

I.2.4. Oxidació exhaustiva

L'oxidació exhaustiva (fins assolir intensitat zero en l'electròlisi a potencial controlat) d'una solució $2.29 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/TBAPF₆ aplicant un potencial de $E_{ap} = 0.55$ V s'assoleix en 74 minuts. El total de càrrega que circula és 1.75 C (1.6 mol d'electrons/ mol de substrat de partida pesat) i l'oxidació implica la pràctica desaparició de l'ona en el posterior escombrat de potencial.

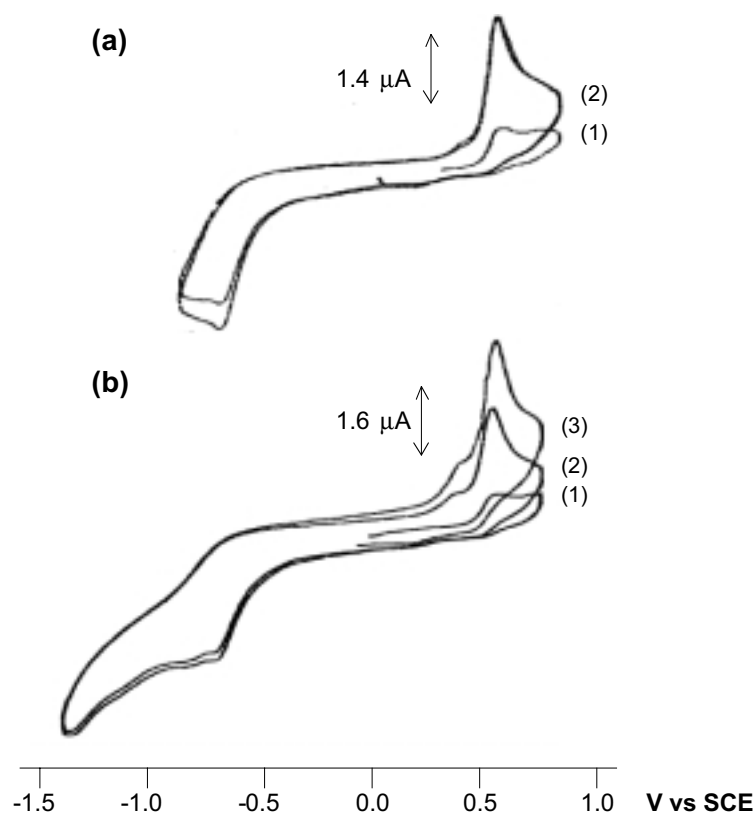


Figura I.19. Voltagrames a 0.1 V/s d'una dissolució $2.86 \cdot 10^{-3}$ M en la que han circulat 1.93 C (1.4 C/mol). (1), (2) i (3) indiquen el número de cicle en escombrats consecutius.

El voltograma a 0.1 V/s d'una dissolució $2.86 \cdot 10^{-3}$ M on han circulat 1.4 F (no exhaustiva) presenta un senyal de reducció a -0.73 V que, en un segon escombrat anòdic, mostra la regeneració del producte de partida, Figura I.19.a, acompanyat de dos senyals, residuals en intensitat a valors de potencial propers, el primer a uns 100 mV a valors més positius (Figura I.19.a., cicle 1), assignable (Part II) a l'oxidació del substrat de partida en la conformació *anti*. El segon, a uns 120 mV menys positius (Figura I.19.a., cicle 2), és assignable a l'oxidació del substrat de partida en la conformació *syn-exo* (En la Part II s'estudia amb més profunditat l'assignació de potencial per l'oxidació dels diferents confòrmers). En cicles successius aquest darrer senyal creix en intensitat, Figura I.19.b.

I.2.5. Oxidació química

La reacció de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ amb diferents estequiometries de $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$, l'agent oxidant emprat en l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, dóna una mescla de productes no resolta. En conseqüència no es disposa del producte d'oxidació monoelectrònica com en els cas del compost anàleg de Rh.

Amb l'objectiu de mantenir l'estudi comparatiu de la reactivitat anòdica entre ambdós metalls, M= Rh, Ir, s'ha sintetitzat per via alternativa a l'oxidació el substrat trimetàl·lic $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$ i s'ha estudiat el seu comportament davant la transferència electrònica.

I.2.6. Síntesi de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$

La reacció de $\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{cod})_2$ (M= Rh, Ir; R= C_6H_5) amb el catió mononuclear $[\text{M}(\text{cod})_2(\text{solv})_x]^+$ ha estat descrita com una forma d'obtenció de l'espècie trimetàl·lica $[\text{M}_3(\mu_3\text{-SR})_2(\text{cod})_3]^+$.⁶⁹

A un baló Schlenk amb 181.0 mg ($2.3 \cdot 10^{-4}$ mols) de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (baló 1), en atmosfera de N_2 , s'hi addicionen 15 ml CH_2Cl_2 degasat. En un segon baló hi ha 80.9 mg ($1.1 \cdot 10^{-4}$ mols) de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en atmosfera de N_2 dissolts en 20 ml d'acetona seca. En un tercer baló Schlenk, hi ha 51.0 mg ($2.5 \cdot 10^{-4}$ mols) de AgBF_4 en atmosfera de N_2 i resguardat de la llum dissolts en 15 ml d'acetona. En els tres balons es manté agitació contínua i atmosfera inert. S'addiciona el contingut del baló 3 en el baló 2 a través d'una cànula, gota a gota, per l'efecte d'una mínima disminució en la pressió de N_2 en el baló 2. La dissolució no aparenta cap canvi de instantàniament però, als pocs segons, apareix una suspensió blanca, corresponent a AgCl . La dissolució esdevé de color groc, que ha de correspondre al fragment monometàl·lic solvatat, en lloc del color vermellós característic del compost bimetàl·lic de iridi amb ponts clorur. Es disminueix el volum a la línia i es deixa reposar uns minuts. La suspensió blanca precipita. Es filtra en cànula sobre un nou baló Schlenk i es redueix volum per a deixar precipitar de nou, sempre mantenint l'atmosfera inert. Es filtra i s'addiciona aquesta dissolució gota a gota, a través de la cànula, sobre la dissolució que conté $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en CH_2Cl_2 , baló 1. La dissolució final és de color vermell. Es deixa dues hores en agitació i es disminueix el volum fins a sequetat. Es redissol en el mínim volum de CH_2Cl_2 i s'addiciona CH_3OH com a agent precipitant. En tot moment s'ha mantingut l'atmosfera de N_2 . El producte resultant és un sòlid cristal·lí de color vermell.

L'anàlisi elemental s'ajusta raonablement a l'esperat per l'espècie trimetàl·lica $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$:

	%C	%H	%S
Obtingut	32.43	4.63	5.69
Esperat per $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$	31.80	4.45	5.66

Taula I.6. Anàlisi elemental de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$.

De la mateixa manera que $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$, l'espectre $^1\text{H-RMN}$ mostra un únic senyal olefínic del cod coordinat al metall, en aquest cas a $\delta = 4.47$ ppm respecte els 3.79 ppm del bimetàl·lic i els 4.61 ppm del catió trimetàl·lic de rodi.

$^1\text{H-RMN}$: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 0.97 (6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^tJ_{\text{H-H}} = 7.3$), 1.56 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 2.01 (12H, $\text{CH}_2\text{-cod}$, quadruplet $^qJ_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 3.05 (12H, $\text{CH}_2\text{-cod}$, m), 2.29 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 4.47 (12H, $=\text{CH-cod}$, s).

A l'igual que el compost anàleg de Rh, $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$ no presenta senyal en l'UV-Visible a $\lambda > 300$ nm.

No s'ha estimat necessari resoldre l'estructura cristal·lina.

I.2.6.1. Comportament Electroquímic de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$

El voltograma a 0.1V/s en 1,2-dicloretàl/ TBAPF_6 d'una dissolució $1.46 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$ presenta un únic senyal monoelectrònic irreversible a $E_p = 1.01$ V, Figura I.20.a. És un pic estret, $\Delta E_{p1/2} = 52$ mV, a aquesta velocitat d'escombrat. La Taula I.7 mostra l'evolució dels paràmetres de pic en el rang de velocitats de 0.03 a 30 V/s.

En augmentar la velocitat d'escombrat a partir de 0.1 V/s l'ona guanya reversibilitat, $E^0 = 0.98$ V, Figura I.20.b, i es pot considerar pràcticament reversible a partir de 0.7 V/s. La variació de potencial de pic anòdic amb la velocitat d'escombrat és constant dins del rang de l'error experimental (0.01 V) fins que comença a observar-se la reversibilitat, Figura I.21.

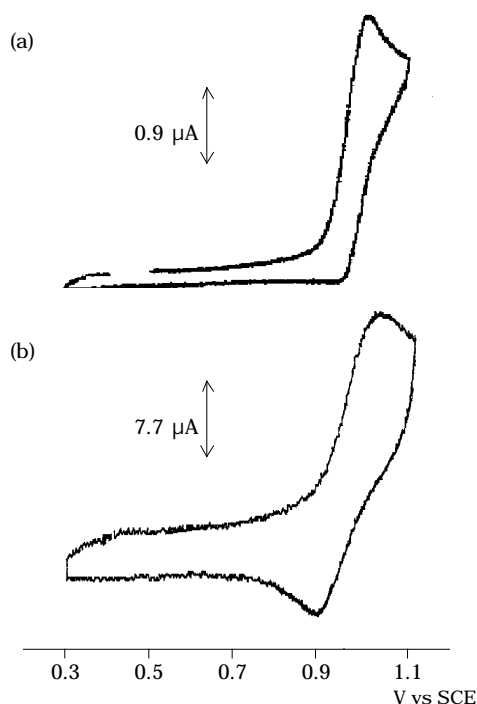


Figura I.20. Voltagrames d'una dissolució $1.46 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_3(\text{cod})_3]\text{BF}_4$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ a (a) 0.1 V/s i (b) 10 V/s.

La irreversibilitat del senyal en el primer tram de velocitats acusa l'efecte d'una etapa química acoblada a la transferència electrònica. A partir de 0.2 V/s, la variació del potencial de pic amb la velocitat és $(E_p/\log v) = 27$ mV (28 mV esperats teòricament per un procés controlat per la reacció química acoblada) fins a 10 V/s. La reversibilitat en aquest segon tram de velocitats va creixent amb la velocitat d'escombrat, indicant que s'atrapa la reacció química acoblada, $k = 5.0 \text{ s}^{-1}$. La variació de l'amplada de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat s'ajusta a aquesta descripció: valors de l'amplada de pic de l'ordre dels 50 mV (46 esperats teòricament pel tram de velocitats afectat per la reacció química) fins a 10 V/s.

Aïllant k de l'expressió $E_p = E^0 + 0.78 \cdot RT/F - (RT/2F) \ln\{(RT/F) \cdot (k/v)\}$, amb $v = 0.3$ V/s, $E_p = 1.01$ V, $E^0 = 0.98$ V.

Velocitat (V/s)	$E_{p_{\text{anòdic}}}$ (V)	$E_{p_{\text{catòdic}}}$ (V)	E° (V)	$\Delta E_{p_{1/2}}$ (mV)	α_{Δ}	reversibilitat
0.03	1.00			54		
0.05	1.01			55		
0.07	1.00			54		
0.08	1.01			54		
0.1	1.01			52		
0.2	1.01	0.94	0.97	52		0.4
0.3	1.01	0.94	0.97	50		0.7
0.5	1.02	0.94	0.98	52		0.8
0.7	1.02	0.93	0.98	54		0.8
1	1.00	0.93	0.97	50		0.9
5	1.04	0.91	0.98	63		0.8
10	1.06	0.91	0.99	84		0.7
30	1.10	0.86	0.98	104	0.44	1.0*

Taula I.7. Paràmetres característics dels voltagrames a diferent velocitat d'escombrat. Concentració: $1.46 \cdot 10^{-3}$ M. * Valor corregit per transferència electrònica lenta.

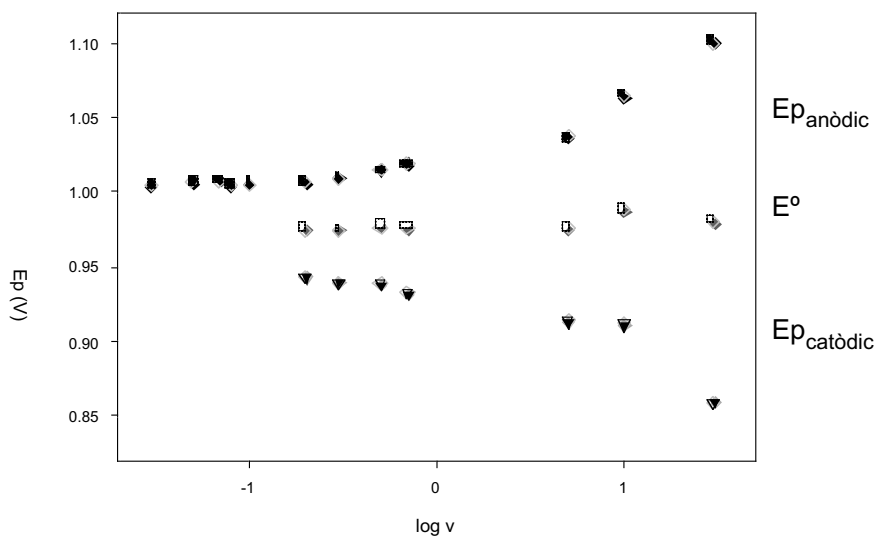
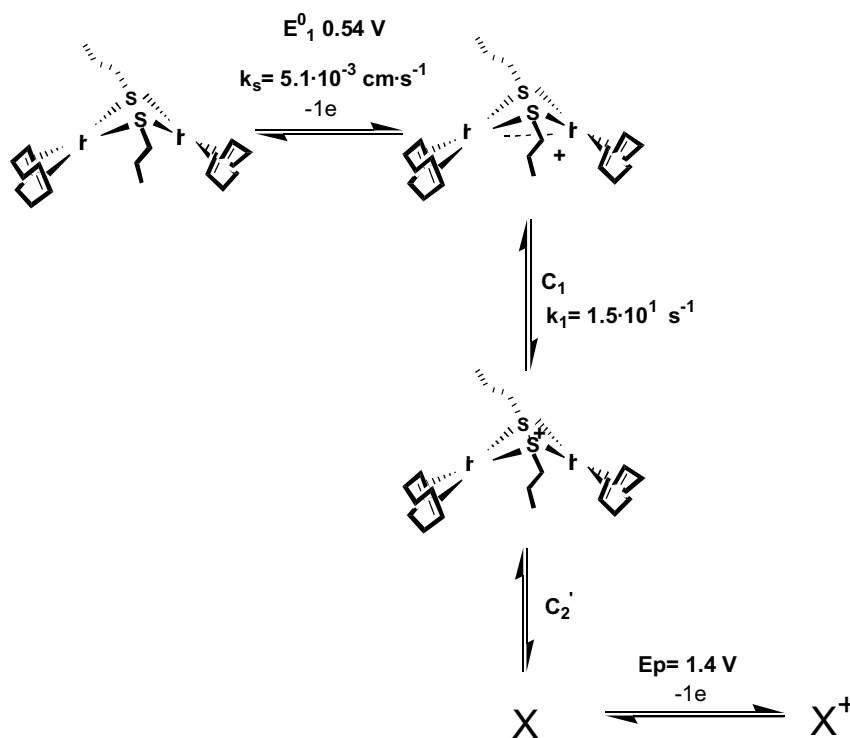


Figura I.21. Representació vs $\log v$ de $E_{p_{\text{anòdic}}}$, $E_{p_{\text{catòdic}}}$ i E° per l'oxidació de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_3(\text{cod})_3]\text{BF}_4$.

En augmentar la velocitat per sobre de 10 V/s el valor del potencial de pic augmenta molt, descrivint la transferència electrònica com a intrínsecament lenta.

I.2.7. Discussió

L'oxidació de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF6 té lloc a $E^0_1 = 0.54$ V. La transferència és monoelectrònica i irreversible a 0.1 V/s per recuperar quasireversibilitat a velocitats majors de 3 V/s. És una transferència electrònica lenta ($\alpha_\Delta < 0.5$ a $v \geq 3$ V/s), $k_s = 5.1 \cdot 10^{-3}$ cm s^{-1} , seguida d'una etapa química associada, C1, $k_1 = 1.5 \cdot 10^1$ s^{-1} .



Els voltatges a partir de 10 V/s indiquen una seqüència d'etapes comuna per ambdós $\text{M}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (M= Rh, Ir) a temps curt, fins la formació de $([\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$. Aquesta espècie evoluciona ràpidament, seguint el procés complex C2, Esquema I.6 (capítol 1). Fins aquest punt, les diferències observades en els voltatges s'han d'explicar per les diferents característiques cinètiques de les reaccions químiques acoblades, més ràpides en el cas M= Ir, en un mateixa seqüència d'etapes.

L'evolució complexa C2' només acaba conduint al catió trimetàl·lic, caracteritzat en el cas M= Rh. C2' és un procés en varies etapes probablement iniciat per un procés de segon ordre, que condueix a un substrat electroactiu en oxidació al voltant de 1.4 V per M= Rh, Ir. Només en el cas de M= Rh l'evolució finalitza en el catió trimetàl·lic per M= Rh.

Els voltatges a $v > 10$ V/s mostren la presència de dos intermedis d'evolució, Figura I.19.b, electroactius a valors de potencial de pic d'aproximadament -0.2 i -0.8 V (50 V/s). El substrat electroactiu a -0.8 V resulta de l'evolució del substrat electroactiu a -0.2 V.

I.3. Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$

I.3.0. Introducció

El següent pas és modificar el lligand pont. Donat que la síntesi de $\text{M}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ utilitza $\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ com a precursors, decidim assajar aquests substrats per voltametria cíclica. Es pretén, amb l'estudi dels compostos amb ponts clorur amb $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$, obtenir una referència comparativa de la influència del lligand pont, tant pel que fa a valors de E^0 com en el mecanisme d'evolució que segueix la transferència electrònica.

L'oxidació dels ions clorur en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 té lloc a $E_p = 1.23 \text{ V}$ (0.1 V/s), el senyal anòdic corresponent a l'oxidació de producte de partida amb valor de potencial menys positiu l'assignarem a l'oxidació formal dels centres metàl·lics.

L'espectre $^1\text{H-RMN}$ de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en CDCl_3 a temperatura ambient presenta un únic senyal de H olefínic cod a $\delta = 4.20 \text{ ppm}$, indicant bé un possible comportament fluxional en dissolució, o bé que els quatre membres de l'anell $\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2\}$ es mantenen en el mateix pla (l'estructura de Raigs X del monocristall presenta aquesta darrera conformació).⁷⁵

$^1\text{H-RMN}$: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 1.72 (8H, $\text{CH}_2\text{-cod}$, $^nJ = 8.05 \text{ Hz}$), 2.47 (8H, $\text{CH}_2\text{-cod}$, m), 4.20 (8H, $=\text{CH-cod}$, s).

I.3.1. Voltametria Cíclica

El voltagrama a 0.1 V/s en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 presenta 2 pics anòdics en l'escombrat de -1.5 a 1.5 V , Figura I.22.a, el primer d'ells és quasireversible, monoelectrònic, amb $\Delta E_{p_{1/2}} = 66 \text{ mV}$, $E_{p_{1,\text{anòdic}}} = 1.07 \text{ V}$, $E_{p_{1,\text{catòdic}}} = 0.96 \text{ V}$. El segon és quasireversible, amb un potencial de pic de 1.32 V en l'escombrat a 0.1 V/s , amb $\Delta E_{p_{1/2}} = 96 \text{ mV}$, Figura I.22.b.

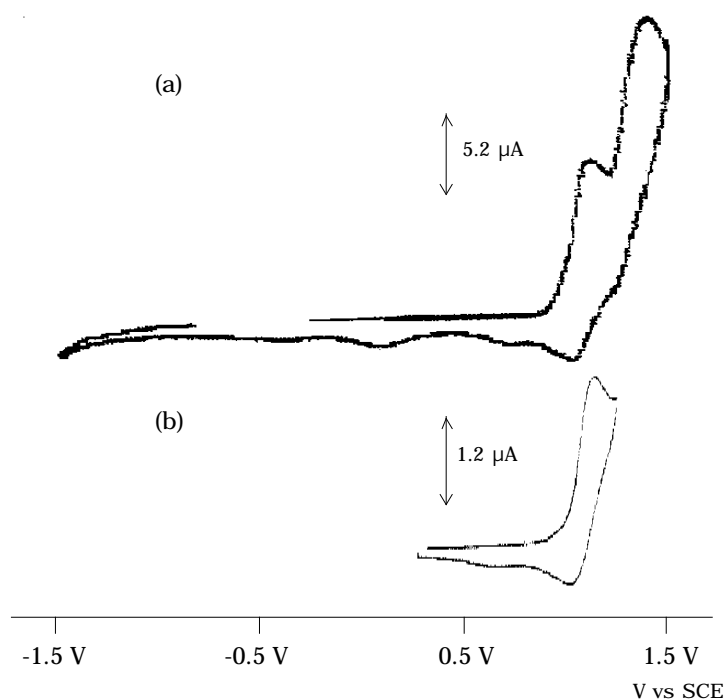


Figura I.22. Voltagrames de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ a 0.1 V/s. (a) Amplitud de l'escombrat: de -1.5 V a 1.5 V . Concentració: $5.24 \cdot 10^{-3}\text{ M}$. (b) Invertint l'escombrat immediatament després del primer pic anòdic, concentració: $1.61 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.

I.3.1.1. Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica

La Taula I.8 mostra els valors dels paràmetres de la primera ona, iniciant l'escombrat en la direcció dels potencials positius, en el rang de velocitats d'escombrat de 0.03 a 30 V/s. El sentit de l'escombrat s'inverteix immediatament després de la primera ona, Figura I.22.b.

La variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat es representa en la Figura I.23. Aquesta segueix una variació lineal amb $(E_p / \log v) = 20\text{ mV}$ entre 0.07 i 10 V/s. Per un mecanisme EC amb transferència electrònica ràpida i $kRT \gg vF$ s'espera: $E_p = E^0 + 0.78 \cdot (RT/F) - (RT/2F)$

$\ln\{(RT/F)(k/v)\}$, d'on $(\partial E_p/\partial \log v) = 1.15 \cdot RT/F = 28 \text{ mV}$. Així, els 20 mV mesurats s'ajusten raonablement a aquesta descripció. Per una transferència electrònica ràpida amb una etapa química de primer ordre associada, en el marc del comportament descrit per la variació del potencial de pic amb $\log v$, s'espera un valor d'amplada de pic teòrica de $\Delta E_{p1/2} = 1.85 \cdot RT/F = 46 \text{ mV}$. Les amplades de pic obtingudes experimentalment són de 60-70 mV fins a 7 V/s i augmenta fins a 80-90 mV a velocitats més elevades. No es tracta, per tant, d'un procés regit únicament per la velocitat de la reacció química acoblada: els voltatges descriuen un control mixt entre la reacció química i la pròpia transferència electrònica. Coherentment amb aquesta descripció el valor de $\alpha_\Delta = 0.49$ V a 30 V/s.

El factor n és aproximadament constant en tot el rang estudiat i s'ajusta a l'esperat per una transferència monoelectrònica en el marc d'un mecanisme EC (quasireversible), $i_p = 0.496 \cdot F \cdot S \cdot C \cdot D^{1/2} (Fv/RT)^{1/2}$.

Velocitat (V/s)	$E_{p,\text{anòdic}}$ (V)	$E_{p,\text{catòdic}}$ (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)	n	reversibilitat
0.03	1.07	0.96	1.02	64	1.0	0.3
0.05	1.08	0.96	1.02	62	1.0	0.4
0.07	1.08	0.97	1.02	65	1.0	0.5
0.1	1.07	0.96	1.02	66	1.0	0.4
0.3	1.09	0.98	1.03	66	1.0	0.2
0.5	1.10	0.97	1.03	66	1.0	0.2
0.7	1.09	0.96	1.02	60	1.0	0.3
1	1.10	0.97	1.04	70	1.0	0.3
3	1.11	1.00	1.06	76	1.0	0.5
5	1.12	1.01	1.07	74	1.0	0.6
7	1.12	1.00	1.06	80	1.0	0.6
10	1.14	1.01	1.08	88	1.0	0.7
30	1.13	.98	1.06	93	1.0	0.8

Taula I.8. Paràmetres de pic dels voltatges a diferent velocitat d'escombrat.

Concentració: $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $T = 285 \text{ K}$.

Un procés de segon ordre no s'ha pogut descartar de l'estudi de la variació del potencial de pic amb la concentració inicial de substrat.

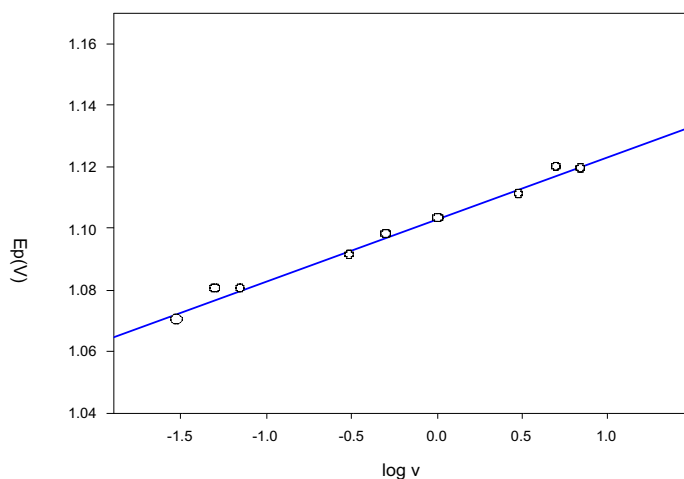


Figura I.23. Potencial de pic vs log v. Dades de la regressió lineal: $E_p = 1.10 + 0.20 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$; $r^2 = 0.988$.

I.3.2. Espectro-electroquímica

L'espectre UV-Visible de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en CH_2Cl_2 mostra dues bandes centrades a $\lambda = 380$ nm (espatlla, $\epsilon_{\text{màx}} = 2.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) i 348 nm ($3.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que han estat assignades per Mason i col.laboradors⁷⁶ com a transferències de càrrega $d\sigma$ del metall al lligand.

La Figura I.24.a. mostra l'evolució de l'espectre UV-Visible en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$ en dues dimensions (densitat òptica vs longitud d'ona a cada temps (o potencial aplicat)) en l'escombrat cíclic a 0.1 V/s, de 0.4 a 1.1 V i tornada a 0.4 V (vs Ag/AgCl). S'observa com la pèrdua de densitat òptica d'ambdues bandes implica el creixement d'una espatlla a $\lambda = 550$ nm. En el límit de la làmpada apareix un senyal a $\lambda \approx 320$ nm. Mason i col.laboradors⁷⁶ assignen una banda centrada a

300 nm com a $d\pi$ -MLCT per aquest substrat en CH_2Cl_2 que, en oxidar, s'ha de desplaçar a energies menors. El producte d'oxidació format no es manté en dissolució. En ampliar la finestra de potencial fins a 1.3 V vs Ag/ AgCl, s'amplia el temps d'evolució del substrat oxidat observant-se que el senyal a 550 nm guanya definició, Figura I.24.b.

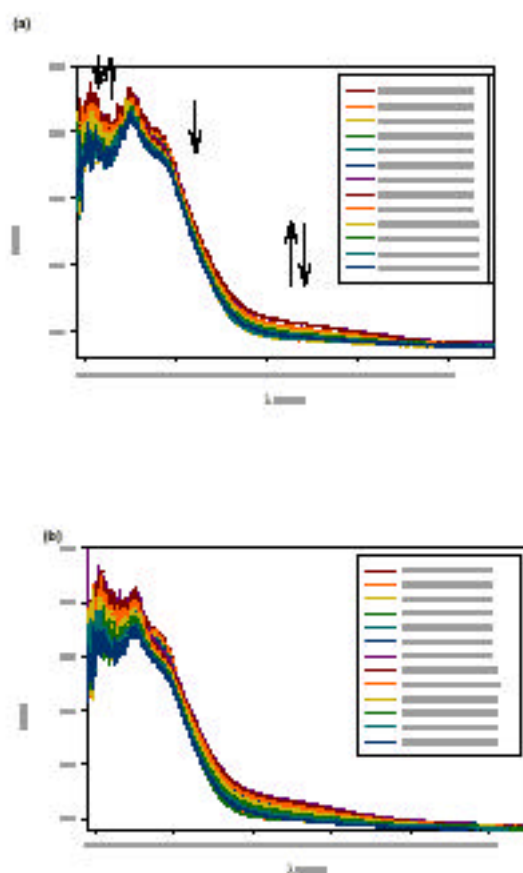


Figura I.24. (a) Espectrovoltograma en l'escombrat a 0.1 V/s de 0.00 a 1.10 V vs Ag/AgCl. (b) allargant l'escombrat fins 1.30 V vs Ag/AgCl. Concentració: $1 \cdot 10^{-5}$ M.

I.3.3. Oxidació exhaustiva.

S'aplica un potencial de $E_{\text{ap}} = 1.20 \text{ V}$ a una dissolució $5.15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$. La intensitat de l'oxidació coulombimètrica es manté estacionària a 0.9 mA durant el temps en què circulen 9.3 C , l'equivalent a 3.8 vegades la quantitat de càrrega estequiomètrica per una oxidació monoelectrònica. El voltograma de la dissolució resultant, Figura I.25.d, mostra que no hi ha canvi aparent en la intensitat de l'ona, tot i que hi ha hagut una clara pèrdua de reversibilitat. El senyal és acusadament més estret, $\Delta E_{p_{1/2}} = 59 \text{ mV}$, i la segona ona ha perdut intensitat. La lectura de intensitat per l'oxidació coulombimètrica es manté estacionària al voltant dels 0.9 mA quan s'atura l'experiment.

Si el procés anòdic s'atura després d'haver circulat 2.8 C ($n=1.2$) a $E_{\text{ap}} = 1.2 \text{ V}$, i es fa un escombrat en la direcció dels potencials positius a 0.1 V/s immediatament després, s'observen 5 pics d'oxidació en l'escombrat fins a 1.6 V , Figura I.25.a, $E_p \sim 0.03, 0.8, 1.0, 1.1$ i 1.4 V . Els dos darrers corresponen al voltograma de l'espècie de partida neutra. Després d'esperar uns segons (sense aplicar potencial) es repeteix l'escombrat: Figura, I.25.b. els senyals a 0.8 i 1.0 V no s'observen. Els substrats electroactius a aquests potencials han evolucionat químicament o han difós lluny de l'elèctrode. Aquests resultats indiquen la presència d'un mínim de tres intermedis que s'oxiden a un potencial menor a l'aplicat, fet que explica una estequiometria electrònica major a la unitat per l'oxidació exhaustiva. En allargar l'escombrat catòdic fins a -2.1 V , Figura I.25.c., s'observa la reducció del dissolvent, fet que provoca de nou l'aparició d'aquests dos pics en un segon escombrat cíclic consecutiu. El pic a valors més positius de potencial, $E_p = 1.32 \text{ V}$, és més intens, tant en aquest segon cicle com en el voltograma de la Figura I.25.a respecte I.25.b.

L'oxidació parcial del producte de partida a temps de coulombimetria implica l'acumulació d'una espècie electroactiva en reducció a $E_p = -0.27 \text{ V}$. Aquest pic catòdic augmenta en intensitat a mesura que circula intensitat anòdica a $E_{\text{ap}} = 1.20 \text{ V}$ en avançar l'experiment d'oxidació exhaustiva, Figura 1.25.d.

Aquests resultats indiquen la presència del medi en el mecanisme d'evolució anòdica, a través de la reducció del dissolvent clorat. Establir el mecanisme d'aquest procés queda fora dels objectius d'aquest treball.

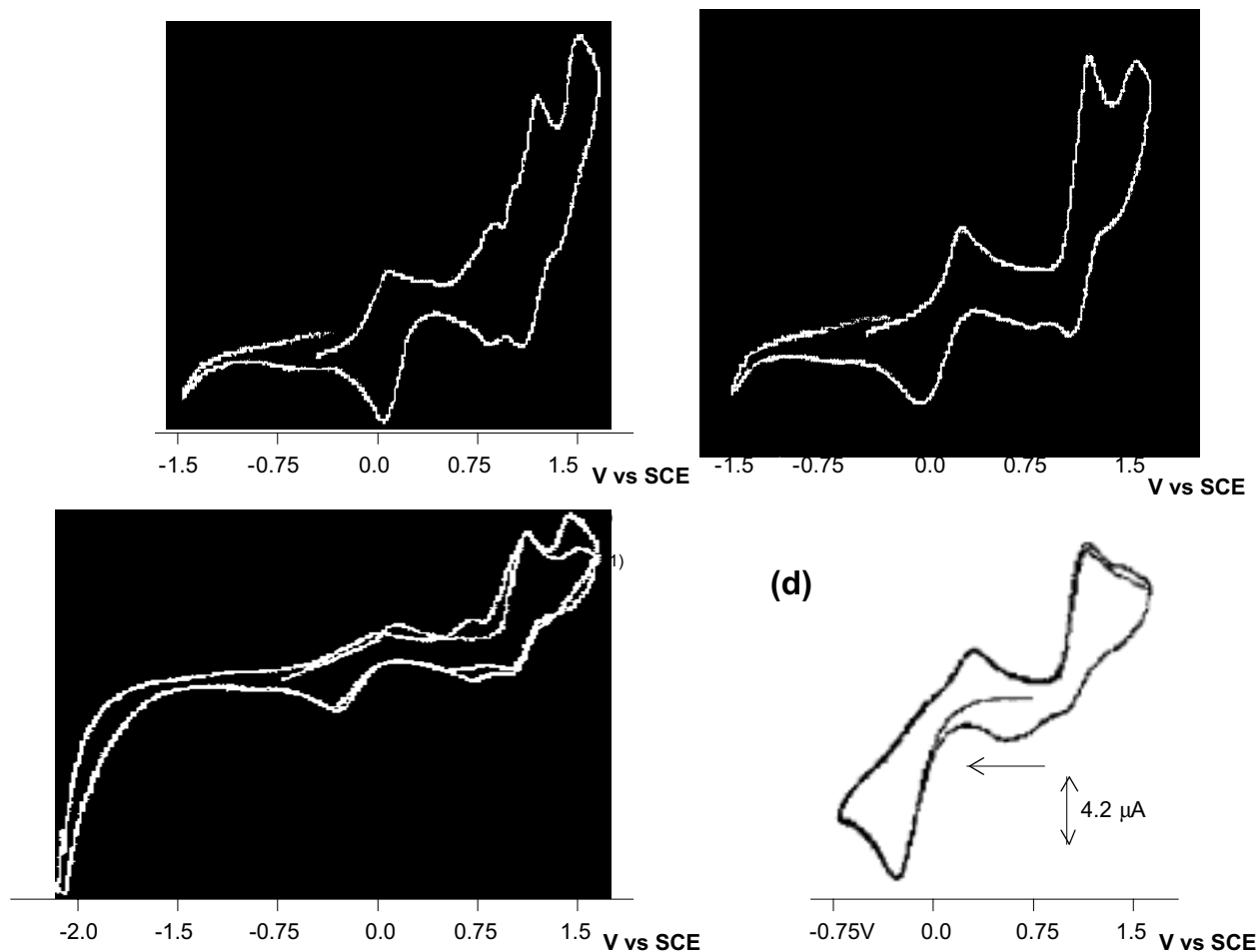


Figura 1.25. Voltagrames a 0.1 V/s d'una solució $5.15 \cdot 10^{-3}$ M en $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/TBAPF₆ **(a)** Immediatament després de deixar d'aplicar $E=1.20$ V durant 40 minuts ($Q=2.8$ mC, $n=1.2$ F) **(b)** Situació estacionària: uns segons després de deixar d'aplicar potencial, **(c)** Situació estacionària allargant l'amplitud d'escombrat fins a -2.1 V, dos escombrats consecutius, **(d)** Situació estacionària després d'haver circulat $Q=9.3$ C ($n=3.8$ F) a $E=1.2$ V, dos escombrats consecutius.

I.3.4. Segona ona

El pic anòdic de la segona ona mostra, pràcticament, la mateixa intensitat que el pic anòdic de la primera en l'escombrat a 0.1 V/s, Figura I.22.a. La intensitat anòdica i la reversibilitat d'aquesta segona ona són variables en funció de la velocitat: a valors de velocitat més alta la intensitat de la segona ona és menor. A velocitats superiors a 0.1 V/s l'ona es pot considerar com a reversible. Es corrobora, en conseqüència, el mecanisme clàssic $\text{E}_1\text{C}_1\text{E}_2$ i la segona ona descriu l'oxidació del producte d'evolució a través de C. La reacció química posterior a la primera transferència electrònica és ràpida i, a la vista dels voltatges, probablement reversible. En aquestes condicions el càlcul de k_1 no resulta assequible.

La Taula I.9 recull els valors de la resta de paràmetres de pic d'aquesta segona ona.

Velocitat (V/s)	$E_{p_{2,\text{anòdic}}}$ (V)	$E_{p_{2,\text{catòdic}}}$ (V)	E°_2 (V)	$\Delta E_{p_{1/2}}$ (mV)
0.03	1.31	1.19	1.25	81
0.05	1.31	1.18	1.24	87
0.07	1.32	1.17	1.24	95
0.1	1.32	1.17	1.25	96
0.3	1.34	1.16	1.25	88
0.5	1.37	1.15	1.26	95
0.7	1.35	1.17	1.26	80
1	1.41	1.2-	--	81
10	1.5-	1.2-	--	---

Taula I.9. Potencials de pic, E°_2 i amplada d'ona a diferents velocitats d'escombrat. Concentració: $3.00 \cdot 10^{-3}$ M.

El valor del potencial de pic anòdic varia amb el logaritme de la velocitat d'escombrat amb $(\partial E_{p_2} / \partial \log v) = 45$ mV, Figura I.26,. Els valors de l'amplada de pic són pràcticament independents de la velocitat d'escombrat i majors que per la

primera transferència electrònica en la zona de velocitats baixes. Ambdues variacions indiquen una transferència electrònica més lenta que la descrita per la primera ona. L'anàlisi quantitatiu d'aquests resultats es veu inevitablement afectat per la pèrdua de intensitat de l'ona en augmentar la velocitat d'escombrat.

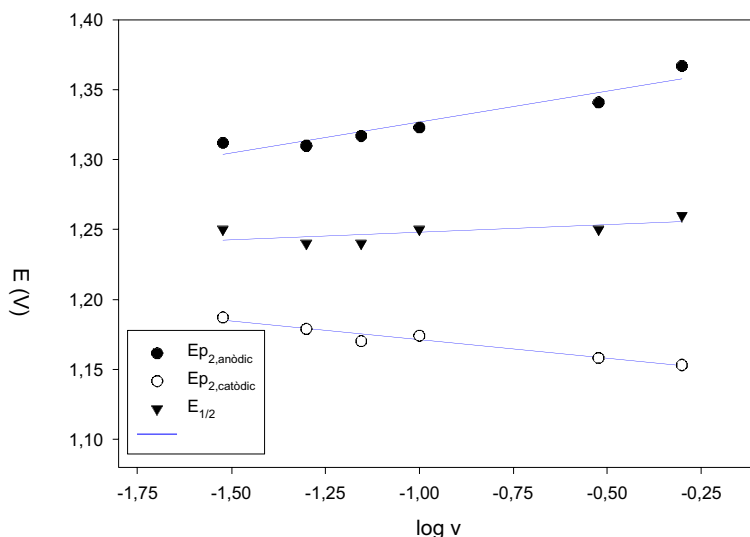


Figura I.26. E_{p_2} vs $\log v$. Concentració: $3.00 \cdot 10^{-3}$ M. Dades de les regressions: Pic anòdic: pendent: 45 mV, ordenada a l'origen: 1.37 V, $r^2=0.90$; Pic catòdic: pendent: -27 mV, ordenada a l'origen: 1.14 V, $r^2=0.95$.

I.3.5. Discussió

Els resultats de voltametria cíclica mostren una primera transferència monoelectrònica en un mecanisme E_1C_1 , $E_1^0 = 1.04$ V vs SCE. S'observa una segona transferència electrònica, E_2 , a potencials més positius, $E_2^0 = 1.25$ V, que es produeix des del producte d'evolució per l'etapa acoblada a la primera transferència electrònica, $E_1C_1E_2$. La descripció monoelectrònica de la primera

ona confirma que el substrat és bimetàl·lic en dissolució i denota certa interacció bimetàl·lica.

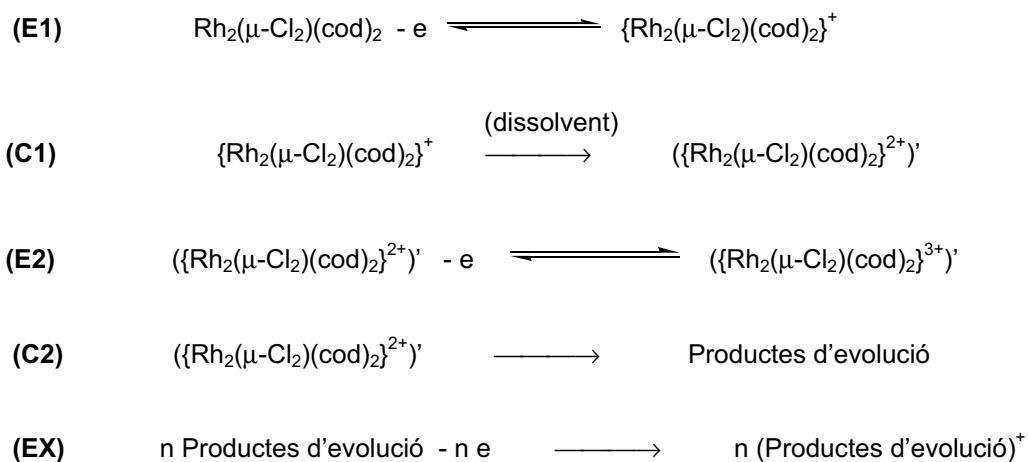
La variació dels paràmetres de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat indiquen que el mecanisme ve regit per un control mixt entre la transferència electrònica i la reacció química acoblada. El coeficient de transferència electrònica, α , val 0.49 a 30 V/s. Es tracta d'una transferència electrònica més ràpida que per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ i $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$. El valor de potencial de la primera ona és només lleugerament menys positiu que el corresponent a l'oxidació del clorur en dissolució i apreciablement més positiu que la dels substrats anàlegs amb ponts tiolat, descrivint un comportament menys π -bàsic pels lligands pont.

En aplicar un potencial de 1.2 V, no s'assoleix l'oxidació exhaustiva de la dissolució havent circulat 4 mols d'electró/ mol de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl}_2)(\text{cod})_2^*$: a temps llarg, s'observen substrats electroactius en oxidació a potencials menors o igual al potencial de la primera ona. La formació d'aquests substrats implica la paulatina desaparició de la segona ona, $E^0_2 = 1.25$ V, en el voltograma a 0.1 V/s. El mecanisme a temps llarg és complex i implica varies espècies en dissolució fins la més estable, electroactiva en dissolució a $E_p = -0.27$ V ($v = 0.1$ V/s). El mecanisme a temps llarg implica la participació del dissolvent clorat. Possiblement, el dissolvent redueix sobre el catió producte de la transferència electrònica, generant productes d'evolució del substrat bimetàl·lic responsables dels senyals a potencials menors (o igual) a l'aplicat en l'experiment coulombimètric. L'Esquema I.11 és compatible amb el comportament descrit.

El producte d'evolució presenta una banda (espatlla) centrada en els 470 nm en l'espectre UV-Visible. El desplaçament de 100 nm a energies menors en augmentar l'acidesa dels centres metàl·lics durant la reacció electròdica, es mostra

* Aquesta estequiometria electrònica l'entendem com la màxima possible per l'oxidació exhaustiva assignable exclusivament als centres metàl·lics, atenent que implica una hipotètica configuració Rh(III)Rh(III) .

d'acord amb l'assignació de Mason i col·laboradors⁷⁶ de la banda a 380 nm característica del producte de partida com a $d\sigma$ -MLCT. La banda $d\pi$ -MLCT centrada a 300 nm observada per aquests investigadors es desplaça només 20 nm a energies menors en el catió electrogenerat.



Esquema I.11.

I.4. Comportament Electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$

I.4.1. Voltametria Cíclica

El voltagrama d'una dissolució de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ a 0.1 V/s en 1,2-dicloretà/TBAPF₆ presenta dos pics anòdics en un primer cicle de l'escombrat de 0.00 a 1.50 V, Figura I.27.a. El primer d'ells, a $E_{p1,\text{anòdic}} = 0.88$ V, és quasireversible a 0.1 V/s, $E_{p1,\text{catòdic}} = 0.78$ V, monoelectrònic ($n_1 = 0.8$) amb una amplada d'ona de $\Delta E_{p1/2} = 84$ mV. El segon, a $E_{p2,\text{anòdic}} = 1.14$ V, presenta una intensitat apreciablement menor a la del primer pic ($n_2 = 0.2$) i també menor a la del segon pic anòdic en el compost anàleg de Rh a la mateixa velocitat d'escombrat.

Velocitat (V/s)	$E_{p1,\text{anòdic}}$ (V)	$E_{p1,\text{catòdic}}$ (V)	E^0_1 (V)	$\Delta E_{p1/2}$ (mV)	α_Δ	n	n_{lenta}	reversibilitat
0.05	0.88			69		0.8		0.1
0.07	0.88	0.77	0.83	81		0.8		0.2
0.1	0.88	0.78	0.83	84		0.8		0.3
0.3	0.89	0.79	0.84	88		0.7		0.3
0.5	0.89	0.79	0.84	76		0.7		0.3
1	0.90			88		0.7		0.4
5	0.92	0.77	0.84	95	0.48		1.0	0.8
10	0.93	0.76	0.85	118	0.39		1.1	0.8
20	0.96	0.75	0.85	132	0.35		1.0	0.9

$\alpha_p = 0.42$

Taula I.10. Paràmetres de pic a diferents velocitats d'escombrat per una dissolució $5.48 \cdot 10^{-3}$ M

I.4.1.1. Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica

La relació dels paràmetres de pic dels voltagrames en el rang de velocitats de 0.05 a 20 V/s es troba en la Taula I.10. A partir dels valors tabulats es discuteixen els factors que descriuen les característiques cinètiques i termodinàmiques de la transferència electrònica.

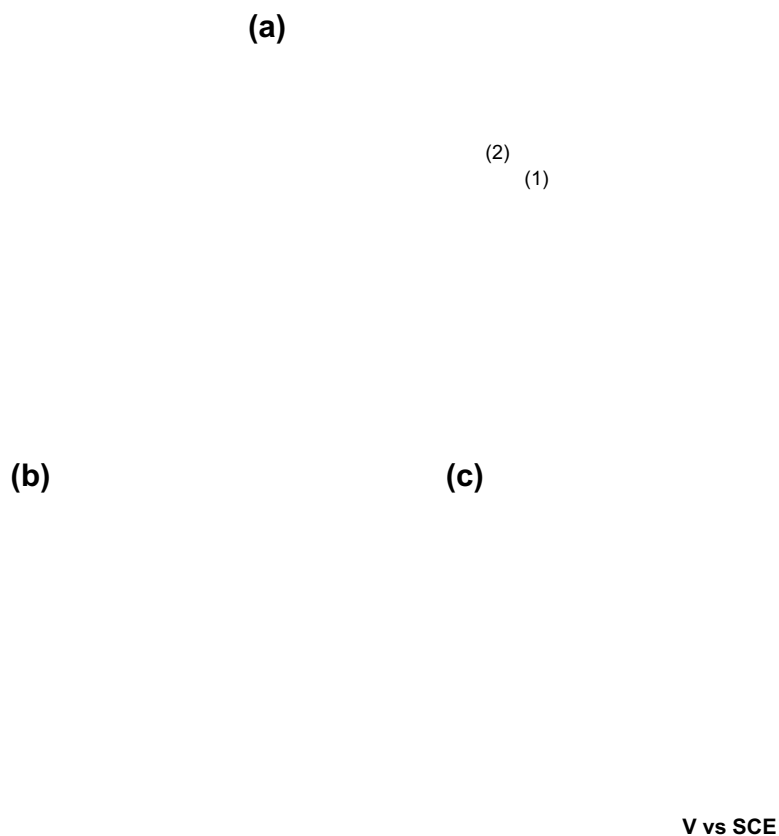


Figura I.27. Voltagrames de dissolucions de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/TBAPF₆. **(a)** A 0.1 V/s, $3.33 \cdot 10^{-3}$ M , **(b)** a 5 V/s, $5.48 \cdot 10^{-3}$ M i **(c)** a 0.05 V/s, sense polir l'elèctrode. $5.48 \cdot 10^{-3}$ M.

La baixa reversibilitat mostrada a velocitats baixes indica la presència d'una etapa química associada al procés de transferència electrònica. La variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat segueix una relació aproximadament lineal fins 3.6 V/s, Figura I.28., amb un pendent $(\partial E_p/\partial \log v) = 14$ mV. No s'ha observat variació lineal del potencial de pic amb la concentració inicial de substrat. A velocitats majors de 3.6 V/s el valor de potencial de pic incrementa la seva dependència de la velocitat d'escombrat. En aquest segon tram de velocitats l'amplada de l'ona és major, el factor n ha disminuït molt i l'ona guanya reversibilitat relativa al pic anòdic. A partir de la velocitat de 3.6 V/s el voltograma descriu la transferència de càrrega pura, d'aquesta manera els paràmetres de pic a velocitats majors que la indicada descriuen les característiques de la transferència electrònica que, donada la variació dels paràmetres de pic i, com en els casos de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ i $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, és intrínsecament lenta, en aquest cas amb un coeficient de transferència electrònica de $\alpha_p = 0.42$ $(\partial E_p/\partial \log v = (1.15/\alpha_p) \cdot RT/F = 67$ mV), on $E_p = E^0 + 0.78 (RT/\alpha F) - (RT/\alpha F) \ln\{k_s(RT/\alpha F D v)^{1/2}\}$ i $\Delta E_{p1/2} = (1.85/\alpha) \cdot (RT/F) = 46/\alpha$ mV).

El comportament descrit en el primer tram de velocitats s'ajusta a un procés global regit per un control mixt entre el control per difusió i el cinètic. Així, per una ET ràpida, si en la zona del control per difusió (DO) es compleix $(\partial E_p/\partial \log v) = 0$, i en la zona de control cinètic estricta (KP) es compleix $(\partial E_p/\partial \log v) = 28$ mV, l'observat en la seqüència de voltatgrams s'explica en una situació intermèdia entre ambdós casos. En aquestes condicions, $v = 3.6$ V/s és la velocitat a la que deixa d'observar-se la reacció química acoblada a la transferència electrònica, de manera que es pot donar un valor aproximat de la constant de velocitat, $k_1 = 2.0 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$.

En un segon cicle anòdic, Figura I.27.a, marcat amb (2), s'observa l'aparició d'un senyal a potencials menys positius, indicant que k_1 condueix, almenys, a un

* Aïllant k de l'expressió: $E_p = E^0 + 0.78 \cdot RT/\alpha F - (RT/2\alpha F) \cdot \ln\{(RT/\alpha F)(k/v)\}$ i prenent $\alpha = 0.5$, $v = 3.6$ V/s, $E^0 = 0.84$ V, $E_p = 0.91$ V.

producte més fàcilment oxidable que el producte de partida. En un segon cicle després de deixar transcórrer uns segons després del primer cicle, Figura I.27.c (l'amplitud de l'escombrat s'escull de manera que no s'assoleix E^0_2), s'observen dos senyals a potencials menys positius que el corresponent a la primera ona. El comportament descrit és comparable a l'observat per $M = \text{Rh}$.

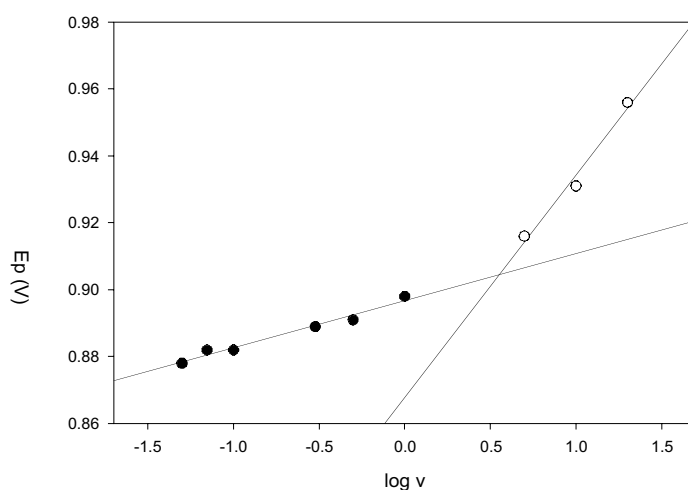


Figura I.28. Variació del potencial de pic anòdic amb $\log v$. En el tram de velocitats més baixes ($v < 3.6$ V/s, punts amb fons negre): E_p (V) = $0.90 + 14 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$; $r^2 = 0.97$. En el tram de velocitats més altes ($v > 3.6$ V/s, punts amb fons blanc): E_p (V) = $0.87 + 66 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$; $r^2 = 0.98$. Concentració $5.48 \cdot 10^{-3}$ M.

I.4.2. Oxidació exhaustiva

S'aplica un potencial $E_{ap} = 1.05$ V a una dissolució $3.33 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en la cel·la de coulombimetria: en 29 minuts circulen 1.6 C (l'equivalent en càrrega per una transferència monoelectrònica, 1.0 F). La intensitat del pic voltamètric (0.1 V/s) corresponent a la primera transferència electrònica de la

dissolució resultant és el 50% de la mesurada per la dissolució de partida. En el voltograma apareix un pic catòdic amb el màxim de intensitat a $E_p = -0.30$ V.

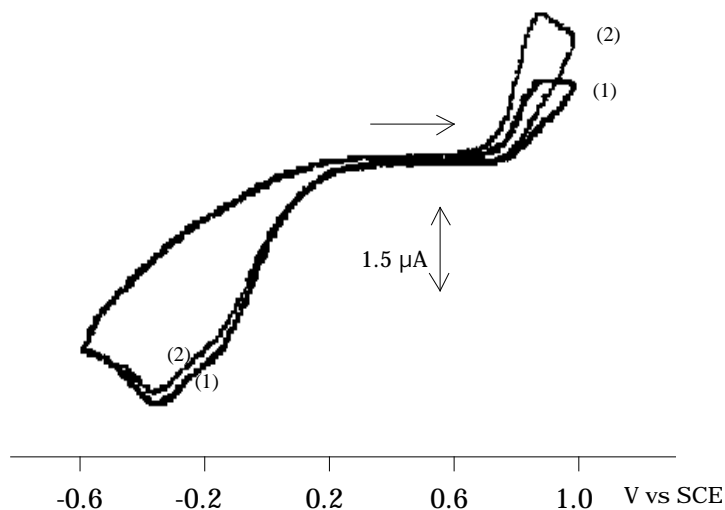


Figura I.29. Voltograma a 0.1 V/s d'una dissolució inicialment $3.33 \cdot 10^{-3}$ M en $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 després de circular 2.6 C (1.6 F). El número entre parèntesi indica el número de cicles en dos escombrats consecutius.

Es reinicia l'oxidació i es manté fins els 2.6 C/ mol de càrrega acumulada (1.6 F), el voltograma de la dissolució resultant mostra que la intensitat del pic anòdic, corresponent a la primera transferència electrònica, ha disminuït fins al 35% de la corresponent al voltograma de la dissolució de partida. El pic catòdic a $E_p = -0.3$ V es mostra desdoblada (-0.17 i -0.36 V), i apareix tant si l'escombrat s'inicia en el sentit dels potencials negatius com en l'escombrat de tornada iniciant a 0.00 V en el sentit dels potencials positius, Figura I.29. (primer cicle). La reducció d'aquest doble senyal catòdic comporta l'augment en la intensitat de la tornada anòdica a $E_p = 0.88$ V, indicant la regeneració del producte de partida, Figura I.29 (segon cicle).

Els canvis descrits s'ajusten a una evolució paral·lela a la del substrat de Rh. En el cas $M = \text{Ir}$, però, el resultat de l'evolució a temps llarg no mostra un únic senyal com en el cas $M = \text{Rh}$. La reducció d'aquest doble senyal regenera el producte de partida a temps d'escombrat.

I.4.3. Espectro-electroquímica

$\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ presenta un màxim d'absorció en l'espectre UV-Visible centrat a $\lambda = 455$ nm ($4.69 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) assignat com a $d\sigma$ -MLCT per Mason i col·laboradors.⁷⁶ Aquesta banda principal s'acompanya en l'espectre per una espatlla centrada a 370 nm ($2.81 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) assignada pels mateixos autors com a $d\pi$ -MLCT.

L'evolució química del catió electrogenerat és massa ràpida com per estudiar-lo en el sistema OTTLE i els productes d'evolució no presenten senyal a l'UV-Visible. Aquest evoluciona a substrats no cromòfors en l'espectre a temps d'escombrat de 0.1 V/s, Figura I.30. L'experiment de salt potencioestàtic a nivell de la primera ona en el sistema OTTLE dona el mateix resultat.

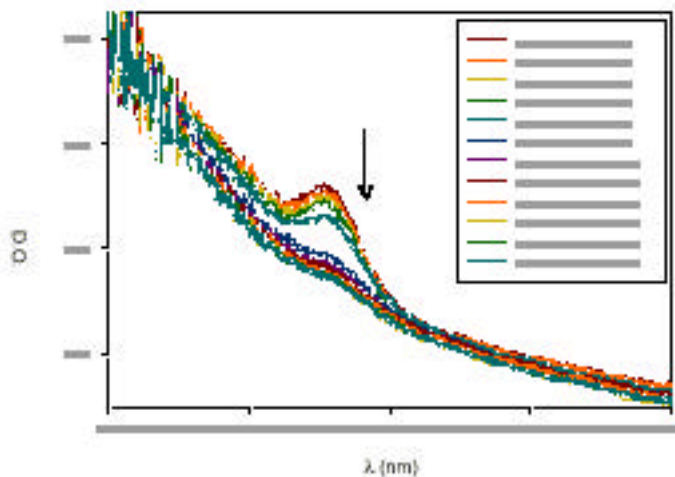
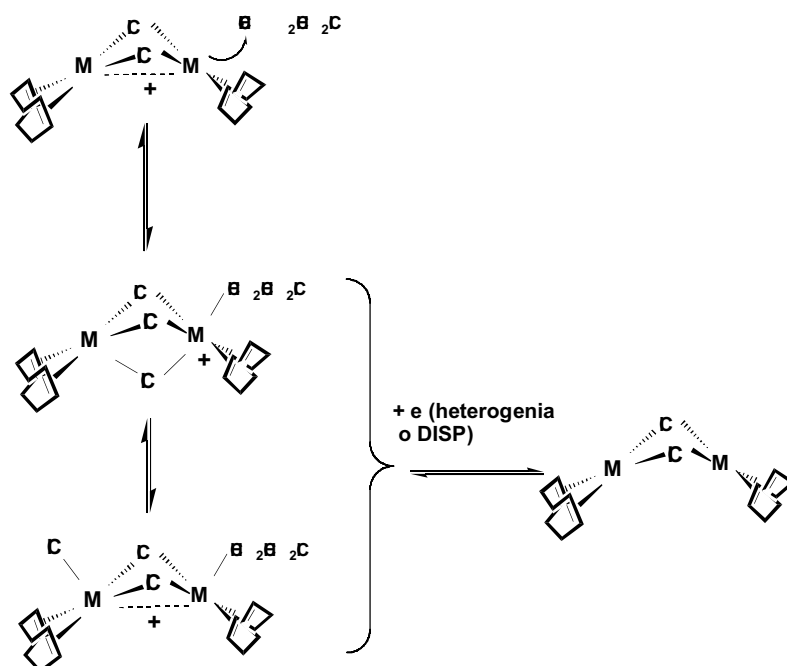


Figura I.30. Espectro-voltagrama a 0.1 V/s de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$. Amplitud: 0.00 a 1.10 V vs Ag/AgCl. Concentració: $4 \cdot 10^{-4}$ M.

I.4.4. Discussió

L'oxidació electroquímica de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ és monoelectrònica, amb $E^0_1 = 0.84$ V vs SCE, 200 mV menys positiu que per $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$. Es tracta d'una transferència electrònica intrínsecament lenta, amb $p = 0.42$ ($v > 3.6$ V/s), més lenta que en el cas del compost anàleg de Rh, indicant un major canvi en angles i distàncies d'enllaç al llarg de la reacció electròica. A velocitats menors de l'assenyalada el procés global està regit per un control mixt DO-KP.⁶¹ L'evolució química posterior és més lenta que per $M = \text{Rh}$.



Esquema I.12

Els experiments a temps llarg (coulombimetria, segon cicle dels voltagrames) indiquen la presència de senyals electroactius, en l'escombrat anòdic, a valors de potencial menys positius que E^0_1 , seguint un comportament paral·lel al substrat de Rh anàleg. El producte d'evolució final, observat en el cas $M = \text{Rh}$ com a electroactiu en reducció a $E_p = -0.27 \text{ V}$ (0.1 V/s) apareix desdoblada a $E_p = -0.36$ i -0.17 V (0.1 V/s) en el cas $M = \text{Ir}$. Aquests resultats indiquen una seqüència d'evolució paral·lela a temps llarg, amb una probable participació del dissolvent en el mecanisme d'evolució. La reducció d'aquest doble senyal implica la regeneració de producte de partida a temps d'escombrat. L'Esquema I.12 és una proposta temptativa d'una seqüència possible que explica raonablement el comportament observat.

Remarquem les diferències fonamentals respecte el substrat anàleg de Rh:

1. Els valors de E^0_1 i E^0_2 estan desplaçats a valors menys positius de potencial, d'acord amb la naturalesa dels centres metàl·lics.

2. La reacció química acoblada a la primera transferència electrònica és menys ràpida en el cas $M = \text{Ir}$, segons es dedueix de l'alçada de la segona ona a la mateixa velocitat d'escombrat.
3. La transferència electrònica és més lenta, d'acord amb una major interacció intermetàl·lica respecte el substrat anàleg de Rh.*

* A diferència de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$, el monocristall de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ presenta una estructura *doblada*.⁷⁷

I.5. Comportament Electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{cod})_2$

El voltograma a 0.1 V/s d'una solució fresca de $\text{Rh}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{cod})_2$ presenta un doble senyal a 0.63 i 0.72 V, irreversibles, Figura I.31.a. Els dos pics tendeixen a col·lapsar, en augmentar la velocitat d'escombrat, en un únic senyal ample centrat a 0.78 V en el voltograma a 50 V/s. Un tercer senyal, $E_p = 0.8$ V (0.1 V/s), de intensitat residual en el voltograma creix en augmentar la velocitat, Figura I.31.b i d. Les intensitats dels pics són sempre baixes, així, al pic a 0.63 V en el voltograma a 0.1 V/s, li correspon un factor $n = 0.3$ amb una amplada de pic de 53 mV. Un quart senyal anòdic, més intens que la resta, apareix a $E_p = 1.5$ V (1V/s), molt proper al potencial d'oxidació de CH_3O^- .

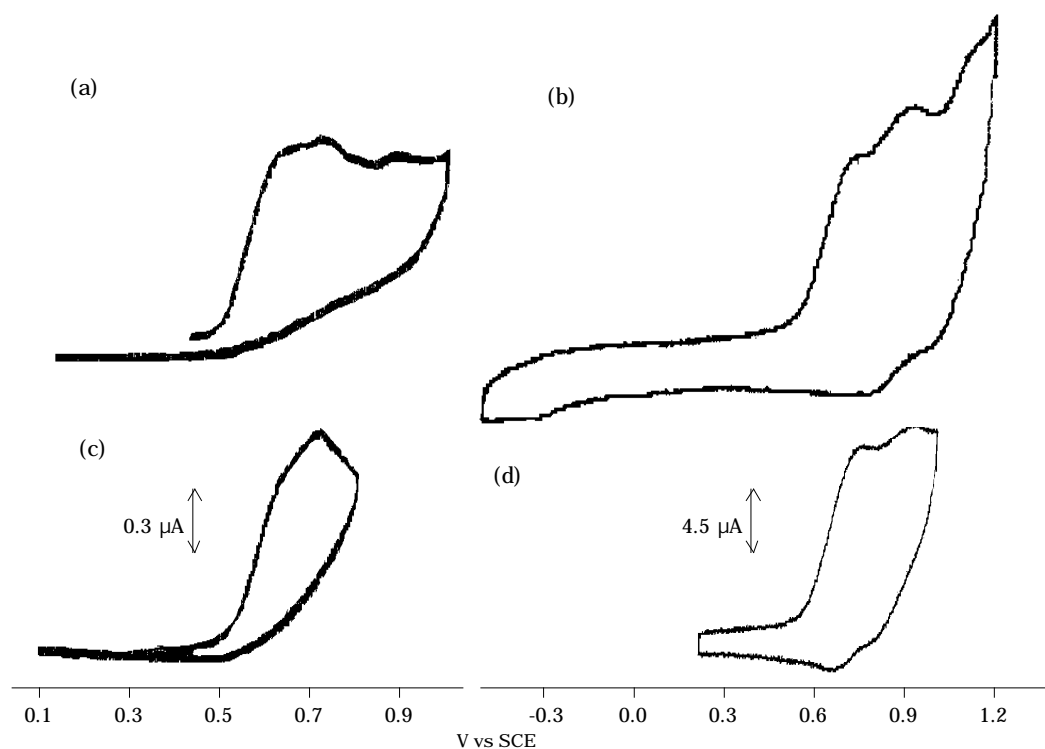


Figura I.31. Voltagrames de $\text{Rh}_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{cod})_2$ $2.19 \cdot 10^{-3}$ M en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆.
(a) 0.05 V/s, (b) 0.1 V/s, (c) 1 V/s, (d) 10 V/s.

$E_p = 1.30$ V (0.1 V/s).

La seqüència dels voltatges no permet fer un estudi rigorós amb la velocitat d'escombrat, degut al col·lapse de pics que emmascaren tant la mesura del potencial com la de la intensitat. El comportament és complex: la baixa reversibilitat dels senyals a qualsevol velocitat d'escombrat indica que els intermedis evolucionen ràpidament, fet que assenyala una baixa estabilitat d'aquests en les condicions de treball.

En conclusió, no podem aportar l'estudi electroquímic rigorós de l'oxidació d'aquest substrat.

I.6. Comportament Electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$

I.6.0. Introducció

En capítols precedents s'estudia la transferència electrònica en compostos $\text{M}_2(\mu\text{-Z})_2(\text{cod})_2$, variant el metall ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) i el lligand pont ($\text{Z}^- = \text{C}_3\text{H}_7\text{S}^-, \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{O}^-$), mantenint cod en la posició auxiliar. L'ús de cod es justifica en aquest treball per varis motius: a) perquè és una bona sonda per RMN, fent més senzilla l'elucidació estructural del producte d'evolució, b) el caràcter d'acceptor π de la diolefina és comparativament feble respecte, per exemple, CO, de manera que permet treballar a potencials d'oxidació relativament baixos, suficient com per pensar la primera transferència electrònica centrada essencialment sobre els metalls i, c) en ocupar les dues posicions auxiliars del pla (quelatant) per cada fracció monometàlica redueix les possibilitats d'evolució (en quant a possibles reestructuracions acoblades a la transferència electrònica). El següent pas és l'estudi variant els lligands en la posició auxiliar. En aquest capítol es tracta la transferència electrònica en el compost en el que s'ha substituït els dos cod per quatre carbonils, els centres metàl·lics són, per tant, més àcids. La distància Rh-Rh és 0.13 Å més curta que en el cas dels substrats de cod.* És d'esperar que l'increment d'acidesa dels centres metàl·lics, en incrementar-se la capacitat π -acceptora en la posició auxiliar, reverteixi en un desplaçament del potencial a valors més positius.

L'espectre UV-Visible presenta una banda característica centrada a $\lambda = 389$ nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 4.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), desplaçada a energies majors respecte els $\lambda = 425$ nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 8.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pel compost anàleg de cod.

L'espectre ^{13}C -RMN en CDCl_3 presenta un senyal doblet pel carboni carbonílic centrat a 184.76 ppm. El senyal del CH_2 enllaçat al sofre ha desplaçat el

*distàncies metall-metall (amstrongs): 2.820 per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_4$,⁷⁸ 2.948 per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)(\text{cod})_2$.⁶⁶

senyal de ^{13}C -RMN de 26.58 ppm (compost amb cod) a 37.92 (compost amb carbonils). En ^1H -RMN els H d'aquest carboni s'han desplaçat de 2.03 ppm (compost amb cod) a 3.07 (compost amb carbonils).

^{13}C -RMN: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 13.14 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, s), 27.05 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, s), 37.92 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, s), 184.76 (CO , $^dJ_{\text{Rh-C}} = 279.38$ Hz)

^1H -RMN: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 1.07 (6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^tJ = 7.3$ Hz), 1.84 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 3.07 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m).

$\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_4$, que presenta la única diferència d'un C menys en la cadena alquílica del tiolat respecte el compost estudiat, adopta la conformació *syn-endo* en l'estructura del monocristall.⁷⁸

I.6.1. Voltametria Cíclica

El voltagrama de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ en 1,2-dce/ TBAPF_6 iniciant l'escombrat en la direcció dels potencials positius a 0.1 V/s, Figura I.33.a., presenta dues ones anòdiques. La primera d'elles a $E_{p1,\text{anòdic}} = 1.02$ V, quasireversible amb $E_{p1,\text{catòdic}} = 0.81$ V i monoelectrònica. El senyal és ample, $\Delta E_{p1/2} = 116$ mV, indicant que la transferència electrònica és lenta. Invertint el sentit de l'escombrat immediatament després d'aquest primer senyal apareixen dos pics catòdics a potencials de pic de 0.12 i -0.34 V (0.1 V/s), amb una intensitat residual.

Una segona ona, de intensitat menor a la primera, apareix a $E_{p2} = 1.25$ V (0.1 V/s). En les condicions de la Figura I.32.a, correspon a $n = 0.1$, un 10% de l'esperat per un electró/ molècula comptat per una transferència electrònica ràpida.

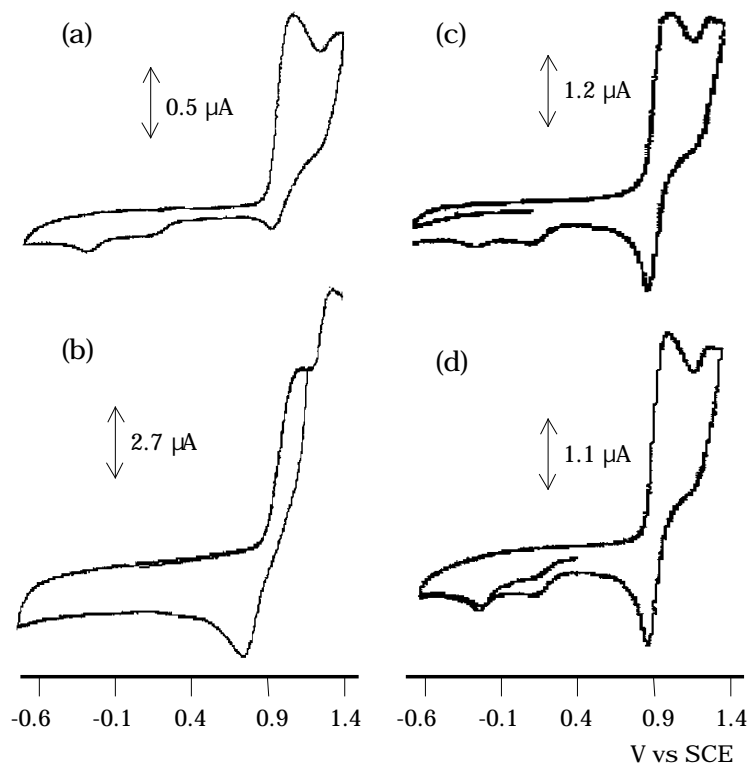


Figura I.32. Voltagrames de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ $2.02 \cdot 10^{-3}$ M en 1,2-dicloretà/TBAPF₆. (a) 0.1 V/s, (b) 5 V/s, Escombrat: de 0.00 a 1.15 a -0.70 a 1.40 V (c) 0.5 V/s iniciant l'escombrat en la direcció dels potencials negatius, (d) 0.5 V/s, pseudo-coulombimetria: després d'aplicar un potencial de 1.15 V durant 30 segons, iniciant l'escombrat en la direcció dels potencials negatius.

I.6.1.1. Paràmetres Termodinàmics i Cinètics de la Primera Transferència Electrònica

La Taula I.11 presenta els paràmetres de pic significatius amb la velocitat d'escombrat de 0.03 a 5 V/s.

La variació del potencial de pic anòdic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat, Figura I.33, mostra una zona de comportament lineal fins a 1 V/s

amb $(\partial E_p/\partial \log v) = 34 \text{ mV}$ que, juntament amb la baixa reversibilitat, indica la presència d'una etapa química acoblada a la transferència electrònica. El valor de les amplades de pic indica que la transferència electrònica és lenta, amb valors de α_Δ de l'ordre de 0.37 en pràcticament tot el rang. Coherentment amb aquesta descripció, la diferència entre els valors de potencial de pic anòdic i catòdic és gran, 150 mV en l'escombrat més lent.

Velocitat (V/s)	$E_{p,\text{anòdic}}$ (V)	$E_{p,\text{catòdic}}$ (V)	E^0_1 (V)	$\Delta E_{p1/2}$ (mV)	α_Δ	n_{lenta}	Reversibilitat
0.03	1.01			102	0.45	1.0	0.1
0.05	1.02	0.87	0.94	117	0.39	1.0	0.2
0.07	1.03	0.88	0.95	117	0.39	1.0	0.2
0.1	1.03	0.87	0.95	124	0.37	1.0	0.3
0.3	1.04	0.85	0.94	124	0.37	0.7	0.3
0.5	1.06	0.84	0.95	117	0.39	0.7	0.3
0.7	1.06	0.82	0.94	131	0.35	0.8	0.3
1	1.06	0.80	0.93	131	0.35	0.8	0.3
3	1.10	0.78	0.94	117	0.39	0.7	0.3
5	1.14	0.76	0.95	125	0.37	0.7	0.2

Taula 1.11. Paràmetres de pic a diferents velocitats d'escombrat. $n_{\text{lenta}} = n \cdot (0.496/0.446) \cdot \alpha^{1/2}$
Concentració: $2.02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $T = 285 \text{ K}$.

El pendent de gràfic E_p vs $\log v$ i les característiques de pic tabulades situen la transferència electrònica en una zona intermèdia de comportament cinètic (KI), on la transferència electrònica ve regida per la relació $\{k_s^2/D \cdot k^{1/2}\}$.⁷⁹ En aquesta zona de comportament cinètic, regida per la relació entre la constant de velocitat de la transferència electrònica i la constant de velocitat de la reacció química, cal esperar variacions lineals amb pendent d'entre 28 (KP) i 76 mV (ET pura prenent $\alpha = 0.37$) de pendent a la temperatura de treball, per un procés d'evolució química C1 de primer ordre. En aquest cas, un pendent de 34 mV ens

situa en la zona on la constant de velocitat de la reacció química acoblada és relativament petita comparada amb la constant de la transferència electrònica, KI, Esquema I.13.

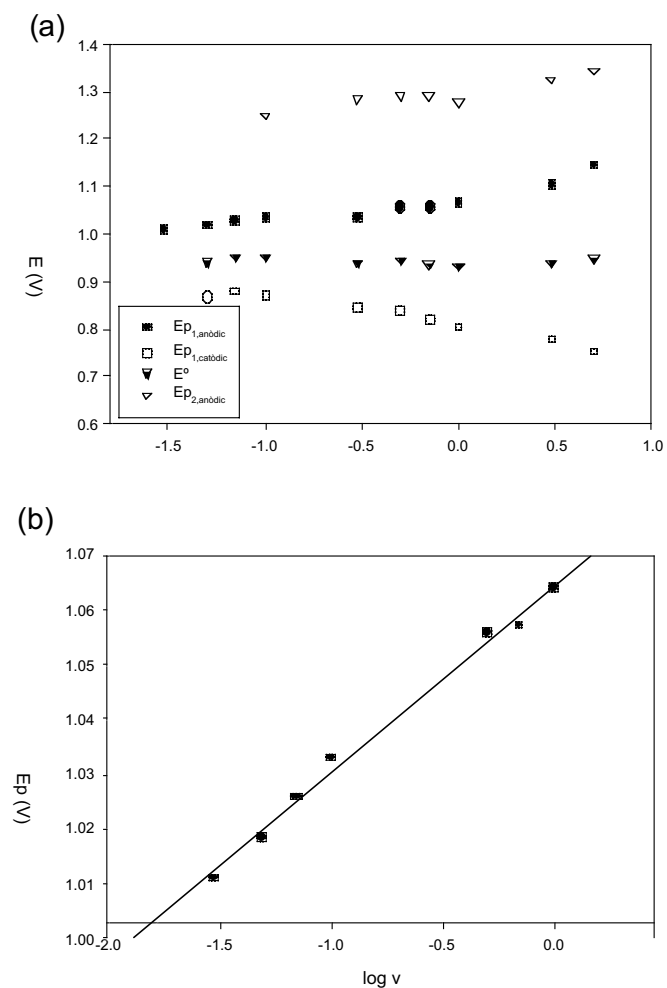
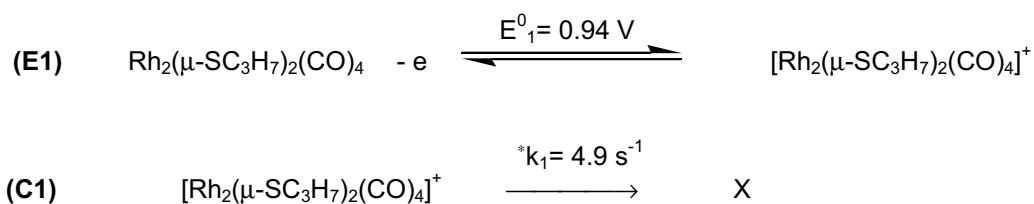


Figura I.33. (a) Potencials de pic vs el logaritme de la velocitat d'escombrat
(b) Potencial de pic anòdic de la primera ona vs $\log v$. S'ajusten els punts fins a 1 V/s a una regressió lineal: $E_p (\text{V}) = 1.06 + 34 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$; $r^2 = 0.992$.
 Concentració: $2.02 \cdot 10^{-3}$ M.



Esquema I.13

I.6.1.2. Segona ona

La segona ona presenta una intensitat residual a la banda baixa de velocitats de la voltametria cíclica, per anar augmentant amb la velocitat d'escombrat, taula I.12. El senyal és pràcticament reversible amb $E^0_2 = 1.20 \text{ V}$.

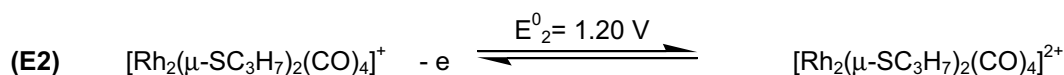
Velocitat (V/s)	$E_{p\text{anòdic}}(\text{V})$	n_2	n_2/n_1
0.1	1.25	0.1	0.2
0.3	1.28	0.1	0.3
0.5	1.29	0.1	0.3
0.7	1.29	0.1	0.3
1	1.28	0.1	0.3
3	1.33	0.2	0.4
5	1.35	0.2	0.5

Taula I.12. Paràmetres de pic de la segona ona a diferents velocitats d'escombrat. Concentració: $2.02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

En augmentar la velocitat d'escombrat augmenta tant la intensitat relativa de la segona ona com la reversibilitat de la primera. En el marc cinètic descrit,

* on k_1 s'ha calculat aïllant de l'expressió $E_p = E^0 + 0.78(RT/\alpha F) - (RT/2\alpha F) \ln\{(RT/\alpha F)(k/v)\}$ prenent $v = 3 \text{ V/s}$, $E_p = 1.06 \text{ V}$, $E^0_1 = 0.94 \text{ V}$ i $\alpha = 0.37$.

aquest comportament s'ha d'interpretar com la competència entre la reacció química, C, acoblada a la primera transferència electrònica, E1, i el procés d'oxidació del catió electrogenerat, E2, Esquema I.14.



Esquema I.14

El voltograma a 0.5 V/s de la Figura I.32.c s'inicia en la direcció dels potencials negatius, de 0 a -0.7 V, mostrant que inicialment no hi ha substrat electroactiu en aquesta amplitud d'escombrat. El canvi de sentit en l'escombrat mostra la presència dels dos senyals descrits, E1 ($E^0 = 0.94 \text{ V}$) i E2 ($E^0 = 1.20 \text{ V}$). En l'escombrat catòdic de tornada s'observen dos senyals a $E_p = 0.1 \text{ V}$ i -0.3 V , corresponents als productes d'evolució del monocatió per l'etapa química, C1. En aplicar un potencial $E_{ap} = 1.15 \text{ V}$ (més positiu que E1, menys que E2) durant 30 segons, en el mateix sistema en el que es fa la voltametria cíclica, es genera una certa quantitat de substrat monooxidat sobre la superfície de l'elèctrode i es dona temps per a la seva evolució, Figura I.32.d (pseudo-coulombimetria). El voltograma resultant mostra el creixement dels pics catòdics a $E_p = 0.1 \text{ V}$ i -0.3 V que apareixen en el voltograma de la Figura I.32.c. El senyal a 0.1 V guanya intensitat a la tornada d'un nou escombrat cíclic, el senyal a -0.3 V es manté pràcticament constant. El senyal a -0.3 V es correspon a la reducció del producte d'evolució del corresponent a 0.1 V.