

### II.3.1.6. Mescles 1,2-dicloretà/ Acetonitril

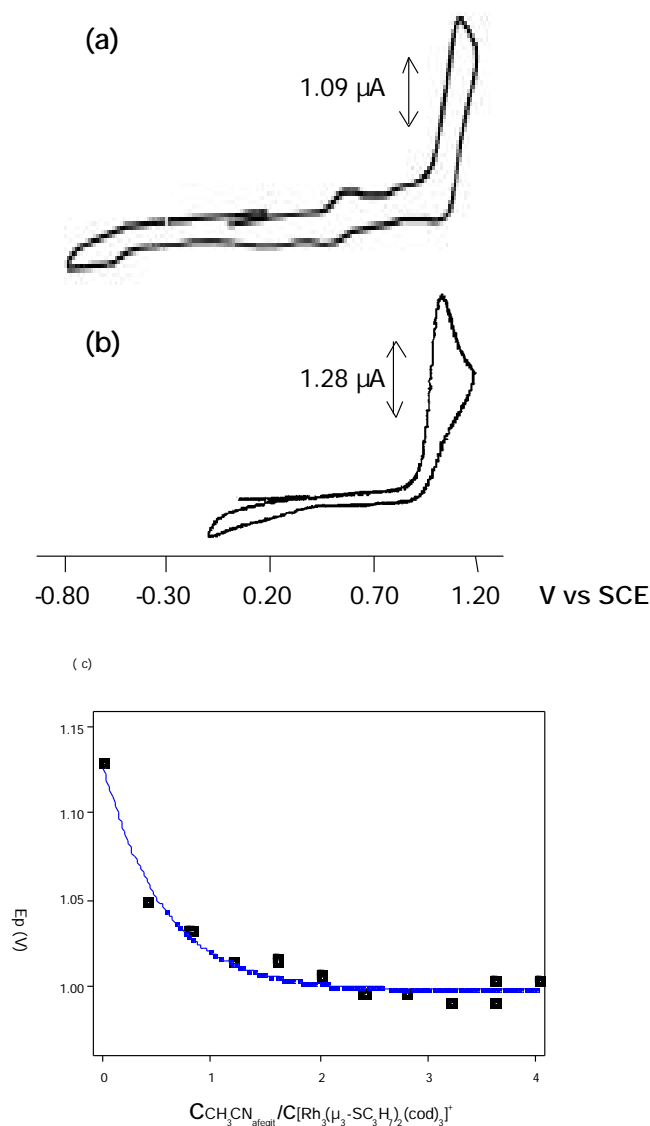
Una dissolució  $1.35 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en 1,2-dicloretà/ 0.2 M de  $\text{TBAPF}_6$  s'oxida exhaustivament (intensitat nul·la a 0.7 electrons/ molècula  $E_{\text{ap}} = 0.6$  V) en un experiment anàleg al descrit anteriorment (Capítol I, Part I). El producte de la coulombimetria és el catió trimetàl·lic  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  ( $E_{5}^0 = 1.10$  V), Figura II.20.a.

Es distingeixen 3 fases de comportament en funció de la quantitat de  $\text{CH}_3\text{CN}$  afegida, cadascuna d'elles implica variacions en el voltagrama indicatives de canvis en el mecanisme.

#### (a) Fase 1

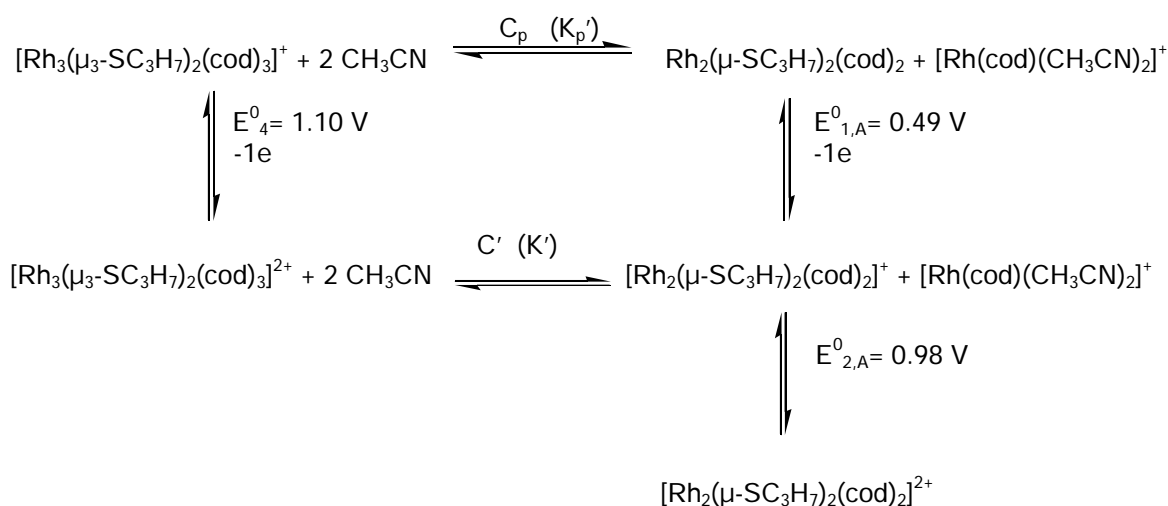
L'addició de 2 mols de  $\text{CH}_3\text{CN}$  per mol de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  format implica una modificació del potencial de pic de 1.13 a 1.00 V, Figura II.20, a cada addició de quantitats subestequiomètriques de  $\text{CH}_3\text{CN}$  el valor de potencial de pic disminueix per establir-se a 1.00 V.

Un desplaçament diferencial en el valor de potencial de pic d'aquesta magnitud en una ona irreversible, a cada diferencial de  $\text{CH}_3\text{CN}$  afegit, pot descriure l'efecte d'una etapa d'evolució química,  $C_1$ , posterior a la transferència electrònica en el catió trimetàl·lic, mecanisme  $E_4C'$ , Esquema II.4, o prèvia a la transferència electrònica en  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ , mecanisme  $C'_pE_{1,A}$ .



**Figura II.20.** (a) Voltograma a 0.1 V/s d'una dissolució de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$   $7.6 \cdot 10^{-4}$  M en 1,2-dicloretà/ TBAPF<sub>6</sub>, mostrant un potencial de pic anòdic a  $E_p = 1.13$  V. (b) Voltograma a 0.1 V/s d'una dissolució de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$   $9.0 \cdot 10^{-4}$  M en 1,2-dicloretà/ TBAPF<sub>6</sub> en presència de 2 mols de CH<sub>3</sub>CN per mol de substrat trimetàl·lic, mostrant un potencial de pic anòdic a  $E_p = 1.00$  V. (c) Representació dels potencials de pic a 0.1 V/s d'una dissolució de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$   $9.5 \cdot 10^{-4}$  M en 1,2-dicloretà en presència de quantitats estequiomètriques de CH<sub>3</sub>CN.

El valor del potencial de pic coincideix amb el que presenta l'oxidació del catió bimetal·lic d<sup>7.5</sup>d<sup>7.5</sup>  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$  ( $\text{A}^+$ ),  $E_{2,\text{A}}^0 = 0.98 \text{ V}$ . Aquest fet sembla indicar que el mecanisme EC és l'operatiu. El potencial de pic varia amb la quantitat d'acetonitril afegida a una velocitat d'escombrat fixa (0.1 V/s), es tracta d'un procés ràpid, amb control per cinètica pura sobre una transferència electrònica lenta a  $E_{4}^0 = 1.10 \text{ V}$ . Així, la intensitat del senyal està limitada pel producte  $K \cdot (k'_i)^{1/2}$  i és independent de la velocitat d'escombrat (Annex 1).

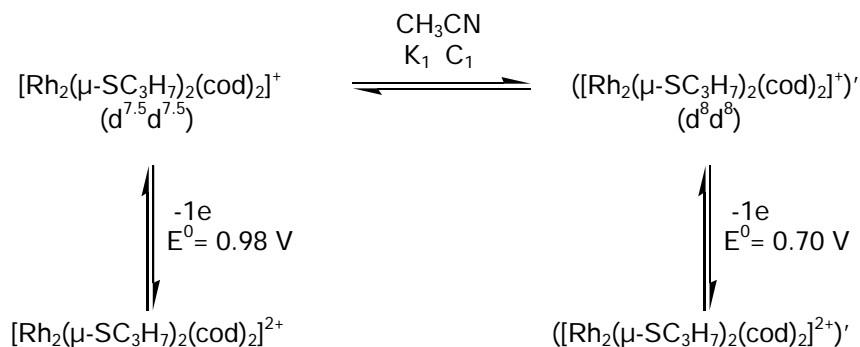


Esquema II.4

El mecanisme CE no és possible en presència d'aquesta quantitat de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en el medi, com demostra el fet que no s'observa el pic centrat a  $E_{1,\text{A}}^0 = 0.53 \text{ V}$ . L'alternativa que faria possible aquest mecanisme en la versió redox,  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2 + [\text{Rh}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+ = [\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+ + \text{Rh}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , no sembla que hagi de tenir lloc en base als potencials de les espècies involucrades ( $E_{1,\text{A}}^0 = 0.49 \text{ V}$ ,  $E^0([\text{Rh}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+ \rightarrow \text{Rh}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})) = -1.78 \text{ V}^{12}$ ).

(b) Fase 2

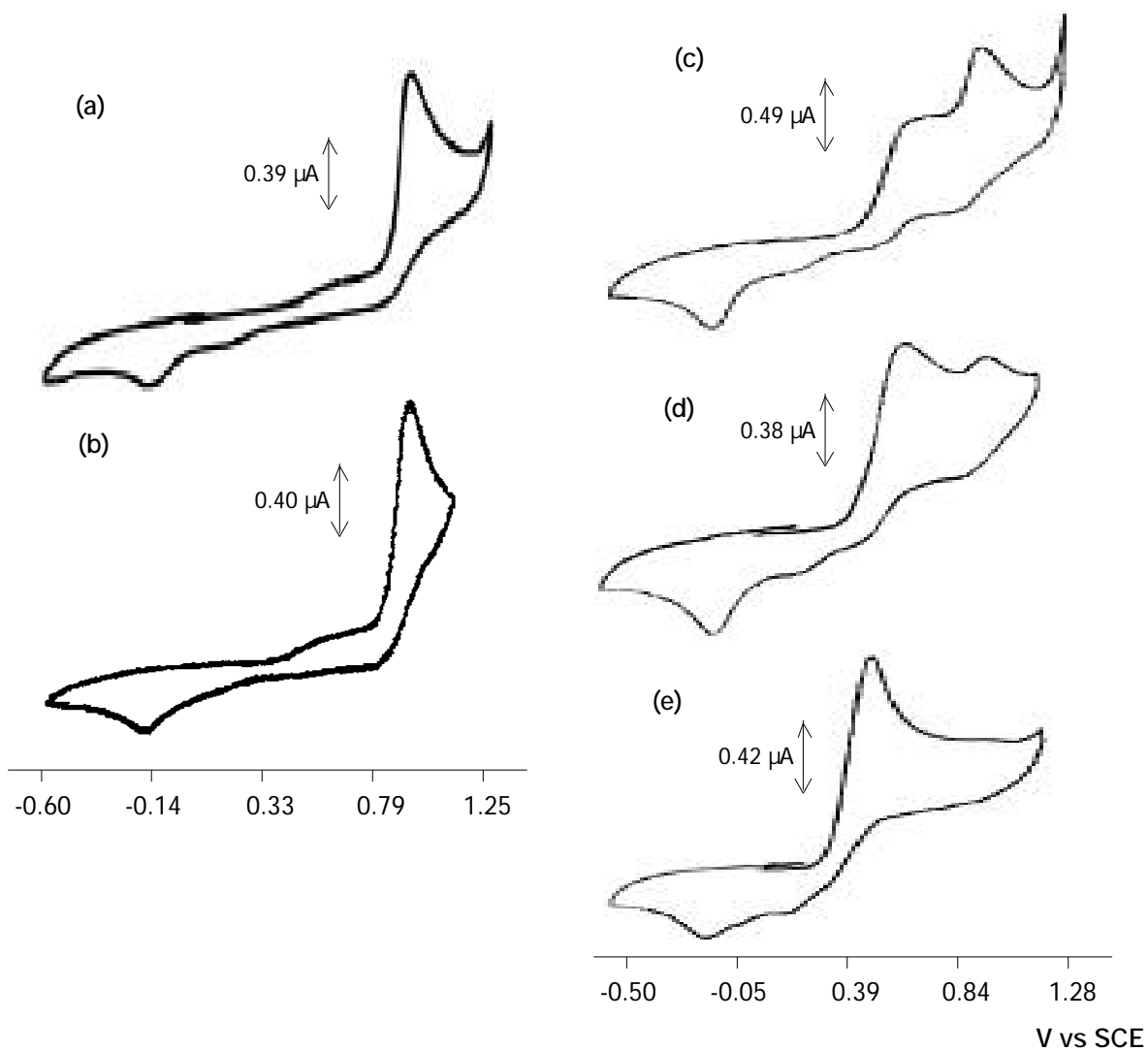
En presència de quantitats de CH<sub>3</sub>CN superiors a 2 mols de CH<sub>3</sub>CN per mol de catió trimetàl·lic pesat, s'estudia l'efecte de l'excés de CH<sub>3</sub>CN sobre el catió bimetal·lic en la conformació corresponent a A ( $E^0_2 = 0.98$  V). En addicions successives de CH<sub>3</sub>CN, mantenint fixa la velocitat d'escombrat a 0.1 V/s, s'observa el creixement d'un pic anòdic al voltant dels 0.70 V i d'un catòdic al voltant dels -0.15 V, Figura II.21. L'augment de la quantitat de CH<sub>3</sub>CN afegida implica l'augment de la intensitat relativa del senyal anòdic a 0.7 V i decreix la intensitat del senyal a 1.00 V. Es dedueix que l'increment en la quantitat d'acetonitril implica una major celeritat del procés de redox interna,  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$  ( $d^{7.5}d^{7.5}$ ) ( $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ )' ( $d^8d^8$ ), Esquema II.5. L'aparició i creixement del senyal a 0.7 V i la concomitant desaparició del pic a 1.00 V a cada addició de CH<sub>3</sub>CN sobre la dissolució de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  habilita la possibilitat de l'estudi quantitatiu d'aquest equilibri, C1.



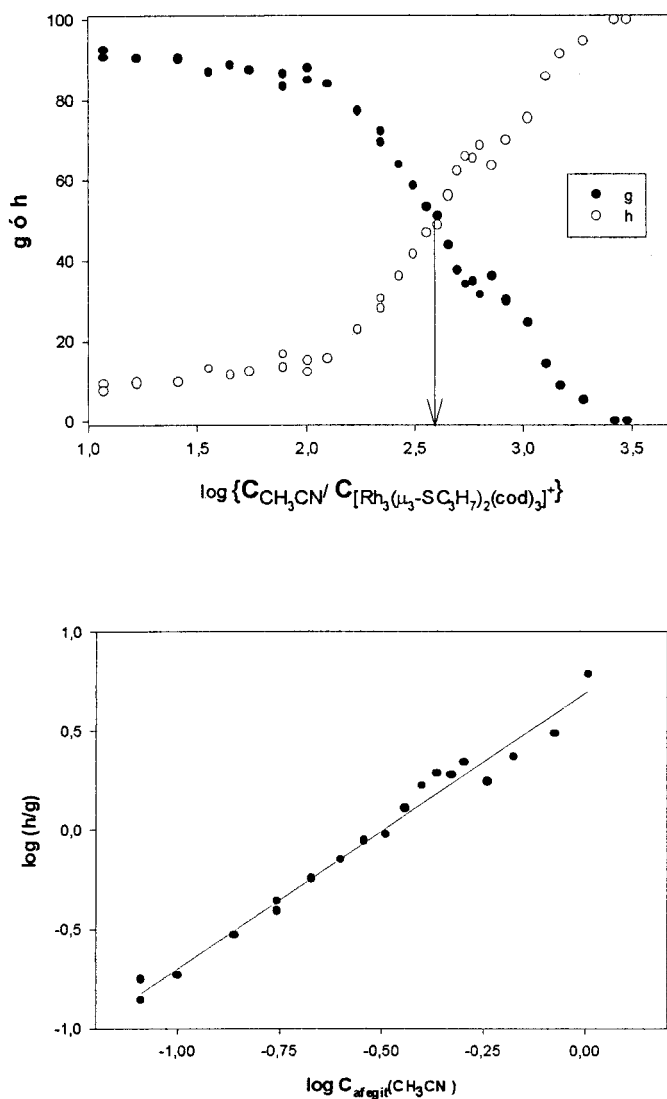
Esquema II.5

La Figura II.22 mostra la variació de les intensitats normalitzades per ambdós cations bimetal·lics. La competència entre ambdues té lloc de manera

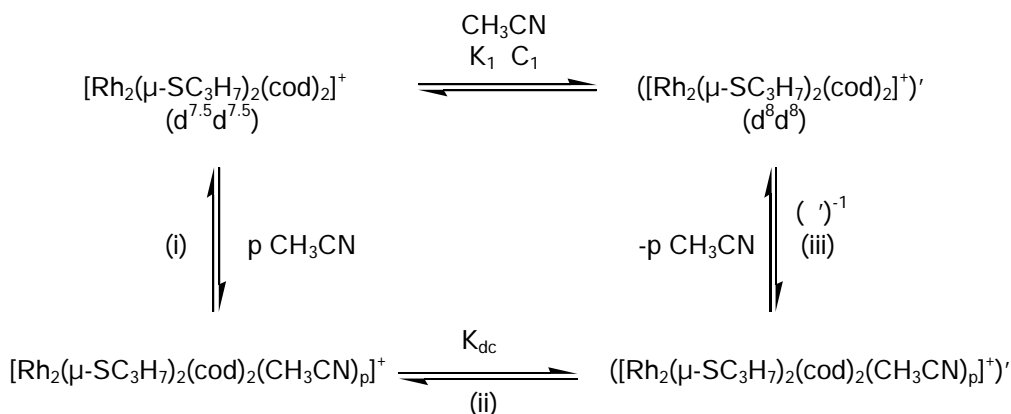
efectiva a relacions de concentració entre  $C_{\text{CH}_3\text{CN}} / C_{[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+} = 10^2$  i  $3 \cdot 10^3$  aproximadament.



**Figura II.21.** Voltagrames a 0.1 V/s d'una dissolució de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  en 1,2-dicloretà amb diferents proporcions de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  $p = \text{mols de CH}_3\text{CN} / \text{mols de } [\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ . (a)  $p = 12.5$ , (b)  $p = 110$ , (c)  $p = 520$ , (d)  $p = 1270$ , (e)  $p = 2800$ . La concentració de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  és en tots els casos  $7.6 \cdot 10^{-3}$  M excepte pel cas b,  $9.0 \cdot 10^{-3}$  M.



**Figura II.22.** (a) Es representen les intensitats relatives (%) de cadascun dels senyals implicats en l'equilibri. Els factors de intensitat,  $g$  pel senyal inicialment a 1.00 V,  $h$  pel senyal a 0.7 V, es defineixen com  $g = 100 \cdot n_g / (n_g + n_h)$  ;  $h = 100 \cdot n_h / (n_g + n_h)$ . El senyal a 0.7 V és més intens a partir d'una relació de concentracions 400:1 de  $CH_3CN$ :trimetàlic de partida. Nota: l'ordenada es dona d'aquesta manera per normalitzar el canvi paulatí de funció de corrent en variar les característiques físiques del medi a cada addició. (b) Representació  $\log(h/g)$  vs  $\log [CH_3CN]$ . L'ajust de la regressió lineal resulta:  $p = 1.39$ ,  $\log = 0.69$ ;  $r^2 = 0.981$ . Concentració inicial de  $[Rh_3(\mu_3-SC_3H_7)_2(cod)_3]^+$ :  $8.0 \cdot 10^{-4}$  M.



Esquema II.6

Potser la manera més senzilla d'abordar el problema és considerar que cada mol de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$  es complexa amb  $p$  mols de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (i), Esquema II.6, posteriorment es produeix el desplaçament de càrrega dels metalls als lligands pont (ii),  $K_{\text{dc}}$ , i la conseqüent eliminació de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (iii),  $(\text{ '})^{-1}$ . La suma d'etapes (ii) + (iii) es pot veure com una eliminació reductiva formal respecte els centres metàl·lics. L'esquema complex  $K_1 = \cdot K_{\text{dc}} \cdot (\text{ '})^{-1}$ .

El procés (i) de l'Esquema II.6 complex (Annex 4):

$$\log \left\{ \frac{[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2(\text{CH}_3\text{CN})_p]^+}{[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+} \right\} = p \cdot \log [\text{CH}_3\text{CN}] + \log \quad (\text{equació 2})$$

La concentració de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$  és proporcional a  $n_2$ . No s'observa en els voltatges un senyal assignable a l'oxidació de l'espècie complexada, en conseqüència, el valor de no és assequible. Es pot obtenir, però, el valor de  $p$  si es pot considerar que la suma d'etapes (ii) + (iii) en l'Esquema II.6 sigui prou ràpida:

$$\log \left\{ \frac{([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)'}{[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+} \right\} = p \cdot \log [\text{CH}_3\text{CN}] + \log K_1' \quad (\text{equació 3})$$

on  $K_1'$  és una constant aparent del procés global que s'ha d'interpretar com una mesura del que avança la reacció regida per  $K_1$  per efecte del canvi de medi. El valor de  $p$  té el significat químic de l'estequiometria respecte el lligand si el procés (II)+(III) és ràpid respecte la velocitat d'escombrat.

La intensitat de  $n_3$ , proporcional a  $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)'$ , és la magnitud assequible experimentalment. En conseqüència, l'equació 3 es pot rescriure com

$$\log \{h/g\} = p \cdot \log [\text{CH}_3\text{CN}] + \log K_1' \quad (\text{equació 4})$$

En el marc d'aquesta hipòtesi de treball la representació de  $\log \{h/g\}$  vs  $\log [\text{CH}_3\text{CN}]_{\text{afegit}}$  ha de resultar lineal en el rang de concentracions de  $\text{CH}_3\text{CN}$  entre  $C_{\text{CH}_3\text{CN}}/C_{[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+} = 10^2$  i  $3 \cdot 10^3$ , Figura II.22.b. El pendent de la recta dóna l'estequiometria del procés global de complexació,  $p = 1.4$  i l'ordenada a l'origen és  $\log K_1'$ , d'on  $K_1' = 4.90 \text{ M}^{-1}$  (prenent  $p = 1$ ).

Un valor de  $p = 1.4$  és clarament insatisfactori. En l'estudi de la Fase 3 (*vide infra*) es posa de manifest que, a quantitats grans de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , la fragmentació de l'espècie trimetàl·lica, prèvia a la transferència electrònica, per generar el compost bimetal·lic neutre competeix amb el mecanisme de transferència electrònica i posterior fragmentació, resultant l'emascament en la mesura de  $p$ . En qualsevol cas, el tractament presentat implica un seguit d'aproximacions addicionals:

(a) Les quantitats d'acetonitril afegides són prou importants com per canviar algunes característiques del medi que podrien afectar la mesura quantitativa (la funció de corrent depèn de les característiques concretes del dissolvent per un material d'elèctrode donat). Aquesta possibilitat es minimitza definint els paràmetres  $g$  i  $h$  com a mesura de la intensitat relativa de cada pic (Veure peu de Figura II.22). (b) L'addició de  $\text{CH}_3\text{CN}$  suposa un increment de volum que



disminueix la concentració de sal de fons en el medi. No es considera necessari addicionar TBAPF<sub>6</sub> donat que en els experiments en CH<sub>3</sub>CN pur es treballa a la meitat de concentració de sal de fons que en el dissolvent clorat. (c) A cada addició es calcula el volum total respecte l'inicial, però no és possible calcular les pèrdues per evaporació d'ambdós dissolvents al llarg del temps d'experiment, en una cel·la que no és hermèticament tancada i s'obre continuadament per a fer les addicions. (d) La validesa del resultat descansa en la hipòtesi inicial que el control cinètic del procés global recau en l'etapa de trencament del substrat trimetàl·lic de partida, [Rh<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, posterior a la transferència electrònica inicial. Donat que es tracta d'una transferència electrònica intrínsecament lenta aquesta segona assumptió no sembla difícil d'assumir, com prova el fet que a concentracions relativament baixes de CH<sub>3</sub>CN (< 10<sup>2</sup> mols de CH<sub>3</sub>CN/ mol de [Rh<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) la intensitat absoluta del senyal a E<sub>p2</sub>= 1.00 V es manté raonablement constant a 0.1 V/s.

### (c) Fase 3

Addicions de CH<sub>3</sub>CN de l'ordre de 10<sup>3</sup> mols CH<sub>3</sub>CN/ mol de [Rh<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> provoquen el desplaçament del senyal a potencials menys positius de 0.7 V. A cada addició de CH<sub>3</sub>CN el pic es desplaça a potencials menys positius tendint al valor de l'observat en CH<sub>3</sub>CN pur. Si s'augmenta la velocitat d'escombrat, Figura II.23, s'observa que l'únic senyal en el voltograma (a), 0.1 V/s, es desdobra en un mínim de tres pics en el voltograma (b), 8 V/s, que es corresponen al substrat bimetàl·lic neutre (conformer A), E<sup>0</sup><sub>1,A</sub>= 0.49 V, i als dos cations bimetàl·lics estudiats, E<sup>0</sup><sub>2</sub>= 0.98 V, E<sup>0</sup><sub>3</sub>= 0.70 V.

Aquest comportament implica, com en els experiments en CH<sub>3</sub>CN pur, una etapa de fragmentació del catió trimetàl·lic, que té lloc abans del primer procés de transferència electrònica. D'aquest procés s'obté una fracció bimetàl·lica en la conformació A (E<sup>0</sup><sub>1,A</sub>= 0.49 V) que, en condicions de velocitat baixa (temps llarg),

evoluciona a la conformació B ( $E_{1,B}^0 = 0.34$  V), Esquema II.7. Significativament, el senyal anòdic del voltagrama de la Figura II.23.a es desplaça fins a  $E_{1,B}^0$  en augmentar la fracció de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en la mescla de dissolvents, indicant que A i B són espècies en equilibri en les condicions de la Figura II.23.

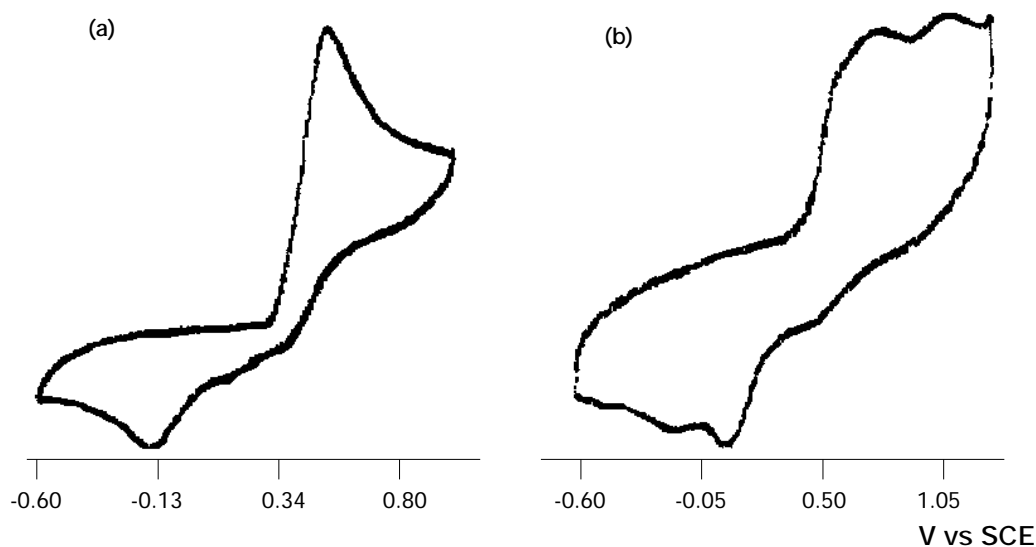
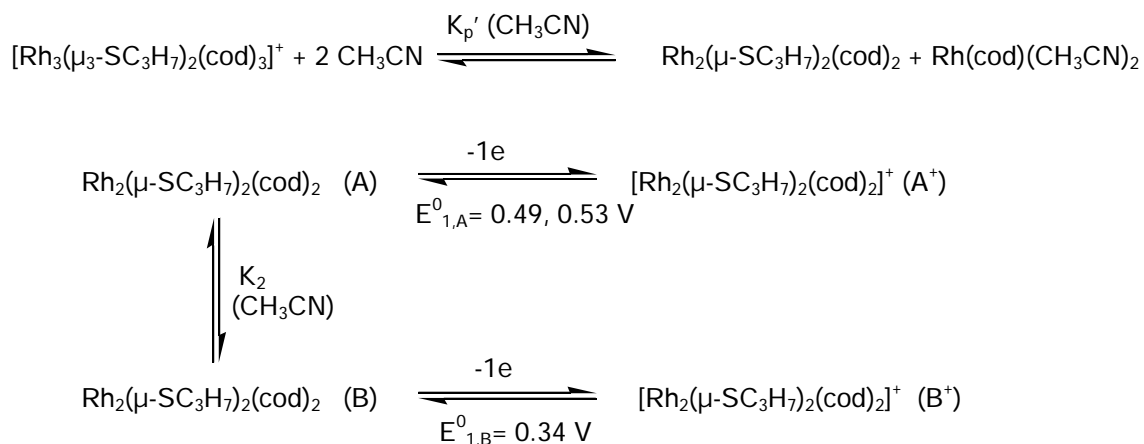


Figura II.23. Voltagrames d'una dissolució de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$   $1.35 \cdot 10^{-3}$  M contenint  $2.1 \cdot 10^3$  mols de  $\text{CH}_3\text{CN}$ / mol de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ . (a) Voltagrama a 0.1 V/s, (b) Voltagrama a 8 V/s.

En aquestes condicions, el càlcul de la constant d'equilibri entre A i B, és, en teoria, possible.<sup>92</sup> Atès que el valor de  $E_{1,A}^0$  mesurat varia apreciablement en 1,2-dicloretà i  $\text{CH}_3\text{CN}$  aquesta mesura perd sentit.

En resum, s'observa una competència entre el procés de transferència electrònica sobre el catió trimetàl·lic, i la fragmentació d'aquest abans de produir-se la transferència electrònica, Esquema II.5. Aquest darrer procés tendeix a ser el predominant en augmentar la fracció de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en el medi i, probablement, sigui

aquesta competència la causa més important de l'emascament de la mesura numèrica de  $p$  en el tractament numèric descrit en la Fase II (*vide supra*).



Esquema II.7

Cal recollir un darrer aspecte dels voltagrames: En tots els casos, excepte els voltagrames descrits en la Fase 1, s'observen els senyals catòdics a 0.1 V i/o a -0.1 V. Aquests mateixos senyals s'observen en els voltagrames de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  pur, indicant que el mecanisme en presència de poca o molta quantitat d'acetonitril condueix, a temps llarg, als mateixos productes d'evolució anòdica.

### II.3.2. Comportament electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$

La baixa solubilitat de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  obliga a treballar amb dissolucions en el límit de solubilitat. La intensitat dels voltagrames és sistemàticament menor de l'esperada per aquest motiu.

#### II.3.2.1. Voltametria cíclica

El voltagrama a 1 V/s d'una dissolució  $1.59 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  a 286K presenta un únic senyal anòdic per sota de 1.4 V, és irreversible amb  $E_p = 0.43\text{V}$ , Figura II.24 a i b. El voltagrama mostra un senyal de reducció a  $E_p = -0.15$  V. Les característiques del pic anòdic són comparables amb el que presenta  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en aquest medi, indicant un comportament anàleg. El senyal de reducció a -0.1 V és més intens a mesura que transcorre més temps des de l'oxidació del substrat.

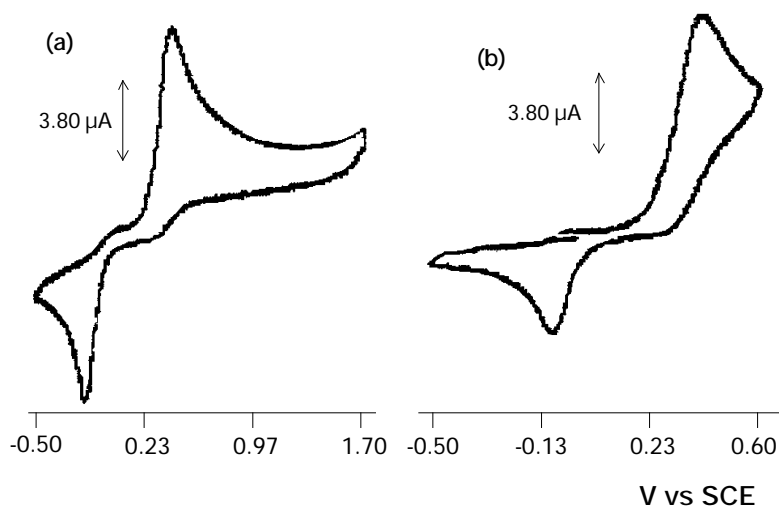


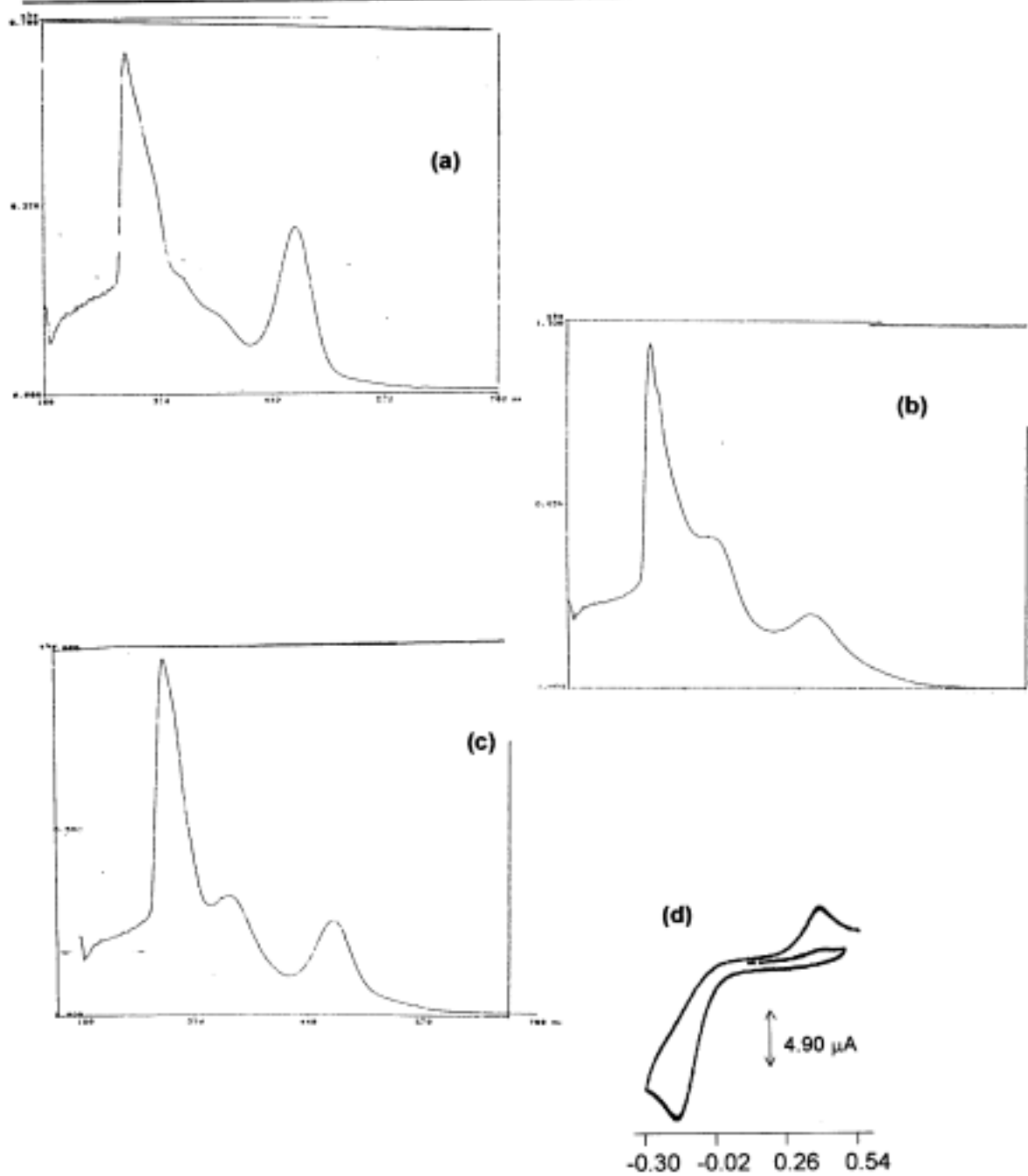
Figura II.24. Voltagrames a 1 V/s d'una dissolució  $1.59 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$ . (a) escombrat llarg, (b) escombrat curt.

En augmentar la velocitat d'escombrat el desdoblament del pic en dos senyals corresponents a l'oxidació dels dos confòrmers A i B no s'observa amb

nitidesa, probablement degut a que els potencials de pic d'ambdues espècies en equilibri previ, A i B, són més propers en potencial que en el cas de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ .

### II.3.2.2. Oxidació exhaustiva

L'oxidació exhaustiva,  $E_{\text{ap}} = 0.45 \text{ V}$ , s'ha seguit per UV-Visible i voltametria cíclica. L'espectre UV-Visible de la dissolució de partida mostra el senyal característic a 480 nm, Figura II.25.a, pràcticament idèntic al que presenta en 1,2-dicloretà. En 6 minuts circula la càrrega equivalent a  $n = 0.4$  respecte la pesada, el voltagrama de la dissolució resultant presenta un augment en la intensitat del senyal catòdic a  $E_p = -0.15 \text{ V}$  (0.1 V/s) i la disminució del senyal anòdic a  $E_p = 0.43 \text{ V}$ . L'espectre UV-Visible d'una alíquota diluïda d'aquesta dissolució mostra l'aparició d'una banda a  $\lambda = 345 \text{ nm}$ , Figura II.25.b. En circular la càrrega equivalent a  $n = 1.1$  (35 minuts), el voltagrama resultant mostra una intensitat residual corresponent al producte de partida, i el creixement de la intensitat del pic a  $E_p = -0.15 \text{ V}$ . En l'espectre UV-Visible l'absorbància de la banda a  $\lambda = 345 \text{ nm}$  ha augmentat i la de la banda a  $\lambda = 480 \text{ nm}$  ha disminuït, Figura II.25.c. En oxidar exhaustivament, el voltagrama mostra únicament el senyal de la reducció del producte d'evolució, Figura II.25.d. En conseqüència, el producte d'evolució anòdic és electroactiu a  $E_p = -0.15 \text{ V}$  i presenta una banda d'absorció amb el màxim a 345 nm. Un segon escombrat anòdic a la tornada de la reducció del producte d'evolució comporta el creixement del senyal corresponent a l'oxidació del producte de partida, Figura II.25.d. La reducció del producte d'evolució (-0.15 V) regenera el producte de partida,  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ .



**Figura II.25** Seguiment per UV de la coulombimetria. (a) Espectre inicial (b) Càrrega= 0.4 F (mols d'electrons/ mol de producte de partida) (c) Càrrega= 1.1 F. (d) Voltagrama cíclic a 0.1 V/s de la dissolució resultant de l'oxidació exhaustiva (2.0 F).

### II.3.2.3. Comportament electroquímic de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$

Els voltagrames d'una dissolució  $1.9 \cdot 10^{-3}$  M de  $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$  en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  descriuen un comportament anòdic comparable al de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  en aquest medi. La Figura II.26 presenta el voltagrama a 0.5 V/s: un senyal monoelectrònic, irreversible, a un valor de potencial de pic que correspon al mesurat per l'oxidació de l'espècie bimetal·lica (B). En l'escombrat catòdic de tornada s'observa el senyal catòdic a  $E_p = -0.19$  V (0.5 V/s) observat en l'oxidació coulombimètrica del substrat bimetal·lic. En conseqüència, el comportament és paral·lel al descrit pel mateix substrat amb  $M = \text{Rh}$ .

La Taula II.5 mostra l'evolució dels paràmetres de pic entre 0.3 i 5 V/s. Els valors de  $\alpha$  són de l'ordre de 0.4, fet que es pot interpretar com a descriptor d'una transferència electrònica lenta a partir de 0.5 V/s. La variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat,  $(E_p / \log v) = 72$  mV, apunta en aquest mateix sentit. Aquesta variació en una ona irreversible s'interpreta, en el marc teòric del mecanisme EC, com un control mixt entre la cinètica de la reacció química acoblada i la pròpia transferència electrònica. En aquest cas, però, l'etapa prèvia també pot influir en la variació del potencial de pic, raó per la qual es fa arriscat extreure conclusions clares sobre el control cinètic global, més encara quan els potencials de pic d'A i B són prou propers com per emascarar la mesura de l'amplada de l'ona.

Velocitat (V/s)	$E_{p,\text{anòdic}}$ (V)	$E_{p1/2}$ (mV)	$\alpha$	n
0.3	0.38	68		0.9
0.5	0.42	110	0.42	0.9
1	0.45	105	0.44	0.9
3	0.46	98	0.47	0.9
5	0.48	102	0.45	0.8

Taula II.5. Paràmetres de pic escollits. Concentració:  $1.9 \cdot 10^{-3}$  M

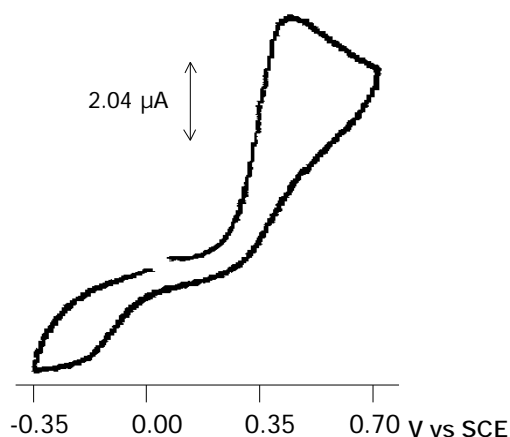


Figura II.26. Voltagrama a 0.5 V/s d'una dissolució de  $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$   $1.9 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$ .

#### II.3.2.4. Mescles 1,2-dicloretà/ $\text{CH}_3\text{CN}$

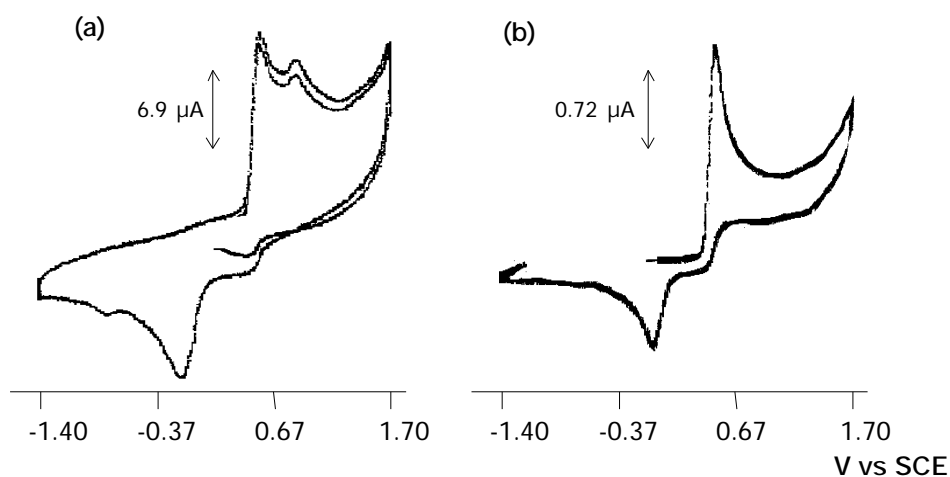
Aquest apartat engloba dos experiments: Experiment I. L'addició de  $\text{CH}_3\text{CN}$  a una dissolució de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$ , i Experiment II. L'addició de  $\text{CH}_3\text{CN}$  a una dissolució de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$  després d'oxidar exhaustivament a 1.6 F aplicant un potencial de  $E_{\text{ap}} = 0.45$  V.

##### (a) Experiment I

Els voltagrames de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$  (capítol 2 de la Part I de la memòria) mostren una primera ona que guanya reversibilitat,  $E_{1,A}^0 = 0.55$  V, en augmentar la velocitat d'escombrat. És l'únic senyal que s'observa per sota de 1.4 V (0.1 V/s). En la tornada del voltagrama cíclic s'observa la reducció a  $E_p = -0.7$  V del producte d'evolució anòdica, Figura I.15.



L'addició d'una petita quantitat de  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $1.0 \mu\text{l}$ : 4 mols per cada mol de bimetàl·lic pesat) implica canvis significatius en els voltagrames, Figura II.27: a  $0.1 \text{ V/s}$  el potencial de pic disminueix fins  $0.50 \text{ V}$ . El pic catòdic a  $-0.7 \text{ V}$  en l'escombrat de tornada desapareix per aparèixer un pic a  $-0.15 \text{ V}$ , també observat en 1,2-dicloretà pur a  $v = 50 \text{ V/s}$  (Figura I.21). En augmentar la velocitat d'escombrat fins a  $10 \text{ V/s}$  s'observa un segon pic anòdic a potencials més positius, Figura II.27.a.,  $E_{p3} = 0.85 \text{ V}$ , també observat en 1,2-dicloretà pur a  $v = 50 \text{ V/s}$ . En aquest mateix voltograma cíclic l'escombrat catòdic de tornada mostra 3 senyals: a  $E_p = 0.43 \text{ V}$ , corresponent a la reversibilitat parcial de la primera ona ( $E_{p1,A,\text{catòdic}}$ ), un senyal a  $-0.82 \text{ V}$ , corresponent a la reducció del producte d'evolució en 1,2-dicloretà pur a  $0.1 \text{ V/s}$ , i un tercer pic, el més intens en aquestes condicions, a  $E_p = -0.20 \text{ V}$ , que es correspon en potencial a l'observat com a principal en l'evolució anòdica del substrat en  $\text{CH}_3\text{CN}$  pur a  $0.1 \text{ V/s}$ , i que s'observa també en 1,2-dicloretà a  $v = 50 \text{ V/s}$ .



**Figura II.27.** Voltagrames d'una dissolució  $9.21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$  en presència de  $1 \text{ ml}$  de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4 mols de  $\text{CH}_3\text{CN}$  per mol de substrat bimetàl·lic) (a)  $10 \text{ V/s}$ , (b)  $0.1 \text{ V/s}$ .

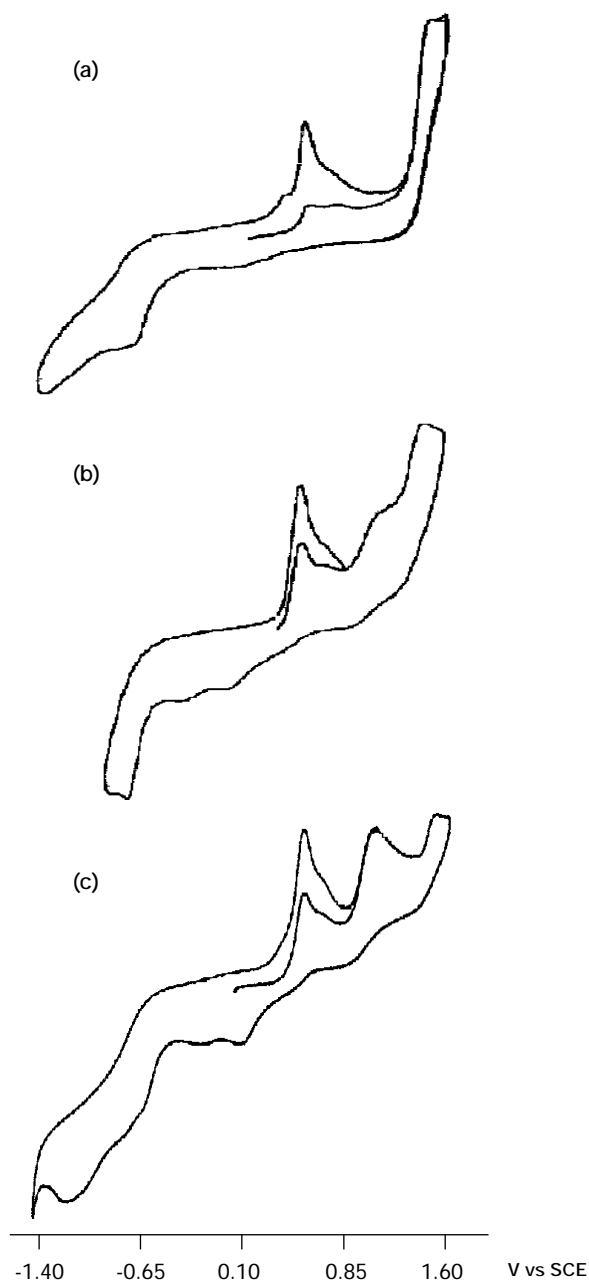
Disminuir la velocitat d'escombrat implica deixar de veure el pic anòdic a potencials més positius,  $E^0_3$ , indicant que  $([\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)'$  ( $d^8d^8$ ) és un intermedi de vida curta ( $\tau_{1/2} < 3 \cdot 10^{-2}$  s) en aquestes condicions. Addicions de  $\text{CH}_3\text{CN}$  de l'ordre de 1 ml (sobre 5 ml de volum de 1,2-dicloretà inicial) impliquen la desaparició del senyal catòdic a -0.82 V en el voltograma a 10 V/s així com la del senyal anòdic a  $E^0_3$  (0.70 V): el mateix efecte que disminuir la velocitat d'escombrat.

Aquest experiment indica que, després de la transferència electrònica inicial, el sistema evoluciona incloent el catió  $([\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)'$  ( $d^8d^8$ ) ( $A^+$ )' en la seqüència a temps curt. La presència d'una quantitat de  $\text{CH}_3\text{CN}$  sembla ser suficient com per a ralentitzar, o evitar, el camí d'evolució de l'espècie d'Ir oxidada en 1,2-dicloretà.

### (b) Experiment II

El producte d'oxidació coulombimètrica de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  a 1.6 electrons/ molècula en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$  ( $E_{\text{ap}} = 0.45$  V) condueix a una espècie electroactiva en reducció a  $E_p = -0.7$  V (0.1 V/s). La reducció d'aquest producte genera parcialment el substrat de partida (Part I, Capítol 2). Després de l'oxidació exhaustiva a  $E_{\text{ap}} = 0.45$  V a 1.5 F, l'únic senyal anòdic que apareix és una ona complexa a  $E_p = 1.4$  V, Figura II.28.a. Per  $M = \text{Rh}$  l'evolució del dicatí dimerització que resulta de la dimerització de  $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)'$ , segueix per a formar el catí trimetàl·lic,  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ . Per  $M = \text{Ir}$  aquesta etapa d'evolució no té lloc. El canvi, en l'estequiometria electrònica de l'oxidació coulombimètrica implica una modificació en el mecanisme, en variar el metall, en aquest punt de l'evolució anòdica.

L'addició de  $\text{CH}_3\text{CN}$  implica els següents canvis en el voltograma de la dissolució de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  després de l'oxidació exhaustiva:

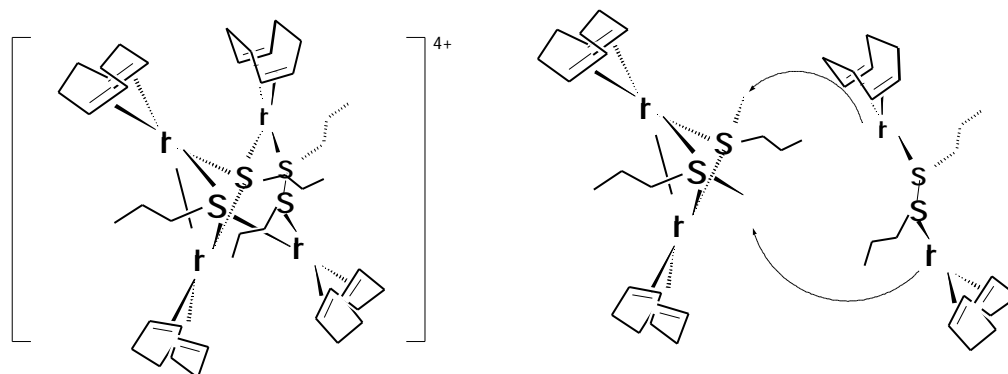


**Figura II.28.** (a) Voltograma a 0.1 V/s d'una dissolució  $2.89 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$  després d'oxidar a 1.5 electrons via coulombimetria a  $E_{\text{ap}} = 0.45$  V. (b) Després d'afegir 0.5  $\mu\text{l}$  de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.3 mols per mol de substrat bimetal·lic). (c) Després d'afegir 17  $\mu\text{l}$  de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (11 mols per mol de substrat bimetal·lic inicial).

1. En afegir 0.3 mols de CH<sub>3</sub>CN/ mol de substrat bimetàl·lic pesat, el senyal a 1.4 V perd intensitat a favor de dos senyals emergents a  $E_{1,A}^0 = 0.55$  V i  $E_5^0 = 0.98$  V Figura II.28.b., corresponents a l'oxidació del substrat bimetàl·lic de partida i el catió trimetàl·lic, respectivament. La tornada del voltagrama cíclic mostra dos senyals catòdics amb intensitat residual a potencials de pic de -0.3 i -0.1 V.
2. Addicions de l'ordre del mol de CH<sub>3</sub>CN per mol de substrat de partida pesat comporten una disminució molt notable de intensitat del senyal a 1.40 i un increment de les corresponents a  $E_{1,A}^0$  i  $E_5^0$  (bimetàl·lic de partida i catió trimetàl·lic, respectivament). Quantitats CH<sub>3</sub>CN majors augmenten la complexitat de la finestra catòdica del voltagrama, Figura II.28.c.
3. Durant el temps d'experiment, i a mesura que s'addiciona CH<sub>3</sub>CN, el pic corresponent al producte de partida guanya en intensitat, indicant un procés paral·lel que regenera el producte de partida en les condicions de treball a expenses del producte que s'oxida a 1.4 V.

Aquestes dades, s'han d'addicionar a les discutides en la Part I, i indiquen que el producte d'evolució per oxidació exhaustiva de Ir<sub>2</sub>(μ-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> en 1,2-dicloretà és un agregat polimetàl·lic. En un medi amb capacitat solvatant, CH<sub>3</sub>CN, l'agregat fragmenta, regenerant producte de partida que, en les noves condicions, evoluciona, com el compost de Rh, al catió trimetàl·lic, [Ir<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. L'aparent facilitat per a la regeneració del substrat bimetàl·lic de partida sembla indicar que l'esquelet de la molècula polimetàl·lica conserva, en bona mesura, l'estructura del substrat de partida. És difícil pensar una estructura que presenti aquesta reversibilitat en la molècula oxidada a dos electrons (quatre, si es pensa com a tetrametàl·lica), amb dos disulfurs. Els resultats, per M= Ir, semblen assenyalar una estructura on, almenys un dels dos electrons per unitat bimetàl·lica que resulten de l'oxidació coulombimètrica, resulta en un increment en l'estat d'oxidació formal dels centres metàl·lics. L'estructura de l'Esquema II.8 compleix aquests requisits i la proposem com a temptativa per l'evolució anòdica descrita en

el cas  $M = \text{Ir}$  en 1,2-dicloreetà. Evidentment, aquesta és una assignació temptativa que pot explicar raonablement els resultats obtinguts, no la única possibilitat. Aquest agregat es pot pensar com l'addició de dos fragments, bimetal·lics formalment oxidats a 2 electrons. Un primer fragment conserva l'esquelet de partida, amb un enllaç formal entre els dos centres de  $\text{Ir(II)}$ , en una conformació anti. Els àtoms de sofre dels tiolats són tetracoordinats, la disposició en anti permet que aquesta tetracoordinació es completi a dos centres metàl·lics diferents, a diferència del que succeeix en el cas dels cations trimetal·lics. El segon fragment conté un enllaç  $\text{S-S}$  i els dos centres de  $\text{Ir(I)}$ , que completen la tetracoordinació amb els tiols del primer fragment.

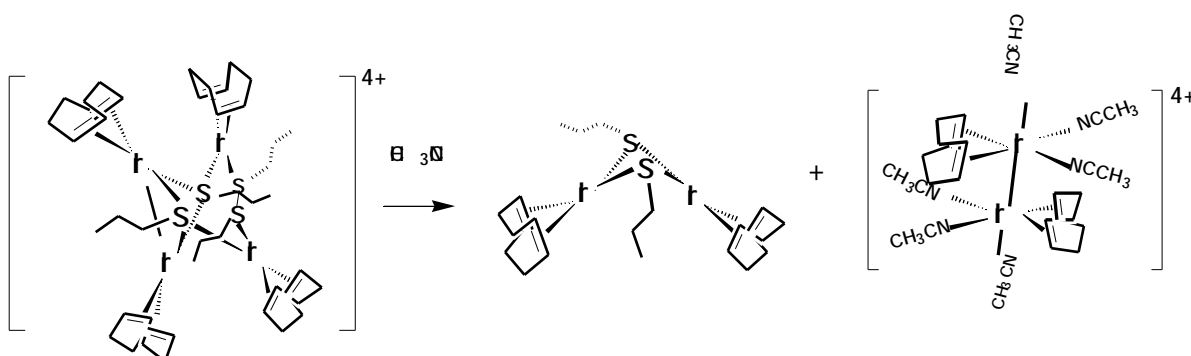


Esquema II.8

Les diferències en el mecanisme observat per  $M = \text{Rh}$  i  $\text{Ir}$  en l'evolució anòdica s'ha d'explicar, en el més fonamental, en funció de les característiques pròpies dels metalls. En base a la posició que ambdós ocupen en la taula periòdica, la interacció  $\text{M(II)-M(II)}$  és previsiblement més afavorida en el cas  $M = \text{Ir}$ .<sup>93</sup> Possiblement aquest fet sigui determinant durant l'evolució anòdica del substrat de  $\text{Ir}$  mono-oxidat. La diferència de comportament cinètic respecte  $M = \text{Rh}$  en 1,2-dicloreetà pur pensem que s'ha d'explicar fonamentalment per aquest motiu.

La divergència en el mecanisme d'evolució per ambdós cations bimetal·lics generats té lloc a nivell de l'etapa de segon ordre que segueix la redox interna. Aquesta etapa de segon ordre ha de conduir, segons l'experiment coulombimètric, a un producte que s'oxida amb més facilitat (o igual) que el producte de partida, generant l'espècie tetrametal·lica proposada. La major tendència de  $M = Ir$  a formar agregats sembla que, en 1,2-dicloretà, ajuda a inhibir la formació de l'espècie trimetal·lica.

L'addició de  $CH_3CN$  implicarà el trencament dels fràgils enllaços  $Ir(I)$ -S (disulfur) i, segons es desprèn dels voltagrames, l'evolució segueix fins la formació d'una fracció de producte bimetal·lic de partida. Recentment s'han aïllat compostos homolèptics i quasi-homolèptics de Rh i  $Ir(II)$  estabilitzats per  $CH_3CN$  i un enllaç formal intermetal·lic.<sup>91</sup> Aquests compostos són prou estables per a cristal·litzar. La formació d'un substrat homolèptic de  $Ir(II)$  en  $CH_3CN$  ( $[Ir_2(CH_3CN)_4(cod)_2]^{4+}$ ) concomitant a la formació d'una molècula de disulfur explicaria raonablement la formació de bimetal·lic en el substrat de partida, Esquema II.9. L'espècie  $[Ir_2(CH_3CN)_4(cod)_2]^{4+}$  ha de ser prou àcid com per a no resultar electroactiu en la finestra anòdica. La complexitat de la finestra catòdica és massa gran com per treure conclusions respecte una possible assignació dels pics de reducció observats.



Esquema II.9

El fragment bimetal·lic generat en 1,2-dicloretà/ CH<sub>3</sub>CN s'oxida en aquest medi seguint els esquemes de reactivitat proposats per M= Rh per a generar el catió trimetal·lic, segons es desprèn del voltagrama (c) de la Figura II.28: en presència d'una petita fracció de CH<sub>3</sub>CN l'agregat tetrametal·lic no es forma o no es manté en dissolució i el producte final d'evolució per l'oxidació dels substrats bimetal·lics de partida resulta anàleg per M= Rh, Ir.

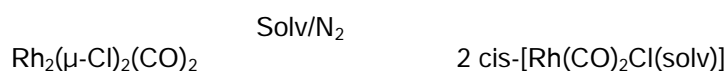
Es completa, així, la discussió oberta en el capítol de Discussió a la Part I respecte la diferència en el mecanisme d'evolució a temps llarg per ambdós metalls.

### II.3.3. La resta de substrats.

En aquest apartat es resumeix, de forma qualitativa, el canvi observat en els voltagrames per la resta de composts assajats en CH<sub>3</sub>CN, Taula II.6.

En els compostos amb tiolat com a pont el comportament general és la presència d'un primer senyal anòdic a potencials lleugerament menors que els observats en 1,2-dicloretà, acusant l'efecte d'una reacció ràpida acoblada a la transferència electrònica (ona irreversible). Establir, en aquest cas, si el valor de potencial disminueix degut a l'efecte de la velocitat de la reacció química acoblada, o degut a un procés previ de isomeria, requereix l'estudi a velocitats més altes que les de la voltametria cíclica convencional.

El potencial per l'oxidació de M<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> també mostra dependència del dissolvent: Heaton i col·laboradors<sup>94</sup> han estudiat l'equilibri a temps llarg de trencament del substrat bimetal·lic Rh<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>OH i THF en condicions anaeròbiques, Esquema II.10. Aquesta interpretació s'adequa a la dependència temporal de l'ona a E<sub>p</sub>= 0.74 V en CH<sub>3</sub>CN. Aquesta potencial descriu possiblement l'oxidació del fragment monometal·lic de Rh(I) amb cod, Cl<sup>-</sup> i CH<sub>3</sub>CN com a lligands.



Esquema II.10



Substrat	Descripció
$\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$	El primer senyal anòdic apareix a valors de potencial de pic lleugerament menors que en 1,2-dicloretà. El senyal és irreversible i correspon a una transferència electrònica lenta. S'observa la segona ona a valors de potencial comparables a l'observat en 1,2-dicloretà. Les modificacions en els valors de $E_p$ anòdic no semblen correspondre a substrats electroactius diferents als observats en 1,2-dicloretà. La tornada del voltograma presenta senyals catòdics al voltant de 0.2, -0.1, -0.4 i -0.6 V.
$\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$	Un únic senyal a potencials lleugerament menys positius que el primer en 1,2-dicloretà. El senyal observat és bielectrònic i ample. Valors de potencial de pic a 0.1 V/s: $E_p(\text{CH}_3\text{CN})=0.73$ V; $E_p(1,2\text{-dicloretà})=0.82$ V. El voltograma indica un comportament complex.
$\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$	Un únic senyal, bielectrònic, a potencials clarament menys positius que en 1,2-dicloretà. Valors de potencial de pic a 0.1 V/s: $E_p(\text{CH}_3\text{CN})=0.37$ V; $E^0(1,2\text{-dicloretà})=0.61$ V.
$\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$	No presenta variacions respecte l'observat en 1,2-dicloretà.
$\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$	Primer senyal a potencials menys positius que en 1,2-dicloretà: $E_p=0.74$ V (0.1 V/s) irreversible, ( $E^0=1.04$ V en 1,2-dicloretà). S'observa efecte del temps: en els voltagrames de dissolució fresca el senyal apareix desdoblant a $E_p=0.74$ i $E_p=1.10$ V, en passar uns minuts únicament apareix el senyal a $E_p=0.74$ V.
$\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$	En $\text{CH}_3\text{CN}$ presenta una primera ona irreversible complexa a potencials lleugerament menors a l'obtingut en 1,2-dicloretà.

Taula II.6. Resum del comportament en  $\text{CH}_3\text{CN}$  de la resta de compostos assajats.

## II.4. Altres dissolvents

En aquest apartat es resumeixen de forma qualitativa els voltagrames observats per  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en dissolvents de diferents característiques: Carbonat de propilè, dimetilformamida i N-metilformamida. Ampliant la gamma de dissolvents es pretén establir quines són les característiques del dissolvent que afecten tant a nivell de mecanisme com a nivell de les característiques pròpies de la primera transferència electrònica.

La Taula II.7 recull en forma resumida les característiques dels voltagrames de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en PC, DMF i N-MF. En tots els casos la sal de fons utilitzada és  $\text{TBAPF}_6$ .

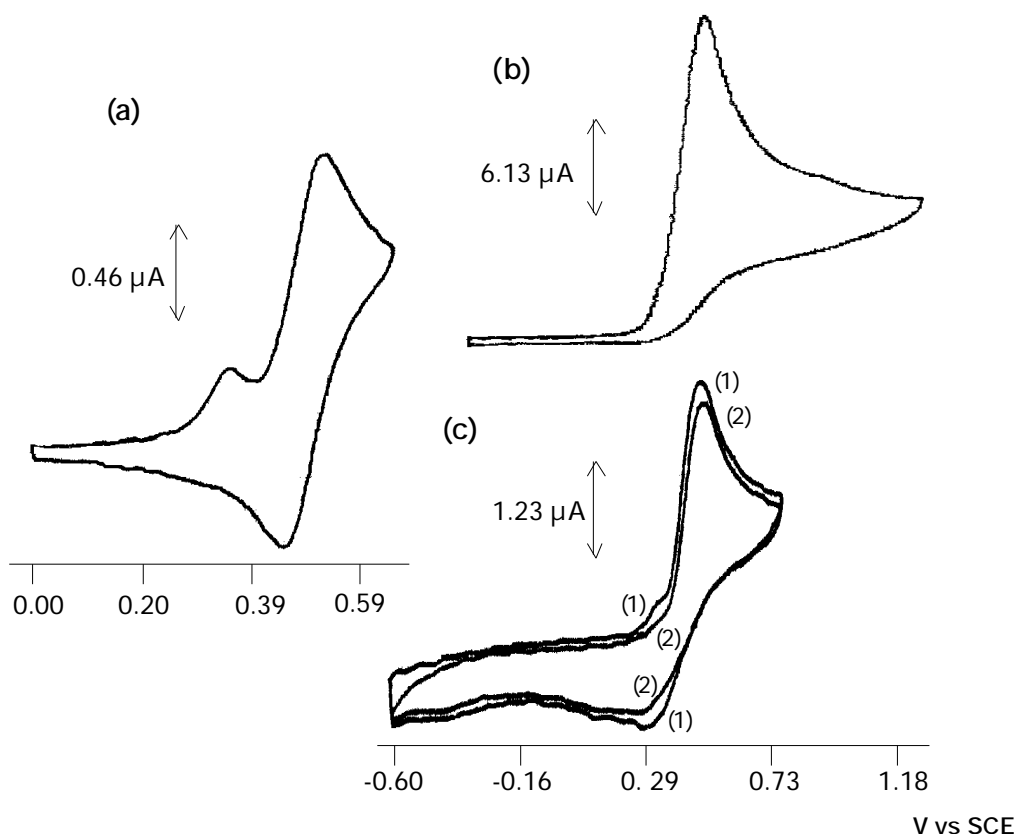
Dissolvent	Concentració (mols/litre)	$E_{p,B}$ (V) (0.1 V/s)	$E_{p,A}$ (V) (0.1 V/s)	$E_{1,A}^0$ (V)	$E_{p_{A,1/2}}$ (mV)	$n_A$ (a 0.1 V/s)	$n_B/n_A$ (a 0.1 V/s)	Altres pics significatius ( $E_p$ (V) a 0.1 V/s)
PC	$1.72 \cdot 10^{-3}$	0.36	0.53	0.49	65	0.8	0.2	---
DMF	$8.1 \cdot 10^{-4}$	0.36	0.51	Irreversible	70	1.9	<0.1	---
N-MF	$3.35 \cdot 10^{-3}$	---	0.52	irreversible	80	1.8	---	0.9 (residual)

Taula II.7. Característiques dels voltagrames en carbonat de propilè (PC), dimetilformamida (DMF) i N-metilformamida (N-MF).

El voltagrama d'una dissolució de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en PC a 0.1 V/s, Figura II.29.a, mostra dos senyals a  $E_{p_{1,B}}=0.36$  i  $E_{p_{1,A}}= 0.53$  V, aquest darrer reversible,  $E_{1,A}^0= 0.49$  V. Els valors de potencial són pràcticament idèntics als mesurats en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . A nivell de mecanisme el resultat és comparable a l'observat en  $\text{CH}_3\text{CN}$ : s'observa la presència de l'equilibri previ a la transferència electrònica, un equilibri conformacional entre dos isòmers (sense dissolvent en l'esfera de coordinació en els substrats electroactius), A i B. En augmentar la velocitat d'escombrat fins a 10 V/s, el senyal a potencial menys positiu deixa d'observar-se.

Es tracta del mateix comportament que l'observat en  $\text{CH}_3\text{CN}$  amb la diferència d'un desfasament de temps que indica que el pas A  $\rightarrow$  B és un ordre de magnitud més lent en carbonat de propilè respecte  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

El valor de la constant de la transferència electrònica en aquest cas és  $k_s = 6.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , clarament menor a la mesurada en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Figura II.29.** Voltagrames de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  a  $0.1 \text{ V/s}$  (a) en carbonat de propilè, concentració:  $1.72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , (b) en N-metilformamida, concentració:  $3.35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , (c) en dimetilformamida, concentració:  $8.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

El voltagrama d'una dissolució de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en N-MF a  $0.1 \text{ V/s}$ , Figura II.29.b, presenta un únic senyal amb  $E_p = 0.52 \text{ V}$ , bielectrònic, irreversible en el rang de velocitats assajat ( $0.1$  a  $10 \text{ V/s}$ ). A  $E_p = 0.90 \text{ V}$  s'observa un senyal

de intensitat residual. En augmentar la velocitat d'escombrat, aquest senyal a 0.90 V s'observa més nítidament i acompanyat per un altre senyal a  $E_p = 1.22$  V (5 V/s). A més, l'increment en la velocitat d'escombrat comporta la disminució del factor  $n$  del senyal principal,  $E_p = 0.52$  V (a 0.1 V/s) i l'ona tendeix a ser monoelectrònica.

El voltograma d'una dissolució de  $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$  en DMF a 0.1 V/s, Figura II.29.c, mostra dos senyals en un primer cicle (1) a  $E_{p_{1,B}} = 0.36$  V (amb intensitat residual) i  $E_{p_{1,A}} = 0.51$  V, corresponents a l'oxidació dels dos confòrmers B i A. En aquest cas la intensitat relativa del compost B és únicament residual, indicant que el canvi conformacional és més lent que en PC i AN. En un segon cicle (2) no s'observa senyal a  $E_{p_2} = 0.36$  V. El senyal a  $E_{p_1} = 0.51$  V és bielectrònic i, com en el cas descrit per N-MF, el factor  $n$  disminueix amb la velocitat d'escombrat tendint a mostrar-se com a monoelectrònica a velocitats altes,  $n_1 = 1.4$  a 10 V/s, essent quasireversible en tot el rang de velocitats estudiat (fins a 10 V/s).

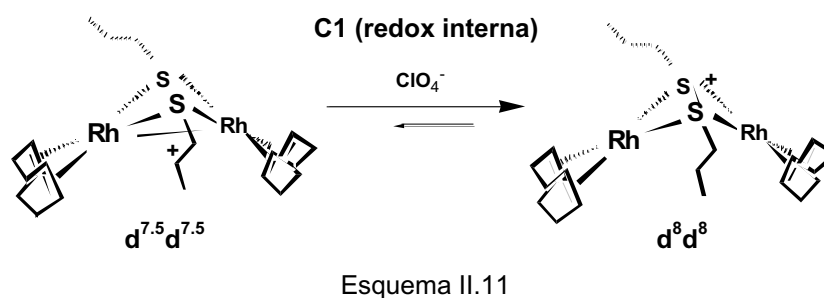
N-MF i DMF són, probablement, agents solvatants més efectius que la resta de dissolvents utilitzats. Les característiques dels voltagrames són prou diferents als observats en la resta de dissolvents, i sembla probable que intervinguin directament en l'esfera de coordinació del metall, resultant en un mecanisme ECE amb  $E_2 < E_1$ .

## II.5. Discussió de resultats (Part II)

### (a) L'efecte de la sal de fons en el mecanisme

L'elecció adequada de l'anió de la sal de fons és clau en els experiments de voltametria cíclica (oxidació), com posen de manifesten els resultats presentats en el capítol II.1. L'anió de la sal pot afectar considerablement els resultats de l'estudi mecanístic d'evolució anòdica, especialment si el substrat estudiat és un compost coordinativament insaturat i la transferència electrònica és lenta.

Els canvis observats en els voltagrames en 1,2-dicloretà en utilitzar TBAPF<sub>6</sub> o TBAClO<sub>4</sub> donen idea de la dependència del mecanisme d'evolució anòdica amb el medi en el que té lloc. Si la sal de fons utilitzada és TBAClO<sub>4</sub> el catió directament electrogenerat en la primera transferència electrònica es manté en dissolució un temps molt més curt i el substrat d'evolució per l'etapa C1 (redox interna) (Esquema II.11) s'encabeix en la finestra de temps de la voltametria cíclica, permetent calcular el seu potencial estàndard,  $E^0_3 = 0.70$  V. A temps més llarg (coulombimetria) el substrat evoluciona fins la formació del catió trimetàl·lic estable,  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ .



El valor de  $E^0_1$  resulta desplaçat 30 mV a potencials més positius respecte l'obtingut en TBAPF<sub>6</sub>. Aquest desplaçament s'interpreta com una desestabilització de la interacció bimetal·lica en modificar l'anió de la sal de fons. La transferència

electrònica és lleugerament més ràpida si l'anió de la sal de fons és  $\text{ClO}_4^-$  ( $k_s = 7.0 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ) respecte si és  $\text{PF}_6^-$  ( $k_s = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ) en el mateix dissolvent (1,2-dicloretà). Aquests resultats indiquen certa dependència de la transferència electrònica amb l'anió de la sal de fons. A nivell de mecanisme el resultat és l'acceleració de la reacció de redox interna, C1, per la formació de l'espècie  $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ ,  $d^8d^8$ , estable a temps d'escombrat.

### (b) Modificacions en el mecanisme per efecte del dissolvent

**Nota prèvia:** Mecanisme  $E_{1,A}CE_{2,A}$  vs  $C_pE_{1,B}CE_{2,B}$  (amb  $E_2 \leq E_1$  i  $E_{1,A} < E_{1,B}$ )

Distingir entre ambdós mecanismes en base únicament a resultats que deriven dels voltatges pot ser difícil, especialment si implica dos substrats electroactius amb potencial proper i en casos de transferència electrònica lenta o C ràpida.

En el mecanisme  $E_1CE_2$  ( $E_2 \leq E_1$ ) en la zona de control cinètic per la reacció química (o velocitat baixa), és d'esperar una ona bielectrònica amb desplaçament de pic a potencials menys positius (oxidació) que el valor de  $E_1^0$ . Aquest desplaçament implica normalment una disminució del valor de  $\Delta E_{1/2}$  esperat i una ona irreversible. En augmentar la velocitat fins que l'ona guanya reversibilitat, el potencial de pic varia un valor diferencial a cada velocitat d'escombrat, descrivint tant l'efecte de la reacció química acoblada com la característica pròpia de la transferència electrònica (control mixt). Aquest canvi s'acompanya d'una variació en un diferencial de funció de corrent fins  $n_1=1$  en assolir, en el temps de durada de l'escombrat, la velocitat de la reacció química acoblada.

El mecanisme  $C_pE$  (on  $C_p$  denota l'equilibri previ entre dues espècies A i B, essent A la majoritària en dissolució en absència de potencial aplicat i  $E_{1,B} \leq E_{1,A}$ ): En el cas en que l'espècie electroactiva B presenti un mecanisme  $E_{1,B}CE_{2,B}$  amb  $E_{2,B} \leq E_{1,B}$ , el voltograma a velocitats baixes (el control cinètic correspon a l'etapa química) serà indistingible al cas descrit més amunt. Diferenciar entre ambdós mecanismes requereix augmentar la velocitat d'escombrat fins a atrapar la velocitat del pas  $A \rightarrow B$ . Si A és majoritària en dissolució, el voltograma a velocitat prou alta ha d'indicar un únic senyal,  $E_{1,A}$ , (en el cas més senzill de mecanisme EC per l'espècie A) o dos senyals,  $E_{1,A}$  i  $E_{1,B}$ , i llavors, en el cas més favorable (C més lent que l'escombrat voltamètric) la relació de intensitats d'ambdós és la relació de concentracions de cadascun en equilibri en el si de la dissolució.

Si l'etapa prèvia és prou ràpida com per manifestar-se en temps d'escombrat, s'observarà una disminució de la intensitat del senyal a potencial menor,  $E_{1,B}$ , (amb la variació  $\partial E_{p_{1,B}}/\partial \log v$  que correspongui al control global del mecanisme propi de B) i l'aparició i creixement del senyal que correspon a l'oxidació de A (amb la variació  $\partial E_{p_{1,A}}/\partial \log v$  que correspongui al control global del mecanisme propi de A).

Per tant, per diferenciar entre ambdós mecanismes cal l'estudi a velocitats altes (escombrat de potencial més ràpid que les reaccions químiques implicades), on els voltatges descriuen la situació estàtica del sistema. L'aparició i creixement del senyal a  $E_{p_{1,A}}$  en aquestes condicions ( $E_{p_{1,A}} > E_{p_{1,B}}$  i ona monoelectrònica a velocitat alta) és suficient com per afirmar la presència d'una etapa prèvia a la transferència electrònica. La velocitat (mínima) a la que es deixa de veure el senyal corresponent a  $E_B$  és una mesura de la velocitat del procés  $A \rightarrow B$ .

El comportament voltamètric que preveu la teoria per una reacció química que precedeix la transferència electrònica depèn, en general, de les constants de velocitat d'anada ( $k$ ) i tornada d'aquest equilibri en relació al temps d'escombrat voltamètric ( $v$ ), o, alternativament, del valor de  $K$  (essent  $K$  la constant de l'equilibri previ) i de  $\lambda$  ( $\lambda = R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot k \cdot v^{-1}$ ).<sup>61, 62</sup>

En general es distingeix entre tres comportaments extrems per un mecanisme senzill  $C_pE$ : a) Difusió pura ( $\lambda \rightarrow 0$ ). En aquestes condicions la funció de corrent és independent de  $k$ , i el potencial de pic és independent de la velocitat d'escombrat. b) Cinètica pura ( $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ ). En aquestes condicions la funció de corrent depèn de  $k$  i el potencial de pic depèn de  $k$  i  $v$ . c) ( $K \cdot \lambda^{1/2} \rightarrow \infty$ ), que es compleix a  $K$  grans i/o  $v$  baixes, i on la funció de corrent és independent dels paràmetres de l'etapa prèvia i el potencial de pic depèn del valor de la constant d'equilibri,  $K$ , però no de  $k$  i  $v$ . Un acostament més detallat al mecanisme CE es troba en l'annex 1 i en les referències 61 i 62.

En conseqüència, l'estudi de l'equilibri previ implica l'estudi a diferents velocitats d'escombrat dels valors de potencial i amplada de pic (per estimar el control de la cinètica del procés global) i estudiar la relació de intensitats dels pics dels compostos en equilibri velocitat prou alta a partir de la qual la relació de intensitats es manté constant (informació sobre  $k$ ).

### i. $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$ en $CH_3CN$

Els voltatges a velocitats més baixes en  $CH_3CN$  presenten una única ona, bielectrònica, a  $E^0_B = 0.34$  V, irreversible i estreta, respecte les dues ones consecutives observades en 1,2-dicloretà/ TBAPF<sub>6</sub>,  $E_{1,A}E_{2,A}$  ( $E_{2,A} > E_{1,A}$ ;  $E^0_{1,A} = 0.53$  V,  $E^0_{2,A} = 0.98$  V). Un mecanisme  $E_{1,A}CE_{2,A}$  amb  $E_{2,A} < E_{1,A}$  sembla possible, a

priori, si C és una etapa de complexació ( $\text{CH}_3\text{CN}$  és un bon lligand  $\sigma$ -donador) induïda per l'increment en l'acidesa dels centres metàl·lics en produir-se la transferència electrònica. En aquest cas, la disminució del potencial de  $E_{2,A}$  s'explicaria per l'increment de densitat electrònica sobre els centres metàl·lics provocat per l'increment en el número de coordinació.

L'estudi voltamètric a diferents velocitats d'escombrat i condicions de treball, creuades amb les dades espectroscòpiques dels productes de partida, permet establir que el senyal a  $E_{1,B}^0 = 0.34 \text{ V}$  es correspon a un producte que es forma prèviament a la transferència electrònica. El compost de  $M = \text{Ir}$  presenta també aquest procés previ.

El voltograma a velocitat alta,  $70 \text{ V/s}$ , mostra el comportament electroquímic del confòrmer predominant en dissolució en absència de potencial aplicat: l'escombrat de potencial és més ràpid que l'evolució  $A \rightarrow B$ . A velocitats majors de  $70 \text{ V/s}$  la presència de B en la dissolució és residual, indicant que en absència de potencial aplicat l'espècie A és la predominant en dissolució. L'espectre UV-Visible de la dissolució de partida no es veu modificat en  $\text{CH}_3\text{CN}$  respecte el mesurat en 1,2-dicloretà. Els resultats indiquen que el procés de canvi conformacional  $A \rightarrow B$  s'afavoreix en  $\text{CH}_3\text{CN}$  respecte 1,2-dicloretà.

El valor de  $E_{1,A}^0 (= 0.50 \text{ V en } \text{CH}_3\text{CN})$  és significativament menor al mesurat en 1,2-dicloretà ( $0.53 \text{ V}$ ), indicant un efecte del medi en la termodinàmica del procés. El catió electrogenerat,  $A^+$ , evoluciona ràpidament en  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $500 \text{ V/s}$ ,  $k \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) seguint el procés de redox interna descrit per 1,2-dicloretà: els centres metàl·lics recuperen la configuració  $d^8d^8$  original a través d'una transferència de càrrega que cedeixen els lligands pont. Aquesta estructura és més estable pel monocatió i es manté en dissolució un temps determinat en funció de la concentració de producte ( $E_{3,A}^0 = 0.70 \text{ V}$ ,  $\lambda = 370, 545 \text{ nm}$ ). La seqüència de voltagrames indica que el procés de redox interna acoblat a la transferència electrònica inicial és acusadament més ràpid en  $\text{CH}_3\text{CN}$  que en 1,2-dicloretà.

En disminuir la velocitat d'escombrat s'observa l'oxidació de B ( $E_{1,B}^0 = 0.34 \text{ V}$ ). La intensitat d'aquest senyal és variable amb la concentració de substrat i la



velocitat d'escombrat. L'experiment coulombimètric assegura un procés bieletrònic global. Un mecanisme de desproporcionació (DISP) ràpid sembla probable. Els experiments amb OTTLE mostren la presència residual de l'espècie l'espècie catiònica  $d^8d^8$  ( $\lambda = 370, 545 \text{ nm}$ ), indicant un mecanisme complex per l'evolució de  $B^+$ . La fracció dioxidada no s'ha pogut d'aïllar, ja que presenta una seqüència d'evolució a temps llarg: es genera un producte que es redueix a  $0.1 \text{ V}$  que evoluciona a un producte que es redueix a  $-0.1 \text{ V}$  que evoluciona a un producte que es redueix a  $-0.33 \text{ V}$  i que no es manté en dissolució més enllà d'uns minuts. Aquesta evolució és cada vegada a potencials més negatius i cada vegada amb una cinètica més lenta. Un comportament comparable s'observa per  $M = \text{Ir}$ , en aquest cas la diferència fonamental és que el substrat que es redueix a  $-0.1 \text{ V}$  i es manté estable més temps. En aquest substrat, la banda característica en l'espectre UV s'ha desplaçat dels  $480 \text{ nm}$  en el substrat de partida fins a  $345 \text{ nm}$ . La reducció de l'espècie d'evolució regenera el producte de partida en temps d'escombrat.

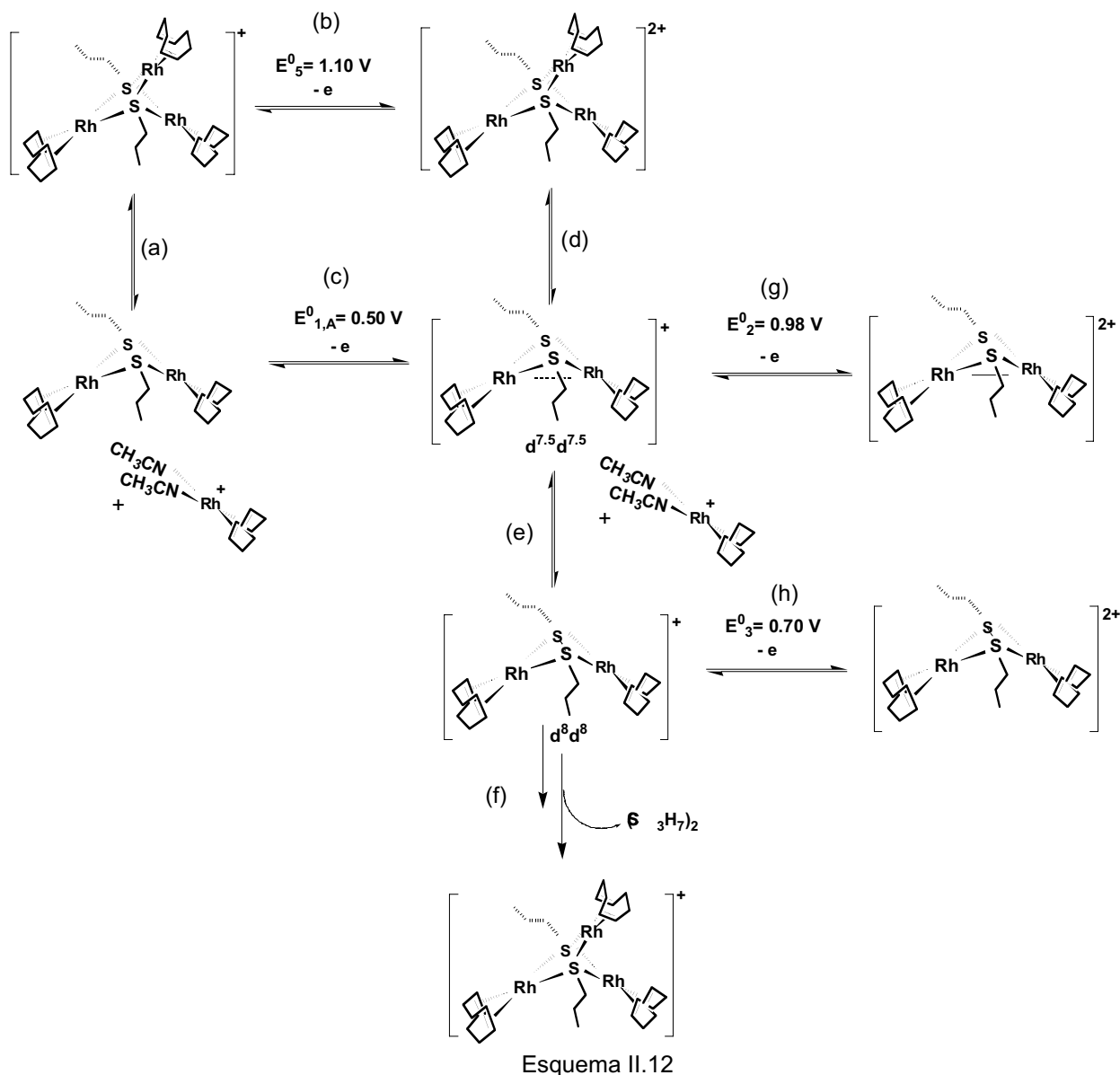
Aquest comportament suggereix la formació d'agregats on la *driving force* sembla ser incrementar la basicitat dels centres metàl·lics o disminuir l'acidesa dels derivats de sofre formats. Assignar cada espècie electroactiva en reducció queda fora de les nostres possibilitats. Una comparativa dels senyals catòdics observats en els voltagrames presentats en els diferents dissolvents, i els obtinguts en l'estudi previ dels lligands pont en absència de metall, permet proposar que els senyals catòdics amb potencial de pic entre  $0.1$  i  $-1.0 \text{ V}$  s'han d'assignar bé a reduccions centrades en derivats de sofre, o bé a centres metàl·lics en estat d'oxidació més alt que 1. De la mateixa manera, valors més negatius de potencial s'han d'assignar, bé a la reducció centrada sobre el centres metàl·lics amb estats d'oxidació igual a 1 complexat amb lligands menys  $\pi$ -donadors que tiol, o bé a centres metàl·lics amb estat d'oxidació més alt que 1.

ii.  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$

L'oxidació de  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$  correspon a  $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$  en 1,2-dicloretà/ TBAPF<sub>6</sub>. En CH<sub>3</sub>CN el valor de potencial de pic es correspon al mesurat pel substrat bimetàl·lic a velocitats baixes. Els resultats indiquen que en CH<sub>3</sub>CN, i abans que tingui lloc la transferència d'electró, el substrat es trenca en un fragment bimetàl·lic, i un fragment monometàl·lic solvatat (Esquema II.12, etapa a). Es tracta novament d'un mecanisme C<sub>p</sub>E, on el pas previ és l'etapa de trencament del catió trimetàl·lic en un fragment bimetàl·lic i un fragment monometàl·lic, solvatat per dues molècules de CH<sub>3</sub>CN. Aquest procés s'observa durant l'escombrat de potencial i, com en l'equilibri conformacional del substrat bimetàl·lic, no s'observen diferències a temps d'espectroscòpia: la posició del senyal de H olefínic de cod en l'espectre de <sup>1</sup>H-RMN en CD<sub>3</sub>CN i CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> no varia. En conseqüència, aquest procés és ràpid per l'escala de temps de <sup>1</sup>H-RMN, però s'observa en l'escala de temps de la voltametria cíclica convencional. El compost isoestructural de iridi presenta un comportament anàleg.

El fragment bimetàl·lic resultant es veurà a l'elèctrode en la forma B a velocitats baixes,  $E^0_{1,B} = 0.34 \text{ V}$ , independentment de com es formi en la fragmentació (veure punt i d'aquest apartat). La intensitat de l'ona es veurà limitada per la velocitat en que tingui lloc aquest trencament i per la de l'eventual procés de canvi conformacional A → B. El fragment monometàl·lic és prou àcid com per a no ser electroactiu en la finestra d'oxidació en la que treballem i accepta un electró a -1.78 V.<sup>12</sup>

El mecanisme que afecta l'evolució anòdica del catió trimetàl·lic és molt dependent de la concentració de CH<sub>3</sub>CN en el medi (1,2-dicloretà/ TBAPF<sub>6</sub>). L'equilibri descrit s'observa si la concentració de CH<sub>3</sub>CN supera els 10<sup>3</sup> mols de CH<sub>3</sub>CN per mol de substrat trimetàl·lic (Fase 3). En presència de quantitats menors de CH<sub>3</sub>CN la fragmentació és posterior a la transferència electrònica a  $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$  (Esquema II.12, etapes b i d). Són necessaris un mínim de 2 mols de CH<sub>3</sub>CN per mol de catió trimetàl·lic per veure la fragmentació com el senyal voltamètric amb el màxim de intensitat en el potencial corresponent al catió bimetàl·lic (Fase 1).



L'addició de quantitats de  $\text{CH}_3\text{CN}$  intermèdies entre la Fase 1 i la Fase 3, permet estudiar l'efecte del dissolvent en el procés de isomerització entre les dues formes catióniques del substrat bimetàl·lic, Fase 2 (Esquema II.12, etapa e, a partir de les intensitats dels senyals corresponents a les etapes g i h). L'etapa de fragmentació (Esquema II.12, etapa d) és ràpida a concentracions de  $\text{CH}_3\text{CN}$

grans: el sistema es pot considerar com un procés d'equilibri previ a la transferència electrònica a nivell de monocatió (etapes e, g i h en l'Esquema II.12). El tractament indica que intervenen 1.4 mols de CH<sub>3</sub>CN per mol de catió bimetàl·lic durant el procés. La mesura quantitativa es veu emmascarada per la competència entre el trencament previ i posterior a la transferència electrònica inicial (etapes a i d en l'Esquema II.12).

En qualsevol cas, la reacció química d'evolució (C1, redox interna) és apreciablement més ràpida en presència de CH<sub>3</sub>CN. La celeritat del procés es pot interpretar com una complexació de CH<sub>3</sub>CN o com una simple solvatació: distingir entre ambdues possibilitats requeriria l'observació del pic d'oxidació (o reducció) del substrat amb el lligand coordinat. Si hi ha coordinació, a la redox interna la segueix una eliminació reductiva formal: els centres metàl·lics recuperen l'estat d'oxidació original, d<sup>8</sup>d<sup>8</sup>, el pont s'oxida i s'elimina CH<sub>3</sub>CN. Els experiments presentats no permeten distingir si aquest procés és en una o més etapes.

### iii. Rh<sub>2</sub>(μ-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> en THF

El valor de E<sup>0</sup><sub>1</sub> per l'oxidació de Rh<sub>2</sub>(μ-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> en THF és 0.62 V, 130 mV més positiu que el mesurat per A en CH<sub>3</sub>CN i 280 mV més positiu que el mesurat per B, i 90 mV respecte el mesurat en 1,2-dicloretà. En absència de fenòmens de doble capa electroquímica, la notable diferència de potencial mesurada en THF respecte la resta de medis, s'ha de pensar com a conseqüència de: 1.- Es tracta de l'oxidació de dues espècies diferents. 2.- La transferència electrònica implica una desestabilització del catió important en THF respecte la resta de dissolvents. En el que resta de memòria s'observarà que, en absència d'efectes de l'anió de la sal de fons, el potencial normal que correspon a l'oxidació del confòrmer A és 0.49 V. Es tracta probablement d'un tercer isòmer, C.

L'espectre UV-Visible presenta el senyal característic del substrat de partida a 425 nm, i una banda a energies majors (λ= 293 nm) no observada en la resta de dissolvents. Aquesta diferència tant es pot interpretar bé com una diferència en

l'estructura electrònica del complex en aquest medi, o bé indicativa d'un equilibri entre dos cromòfors amb banda característica a diferent longitud d'ona. El senyal característic de H olefínic de cod en l'espectre  $^1\text{H-RMN}$  en THF deuterat no presenta modificacions respecte els mesurats en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  i  $\text{CD}_3\text{CN}$ , fet que recolza la primera de les possibles interpretacions.

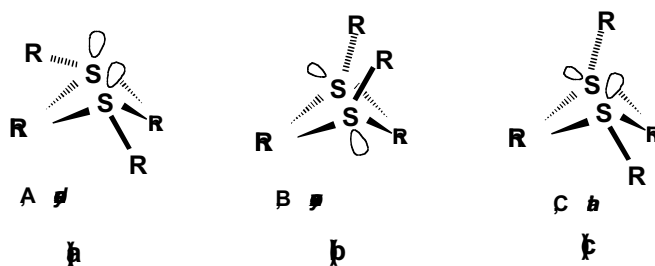
L'augment de la velocitat d'escombrat fins a 5 V/s no mostra la presència de A en dissolució, motiu pel qual la proposta d'aquest nou equilibri previ en l'espècie bimetal·lica, que es fonamenta en la presència de la banda centrada a  $\lambda = 293 \text{ nm}$  i en la important variació del potencial normal, no deixa de ser una assignació temptativa.

L'evolució posterior a la transferència electrònica segueix qualitativament la seqüència descrita en 1,2-dicloretà fins la formació de l'espècie trimetal·lica, en THF l'evolució química és més ràpida i s'arriba al producte final,  $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ , a temps d'escombrat.

Per  $\text{M} = \text{Ir}$  s'observa un desplaçament en el valor de potencial comparable. En aquest cas, la seqüència d'evolució implica una forta adsorció a l'elèctrode. L'adsorció sembla deguda a derivats de l'oxidació del tiolat pont.

### (c) L'equilibri conformacional en funció del dissolvent

El comportament fluxional de sistemes  $[\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{cod})_2]^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Rh(I)}$  i  $\text{Ir(I)}$ , llavors  $n = 0$  i  $\text{M} = \text{Pd}$  i  $\text{Pt(II)}$ , llavors  $n = 2$ ) està ben documentat amb exemples en la literatura i ha estat plantejat en l'apartat e de la introducció d'aquesta memòria.  $\text{M}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  ( $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) pot adoptar 3 conformacions diferents en dissolució en funció de la disposició del grup alquil en el pont, Esquema II.13: (a) *syn-endo*, (b) *syn-exo* i (c) *anti*.



Esquema II.13

Els resultats presentats en diferents dissolvents i velocitats d'escombrats, mostren la presència de 3 substrats de partida electroactius a un potencial diferent:  $E^0_{1,A} = 0.50$  V,  $E^0_{1,B} = 0.34$  V i  $E^0_{1,C} = 0.62$  V. Aquests potencials han de correspondre a les tres possibilitats conformacionals plantejades en l'Esquema II.13.

Unrepàs a les estructures de raigs X per substrats  $Rh_2(\mu-SR)_2(cod)_2$  disponibles en la literatura<sup>35b</sup> mostra que, amb l'excepció de casos concrets en els que són determinants requeriments de tipus estèric, o en els casos de lligands pont bidentats, la conformació preferent és A, *syn-endo*. Usualment el medi de cristal·lització és  $CH_2Cl_2$  amb n-hexà o metanol com a agents precipitants. En  $CH_2Cl_2$ , dissolvent en el que el voltograma de  $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$  no presenta diferències notables respecte 1,2-dicloretà, el senyal observat per la primera transferència electrònica correspon a  $E^0_{1,A}$ , A, *syn-endo*. En la resta de dissolvents, potser amb la notable excepció de THF, la conformació preferent és electroactiva a  $E^0_{1,A}$ .

L'assignació del valor de  $E^0_1$  que ha de correspondre als dos confòrmers restants se'ns fa menys evident. Tot i que en la literatura es troben treballs que indiquen apreciables diferències energètiques per cada conformació, aquestes resulten ser molt dependents del sistema concret. En conseqüència, l'assignació dels valors de potencial corresponents a l'oxidació de cada confòrmer, que es discuteix tot seguit, no deixarà de ser temptativa.

És conegut que la inversió del S del tiolat es veu tant més afavorida com més densitat electrònica disposa al seu entorn. En conseqüència, és d'esperar que

en dissolvents amb major  $DN^N$  que 1,2-dicloretà aquest procés (inversió del tiolat) sigui afavorit. D'altra banda, dissolvents amb major capacitat donadora és d'esperar que afavoreixin també el procés de inversió de l'anell, via l'afebliment de la interacció bimetal·lica. Si el procés de inversió del tiolat és l'afavorit s'observarà l'oxidació de la forma anti. Si, pel contrari, el procés de inversió de l'anell és l'afavorit s'observarà l'oxidació de la forma *syn-exo*.

L'única dada espectroscòpica dels productes de partida que denota, de forma clara, l'efecte del dissolvent és l'espectre UV-Visible en THF. L'espectre de  $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$  a temperatura ambient mostra una banda addicional respecte la resta de substrats. L'*anti*, C en l'Esquema II.13, és l'única de les tres conformacions que és asimètrica respecte el pla que conté els centres metàl·lics i perpendicular a l'eix S-S. La banda addicional de l'espectre UV-Visible apunta a que en THF l'isòmer estudiat, electroactiu a  $E^0_{1,C}$ , és l'*anti*.

En aquesta conformació la disposició no equivalent dels lòbuls no enllaçants del tiolat pont impedeix la interacció S-S. L'oxidació monoelectrònica de  $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$  en la conformació anti,  $E^0_{1,C} = 0.62$  V, és reversible, fet que atorga certa estabilitat cinètica al catió electrogenerat. L'evolució d'aquest catió genera, en temps d'escombrat, el seu isòmer redox  $d^8d^8$ , resultat de l'oxidació formal a 1 electró dels tiolats pont. El procés global requereix la ràpida inversió del tiolat a nivell del catió electrogenerat. La major velocitat del procés de redox interna en aquest dissolvent és coherent amb la concomitant inversió del tiolat. Destaca la poca diferència entre el valor de  $E^0_{1,C}$  i  $E^0_3$  (valor corresponent a l'oxidació del catió bimetal·lic  $d^8d^8$ ), fet que és d'esperar que afavoreixi els processos DISP amb posterioritat a la redox interna.

Pel procés de inversió de l'anell (procés que intercanvia les conformacions *syn*), cal esperar una baixa barrera, la inversió del tiolat només competirà en el cas de sistemes rics en densitat electrònica\*. <sup>35c</sup> La conformació *syn-endo*,  $E^0_{1,B} = 0.34$

---

\* El  $DN^N$  de THF és major que el de  $CH_3CN$ , PC i 1,2-dicloretà, fet que podria explicar la inversió del tiolat en THF. La menor velocitat de inversió de l'anell en PC respecte  $CH_3CN$  es pot explicar per la major viscositat d'aquest dissolvent.

V, possiblement impliqui una major contribució dels tiolats en els estats electrònics del metall, resultant la notable disminució en el valor del potencial i un mecanisme d'evolució notablement diferent.

#### (d) Transferència electrònica i propietats físiques del medi

L'anàlisi de la influència del medi en la cinètica de reaccions electròdiques implica considerar efectes de doble capa electroquímica. D'acord amb la teoria de Frumkin la constant de velocitat de la transferència electrònica observada,  $k_s^{ap}$ , és relacionada amb el valor real,  $k_s$ , mitjançant l'equació<sup>95</sup>

$$k_s = k_s^{ap} \cdot \exp [-(\alpha \cdot n - z)F \cdot R^{-1} \cdot T^{-1} \cdot \phi_2] \quad (\text{equació 5})$$

on  $\phi_2$  és el potencial en el pla extern de Helmholtz i  $z$  la càrrega de reactiu.

Per a la majoria de processos electròdics estimar  $\phi_2$  no és evident. Donat que  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  és una molècula neutra ( $z = 0$ ), la transferència és monoelectrònica ( $n = 1$ ) i l'oxidació es produeix a potencials poc positius, és d'esperar que la transferència electrònica en aquest sistema estigui poc influenciada per l'estructura de la doble capa, de manera que és una aproximació raonable considerar  $k_s \approx k_s^{ap}$ . Així, les diferències en el comportament cinètic de la transferència electrònica s'han d'explicar fonamentalment en termes d'efectes del dissolvent enllà del pla extern de Helmholtz. En aquest context, el marc teòric de referència és el model de Marcus i Hush de la transferència electrònica, comentat breument en la introducció d'aquesta memòria.<sup>23, 24</sup>

Els resultats presentats al llarg del treball posen de manifest una significativa reestructuració interna de la molècula que determina la velocitat del procés de transferència de càrrega: la diferència entre potencials de pic anòdic i catòdic (o, alternativament, el valor de l'amplada de pic anòdic) a velocitat prou elevada com



per minimitzar els efectes pel procés acoblat (C1), es pot llegir com una mesura de la velocitat de la transferència electrònica respecte la reestructuració interna (angles i distàncies d'enllaç) negligint efectes del medi. Quan major és aquesta diferència major és  $\lambda_i$ , la contribució de la reestructuració interna a la barrera intrínseca, equació 6. Si la transferència electrònica és intrínsecament lenta,  $k_s$  petita, el coeficient de transferència electrònica,  $\alpha$ , es llegeix com una mesura d'aquesta estructuració (a igualtat d'efectes del medi), característica que s'ha utilitzat en la Part I per racionalitzar la coordenada de la reacció electrònica en termes de interacció bimetàl·lica en un medi de influència mínima.  $\lambda_i$  és independent del dissolvent per definició.

$$\ddot{A}G^{o\#} = \frac{\ddot{e}}{4} = \frac{(\ddot{e}_i + \ddot{e}_o)}{4} \quad (\text{equació 6})$$

El valor experimental de  $k_s$  es pot relacionar amb  $\Delta G^{o\#}$  a partir de l'equació 7:<sup>96</sup>

$$k_s = \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{\ddot{A}G^{o\#}}{RT} \right\} \quad (\text{equació 7})$$

on M és la massa molecular del substrat electroactiu.

La contribució de l'estructuració del dissolvent a la barrera intrínseca,  $\lambda_o$ , ve determinada pel radi efectiu del substrat, r, l'índex de refracció del dissolvent, n, i la constant dielèctrica del medi,  $\epsilon$ , en el model continu de Marcus-Hush,<sup>23</sup> equació 8.

$$\ddot{e}_o = \left( \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0} \right) \frac{1}{2r} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (\text{equació 8})$$

L'estudi de la dependència de la transferència electrònica amb el dissolvent implica determinar el radi efectiu del substrat electroactiu objecte d'estudi. La metodologia usual és obtenir el coeficient de difusió (a partir de les intensitats de pic dels voltatges, per exemple) i correlacionar-lo amb l'invers de la viscositat del medi ( $\eta^{-1}$ ) per una gamma prou àmplia de dissolvents. Si la relació és lineal, s'obté un valor de radi efectiu a partir de l'expressió de Stokes, equació 9. La linealitat de la relació es pren com a garantia de la independència del radi efectiu amb les característiques del medi i, en conseqüència, habilita l'ús del model continu.

$$D = \frac{k_B T}{6r_s \partial \zeta} \quad (\text{equació 9})$$

En el que segueix la discussió es centra en la transferència electrònica de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$  en la conformació A (*syn-endo*). El radi efectiu únicament és una magnitud assequible en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$ , dissolvent en el que el procés està controlat per difusió pura. En aquest medi, la mesura de la intensitat de pic a diferents velocitats d'escombrat es pot relacionar fàcilment amb el coeficient de difusió (Capítol 1, Part 1). En  $\text{CH}_3\text{CN}$  i PC, la mesura de la intensitat de pic amb la velocitat es veu emmascarada pel procés de canvi conformacional entre ambdues conformacions *syn* en temps d'escombrat, fent inassequible la mesura del coeficient de difusió en aquests dissolvents a partir de l'alçada de pic. S'assumeix, en conseqüència, que el radi efectiu és independent del dissolvent i igual a l'obtingut en 1,2-dicloretà/  $\text{TBAPF}_6$  en tots els medis. El fet que els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN i UV-Visible es mostrin pràcticament independents del dissolvent sembla indicar que aquest requisit previ no ha de ser difícil d'assumir.

La Taula II.8 aporta els valors de  $\lambda_o$  obtinguts en les diferents condicions experimentals.  $\lambda_o$  depèn de les característiques dielèctriques del dissolvent. El valor mínim s'obté per 1,2-dicloretà, la contribució de  $\lambda_o$  a la barrera és apreciablement major en  $\text{CH}_3\text{CN}$  i PC. A 1,2-dicloretà li correspon també un

nombre donador de Guttmann menor (és el zero en l'escala normalitzada)<sup>81</sup> (Taula II.1). En conseqüència, utilitzar 1,2-dicloretà permet, per una banda, minimitzar la contribució de  $\lambda_o$  a la barrera i, per l'altra, minimitzar els possibles efectes de solvatació/ coordinació de dissolvent al llarg de la coordenada de reacció.

A partir del valor de  $\Delta G^{0\#}$  i  $\lambda_o$  s'aïlla  $\lambda_i$  de l'equació 6. Els valors que resulten es troben a la Taula II.8. Sorgeixen dues conseqüències immediates 1. La contribució d'esfera interna és important, 2. Els valors de  $\lambda_i$  calculats per aquesta metodologia no resulten constants ( $\lambda_i$  és constant i independent del dissolvent per definició). La primera d'elles no és sorprenent: durant la transferència electrònica es produeix un cert canvi estructural de reactius a productes (interacció bimetàl·lica, PART I). La segona és més complexa de interpretar, hi ha dues possibilitats: (a) un factor addicional que intervingui en l'exponencial de l'expressió cinètica, (b) un factor addicional que intervingui en el terme pre-exponencial de l'expressió cinètica. (a) Efectes com ara l'acoblament spin orbital en alguns complexos bimetàl·lics poden provocar importants variacions en el valor de la barrera. En aquests casos el canvi de dissolvent comporta un desplaçament de la banda característica de l'espectre UV-Visible i, per tant,  $k_s$  es pot quantificar afegint un terme de correcció addicional ( $\lambda_{so}$ ) al terme exponencial de l'expressió de  $k_s$ .<sup>97</sup> La possibilitat d'un acoblament spin orbital no s'ha de considerar en els compostos objecte d'estudi com demostra el fet que la posició de la banda característica manté la posició en tots els dissolvents assajats. Una dependència amb el caràcter nucleòfil del dissolvent, per exemple, s'hauria d'incloure també com un factor addicional al terme exponencial. La segona opció, (b) considerar un efecte de naturalesa estocàstica en el terme pre-exponencial de l'equació de velocitat de la transferència electrònica. En el que segueix es raona quina o quines de les característiques del medi afecten la transferència electrònica.

Els valors de  $\lambda_i$ , calculats mitjançant el tractament clàssic, taula II.8, augmenten segons la seqüència:



Si, com proposa Mann,<sup>98</sup> el caràcter nucleofílic disminueix en l'ordre: PC > CH<sub>3</sub>CN > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > 1,2-dicloretà, les dades de la Taula II.8 apunten que l'extensió de la barrera intrínseca depèn del caràcter nucleofílic del medi (amb la notable excepció de PC, que es tracta més avall). És a dir,  $\Delta G^{0\#}$  disminueix amb el caràcter nucleofílic del medi.

Medi	E <sub>1</sub> <sup>0</sup> (V)	D (cm <sup>2</sup> /s)	r <sub>s</sub> (Å)	λ <sub>0</sub> (kJ/mol)	k <sub>s</sub> (cm/s)	ΔG <sup>0#</sup> (kJ/mol)	λ <sub>i</sub> (kJ/mol)	Ep <sub>1,a</sub> - Ep <sub>1,c</sub> (mV)   v (V/s)
1,2-dicloretà/ TBAPF <sub>6</sub>	0.52	1.8·10 <sup>-6</sup>	9.6	13.74	1.7·10 <sup>-2</sup>	20.15	66.86	65   0.1 190   10
1,2-dicloretà/ TBAClO <sub>4</sub>	0.56	---	---	13.74	7.0·10 <sup>-2</sup>	16.78	53.38	68   0.1 140   10
CH <sub>3</sub> CN/ TBAPF <sub>6</sub>	0.50	---	---	19.01	2.0·10 <sup>-1</sup>	14.28	38.11	83   5 95   100 110   500 (UME)
PC/ TBAPF <sub>6</sub>	0.49	---	---	17.30	6.4·10 <sup>-3</sup>	22.47	72.58	85   0.1 230   10

**Taula II.8.** Resum de dades de la cinètica de la transferència electrònica. S'inclouen valors significatius de la diferència entre potencial de pic anòdic i catòdic i valors de E<sub>1</sub><sup>0</sup>. Les dades de índex de refracció, viscositat, constant dielèctrica i nombre donador de Guttman normalitzat (DN<sup>N</sup>) es troben en la taula II.1 (introducció a la Part II).

Les variacions en el valor de E<sub>1,A</sub><sup>0</sup> són també notables, Taula II.8., i segueixen l'ordre: PC < CH<sub>3</sub>CN < 1,2-dicloretà/ PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < 1,2-dicloretà/ ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. En 1,2-dicloretà, on el caràcter nucleofílic el marca l'anió de la sal de fons, E<sub>1,A</sub><sup>0</sup> és més positiu en el cas amb ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> que té una major tendència a formar parells iònics que PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.<sup>81, 98</sup> Si la nucleofilitat la marca el dissolvent (PC, CH<sub>3</sub>CN), E<sub>1,A</sub><sup>0</sup> és apreciablement menys positiu.

I, un darrer aspecte, tant en CH<sub>3</sub>CN/ TBAPF<sub>6</sub> com en 1,2-dicloretà/ TBAClO<sub>4</sub>, ambdós (CH<sub>3</sub>CN i ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) més bàsics que 1,2-dicloretà i PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, la velocitat del pas químic que segueix (redox interna en el catió electrogenerat) és apreciablement major que en 1,2-dicloretà/ TBAPF<sub>6</sub>.

Per tant, els resultats assenyalen en una mateixa direcció: el comportament electroquímic de Rh<sub>2</sub>(μ-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub> és assistit per la solvatació/ coordinació del medi,\* fet que implica les comentades conseqüències tant a nivell cinètic, ΔG<sup>0#</sup>, com termodinàmic, E<sup>0</sup><sub>1,A</sub>. El notable increment de la velocitat de la reacció química que segueix es pot interpretar com una conseqüència directa d'aquesta solvatació/ coordinació al llarg de la coordenada de reacció electròica.<sup>99</sup>

En resum, els resultats obtinguts s'expliquen raonablement en termes d'efectes estàtics del dissolvent/ sal de fons on el caràcter nucleofílic, o de base de Lewis, juga un paper important: a major caràcter bàsic, major és la velocitat de la transferència electrònica, amb l'excepció del PC. Quantificar el pes d'aquesta contribució a ΔG<sup>0#</sup> requeriria un nombre d'experiments major que els que s'aporten en aquesta tesi.

Perquè el valor de k<sub>s</sub>, Taula II.8, és notablement més baix en PC que en CH<sub>3</sub>CN?

L'estudi d'efectes dinàmics del dissolvent en la velocitat de la transferència electrònica d'esfera externa, implica considerar el terme de factor de freqüència nuclear de creuament de barrera, ν<sub>n</sub>, en el factor pre-exponencial de l'expressió de k<sub>s</sub> adequada<sup>100, 101, 102</sup>

$$k_s = K_p \kappa \nu_n \exp\left(\frac{-\Delta G^{0\#}}{RT}\right) \quad (\text{equació 10})$$

\* Sobre el concepte de transferència electrònica assistida per solvatació/ coordinació i les conseqüències cinètiques i termodinàmiques veure, per exemple, referència 99.

on  $K_p$  és la constant de pre-equilibri i  $\kappa$  el coeficient de transmissió electrònica.

La connexió entre constants de velocitat amb la dinàmica de relaxació dipolar del dissolvent és  $\tau_L$ , el temps de relaxació longitudinal del dissolvent que, per una reacció d'esfera externa adiabàtica, es relaciona amb  $k_s$  a través del factor de freqüència,  $\nu_n$ , segons l'expressió <sup>100, 101, 102</sup>

$$\nu_n = \tau_L^{-1} \left( \frac{\lambda_o}{16\pi RT} \right)^{1/2} \quad (\text{equació 11})$$

Per tant,  $k_s$  depèn, a banda de factors propis del dissolvent inclosos en  $\lambda_o$ , de  $\tau_L$ .<sup>\*1</sup>

---

<sup>\*1</sup> Nota breu sobre la contribució vibracional i el concepte de temps longitudinal del dissolvent: Si suposem l'efecte d'un camp elèctric constant entre dos elèctrodes i una condició inicial de no-equilibri, el desplaçament dielèctric varia amb una velocitat constant  $\tau_D^{-1}$ , on  $\tau_D$  (temps de relaxació dielèctric del dissolvent o de Debye) és una mesura la dependència temporal de la variació de càrrega en aplicar el camp elèctric constant. Si, pel contrari, la càrrega en un dels elèctrodes es manté fixa, el camp elèctric varia amb una constant de velocitat de  $\tau_L^{-1}$ , on  $\tau_L$  és el temps de relaxació longitudinal del dissolvent. <sup>103a</sup> En el cas d'un procés de transferència electrònica de tipus esfera externa, el sistema inicialment es mou en vàries superfícies d'energia potencial per reactius i, en el tall amb una superfície d'energia potencial per productes, cau a la segona superfície com a resultat de la transferència electrònica. En principi, i en absència de moviment rotacional i translacional de reactius, la distribució de càrrega és fixada en l'espai al llarg de la coordenada de reacció. Llavors, les fluctuacions i relaxació de la polarització dielèctrica del dissolvent té lloc, en aquestes condicions, a càrrega constant, més que a camp elèctric constant. En aquestes condicions, el temps de relaxació del medi dielèctric és  $\tau_L$ , no pas  $\tau_D$ .

$\tau_L$  fa referència a una relaxació dissipativa del dissolvent <sup>100a</sup> i pot influenciar, per tant, la dinàmica de la transferència electrònica a través del factor de freqüència ( $\nu_n$ ) <sup>101a, 102</sup> i, en conseqüència, el moviment nuclear pot arribar a limitar la velocitat de la transferència electrònica. <sup>1b</sup>

En els tractaments teòrics freqüentment es considera que la relaxació vibracional és ràpida respecte la resta de possibles graus de llibertat de la molècula, de l'ordre dels picosegons. <sup>103a</sup>  $\tau_L$  és

Els efectes dinàmics del dissolvent en transferència electrònica<sup>103</sup> s'han centrat, en un principi, en cinètiques de reaccions ultraràpides (del femto al nanosegon), com el treball de Barbara i Jarzeba<sup>104</sup> en isomeritzacions induïdes fotoquímicament o de Maroncelli i Fleming,<sup>105</sup> en aspectes de solvatació. En els darrers anys, Fawcett<sup>101, 106</sup> i Murray<sup>102</sup> entre d'altres<sup>\*2</sup> han observat efectes dinàmics en transferències electròniques que tenen lloc a un temps alguns ordres de magnitud major, equiparables al rang de temps de mesura de la voltametria cíclica convencional. En tots els casos el substrat és un complex d'un metall de transició on la contribució a la reorganització d'esfera interna és de magnitud comparable a la d'esfera externa. En aquestes condicions la teoria preveu una substancial dependència de  $k_s$  amb  $\tau_L$ .<sup>100, 103</sup>

Els valors de  $\tau_L$  per PC i CH<sub>3</sub>CN són coneguts: 0.2 ps per CH<sub>3</sub>CN i 2.7 ps per PC.<sup>108</sup> Llavors la relació entre els factors de freqüència en cada dissolvent,

$$\frac{\nu_n(\text{CH}_3\text{CN})}{\nu_n(\text{PC})} = \left( \frac{\tau_L(\text{CH}_3\text{CN})}{\tau_L(\text{PC})} \right)^{-1} \left( \frac{\lambda_o(\text{CH}_3\text{CN})}{\lambda_o(\text{PC})} \right)^{1/2}$$

i substituint els valors de  $\lambda_o$  i  $\tau_L$  corresponents,

$$\frac{\nu_n(\text{CH}_3\text{CN})}{\nu_n(\text{PC})} = 14.15$$

---

normalment major en dissolvents de baixa 'fricció' dielèctrica, com ara CH<sub>3</sub>CN.<sup>100a</sup> Hi ha dades experimentals<sup>100, 101, 102</sup> i un acostament teòric al proplema<sup>103a</sup> que indica que ambdós, el moviment vibracional de la molècula i difusiu del dissolvent, poden determinar la barrera d'activació del procés a temps alguns ordres de magnitud majors que el propi temps longitudinal, en funció de les característiques vibracionals del sistema.

<sup>\*2</sup> per exemple, <sup>107</sup>

---

relació que explica raonablement la diferència en el valor de  $k_s$  en PC respecte  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Taula II.8.

En conclusió, el valor de  $k_s$  sembla dependre del caràcter nucleofílic del medi, per una banda, ( $k_s$  augmenta quan aquest augmenta) i del temps de relaxació longitudinal del dissolvent, per l'altra,  $\tau_L$ , que pot arribar a ser determinant en medis prou viscosos. El primer d'aquests dos factors s'ha d'incloure en el factor exponencial de l'equació de velocitat de transferència electrònica. El segon s'ha d'incloure en el factor pre-exponencial i descriu una important contribució nuclear a la coordenada de reacció relacionat amb l'increment de la interacció bimetal·lica durant la transferència electrònica.