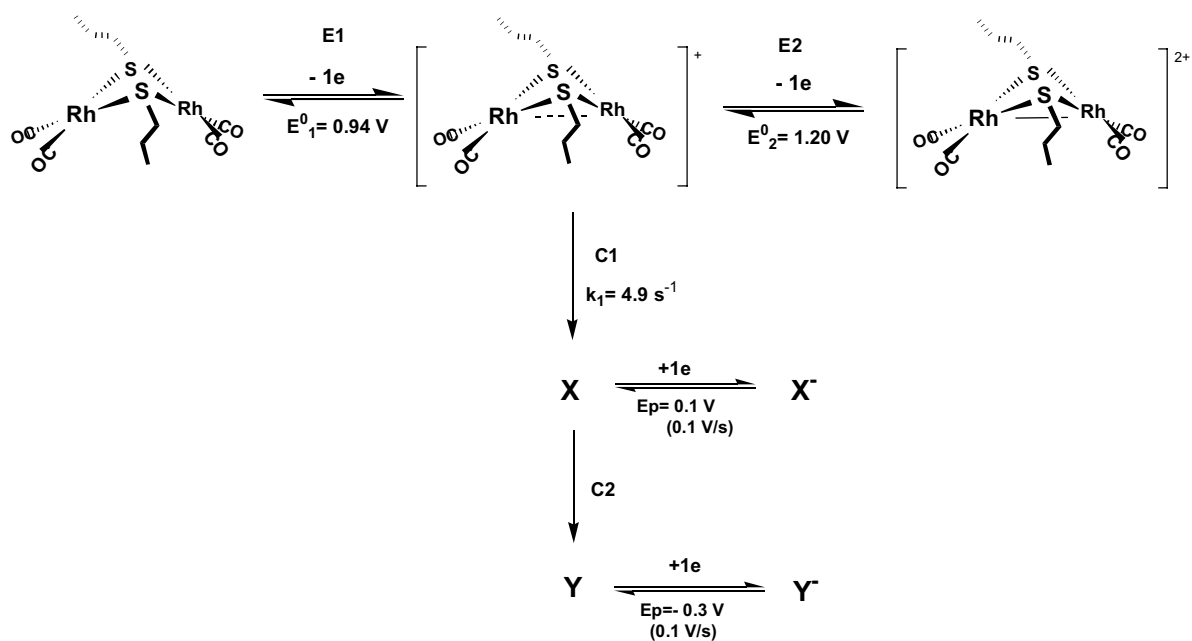


I.6.3. Discussió

La transferència electrònica en $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ és monoelectrònica amb $E^0_1 = 0.94$ V. Es tracta d'una transferència electrònica intrínsecament lenta, $\alpha_p = 0.37$, indicant un important canvi estructural reversible durant la transferència electrònica. El control del procés és mixt entre la transferència electrònica i un procés d'evolució química posterior, $k_1 = 4.9 \text{ s}^{-1}$. Aquest procés condueix a la formació de substrats electroactius a reducció a 0.1 i -0.3 V. Senyals a aquests potencials o molt comparables apareixen reiteradament al llarg del treball com a productes intermedis en l'evolució química posterior a la primera transferència electrònica i són poc dependents del lligand en la posició auxiliar, fent que les interpretem com a reduccions centrades en els lligands pont d'espècies catióniques.

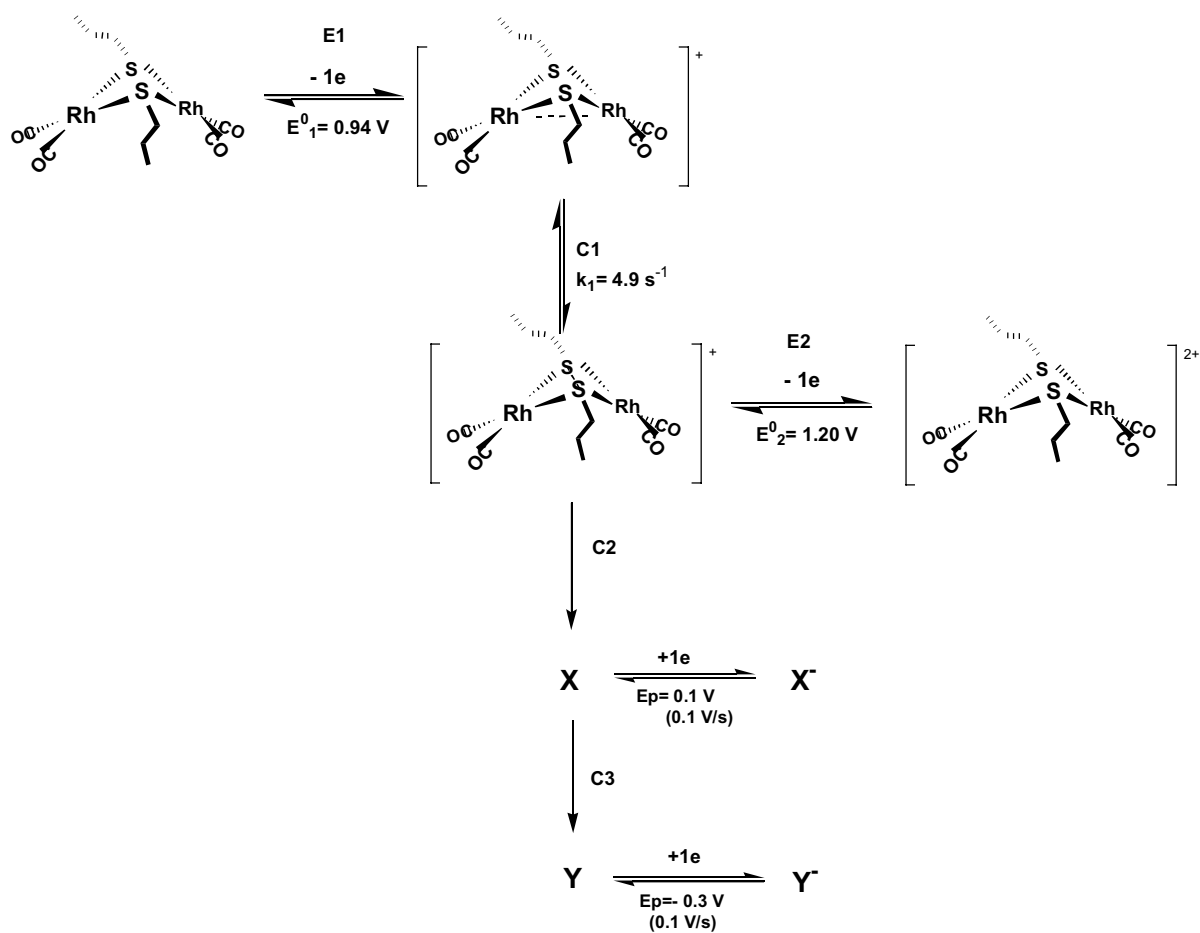
El valor de potencial de la primera ona, E^0_1 , és 410 mV més positiu que el del compost anàleg de cod, reflexant l'increment de capacitat π -acceptora dels lligands en la posició auxiliar.

A temps curts per l'evolució del catió electrogenerat (velocitats altes) s'observa una segona transferència electrònica, E2, $E^0_2 = 1.20$ V, corresponent a l'oxidació del monocatió $\text{d}^{7.5}\text{d}^{7.5}$. E2 competeix amb l'etapa química d'evolució del catió electrogenerat, C1, Esquema I.15.



Esquema I.15.

Donat que es tracta d'un procés electroquímic amb control mixt, únicament a partir de la variació dels paràmetres de pic amb la velocitat d'escombrat no es pot diferenciar entre el mecanisme de l'Esquema I.15 i el de l'Esquema I.16, que inclou un procés reversible, ràpid, en ambdues direccions, acoblat a la primera transferència electrònica i previ a la segona. En l'Esquema I.16 el mecanisme és comparable a l'observat en els capítols 1 i 2. L'oxidació E2 no es correspon, en aquest esquema, al radical catión directament electrogenerat sinó al producte d'evolució per C1.



Esquema I.16

I.7. Comportament Electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$

I.7.0. Introducció

$\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ conté un lligand carbonil i un olefínic en l'entorn essencialment pla-quadrat de Rh(I). El cristall presenta la conformació *syn-endo* amb els lligands olefínics i carbonils auxiliars respectivament en trans respecte l'anell RhSSRh.⁸⁰ $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ conté una olefina i un carbonil per cada centre metàl·lic, per tant és d'esperar un valor de E^0_1 entre $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, amb dos dobles enllaços en la posició auxiliar per unitat de Rh, i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$, amb dos carbonils en posició auxiliar per unitat de Rh.

L'espectre de RMN en CDCl_3 indica que l'olefina no perd el lloc de coordinació en dissolució.

¹H-RMN: 250 MHz (CDCl_3 , δ ppm): 3.77 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$, m), 2.72 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$, m), 3.49 (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$, m), 4.74 (4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$, m)

L'espectre UV-Visible en CH_2Cl_2 mostra una banda d'absorció característica a $\lambda = 445$ nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 5.7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

I.7.1. Voltametria Cíclica

El voltagrama de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆, iniciant l'escombrat en la direcció dels potencials positius a 1 V/s, presenta dos senyals anòdics, el primer a $E_{p1} = 0.82$ V i el segon a $E_{p2} = 1.13$ V, Figura I.34.b.

El primer senyal és irreversible a aquesta velocitat d'escombrat i ample, $\Delta E_{p1/2} = 150$ mV, amb una intensitat, mesurada com a alçada de pic, inferior a l'esperada per una transferència electrònica lenta, $n_{\text{lenta}} = 0.9$. El segon és més estret, indicant que la transferència electrònica que descriu aquest senyal és clarament més ràpida que la corresponent al primer pic.

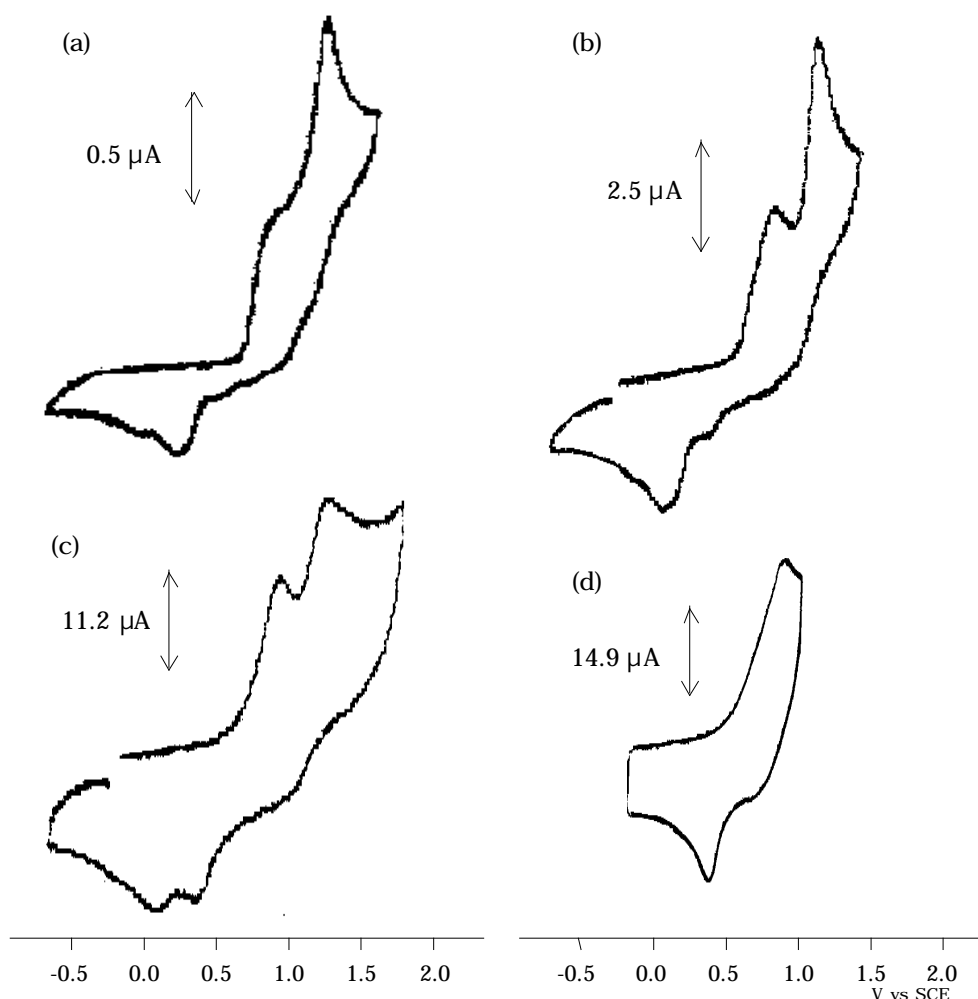


Figura I.34. Voltatges de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 . Concentració: $1.62 \cdot 10^{-3}$ M. (a) $v = 0.05$ V/s, (b) $v = 1$ V/s, (c) $v = 20$ V/s i (d) $v = 50$ V/s.

En l'escombrat catòdic de tornada s'observen tres senyals més, amb intensitat variable amb la velocitat d'escombrat al voltant de 0.4, 0.1, i -0.2 V. En el voltograma a temps més curt, 50 V/s, Figura I.34.d, únicament s'observa el senyal a $E_p = 0.41$ V. En disminuir la velocitat d'escombrat, Figura I.34.c, creix el senyal a 0.1 V i decreix el corresponent a 0.4 V: El senyal a 0.1 V es correspon a la reducció d'un producte d'evolució del que es redueix a 0.4 V. El senyal a -0.2 V només s'observa a velocitats baixes, indicant que es tracta del producte d'evolució

a temps llarg: descriu la reducció del producte d'evolució del substrat que es redueix a 0.1 V. En el compost $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ s'han observats dos senyals de reducció corresponents a l'evolució del catió electrogenerat que descriuen un comportament comparable a 0.12 i -0.34 V (0.1 V/s).

I.7.1.1. Paràmetres Termodinàmics i Cinètics de la Primera Transferència Electrònica

La Taula I.13 mostra els paràmetres de pic dels voltatges de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF₆, en el rang de velocitats de 0.05 a 50 V/s.

Velocitat (V/s)	Ep (V)	$\Delta E_{p_{1/2}}$	α_{Δ}	n	n_{lenta}
0.05	0.80	150	0.31	0.5	1.0
0.1	0.82	150	0.31	0.5	1.0
1	0.85	160	0.29	0.5	1.0
5	0.89	150	0.31	0.5	1.0
10	0.87	140	0.33	0.6	1.1
20	0.91	140	0.33	0.6	1.1
50	0.91	160	0.29	0.5	1.0

Taula I.13. Paràmetres de pic característics a diferents velocitats d'escombrat.

Concentració: $1.62 \cdot 10^{-3}$ M. T= 286 K.

La variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat és aproximadament lineal amb un pendent de $(\partial E_p / \partial \log v) = 38$ mV, Figura I.35.a. L'amplada de l'ona, $\Delta E_{p_{1/2}}$, presenta valors de l'ordre de 150 mV en tot en tot el rang de velocitats i les intensitats, mesurades directament de l'amplada de pic, són apreciablement menors que les del patró. Ambdós factors, indiquen que la transferència electrònica és lenta. Si es compara el comportament cinètic de la transferència electrònica amb el descrit per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$, $(\partial E_p / \partial \log v)$ és

major pel cas de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$, indicant que la relació $(k_s^2/D \cdot k^{1/2})$ és menor. Els valors de α_Δ propers a 0.31 en tot el rang d'escombrat, respecte 0.37 pel compost tetracarbonílic, indiquen que el canvi estructural associat a la transferència electrònica és major.

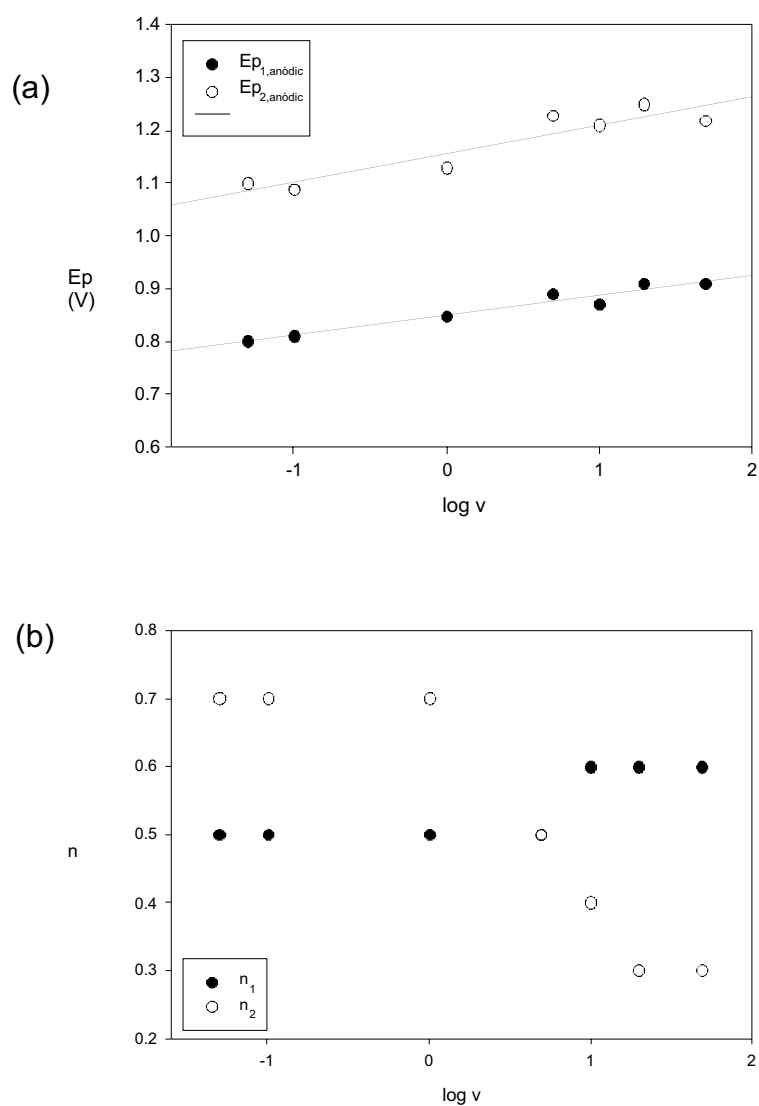


Figura I.35. Representació envers el logaritme de la velocitat d'escombrat de **(a)** els potencials de pic anòdic de la primera ($E_p(\text{V}) = 0.85 + 38 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$; $r^2 = 0.947$) i segona ona ($E_p(\text{V}) = 1.16 + 54 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$; $r^2 = 0.86$), i **(b)** el factor n pel primer (n_1) i segon (n_2) pics anòdics.

I.7.1.2. Segona ona

La segona ona presenta un potencial de pic de 1.13 V a 0.1 V/s. La Taula I.14 mostra els valors dels paràmetres de pic característics a diferents velocitats d'escombrat.

Velocitat (V/s)	E_{p_2} (V)	$\Delta E_{p_{1/2}}$ (mV)	n_2
0.05	1.10	80	0.7
0.1	1.13	80	0.7
1	1.13	80	0.7
5	1.23	90	0.5
10	1.21	90	0.4
20	1.25	90	0.3
50	1.22	90	0.3

Taula I.14. Paràmetres de pic anòdic per la segona ona a diferents velocitats d'escombrat. Concentració: $1.62 \cdot 10^{-3}$ M.

El valor del factor n_2 a velocitats baixes és pràcticament monoelectrònic i disminueix en augmentar la velocitat d'escombrat a partir de 3 V/s, indicant que s'atrapa la reacció química a partir de la qual es forma.

I.7.2. Discussió

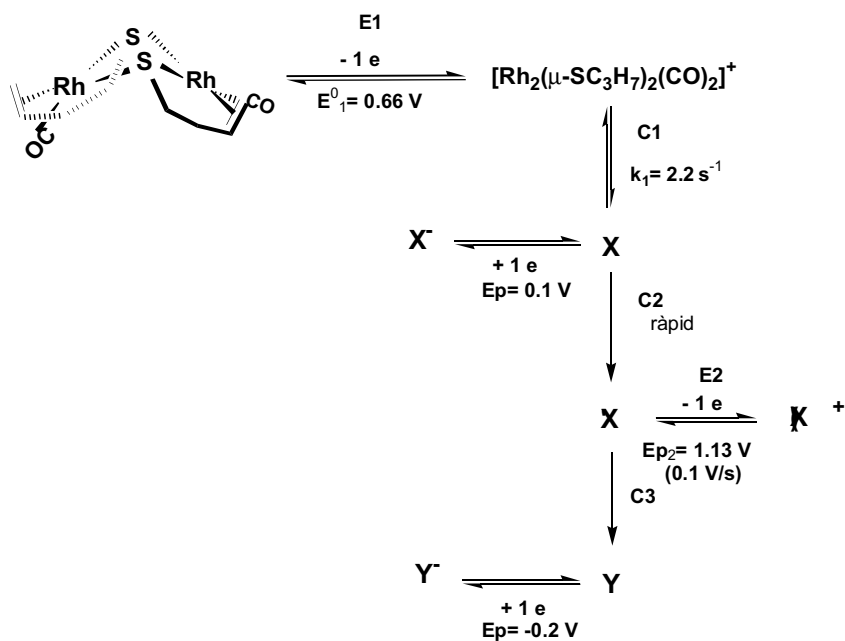
La transferència electrònica des de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ la descriu una ona amb potencial de pic de 0.85 V a 0.1 V/s, monoelectrònica i ample, amb valors d' α_{Δ} de 0.31. Es tracta, per tant, d'una transferència electrònica lenta amb un fort canvi estructural associat. El substrat monooxidat evoluciona a temps d'escombrat cíclic de forma comparable al substrat tetracarbonílic (Capítol I.6) mostrant dos senyals catòdics, a valors de potencial molt comparables amb intensitat baixa (0.1 i -0.2 V).

El senyal catòdic a $E_p = 0.41$ V, observat en els voltatges a 20 i 50 V/s, Figura I.34.c i d, es pot interpretar com la reducció del catió electrogenerat (quasireversibilitat de la primera ona) d'on $E^0_1 = 0.66$ V^{*1}. La diferència entre pic anòdic i catòdic (500 mV) és consistent amb una transferència electrònica lenta, segons indica el valor de α . En aquesta assignació, la reacció química posterior a la transferència electrònica li correspon un valor de $k_1 = 2.2$ s⁻¹,^{*2} poc més lenta que pel compost tetracarbonílic (4.9 s⁻¹). La variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat presenta un pendent de 38 mV que, com en el cas de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ (34 mV), indica un procés amb control mixt entre la difusió, la pròpia transferència electrònica i la reacció química acoblada. Per ambdós substrats el factor que descriu la reacció electrònica és $(k_s^2/D \cdot k_1^{1/2})$. Un valor major de $(\partial E_p / \partial \log v)$ ha de revertir en un valor menor de $(k_s^2/D \cdot k_1^{1/2})$ per l'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ i, per tant, un menor valor de k_1 requereix una apreciable disminució de k_s , és a dir, un menor valor de α per explicar el major valor del pendent.^{79, 61}

A la transferència monoelectrònica des de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ li correspon, per tant, $E^0_1 = 0.66$ V^{*1}, lenta, $\alpha = 0.31$, i seguida d'una reacció química amb $k_1 = 2.2$ s⁻¹.

*1 No s'ha de llegir aquest valor com estrictament el nernstia: $\alpha \ll 0.5$.

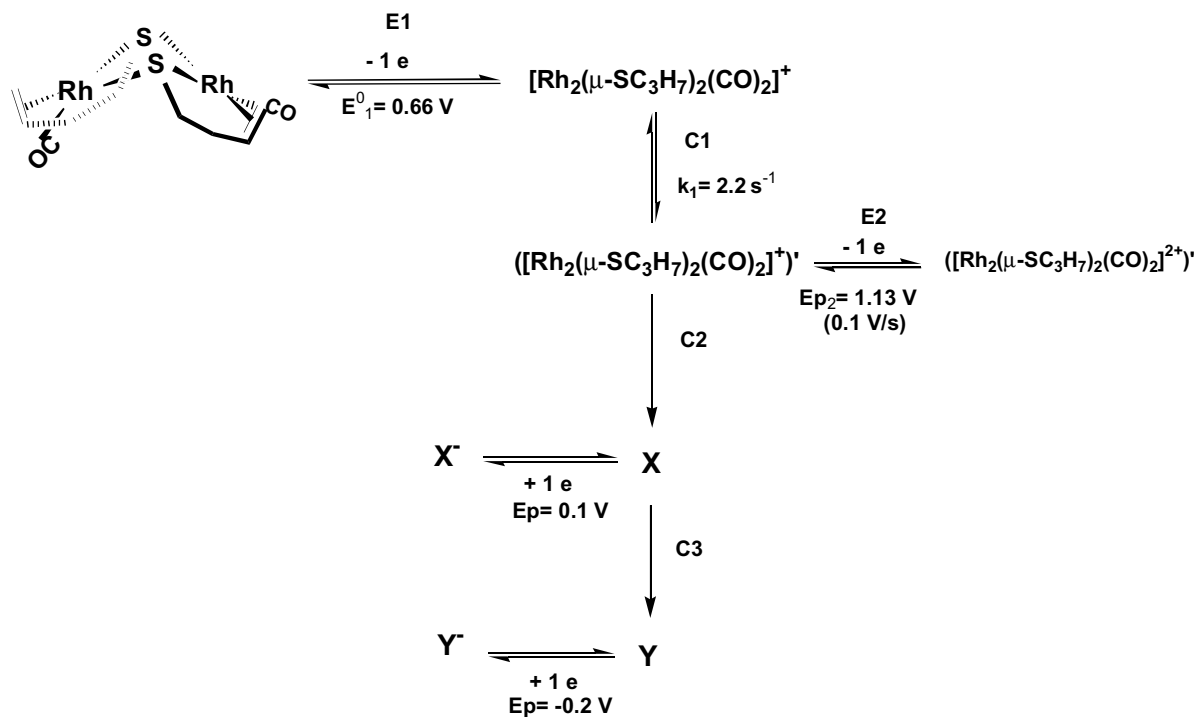
*2 Aïllant k de $E_p = E^0 + 0.78 \cdot RT / \alpha F - (RT / 2\alpha F) \ln\{RTk / \alpha Fv\}$ prenent $E^0 = 0.66$ V, $E_p = 0.91$ V, $\alpha = 0.31$ i $v = 20$ V/s.



Esquema I.18.

Un segon procés E2 té lloc a potencials més positius, $E_p = 1.10 \text{ V}$ (0.05 V/s). El senyal perd intensitat en incrementar la velocitat d'escombrat, i aquesta és pràcticament nul·la a 20 V/s , velocitat a la que s'atrapa la reacció química k_1 .

Les dades són compatibles amb els Esquemes I.18 i I.19.



Esquema I.19

I.8. Comportament Electroquímic de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$

I.8.0. Introducció

Per completar l'estudi de la transferència electrònica en aquesta família de compostos, es funcionalitza el metall amb una fosfina en la posició auxiliar. La fosfina escollida és una difosfina, dppb, que és d'esperar que aportï certa rigidesa a l'esquelet bimetal·lic, dificultant l'equilibri fluxional descrit en la introducció, i un entorn electrònic prou diferent als lligands essencialment π -acceptors exposats fins aquest moment.

I.8.1. Voltametria Cíclica

El voltagrama en 1,2-dicloretà/ 0.2 M TBAPF₆ escombrant a 0.1 V/s presenta una única ona en la finestra de potencial, assignable a l'oxidació dels centres metàl·lics. A aquesta velocitat es tracta d'una ona quasireversible, amb $E_p = 0.48$ V, $\Delta E_{p_{1/2}} = 65$ mV i $n = 0.6$, Figura I.36.a.

I.8.1.1. Paràmetres Termodinàmics i Cinètics de la Transferència Electrònica

La Taula I.15 mostra els valors dels paràmetres de pic de l'ona estudiada en el rang de 0.03 V/s a 70 V/s.

La variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat dóna un pendent $(\partial E_p / \partial \log v) = 60$ mV (no s'han tingut en compte els valors corresponents a $v < 0.3$ V/s), Figura I.37. Del valor del pendent: $\alpha_p = 0.45$. La baixa reversibilitat del senyal indica la presència d'una etapa química acoblada a la transferència electrònica: es tracta d'un mecanisme EC que, en augmentar la velocitat d'escombrat, manifesta un comportament de transferència electrònica

lenta. La reversibilitat és baixa en tot el rang de velocitats estudiat. El canvi dels paràmetres de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat indica un control mixt entre la transferència electrònica i la reacció química acoblada.

Velocitat (V/s)	$E_{p_{\text{anòdic}}}$ (V)	$E_{p_{\text{catòdic}}}$ (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)	α_{Δ}	n	reversibilitat	n_{lenta}
0.03	0.47			51		0.7		
0.05	0.47			58		0.6		
0.07	0.48			58		0.6		
0.1	0.48			65		0.6		
0.3	0.50			65		0.6		
0.5	0.51			80		0.5		
1	0.53			78		0.5		
3	0.56			88	0.52			0.8
5	0.55			95	0.48			0.8
7	0.57			102	0.45			0.7
10	0.58			112	0.41			0.7
15	0.60			113	0.41			0.7
30	0.61			130	0.35			0.7
50	0.64	0.58	0.61	143	0.32		0.2	0.6
70	0.64	0.58	0.61	136	0.35		0.3	0.7

Taula I.15. Paràmetres de pic a diferents velocitats d'escombrat. Concentració: 2.86 mM. T= 285 K.

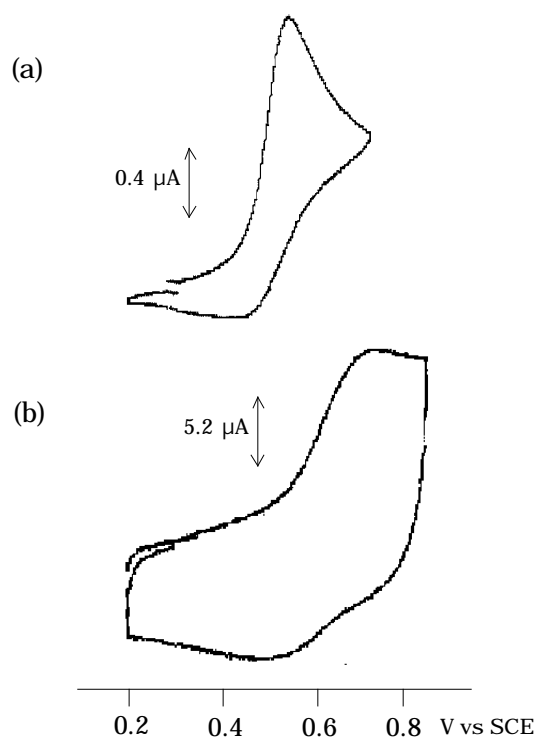


Figura I.36. Voltagrames de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ en 1,2-dicloretà/TBAPF₆. Concentració: $1.50 \cdot 10^{-3}$ M. (a) $v = 0.1$ V/s i (b) $v = 90$ V/s.

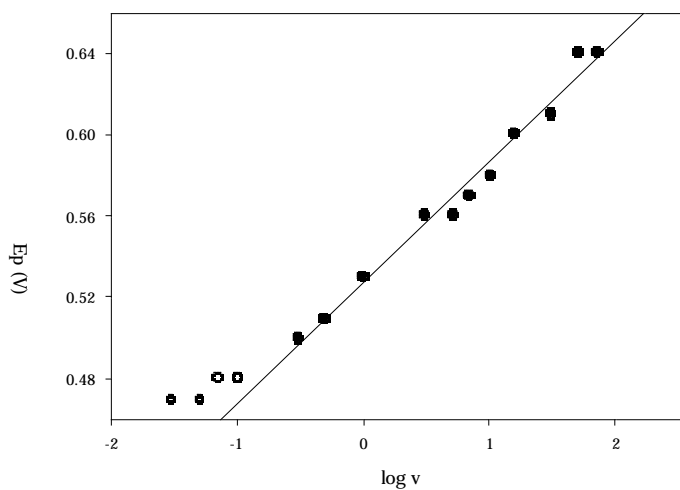


Figura I.37. Representació del potencial de pic anòdic envers el logaritme de la velocitat d'escombrat. Els punts en negre s'ajusten a $E_p(\text{V}) = 0.53 + 60 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$; $r^2 = 0.982$. Concentració: $1.50 \cdot 10^{-3}$ M.

I.8.2. Oxidació exhaustiva

L'oxidació exhaustiva (coulombimetria) d'una dissolució $1.52 \cdot 10^{-3}$ M s'assoleix (nul·la intensitat) al cap de 40 minuts, $E_{\text{ap}} = 0.55$ V, havent circulat 420 mC sobre els 730 mC teòrics per una transferència de 1 electró/ molècula de substrat (rendiment elèctric del 58% respecte la pesada). El voltagrama de la solució oxidada mostra la total desaparició del pic corresponent al substrat de partida. En allargar l'escombrat de reducció fins a -1.4 V apareixen dos senyals, un pic doble a -1.2 i -1.3 V, i un pic al voltant dels -0.8 , Figura I.38. En un segon cicle anòdic s'observa la regeneració del senyal d'oxidació del producte de partida. Si l'amplitud de l'escombrat es talla a -1.0 V s'observa el mateix resultat, amb la diferència que el senyal anòdic és menys intens.

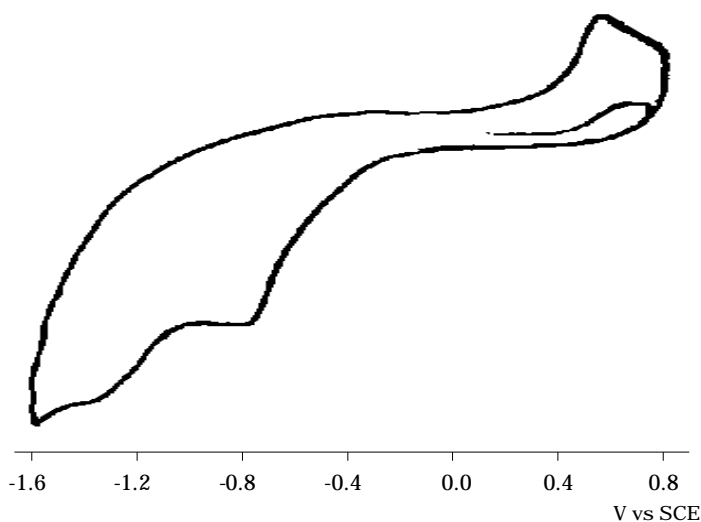


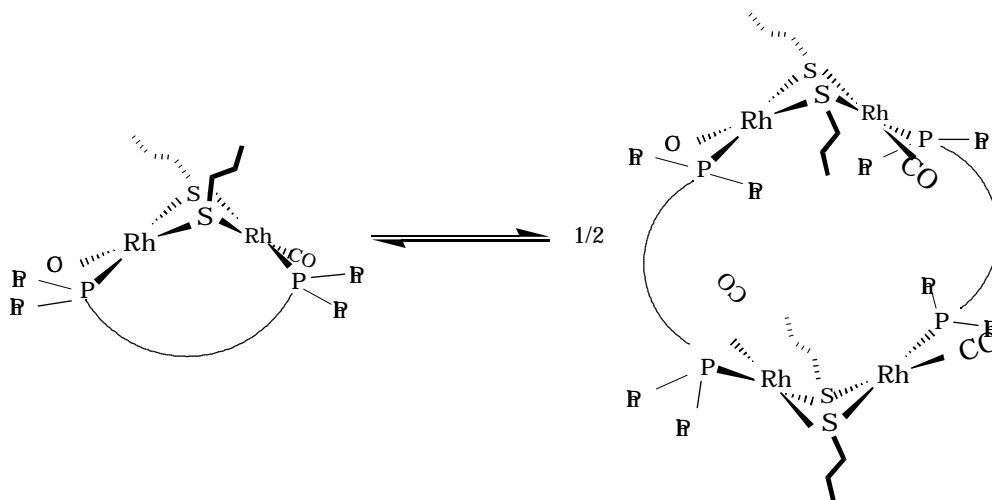
Figura I.38. Voltagrama a 1 V/s de la dissolució oxidada a $n = 0.6$ electrons.
 $1.52 \cdot 10^{-3}$ M

I.8.3. Discussió

El valor del potencial és $E^0_1 = 0.61 \text{ V}$, marcadament més baix que el mesurat per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$, d'acord amb la major basicitat de les fosfines respecte els carbonils. Es tracta d'una transferència electrònica lenta amb $p = 0.45$.

L'evolució a temps llarg del catió electrogenerat condueix a un producte electroactiu en reducció a -0.8 V . Un valor de potencial de reducció de -0.75 V ha estat observat en el cas dels substrats amb ponts tiolat i cod com a lligand auxiliar, també amb el resultat de la regeneració del substrat de partida ($M = \text{Ir}$).

La transferència electrònica en $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_2(\text{dppb})$ presenta una intensitat clarament inferior a l'esperada per una transferència monoelectrònica, $n = 0.6$, valor que corrobora l'oxidació via coulombimetria ($0.6 \pm 0.1 \text{ F}$) i planteja la possibilitat de l'equilibri entre les formes bimetal·liques i tetrametal·liques en dissolució. En les condicions de treball de la voltametria cíclica l'espècie tetrametal·lica resultaria l'observada com a electroactiva. Una possibilitat raonable d'assignació de l'espècie electroactiva es proposa, temptativament, en l'Esquema I.20. No hem aprofundit més en l'estudi d'aquest substrat.



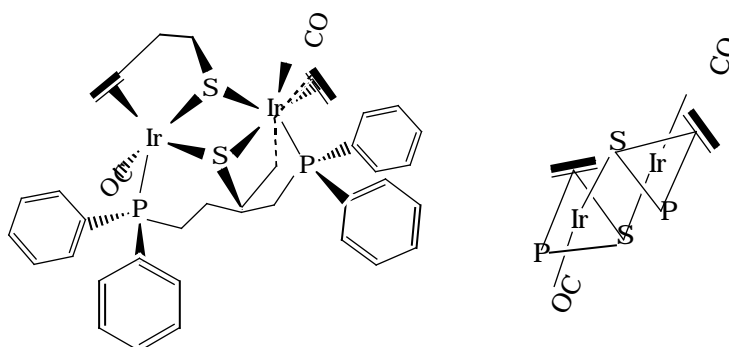
Esquema I.20

I.9. Comportament Electroquímic de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$

I.9.0. Introducció

En els compostos estudiats fins aquest capítol els centres metàl·lics presenten la coordinació de quatre lligands en el mateix pla. El darrer compost de la sèrie és pentacoordinat en cada unitat de Ir(I).

L'estructura de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ és de bipiràmide trigonal distorsionada respecte cada centre metàl·lic.⁸⁰ En cada base trigonal es situen un àtom de sofre, un àtom de fòsfor i els dos carbonis del doble enllaç. El segon àtom de sofre i el carboni carbonílic es troben en apical en cada centre, Esquema I.21.

Esquema I.21. $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$

Amb l'estudi voltamètric d'aquesta espècie és pretén una referència de l'efecte d'un cinquè lligand en l'esfera de coordinació del metall. El canvi en la geometria en l'entorn del metall el fa prou diferent a la resta de substrats estudiats.

I.9.1. Voltametria Cíclica

El voltagrama en 1,2-dce/ TBAPF_6 presenta un únic pic anòdic, monoelectrònic i totalment reversible a qualsevol velocitat d'escombrat amb $E^0 = 0.09 \text{ V}$, Figura I.39. S'aprecia un segon senyal anòdic complex al voltant de 1.5 V que no estudiem. No apareixen altres senyals en el voltagrama en augmentar l'amplitud d'escombrat.

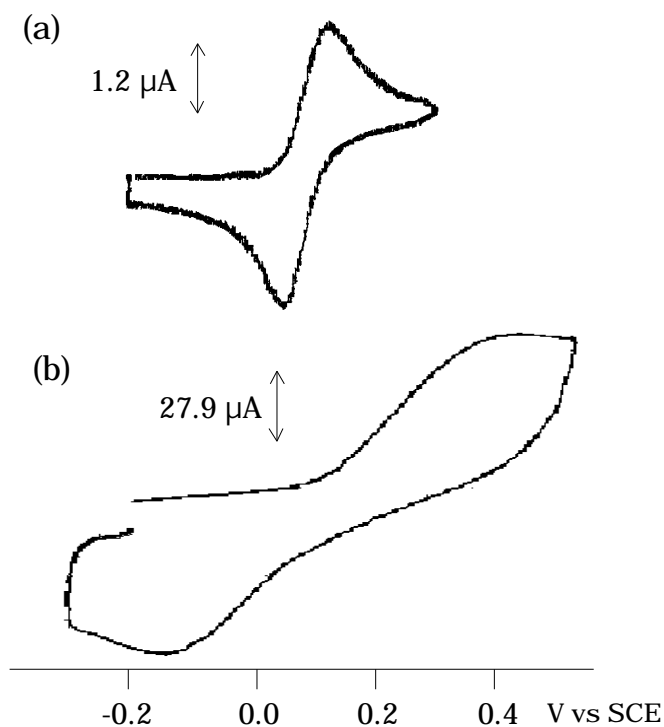


Figura I.39. Voltagrames de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})_2(\text{CO})_2$ en 1,2-dicloretà/ TBAPF_6 . Concentració: $1.09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. (a) 0.05 V/s i (b) 200 V/s .

I.9.1.1. Paràmetres Termodinàmics i Cinètics de la Primera Transferència Electrònica

La Taula I.16 mostra els valors dels paràmetres de pic característics a cada velocitat d'escombrat en el rang de 0.07 a 150 V/s.

Velocitat (V/s)	$E_{\text{panòdic}}$ (V)	$E_{\text{catòdic}}$ (V)	E^0 (V)	$\Delta E_{p_{1/2}}$ (mV)	n (o n_{lenta})	Reversibilitat
0.07	0.11	0.07	0.09	35	1.1	1.1
0.1	0.12	0.06	0.09	41	1.1	1.0
0.3	0.13	0.04	0.08	50	0.9	1.0
0.5	0.15	0.03	0.09	53	1.0	1.0
0.7	0.12	0.04	0.08	44	1.1	1.1
1	0.16	0.02	0.09	56	1.0	1.0
3	0.18	0.01	0.10	71	0.9	0.9
5	0.19	0.00	0.10	68	0.9	0.8
7	0.20	-0.01	0.10	80	0.9	0.9
10	0.19	-0.01	0.09	80	0.9	0.8
50	0.27	-0.04	0.12	124	1.1	1.0
70	0.33	-0.08	0.12	151	0.9	0.8
100	0.35	-0.10	0.12	160	1.0	0.9
120	0.36	-0.12	0.12	163	1.0	0.9
150	0.40	-0.13	0.13	172	1.0	1.0

Taula I.16. Paràmetres de pic a diferents velocitats d'escombrat. Concentració: $1.1 \cdot 10^{-3}$ M.

La variació del potencial de pic anòdic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat s'estudia, comparativament, respecte la transferència electrònica corresponent al FeCp_2 ($E^0 = 0.44$ V vs SCE en les condicions de treball). Un cop comprovat que no hi ha diferència de comportament degut a la seva presència, ens dóna una referència interna per a comparar les dades obtingudes respecte aquest procés de transferència electrònica. La variació del potencial de pic anòdic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat segueix una recta amb 44 mV de

pendent, respecte els 4 mV pel FeCp_2 utilitzat com a patró intern. Pel pic catòdic la variació és de -37 mV (-4 mV/u.log per FeCp_2), Figura I.40. Una variació d'aquest ordre per una ona reversible indica que la transferència electrònica és intrínsecament lenta. A velocitats més baixes el senyal és molt estret, arribant fins els 35 mV a 0.07 V/s, el 66% de la que s'obté pel patró, 53 mV (l'esperada teòricament per una transferència electrònica ràpida és de 56 mV). L'amplada de l'ona descriu l'efecte d'una reacció química ràpida acoblada a la transferència d'electró, tanmateix, el senyal manté la reversibilitat intacta. A velocitats d'aquest ordre de magnitud, la variació del factor n és lleugerament més gran que la del patró, i en augmentar la velocitat d'escombrat decreix en un ordre del 15% per cada unitat logarítmica de velocitat.

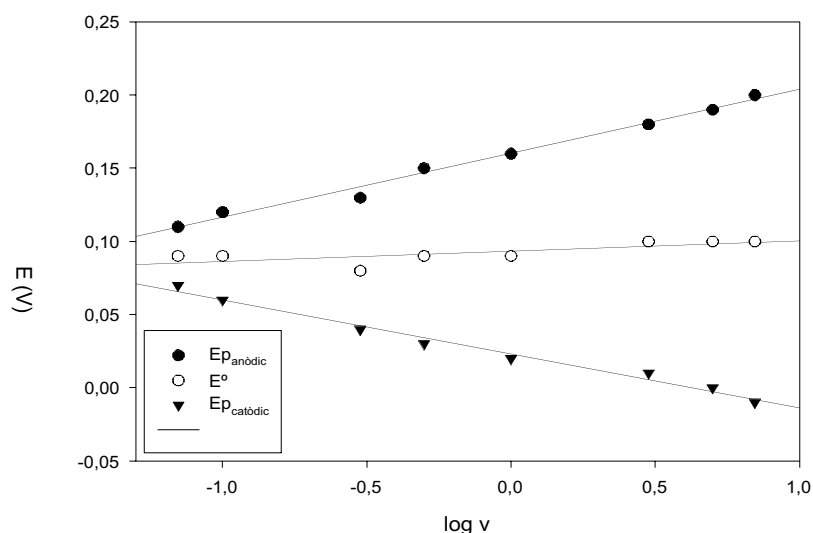


Figura I.40. Representació versus el logaritme de la velocitat dels potencials de pic i el E° . $E_{p_{\text{anòdic}}} \text{ (V)} = 0.16 + 44 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$, $r^2 = 0.989$; $E_{p_{\text{catòdic}}} \text{ (V)} = 0.02 - 37 \cdot 10^{-3} \cdot \log v$, $r^2 = 0.985$.

En augmentar la velocitat d'escombrat l'amplada del pic augmenta fins al voltant dels 80 mV a 1 V/s, mentre que la corresponent al patró s'ha mantingut pràcticament constant entre els 50 i 60 mV. L'increment tant de l'amplada de pic, com de la diferència entre el pic anòdic i catòdic, descriu la transferència electrònica com a intrínscament lenta en augmentar la velocitat d'escombrat.

I.9.2. Oxidació exhaustiva

Aplicant un potencial de 0.2 V vs SCE en el sistema coulombimètric per una dissolució $1.09 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ durant 21 minuts circula la càrrega de 0.60 C, equivalent a 1.2 electrons per molècula de substrat pesada. Tot i que la dissolució presenta un canvi de color evident, del groc del producte inicial a un vermell fosc, el voltograma de la dissolució oxidada no presenta canvis respecte el corresponent al substrat de partida: no s'ha rebaixat apreciablement la intensitat del senyal descrit.

I.9.3. Discussió

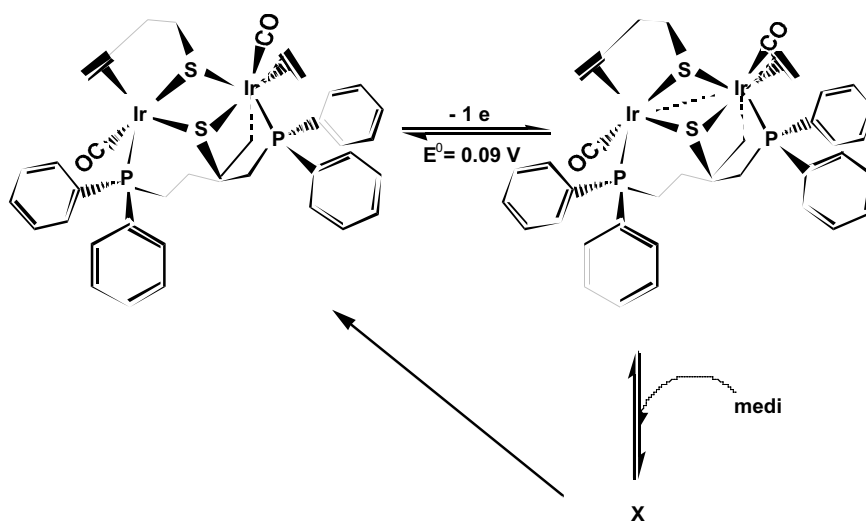
La transferència electrònica en $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ en 1,2-dicloretà/TBAPF₆ té lloc a un potencial $E^0 = 0.09$ V vs SCE. El valor de E^0 és més baix que el de la resta de compostos estudiats, i s'explica per l'extra de densitat electrònica aportada per un lligand de més en l'esfera de coordinació de cada centre metàl·lic.

Es tracta d'una transferència monoelectrònica, afectada per un procés químic acoblat, fet que es posa de manifest en les amplades d'ona a velocitats baixes i la variació del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat. De les dades exposades s'ha de concloure novament un control mixte, on el control del procés global vé regit per la competència entre la difusió, la

cinètica de la pròpia transferència electrònica i la reversibilitat de la reacció química respecte el substrat de partida.

El canvi químic produït en la dissolució en oxidar-la coulombimètricament no queda reflexat en el voltagrama, tot i que visualment s'aprecia un canvi de color en la dissolució, i ha circulat prou càrrega per l'oxidació exhaustiva del substrat. Així, l'oxidació ve seguida per l'evolució reversible del catió electrogenerat, Esquema I.22. Aquesta assignació es basa en la total reversibilitat de l'ona a qualsevol velocitat d'escombrat, la baixa amplada de l'ona a velocitats més baixes (control de la reacció química) i en el resultat de l'oxidació exhaustiva (coulombimetria).

El canvi de color observat en la dissolució oxidada coulombimètricament indica que una fracció del compost paramagnètic electrogenerat es manté estable en dissolució durant un cert temps. Queda pendent, per treballs posteriors, l'estudi de ressonància paramagnètica d'spin del monocatió.



Esquema I.22

I.10. Discussió dels resultats (Part I)

En cada capítol s'ha discutit individualment el comportament electroquímic de cadascun dels substrats estudiats, s'aporta així un estudi sistemàtic de la transferència electrònica per aquesta família de compostos en 1,2-dicloretà/TBAPF₆. Es pretén en aquest darrer capítol de la Part I aglutinar els resultats obtinguts en cada cas i aprofundir en una discussió comparativa a nivell **(a)** termodinàmic, (E^0_1), **(b)** de la cinètica associada a la transferència electrònica, (k , $\partial E_p/\partial \log v$), **(c)** de les característiques de la transferència electrònica (k_s , α), **(d)** de la banda característica d'absorció UV-Vis, i **(e)** de la generalitat del mecanisme operatiu.

Substrat (capítol)	$(\partial E_p/\partial \log v)^a$ (mV)	k_s (cm s ⁻¹)	E^0_1 (V)	v_{rev}^b (V/s)	$v_{\alpha \leq 1/2}^c$ (V/s)	λ (nm) ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	k (s ⁻¹)
Rh ₂ (μ-SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₂ (I.1)	0	1.7 · 10 ⁻²	0.53	tot v	≈5	425 8.0 · 10 ³	1.7 ^d
Ir ₂ (μ-SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₂ (I.2)	65	5.1 · 10 ⁻³	0.54	≈3	≈3	480 6.6 · 10 ³	1.5 · 10 ¹
Rh ₂ (μ-Cl) ₂ (cod) ₂ (I.3)	20		1.04	tot v	≈30	380 2.6 · 10 ³	
Ir ₂ (μ-Cl) ₂ (cod) ₂ (I.4)	14		0.84	≈50	≈3	455 4.7 · 10 ³	2.0 · 10 ¹
Rh ₂ (μ-SC ₃ H ₇) ₂ (CO) ₄ (I.6)	34		0.94 ^e	≈0.05	tot v	389 4.6 · 10 ³	3.9
Rh ₂ (μ-SC ₄ H ₇) ₂ (CO) ₂ (I.7)	38		0.66 ^f	≈20	tot v	445 5.7 · 10 ³	8.0 · 10 ²
Rh ₂ (μ-SC ₃ H ₇) ₂ (dppb)(CO) ₂ (I.8)	60		0.61	≈50	≈3		8.8 · 10 ⁴
Ir ₂ (μ-SC ₄ H ₇) ₂ (dppb)(CO) ₂ (I.9)	44		0.09	tot v	≈50		
[Rh ₃ (μ ₃ -SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₃] ⁺ (I.1)	58		1.10	1		no cromòfor	
[Ir ₃ (μ ₃ -SC ₃ H ₇) ₂ (cod) ₃] ⁺ (I.2)	27		0.98	≈0.2	≈30	no cromòfor	5.0

Taula I.17. Recull de resultats. ^areferent al primer tram linealitat, ^bvelocitat a la que comença a observar-se reversibilitat, ^cvelocitat a la que $\alpha_{\Delta} = 0.5$, ^dobtingut en el sistema OTTLE, la resta de valors de k són obtinguts en la cel·la de voltametria cíclica convencional, ^ecorresponent a $\alpha = 0.39$, ^fcorresponent a $\alpha = 0.31$.

El medi escollit és el menys influent possible: 1,2-dicloretà presenta una baixa constant dielèctrica (10.36), relativament baix moment dipolar (1.86), alt índex de refracció (1.44759 a 20°C) i és el zero de referència en l'escala normalitzada de Guttman de nombres donadors ($DN^N = 0$)⁸¹. L'anió de la sal de fons, PF_6^- , és comunament utilitzat com un anió no coordinant.⁸²

La taula I.17 presenta un resum escollit dels resultats.

(a) Potencials

Els valors de E_1^0 es poden racionalitzar a partir de la funcionalització del sistema, això és, segons **i)** els lligands pont, **ii)** els lligands en la posició auxiliar, **iii)** el metall i **iv)** el número de coordinació per cada fragment monometàl·lic.

i) Els lligands pont

Per $Rh_2(\mu-OCH_3)_2(cod)_2$ no disposem de dades del potencial per la primera transferència electrònica, en conseqüència ens limitarem a comparar els compostos amb pont clorur i tiolat amb cod en la posició auxiliar.

Tant per Rh com per Ir el potencial és apreciablement més positiu en el cas dels ponts clorur (0.51 V si $M = Rh$, 0.29 V si $M = Ir$). El potencial de pic anòdic dels ions clorur, mesurat en una dissolució de TBACl en 1,2-dicloretà/ $TBAPF_6$ és de 1.23 V (0.1 V/s), i el corresponent a $C_3H_7S^-$ és de 1.25 V (0.1 V/s, mesurat en DMF), 1.40 V en protonar-se. La diferència en el potencial de pic anòdic dels lligands lliures no es veu reflexada en el potencial d'oxidació dels substrats bimetàl·lics corresponents, clarament més positius en el cas dels compostos amb ponts clorur: no sorprèn que el lligand tiolat pont es comporti com un millor donador de densitat electrònica.

Les estructures de raigs X disponibles en la literatura reflexen que l'extensió de la interacció bimetàl·lica és major en el cas dels compostos amb tiolat:

L'estructura cristal·lina de $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ inclou l'esquelet RhClClRh en un mateix pla ($\gamma = 180^\circ$, essent γ l'angle entre els plans corresponents a cada fragment monometàl·lic).⁷⁵ L'estructura del monocristall de $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ és doblada ($\gamma < 180^\circ$)⁷⁷, reflexant que és suficient baixar una sèrie en la taula periòdica per a que la tendència a la interacció entre metalls sigui observable en l'estructura del monocristall. Les estructures de $\text{M}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{cod})_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) són ambdues doblades,^{66, 46} indicant una major tendència a la interacció bimetal·lica que els compostos homòlegs amb pont clorur. D'aquí s'ha de deduir una major facilitat per l'oxidació en els compostos amb pont tiolat a igualtat d'altres factors, Figura I.41.

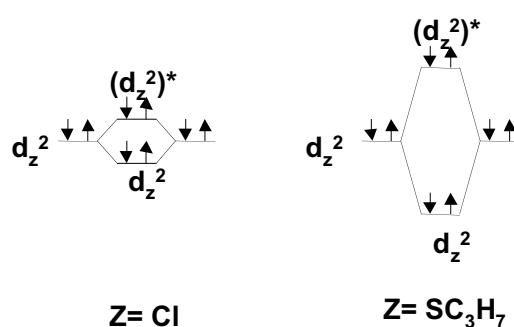


Figura I.41. Esquema de Interacció bimetal·lica en d_z^2 comparativa per $\text{Z} = \text{Cl}, \text{SC}_3\text{H}_7$. Una major interacció facilita l'oxidació.

ii) Els lligands en la posició auxiliar

La dependència del potencial amb els lligands en posició auxiliar queda ben reflexada comparant els valors de E^0_1 corresponents a $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, 0.53 V, $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$, 0.94 V, i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$, 0.61 V.

La diferència de 0.41 V entre els dos primers s'ha d'atribuir, fonamentalment, a l'increment en capacitat π -acceptora en la posició auxiliar en substituir la diolefina per dos carbonils en cada centre metàl·lic, que ha de revertir

en una major acidesa d'aquests. Les estructures de raigs X disponibles en la literatura,^{66, 78} corresponents a $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)_2(\text{cod})_2$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$, indiquen una disminució de la distància intermetàl·lica, de l'ordre de 0.2 Å, en el compost tetracarbonílic respecte el compost amb cod, indicant la tendència a una major connexitat intermetàl·lica d'acord amb l'esquema de la Figura 0.4 presentat en la introducció. És d'esperar, per tant, que l'oxidació del substrat bimetal·lic amb dos carbonils per unitat de Rh^I , tingui lloc a un E^0_1 menor que un eventual substrat monometal·lic comparable, i que la diferència entre ells sigui major que la diferència entre potencials d'oxidació corresponents a un substrat bimetal·lic amb cod i un monometal·lic comparable.

L' E^0_1 corresponent a $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$, 0.61 V, descriu el canvi d'un CO per fragment monometal·lic en $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ per una fosfina bàsica. El desplaçament de 0.33 V a potencials menys positius és una mesura del caràcter més bàsic de la fosfina respecte el CO en aquest sistema.

iii) El metall

Del diagrama (a) de la Figura 0.4 (introducció) es dedueix que, a igualtat de la resta de factors, la interacció bimetal·lica serà més favorable per $M = \text{Ir}$ que per $M = \text{Rh}$: pel metall de tercera sèrie de transició la dissipació dels orbitals és major. Aquest fet queda reflexat en les estructures cristal·lines de $\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ ja comentades. Ambdós metalls tenen un radi covalent similar, i, a igualtat de la resta de factors, cal esperar que els substrats isoestructurals de Ir presentin un potencial menys positiu que els de Rh.^{73, 74} És d'esperar que aquesta diferència sigui més notable per compostos amb CO que amb cod.

Així, pel sistema amb ponts clorur amb $M = \text{Rh}$ el valor de E^0_1 és 0.20 V més positiu que per $M = \text{Ir}$, qualitativament d'acord amb la posició que ocupen ambdós metalls en la taula periòdica.

La comparació dels valors de E^0_1 en $M_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ presenta una inversió d'aquesta tendència, 0.53 V per $M = \text{Rh}$ versus 0.54 V per $M = \text{Ir}$, un resultat sorprenent, en principi, més que per la diferència (l'error associat a la mesura de potencial s'estima en 10 mV) per comparativa amb els compostos amb ponts clorur. D'altra banda, és de preveure que el compost de Ir presenti una major tendència a la connexitat intermetàl·lica que l'homòleg de Rh i, per tant, a igualtat d'efectes electrònics d'entorn seria de preveure un E^0_1 marcadament menor. Els valors de potencial s'han de llegir com una menor estabilitat termodinàmica del catió electrogenerat en el cas $M = \text{Ir}$ respecte $M = \text{Rh}$.

La diferència en el valor del potencial formal dels cations $[M_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ és 0.12 V, essent més positiu el corresponent a $M = \text{Rh}$, d'acord amb l'esperable *a priori* segons la naturalesa electrònica d'ambdós centres metàl·lics a igualtat de la resta de factors. Els valors de E^0_1 són més positius que els corresponents als sistemes bimetàl·lics, també d'acord amb el caràcter més àcid del metall en l'esquelet $[M_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2]^+$.

iv) El número de coordinació

El substrat $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ presenta un lligand adicional per cada fragment monometàl·lic respecte la resta de substrats estudiats, el resultat és un notable desplaçament a potencials menys positius fins a $E^0_1 = 0.09$ V. El substrat amb número de coordinació 4 anàleg, $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$, no és disponible,⁸⁰ de manera que no és possible aïllar l'efecte termodinàmic del cinquè lligand. La comparació amb $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$, $E^0_1 = 0.61$ V, mostra una disminució important de potencial de 520 mV. En qualsevol cas, és d'esperar important diferència entre els potencials de Rh i Ir en aquest entorn de lligands amb marcat caràcter π .

(b) Paràmetres cinètics de la transferència electrònica en el mecanisme EC

L'anàlisi dels paràmetres dels voltagrames que donen informació cinètica (potencial de pic, amplada d'ona i reversibilitat) amb la velocitat d'escombrat, és una font de diagnosi prou potent per l'anàlisi mecanístic en sistemes amb una reacció química, C, acoblada a la transferència electrònica, E, que es manifesti a temps d'escombrat. El procés global EC pot estar controlat, en voltametria cíclica, per un d'aquests tres factors (o per més d'un competitivament): la reacció química, la pròpia transferència de càrrega i/o la difusió del substrat en les immediacions de la superfície electròica. Nadjó i Savéant,⁷⁹ afirmaren les eines quantitatives en l'anàlisi cinètic per tal de discernir quin és el procés determinant del mecanisme EC, a partir de la constant de velocitat de la reacció química, la velocitat d'escombrat o, per processos C de segon ordre, la concentració inicial.

En el que segueix, centrem la discussió en aquest àmbit teòric particular: el mecanisme genèric és EC, essent C una etapa de primer ordre caracteritzada per la seva constant cinètica, k. En aquest context, la representació de $\log \Lambda$ versus $\log \lambda$,^{*} permet diferenciar entre les diferents zones de control en funció de quin dels paràmetres (k_s , k o D) és el determinant a una determinada velocitat d'escombrat. La Figura I.42 mostra l'assignació del control cinètic del procés global, per la primera transferència electrònica de cada compost, a partir de la constant de velocitat de la reacció química acoblada, la variació dels paràmetres de pic amb la velocitat d'escombrat i el coeficient de transferència electrònica.

* Essent Λ el paràmetre addimensional que descriu la relació entre constant de velocitat de la transferència electrònica, k_s , el coeficient de difusió, D, i la velocitat d'escombrat, v, $\Lambda = k_s \cdot (D \cdot F \cdot v \cdot R^{-1} \cdot T^{-1})^{-1/2}$, i λ el paràmetre addimensional que descriu la relació entre la constant de velocitat de la reacció química acoblada, k, i la velocitat d'escombrat, $\lambda = R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot k \cdot v^{-1}$.

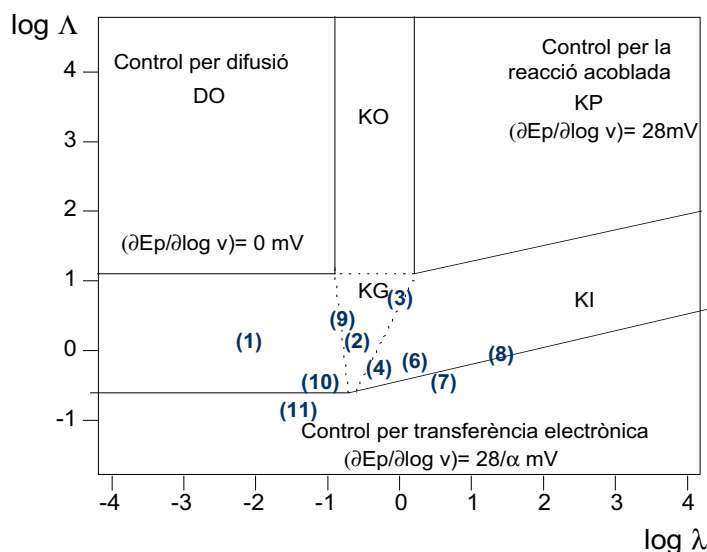


Figura I.42. Diagrama de Nadjo-Savéant⁷⁹ per les zones de control cinètic en un mecanisme EC per $\alpha = 0.5$. $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (1), $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (2), $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ (3), $\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$ (4), $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ (6), $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ (7), $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ (8), $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ (9), $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ (10), $[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ (11).

Per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (1) $k_s = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$, $k = 1.7 \text{ s}^{-1}$, $D = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $v = 5 \text{ V/s}$ ($\alpha = 0.5$) resulta $\log \Lambda = -0.05$ i $\log \lambda = -2.1$. La resta de compostos s'assignen qualitativament respecte aquest a partir de $\partial E_p / \partial \log v$, $\Delta E_{p1/2}$, v , k i, quan és disponible, k_s .

En tots els casos cal esperar $\log \Lambda$ baixos, donat que es tracta de transferències electròniques més aviat lentes. En els compostos $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ (6), $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ (7) i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ (8) el control és mixt entre la transferència electrònica i la zona corresponent al control de la reacció química (KP), i cal situar-los prop de la zona KI. Pel compost $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (2) el control del procés és mixt entre la difusió, la transferència electrònica i la cinètica pura, amb una reacció química més ràpida que per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ (1) i una transferència electrònica intrínsecament més lenta. Pels

compostos amb ponts clorur, en el cas $M = \text{Rh}$ (3) la transferència electrònica i l'etapa química posterior és més ràpida que per $M = \text{Ir}$ (4). El compost pentacoordinat $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ (9), presenta un comportament complex que inclou una reacció química ràpida, la qual no implica pèrdua de reversibilitat, i una transferència electrònica relativament lenta, situant-se prop de la zona de control mixt entre els tres factors limitants en el diagrama.

(c) Paràmetres cinètics de la transferència electrònica (k_s , α i connexitat intermetàlica)

En principi, esperem que l'oxidació monoelectrònica impliqui un increment de la interacció bimetal·lica: la interacció repulsiva $d_z^2-d_z^2$ que presenta el substrat neutre es minimitzarà al llarg de la transferència electrònica, resultant en un afavoriment de la interacció σ . La interacció bimetal·lica implica una concomitant piramidalització, S.Álvarez i col·laboradors^{33b} correlacionen les distàncies M-M, en entorns essencialment pla-quadrats, amb l'angle de deformació del pla que conté cada centre metàl·lic per una àmplia família de substrats bimetal·lics de diferent naturalesa: en tots els casos la distància intermetàlica s'ajusta a una funció lineal de l'angle (ϕ) de desviació del pla que, idealment, conté els quatre lligands i el metall (piramidalització) (introducció, Figura 0.3). En conseqüència, la lentitud de la transferència electrònica no s'ha de interpretar únicament en termes de disminució de la distància intermetàlica, probablement el canvi estructural que implica la piramidalització juga un paper important en l'alentiment de la transferència electrònica en els compostos objecte d'estudi. La interacció bimetal·lica durant la transferència electrònica s'interpreta com la contribució d'aquests dos factors estructurals: disminució de la distància d'enllaç entre metalls, i piramidalització.

El diagrama de zones cinètiques de la Figura I.42 presenta tots els processos com transferències d'electró més aviat lentes amb control mixt, on

l'efecte de la reacció química juga un paper important (l'excepció és $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, on $\partial E_p/\partial \log v$ és pràcticament nul a velocitats d'escombrats baixes). En aquestes condicions, a velocitat d'escombrat prou elevada com per a veure reversible el sistema, la mesura de l'amplada de pic o, alternativament, la diferència entre el potencial de pic anòdic i catòdic, es pot llegir com una mesura del que avança la coordenada de reacció durant la transferència electrònica, és a dir, del canvi estructural que té lloc entre la molècula neutra i el catió electrogenerat durant la transferència de càrrega. Aquesta mesura del que avança la coordenada de reacció (interacció o connexió bimetàl·lica) es pot relacionar amb el coeficient de transferència electrònica, α , Annex 2, magnitud experimentalment assequible mitjançant l'estudi dels paràmetres de pic amb la velocitat d'escombrat. En general, en les condicions descrites, α s'ha d'interpretar com una mesura alternativa a k_s del canvi estructural produït durant la transferència electrònica.

Per $\text{M}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ el valor de k_s és menor per $\text{M} = \text{Ir}$ ($5.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) que per $\text{M} = \text{Rh}$ ($1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$) indicant un major canvi estructural, associat a la interacció bimetàl·lica, durant la transferència electrònica en el cas $\text{M} = \text{Ir}$. El valor de k_s per la segona oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ és $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, valor inferior al corresponent a la primera transferència electrònica. Es conclou que l'oxidació del monocatió s'acompanya d'una modificació estructural major que l'oxidació del substrat neutre de partida.

Per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ la variació de 34 mV en el valor del potencial de pic amb el logaritme de la velocitat d'escombrat, en una ona quasireversible, indica un control mixt entre la difusió i la pròpia transferència electrònica, afectat a baixes velocitats per un procés d'evolució acoblat. A $v > 0.05 \text{ V/s}$ el valor de $(\partial E_p/\partial \log v)$ el determina la característica de la reacció electròica, α . L'amplada de l'ona es manté pràcticament constant, d'on $\alpha_\Delta = 0.38$. Aquest valor és clarament menor a l'obtingut per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ ($\alpha_\Delta > 0.5$ a $v < 5 \text{ V/s}$) i indica un major canvi estructural durant la reacció electròica. $\alpha_\Delta = 0.38$ indica una transferència

electrònica lenta dominada pel canvi estructural, és a dir, una major extensió de la interacció bimetal·lica respecte el substrat anàleg de cod.

$\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ presenta una variació de potencial de pic vs log v comparable al substrat tetracarbonílic, 38 mV, amb $\alpha_\Delta = 0.31$ en tot el rang de velocitats estudiat, indicant un canvi estructural molt acusat durant la transferència electrònica. Valors de 0.3 per α són usuals en processos concertats de trencament o formació d'enllaços en el decurs de la reacció electròdica, com ara la reducció d'halurs d'aril per a generar el catió radical corresponent i l'anió halogenur.^{57, 25} En aquest cas, el valor d' α s'utilitza com a criteri per distingir entre trencament d'enllaç concertat ($\alpha = 0.3$) o posterior a la transferència electrònica (seqüencial, $\alpha > 0.3$), en una interpretació del significat de α paral·lela a la que es fa aquí. Un valor d' α de 0.3 indica modificacions estructurals importants (trencament i formació de nous enllaços al llarg de la coordenada de reacció electròdica). Un argument raonable és una isomerització cap a bipiràmide trigonal (bpt) a mesura que té lloc la piramidalització del sistema*, pensant el segon centre metàl·lic com a cinquè lligand. Un procés d'aquesta naturalesa, concomitant a la transferència electrònica, explicaria raonablement el valor de α obtingut.

$\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$ presenta valors de $\alpha \leq 0.5$ a velocitats majors de 3 V/s. L'evolució dels paràmetres de pic, fins aquesta velocitat d'escombrat, mostren que el canvi estructural associat a la transferència electrònica és menor que pels substrats amb carbonil com a lligand auxiliar. El valor del potencial de pic presenta una variació de 60 mV per unitat logarítmica de velocitat, que, en el marc del mecanisme EC amb una reacció química acoblada ràpida, implica $\alpha_p = 0.47$. En conseqüència, la magnitud del canvi estructural és menor que pel cas $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$.

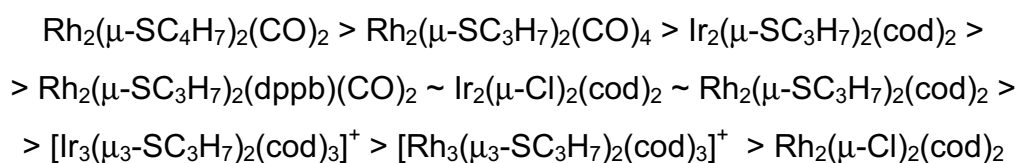
Pels compostos amb ponts clorur: α_Δ pren valors < 0.5 a 3 V/s per $M = \text{Ir}$ i a 30 V/s per $M = \text{Rh}$. A una mateixa velocitat d'escombrat, la major amplada d'ona en

* És d'esperar que aquest procés sigui ràpid.⁸⁴

el cas del compost de Iridi indica una major extensió de la interacció bimetal·lica a llarg de la coordenada de reacció de transferència de càrrega.

Més complex és el cas del substrat pentacoordinat, $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{dppb})(\text{CO})_2$, que presenta una variació de 44 mV en el potencial de pic a cada unitat logarítmica de velocitat, per una ona reversible i estreta. Els resultats indiquen un control de la reacció química acoblada, ràpida i reversible, que afecta la transferència electrònica lenta.

En resum, els resultats obtinguts indiquen la següent ordenació, de major a menor canvi estructural durant la transferència electrònica:

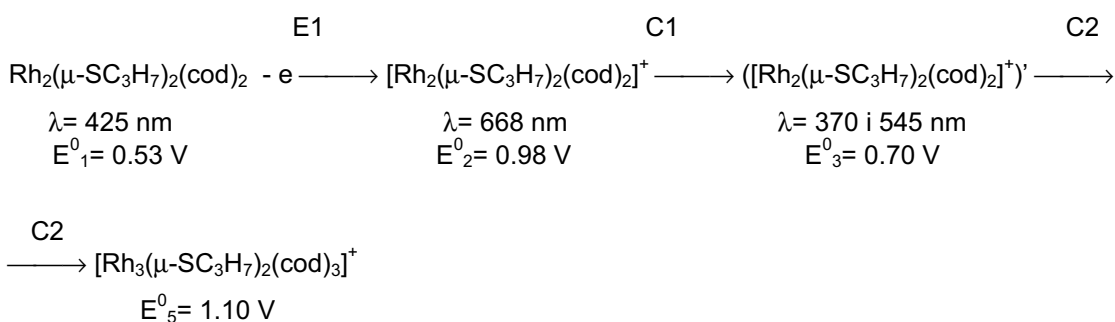


Amb l'excepció comentada de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$, la seqüència segueix raonablement l'esperada de major a menor interacció bimetal·lica: a igualtat de metall, una major acidesa del centre metàl·lic, modificada amb la diferent capacitat π -acceptora dels lligands en auxiliar, implica un major alentiment de la transferència electrònica. També per $M = \text{Ir}$ la transferència electrònica és més lenta que per $M = \text{Rh}$. En conseqüència, durant la transferència electrònica es produeix un increment en la interacció bimetal·lica, que resulta més notable quan més àcid és el centre metàl·lic i, en el cas $M = \text{Rh}$ amb cod en la posició auxiliar, més acusada en la transferència del segon electró que en el primer.

(d) La banda característica en l'espectre d'absorció UV-Visible

L'assignació de la banda característica en l'espectre d'absorció és un punt clau en l'estudi del mecanisme. L'estudi amb OTTLE aporta una visió del mecanisme paral·lela a la voltametria cíclica convencional, i permet l'estudi del catió electrogenerat i els productes d'evolució cromòfors en la finestra de l'UV-Visible. La taula I.17 presenta els valors de λ i ϵ pels substrats de partida. Caldria afegir-hi els valors corresponents al catió bimetàl·lic directament electrogenerat $[\text{Rh}_2(\mu_2\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$ ($\lambda = 668$ nm) i el catió bimetàl·lic, també cromòfor, corresponent a la seva evolució química en un primer estadi, $([\text{Rh}_2(\mu_2\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ ' ($\lambda = 370$ i 545 (espatlla) nm). I per $\text{Ir}_2(\mu_2\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$, caldria afegir el doble senyal (observa sobre els ~ 540 nm i $\lambda < 400$ nm) corresponent a $([\text{Ir}_2(\mu_2\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ ' (el catió directament electrogenerat viu un temps massa curt com per ser detectat). Els cations trimetàl·lics $[\text{M}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ no presenten senyal característic per sobre de 300 nm.

Per l'evolució anòdica de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ es pot escriure la següent seqüència a partir dels resultats creuats dels experiments de voltametria cíclica convencional, amb OTE, oxidació exhaustiva i oxidació química i posterior elucidació estructural del producte final, Esquema I.23.



Esquema I.23

On el valor de $E^0_3 = 0.70$ V, corresponent a l'oxidació de $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ ' s'avança aquí, tot i que s'obté en la segona part de la memòria en modificar el

medi. El pas marcat amb C2 no es correspon a una única etapa sinó a un procés complex que inclou, necessàriament, un procés de segon ordre.

En un treball exhaustiu, Gray i col·laboradors⁸⁵ assignen la banda característica per $\text{Rh}_2(\text{TMB})_4^{2+}$ (TMB = 2,5-diisociano-2,5-dimetilhexà) a 517 nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 13.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) i $\text{Ir}_2(\text{TMB})_4^{2+}$ a 625 nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 11.2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com a $d\sigma^* \rightarrow p\sigma$. Aquest substrat és dels anomenats 'face-to-face': els dos plans que idealment contenen el metall i els quatre lligands estan disposats en paral·lel, de manera que els orbitals d_z^2 ocupats i p_z no ocupats de cada centre metàl·lic es troben pràcticament en el mateix eix. En termes de solapament d'orbitals, la interacció (σ) dels orbitals de l'eix z d'aquest sistema bimetàl·lic és prou forta en l'estat fonamental, i és previsible una estabilització relativa dels estats excitats singlet i triplet que deriven d'una $d\sigma^* \rightarrow p\sigma$ monoelectrònica, respecte la transició $d_z^2 \rightarrow p_z$ corresponent al monòmer. Coherentment amb aquesta descripció, l'espectre de $\text{Ir}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4\text{]BF}_4$, mostra dos senyals assignats com a $d_z^2 \rightarrow p_z$ a 489 nm ($8.7 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) i 423 nm ($4.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pels mateixos autors. En el que segueix es pren aquesta assignació com a referència de base per a la discussió.

$\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ presenta la banda característica a 480 nm ($\epsilon = 6.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) respecte els 425 nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 8.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$. El desplaçament a menors energies per la mateixa banda es mostra d'acord amb la posició que ocupen ambdós metalls en la taula periòdica.

Una variació comparable s'observa en els compostos amb pont clorur, Taula I.17. Les bandes característiques de l'espectre han estat assignades com a bandes de transferència de càrrega $d\sigma$ del lligand pont al metall.⁷⁶

Per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ la banda característica es desplaça a energies majors 389 nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 4.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mentre que per $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_4\text{H}_7)_2(\text{CO})_2$ l'energia de la transició disminueix fins a 445 nm ($\epsilon_{\text{màx}} = 4.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

L'oxidació de $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ implica la desaparició del senyal a 425 nm i l'aparició d'un senyal a 668 nm corresponent al catió bimetàl·lic $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$. El desplaçament del màxim d'absorció a energies menors és

coherent amb un increment de la interacció bimetàl·lica, d'on resulta un ordre d'enllaç formal de 0.5, Figura I.43.a i b. Donada la simetria del substrat i la diferència de potencial entre ones consecutives sense reacció química intermèdia, l'electró en $(d_z^2)^*$ no s'ha d'assignar a un dels dos centres metàl·lics.⁷⁰ es tracta d'un compost de valència mixta, formalment Rh(I)Rh(II) que, per emfatitzar un estat d'oxidació simètric respecte cada centre metàl·lic, marquem com a $d^{7.5}d^{7.5}$ (no s'ha d'interpretar aquesta nomenclatura com una impossible partició de l'electró desaparellat). Aquest catió evoluciona per donar el també cromòfor $([Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2]^+)$, l'espectre del qual presenta dues bandes, la de major energia a 370 nm, la de menor energia a 545 nm (espatlla). La banda a major energia, 370 nm, té la mateixa forma que les dues anteriors a 668 i 425 nm, i s'ha d'assignar com a $(d_z^2)^* \rightarrow p_z$. El seu creixement presenta creuaments isosbètics amb l'espectre corresponent al catió $[Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2]^+$. El desplaçament a energies majors de la banda $(d_z^2)^* \rightarrow p_z$ ha d'implicar una disminució de la interacció bimetàl·lica en $([Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2]^+)$ respecte el catió directament electrogenerat ($\lambda = 668$ nm) i també respecte el substrat neutre ($\lambda = 425$ nm). Aquest desplaçament de la banda $(d_z^2)^* \rightarrow p_z$ implica un canvi clar en l'estructura electrònica del sistema: la càrrega positiva es desplaça dels orbitals centrats en els metalls als ponts, esquematitzat en la Figura I.43 com un creuament d'orbitals, etapa C1, i la recuperació de l'estat d'oxidació formal Rh(I)Rh(I), d^8d^8 pels centres metàl·lics.

Desplaçaments de càrrega formal intramoleculars entre metall i lligand, amb la conseqüent variació en l'estat d'oxidació formal del metall (isomeria redox), són relativament usuals en metalls de primera sèrie de transició amb derivats de la quinona com a lligand, però menys en metalls de segona i tercera sèrie: aquesta reacció exigeix nivells d'energia electrònics propers i no deslocalitzats (entre metall i lligand).⁸⁶ Es troben exemples de redistribució de càrrega intramolecular, per exemple, en enzims de transferència electrònica.^{87, 42a} L'estudi mecanístic d'aquest tipus de reactivitat és un tema de notable interès i actualitat en el si de la comunitat química i bioquímica.^{41, 42}

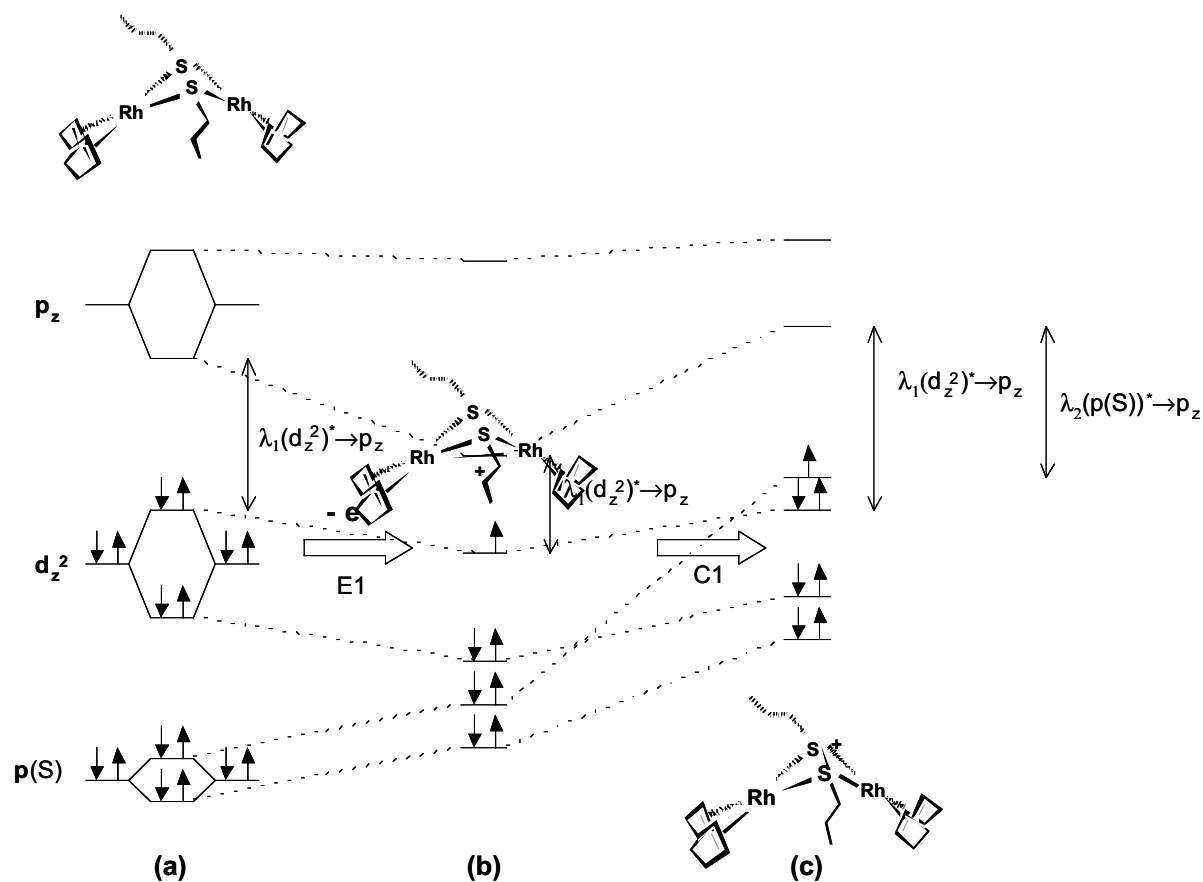


Figura I.43. Diagrama esquemàtic del procés de redox interna.

Un cop s'ha format $([\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$, d^8d^8 , el sistema evolucionarà al catió trimetàl·lic a través d'un procés de segon ordre fins la formació del catió trimetàl·lic (es discuteix el mecanisme en el següent punt d'aquesta discussió). L'espatlla a 545 nm es pot interpretar com a banda de transferència de càrrega del metall als lligands pont, MLCT: en la nova situació electrònica la diferència entre nivells energètics dels lligands pont i del metall s'haurà reduït respecte el substrat neutre. Almenys a nivell dels monocations, els nivells electrònics dels tiolats pont i

dels metalls han de restar propers en energia, i localitzats (per una banda els dels metalls, per l'altra els dels ponts) en l'estructura electrònica de cada compost.

Aquesta no és, probablement, la única assignació possible de les bandes dels espectres UV-Visible observades en una interpretació dels resultats espectroscòpics aïllats. Les possibles alternatives, però, han d'explicar, a banda del desplaçament energètic de la banda principal, una situació en la que el substrat evolucioni per un procés de segon ordre envers la generació de l'espècie trimetàl·lica catiònica, $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$, on cada centre presenta una configuració electrònica d^8 .

El seguiment amb OTTLE a 0.1 V/s corresponent a l'evolució anòdica de $\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ no permet observar la banda corresponent al catió electrogenerat per E1 $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+$, d'acord amb la major velocitat d'evolució d'aquest per l'etapa C1, $k_1 = 1.5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, respecte la més lenta del compost anàleg de Rh, $k = 1.7 \text{ s}^{-1}$. S'observa però l'espectre corresponent a $([\text{Ir}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$, caracteritzat per una espatlla ($p(\text{S}) \rightarrow p_z$) a $\sim 540 \text{ nm}$, apuntant a un mecanisme d'evolució paral·lel. La seqüència de voltatges, a diferent velocitat d'escombrat, indica una seqüència d'etapes paral·lela per ambdós metalls fins aquest punt del mecanisme. La major velocitat dels processos associats a la transferència electrònica en el substrat de Iridi pot resultar sorprenent: en general, per $M = \text{Ir}$ els mateixos processos acostumen a ser cinèticament més lents que per $M = \text{Rh}$. Aquest punt es tracta en el següent apartat d'aquesta discussió.

Els cations trimetàl·lics $[\text{M}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ no presenten banda característica en l'espectre, tot i que la distància Rh-Rh en el monocristall de $[\text{Rh}_3(\mu_3\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_3]^+$ és comparable a la del bimetàl·lic de partida. Aquest fet pot induir a assignar la banda característica dels bimetàl·lics com una transferència de càrrega reductiva de l'orbital no enllaçant del pont al metall, en una assignació paral·lela a la banda característica pels compostos amb ponts clorur. Tot i que en base exclusivament als resultats espectroscòpics aquesta opció d'assignació no s'ha de desestimar, sembla poc probable pels compostos amb tiolat pont, atesos els valors de E^0_1 .

(e) Mecanismes

El mecanisme en base a les dades voltamètriques directes per cada compost ha estat discutit en el capítol corresponent, i alguns detalls han estat ampliat en el decurs d'aquesta discussió global de la Part I. Resta comentar les característiques generals de la família, enfocant la discussió a les connexions i divergències entre els diferents compostos. Novament, es pren el substrat $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2$ com a model de referència per a la discussió.

En els anteriors apartats s'ha posat de manifest que en tots els casos es tracta de transferències electròniques lentes, afectades per una interacció bimetal·lica en diferent mesura per cada substrat, i una reacció química posterior en el si de la dissolució. El valor de E^0_1 indica que la transferència electrònica té lloc des dels centres metàl·lics fonamentalment. L'assignació de la banda característica en l'espectre d'absorció és consistent amb la localització de l'electró desaparellat en $(d_z^2)^*$, resultant una interacció metall-metall amb ordre d'enllaç formal igual a 1/2. Posteriorment el substrat evoluciona, resultant l'oxidació formal dels ponts i la reducció formal dels centres metàl·lics, C1 (redox interna).

Els resultats obtinguts per ambdós compostos ($M=\text{Rh}$, Ir) amb cod com a lligand auxiliar permeten proposar un esquema comparable fins aquest punt de la seqüència d'evolució. El catió resultant evoluciona via DISP/DIM per a generar disulfur (lliure en el cas de $M=\text{Rh}$ o complexat per $M=\text{Ir}$, evitant la formació del catió trimetal·lic). En el cas dels compostos $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$ i $\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{CO})_4$, els valors de k_1 i la presència dels senyals de reducció, reiteratius en valor de potencial (s'observaran més exemples en la Part II), són poc dependents del lligand en la posició auxiliar, i propers en potencial als observats en els voltagrames de l'estudi previ dels lligands pont. Aquests resultats semblen indicar que l'evolució del catió electrogenerat passa pel procés d'oxidació formal dels tiolats. Així, la segona ona anòdica en aquests voltagrames, $E^0_2 = 1.20 \text{ V}$ i

$E_{p2} = 1.13$ V respectivament, s'ha d'assignar a l'oxidació del catió amb el radical $RSSR\cdot^-$ com a pont. En conseqüència, el mecanisme proposat en l'Esquema I.16 és l'operatiu en detriment del de l'Esquema I.15 per l'evolució de $[Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(CO)_4]^+$ (Capítol 6), i el mecanisme de l'Esquema I.19 és l'operatiu en detriment de l'Esquema I.18 per l'evolució de $[Rh_2(\mu-SC_3H_7)_2(CO)_4]^+$ (Capítol 7).

Pels compostos amb dppb no s'observa un segon senyal anòdic i el mecanisme d'evolució no es pot contrastar.

Per $Ir_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$, en general, és de preveure una reactivitat química paral·lela, però amb una velocitat menor respecte el substrat anàleg de Rh: per $M = Ir$ els orbitals d són més difosos (menys penetrants en el core,⁷⁴ més apantallats) implicant una major inèrcia respecte el canvi estructural que els substrats isoestructurals de Rh. El resultat experimental és just al contrari: la velocitat de l'etapa química posterior a la transferència electrònica resulta apreciablement més ràpida en el cas $M = Ir$ ($k_1 = 1.5 \cdot 10^{-1} s^{-1}$) que per $M = Rh$ ($k_1 = 1.7 s^{-1}$). Aquest no és l'únic resultat sorprenent per $Ir_2(\mu-SC_3H_7)_2(cod)_2$: el valor de E^0_1 , lleugerament més positiu que el corresponent al compost anàleg de Rh, no és previsible *a priori*. Aquest resultat s'ha de llegir com una desestabilització relativa del catió electrogenerat per $M = Ir$ respecte $M = Rh$. Aquesta desestabilització reverteix en una cinètica més ràpida per la reacció química associada. Una visió, potser simplista, del procés de redox interna que segueix la transferència electrònica heterogènia és considerar-la com la suma de dos processos: a) una transferència electrònica intramolecular (IET), que ha de complir el principi de Franck-Condon, i b) una relaxació estructural i de dissolvent (entorn). En el metall de tercera sèrie de transició és raonable suposar una major contribució dels orbitals del lligand pont en l'HOMO, parcialment ocupat i fonamentalment del metall, en l'estructura electrònica del catió electrogenerat, abans de produir-se la relaxació estructural i de dissolvent.⁸⁶ Aquesta major contribució del lligand pont juga en contra de l'estabilització del catió a través de la interacció metall-metall, resultant en un increment del valor de E^0_1 i en una major facilitat per al procés IET. En conseqüència, l'equilibri entre les dues espècies catióniques es desplaça cap a la

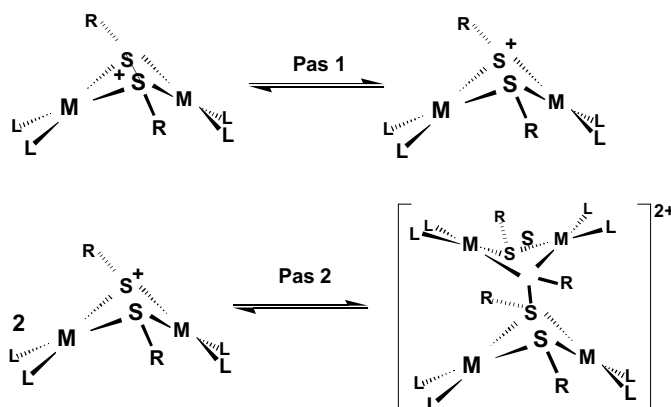
direcció de productes de la redox interna.* Es conclou que un lligand tiolat lleugerament més àcid hauria de invertir la seqüència de k_1 i E^0_1 observada.

L'oxidació coulombimètrica posa de manifest que és necessària una estequiometria electrònica de $n = 1.6$ per a eliminar completament el substrat de partida, mentre que el mateix experiment per $M = \text{Rh}$ resulta $n = 0.7$ electrons. L'evolució per $M = \text{Rh}$ condueix al catió trimetàl·lic com a producte final, no és així en el cas per $M = \text{Ir}$ tot i que aquest producte és estable (s'ha pogut obtenir per via alternativa a l'electroquímica). La comparativa d'aquests resultats serveix de base per discutir els factors que intervenen en l'etapa C2 del procés.

En $([\text{M}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$ l'electró desaparellat es localitza en els tiolats i, anàlogament al tractament fet pels centres metàl·lics, s'ha de pensar en un ordre d'enllaç S-S de 0.5. És coneguda la relativa estabilitat del radical RSSR^\cdot , sobretot quan està coordinat a un centre metàl·lic,⁸ explicant l'evolució més lenta de $([\text{M}_2(\mu\text{-SC}_3\text{H}_7)_2(\text{cod})_2]^+)$, que es manté en dissolució alguns segons per ambdós $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ en la cel·la amb OTE. La seva evolució inclou un procés de segon ordre que només en el cas $M = \text{Rh}$ condueix al compost trimetàl·lic.

És de preveure⁸ que l'evolució del radical anió RSSR^\cdot lliure inclogui el trencament de l'enllaç S-S a mig formar per a generar RS^\cdot i RS^\cdot , Pas 1. RS^\cdot acabarà probablement dimeritzant al disulfur corresponent, RSSR , Pas 2. Un esquema paral·lel es pot preveure per RSSR^\cdot unit a dos metalls, Esquema I.24. El Pas 1 implica la localització de l'spin en un dels tiolats per produir-se la dimerització, Pas 2, C_{DIM} .

* El control de la reactivitat i número de coordinació per part de lligands tiolat π -donadors no és inusual.⁸⁸



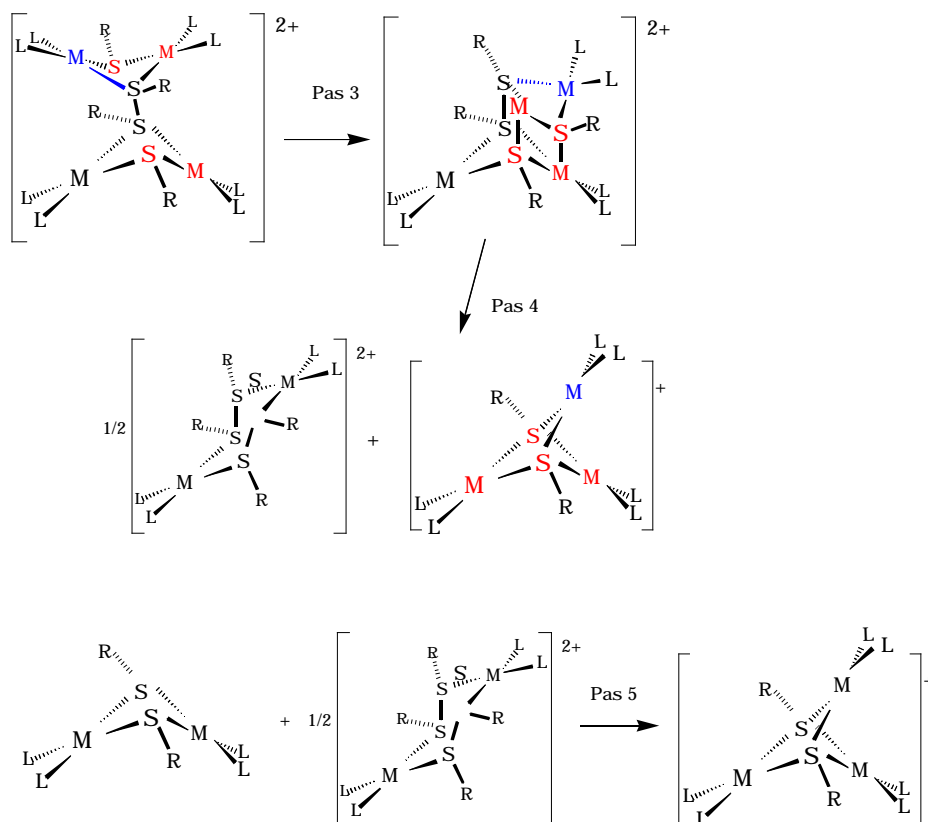
Esquema I.24

No és d'esperar que l'espècie tetrametàlica es mantingui en dissolució: dos dels quatre centres metàl·lics poden interaccionar fàcilment amb els orbitals no enllaçants dels tiolats, Esquema I.25, Pas 3. Una reestructuració de la molècula, Pas 4, resulta en el catió trimetàlic estable i un fragment solvatat per disulfur. La interacció d'aquest fragment, solvatat per disulfur, amb una nova molècula de producte de partida completa l'estequiometria global 2:3.

Aquesta és una possible via de formació de l'espècie trimetàlica, mitjançant un mecanisme de tipus polar, que raona acceptablement els resultats obtinguts per $M = \text{Rh}$. En cap cas és la única possibilitat i difícilment explica el resultat de l'oxidació exhaustiva per $M = \text{Ir}$ ($n = 1.6 F$) i la diferència de comportament per ambdós M en l'evolució a temps llarg. Un mecanisme DISP a nivell del catió producte de la redox interna, d^8d^8 , podria explicar l'excés estequiomètric de càrrega en l'oxidació exhaustiva per $M = \text{Ir}$.

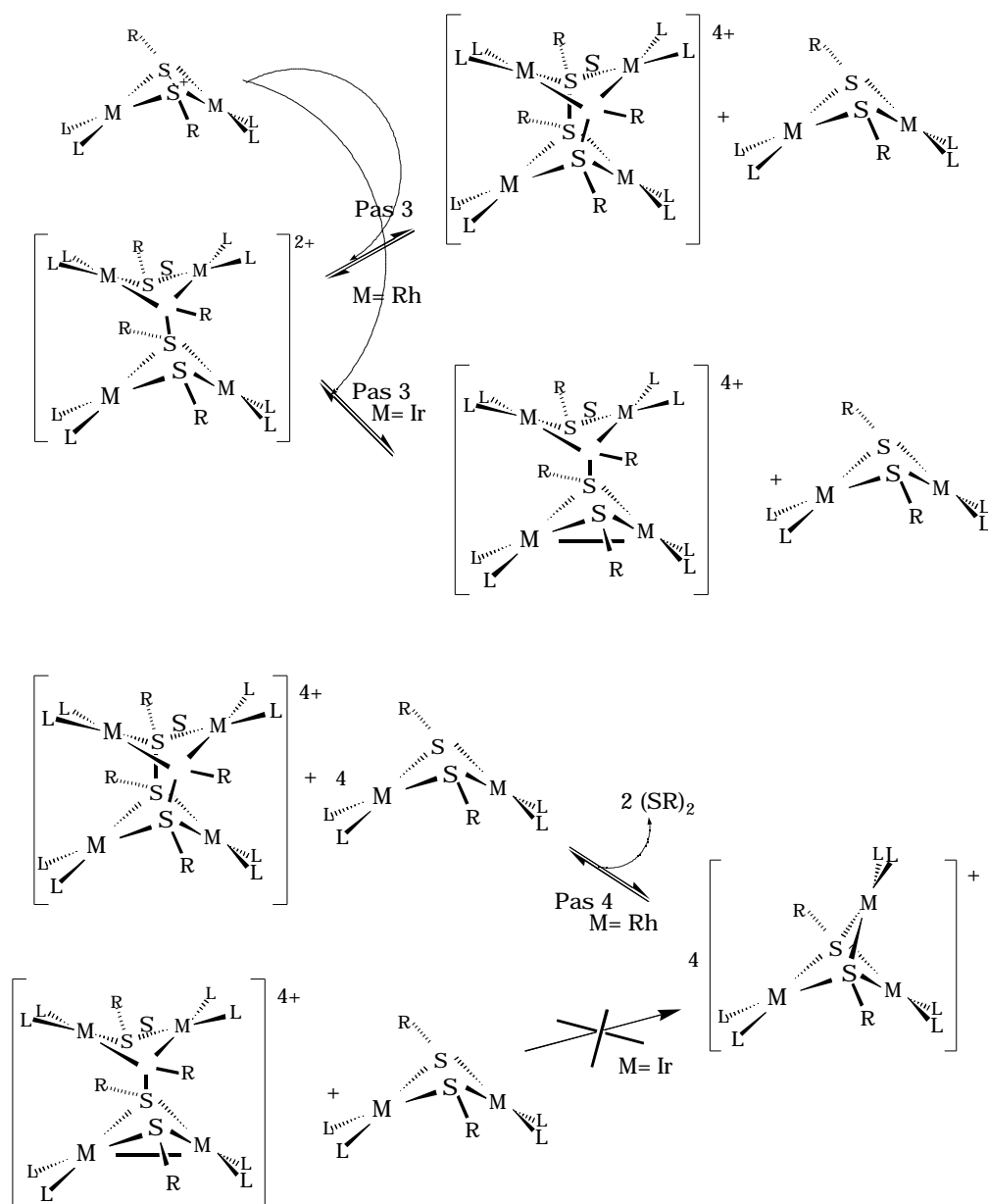
Una possible alternativa, que engloba els resultats per ambdós metalls és un mecanisme DISP, ràpid, sobre l'espècie tetrametàlica que resulta de la

dimerització, i una molècula de bimetàl·lic resultant de la redox interna, Esquema I.26, per generar una fracció de producte de partida.



Esquema I.25. Via d'evolució per un mecanisme de tipus polar

El mecanisme DISP serà afavorit termodinàmicament, a igualtat de la resta de factors, a nivell del catió que evoluciona per la redox interna ($E_3^0 - E_1^0 = 170$ mV) respecte el catió directament



Esquema I.26. mecanisme DISP per l'evolució.

electrogenerat ($E^0_2 - E^0_1 = 450$ mV). (valors per $M = Rh$)

L'espècie catiònica resultant pot pensar-se com oxidada formalment a 2 electrons, per generar un nou pont disulfur (en aquest cas l'espècie resultant actua com un reservori de fragments monometàl·lics que s'addicionaran al substrat bimetal·lic de partida explicant els resultats per $M = \text{Rh}$, Pas 4, Esquema I.28). O, alternativament, per $M = \text{Ir}$, pas 3, per a generar un enllaç formal metall-metall. Aquesta darrera opció explica que no s'observi l'evolució cap al catió trimetal·lic i genera una fracció de producte de partida, oxidable al seu torn, explicant el resultat de la coulombimetria. El senyal d'oxidació observat en els voltatges de la dissolució oxidada exhaustivament per $M = \text{Ir}$, $E_p = 1.4 \text{ V}$, s'ha d'assignar a una espècie amb aquestes característiques. Aquest mecanisme explica raonablement la diferència de comportament en l'evolució entre ambdós metalls: En el metall de tercera sèrie s'afavoreix la formació de l'enllaç metall-metall i la formació d'agregats. S'aporten dades addicionals que recolzen aquesta interpretació per $M = \text{Ir}$ en el capítol 3 de la Part II del treball.

Cal notar que les seqüències d'evolució proposades per $M = \text{Rh}$, inclouen fragments monometàl·lics solvatats per disulfur. En presència d'un agent solvatant d'aquests fragments monometàl·lics, l'evolució global fins la formació de l'espècie trimetal·lica ha de ser més ràpida.