

Part II.

L'efecte del medi en la transferència electrònica

I en el mecanisme associat

II.0. Introducció

La Part I de la memòria es centra en l'estudi del comportament anòdic de diferents substrats de la família $[M_x(\mu_x-Z)_2(L)_y]^{(x-2)+}$ ($x = 2, 3$; $M = Rh, Ir$; $Z = C_3H_7S^-, Cl^-, CH_3O^-$; $L =$ olefina, CO, dppb) en un dissolvent el menys influent possible: 1,2-dicloretà.* L'electrolit de fons, TBAPF₆, és d'esperar que presenti una baixa activitat com a donador de densitat electrònica. Al llarg de la Part I el substrat inicial de referència, $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$, es modifica (a) canviant el metall (M), (b) canviant els lligands pont (Z), (c) canviant els lligands en la posició auxiliar (L) i, finalment, (d) canviant el número de coordinació dels centres metàl·lics. D'aquesta manera s'aporta un estudi sistemàtic de la transferència electrònica en compostos d'aquesta família.

La Part II d'aquest treball recull els resultats obtinguts en modificar el dissolvent i l'anió de la sal de fons. L'objectiu és doble: (a) establir, allà on sigui possible, les diferències que acompanyen al canvi de medi en les característiques de la pròpia transferència electrònica i (b) l'efecte del medi en el mecanisme d'evolució associat a l'oxidació electroquímica. El primer d'aquests objectius es tracta en l'apartat corresponent a la discussió global de la Part II recollint els resultats que es presenten. El mecanisme d'evolució es discuteix puntualment en el decurs de la presentació dels resultats a mesura que s'obtenen. En la discussió global de la Part II es resumeixen esquemàticament els resultats, mantenint la comparativa amb els obtinguts en la Part I.

El primer punt a tractar és l'efecte de l'anió de la sal de fons. La Part I del treball descriu els resultats obtinguts usant PF₆⁻. En el primer capítol de la Part II

* Excepte en els experiments amb OTE, on el dissolvent de treball és CH₂Cl₂, i en l'oxidació química de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$, on el dissolvent és THF. El motiu del canvi de dissolvent en els experiments OTE és tècnic: 1,2-dicloretà és més viscos que CH₂Cl₂ (taula II.1) i dificulta el transport de dissolució al si de l'elèctrode LIGA. Donat que el voltograma a 0.1 V/s d'una dissolució de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$ en CH₂Cl₂/ TBAPF₆ i en 1,2-dicloretà són indistingibles, es treballa en aquest dissolvent i s'extrapolen els resultats a 1,2-dicloretà.

s'estudia l'efecte que provoca en el voltograma l'ús d'altres anions en sals de tetraalquilamoni usualment emprats en estudis electroquímics. En els capítols següents de la Part II, s'amplia l'estudi a una varietat de dissolvents suficient com per permetre un estudi comparatiu de la transferència electrònica i el mecanisme associat. La taula II.1 presenta un recull escollit de característiques físiques dels dissolvents utilitzats.

Dissolvent	ϵ	DN ^N	Viscositat η (cP)	Conductivitat (Ω^{-1}/cm)	Moment dipolar	[TBAPF ₆] (M)	Índex de refracció, n
DCM	8,93	---	0,39	$4,3 \cdot 10^{-11}$	1,14	0,2	1.3348
1,2-DCE	10,36	0	0,73	$4 \cdot 10^{-11}$	1,86	0,2	1.4476
THF	7,58	0,52	0,46	---	1,75	0,4	1.4072
AN	37,5	0,36	0,33	$6 \cdot 10^{-10}$	3,44	0,1	1.3441
DMF	36,71	0,69	0,80	$6 \cdot 10^{-8}$	3,86	0,1	1.4305
PC	64,4	0,39	2,5	$1 \cdot 10^{-8}$	---	0,1	1.4215
N-MF	182,4	---	1,65	$8 \cdot 10^{-7}$	3,86	0,1	1.4319

Taula II.1. Selecció de característiques dels dissolvents utilitzats.^{81, 89} Els índex de refracció corresponen a 20°C, excepte el tabulat per diclorometà, que correspon a 15°C, les dades de viscositat corresponen a 20°C.

L'estudi per voltametria cíclica requereix que el dissolvent a utilitzar compleixi les següents condicions:

1. El substrat ha de ser soluble a les concentracions de treball,
2. La sal de fons ha de ser soluble en quantitat suficient, i,
3. La matriu dissolvent + sal de fons ha de permetre llegir la resposta en intensitat de la substància electroactiva al potencial aplicat, és a dir, el medi ha de ser suficientment conductor com per permetre la mesura quantitativa de la intensitat, *vide* Part Experimental.

Tots els experiments de voltametria cíclica descrits fins aquest punt de la memòria es refereixen a 1,2-dicloretà com a dissolvent. Presenta una baixa constant dielèctrica, és poc donador i és d'esperar que presenti baixa tendència a la solvatació del substrat. Tanmateix, no és inusual l'addició oxidant d'un halur d'alquil a un centre metàl·lic insaturat coordinativament, de segona i tercera sèries de transició, en estat d'oxidació baix.⁴⁵

CH₂Cl₂ presenta unes característiques semblants a les de 1,2-dicloretà (amb les notables excepcions de l'índex de refracció i la viscositat, Taula II.1). El voltagrama a 0.1 V/s de Rh₂(μ-SC₃H₇)₂(cod)₂ en ambdós dissolvents clorats no presenta variacions significatives. En aquest treball s'ha preferit usar 1,2-dicloretà a CH₂Cl₂ fonamentalment perquè (a) el primer presenta un punt d'ebullició més alt, permetent un temps d'experiment quantitatiu més llarg pel que fa a la mesura de la intensitat i (b) presenta un més alt índex de refracció. Probablement en 1,2-dicloretà es minimitza el risc de l'addició oxidant de l'halur d'alquil en algun punt del mecanisme respecte CH₂Cl₂.

Tetrahidrofurà (THF) presenta una constant dielèctrica de l'ordre de la de CH₂Cl₂ i 1,2-dicloretà. La seva capacitat donadora, mesurada com el DN^N (número donador normalitzat respecte 1,2-dicloretà) és més elevada. Aquest increment en el caràcter de base de Lewis es reflexa en la literatura estructural, on es poden trobar exemples on alguna molècula de THF s'inclou en l'esfera de coordinació d'un metall.⁹⁰ L'ús d'aquest dissolvent exigeix una major concentració de sal de fons en la solució de treball (Part IV, Secció Experimental).

L'acetonitril (AN) és un dels dissolvents més extensament emprats en voltametria cíclica, juntament amb la dimetilformamida (DMF). Les constants dielèctriques d'ambdós són força més grans que la dels tres dissolvents comentats i també presenten un número donador (DN^N) major que 1,2-dicloretà. La quantitat de sal de fons requerida és menor per a una lectura quantitativa de intensitat. L'índex de refracció és clarament menor que el de 1,2-dicloretà.

El carbonat de propilè (PC) és un dissolvent poc utilitzat en estudis de voltametria cíclica tot i que presenta un seguit d'avantatges en l'estudi

electroquímic: una bona capacitat de conducció de càrrega, volatilitat baixa i, a diferència dels dissolvents clorats, poca higroscopicitat*. S'inclou en l'estudi per mesurar l'efecte de la gran viscositat que presenta, juntament amb una constant dielèctrica prou elevada respecte CH_3CN , respecte el que té un DN^{N} comparable.

La N-metilformamida (N-MF) presenta una bona capacitat per al transport de càrrega i ha estat inclosa perquè presenta una constant dielèctrica molt elevada. Ambdós són bases de Lewis.

La Taula II.2 presenta la posició de la banda característica de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà, DCM, THF, AN i PC. La posició de la banda característica no es veu afectada en passar d'un dissolvent a l'altre. L'espectre és fonamentalment idèntic en tots els dissolvents excepte THF, que presenta un espectre diferent a longituds d'ona menors de 400 nm, Figura II.1.

	1,2-dicloretà	diclormetà	tetrahidrofurà	acetonitril	Carbonat de propilè
λ (nm)	425	425	424	425	426
ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$6.0 \cdot 10^3$	$6.0 \cdot 10^3$	$4.6 \cdot 10^3$	$5.3 \cdot 10^3$	$8.0 \cdot 10^3$

Taula II.2. Descripció de la banda característica de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en diferents dissolvents.

L'espectre de ^1H -RMN de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ és essencialment idèntic en CD_2Cl_2 , CD_3CN i THF deuterat.

* La presència d'aigua pot afectar als voltatges, especialment en treballs mecànics basats en oxidació i, sobretot, a nivell de la segona ona dels voltatges.^{20c} En $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$ la presència d'aigua afecta el potencial de la segona ona augmentant la seva amplada.

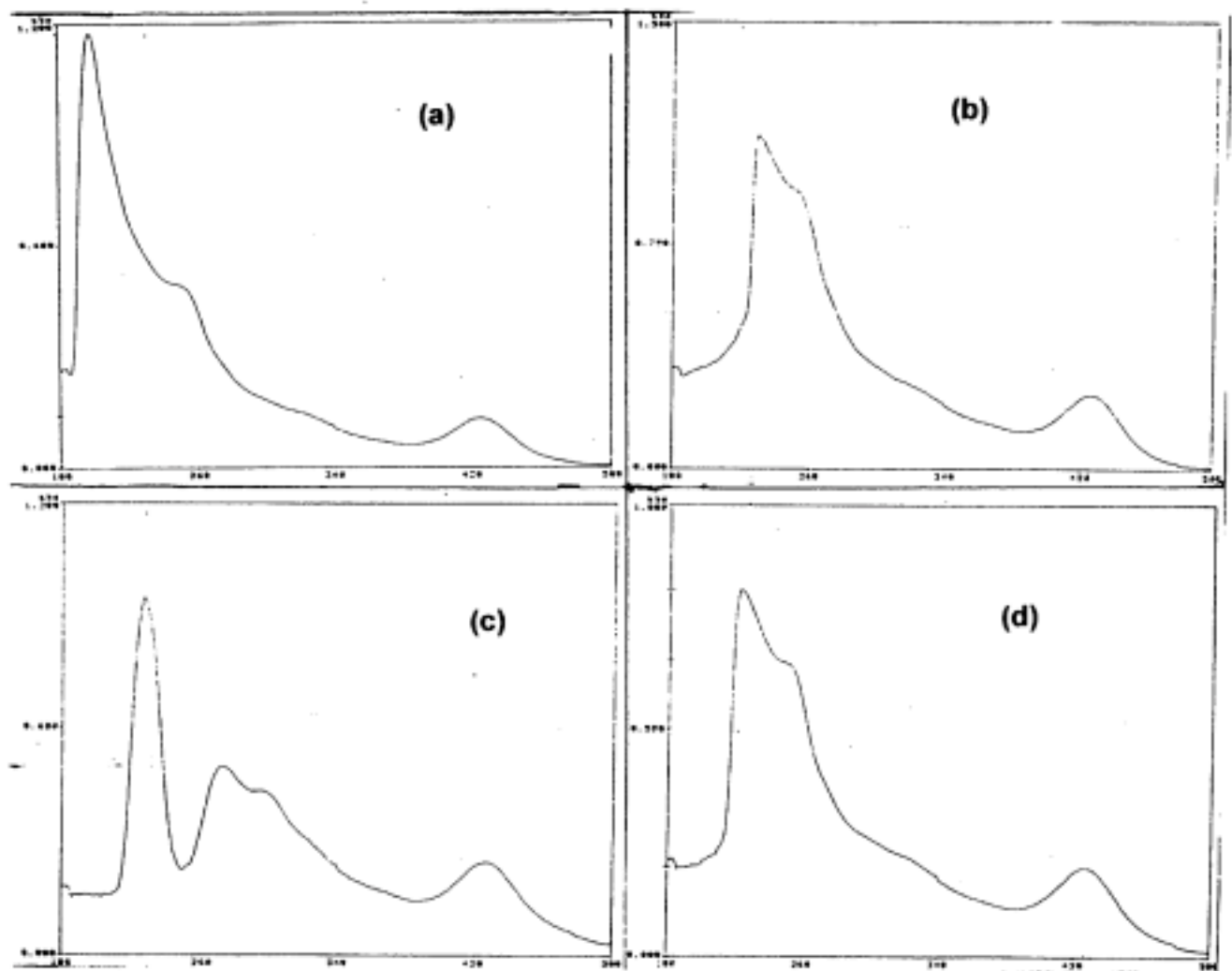


Figura II.1. Espectres UV-Visible de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en (a) CH_3CN , (b) CH_2Cl_2 , (c) THF, (d) PC. Amplitud: de 180 a 500 nm

II.1. La sal de fons

II.1.0. Introducció

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts en 1,2-dicloretà/TBAX pel substrat $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, on $\text{X}^- = \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$ i Cl^- . D'aquests anions, els tres primers són els usualment utilitzats en estudis voltamètrics. L'ió clorur s'utilitza per estudiar l'efecte d'un anió sense impediment estèric en el medi amb capacitat d'actuar com a base de Lewis.

Sovint s'obvia la possible participació de l'anió de la sal de tetraalquilamoni en el procés de transferència electrònica per voltametria cíclica, o en l'evolució química associada a ella. Els efectes de l'anió de la sal poden no ser menyspreables en treballs basats en oxidació, especialment en el cas de compostos coordinativament insaturats. Cal tenir en compte que la concentració de l'electrolit de fons és de l'ordre de 10^2 vegades la del substrat electroactiu.

II.1.1. Resultats

El voltagrama de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/TBAPF₆ es troba en la Figura I.2 (Part I, Capítol I). Les característiques de la transferència electrònica i la posterior evolució anòdica s'han discutit en la primera part d'aquest treball. Si la sal de fons utilitzada, a la mateixa concentració, és TBABF₄, no s'aprecien canvis significatius en el voltagrama.

Si l'anió és ClO_4^- , en canvi, s'observen clares diferències, Figura. II.2.a i b, que es sumeritzen a continuació:

1. El valor del potencial de pic de la primera ona a 0.1 V/s, Figura II.2.a., s'ha modificat de 0.56 a 0.59 V, mantenint l'amplada d'ona a 59 mV. Aquesta variació es manifesta en el potencial estàndard, desplaçant-se 30 mV a potencials més

positius, $E_{1}^0 = 0.56$ V. El valor del potencial estàndard de la primera ona indica certa desestabilització de productes (catió electrogenerat) respecte el l'ús de PF_6^- .

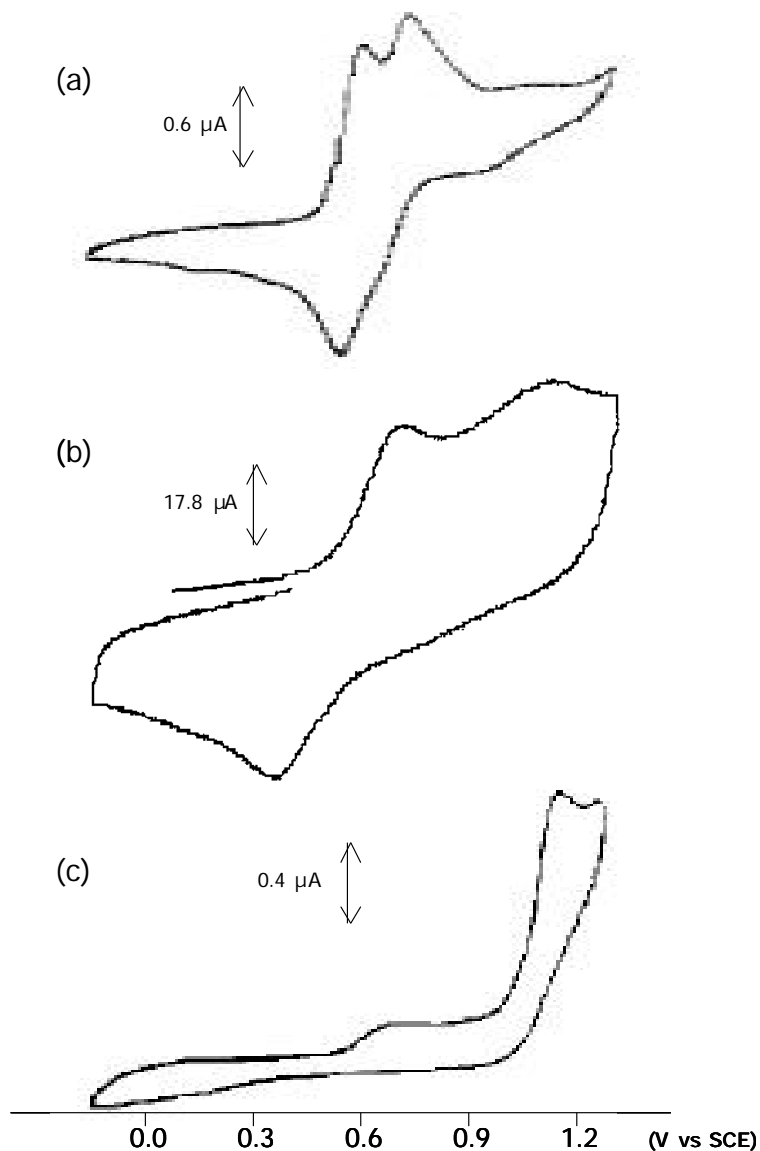


Figura II.2. Voltagrames en 1,2-dicloretà/ TBAClO_4 (a) de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ $v = 0.1$ V/s, (b) de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ 100 V/s, ambdós $9.7 \cdot 10^{-4}$ M i (c) voltagrama del producte d'oxidació exhaustiva a 0.7 electrons/ molècula, $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$, de la mateixa dissolució. $v = 0.1$ V/s.

L'espectre UV-Visible del producte de partida no es veu afectat per l'addició de TBAClO_4 .

2. S'aprecia un senyal amb $E^0_3 = 0.70$ V, que en augmentar la velocitat perd intensitat i definició.
3. Un tercer pic anòdic, a un potencial de pic de $E_{p2} = 1.21$ V a 100 V/s, Figura II.2.b., corresponent a l'oxidació del catió bimetal·lic directament electrogenerat per la primera transferència electrònica. Aquest senyal únicament s'observa a velocitats d'escombrat altes. A velocitats d'escombrat menors guanya intensitat el pic corresponent a l'oxidació del producte d'evolució química del catió directament electrogenerat, $E^0_3 = 0.70$ V, Figura II.2.a.

La variació del potencial de pic amb $\log v$ permet mesurar el valor de $k_s = 7.0 \cdot 10^{-2}$ cm/s, Figura II.3. El valor de k_s és lleugerament major a l'obtingut amb PF_6^- .

El voltograma a 100 V/s, Figura II.2,b, mostra la seqüència E_1E_2 , $E^0_2 = 0.98$ V, com en el cas amb $X^- = \text{PF}_6^-$, indicant igualtat de mecanisme a temps curt en ambdós casos. En disminuir la velocitat d'escombrat s'observa el creixement del senyal a $E^0_3 = 0.70$ V, producte d'evolució química (redox interna) del catió bimetal·lic electrogenerat en E_1 . La seqüència de voltagrames, en disminuir la velocitat d'escombrat, indica que el catió directament electrogenerat ($E^0_2 = 0.98$ V, $\lambda = 668$ nm) evoluciona més ràpid en presència de ClO_4^- a l'espècie $(A^+)'$ ($E^0_3 = 0.70$ V, $\lambda = 370, 545$ nm), de manera que entra en la finestra de temps de la voltametria cíclica convencional permetent la mesura del potencial, $E^0_3 = 0.70$ V. Aquest resultat ha estat avançat en la discussió global a la Part I.

L'oxidació exhaustiva del substrat és totalment comparable a la descrita per aquest substrat en la Part I de la memòria. El voltograma de la dissolució resultant, Figura II.2.c, resulta idèntic al cas amb TBAPF_6 com a sal de fons: el producte final és $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$.

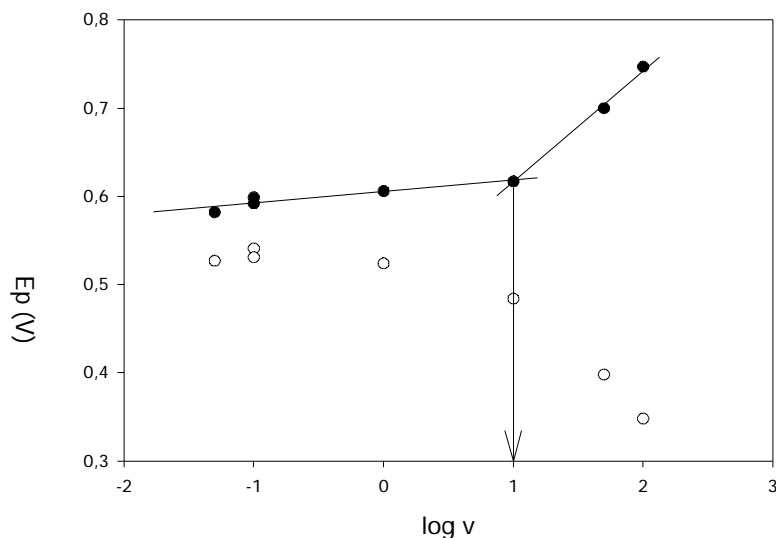


Figura II.3. Variació del potencial de pic amb log de v per una dissolució $9.67 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAClO₄. El punt de tall és a $v = 10$ V/s i $k_s = 7.0 \cdot 10^{-2}$ cm/s.

II.1.2. L'efecte dels ions clorur

S'inclou en aquest capítol l'efecte dels ions clorur sobre el voltograma, tot i que no es pot considerar com una sal de fons d'estès ús en voltametria cíclica (ni com a tal s'utilitza aquí), per una qüestió de conveniència en l'estructura de la memòria. Es descriuen dos tipus d'experiment que condueixen al mateix efecte sobre el voltograma en 1,2-dicloretà: (a) L'addició de TBACl sobre una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/TBAPF₆ i, (b) la reducció del dissolvent per a generar Cl⁻ *in situ*. Es pretén, amb aquest segon experiment, generar una alta concentració de ions clorur prop de la superfície de l'elèctrode que s'han de mantenir prop de la superfície, en invertir el sentit d'escombrat (polarització), fins l'oxidació del substrat. Aquest segon experiment es descriu de forma qualitativa

atès que en ambdós casos, (a) i (b), s'obté el mateix resultat: l'aparició d'un senyal a 0.36 V ($E_{p1,B}$ a 0.1 V/s) en un primer escombrat anòdic. Els resultats obtinguts en aquest estudi són clau a l'hora d'interpretar els resultats que es presenten en capítols successius.

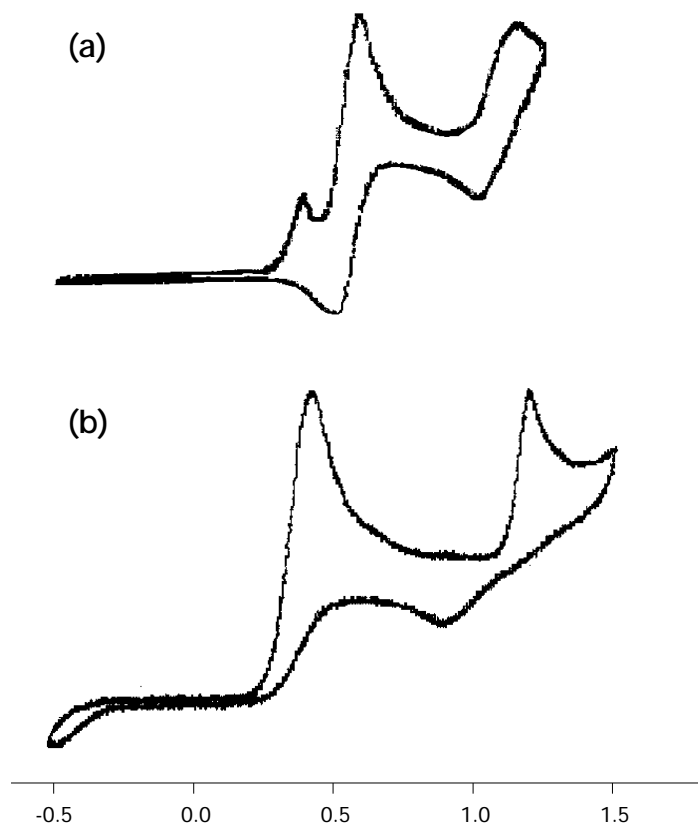


Figura II.4. Voltagrames a 0.05 V/s de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ ($2.1 \cdot 10^{-3}$ M) en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 en presència de (a) 0.17 mols de Cl^- per mol de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (b) 3.6 mols de Cl^- per mol de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$. El segon senyal anòdic en el voltograma b correspon a l'oxidació dels ions clorur lliures en dissolució ($E_p = 1.2$ V).

El voltograma a 0.1 V/s d'una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 presenta una amplada d'ona de 58 mV (0.05 V/s) amb $E_{1,A}^0 =$

0.53V, $n_{1,A} = 1.0$ (Capítol I, Part I). L'addició de 3 mols de ions clorur (TBACl) per cada mol de substrat bimetàl·lic pesat implica la desaparició del senyal a $E_{A,1}^0 = 0.53$ V i l'aparició d'un senyal irreversible a $E_{p1,B} = 0.36$ V, $n_{1,B} = 1.8$ i $E_{1/2} = 80$ mV, Figura II.3.b.

L'addició de quantitats subestequiomètriques (0.17 mols de Cl⁻ per mol de substrat bimetàl·lic de partida) a una dissolució de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ implica la coexistència dels dos senyals ($n_{1,B} = 0.3$), Figura II.4.a.

La presència del senyal a potencials menys positius que el corresponent a la primera transferència electrònica, en un primer escombrat voltamètric, s'ha d'explicar per l'activació d'un procés previ a la transferència electrònica: un equilibri entre dos substrats electroactius a un potencial diferent.⁶¹

En el que segueix, el subíndex A denota que ens referim a l'espècie electroactiva a $E_{1,A}^0 = 0.53$ V en condicions de 1,2-dicloretà/ TBAPF₆, i el subíndex B es refereix a l'espècie electroactiva amb $E_{p1,B} = 0.36$ V (0.1 V/s). El creixement en la intensitat d'aquest senyal a potencials menys positius, E_B , s'acompanya de la pèrdua de reversibilitat de l'ona a $E_{1,A}^0$ així com de la pèrdua de intensitat del senyal d'oxidació a $E_{2,A}^0 = 0.98$ V.

Un comportament totalment comparable s'observa en escombrar cap a potencials negatius fins a -2.2 V, (té lloc la reducció del dissolvent clorat) i estudiar la tornada anòdica (oxidació del substrat bimetàl·lic de partida en presència del producte de la reducció del dissolvent): El primer senyal anòdic que apareix en l'escombrat en la direcció dels potencials positius marca un potencial de pic amb $E_{p1,B} = 0.36$ V a 0.1 V/s.

II.2. Tetrahidrofurà

II.2.1. Comportament electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$

II.2.1.1. Voltametria Cíclica

El voltagrama a 0.1 V/s de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ d'una dissolució $4.36 \cdot 10^{-3}$ M en THF/ 0.4 M TBAPF₆, iniciant l'escombrat en la direcció de potencials positius fins 1.2 V, mostra quatre senyals anòdics, Figura II.5. Un primer pic anòdic monoelectrònic, amb $E_{p1,C} = 0.66$ V, $E_{p1/2} = 60$ mV, Figura II.5.b, que guanya reversibilitat ($E^0_{1,C} = 0.63$ V) en augmentar la velocitat d'escombrat, Figura 1.5.1.a. Els dos senyals restants s'observen a la Figura II.5.b i c. Aquests darrers s'ajusten als observats en 1,2-dicloretà per l'oxidació de $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ (producte d'evolució via redox interna), $E^0_3 = 0.70$ V i del catió trimetàl·lic $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$, $E^0_5 = 1.10$ V. La segona ona de la Figura II.5.a inclou possiblement l'oxidació del catió electrogenerat en la primera transferència electrònica, $E^0_2 = 0.98$ V.

Els voltagrames són apreciablement diferents a l'observat per aquest mateix substrat en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ en condicions comparables, Figura I.2, les diferències fonamentals són tant a nivell termodinàmic, com a nivell de la cinètica associada a la primera transferència electrònica, Figura II.5:

1. El valor del potencial de pic corresponent al primer procés anòdic és clarament desplaçat a valors més positius en THF respecte 1,2-dicloretà. Aquesta diferència en el potencial de pic es tradueix en una diferència del potencial estàndard, $E^0_{1,C} = 0.63$ V (mesurat com a semisuma de pics anòdic i catòdic), desplaçat 100 mV a valors més positius que el potencial estàndard del mateix compost en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ i que, probablement, correspon a l'oxidació d'una tercera espècie, C.
2. La segona diferència és a nivell del mecanisme associat a la transferència electrònica i engloba tres aspectes del voltagrama: la reversibilitat de la primera

ona, la intensitat del pic a $E^0_5 = 1.10$ V i l'aparició del senyal a potencials de pic intermedis, $E^0_3 = 0.70$ V. El factor n d'aquest darrer senyal tendeix a augmentar amb la velocitat d'escombrat, mantenint-se a qualsevol v per sota de l'equivalent a 1 electró. El factor n del pic a $E^0_5 = 1.10$ V augmenta en disminuir la velocitat. La reversibilitat és pràcticament nul·la a velocitats baixes, recuperant-se a mesura que augmenta la velocitat.

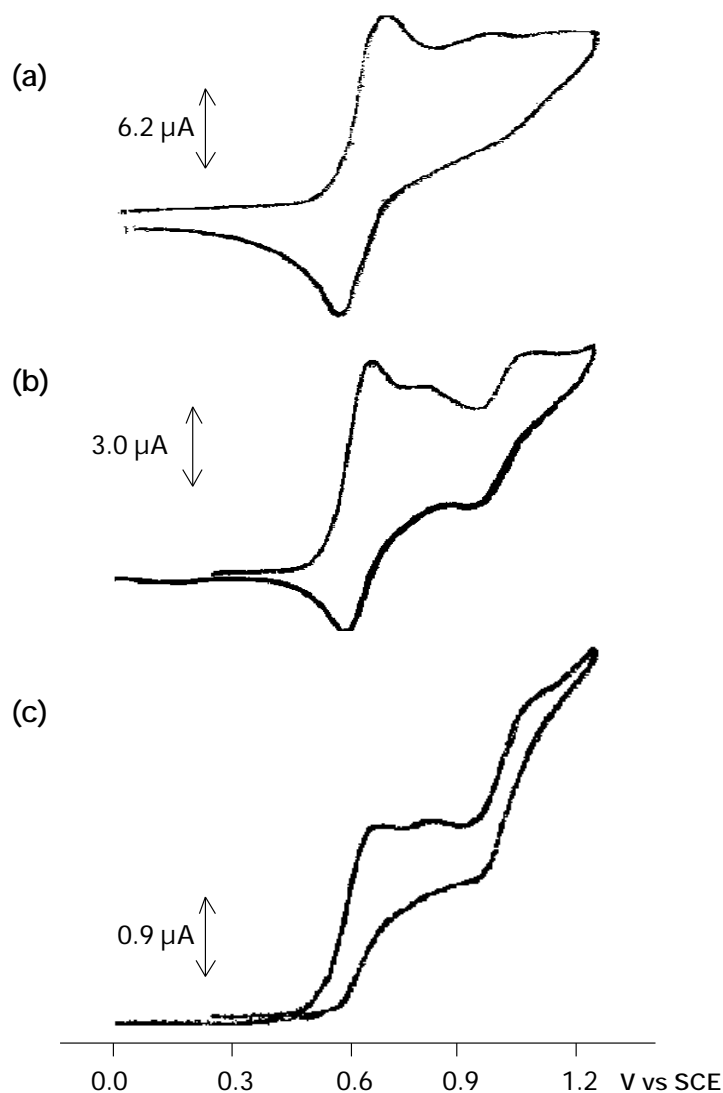


Figura II.5. Voltagrames de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en THF/ TBAPF_6 . Concentració: $4.36 \cdot 10^{-3}$ M. (a) $v = 0.5$ V/s, (b) $v = 0.1$ V/s, (c) $v = 0.01$ V/s.

La mesura del potencial de pic en aquest medi presenta una imprecisió superior als 10 mV estimats com a incertesa experimental, de manera que un estudi de la variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat perd sentit. En conseqüència, no podem aportar el tractament quantitatiu per la variació dels paràmetres de pic corresponents a la primera transferència electrònica.

La relació de intensitats dels voltatges presenta variació en funció de (a) la velocitat d'escombrat: a velocitats baixes el pic presenta irreversibilitat acusant l'efecte d'una etapa química irreversible en el temps d'escombrat, i, (b) la concentració de substrat electroactiu: si la dissolució és més concentrada la reversibilitat és menor.

(a) En disminuir la velocitat d'escombrat la intensitat relativa del senyal anòdic a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$ augmenta, indicant que aquest senyal es correspon a l'oxidació del producte d'evolució final, $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$. (b) Si la concentració és més elevada al senyal a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$ li correspon un n major que a concentracions més baixes a la mateixa velocitat d'escombrat, Figura II.6. El senyal a $E^0_3 = 0.70 \text{ V}$ es manté a una intensitat residual a qualsevol de les velocitats assajades i s'ha d'interpretar com l'oxidació d'una espècie intermèdia que condueix al producte que s'oxida a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$.

Aplicant un potencial de 0.8 V durant 30'' (pseudo-coulombimetria en el sistema de voltametria cíclica), i iniciant l'escombrat en la direcció dels potencials positius immediatament després a 0.1 V/s, s'observa la pràctica desaparició dels senyals corresponents a l'oxidació del substrat de partida i del senyal a $E^0_3 = 0.70 \text{ V}$, i l'únic senyal que apareix amb intensitat no residual és el pic a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$. En

El motiu d'aquest increment en la imprecisió en la mesura de potencial pot explicar-se per la competència de dos processos d'oxidació a potencial proper. Una observació acurada del voltograma de la Figura II.5.a indica que aquesta competència és possible. En aquest cas, la mesura de $E^0_{1,c}$ no seria correcta i el potencial real correspondria a valors lleugerament més positius que l'aportat. Les conclusions que se'n deriven a nivell de mecanisme, però, continuarien essent igualment vàlides.

un segon cicle (es deixa temps per la difusió de producte de partida des del si de la dissolució) mostra novament el voltagrama inicial.

Es tracta, per tant, d'un esquema cinètic essencialment comparable al descrit en 1,2-dicloretà/ TBACIO₄ per l'evolució del catió electrogenerat. En aquest cas, però, el catió trimetàl·lic es forma a temps d'escombrat. Aquest fet, atesa la variació de la intensitat d'aquest senyal tant amb la velocitat d'escombrat com amb la concentració inicial, es pot utilitzar per demostrar la presència d'un procés de segon ordre en la seqüència d'evolució.

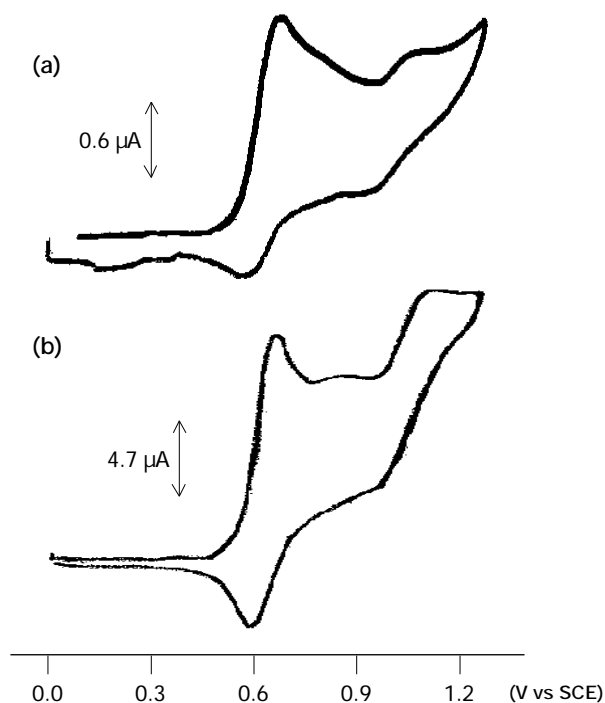


Figura II.6. Voltagrames de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en THF/ TBAPF₆ a $v = 0.1$ V/s.

(a) Concentració: $1.10 \cdot 10^{-3}$ M, (b) Concentració: $9.47 \cdot 10^{-3}$ M.

La representació del quocient entre la intensitat del senyal a $E^0_5 = 1.10$ V i la del senyal corresponent a la primera transferència electrònica, $E^0_{1,C}$, respecte $\log(1/v)$ (abscissa independent de la concentració) dóna una dispersió de dades,

Figura II.7.a, que en representar sobre $\log(C/v)$ (abscissa dependent de la concentració) no s'observa, Figura II.7.b. En aquest darrer cas els punts s'ordenen seguint la funció sigmoïdal característica d'un procés dependent de la concentració.⁶² Es demostra, per tant, que entre la transferència electrònica inicial i la formació de l'espècie que s'oxida a $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$ té lloc un procés de segon ordre.

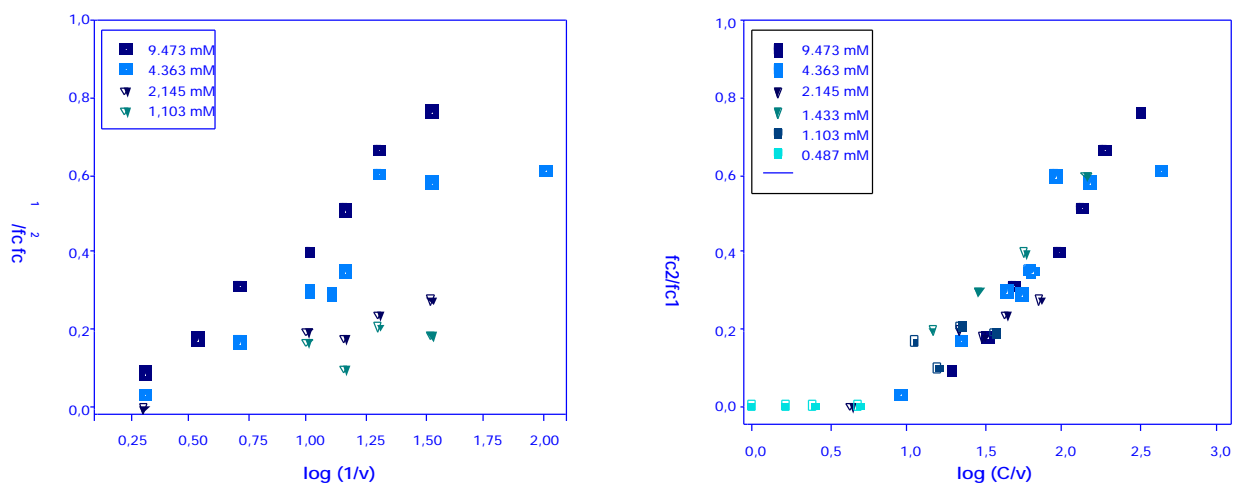


Figura II.7. Variació de la intensitat normalitzada del senyal d'oxidació de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ amb (a) $\log(1/v)$ (b) $\log(C/v)$.

II.2.1.2. Oxidació exhaustiva

En aplicar un potencial constant de 0.65 V durant 60 minuts en el sistema coulombimètric a una dissolució $1.96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, circula una càrrega de 645 mC fins que la intensitat és nul·la. Aquesta càrrega correspon a 0.7 molècules de substrat oxidades per electró a aquest potencial (calculat respecte la quantitat de producte inicial pesat). El voltograma d'aquesta solució s'observa a la Figura II.8.a. (cicle 1) i mostra un senyal irreversible a $E_{p5} = 1.13 \text{ V}$. El voltograma

és idèntic al que presenta l'espècie trimetàl·lica $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ en 1,2-dicloretà. En un segon cicle, marcat amb (2), el voltograma mostra la regeneració d'una certa quantitat del producte de partida acompanyant l'aparició de varis senyals catòdics.

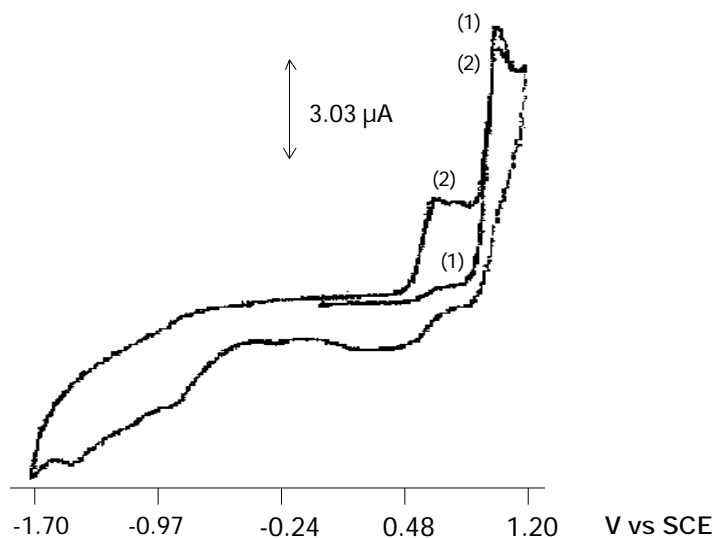


Figura II.8. Voltograma a 1 V/s d'una dissolució $1.96 \cdot 10^{-3}$ M de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ en THF/ TBAPF₆ obtingut per oxidació exhaustiva de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$.

II.2.1.3. Discussió

Els voltagrames descrits posen de manifest diferències en dos aspectes fonamentals entre els voltagrames obtinguts en THF/ TBAPF₆ respecte els obtinguts en 1,2-dicloretà: El primer fa referència a l'aspecte termodinàmic de la primera transferència electrònica: el valor de potencial normal per la primera transferència electrònica, E^0_1 , és apreciablement més positiu en THF, Taula II.3. El segon fa referència a la cinètica associada a la transferència electrònica: a les

velocitats de les reaccions químiques associades a la transferència d'electró, més ràpides en THF.

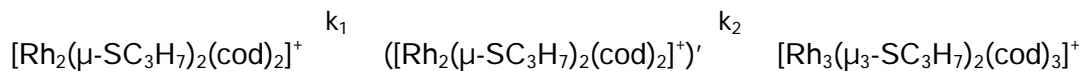
El primer punt: la variació en E^0_1 és de l'ordre de 100 mV en canviar el dissolvent. Una diferència d'aquest ordre és l'esperable per l'oxidació del substrat bimetal·lic en dues conformacions diferents.^{35e, 38e,f,g} La diferència de potencial és prou gran com per a assignar-la a una nova espècie de partida, electroactiva en dissolució, a un potencial de pic diferent dels $E^0_{1,A}$ i $E^0_{1,B}$ aportats prèviament, $E^0_{1,C} = 0.63$ V. Es discuteix l'assignació de A, B i C en la discussió global de la Part II.

	1,2-dicloretà/ TBAPF ₆	1,2-dicloretà/ TBAClO ₄	THF/ TBAPF ₆
E^0_1 (V)/ τ_1 (nm)	0.53/ 425	0.56/ NM	0.63/ 425
E^0_2 (V)/ τ_2 (nm)	0.98/ 668	1/ NM	1/ NM
E^0_3 (V)/ τ_3 (nm)	Fora de temps/ 560	0.70/ NM	0.7/ NM
E^0_5 (V)/ τ_4 (nm)	1.13/ no absorbeix	1.13/ no absorbeix	1.13/ no absorbeix

Taula II.3. Valors dels potencials (vs SCE) de les quatre espècies electroactives assignades. (NM= no mesurat).

El segon aspecte en el que cal incidir és cinètic. La seqüència d'evolució del substrat mono-oxidat és comparable a les definides en 1,2-dicloretà i s'arriba al mateix producte final, $[Rh_3(\mu_3-SC_3H_7)_2(cod)_3]^+$, seguint un procés de segon ordre. La magnitud de les constants cinètiques és diferent en cada medi. De la comparativa de les tres sèries de voltatges es desprèn la següent ordenació per k_1 i k_2 per la seqüència:

k_1 fa referència a la constant de velocitat de la redox interna (unitats de primer ordre). k_2 no és una etapa elemental, és un procés complex que inclou una etapa de segon ordre.



$$k_1(\text{THF/ TBAPF}_6) > k_1(1,2\text{-dicloretà/ TBACIO}_4) > k_1(1,2\text{-dicloretà/ TBAPF}_6) = 1.7 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2(\text{THF/ TBAPF}_6) > k_2(1,2\text{-dicloretà/ TBACIO}_4)$$

($k_2(1,2\text{-dicloretà/ TBAPF}_6)$) és fora de la finestra de temps observable de la voltametria cíclica)

S'incideix en el motiu pel qual k_1 és major en THF que en 1,2-dicloreta en la discussió global a la Part II.

II.2.2. Comportament electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$

II.2.2.1. Voltametria cíclica. Resultats i discussió

El voltagrama a 0.1 V/s d'una dissolució $1.88 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en THF/ TBAPF₆, Figura II.9.a, mostra un primer senyal anòdic amb $n_1 = 1$, irreversible, amb $E_p = 0.62$ V, $E_{p1/2} = 68$ mV. En la tornada catòdica apareix un senyal a -0.03 V amb una intensitat residual. En augmentar la velocitat d'escombrat, Figura II.9.b., apareix un senyal a valors de potencial més positius que el del senyal anòdic principal, $E_{p3} = 0.85$ V (20 V/s), assignable a l'oxidació del catió ($[\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$), l'ona es manté a intensitat baixa tot i la velocitat relativament elevada. El primer senyal es manté irreversible a aquesta velocitat d'escombrat.

S'extreuen dues conseqüències immediates: La primera, el potencial d'oxidació també s'ha desplaçat lleugerament a potencials més positius tot i que menys que per M= Rh (si els substrats electroactius A i C presenten un potencial formal amb uns 100 mV de diferència per M= Rh, per M= Ir aquesta diferència és de l'ordre de 40 mV). I la segona, el substrat catiònic mono-oxidat evoluciona més ràpid si M= Ir que si M= Rh.

En allargar l'escombrat fins 1.5 V, Figura II.9.c, apareix un senyal a 1.4 V, molt intens. En l'escombrat de tornada (reducció), la intensitat del senyal catòdic a -0.1 V augmenta respecte les condicions de la Figura II.9.a (0.1 V/s, escombrat curt). En deixar reposar la dissolució després de fer varis escombrats cíclics consecutius de -0.2 a 1.5 V a -0.2 V, Figura II.9.d, el senyal a -0.1 V ($E^0 = -0.03$ V) es mostra més intens i guanya reversibilitat i el pic a 1.4 V es fa més ample i perd definició. Aquest comportament indica que té lloc un procés d'adsorció sobre la superfície de l'elèctrode.⁵⁸

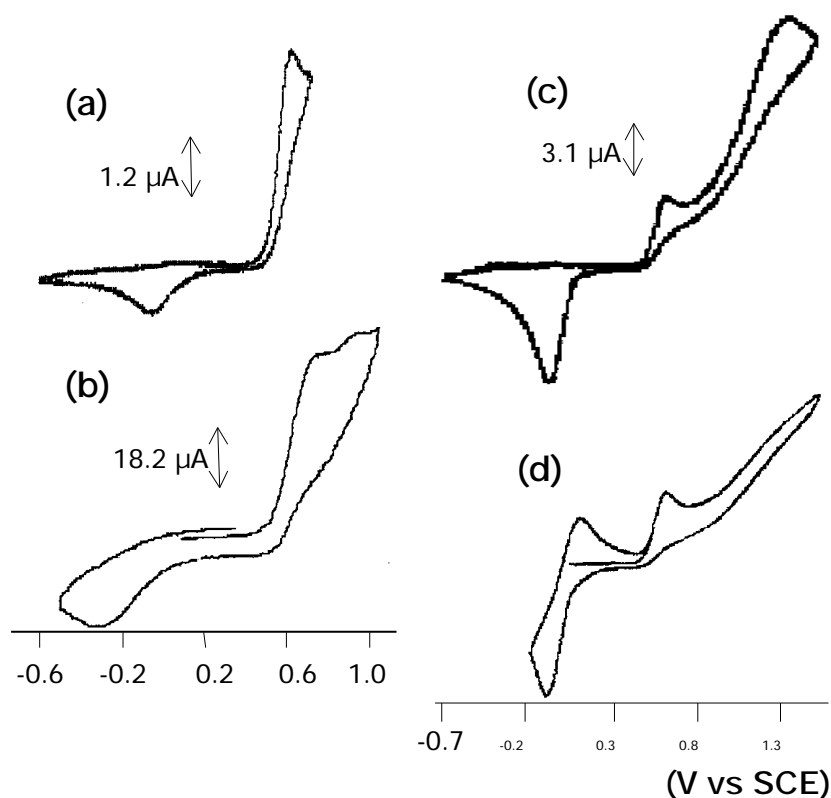
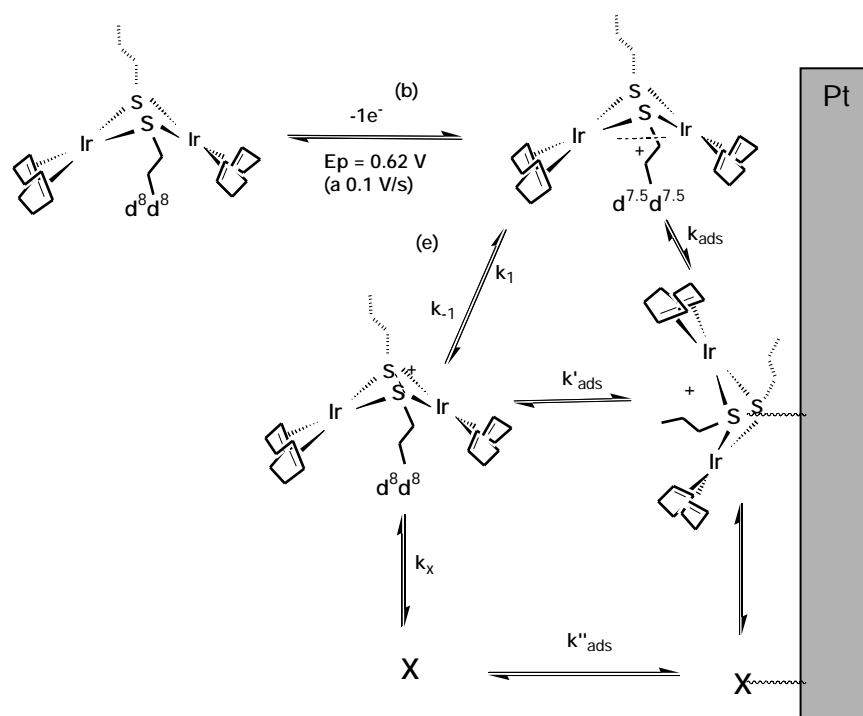


Figura II.9. Voltagrames de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en THF/ TBAPF_6 . Concentració: $1.88 \cdot 10^{-3}$ M. (a) $v = 0.1$ V/s, (b) $v = 20$ V/s, (c) $v = 0.1$ V/s, escombrat llarg, (d) Després de 10 cicles, es deixa reposar dos minuts i s'escombra a 0.1 V/s.

Els senyals d'adsorció indiquen probablement la presència d'espècies de sofre amb possibilitat de interaccionar amb l'elèctrode. L'Esquema II.1 planteja una seqüència coherent amb els resultats descrits. L'adsorció pot produir-se a nivell de l'espècie directament electrogenerada, k_{ads} , de l'espècie d'evolució immediata, k_{ads}' , o a nivell d'espècies d'evolució a temps llarg, k_{ads}'' . El voltograma de la Figura II.9.d. indica que el substrat que queda adsorbit és electroactiu a reducció a -0.1 V. Un pic a aquest potencial s'ha observat reiteradament en l'escombrat cíclic dels voltagrames de diferents substrats electroactius, també pel cas $M = Rh$, en diferents condicions experimentals al llarg del treball. Cal concloure que l'espècie marcada com a X en l'Esquema II.1 és la que s'adsorbeix a l'elèctrode i, possiblement, incorpora disulfur o el radical $[(C_3H_7S)_2]^-$.



Esquema II.1

II.2.3. Altres substrats

En aquest apartat es descriuen, molt breument, els voltagrames dels substrats $M_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ emprant THF com a dissolvent.

El voltagrama de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en THF/ TBAPF₆ mostra un únic senyal a $E_p = 1.05 \text{ V}$ (0.1 V/s), amb $n = 1.3$, irreversible. El voltagrama de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ en THF/ TBAPF₆ presenta dos senyals anòdics a $E_{p1} = 0.96 \text{ V}$ i $E_{p2} = 1.35 \text{ V}$ (0.1 V/s). En ambdós casos apareix un pic a valors menys positius que el primer, 0.68 V si $M = \text{Rh}$, 0.60 V si $M = \text{Ir}$, en un segon escombrat cíclic. Un comportament comparable s'observa en el capítol III, allà es discuteixen els possibles motius que el provoquen.

Els voltagrames de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ en THF/ TBAPF₆ presenten dos senyals anòdics, amples, a $E_p = 0.84 \text{ V}$ i 1.11 V , irreversibles. El comportament és essencialment el mateix al descrit en 1,2-dicloretà, capítol 7, Part I: no s'observen variacions significatives en la seqüència d'evolució anòdica per aquest substrat en aquest medi.

II.3. Acetonitril

II.3.0. Introducció

L'acetonitril és un dels dissolvents més utilitzats en treballs electroquímics. Tanmateix, CH₃CN és un bon π -donador que, potencialment, pot actuar com a lligand. Especialment il·lustratius són els exemples de compostos homolèptics, on [Rh₂(CH₃CN)₁₀]⁴⁺ n'és un exemple notable.⁹¹

Cal dir que la baixa solubilitat que presenten els compostos en aquest medi (la dissolució es satura a concentracions de l'ordre de mM en Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂ i la solubilitat de Ir₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂ és menor) augmenta la incertesa de l'experiment coulombimètric, així com la mesura quantitativa de la intensitat dels experiments, especialment per Ir₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂.

II.3.1. Comportament electroquímic de Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂

Els espectres de ¹H-RMN i d'absorció a l'UV-Visible de Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂ en CD₃CN i CH₃CN respectivament, mostren que tant el senyal de H olefínic de cod com la banda característica (d_{z²})^{*} p_z es mantenen a 4.16 ppm i 425 nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 5.3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), molt comparables als mesurats en CD₂Cl₂ i 1,2-dicloretà.

II.3.1.1. Voltametria Cíclica. Paràmetres termodinàmics i cinètics.

El voltagrama d'una dissolució diluïda ($8.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) de Rh₂(μ -SC₃H₇)₂(cod)₂, Figura II.10.a, presenta un únic senyal anòdic a E_{p1,B} = 0.36 V. No s'observa cap altre senyal anòdic en l'escombrat fins a 1.6 V. El voltagrama a 100 V/s, Figura II.10.b, presenta un senyal principal a E_{p1,A} = 0.51 V, acompanyat d'un senyal poc

intens a $E^0_3 = 0.70$ V. Els senyals anòdics principals d'ambdós voltatges es corresponen a dues substàncies electroactives diferents, A i B.

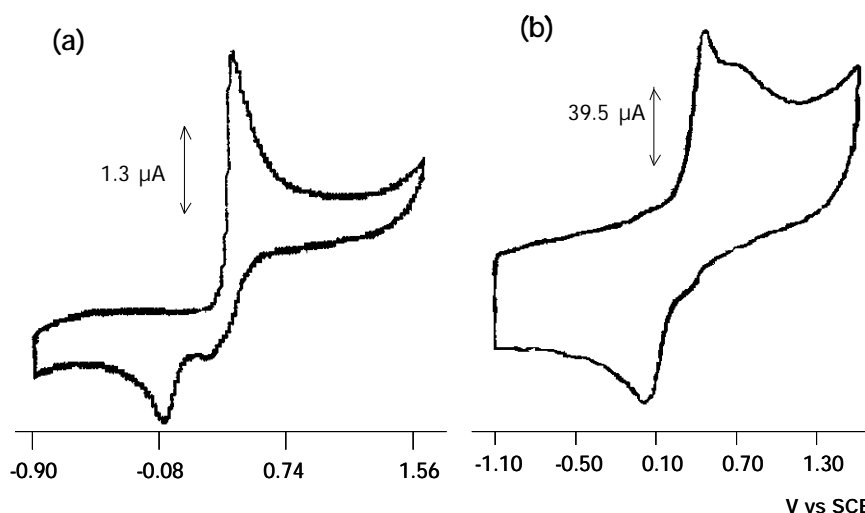


Figura II.10. Voltatges de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$ (a) a 0.1 V/s Concentració: $8.2 \cdot 10^{-4}$ M. (b) a 100 V/s, Concentració: $1.1 \cdot 10^{-3}$ M.

(a) L'equilibri previ

La Figura II.11 mostra una seqüència de voltatges, a diferent velocitat d'escombrat, d'una dissolució $8.4 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$. A $v = 0.07$ V/s, Figura II.11.a, s'observa un pic irreversible a $E_{p1,B} = 0.36$ V, amb $n_{1,B} = 1.4$. En augmentar un ordre de magnitud la velocitat d'escombrat, $v = 0.7$ V/s, Figura II.11.b, s'observa que el pic s'ha desdoblat en un nou senyal a potencials més positius amb $E_{p1,A} = 0.45$ V, que mostra certa reversibilitat. En augmentar la velocitat fins a 7 V/s, Figura II.11.c, el pic amb major intensitat relativa és a $E_{p1,A} = 0.48$ V i a $E_{p1,B}$ li correspon una intensitat únicament residual. A 70 V/s, Figura II.11.d, $E_{p1,A} = 0.51$ V, gairebé monoelectrònic i poc reversible, i $E_{p1,B}$ pràcticament residual. A 500 V/s, Figura II.11.e, el pic a $E_{p1,A} = 0.55$ V és reversible ($E^0_{1,A} = 0.49$ V).

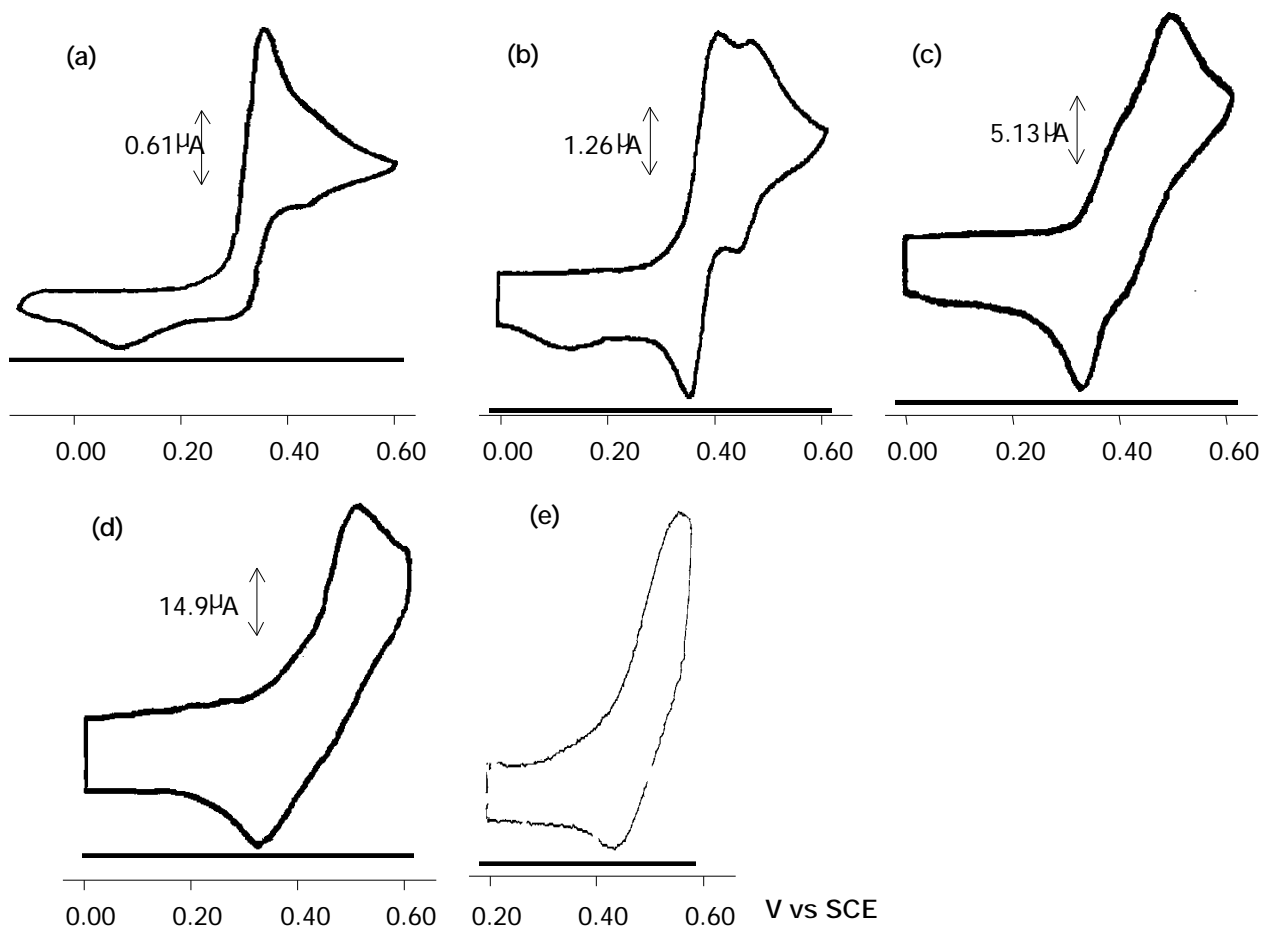


Figura II.11. Voltatgrams de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en AN/ TBAPF_6 (a) 0.07 V/s, (b) 0.7 V/s, (c) 7 V/s, (d) 70 V/s, (e) 500 V/s (UME). Concentracions: els casos (a), (b), (c) i (d) corresponen a $8.35 \cdot 10^{-4}$ M, el cas (e) a $9.80 \cdot 10^{-4}$ M.

En resum: El voltograma a 500 V/s, Figura II.11.e, mostra un senyal principal amb $E^0_{1,A} = 0.49$ V, corresponent a l'oxidació de l'espècie A en l'Esquema II.2. Aquesta espècie és majoritària en dissolució: la intensitat corresponent a l'oxidació de B és pràcticament residual. En aquest mateix sentit apunta el fet que, tant l'espectre $^1\text{H-RMN}$ en CD_3CN com l'espectre UV-Visible en CH_3CN , resulten idèntics als mesurats en CD_2Cl_2 i 1,2-dicloretà respectivament. En disminuir la

velocitat d'escombrat creix un pic anòdic a valors de potencial menys positius, $E_{1,B}^0 = 0.34 \text{ V}$, corresponent a l'oxidació de B en l'Esquema II.2 : en disminuir la velocitat d'escombrat l'espai de temps en un diferencial de potencial augmenta, permetent observar l'etapa A → B.

L'oxidació de B s'ha observat prèviament en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ en presència de ions clorur (Capítol 1, Part II): l'espècie B no inclou CH₃CN ni Cl⁻ en l'esfera de coordinació. En conseqüència, A i B són isòmers conformacionals (veure apartat e de la introducció).

En la Taula II.4 es troben els paràmetres de pic significatius d'ambdós senyals en el rang de velocitats estudiat.

(b) La reacció química acoblada a l'oxidació de A

La diferència entre els valors de potencials de pic per l'oxidació de A i B és suficientment gran com per a permetre l'estudi dels paràmetres de pic de cada senyal en el mateix voltagrama a diferents velocitats d'escombrat. La variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat per ambdós senyals anòdics, $E_{1,A}^0$ i $E_{1,B}^0$, es mostra en la Figura II.12.

Ambdues variacions són lineals amb $(E_{p1,A}/ \log v) = 25 \text{ mV}$ i $(E_{p1,B}/ \log v) = 10 \text{ mV}$, respectivament. La variació $(E_{p1,A}/ \log v) = 25 \text{ mV}$, s'ajusta al l'esperat per la teoria (28 mV) per un esquema cinètic EC amb control per l'etapa química associada, en clar contrast amb la nul·la dependència, $(E_{p1,A}/ \log v) = 0$, observada en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆. En conseqüència, l'etapa E_{1,A} ve seguida d'un procés químic acoblat, C₁.

El creixement d'un senyal a potencials menys positius en el primer escombrat voltamètric en disminuir la velocitat d'escombrat s'ha d'explicar (en absència de fenòmens d'adsorció) per l'establiment d'un equilibri previ a la transferència d'electró.⁶¹

Velocitat (V/s)	Ep _{1,anòdic} (V)	Ep _{1,catòdic} (V)	E ⁰ ₁ (V)	Ep _{2,anòdic} (V)	Ep _{2,catòdic} (V)	E ⁰ ₂ (V)	Ep _{1/2} (mV)	n ₂
0.01				0.36			32	1.7
0.03				0.36			39	1.4
0.05				0.36			42	1.3
0.07	0.5			0.36			45	1.3
0.1	0.5			0.36			45	1.2
0.3	0.5			0.37	0.29	0.33	50	1.1
0.5	0.45			0.37	0.30	0.34	47	1.0
0.7	0.45			0.38	0.30	0.34	50	1.0
0.9	0.47			0.39	0.29	0.34		0.6
1.2	0.46			0.38	0.30	0.34		0.4
3	0.47			0.38	0.29	0.35		0.4
5	0.48			0.38	0.30	0.34		0.4
7	0.48			0.38	0.30	0.34		0.4
10	0.49				0.28			0.3
15	0.49				0.27			0.3
20	0.49				0.27			0.2
30	0.50				0.28			0.1
40	0.50				0.26			0.2
50	0.50				0.26			0.2
70	0.51				0.27			0.1
90	0.51				0.28			0.1
500 [*]	0.55	0.44	0.49					0.0

Taula II.4. Paràmetres de pics anòdics rellevants a algunes velocitat d'escombrat seleccionades. Concentració $8.35 \cdot 10^{-4}$ M. El voltograma a 500 V/s correspon a una concentració $9.80 \cdot 10^{-4}$ M i amb UME.

En allargar l'escombrat, Figura II.10.b, s'observa un senyal d'oxidació a Ep= 0.78 V (100 V/s), que s'ha d'assignar a l'oxidació de $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ (d^8d^8) en l'Esquema I.6. Fins aquest punt la branca horitzontal per l'oxidació de A

de l'Esquema II.2 i I.6 coincideixen en la seqüència d'etapes. L'etapa química (redox interna) és marcadament més ràpida en acetonitril.

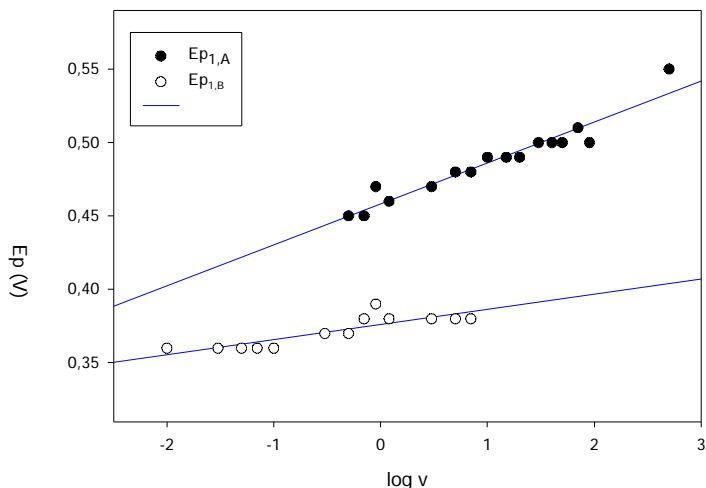
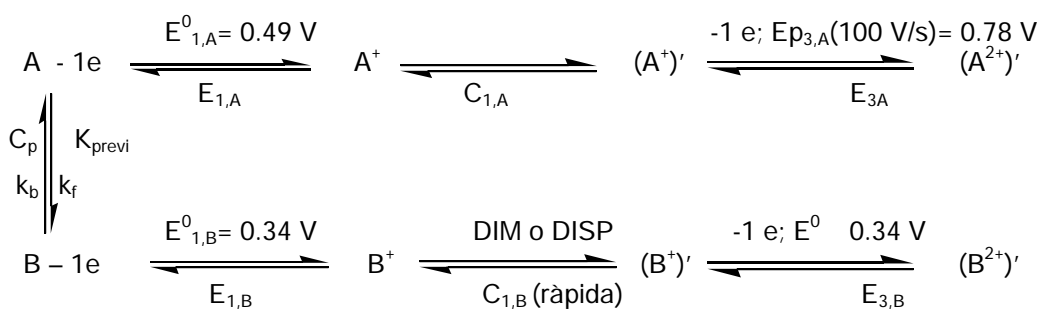


Figura II.12. Representació d'ambdós potencials de pic anòdics, corresponents a $E_{1,A}^0 = 0.49 \text{ V}$ i $E_{1,B}^0 = 0.34 \text{ V}$, amb el logaritme de la velocitat d'escombrat. Concentració: $8.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. $E_{p1,A}(\text{V}) = 0.46 + 25 \cdot 10^{-3} \log v$ ($r^2 = 0.93$). $E_{p1,B}(\text{V}) = 0.38 + 10 \cdot 10^{-3} \log v$ ($r^2 = 0.73$).



Esquema II.2

(c) Constant de transferència electrònica, k_s

A velocitats prou altes el valor de k_s és assequible, Figura II.13, resultant $k_s = 2.8 \cdot 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$, apreciablement més ràpida que la mesurada pel mateix substrat en 1,2-dicloretà.

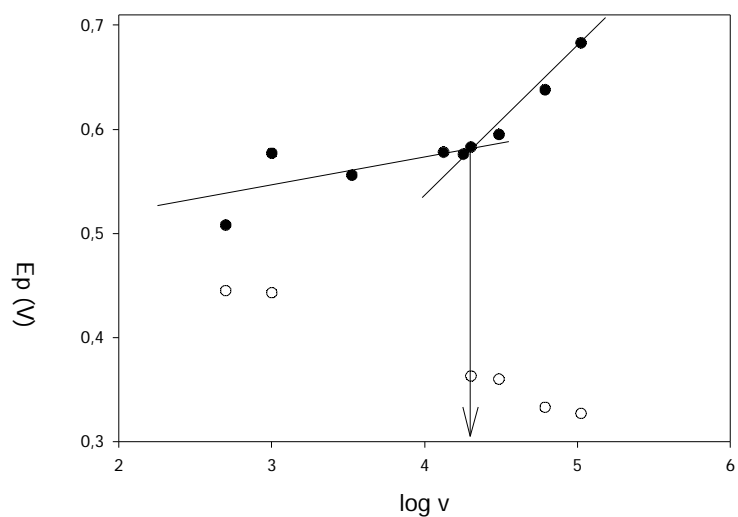


Figura II.13. Variació dels potencials de pic anòdic i catòdic en el rang de $5 \cdot 10^2$ a $1.05 \cdot 10^5$ V/s d'una dissolució de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$. Concentració $9.82 \cdot 10^{-4}$ M. Sistema UME. El punt de tall correspon a $v = 1.95 \cdot 10^4$ V/s, d'on $k_s = 2.8 \cdot 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$.

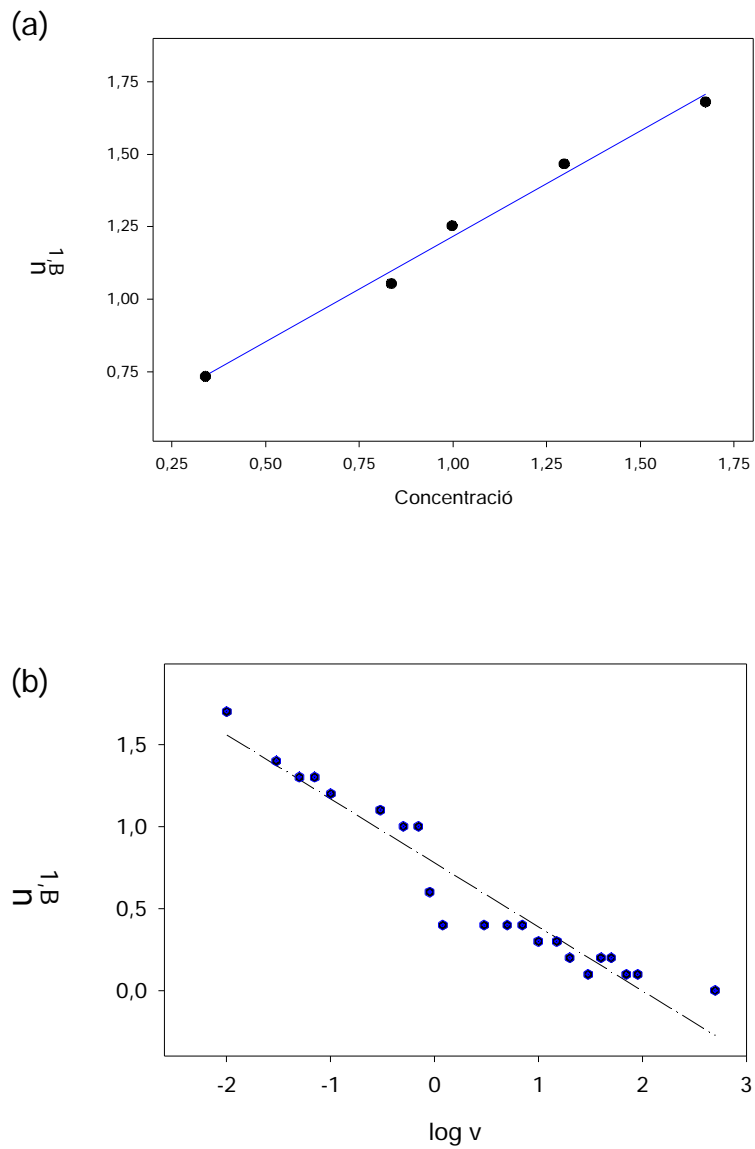


Figura II.14. Variació de $n_{1,B}$ amb (a) Concentració de substrat a 0,1 V/s, $n_{1,B} = 0,49 + 0,73 \cdot C$ ($r^2 = 0,990$) (b) $\log v$. $C = 8,35 \cdot 10^{-4}$ M. $n_{1,B} = 0,78 - 0,39 \cdot \log v$ ($r^2 = 0,93$).

(d) La reacció química acoblada a l'oxidació de B

El substrat B és electroactiu a $E_{1,B}^0 = 0.34 \text{ V}$ (150 mV menys positiu que el corresponent al seu isòmer conformacional A, $E_{1,A}^0$).

El factor $n_{1,B}$ és funció de la concentració de substrat, Figura II.14.a, acusant l'efecte d'un procés de segon ordre acoblat. $n_{1,B}$ tendeix a 2 en disminuir la velocitat i augmentar la concentració. La variació d'ambdós factors apunta a un procés DISP ($2B^+ \rightarrow B^{2+} + B(o A)$) ràpid, prop de la superfície de l'elèctrode. Alternativament, un procés de dimerització (DIM) que condueixi a un substrat amb $E^0 = E_{1,B}^0$, és igualment possible. La variació $(E_{p1,B}/ \log v) = 10 \text{ mV}$ és coherent amb un control mixt entre la difusió pura (0 mV) i un procés de segon ordre limitant (20 mV) en una transferència electrònica apreciablement més ràpida que l'estudiada en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆. El baix valor de l'amplada de l'ona (menys de 45 mV a velocitats menors de 0.1 V/s) indica que el procés de segon ordre és ràpid, o bé que el dicatió resultant evoluciona molt ràpidament.

Donat que B es pot estudiar a velocitats d'escombrat baixes, l'oxidació exhaustiva i l'espectro-electroquímica són eines adequades per obtenir més informació per la branca corresponent a B de l'Esquema II.2.

II.3.1.2. Oxidació exhaustiva

Una dissolució $9.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ s'oxida via coulombimetria, aplicant un potencial de $E_{ap} = 0.4 \text{ V}$ (suficient per causar l'oxidació de B i no la de A), i es segueix l'oxidació per voltametria cíclica. En 4 minuts la quantitat de càrrega acumulada és de 470 mC (1 electró/ molècula equival a 462 mC de càrrega). El voltograma de la dissolució resultant mostra la pèrdua de

intensitat del pic a 0.36 V i la presència de dos senyals catòdics a $E_p = -0.15$ i -0.33 V, Figura II.15.b. En circular 461 mC més (en total 24 minuts, i l'oxidació és exhaustiva al potencial aplicat) s'observa la pràctica desaparició del senyal a 0.36 V i la del senyal a -0.15 V, essent l'únic senyal ben definit el corresponent a $E_p = -0.33$ V, Figura II.15.c. Un senyal a -0.7 V resta residual en els voltatges.

Es repeteix l'experiment, ara fins l'oxidació exhaustiva en una única etapa. L'oxidació exhaustiva aplicant un potencial de 0.4 V a una dissolució $1.03 \cdot 10^{-3}$ M de $Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$ fins esgotar la intensitat (29 minuts, circula la càrrega equivalent a $n = 2.0$), s'observa un doble senyal catòdic a $E_p = -0.08$ i -0.33 V, Figura II.16.a. La suma de les intensitats d'aquests dos senyals en el voltgrama extret immediatament després de deixar d'aplicar potencial equival a $n = 0.9$. En deixar reposar la dissolució s'observa la desaparició del senyal a -0.08 i la pèrdua de intensitat del pic a -0.33 V. Un pic al voltant de -0.7 V resta residual.

La sèrie de voltatges a la mateixa velocitat indica que el producte que es redueix a $E_p = -0.33$ V és el producte d'evolució del substrat que es redueix a $E_p = -0.08$ V. El producte que es redueix a -0.33 V tampoc es manté estable en dissolució: evoluciona a temps llarg seguint una cinètica de primer ordre, Figura II.16, $k = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ minuts}^{-1}$ ($8.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), a un substrat no electroactiu en la finestra de potencial estudiada.

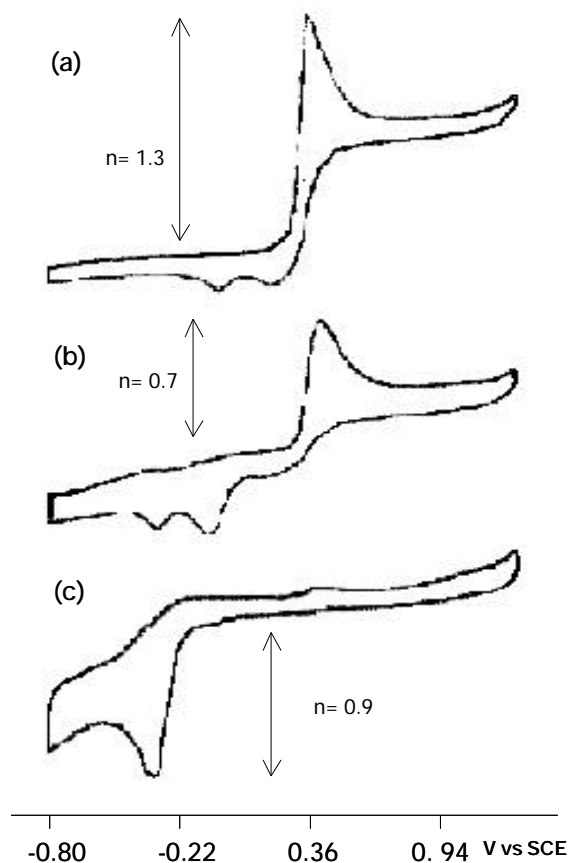
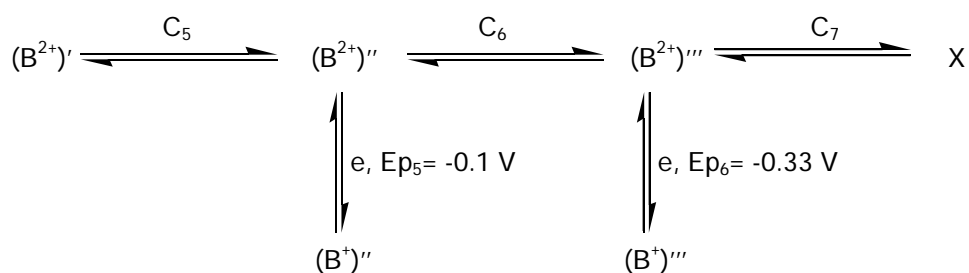


Figura II.15. Resum del seguiment de l'evolució amb el temps del procés d'oxidació exhaustiva de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ a 2 electrons ($E_{\text{ap}} = 0.40 \text{ V}$) en AN/ TBAPF_6 . Voltagrames a 0.1 V/s . Concentració inicial: $9.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. (a) Previ a l'electròlisi (càrrega que ha circulat (Q) = 0 mC , $t = 0$ minuts). En l'escombrat de tornada a potencials negatius apareix un senyal residual al voltant de -0.1 V . (b) $Q = 470 \text{ mC}$ ($n=1$), $t = 4$ minuts. El senyal a -0.1 V creix en intensitat i apareix un senyal sobre els -0.33 V . La intensitat del pic que queda correspon a $n=0.7$. (c) $Q = 930 \text{ mC}$ ($n = 2$), $t = 24$ minuts. El senyal a -0.1 no s'observa: el pic a -0.33 V correspon al producte d'evolució d'aquest. El senyal és monoelectrònic.

Les dades de l'oxidació exhaustiva es mostren coherents amb la branca de l'Esquema II.2 corresponent a l'oxidació de B a temps curt. A temps llarg, el comportament descrit es resumeix en l'Esquema II.3, continuació de l'Esquema II.2.

En conclusió, no s'arriba a una espècie electroactiva final: el substrat oxidat continua la seva evolució a temps llarg per aquesta branca del mecanisme. Cal notar que el senyal a -0.1 V coincideix en potencial a l'observat pel compost anàleg de iridi en THF. En aquest cas no s'observen efectes d'adsorció sinó una evolució química en el si de la dissolució.

L'oxidació química emprant diferents relacions estequiomètriques de $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{BF}_4$, la sal de p-nitrodiazoni utilitzada en 1,2-dicloretà com a agent oxidant, dóna una mescla que no s'ha pogut resoldre.



Esquema II.3

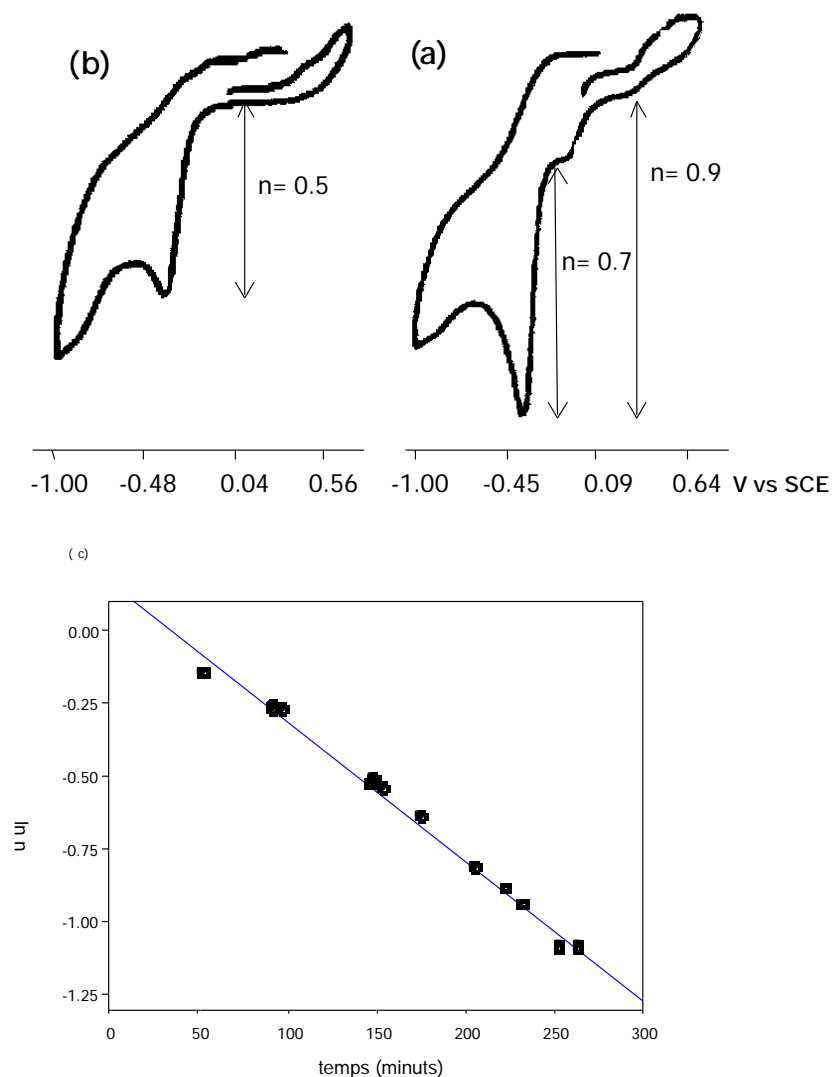


Figura II.16. Voltagrames a 0.1 V/s d'una dissolució $1.03 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ oxidat a 2 electrons a $E_{\text{ap}}=0.4$ V en 29 minuts. (a) $t= 2$ minuts comptats des del final de l'oxidació exhaustiva, el senyal a -0.1 V presenta una intensitat corresponent a $n= 0.2$, la suma de intensitats dels senyals a -0.1 i -0.33 V correspon a $n= 0.9$. (b) $t= 182$ minuts comptats des del final de l'oxidació exhaustiva, el substrat que es redueix a -0.1 V no es troba en dissolució, el substrat que es redueix a $E_p= -0.33$ V ha disminuït fins el 50% de la intensitat monoelèctronica. (c) Representació del logaritme neperià del factor n pel senyal a -0.33 V amb el temps: el producte que es redueix a aquest potencial evoluciona en dissolució seguint una cinètica de primer ordre amb una constant d'evolució $k= 4.8 \cdot 10^{-3}$ minuts^{-1} ($r^2= 0.992$).

II.3.1.3. Espectro-Electroquímica

El resum gràfic dels resultats espectro-electroquímics amb el sistema OTTLE d'una dissolució $2.0 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$ a 0.1 V/s es presenta en la Figura II.17. La concentració és un ordre de magnitud menor a l'utilitzada en els experiments de voltametria cíclica convencional.

L'espectre inicial mostra la banda característica a 425 nm que desapareix durant l'escombrat de potencial. L'oxidació implica la desaparició de la banda a 425 nm i el creixement d'una banda a 370 nm i d'una espatlla centrada a 545 nm, també observats en els espectres d'evolució anòdica en el mateix experiment en 1,2-dicloretà. L'espectre és comparable al corresponent a l'evolució de A^+ , via la redox interna descrita en la Part I. No s'aprecia el senyal a 668 nm observat en 1,2-dicloretà en cap dels experiments realitzats en CH_3CN .

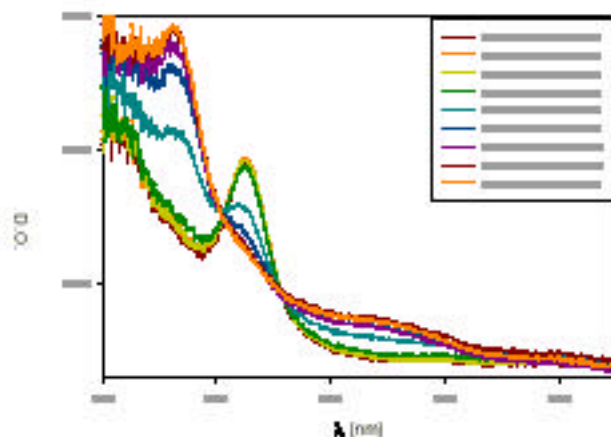


Figura II.17. Espectrovoltagrama resultant de l'escombrat a 0.1 V/s en l'amplitud de 0.2 a 0.7 a 0.2 V vs Ag/AgCl a 0.1 V/s. Es presenten alguns espectres escollits. Concentració: $2 \cdot 10^{-4}$ M.

En aplicar durant 5 segons un potencial de 0.7 V vs Ag/AgCl s'observa l'eliminació del senyal de producte de partida ($\lambda = 425$ nm). Si després de 2 minuts s'aplica un potencial de -0.38 V (vs Ag/AgCl) (lleugerament menys positiu que el corresponent al pic del producte d'evolució, Figura II.16, (B⁺)''' en l'Esquema II.3) per registrar un espectre cada 2 segons, s'observa la parcial recuperació en la densitat òptica de la banda a 425 nm corresponent al producte de partida, Figura II.18. Es recupera el 50% de la densitat òptica inicial. La reversibilitat del procés no és isosbètica. Aquest experiment indica que els esquemes d'evolució anòdica d'A i B estan, probablement, comunicats a nivell de les espècies catióniques.

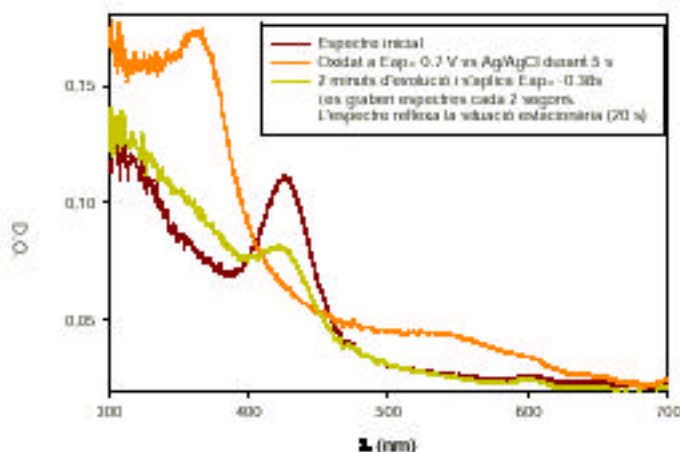


Figura II.18. Espectre inicial, producte de l'oxidació a $E_{ap} = 0.7$ V vs Ag/ AgCl i després de 2 minuts d'evolució en absència de potencial aplicat.

II.3.1.4. Voltametria cíclica de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$

Les diferències de comportament de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ en 1,2-dicloretà i CH_3CN assenyalen la possibilitat que el catió trimetàl·lic $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ no s'arribi a formar en CH_3CN en les condicions de voltametria cíclica convencional. Amb l'objectiu d'estudiar comparativament l'evolució de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ es presenta l'estudi voltamètric del catió trimetàl·lic, $E^0_5 = 1.10 \text{ V}$, en CH_3CN .

El desplaçament químic del senyal de H olefínic de cod en l'espectre ^1H -RMN en CD_3CN ($= 4.61 \text{ ppm}$) no manifesta diferències apreciables respecte CD_2Cl_2 , indicant que el catió trimetàl·lic conserva, essencialment, la mateixa estructura en dissolució.

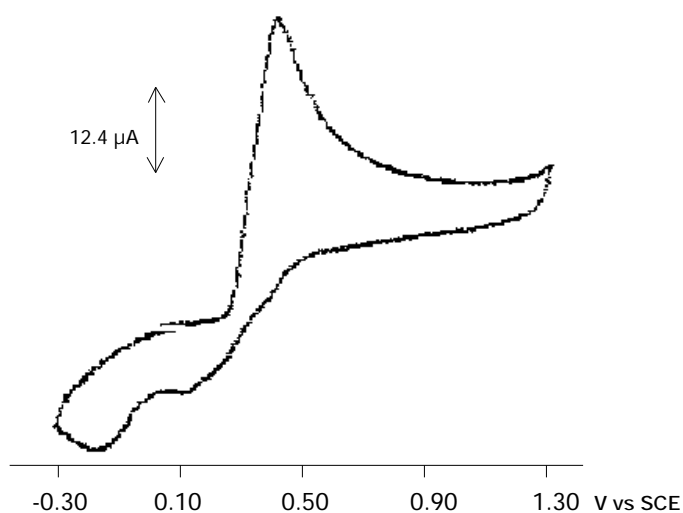


Figura II.19. Voltagrama de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$ $2.21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$. $V = 0.5 \text{ V/s}$.

El voltagrama a 0.5 V/s d'una dissolució $2.21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]\text{BF}_4$ en CH_3CN , Figura II.19, presenta un únic senyal anòdic

irreversible amb $E_p = 0.44$ V, $n = 1.0$, $E_{p1/2} = 95$ mV. No s'observa cap senyal d'oxidació a potencials més positius fins 1.3 V. Apareixen dos senyals de reducció a la tornada del voltograma a 0.12 i -0.20 V.

En general, el comportament és comparable al del compost bimetàl·lic, amb dues diferències significatives: els senyals són més amples (90 mV a 0.1 V/s) i $n = 1.0$ en el rang de velocitats que s'ha utilitzat per aquest estudi (0.1 a 9 V/s).

La variació entre el potencial mesurat en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆ ($E^0_5 = 1.10$ V) i el potencial de pic mesurat en CH₃CN ($E_p = 0.44$ V a 0.5 V/s) s'ha d'explicar a partir d'un nou equilibri previ entre el catió trimetàl·lic i una espècie que s'oxida a un potencial menys positiu que, per les característiques del pic de la Figura II.19, cal assignar a l'espècie bimetàl·lica de partida B en l'Esquema II.2.

II.3.1.5. Discussió

L'estudi per voltametria cíclica de Rh₂(μ-SC₃H₇)₂(cod)₂ en CH₃CN ve definit per una etapa prèvia d'equilibri entre dos substrats electroactius a potencial diferent. El voltograma a velocitat més alta, Figura II.11.e (500 V/s), presenta un únic senyal voltamètric a $E^0_{1,A} = 0.49$ V, 40 mV menys positiu que el mesurat en 1,2-dicloretà.

Si una petita quantitat de B està en equilibri dinàmic amb A, B és més fàcilment oxidable i la constant de velocitat del procés A → B és suficientment elevada (en aquest cas $2.8 \cdot 10^3$ s⁻¹) els voltagrames a velocitat baixa mostren la transferència electrònica en l'espècie B.

L'estudi de la branca corresponent a B en el mecanisme II.2 és complex: el catió electrogenerat en la transferència electrònica evoluciona probablement seguint un procés de segon ordre, C_{1,B}, que condueix a un substrat oxidable a un potencial igual o menys positiu que $E^0_{1,B} = 0.34$ V. En l'experiment amb OTE, on la concentració de substrat és un ordre de magnitud menor, s'observen les bandes a

370 i 545 nm en els espectres d'evolució, indicant que l'espècie $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ (d^8d^8) intervé en el mecanisme.

Els voltatgrams en diferents condicions mostren la presència d'un mínim de 3 espècies electroactives (reducció) en l'evolució del catió electrogenerat al voltant de 0.1, -0.1 i -0.3 V, aproximadament. Aquestes tres espècies detectades viuen en dissolució en una escala de temps diferent: una és el producte d'evolució de l'altra i cada etapa implica un desplaçament del potencial a valors més negatius i una constant de velocitat per la descomposició menor. La reducció del substrat que es redueix a -0.33 V implica la regeneració del producte de partida en un 50%, fet que induïx a pensar que l'evolució no comporta un canvi químic excessivament traumàtic en la seqüència.

Un cas d'equilibri previ s'observa en el catió trimetàl·lic $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$. El voltatgrama d'aquest substrat en CH_3CN presenta un potencial de pic desplaçat uns 700 mV a potencials menys positius que en 1,2-dicloretà. Aquest comportament implica fragmentació per formar el substrat bimetàl·lic neutre i un fragment monometàl·lic solvatat pel dissolvent.

Amb l'objectiu d'aprofundir en el detall mecanístic dels processos que tenen lloc en CH_3CN , prenem l'estratègia de partir d'una dissolució de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 i addicionar quantitats controlades de CH_3CN . A cada addició s'obté el voltatgrama i s'analitzen els canvis produïts. L'estudi s'amplia per al mateix compost amb $M = \text{Ir}$ per tal de comparar la major tendència de Ir en la formació d'agregats.

L'estudi de l'equilibri previ en CH_3CN s'estén a la resta de substrats bimetàl·lics de la família i s'inclou en format resumit al final del capítol.