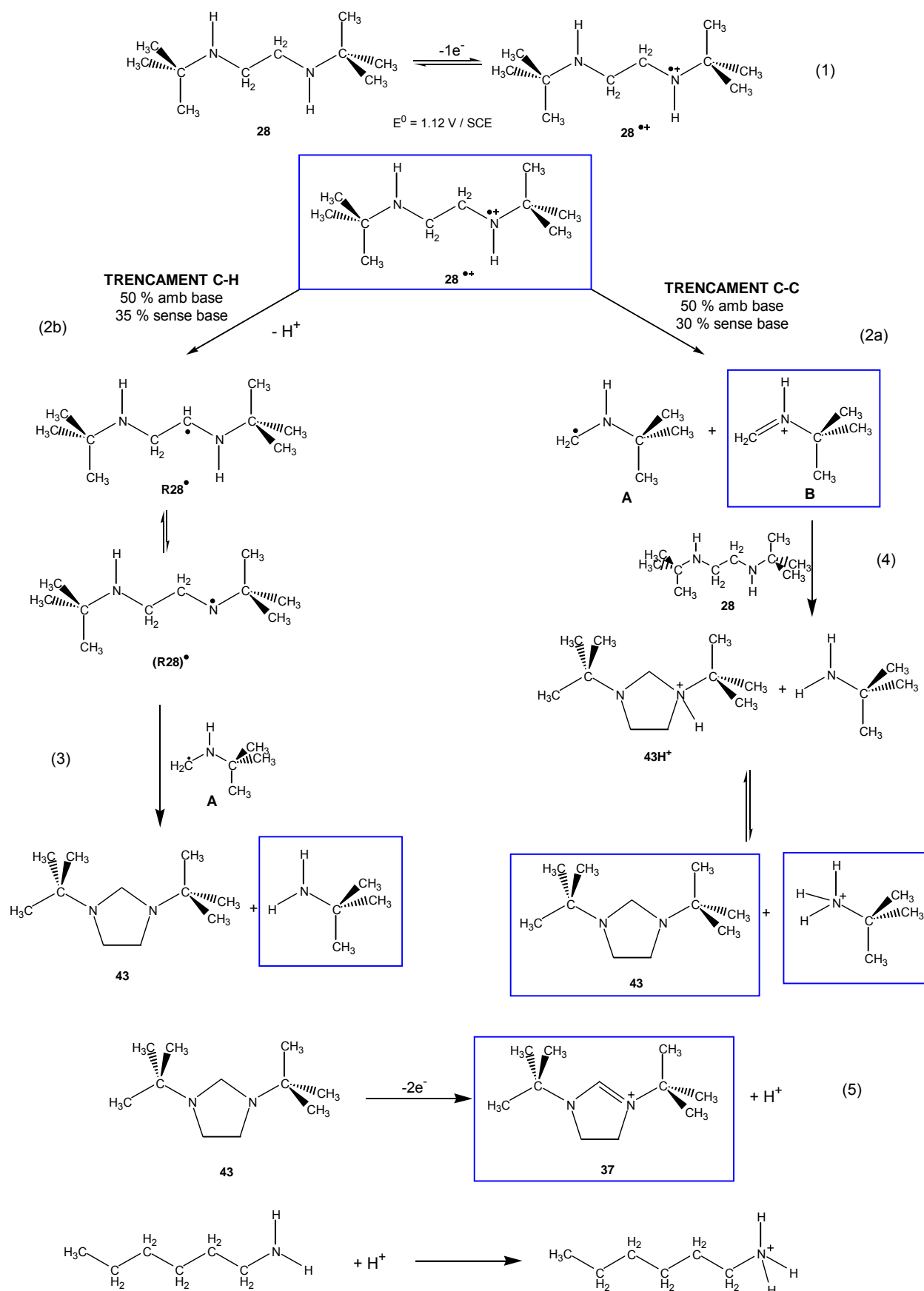
REACCIÓ QUÍMICA	(R28*)' + A*		28 + B*		ELECTRONS TOTALS	
	%	e ⁻ (^a)	%	e ⁻ (^a)	Teòrics(^b)	Exp.
Sense BASE	35	2 × 0.35 = 0.7	30	1.5 × 0.30 = 0.45	1.15	1.3
Amb BASE	50	2 × 0.50 = 1.0	50	1.5 × 0.50 = 0.75	1.75	1.8

Taula 3.7. Número d'electrons implicats considerant que les dues reaccions químiques tenen lloc simultàniament i comparats amb els valors experimentals. (^a) Representa el número d'electrons intercanviats. (^b) D'acord amb el mecanismes presentats als esquemes 3.9 i 3.10 respectivament.

Ara estem en condicions de proposar un mecanisme general per a l'oxidació de **28** en el que es tenen en compte les dues vies mecanístiques anteriorment indicades (Esquema 3.12). El número d'electrons implicats seria de 1.3, en absència de base, i de 1.8, en presència de base (Taula 3.7). Les etapes del mecanisme són:

- (1) **28** s'oxida en una primera etapa de transferència monoelectrònica amb $E_1^0 = 1.12$ V / SCE.
- (2) El catió radical format pot evolucionar a través de dues vies paral·leles:
 - Desprotonació (2b) formant **28***.
 - Trencament de l'enllaç C_α-C_β (2a) donant **A*** i **B***.
- (3) Un tautòmer de **R28***, (**R28***)', pot reaccionar amb **A*** (Esquema 3.10) per donar **43** i **tBuNH₂**.
- (4) Paral·lelament **B*** pot reaccionar amb **28** per donar **43** i **tBuNH₃⁺** (Esquema 3.11).
- (5) **43**, que és una diamina alifàtica terciària s'oxida a 2e⁻ 11 a aquest potencial donant el producte **37**. A l'esquema 3.12 es representa també la *n*-hexilamina ((pK_a)_{ACN} ≈ 18⁸), de basicitat similar a la *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, però que no s'oxida a aquest potencial.

En aquest mecanisme han estat identificats els intermedis emmarcats en blau a l'esquema 3.12.



Esquema 3.12.

ALTRES DIAMINES SECUNDÀRIES.

S'ha realitzat el mateix estudi electroquímic en el cas de la resta d'espècies presentades a l'esquema 3.1, **25** – **33**. Totes aquestes diamines alifàtiques secundàries presenten el mateix comportament electroquímic que la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, tant a nivell dels experiments de Voltametria Cíclica com a nivell dels productes obtinguts en els experiments d'electròlisi a Potencial Controlat.

Els paràmetres electroquímics termodinàmics i cinètics per les espècies **25** – **33**, determinats a partir del experiments de Voltametria Cíclica es mostren a la Taula 3.8:

	E_{pa1} (V)	E_{pa2} (V)	E_1^0 (V)	$\Delta E_{p1/2}$ (mV)	k_s^{ap} (cm s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
25	1.17	1.45	1.22	115	8.5×10^{-3}	185
26	1.16	1.43	1.19	115	9.8×10^{-3}	230
27	1.15	1.42	1.21	125	7.1×10^{-3}	210
28	1.13	1.52	1.12	135	7.2×10^{-3}	162
29	1.11	1.55	1.14	125	7.5×10^{-3}	175
30	1.14	1.56	1.16	135	7.8×10^{-3}	235
31	1.12	1.54	1.11	135	8.4×10^{-3}	235
32	1.13	1.35	1.10	135	8.8×10^{-3}	225
33	1.12	1.31	1.10	125	7.2×10^{-3}	220

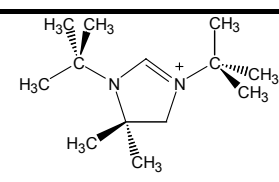
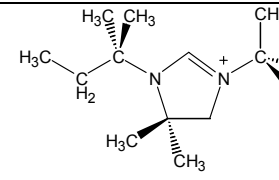
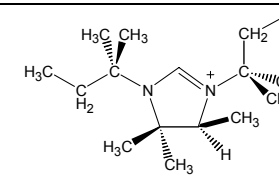
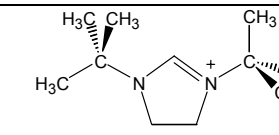
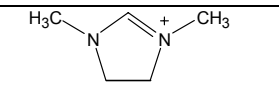
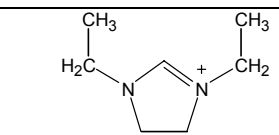
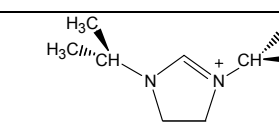
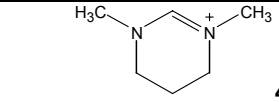
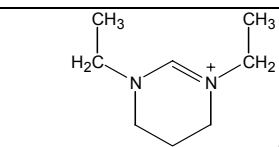
Taula 3.8. Paràmetres electroquímics termodinàmics i cinètics determinats a partir de les mesures voltamètriques de les espècies **25** – **33**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M. Les constants cinètiques de la transferència electrònica i de l'etapa química associada han estat calculades a partir del mètode descrit per **28**.

En tots els casos el número d'electrons implicats en la primera ona d'oxidació és superior a la unitat, amb valors que oscil·len entre 1.2 – 1.4 electrons per molècula de diamina inicial. Aquesta intensitat de pic superior a la d'un procés monoelectrònic s'explica en tots els casos a través d'un mecanisme com el proposat per a la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28** on el producte format en les etapes químiques posteriors a la transferència electrònica són oxidables en el rang de potencials de treball.

Segons el valor de potencial de pic de la segona ona a nivell de Voltametria Cíclica, les espècies incloses a la Taula 3.7, **25 – 33**, es poden classificar en tres grups:

- a. Les espècies, **28 – 31**, amb dues unitats $-\text{CH}_2-$ sense substituents entre els dos àtoms de nitrogen, que presenten una segona ona a valors al voltant de 1.50 V / SCE.
- b. Les espècies **25 – 27**, amb dos unitats $-\text{CH}_2-$ amb substituents que per efecte electrodonador fan que la segona ona aparegui a valors de potencial lleugerament més baixos, al voltant de 1.40 V / SCE.
- c. Un tercer grup, **32 – 33**, amb tres unitats $-\text{CH}_2-$ entre els dos àtoms de nitrogen que fan que l'efecte de la càrrega positiva sigui inferior i, per tant, les espècies monoprotionades **32H⁺** i **33H⁺** s'oxiden a potencials més baixos, 1.30 V / SCE.

Els resultats obtinguts en els experiments d'electròlisi exhaustiva per les diamines alifàtiques secundàries, **25** – **33**, en les condicions més òptimes de treball es presenten tot seguit a la Taula 3.9:

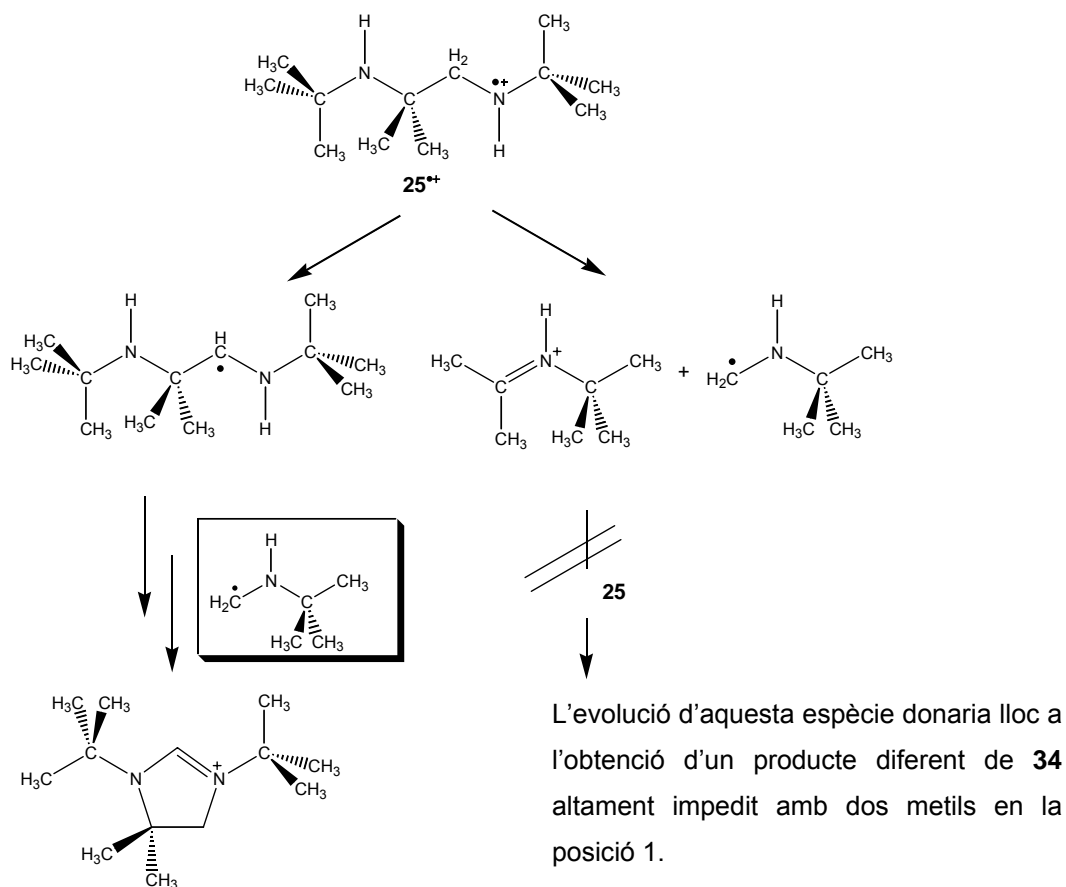
DIAMINA	PRODUCTE	RENDIMENT (%)
25	 34	45
26	 35	41
27	 36	35
28	 37	88
29	 37	92
30	 39	93
31	 40	90
32	 41	55
33	 42	59

Taula 3.9. Productes i rendiments obtinguts en els experiments d'electròlisi exhaustiva de les espècies **25** – **33**, en DMF / ACN + TBABF₄ 0.1 M en presència de base en una relació molar 1.0 : 1.0.

Els experiments voltamètrics estan d'acord en tots els casos de les espècies incloses a la Taula 3.7, **25** – **33**, amb un mecanisme de tipus ECE (Esquema 3.12), on d'acord amb els productes obtinguts en els experiments d'electròlisi exhaustiva hi ha d'haver dues reaccions químiques de primer ordre competint en l'evolució del catió radical generat electroquímicament. Aquestes etapes químiques com ja s'ha discutit prèviament en el cas de la *N,N'*-di-*tert*-butiletilendiamina, **28**, són per una banda la desprotonació del catió radical a través del trencament de l'enllaç C_α-H i per altra el trencament de l'enllaç C_α-C_β.

Dels resultats presentats a la Taula 3.9 cal destacar el rendiment al voltant del 90 % per les espècies **28** – **31** i significativament més baix per a les espècies **25** – **27** i **32** – **33**, al voltant del 30 - 50 % en tots els casos.

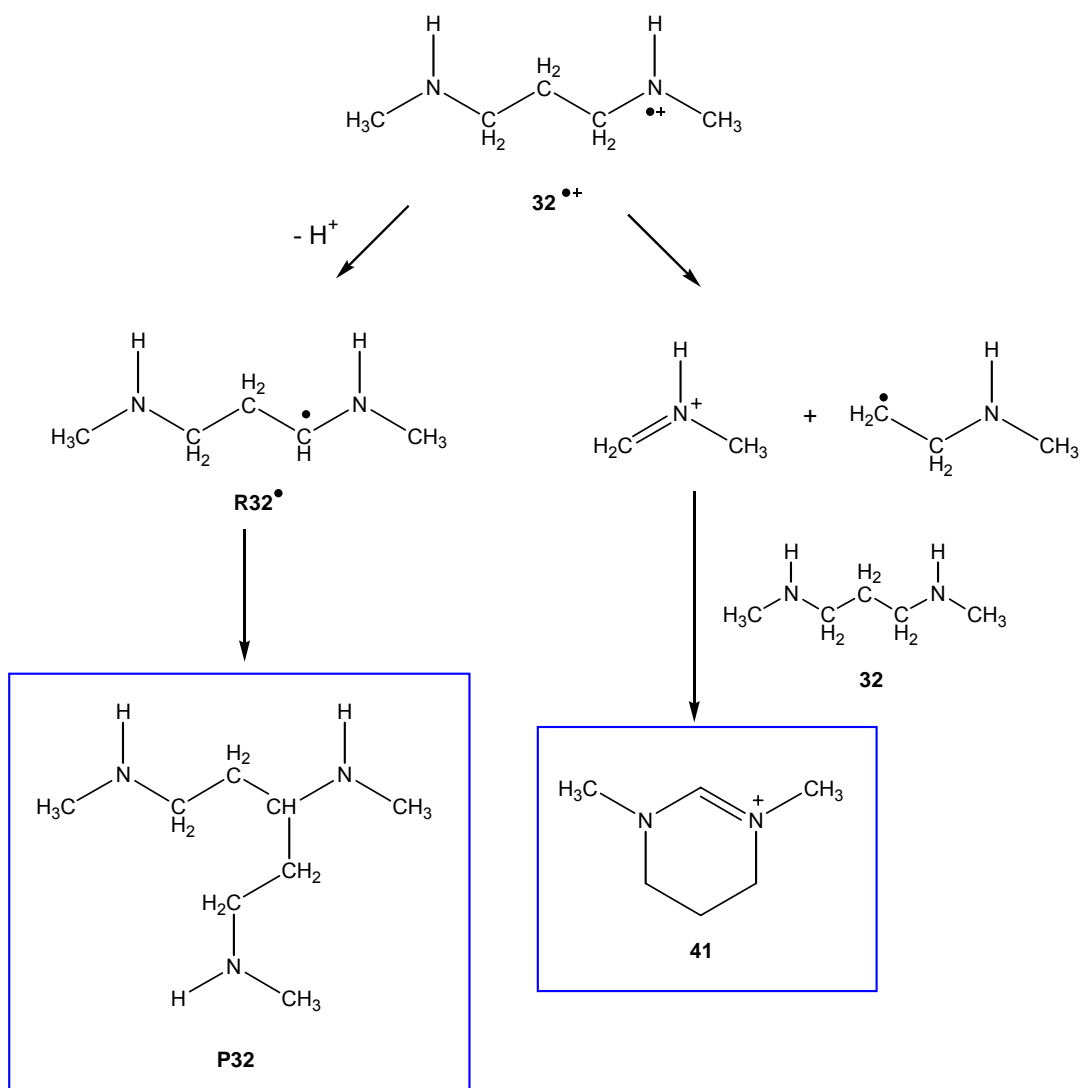
En el cas de les diamines més impedides, **25** – **27**, els baixos rendiments es poden explicar suposant que només una de les dues vies mecanístiques és operativa (Esquema 3.13):



Esquema 3.13.

Per altra banda, s'observa també una disminució en el rendiment en les espècies amb tres unitats $-CH_2-$ en la cadena interlineal que connecta els dos grups amino, **32** i **33**. Això pot ser degut a que el trencament de l'enllaç $C_{\alpha}-C_{\beta}$ (via 2a) dona lloc en aquest cas a fragments no simètrics tal com s'observa a l'esquema 3.14.

El producte que prové de l'acoblament de les dues espècies radicalàries, **P32**, no ha estat detectat per ESI+ però si hi ha indicis de la seva formació per l'anàlisi per cromatografia de gasos – espectrometria de masses després de la neutralització i posterior extracció dels productes orgànics neutres. Tot i així no ha estat possible la seva quantificació.



Esquema 3.14.

CONCLUSIONS

1. Les diamines alifàtiques secundàries presenten dues ones d'oxidació consecutives en un escombrat de potencial anòdic.
2. Els valors de potencial estàndard de la primera ona, E_1^0 , oscil·len entre 1.10 i 1.22 V / SCE, d'acord amb el que s'esperaria per a una amina alifàtica secundària.
3. La primera ona observada, és irreversible amb un valor d'intensitat de pic corresponent a la transferència de $1.75 e^-$ en presència d'una base en proporció 1.0 : 1.0. Quan s'assoleix la reversibilitat de la corba I – E la primera ona esdevé monoelectrònica.
4. S'oxiden electroquímicament a nivell de la primera ona anòdica seguint un mecanisme de tipus ECE amb $E_2^0 \leq E_1^0$. els valors de la constant de velocitat de l'etapa de transferència electrònica, k_s^{ap} , són de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.
5. Els cations radicals de diamines alifàtiques secundàries evolucionen a través d'un mecanisme de competència entre dues reaccions químiques de primer ordre: el trencament de l'enllaç $C_\alpha - H$ i el trencament de l'enllaç $C_\alpha - C_\beta$ respectivament.
6. Els valors de la constant cinètica global de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica de les diamines **25** – **33**, oscil·len entre 160 i 220 s^{-1} .
7. L'evolució de les espècies radicalàries o catióniques generades en aquestes etapes químiques donen lloc a l'obtenció d'anells heterocíclics de cinc o sis membres obtinguts en els experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat en rendiments comparables als obtinguts mitjançant la síntesi química amb un procediment experimental en una sola etapa, molt més ràpid (3 hores vs. 24 hores).
8. La intensitat del primer pic d'oxidació d'aquestes diamines és superior a la d'un procés monoelectrònic a baixes velocitats de variació de potencial. El número d'electrons no es deu a l'oxidació simultània al mateix potencial dels dos àtoms de nitrogen de cadascun dels grups amino. Per a les diamines **RNH(CH₂)_nNHR** (on

$n = 2, 3$) l'oxidació d'un dels grups amino afecta al comportament electroquímic de l'altre de manera que les intensitats de pic superiors a les d'un procés monoelectrònic no són degudes a l'oxidació anòdica de cadascun dels grups amino sinó a espècies que es formen en reaccions químiques posteriors a la transferència electrònica.

9. En tots els casos una de les reaccions químiques associades a l'etapa de transferència electrònica és la desprotonació del catió radical a través del trencament de l'enllaç $C_{\alpha} - H$. En els casos en que s'observa un segon pic d'oxidació, **25** – **33**, aquest ha estat atribuït a l'oxidació de l'espècie monoprotonada, **25H⁺** - **33H⁺**.
10. El potencial de pic de la segona ona anòdica depèn de la llargada de la cadena alifàtica que connecta els dos grups amino funcionals i s'atribueix a l'oxidació de la diamina monoprotonada.

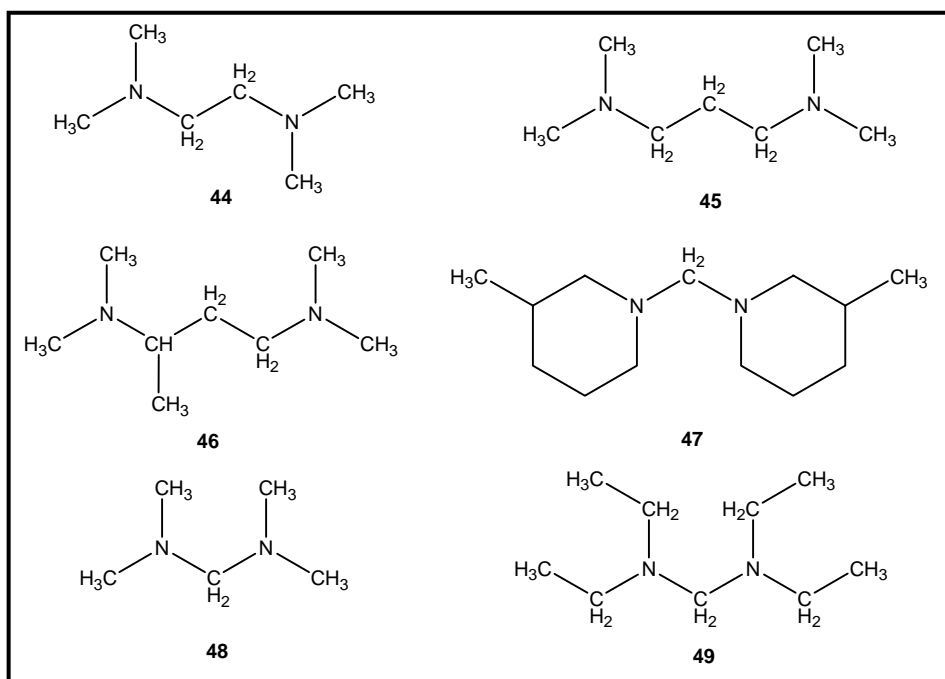
CAPÍTOL 4:
DIAMINES ALIFÀTIQUES TERCITÀRIES

Les diamines alifàtiques secundàries amb una cadena alquíllica curta connectant els dos grups amino funcionals al ser oxidades electroquímicament reaccionen formant compostos heterocíclics amb anells de 5 o 6 membres. Els rendiments són més elevats quant més baix és el número de $-\text{CH}_2-$ entre els dos grups amino funcionals i quant menys substituïts són els $-\text{CH}_2-$ intermedis. D'aquest resultat es podria concloure que el mecanisme d'oxidació pot canviar en el cas d'utilitzar diamines terciàries més impedides o amb cadenes intermèdies llargues. En aquest sentit hem escollit dos tipus de diamines alifàtiques terciàries diferenciades (Esquema 4.1):

- Les que tenen més d'un grup $-\text{CH}_2-$ entre els dos grups amino.
- Les que tenen un sol grup $-\text{CH}_2-$ entre els dos grups amino.

Les diamines alifàtiques terciàries estudiades en aquest capítol es presenten a l'esquema 4.1 i són:

- *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**
- *N,N,N',N'*-tetrametilpropilendiamina, **45**
- *N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanediamina, **46**
- 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina), **47**
- *N,N,N',N'*-tetrametilmetilendiamina, **48**
- *N,N,N',N'*-tetraetilmetilendiamina, **49**



Esquema 4.1.

En aquestes espècies (Esquema 4.1), s'ha trobat que l'estructura i reactivitat electroquímiques estan relacionades. Així:

- A. Diamines alifàtiques amb dos i tres unitats $-\text{CH}_2-$ formant la cadena alquíllica lineal entre els dos grups amino terciaris, $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$, (**44** – **46**), presenten dues ones d'oxidació consecutives amb potencials de pics més propers a mesura que els grups amino estan més allunyats en l'espai, és a dir, quant més llarga és la cadena lineal que connecta ambdós grups amino funcionals. La primera d'elles és bieletrònica a baixes velocitats de variació de potencial mentre que quan s'observa la reversibilitat de la corba I – E el número d'electrons transferits és 1.0. Es descriu el comportament electroquímic de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, com a exemple.
- B. Diamines alifàtiques amb un sol grup $-\text{CH}_2-$ que connecta els dos grups amino terciaris, $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$, (**47** – **49**). Aquestes amines presenten en un escombrat en la zona de potencials anòdics un sol pic d'oxidació amb una intensitat que correspon a la transferència de 1.5 – 1.6 electrons per molècula de diamina a baixes velocitats de variació de potencial. Es descriu el comportament electroquímic de la 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina), **47**, com a model.

A. ESTUDI DEL MECANISME D'OXIDACIÓ DE LES DIAMINES TERCIÀRIES $R_2N(CH_2)_nNR_2$, ($n = 2$ o 3).

COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE N,N,N',N' -TETRAMETILETILENDIAMINA, 44.

VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Un voltagrama característic a 0.1 V s^{-1} d'una dissolució 4.11 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M de la N,N,N',N' -tetrametiletilediamina, **44**, a la zona de potencials d'oxidació mostra dues ones consecutives irreversibles químicament a uns valors de potencial de 0.86 V i 1.45 V / SCE respectivament (Figura 4.1). La primera ona d'oxidació correspon a la transferència de 1.5 electrons per molècula de diamina mentre que la segona té una intensitat significativament inferior i correspon aproximadament a 0.6 electrons.

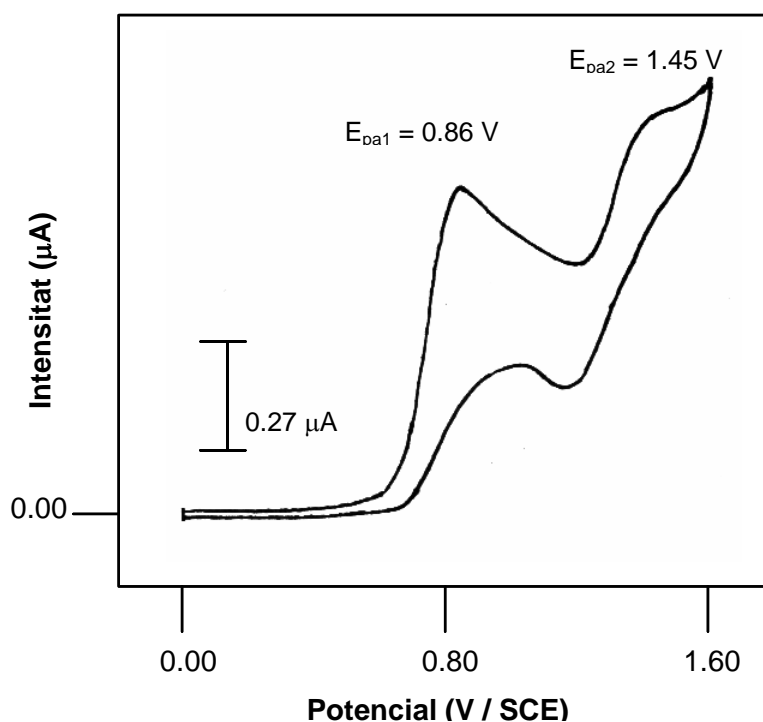


Figura 4.1. Voltagrama d'una dissolució 4.11 mM de N,N,N',N' -tetrametiletilediamina, **44**, a 0.1 V s^{-1} en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$). Elèctrode de referència: SCE.

La diferència entre els valors de potencial de pic de les dues ones d'oxidació, 590 mV (Figura 4.1), permet l'anàlisi detallat dels paràmetres de la primera transferència electrònica.

Primera ona.

S'ha realitzat l'estudi electroquímic detallat de la primera etapa de transferència electrònica mitjançant experiments de Voltametria Cíclica treballant amb dissolucions de diferents concentracions de substància electroactiva, compreses entre 4.11 mM i 8.23 mM, i en un rang de velocitats de variació de potencial de fins a 90 V s⁻¹ (Figura 4.2). Els paràmetres termodinàmics (E_1^0), i cinètics (k_s^{ap} , k , α), associats a la primera oxidació de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, han estat determinats. La Taula 4.1 presenta els paràmetres electroquímics significatius associats a la primera etapa de transferència electrònica d'una dissolució 4.11 mM de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M en un rang de velocitats de variació de potencial de 0.1 – 90 V s⁻¹.

Velocitat (V s ⁻¹)	$E_{pa,1}$ (V)	$E_{pc,1}$ (V)	E_1^0 (V)	$\Delta E_{pa,1}$ (mV)	α_1	n_1
0.1	0.87	----	----	107	0.43	1.5
0.2	0.88	----	----	111	0.41	1.5
0.3	0.89	----	----	111	0.41	1.5
0.5	0.90	----	----	111	0.41	1.5
0.8	0.91	----	----	118	0.39	1.5
1.0	0.91	----	----	126	0.36	1.4
2.0	0.92	----	----	126	0.36	1.4
3.0	0.94	----	----	133	0.34	1.4
5.0	0.96	----	----	133	0.34	1.3
8.0	0.98	----	----	141	0.32	1.3
10.0	0.99	----	----	148	0.31	1.3
15.0	1.03	0.71	0.87	155	0.30	1.2
20.0	1.04	0.71	0.88	155	0.30	1.1
25.0	1.05	0.70	0.88	155	0.30	1.0
30.0	1.06	0.69	0.88	155	0.30	1.0
40.0	1.07	0.68	0.88	163	0.28	1.0
50.0	1.08	0.68	0.88	170	0.27	0.9
90.0	1.13	0.64	0.89	185	0.25	0.9

Taula 4.1. Característiques dels voltagrames d'una dissolució 4.11 mM de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

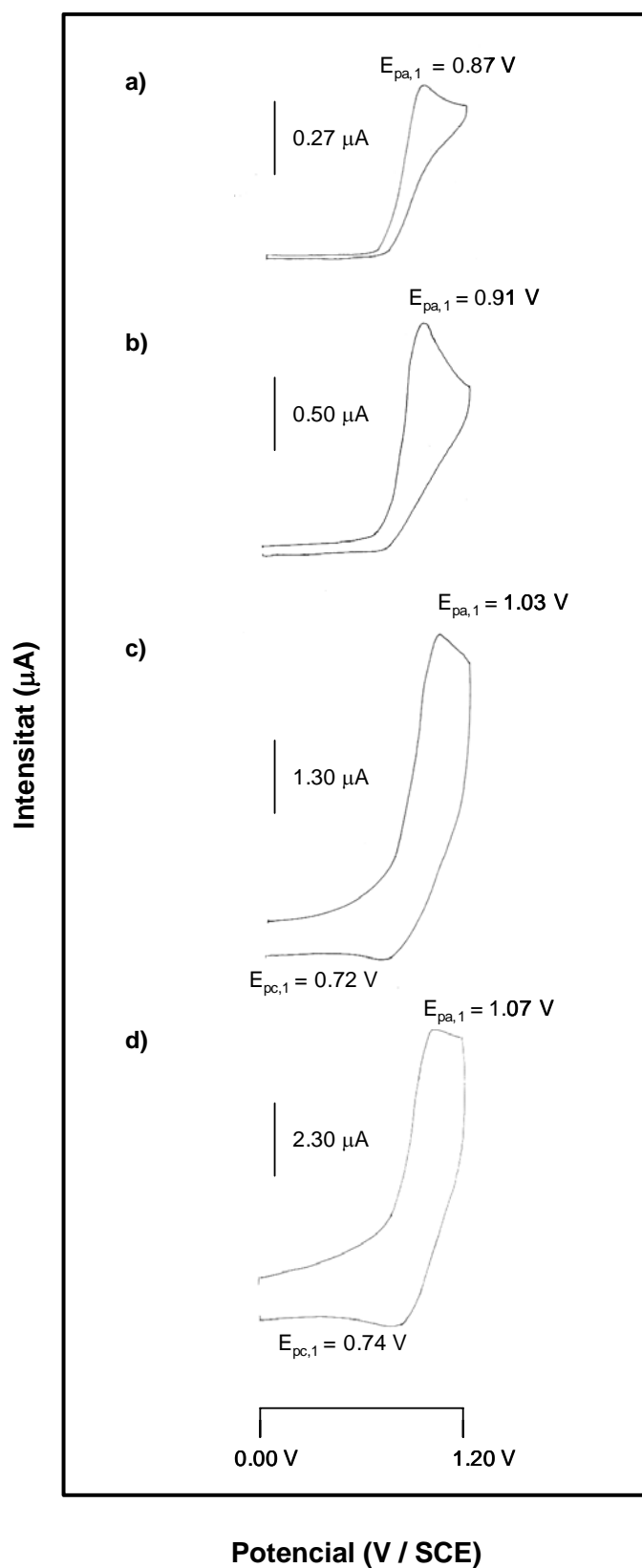


Figura 4.2. Voltagrames de la primera transferència electrònica d'una dissolució 4.11 mM de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, **44**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1$ mm) a a) 0.1 V s^{-1} , b) 1.0 V s^{-1} , c) 15 V s^{-1} i d) 40 V s^{-1} . Elèctrode de referència: SCE.

$$\underline{E_{pa} = f(\log v) \text{ i } E_{pc} = f(\log c)}.$$

Les dades exposades a la Taula 4.1 mostren que els valors de potencial del primer pic anòdic estan d'acord amb els que caldria esperar per a l'oxidació de l'àtom de nitrogen d'un grup amino terciari com els que s'han determinat prèviament en el cas de monoamines terciàries, **1 – 6** (Part I, Capítol 1).

La Figura 4.2 mostra la variació en la forma dels voltagrames a nivell de la primera transferència electrònica en augmentar la velocitat d'escombrat de potencial. A partir de velocitats de variació de potencial de 15 V s^{-1} es comença a detectar la reversibilitat parcial i és possible determinar el valor de $E_1^0 = 0.87 \text{ V / SCE}$ a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic.

La irreversibilitat dels voltagrames de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, a baixes velocitats de variació de potencial indiquen l'existència d'una reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica.

La variació dels valors de potencial de pic anòdic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat (Gràfiques 4.1 i 4.2), mostra una zona de comportament lineal fins a 10 V s^{-1} amb $(\delta E_{pa} / \delta \log v) = 41.4 \text{ mV}$ que juntament amb la irreversibilitat dels voltagrames està d'acord amb l'existència d'una reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica. En el tram de velocitats de variació de potencial de $15 – 90 \text{ V s}^{-1}$ els valors de potencial de pic incrementen la seva dependència respecte la velocitat d'escombrat $(\partial E_{pa} / \partial \log v) = 106.1 \text{ mV}$. En aquest segon tram de velocitats l'amplada del pic d'oxidació és major i l'ona guanya reversibilitat relativa al pic anòdic. D'acord amb la variació de $(\partial E_p / \partial \log v) = 29.6 / \alpha$ esperat en el cas d'una transferència electrònica lenta, s'obté un valor del coeficient de transferència electrònica, α , de 0.27.

El valor del coeficient de transferència electrònica estimat a partir de la variació de la velocitat d'escombrat ($\alpha = 0.27$) indica que es tracta d'una transferència electrònica intrínsecament lenta indicant un canvi estructural important durant l'etapa de transferència electrònica i un procés d'evolució química posterior.

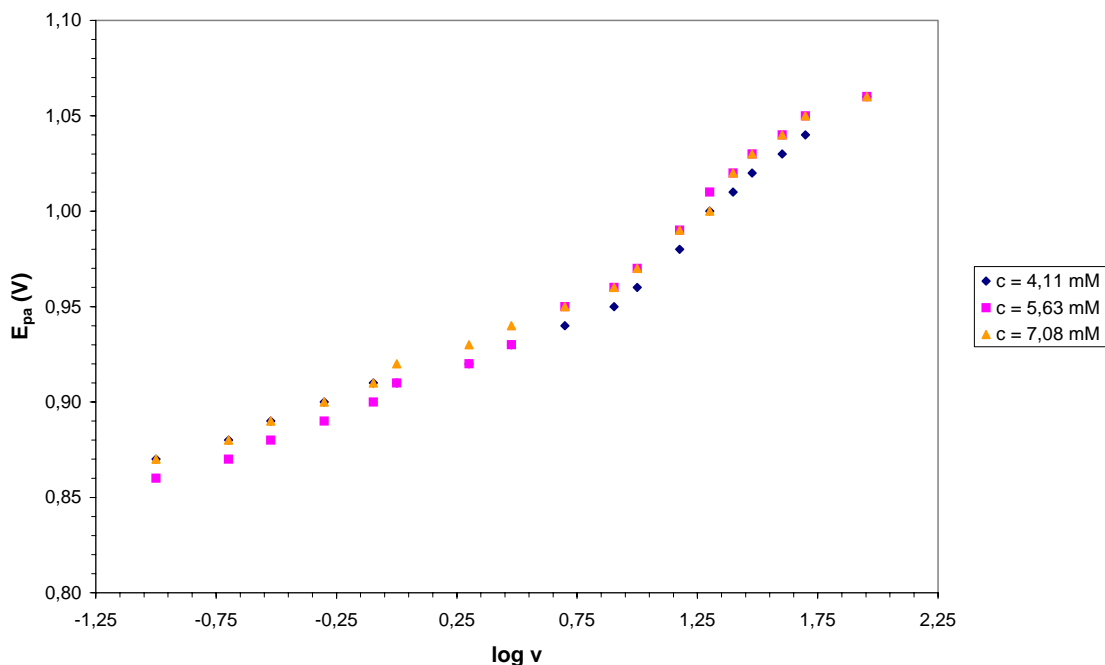
El comportament descrit en el primer tram de velocitats s'ajusta a un procés global descrit per un control mixt entre l'etapa de transferència electrònica i la reacció química associada. Per altra banda en el segon tram de velocitats d'escombrat, en que l'etapa química no influeix sobre la transferència electrònica, el pendent de la recta és característic d'un procés controlat per la transferència electrònica lenta.

k_s^{ap} i k .

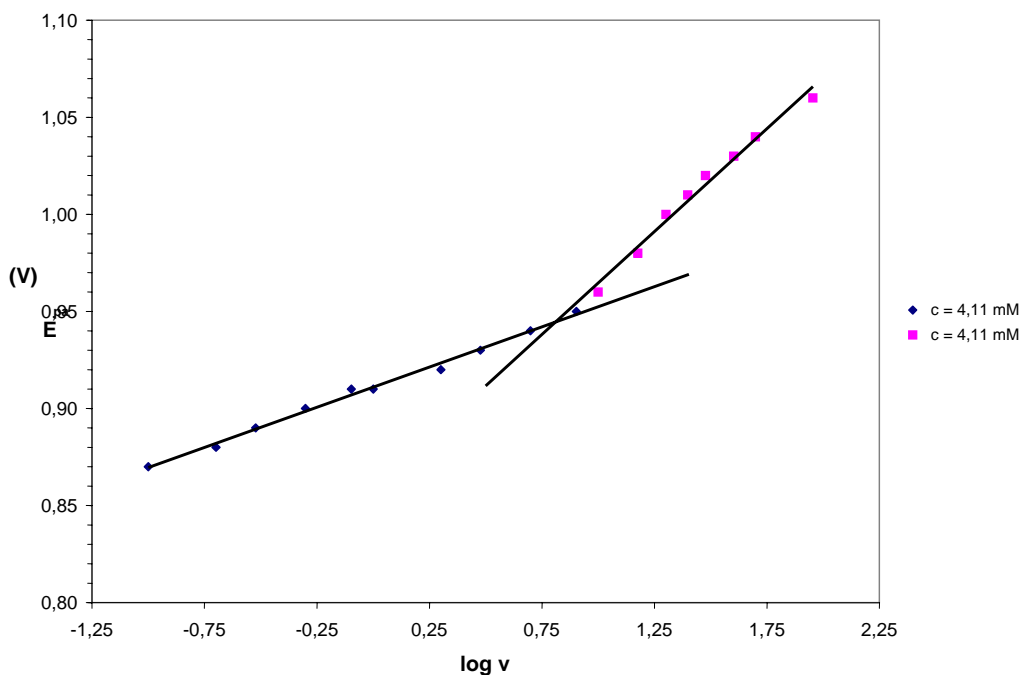
Coneixent la velocitat a la que s'atura la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica i treballant en l'interval de velocitats d'escombrat de potencial en el que només s'observa l'etapa de transferència electrònica es pot estimar el valor la constant cinètica, k_s^{ap} .

Prenent $\alpha = 0.27$, $E_{pa} = 1.03$ V i $E^0 = 0.87$ V, $k_s^{ap} = 4.8 \times 10^{-3}$ cm s⁻¹.

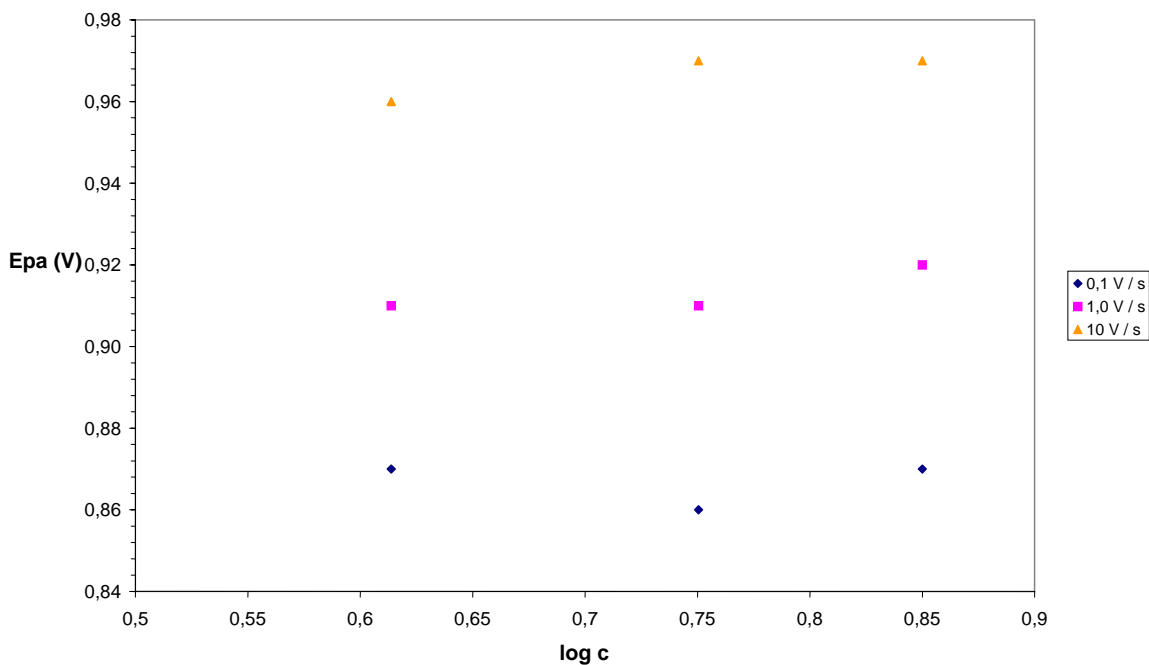
Els experiments voltamètrics a diferents concentracions de substància electroactiva, **44**, (Gràfica 4.3), no mostren una dependència dels valors de potencial de pic amb la concentració característic d'una reacció química de primer ordre associada a l'etapa de transferència electrònica.



Gràfica 4.1. Representació gràfica dels valors de E_{pa1} de la *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, **44** amb la velocitat d'escombrat de potencial de dissolucions de concentracions entre 4.11 – 7.08 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.



Gràfica 4.2. Representació gràfica dels valors de E_{pa1} de la N,N,N',N' -tetrametiletilendiamina, **44** amb la velocitat d'escombrat de potencial a una concentració 4.11 mM en $\text{DMF} + \text{TBABF}_4$ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$). Elèctrode de referència: SCE.



Gràfica 4.3. Representació gràfica de la variació dels valors de E_{pa} amb la concentració de N,N,N',N' -tetrametiletilendiamina, **44**, a diferents velocitats d'escombrat de potencial en un interval de concentracions $4.11 - 7.08 \text{ mM}$ en $\text{DMF} + \text{TBABF}_4$ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$). Elèctrode de referència: SCE.

Els resultats presentats a la Gràfica 4.3 permeten concloure que la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica és de primer ordre, per tant la constant cinètica, k , es pot estimar a partir de l'equació 1.10 (veure Annex d'Electroquímica), i prenent $\lambda = 0.1$, $k = 60 \text{ s}^{-1}$.

$$\frac{\Delta E_{pa}}{i_{pa}} \propto \frac{1}{c\sqrt{v}}$$

Analitzant les dades experimentals obtingudes en els experiments voltamètrics (Taula 4.1) i comparant-les amb les determinades per una amina alifàtica terciària qualsevol com les descrites al Capítol 1, **1 – 6**, s'observen les següents diferències significatives entre tots dos grups:

1. El número d'electrons transferits en la primera etapa de transferència electrònica de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, és superior a 1.0. D'acord amb el mecanisme descrit per les amines terciàries que s'oxiden electroquímicament a través de transferències monoelectròniques (Capítol 1), caldria esperar que si només s'oxida un dels àtoms de nitrogen el número d'electrons es mantingués en 1. Per tant, cal considerar diverses possibilitats per explicar la transferència de 1.6 – 1.5 electrons que es discuteixen a continuació:
 - (1) La primera possibilitat contemplada és que tots dos àtoms de nitrogen s'oxidin simultàniament al mateix valor de potencial ja que tots dos grups amino de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, són equivalents. En aquest cas, el senyal voltamètric hauria de ser bielectrònic fins i tot als valors de velocitat d'escombrat de potencial en que s'observa la reversibilitat de la primera ona. En canvi, el número d'electrons disminueix progressivament i és igual a 1 quan es comença a observar la reversibilitat dels voltagrames.
 - (2) Cal considerar la possibilitat que alguna espècie que s'estigui formant en l'etapa química posterior a la primera transferència monoelectrònica sigui oxidable al mateix valor de potencial que la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**. Aquesta possibilitat explicaria la disminució progressiva en el número d'electrons en augmentar la velocitat d'escombrat de potencial fins a assolir la reversibilitat parcial dels voltagrames.

2. Si es comparen els valors de les amplades del primer pic anòdic amb el d'una amina terciària com les descrites al Capítol 1, s'observa un augment considerable de l'amplada dels voltatges per la *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, **44**, que en l'interval de velocitats d'escombrat de treball oscil·len entre 107 – 180 mV. Dues possibilitats podrien explicar l'amplada considerable dels voltatges:

(1) L'amplada del voltatge es podria justificar si consideréssim que l'etapa de transferència electrònica és molt lenta. Tot i així, l'efecte de la reacció química posterior hauria de disminuir el valor de $\Delta E_{p1/2}$ quan el voltatge és irreversible, a baixes velocitats d'escombrat de potencial.

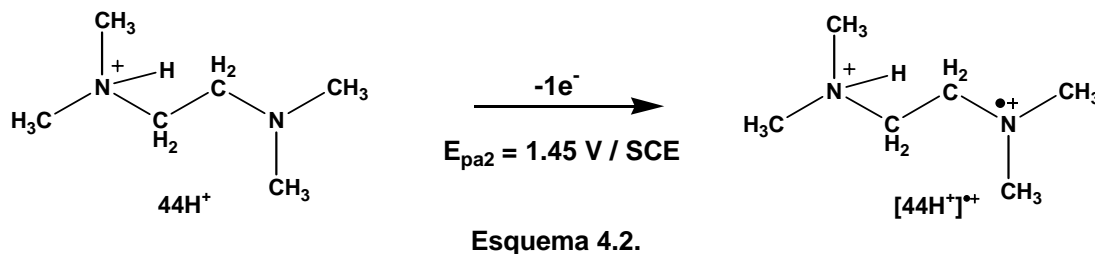
(2) Una altra explicació seria que hi hagués més d'un procés de transferència electrònica en un interval de potencial petit, de l'ordre de 100 mV i que no permet distingir les dues ones responsables d'aquest pic anòdic amb una intensitat que correspon ~ 1.5 electrons per molècula de diamina i amb una $\Delta E_{pa1} = 107 \text{ mV a } 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

Segona Ona.

Voltametria Cíclica en presència d'àcid (Figura 4.3).

- a) Addició d'àcid perclòric en una relació molar 1.0 : 0.5. (Figura 4.3b). L'addició d'aquesta quantitat de H^+ hauria de donar lloc a una dissolució que conté un 50 % de $\mathbf{44H}^+$ i un 50 % de **44**. L'addició d'aquesta quantitat d'àcid provoca la disminució de la intensitat del primer pic d'oxidació, $E_{pa1} = 0.86 \text{ V / SCE}$, fins al voltant del 65 % de la inicial així com un augment en la intensitat anòdica de la segona transferència electrònica, $E_{pa2} = 1.45 \text{ V / SCE}$.
- b) Addició d'àcid perclòric en una relació molar 1.0 : 1.0. (Figura 4.3c). Provoca la desaparició pràcticament total de la primera ona observant-se només en aquest cas un senyal voltamètric d'intensitat residual mentre que el segon pic d'oxidació assolix una intensitat corresponent a la d'un procés monoelectrònic.
- c) Addició d'àcid perclòric en una relació molar 1.0 : 2.0. (Figura 4.3d). Provoca la desaparició de totes dues senyals d'acord amb el fet experimental provat anteriorment que demostra que les sals d'amoni quaternàries no són electroactives en el rang de potencials de treball fins a 1.70 V / SCE.

L'addició de quantitats conegudes d'àcid perclòric tant com s'ha resumit permet concloure que el segon pic és degut a l'oxidació de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina monoprotonada, 44H^+ com s'indica a l'esquema següent:



Per tant, aquest resultat experimental confirma que la reacció química associada a la primera etapa de transferència electrònica és la desprotonació del catió radical generat en una primera transferència electrònica.

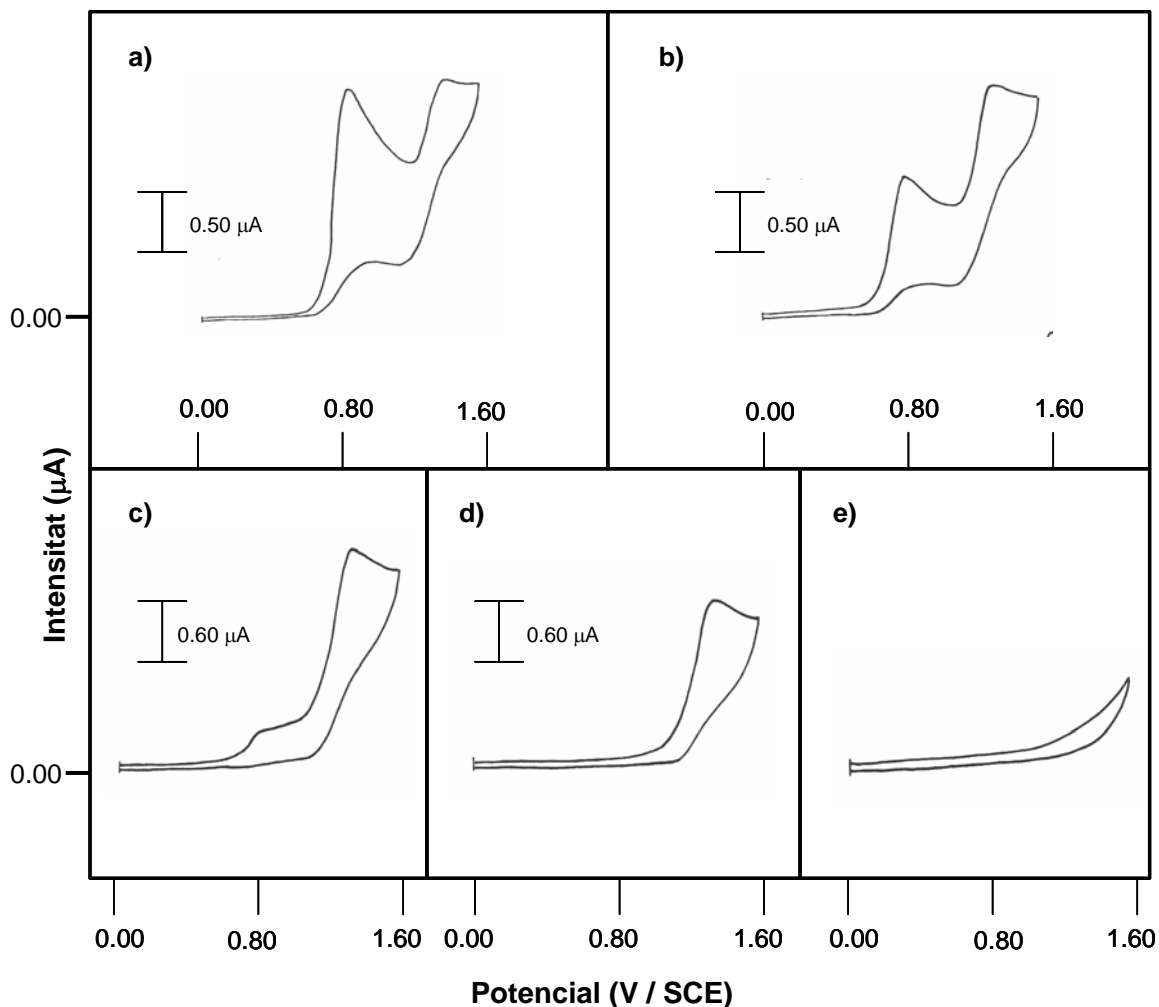


Figura 4.3. Voltmetria Cíclica d'una dissolució 8.25 mM la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, a 0.1 V s^{-1} en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 1 \text{ mm}$), a) en absència de protons, b) 0.5 equivalent de HClO₄, c) 1.0 equivalent de HClO₄, d) 1.5 equivalents de HClO₄ i e) 2.0 equivalents de HClO₄. Elèctrode de referència: SCE.

Voltametria cíclica en presència de base.

Els experiments d'addició d'àcid perclòric *in situ* a dissolucions de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, confirmen que la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica és la desprotonació del catió radical format i que els protons generats reaccionen amb la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina de partida, **44**, ($(pK_a)_{ACN} \approx 15 - 16$ ⁸, $(pK_a)_{H_2O} \approx 8 - 9$) donant lloc a l'espècie **44H⁺** que s'observa per Voltametria Cíclica a 1.45 V / SCE. Si fos possible evitar la reacció de protonació de la diamina de partida caldria esperar que la primera ona augmentés la seva intensitat de pic i a l'hora s'hauria d'observar la desaparició de la segona ona anòdica.

Com ja s'ha indicat en el capítol anterior, s'ha escollit com a base la *n*-hexilamina ($(pK_a)_{ACN} \sim 17 - 19$ ⁸) que s'oxida a un potencial més positiu ($E_{pa}(n\text{-HexNH}_2) = 1.36$ V / SCE) que la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, i a més és una base lleugerament més forta.⁸

En afegir *n*-hexilamina a una dissolució 8.25 mM de **44** en DMF + TBABF₄ 0.1 M en una relació molar 1.0 : 1.0 s'observa en un voltagrama a 0.1 V s⁻¹ la desaparició del segon pic anòdic de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendimina, **44**, així com l'augment de la primera transferència electrònica fins a una intensitat de pic que es correspon amb la transferència de 2.4 electrons per molècula de **44**. Si es continua augmentant la velocitat d'escombrat de potencial el número d'electrons es manté entre 2.4 – 2.0 fins que la reversibilitat de la primera senyal voltamètrica es comença a observar parcialment reversible a 15 V s⁻¹. Una vegada assolida la reversibilitat el numero d'electrons es manté en 1.0. L'addició de més quantitat de base distorsiona completament el voltagrama i no és possible extreure'n conclusions fiables. Els resultats obtinguts amb l'addició de ^tBuOK dona lloc a resultats anàlegs

La Taula 4.2 següent resumeix els resultats obtinguts en els experiments de Voltametria Cíclica en dissolucions de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, en presència d'un equivalent de *n*-hexilamina en DMF + TBABF₄ 0.1 M.

Velocitat ($V s^{-1}$)	$E_{pa,1}$ (V)	$E_{pc,1}$ (V)	E_1^0 (V)	$\Delta E_{p1/2}$ (mV)	α_1	n_1
0.1	0.88	----	----	110	0.42	2.4
0.2	0.89	----	----	115	0.40	2.4
0.3	0.89	----	----	115	0.40	2.4
0.5	0.90	----	----	120	0.38	2.3
0.8	0.91	----	----	125	0.37	2.3
1.0	0.92	----	----	133	0.34	2.3
2.0	0.93	----	----	133	0.34	2.3
3.0	0.94	----	----	133	0.34	2.2
5.0	0.96	----	----	141	0.32	2.2
8.0	0.98	----	----	141	0.32	2.2
10.0	0.99	----	----	150	0.31	2.1
15.0	1.03	0.71	0.87	160	0.29	1.5
20.0	1.04	0.71	0.88	160	0.29	1.5
25.0	1.05	0.70	0.88	165	0.28	1.2
30.0	1.06	0.69	0.88	165	0.28	1.2
40.0	1.07	0.68	0.88	170	0.27	1.0
50.0	1.08	0.68	0.88	175	0.26	0.9
90.0	1.13	0.64	0.89	185	0.25	0.9

Taula 4.2. Característiques dels voltatges d'una dissolució 8.25 mM de *N,N,N',N'*-tetrametilendiamina, **44**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M en presència de *n*-hexilamina en una relació molar 1.0 : 1.0 en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 1 mm). Elèctrode de referència: SCE.

Les diferències principals respecte els resultats obtinguts en els experiments voltamètrics en absència de base és l'augment significatiu en la intensitat de pic fins a assolir la corresponent a l'esperada per a un procés bielectrònic.

ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT.

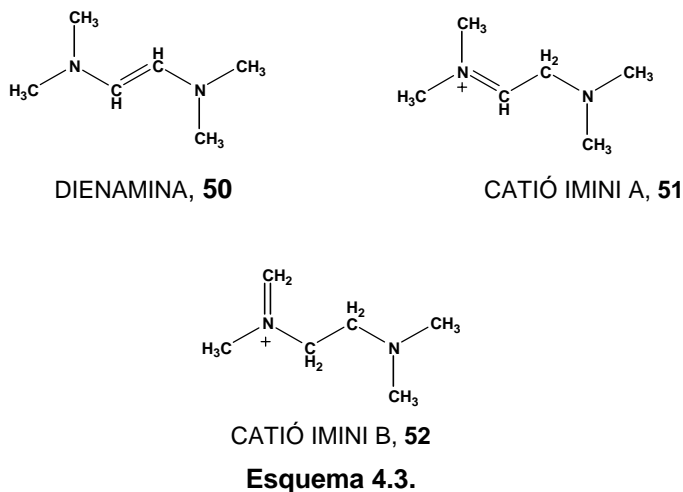
Si tenim en compte el mecanisme determinat prèviament per les monoamines alifàtiques terciàries, **1 – 6**, és lògic suposar que la desprotonació té lloc sobre el carboni en posició α respecte del nitrogen. Ara però cada grup amino té dos tipus de carbonis en posició α no equivalents i, per tant, per tal de determinar quin és el que dona lloc a la reacció química s'han realitzat experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat per determinar la naturalesa dels productes obtinguts i que es descriuen en apartats posteriors. A més els experiments d'electròlisi exhaustiva han d'indicar també si hi ha algun altre tipus de reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica per comparació amb el cas de les diamines alifàtiques secundàries, **25 – 33**.

L'electròlisi exhaustiva d'una dissolució 20.0 mM de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, s'ha realitzat en DMF + LiClO₄ 0.1 M aplicant un potencial 20 mV superior al de la primera transferència electrònica, 0.88 V / SCE. Després de passar una quantitat de corrent equivalent a 1.3 F s'observa en un voltograma al final de l'electròlisi un únic pic d'oxidació coincidint amb el potencial de pic de la segona transferència electrònica de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, 1.45 V / SCE i que correspon a l'oxidació de la diamina monoprotionada, **44H⁺**, d'acord amb l'etapa química posterior a la transferència electrònica que consisteix en la desprotonació del catió radical.

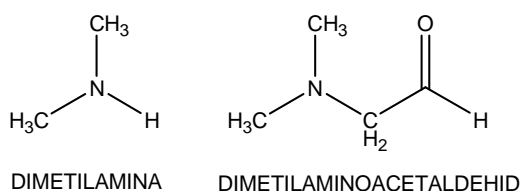
La dissolució electrolitzada sense tractament previ s'analitza per Voltametria Cíclica, mesurant l'alçada del senyal anòdic que apareix en el voltograma final és possible estimar la quantitat de diamina monoprotionada, **44H⁺**, que resta en dissolució al final de l'electròlisi i que correspon al voltant del 50 % de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, inicial. És a dir, es recupera un 50 % de la diamina de partida, **44**.

Aquesta mateixa dissolució electrolitzada s'analitza per ESI+ mostrant dos pics de $m/z = 117$ i $m/z = 115$ respectivament. El pic de $m/z = 117$ correspon a la diamina de partida monoprotionada, **44H⁺**. La quantificació de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina monoprotionada, **44H⁺**, per ESI+ ha estat possible mitjançant la realització de patrons de concentració coneguda mesurats en les mateixes condicions de treball que la mostra electrolitzada que es vol analitzar. Per a l'espècie de $m/z = 115$, cal

considerar tres possibles productes com a responsables d'aquesta nova espècie i que són les que es mostren a continuació (Esquema 4.3):



Per tal de determinar quina és l'espècie responsable del pic detectat per ESI+ de $m/z = 115$ en la dissolució electrolitzada, s'han realitzat extraccions líquid – líquid. A la mostra electrolitzada s'hi afegeixen 10 mL d'aigua basificada amb NaOH i s'extreuen els productes neutralitzats amb un dissolvent orgànic, en aquest cas toluè. La fase orgànica és analitzada posteriorment per cromatografia de gasos – espectrometria de masses i es detecten com a productes la dimetilamina i el dimetilaminoacetaldehid.



Aquests dos productes detectats poden venir de la hidròlisi de la dienamina, **50**, o del catió imini A, **51**, presentats a l'esquema 4.3. Per tant, els productes identificats per CG – EM permeten confirmar que la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica és la desprotonació del carboni α situat a la cadena interlineal entre tots dos grups amino funcionals. Els resultats d'electròlisi presentats a la Taula 4.3 mostren que s'obté el catió imini A, **51**, en un 35 % de rendiment.

Els experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat, Taula 4.3, s'han realitzat també en presència d'un equivalent de base (*n*-hexilamina o ^tBuOK). La càrrega passada en aquest cas és de 2.3 F i els productes obtinguts després del procés electroquímico són

el mateixos que en absència de *n*-hexilamina. Els rendiments han augmentat en aquest cas considerablement i es recupera tan sols un 12 % de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, en la seva forma protonada, **44H⁺**, mentre que la resta correspon al producte de $m/z = 115$.

DIAMINA	CONDICIONS	DH ⁺ RECUPERADA	CATIÓ IMINI (%)
44	Absència de base	65	35
44	<i>n</i> -HexNH ₂ 1.0 : 1.0	20	80

Taula 4.3. Resultats obtinguts en els experiments d'electròlisi de la *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, **44**, en absència i presència de *n*-hexilamina.

PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME.

El mecanisme que es proposa per explicar l'oxidació de **44** d'acord amb els resultats de Voltametria Cíclica i d'Electròlisi a Potencial Controlat és de tipus ECE, dues etapes de transferència electrònica separades per una reacció química amb $E_2^0 \leq E_1^0$, i es mostra a l'esquema 4.4.

En una primera etapa de transferència electrònica, (1), es genera el catió radical que posteriorment donarà lloc a la reacció química per desprotonació d'un dels carbonis en posició α respecte del grup amino, (2), d'acord amb el comportament observat per les amines alifàtiques terciàries. Els experiments d'electròlisi a potencial controlat permeten concloure que la desprotonació té lloc sobre el carboni α que perd el protó és el situat en la cadena alquímica lineal que connecta els dos grups amino terciaris.

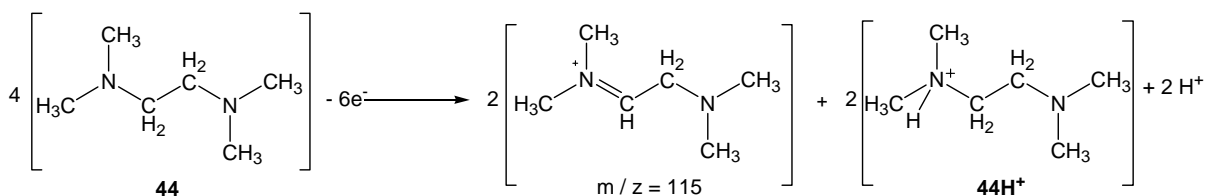
El radical generat en l'etapa química posterior a l'etapa de transferència electrònica evoluciona a través d'una reacció de desproporció recuperant-se una molècula de diamina de partida i donant lloc a una dienamina, (3), tal i com s'ha descrit en el cas de les monoamines alifàtiques terciàries en el Capítol 1.

Les enamines que provenen d'una amina alifàtica terciària no s'oxiden en el rang de potencial, però en el cas de l'oxidació de polienamines, Andrieux va realitzar un estudi mecanístic i els resultats d'aquest treball mostren que aquestes espècies són més fàcilment oxidables que la diamina de partida i donen lloc a la formació de cations

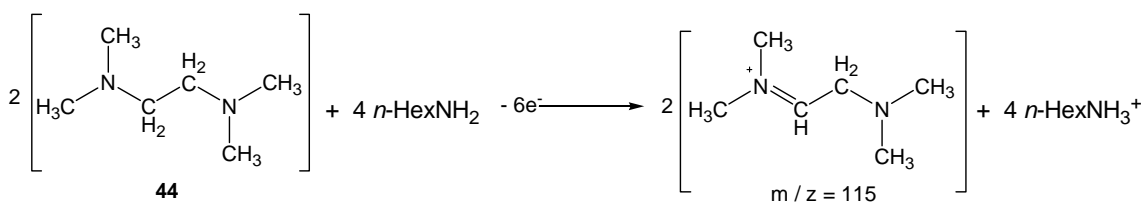
radicals i dications estables detectats per Voltametria Cíclica. En els experiments d'electròlisi d'aquestes dienamines s'obtenen els productes de desproporció del dicatió.

D'acord amb els resultats d'aquests autors,¹² proposem l'oxidació bielectrònica de la dienamina per formar el dicatió diimini (4a i 4b). Aquest dicatió, amb $m/z = 57$, no ha estat detectat en cap cas per ESI+. El dicatió pot reaccionar amb la dienamina formant un catió radical (5), que a la vegada pot evolucionar al catió imini B, **52** ($m/z = 115$), (6), postulat per els resultats d'electròlisi.

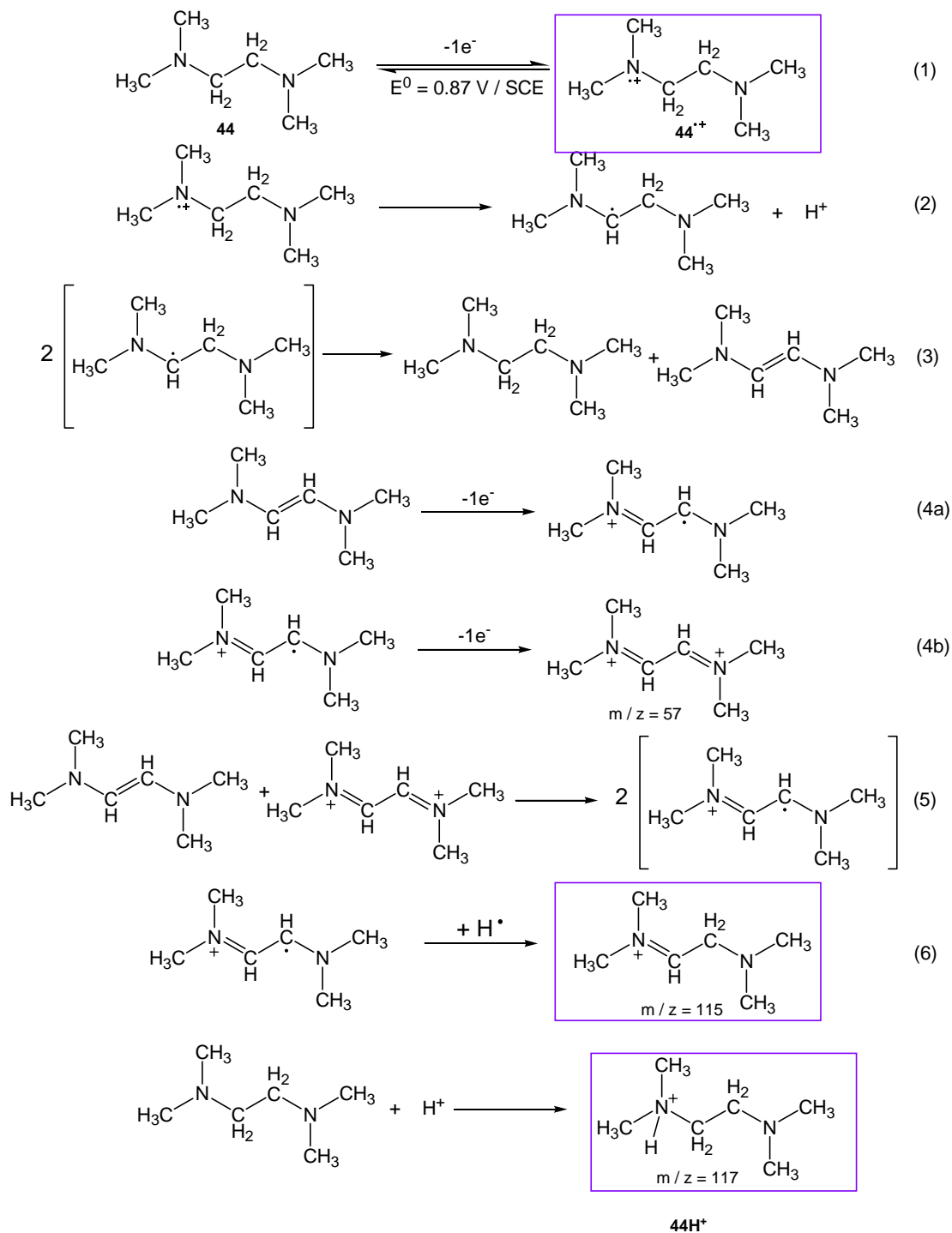
D'acord amb aquest esquema mecanístic, el procés global implicaria la transferència de 1.5 electrons per molècula de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, **44**, de partida:



En presència de *n*-hexilamina, més bàsica que la *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, **44**, en una relació molar 2.0 : 1.0 el número d'electrons implicats en el procés global seria 3.0 electrons per molècula de diamina de partida:



Per tant, en absència de *n*-hexilamina, els protons generats en l'etapa química posterior a la primera transferència electrònica consumirien la *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, **44**, o la dienamina també susceptible de protonar-se. En aquest cas el número d'electrons consumits seria 1.5 o inferior depenent del grau de protonació. En canvi en afegir *n*-hexilamina fins a una relació molar 2.0 : 1.0 el número d'electrons transferits seria 3.0. En les nostres condicions experimentals el número d'electrons està entre 1.5 – 2.4, ja que en cap cas es treballa amb una quantitat de base que superi la relació molar 1.0 : 1.0.



Esquema 4.4.

ALTRES DIAMINES TERCIÀRIES.

Els paràmetres termodinàmics i cinètics obtinguts per aquestes espècies, **45** – **46**, es resumeixen a la Taula 4.4 (s'inclou la **44** a efectes comparatius):

DIAMINA	E_{pa1} (V)	E_1^0 (V)	ΔE_{pa1} (mV)	k_s^{ap} (cm s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
44	0.87	0.88	107	4.8×10^{-3}	60
45	0.98	0.96	110	5.6×10^{-3}	75
46	0.97	0.94	110	4.5×10^{-3}	80

Taula 4.4. Paràmetres termodinàmics i cinètics característics dels voltatges de les diamines amb dues o tres unitats –CH₂– en la cadena alifàtica que connecta els dos grups amino funcionals.

La Taula 4.5 resumeix els rendiments dels experiments d'electròlisi de **44** i **45** en les diferents condicions de treball emprades:

DIAMINA	CONDICIONS	DH ⁺ RECUPERADA	CATIÓ IMINI (%)
44	Absència de base	55	45
44	<i>n</i> -HexNH ₂ 1.0 : 1.0	20	80
45	Absència de base	60	40
45	<i>n</i> -HexNH ₂ 1.0 : 1.0	15	85
46	Absència de base	68	
46	<i>n</i> -HexNH ₂ 1.0 : 1.0	25	75

Taula 4.5. Rendiments dels experiments d'electròlisi exhaustiva en diferents condicions de les espècies **44** – **46**.

En tots els casos el número d'electrons implicats en la primera ona d'oxidació és superior a la unitat, amb valors que oscil·len entre 1.5 – 1.6 electrons per molècula de diamina inicial. Aquesta intensitat de pic superior a la d'un procés monoelectrònic s'explica en tots els casos a través d'un mecanisme com el proposat per a la *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, **44** on la dienamina formada en les etapes químiques posteriors a la transferència electrònica es oxidable en el rang de potencials de treball.

En conclusió totes les diamines alifàtiques terciàries amb dos o tres unitats $-CH_2-$ formant la cadena alquíllica que connecta els dos grups amino funcionals s'oxiden a través d'un mecanisme de tipus ECE, és a dir, dues etapes de transferència electrònica separades per una reacció química amb $E_2^0 \leq E_1^0$.

B. ESTUDI DEL MECANISME D'OXIDACIÓ DE DIAMINES R₂NCH₂NR₂.

Totes les diamines alifàtiques incloses en aquest grup, **47** – **49** (Esquema 4.1), presenten el mateix comportament electroquímic. En tots tres casos, un primer escombrat en la zona de potencials anòdics fins a 1.70 V / SCE mostra una única ona d'oxidació a un valor de potencial de pic oscil·lant entre 1.05 – 1.10 V / SCE. Aquest valor de potencial és superior al que caldria esperar si tenim en compte els potencials d'oxidació obtinguts anteriorment per les monoamines alifàtiques terciàries. La Taula 4.6 mostra els valors de potencial de pic obtinguts per aquestes tres espècies a una velocitat de variació de potencial de 0.1 V s⁻¹.

DIAMINA	E _{pa,1} (V) (0.1 V s ⁻¹)	E ₁ ⁰ (V)	ΔE _{p1/2} (mV) (0.1 V s ⁻¹)	α ₁	n ₁
47	1.05	1.07	120	0.39	1.7
48	1.08	1.09	125	0.36	1.7
49	1.05	-----	115	0.40	1.8

Taula 4.6. Paràmetres termodinàmics i cinètics associats al procés d'oxidació de les diamines **47** – **49**.

Les diamines terciàries descrites en aquest capítol, **47** – **49**, són les úniques diamines alifàtiques que presenten una única ona d'oxidació en el rang de potencials de treball fins a 1.70 V / SCE tal i com indiquen les dades exposades a la Taula precedent. Tot i això l'amplada considerable del pic anòdic, 115 – 125 mV, així com la seva intensitat de pic (corresponent a la transferència de 1.7 – 1.8 electrons per molècula de diamina a baixes velocitats d'escombrat i que esdevé monoelectrònica quan s'arriba a observar la reversibilitat) fan pensar que com en el cas de la resta de diamines es tracta de dues etapes de transferència electrònica que no tenen lloc de manera simultània, mecanisme de tipus ECE amb E₂⁰ ≤ E₁⁰.

COMPORTAMENT ELECTROQUÍMIC DE LA 1,1'-METILEN-BIS-(3-METILPIPERIDINA), 47.

VOLTAMETRIA CÍCLICA EN ABSÈNCIA D'ÀCID.

Un voltagrama característic d'una dissolució 5.78 mM de 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina), **47** (Figura 4.7), a una velocitat de variació de potencial de 0.1 V s^{-1} en DMF + TBABF₄ 0.1 M presenta un sol pic d'oxidació amb una intensitat de pic que correspon a la transferència de 1.7 electrons i amb un valor de potencial de pic de a $1.05 \pm 0.01 \text{ V / SCE}$ en un primer escombrat cap a valors de potencial positius fins a 1.70 V / SCE (Figura 4.7). L'amplada del voltagrama és considerable fins i tot a baixes velocitats de variació de potencial, $\Delta E_{p1/2} = 120 \text{ mV}$, característica d'una etapa de transferència electrònica lenta o de dues etapes de transferència electrònica molt properes.

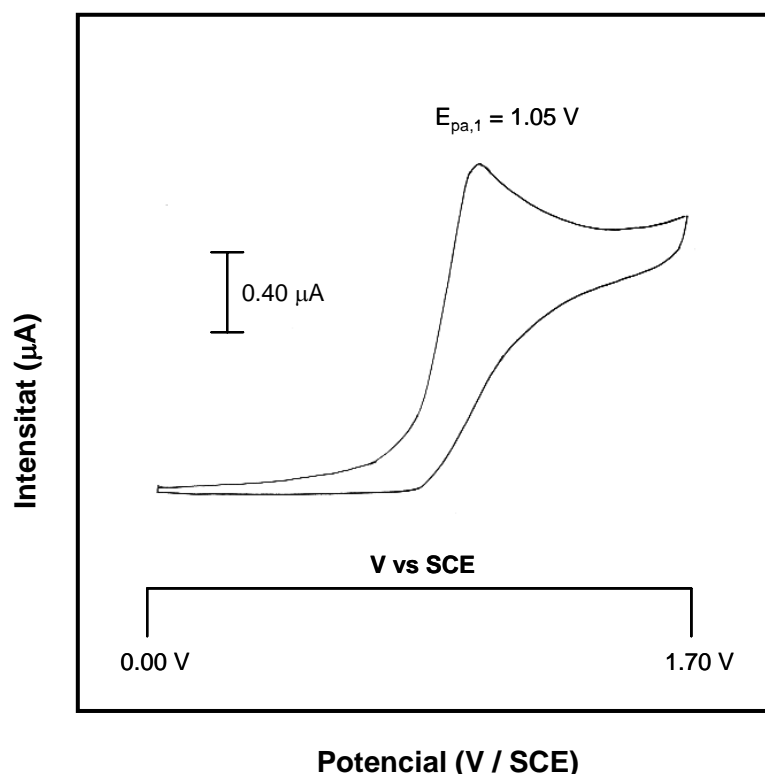


Figura 4.7. Voltagrama d'una dissolució 5.78 mM de 1,1'-metilenbispiperidina, **47**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni ($d = 0.5 \text{ mm}$) a una velocitat de variació de potencial de 0.1 V s^{-1} . Elèctrode de referència: SCE.

A baixa velocitat d'escombrat de potencial (Figura 4.8a) s'obté un voltograma irreversible químicament indicant l'existència d'una reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica, en canvi en augmentar la velocitat de variació de potencial fins a 10 V s^{-1} (Figura 4.8b) és possible la detecció del catió radical que indica que l'etapa de transferència electrònica i la reacció química associada tenen lloc mitjançant un procés seqüencial.

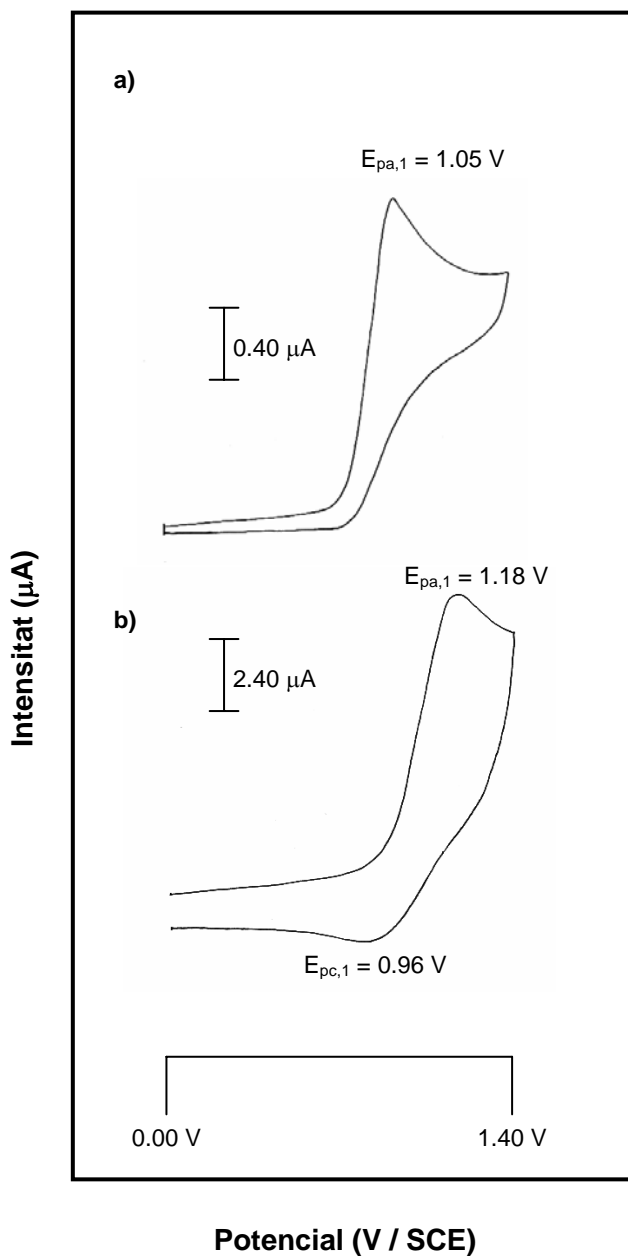


Figura 4.8. Voltagrames representatius d'una dissolució 5.78 mM de la 1,1'.metilenbis(3-metilpiperidina), **47**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri ($d = 0.5 \text{ mm}$), a a) 0.3 V s^{-1} i b) 10 V s^{-1} . Elèctrode de referència: SCE.

La Taula 4.7 presenta els paràmetres termodinàmics i cinètics que caracteritzen el pic anòdic de la 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina), **47**, en un rang de velocitats d'escombrat de 0.1 V s^{-1} a 50 V s^{-1} :

Velocitat (V s^{-1})	$E_{p_{a,1}}$ (V)	$E_{p_{c,1}}$ (V)	E_1^0 (V)	$\Delta E_{p_{1/2}}$ (mV)	α_1	n_1
0.1	1.05	----	----	120	0.38	1.7
0.2	1.06	----	----	120	0.38	1.7
0.3	1.07	----	----	120	0.38	1.7
0.5	1.08	----	----	125	0.36	1.7
0.8	1.09	----	----	125	0.36	1.6
1.0	1.10	----	----	130	0.35	1.6
2.0	1.11	----	----	130	0.35	1.6
3.0	1.13	----	----	135	0.34	1.4
5.0	1.15	----	----	140	0.33	1.4
8.0	1.17	0.96	1.07	150	0.30	1.2
10.0	1.18	0.95	1.07	150	0.30	1.2
15.0	1.21	0.95	1.08	160	0.29	1.1
20.0	1.23	0.93	1.08	170	0.27	1.1
25.0	1.24	0.92	1.08	175	0.26	1.1
30.0	1.26	0.90	1.08	180	0.25	1.0
40.0	1.27	0.89	1.08	180	0.25	1.0
50.0	1.28	0.87	1.08	180	0.25	1.0

Taula 4.7. Voltagrames d'una dissolució de **47**, 5.78 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 0.5 mm). Elèctrode de referència: SCE.

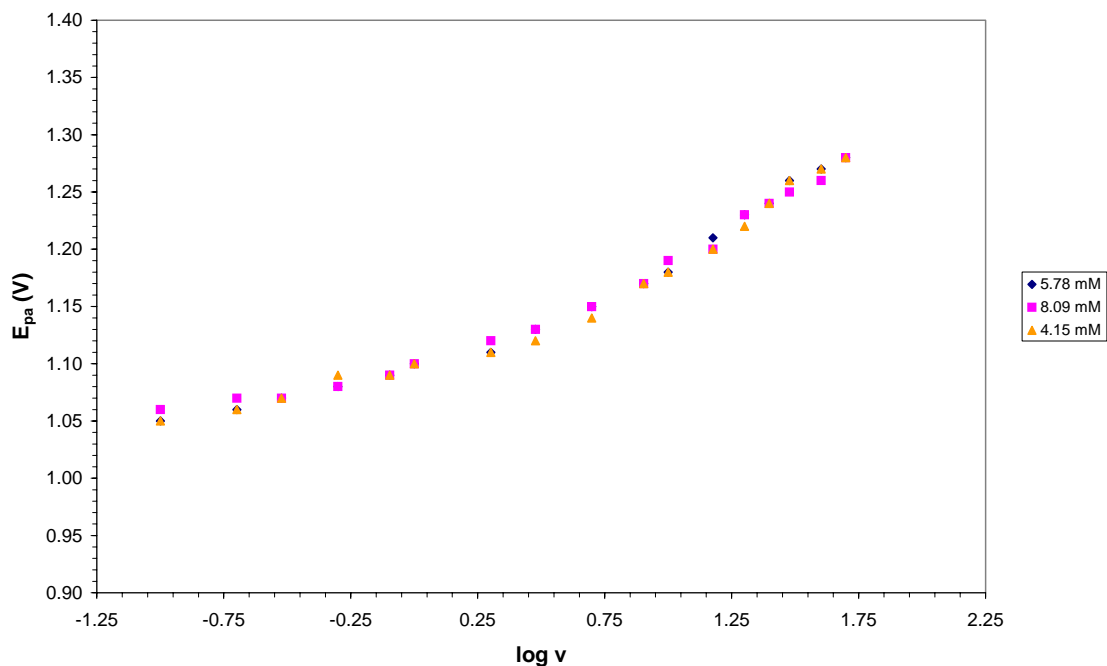
L'anàlisi de la variació en el número d'electrons al llarg dels experiments de voltametria cíclica presentats a la taula pot donar lloc a confusions i s'ha de tenir en compte que un voltagrama final mostra una disminució en la intensitat del senyal voltamètric de fins a un 75 % de l'inicial enregistrat en les mateixes condicions per tal de comparar-los. Això fa pensar que la disminució en la intensitat respecte de la inicial és deguda a la protonació de la diamina de partida que donaria lloc a una sal d'amoni quaternària no electroactiva en el rang de velocitats d'escombrat de treball. Això fa pensar que si fos possible evitar aquesta reacció àcid-base no desitjada el número d'electrons es mantindria constant en el rang de velocitats de variació de potencial de treball.

La reversibilitat parcial de l'ona d'oxidació a una velocitat de variació de potencial de 8.0 V s^{-1} ens ha permès determinar el potencial normal associat a la primera etapa de transferència electrònica a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic respectivament, $E_1^0 = 1.08 \text{ V / SCE}$.

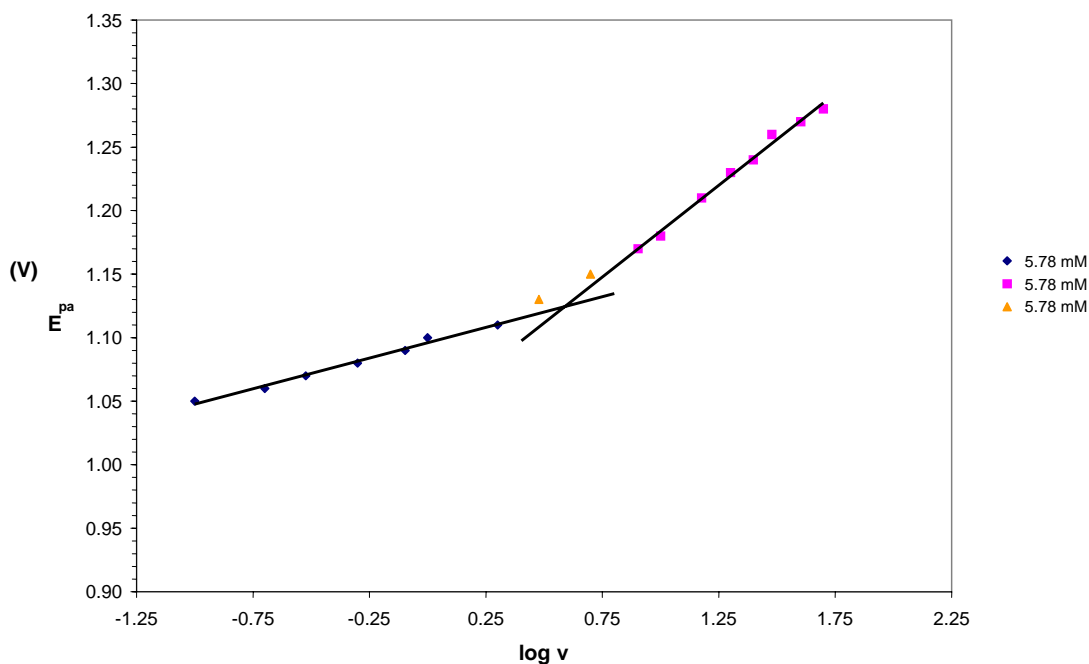
A baixes velocitats de variació de potencial la representació gràfica de $E_{pa,1}$ amb la velocitat de variació de potencial (Gràfiques 4.1 i 4.2) s'ajusta a una recta amb un $(\partial E_{pa,1} / \partial \log v) = 48 \text{ mV}$ típic d'un procés EC on l'etapa de transferència electrònica és lenta i hi ha un control mixt entre l'etapa de transferència electrònica i la reacció química associada. A velocitats de variació de potencial superiors, quan no hi ha l'efecte de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica, el pendent de la recta és de 140 mV indicant que la transferència electrònica és lenta amb un valor del coeficient de $\alpha = 0.21$.

Coneixent la velocitat a la que s'atura la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica i treballant en l'interval de velocitats d'escombrat de potencial en el que només s'observa l'etapa de transferència electrònica es pot estimar el valor la constant cinètica, k_s^{ap} . Prenent $\alpha = 0.21$, $E_{pa} = 1.05 \text{ V}$ i $E^0 = 1.08 \text{ V}$: $k_s^{ap} = 3.2 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$.

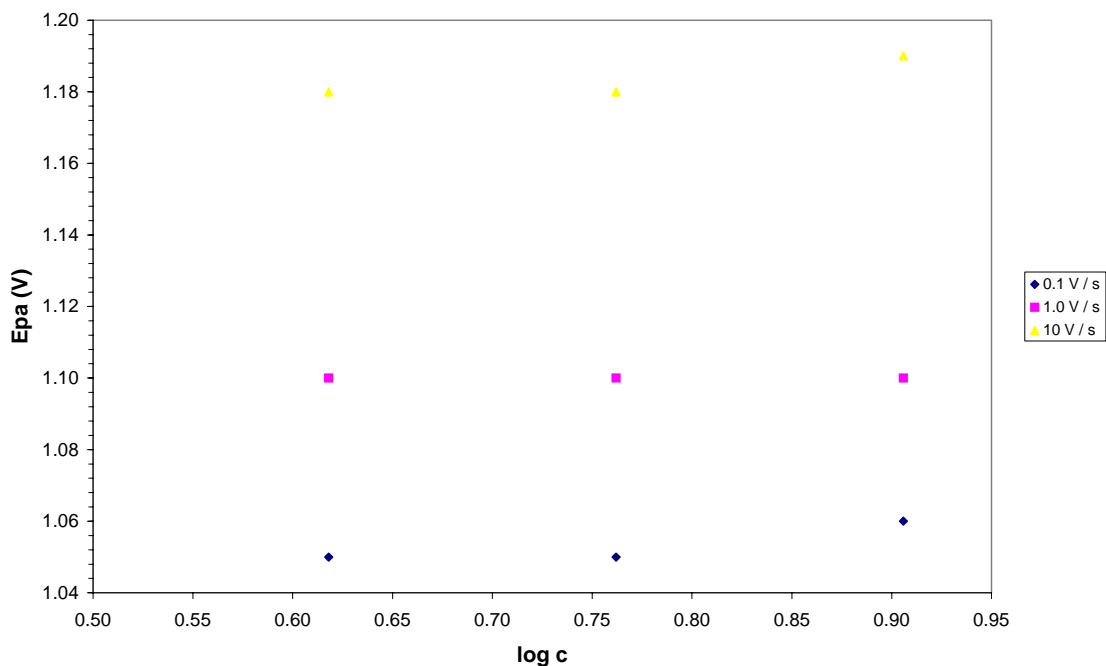
Els experiments voltamètrics a diferents concentracions de substància electroactiva, **47**, no mostren una dependència dels valors de potencial de pic amb la concentració (Gràfica 4.6), característic d'una reacció química de primer ordre associada a l'etapa de transferència electrònica, $k = 60 \text{ s}^{-1}$.



Gràfica 4.4. Representació de E_{pa} vs. $\log v$ de 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina), **47**, en un interval de concentracions 4.05 – 8.09 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M, sobre elèctrode de carboni vitri (d = 0.5 mm). Elèctrode de referència: SCE.



Gràfica 4.5. Representació de E_{pa} vs. $\log v$ de la 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina), **47** 5.78 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M sobre elèctrode de carboni vitri (d = 0.5 mm). Elèctrode de referència: SCE.



Gràfica 4.6. Representació de E_{pa} vs. $\log c$ de la 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina), **47** en un interval de concentracions 4.15 – 8.09 mM en DMF + TBABF₄ 0.1 M, sobre elèctrode de carboni vitr ($d = 0.5$ mm). Elèctrode de referència: SCE.

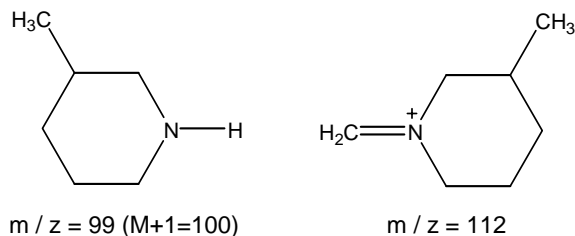
VOLTAMETRIA CÍCLICA EN PRESENCIA D'ÀCID.

L'addició de quantitat conegudes d'àcid perclòric a una dissolució de **47** en DMF + TBABF₄ 0.1 M té els següents efectes en la seqüència de voltagrames:

L'addició d'àcid perclòric en una relació molar 1.0 : 0.5 provoca una disminució de la intensitat anòdica fins a un 60 % de la inicial. Per altra banda l'addició d'àcid fins a una relació molar 1.0 : 1.0 resulta en la desaparició total del senyal voltamètric. Això indica que l'espècie **47H⁺** no és electroactiva en el rang de potencials fins a 1.70 V / SCE, probablement degut a l'efecte de la proximitat de la càrrega positiva sobre l'altre grup amoni. Per tant, cal destacar el diferent comportament comparat amb les espècies prèviament estudiades on, per exemple, **44H⁺**, s'oxida a 1.52 V / SCE.

Si aquesta dissolució de **47** en presència d'àcid perclòric en una relació molar 1.0 : 1.0 es deixa cinc minuts sota atmosfera d'argó, un nou pic anòdic irreversible amb un valor de $E_{pa} = 1.12$ V / SCE i amb una intensitat propera a la que correspondria a un procés monoelectrònic. Aquesta mostra ha estat analitzada posteriorment per ESI+ per comprovar si després de l'addició d'àcid perclòric hi ha algun tipus d'evolució de la

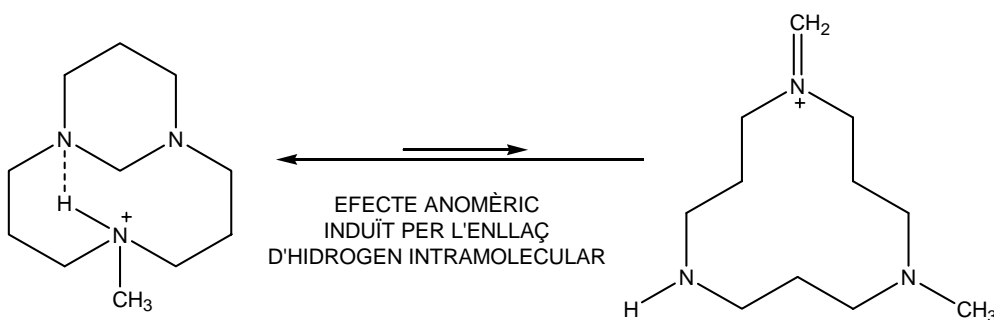
diamina de partida, **47**. Els resultats de l'anàlisi mostren la presència en dissolució de dues espècies de $m/z = 100$ i $m/z = 112$ respectivament assignades a les espècies mostrades a l'esquema 4.8. A més no es detecta cap pic degut a la presència de la diamina de partida, **47**.



Esquema 4.8.

L'extracció dels productes mitjançant extraccions líquid – líquid ha permès confirmar per cromatografia de gasos – espectrometria de masses que el l'espècie de $m/z = 100$ és l'amina secundària presentada a l'esquema 4.8.

A la bibliografia ¹³ es descriu l'efecte anomèric en espècies amb estructures del tipus N-C-N, per exemple és el cas del efecte anomèric induït per l'enllaç d'hidrogen (esquema 4.9):



Esquema 4.9.

Aquesta efecte per tant, explicaria l'evolució de la dissolució de **47** en afegir-hi un equivalent d'àcid perclòric.

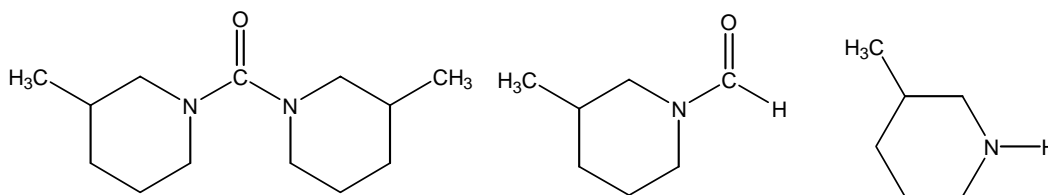
ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT.

S'han fet experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat aplicant un potencial de 1.10 V / SCE en DMF i LiClO₄ 0.1 M. Després de passar una càrrega de 1.7 F la intensitat és pràcticament nul·la, 2 mA.

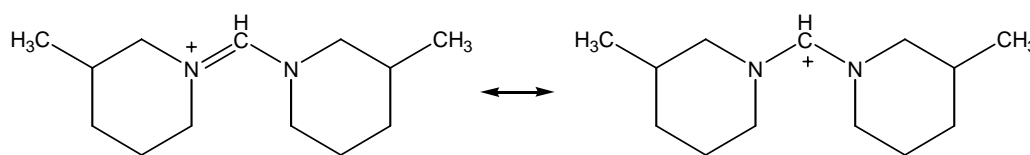
Sense tractament posterior, la dissolució electrolitzada és analitzada per ESI+. No es detecta la presència de cap espècie amb una relació $m/z = 210$ com correspondria al catió M+1 de la diamina de partida, **47**. La mostra analitzada per ESI+ mostra la presència de quatre espècies amb una relació $m/z = 306, 209, 112$ i 100.

Les espècies de $m/z = 100$ (corresponent al pic (M + 1)) i $m/z = 112$ ja han estat assignades prèviament en estudiar l'efecte d'addició d'àcid (Esquema 4.8). L'electròlisi s'ha realitzat en absència d'àcid i, per tant, la presència d'aquestes espècies indica que la reacció química de desprotonació del catió radical és altra vegada l'etapa química posterior a la transferència electrònica.

Si la mostra electrolitzada es tracta amb una dissolució aquosa bàsica i es realitzen extraccions líquid – líquid amb un dissolvent orgànic (toluè), l'anàlisi per cromatografia de gasos – espectrometria de masses mostra la presència de tres pics cromatogràfics assignats als següents productes:



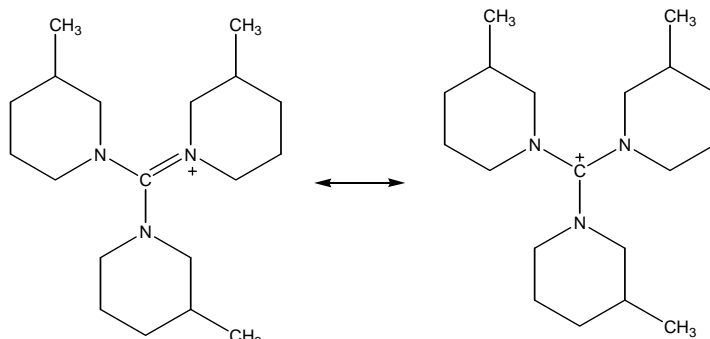
L'espècie detectada per ESI+ amb una relació $m/z = 209$ g mol⁻¹ podria correspondre a la presència d'un catió imini (Esquema 4.10):



CATIÓ IMINI ($m/z = 209$)

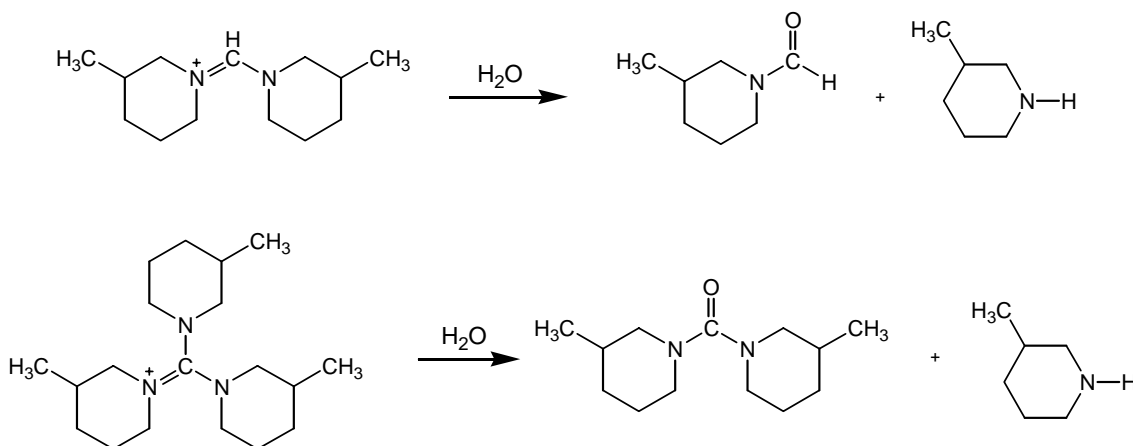
Esquema 4.10.

L'espècie amb una relació $m/z = 306$ ha estat assignada a un altre catió imini (Esquema 4.11):



Esquema 4.11.

La hidròlisi d'aquest cations imini donaria lloc a les espècies detectades per a la fase orgànica per cromatografia de gasos – espectrometria de masses (Esquema 4.12):



Esquema 4.12.

PROPOSICIÓ I DISCUSSIÓ DEL MECANISME.

El mecanisme proposat (Esquema 4.13) és de tipus ECE i consisteix en una primera etapa de transferència monoelectrònica, (1), seguida d'una reacció química de desprotonació del catió radical mitjançant el trencament de l'enllaç C_{α} -H, (2a). El radical generat ¹¹ en aquest cas és capaç de perdre un segon electró a diferència de la resta de radicals d'aquesta naturalesa obtinguts fins ara, (3). Això és degut probablement a que en aquest cas la deslocalització electrònica entre els tres àtoms

N-C-N és major i la densitat electrònica sobre el carboni més gran fent més fàcil el seu procés d'oxidació.

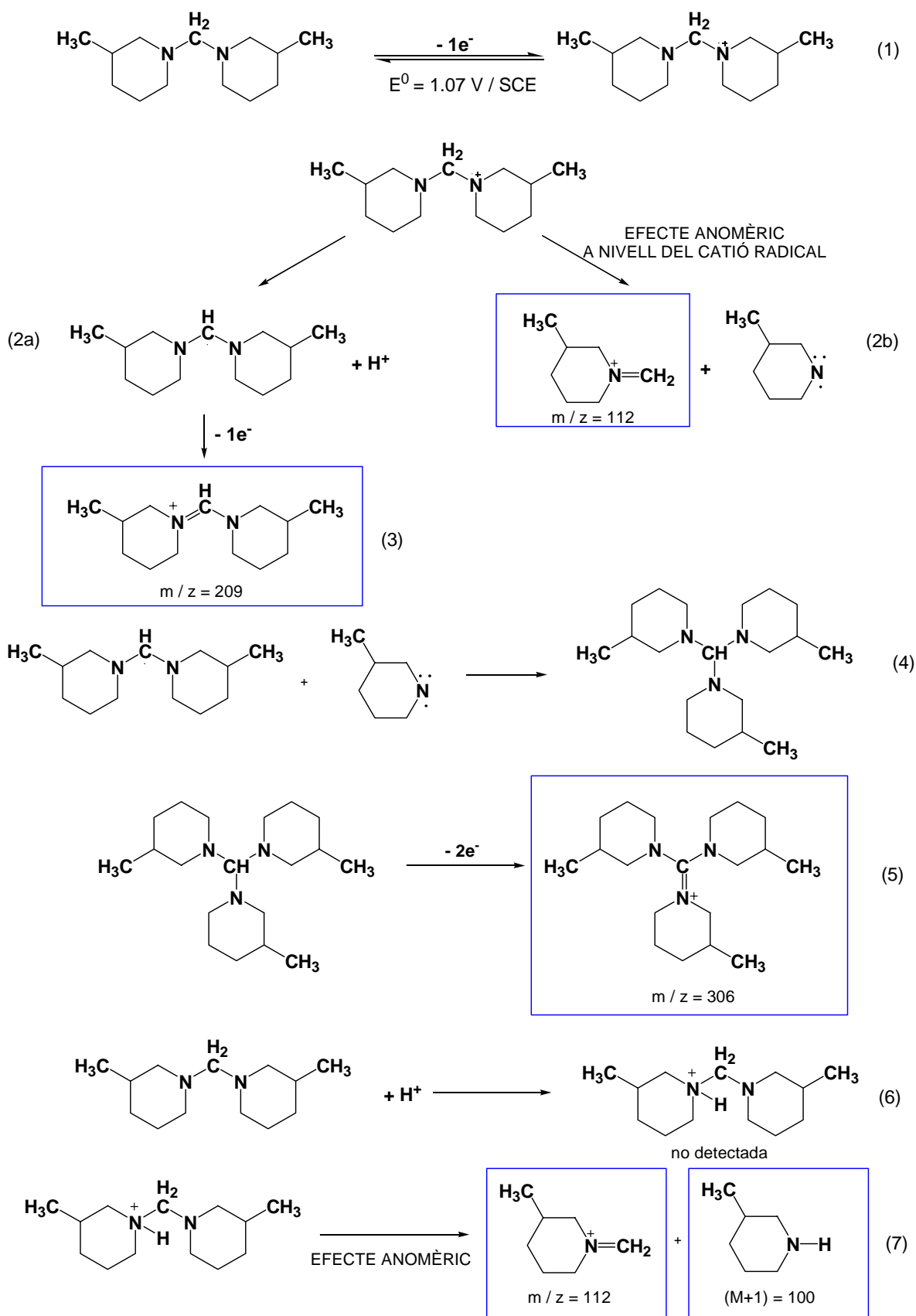
El H^+ generat en l'etapa de desprotonació del catió radical, (2), pot protonar la diamina de partida, (6). D'acord amb l'efecte anomèric ¹³ descrit per les espècies monoprotionades es generarà en dissolució el catió imini de $m/z = 112$ així com la 3-metilpiperidina ($m/z = 99$), (7).

Si suposem que aquest efecte anomèric és aplicable al catió radical (2b), en aquest cas es generarà altre vegada el catió imini de $m/z = 112$ així com un radical que pot col·lapsar (4) amb el radical generat per desprotonació del catió radical (2) formant una triamina que és capaç d'oxidar-se, (5), al potencial de treball donant la trienamina de $m/z = 306$.

D'acord amb aquest esquema es proposen dues vies mecanístiques (Esquema 4.13):

- Una porta a l'obtenció de l'espècie de $m/z = 209$ ($1 + 2a + 3$) que implica la transferència de dos electrons per molècula de diamina de partida.
- L'altre suposant aplicable l'efecte anomèric sobre el catió radical porta a l'obtenció de l'espècie de $m/z = 306$ ($1 + 2b + 4 + 5$) i implica la transferència de tres electrons per molècula de diamina.

L'anàlisi de la mostra electrolitzada per ESI+ permet concloure que la 3-metilpiperidina provinent del trencament de l'enllaç C-N a nivell de la 1,1'-metilenbis(3-metilpiperidina) monoprotionada, $47H^+$, induït per efecte anomèric és present en dissolució en un 30 %. Per tant, en dissolució queda un 70 % de **47** susceptible de formar el catió radical que evolucionarà per una de les dues vies esmentades. Les àrees relatives dels pics obtinguts en els experiments d'ESI+ indiquen la presència d'un 40 % de l'espècie corresponent a una relació $m/z = 209$ (això implicaria el consum de 0.8 electrons per molècula de **47**), així com la presència en dissolució d'un 25 % de l'espècie de $m/z = 306$ (que implicaria el consum de 0.75 electrons per molècula de **47**).



Esquema 4.13.

ALTRES DIAMINES TERCIÀRIES.

El mateix estudi electroquímic realitzat per **47** s'ha realitzat per a les diamines alifàtiques terciàries **48** i **49**. Les tres espècies, **47** – **49**, presenten el mateix comportament electroquímic tant a nivell dels experiments de Voltametria Cíclica com per els resultats obtinguts en els experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat.

La Taula 4.7 resumeix els resultats dels experiments de Voltametria Cíclica així com les constants cinètiques associades a les espècies **48** i **49** (Esquema 4.1), (s'inclou 47a efectes comparatius):

DIAMINA	E_{pa1} (V)	E_1^0 (V)	k_s^{ap} (cm s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
47	1.05	1.07	3.2×10^{-2}	60
48	1.08	1.09	1.3×10^{-2}	80
49	1.05	1.04	2.7×10^{-2}	100

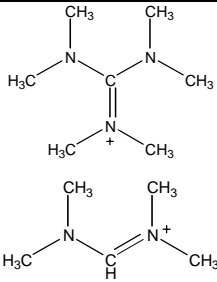
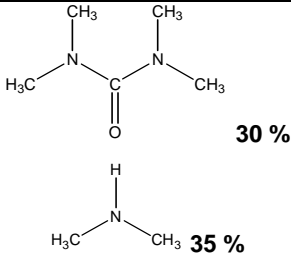
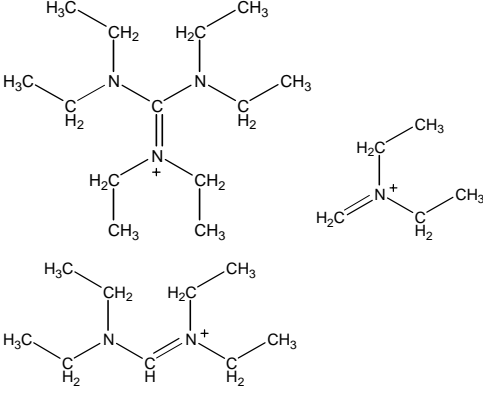
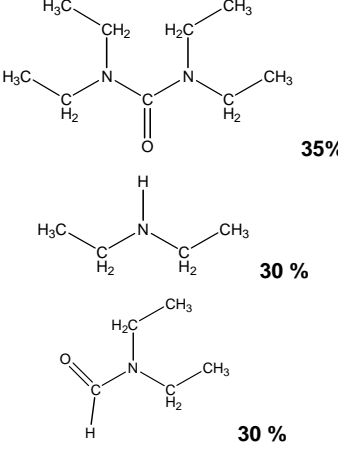
Taula 4.7. Paràmetres termodinàmics i cinètics característics dels voltatges de les espècies **47** – **49**.

En tots els casos el número d'electrons implicats en la primera ona d'oxidació és superior a la unitat, amb valors que oscil·len entre 1.4 – 1.5 electrons per molècula de diamina inicial. Aquesta intensitat de pic superior a la d'un procés monoelectrònic s'explica en tots els casos a través d'un mecanisme com el proposat per a **47** on el radical format per desprotonació del catió radical o producte format en les etapes químiques posteriors a la transferència electrònica són oxidables en el rang de potencials de treball.

Per les tres diamines alifàtiques terciàries, **47** – **49**, les constants cinètiques de l'etapa de transferència electrònica i de les reaccions químiques posteriors són del mateix ordre.

Totes les espècies estudiades dins d'aquest grup presenten el mateix comportament electroquímic, és a dir, s'oxiden a través d'un mecanisme ECE amb $E_2^0 \leq E_1^0$, per tant, el mecanisme de l'esquema 4.13 és aplicable a les espècies **48** i **49**.

La Taula 4.8 resumeix els resultats dels experiments d'Electròlisi a Potencial Controlat:

DIAMINA	PRODUCTE ESI+	PRODUCTE CG – EM
<p style="text-align: center;">48</p>		
<p style="text-align: center;">49</p>		

Taula 4.8. Resum dels producte i rendiments obtinguts en els experiments d'electròlisi de **48** i **49** en DMF + LiClO₄ 0.1 M.

CONCLUSIONS

1. Totes les diamines alifàtiques terciàries tenen una primera ona que disminueix la seva intensitat de pic de 2.0 a 1.0 electrons en augmentar la velocitat d'escombrat de potencial.
2. El potencial de pic de les diamines alifàtiques terciàries **44 – 46**, coincideix amb el que s'esperaria per una amina alifàtica terciària. En canvi, per les diamines terciàries, **47 – 49** (B), el valor de potencial de pic és proper al d'una amina alifàtica secundària. Els valors de les constants de velocitat de la primera etapa de transferència electrònica són de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, (A), i de $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, (B).
3. En cap cas s'oxiden tots dos nitrògens a la vegada, és a dir, no són equivalents.
4. En els casos en que s'obté una segona ona anòdica, aquesta s'assigna a l'oxidació de la diamina monoprotonada. Les diamines alifàtiques terciàries, **47 – 49**, són una excepció donat que no s'observa aquesta segona ona.
5. La primera ona segueix un mecanisme ECE. La reacció química és sempre la desprotonació del catió radical a l'oxidar-se les diamines. Segons l'estructura de la diamina alifàtica terciària estudiada (número $-\text{CH}_2-$), el radical pot desproporcionar, **44 – 46**, donant la polienamina corresponent que a la seva vegada és oxidable, o el radical pot oxidar-se donant el catió imini corresponent, **47 – 49**.
6. Les constants de velocitat de la reacció de desprotonació són de l'ordre de 100 s^{-1} .

REFERÈNCIES

1. Nelsen, S. F.; Hintz, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 7114.
2. McKinney, T. M.; Geske, D. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3013.
3. Nelsen, S. F.; Ippoliti, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7114.
4. Zheng, Z.; Evans, D. H.; Nelsen, S. F. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1793
5. Lindsay Smith, J. R., Masheder, D., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, *13*, 1732.
6. (a) Lee, L. Y. C.; Y. Ci, X.; Giannotti, C.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 175. (b) Ci, X., Lee, L. Y. C., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2536. (c) Kellett, M. A., Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2314. (d) Ci, X., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3459. (e) Bergmark, W. R., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4042. (f) León, J. W., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8038. (g) Gan, H., Leinhos, U., Gould, I. R., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3566.
7. (a) Wang, Y., Hauser, B. T., Rooney, M. M., Burton, R. D., Schanze, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5675. (b) Lucía, L. A., Burton, R. D., Schanze, K. S., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 9078. (c) Wang, Y., Lucía, L. A., Schanze, K. S., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 1961. (d) Lucía, L. A., Wang, Y., Nafisi, K., Netzels, T. L., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 11801. (e) Burton, R. D., Bartbege, M. D., Zhang, Y., Eyler, J. R., Schanze, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5655.
8. Coetzee, J. F., Padmanabhan, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 5005.
9. Alder, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 1586 – 1593.
10. Denk, M. K.; Rodezno, J. M.; Gupta, S.; Lough, A. I. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 245.
11. Laube, B. L., Asirvatham, M. R., Mann, C. K., *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 670.
12. Andrieux, J. P.; Savéant, J. M.; *Bull. Soc. Chim. de France*, **1969**, *4*, 1254.
13. Alder, R. W., Carniero, T. M. G., Mowlam, R. W., Orpen, A. G., Petillo, P. A., Vachon, D. J., Weisman, G. R., White, J. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 589.

PART III:
MODIFICACIÓ DE SUPERFÍCIES DE CARBONI I
SUPERFÍCIES METÀL·LIQUES.

Els resultats prèviament descrits a la primera part de la tesi demostren que el mecanisme general d'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques és de tipus EC:

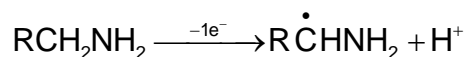
1. Per les amines alifàtiques amb carboni primaris o secundaris en posició α la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica és el trencament de l'enllaç C_{α} -H.
2. Per les amines alifàtiques amb carbonis terciaris en posició α la reacció química és el trencament de l'enllaç C_{α} -N.

Les dades bibliogràfiques ¹ mostren que els millors resultats obtinguts per a la modificació de superfícies de carboni (fibres de carboni, grafit, carboni vitri, HOPG) o de superfícies metàl·liques s'obtenen per oxidació d'amines primàries i amb enllaços C_{α} -H. Per altra banda, l'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques secundàries també dona lloc a la formació d'enllaços covalents amb els àtoms presents a la superfície de l'elèctrode mentre que no s'ha descrit fins al moment la modificació de superfícies per oxidació electroquímica d'amines alifàtiques terciàries. Aquesta diferència en l'eficàcia dels recobriments obtinguts segons el grau de substitució del grup amino ha estat atribuïda principalment a efectes estèrics.

La modificació de superfícies metàl·liques o de carboni per formació d'enllaços covalents tant per mètodes electroquímics com espontanis és coneguda. En canvi, existeixen dubtes sobre el mecanisme pel qual passa la modificació tal i com s'ha explicat a la Introducció.

L'objectiu d'aquesta part és determinar el mecanisme de la modificació de la superfície metàl·lica o de carboni per oxidació electroquímica d'amines alifàtiques.

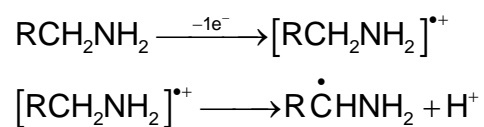
Si la reacció química i l'etapa de transferència electrònica fossin concertades, (Esquema 1),



Esquema 1.

el mecanisme de modificació hauria estat en principi unívoc, essent el radical proper a la superfície de l'elèctrode el responsable de la formació de l'enllaç covalent.

En canvi, al ser un mecanisme EC seqüencial, (Esquema 2):



Esquema 2.

és necessari determinar quina és l'espècie responsable de la modificació de la superfície de l'elèctrode, el catió radical o el radical.

A la tercera part d'aquesta tesi, s'intentarà determinar per mètodes electroquímics i de caracterització de superfícies quins tipus d'amines alifàtiques modifiquen les superfícies metàl·liques i de carboni i en quina extensió ho fan. En el Capítol 5 la modificació s'aconsegueix per oxidació electroquímica d'amines alifàtiques mentre que en el Capítol 6 la simple immersió de l'elèctrode en la dissolució d'amina és suficient per assolir la modificació de la superfície.

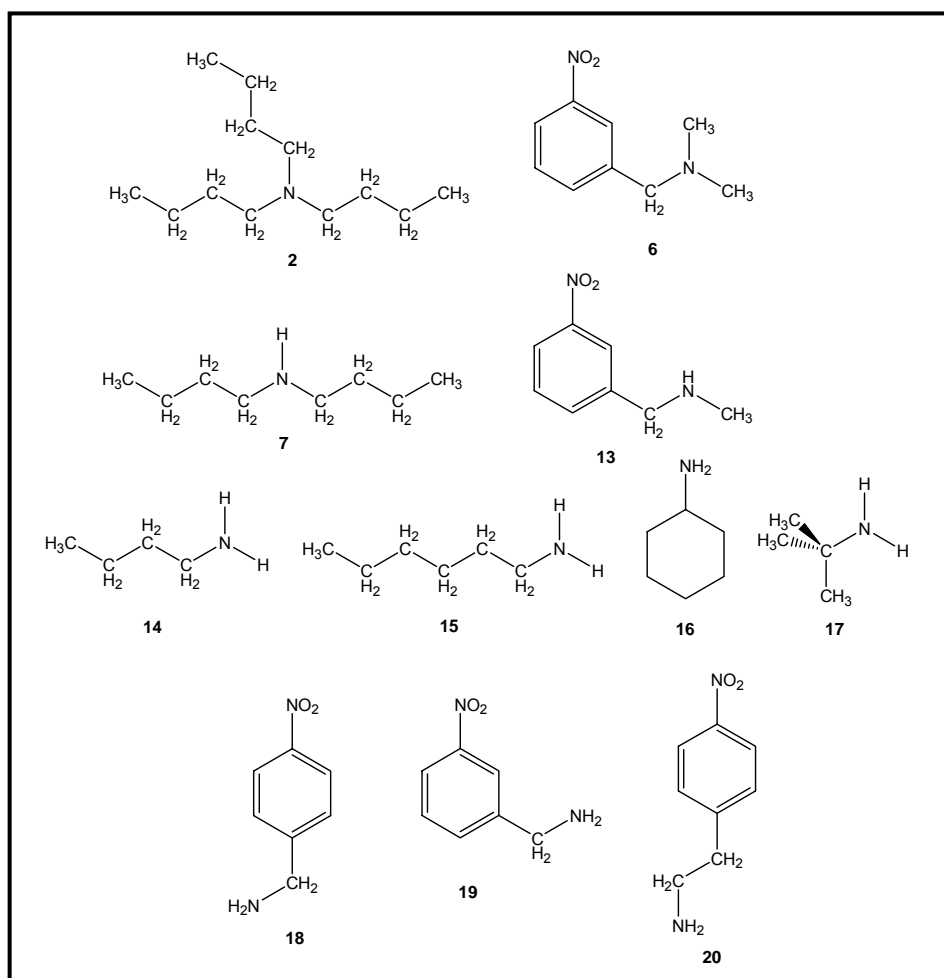
CAPÍTOL 5:
MODIFICACIÓ DE SUPERFÍCIES PER OXIDACIÓ
ELECTROQUÍMIA D'AMINES ALIFÀTIQUES.

Per tal de conèixer el mecanisme de modificació electroquímica de les superfícies i quantificar-lo s'han utilitzat les amines de l'esquema 5.1, el comportament electroquímic de les quals s'ha descrit en el Capítol 1. S'han escollit una sèrie d'amines alifàtiques primàries, **14 – 20**, secundàries, **7 i 13**, i terciàries, **6 i 2**.

Les amines estudiades i presentades a l'esquema 5.1 són:

- Tri-*n*-butilamina, **2**
- *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**
- Di-*n*-butilamina, **7**
- *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13**
- *n*-butilamina, **14**
- *n*-hexilamina, **15**
- Ciclohexilamina, **16**
- *tert*-butilamina, **17**
- 4-nitrobenzilamina, **18**
- 3-nitrobenzilamina, **19**
- 4-nitrofeniletilamina, **20**

Així les espècies **2, 7, 14 – 17**, han estat utilitzades per a la caracterització de les superfícies per XPS i per mesures electroquímiques indirectes que donen una idea qualitativa de l'estat de la superfície una vegada aquesta ha estat modificada. Per altra banda, les nitrobenzilamines, **6, 13, 18 – 20**, s'han utilitzat per quantificar el grau de recobriment electroquímicament a partir de l'àrea del senyal de reducció del grup nitro present sobre la superfície després del procés de modificació així com per a la caracterització de la superfície per XPS i IRRAS.



Esquema 5.1.

La modificació s'ha realitzat utilitzant com a dissolvent l'acetonitril donat que s'ha comprovat que el procés de recobriment és més eficaç que en dimetilformamida, dissolvent utilitzat per a l'estudi mecanístic. A més, els experiments voltamètrics preliminars amb aquestes espècies realitzats en acetonitril permeten concloure que el mecanisme d'oxidació és el mateix en ambdós dissolvents i, per tant, les conclusions extretes en el cas de la dimetilformamida es poden estendre a l'ús de l'acetonitril. La principal diferència entre els voltagrames obtinguts en dimetilformamida i acetonitril és que l'acidesa d'aquest últim provoca una disminució en la intensitat de pic i s'obtenen valors de fins a 0.8 electrons per molècula d'amina.

La modificació electroquímica s'ha realitzat utilitzant com a elèctrodes de treball carboni vitri, or i platí. La modificació d'altres superfícies metàl·liques de diferent naturalesa, com per exemple ferro, coure o zinc no és possible per un mètode electroquímic d'oxidació ja que la pròpia superfície metàl·lica s'oxidaria abans que les amines emprades per a la modificació de la superfície.

PROCEDIMENT PER A LA MODIFICACIÓ DE LA SUPERFÍCIE.

Prèviament al procés de modificació de les superfícies metàl·liques o de carboni es procedeix a la neteja i preparació acurada de les superfícies. El procediment consisteix en:

- Netejar la superfície de carboni o superfície metàl·lica en acetona i etanol durant 10 minuts en un bany d'ultrasons.
- Polir les superfícies amb una polidora mecànica amb pasta de diamant de 1 μm i lubricant.
- Mantenir les superfícies en etanol / acetona durant 10 minuts en un bany d'ultrasons.
- S'asseca la superfície metàl·lica prèviament al procés de recobriment.

La modificació electroquímica de les superfícies es pot aconseguir seguint dues metodologies experimentals:

1. L'enregistrament de tres escombrats de potencial anòdics successius és suficient per observar qualitativament la modificació per Voltametria Cíclica. Així, la Figura 5.1 mostra la successió de voltatges enregistrats en ACN + TBABF₄ 0.1 M en el cas de la *n*-butilamina, **14**, di-*n*-butilamina, **7**, i tri-*n*-butilamina, **2**. En aquestes condicions, la di-*n*-butilamina, **7** (Figura 5.1b), i tri-*n*-butilamina, **2** (Figura 5.1c), mostren que les intensitats de pic en el segon i tercer escombrats de potencial consecutius coincideixen pràcticament amb la de l'escombrat inicial. En canvi, en el cas de la *n*-butilamina, **14** (Figura 5.1a), després d'un primer voltatge el segon escombrat de potencial mostra una disminució d'un terç en la intensitat de pic i la desaparició total del pic anòdic en el tercer voltatge consecutiu indicant que la superfície de l'elèctrode ha estat modificada.

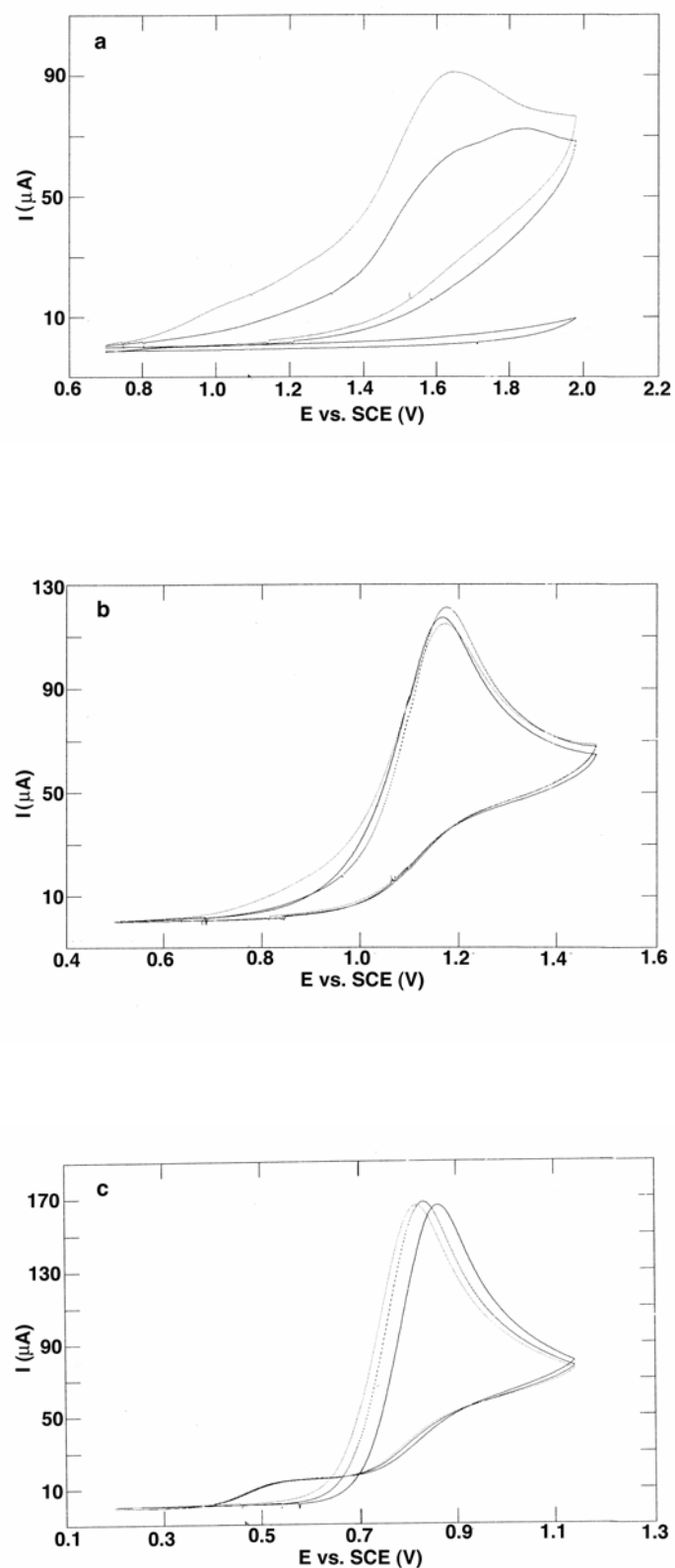


Figura 5.1. Voltgrams successius de dissolucions 5.00 mM en ACN + TBABF₄ 0.1 M sobre carboni vitri ($d = 3$ mm) de a) *n*-butilamina, **14**, b) di-*n*-butilamina, **7**, i c) tri-*n*-butilamina, **2**. Elèctrode de referència: SCE.

2. Aplicar un potencial 300 mV superior al potencial de pic de l'amina utilitzada per a la modificació durant 300 s. Després del procés d'oxidació electroquímica les superfícies han estat acuradament netejades en un bany d'ultrasons amb etanol o acetona durant un període de deu minuts per tal d'eliminar les molècules que hi puguin haver adsorbides sobre la superfície a través d'interaccions més febles que les degudes a la formació d'enllaços covalents. Les superfícies així modificades poden se caracteritzades per XPS o IRRAS.

MESURA ELECTROQUÍMICA QUALITATIVA DE LA MODIFICACIÓ DE LES SUPERFÍCIES, $\Delta E_p (E_{pa} - E_{pc})$.²⁻⁴

Existeix una relació directa entre l'estructura de les superfícies dels elèctrodes i els processos de transferència electrònica que succeeixen sobre elles.^{2, 3} És a dir, els processos de transferència electrònica són especialment sensibles a l'estat en que es troba la superfície de l'elèctrode i per tant, a la seva història.

Així, la formació d'enllaços covalents entre molècules orgàniques i els àtoms presents a la superfície de l'elèctrode provoca el decreixement de la constant de transferència electrònica d'un sistema redox reversible i en conseqüència l'augment de la diferència entre els valors de potencial de pic anòdic i catòdic, ΔE_p .

Per tant, un paràmetre electroquímic que indica de manera qualitativa si la superfície de l'elèctrode ha estat modificada és la mesura de la diferència entre els valors de potencial de pic, ΔE_p , d'un sistema reversible conegut (patró), sobre la superfície modificada. Quan l'elèctrode presenta alguna substància fortament adsorbida se sol observar que les transferències electròniques dels patrons escollits es fan més lentes, és a dir s'observa un augment considerable de separació entre els respectius potencials de pic anòdic i catòdic, ΔE_p . En alguns casos, si l'escombrat de potencial no es prou ampli, es pot arribar a no observar la reversibilitat de la corba $I - E$, ($\Delta E_p \geq 850$ mV).

La Taula 5.1 resumeix les diferències entre els potencials de pic anòdic i catòdic (ΔE_p) de la tris-4-bromofenilamina, 4-nitrotoluè i $K_3Fe(CN)_6$:

M	substituent del grup amino	$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (mV)		
		tris-4-bromofenilamina ^a	4-nitrotoluè ^a	$K_3Fe(CN)_6$ ^b
C (d = 3 mm)	<i>n</i> -butil, 14	180	184	∞ ^c
	<i>n</i> -hexil, 15	227	244	∞ ^c
	di- <i>n</i> -butil, 7	130	153	∞ ^c
	tri- <i>n</i> -butil, 2	78	95	200
	sense modificar	70	93	150
Au (d = 1 mm)	<i>n</i> -butil, 14	113	200	138
	<i>n</i> -hexil, 15	105	185	105
	di- <i>n</i> -butil, 7	103	163	120
	tri- <i>n</i> -butil, 2	72	90	102
	sense modificar	60	85	80
Pt (d = 1 mm)	<i>n</i> -butil, 14	104	400	∞ ^c
	<i>n</i> -hexil, 15	115	304	∞ ^c
	di- <i>n</i> -butil, 7	93	157	147
	tri- <i>n</i> -butil, 2	66	75	90
	sense modificar	68	73	75

Taula 5.1. Diferències entre els valors de potencial de pic, ΔE_p , per a sistemes reversibles (patrons) sobre les superfícies modificades aplicant el potencial de pic d'oxidació de l'amina durant 300 s en dissolucions d'amina 5.00 mM en ACN + TBABF₄ 0.1 M. ^a Dissolució 10.0 mM en ACN + TBABF₄ 0.1 M. ^b Dissolució 10.0 mM en aigua + KCl 0.1 M. ^c $\Delta E_p > 850$ mV.

La Taula 5.1 mostra la variació en la diferència entre els valors de potencial de pic anòdic i catòdic, ΔE_p , de dos patrons en ACN + TBABF₄ 0.1 M (tris-4-bromofenilamina i 4-nitrotoluè), i un patró en medi aquós + KCl 0.1 M ($K_3Fe(CN)_6$), abans i després de la modificació de la superfície de l'elèctrode per oxidació electroquímica d'amines alifàtiques primàries, secundàries o terciàries. La diferència entre els respectius valors de potencial de pic anòdic i catòdic del patró considerat, ΔE_p , permet estimar d'una manera simple la constant de transferència electrònica del sistema redox reversible, k_s^{ap} ,⁴ sobre la superfície modificada.

ΔE_p d'un patró augmenta des de 60 – 70 mV corresponent a una transferència electrònica ràpida sobre una superfície no modificada fins a valors superiors a mesura que l'etapa de transferència electrònica es fa més lenta.

L'anàlisi dels resultats obtinguts mostra que prèviament a la modificació de la superfície la transferència electrònica més ràpida és la de la tris-4-bromofenilamina amb uns valors de ΔE_p que oscil·len entre 60 – 70 mV depenent de la naturalesa de l'elèctrode. El 4-nitrotoluen presenta una etapa de transferència electrònica una mica més lenta amb valors de ΔE_p entre 73 – 93 mV mentre que el patró que presenta una diferència entre els valors de potencial de pic fins i tot en el cas de les superfícies no modificades més gran és el $K_3Fe(CN)_6$ amb valors de fins a 150 mV sobre carboni vitri.

El valor de ΔE_p augmenta fins a 180 i 227 mV en el cas de la tris-4-bromofenilamina després de la modificació de les superfícies amb les amines primàries, **14** i **15** respectivament.

Les constants de transferència electrònica han estat estimades a partir dels valors de ΔE_p pel mètode de Nicholson.⁴ En el cas concret del carboni vitri, utilitzant, com a patró la tris-4-bromofenilamina i aplicant el mètode mencionat s'obté un valor de $k_s^{ap} = 0.037 \text{ cm s}^{-1}$. El valor d'aquesta constant de transferència electrònica decreix fins a $k_s^{ap} = 0.0027 \text{ cm s}^{-1}$ després de la modificació amb grups *n*-butil, **14**, i fins a $k_s^{ap} = 0.0011 \text{ cm s}^{-1}$ en el cas de la *n*-hexilamina, **15**. Aquesta variació en la velocitat de l'etapa de transferència electrònica és deguda a la presència d'una capa orgànica sobre la superfície conductora de l'elèctrode.

Els valors de ΔE_p obtinguts per les superfícies modificades indiquen que la variació és pràcticament despreciable en el cas de la tri-*n*-butilamina, **2**. Pel que fa a la di-*n*-butilamina, **7**, s'observa un augment en les diferències dels valors de potencial de pic que és considerablement important per les amines primàries arribant a valors superiors a 850 mV per el $K_3Fe(CN)_6$ sobre carboni vitri i platí.

La diferència entre els valors de potencial de pic anòdic i catòdic, ΔE_p , es mostren a les Figures 5.2, 5.3 i 5.4 per al 4-nitrotoluen, $K_3Fe(CN)_6$ i tris-4-bromofenilamina respectivament. Aquests voltatges demostren que les transferències electròniques dels patrons són més lentes, ΔE_p més gran, després de la modificació de la superfície

de l'elèctrode. En tots tres casos, l'elèctrode utilitzat és de carboni vitri. La superfície ha estat modificada amb la *n*-hexilamina, **15**, i la di-*n*-butilamina, **7**, i s'ha mesurat la variació de ΔE_p per a diferents patrons (4-nitrotoluè, tris-4-bromofenilamina i $K_3Fe(CN)_6$) després de la modificació de la superfície.

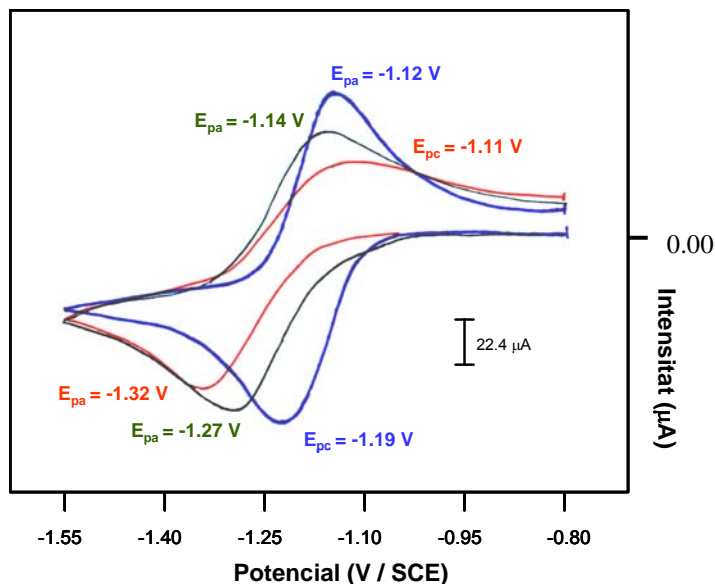


Figura 5.2. Voltametria Cíclica de la reducció del 4-nitrotoluè 5.17 mM en ACN + TBABF₄ 0.1 M sobre carboni vitri (d=3mm), sense modificació (blau), després de 300 s d'electròlisi de la di-*n*-butilamina, **7**, en ACN + TBABF₄ 0.1 M, $E_{ap} = 1.30$ V / SCE (verd), després de 300 s d'electròlisi de la *n*-hexilamina, **16**, en ACN + TBABF₄ 0.1 M, $E_{ap} = 1.60$ V / SCE (vermell).

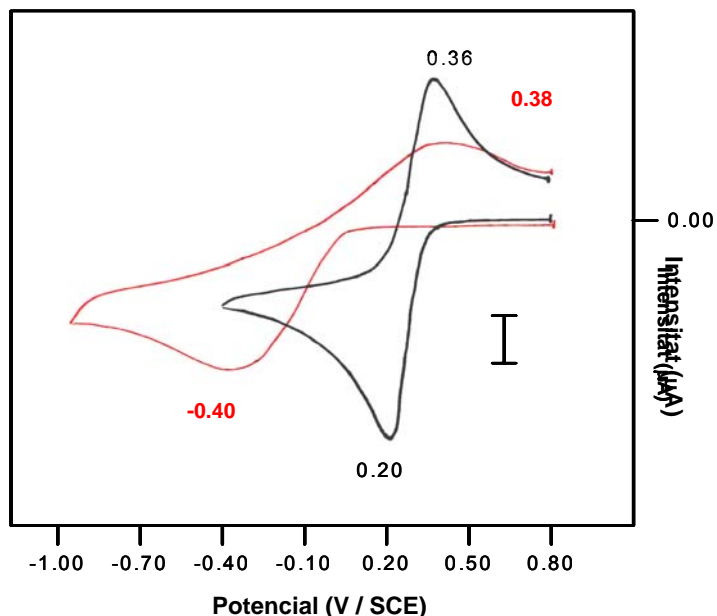


Figura 5.3. Voltametria Cíclica del $K_3Fe(CN)_6$ 6.20 mM en aigua + KCl 0.1 M sobre carboni vitri (d=3mm) abans de la modificació (negre), després de 300 s d'electròlisi de la di-*n*-butilamina, **7**, en ACN + TBABF₄ 0.1 M, $E_{ap} = 1.30$ V / SCE (vermell).

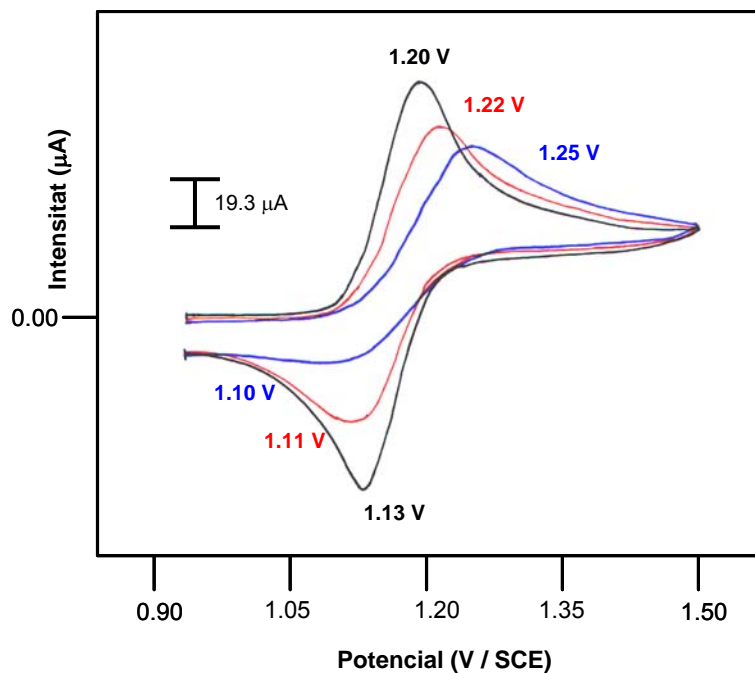


Figura 5.4. Voltametria Cíclica de la tris-4-bromofenilamina 5.23 mM en ACN + TBABF₄ 0.1 M sobre carboni vitri (d=3mm) abans de la modificació (negre), després de 300 s d'electròlisi de la di-*n*-butilamina, **7**, en ACN + TBABF₄ 0.1 M, $E_{ap} = 1.30$ V / SCE (vermell), després de 300 s d'electròlisi de la *n*-butilamina, **14**, en ACN + TBABF₄ 0.1 M, $E_{ap} = 1.70$ V / SCE (blau).

MESURA ELECTROQUÍMICA QUANTITATIVA DE LA CONCENTRACIÓ SUPERFICIAL.

Per tal de quantificar electroquímicament el grau de recobriment de les superfícies a partir de mesures electroquímiques s'han realitzat les modificacions utilitzant com a substrats la 4-nitrobenzilamina, **18**,⁴ 3-nitrobenzilamina, **19**, la 4-nitrofeniletilamina, **20**, la *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13** i la *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**, amb dissolucions ≈ 5.00 mM d'aquestes espècies en ACN.

El procés de modificació s'ha realitzat amb dissolucions de les nitrobenzilamina de concentració 5.00 mM en ACN. La concentració de grups alifàtics present sobre la superfície de l'elèctrode modificat pot ser estimada a partir de la integració de l'àrea del pic de reducció del grup nitro, $E^0 = -1.14$ V / SCE, enregistrat en un escombrat a la zona de potencials negatius després de transferir l'elèctrode a una dissolució que només conté dissolvent, ACN, i electròlit de fons, TBABF₄ en una concentració 0.1 M.

La Taula 5.2 mostra la concentració superficial, Γ , determinada per Voltametria Cíclica a partir de la reducció del grup nitro sobre carboni vitri, or i platí:

AMINA	E_{ap}^a	E_{NITRO}^0 ^b	Γ_C ^c	Γ_{Au} ^c	Γ_{Pt} ^c
4-nitrobenzilamina, 18	1.70	-1.15	4.0×10^{-10}	d	6.1×10^{-10}
3-nitrobenzilamina, 19	1.80	-1.14	6.4×10^{-10}	d	6.5×10^{-10}
4-nitrofeniletilamina, 20	1.70	-1.14	5.3×10^{-10}	d	5.9×10^{-10}
<i>N</i> -metil-3-nitrobenzilamina, 13	1.40	-1.14	3.2×10^{-10}	6.5×10^{-10}	8.6×10^{-10}
<i>N,N</i> -dimetil-3-nitrobenzilamina, 6	1.30	-1.12	0	0	0

Taula 5.2. ^a Potencial aplicat en l'electròlisi de l'amina, (en V / SCE); ^b Potencial normal dels grups nitrofenil presents sobre la superfície de l'elèctrode; ^c Concentració superficial $\pm 0.5 \times 10^{-10}$, (en mol cm⁻²); ^d No es pot mesurar, l'oxidació de l'amina és superior al rang de potencial en que es pot treballar.

Els valors de concentració superficial, Γ , presentats a la taula 5.4 indiquen que les amines primàries, **18** – **20**, i secundària, **13**, modifiquen les superfícies de carboni o metàl·liques, Au i Pt, amb un valor de Γ aproximadament del mateix ordre. En canvi, en el cas de la *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**, no s'ha detectat la modificació de cap de les superfícies emprades, és a dir, d'acord amb l'anàlisi previ i amb les dades de la bibliografia ^{1b} no s'observa modificació de la superfície per oxidació electroquímica d'una amina alifàtica terciària, en concordança amb el que ja s'havia observat anteriorment en l'estimació de la variació de la constant de transferència electrònica d'un patró després del procés d'oxidació electroquímica de la superfície amb una amina alifàtica terciària.

En els casos en que té lloc la modificació, els valors de recobriment obtinguts han estat comparats amb els calculats prèviament a partir de models moleculars suposant la formació d'una monocapa compacta de 4-nitrobenzilamina sobre una superfície completament plana, $\Gamma = 4.8 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² comparable amb el descrit a la bibliografia. ⁴ En els casos de la 3-nitrobenzilamina, **19**, 4-nitrofeniletilamina, **20**, i *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13**, els valors de concentració superficial calculats a partir de models moleculars són, 5.4×10^{-10} , 5.3×10^{-10} i 6.2×10^{-10} mol cm⁻² respectivament. Els valors de concentració superficial calculats són del mateix ordre dels obtinguts experimentalment indicant que els recobriments assolits són propers als esperats per a la formació d'una monocapa.

Els voltagrames que es presenten a les Figures 5.5b, 5.6b i 5.7b mostren la reducció del grup nitro present sobre la superfície de l'elèctrode enregistrats en dissolucions que només contenen ACN + TBABF₄ 0.1 M després de la modificació electroquímica de carboni vitri or i platí respectivament amb la 4-nitrobenzilamina, **18**, a una velocitat de variació de potencial de 0.1 V s⁻¹.

Les corbes I – E enregistrades després de la modificació (Figures 5.5b, 5.6b i 5.7b), presenten una certa simetria característica d'una superfície modificada. La separació entre els valors de potencial de pic corresponents a la senyal voltamètrica de reducció dels grups nitrofenil presents sobre la superfície de l'elèctrode després de la modificació és de 30, 10 i 60 mV respectivament, és a dir, iguals o inferiors als 60 mV típics d'un procés de transferència electrònica ràpida que implica transport de matèria des de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode i a la inversa. En el cas d'una superfície modificada les substàncies electroactives no han de difondre, és a dir, no hi ha d'haver transport de matèria i això explica el canvi en la forma dels voltagrames.

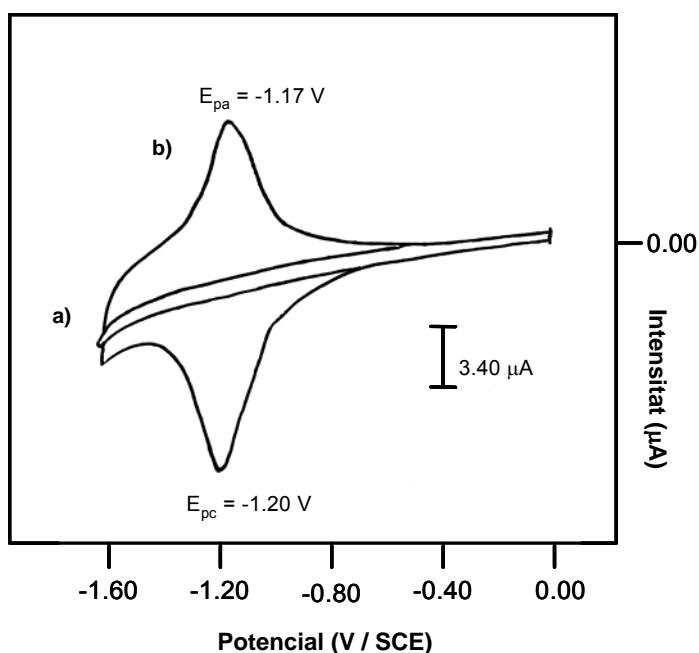


Figura 5.5. Voltagrama sobre un elèctrode de carboni vitri ($d = 3$ mm) en ACN + TBABF₄ 0.1M a 0.1 V s⁻¹, a) abans de la modificació, b) després de la modificació per oxidació electroquímica de la 4-nitrobenzilamina, ($E_{ap} = 1.70$ V / SCE, $t = 300$ s).

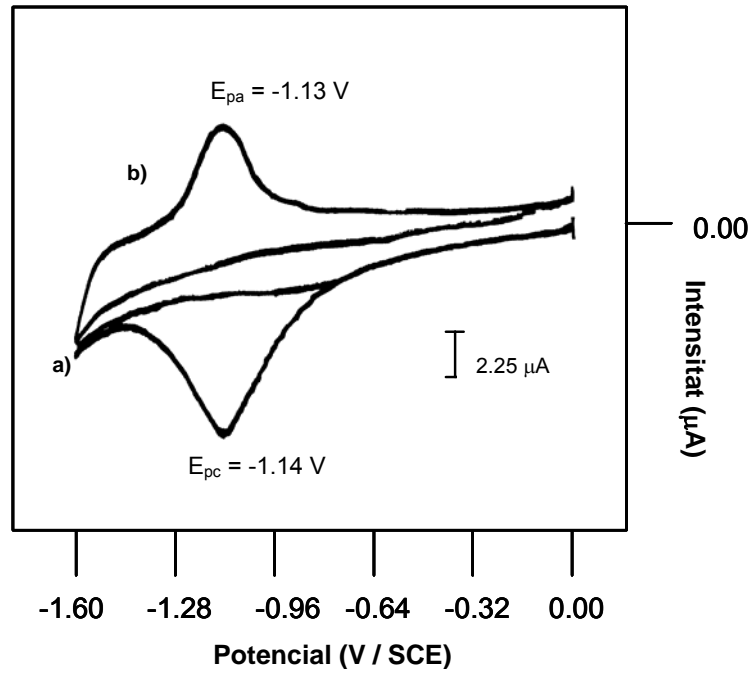


Figura 5.6. Voltagrama a 0.1 V s^{-1} en ACN + TBABF₄ 0.1M sobre una superfície d'or (d = 1mm), a) abans de la modificació, b) després de la modificació per oxidació electroquímica de la *N*-metil-3-nitrobenzilamina, ($E_{ap} = 1.40 \text{ V / SCE}$, $t = 300 \text{ s}$).

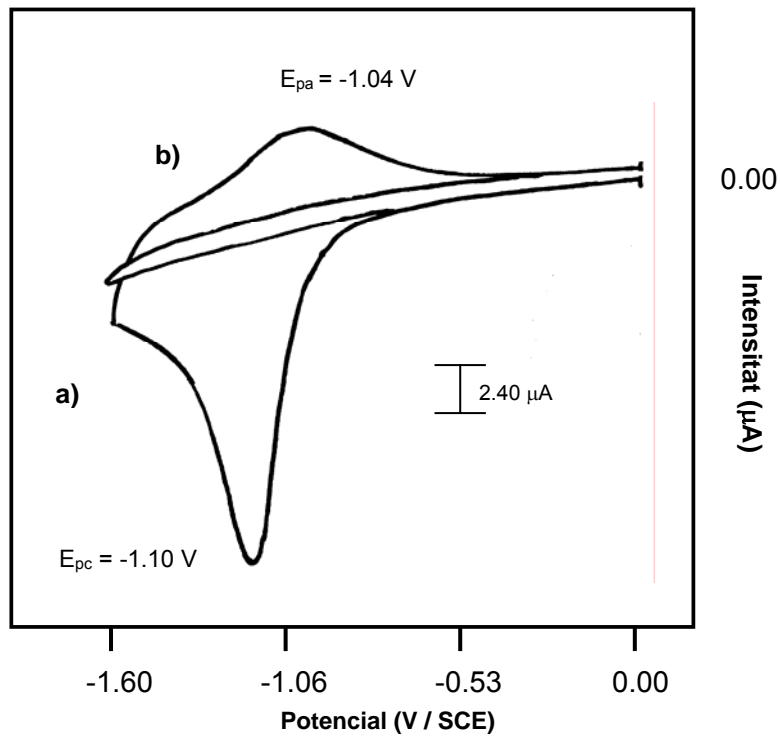


Figura 5.7. Voltagrama a 0.1 V s^{-1} en ACN + TBABF₄ 0.1M sobre una superfície de platí (d = 1mm), a) abans de la modificació, b) després de la modificació electroquímica per oxidació de la 4-nitrobenzilamina, ($E_{ap} = 1.70 \text{ V / SCE}$, $t = 300 \text{ s}$).

CARACTERITZACIÓ DE LES SUPERFÍCIES MODIFICADES.

XPS

Les superfícies d'or i platí han estat caracteritzades per XPS posteriorment a la seva modificació per oxidació electroquímica de la tri-*n*-butilamina, **2**, di-*n*-butilamina, **7**, i *n*-butilamina, **14**, aplicant el potencial anòdic necessari per a l'oxidació de cadascuna d'elles durant un temps de 300 s.

La Taula 5.3 mostra els resultats de XPS obtinguts per a la modificació amb *n*-butilamina, **14**, di-*n*-butilamina, **6**, i tri-*n*-butilamina, **2**, i que es comparen amb algunes dades obtingudes de la bibliografia. ^{1b}

AMINA	N_{1s} / C^a	N_{1s} en Au (en eV)	N_{1s} / Au^b	N_{1s} en Pt (en eV)	N_{1s} / Pt^c
<i>n</i> -butilamina, 14	3.4×10^{-2}	398.1	6.0×10^{-2}	397.9	2.4×10^{-2}
	$3.7 \times 10^{-2}^a$	399.8		399.8	
				402.0	
di- <i>n</i> -butilamina, 7	1.4×10^{-2}	399.5	2.4×10^{-2}	398.1	2.7×10^{-2}
				399.9	
				402.2	
<i>n</i> -butilmetilamina ^d	1.4×10^{-2}				
<i>n</i> -butiletilamina ^d	0.9×10^{-2}				
tri- <i>n</i> -butilamina, 2	negligible	no pic	negligible	no pic	negligible
<i>n</i> -butildimetilamina ^d	negligible				

Taula 5.3. ^a Corresponent als pics de carboni i nitrogen centrats a 285 i 399 eV respectivament; ^b Component N1s a 398 eV sobre Au 4f_{7/2}; ^c Component N1s a 398 eV sobre Pt 4f_{7/2}; ^d Dades de la referència 1b.

La Figura 5.8 mostra els espectres de XPS obtinguts en la modificació de Au i Pt amb *n*-butilamina, **14**. Els doblets que apareixen en tots dos casos a 84.0 i 87.7 eV (Au4f_{7/2} i Au4f_{5/2}) i 71.1 i 74.04 eV (Pt4f_{7/2} i Pt4f_{5/2}) corresponen a les superfícies metàl·liques, Au i Pt, respectivament. Els pics corresponents a C1s i N1s es troben centrats a 285 i 399 eV, respectivament. El pic centrat a 532 eV correspon a O1s. El fet que en tots dos casos s'arribi a observar els pics corresponents a la superfície metàl·lica, Au i Pt,

indica que l'espessor de la capa formada és inferior al màxim que la tècnica permet analitzar, de l'ordre de 10 nm. El pic d'oxigen, O1s, és molt probablement degut a algun tipus de contaminació o a la presència d'algun tipus d'òxid metàl·lic present sobre la superfície. El quocient N1s / C hauria d'estar directament relacionat amb l'estructura de la capa orgànica formada sobre la superfície metàl·lica però aquesta relació és molt sensible a qualsevol tipus de contaminació present a la superfície i és difícil, per tant, estimar la concentració superficial a partir d'aquest paràmetre ja que fins i tot en el cas de superfícies netes, mantingudes sota atmosfera inert, el valor d'aquest quocient no és despreciable. A més el pic de carboni no evidencia l'existència d'un enllaç covalent C – M.

La regió específica corresponent al N1s per la *n*-butilamina, **14**, sobre Au i Pt s'amplia a les Figures 5.9a – 5.9b respectivament. En tots dos casos s'observa un pic de nitrogen, N1s, a baixa energia a: 398.1 i 397.9 eV per Au i Pt, respectivament. Aquests components són característics de la formació d'un enllaç metall – nitrogen. D'acord amb aquests resultats la capa orgànica s'enllaça als àtoms metàl·lics presents a la superfície a través de l'àtom de nitrogen del grup amino. La component del pic de nitrogen propera a 400.0 eV és deguda a la presència del grup amino i correspon a l'enllaç C – N de la *n*-butilamina, **14**, (la *n*-butilamina, **14**, presenta per XPS un pic a 398.9 eV ^{5a}), mentre que el pic a 402.0 eV, clarament observat en el cas del Pt s'atribueix a la presència de grups amino protonats formats per a la reacció amb els protons generats en la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica durant el procés d'oxidació (el clorur d'amoni apareix per XPS a 402.0 eV ^{5b}).

A la Taula 5.4 es presenta la relació entre els pics de nitrogen i carboni, N / C, mesurats sobre carboni vitri per tal de comparar-los amb els de Porter. ^{1b} Ambdós resultats són coherents i mostren que el grau de recobriment assolit és més gran en el cas de les amines primàries seguides de les amines secundàries, aproximadament a la meitat, mentre que les amines terciàries no modifiquen la superfície.

En Au i Pt, s'han mesurat les relacions N1s / Au i N1s / Pt respectivament (Taula 5.4), on N1s correspon a la component a 398 eV assignada al nitrogen enllaçat directament a la superfície metàl·lica. La relació N1s / Au decreix en passar d'una amina primària a una de secundària i esdevé negligible en el cas de la tri-*n*-butilamina, **2**. En el cas del Pt, el quocient N1s / Pt és del mateix ordre en el cas d'amines primàries i secundàries i esdevé altre vegada negligible en el cas de les terciàries.

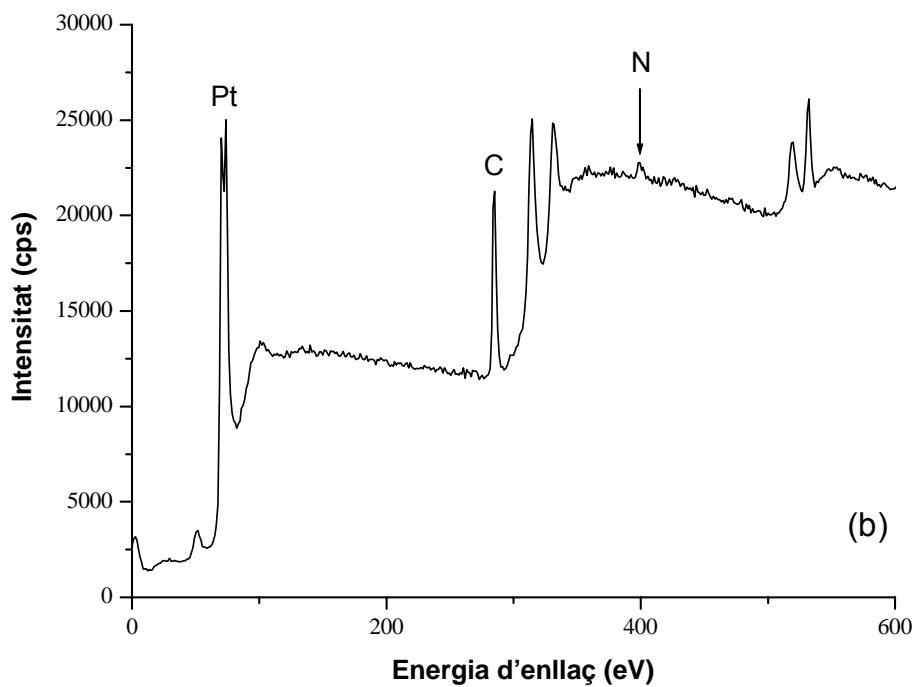
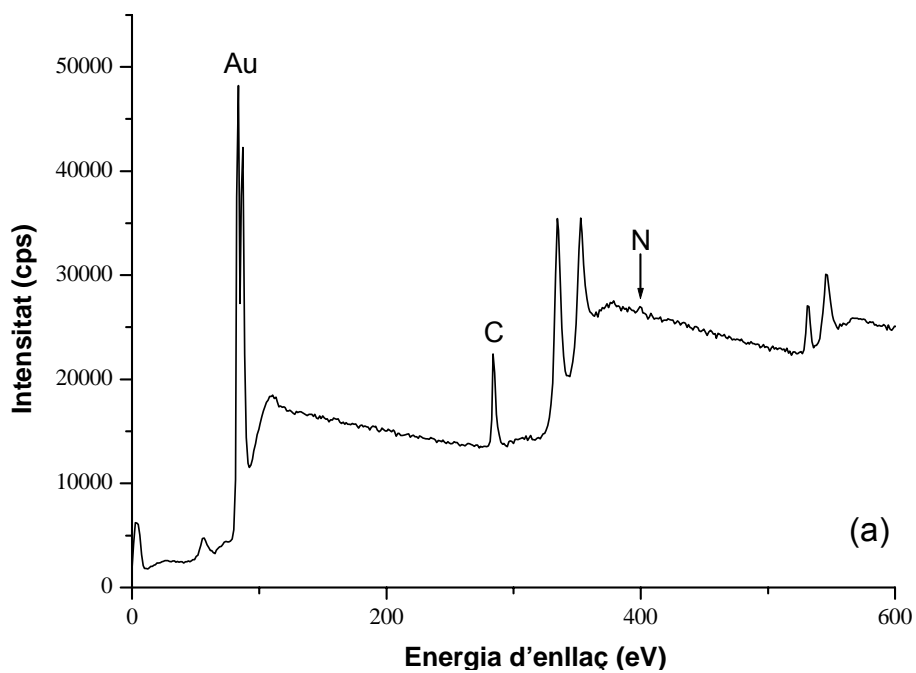


Figura 5.8. a) Espectre XPS de la *n*-butilamina, **14**, sobre una superfície de Au, b) Espectre XPS de la *n*-butilamina, **14**, sobre una superfície de Pt.

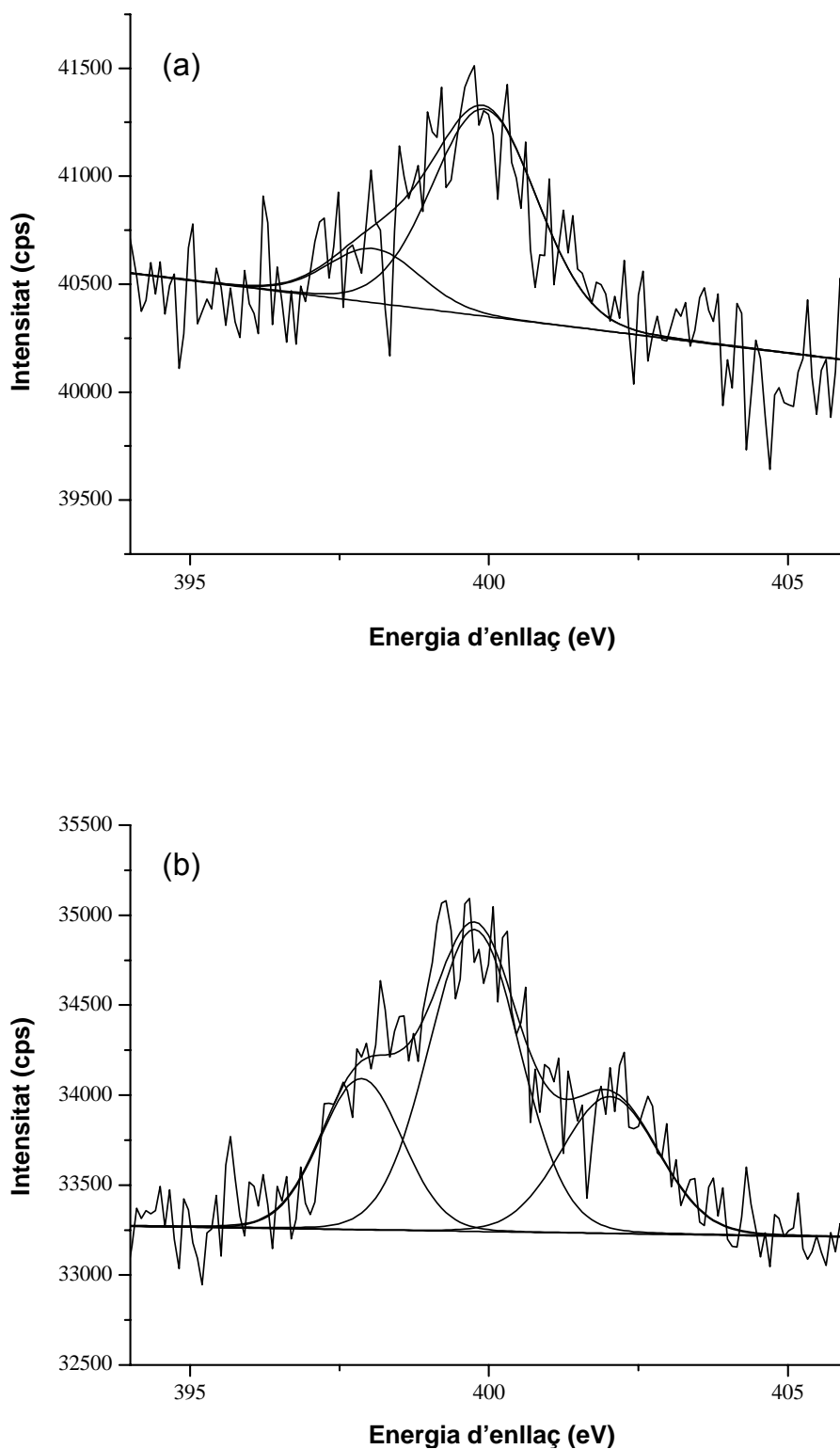


Figura 5.9. a) Ampliació de la regió del nitrogen N_{1s} de l'espectre de XPS de la *n*-butilamina, **14**, sobre una superfície de Au b) Ampliació de la regió del nitrogen N_{1s} de l'espectre de XPS de la *n*-butilamina, **14**, sobre una superfície de Pt.

IRRAS

Per tal de confirmar la modificació de la superfície metàl·lica s'ha analitzat la superfície de Pt per IRRAS després de la seva modificació per electròlisi de la 4-nitrobenzilamina, **18**, al seu potencial de pic durant 600 s. L'objectiu principal d'aquests experiments és determinar quina és l'espècie que forma l'enllaç covalent amb la superfície de carboni o superfície metàl·lica, és a dir, si és el catió radical o el radical format en la reacció química posterior a l'etapa de transferència electrònica el responsable de la modificació. Amb aquest objectiu s'han enregistrat els espectres IRRAS de superfícies de Pt modificades per oxidació electroquímica de la 4-nitrobenzilamina, **Pt18**, i la corresponent 4-nitrobenzilamina deuterada $\text{ND}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, **Pt18D₂**.

La Figura 5.10 mostra els espectres IRRAS de la 4-nitrobenzilamina, **18**, i de la 4-nitrobenzilamina parcialment deuterada, **18D₂**, que es compararan posteriorment amb els de l'espècie sobre la superfície modificada **Pt18** i **Pt18D₂** presentades a la Figura 5.11.

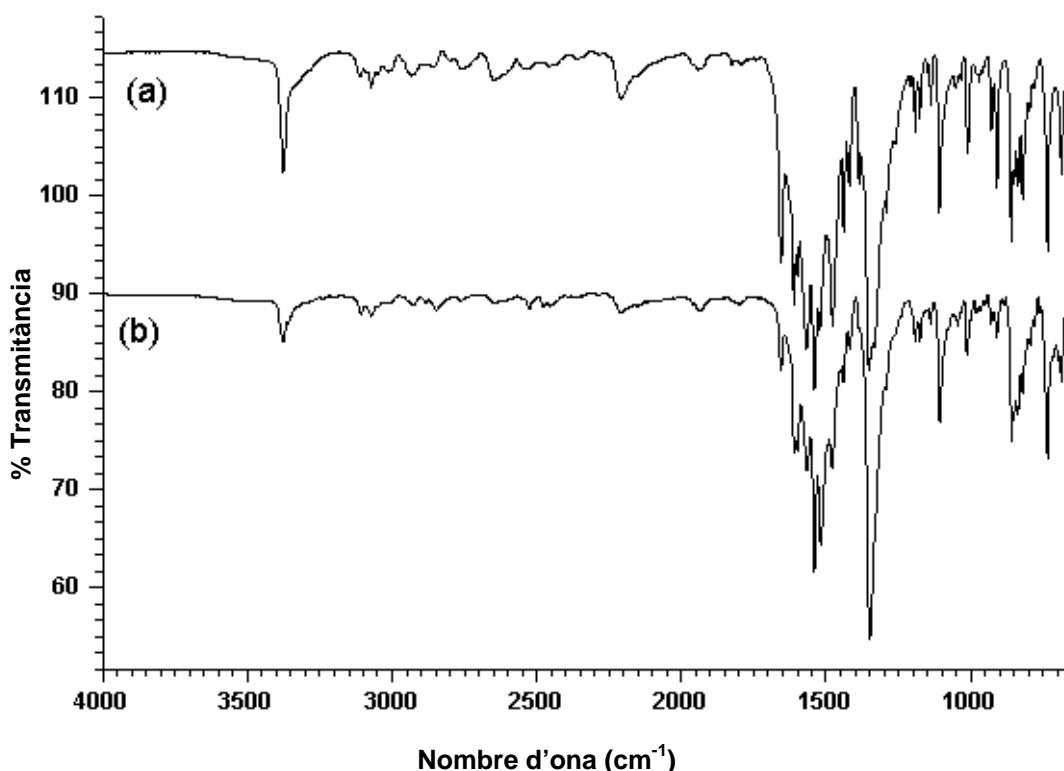


Figura 5.10. Espectres IRRAS de la a) 4-nitrobenzilamina, **18** i b) de la seva anàloga parcialment deuterada, **18D₂**.

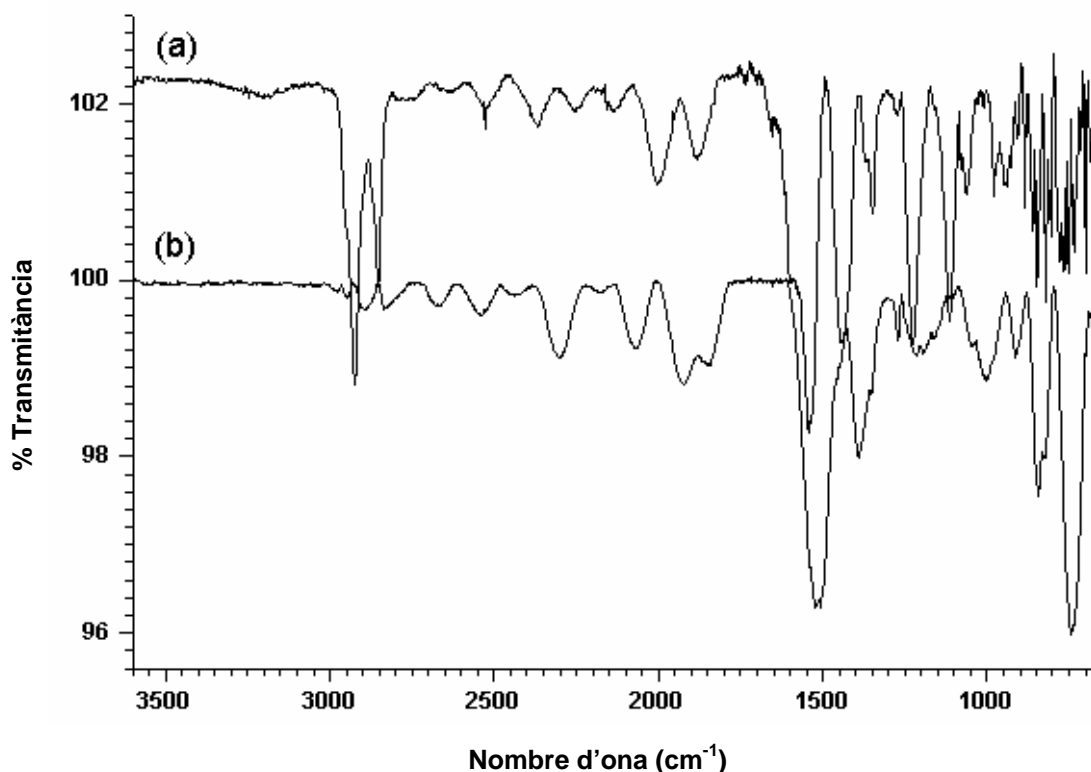


Figura 5.11. Espectre IRRAS de la superfície de Pt modificada amb a) 4-nitrobenzilamina, **Pt18** i b) 4-nitrobenzilamina deuterada, **Pt18D₂**.

Els espectres que es presenten a la Figura 5.11 confirmen la modificació de la superfície metàl·lica després d'aplicar un potencial 300 mV superior al potencial de pic de la 4-nitrobenzilamina, **18**, durant 600 s.

Aquests espectres IRRAS mostren les bandes de vibració corresponents a les tensions simètriques i antisimètriques del grup nitro a 1540 i 1348 cm^{-1} (per comparació amb les bandes a 1511 i 1342 cm^{-1} per la 4-nitro- α -metilbenzilamina ^{6a}), així com les bandes de vibració corresponents a l'anell aromàtic.

Pel que fa als senyals corresponents als grups amino es poden observar l'espectre de la 4-nitrobenzilamina una vibració de tensió estreta a 3376 cm^{-1} (per comparació amb les bandes de vibració asimètriques i simètriques de la CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ i $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ localitzades a 3399 i 3340, 3388 i 3322 i 3391 i 3325 cm^{-1} , respectivament, ^{6b} i de la benzilamina, ^{6a} que apareixen a 3378 i 3289 cm^{-1}). L'espectre de la 4-nitrobenzilamina sobre Pt, **Pt18**, mostra una banda a nombres d'ona inferiors, 3198 cm^{-1} , indicant que

els grups –NH– presents sobre la superfície metàl·lica es troben formant ponts d'hidrogen i, per tant, propers entre ells formant una capa compacta.

Pel que fa a l'espècie parcialment deuterada, **18D₂** (Figura 5.10b), el seu espectre IRRAS mostra dues bandes febles a 2526 i 2456 cm⁻¹ assignades a les tensions asimètrica i simètrica del grup ND₂, per comparació amb les obtingudes de la bibliografia per la CH₃ND₂^{6b} (2513 i 2442 cm⁻¹), C₂H₅ND₂ (2508 i 2432 cm⁻¹) i *n*-C₃H₇ND₂ (2514 i 2429 cm⁻¹). Pel que fa a l'espectre corresponent a l'espècie parcialment deuterada sobre la superfície de Pt, **Pt18D₂** (Figura 5.11b), també és possible observar una banda a 2538 cm⁻¹ que indica la presència d'enllaços N – D sobre la superfície metàl·lica.

Com ja s'ha indicat a l'apartat on es descriu la caracterització de les superfícies per XPS, la banda observada a 2300 cm⁻¹ en l'espectre de la 4-nitrobenzilamina sobre Pt, **Pt18**, pot ser assignada a la presència de grups amino protonats.

A l'espectre de la 4-nitrobenzilamina, **18**, s'observa una banda de vibració feble a 2932 cm⁻¹ corresponent a la banda de vibració dels –CH₂–. En els cas de l'espectre de la 4-nitrobenzilamina sobre la superfície de Pt, **Pt18**, apareixen dues bandes intenses corresponents als –CH₂– a 2923 i 2852 cm⁻¹. Aquest increment en la intensitat d'aquestes bandes es pot atribuir a l'orientació relativa dels enllaços C-H propers a la superfície metàl·lica d'acord amb les regles de selecció de l'espectroscòpia IR sobre superfícies.

A més, l'espectre de la 4-nitrobenzilamina parcialment deuterada sobre la superfície de Pt, **Pt18D₂**, mostra la desaparició de les bandes C-H i l'aparició d'una banda de vibració de baixa intensitat a 2070 cm⁻¹, que ha estat assignada a la formació d'enllaços C-D per comparació amb les bandes C-D de l'etilendiamina deuterada^{6c} localitzades a 2100 cm⁻¹.

Els resultats obtinguts en els espectres IRRAS de les superfícies modificades es resumeixen a la Taula 5.4:

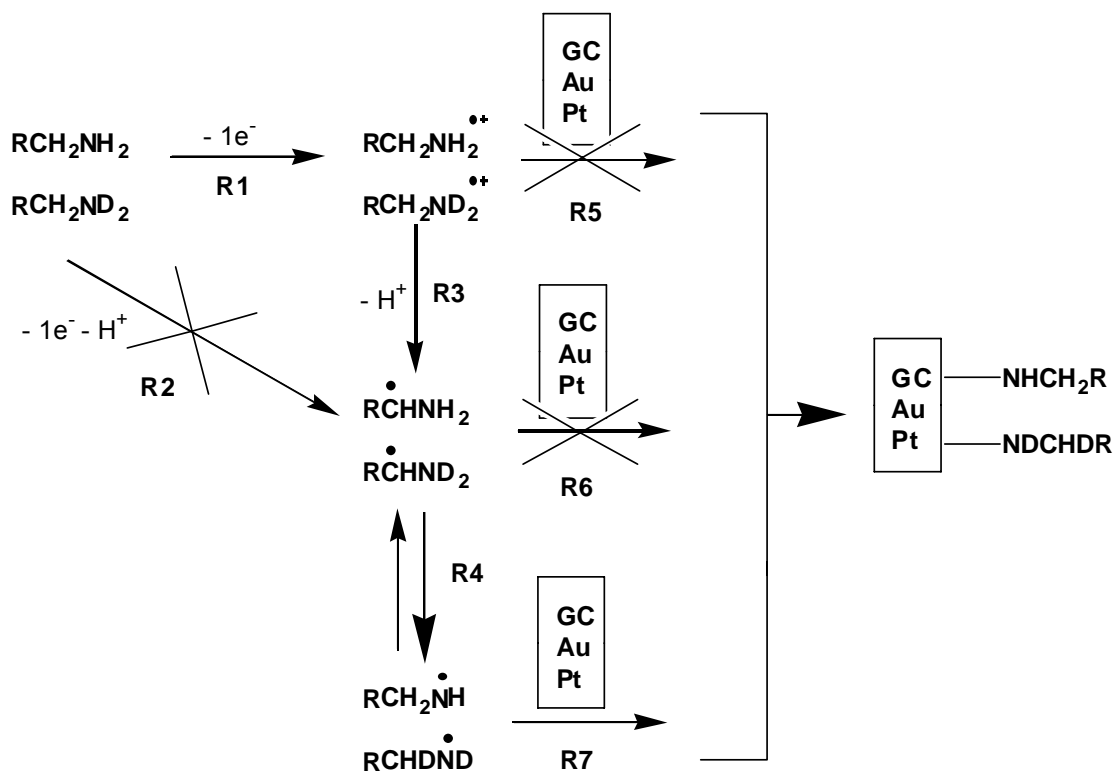
	$C_6H_5CH_2NH_2$ ^a	18 ^b	<i>Pt18</i>	18D₂ ^b	<i>Pt18D₂</i>
NH₂ / ND₂	as: 3378	3376 m	3198 w	2526 vw	2538 vw
	s: 3289			2456 vw	2436 vw
CH arom	3024	3071 vw	3018 ^c	3072 vw	d
CH₂ / CD₂	as: 2915	2932 vw	2923 s	2846 w	2070 w
	s: 55		2852 s		
NH deformació	1610	1611 m	1600 m	1610	d
Anell aromàtic	1580	1598 s	1593 m	1599 m	1521 vs
	1491	1568 s	1440	1567 s	
	1450	1521 s		1519 s	
		1476 m		1478 m	
NO₂		1540 s	1541 vs	1540 s	1542 vs
		1353 s	1348 m	1348 s	1389 m
CH fora del pla	860	861 m	e	e	843 s
	736	730 m			742 vs

Taula 5.4. Bandes de vibració dels espectres IRRAS de la 4-nitrobenzilamina, **18**, 4-nitrobenzilamina deuterada, **18D₂** i de les superfícies de Pt modificades amb cadascuna d'elles, *Pt18* i *Pt18D₂*, en cm⁻¹. ^a Líquid pur. ^{6d} ^b Pastilla KBr. ^c S'observa després de l'ampliació de l'espectre. ^d No s'observa. ^e Díficil d'observar degut al soroll en aquesta zona de l'espectre.

DISCUSSIÓ I CONCLUSIONS

Els resultats presentats en el Capítol 5 juntament amb l'estudi mecanístic d'oxidació electroquímica de monoamines alifàtiques, **1** – **20**, Capítol 1, han donat lloc a una publicació a la revista *Langmuir* (**2004**, *20*, 8243). Les principals conclusions són les següents (Esquema 5.3):

1. Els resultats obtinguts pels diferents mètodes de caracterització (Voltametria Cíclica, XPS i IRRAS), confirmen la formació l'enllaç covalent M-N (M = C, Au o Pt), després de l'oxidació electroquímica tant d'amines alifàtiques primàries com secundàries (les amines alifàtiques terciàries no modifiquen la superfície de l'elèctrode d'acord amb els resultats de la bibliografia ^{1b}).



Esquema 5.3.

2. D'acord amb el que s'ha descrit en el Capítol 1, les amines alifàtiques terciàries i secundàries, **1 – 13**, s'oxiden a través d'un mecanisme EC seqüencial que consisteix en una primera etapa de transferència electrònica seguida d'una reacció química de desprotonació del catió radical a través del trencament de l'enllaç C_{α} -H. En el cas d'aquestes espècies, **1 – 13**, és possible determinar l'existència del catió radical per Voltametria Cíclica. En el cas de les amines primàries, **14 – 20**, però no s'ha arribat a detectar el radical catió generat en l'etapa de transferència electrònica en el rang de velocitats de variació de potencial de treball de fins a 100 V s^{-1} , indicant que el temps de vida mitja d'aquests és inferior al de les corresponents amines terciàries i secundàries, però el valor del coeficient de transferència electrònica proper a 0.5 fa pensar que es tracta també d'un mecanisme seqüencial, on l'etapa de transferència electrònica i la reacció química associada tenen lloc en diferents etapes, **R₁ + R₃** (Esquema 5.3). Per tant, això permet excloure com a possible camí per a la modificació de les superfícies estudiades el que té lloc a través d'un mecanisme concertat, **R₂** (Esquema 5.3).
3. Així, en els casos en que és possible la modificació de l'elèctrode, cal qüestionar-se si el catió radical format reacciona amb la superfície abans del seu trencament o es desprotona i reacciona amb la superfície com a radical?. En el Capítol 5 hem demostrat que el radical format en l'etapa química posterior a l'etapa de transferència electrònica és el responsable de la formació de l'enllaç M-N. Els experiments de IRRAS permeten confirmar que és l'espècie radicalària la responsable de la modificació sobre la superfície metàl·lica. Així, els espectres IRRAS de l'espècie deuterada mostren les bandes corresponents a la presència d'enllaços N-D i C-D així com la desaparició de les bandes de vibració que correspondrien als enllaços C-H. Per una banda l'observació de l'enllaç C-D permet descartar que sigui el radical catió l'espècie que forma l'enllaç covalent amb els àtoms presents sobre la superfície de l'elèctrode descartant-se d'aquesta manera la reacció **R₅** de l'esquema 5.3, ja que en aquest cas s'haurien d'observar tan sols enllaços N-D.
4. Els experiments de XPS mostren l'existència de l'enllaç M-N. Si la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica és el trencament de l'enllaç C_{α} -H s'ha de postular una reacció de tautomeria, **R₄**. L'existència d'aquesta reacció es confirma per els resultats obtinguts per IRRAS amb l'aparició de bandes de vibració C-D.

5. Per tant sembla que el mecanisme més probable per a la modificació seria el que segueix les etapes **R1 + R3 + R4 + R7** (Esquema 5.3).

CAPÍTOL 6:
MODIFICACIÓ ESPONTÀNIA DE SUPERFÍCIES
DE CARBONI I METÀL·LIQUES AMB AMINES
ALIFÀTIQUES PRIMÀRIES.

En el Capítol 5 s'ha descrit la modificació electroquímica de superfícies de carboni i superfícies metàl·liques per oxidació anòdica d'amines alifàtiques primàries i secundàries. El mètode electroquímic descrit però només permet la modificació de superfícies de carboni o superfícies metàl·liques més difícilment oxidables que les pròpies amines, és a dir, Au o Pt. Per contra, aquest mètode no és aplicable a superfícies de metalls fàcilment oxidables com Fe, Cu, Zn, etc. Aquestes últimes no poden ser modificades mitjançant el mètode electroquímic descrit ja que els potencials aplicats necessaris per a l'oxidació de les amines primàries i secundàries donarien lloc a l'oxidació de la superfície metàl·lica abans que la de la pròpia amina. A la literatura, tal i com es descriu a la Introducció General, s'han descrit reaccions espontànies sobre superfícies de C, Fe, Ti o Al en condicions extremes (altes temperatures, concentracions, etc.), o amb molècules complexes.

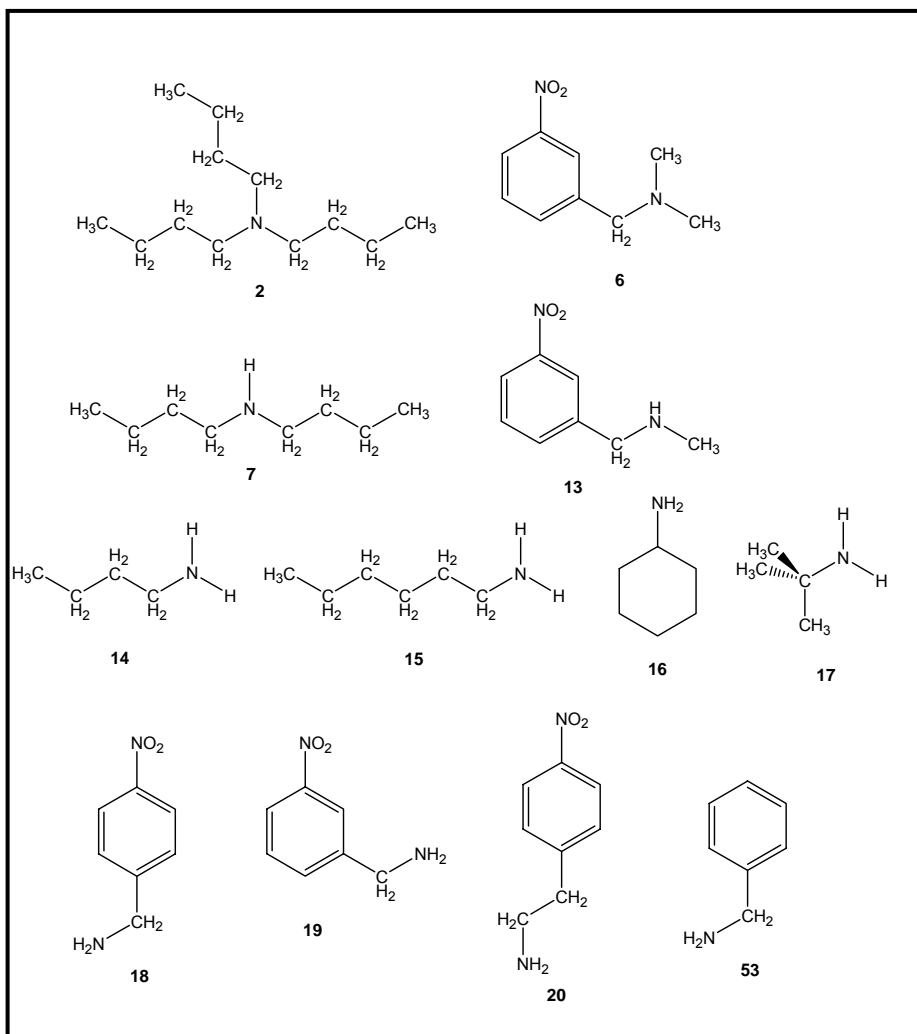
Un mètode alternatiu i simple per a l'obtenció de superfícies de carboni i metàl·liques modificades amb amines alifàtiques és el que es descriu en aquest capítol. Aquest nou mètode de modificació consisteix en la simple immersió de la superfície metàl·lica en dissolucions d'amines alifàtiques primàries en acetonitril.

Aquest procés químic de recobriment l'hem assajat en diferents condicions experimentals (concentració d'amina, temperatura de treball, presència o absència d'oxigen, diferents dissolvents...). Finalment, els resultats descrits són els aconseguits en les condicions de treball més òptimes, és a dir, aquelles en les que s'obté un percentatge de recobriment més elevat i en el menor temps d'immersió possible.

Les amines alifàtiques emprades per dur a terme aquest estudi es presenten a l'esquema 6.1 i són:

- *n*-butilamina, **14**
- *n*-hexilamina, **15**
- ciclohexilamina, **16**
- *tert*-butilamina, **17**
- 4-nitrobenzilamina, **18**
- 3-nitrobenzilamina, **19**
- 4-nitrofeniletilamina, **20**
- *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **21**

- di-*n*-butilamina, **7**
- *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **8**
- tri-*n*-butilamina, **2**
- benzilamina, **53**



Esquema 6.1.

La caracterització de les noves superfícies modificades s'ha dut a terme mitjançant l'ús de diferents tècniques espectroscòpiques, IRRAS / ATR i XPS i mitjançant l'ús de tècniques electroquímiques, Voltametria Cíclica. La caracterització electroquímica és possible només en el cas de les nitrobenzilamines, **6**, **13**, **18** – **20**, que són electroactives en el rang de potencials catòdics gràcies a la reducció monoelectrònica del grup nitro, $E^0 = -1.14 \text{ V} / \text{SCE}$. El grup nitro pot actuar com a indicador tant per a certificar que la superfície ha estat modificada com per quantificar el seu grau de recobriment.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL PER A LA MODIFICACIÓ.

Prèviament al procés de modificació de les superfícies metàl·liques o de carboni es procedeix a la neteja i preparació acurada de les superfícies. El procediment consisteix en:

- Netejar la superfície de carboni o superfície metàl·lica en acetona i etanol durant 10 minuts en un bany d'ultrasons.
- Polir les superfícies amb una polidora mecànica amb pasta de diamant de 1 μm i lubricant.
- Mantenir les superfícies en etanol / acetona durant 10 minuts en un bany d'ultrasons.
- Assecar la superfície metàl·lica prèviament al procés de recobriment.

Una vegada la superfície ha estat posada a punt es procedeix a la seva modificació tal i com s'indica a continuació:

- Es preparen les dissolucions d'amina, **2, 6, 7, 13 – 20 i 53** de concentracions entre 9.00 – 21.00 mM en acetonitril i es desgassen passant durant deu minuts un corrent de nitrogen.
- Mantinent les dissolucions sota atmosfera inert es procedeix a la immersió de la superfície de carboni o superfície metàl·lica en la dissolució que conté l'amina.
- Passat el temps necessari per assolir el màxim grau de recobriment la superfície modificada es neteja en un bany d'ultrasons amb etanol / acetona durant deu minuts per tal d'eliminar les molècules d'amina que es trobin adsorbides sobre la superfície degut a interaccions de caràcter més feble que la formació d'enllaços covalents.
- Finalment es procedeix a la caracterització de la superfície.

CARACTERITZACIÓ DE LES SUPERFÍCIES MODIFICADES.

VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Per tal de quantificar electroquímicament el grau de recobriment de les superfícies obtingudes s'han realitzat les modificacions de les superfícies dels elèctrodes utilitzant les nitrobenzilamines presentades a l'esquema 6.1, **6**, **13**, **18** – **20**. Aquestes espècies permeten la caracterització electroquímica de les superfícies modificades donat que el grup nitro és electroactiu en el rang de potencials catòdic. ⁷ La mesura de l'àrea del senyal voltamètric de reducció monoelectrònic i reversible localitzat a $E^0 = -1.14$ V / SCE corresponent al grup nitro permet estimar el grau de recobriment assolit en el procés de modificació de la superfície.

La Figura 6.1 mostra un voltograma característic de la 4-nitrobenzilamina, **18**, en ACN + TBABF₄ 0.1 M sobre carboni vitri. Un escombrat en la zona de potencials d'oxidació fins a 1.70 V / SCE mostra un pic anòdic irreversible i monoelectrònic a $E_{pa} = 1.56$ V / SCE assignat a l'oxidació del grup amino. L'escombrat cap a potencials negatius presenta una ona monoelectrònica i reversible, $E^0 = -1.16$ V / SCE, deguda a la reducció del grup nitro. Aquest senyal característic és el que permetrà la caracterització electroquímica de la superfície després de la seva modificació.

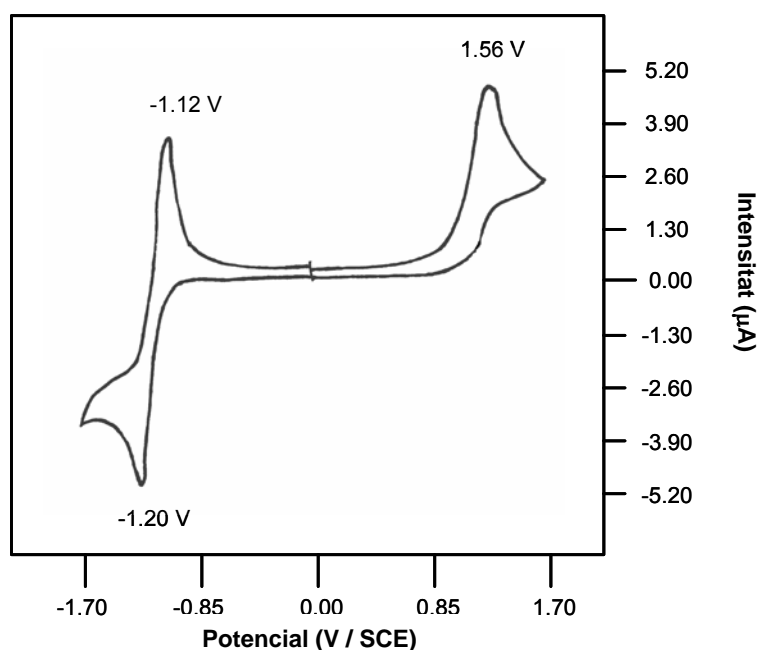


Figura 6.1. Voltograma d'una dissolució de 4-nitrobenzilamina, **18**, 9.11 mM en ACN + TBABF₄ 0.1 M a 0.1 V s⁻¹ sobre carboni vitri (d = 3 mm). Elèctrode de referència: SCE.

La Figura 6.2a mostra un escombrat a la zona de potencials de reducció previ a la modificació d'un elèctrode de carboni vitri en una dissolució que només conté ACN + TBABF₄ 0.1 M. Prèviament al procés de modificació no s'observa cap senyal voltamètric a la zona de reducció en un escombrat a la zona de potencials negatius en una dissolució que conté ACN + TBABF₄ 0.1 M (Figura 6.2a). En canvi, el mateix escombrat després de modificar la superfície de l'elèctrode de carboni amb 4-nitrobenzilamina, **C18**, tal com s'ha descrit mostra un pic de reducció reversible amb un valor de E^0 (**C18**) = -1.17 V / SCE característic de la presència de grups nitro sobre la superfície de l'elèctrode (Figura 6.2b).

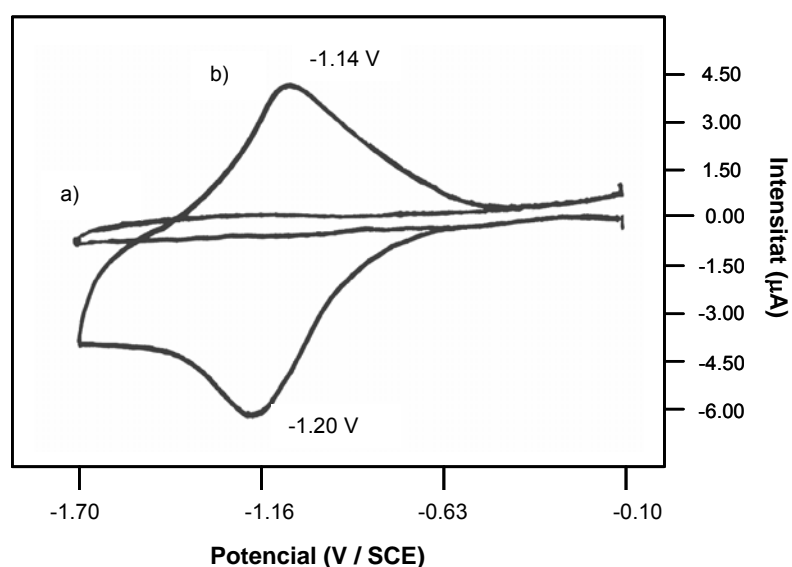


Figura 6.2. Voltagrama en un escombrat de reducció a 0.1 V s^{-1} en ACN + TBABF₄ 0.1 M d'una superfície de carboni vitri ($d = 3 \text{ mm}$), a) sense modificar, b) modificada després de 120 minuts en dissolució 9.11 mM de **18**, **C18**. Elèctrode de referència: SCE.

En el cas del Cu i Fe no és possible treballar a valors de potencial superiors a -0.50 V / SCE ja que la superfície metàl·lica s'oxida a valors de potencial més baixos que la pròpia amina i, per tant, aquestes superfícies no poden ser modificades electroquímicament com s'ha descrit al Capítol 5.

Les Figures 6.3b, 6.4b, 6.5b i 6.6b mostren els escombrats de potencial cap a la zona de potencials negatius dels elèctrode de Pt, Au, Fe i Cu en una dissolució de ACN + TBABF₄ 0.1 M després de la modificació de la superfície de l'elèctrode en dissolucions de la 4-nitrobenzilamina, **18**, tal i com ha estat descrit prèviament. Els valors de E^0 del senyal voltamètric reversible obtingut són -1.18 V , -1.16 V , -1.13 V i -1.17 V / SCE

respectivament característics de la reducció del grup nitro present a la molècula de 4-nitrobenzilamina, **18**, i d'acord amb els obtinguts en dissolució sobre les superfícies d'aquests elèctrodes.

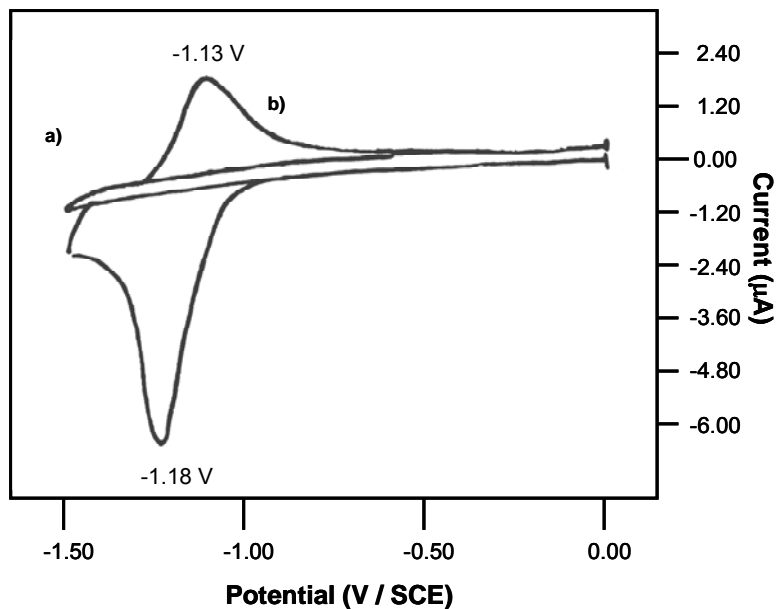


Figura 6.3. Voltagrama en un escombrat de reducció a 0.1 V s^{-1} en ACN + TBABF₄ 0.1 M d'una superfície d'or ($d = 1 \text{ mm}$), a) sense modificar, b) modificada després de 60 minuts en dissolució 18.2 mM de **18**, **Au18**. Elèctrode de referència: SCE.

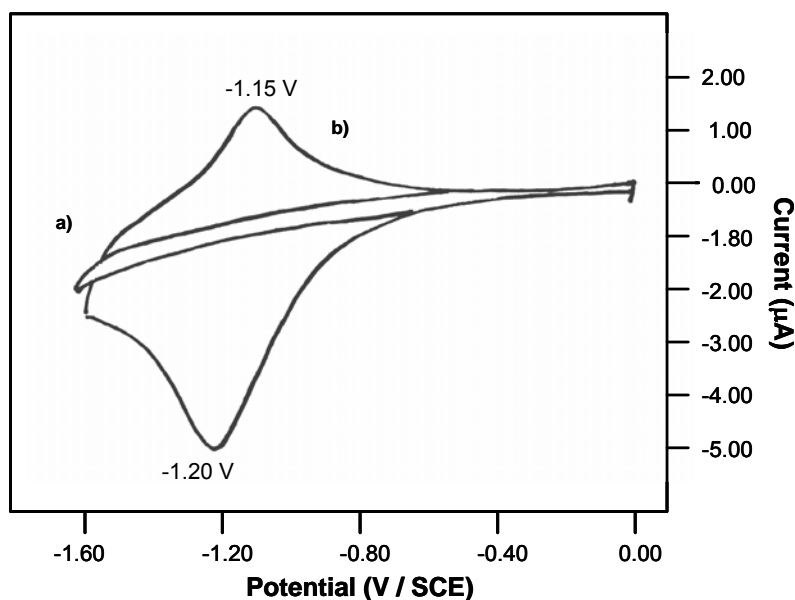


Figura 6.4. Voltagrama en un escombrat de reducció a 0.1 V s^{-1} en ACN + TBABF₄ 0.1 M d'una superfície de platí ($d = 1 \text{ mm}$), a) sense modificar, b) modificada després de 120 minuts en dissolució 18.2 mM de **18**, **Pt18**. Elèctrode de referència: SCE.

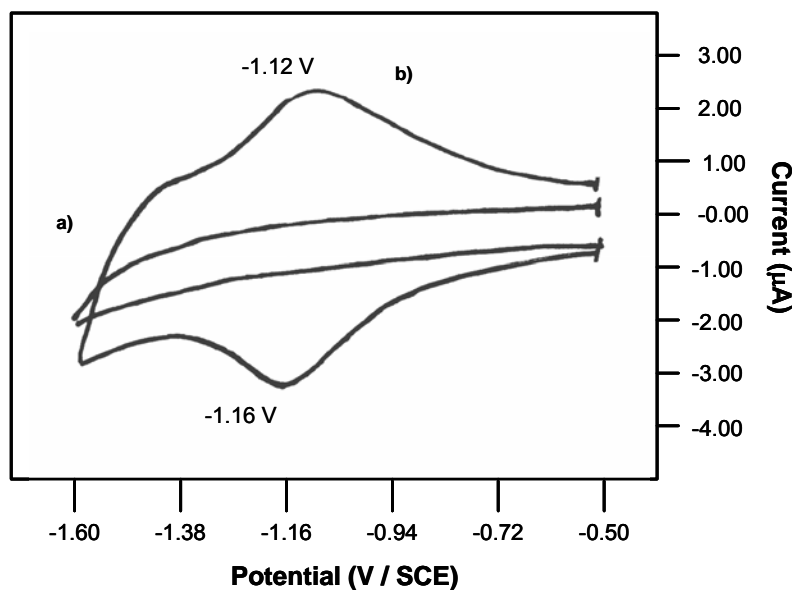


Figura 6.5. Voltograma en un escombrat de reducció a 0.1 V s^{-1} en ACN + TBABF₄ 0.1 M d'una superfície de coure ($d = 1 \text{ mm}$), a) sense modificar, b) modificada després de 120 minuts en dissolució 9.11 mM de **18**, **Cu18**. Elèctrode de referència: SCE.

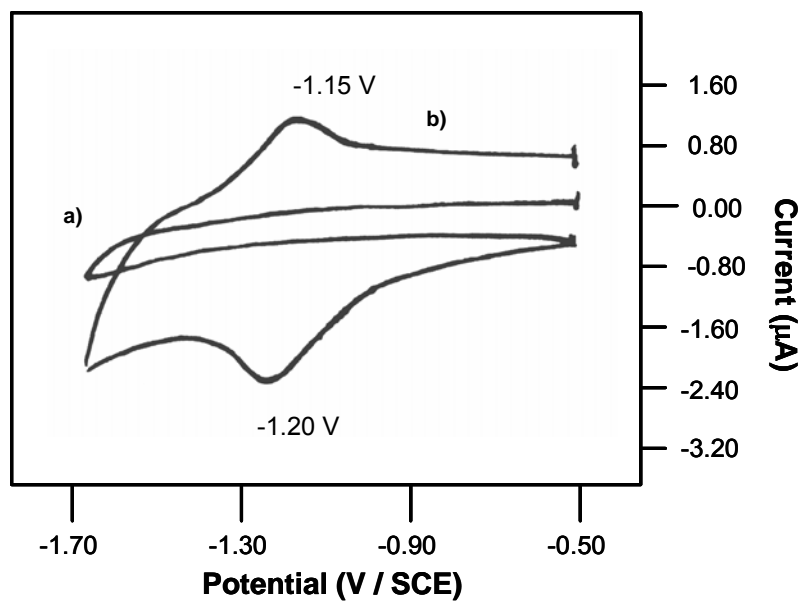


Figura 6.6. Voltograma en un escombrat de reducció a 0.1 V s^{-1} en ACN + TBABF₄ 0.1 M d'una superfície de ferro ($d = 1 \text{ mm}$), a) sense modificar, b) modificada després de 120 minuts en dissolució 9.11 mM de **18**, **Fe18**. Elèctrode de referència: SCE.

En el cas d'un procés de transferència electrònica ràpida sobre la superfície de l'elèctrode hi ha un transport de matèria per difusió des del si de la dissolució i fins a la superfície de l'elèctrode i la separació entre els potencials de pic anòdic i catòdic és aproximadament de 60 mV. Aquest és el cas de la reducció de la 4-nitrobenzilamina, **18**, en dissolució. En el cas de que l'espècie electroactiva ja es trobi sobre la superfície de l'elèctrode com és el cas de la 4-nitrobenzilamina una vegada modificada la superfície les espècies no han de difondre i en el cas d'una etapa de transferència electrònica ràpida les separacions entre els valors de potencial de pic són menors als 60 mV. Les figures 6.2b, **C18**, 6.3b, **Au18**, 6.4b, **Pt18**, 6.5b, **Cu18**, i 6.6b, **Fe18**, mostren que les separacions entre els potencials de pic catòdic i anòdic, ΔE_p , una vegada la superfície ha estat modificada són de 60 mV, 50 mV, 50 mV, 40 mV i 50 mV respectivament, és a dir, igual o inferior als 60 mV. A més la forma dels voltatges presenta una certa simetria també degut a l'absència de la difusió de la substància electroactiva.

També s'ha investigat la modificació espontània d'aquestes superfícies metàl·liques i de carboni amb la *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **7**, i la *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13**. En aquests casos la caracterització electroquímica no ha mostrat cap evidència de modificació de les superfícies, indicant que la reactivitat d'amines alifàtiques terciàries i secundàries és inferior a la de les amines primàries.

Concentració superficial estimada a partir de les mesures voltamètriques.

Una mesura de l'àrea del senyal voltamètric de reducció monoelectrònic del grup nitro ⁷ permet estimar la concentració de grups nitrobenzil presents sobre la superfície de l'elèctrode després del procés de modificació espontània amb la 4-nitrobenzilamina, **18**, 3-nitrobenzilamina, **19**, i 4-nitrofeniletilamina, **20**.

Les Taules 6.1 – 6.6 resumeixen les concentracions superficials dels grups nitrofenil presents sobre les superfícies de carboni i metàl·liques després del procés de modificació espontània. Les taules 6.1 i 6.2 presenten els resultats obtinguts en la modificació de les superfícies amb 4-nitrobenzilamina, **18**, a diferents concentracions i en funció del temps d'immersió. Les taules 6.3 i 6.4 presenten els resultats obtinguts en la modificació de les superfícies amb 3-nitrobenzilamina, **19**, a diferents concentracions i en funció del temps d'immersió. Les taules 6.5 i 6.6 presenten els

resultats obtinguts en la modificació de les superfícies amb 4-nitrofeniletilamina, **20**, a diferents concentracions i en funció del temps d'immersió.

t (min)	C $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2.0	6.1	4.6	a)	a)
30	2.2	6.5	6.0	2.8	2.4
60	3.4	7.1	6.8	2.8	2.9
120	3.5	8.1	7.2	3.0	5.1
150	b)	b)	b)	3.4	b)
180	5.0	9.2	7.5	b)	5.4
240	6.0	11.3	10.2	5.3	5.6
300	b)	b)	b)	5.6	6.0
360	7.7	11.3	10.7	b)	b)
420	b)	b)	b)	6.5	b)

Taula 6.1. Concentració superficial dels grups nitrobenzil en funció del temps d'immersió en una dissolució 9.11 mM de 4-nitrobenzilamina en ACN. a) No es detecta modificació. b) No mesurat.

t (min)	C $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2.6	5.8	6.4	a)	a)
35	4.0	9.9	11.1	4.9	4.2
60	4.4	10.5	12.3	6.2	5.3
90	b)	b)	b)	6.7	b)
120	5.1	11.0	13.9	8.1	6.5
150	b)	b)	b)	10.3	b)
180	7.9	11.4	13.9	13.5	7.3
240	b)	b)	b)	b)	7.7

Taula 6.2. Concentració superficial dels grups nitrobenzil en funció del temps d'immersió en una dissolució 18.22 mM de 4-nitrobenzilamina en ACN. a) No es detecta modificació. b) No mesurat.

t (min)	C $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	1.8	5.0	4.5	a)	a)
30	1.9	5.5	5.5	1.1	2.2
60	2.5	6.2	6.3	2.3	2.5
120	3.0	6.9	7.1	3.2	4.5
150	3.3	7.4	7.8	b)	b)
180	4.5	8.3	8.0	b)	b)
240	5.6	9.1	9.8	4.9	5.3
300	6.0	b)	b)	5.2	5.5
360	6.7	9.3	10.3	b)	b)

Taula 6.3. Concentració superficial dels grups nitrobenzil en funció del temps d'immersió en una dissolució 8.75 mM de 3-nitrobenzilamina en ACN. a) No es detecta modificació. b) no mesurat.

t (min)	C $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2.4	4.3	5.2	a)	a)
35	3.7	8.5	7.8	3.1	3.7
60	4.2	9.3	9.5	4.2	5.1
90	4.5	10.1	10.6	5.3	5.5
120	5.1	10.5	11.1	7.1	6.8
150	b)	b)	b)	9.0	8.8
180	7.5	10.9	11.4	9.5	8.9
240	8.1	11.1	11.4	9.7	9.2

Taula 6.4. Concentració superficial dels grups nitrobenzil en funció del temps d'immersió en una dissolució 16.31 mM de 3-nitrobenzilamina en ACN. a) No es detecta modificació. b) no mesurat.

t (min)	C $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	1.5	3.5	3.2	a)	a)
30	1.9	4.6	4.3	0.8	1.3
60	2.3	5.5	5.2	1.7	2.0
120	2.7	6.2	6.5	2.5	3.2
150	3.0	6.8	7.1	3.6	3.9
180	3.8	7.5	7.9	b)	b)
240	4.5	8.2	8.8	4.3	4.8
300	5.5	8.5	9.2	4.9	5.5
360	6.0	8.7	9.5	5.6	6.1

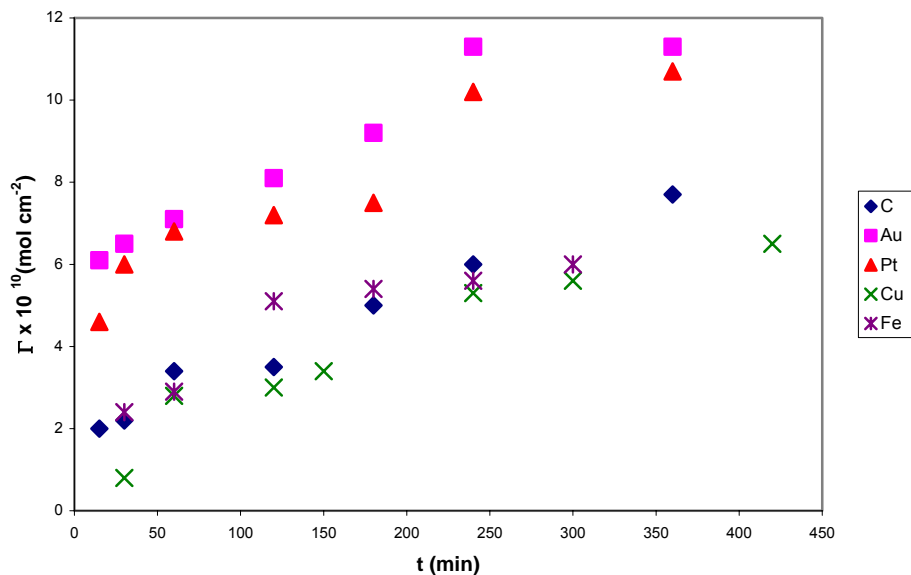
Taula 6.5. Concentració superficial dels grups nitrobenzil en funció del temps d'immersió en una dissolució 10.21 mM de 4-nitrofeniletamina en ACN. a) No es detecta modificació. b) no mesurat.

t (min)	C $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Au $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Pt $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Cu $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	Fe $\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)
15	2.0	4.1	4.8	a)	a)
35	3.3	7.3	7.2	2.5	2.8
60	4.1	8.8	9.1	3.7	4.0
90	4.6	9.7	9.9	4.7	5.0
120	5.3	10.3	10.6	6.5	6.3
150	5.8	10.7	11.0	8.1	7.9
180	6.9	11.2	11.7	9.3	9.0
240	7.9	11.5	12.1	9.9	9.1

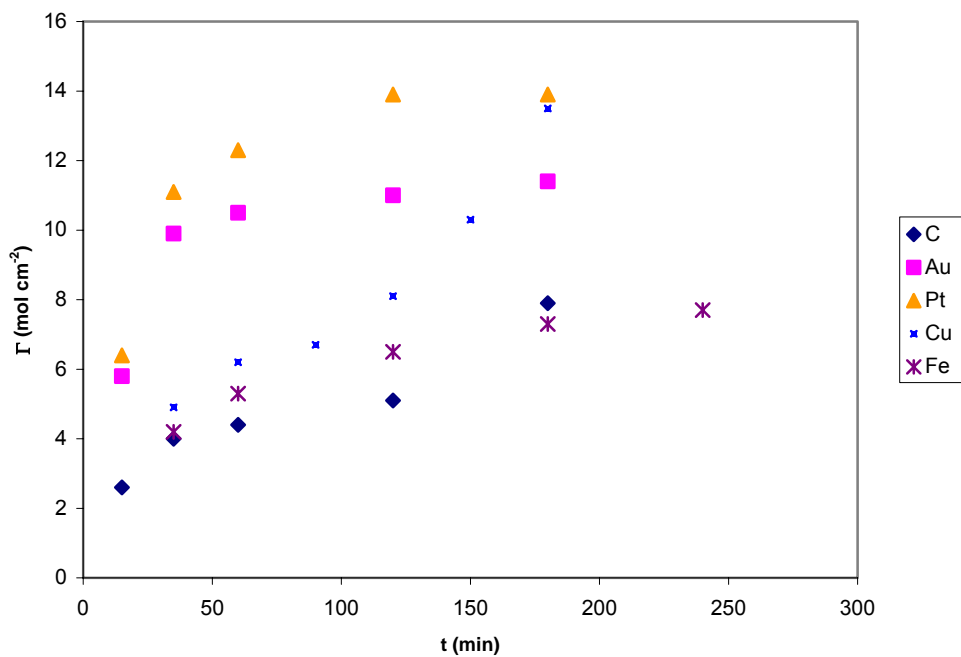
Taula 6.6. Concentració superficial dels grups nitrobenzil en funció del temps d'immersió en una dissolució 20.54 mM de 4-nitrofeniletamina en ACN. a) No es detecta modificació. b) no mesurat.

Després de la modificació i prèviament a la caracterització electroquímica les superfícies es netegen durant deu minuts en un bany d'ultrasons en acetona o etanol per tal d'eliminar les molècules presents sobre la superfície degut a interaccions més febles que no fossin degudes a la formació d'enllaços covalents.

Els resultats dels valors de concentració superficial, Γ , dels grups nitrobenzil per modificació espontània amb la 4-nitrobenzilamina, **18**, (Taulas 6.1 i 6.2), es representen gràficament (Gràfiques 6.1 i 6.2):



Gràfica 6.1. Concentracions superficials de grups nitrobenzil obtingudes a partir de la modificació de les superfícies de C, Au, Pt, Cu i Fe amb una dissolució 9.11 mM de 4-nitrobenzilamina, **18**, en ACN.



Gràfica 6.2. Concentracions superficials de grups nitrobenzil obtingudes a partir de la modificació de les superfícies de C, Au, Pt, Cu i Fe amb una dissolució 18.2 mM de 4-nitrobenzilamina, **18**, en ACN.

L'anàlisi dels valors de concentració superficial, Γ , presentats a les taules 6.1 – 6.6 i a les gràfiques 6.1 i 6.2 mostren que la quantitat de grups nitrobenzil sobre la superfície de l'elèctrode augmenta amb el temps fins que s'assoleix un valor màxim. La concentració superficial corresponent a la formació de la monocapa més compacta per modificació amb la 4-nitrobenzilamina, **18**, i 4-nitrofeniletilamina, **20**, es pot obtenir a partir de models moleculars, $\Gamma = 4.8 \times 10^{-10}$ i 5.3×10^{-10} mol cm⁻² respectivament. Les concentracions superfícials, Γ , augmenten amb el temps i assoleixen un valor màxim després de dues hores d'immersió en els cas de les dissolucions més concentrades, ≈ 20.0 mM, mentre que són necessàries tres hores d'immersió per arribar al mateix grau de recobriment en el cas de dissolucions ≈ 10.0 mM. Els valors de les concentracions superfícials màximes oscil·len entre 7.0 i 14.0 mol cm⁻². Aquests valors són propers als esperats per una monocapa. Comparant els resultats obtinguts en funció de la naturalesa de la superfície, les concentracions superfícials més elevades s'obtenen en Au i Pt, essent lleugerament inferiors per al C, Cu i Fe.

Els resultats obtinguts per modificació espontània s'han comparat amb els obtinguts per modificació electroquímica en el mateix temps de reacció en el cas del carboni vitri. Els resultats es resumeixen a la taula 6.7:

AMINA	$\Gamma \times 10^{10}$ (mol cm ⁻²)	
	ELECTROQUÍMICA	ESPONTÀNIA
	30 min	30 min
4-nitrobenzilamina, 18	4.0	1.4
3-nitrobenzilamina, 19	6.4	1.9

Taula 6.7. Concentracions superfícials de la 4-nitrobenzilamina, **18**, i de la 3-nitrobenzilamina, **19**, sobre superfícies de carboni vitri. Concentració d'amina, $c = 5.00$ mM

Tal i com mostren els resultats de la Taula 6.7 la modificació electroquímica de la superfície de carboni vitri és més eficient que la modificació espontània, la concentració superficial és gairebé el triple en iguals temps de reacció. Tot i això s'ha de recordar que el procés químic espontani és l'únic mètode possible per a la modificació de superfícies metàl·liques més fàcilment oxidables que les pròpies amines, Fe i Cu.

La Taula 6.8 presenta els resultats obtinguts en la modificació espontània de superfícies de carboni vitri, or, platí, coure i ferro amb 4-nitrobenzilamina, **18**, amb oxigen dissolt en dissolució. Els resultats es comparen amb els obtinguts en dissolucions en presència de nitrogen.

t (min)	C (N ₂ / O ₂)	Au (N ₂ / O ₂)	Pt (N ₂ / O ₂)	Cu (N ₂ / O ₂)	Fe (N ₂ / O ₂)
30	4.0 / 4.1	9.9 / 10.1	11.1 / 11.0	4.9 / 4.8	4.2 / 4.4
60	4.4 / 4.6	10.5 / 10.7	12.3 / 12.5	6.2 / 6.3	5.3 / 5.4
120	5.1 / 5.3	11.0 / 11.2	13.9 / 14.0	8.1 / 8.3	6.5 / 6.7
180	7.9 / 7.1	11.4 / 11.5	13.9 / 14.0	13.5 / 13.1	7.3 / 7.1

Taula 6.8. Modificació amb 4-nitrobenzilamina, **18**, en presència de nitrogen o d'oxigen.

Els resultats mostrats a la Taula 6.8 indiquen que les superfícies metàl·liques ja deuen estar oxidades al llarg de l'experiment (d'acord amb els resultats de XPS que es mostraran a continuació), tot i la cura per evitar l'oxidació. A més, els resultats indiquen que el bombolleig d'oxigen durant l'experiment no canvia la naturalesa de la reacció ni la seva cinètica.

XPS

Les superfícies de ferro i coure han estat caracteritzades per XPS posteriorment a la seva modificació per immersió de les superfícies en dissolucions de nitrobenzilamines i de l'àcid 11-aminoundecanoic en ACN.

Espectres XPS de superfícies de Fe i Cu modificades amb 4-nitrobenzilamina, **18**.

L'anàlisi per XPS d'una superfície de Fe no modificada (Figura 6.7a), mostra la presència dels senyals corresponents a la presència d'àtoms de Fe, O i C. L'anàlisi per XPS de la mateixa superfície de Fe després de la modificació espontània amb la 4-nitrobenzilamina, **Fe18**, mostra la presència d'un nou pic corresponent a la presència de N1s (Figura 6.7b).

Per altra banda, l'espectre XPS de la Figura 6.7c correspon a una superfície de Cu modificada per immersió amb 4-nitrobenzilamina, **Cu18**, tal i com s'ha descrit. En aquest cas es detecta la presència de Cu, O, N i C.

En tots dos casos, **Fe18** i **Cu18**, el pic de N_{1s} té una component que localitzada a 400.2 eV i 400.0 eV respectivament (Figures 6.8a i 6.8b), corresponent a l'àtom de nitrogen del grup amino. En tots dos casos s'observa un altre pic molt proper a 398.7 eV (Figures 6.12a i 6.12b) que s'assigna a la formació de l'enllaç M – N per comparació amb les superfícies d'or i platí modificades electroquímicament amb *n*-butilamina, **Au14** i **Pt14** que presenten el mateix pic a 398.1 eV i 397.9 eV respectivament.⁸ Cal destacar en aquests espectres l'absència de N_{1s} a 406 eV component característica de l'àtom de nitrogen d'un grup nitro.

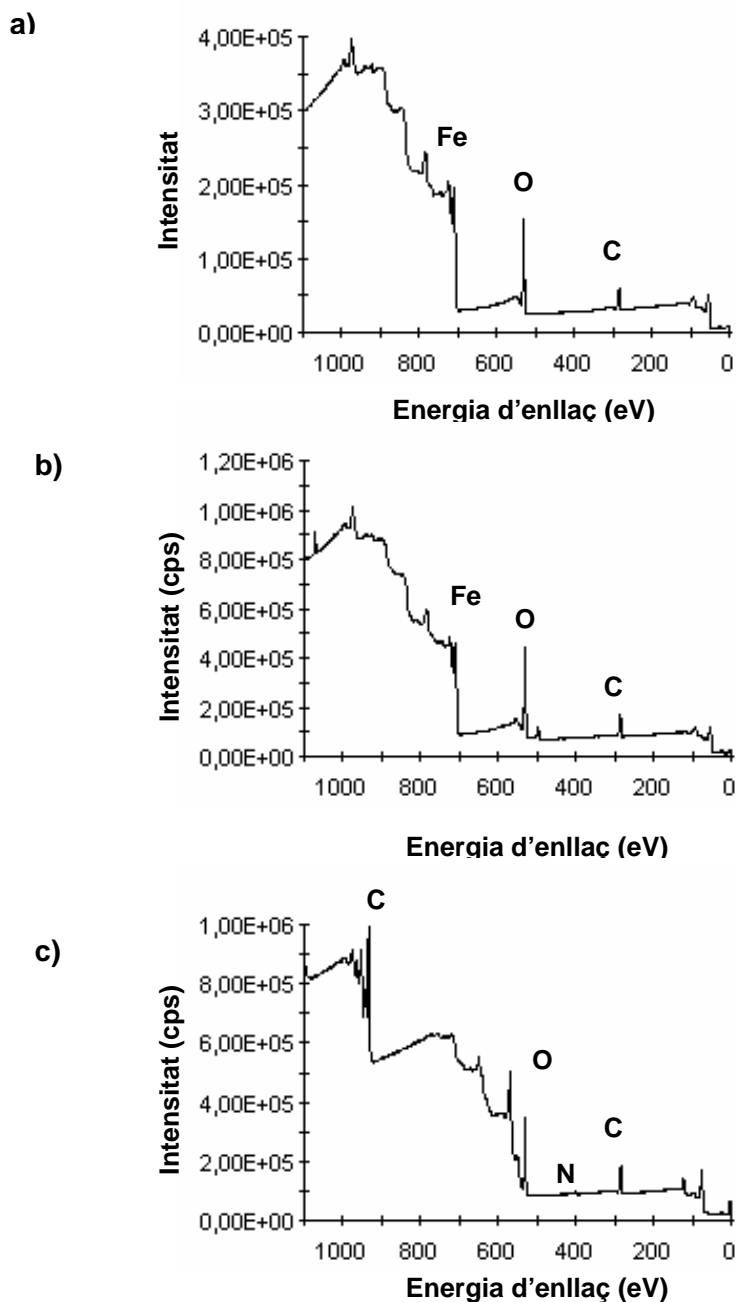
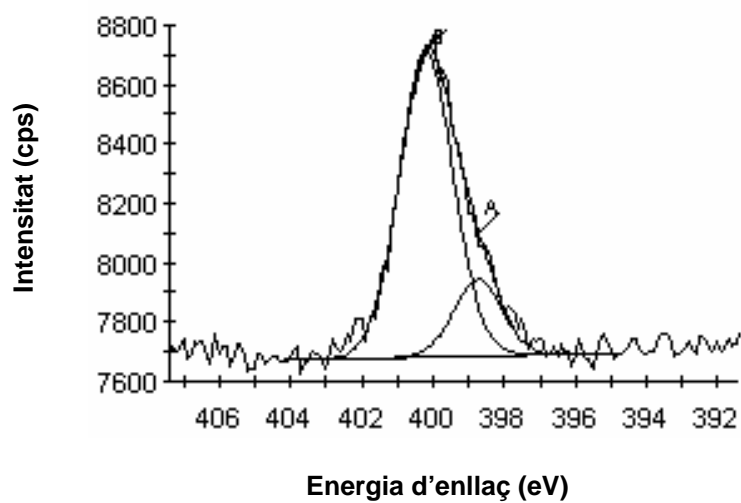


Figura 6.7. Espectres XPS de a) una superfície de Fe sense modificar, b) una superfície de Fe modificada amb 4-nitrobenzilamina, **Fe18** i c) una superfície de Cu modificada amb 4-nitrobenzilamina, **Cu18**.

a)



b)

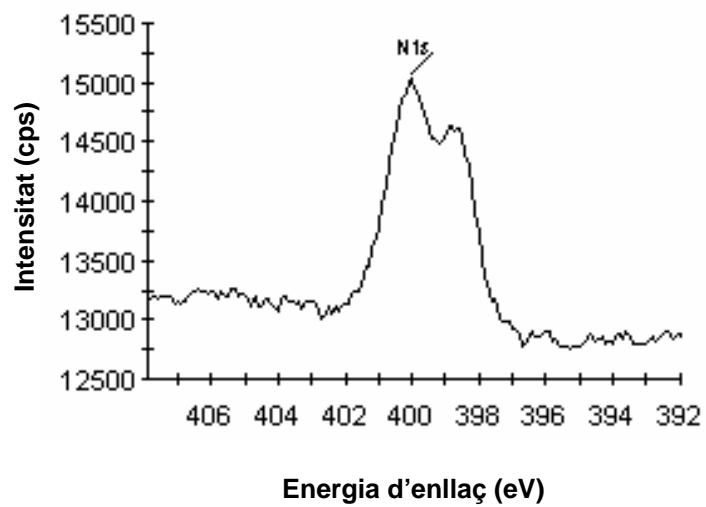


Figura 6.8. Ampliació de la zona de N1s en l'espectre XPS de a) *Fe18* i b) *Cu18*.

Espectres XPS de superfícies modificades amb l'àcid amino-11-undecanoic, A11U.

La derivatització de les superfícies de Fe i Cu amb àcid 11-aminoundecanoic s'ha realitzat en ACN en medi neutre i medi bàsic per tal de comprovar si la presència de càrrega negativa a l'extrem de la molècula influeix en la seva reacció amb la superfície metàl·lica o de carboni degut a l'orientació de la molècula.

Els espectres XPS de superfícies de Cu i Fe modificades amb àcid 11-aminoundecanoic (Figures 6.9a i 6.9b) indiquen la presència de Fe i Cu, del corresponent òxid de ferro, C, O i N. La detecció de $Fe_{2p_{3/2}}$ corresponent al Fe (706.5 eV) així com al seu òxid (710.6 eV) i $Cu_{2p_{3/2}}$ corresponent al Cu (933 eV) indiquen que l'espessor de la capa orgànica és inferior a la màxima analitzable per XPS.

La regió de C1s presenta dos pics. La component del C1s observada a 285 eV en tots quatre espectres s'assigna a la cadena de deu unitats de $-CH_2-$ mentre que el pic centrat a 288.5 eV és assignat al carboni del grup carboxílic (per comparació amb l'àcid icosanoic que presenta un senyal a 289.14 eV⁹).

Pel que fa a l'oxigen presenta dos components. En el cas del Fe la component de baixa energia d'enllaç està relacionada amb la presència de l'òxid de ferro (el FeOOH s'observa a 530.1 – 531.8 eV¹⁰). En el cas del Cu, la component a 531.0 eV és molt menys intensa i correspon a la presència de Cu_2O (530.5 eV¹¹) mentre que la component a més alta energia, 532 eV, ha de correspondre al grup carboxílic (l'àcid hexadioic apareix a 532.8 eV¹²).

La regió dels N1s presenta (Figures 6.10a i 6.10b) una component principal a 400 eV idèntica en medi neutre i bàsic. Aquest senyal s'assigna a la presència de grups amino formant enllaços d'hidrogen amb la monocapa formada sobre la superfície metàl·lica i persisteix tot i la neteja acurada de la superfície en el bany d'ultrasons després de la seva modificació. En cap cas es detecta la component de N1s a 402.0 eV que correspondria a la formació de sals d'amoni per reacció dels grups amino amb els grups carboxílics. Per altra banda, la component a aproximadament 398.5 eV és deguda a la presència d'un grup amino secundari sobre la superfície metàl·lica per comparació amb el senyal observat per la *n*-butilamina, **14**, sobre Pt i Au.⁸ La presència d'aquest pic confirma la formació de l'enllaç covalent M – N.

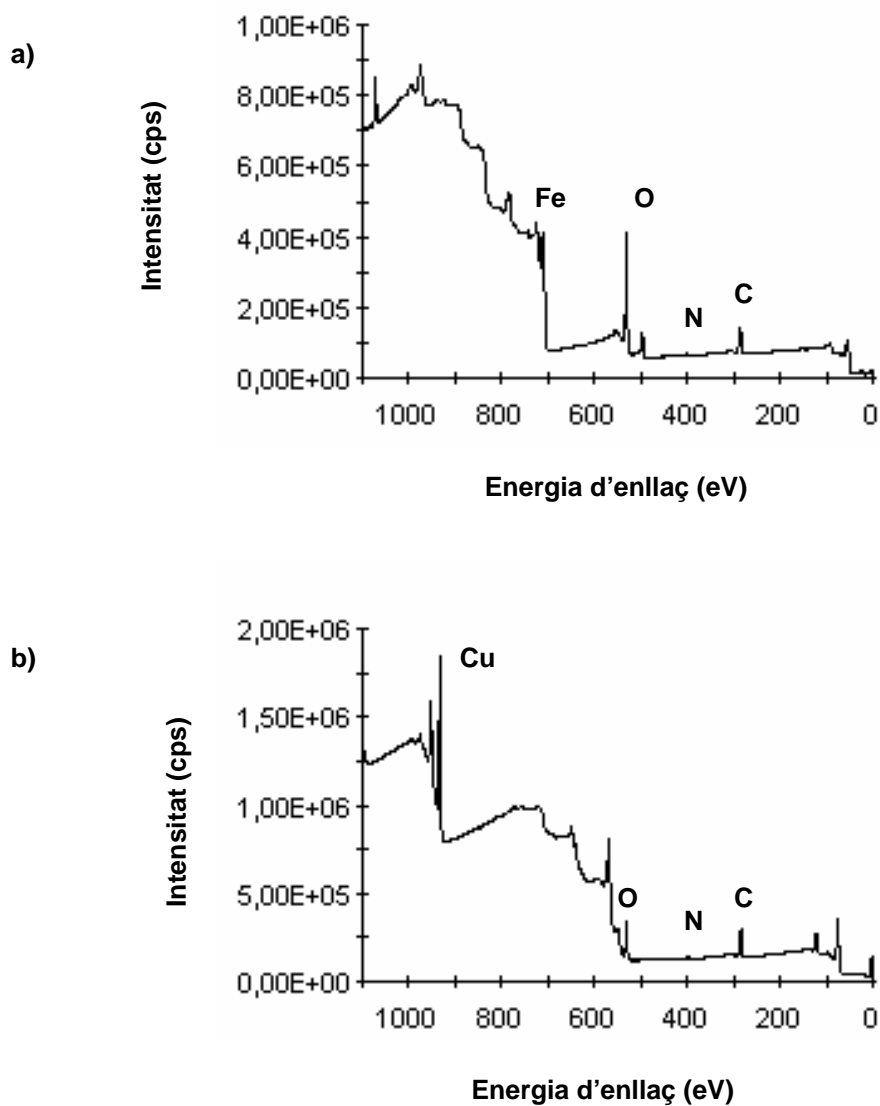


Figura 6.9. Espectres XPS de a) una superfície de Fe modificada amb l'àcid amino-11-undecanoic, **FeA11U** b) una superfície de Cu modificada amb l'àcid amino-11-undecanoic, **CuA11U**.

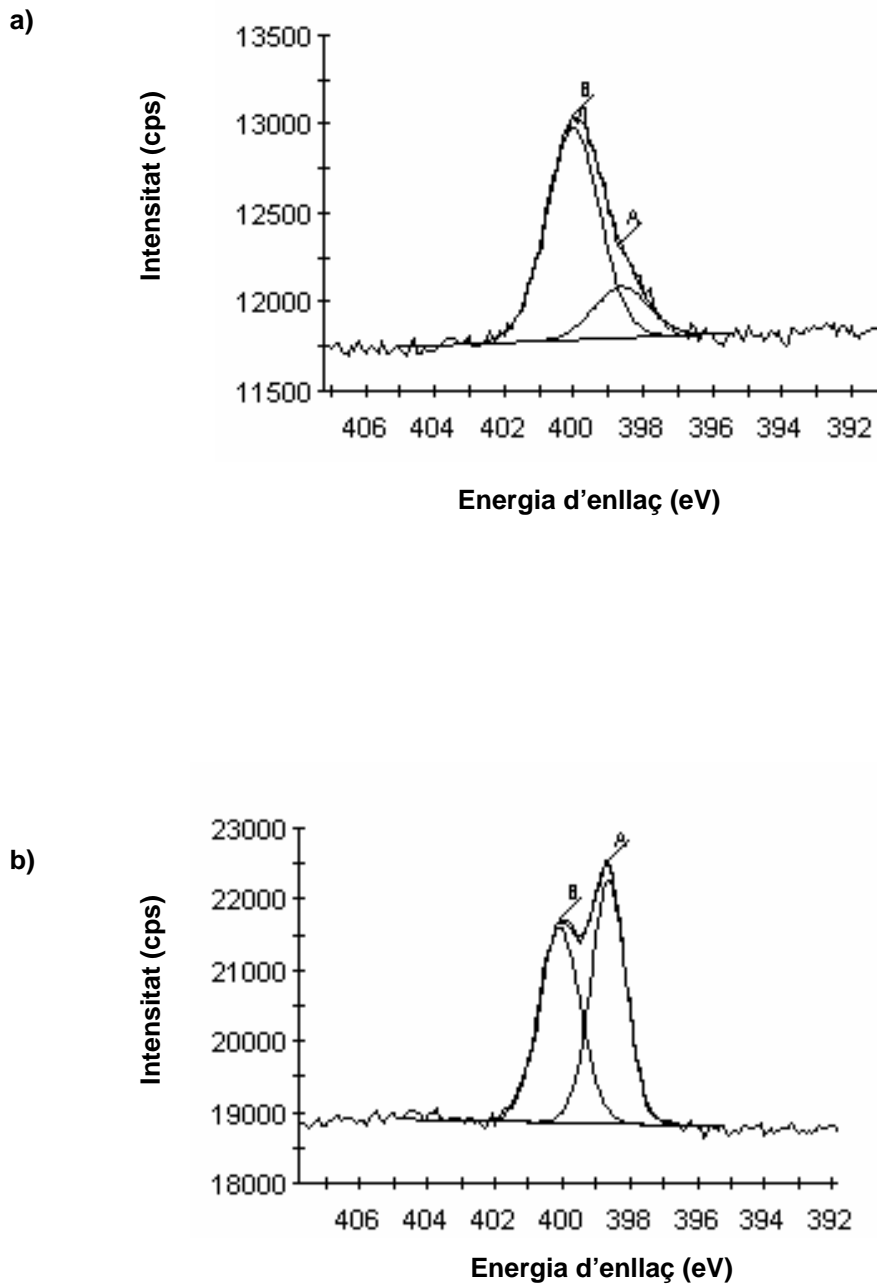


Figura 6.10. Ampliació de la zona de N_{1s} en l'espectre XPS de a) **FeA11U** i b) **CuA11U**.

La Taula 6.9 resumeix els resultats de XPS per les superfícies de Fe i Cu modificades per immersió amb l'àcid **A11U**, **FeA11U**, **CuA11U**, **FeA11U_b** i **CuA11U_b**, respectivament:

ELEMENT	SUP. MODIF.	POSICIÓ (eV)	ASSIGNACIÓ
C_{1s}	<i>FeA11U</i>	285.0	-(CH ₂) ₁₀ -
		288.4	COOH
C_{1s}	<i>FeA11U_b</i>	285.0	-(CH ₂) ₁₀ -
		288.4	COOH
C_{1s}	<i>CuA11U</i>	285.0	-(CH ₂) ₁₀ -
		288.5	COOH
C_{1s}	<i>CuA11U_b</i>	285.0	-(CH ₂) ₁₀ -
		288.4	COOH
N_{1s}	<i>FeA11U</i>	400.1	-NH ₂ -
		398.6	Fe-NH-
N_{1s}	<i>FeA11U_b</i>	400.0	-NH ₂ -
		398.6	Fe-NH-
N_{1s}	<i>CuA11U</i>	400.1	-NH ₂ -
		398.6	Cu-NH-
N_{1s}	<i>CuA11U_b</i>	400.1	-NH ₂ -
		398.8	Cu-NH-
O_{1s}	<i>FeA11U</i>	529.5	FeOOH
		531.3	COOH
O_{1s}	<i>FeA11U_b</i>	529.7	FeOOH
		532.5	COOH
O_{1s}	<i>CuA11U</i>	531.0	
		532.2	COOH
O_{1s}	<i>CuA11U_b</i>	530.5	
		531.8	COOH

Taula 6.9. Resum de les energies d'enllaç obtingudes per a cada element en els espectres de XPS sobre superfícies de Fe i Cu modificades amb àcid 11-aminoundecanoic, **FeA11U** i **CuA11U**.

IRRAS

Espectres IRRAS de superfícies modificades amb 4-nitrobenzilamina, **18**.

L'espectre IRRAS de la 4-nitrobenzilamina, **18**, es mostra a la Figura 6.11a. Aquest espectre presenta dues bandes de gran intensitat a 1526 i 1345 cm^{-1} corresponents a les vibracions simètrica i antisimètrica del grup nitro respectivament. Aquestes bandes han estat observades també en el cas del **Pt18** després de la modificació electroquímica ⁸. Aquestes bandes tot i que de menor intensitat s'observen també als espectres IRRAS de **Fe18** i **Cu18**, (Figures 6.11b i 6.11c). Per altra banda els espectres IRRAS mostren dues bandes a 695 i 693 cm^{-1} corresponents a les vibracions del grup nitro fora del pla de la 4-nitrobenzilamina sobre superfícies de Fe i Cu, **Fe18** i **Cu18** respectivament. Les vibracions dels enllaços CH de l'anell aromàtic estan localitzades a nombres d'ona molt similars als de la benzilamina, **53**, i la 4-nitrobenzilamina, **18**. La presència de les molècules de 4-nitrobenzilamina sobre les superfícies metàl·liques es confirma per la presència de les bandes corresponents als grups $-\text{CH}_2-$ i per les vibracions degudes a l'anell aromàtic. Els espectres de **Fe18** i **Cu18** mostren també dues bandes intenses a 820 – 822 i 1265 cm^{-1} assignades a la molècula present sobre la superfície de l'elèctrode. Els pics intensos a 1109 – 1101 cm^{-1} estan relacionats amb la presència d'òxids sobre la superfície metàl·lica.

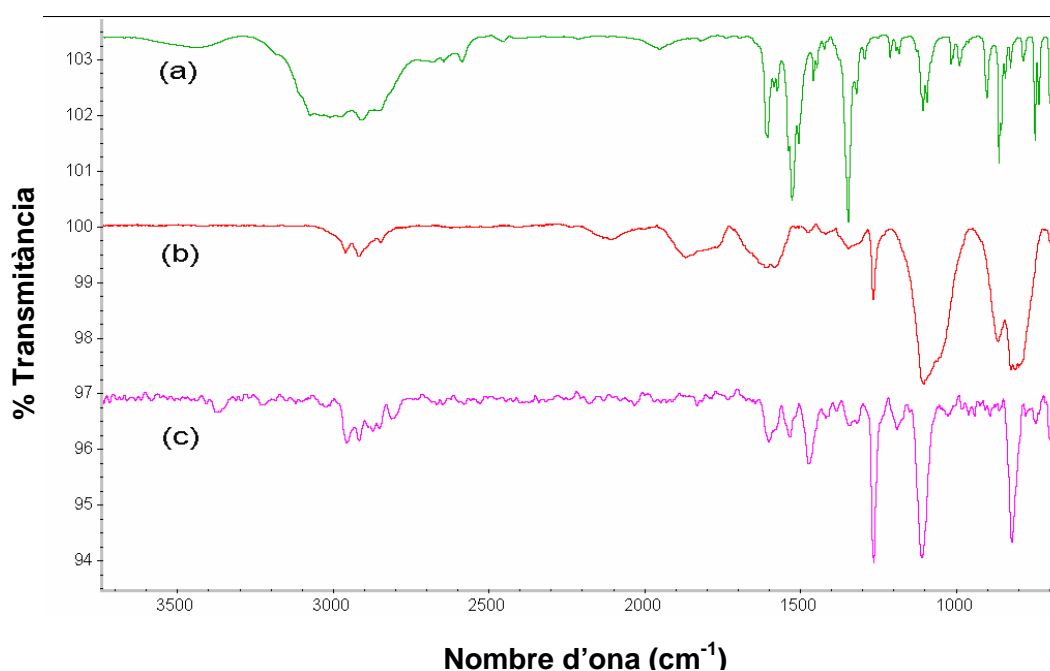


Figura 6.11. Espectres IRRAS de a) 4-nitrobenzilamina, **18**, b) superfície de Fe modificada amb 4-nitrobenzilamina, **Fe18** i c) superfície de Cu modificada amb 4-nitrobenzilamina, **Cu18**.

La Taula 6.10 resumeix les bandes de vibració observades als espectres de IRRAS de la 4-nitrobenzilamina, **18**, i de les superfícies de Fe i Cu modificades amb la 4-nitrobenzilamina, **Fe18** i **Cu18**. Els valors obtinguts es comparen amb els de **Pt18**.⁸

Grup	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂ ^a	18 ^b	Pt18 ^c	Fe18	Cu18
NH₂ NH	a: 3378 b: 3389	3376 m	3198 w	3364 w	
CH_{arom}	3024	3071 w	3018 vw		3019 vw
CH₂	a: 2915	2932 w	2923 s 2852 s	2958 m 2863 m	2962 m 2854 m
NH deform	1610	1611 m	1600 m	1598 w	1611 w
Anell arom.	1580 1491 1450	1598 s 1568 s 1521 s 1476 m	1593 m	1597 w 1535 m 1469 m	1582 w 1475 vw
NO₂		a: 1540 s b: 1353 s	1541 vs 1348 m	1534 w 1345 w	~1540 w, sh 1345 vw
C – N		1105 s		1109 vs	1104 vs
CH fora del pla	860 736	861 m 730 m			863 s
NO₂ fora del pla		696 w		695 w	693 w

Taula 6.10. Bandes de vibració dels espectres IRRAS de la 4-nitrobenzilamina, **18**, i de les superfícies de Pt, Fe i Cu modificades, **Pt18**, **Fe18** i **Cu18** respectivament en cm⁻¹. ^a Líquid pur. ^b ^d Pastilla KBr. ^c Dades obtingudes de la modificació electroquímica. ⁸

La Taula 6.11 resumeix les bandes presents als espectres IRRAS de l'àcid 11-aminoundecanoic en medi bàsic, **A11U_b**, i de la superfície de Cu modificada amb l'àcid 11-aminoundecanoic, **CuA11U_b** :

	A11U_b	CuA11U_b
NH₂, NH	3432 w	3400 vw
COOH	3184 m	2993 vw
CH₂	a: 2923 m b: 2851 m	a: 2895 m b: 2835 m
COOH	1643 s	1635 m
C – C	1039 m	1037 vs

Taula 6.11. Bandes de vibració característiques de l'àcid 11-aminoundecanoic pur, **A11U_b**, i sobre una superfície de Cu, **CuA11U_b**, en medi bàsic.

Espectres ATR de superfícies modificades amb *n*-hexilamina, **15**.

L'espectre ATR de la *n*-hexilamina, **15**, es mostra a la Figura 6.16. Els espectres FTIR – ATR de les superfícies de modificades de Au, Pt, Fe i Cu es mostren a continuació a les Figures 6.13, 6.14, 6.15 i 6.16. Aquests espectres FTIR – ATR mostren clarament la presència del grup amino de la *n*-hexilamina, **15**, present sobre la superfície de l'elèctrode. Les amines primàries mostren dues bandes de tensió NH, simètrica i antisimètrica respectivament, en el rang de nombres d'ona de 3000 – 3500 cm^{-1} . Per altra banda les amines secundàries presenten una única banda de tensió NH en la mateixa regió. Aquestes bandes corresponents a les vibracions de tensió són les que s'observen als espectres FTIR – ATR de la *n*-hexilamina, **15**, sobre les superfícies metàl·liques (Figures 6.13 – 6.16), d'acord amb l'estructura esperada per la monocapa orgànica formada sobre la superfície. Altres bandes característiques del grup amino sobre la superfície són les de deformació NH situades entre 1620 – 1660 cm^{-1} , així com les bandes de tensió C-N presentades a la Taula 6.10. La presència de la cadena alifàtica de la *n*-hexilamina, **15**, s'observa per la presència de les bandes de tensió de les unitats de $-\text{CH}_2-$.

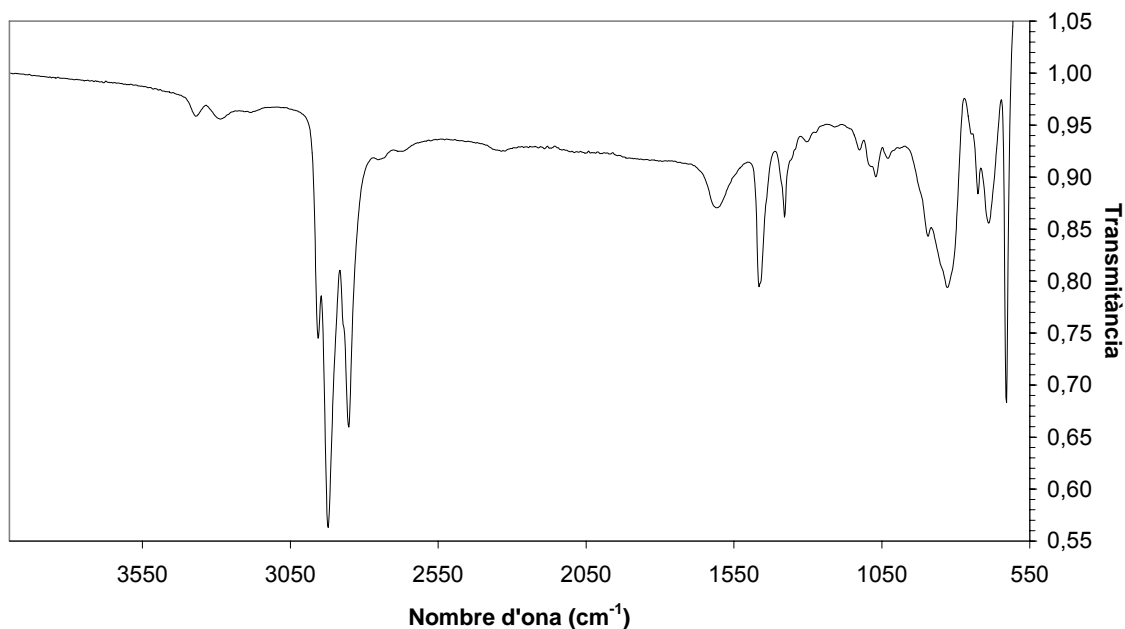


Figura 6.12. Espectre FTIR – ATR de la *n*-hexilamina, **15**.

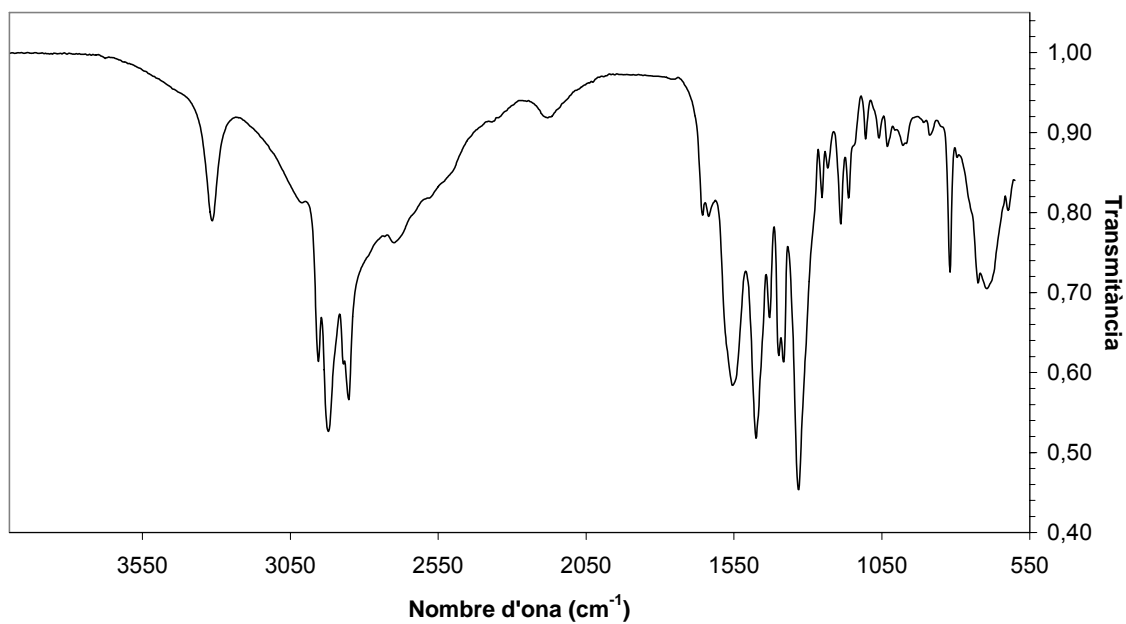


Figura 6.13. Espectre FTIR – ATR d'una superfície de Au modificada en una dissolució 10 mM d'hexilamina, **15**, en ACN durant 3 hores, **Au15**.

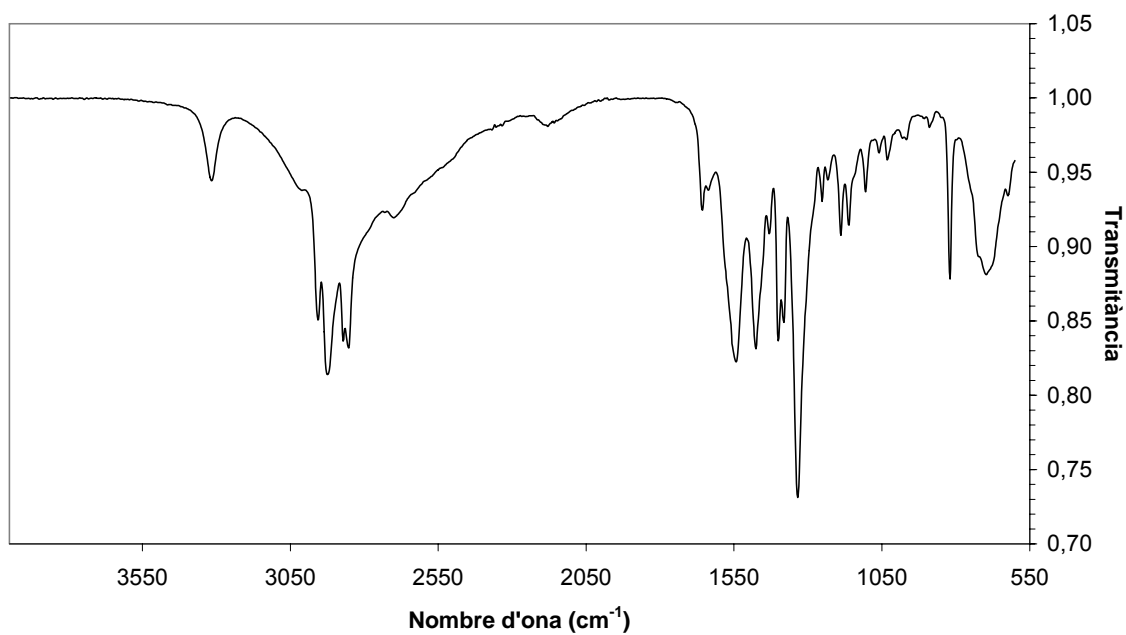


Figura 6.14. Espectre FTIR – ATR d'una superfície de Pt modificada en una dissolució 10 mM d'hexilamina, **15**, en ACN durant 3 hores, **Pt15**.

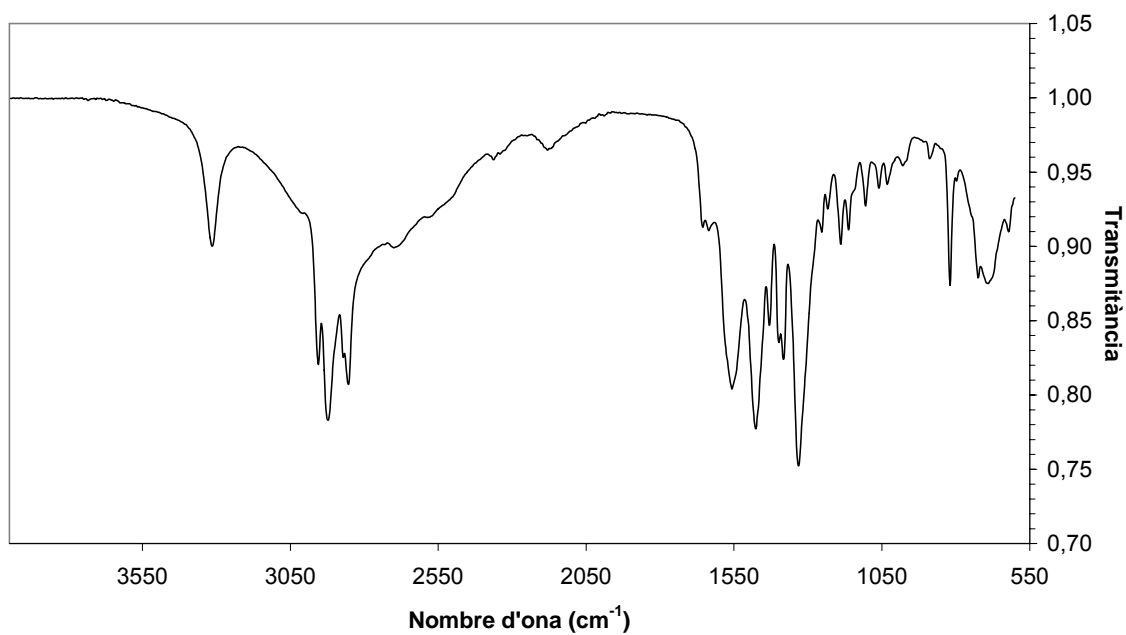


Figura 6.15. Espectre FTIR – ATR d'una superfície de Cu modificada en una dissolució 10 mM d'hexilamina, **15**, en ACN durant 3 hores, **Cu15**.

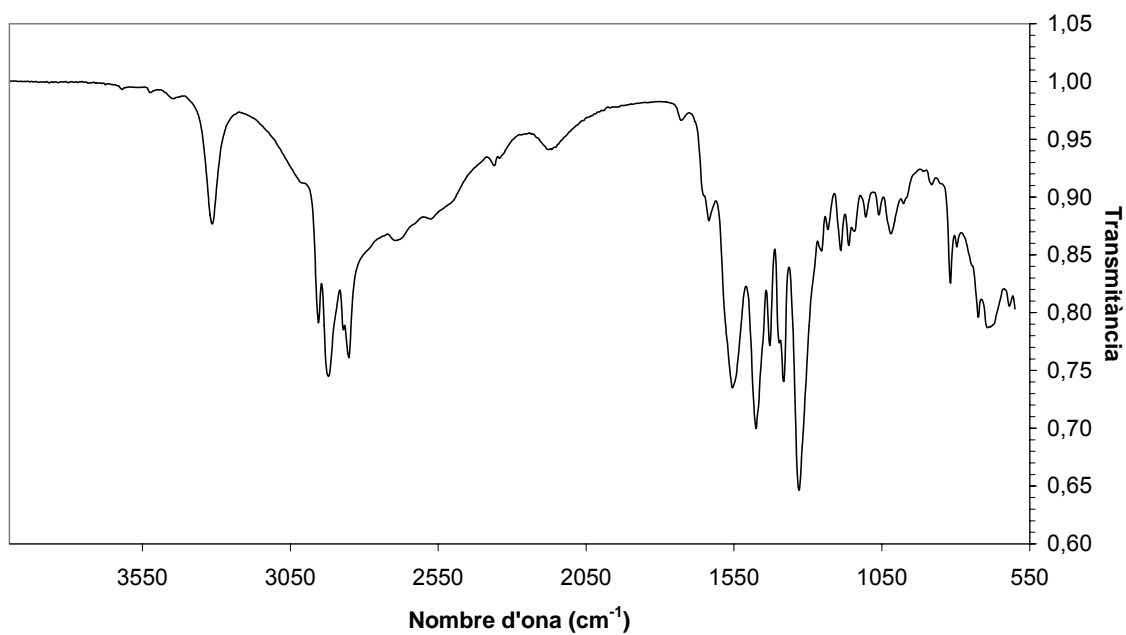


Figura 6.16. Espectre FTIR – ATR d'una superfície de Fe modificada en una dissolució 10 mM d'hexilamina, **15**, en ACN durant 3 hores, **Fe15**.

La Taula 6.12 resumeix les bandes observades als espectres de la *n*-hexilamina, **15**, i de les superfícies metàl·liques de Au, Pt, Cu i Fe modificades amb **15**, **Au15**, **Pt15**, **Cu15** i **Fe15**:

Grup	<i>n</i> -Hex, 15 ^a	Au15	Pt15	Cu15	Fe15
NH₂, NH ^b	as: 3358 w	3310 w	3311 m	3310 m	3312 m
stretching	s: 3273 w				
CH₃ ^c	as: 2955 m	2954 m	2955 m	2953 m	2952 m
stretching					
CH₂	as: 2922 s	2918 s	2920 s	2919 s	2918 s
	s: 2851 s	2852 s	2851 s	2851 s	2851 s
NH	1623 w	1654 w	1648 w	1653 vw	1630 vw
deformació					
NH ^d	823 s	819 m	820 m	819 m	818 m
bending	723 w	721 w	711 m	721 w	723 m

Taula 6.12. Bandes de vibració dels espectres ATR de la *n*-hexilamina, **16**, i de les superfícies de Au, Pt, Cu i Fe modificades, **Au15**, **Pt15**, **Cu15** i **Fe15**. ^a Líquid pur. ^b Per comparació amb 3392 i 3325 cm⁻¹ en dissolucions diluïdes en C₂Cl₄. ¹³ ^c Per comparació vs(CH₃) = 2966, vs(CH₂) = 2921 i vs(CH₂) = 2852 cm⁻¹ pel al pentà ¹⁴ ^d Referència 15.

Espectres ATR de superfícies modificades amb ciclohexilamina, **16**, i benzilamina, **53**.

La taula 6.13 resumeix els valors dels nombres d'ona dels espectres de FTIR – ATR de la ciclohexilamina, **16**, i de les superfícies metàl·liques modificades amb **16**:

Grup	16 ^a	Au16	Pt16	Cu16	Fe16
NH₂, NH	as 3342 w	3384 w	3379 w	3383 w	3379 w
stretching	s 3259 w				
CH₂	2920 vs	2925 vs	2928 s	2918 s	2926 s
	2851 vs	2850 s	2849 s	2849 s	2857vs
NH	1593 ^b	1610 w	1612 w	1596 vw	1617 vw
deformació					
NH	821 ^c m	813 m	814 m	802 m	773 m
bending	773 m	713 m	714 w	725 m	727 w

Taula 6.13. Bandes de vibració característiques de la ciclohexilamina, **16** i de les superfícies metàl·liques modificades, **Au16**, **Pt16**, **Cu16** i **Fe16**. ^a Líquid pur, per comparació amb les bandes 3340 i 3275 cm⁻¹ del líquid pur ¹⁶ ^b Per comparació amb la banda a 1604 cm⁻¹ del líquid pur ¹⁶ ^c Per comparació amb les bandes a 830 i 778 cm⁻¹ ¹⁵ i a 840 i 773 cm⁻¹ en el líquid pur ¹⁶.

La taula 6.14 resumeix els valors dels nombres d'ona dels espectres de FTIR – ATR de la benzilamina, **53**, i de les superfícies metàl·liques modificades amb **53**:

	53 ^a	Au53	Pt53	Cu53	Fe53
NH₂, NH	as: 3357 w				
stretching	s: 3269 w	3269 w	3269 w	3282 vw	3253 w
CH_{arom}	3024 m	3064 w	3051 w	3022 w	3027 w
stretching					
CH₂	a: 2898 m	2896 m	2881 m	2889 w	2887 m
stretching	s: 2848 m	2854 m	2852 m	2856 w	2848 w
NH^b	1600 m	1600 sh ^c	1598 m		1612 w
deformació					
Anell aromàtic	1583 sh	1581 vs	1582 s	1562 s	1573 m
	1496 s	1494 m	1492 s	1490 s	1492 s
CH	862 m	821 s	822 s	810 s	867 w
fora del pla	734 s	713 s	748 m	752 vs	

Taula 6.14. Bandes de vibració característiques de la benzilamina i de les superfícies metàl·liques modificades, **Au53**, **Pt53**, **Cu53** i **Fe53**. ^a Líquid pur. ^b Referència 16 ° Colze.

Les bandes de vibració característiques en els espectres de ATR de les superfícies metàl·liques modificades amb la ciclohexilamina i la benzilamina es resumeixen a les taules 6.11 i 6.12.

DISCUSSIÓ I CONCLUSIONS

Els resultats presentats en aquest capítol han donat lloc a una patent (ES 2224898 A1) i un article enviat per a la seva consideració a la revista *Langmuir*.

Els resultats de Voltametria Cíclica i de les espectroscòpies IR i XPS evidencien la reacció espontània a través de l'àtom de nitrogen del grup amino amb les superfícies metàl·liques o de carboni.

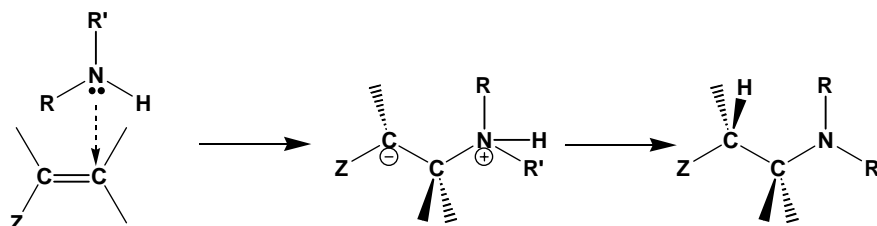
L'enllaç format és de tipus M – N (M = carboni vitri o superfície metàl·lica), d'acord amb els resultats d'ATR i XPS mentre que per Voltametria Cíclica quantifiquem que el recobriment és en tots els casos de l'ordre de la monocapa. Aquests resultats són comparables als obtinguts per altres autors a la bibliografia però en unes condicions experimentals més suaus i amb compostos més senzills.

Així, en aquest capítol s'ha descrit un mètode simple per a la modificació de superfícies metàl·liques fàcilment oxidables (Fe i Cu) i, per tant, que difícilment permeten el procés de modificació electroquímica descrit al Capítol 5. Aquest mètode químic consisteix en la immersió de la superfície de carboni o superfície metàl·lica en dissolucions 10 – 20 mM de l'amina en ACN en intervals de temps de 15 – 360 min depenent del grau de recobriment desitjat.

Tot i que aquest procés de modificació no és excessivament ràpid és la única possibilitat per aconseguir el recobriment de superfícies metàl·liques fàcilment oxidables, Cu o Fe, on el mètode electroquímic descrit prèviament no és aplicable. A més hi ha una gran diversitat d'aplicacions en les que no es requereix que el rendiment de la modificació sigui del 100 % i en aquests casos temps curts de reacció són suficients per assolir el grau de recobriment desitjat.

En el cas de la modificació espontània del carboni vitri amb amines, el mecanisme proposat per Buttry¹⁷ implica una reacció de Michael entre el grup amino i els dobles enllaços deficients en electrons presents sobre la superfície de l'elèctrode. En el nostre cas un mecanisme similar podria ser operatiu per a la superfície de carboni vitri, encara que no es requereixen les condicions d'elevades temperatures descrites per aquest autor (T ambient vs. 120°C), i els temps de reacció són notablement inferiors (2-3 hores vs. 15 hores).

Per altra banda, la reacció de les amines amb grups carbonils o carboxils presents en superfícies de carboni oxidades és possible i podria ser una via alternativa per explicar el recobriment de manera espontània a través de la formació de carboxilats de sals d'amoni quaternàries.¹⁸ Tot i això la reacció descrita per Buttry¹⁷ en la modificació de fibres de carboni és l'explicació més probable en el cas dels resultats experimentals presentats en aquest capítol ja que es tracta de superfícies poc oxidades. Un possible mecanisme per a la modificació de superfícies de carboni es presenta a l'esquema 6.2:

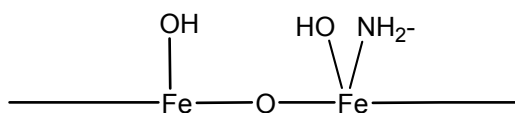


Esquema 6.2.

Pel que fa a la modificació de superfícies metàl·liques amb amines, a la bibliografia s'ha descrit la reacció de l'anilina amb coure (110)¹⁹ a baixes pressions (10^{-9} – 10^{-7} mbar) a 293 K. Els espectres de XPS obtinguts després de la reacció de l'anilina amb el coure van ser assignades a les espècies $C_6H_5NH^-$. Aquests resultats es van confirmar amb STM.

En el cas del ferro, s'han descrit dos tipus d'estructures sobre superfícies de ferro que contenen grups hidroxil o òxids metàl·lics.²⁰ Les diferents estructures proposades es poden descriure com:

- Coordinació del grup $-NH_2$ a l'àtom de Fe del FeOH (Esquema 6.2). Aquest tipus de coordinació justificaria el pic de l'espectre de XPS a 398.6 eV per comparació amb les dades de Incorevia amb un senyal a 399.9 eV.

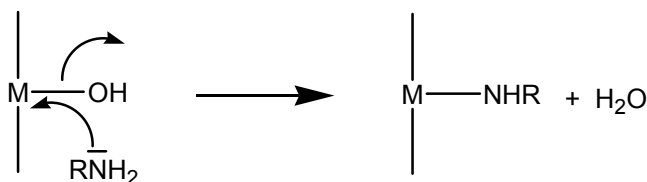


Esquema 6.2.

- Coordinació a través de la formació d'enllaços d'hidrogen amb els grups hidroxil presents sobre la superfície metàl·lica. La modificació de la superfície metàl·lica a través d'aquest mecanisme implicaria la presència de sal d'amoni que en cap cas s'observen per XPS.

Els resultats obtinguts pel mètode electroquímic podrien portar a pensar que el mateix tipus de mecanisme és operatiu en aquest cas. Tot i això aquest mecanisme (veure Capítol 5) implicaria la formació del corresponent catió radical la desprotonació del qual donaria lloc a la formació d'un radical responsable de la modificació. En el cas del ferro, les espècies responsables de l'oxidació de l'amina podrien ser el Fe (II) o Fe (III) però tenint en compte els valors de potencial necessaris per a l'oxidació de les amines aquest procés sembla poc probable.

Un possible mecanisme que podria explicar la modificació de les superfícies metàl·liques implicaria una reacció de substitució nucleòfila d'un grup M-OH (M = metall) amb l'amina, RNH₂, formant-se MNHR i aigua (Esquema 6.3). Aquest mecanisme estaria d'acord amb els resultats de la Taula 6.8 que indiquen que el bombolleig d'oxigen en dissolució no canvia la naturalesa de la reacció, és a dir, la superfície ja està oxidada tot i treballar sota atmosfera inert. Aquest mecanisme també està d'acord amb els experiments de Davies ¹⁹ que mostren que sobre una superfície de coure neta, la reacció de l'anilina amb la superfície metàl·lica és limitada a baixes pressions però en canvi, és molt més eficient en presència d'oxigen prèviament adsorbit.



Esquema 6.3.

REFERÈNCIES

1. (a) Barbier, B.; Pinson, J.; Desarmot, G.; Sanchez, M. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 1757. (b) Deinhammer, R. S. ; Ho, M. ; Anderegg, J. W. ; Porter, m. D. *Langmuir*, **1994**, *10*, 1306. (c) Downard, A. J. *Electroanalysis*, **2000**, *12*, 1085.
2. Chen, P. and McCreery, R. L. *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3958.
3. Duvall, S. H. and McCreery, R. L. *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 4594.
4. (a) Bard, A. J. and Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, **2001**, 242; (b) Nicholson, R. S. *Anal. Chem.*, **1965**, *67*, 1351.
5. (a) Lindberg, B. J. ; Hedman, J., *Chem. Scr.*, **1975**, *7*, 155. (b) Datta, M. ; Mathieu, H. J. ; Landolt, D. ; *Appl. Surf. Sci.*, **1984**, *18*, 299.
6. (a) Leysen, R. ; Van Risselberge, J., *Spectrochim. Acta*, **1963**, *19*, 243. (b) Wolf, H. ; Schmidt, U., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 579. (c) Gaver, R. W. ; Murmann, R. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, *26*, 881. (d) *The Aldrich Library of FTIR Spectra*, 2nd ed. ; Sigma-Aldrich : Milwaukee, WI, **1997**.
7. Lund, H. *Cathodic reduction of nitro and related compounds in Organic Electrochemistry*, Lund, H., Hammerich, O. eds., Marcel Dekker, New York, **2001**, 399.
8. Adenier, A. ; Chehimi, M. M. ; Gallardo, I. ; Pinson, J. ; Vilà, N. *Langmuir*, **2004**, *20*, 8243.
9. Burns, F. C. ; Swallen, J. D. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5121.
10. Allen, G. C. ; Curtis, m. T. ; Hooper, A. J. ; Tucker, P. M., *J. Chem. Dalton Trans.*, **1974**, 1525.
11. Hurley, B. L. ; McCreery, R. L. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, B252.
12. Wagner, C. D. ; Zatko, D. A. ; Raymond, R. H., *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 1445.
13. Krueger, P. J. ; Smith, D. W. ; *Can. J. Chem.*, **1967**, *45*, 1605.
14. Porter, M. D. ; Bright, T. B. ; Allara, D. L. ; Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3559.
15. Stewart, J. E., *J. Chem. Phys.*, **1959**, *30*, 1259.
16. Heacock, R. A. ; Marion, L., *Can. J. Chem.*, **1956**, *34*, 1782.
17. Buttry, D. A.; Peng, J. C. M.; Donnet, J-B.; Rebouillat, S. *Carbon*, **1999**, *37*, 1929 – 1940.
18. Zawadski, J., *Carbon*, **1988**, *26*, 183.
19. Davies, P. R. ; Edwards, D. ; Richards, D., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 18630.
20. Incorvia, M. J.; Contarini, S. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136* (9), 2493.

CONCLUSIONS FINALS

L'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques terciàries, secundàries i primàries amb enllaços C_α-H té lloc a través d'un mecanisme EC seqüencial amb el trencament d'aquest enllaç. En canvi, l'oxidació electroquímica d'amines alifàtiques secundàries sense C_α-H donen lloc a la formació de diamines alifàtiques secundàries altament impedides a partir de la generació de quantitats catalítiques del seu catió radical.

L'oxidació de diamines alifàtiques terciàries o secundàries segueix un mecanisme de tipus ECE a nivell de la primera ona on $E_2^0 \leq E_1^0$. La naturalesa dels productes obtinguts depèn de la substitució del grup amino i de la llargada de la cadena alquíllica que connecta tots dos grups funcionals.

La modificació de superfícies metàl·liques i de carboni vitri s'aconsegueix per oxidació electroquímica d'amines alifàtiques primàries i secundàries amb enllaços C_α-H. El radical format en la reacció química posterior a l'etapa de transferència electrònica reacciona amb aquestes superfícies donant lloc a la formació d'enllaços covalents.

La immersió de superfícies metàl·liques o de carboni en dissolucions d'amines alifàtiques primàries donen lloc també a la modificació de les superfícies.

PART EXPERIMENTAL

REACTIUS.

1. Comercials.
 - 1a. Dissolvents.
 - 1b. Electròlits de fons
 - 1c. Substàncies electroactives (SEA)
2. No Comercials.
 - 2a. *N*-metil-3-nitrobenzilamina i *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina.
 - 2b. *N,N*-di-*tert*-butilamina
 - 2c. *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina
 - 2d. 1,3-di-*tert*-butil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini.

INSTRUMENTACIÓ.

1. Voltametria Cíclica
 - A. Sistema de mesura.
 - B. Cel·la electroquímica

CONDICIONS I METODOLOGIA DE TREBALL

1. Voltametria Cíclica.
2. Electròlisi a Potencial Controlat

REACTIUS.

A continuació es llisten en un primer apartat dissolvents, electrolits de fons i substàncies electroactives (SEA) comercials. Excepte en els casos especificats, aquestes espècies han estat utilitzades sense purificació o tractament previs. En un segon apartat es descriuen els processos de síntesi i anàlisi química de les espècies no comercials.

1. COMERCIALS.

1a. Dissolvents.

- *N,N*-Dimetilformamida (DMF): SDS per a síntesi de pèptids, < 0.05 % d'aigua. Puresa mínima del 99.8 %.
- Acetonitril (ACN) : SDS. Qualitat HPLC, < 0.03 % d'aigua. Puresa mínima del 99.7 %.
- Dimetilsulfòxid (DMSO): Fluka, < 0.0.3 % d'aigua. Puresa mínima del 99.0 %.
- Tetrahidrofurà (THF): Sigma Aldrich. Anhidre. Puresa mínima del 99.9 %.
- Toluè: ROMIL Pure Chemistry. Puresa mínima del 99.9 %
- Cloroform: SDS per aplicacions analítiques, < 0.001 d'aigua. Puresa mínima del 99.95 %.

1b. Electròlit de fons.

- Tetrafluoroborat de tetrabutilamoni (TBABF₄): Fluka, puríssim. Utilitzat sense purificació prèvia.
- Hexafluorofosfat de tetrabutilamoni (TBAPF₆): Fluka, 99.0 % de puresa mínima. Utilitzat sense purificació prèvia.
- Perclorat de liti (LiClO₄): Aldrich, 98.0 +% de puresa mínima.

1c. SEA.

- **1**, Tri-*iso*-butilamina: Aldrich, 98.0 % de puresa.
- **2**, Tri-*n*-butilamina: Aldrich, 98.5 +% de puresa.
- **3**, Tri-*n*-pentilamina: Aldrich, 98.5 +% de puresa.

- 4, Trietilamina: Aldrich, 99.5 % de puresa.
- 5, Tri-*n*-propilamina: Aldrich, 99.0 +% de puresa.
- 7, Di-*n*-butilamina: Fluka, 99.0 +% de puresa.
- 8, Di-*sec*-butilamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 9, Di-*iso*-butilamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 10, Bis-2-etilhexilamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 11, Di-*iso*-propilamina: Aldrich, 99.5 +% de puresa.
- 12, Diciclohexilamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 14, *n*-Butilamina: Aldrich, 99.5 % de puresa.
- 15, *n*-Hexilamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 16, Ciclohexilamina: Aldrich, 99.0 +% de puresa.
- 17, *tert*-Butilamina: Aldrich, 99.5 +% de puresa.
- 18, Clorur de 4-nitrobenzilamoni: Aldrich, 97.0 % de puresa.
- 19, Clorur de 3-nitrobenzilamoni: Aldrich, 97.0 % de puresa.
- 20, Clorur de 4-nitrofeniletilamoni: Aldrich, 95.0 % de puresa.
- 21, Di-*tert*-butilamina: Aldrich, 90.0 % de puresa.
- 22, *tert*-amil-*tert*-butilamina: Aldrich, 96.0 % de puresa.
- 23, Di-*tert*-amilamina: Aldrich, 97.0 % de puresa.
- 24, *tert*-amil-*tert*-octilamina: Aldrich, 95.0 % de puresa.
- 28, *N,N'*-Di-*tert*-butiletilediamina: Aldrich, 98.0 % de puresa.
- 29, *N,N'*-Dimetiletilediamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 30, *N,N'*-Dietiletilediamina: Aldrich, 95.0 % de puresa.
- 31, *N,N'*-Diisopropiletilediamina: Aldrich, 97.0 % de puresa.
- 32, *N,N'*-Dimetil-1,3-propanediamina: Aldrich, 97.0 % de puresa.
- 33, *N,N'*-Dietil-1,3-propanediamina: Aldrich, 97.0 % de puresa.
- 44, *N,N,N',N'*-tetrametiletilediamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 45, *N,N,N',N'*-tetrametilpropilediamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 46, *N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanediamina: Aldrich, 98.0 % de puresa.
- 47, 1, 1'-Metilenbis(3-metilpiperidina): Aldrich, 98 % de puresa.
- 48, *N,N,N',N'*-tetrametilmetilediamina: Aldrich, 99.0 % de puresa.
- 49, *N,N,N',N'*-tetraetilmetilediamina: Aldrich, 97.0 % de puresa.

Part Experimental

Les espècies **18** – **20** han estat tractades prèviament abans de ser utilitzades per tal d'obtenir les corresponents amines neutres. 20.0 mg de clorur de 4-nitrobenzilamoni, **18**, es dissolen en aigua basificada amb hidròxid sòdic. La relació molar sal d'amoni / hidròxid sòdic és 1.0 / 1.0. Una vegada neutralitzada s'extreu l'amina amb un dissolvent orgànic, cloroform o toluè. S'ajunten les diferents fases orgàniques i s'evapora el dissolvent obtenint-se la 4-nitrobenzilamina en forma d'oli groguenc. El clorur de 3-nitrobenzilamina, **19**, i el clorur de 4-nitrofeniletilamina, **20**, s'han tractat seguint el mateix procediment experimental prèviament al seu ús.

2. NO COMERCIALS.

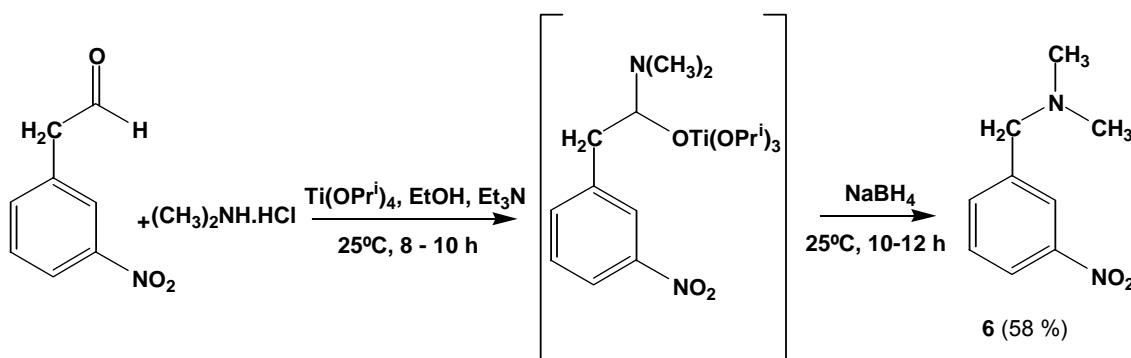
2a. *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13**, i *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**.

Procediment experimental: ^{1a, 1b}

La metodologia experimental que es descriu a continuació en el cas concret de la *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**, és la mateixa que es va utilitzar en la síntesis de la *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13**. La diferència entre totes dues síntesis és que en el cas de l'amina terciària són necessàries dues hores més de reacció en l'etapa de reducció.

Així, per a la síntesi de la *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**, 10 mmol de 3-nitrobenzaldehyd, 20 mmol de isopropòxid de titani (IV), 20 mmol de clorur de dimetilamoni i 20 mmol de trietilamina tots ells d'origen comercial (Aldrich) es dissolen en etanol absolut (15 ml) i es mantenen sota atmosfera inert (Ar) i en agitació durant 8 – 10 hores a temperatura ambient. Passat aquest temps de reacció s'addicionen al baló 15 mmol de borohidrur sòdic i s'agita la mescla durant 10 – 12 hores més a temperatura ambient. La reacció s'atura afegint 30 ml d'una dissolució d'amoníac 2 M en aigua. El precipitat inorgànic resultant es filtra i es renta amb 50 ml de diclorometà. La fase orgànica se separa i es realitza una extracció de la fase aquosa amb diclorometà (50 ml). Les dues fases orgàniques obtingudes s'ajunten i es fa una extracció amb una dissolució aquosa 1 M d'àcid clorhídric (25 ml) per tal de separar les espècies neutres. La dissolució aquosa àcida es renta amb diclorometà (50 ml) i se li afegeix sosa fins a assolir un pH 11 – 12 i es tornen a fer tres extraccions amb diclorometà (50 ml). Les fases orgàniques es renten amb una dissolució aquosa de clorur sòdic (50 ml) i s'assequen amb carbonat sòdic. Després de la filtració es

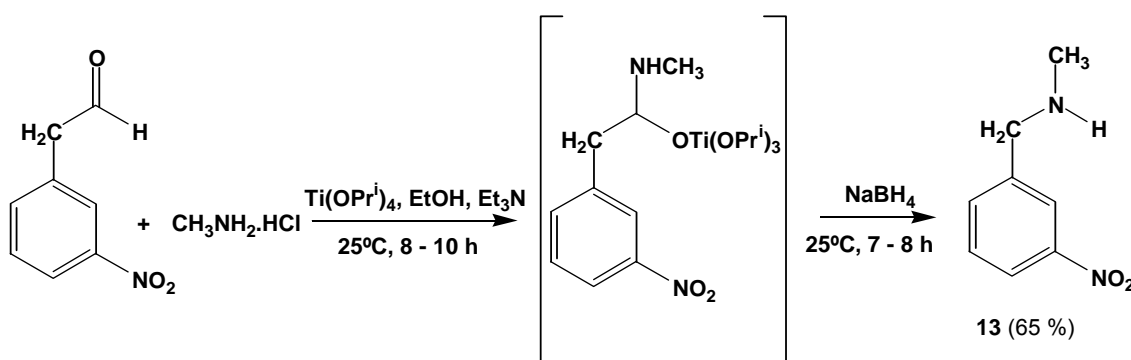
procedeix a l'evaporació del dissolvent i s'obté la *N*-metil-3-nitrobenzilamina en un 65 % de rendiment.



Caracterització de la *N,N*-dimetil-3-nitrobenzilamina, **6**:

RMN – ^1H : 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 2.18 ppm (s, 6 H), 3.68 ppm (m, 2 H), 7.51 ppm (m, 1 H), 7.62 ppm (m, 1 H), 8.02 ppm (m, 1 H), 8.13 ppm (m, 1 H).

MS (70 eV): m/z (%): 180 (100), 166 (56.2), 152 (32.6), 136 (45.2), 119 (21.3), 77 (23.5), 42 (21.5).



Caracterització de la *N*-metil-3-nitrobenzilamina, **13**:

RMN – ^1H : 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 2.45 ppm (s, 3 H), 2.78 ppm (s, 1 H), 3.81 ppm (s, 2 H), 7.42 ppm (m, 1 H), 7.61 ppm (m, 1 H), 7.92 ppm (m, 1 H), 8.11 ppm (m, 1 H).

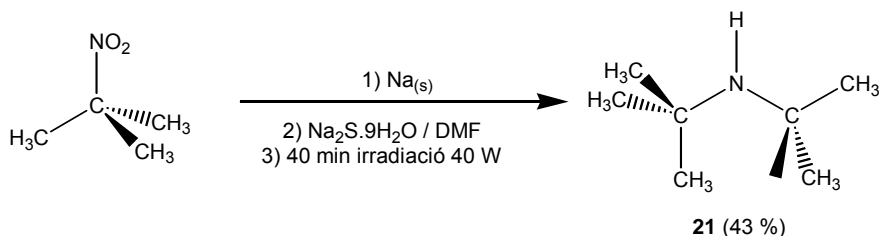
MS (70 eV): m/z (%): 166 (100), 152 (28.3), 136 (25.6), 119 (28.9), 105 (17.3), 91 (8.3), 77 (18.2), 42 (22.6).

Part Experimental

2b. N,N-di-tert-butilamina, 21.

Procediment experimental: ²

0.70 g de sodi metàl·lic tallat acuradament en petits trossos s'addicionen a 3.10 g de 2-metil-2-nitropropà en 12 ml de 1,2-dimetoxietà prèviament destil·lat i anhidritzat. Després de 48 hores d'agitació vigorosa i mantenint el baló de reacció sota atmosfera de nitrogen, el nitròxid de di-*tert*-butil obtingut en forma d'emulsió blanquinosa s'addiciona sobre una mescla que conté 20 g de sulfur sòdic nonahidratat, 0.40 g de sofre i 30 ml de dimetilformamida. La mescla resultant s'irradia durant 40 minuts amb dues làmpades de 40 W situades a una distància de 20 cm del baló de reacció. Passat el temps indicat el contingut del baló és addicionat sobre 40 ml d'aigua a 4 – 5°C. La fase aquosa és saturada amb carbonat potàssic i es realitzen tres extraccions successives amb pentà per tal d'obtenir els productes. La solució orgànica es renta amb aigua i s'asseca amb sulfat de magnesi. Per tal d'obtenir el producte desitjat es procedeix a la destil·lació a pressió atmosfèrica obtenint-se un 43 % de rendiment de la di-*tert*-butilamina, **21**, (punt d'ebullició 119 – 120°C).



Caracterització química de **21**:

RMN – ¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 1.25 ppm (s, 18 H), 2.75 ppm (s, 1 H).

MS (70 eV): m / z (%): 129 (11.2), 114 (25.6), 72 (83.9), 57 (100).

MS (CI, NH₃): m / z (%): 130 (100), 72 (18.3), 57 (25.8).

2c. Síntesi de la *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25**.*Síntesi electroquímica de **25** – **27**.*

A una dissolució de di-*tert*-butilamina, **21**, de concentració 20.0 mM en DMF + LiClO₄ 0.1 M se li aplica un potencial de 1.15 V / SCE i es consumeix una quantitat catalítica de càrrega, 0.0772 C. Passats 45 minuts, els productes de la dissolució electrolitzada s'extreuen amb un dissolvent orgànic i s'obté la *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25**, en un 90 % de rendiment.

La *N-tert*-butil-*N'*-*tert*-amil-2-metil-1,2-propilendiamina, **26**, i *N,N'*-di-*tert*-amil-2-metil-2,3-butilendiamina, **27**, s'han sintetitzat electroquímicament seguint el procediment experimental descrit per a la síntesi electroquímica de la *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25**, a partir de la *N-tert*-amil-*N-tert*-butilamina, **22**, i *N,N*-di-*tert*-amilamina, **23**, respectivament.

Síntesi química.^{3,4}

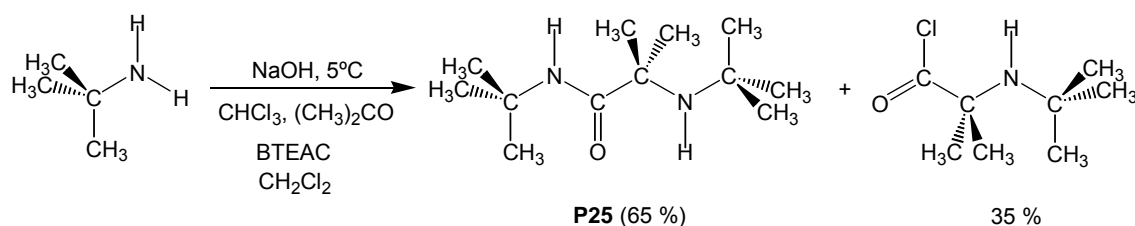
La *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25**, s'ha sintetitzat per reducció del grup carbonil a metilè de la *N-tert*-butil-2-*tert*-butilamino-2-metilpropionamida (precursor de **25** \equiv **P25**),³ que ha estat sintetitzada prèviament tal com s'indica a continuació:

Procediment experimental:^{3a,b}

En un baló refrigerat de 100 ml de capacitat s'hi addicionen 0.25 mol de *tert*-butilamina, 0.025 mol de cloroform, 0.0375 mol d'acetona i 0.00125 mol de clorur de benziltriethylamoni (BTEAC) dissolts en clorur de metilè. Amb agitació i evitant que la temperatura superi el 5°C en tot moment s'hi addiciona gota a gota una dissolució aquosa de 0.125 mol de sosa al 50 %. Es manté l'agitació i la temperatura al voltant dels 5°C durant 12 hores. S'afegeix aigua fins a la dissolució total del precipitat blanc format i les dues fases obtingudes se separen. Es realitzen dues extraccions de la fase aquosa amb 50 ml de diclorometà i les fraccions orgàniques recollides es renten posteriorment amb 20 ml d'aigua, s'asseca amb sulfat sòdic i es concentra. Com a resultat s'obté un sòlid groguenc que després de l'anàlisi per cromatografia de gasos –

Part Experimental

espectrometria de masses confirma que correspon a la barreja del producte desitjat i un clorur d'àcid present en un 35 % format durant el procés sintètic descrit.



Per tal d'obtenir la *N-tert*-butil-2-*tert*-butilamino-2-metilpropionamida, **P25**, pura es va procedir a la separació del dos productes obtinguts mitjançant cromatografia en columna.

Procés experimental de separació de 30 mg de la barreja:

La columna de sílica – gel s'empaqueta utilitzant com a dissolvent el clorur de metilè. Una vegada empaquetada es procedeix a l'addició de la mostra i posterior elució emprant els dissolvents i les quantitats indicades a continuació:

1. 50 ml de clorur de metilè al 100%
2. 50 ml d'una barreja al 50% de clorur de metilè / acetat d'etil.
3. 50 ml d'acetat d'etil al 100%.

Amb l'elució de la barreja utilitzant els dissolvents esmentats i en les proporcions descrites s'obté la *N-tert*-butil-2-*tert*-butilamino-2-metilpropionamida, **P25**, en un 100% de puresa després de recollir en primer lloc el clorur descrit anteriorment i obtingut com a subproducte de la reacció.

La *N-tert*-butil-2-*tert*-butilamino-2-metilpropionamida, **P25**, purificada sòlida i d'un color groguenc va ser identificada amb diferents tècniques d'anàlisi, CG-EM, RMN-¹H i anàlisi elemental:

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 1.17 ppm (9 H, s), 1.35 ppm (15 H, s).

MS (70 eV): m / z (%): 214 (0.1), 199 (0.5), 143 (0.6), 114 (72.0), 98 (5.5), 87 (1.5), 58 (100), 41 (20.6).

MS (ionització química): m / z (%): 215 (100), 159 (4.2), 114 (2.3).

Anàlisi elemental: Calculat per C₁₂H₂₆N₂O: % C: 67.2; % H: 12.2; % N: 13.1; O, 7.5. Obtingut: % C: 67.1; % H: 12.4; % N: 13.2; % O: 7.3.

Una vegada aconseguida la purificació de l'amida, **P25**, es va procedir a continuar la síntesi per tal d'obtenir la diamina *N,N'*-di-*tert*-butil-1-metil-1,2-propilendiamina, **25**, per reducció del grup carbonil a metilè. ⁴

Síntesi química de la *N,N'*-di-*tert*-butil-1-metil-1,2-propilendiamina, **25**. ⁴

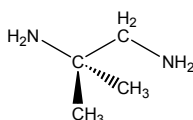
Al laboratori s'han provat diverses estratègies sintètiques per tal de sintetitzar la *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina que es descriuen a continuació:

1. Reducció del carbonil utilitzant com a agent reductor l'hidrur d'alumini i liti (LiAlH_4) en THF

En 800 μl de THF anhidre hi dissolem 42 mg de LiAlH_4 al 95%, (aspecte gris metàl·lic, en pols), la relació molar amida / hidrur és de 1.0 / 2.5. Al baló de reacció que es manté sota atmosfera inert amb un corrent de nitrogen constant se li afegeix lentament la *N-tert*-butil-2-*tert*-butilamino-2-metilpropionamida, **P25**, que s'ha dissolt prèviament en 500 μl de THF anhidre (no s'observa que la mescla reflueixi ni tan sols que s'escalfi). Després de 24 hores un control de la reacció per CG mostra que no hi ha hagut evolució del producte de partida obtenint-se un únic pic a 15.1 min en les mateixes condicions anteriors. S'escalfa el cru de reacció fins a la temperatura de reflux, passades 24 hores es repeteix el control per CG i es torna a observar només producte de partida.

2. Reducció del carbonil utilitzant LiEt_3BH (dissolució 1.0 M en THF)

Dissolem l'amida, **P25**, en THF anhidre. Refredem amb neu carbònica fins a -78°C abans d'afegir el superhidrur. Deixem la dissolució agitant a temperatura ambient. Passades 24 hores es fa un control per CG i s'observa l'aparició d'un nou producte que s'identifica com la 2-metil-1,2-propilendiamina:



S'intenta repetir la síntesi disminuint el temps de reacció a 15 minuts per tal de veure si amb temps menors de reacció s'evita la descomposició de la molècula

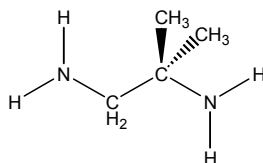
Part Experimental

fins a obtenir la diamina primària. Passats els 15 minuts es torna a obtenir el mateix producte.

3. Reducció del carbonil utilitzant com a agent reductor el LiAlH_4 en 2-metoxietil èter (diglyme)

Per tal de poder augmentar la temperatura de reflux canviem de dissolvent i passem a utilitzar diglyme utilitzant LiAlH_4 com a agent reductor. Dissolem el producte de partida en 4 ml de dissolvent, després afegim lentament l'hidrur d'alumini i liti (relació molar amida / hidrur = 1.0 / 2.5) i escalfem fins a 160 °C. En aquestes condicions experimentals es van provar diferents estratègies canviant la quantitat d'agent reductor o els temps de reacció:

- Passades 24 hores un control de la reacció per CG mostra la presència únicament de producte de partida. Afegim més d'hidrur fins a arribar a una relació molar 1.0 / 10.0 i s'observa després de 24 hores més que l'amida ha reaccionat. El producte obtingut en aquest cas no és però la diamina esperada sinó:



- En un segon intent per obtenir la diamina s'ha treballat en les mateixes condicions però s'ha reduït la quantitat de LiAlH_4 a la meitat, és a dir, en aquest cas, s'ha emprat una relació molar 1.0 / 5.0 d'agent reductor. El temps de reacció ha estat més llarg, 48 hores i en aquestes condicions s'ha aconseguit la diamina en un rendiment del 20 %. Si deixem refluïr el baló 48 hores més el rendiment augmenta fins a un 48 % mentre que temps més llargs de reacció no milloren el rendiment.

La *N,N'*-di-*tert*-butil-2-metil-1,2-propilendiamina, **25**, ha estat analitzada per RMN- ^1H espectrometria de masses i anàlisi elemental:

RMN – ^1H : 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 1.07 (9H, s), 1.15 (6H, s), 1.1839 (9H, s), 2.36 (2H, s).

MS (70 eV): m / z (%): 200 (0.5), 185 (6.0), 172 (0.8), 157 (2.0), 143 (4.1), 128 (7.7), 115 (1.7), 99 (49.5), 86 (100), 72 (37.4), 57 (69.5), 41 (45.1).

ESI+: 201.1 (7), 145.1 (4), 128.1 (100), 72.4 (33).

Anàlisi elemental: Calculat per C₁₂H₂₈N₂: % C: 71.9, % H: 14.0, % N:14.1, **Obtingut:** % C: 71.7, % H: 14.1, % N: 14.2.

Les espècies **26** i **27** han estat sintetitzades electroquímicament tal i com s'ha descrit en el cas de **25**. Els resultats de l'anàlisi química es resumeixen a continuació:

N-tert-butil-N'-tert-pentil-2-metil-1,2-propilendiamina, 26.

RMN – ¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 0.85 (3 H, t), 0.93 (6 H, s), 1.15 (15 H, s), 2.48 (2 H, s).

MS (70 eV): m / z (%): 214 (0.1), 199 (12.3), 185 (21.9), 143 (8.8), 129 (95.7), 113 (3.0), 98 (1.1), 84 (4.3), 72 (100), 57 (45.2), 43 (11.2).

MS (Ionització química): m / z: 215 (93.4), 159 (56.2), 145 (100).

Anàlisi Elemental: Calculat per C₁₃H₃₀N₂: % C: 72.8, % H: 14.1, % N: 13.1. **Obtingut:** % C: 72.7, % H: 14.3, % N: 13.0.

N,N'-di-tert-pentil-2-metil-2,3-butilendiamina, 27.

RMN – ¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 0.83 (6 H, t), 0.9 (3 H, d), 1.01 (6 H, s), 1.15 (12 H, s), 2.55 (1 H, qd).

MS (70 eV): m / z (%): 242 (0.1), 199 (0.1), 185 (21.9), 143 (8.8), 129 (95.7), 113 (3.0), 98 (1.1), 84 (4.3), 72 (100), 57 (11.2), 43 (11.2).

MS (Ionització química): m / z: 243 (95.6), 173 (65.3), 157 (100).

Anàlisi elemental: Calculat per C₁₅H₃₄N₂. % C: 74.3, % H:14.1, % N: 11.6, **Obtingut:** % C: 74.7, % H: 14.0, % N: 11.3

2d. 1,3-di-tert-butil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, 37.

*Síntesi Química.*⁵

3.0 g de *N,N'*-di-tert-butiletildiamina, **28**, 15 ml de trietilortoformiat, 1.5 equivalents d'àcid tetrafluorobòric en dissolució etèria es dissolen en etanol i es reflueix la mescla a 120°C durant 12 – 18 hores. El sòlid resultant es dissol en acetonitril i la sal d'amoni insoluble resultant es separa per filtració. El dissolvent s'evapora i el sòlid blanc es recristal·litza amb acetat d'etil obtenint-se el producte desitjat en un 55 % de rendiment.

Part Experimental

Síntesi Electroquímica.

La síntesi electroquímica s'ha dut a terme a partir de la *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, en DMF + TBABF₄ 0.1 M. En presència de n-hexilamina en una relació molar de 1.0 / 1.0, el pas de 1.8 F / molècula de *N,N'*-di-*tert*-butiletildiamina, **28**, dona lloc a l'obtenció del 1,3-di-*tert*-butil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, **37**, en un rendiment del 88 %. Per tal d'aïllar fàcilment el producte obtingut s'ha dut a terme l'electròlisi en ACN + TBABF₄ 0.1 M. Després d'electrolitzar el dissolvent s'evapora i el residu es redissol en una dissolució aquosa que conté TBAPF₆. Les sals d'amoni són solubles mentre que **37** precipita en presència de l'anió PF₆⁻.

Els resultats de l'anàlisi química del 1,3-di-*tert*-butil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, **37** es resumeixen tot seguit:

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 1.48 (s, 18 H), 3.80 (m, 2 H), 4.22 (m, 2 H), 7.99 (s, 1 H).

RMN-¹³C: 100 MHz (CDCl₃, δ ppm): 28.8, 26.7, 49.8, 60.1, 147.2.

ESI+: 183.1 (10), 127.1 (100), 71.3 (48).

La síntesi química de les espècies **38** – **41** ha estat realitzada seguint el mateix mètode descrit per **37** a partir dels productes **29** – **32** respectivament. Mentre que les espècies **34** – **36** i **42** només han estat sintetitzades electroquímicament a partir de les espècies **25** – **27** i **33** respectivament. Els resultats de l'anàlisi química de les espècies **34** – **36** i **38** – **42** es resumeixen seguidament:

Hexafluorofosfat de 1,3-di-tert-butil-5,5-dimetil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, 34.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 1.50 (s, 9 H), 2.10 (s, 9 H), 2.35 (s, 6 H), 3.95 (m, 2 H), 7.85 (s, 1 H).

ESI+: 211.1 (15), 155.1 (100), 99.2 (56), 71.3 (58).

Hexafluorofosfat de 1-tert-pentil-3-tert-butil-5,5-dimetil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, 35.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 0.85 (t, 3 H), 1.15 (s, 6 H), 1.30 (qd, 2 H), 2.05 (s, 15 H), 3.98 (m, 2 H), 7.95 (s, 1 H).

ESI+: 225.1 (18), 169.1 (100), 99.3 (37), 71.3 (45).

Hexafluorofosfat de 1,3-di-tert-pentil-4,5,5-trimetil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, 36.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 0.84 (t, 3 H), 1.15 (s, 6 H), 1.42 (s, 6 H), 1.51 (qd, 2 H), 1.60 (t, 3 H), 1.76 (d, 3 H), 2.35 (s, 6 H), 3.85 (qd, 2 H), 4.56 (qd, 1 H), 8.10 (s, 1 H).

ESI+: 253.1 (12), 183.1 (100), 113.1 (52), 99.2 (48), 71.3 (35).

Hexafluorofosfat de 1,3-dimetil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, 38.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 2.65 (s, 3 H), 3.05 (s, 3 H), 3.73 (m, 4 H), 7.45 (s, 1 H).

RMN-¹³C: 100 MHz (CDCl₃, δ ppm): 42.1, 56.4, 158.9.

ESI+: 99.1 (100).

Hexafluorofosfat de 1,3-dietil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, 39.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 0.98 (t, 3 H), 1.28 (t, 3 H), 2.54 (qd, 2 H), 3.69 (m, 6 H), 7.56 (m, 1 H).

RMN-¹³C: 100 MHz (CDCl₃, δ ppm): 12.8, 13.6, 43.5, 54.9, 163.0

ESI+: 127.1 (100), 99.2 (78), 83.3 (53).

Hexafluorofosfat de 1,3-di-iso-propil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ini, 40.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 1.12 (d, 6 H), 1.68 (d, 6 H), 2.43 (hp, 1 H), 3.76 (m, 4 H), 4.32 (hp, 1 H), 7.73 (s, 1 H).

ESI+: 155.1 (25), 113.1 (100), 71.3 (39).

Hexafluorofosfat de 1,3-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidin-3-ini, 41.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 1.87 (s, 3 H), 2.36 (m, 2 H), 2.83 (m, 2 H), 3.25 (s, 3 H), 8.25 (s, 1 H).

RMN-¹³C: 100 MHz (CDCl₃, δ ppm): 37.5, 56.5, 52.2, 27.7, 158.3.

ESI+: 113.1 (100).

Part Experimental

Hexafluorofosfat de 1,3-dietil-1,4,5,6-tetrahidropirimidin-3-ium, **42**.

RMN-¹H: 250 MHz (CDCl₃, δ ppm): 0.96 (t, 3 H), 1.23 (t, 3 H), 1.77 (m, 2 H), 2.46 (qd, 2 H), 3.25 (m, 2 H), 3.89 (qd, 2 H), 4.37 (m, 2 H), 8.26 (s, 1 H).

ESI+: 141.1 (100), 112.2 (18).

En el procés de síntesi electroquímica de **37** – **42** han estat detectats alguns intermedis també identificats i caracteritzats per espectrometria de masses en aquests experiments d'electrosíntesi:

1,3-di-*tert*-butilimidazolidina, **43**.⁶

MS (70 eV): m / z (%): 184 (19.5), 183 (100), 169 (10.3), 127 (17.5), 113 (85.2), 96 (7.2), 84 (22.2), 77 (17.8), 71 (84.7), 63 (4.8), 57 (27.7), 41 (38.2).

MS (ionització química): m / z (%): 185 (100).

1,3-dimetilimidazolidina, **P38**.⁶

MS (70 eV): m / z (%): 100 (20.3), 99 (100), 85 (12.1), 71 (89.6).

MS (ionització química): m / z (%): 101 (100).

1,3-dietilimidazolidina, **P39**.⁶

MS (70 eV): m / z (%): 128 (25.6), 127 (100), 113 (75.2), 71 (87.6).

MS (ionització química): m / z (%): 129 (100).

INSTRUMENTACIÓ.

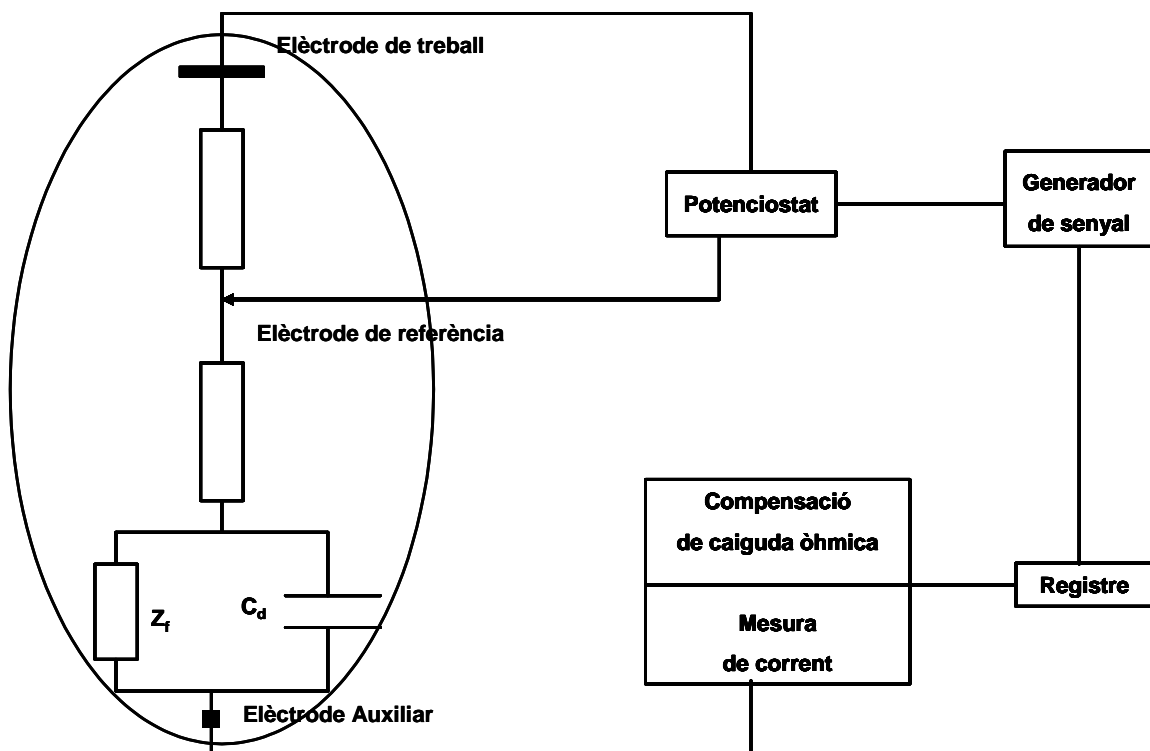
1. VOLTAMETRIA CÍCLICA.

S'imposa un escombrat lineal de potencial sobre un elèctrode pla de superfície constant. La resposta s'enregistra en forma de corba $I - E$.

En els experiments voltamètrics realitzats s'han utilitzat elèctrodes mil·limètrics (Voltametria Cíclica clàssica) a unes velocitats de variació de potencial compreses entre 0.05 i 1000 V s^{-1} .

SISTEMA DE MESURA.

El sistema electroquímic de treball utilitzat al llarg dels experiments voltamètrics (Esquema 1) consta de:



Esquema 1. Esquema del sistema de treball en Voltametria Cíclica. C_d : Capacitat del condensador de plaques elèctrode – dissolució (doble capa electroquímica), Z_f : Impedància faràdica, R_c : Resistència entre l'elèctrode de treball i el de referència.

Part Experimental

1a. Components electrònics.

Potenciostat.

El potenciostat és un model no comercial fabricat al *Laboratoire d'Electrochimie Moleculaire, Université Denis Diderot, Paris VII, Jussie, Paris*. Està equipat amb un sistema acoblat al circuit que permet una compensació manual de la intensitat no faradica entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode de referència. L'existència de la caiguda òhmica provoca un desplaçament del potencial de pic d'oxidació cap a valors de potencial més positius i una disminució de la intensitat de pic donada per una major amplada de l'ona anòdica. Aquests efectes es fan més importants a mesura que la intensitat de corrent augmenta i, per tant, són més importants a altes velocitats de variació de potencial.

Generador de tensió.

TACUSSEL GSTP4.

Oscil·loscopi.

TECKTRONIX 2212 connectat en sèrie a una impressora.

CEL·LA ELECTROQUÍMICA.

La cel·la electroquímica utilitzada és de vidre i té una forma cònica (Figura 1). La capacitat de la cel·la permet treballar amb volums de 5 – 10 ml de dissolució. La cel·la consta de cinc boques. En una de les boques es col·loca una clau que regula l'entrada de gas inert mitjançant dues sortides alternatives. Una de les posicions bombolleja gas inert dins la dissolució mentre que l'altre manté la cel·la sota atmosfera inert però sense introduir transport convectiu, és a dir, introdueix el gas per damunt. Aquest muntatge experimental permet eliminar l'oxigen dissolt que podria interferir a les mesures electroquímiques. En altres tres boques es col·loquen els tres elèctrodes per completar el sistema electroquímic mentre que l'última quedarà lliure i tapada amb un sèptum al llarg dels experiments voltamètrics. Aquesta cel·la pot ser termostatitzada amb un sistema de circulació de metanol que permet fixar la temperatura a la que volem realitzar l'experiment amb l'ajuda d'un termostat fabricat per HAAKE model F3.

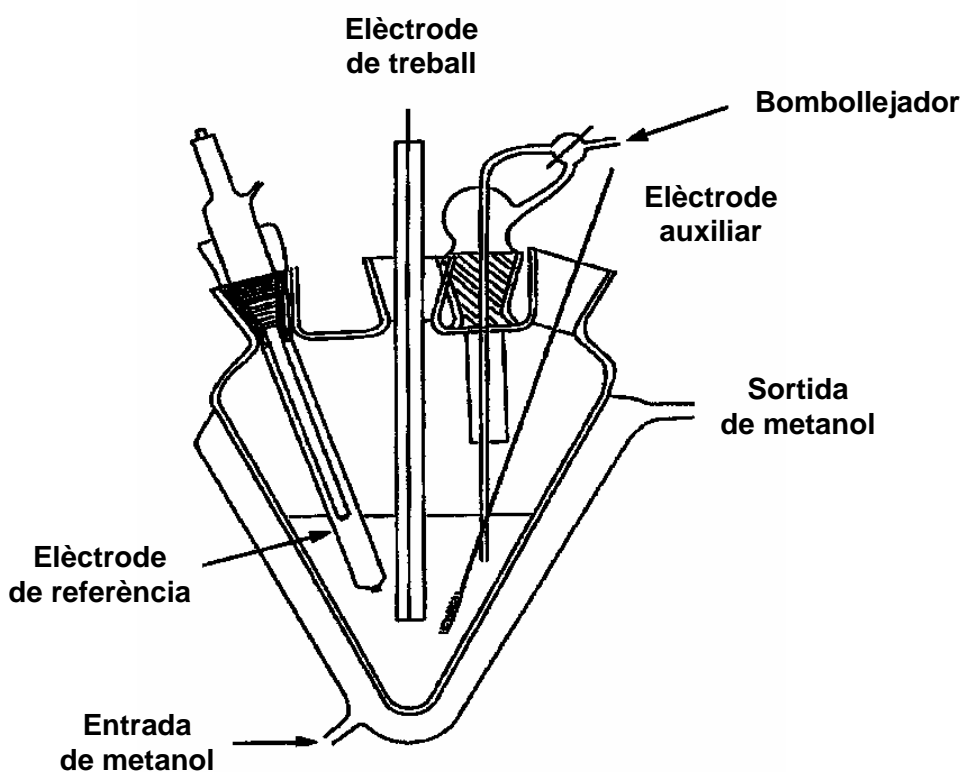


Figura 1.

Els experiments electroquímics es realitzen amb un sistema de tres elèctrodes: elèctrode de treball, contraelèctrode o elèctrode auxiliar i elèctrode de referència. La diferència de potencial es llegeix entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode de referència mentre que la intensitat de corrent circula entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode auxiliar.

Elèctrode de referència: Té un potencial constant i conegut i ens permet determinar a quin valor de potencial succeeix el procés de reducció o d'oxidació estudiat. L'elèctrode de referència utilitzat al llarg dels experiments és un SCE TACUSSEL XR – 110. Aquest elèctrode es separa de la dissolució per un pont salí que conté una dissolució amb electròlit de fons a la mateixa concentració que la utilitzada a l'interior de la cel·la i del mateix dissolvent. Tots els valors de potencial de pic d'aquest treball han estat referenciats respecte d'aquest elèctrode.

Elèctrode de treball: És l'elèctrode on té lloc la reacció estudiada. Totes les mesures d'aquest treball descrites en els estudis de determinació de mecanismes s'han realitzat utilitzant com a elèctrode de treball un disc de carboni vitri de diàmetre entre 0.5 mm, $S = 2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. En el cas dels experiments de recobriment s'ha utilitzat un elèctrode de carboni vitri. L'elèctrode de treball es poleix mecànicament després de cada mesura

Part Experimental

en una polidora STRUERS amb pasta de diamant de 1 μm i es neteja en un bany d'ultrasons en acetona o etanol durant deu minuts.

Elèctrode auxiliar o contraelèctrode: Aquest elèctrode no és polaritzable i fa el paper de col·lector de corrent. En tots els experiments s'ha utilitzat com a contraelèctrode un disc de platí d'un mil·límetre de diàmetre.

ELECTRÒLISIS A POTENCIAL CONTROLAT.

Per als experiments d'Electròlisi exhaustiva s'empra el model 273 – A de EG&G. Aquest model pot treballar com a potenciostat i com a galvanostat. En els experiments descrits a la present tesi doctoral s'utilitza com a potenciostat en un sistema d'una cel·la electroquímica amb tres elèctrodes equivalent al descrit prèviament per als experiments de Voltametria Cíclica. Aquests experiments d'Electròlisi exhaustiva es realitzen utilitzant com a elèctrode de treball una barra de grafit de gran superfície ($S \approx 2.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), com a elèctrode auxiliar utilitzem un fil de platí de gran superfície aïllat de la dissolució electrolitzada per un pont salí mentre que com a elèctrode de referència s'ha utilitzat un SCE com s'ha descrit per als experiments voltamètrics.

Al realitzar una Electròlisi a Potencial Controlat se segueix l'evolució de la reacció d'electrosíntesi amb el temps mesurant el número de coulombs consumits fins que s'assoleix el número d'electrons necessaris o fins que la intensitat mesurada és zero.

XPS.

Els espectres de XPS han estat enregistrats amb un espectròmetre Thermo VG Scientific Escalab 250 equipat amb una font monocromàtica de raigs X Al $K\alpha$. S'ha utilitzat un feix de Raigs X de 650 μm d'una potència de 10 mA \times 15 kV. S'ha calibrat l'aparell fixant el senyal degut a C – C / C – H del pic de C_{1s} a 285 eV. La composició de la superfície analitzada s'ha determinat utilitzant el factor de sensibilitat marcat pel fabricant. La concentració d'un element A ha estat determinada a partir de la següent expressió:

$$\%A = \frac{(I_A / s_A)}{\sum (I_n / s_n)} 100$$

a on I_n i s_n corresponen a l'àrea obtinguda per integració dels pics i el factor de sensibilitat respectivament.

FTIR – ATR.

Els espectres IRRAS han estat enregistrats en un espectròmetre Nicolet Magna 860 en el seu mode de reflexió. Les mateixes superfícies de Pt han estat utilitzades per a l'enregistrament del blanc procurant col·locar-les sempre en la mateixa posició.

Per altra banda, els espectres ATR han estat enregistrats en un espectròmetre Bruker Tensor 27 en el mode corresponent a la reflexió infraroja total. Les mateixes plaques de Au, Pt, Fe i Cu han estat emprades per l'enregistrament del blanc prèviament al procés de modificació ja sigui químic o electroquímic.

Prèviament a cada experiment les superfícies metàl·liques han estat polides amb pasta de diamant de 1 μm i 0.25 μm respectivament i netejades en un bany d'ultrasons en acetona / etanol.

CONDICIONS I METODOLOGIA DE TREBALL

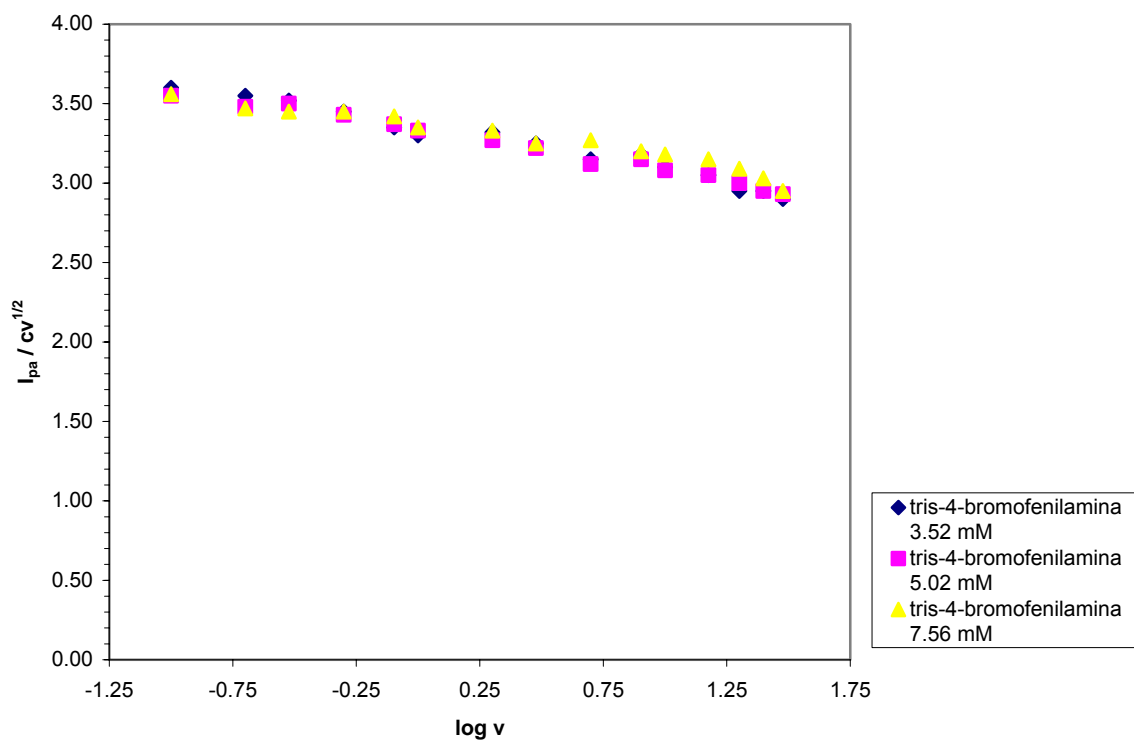
A. VOLTAMETRIA CÍCLICA.

La Voltametria Cíclica exigeix que el transport de matèria es produeixi únicament per difusió. Les condicions experimentals de treball han de ser aquelles que minimitzin altres tipus de transport (migració i convecció). El transport per migració es minimitza afegint un excés de sal de fons que a més fa la dissolució més conductora. La convecció s'evita deixant reposar la dissolució prèviament a cada mesura en un sistema termostatitzat ($T = 286 \text{ K}$).

Com a electrolit de fons s'ha utilitzat sistemàticament el tetrafluoroborat de tetrabutilamoni. La concentració de sal de fons òptima depèn de cada dissolvent, ha de ser prou elevada com per assegurar que el transport per migració és negligible, normalment es treballa amb 0.1 M en DMF, ACN i DMSO (de l'ordre de 100 vegades la concentració d'espècie electroactiva). En el cas del tetrahydroforà cal treballar amb una concentració de sal de fons de 0.4 M. Per tal de poder comparar experiments, és convenient treballar amb la concentració de sal que faci la intensitat de pic màxima, és a dir, a partir d'aquella concentració de sal de fons en la que un augment en la concentració no implica un augment en la intensitat de pic d'un patró (tris-4-bromofenilamina, que presenta una transferència electrònica ràpida amb control per difusió). La quantitat necessària per treballar en condicions de $I_p = I_{p\text{màx}}$ és diferent per a cada dissolvent. D'aquesta manera la funció de corrent màxima per un determinat elèctrode de treball ($I_{p\text{màx}} / c\sqrt{v}$) esdevé característica de cada medi (sal de fons més dissolvent) i permet comparar el número d'electrons transferits sobre la superfície de l'elèctrode (n) independentment de l'espècie electroactiva, la seva concentració i el dissolvent.

L'elèctrode de treball en els experiments de Voltametria Cíclica convencionals és un disc de carboni vitri de 0.5 mm de diàmetre. En els experiments de recobriment i modificació de superfícies s'han utilitzat un elèctrode de disc de carboni vitri de 3 mm de diàmetre i pel que fa a les superfícies metàl·liques, elèctrodes de Au, Pt, Cu i Fe de 1 mm de diàmetre.

Els patrons utilitzats per al calibratge del joc d'elèctrodes de treball en les condicions experimentals descrites són: la tris-4-bromofenilamina i la fluorenona. Per la tris-4-bromofenilamina s'observa una única ona reversible a $E^0 = 1.18 \text{ V / SCE}$ en el rang de velocitats de variació de potencial de la voltametria cíclica convencional, corresponent a una etapa de transferència electrònica ràpida amb control per difusió pura. $\Delta E_{p1/2}$ es manté en l'ordre dels 60 mV. El valor de la funció de corrent en els diferents patrons es manté dins del 10 % assumit com a incertesa experimental en la lectura de la intensitat de pic.



Les dissolucions de les espècies electroactives s'han preparat seguint el següent procediment:

- 1) Preparació d'una dissolució mare de concentració coneguda. Aquesta dissolució es prepara per pesada, en una balança analítica, de l'espècie electroactiva per tal de minimitzar errors en les dissolucions que es preparen posteriorment per dilució d'aquesta. Aquesta dissolució inicial es prepara en un matràç de 5 – 10 ml i s'enrasa amb el dissolvent de treball.

Part Experimental

- 2) Amb una micropipeta, s'agafa el volum necessari de dissolució mare per preparar la corresponent dilució i es transvasa a un matraç de 5 – 10 ml.
- 3) Es pesa la quantitat necessària d'electrolit de fons i es dissol en un vial abans de transvasar-la al matraç.
- 4) S'enrasa el matraç amb el dissolvent corresponent.
- 5) Termostatitzem la cel·la abans de començar a treballar.
- 6) Afegim la dissolució a la cel·la electroquímica i agitem la dissolució amb un corrent d'argó durant cinc minuts abans de començar a treballar per tal d'eliminar l'oxigen present i treball al llarg de l'experiment sota una atmosfera inert.

B. ELECTRÒLISI A POTENCIAL CONTROLAT.

En els experiments d'electròlisi a potencial controlat s'ha treballat amb dissolucions de concentracions de substància electroactiva al voltant del 20.0 mM en DMF i utilitzant coma electròlit de fons LiClO_4 en una concentració 0.1 M en els casos en que no s'especifica el contrari per tal d'evitar interferències en l'anàlisi dels productes d'electròlisi per RMN- ^1H .

C. XPS.

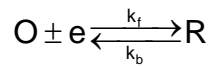
D. IRRAS / ATR

Les superfícies metàl·liques utilitzades en els experiments de IR, es netegen prèviament a la seva modificació durant deu minuts en un bany d'ultrasons en acetona o etanol. Després es poleixen les superfícies amb pasta de diamant de 1 μm i es tornen a netejar durant deu minuts en un bany d'ultrasons en ACN. Es mantenen en un vial durant 15 minuts passant un corrent de nitrogen i es transvasen a la dissolució desairejada que conté l'amina per realitzar la modificació electroquímica o espontàniament.

1. (a) Neidigh, K. A.; Avery, M. A.; Williamson, J. S.; Bhattacharyya, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 16, 2527-2532. (b) Bhattacharyya, S. *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 4928 – 4929.
2. Back, T. G.; Barton, D. H. R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1977**, 8, 924
3. (a) Lai, J. T. *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 3671. (b) Lai, J. T., *Tetrahedron Letters*, **1982**, 23, 595 – 598.
4. Vogel, A. I.; Furniss, B. S. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. London : New York : Longman Scientific & Technical ; Wiley, **1989**.
5. Alder, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 1586 – 1593.
6. Denk, M. K.; Rodezno, J. M.; Gupta, S.; Lough, A. I. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 245.

ANNEX D'ELECTROQUÍMICA

Una reacció electroquímica:



pot presentar-se com a combinació de quatre fenòmens bàsics (Figura 1): ^{1,2}

- 1) Transferència electrònica entre la superfície de l'elèctrode i els reactius en dissolució o adsorbits.
- 2) Adsorció dels reactius / Desorció dels productes.
- 3) Reaccions químiques associades.
- 4) Transport dels reactius des del sí de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode i a la inversa.

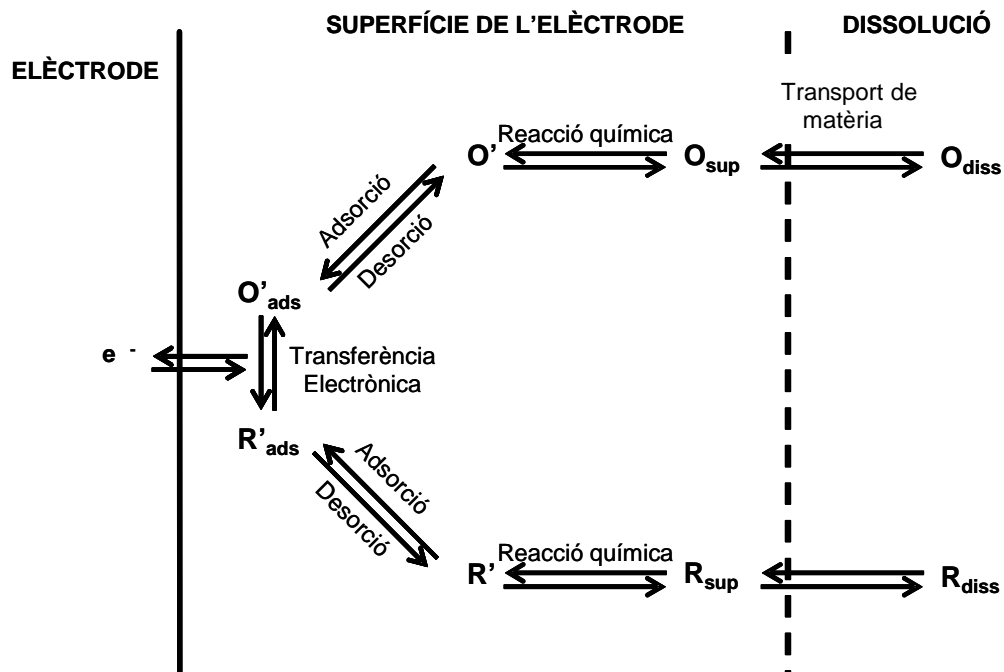


Figura 1. Esquematització de les etapes generals que succeeixen sobre la superfície de l'elèctrode.

Les corbes I-E-t donen informació de la cinètica de la reacció electroquímica. La velocitat d'aquesta reacció electroquímica és:

$$v = k_f C_O - k_b C_R = \frac{I}{zFS}$$

$$I = FS [k_f C_O - k_b C_R]$$

Equació 1.1.

Annex d'Electroquímica

Quan no hi ha transport de matèria, reaccions químiques associades o processos d'adsorció – desorció sobre la superfície de l'elèctrode s'utilitza l'equació de Volmer. La velocitat de la transferència electrònica inicial és funció del potencial d'elèctrode tal com mostra l'equació 1.2:

$$I = \pm FS k_s^{\text{ap}} \exp\left[\pm \frac{\alpha F}{RT} (E - E^0)\right] \left\{ (C_O)_0 - (C_R)_0 \exp\left[\pm \frac{F}{RT} (E - E^0)\right] \right\}$$

Equació 1.2.

On: C_O ≡ concentració d'oxidant sobre la superfície de l'elèctrode.

C_R ≡ concentració de reductor sobre la superfície de l'elèctrode.

S ≡ superfície de l'elèctrode.

E ≡ potencial d'elèctrode.

E^0 ≡ potencial estàndard.

k_s^{ap} ≡ constant de transferència electrònica aparent, $k_s^{\text{ap}} = k_s \exp\left(\frac{-\alpha F \Phi_2}{RT}\right)$.

$K_s = k_f (E = E^0) = k_b (E = E^0)$

ϕ_2 ≡ potencial en el pla exterior de Helmholtz.

α ≡ coeficient de transferència electrònica, $0 < \alpha < 1$.

Donat que durant la transferència electrònica les concentracions de O i R canvien sobre la superfície de l'elèctrode, el transport de matèria (SEA), és determinant. En aquest cas, l'equació de Volmer mostrada a l'equació 1.2 no és vàlida. Introduir el transport de matèria significa decidir el tipus de transport (difusió, migració o convecció) i per tant, quin mètode electroquímic s'utilitzarà. El transport de matèria segueix la següent equació:

$$\bar{J}_j = \frac{-C_j D_j}{RT} \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x} + C_j v_x$$

Equació 1.3.

On C_j ≡ concentració de l'espècie j

\bar{v} ≡ velocitat de la dissolució

D ≡ coeficient de difusió

$\bar{\nabla}$ ≡ gradient de potencial, $\left(i \frac{\partial}{\partial x}\right)$

$\mu \equiv$ potencial electroquímic.

L'equació 1.3 consta de dos termes que corresponen a la difusió – migració i convecció de la SEA respectivament. És habitual treballar en condicions en que només hi ha difusió de la substància electroactiva. Així, les equacions diferencials respecte del temps en la cinètica homogènia es reemplacen per equacions diferencials parcials respecte el temps i l'espai que separa l'espècie electroactiva de la superfície de l'elèctrode (Lleis de Fick).

La Voltametria Lineal (VL) és un mètode electroquímic de tipus transitori, és a dir, el transport de matèria des del si de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode té lloc només per difusió. S'envia una senyal, $E = f(t)$ (Figura 2a), mitjançant un generador de senyals on el potencial aplicat a l'elèctrode de treball és una rampa de potencial que varia linealment amb el temps respecte d'un elèctrode de referència, SCE. El temps característic de la tècnica és θ (s), que està relacionat amb la velocitat d'escombrat de potencial (rampa de potencial), v , $\theta = \frac{RT}{Fv}$.

En Voltametria Cíclica (VC), una vegada s'ha arribat al valor de potencial final (E_f), s'enregistra un escombrat de potencial a la mateixa velocitat, v , que porta al potencial inicial, E_i . Posteriorment s'enregistra la resposta $I = g(t)$ o $I = h(E)$ (voltagrama).

$$E = E_i \pm vt$$

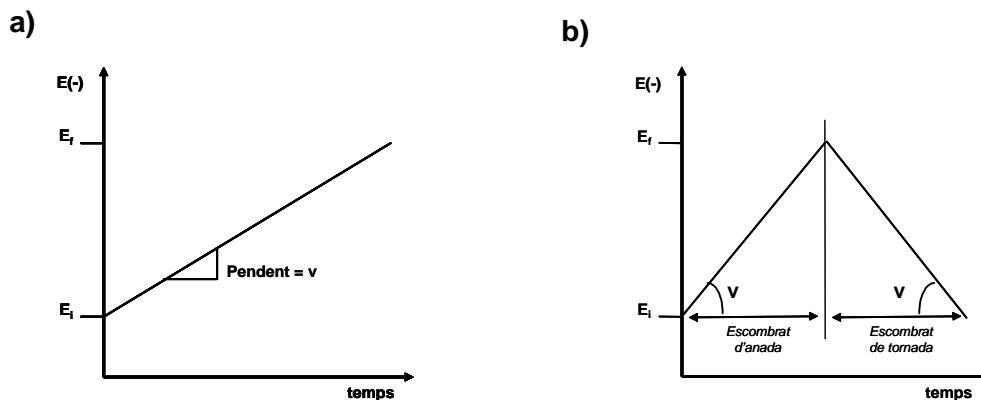


Figura 2. $E = f(t)$, a) Voltametria Lineal (VL) i b) Voltametria Cíclica (VC).

La VL i la VC permeten treballar amb elèctrodes mil·limètrics en el rang de velocitats de variació de potencial, v , comprès entre 0.05 i 1000 $V s^{-1}$.

CORBES I – E.

A. Transferència electrònica (E).

Les equacions cinètiques que tenen en compte la difusió i la transferència electrònica són:

$$\left(\frac{\partial c_O}{\partial t}\right) = D_O \left(\frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial t}\right) = D_R \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}\right)$$

Suposant un elèctrode pla, per resoldre el sistema d'equacions diferencials necessitem condicions límit o d'entorn:

- Suposem que la difusió té lloc en una única direcció, difusió lineal, ja que l'elèctrode es pla.
- Suposem que $D_O = D_R$.
- A $t = 0$, $x \geq 0$ i $x = \infty$, $t \geq 0$: $c_O = c_O^0$
 $c_R = 0$
- A $x = 0$, $t > 0$ (superfície de l'elèctrode), es compleix l'equació de Volmer i no hi haurà acumulació de matèria, per tant:

$$\left(\frac{\partial c_O}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial c_R}{\partial x}\right) = 0$$

Sigui E el potencial aplicat, $c_O = c_R \exp \left\{ F(E - E^0) / RT \right\}$ (Equació de Nerst) / Equació de Volmer (Equació 1.2)

on $E = E_i + vt$ i la intensitat (I), $I = FSD \left(\frac{\partial c_O}{\partial x}\right)$

Per a una etapa de transferència electrònica ràpida, resolent el sistema d'equacions diferencials associat a l'estudi teòric de la variació de les concentracions de les espècies O i R i, prenent l'equació de Nerst, s'arriba a l'obtenció de les següents expressions teòriques per als valors dels paràmetres voltamètrics característics, i per tant es podria obtenir la corba $I - E$ a partir de la seva alçada (I_p), amplada (ΔE_p) i situació (E_p):

$$I_p = 0.446FSc^0\sqrt{D}\sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad \text{Equació 1.4.}$$

$$E_p = E^0 - 1.11\left(\frac{RT}{F}\right) \quad \text{Equació 1.5.}$$

$$\Delta E_p = E_{\frac{p}{2}} - E_p = 2.20\left(\frac{RT}{F}\right) \quad \text{Equació 1.6.}$$

$$E_{\frac{p}{2}} = E_{(I=I_p/2)}$$

Per tant, de les expressions donades per a un procés de transferència electrònica ràpida es pot concloure que els valors de $(I_p / c\sqrt{v})$, E_p i ΔE_p no depenen de la velocitat de variació de potencial en el cas d'una etapa de transferència electrònica ràpida, $(\partial E_p / \partial \log v) = 0$.

En el cas d'un procés de transferència electrònica ràpida els valors de les intensitats de pic anòdica i catòdica coincideixen ($I_{pa} = I_{pc}$) i els valors de E_{pa} i E_{pc} són constants en tot el rang de velocitats d'escombrat de potencial de treball. En el cas en que només s'observa l'etapa de transferència electrònica, és a dir, no hi ha reaccions químiques associades, el valor de E^0 (potencial normal) es determina a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic. Per tant, l'obtenció d'una ona voltamètrica totalment reversible indica que no hi ha reaccions químiques associades a l'etapa de transferència electrònica i que s'ha generat una espècie radicalària estable (catió radical o anió radical depenent de si es tracta d'un procés d'oxidació o de reducció sobre la superfície de l'elèctrode respectivament).

$$E^0 = \frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa})$$

Equació 1.7.

Annex d'Electroquímica

Per a una transferència electrònica lenta, amb idèntiques equacions cinètiques anteriors però considerant ara Volmer, l'anàlisi quantitativa dels paràmetres característics donaria lloc a l'obtenció de les següents expressions:

$$I_p = 0.496FSc^0 \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} \sqrt{D} \sqrt{\alpha} \sqrt{v} \quad \text{Equació 1.8.}$$

$$E_p = E^0 - 0.78 \frac{RT}{\alpha F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha DF}{RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln k_s^{ap} - \frac{RT}{2\alpha F} \ln v \quad \text{Equació 1.9.}$$

$$\Delta E_p = E_{\frac{p}{2}} - E_p = 1.85 \left(\frac{RT}{\alpha F} \right) \quad \text{Equació 1.10.}$$

A diferència del cas descrit inicialment, en el cas d'una etapa de transferència electrònica lenta hi ha una dependència dels valors de E_p amb la velocitat de variació de potencial, $(\partial E_p / \partial \log v) = 29.6 / \alpha$.

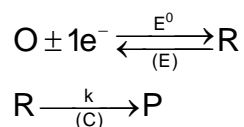
Un procés de transferència electrònica lenta es caracteritza per a més d'un paràmetre termodinàmic, E^0 , dos paràmetres cinètics, k_s^{ap} (constant de velocitat intrínseca de l'etapa de transferència electrònica) i α (coeficient de transferència electrònica).

B. Reacció Química associada a la Transferència Electrònica.

Els dos casos descrits fins al moment es refereixen a processos en els que es formen espècies radicalàries estables, corbes I – E reversibles. Els casos en que aquestes espècies no fossin estables, és a dir, hi haguessin reaccions químiques associades a l'etapa de transferència electrònica això es traduiria en l'obtenció de voltatgrams irreversibles al menys en l'estudi a baixes velocitats de variació de potencial.

Mecanisme EC₁.

Suposem una primera etapa de transferència electrònica ràpida (E) seguida d'una etapa química irreversible (C), reacció química associada.



Les concentracions de les espècies implicades en la reacció de transferència de càrrega són:

$$\left(\frac{\delta c_O}{\delta t}\right) = D_O \left(\frac{\delta^2 c_O}{\delta x^2}\right)$$

$$\left(\frac{\delta c_R}{\delta t}\right) = D_R \left(\frac{\delta^2 c_R}{\delta x^2}\right) - k c_R$$

Les condicions inicials de contorn són les mateixes que les descrites en el cas d'una transferència electrònica ràpida, (Equació de Nerst).

En el cas del mecanisme EC apareix un nou paràmetre, λ que conté la informació cinètica de la reacció química associada a la transferència electrònica, és una mesura de la competència entre la reacció química associada i la difusió.

$$\lambda = \left(\frac{RT}{F}\right) \left(\frac{k}{v}\right)$$

Equació 1.11.

Si $\lambda \rightarrow 0$ ($k \rightarrow 0$ o $v \rightarrow \infty$), es parla de control per difusió pura. En aquest cas el voltagrama no descriu l'efecte de la reacció química donat que aquesta és més lenta que la difusió. En aquest cas particular la resolució del sistema porta a les següents expressions per als paràmetres de pic, que són les mateixes obtingudes per una transferència electrònica ràpida:

$$I_p = 0.446 F S c^o \sqrt{D} \sqrt{\frac{Fv}{RT}}$$

$$E_p = E^o - 1.11 \left(\frac{RT}{F}\right)$$

$$E_{\frac{p}{2}} - E_p = 2.20 \left(\frac{RT}{F}\right)$$

En aquest cas el valor del potencial de pic és independent del logaritme de la velocitat d'escombrat, $(\partial E_p / \partial \log v) = 0$.

Si $\lambda \rightarrow \infty$ ($k \rightarrow \infty$ o $v \rightarrow 0$), es parla de control per la reacció química. En aquest cas les expressions dels paràmetres de pic dels voltatges són:

$$I_p = 0.496 F S c^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{F}{RT}} \sqrt{v} \quad \text{Equació 1.12.}$$

$$E_p = E^0 - 0.78 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{k}{v} \frac{RT}{F} \right) \quad \text{Equació 1.13.}$$

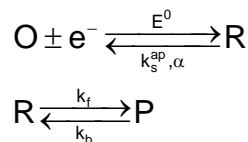
$$\Delta E_p = E_{p/2} - E_p = 1.85 \frac{RT}{F} \quad \text{Equació 1.14.}$$

En aquest cas el valor del potencial és funció de la velocitat d'escombrat, $(\partial E_p / \partial \log v) = 29.6$ (en mV).

Els principals paràmetres que permeten distingir entre un mecanisme EC_1 i una etapa de transferència electrònica lenta (ona irreversible) són l'amplada del voltatge, ΔE_p i $(\partial E_p / \partial \log v)$. En tots dos casos hi ha dependència de E_p amb $\log v$, però en el cas d'una etapa de transferència electrònica lenta ΔE_p és de 94 mV mentre que en un mecanisme EC_1 el valor de ΔE_p és inferior, 47 mV.

Donat que el valor de k , constant de velocitat de la reacció química només depèn de T , variant el valor de la velocitat d'escombrat de potencial, v , variaran els valors de I_p i E_p . Per tant, augmentant el valor de la velocitat de variació de potencial s'arribarà a passar d'una ona irreversible (v baixes) a una de reversible (v suficientment elevades) i és en aquest punt quan és pot determinar el valor de la constant de velocitat de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica.

Un anàlisi més complert del mecanisme EC hauria de considerar la possibilitat d'una Transferència Electrònica lenta i una Reacció Química reversible:



Aquest estudi es complica des d'un punt de vista matemàtic però es pot resoldre. Hi ha dos paràmetres que s'han d'analitzar:

- Λ , compara la velocitat de la transferència electrònica amb la velocitat de difusió.
- λ , compara la velocitat de la reacció química associada amb la velocitat de difusió.

La Figura 3 mostra el Diagrama de zones corresponent a un mecanisme EC, ³:

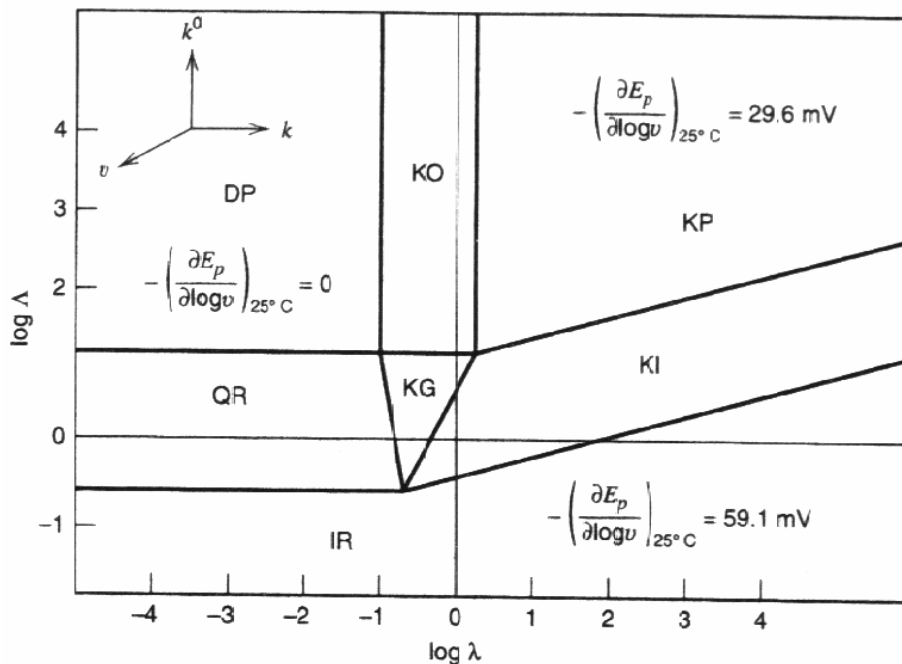


Figura 3. Diagrama de zones per un mecanisme EC on $\lambda = k(RT/nFv)$ i $\Lambda = k_s^{ap}(RT/nF)^{1/2}/(Dv)^{1/2}$. El valor de $\alpha = 0.5$. Les diferents zones representades són: **DP** (difusió ordinària corresponent a una etapa de transferència electrònica ràpida on el procés és controlat per la difusió), **KP** (zona purament cinètica amb transferència electrònica ràpida), **IR** (comportament totalment irreversible).³

Les solucions indicades fins al moment corresponen a la zona DP (Transferència Electrònica Ràpida) i KP (Transferència Electrònica Ràpida) segons el procés global sigui controlat per la difusió o per la reacció química respectivament. La zona KO correspondria a un control mixt entre la difusió i la cinètica de la reacció química.

Si Λ disminueix (k_s^{ap} disminueix o v augmenta) la transferència electrònica pot ser lenta i en el límit de Λ petita estaríem amb un comportament corresponent a la zona IR (transferència electrònica lenta) a qualsevol valor de λ (qualsevol valor de k). La zona

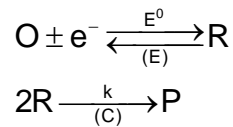
Annex d'Electroquímica

de control mixt pot donar-se amb la reacció química (KI) o amb la difusió (QR). Existeix una zona KG on poden tenir lloc tots tres fenòmens.

L'anàlisi és senzill en el cas en què variant el paràmetre de la tècnica, v , es pugui passar d'una zona a l'altre.

Mecanisme EC₂.

Suposem una primera etapa de transferència electrònica ràpida (E) seguida d'una etapa química irreversible de segon ordre (C), reacció química associada:



Les concentracions de les espècies implicades en la reacció de transferència de càrrega són:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta c_{\text{O}}}{\delta t}\right) &= D_{\text{O}} \left(\frac{\delta^2 c_{\text{O}}}{\delta x^2}\right) \\ \left(\frac{\delta c_{\text{R}}}{\delta t}\right) &= D_{\text{R}} \left(\frac{\delta^2 c_{\text{R}}}{\delta x^2}\right) - 2kc_{\text{R}} \end{aligned}$$

λ que conté la informació cinètica de la reacció química associada a la transferència electrònica, és una mesura de la competència entre la reacció química associada i la difusió i en el cas d'un mecanisme EC₂ té la següent expressió:

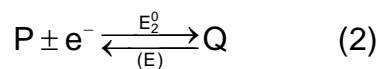
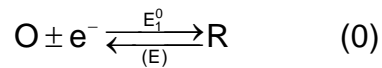
$$\lambda = \left(\frac{RT}{F}\right) \left(\frac{kc}{v}\right)$$

Si $\lambda \rightarrow \infty$ ($k \rightarrow \infty$ o $v \rightarrow 0$), es parla de control per la reacció química. En aquest cas les expressions dels paràmetres de pic dels voltatgrams són:

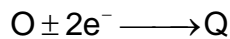
$$\begin{aligned} I_p &= 0.496FSc^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{F}{RT}} \sqrt{v} \\ E_p &= E^0 - 0.78 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{kc RT}{v F} \right) \\ \Delta E_p &= E_{p/2} - E_p = 1.85 \frac{RT}{F} \end{aligned}$$

Mecanisme ECE.

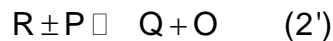
Consisteix en una primera etapa de transferència electrònica (E) caracteritzada per E_1^0 , seguida d'una etapa química (C), reacció química de primer ordre. Posteriorment té lloc una segona transferència electrònica donat que el producte format és electroactiu en el rang de potencials de treball, E_2^0 .



La reacció global:



La segona etapa de transferència electrònica, E_2 , sovint pot tenir lloc en fase homogènia. En aquest cas particular el procés es coneix com a DISP (de desproporció).



Aleshores:

- Si la edv és (1): DISP1
- Si la edv és (2'): DISP2.

En el cas de l'esquema presentat (on E_2 , la segona transferència electrònica té lloc en fase heterogènia), es plantegen dues possibilitats en general:

1. $E_2^0 > E_1^0$.

En aquest cas es distingeixen dos casos extrems:

- k molt gran o v molt baixa.* En aquest cas el voltagrama mostra dues ones monoelectròniques consecutives ambdues corresponents a etapes de transferència electrònica heterogènies, és a dir, que tenen lloc sobre la superfície de l'elèctrode.

Annex d'Electroquímica

- b. *k molt petita o v molt gran*. En aquest cas el voltagrama mostra una única ona monoelectrònica reversible corresponent a la primera etapa de transferència electrònica. L'escombrat de potencial és suficientment ràpid com per no donar temps a la formació de P.

2. $E_2^0 < E_1^0$.

En aquest cas es distingeixen els mateixos dos casos extrems anteriors:

- a. *k molt gran o v molt baixa*. En aquest cas el voltagrama mostra un únic senyal amb una intensitat de pic propera a un procés de transferència bielectrònica i un potencial de pic que tendeix a E_2 .
- b. *k molt petita o v molt gran*. En aquest cas el voltagrama mostra una única ona monoelectrònica reversible corresponent a la primera etapa de transferència electrònica. És el mateix cas b anterior.

Així doncs, una vegada conegudes experimentalment les variacions de I_p , E_p i ΔE_p amb la concentració, C, i la velocitat de variació de potencial, v, és possible determinar el mecanisme de reaccions electroquímiques. A la taula següent es resumeixen les dades de $(\partial E_p / \partial \log v)$ y $(\partial E_p / \partial \log C)$ per als diferents possibles mecanismes exposats:

MECANISME	$(\partial E_p / \partial \log v)$	$(\partial E_p / \partial \log C)$
E (ET ràpida)	0	0
E (ET lenta)	$\pm 29.6 / \alpha$	0
EC ₁	± 29.6	0
EC ₂	± 19.6	± 19.6
ECE	± 29.6	0
DISP 1	± 29.6	0
DISP 2	± 19.6	± 19.6

1. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Ed. Wiley. New York. **1980**.
2. Andrieux, C. P and Savéant, J. M. *Electrochemical Reactions in Investigations of Rates and Mechanism of Reaction Techniques of Chemistry*. Bernasconi, C. F. Ed. Wiley. New York. **1986**, Vol VI / 4E, 305.
3. Nadjo, L. and Savéant, J. M. *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 48, 113.