

## **Part IV.**

**Secció experimental**

## IV. Secció Experimental

### IV.1. Condicions de treball (voltametria cíclica)

La metodologia pròpia de la voltametria cíclica exigeix que el transport de matèria es produeixi únicament per difusió. Les condicions experimentals han de ser aquelles que minimitzin altres tipus de transport (migració i convecció). El transport per migració es minimitza afegint un excés de sal de fons que, a més, juga el paper d'augmentar la capacitat de transport pel corrent elèctric del medi. La convecció s'evita deixant reposar la dissolució abans de cada mesura en un sistema termostatitzat ( $T = 285 \text{ K}$ ).

Com a electrolit de fons s'han utilitzat una varietat de sals de tetraalquilamonium. En els experiments de voltametria cíclica s'ha utilitzat sistemàticament tetrabutilamonium ( $\text{TBA}^+$ ) amb  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{PF}_6^-$  com a anió segons els casos descrits en la memòria.

En els experiments estàndard s'ha emprat  $\text{TBAPF}_6$  com a sal de fons, soluble en tots els dissolvents.

La concentració de sal de fons òptima depèn de cada dissolvent. Ha de ser prou elevada com per assegurar que el transport per migració és negligible, normalment es treballa amb  $0.1 \text{ M}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (de l'ordre de  $10^2$  vegades la concentració de substrat electroactiu). Per tal de poder comparar experiments diferents, és convenient treballar amb la concentració de sal que faci la intensitat de pic màxima, és a dir, a aquella concentració de sal de fons a la que un increment en la concentració no implica augment del valor de la intensitat de pic per un patró (ferrocè, que presenta una transferència electrònica ràpida amb control per difusió),  $I_p = I_{p_{\text{màx}}}$ . La quantitat necessària per treballar en condicions de  $I_p = I_{p_{\text{màx}}}$  màxima és diferent per cada dissolvent, Taula IV.1. D'aquesta manera la funció de corrent màxima per un determinat elèctrode de treball ( $f_c = I_{p_{\text{màx}}} \text{ C}^{-1} \text{ v}^{-1/2}$ ) esdevé característica de cada medi (sal de fons més dissolvent) i permet comparar estequiometries electròniques ( $n$ ) independentment del substrat electroactiu, la seva concentració, el dissolvent i petites variacions en la pesada de la sal de fons.

| dissolvent          | Concentració d'electrolit de fons (M) | Valor de la funció de corrent, $f_c$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{V}^{-1/2}$ ) |
|---------------------|---------------------------------------|--|
| acetonitril         | 0.1                                   | 7.5 – 8.0  |
| Carbonat de propilè | 0.1                                   | 2.0 – 2.5  |
| dimetilformamida    | 0.1                                   | 5.5- 6.0   |
| N-metilformamida    | 0.1                                   | 8.5- 9.5   |
| diclormetà          | 0.2                                   | 5.5 - 6.0  |
| 1,2-dicloretà       | 0.2                                   | 4.0 - 4.5  |
| tetrahidrofurà      | 0.4                                   | 5.0 - 6.0  |

Taula IV.1. Concentració de sal de fons utilitzada en cada dissolvent. Valor de la funció de corrent ( $f_c = I_p C^{-1} v^{-1/2}$ ) per un patró com a substrat electroactiu (ferrocè, tris(p-bromofenil)amina o di(p-tolil)fenilamina). Elèctrode de treball: Pt, 1 mm de diàmetre.

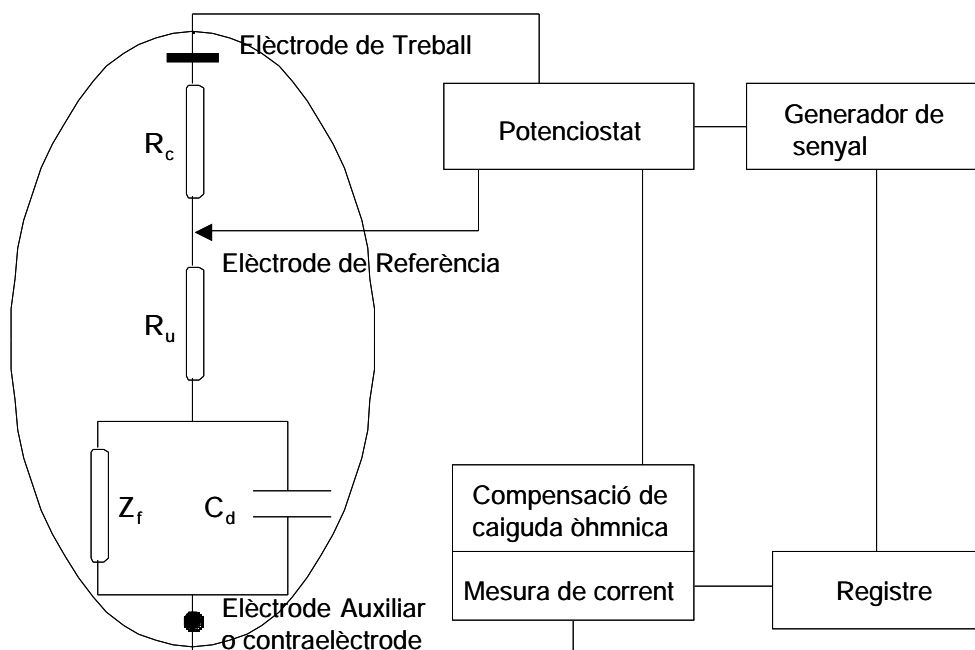
L'elèctrode de treball en els experiments de voltametria cíclica convencional és, excepte quan s'indica el contrari, un botó de platí de 1 mm de diàmetre. Ocasionalment s'utilitza un botó de carboni vitri de 3 mm de diàmetre. L'àrea de l'elèctrode de treball s'escull en funció del tipus de treball a realitzar: per treballar amb amplis marges de velocitat d'escombrat en el rang de la voltametria cíclica convencional es treballa amb l'elèctrode de menor diàmetre.

Els patrons utilitzats per al calibratge del joc d'elèctrodes i les condicions de treball de cel·la en cada dissolvent són: ferrocè, tris(p-bromofenil)amina i di(p-tolil)fenilamina. Per ferrocè s'observa una única ona reversible (oxidació) en el rang de velocitats de la voltametria cíclica convencional, corresponent a una transferència electrònica ràpida amb control per difusió pura, i  $E_{p1/2}$  es manté en l'ordre dels 60 mV. El valor de la funció de corrent en els diferents patrons es manté dins del 10% assumit com a incertesa experimental en la lectura de la intensitat de pic.

## IV.2. Sistemes de treball. Instrumental

El sistema de treball és el clàssic a tres elèctrodes amb control de potencial, Esquema IV.1.

La compensació de la intensitat no faràdica és manual mitjançant un sistema acoblat al circuit. En l'equip de treball de la voltametria cíclica convencional el generador de senyal és Tacussel GSTP4, l'oscil·loscopi és Nicolet 391 o Tecktronix 2212, utilitzats indistintament. L'enregistrador és XY-Philips PM8043 pel Nicolet 391 i un plotter HP-7475A pel Tecktronix 2212. El potenciostat és un model no comercial fabricat al *Laboratoire d'Electrochimie Moleculaire, Université Denis Diderot, Paris VII, Jussieu, Paris*.



Esquema IV.1. Esquema del sistema de treball en voltametria cíclica.  $C_d$ : capacitat del condensador de plaques electrode-dissolució (doble capa electroquímica),  $Z_f$ : Impedància faràdica,  $R_c$ : resistència entre l'elèctrode de treball i el referència.

En el sistema UME: Un generador HP-3314A acoblat a un oscil·loscopi Nicolet 450. El sistema de registre és un plotter HP-7475A. El potenciostat és un model no comercial fabricat al *Laboratoire d'Electrochimie Moleculaire, Université Denis Diderot, Paris VII, Jussieu, Paris*.

En el sistema OTTLE: El potenciostat és PG285, model de HEKA-Elektronik. El tractament del senyal respon a un sistema no comercial.<sup>111</sup> L'espectrofotòmetre és amb diode array, InstaSpecII de L.O.T. Oriel. La làmpada és de Xe de 75 W.

Per l'oxidació exhaustiva (coulombimetria, electròlisi) s'empra el model 273-A de EG&G. Aquest model pot treballar com a potenciostat i com a galvanostat, en els experiments presentats aquí s'utilitza com a potenciostat en un sistema amb tres elèctrodes equivalent al descrit per la voltametria cíclica convencional.

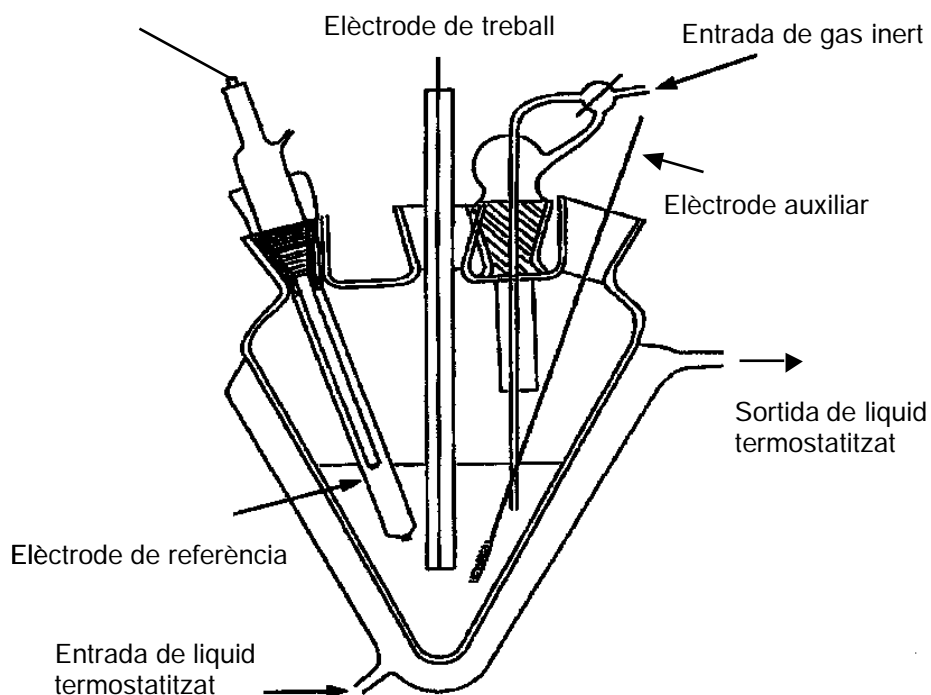


Figura IV.1. Disseny de la cel·la de voltametria cíclica. El volum de treball és 5 ml. La temperatura es termostatitza amb Haake F3-K 285K.

L'Esquema IV.1. mostra, dins en una el·lipse, una visió esquemàtica de la cel·la de tres elèctrodes. La Figura IV.1 presenta el disseny físic de la cel·la. Es treballa amb un volum de 5 ml. L'entrada de gas inert es regula mitjançant una clau amb dues sortides alternatives, una de les posicions bombolleja gas inert dins la dissolució, l'altra introdueix el gas per damunt, mantenint l'atmosfera inert sense introduir transport convectiu.

L'elèctrode de referència és un calomelans saturat, model XR110 de Tacussel en tots els casos excepte en els experiments amb OTTLE, on s'utilitza Ag/AgCl.

L'elèctrode auxiliar és un fil de platí o un botó de platí, en ambdós casos amb major superfície que l'elèctrode de treball.

El manteniment de la superfície de l'elèctrode de treball es realitza en dues etapes: 1. Mecànicament amb una polidora Struers Dap-7 amb pasta de diamant d'alt rendiment (1µm de mida de gra), DP-Paste,P, de Struers, i una mescla de volums iguals de lubricant DP-Lubricant Red (Struers) i etanol. 2. Dos minuts en etanol en l'Ultrasons (Selecta, model H). En experiments amb UME l'elèctrode de treball és d'or de 25 µm de diàmetre. El manteniment de la superfície requereix una curosa mecanització manual. L'oxidació exhaustiva es realitza dins la cel·la de voltametria cíclica utilitzant una barra de grafit com a elèctrode de treball.

En el cas dels experiments amb OTTLE l'elèctrode de treball és un OTE-LIGA d'or. La Figura IV.2 mostra una visió esquemàtica de l'elèctrode de treball (OTE) i la cel·la electroquímica del sistema OTTLE. L'amplada dels forats és de 20 µm, a l'igual que la distància de separació entre ells. L'amplada de l'OTE-LIGA és de 3 mm de diàmetre intern, 5 mm de diàmetre extern (envoltada d'un anell de tefló). L'alçada és de 110 µm. La dissolució s'introdueix per capilaritat a través d'un tub de tefló en perpendicular al feix de llum. La llum segueix un camí òptic fins l'OTE, ubicat entre petites peces de quars. L'elèctrode de referència és de Ag/AgCl i el contraelèctrode és un fil de platí. L'estanquïtat s'aconsegueix mitjançant juntes de tefló.

---

Les sigles LIGA responen a Lithographic GALvanic, en referència al sistema de mecanització del material.<sup>111</sup>

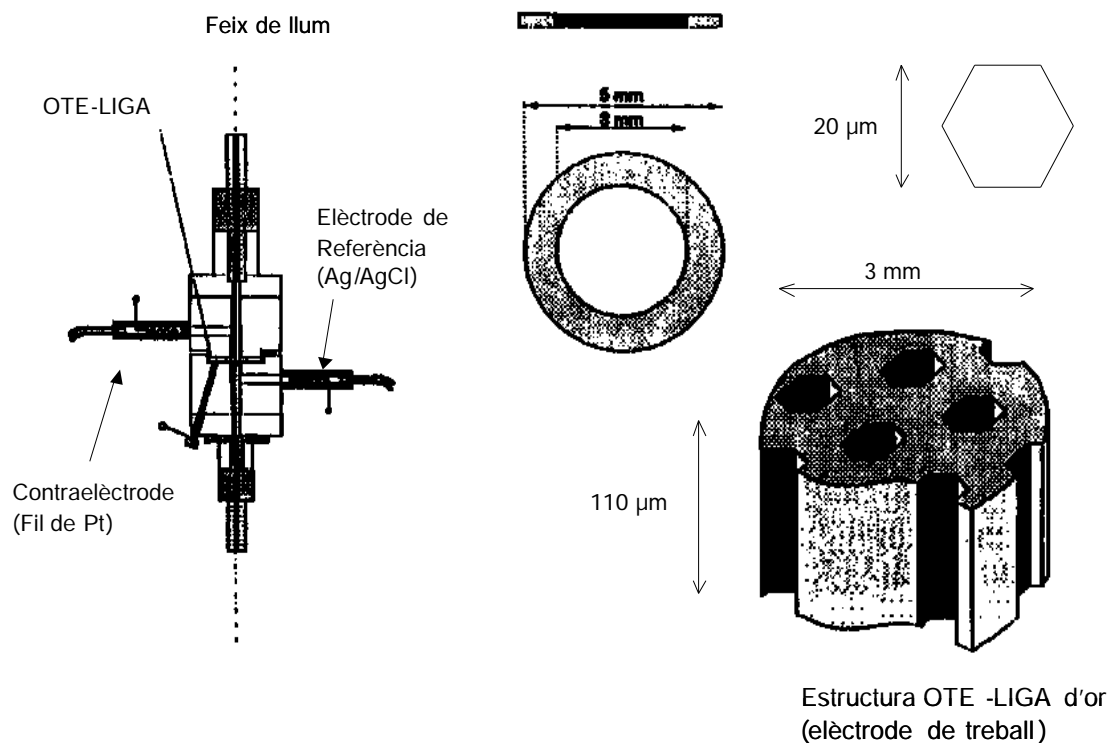


Figura IV.2. Esquema de l'elèctrode de treball OTE-LIGA i la cel·la de OTTLE. <sup>111</sup>

Els espectres UV-Visible en cubeta convencional ha estat mesurat amb un espectrofotòmetre Kontron-Uvicon 860.

Els espectres de ressonància magnètica nuclear s'han realitzat en el Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona, amb Bruker AC250 a 250 MHz.

Les micropipetes són amb punta d'un sol ús de Rainin o High Tech Lab.

La bomba de buit per treballar en atmosfera anaeròbica és de Telstar (model 2G-6), la línia de buit-N<sub>2</sub> per treballar en condicions anaeròbies a pressió controlada és de Trallero and Schlee.

La difracció de Raigs X s'ha realitzat als *Servicios Xerais De Apoio á Investigación, Campus da Zapateira, A Coruña*.

Els anàlisi elemental s'han realitzat als Serveis d'Anàlisi Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

### IV.3. Síntesi i manipulació dels substrats electroactius

La majoria dels productes de partida amb els que es treballa són moderadament estables a l'aire en estat sòlid, fàcilment oxidables en dissolució en atmosfera aeròbica. La manipulació exigeix l'ús de la línia de buit-gas inert mitjançant tècniques Schlenk o derivades, o, alternativament, rampa de N<sub>2</sub> o Ar. La manipulació inclou degasat el dissolvent i treballar en tot moment en atmosfera anaeròbia, N<sub>2</sub> o Ar.

La síntesi dels substrats bimetàl·lics de partida es realitza partint de RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O seguint la metodologia descrita en el treball de investigació de Saïd M'hammedi, tesi doctoral en curs en la Unitat de Química Inorgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona. Els productes amb L= dppb i Z<sup>-</sup>= C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>S<sup>-</sup> amb els que s'ha treballat són preparats per ell, la síntesi de la resta de substrats bimetàl·lics utilitzats l'ha realitzat un de nosaltres indistintament.

### IV.4. Productes químics

TBAPF<sub>6</sub> és un producte de Fluka, 99% de puresa mínima, grau electroquímic. S'ha utilitzat després de recristal·litzar en etanol prèviament assecat.<sup>89</sup>

TBAClO<sub>4</sub> de Fluka, 98% de puresa mínima, utilitzat prèvia cristal·lització en etanol sec.

TBABF<sub>4</sub> de Fluka, 98 % de puresa mínima, utilitzat sense tractament previ.

Diclorometà, de Romil Ltd. 99.9% de puresa mínima, < 0.005% d'aigua. Degasat amb N<sub>2</sub> i guardat en atmosfera inert i tamís molecular.

1,2-dicloretà de Sigma-Aldrich, 99.8% de puresa mínima. Qualitat HPLC, <0.02% d'aigua. Degasat amb N<sub>2</sub> i guardat en atmosfera inert i tamís molecular sec.



Tetrahidrofurà de Sigma-Aldrich, 99.9% de puresa mínima. Anhidre. Botella de 100 ml rebuda en atmosfera inert. Ús immediat a l'obertura.

Carbonat de propilè de Sigma-Aldrich, 99.7% de puresa mínima. Anhidre. Sota atmosfera inert.

Acetonitril de SDS, 99.7% de puresa mínima. Qualitat HPLC, <0.03% d'aigua. Degasat amb N<sub>2</sub> i guardat en atmosfera inert i tamís molecular sec.

Dimetilformamida (DMF) de SDS, 99.8% de puresa mínima. < 0.05% d'aigua.

N-metilformamida, Aldrich, 99% de puresa mínima.

4-fenil-1-butè, de Aldrich, 99% de puresa mínima.

Estirè, de Aldrich, 99% de puresa mínima.

1-heptè, de Aldrich, 97% de puresa mínima.

Tetrafluoroborat de 4-nitrobenzediazoni, Aldrich, 97%.

Disulfur de propilè, Aldrich, 98%.

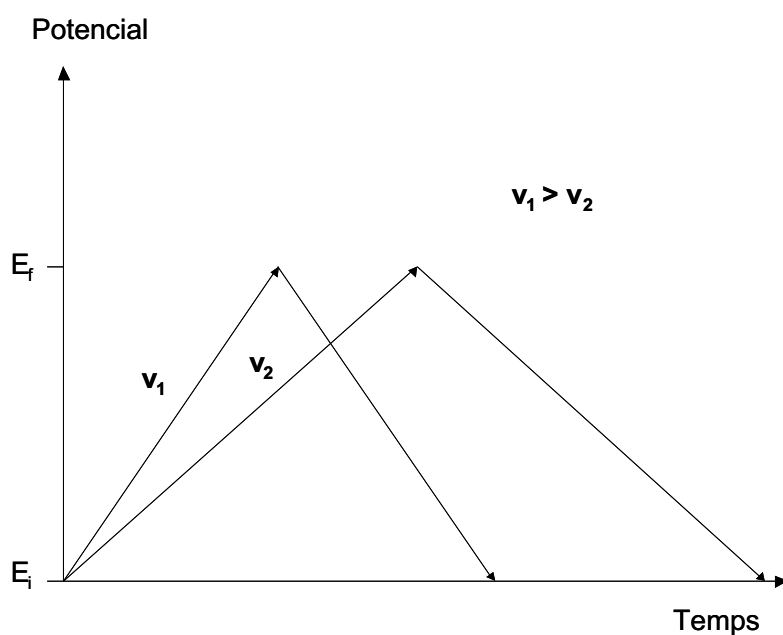
1-propantiol, Aldrich, 99%.

**Annexos**

## Annex 1. Voltametria cíclica i coulombimetria

### 1. Voltametria Cíclica

Sobre l'elèctrode de treball (fix, de superfície constant i en condicions en que el transport de matèria des del si de la dissolució es produeix únicament per difusió), s'aplica un potencial variable amb el temps respecte un elèctrode de referència. El potencial aplicat varia des de un valor inicial,  $E_i$ , fins a un valor final,  $E_f$ . La diferència ( $E_f - E_i$ ) és l'amplitud de l'escombrat (ordenades en la Figura A1), el temps que es triga des de  $E_i$  fins  $E_f$  és el paràmetre de control de la tècnica. La velocitat d'escombrat és, en conseqüència, el pendent del gràfic de la Figura A1.



**Figura A1.** Senyal enviat. Variació lineal de potencial amb el temps. El pendent de la recta és la velocitat d'escombrat. Si es retorna a la situació inicial,  $E_i$ , el voltograma és cíclic.

El sistema amb tres elèctrodes (Part experimental) permet llegir la resposta del sistema en forma de intensitat, si hi ha substrat electroactiu en el segment de potencials que configura l'amplitud d'escombrat. La lectura de la component faràdica de la intensitat (la proporcional a la concentració de

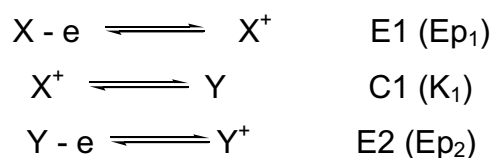
substrat electroactiu) a una velocitat d'escombrat fixa versus l'amplitud de potencial és el voltograma.

Atès que el paràmetre de control és el temps, els voltagrames en un rang de velocitats prou ampli, descriuen les característiques cinètiques de la transferència de càrrega. Aquestes característiques dependran dels eventuais canvis químics en el substrat electroactiu associats a l'oxidació o reducció heterogènia (E). Aquests canvis químics (reacció en fase homogènia, C) poden ser reaccions químiques amb formació o trencament d'enllaç, isomeritzacions, reaccions redox en fase homogènia, etc., i, en general, es distingeix entre processos previs, concomitants i posteriors a la transferència de càrrega. Si C té lloc en temps d'escombrat, el voltograma permet estudiar les característiques cinètiques d'aquest procés, si no té lloc en temps d'escombrat el voltograma permet estudiar les característiques pròpies de la cinètica de transferència de càrrega. En funció de les característiques dels processos E i C el voltograma pot donar informació termodinàmica,  $E^0$ , del procés de transferència electrònica.

Donat que la transferència de càrrega té lloc en un entorn heterogeni, el transport de substrat electroactiu des del (cap al) si de la dissolució és determinant. Per definició,<sup>61, 62</sup> el transport de matèria és únicament per difusió en voltametria cíclica. Així, les equacions diferencials respecte del temps en la cinètica homogènia es reemplacen per equacions diferencials parcials respecte el temps i l'espai que separa el substrat electroactiu de la superfície de l'elèctrode (lleis de Fick). Les condicions de contorn han d'incloure els gradients de concentració entre reactius i productes de la reacció electròdica entre les immediacions de l'elèctrode i el si de la dissolució. A continuació es plantegen i resolen els casos més característics, la majoria d'ells s'observen en aquest treball.

**(a) Mecanismes ECE**

El més general dels mecanismes ECE és el següent:



La segona transferència electrònica, marcada com a E2, sovint pot tenir lloc en fase homogènia seguint un procés de segon ordre. En aquest cas particular el procés es marca com a DISP.

En el cas de l'esquema (E2, la segona transferència electrònica és en fase heterogènia), es plantegen dues possibilitats, en general:

1.  $Ep_2 > Ep_1$
2.  $Ep_2 < Ep_1$

En el primer cas es distingeix entre dos casos extrems:

- a.  $K_1$  molt gran o v molt baixa. En aquest cas el voltograma mostra dues ones monoelectròniques consecutives corresponents a ambdues oxidacions heterogènies.
- b.  $K_1$  molt baixa o v molt alta. En aquest cas el voltograma mostra una única ona monoelectrònica corresponent a la primera transferència electrònica: no es deixa temps suficient com per a la generació de l'espècie Y en quantitat observable.

En el segon cas es distingeixen els mateixos dos casos extrems:

- a.  $K_1$  molt gran o v molt baixa. En aquest cas el voltograma mostra un únic senyal amb una intensitat propera a l'esperada per a una transferència bielectrònica, i un potencial de pic que tendeix a  $Ep_2$ .
- b.  $K_1$  molt baixa o v molt alta. En aquest cas el voltograma mostra una única ona monoelectrònica corresponent a la primera transferència electrònica. És el mateix cas que el b anterior.

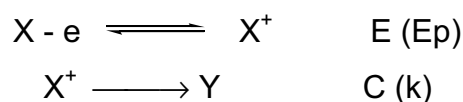
En ambdós casos la possibilitat d'estudiar E2 el marca la cinètica del pas químic.

Per aprofundir en l'estudi mecanístic cal resoldre les equacions diferencials per a cada sistema concret. Per simplificar el problema es divideix el mecanisme ECE en dos fragments EC i CE. En fer-ho no es perd generalitat.

**(b) Mecanisme EC**

Si el pas químic és ràpid i irreversible el procés global és irreversible. Si és molt ràpid i reversible el procés és quasireversible i l'ona pot mostrar senyal catòdic de tornada en l'escombrat cíclic.

El cas més senzill de mecanisme EC és aquell en que la reacció acoblada és irreversible:



Les concentracions de les espècies implicades en la reacció de transferència de càrrega són:

$$\left(\frac{\partial C(X)}{\partial t}\right) = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C(X)}{\partial d^2}\right) \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial C(X^+)}{\partial t}\right) = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C(X^+)}{\partial d^2}\right) - k \cdot C(X^+)$$

on C és la concentració, d és la distància que recorre, D el coeficient de difusió i k la constant de velocitat del procés químic associat.

El sistema s'ha d'adimensionalitzar i resoldre aplicant la transformada de Laplace adient. Plantegem el sistema adimensional i la relació de paràmetres adimensionals donat que és usual que els paràmetres que contenen la informació cinètica són els adimensionals, i s'han utilitzat a l'hora de definir el control cinètic del procés global al llarg de la memòria.

Les equacions diferencials en la versió adimensional són:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial \tau}\right) = D \left(\frac{\partial^2 a}{\partial \rho^2}\right) \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial b}{\partial \tau}\right) = D \left(\frac{\partial^2 b}{\partial \rho^2}\right) - \lambda \cdot b$$

que, amb les condicions de contorn per a la resolució del sistema:

Si  $t = 0$ ,  $d \geq 0$  i  $d = \infty$ ,  $t \geq 0$ ;  $C(X) = C_0$ ,  $C(X^+) = 0$  (situació inicial)

Si  $d = 0$ ,  $t > 0$  i s'ha de complir  $(\partial C(X)/\partial d) + (\partial C(X^+)/\partial d) = 0$ ;

Sigui  $E$  el potencial aplicat,  $C(X) = C(X^+) \cdot \exp\{F \cdot (E - E^0)/(R \cdot T)\}$  on  $E = E_i + v \cdot t$ , i la intensitat ( $I$ ),  $I = F \cdot S \cdot D \cdot (\partial C(X)/\partial d)$ .

Les condicions de contorn amb les variables adimensionals:

Si  $\tau = 0$ ,  $\rho \geq 0$  i  $\rho = \infty$ ,  $\tau \geq 0$ ;  $a = 1$ ,  $b = 0$  (situació inicial)

Si  $\rho = 0$ ,  $\tau > 0$  i s'ha de complir  $(\partial a/\partial \rho) + (\partial b/\partial \rho) = 0$ ;

L'expressió del potencial aplicat en la versió adimensional:  $\xi - v_i = \tau$ ,

La relació de concentracions amb potencial,  $a = b \cdot \exp(-\xi)$ ,

I per la intensitat,  $\psi = (\partial a/\partial \rho)_0$ ,

on les variables adimensionals s'han definit com

$$\begin{aligned} a &= C(X)/C_0; & b &= C(Y)/C_0; & \lambda &= (R \cdot T/F)(k/v); & \tau &= t/\theta; \\ \xi &= F \cdot (E - E^0)/(R \cdot T); & \psi &= (I \cdot t^{1/2})/(F \cdot S \cdot D^{1/2} \cdot C_0) \end{aligned}$$

En el mecanisme EC el paràmetre  $\lambda$  conté la informació cinètica de la reacció química acoblada: és una mesura de la competència entre la reacció química acoblada i la difusió.

Si  $\lambda \rightarrow 0$  (velocitat d'escombrat alta o reacció química lenta), es parla de control per difusió pura. En aquest cas el voltagrama no descriu l'efecte de la reacció química donat que aquesta és més lenta que la difusió. En aquest cas particular la resolució del sistema condueix a les següents expressions per als paràmetres de pic:

$$\begin{aligned} I_p &= 0.446 \cdot F \cdot S \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \cdot F^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot R^{-1/2} \cdot T^{-1/2} \\ E_p &= E^0 + 1.11(R \cdot T \cdot F^{-1}) \\ \Delta E_{p_{1/2}} &= 2.20 \cdot (RT \cdot F^{-1}) \end{aligned}$$

En aquest cas el valor del potencial de pic és independent del logaritme de la velocitat d'escombrat,  $(\partial E_p/\partial \log v) = 0$ .

Si  $\lambda \rightarrow \infty$  (velocitats d'escombrat baixes o reacció química ràpida) es parla de control per cinètica pura. En aquest cas les expressions dels paràmetres de pic dels voltatges són:

$$I_p = 0.496 \cdot F \cdot S \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \cdot F^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot R^{-1/2} \cdot T^{-1/2}$$

$$E_p = E^0 + 0.78 \cdot (R \cdot T \cdot F^{-1}) - (R \cdot T \cdot (2F)^{-1}) \cdot \ln\{R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot k \cdot v^{-1}\}$$

$$\Delta E_{p1/2} = 1.85 \cdot (R \cdot T \cdot F^{-1})$$

En aquest cas el valor del potencial és funció de la velocitat d'escombrat,  $(\partial E_p/\partial \log v) = 30 \cdot (T/302)$  (en mV)

El tercer cas és aquell en que la transferència electrònica sigui la que controla cinèticament el procés. Aquest cas no es correspon al mecanisme EC, el procés és la transferència de càrrega pura. En aquest cas els voltatges a diferent velocitat (prou elevada com per a que el control global no impliqui control per difusió pura) permeten obtenir dades de la pròpia transferència electrònica ( $k_s$ ).

En aquest cas es compleix:

$$I_p = 0.496 \cdot \alpha^{1/2} \cdot F \cdot S \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \cdot F^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot R^{-1/2} \cdot T^{-1/2}$$

$$E_p = E^0 + 0.78 \cdot RT \cdot (\alpha F)^{-1} - RT \cdot (2\alpha F)^{-1} \cdot \ln\{(RT \cdot (\alpha F)^{-1}) \cdot (k/v)\}$$

d'on  $(\partial E_p/\partial \log v) = (30/\alpha) \cdot (T/302)$  mV

### (c) Mecanisme CE

En el cas més general (equilibri previ) la cinètica depèn de la constant de l'equilibri previ, K, i del paràmetre adimensional de competència,  $\lambda = (RT/F)(k/v)$ .

Si  $\lambda \rightarrow 0$  (difusió pura):

$$I_p = 0.446 \cdot (K/(1+K)) \cdot F \cdot S \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \cdot (F \cdot v \cdot R^{-1} \cdot T^{-1})^{1/2}$$

$$E_{p/2} = E^0 - 1.09 \cdot RT \cdot F^{-1}$$



En aquest cas el potencial de pic (en aquest cas  $E_{p/2}$ ) no depèn de  $K$  i  $v$ .  
 $I_p$  depèn de  $K$  i  $v$ .

Si  $\lambda \rightarrow \infty$  (cinètica pura):

$$I_p = F \cdot S \cdot C^0 \cdot D^{1/2} \cdot K(k)^{1/2}$$

$$E_{p/2} = E^0 - 0.277 \cdot (RT/F) - (RT/(2F)) \cdot \ln\{(R \cdot T/F)(k/v)\}$$

Si  $K \cdot \lambda^{1/2} \rightarrow \infty$  ( $K$  gran o  $v$  baixa):

$$I_p = 0.446 \cdot F \cdot S \cdot C^0 \cdot D^{1/2} \cdot (F \cdot v \cdot R^{-1} \cdot T^{-1})^{1/2}$$

$$E_{p/2} = E^0 - 1.09 \cdot (RT/F) - (RT/F) \cdot \ln\{K/(1+K)\}$$

En aquest cas  $I_p$  no depèn de  $K$ , però sí el valor del potencial de pic (en aquest cas  $E_{p/2}$ ).

## 2. Coulombimetria

Augmentant la superfície electròdica i introduint el transport per convecció s'oxida exhaustivament la dissolució en la mateixa cel·la utilitzada en els experiments de voltametria cíclica. La mesura de la càrrega circulada dóna l'estequiometria del procés o processos que tenen lloc al potencial fixat.

En el cas d'un mecanisme EC, si C no condueix a un producte amb potencial menys positiu (oxidació) que l'aplicat, el número d'electrons que circulen  $n_c$  és una mesura de l'estequiometria electrònica del procés,  $n$ .

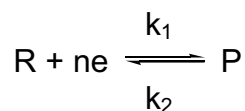
Per un mecanisme ECE amb  $E^0_2 \leq E^0_1$  o EC-DISP per a generar novament una fracció (la meitat) del producte de partida:  $n_c = n_1 + n_2$  o  $n_c = n_1 + n_{DISP}$ ; en ambdós casos  $n_c = 2$ .

L'oxidació coulombimètrica és una forma alternativa a la mesura de la intensitat voltamètrica per a definir l'estequiometria electrònica global del procés. Com a eina d'estudi cinètic és aplicable a reaccions a temps llarg (minuts) respecte l'escala de temps de la voltametria cíclica convencionals (uns segons com a temps màxim), i en aquest sentit l'estudi voltamètric d'una dissolució oxidada exhaustivament mitjançant la tècnica coulombimètrica és un estudi de la reacció a temps llarg. En el cas del mecanisme ECE amb  $E^0_2 >$

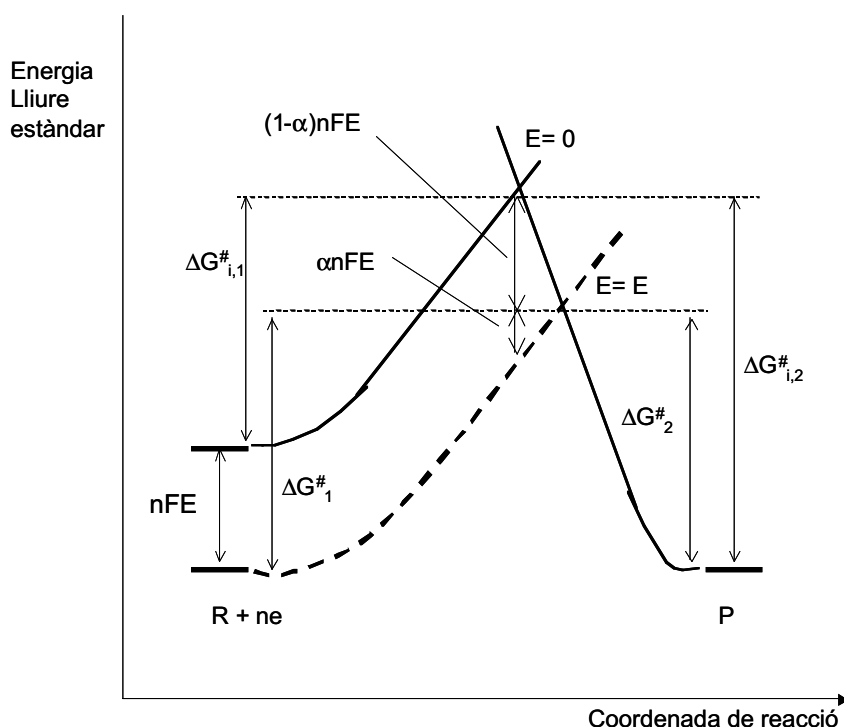
$E^0_1$ , l'oxidació exhaustiva (coulombimetria) permet l'estudi voltamètric de l'espècie que evoluciona pel procés C.

## Annex 2. Coeficient de transferència electrònica

Considerem el procés



assumint que els perfils d'energia lliure al llarg de la coordenada de reacció segueixen l'esquema de la Figura A2.



**Figura A2.** Descripció gràfica dels efectes d'un canvi de potencial en els perfils d'energia lliure

Una variació en potencial modifica l'energia relativa de l'electró una quantitat igual a  $-nFE$  en l'ordenada, així, la corba de reactius es desplaça, amunt o avall, aquesta quantitat. La corba puntejada de la figura mostra l'efecte d'un canvi positiu de potencial. En aquesta situació la diferència d'energia lliure entre reactius i productes és nul·la. La barrera per la reacció de tornada (subíndex 2),  $\Delta G^{\#}_2$ , és menor que en la situació inicial,  $\Delta G^{\#}_{i,2}$ , en una fracció de

$(1-\alpha)nFE$ , on a pot variar de 0 fins a 1, en funció de la forma de la regió de intersecció. Segons l'esquema es compleix

$$\Delta G^{\#}_2 = \Delta G^{\#}_{i,2} - (1-\alpha)nFE$$

i,

$$\Delta G^{\#}_1 = \Delta G^{\#}_{i,1} + \alpha nFE$$

Assumint que les equacions de velocitat,  $k_1$  i  $k_2$ , es poden expressar com

$$k_1 = A_1 \cdot \exp\{-\Delta G^{\#}_1 / RT\} \quad \text{i} \quad k_2 = A_2 \cdot \exp\{-\Delta G^{\#}_2 / RT\}$$

que, substituint-hi les expressions anteriors queda,

$$k_1 = A_1 \cdot \exp\{-\Delta G^{\#}_{i,1} / RT\} \cdot \exp\{-\alpha nFE\}$$

$$k_2 = A_2 \cdot \exp\{-\Delta G^{\#}_{i,2} / RT\} \cdot \exp\{(1-\alpha)nFE\}$$

on  $f = F/RT$ .

Que, també es pot escriure com

$$k_1 = k_1^0 \cdot \exp\{-\alpha nFE\}$$

$$k_2 = k_2^0 \cdot \exp\{(1-\alpha)nFE\}$$

En el cas particular en que la interfase és en equilibri amb la dissolució on es compleix  $C_R^* = C_P^*$ , llavors  $E = E^0$ , (on  $E^0$  és el potencial formal d'elèctrode) i  $k_1 \cdot C_R^* = k_2 \cdot C_P^*$ , i, en conseqüència  $k_1 = k_2$ . En aquest cas es defineix  $k_s$  (constant de velocitat estàndard o intrínseca),

$$k_s = k_1^0 \cdot \exp\{-\alpha nFE^0\} = k_2^0 \cdot \exp\{(1-\alpha)nFE^0\}$$

d'on

$$k_1 = k_s \cdot \exp\{-\alpha nF(E-E^0)\}$$

$$k_2 = k_s \cdot \exp\{(1-\alpha)nF(E-E^0)\}$$

$k_s$  és una mesura de la facilitat cinètica de la transferència electrònica. Si  $k_s$  és gran l'equilibri s'assoleix en una escala de temps, si el valor de  $k_s$  és baix es triga més temps en assolir la situació d'equilibri. Reaccions electròdiques que impliquen simplement transferència de càrrega i resolvatació ténen  $k_s$  grans, si

cal una significant reestructuració de la molècula per assolir la situació d'equilibri  $k_s$  tindrà un valor menor.

Les darreres expressions permeten relacionar potencial i intensitat ( $I$ ) amb característiques intrínseques de la transferència electrònica:

Per definició,

$$v_1 = k_1 \cdot C_R(x=0, t) = I_1 / (nFA)$$

$$v_2 = k_2 \cdot C_P(x=0, t) = I_2 / (nFA)$$

essent  $A$  l'àrea de l'elèctrode,

d'on, amb  $v = v_1 - v_2 = I / (nFA)$

$$I = I_1 - I_2 = nFA[k_1 \cdot C_R(0, t) - k_2 C_P(0, t)]$$

$I$ , per tant,

$$I = nFAk_s [C_R(0, t) \cdot \exp\{-\alpha n f (E - E^{0'})\} - C_P(0, t) \cdot \exp\{(1 - \alpha) n f (E - E^{0'})\}]$$

Aquesta relació, o alguna variant derivada a partir d'ella, s'utilitza en el tractament de qualsevol problema de cinètica heterogènia on hi hagi transferència de càrrega.

El coeficient de transferència electrònica o coeficient de simetria,  $\alpha$ , és una mesura de la simetria de la barrera. Una anàlisi geomètrica senzilla en l'entorn de la regió de intersecció de les corbes d'energia lliure, Figura A3, assumint que les corbes són essencialment lineals permet ampliar el significat de  $\alpha$ .

De la Figura A3,

$$\tan \theta = \alpha n F E / x$$

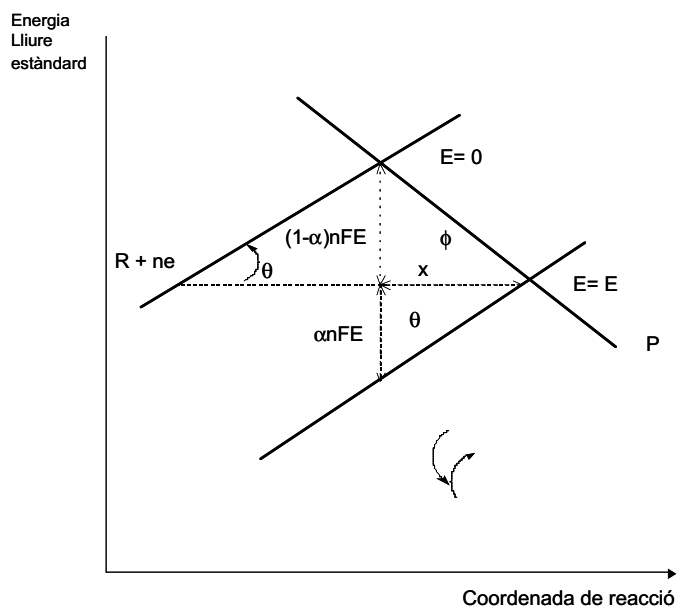
$$\tan \phi = (1 - \alpha) n F E / x$$

d'on,

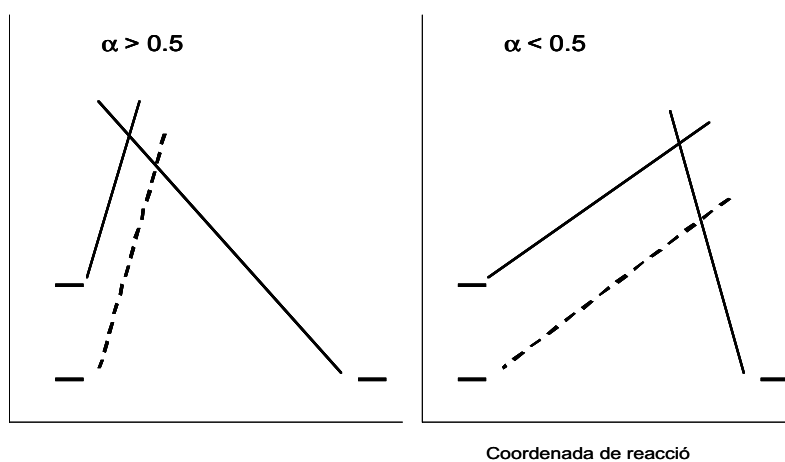
$$\alpha = \tan \theta / (\tan \phi + \tan \theta)$$

Si la intersecció és simètrica ( $\phi = \theta$ ),  $\alpha = 0.5$ . En general hi ha dos casos més:  $\alpha < 0.5$  i  $\alpha > 0.5$ , Figura A4. Si la intersecció no és simètrica i  $\alpha < 0.5$ , cal esperar un avanç en la coordenada de reacció important en l'estat de transició. Valors de  $\alpha$  de l'ordre de 0.3, indiquen canvis estructurals importants al llarg de la

coordenada de reacció electròdica (trencament i formació d'enllaços, isomeritzacions ràpides amb significant canvi estructural).



**Figura A3.** Relació entre  $\alpha$  i els angles de intersecció de les corbes d'energia lliure.



**Figura A4.**  $\alpha$  com a indicador de la simetria de la barrera de reacció.

Si les corbes d'energia lliure no es poden considerar lineals en el rang de potencial de interès, els angles  $\theta$  i  $\phi$  depenen del potencial, llavors  $\alpha$  és funció del potencial. En el model de Marcus:

$$\alpha = \frac{\partial \ddot{A}G^\ddagger}{\partial \ddot{A}G^0} = 1/2 \left( 1 + \frac{\ddot{A}G^0}{4\ddot{A}G^{0\ddagger}} \right) = 1/2 \left( 1 + \frac{(E - E^0)hF}{4\ddot{A}G^{0\ddagger}} \right)$$

Si  $\alpha > 0.5$   $\longrightarrow$   $E - E^0 > 0$  (transferència electrònica endergònica)

Si  $\alpha < 0.5$   $\longrightarrow$   $E - E^0 < 0$  (transferència electrònica exergònica)

Si  $\alpha = 0.5$   $\longrightarrow$   $E - E^0 = 0$

### Annex 3. Espectro-electroquímica

Les tècniques espectro-electroquímiques impliquen la monitorització espectroscòpica de la dissolució en aplicar potencial. Les tècniques espectro-electroquímiques neixen de la necessitat d'estudiar processos electròdics a partir de variables addicionals a les usuals en electroquímica (intensitat, càrrega i potencial), sigui perquè és difícil d'establir el mecanisme amb tècniques únicament electroquímiques, sigui per a estudiar espectroscòpicament les espècies electrogenerades. Un resum didàctic dels fonaments de l'espectro-electroquímica es troba en el capítol 14 de la referència 62. En el que segueix ens referim a sistemes en el que l'espectroscòpia utilitzada és l'absorció en l'UV-Visible i un sistema electroquímic de treball a potencial controlat.

El requisit indispensable és un elèctrode de treball que permeti ambdues, la mesura electroquímica i espectrofotomètrica, del disseny de l'elèctrode de treball depèn el disseny de la cel·la i aquest defineix les prestacions del sistema espectro-electroquímic. En la literatura es troben un cert nombre de cel·les espectro-electroquímiques que permeten el treball amb metodologies a potencial controlat.<sup>111</sup> En general es poden dividir amb dues grans famílies:

1. Les que es basen en la reflexió de la llum sobre el material electròdic i
2. Les que treballen amb elèctrodes òpticament transparents (OTE).

Les cel·les de reflexió (1) requereixen una cura extrema en la preparació de la superfície electròdica. El temps de resposta depèn de l'amplada del gruix capil·lar i l'àrea de l'elèctrode ha de ser major que la secció d'encreuament del sistema òptic. En general, si la preparació de la superfície electròdica i el gruix capil·lar són adequats, aquest tipus de sistemes permeten l'anàlisi quantitatiu de les corbes de intensitat-temps o intensitat-potencial.

Com a OTE (2) s'han utilitzat diversos materials. Per exemple, vidres conductors, com l'òxid de indi i estany (ITO) (a), i (b) xarxes, gases o minireixetes d'un material conductor, generalment un metall noble.

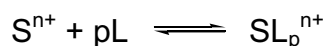


(a) Els ITO presenten una superfície electròdica ben definida, però una gran resistència, molt major que un elèctrode metàl·lic i, en conseqüència, el procés electròdic es pot veure modificat durant el procés, especialment si es produeixen fenòmens d'adsorció o si els efectes de doble capa es preveu que poden ser importants. Com a avantatge, els sistemes amb ITO presenten una pèrdua de intensitat de llum menor que en la resta de sistemes, aquesta propietat implica un avantatge addicional: es poden col·locar en ambdós costats de l'amplada capil·lar per obtenir el mateix temps de resposta del sistema amb el doble de distància òptica activa. Amb ITOs l'anàlisi quantitatiu és, en general, possible només per la lectura de l'absorbància, però no per la intensitat electroquímica de transients.

(b) L'ús de xarxes, gases o minireixetes metàl·liques és més estès. Les minireixetes tenen una geometria ben definida que permet l'anàlisi quantitativa de la intensitat electroquímica. El control del potencial és bo, en contrapartida el temps de resposta és menor que en el cas de les cel·les amb ITO. L'ús de gases i xarxes metàl·liques de 10-30  $\mu\text{m}$ , amplades capil·lars petites i àrees electròdiques de l'ordre de la secció d'encreuament òptica permet obtenir temps de resposta (temps de lectura de la intensitat) i de conversió (temps en el que s'electrolitza la fracció de volum corresponent a l'amplada capil·lar) més curts que en les cel·les de reflexió, fent possible el tractament de la difusió en aquest tipus de cel·la i, en conseqüència, l'aplicabilitat dels principis de la voltametria cíclica. Una limitació evident d'aquest tipus de cel·les és la petita mida del gruix metàl·lic, que ha de ser constant. Les estructures LIGA (Lithographic-galvanic) són una subfamília d'aquest tipus d'OTE que permeten treballar quantitativament amb els principis de la doble capa electroquímica (OTTLE, Optical Transparent Thin Layer Electrochemistry) i, per tant, es pot fer voltametria cíclica i electròlisi i grabar espectres en temps d'escombrat.

#### Annex 4. Equilibri de complexació i voltametria cíclica

Pel procés



descriu per

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{[SL_p^{n+}]}{[S^{n+}] \cdot [L]^p}$$

que, expressada en forma logarítmica pren la forma

$$\log \beta = \log [SL_p^{n+}] - \log [S^{n+}] - p \cdot \log [L]$$

S'ha de complir:  $[S^{n+}]_0 = [S^{n+}] + [SL_p^{n+}]$  (vàlida únicament si  $\sum_{r=1}^{p-1} [SL_{(p-r)}^{n+}] \approx 0$ )

i  $[L]_{\text{total}} = C_{L,\text{afegida}} = [L] + p \cdot [SL_p^{n+}]$

d'on, suposant  $[L] \gg [SL_p^{n+}]$  resulta

$$\log [SL_p^{n+}] - \log ([S^{n+}]_0 - [SL_p^{n+}]) = \log \beta + p \cdot \log C_{L,\text{afegida}}$$

o bé, en funció de les intensitats de pic dels senyals electroactius,

$$\log \left\{ \frac{I_p(SL_p^{n+})}{I_p(S^{n+})} \right\} = \log \beta + p \cdot \log C_{L,\text{afegida}}$$

El valor de potencial de pic també es veu afectat per l'equilibri,<sup>20c</sup>

$$E_p = E^0 - (2.303 \cdot RT/nF) \{ \log \beta + p \cdot \log C_{L,\text{afegida}} \} + (\Delta E_{\text{solv}} + \Delta E_{\text{unió}} + 28 \cdot 10^{-3} \text{ V})$$

On els termes de solvatació de dissolvent i unió de líquids poden ser prou importants en funció del cas i la concentració de L necessària.

## **Referències bibliogràfiques**

1. (a) R.P. Houser, V.G. Young, Jr. And W.B. Tolman. *J.Am.Chem.Soc.*, **1996**, *118*, 2101. (b) L.S. Fox, M. Kozik, J.R. Winkler, H.B. Gray. *Science*, **1990**, *247*, 1069.
2. (a) J.C. Bayón, C.Claver, A.M. Masdeu-Bultó. *Coord.Chem.Rev.*, **1999**, *193-195*, 73. (b) E. Sola, V.I. Bakhimutov, F. Torres, A. Elduque, J.A. López, F.J. Lahoz, H. Werner, L.A. Oro. *Organometallics*, **1998**, *17*, 683. (c) J.L.G. Fierro, M. Martínez-Ripoll, M.D. Merchán, A. Rodríguez, P. Terreros, H. Torrens, M.A. Vivar-Cerrato. *J.Organomet.Chem.*, **1997**, *544*, 243.
3. (a) M.-J. Don, K. Yang, S.G. Bott, M.G. Richmond. *J. Organomet.Chem.*, **1997**, *544*, 15. (b) R.-O. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse, E. Hoyer. *Coord.Chem.Rev.*, **1992**, *117*, 99. (c) P.Cassoux, L. Valade, A. Kobayashi, R.A. Clark, A.E. Underhill. *Cood.Chem.Rev.*, **1991**, *110*, 115. (d) J.A. Zuleta, M.S. Burberry, R. Eisenberg. *Coord.Chem.Rev.*, **1990**, *97*, 47. (e) G.S. Rodman, A.J. Bard. *Inorg.Chem.*, **1990**, *29*, 4699.
4. (a) W.E. Geiger, N.G. Connelly. *The electron-transfer reactions of polinuclear organotransition metal complexes*, in *Advances in organometallic chemistry*, **1985**, *24*, 87. Academic Press, Inc. (b) N.G. Connelly, W.E. Geiger. *The electron-transfer reactions of mononuclear organotransition metal complexes*, in *Advances in organometallic chemistry*, **1984**, *23*, 2. Academic Press, Inc.
5. R.E. Dessy, L. Wiczorek. *J.Am.Chem.Soc.*, **1969**, *91*, 4963.
6. (a) H.E. Toma, C. Cipriano. *J.Electroanal.Chem.*, **1989**, *263*, 313. (b) P. Lemoine. *Coord.Chem.Rev.*, **1998**, *83*, 169.
7. (a) K. Matsumoto, K. Takahashi, M. Ikuzawa, H. Kimoto. *Inorg.Chim.Acta*, **1998**, *281*, 174. (b) C. Bianchini, V. Herrera, M.V. Jiménez, F. Laschi, A. Meli, R.Sánchez-Delgado, F. Vizza, P. Zanello. *Organometallics*, **1995**, *14*, 4390.
8. E. Deustch, M.J. Root, D.L. Nosco. *Mechanistic aspects of transition metal complexes containing coordinated sulphur*, in *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*. **1983**, *1*, 269. Ed.by. A.G. Sykes. Academic Press, Inc.
9. W.E. Geiger. *Prog.Inorg.Chem.* **1985**, *33*, 275.
10. W. Kaim. *Coord.Chem.Rev.*, **1987**, *76*, 187.
11. (a) S. Valcher, G. Pilloni, M. Martelli. *Electroanal.Chem.Interfac.Electrochem.*, **1973**, *42*, App 5-6. (b) D. Menglet, A.m. Bond., K. Coutinho, R.S. Dickson, G.G. Lazarev, S.A. Olsen, J.R. Pilbrow. *J.Am.Chem.Soc.*, **1998**, *120*, 2086. (c) A.M. Bond, D.G. Humphrey, D. Menglet, G.G. Lazarev, R.S. Dickson, T. Vu. *Inorg.Chim.Acta*, **2000**, *300-302*, 565.
12. (a) J. Orsini, W.E. Geiger. *Organometallics*, **1999**, *18*, 1854. (b) J. Orsini, W.E. Geiger. *J.Electroanal.Chem.*, **1995**, *380*, 83.
13. (a) C.Caix, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, J.C. Moutet, S. Tingry. *J.Organomet.Chem.*, **1997**, *540*, 105. (b) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thömmes, C. Wandrey. *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.*, **1990**, *29*, 388. (c) R.Ziessel. *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.*, **1991**, *30*, 844. (d) V.

- Kölle, M. Grätzel. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1987**, 26, 567. (e) F. Potalsky, E. Katz, V. Heleg-Shabtai, I. Willner. *Chem.Eur.J.*, **1998**, 4, 1068. (f) F.C. Anson, C. Shi, B. Steiger. *Acc.Chem.Res.*, **1997**, 30, 437.
14. G. García-Herbosa, N.G. Connelly, A. Muñoz, J.V. Cuevas, A.G. Orpen, S.D. Politzer. *Organometallics*, **2001**, 20, 3223.
15. (a) W. Kaim, R. Reinhardt, E. Waldhör, J. Fiedler. *J.Organomet.Chem.*, **1996**, 524, 195. (b) W. Kaim, R. Reinhardt, S. Grenlich, M. Sieger, A. Klein, J. Fiedler. *Collect. Czech.Chem.Comm.* **2001**, 66, 291. (c) W. Kaim, S. Berger, S. Greulich, R. Reinhardt, J. Fiedler. *J.Organomet.Chem.*, **1999**, 582, 153.
16. J.E. Collins, M.P. Castellani, A.L. Rheingold, E.J. Miller, W.E. Geiger, A.L. Rieger, P.H. Rieger. *Organometallics*, **1995**, 14, 1232. (b) D.Lamprecht, G.J. Lamprecht. *Inorg.Chim.Acta*, **2000**, 309, 72. (c) P. Lemoine, M. Gross, D.de Montauzon, R. Poilblanc. *Inorg.Chim.Acta*, **1983**, 71, 15. (d) A.E. Ogilvy, A.E. Skangset, T.B. Rauchfuss. *Organometallics*, **1989**, 8, 2739. (e) S. Fukuzumi, N. Nishizawa, T. Tanaka. *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1982**, 55, 2892.
17. J.G. Gaudiello, T.C. Wright, R.A. Jones, A.J. Bard. *J.Am.Chem.Soc.* **1985**, 107, 888.
18. J.N. Verpeaux, C. Amatore, J.B. Tomassino, D. De Montauzon, X. He, A. Maisonnat, R. Poilblanc. *Organometallics*, **1992**, 11, 4150.
19. (a) L.J. Tortorelli, C. Woods, A.T. McPhail. *Inorg.Chem.*, **1990**, 29, 2976. (b) D.R. Womack, P.D. Enlow, C. Woods. *Inorg.Chem.*, **1983**, 12, 2653. (c) C. Woods, L.J. Tortorelli, D.P. Rillema, J.L.E. Burn, J.C. DePriest. *Inorg.Chem.*, **1989**, 28, 1673. (d) P.D. Enlow, C. Woods. *Inorg.Chem.*, **1985**, 24, 1273.
20. (a) M.G. Hill, K.R. Mann. *Inorg.Chem.* **1991**, 30, 1429. (b) M.R. Rhodes, K.R. Mann. *Inorg.Chem.* **1984**, 23, 2053. (c) D.C. Boyd, G.S. Rodman, K.R. Mann. *J.Am.Chem.Soc.*, **1986**, 108, 1779. (d) D.C. Boyd, R. Szalapski, K.R. Mann. *Organometallics.*, **1989**, 8, 790. (e) M.G. Hill, K.R. Mann. *Inorg.Chim.Acta*. **1996**, 243, 219.
21. (a) J.E. Anderson, C.-L. Yao, K.M. Kadish. *J.Am.Chem.Soc.*, **1987**, 109, 1106. (b) J.E. Anderson, T.P. Gregory. *Inorg.Chem.*, **1989**, 28, 3095. (c) J.E. Anderson, T.P. Gregory, G. Net, J.C. Bayón. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 487. (d) J.E. Anderson, C.P. Murphy, J. Real, J. Balué, J.C. Bayón. *Inorg.Chim.Acta.*, **1993**, 209, 151.
22. D.O.K. Fjeldsted, S.R. Stobart. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1985**, 908.
23. (a) R.A. Marcus. *Annu.Rev.Phys.Chem.*, **1964**, 15, 165. (b) R.A. Marcus. *J.Chem.Phys.*, **1965**, 43, 679. (c) R.A. Marcus. *New J.Chem.* **1987**, 11, 79. (d) R.A. Marcus, N.Sutin. *Biochim.Biophys.Acta*, **1985**, 811, 265.
24. (a) N.S. Hush. *Trans.Faraday.Soc.*, **1961**, 57, 557. (b) N.S. Hush. *Electrochim.Acta*, **1968**, 13, 1005.

25. (a) C.P. Andrieux, C. Blocman, J.M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, J.-M. Savéant. *J.Am.Chem.Soc.*, **1980**, *102*, 3806. (b) C.P. Andrieux, C. Blocman, J.M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant. *J.Am.Chem.Soc.*, **1979**, *101*, 3431.
26. D.G. McCollum, B. Bosnich. *Inorg.Chim.Acta*, **1998**, *270*, 13.
27. (a) N. Kitajima, Y. Moruoka. *Chem.Rev*, **1994**, *94*, 737. (b) A. Volveda, M.C. Feiters, M.G. Vincent, E. Bouwman, B. Dobson, K.H. Kalk, J. Reedijk, W.G.J. Hol. *J.Mol.Biol.*, **1989**, *181*, 669. (c) J. Ling, L.P. Nestor, R.S. Czernuszewicz, T.G. Spiro, R. Fraczkiewicz, K.D. Sharma, T.M. Loehr, J. Sanders-Loehr. *J.Am.Chem.Soc.*, **1994**, *116*, 7682. (d) B. Jung, K.D. Karlin, A.D. Zuberbühler. *J.Am.Chem.Soc.*, **1996**, *118*, 3763. (e) J.A. Halpern, S. Mahapatra, E.C. Wilkinson, S.V.G. Kaderli, J. Young, L. Que Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman. *Science*, **1996**, *271*, 1387.
28. (a) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa. *Science*, **1995**, *269*, 1069. (b) S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel. *Nature*, **1995**, *376*, 660. (c) P. Lappalainen, R. Aasa, B.G. Malmström, M. Saraste. *J.Biol.Chem.*, **1993**, *268*, 26416. (d) G. Henkel, A. Müller, S. Weissgräber, G. Buse, T. Soulimane, G.C.M. Steffens, H.F. Nolting. *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.*, **1995**, *34*, 1488.
29. (a) P. Kalck. *Polyhedron*, **1988**, *7*, 2441. (b) J. Jenck, P. Kalck, E. Pinelli, M. Siani, A. Thorez. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1988**, 1428. (c) R.C. Matthews, D.K. Howell, W.J. Peng, S.G. Train, W.D. Treleaven, G.G. Stanley. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1996**, *35*, 2253. (d) G. Süss-Fink. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1994**, *33*, 67. (e) M.E. Broussard, B. Juma, S.G. Train, W.J. Peng, S.A. Laneman, G.G. Stanley. *Science*, **1993**, *260*, 1784. (f) N. Zhang, C.M. Mann, P.A. Shapley. *J.Am.Chem.Soc.*, **1988**, *110*, 6591. (g) E. Sola, V.I. Bakhmutov, F. Torres, A. Elduque, J.A. López, F.J. Jahoz, H. Werner, L.A. Oro. *Organometallics*, **1998**, *17*, 683.
30. R. Davis, J.W. Epton, T.G. Southern. *J. Mol.Catal.*, **1992**, *77*, 159.
31. (a) J. Halpern. *Inorg.Chim.Acta*, **1982**, *62*, 31. (b) J. Halpern, C. Wong. *Chem.Comm.* **1973**, 629.
32. M. Werner. *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.*, **1983**, *22*, 927.
33. (a) G. Aullón, S. Álvarez. *Inorg.Chem.*, **1996**, *35*, 3137. (b) G. Aullón, P. Alemany, S. Álvarez. *Inorg.Chem.*, **1996**, *35*, 5061. (c) G. Aullón, S. Álvarez. *Inorg.Chem.*, **1993**, *32*, 3712. (d) J.J. Novoa, G. Aullón, P. Alemany, S. Álvarez. *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, *117*, 7169. (e) G. Aullón, A.A. Palacios, S. Álvarez. *Coord.Chem.Rev.*, **1999**, *185-186*, 431. (f) G. Aullón, S. Álvarez. *Chem. Eur.J.*, **1997**, *3*, 655.
34. (a) C. Tejel, M.A. Ciriano, A.J. Edwards, F.J. Lahoz, L.A. Oro. *Organometallics*, **1997**, *16*, 45. (b) A. Maganza, J.J. Bonnet, J. Galy, P. Kalck, R. Poilblanc. *J.Chem.Research (s)*, **1980**, 146.

35. (a) G. Aullón, A. Lledós, S. Álvarez. *Inorg.Chem.*, **2000**, 39, 906. (b) G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Álvarez. *Chem.Eur.J.*, **1999**, 5, 1391. (c) G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Álvarez, P. Alemany. *Inorg.Chem.*, **1998**, 37, 804.
36. I.V. Kurnikov, I.D. Zusman, M.G. Kurnikova, R.S. Farid, D.N. Beratan. *J.Am.Chem.Soc.*, **1997**, 119, 5690.
37. P.J. Blower, J.R. Dilworth. *Coord.Chem.Rev.*, **1987**, 76, 121.
38. (a) E.W. Abel, N.A. Cooley, K. Kite, K.G. Orrell, V. Sik, M.B. Hursthouse, H.M. Dawes. *Polyhedron*, **1987**, 6, 1261. (b) E.W. Abel, S.K. Bhargava, K. Orrell. *Prog.Inorg.Chem.*, **1984**, 32, 1. (c) N. Duran, P. González-Duarte, A. Lledós, T. Parella, J. Sola, G. Ujaque, W. Clegg, K.A. Fraser. *Inorg.Chim.Acta*, **1997**, 265, 89. (d) N.G. Connelly, G.A. Johnson, B.A. Kelly, P. Woodward. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1977**, 436. (e) N.G. Connelly, G.A. Johnson. *J.Chem.Soc., Chem. Comm.*, **1977**, 1375. (f) R. Hill, B.A. Kelly, F.G. Kennedy, S.A.R. Knox, P. Woodward. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1977**, 434.
39. R.E. Dessy, A.L. Rheingold, G.O. Howard. *J.Am.Chem.Soc.*, **1972**, 94, 746.
40. C.A. Stein, H. Taube. *Inorg.Chem.*, **1979**, 18, 1168.
41. (a) R.H. Holm, E.I. Solomon, P. Kennepohl. *Chem.Rev.*, **1996**, 96, 2239. (b) J.M. Nocek, J.S. Zhou, S. De Forest, S. Priyadarshy, D.N. Beratan, J.N. Onuchic, B.M. Hoffman. *Chem.Rev.*, **1996**, 96, 2459. (c) P.J. Stephens, D.R. Jollie, A. Warshell. *Chem.Rev.*, **1996**, 96, 2491. (d) W.-F. Liaw, N.-H. Lee, C.-H. Chen, C.-M. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng. *J.Am.Chem.Soc.*, **2000**, 122, 488.
42. (a) F Oglario, S. Cohen, M. Filatov, N. Harris, S. Shaik. *Angew.Chem., Int.Ed.* **2000**, 39, 3851. (b) M.T. Green. *J.Am.Chem.Soc.*, **1999**, 121, 7939.
43. (a) G.W. Bushnell, D.O.K. Fjeldsted, S.R. Stobart, M.J. Zaworotko. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1983**, 580. (b) D.G. Harrison, S.R. Stobart. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1986**, 285. (c) J.L. Atwood, K.A. Beveridge, G.W. Bushnell, K.R. Dixon, D.T. Eadie, S.R. Stobart, M.J. Zaworotko.
44. (a) X.He, A. Maisonnat, F. Dahan, R. Poilblanc. *Organometallics*, **1991**, 10, 2443. (b) P. Kalck, J.J. Bonnet. *Organometallics*, **1982**, 1, 1211. (c) A. Mayanza, J.J. Bonnet, J. Galy, P.Kalck, R. Poilblanc. *J.Chem.Res. (s)*, **1980**, 146.
45. (a) C. Tejel, M.A. Ciriano, J.A. López, F.J. Lahoz, L.A. Oro. *Organometallics*, **2000**, 19, 4977. (b) ) C. Tejel, M.A. Ciriano, J.A. López, F.J. Lahoz, L.A. Oro. *Organometallics*, **1997**, 16, 4718. (c) C. Tejel, M.A. Ciriano, A.J. Edwards, F.J. Lahoz, L.A. Oro. *Organometallics*, **2000**, 19, 4968. (d) C. Tejel, M.A. Ciriano, A.J. Edwards, F.J. Lahoz, L.A. Oro. *Organometallics*, **1997**, 16, 45.
46. F.A. Cotton, P. Lahuerta, J. Latorre, M. Sanaú, I. Solana, W. Schwotzer. *Inorg.Chem.*, **1988**, 27, 2131.

47. (a) D. Evans, K.A. Osborn, G. Wilkinson. *J.Chem.Soc.A.*, **1968**, 3133. (b) D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson. *J.Chem.Soc.A.*, **1968**, 2660. (c) C.K. Brown, G. Wilkinson. *J.Chem.Soc.A.*, **1970**, 2753.
48. R.B. Jordan. *Reaction mechanisms of inorganic and organometallic systems. Second edition.* **1998**. Oxford University Press.
49. T.R. Griffin, D.B. Cook, A. Haynes, J.M. Pearson, D. Monti, G.E. Morris. *J.Am.Chem.Soc.*, **1996**, *118*, 3029.
50. (a) J.A. Labigner, J.A. Osborn, *Inorg.Chem.*, **1980**, *19*, 3230, (b) J.A. Labigner, J.A. Osborn, N.J. Coville. *Inorg.Chem.*, **1980**, *19*, 3236. (c) P.R. Ellis, J.M. Pearson, A. Haynes, H. Adams, N.A. Bailey, P.M. Maitilis. *Organometallics*, **1994**, *13*, 3215.
51. J. Bertran, I. Gallardo, M. Moreno, J.-M. Savéant. *J.Am.Chem.Soc.*, **1996**, *118*, 5737.
52. (a) L. Ebersson, S.S. Shaik. *J.Am.Chem.Soc.*, **1990**, *112*, 4484. (b) H. Zipse, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1997**, *36*, 1697. (c) S.S. Shaik. *Acta.Chem.Scand.*, **1990**, *44*, 205.
53. P. Haberfeld, *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, *117*, 3314.
54. F.M. Bickelhaupt, T. Ziegler, P. Von Ragué Schleyer. *Organometallics*, **1995**, *14*, 2288.
55. (a) J.-M. Savéant. *Adv.Phys.Org.Chem.*, **1990**, *26*, 1. (b) B. Speiser. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1996**, *35*, 2471.
56. H. Taube. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1984**, *23*, 329.
57. (a) C.P. Andrieux, A. LeGorande, J.-M. Savéant. *J.Electroanal.Chem.* **1994**, *371*, 191. (b) C.P. Andrieux, I. Gallardo, J.-M. Savéant, K.B. Su. *J.Am.Chem.Soc.*, **1986**, *108*, 638.
58. (a) A.J. Bard. *J.Chem.Edu.*, **1983**, *60*, 302. (b) R.W. Murray. *Acc.Chem.Res.*, **1980**, *13*, 135.
59. G. Guirado. Tesi doctoral en curs. Departament de Química, UAB.
60. (a) H. Günther. *NMR Spectroscopy. Basic principles, concepts and applications in chemistry. Second Edition.* Capítol 9. **1995**. Wiley. (b) R.H. Crabtree. *The organometallic chemistry of the transition metals.* Capítol 10. **1988**. Wiley.
61. C.P. Andrieux, J.M. Savéant. Electrochemical reactions. Ed. by C.F. Bernasconi in *Investigations of rates and mechanisms of reactions*, **1986**, *6* (Part II). J. Wiley and Sons, Inc.
62. A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications.* **1980**. Wiley, N.Y.
63. (a) R.M. Wightman, D. O. Wipf. *Acc.Chem.Res.*, **1990**, *23*, 64. (b) C.P. Andrieux, D. Garreau, J.-M. Savéant. *Chem.Rev.*, **1990**, *90*, 727. (c) C. Amatore, C. Lefrou. *J.Electroanal.Chem.*, **1990**, *296*, 335.
64. R.S. Nicholson. *Anal.Chem.*, **1965**, *33*, 667.
65. (a) N.G. Connelly, W.E. Geiger. *Chem.Rev.*, **1996**, *96*, 877. (b) X. Yan, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, X. Zhang, R. Nagelkerke, D. Sutton. *Inorg.Chem.*, **1997**, *36*, 1237. (c) D. Kosynkin,



- T.M. Bockman, J.K. Kochi. *J.Am.Chem.Soc.*, **1997**, *119*, 4846. (d) X. Yan, H.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, X. Zhang, R. Nagelkerke, D. Sutton. *Inorg.Chem.*, **1997**, *36*, 1237.
66. T.A. Wark, D.W. Stephan. *Can.J.Chem.*, **1990**, *68*, 565.
67. F.A. Cotton, T.R. Felthouse. *Inorg.Chem.*, **1981**, *20*, 2703.
68. L.A. Oro, A. M. Ciriano, B.E. Villarroya, A. Tiripicchio, F.J. Jahoz. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1985**, 1891.
69. M.A. Ciriano, J.J. Pérez-Torrente, F.J. Lahoz, L.A. Oro. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1992**, 1831.
70. (a) A.W. Bott. *Current Separations*, **1997**, *16*, 61. (b) E.I. Solomon, M.J. Baldwin. *Chem.Rev.*, **1992**, *92*, 521. (c) E.I. Solomon, M.D. Lowery. *Science*, **1993**, *259*, 1575. (d) R.H. Cayton, M. H. Chisholm, J.C. Huffman, E.B. Lobkovsky. *J.Am.Chem.Soc.*, **1991**, *113*, 8709 (e) R.R. Gagné, C.L. Spiro, T.J. Smith, C.A. Hamann, W.R. Thies, A.K. Shiemke., *J.Am.Chem.Soc.*, **1981**, *103*, 4073. (f) D.E. Richardson, H. Taube. *Inorg.Chem.*, **1981**, *20*, 1278.
71. K. Matsumoto, K.Takahashi, M. Ikuzawa, H. Kimoto, S. Okeya. *Inorg.Chim.Acta*, **1998**, *281*, 174.
72. J.M. Mevs, T. Gennett, W.E. Geiger. *Organometallics*, **1991**, *10*, 1229.
73. (a) J.E. Huheey. *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*. Third edition. **1983**. Mayer Collins Publishers. (b) F.A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced inorganic chemistry*. Fifth edition. **1988**. Wiley.
74. G. Frenking, N. Fröhlich. *Chem.Rev.*, **2000**, *100*, 717.
75. D.J.A. De Ridder, P. Imhoff. *Acta Cryst (C)*, **1994**, *50*, 1569
76. R.A. Epstein, G.L. Geoffroy, M.E. Keeney, W.R. Mason. *Inorg.Chem.*, **1979**, *18*, 478.
77. F.A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer. *Inorg.Chim.Acta.*, **1986**, *120*, 153.
78. J. Pursiainen, T. Teppana, S. Rossi, T.A. Pakkanen. *Acta Chem.Scand.*, **1993**, *47*, 416.
79. L. Nadjo, J.M. Savéant. *Electroanal.Chem.Interfac.Electrochem.*, **1973**, *48*, 113.
80. (a) S. M'hammedi. Treball de Recerca, setembre de **1993**, Departament de Química, UAB. (b) *Ibidem*. Tesi doctoral en curs. Departament de Química, UAB.
81. C. Reichardt. *Solvents and solvent effects in organic chemistry. Second, revised and enlarged edition*, **1988**. VCH Publishers.
82. H.G. Mayfield, W.E. Bull. *J.Chem.Soc.(A)*, **1971**, 2279.
83. H. Heitele. *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.* **1993**, *32*, 359.
84. (a) N. Koga, S.Q. Jin, K. Morokuma. *J.Am.Chem.Soc.*, **1988**, *110*, 3417. (b) V.G. Albano, M. Monari, I. Orabona, F. Ruffo, A. Vitagliano. *Inorg.Chim.Acta.*, **1997**, *265*, 35. (c) E. Rotondo, G. Battaglia, C.G. Arena, F. Faraone. *J.Organomet.Chem.*, **1991**, *419*, 399.
85. (a) D.C. Smith, V.M. Miskowski, W.R. Mason, H.B. Gray. *J.Am.Chem.Soc.*, **1990**, *112*, 3759. (b) S.F. Rice, V.M. Miskoski, H.B. Gray. *Inorg.Chem.*, **1988**, *27*, 4704.

86. C.G. Pierpont. *Coord.Chem.Rev.* **2001**, 216-217, 99.
87. J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F.M. Hornung, W. Kaim. *Chem.Eur.J.*, **1999**, 5, 2802.
88. M.T.Ashby, J.H. Enemark. *J.Am.Chem.Soc.*, **1986**, 108, 730
89. J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. *Organic solvents. Physical properties and methods of purification*. Fourth edition, **1986**. Ed by: A. Weissberger in *Techniques of Chemistry, Vol. II*. Wiley.
90. (a) R.J. Butcher, D.L. Clark, O.C. Gordon, J.G. Watkin. *J.Organomet.Chem.*, **1999**, 577, 228.  
(b) C.D. Stevenson, R.C. Reiter, R.D. Burton, T.D. Halvorsen. *Inorg.Chem.*, **1995**, 34, 1368.
91. (a) K.R. Dunbar. *J.Am.Chem.Soc.*, **1988**, 110, 8247. (b) K.R. Dunbar, S.O. Majors, J.-S. Sun. *Inorg.Chim.Acta.*, **1995**, 229, 373
92. K.M. Kadish, C.A. Bottomley, J.S. Cheng. *J.Am.Chem.Soc.*, **1978**, 100, 2731.
93. M.A. Casado, J.J. Pérez-Torrente, J.A. López, M.A. Ciriano, P.J. Alonso, F.J. Jahoz, L.A. Oro. *Inorg.Chem.*, **2001**, 40, 4785.
94. B.T. Heaton, C. Jacob, J.T. Sampanthar. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1403.
95. .A.N. Frumkin. *Z.Phys.Chem.*, **1933**, 164, 121.
96. S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring. *The theory of rate processes*. **1941**. McGraw and Hill, NY.
97. P. Pérez-Tejeda, P.López, M.L. Moyá, M.Domínguez, F.Sánchez, E. Carmona, P. Palma. *New.J.Chem.*, **1996**, 20, 95.
98. L.Schrenk, M.-C.Palazzotto, K.R. Mann. *Inorg.Chem.*, **1983**, 22, 4047.
99. J. Yoshida, M. Izawa., *J.Am.Chem.Soc.*, **1997**, 119, 9361.
100. (a) M.J. Weaver, G.E. McManis. *Acc.Chem.Res.*, **1990**, 23, 294. (b) M.J. Weaver. *Chem.Rev.*, **1992**, 92, 463.
101. (a) W.R. Fawcett, M. Opallo. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1994**, 33, 2131. (b) M. Hecht, W.R. Fawcett. *J.Electroanal.Chem.*, **1995**, 396, 473.
102. R.W. Murray, R. Pyati. *J.Am.Chem.Soc.*, **1996**, 118, 1743.
103. (a) H. Sumi, R.A. Marcus. *J.Chem.Phys.*, **1986**, 84, 4272, 4894. (b) R.A. Marcus, W. Nedler. *J.Chem.Phys.*, **1987**, 86, 3906.
104. P.F. Barbara, W. Jarzeba. *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 195.
105. M. Maroncelli, G.R. Fleming. *J.Chem.Phys.*, **1987**, 86, 6221.
106. K. Winkler, N. McKnight, W.R. Fawcett. *J.Phys.Chem.B.* **2000**, 104, 3575.
107. (a) X. Peng, J. Jonas. *J.Chem.Phys.* **1990**, 93, 2192. (b) J.B. Fernandes, L.Q. Zhang, F.A. Shultz. *J.Electroanal.Chem.*, **1991**, 297, 145
108. T.Gennett, D.F. Milner, M.J. Weaver. *J.Phys.Chem.*, **1985**, 89, 2787.
109. A.M. Bond, D. G. Humphrey, D. Menglet, G.G. Lazarev, R.S. Dickson, T. Vu. *Inorg.Chim.Acta.*, **2000**, 300-302, 565.

110. T.A. Albright, J.K. Burdett, M.-H. Whangbo. *Orbital Interactions in chemistry*. **1985**. Wiley.
111. (a) A. Neudeck, L. Dunsch. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 386, 135. (b) A. Neudeck, L. Dunsch, *Electrochim. Acta.*, **1995**, 40, 1427.