

I.1.4.2.1. Caracterització de l'estructura de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$

Els monocristalls resultants de la cristal·lització difracten els raigs X de manera que ha estat possible caracteritzar l'estructura, Figures I.11 i I.12. La Taula I.4 dóna algunes distàncies i angles d'enllaç seleccionats.

L'estructura cristal·lina consisteix en un empaquetament de ions discrets separats per contactes de Van der Waals normals, amb una molècula de dissolvent (THF) ocluida en la xarxa cristal·lina. L'àtom d'oxigen del THF no mostra una direcció preferent envers els centres metàl·lics, Figura I.12.

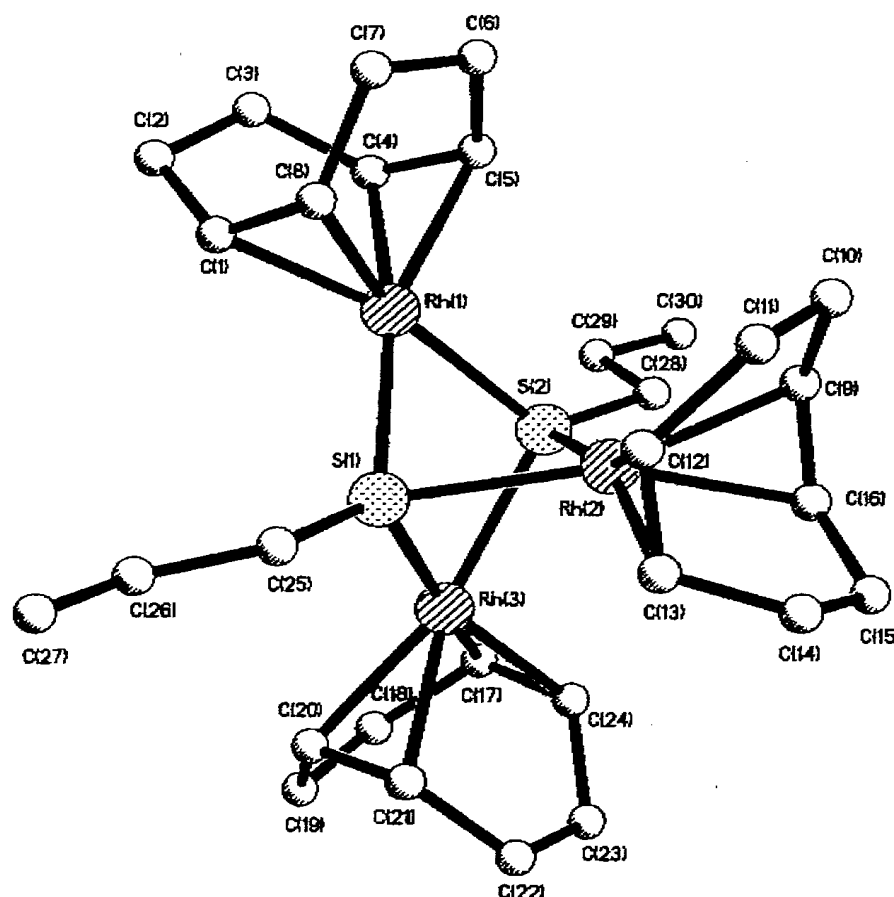


Figura I.11. $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$

El catió trimetàl·lic es constitueix en una disposició triangular dels àtoms de rodi i, centrats a cada pla del triangle, es troben els dos tiolats, triplement punts. Cada àtom de rodi completa la tetracoordinació enllaçat als dos dobles enllaços d'una molècula de cod. Si es considera el centre dels dobles enllaços de cada cod i els àtoms de sofre dels lligands tiolats, cada àtom de rodi té un entorn pla-quadrat lleugerament distorsionat. L'esquelet Rh_3S_2 apareix distorsionat respecte la simetria D_{3h} ideal, degut a una distància Rh-Rh més llarga que les altres dues, $d(\text{Rh}(1)\text{-Rh}(3)) = 3.583 \text{ \AA}$. Les altres dues distàncies intermetàl·liques, $d(\text{Rh}(1)\text{-Rh}(2)) = 3.044 \text{ \AA}$ i $d(\text{Rh}(2)\text{-Rh}(3)) = 3.056 \text{ \AA}$, són només lleugerament majors que les corresponents a l'espècie bimetal·lica neutre $\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{cod})_2$ (2.948 \AA)⁶⁶ i indiquen interaccions metall-metall febles.⁶⁷ Les distàncies Rh-Rh són més grans que les descrites per enllaços Rh-Rh.⁶⁸

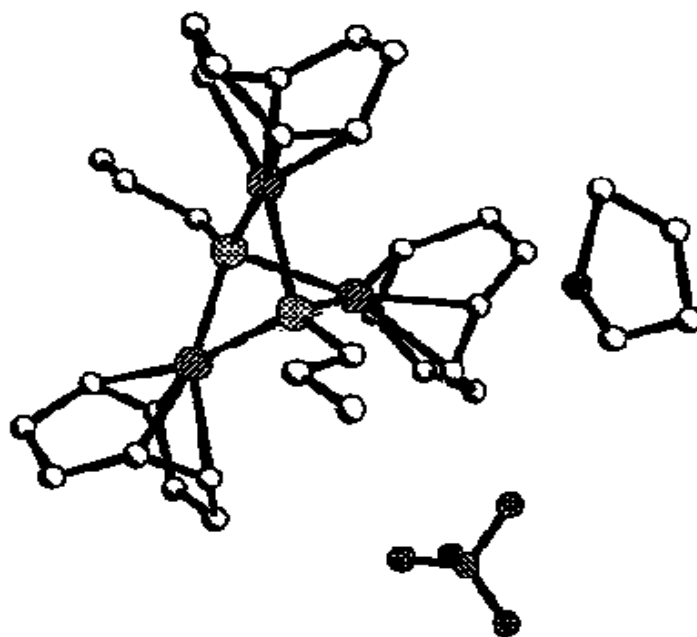


Figura I.12. $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4 \cdot \text{THF}$ Paràmetres del cristall i refinament de l'estructura: Dimensions de la cel·la: $a = 11.093 \text{ \AA}$, $b = 16.255 \text{ \AA}$, $c = 19.418 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.759^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3.886 \text{ \AA}^3$. Coeficient d'absorció: 1.411 mm^{-1} . Mida del cristall: $0.50 \times 0.40 \times 0.10 \text{ mm}$. $T = 298 \text{ K}$. Sistema cristal·lí: monoclínic. Grup espacial: Cc.

Les distàncies Rh-S són dins del rang de 2.323 a 2.365 Å, ben comparables als 2.349 Å de mitjana corresponents a l'espècie bimetàl·lica neutra $\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{cod})_2$.⁶⁶

Distàncies d'enllaç	(Å)	Angles	(°)
Rh(1)-Rh(2)	3.044	Rh(1)-Rh(2)-Rh(3)	71.95
Rh(2)-Rh(3)	3.056	Rh(2)-S(1)-Rh(1)	81.40
Rh(1)-Rh(3)	3.583	Rh(2)-S(1)-Rh(3)	81.60
Rh(1)-S(1)	2.345	Rh(2)-S(2)-Rh(3)	81.80
Rh(2)-S(2)	2.325	Rh(2)-S(2)-Rh(1)	80.94
Rh(3)-S(2)	2.342	Rh(1)-S(1)-Rh(3)	99.37
Rh(1)-S(2)	2.365	Rh(3)-S(2)-Rh(1)	99.13
Rh(2)-S(1)	2.323	S(1)-Rh(2)-Rh(3)	49.65
Rh(3)-S(1)	2.354	S(2)-Rh(2)-Rh(3)	49.35
Rh(1)-C(1)	2.116	S(2)-Rh(3)-Rh(2)	48.85
Rh(1)-C(5)	2.125	S(1)-Rh(3)-Rh(2)	48.75
Rh(1)-C(8)	2.122	C(1)-Rh(1)-C(8)	38.5
Rh(1)-C(4)	2.165	C(5)-Rh(1)-C(4)	37.2
Rh(2)-C(12)	2.142	C(12)-Rh(2)-C(13)	35.8
Rh(2)-C(13)	2.170	C(9)-Rh(2)-C(16)	37.8
Rh(2)-C(9)	2.106	C(24)-Rh(3)-C(17)	37.7
Rh(2)-C(16)	2.121	C(20)-Rh(3)-C(21)	38.6
Rh(3)-C(17)	2.140	C(25)-S(1)-Rh(1)	126.2
Rh(3)-C(24)	2.136	C(25)-S(1)-Rh(2)	121.2
Rh(3)-C(21)	2.126	C(25)-S(1)-Rh(3)	129.8
Rh(3)-C(20)	2.121		
S(1)-C(25)	1.810		
S(2)-C(28)	1.825		
C(1)-C(8)	1.40		
C(4)-C(5)	1.37		
C(17)-C(24)	1.380		
C(20)-C(21)	1.405		
C(12)-C(13)	1.32		
C(9)-C(16)	1.369		

Taula I.4. Selecció d'angles i distàncies d'enllaç.

Segons la descripció estructural, no hi ha enllaç metall-metall en aquest substrat. El catió pot ser descrit com un agregat format per tres unitats plaquadrades de rodi(I) compartint dos tiolats triplement ponts.

La distància d'enllaç C=C del cod és 1.374 Å de mitjana. El parell de distàncies C=C més curtes correspon al centre Rh(2), el qual manté la distància intermetàl·lica amb Rh(1) i Rh(3) al voltant dels 3.0 Å. Per Rh(2) també són més curtes les distàncies Rh-S.

L'angle Rh-S-Rh presenta diferències significatives que poden influir en l'entorn dels àtoms de rodi. Així, els angles Rh(2)-S(1,2)-Rh(1,3) varien entre 80.94 i 81.80°, mentre que per els angles Rh(1)-S(1)-Rh(3) i Rh(3)-S(2)-Rh(1) aquest valor s'eleva a 99.37 i 99.13° respectivament. L'angle Rh-S-Rh mig per l'espècie bimetal·lica neutra $\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{cod})_2$ és 77.8°, proper als angles Rh(2)-S(1,2)-Rh(1,3).

Les distàncies i angles d'enllaç mostren al centre Rh(2) en un entorn significativament diferent a Rh(1) i Rh(3). Les dades de RMN a temperatura ambient suggereixen que, en dissolució, els tres centres metàl·lics intercanvien aquesta posició a través d'un equilibri fluxional.

L'estructura de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_5)_2(\text{cod})_3]^+$, seguint un procés de síntesi alternatiu a l'electroquímic, ha estat publicada per Oro i col·laboradors.⁶⁹

I.1.4.2.2. Comportament electroquímic de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$

El voltagrama a 0.1 V/s en 1,2-dicloretoà/TBAPF₆ d'una dissolució de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$ es presenta en la Figura 1.13. A l'únic senyal observat li correspon un $E_p = 1.13$ V. És irreversible amb $\Delta E_{p1/2} = 80$ mV, $n = 1.0$. Allargant l'escombrat en la direcció dels potencials negatius apareix un senyal de reducció a -1.65 V (no apareix a la figura) que té com a tornada, en un segon cicle d'escombrat anòdic, un pic al mateix potencial que el producte de partida.

El voltagrama del producte d'oxidació electroquímica exhaustiva i el d'oxidació química caracteritzat mostren un únic senyal, al mateix potencial i

característiques de pic, indicant que es tracta del mateix producte amb $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$.

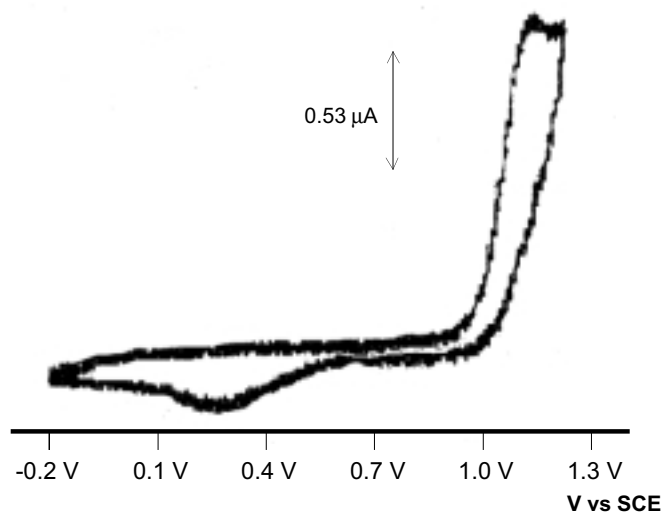


Figura I.13. Voltagrama en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 de $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$. Concentració: $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. 0.1 V/s .

I.5. Senyals a valors de potencial majors de 1.2 V

El voltagrama de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en ampliar l'escombrat fins 2.2 V vs SCE, Figura I.14.a. mostra un senyal anòdic a valors més positius, 1.9 V , irreversible i bielectrònic, corresponent probablement a l'oxidació dels tiolats pont. La tornada del voltagrama mostra la presència de quatre senyals de reducció a $E_p = 0.6 \text{ V}$, -0.1 V , -0.7 V i -1.7 V , corresponents a la reducció de quatre productes d'evolució en diferents estadis del mecanisme. El senyal a -1.65 V correspon a la reducció del catió trimetàl·lic format.

En successius cicles en l'escombrat a 5 V/s de -1.80 a 2.20 a -1.80 V , Figura I.14.b, s'observa l'aparició i creixement del senyal a potencials més positius de la segona ona ($E_p = 1.4 \text{ V}$), que implica la desaparició dels senyals anòdics de les espècies bimetal·liques, E^0_1 , E^0_2 . Aquest senyal correspon a

l'oxidació del producte d'evolució de $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$, intermedi per a la formació del catió trimetàl·lic. S'observa, residual, un senyal a potencials intermedis entre E^0_1 i E^0_2 , 0.73 V, assignable a l'oxidació E3 de l'Esquema I.5.

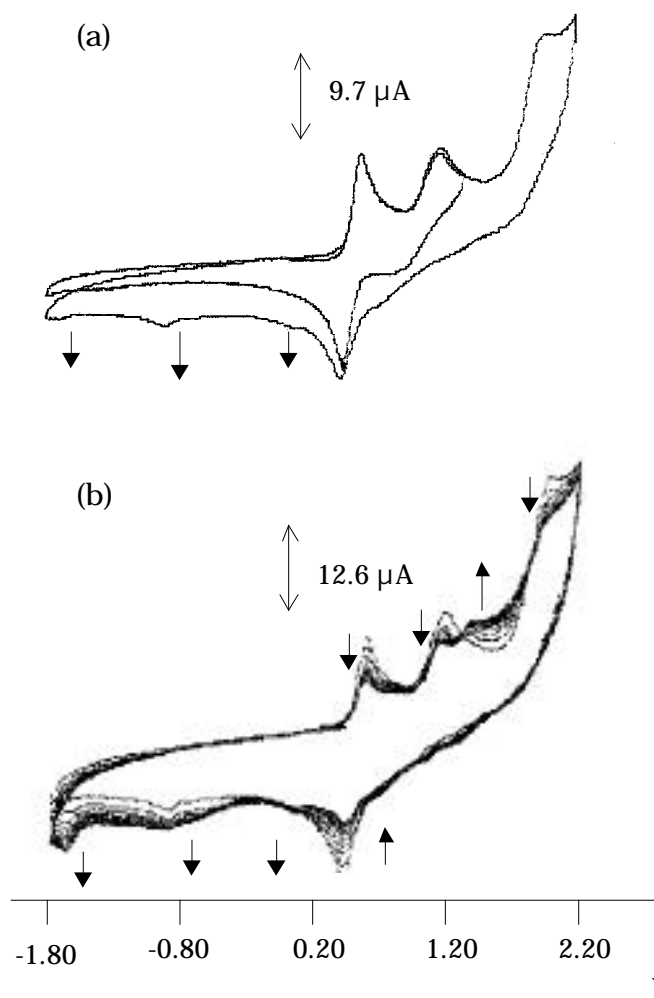


Figura I.14. Voltagrames d'una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 en varis cicles a (a) 3 V/s. 2 cicles: -1.80 a 1.30 a -1.80 a 2.20 a -1.80 V, i (b) 5 V/s. Ciclant l'escombrat: -1.80 a 2.20 a -1.80 V. Concentració: $1.90 \cdot 10^{-3}$ M.

I.1.6. Discussió

Les dades disponibles a la bibliografia indiquen que $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ adoptarà preferentment la conformació *syn-endo* en l'estructura cristal·lina.^{66, 35c} L'espectre de RMN en CD_2Cl_2 a temperatura ambient mostra que el substrat presenta en dissolució l'equilibri conformacional clàssic^{37, 38, 39} dels compostos $\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{cod})_2$ (M= Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II)) representat en la Figura 0.4 de la Introducció. El voltograma en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 mostra una única ona a valors potencial corresponents a l'oxidació del substrat neutre, indicant que l'equilibri conformacional no s'observa a temps d'escombrat. Per les característiques del dissolvent (baixa constant dielèctrica, molt baixa capacitat donadora) i la sal de fons (PF_6^- és un anió de feble nucleofilitat) escollits per a fer l'estudi, és d'esperar que la transferència electrònica tingui lloc en la conformació *syn-endo* del substrat bimetal·lic de partida.

L'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ té lloc a $E^0_1 = 0.53$ V vs SCE, etapa E1 de l'Esquema I.6. És un procés monoelectrònic i reversible centrat sobre els centres metàl·lics i amb control per la difusió pura (DO). La transferència electrònica és lenta, $k_s = 1.7 \cdot 10^{-2}$ cm s^{-1} , indicant, en absència d'efectes del medi, una important (però reversible) variació en angles i distàncies d'enllaç durant la reacció electròdica. L'espectre d'absorció UV-Visible del catió electrogenerat, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$, presenta un desplaçament del senyal característic fins a $\lambda = 668$ nm, resultant un desplaçament a menors energies respecte els $\lambda = 425$ nm del corresponent al producte de partida, d'acord amb la major acidesa dels centres metàl·lics en el catió. El caràcter monoelectrònic de la transferència electrònica, la reversibilitat que presenta, el valor baix de k_s i el desplaçament de la banda característica en l'espectre UV-Visible a menors energies són coherents amb una disminució de la distància intermetal·lica durant la reacció electròdica. La diferència entre E^0_1 i E^0_2 és suficientment gran com per a pensar en una important deslocalització de la càrrega entre ambdós centres metàl·lics.* Es genera, per tant, un compost de valència mixta Rh(I)Rh(II), i, atès que el substrat és totalment simètric, ambdós centres

* $k_c > 10^6$, on $k_c = \exp\{(E^0_2 - E^0_1) \cdot F / (R \cdot T)\}$.⁷⁰

metàl·lics han de resultar indistingibles electrònicament, designarem com $d^{7.5}d^{7.5}$ el catió electrogenerat.

$[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ s'oxida monoelectrònicament a $E^0_2 = 0.98$ V per a generar el dicatió $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^{2+}$ (d^7d^7) mitjançant una transferència electrònica E2, $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4}$ cm s^{-1} , amb $k_s(E2) < k_s(E1)$. Un valor de k_s menor s'ha de llegir com un major canvi estructural associat a la reacció electròica. Els voltatges a velocitats menors de 0.1 V/s mostren pèrdua de reversibilitat, indicant que el dicatió no es manté estable en dissolució.

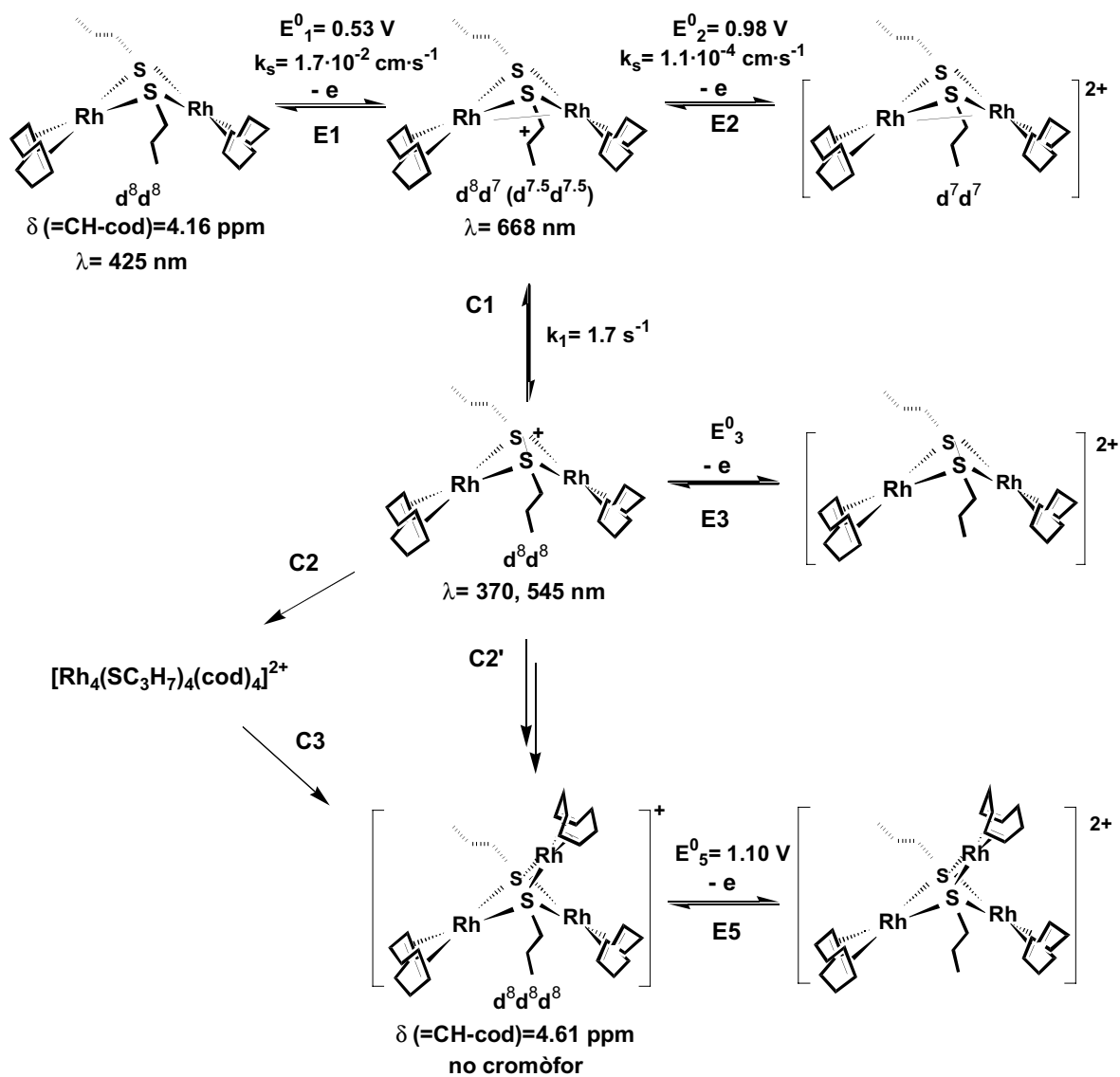
El catió electrogenerat, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ ($d^{7.5}d^{7.5}$) evoluciona, C1, ja fora de la finestra de temps de la voltametria cíclica ($t \geq 2$ s) en les condicions de treball. Aquest temps es redueix lleugerament en les condicions de treball utilitzades en el sistema OTTLE en CH_2Cl_2 , on es detecta el producte d'evolució, $k_1 = 1.7$ s^{-1} , $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ (d^8d^8). Aquest catió presenta la banda característica a $\lambda = 370$ nm i una espatlla centrada a 545 nm.

En la discussió global de la Part I s'assigna la banda característica per cada substrat. Avancem que el catió formulat com $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ (d^8d^8), és el resultat d'un procés de redox interna: els ponts s'oxiden, els centres metàl·lics es redueixen. Aquesta assignació es mostra coherent amb el desplaçament de la banda característica a energies majors que les del substrat de partida (370 nm i una espatlla a 545 nm). És d'esperar, en base a la posició de la banda característica en l'espectre UV-Visible, que aquest substrat s'oxidi a potencials menys positius, E^0_3 , que el catió directament electrogenerat, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ ($d^{7.5}d^{7.5}$), $E^0_2 = 0.98$ V.

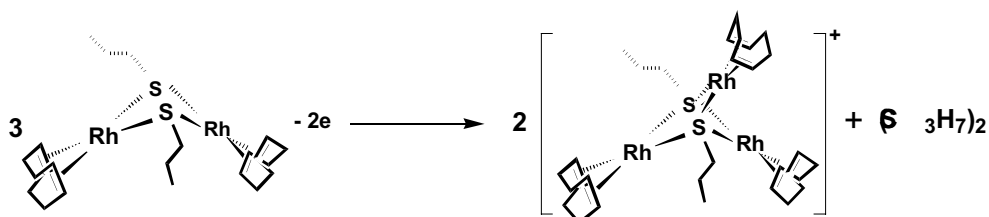
$([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ (d^8d^8) evoluciona a temps llarg i mitjançant un mecanisme complex, C2, fins el catió trimetàl·lic estable $[\text{Rh}_3(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ ($d^8d^8d^8$) que s'ha caracteritzat. L'estequiometria de la reacció global implica una estequiometria electrònica de $n = 2/3$ i l'alliberament d'una molècula de $(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$ per cada 3 molècules de producte de partida, Esquema I.7.

Cal notar que el procés global C2 inclou un intermedi, possiblement el producte de la dimerització del catió bimetàl·lic, que s'oxida al voltant de $E_p = 1.4$ V (5 V/s), prèvia formació del catió trimetàl·lic, segons mostren els

voltagrames multicíclics de la Figura I.14.b. Aquesta espècie s'acumula (cicles successius s'estabilitzen a una intensitat de l'ordre del 20% de l'ona monoelectrònica), i condueix a la formació del catió trimetàl·lic, $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$.



Esquema I.6



Esquema I.7.

$[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ s'oxida monoelectrònicament, E5, a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$, mostrant certa reversibilitat a $v \geq 1 \text{ V/s}$. Es tracta d'una transferència electrònica lenta en el marc d'un mecanisme EC, amb k_s comparable a la del substrat bimetal·lic de partida. L'oxidació a temps llarg assenjala un procés multielectrònic en aplicar $E_{ap} = 1.2 \text{ V}$: el producte d'evolució química del dicatió trimetal·lic electrogenerat condueix a la formació d'una espècie que s'oxida a un potencial menys positiu (o igual) a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$. $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ es redueix a $E_p = -1.65 \text{ V}$ (1 V/s) mostrant un comportament comparable al descrit per $[\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\text{L})_6]^{71}$. La reducció implica la regeneració del producte de partida, d'on es dedueix l'eliminació d'un fragment monometal·lic.* En aquest mateix sentit apunta l'estructura del monocristall de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$: un dels centres metal·lics es troba en un entorn prou diferent dels altres dos.

* L'addició d'un electró al LUMO de clusters triangulars de 48 electrons afebleix usualment l'esquelet trimetal·lic.⁷²

I.2. Comportament Electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$

I.2.0. Introducció

En aquest capítol es descriu l'oxidació electroquímica de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ prenent els resultats obtinguts pel compost anàleg de rodi com a referència comparativa.

Rh i Ir pertanyen al mateix grup de la taula periòdica i, en conseqüència, comparteixen bona part de les seves característiques químiques, per exemple, els dos presenten el mateix radi covalent,⁶⁸ ambdós formen complexos pla-quadrats en la fórmula $\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{cod})_2$ i és freqüent trobar compostos isoestructurals per ambdós metalls en la literatura.⁷³ És d'esperar, a priori, que el substrat amb $\text{M} = \text{Ir}$ mostri una major tendència a la interacció intermetàl·lica i un potencial d'oxidació menor en la primera transferència electrònica.⁷⁴ D'altra banda, compostos de Ir acostumen a presentar cinètiques més lentes que els anàlegs de Rh en reaccions comparables. A igualtat d'estructura cal esperar, en general, un mecanisme comparable per ambdós metalls, amb potencials lleugerament menys positius i constants cinètiques més lentes per les reaccions químiques acoblades al substrat amb $\text{M} = \text{Ir}$.*

Com el compost homòleg de Rh, el de Ir presenta una banda de transferència de càrrega característica, en aquest cas centrada a $\lambda = 480 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{màx}} = 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), desplaçada a energies menors respecte els $\lambda = 425 \text{ nm}$ si $\text{M} = \text{Rh}$. L'espectre de ^1H -RMN a temperatura ambient presenta un únic senyal de H del doble enllaç de cod a $\delta = 3.79 \text{ ppm}$ que, com en el cas del anàleg de Rh, interpretem com a indicatiu de fluxionalitat en dissolució.

* Les diferències entre ambdós metalls s'han d'explicar en base al caràcter més difós dels orbitals d de $\text{M} = \text{Ir}$ (tercera sèrie de transició) respecte $\text{M} = \text{Rh}$ (segona sèrie).^{73, 74}

$^1\text{H-RMN}$: 250 MHz (CDCl_3 , ppm): 0.90 (6H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^t\text{J}_{\text{H-H}} = 7.3$), 1.59 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 1.73 (8H, $\text{CH}_2\text{-cod}$, m), 2.14 (8H, $\text{CH}_2\text{-cod}$, m), 2.44 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, m), 3.79 (8H, $=\text{CH-cod}$, s).

I.2.1. Voltametria Cíclica

La Figura I.15.a presenta el voltagrama d'una dissolució de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 en escombrar cap a potencials positius a 0.1 V/s (-1.00 fins a 1.60 V). S'observa un primer senyal anòdic monoelectrònic, Figura I.15.c, amb $E_p = 0.53$ V, $E_{1/2} = 53$ mV, irreversible a 0.1 V/s, que, en augmentar la velocitat d'escombrat, Figura I.15.d, guanya reversibilitat, $E^0_1 = 0.54$ V.

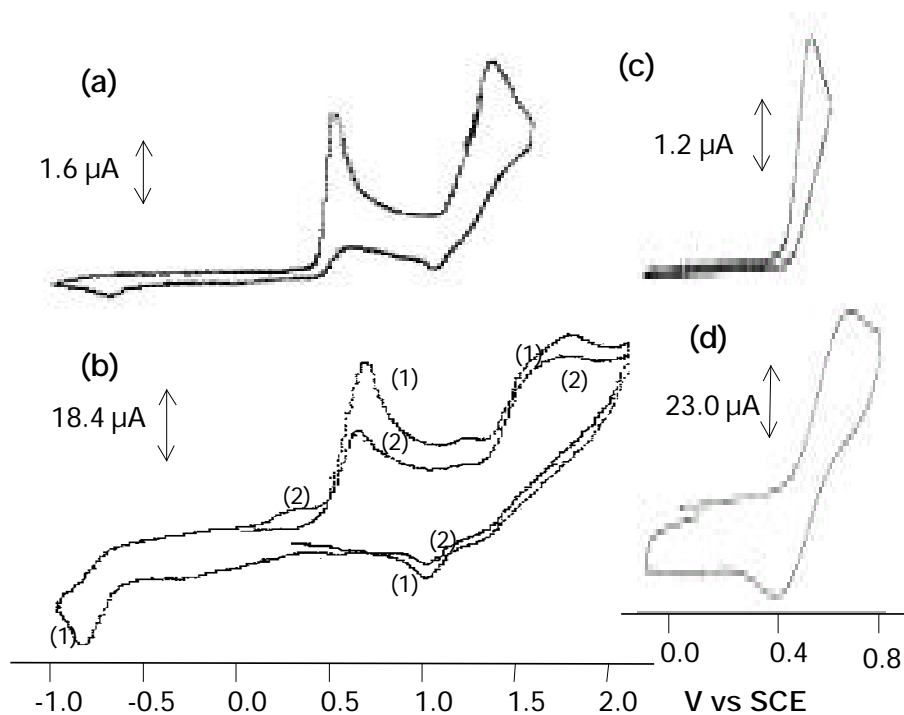


Figura I.15. Voltagrames de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 . (a) 0.1 V/s. Concentració: $4.08 \cdot 10^{-3}$ M. (b) 10 V/s. Concentració: $2.29 \cdot 10^{-3}$ M. (1) i (2) fan referència al primer i segon escombrat cíclic consecutiu. L'escombrat en (1) s'inicia a 0.00 V. (c) 0.1 V/s. Concentració: $4.08 \cdot 10^{-3}$ M. (d) 70 V/s. Concentració: $2.29 \cdot 10^{-3}$ M.

A valors de potencial més positius el voltograma mostra un senyal complex amb $E_p = 1.40$ V, Figura I.15.a. En augmentar la velocitat i l'amplitud d'escombrat, Figura I.15.b, apareix un senyal residual al voltant de $E_p = 1.1$ V, assignable temptativament a l'oxidació del catió bimetàl·lic corresponent. El senyal a $E_p = 1.4$ V, intermedi en l'etapa complexa C2' en el compost de Rh apareix desdoblada en aquest voltograma.

I.2.1.1. Paràmetres termodinàmics i cinètics de la primera transferència electrònica

La Taula I.5. recull els valors dels paràmetres de pic amb la velocitat d'escombrat en el rang de 0.1 a 90 V/s invertint el sentit d'escombrat immediatament després del primer pic anòdic.

Velocitat (V/s)	$E_{p,\text{anòdic}}(\text{V})$	$E_{p,\text{catòdic}}(\text{V})$	E^0 (V)	$\Delta E_{1/2}(\text{mV})$	α_Δ	n	n_{lenta}	Reversibilitat
0.1	0.53			53		0.9		
0.5	0.56			59		0.8		
1	0.58			68		0.7		
3	0.62			95	0.48		1.0	
5	0.63			106	0.43		1.0	
7	0.65			112	0.41		1.0	0.1
10	0.66			115	0.40		0.9	0.3
30	0.66	0.43	0.54	121	0.38		0.7	0.4
50	0.69	0.41	0.55	133	0.35		0.8	0.6
70	0.71	0.39	0.55	124	0.37		0.7	0.6
90	0.73	0.38	0.55	151	0.30		0.6	0.6

$\alpha_p = 0.42$

Taula I.5. Paràmetres de pic significatius a diferents velocitats d'escombrat. Concentració: $2.29 \cdot 10^{-3}$ M. T= 285K.

El valor del potencial mesurat és $E^0_1 = 0.54 \text{ V}$, 10 mV més positiu que el determinat per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$. Tenint en compte que 10 mV és l'error experimental en la mesura del potencial de pic la diferència el mesurat per $M = \text{Rh}$ no és significativa.

La relació de paràmetres de pic dels voltatges, Taula I.5., defineix dues zones de comportament diferenciat en funció de la velocitat d'escombrat, a $v < 3 \text{ V/s}$ i a $v \geq 3 \text{ V/s}$. Una primera comparació entre els paràmetres de pic anòdic amb el compost anàleg de Rh indica diferències en el rang de velocitats baixes ($< 3 \text{ V/s}$): ona irreversible, més estreta i potencial de pic depenent de la velocitat d'escombrat en el cas de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, característiques que indiquen que el control del procés global ve regit per la presència d'una etapa química associada al procés electròdic. A velocitats d'escombrat majors de 3 V/s aproximadament, la variació dels paràmetres de pic tendeix a un comportament comparable al descrit per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ a velocitats altes: una transferència electrònica lenta sense procés químic associat.

El potencial de pic anòdic augmenta de forma aproximadament lineal amb el logaritme de la velocitat ($\partial E_p / \partial \log v$) = 67 mV, Figura 1.16. Un pendent de 65 mV amb una ona irreversible descriu un mecanisme EC amb transferència electrònica lenta, d'on ($\partial E_p / \partial \log v$) = $(1.15/\alpha_p) \cdot (RT/F) = 28/\alpha_p = 67 \text{ mV}$, $\alpha_p = 0.42$. En aquestes condicions el potencial de pic depèn de la constant de velocitat de l'etapa química, de la velocitat d'escombrat i del coeficient de transferència electrònica, α : $E_p = E^0 + (0.78/\alpha) \cdot (RT/F) - (RT/2\alpha F) \ln\{(RT/\alpha F) \cdot (k/v)\}$,⁶¹ la intensitat es manté en el valor d'una transferència monoelectrònica: $I_p = 0.496 \cdot \alpha^{1/2} F S C D^{1/2} (F/RT)^{1/2} v^{1/2}$.

L'ona guanya reversibilitat a partir de 3 V/s (prenem 2.6 V/s , valor extrapolat on α_Δ val 0.5) d'on* $k_1 = 1.5 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$. A partir d'aquesta velocitat els paràmetres de pic descriuen la transferència electrònica com a intrínsecament lenta. Igualant les

* Aïllant k de l'expressió: $E_p = E^0 + 0.78(RT/\alpha F) - (RT/2\alpha F) \ln\{(RT/\alpha F) \cdot (k/v)\}$, prenent $\alpha = 0.5$, $v = 2.6 \text{ V/s}$, $E_p = 0.61 \text{ V}$ i $E^0 = 0.54 \text{ V}$.

equacions corresponents al potencial de pic s'obté* $k_s = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Aquests valors permeten una primera comparació respecte el substrat de Rh estudiat en el primer capítol: La transferència electrònica és més lenta (major canvi estructural associat a la transferència de càrrega), la reacció química acoblada que condueix als productes d'evolució és més ràpida per $M = \text{Ir}$, Esquema I.8.

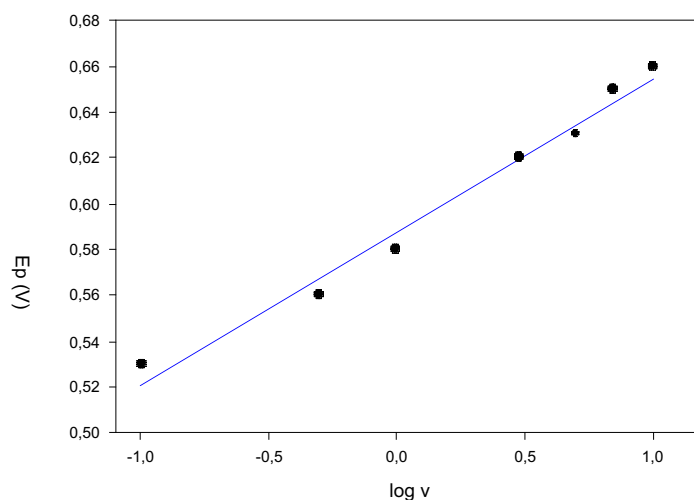
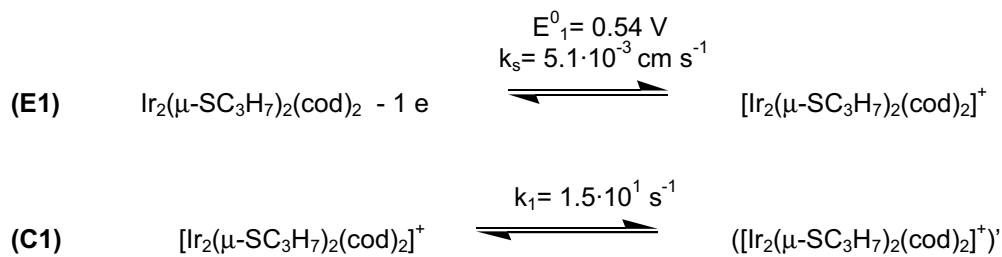


Figura I.16. Variació de E_{p1} amb el logaritme de la velocitat d'escombrat. Pendent: 67 mV, $r^2 = 0.980$.

L'estudi de la variació del potencial de pic de la primera ona, a diferents concentracions de substrat, no aporta dades concloents sobre l'ordre de l'etapa química associada a la primera transferència electrònica.

* Aïllant k_s del sistema d'equacions format per les expressions de E_p per ambdues zones de control cinètic s'obté $k_s = (Dk)^{1/2}$. Prenent $D = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, calculat per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, s'obté $k_s = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.



Esquema I.8

I.2.2. Espectro-electroquímica

La sèrie d'experiments espectro-electroquímics per l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆, ens permet estudiar l'evolució de l'espècie catiónica electrogenerada. Donat que el temps de vida de l'espècie catiónica generada per transferència electrònica és menor en $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ que en $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, la comparativa dels experiments espectro-electroquímics requeriria una velocitat més alta en el sistema espectro-electroquímic. El sistema OTTLE utilitzat no permet augmentar la velocitat d'escombrat més enllà de 1 V/s amb resultats quantitius i, per tant, un estudi comparatiu no és possible. L'espectro-voltagrama a 0.1 V/s en l'escombrat de 0.0 a 0.7 V (vs Ag/AgCl) es mostra en la Figura I.17. S'observa la caiguda del pic característic del producte de partida ($\lambda = 480$ nm) en assolir-se el potencial d'oxidació i l'aparició d'una espatlla a longituds d'ona majors que la banda característica del producte de partida. La presència d'aquesta espatlla suggereix una analogia en la seqüència d'etapes per l'evolució d'ambdós substrats.

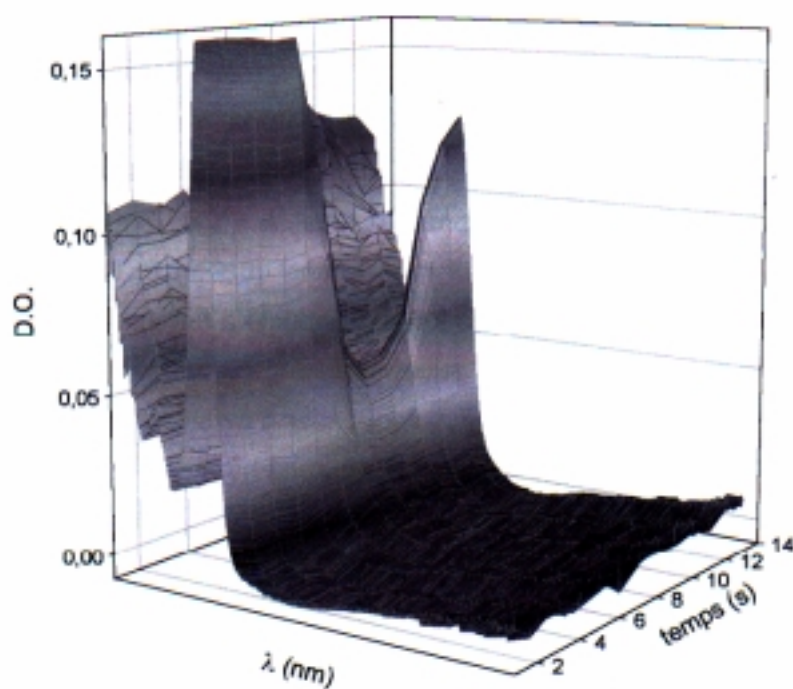
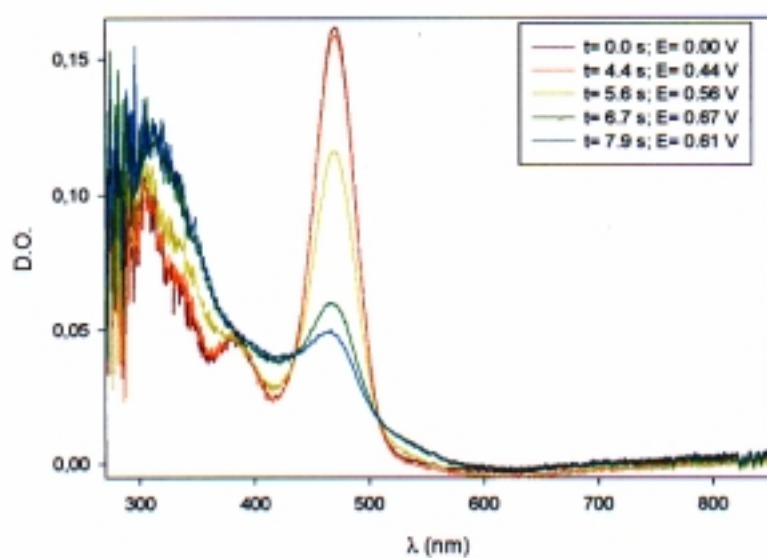


Figura I.17. Espectro-voltograma a 0.1 V/s de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en l'escombrat de 0.00 a 0.70 V vs Ag/AgCl en 2 i 3 dimensions. Concentració: $2 \cdot 10^{-4}$ M.

En aplicar un potencial de 0.7 V (vs Ag/AgCl) i mantenint-lo durant 5 segons per enregistrar posteriorment un espectre cada 5.8 ms no s'observa l'aparició d'altres cromòfors.

I.2.3. Altres senyals voltamètrics

El voltagrama a 50 V/s, Figura I.18.a, mostra un senyal de intensitat residual a valors de potencial més positius de la primera ona que augmenta lleugerament en intensitat relativa en augmentar la velocitat a 90 V/s, Figura I.18.b. Es tracta d'un intermedi en l'evolució del catió electrogenerat, possiblement el corresponent per $\text{M} = \text{Ir}$ a E_3^0 o E_2^0 (o un solapament d'ambdós) en una seqüència de reaccions anàloga a l'Esquema I.5.

L'escombrat de tornada mostra la presència de 3 senyals catòdics, el primer a $E_p = 0.39$ V, corresponent a la reducció del catió electrogenerat en E1, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$, i dos senyals més, $E_p = -0.12$ i -0.85 V (potencials de pic a 50 V/s), Figura I.18.a. A aquesta velocitat el senyal més intens és el corresponent a $E_p = -0.12$ V. En disminuir la velocitat d'escombrat fins 10 V/s, Figura I.18.d, el senyal a -0.12 V no s'observa, per tant, el producte electroactiu a aquest potencial és un intermedi de vida curta del procés global. A 1 V/s, Figura I.18.c, el senyal al voltant de -0.8 V és lleugerament més intens que en el voltagrama a 10 V/s, indicant que és la reducció del producte d'evolució a temps llarg. Aquests senyals catòdics han estat observats pel substrat anàleg de cod, Figura I.14, a valors de potencial comparables indicant una seqüència d'evolució paral·lela a temps curt per ambdós substrats compatible amb l'Esquema I.9.

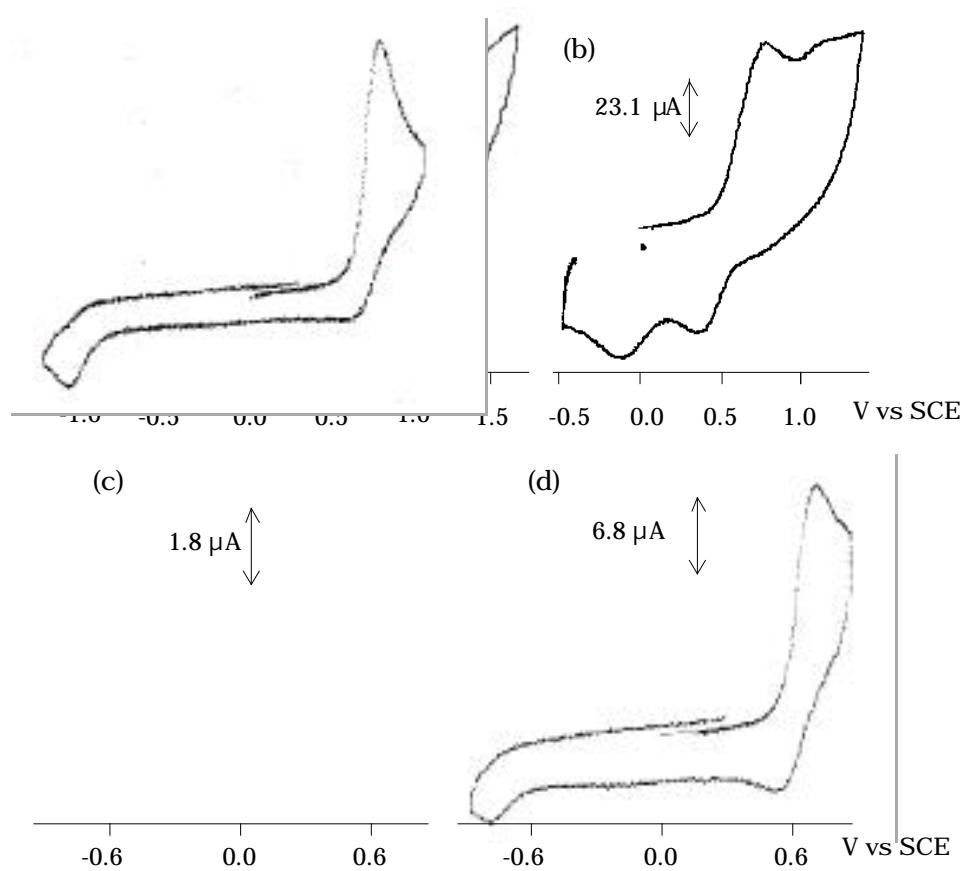
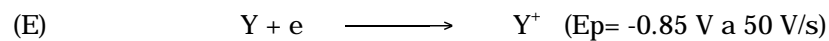
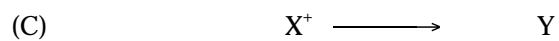
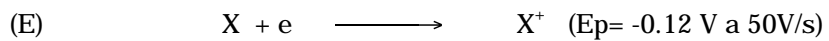


Figura I.18. Voltagrames de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆. (a) 50 V/s, $2.29 \cdot 10^{-3}$ M, (b) 90 V/s, $2.29 \cdot 10^{-3}$ M, (c) 1 V/s, $9.2 \cdot 10^{-4}$ M, (d) 10 V/s, $9.2 \cdot 10^{-4}$ M.



Esquema I.9.