

Part I.

**Transferència electrònica i mecanisme associat
en un medi poc influent**

I.1. Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$

I.1.0 $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en dissolució en absència de potencial aplicat

L'espectre de ^1H -RMN i ^{13}C -RMN a temperatura ambient de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, tant en CDCl_3 com en CD_2Cl_2 , mostra un únic senyal olefínic de cod, ample i centrat a 4.16 ppm (^1H -RMN) i a 78.98 ppm (^{13}C -RMN). Interpretem la presència d'un únic senyal olefínic de cod com a indicador d'un equilibri dinàmic⁶⁰ entre almenys dos dels isòmers conformacionals descrits en la introducció.

^1H -RMN: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 0.92 (6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^tJ_{\text{H-H}} = 7.3$), 1.53 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 2.00- 2.03 (8+4H, CH_2 de cod + $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 2.41 (8H, CH_2 de cod, m), 4.16 (8H, =CH de cod, s).

^{13}C -RMN: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 14.11 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.75 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.58 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.45 (CH_2 de cod), 78.98 (=CH de cod, $J(^{13}\text{C}-^{109}\text{Rh}) = 40.4$ Hz).

L'espectre UV-Visible de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambient mostra una banda de transferència de càrrega característica, centrada a 425 nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 8.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que no s'afecta per la presència de TBAPF_6 0.2 M.

I.1.1. Voltametria Cíclica

La Figura I.2.a. presenta un voltagrama característic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 en escombrar cap a potencials positius a 0.1 V/s. L'escombrat anòdic mostra una primera ona monoelectrònica, reversible amb $E_{p1,\text{anòdic}} = 0.56 \text{ V}$, $E_{p1,\text{catòdic}} = 0.49 \text{ V}$, $\Delta E_{p,1/2} = 60 \text{ mV}$, i una segona ona a $E_{p2,\text{anòdic}} = 1.04 \text{ V}$, $\Delta E_{p,1/2} = 92 \text{ mV}$, quasireversible.

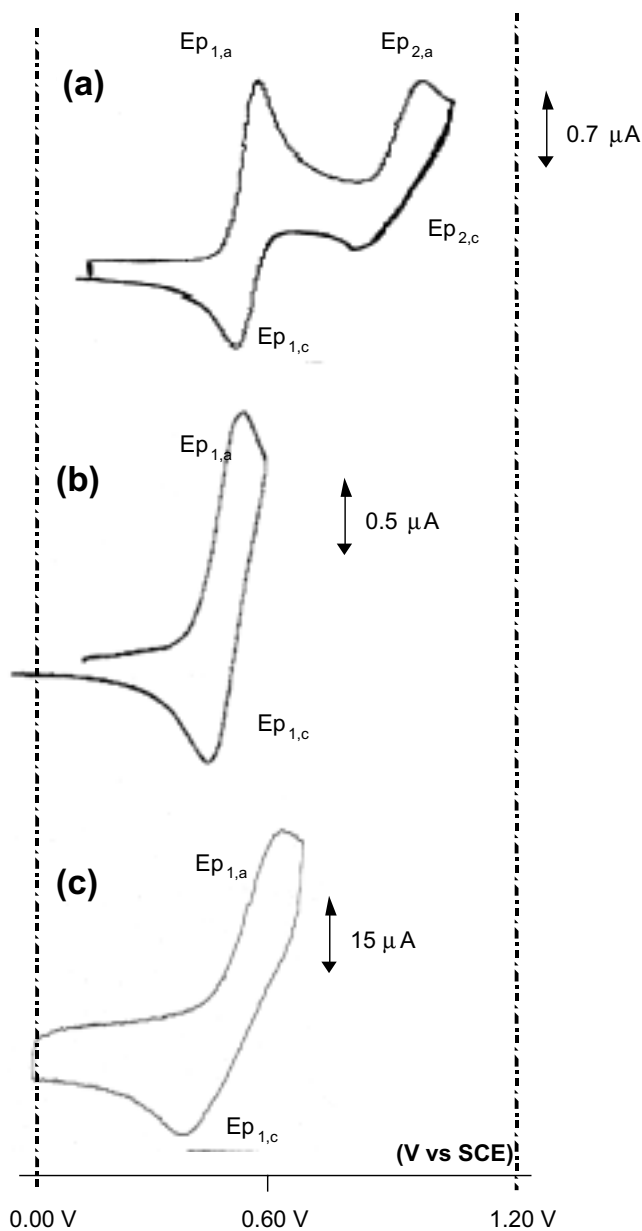


Figura I.2. Voltatgrams de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆.

- (a) escombrat llarg a 0.1 V/s, concentració $1.35 \cdot 10^{-3}$ M,
- (b) escombrat curt a 0.1 V/s, concentració: $8.49 \cdot 10^{-4}$ M,
- (c) escombrat curt a 30 V/s, concentració: $8.49 \cdot 10^{-4}$ M.

I.1.1.1. Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica

La Taula I.1. presenta els paràmetres que caracteritzen el primer pic anòdic a diferents velocitats d'escombrat en el rang de 0.03 a 90 V/s. El sentit d'escombrat s'inverteix immediatament després de la primera transferència electrònica, Figura I.1.b.

Velocitat (V/s)	E_p , anòdic (V)	E_p , catòdic (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α_Δ	n	n_{lenta}	Reversibilitat*
0.03	0.55	0.49	0.52	59		0.9		0.7
0.05	0.55	0.49	0.52	59		0.9		0.8
0.1	0.56	0.49	0.53	60		0.9		0.9
1	0.58	0.46	0.52	68		0.9		0.9
5	0.61	0.43	0.52	83		0.8		0.8
10	0.62	0.42	0.52	89		0.7		0.6
30	0.65	0.40	0.53	101	0.45		0.9	0.8
50	0.69	0.35	0.52	112	0.41		0.9	0.9
70	0.70	0.36	0.53	124	0.37		0.9	0.8
90	0.73	0.35	0.54	133	0.35		0.9	0.8

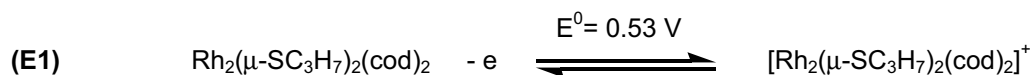
$\alpha_p = 0.30$

Taula I.1. Concentració= $8.49 \cdot 10^{-4}$ M. *Reversibilitat= n_c / n o $n_{c,lenta} / n_{lenta}$, on el subíndex c fa referència a l'ona de tornada (pic catòdic). $n = (I_p / I_{p,patró})$. T= 285 K.

La variació del potencial de pic anòdic amb la velocitat d'escombrat es representa en la Figura I.3. A velocitats menors d'aproximadament 5 V/s, el potencial de pic és pràcticament independent de la velocitat d'escombrat, $(\partial E_p / \partial \log v) = 0$. Aquesta descripció és característica d'un procés controlat únicament per difusió (difusió pura, DO).^{61, 62} En aquestes condicions l'equació que descriu el potencial de pic és $E_p = E^0 + 1.11 \cdot RT/F$, amb $E^0 = 0.53$ V (per detalls: Annex 1). Les amplades de pic anòdiques presenten un valor aproximadament constant al voltant dels 60 mV, Figura I.3.b, on $\Delta E_{p/2} = E_p - E_{p/2} = 2.20 \cdot (RT/F) = 54$ mV esperats teòricament en aquest primer tram de velocitats per augmentar a partir de 5 V/s descrivint l'alentiment de la

transferència electrònica envers la velocitat d'escombrat. En el primer tram de velocitats es compleix $I_p = 0.446 F S C (D v F / RT)^{1/2}$, així, el paràmetre n , $n = (I_p / I_{p_{\text{patró}}}) \cdot Q$, essent $Q = (D / D_{\text{patró}})^{1/2}$,* es manté constant i pràcticament igual a la unitat (n és una mesura de l'estequiometria electrònica).

La nul·la dependència del potencial de pic amb la velocitat, els valors de l'amplada de pic en aquest rang de velocitats i la reversibilitat que mostra l'ona, indiquen que el catió electrogenerat és estable en el rang de temps de la voltametria cíclica, és a dir, no s'observa una reacció química acoblada a la transferència electrònica en el temps de durada de l'escombrat voltamètric. La primera transferència d'electró del substrat $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ a l'elèctrode s'ha d'escriure, per tant, com



Esquema I.1.

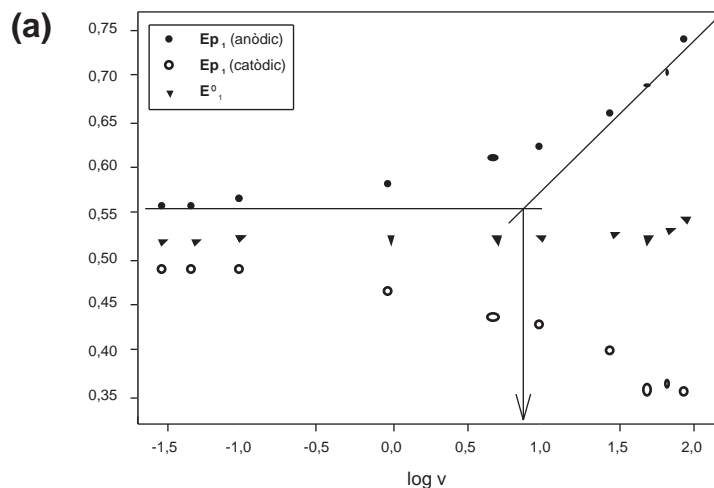
En augmentar la velocitat d'escombrat el comportament varia significativament, així, el voltagrama a 30 V/s, Figura I.2.c., presenta un desplaçament del potencial de pic anòdic fins a 0.65 V (0.56 V a 0.1 V/s), una diferència entre potencial anòdic i catòdic de 250 mV (70 mV per l'escombrat a 0.1 V/s), i un increment en l'amplada de l'ona de 40 mV respecte el voltagrama a 0.1 V/s. A $v > 5$ V/s, el potencial de pic esdevé funció de la velocitat d'escombrat. La seqüència de voltagrames s'ajusta a la descripció d'una transferència electrònica lenta. D'acord amb aquesta descripció cal esperar $E_p = E^0 + 0.78 (RT/\alpha F) - (RT/\alpha F) \ln\{k_s(RT/\alpha F D v)^{1/2}\}$ en aquest segon tram de velocitats d'escombrat. El potencial de pic varia amb un pendent de 96 mV, $\partial E_p / \partial \log v = (1.15/\alpha_p) \cdot RT/F$, d'on resulta $\alpha_p = 0.30$. De la mateixa manera, l'amplada de pic serà funció de la característica pròpia de la transferència electrònica segons l'expressió: $\Delta E_{p1/2} = (1.85/\alpha) \cdot RT/F$. En la mateixa direcció apunta la pèrdua del factor n en augmentar la velocitat d'escombrat:

* En el que segueix s'aproxima $D = D_{\text{patró}}$ en el càlcul de n , d'aquesta manera $Q \approx 1$.

per una transferència electrònica lenta cal esperar

$$I_{p_{\text{lenta}}} = 0.496 \cdot F \cdot S \cdot C \cdot \alpha^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot (F/RT)^{1/2}$$

essent $I_{p_{\text{lenta}}} < I_p$; $n_{\text{lenta}} = (I_{p_{\text{lenta}}}/I_{p_{\text{patró}}}) \cdot Q \approx I_{p_{\text{lenta}}}/I_{p_{\text{patró}}}$.



(b)

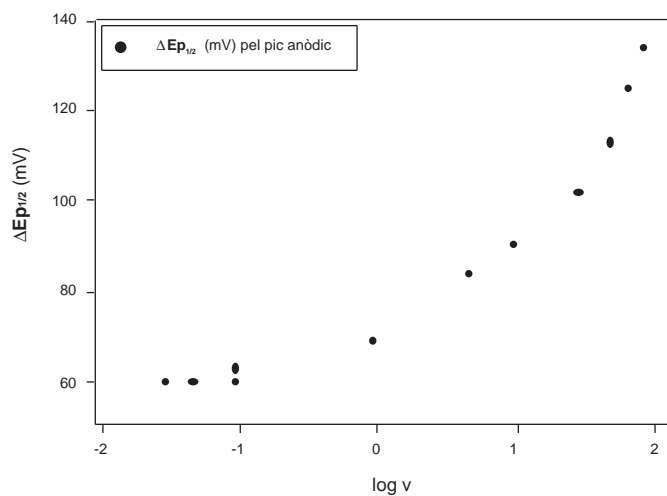


Figura I.3. Variació dels paràmetres de pic amb la velocitat d'escombrat, concentració: $8.49 \cdot 10^{-3}$ M (a) Potencials de pic anòdic, catòdic i estàndard vs log v, (b) $\Delta E_{p_{1/2}}$ vs log v.

Per una transferència electrònica que presenta aquestes característiques la k_s es calcula gràficament a partir del valor del coeficient de difusió, D, i la

velocitat corresponent al punt de tall als dos comportaments que es prenen lineals, Figura I.3.a. El valor de D es pot calcular a partir del pendent del gràfic I_p vs $v^{1/2}$, Figura I.4, $D = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Prenent $v = 4.9 \text{ V/s}$ i $\alpha = 0.5$, s'obté $k_s = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ en igualar les expressions del potencial de pic que descriuen cada zona de comportament límit.

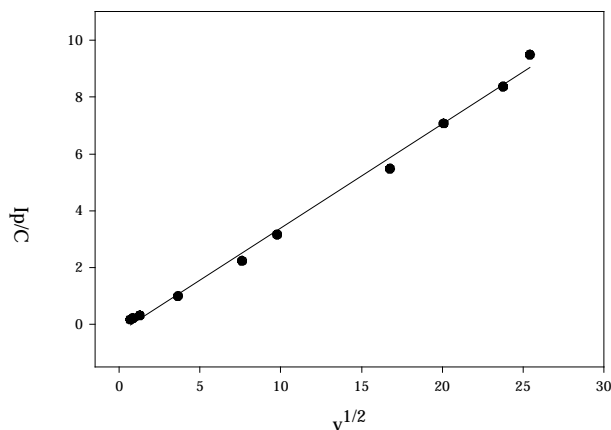


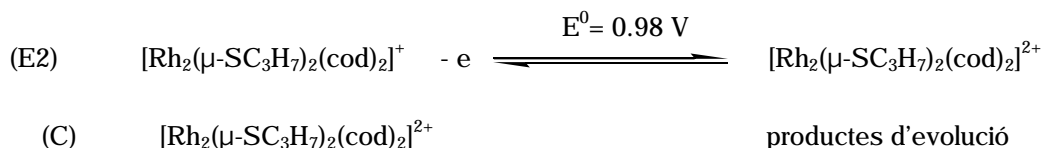
Figura I.4. Representació de I_p/C ($\mu\text{A}/\text{mM}$) vs $v^{1/2}$ (V/s)^{1/2}. Ajustant a l'expressió de intensitat que correspon a la zona de control cinètic (DO, Difusió pura: $I_p/C = 0.446 \cdot F S (F v R^{-1} T^{-1})^{1/2} D^{1/2}$) s'obté del pendent: $D = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. ($y = a + b \cdot x$; $a = -0.27$, $b = 0.37$, $r^2 = 0.995$)

I.1.1.2. Segona ona. Paràmetres termodinàmics i cinètics.

La segona ona s'observa a un potencial de pic de 1.06 V a 0.1 V/s a una intensitat corresponent $n = 0.6$. És una ona quasireversible, Figura I.5.a i més ample que la primera, $E_{p,1/2} = 92 \text{ mV}$.

En augmentar la velocitat d'escombrat augmenten tant l'amplada com el potencial de pic anòdic, Taula I.2. La diferència entre els valors dels potencials dels dos senyals anòdics del voltograma es fa més gran a mesura que augmenta la velocitat d'escombrat, indicant que la segona transferència electrònica és més lenta que la primera. La relació d'alçades entre ambdós pics anòdics es manté al voltant del 50- 60%. Aquest senyal no desapareix a

velocitats altes: el voltograma amb el sistema UME a $3.9 \cdot 10^4$ V/s segueix mostrant la segona ona del voltograma.



Esquema I.2

Velocitat (V/s)	$E_{p_{2,\text{anòdic}}}$ (V)	$E_{p_{2,\text{catòdic}}}$ (V)	E^0 (V)	$E_{p_{2,\text{anòdic}}} - E_{p_{1,\text{anòdic}}}$ (V)	$E_{p_{1/2}}$ (mV)	I_{p_2}/I_{p_1}	$n_{2,\text{lenta}}$
0.01	1.03				67	0.6	
0.05	1.05	0.90	0.98	0.51	89	0.6	
0.1	1.06	0.90	0.98	0.51	92	0.50	0.6
1	1.18			0.60	126	0.37	0.6
10	1.30			0.68	133	0.35	0.6
50	1.43			0.74	155	0.30	0.5

Taula I.2. Paràmetres de pic a diferents velocitats d'escombrat corresponents a la segona ona.

Concentració: $1.86 \cdot 10^{-3}$ M.

A velocitats menors de 0.1 V/s el control del procés electròdic ve determinat per una etapa química acoblada (els valors de potencial de pic no són constants amb $\log v$ i l'ona tendeix a ser irreversible en disminuir la velocitat), Figura I.5. En aquestes condicions preferim calcular k_s a partir del valor de l'amplada de l'ona,^{64, 9} $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Aquesta mesura és aproximada però indicativa del fet que la transferència electrònica des del radical catió implica un canvi estructural major que sobre el substrat neutre de partida.

UltraMicroElèctrodes. Per detalls de la tècnica de voltametria cíclica d'alta velocitat veure la referència 63.

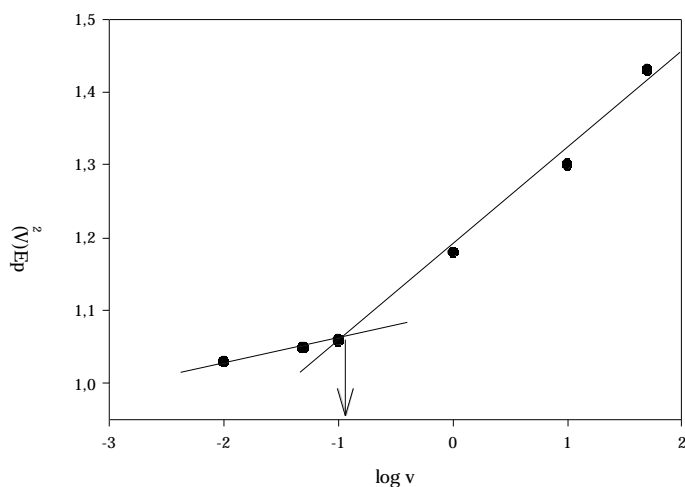


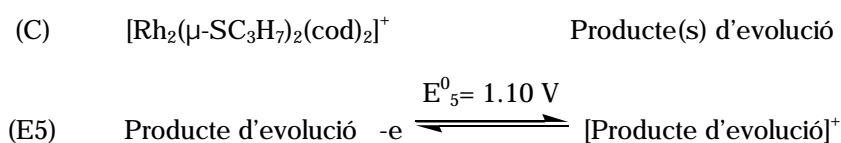
Figura I.5. Variació del potencial de pic per la segona ona. El canvi de comportament té lloc a 0.1 V/s respecte els 4.9 V/s de la primera ona, indicant una transferència electrònica més lenta.

I.1.2. Oxidació exhaustiva

L'oxidació exhaustiva (coulombimetria) en aplicar un potencial de $E_{ap} = 0.60$ V (primera ona) fins assolir la intensitat zero d'una solució 1.14 mM de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ triga 27 minuts. El total de càrrega que circula és 408 mC (0.7 F), és a dir, amb 0.7 mols d'electrons consumits per mol de producte de partida pesat. El voltograma de la dissolució resultant mostra la pràctica eliminació de l'ona a $E^0_1 = 0.53$ V i a $E^0_2 = 0.98$ V. A l'únic pic voltamètric que apareix després de l'oxidació exhaustiva li corresponen els següents valors dels paràmetres de pic en el voltograma a 0.1 V/s: $E_{p5} = 1.13$ V, $E_{p1/2} = 80$ mV, $n = 0.7$ (70% de la intensitat de la primera ona respecte el voltograma del producte inicial), i es mostra irreversible a aquesta velocitat d'escombrat, Figura I.6.a. A la tornada del voltograma no s'observa la reducció del monocatió del producte de partida a $E_{p1,catòdic} = 0.49$ V, indicant que aquest ha evolucionat quantitativament en el temps de durada de la

coulombimetria. L'espectre d'absorció en l'UV-Visible de la dissolució resultant no mostra senyal a $> 300 \text{ nm}$.

Aquest comportament indica que, a temps més llargs que els de l'escombrat voltamètric, el catió format en la transferència electrònica E1 evoluciona irreversiblement a un producte final, electroactiu en oxidació a $E_{p5} = 1.13 \text{ V}$ (0.1 V/s), amb l'estequiometria electrònica global de 0.7 electrons per molècula de producte de partida, Esquema I.3.



Esquema I.3

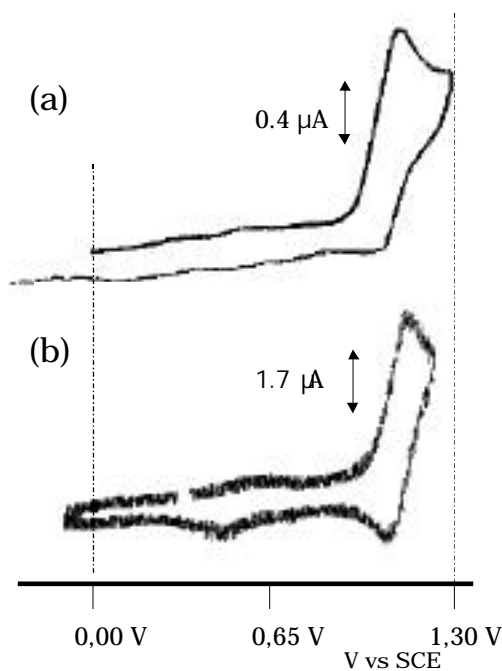


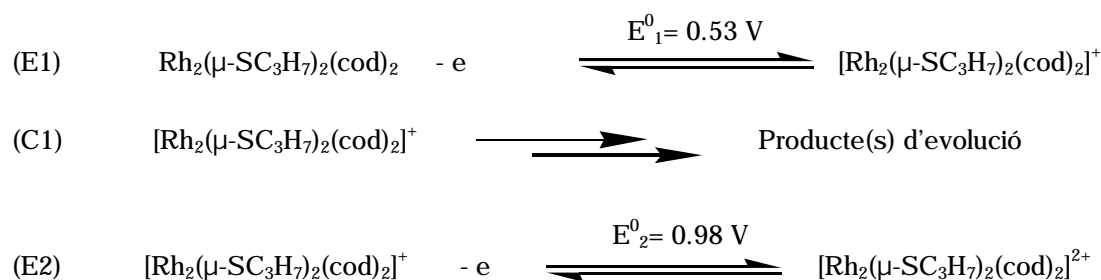
Figura I.6. Voltagrames del producte resultant de l'oxidació exhaustiva d'una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ (a) $1.14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, voltagrama a 0.1 V/s. (b) $2.40 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, voltagrama a 1 V/s, $E_5^0 = 1.10 \text{ V}$.

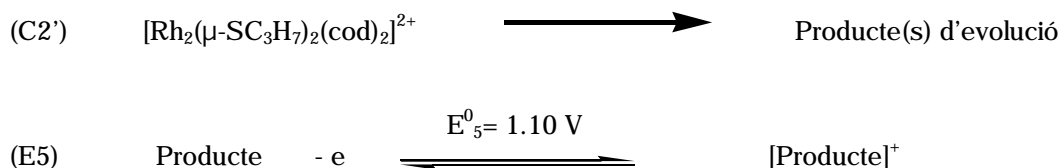
I.1.2.1. Característiques de la transferència electrònica (oxidació) del producte d'oxidació exhaustiva

En augmentar la velocitat d'escombrat l'ona guanya reversibilitat, Figura I.6.b, $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$. Entre 0.1 i 50 V/s la variació del potencial de pic respecte el logaritme de la velocitat d'escombrat és de 58 mV/unitat logarítmica. En escombrar cap a potencials negatius s'observa un pic de reducció a -1.65 V (no es mostra a la figura) que, en tornar cap a potencials positius, fa créixer un senyal al mateix potencial que el corresponent a la primera ona del producte de partida, $E_{p1} = 0.56 \text{ V}$ (a 0.1 V/s).

En aplicar un potencial de 1.2 V després de la primera electròlisi, i deixar circular la quantitat de càrrega equivalent a 1 electró (comptat respecte l'alçada de l'ona corresponent a $E^0_1 = 0.53 \text{ V}$), el voltograma resultant no mostra la total desaparició del senyal amb $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$ indicant un procés complex associat a la transferència electrònica.

Cal notar que fins aquest punt hem descrit 3 senyals anòdics diferents, corresponents a 3 espècies diferents. Dos d'ells apareixen en el voltograma de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, a $E^0_1 = 0.53$ i $E^0_2 = 0.98 \text{ V}$, i corresponen, respectivament, a l'oxidació del producte de partida (E1) i al catió electrogenerat (E2) sense que entre un i altre procés de transferència electrònica hagi hagut una reacció química. Un tercer senyal, amb $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$, que correspon a l'oxidació producte d'evolució química a temps llarg del producte monooxidat, Esquema I.4.





Esquema I.4

I.1.3. Espectro-electroquímica

Atès que $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ és cromòfor en l'espectre d'absorció UV-Visible i l'etapa química, C1, Esquema I.4, associada a la transferència electrònica, E1, té lloc a temps relativament llarg, l'evolució pot ser seguida pel sistema híbrid espectro-electroquímic OTTLE descrit en la Part Experimental (Part IV) i ampliat en l'annex 3.

L'espectro-voltagrama a 0.1 V/s en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$ en l'escombrat cíclic de 0.0 a 0.7 a 0.0 V (potencials vs Ag/AgCl), es mostra en la Figura I.7 en la versió en dues dimensions (densitat òptica vs longitud d'ona) i en la Figura I.8 en la versió en 3 dimensions (densitat òptica, longitud d'ona, temps (o potencial) des de l'inici de l'escombrat). S'observa com la banda de transferència de càrrega a 425 nm perd intensitat en assolir-se el potencial al que s'oxida el producte de partida, E1, per a generar una nova espècie cromòfora a 668 nm. Aquest darrer cromòfor ($\lambda = 668 \text{ nm}$) evoluciona en el temps per a donar una espècie que absorbeix amb un màxim a $\lambda = 370 \text{ nm}$, acompanyada per un senyal més suau (espatlla) a 545 nm. Aquesta nova espècie no ha estat detectada en els experiments amb la cel·la de voltametria cíclica convencional i la seva aparició en l'escombrat a 0.1 V/s indica que l'evolució del catió electrogenerat és lleugerament més ràpida en les condicions de treball de la cel·la OTTLE. L'experiment té lloc a temperatura ambient.

$E \text{ (vs Ag/AgCl)} = E \text{ (vs SCE)} - 0.045 \text{ V.}$ ⁶²

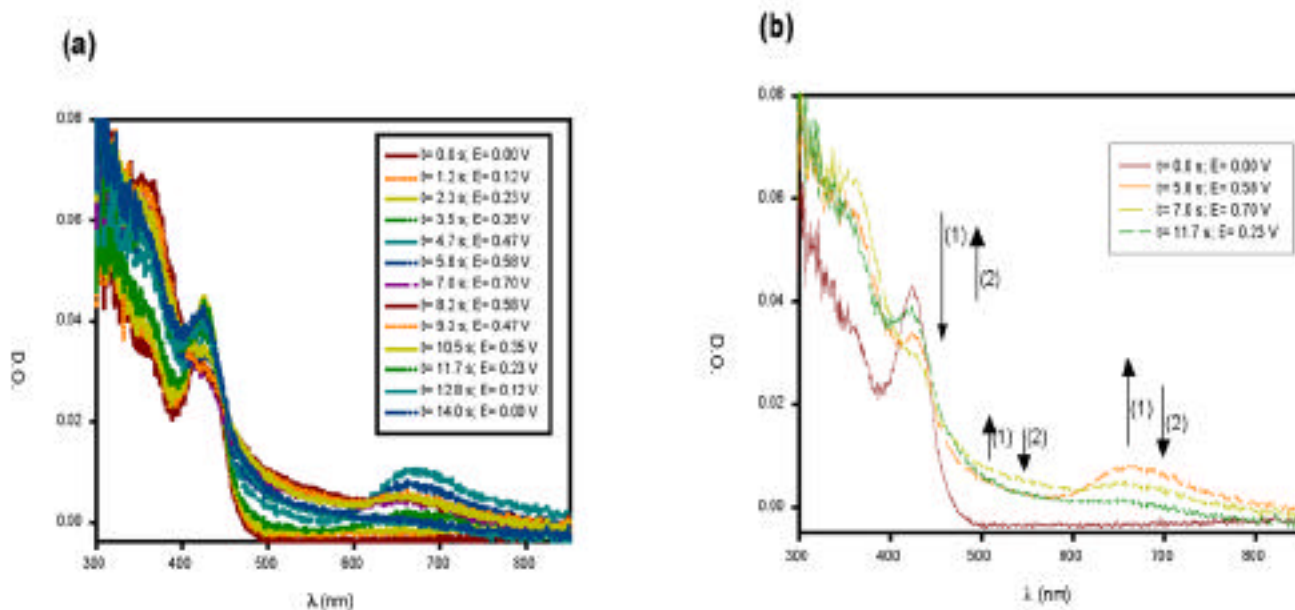
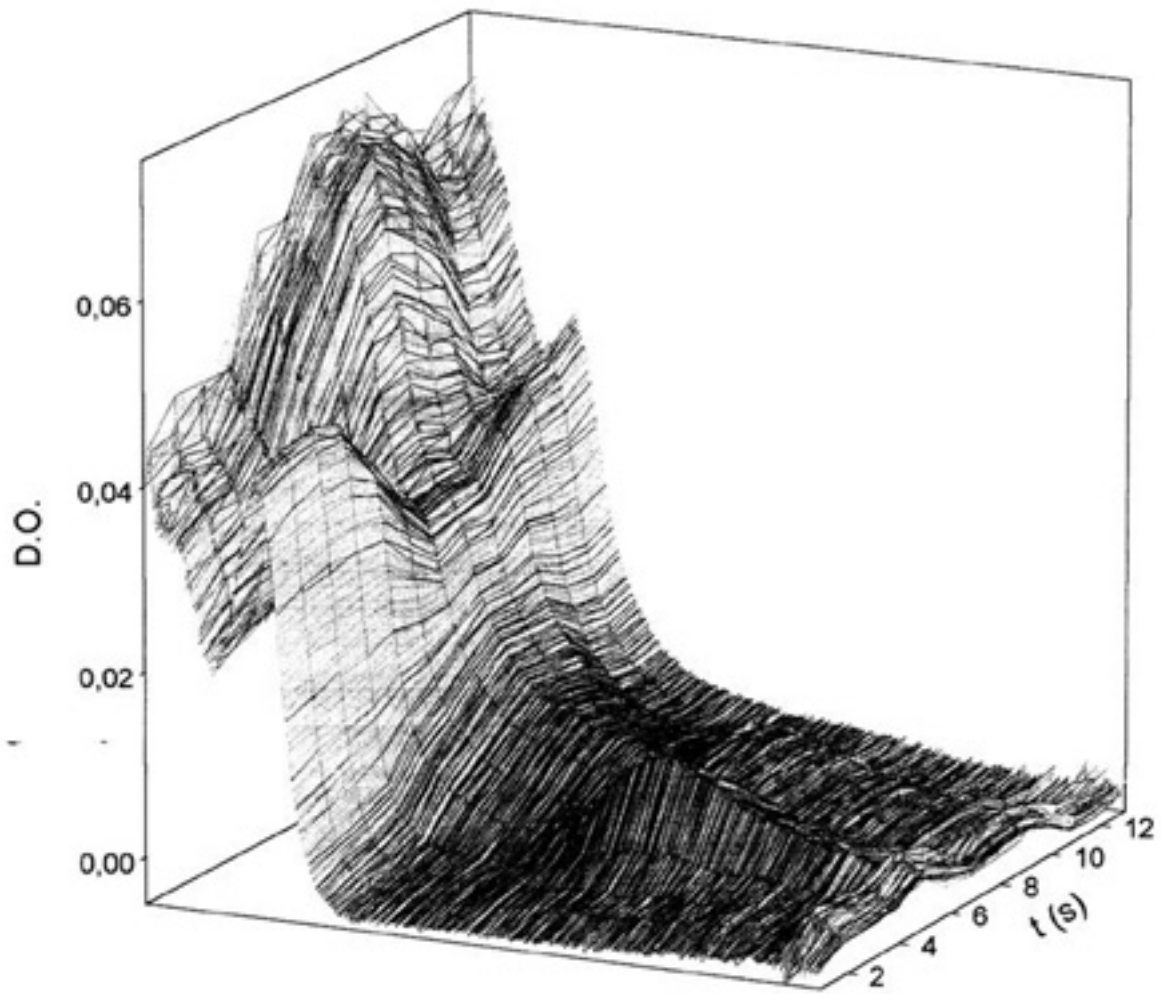


Figura 1.7. (a) Espectres UV-Visible durant l'escombrat voltamètric a 0.1 V/s. Escombrat: 0.00 a 0.70 a 0.00 V. (b) Detall amb alguns espectres escollits. Concentració: $2 \cdot 10^{-4}$ M. Medi: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.2$ M TBAPF₆. (V vs Ag/AgCl).

La versió en tres dimensions del mateix voltograma, Figura 1.8, inclou el temps (potencial) en un dels eixos i permet una visió clara del procés: en assolir el potencial corresponent a la primera ona, $E^0_1 = 0.53$ V, desapareix el senyal característic del producte de partida ($\lambda = 425$ nm) i creix la banda a energies menors (668 nm). Aquest és un intermedi de vida curta, i desapareix a mesura que creix el doble senyal a 370 i 545 nm. L'escombrat cíclic regenera parcialment l'espectre inicial.



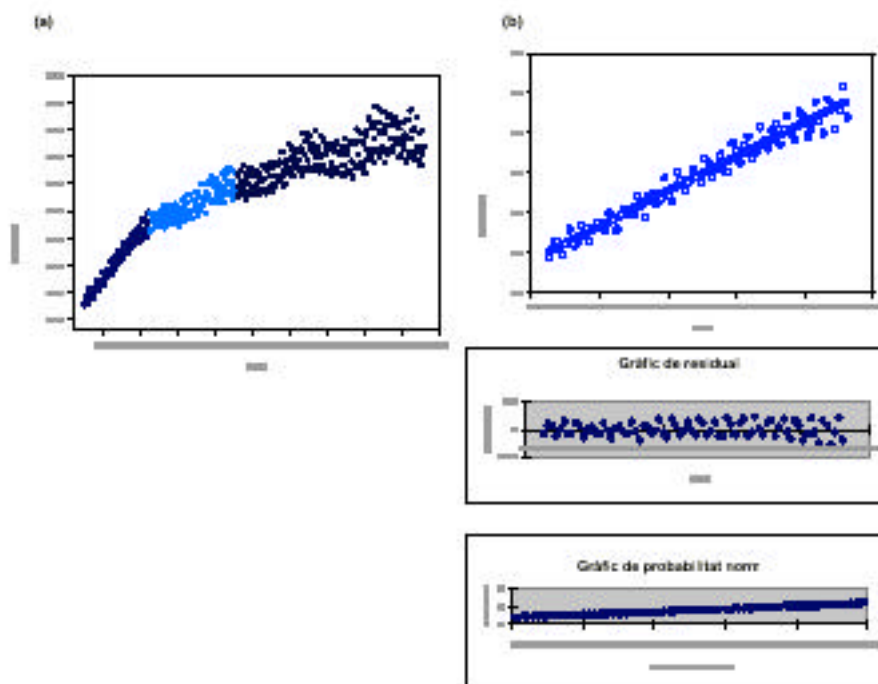


Figura I.9. (a) Representació de $-\ln \text{D.O.}$ vs temps. Entre dos punts consecutius transcorren 5.6 ms. (b) Detall del gràfic i ajust corresponent a la primera zona de comportament lineal.

$-\ln \text{DO} = 2.33 + 1.72 \cdot \text{temps}$ ($r^2 = 0.95$). Dissolvent: CH_2Cl_2 amb 0.2 M TBAPF_6 . Concentració: $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Si durant 5 segons es manté el potencial a 0.7 V (vs Ag/AgCl) i es mesura la caiguda de la intensitat de la banda a $\lambda = 668$ nm, és a dir, es genera una quantitat del catió cromòfor a aquesta longitud d'ona per mesurar-ne l'evolució, es poden obtenir dades quantitatives de la cinètica del pas químic associat a la transferència electrònica (C1). La representació de $-\ln (\text{D.O.})^*$ vs temps, Figura I.9.b, mostra un primer tram de linealitat corresponent a un procés de primer ordre

* $-\ln$ de unitats arbitràries d'absorbància.

amb $k_1 = 1.7 \text{ s}^{-1}$. L'evolució de primer ordre es veu afectada per un altre procés operatiu a partir de 1.1 segons de deixar d'aplicar potencial, Figura I.9.a.

L'espectro-voltagrama a 0.1 V/s augmentant l'amplitud de l'escombrat, de 0.20 a 1.40 V a 0.20 V (vs Ag/AgCl), mostra una evolució similar en els espectres, Figura I.10. En augmentar l'amplitud d'escombrat a la mateixa velocitat es deixa més temps abans d'iniciar l'escombrat de tornada que es tradueix en una millor definició de la banda a 545 nm. L'evolució 668 nm \longrightarrow 370, 545 nm és isosbètica en l'escombrat d'anada, l'evolució 425 nm \longrightarrow 370, 545 nm no ho és.

L'estudi espectro-electroquímic aporta quatre dades clau en l'estudi del mecanisme associat a la transferència electrònica: (1) el substrat monocatiònic generat en E1 és cromòfor a longituds d'ona majors (668 nm) que la del substrat de partida (425 nm), (2) el cromòfor a 668 nm evoluciona per una etapa de primer ordre, C1, amb una constant de velocitat de 1.7 s^{-1} a un producte, també cromòfor, a 370 i 545 nm. Aquest darrer no apareix en les condicions de treball de voltametria cíclica convencional, ja que queda fora d'escala de temps. El correspondria un potencial E^0_3 , E3 en l'Esquema I.5. Aquesta espècie és un nou intermedi que evolucionarà, a temps d'oxidació exhaustiva, fins el substrat electroactiu a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$, (3) el canvi en el pendent del gràfic del logaritme neperià de la densitat òptica versus temps, Figura I.9.a., indica una cinètica complexa a temps majors: l'evolució ha de continuar, C2 + C3, ja fora de temps de l'experiment espectro-electroquímic, fins el producte no cromòfor electroactiu amb $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$.

Les dades exposades fins aquest punt s'ajusten a la seqüència d'etapes de l'Esquema I.5.

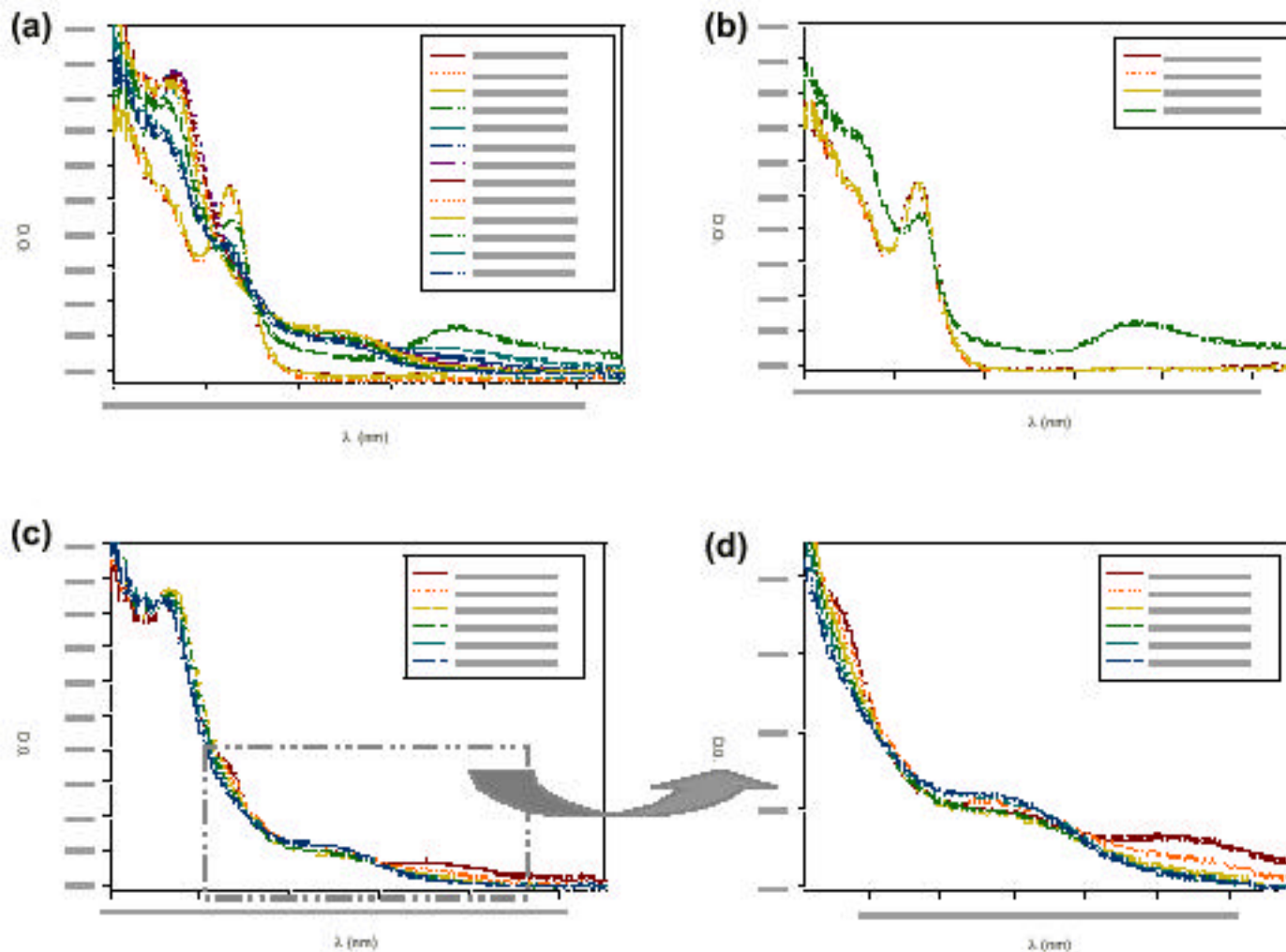
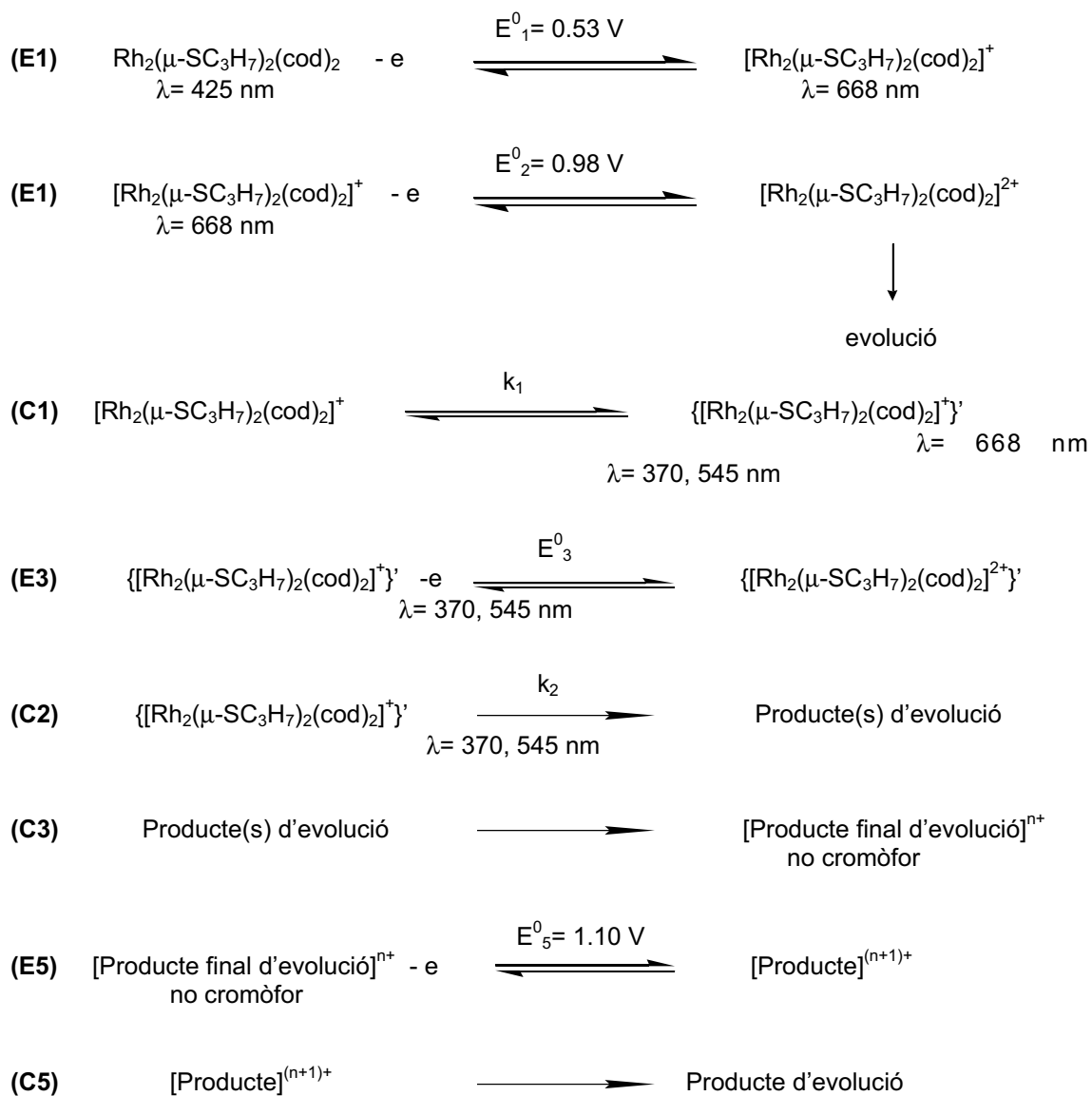


Figura I.10. Espectrovoltagrames en l'escombrat a 0.1 V/s. Amplitud d'escombrat: 0.20 a 1.40 a 0.20 V. **(a)** Espectres cada 2 s en l'escombrat cíclic **(b)** Alguns espectres seleccionats de l'escombrat en la direcció dels potencials positius, **(c)** Espectres de $t = 10.0$ s (1.00 V) a $t = 20.0$ s (0.60 V). **(d)** Ampliació de c.. Els potencials són vs. Ag/AgCl. Disolvent: CH_2Cl_2 amb 0.2 M TBAPF₆. Concentració: $2 \cdot 10^{-4}$ M.



Esquema I.5

I.1.4. Oxidació química

I.1.4.0. Introducció

L'evolució química del substrat monooxidat consta de més d'un pas en una seqüència cinètica complexa. Així, es fa necessària la caracterització del

producte final d'evolució anòdica per tal d'argumentar una assignació d'espècies en el mecanisme.

A priori es poden pensar dues alternatives per aconseguir-ho: La primera opció és l'oxidació exhaustiva a potencial controlat (coulombimetria o electròlisi), una oxidació heterogènia preparativa en la que l'evolució a temps llargs porta al producte desitjat. Aquesta opció presenta un problema pràctic no resolt: la separació de la sal de fons del catió resultant, producte d'evolució anòdica (la relació entre la concentració de sal i la de producte a separar és de l'ordre de 100 a 1). La segona opció és la reacció redox en fase homogènia amb un agent oxidant que ha de complir dos requisits: (1) No intervenir 'químicament' (és a dir, que mimetitzi el resultat que ens dona l'elèctrode) i (2) que evolucioni envers la seva reducció cap a un producte que sigui possible separar. Com a agent oxidant hem escollit una sal de diazoni, $\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ (tetrafluoroborat de 4-nitrobenzediazoni), els productes de reducció de la qual no han de presentar problemes de separació,^{65a,b,c} i conscients de la possibilitat d'obtenir el producte d'arildiazonidació.^{65d}

I.1.4.1. Reacció de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ amb $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ (1:0.7)

Un baló Schlenk conté 125 mg ($2.2 \cdot 10^{-4}$ mols) de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en atmosfera de N_2 (baló 1), es dissol en 15 ml de THF saturat de N_2 . Aquest baló porta acoblat un embut d'addició en atmosfera inert. Un segon baló Schlenk conté 35.6 mg ($1.5 \cdot 10^{-4}$ mols) de $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ (0.7 mols de sal de diazoni per mol de compost bimetàl·lic) en atmosfera de N_2 , es dissolen en 20 ml de THF (baló 2). S'addiciona amb cànula el contingut del baló 2 al dipòsit de l'embut d'addició i es procedeix a l'addició, gota a gota i en agitació, de la dissolució d'agent oxidant sobre la dissolució de substrat bimetàl·lic (baló 1). S'observa un canvi de color de groc a un color caoba, que cal atribuir al derivat nitroaromàtic resultant. Es deixa la mescla 30 minuts en agitació. S'evapora el dissolvent, es renta el residu sòlid amb hexà, es redissol en la mínima quantitat de THF, s'afegeix hexà formant dues fases i es deixa homogeneïtzar la mescla

per difusió en fred (-20°C). En tot moment s'ha mantingut l'atmosfera anaeròbia. Precipita un sòlid cristal·lí de color groc.

I.1.4.2. Anàlisi del producte d'oxidació química i elucidació estructural

El producte obtingut per la reacció descrita en el paràgraf anterior es caracteritza per UV-Visible, anàlisi elemental, RMN, Raigs X i voltametria cíclica.

L'espectre UV-Vis en 1,2-dicloretà d'una dissolució d'aquest sòlid no mostra senyal a $\lambda > 300$ nm, d'acord amb l'UV de la dissolució resultant de l'oxidació electroquímica exhaustiva.

L'anàlisi elemental del producte de la reacció descrita resulta coherent amb la formulació de l'espècie trimetàl·lica $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$, Taula I.3.

	%C	%H	%S
Obtingut	40.67	5.78	7.53
Calculat per			
$[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$	41.40	5.79	7.37

Taula I.3. Anàlisi elemental de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$

L'espectre ^1H -RMN a 250 MHz en CDCl_3 , mostra un únic senyal olefínic del cod a 4.61 ppm respecte els 4.16 ppm observats pel producte bimetàl·lic de partida. En l'espectre ^{13}C els carbonis del doble enllaç es desplacen a 81.50 respecte els 78.98 ppm del substrat bimetàl·lic.

^1H -RMN: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 0.91 (6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^tJ_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 1.34 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 2.15 (12H, CH_2 de cod, quadruplet $J = 8.0$ Hz), 2.37 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 2.55-2.59 (12H, CH_2 de cod, m), 4.61 (12H, =CH de cod, s).

^{13}C -RMN: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 13.91 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.91 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.90- 29.65 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.20 (CH_2 de cod), 81.50 (=CH de cod, $J^{13}\text{C}-^{109}\text{Rh} = 47.5$ Hz).

Per tal d'assegurar l'estequiometria i l'absència de processos paral·lels, s'ha realitzat el següent experiment: Un tub de RMN conté 19.3 mg ($3.4 \cdot 10^{-5}$ mols) de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$. Es dissol en 1 ml de THF deuterat, el senyal de cod olefínic és centrada a 4.16 ppm. L'addició de 2.2 mg (0.28 mols/ mol de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$) de $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$, comporta, en l'espectre ^1H -RMN, una disminució de l'àrea del pic a 4.16 ppm i el creixement del senyal a 4.61 ppm corresponent al catió trimetàl·lic, Figura I.10. No s'observa cap altra senyal olefínic de cod en l'espectre. L'addició de 5.2 mg (0.65 mols/ mol de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$) comporta la pràctica desaparició del producte inicial. El creixement del senyal a 4.61 ppm (trimetàl·lic) és consistent amb la desaparició del senyal a 4.16 ppm (bimetàl·lic) i es corrobora l'estequiometria de 3 mols de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ per 2 mols d'agent oxidant. No s'observa cap altre senyal de cod en dissolució. S'ha mantingut l'atmosfera inert en tot moment.

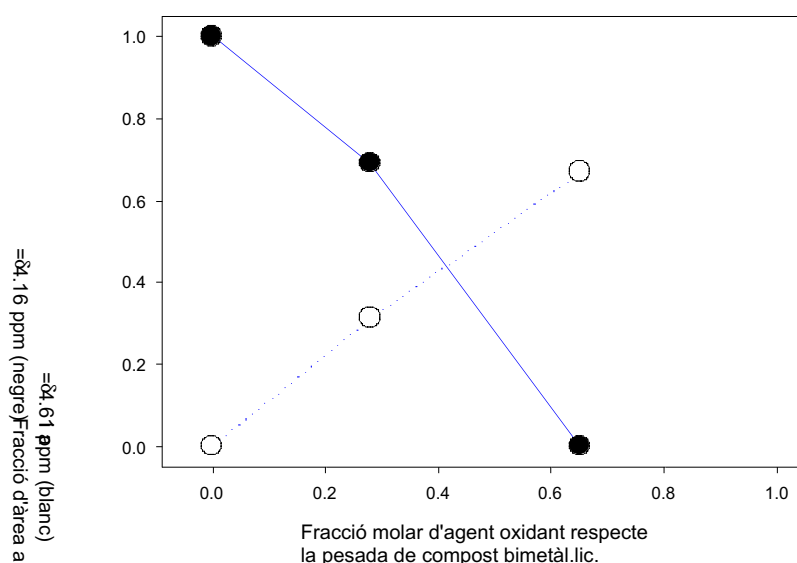


Figura I.10. Càlcul de l'estequiometria a partir de l'àrea de pic. L'addició de 0.7 mols d'agent oxidant comporta la desaparició del senyal a 4.16 ppm i l'aparició i creixement del senyal a 4.61 ppm. No s'observa cap altre senyal olefínic de cod en l'espectre.