



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύμπλοκα των Στοιχείων Μεταπτώσεως με
Τετραθειομεταλλικά Ανιόντα**

**ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΞΑΜΩΝΑΚΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

2016



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύμπλοκα των Στοιχείων Μεταπτώσεως με
Τετραθειομεταλλικά Ανιόντα**

**ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΞΑΜΩΝΑΚΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

2016

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύμπλοκα των Στοιχείων Μεταπτώσεως
με Τετραθειομεταλλικά Ανιόντα

ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΞΑΜΩΝΑΚΗ

A.M.: 001003

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Σ. Π. ΚΟΪΝΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Χ. Α. ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Π. ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Σ. Π. ΚΟΪΝΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χ. Α. ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Κ. ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ε. ΣΗΜΑΝΤΗΡΑΣ, Ερευνητής Β Ε.Ι.Ε.

Ν. ΨΑΡΟΥΔΑΚΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Σ. Π. ΚΟΪΝΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 27/06/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζεται η σύνθεση και η μελέτη, με φασματοσκοπικές μεθόδους (UV-Vis και ^{31}P NMR) και κυκλική βολταμμετρία, συμπλόκων του Rh(I) με τετραθειομολυβδαινικά και τετραθειοβολφραμικά διανιόντα με βοηθητικούς υποκαταστάτες εμπορικά διαθέσιμους φωσφίτες, 1,5-κυκλοοκταδιένιο ή/και φωσφίνες και διφωσφίνες. Η σύσταση των μονοανιοντικών συμπλόκων του τύπου $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MS}_2]^-$ (M=Mo, W) προσδιορίστηκε με μετρήσεις ESI-MS.

Επιλύθηκαν οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων $[\{(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$ και $[\{(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$, τα οποία κρυσταλλώνονται στην ίδια ομάδα χώρου C2/c (Z=4) με διαστάσεις στοιχειώδους κυψελίδας $a=17,642(3)$ Å, $b=19.358(3)$ Å, $c=16,002(2)$ Å και $a=20,587(3)$ Å, $b=19.425(3)$ Å, $c=17,698(3)$ Å, αντιστοίχως. Οι δομές των δύο συμπλόκων δείχνουν δύο επίπεδα τετραγωνικά θραύσματα ροδίου με δύο φωσφίτες, τα οποία γεφυρώνονται από τα άτομα θείου ενός μ -τετραθειοβολφραμικού διανιόντος.

Έγινε λεπτομερής υπολογιστική (DFT) μελέτη της δομής των συμπλόκων $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ και $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ η οποία απεκάλυψε την ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού καθ' όλη την έκταση των τετραμελών δακτυλίων $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}$ (M=Mo,W) και συνεπώς τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Το ηλεκτρονικό φάσμα του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ μελετήθηκε με υπολογισμούς TDDFT και η κύρια ταινία απορρόφησης στην ορατή περιοχή αποδόθηκε στην μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{W})$, η οποία είναι μία μετάπτωση HOMO-LUMO.

Για τα διμεταλλικά και τριμεταλλικά σύμπλοκα των τύπων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MS}_2]^-$ και $[\{(\text{L}_2\text{Rh})_2(\mu\text{-MS}_4)]$ (M=Mo,W και L= $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O-}o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$), βρέθηκε ότι οι πειραματικές τιμές των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{M})$ (M=Mo ή W) συσχετίζονται γραμμικά με την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman (TEP) και ότι αποτελούν καλώς καθορισμένες ηλεκτρονικές παραμέτρους υποκαταστατών, οι οποίες περιγράφουν την καθαρή δοτική ικανότητα των φωσφινών.

Μέσω της μελέτης της μεταβολής της $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ και της $^1J(\text{Rh-P})$ των ανωτέρω συμπλόκων, συναρτήσκει των ηλεκτρονικών παραμέτρων της μεθόδου QALE, χ_d , π_p και E_{ar} επετεύχθη η απόδοση των σ και π επιδράσεων των υποκαταστατών στις ανωτέρω ^{31}P NMR παραμέτρους.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανόργανη Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ρόδιο, τετραθειοβολφραμικά, τετραθειομολυβδαινικά, UV-Vis, ^{31}P NMR, κυκλική βολταμμετρία, DFT, QALE

ABSTRACT

In this Thesis we report the synthesis and study with spectroscopic techniques (UV-Vis and ^{31}P NMR) and Cyclic Voltammetry of the heterometallic complexes of Rh(I) with tetrathiomolybdate and tetrathiotungstate and auxiliary ligands commercially available phosphites, 1,5 cyclooctadiene (COD), phosphines and diphosphines. The anionic complexes $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MS}_2]^-$ were characterized with ESI-MS measurements.

The complex $[\{(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$ and $[\{(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$, were characterized by X-ray diffraction analysis. Both complexes crystallize in the same space group $C2/c$ ($Z=4$) with unit cell dimensions $a=17,642(3)$ Å, $b=19.358(3)$ Å, $c=16,002(2)$ Å and $a=20,587(3)$ Å, $b=19.425(3)$ Å, $c=17,698(3)$ Å, respectively. The structures for both complexes show two square planar rhodium fragments with two phosphites binding through the sulfur atoms of a tetrahedral WS_4 unit.

The detailed DFT study of the electronic structures of $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ and $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ has revealed the existence of extended electron delocalization over the four-membered $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$) ring and hence the possibility of electronic communication between the metal centres. The electronic spectrum of $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ was studied with TDDFT calculations, and the main absorption band in the visible region was assigned to $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{W})$ electron transfer transition, which is actually a HOMO–LUMO transition.

For the bimetallic and trimetallic complexes of the types $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MS}_2]^-$ and $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MS}_4)]$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$ and $\text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O}-o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$), it was found that the measured values of the electronic transitions $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo}$ or W) correlate linearly with the electronic parameter of Tolman, rendering these transitions well-defined ligand electronic parameters, which describe the net donating ability of monodentate and bidentate ligands (CO, COD, phosphites, diphosphines).

The study of the variation of the $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ and $^1J(\text{Rh}-\text{P})$ of the phosphite complexes with respect to the QALE model electronic parameters χ_d , π_p , and E_{ar} has succeeded in the assessment of the σ and π effects on these NMR spectral parameters.

SUBJECT AREA: Inorganic Chemistry

KEYWORDS: rhodium, tetrathiotungstate, tetrathiomolybdate, UV-Vis, ^{31}P NMR, cyclic voltammetry, DFT, QALE

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών κατά το χρονικό διάστημα 2010-2016.

Το θέμα δόθηκε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Σπύρο Κοΐνη, τον οποίο θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την πολύτιμη καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Όμως του οφείλω και ένα τεράστιο ευχαριστώ για την απίστευτη κατανόηση και συμπαράσταση του σε όλες τις προσωπικές δυσκολίες που αντιμετώπισα το διάστημα αυτό και στάθηκε δίπλα μου σαν πατέρας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τα δυο έτερα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την Καθηγήτρια Χ. Α. Μητσοπούλου για τις εύστοχες παρατηρήσεις της καθώς και την κατανόηση και καίριας σημασίας επέμβασή της όπου και όποτε αυτό ήταν σημαντικό και τέλος την Επίκουρη Καθηγήτρια Πατρίνα Παρασκευοπούλου για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε με μεγάλη προθυμία και την αμέριστη στήριξή της σε οποιασδήποτε μορφής πρόβλημα προέκυψε όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ θερμά ακόμα τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ψαρουδάκη για τις χρήσιμες συμβουλές του και την συμπαράστασή του όλα αυτά τα χρόνια, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Παναγιώτη Κυρίτση για τις καίριας σημασίας επεμβάσεις του και την υπέροχη συνεργασία μας, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνο Μεθενίτη για τις συμβουλές και την καθοδήγησή του και το Δρ. Εμμανουήλ Σημαντήρα για τους υπολογισμούς DFT.

Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών έγινε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Περικλή Σταυρόπουλο και τον Dr. Amitava Choudhury (Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology) τους οποίους ευχαριστώ θερμά.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή Νικόλαο Θωμαΐδη για τις συμβουλές και την παραχώρηση του οργάνου ESI-MS καθώς και την Δρ. Μαριλένα Δασενάκη για τη μέτρηση των φασμάτων ESI-MS.

Ακόμη ευχαριστώ θερμά το συνεργάτη και φίλο Δρ. Ιωάννη Χοινόπουλο για τη συνεχή και αποτελεσματική βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσης εργασίας.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Δρ. Αναστάσιο Ασημακόπουλο που πάντα ήταν εκεί όταν χρειαζόμουν τη βοήθειά του καθώς και στον μεταπτυχιακό φοιτητή Αναστάσιο Μπαλάφα για την άριστη συνεργασία μας.

Πολλά ευχαριστώ οφείλω επίσης στους φίλους και συναδέλφους μου στον Τομέα της Ανόργανης Χημείας για το ευχάριστο κλίμα, τη συμπαράσταση και τις συμβουλές τους αυτά τα έξι χρόνια.

Τέλος, αμέτρητα ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου καθώς και στον αδελφό του πατέρα μου, Ιωάννη, για την στήριξη που μου προσέφεραν, δίνοντάς μου δύναμη για την επίτευξη του στόχου μου.

Ιούνιος 2016
Νικολέττα Γ. Ξαμωνάκη

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η Χημεία των Τετραθειομεταλλικών Διανιόντων Μολυβδαινίου και Βολφραμίου	5
1.1 Εισαγωγή.....	5
1.2 Σύνθεση και Σταθερότητα σε Διάλυμα.....	6
1.3 Γενικά περί Συμπλόκων και Οργανομεταλλικών Ενώσεων των Τετραθειομεταλλικών Διανιόντων	8
1.4 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές Ενώσεις του Ροδίου με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα	13
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Υποκαταστάτες Τρισθενούς Φωσφόρου	25
2.1 Γενικά περί Υποκαταστατών Τρισθενούς Φωσφόρου.....	25
2.2 Δοτική Ικανότητα των Υποκαταστατών Τρισθενούς Φωσφόρου.....	26
2.3 Ποσοτική Ανάλυση της Επιδράσεως των Υποκαταστατών	31
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Εφαρμογές της Φασματοσκοπίας ³¹P NMR στη Χημεία των Μετάλλων Μεταπτώσεως	34
3.1 ³¹ P NMR Φασματικές Παράμετροι των Υποκαταστατών Τρισθενούς Φωσφόρου.....	34
3.2 Η Φασματοσκοπία ³¹ P NMR ως Εργαλείο για τη Μελέτη των Χημικών Δεσμών Μετάλλου-Φωσφόρου	36
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Γενικό Πειραματικό Μέρος	41
4.1 Αντιδραστήρια και Διαλύτες	41
4.2 Όργανα και Τεχνικές.....	42
4.3 Συνθέσεις Πρώτων Υλών	43

4.3.1	[RhCl(COD)] ₂	43
4.3.2	[RhCl(P(O- <i>o</i> -Tol) ₃) ₃]	43
4.3.3	(NH ₄) ₂ [MoS ₄]	44
4.3.4	(PPh ₄) ₂ [MoS ₄]	44
4.3.5	(NEt ₄) ₂ [MoS ₄]	44
4.3.6	(PPh ₄) ₂ [WS ₄]	45
4.3.7	(NEt ₄) ₂ [WS ₄]	45
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Συνθέσεις Συμπλόκων του Rh(I) με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα.....		46
5.1	Συνθέσεις Διμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειοβολφραματοροδίου	46
5.1.1	(PPh ₄)[(COD)Rh(μ-S) ₂ WS ₂]	46
5.1.2	(PPh ₄)[((PhO) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂]	47
5.1.3	(PPh ₄)[((Tol- <i>o</i> -O) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂]	47
5.1.4	(PPh ₄)[((MeO) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂]	49
5.1.5	(PPh ₄)[((EtO) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂]	49
5.1.6	(PPh ₄)[((Pr ^{<i>i</i>} O) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂]	50
5.2	Συνθέσεις Διμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου	51
5.2.1	(PPh ₄)[(COD)Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	51
5.2.2	(PPh ₄)[((PhO) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	52
5.2.3	(PPh ₄)[((Tol- <i>o</i> -O) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	52
5.2.4	(PPh ₄)[((MeO) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	53
5.2.5	(PPh ₄)[((EtO) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	54
5.2.6	(PPh ₄)[((Pr ^{<i>i</i>} O) ₃ P) ₂ Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	54
5.2.7	(PPh ₄)[(<i>cis</i> -dppen)Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	55
5.2.8	(PPh ₄)[(dppe)Rh(μ-S) ₂ MoS ₂]	56

5.2.9	(PPh ₄)[(dppb)Rh(μ -S) ₂ MoS ₂]	56
5.3	Συνθέσεις Τριμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου	57
5.3.1	[{((Tol- <i>o</i> -O) ₃ P) ₂ Rh} ₂ (μ -MoS ₄)]	57
5.3.2	[{((MeO) ₃ P) ₂ Rh} ₂ (μ -MoS ₄)]	58
5.3.3	[{((EtO) ₃ P) ₂ Rh} ₂ (μ -MoS ₄)]	58
5.3.4	[{((Pr ^{<i>i</i>} O) ₃ P) ₂ Rh} ₂ (μ -MoS ₄)]	59
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Αποτελέσματα και Συζήτηση	60
6.1	Βελτίωση της Μεθόδου Σύνθεσης του Διμεταλλικού Συμπλόκου (PPh ₄)[(η ⁴ -COD)Rh(μ -S) ₂ MoS ₂]	60
6.2	Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους	64
6.2.1	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραματοροδίου	64
6.2.2	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου	68
6.2.3	Τριμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου	73
6.3	Φασματοσκοπία ³¹ P NMR	76
6.3.1	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραματοροδίου	76
6.3.2	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου	80
6.3.3	Τριμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου	83
6.4	Μετρήσεις ESI-MS	86
6.4.1	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραματοροδίου	86
6.4.2	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου	90
6.5	Κυκλική Βολταμετρία	96
6.5.1	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραματοροδίου	96
6.5.2	Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου	100
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ	105
7.1	Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του Συμπλόκου [{(P(OEt) ₃)Rh} ₂ (μ -WS ₄)]	105
7.2	Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του Συμπλόκου [{(P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃)Rh} ₂ (μ -WS ₄)]	107

7.3 Σύγκριση Μοριακών Δομών των Συμπλόκων $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-Ws_4)$ και $[(P(O^iPr)_3)_2Rh]_2(\mu-Ws_4)$	109
8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 DFT Υπολογισμός της Ηλεκτρονικής Δομής των Συμπλόκων $[(P(OPh)_3)_2Rh(MoS_4)]^-$ και $[(COD)Rh(WS_4)]^-$	110
8.1 $[(P(OPh)_3)_2Rh(MoS_4)]^-$	111
8.2 $[(COD)Rh(WS_4)]^-$	114
8.3 Σχόλια επί των Αποτελεσμάτων των Θεωρητικών Υπολογισμών	117
9. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 Προβλεψιμότητα Ηλεκτρονικών Ιδιοτήτων των δι- και τρι-Μεταλλικών Συμπλόκων του Ροδίου (I) με MoS_4^{2-} και WS_4^{2-}	119
9.1 Προβλεψιμότητα Ηλεκτρονικών Φασμάτων Απορρόφησης	119
9.2 Ποσοτική Ανάλυση των Επιδράσεων των Υποκαταστατών (QALE) στις Παραμέτρους των Φασμάτων ^{31}P NMR	123
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	133
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	135
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	137

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των προϊόντων της αντίδρασης MoO_4^{2-} και H_2S σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου.....	7
Σχήμα 2: Τρόποι σύμπλεξης των τετραθειομεταλλικών διανιόντων	9
Σχήμα 3: Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ (...) και $[\text{S}_5\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ (-) (αριστερά (A)) και $[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{WS}_2]^{2-}$ (...) και $[\text{S}_5\text{FeS}_2\text{WS}_2]^{2-}$ (δεξιά (B)) σε διαλύτη DMF.....	10
Σχήμα 4: Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[(\text{MeCp})_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_3)_2\text{ME}_4]$ όπου $\text{ME}_4 = \text{MoS}_4$ (A), MoSe_4 (B), WS_4 (C) και WSe_4 (D).....	10
Σχήμα 5: Φάσμα ^{95}Mo NMR του συμπλόκου $(\text{NPr}_4)_2[\text{Pt}(\text{MoS}_4)]$ (αριστερά) και φάσμα ^{183}W NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)_3[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{WS}_4)_3]$ (δεξιά).....	11
Σχήμα 6: Μοριακή δομή των συμπλόκων $[(\text{COD})\text{Rh}^{\text{I}}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]$ (αριστερά) και $[\text{Cr}^*(\text{PMe}_3)\text{Rh}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (δεξιά), όπου φαίνεται η διαφορά στο σχήμα των δακτυλίων $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}$	16
Σχήμα 7: Προϊόντα αντιδράσεων υποκατάστασης του συμπλόκου $[\{(\text{COD})\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]^-$	17
Σχήμα 8: Μοριακή δομή του $[\{(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$. Τα φαινύλια δεν έχουν σχεδιασθεί χάριν απλότητας της εικόνας	18
Σχήμα 9: Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων $[\{(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$ (A) και $[\{(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$ σε διαχλωρομεθάνιο	19
Σχήμα 10: Πορείες σχηματισμού τριμεταλλικών συμπλόκων RhMoRh με μικτούς υποκαταστάτες $\text{PPh}_3\text{-P}(\text{OPh})_3$. ($\text{P}=\text{PPh}_3$, $\text{P}=\text{P}(\text{OPh})_3$)	20
Σχήμα 11: Μοριακή δομή του συμπλόκου $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$	21
Σχήμα 12: Δεσμικά μοριακά τροχιακά διμεταλλικών συμπλόκων RhMo απεντοπισμένα καθ' όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$	24
Σχήμα 13: Βασικές κατηγορίες υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου.....	26
Σχήμα 14: Γραφική παράσταση της $\nu(\text{CO})_{\text{Mo}}$ συναρτήσει της $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$	30

Σχήμα 15: Συσχέτιση της $^1J(\text{Rh-P})$ των συμπλόκων $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ με την παράμετρο QALE χ_d	36
Σχήμα 16: Σύνοψη των συνθετικών πορειών που οδηγούν στο σχηματισμό του συμπλόκου $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$	61
Σχήμα 17: Μερικές αντιδράσεις του διμεταλλικού συμπλόκου $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$	63
Σχήμα 18: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	65
Σχήμα 19: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	65
Σχήμα 20: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Tol-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	66
Σχήμα 21: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	66
Σχήμα 22: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	67
Σχήμα 23: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	67
Σχήμα 24: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	69
Σχήμα 25: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	69
Σχήμα 26: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Tol-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	70
Σχήμα 27: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	70
Σχήμα 28: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	71

Σχήμα 29: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	71
Σχήμα 30: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	72
Σχήμα 31: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(dppe)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο	72
Σχήμα 32 17: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(dppb)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	73
Σχήμα 33: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(O-o-Tol)_3)_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	74
Σχήμα 34: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ σε διχλωρομεθάνιο	75
Σχήμα 35: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OEt)_3)_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.....	75
Σχήμα 36: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(O^iPr)_3)_2]$ σε διχλωρομεθάνιο	76
Σχήμα 37: Φάσμα $^{31}P\{^1H\}$ NMR του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε ακετόνη-d6.....	77
Σχήμα 38: Φάσμα $^{31}P\{^1H\}$ NMR του συμπλόκου $(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε ακετόνη-d6.....	78
Σχήμα 39: Φάσμα $^{31}P\{^1H\}$ NMR του συμπλόκου $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε ακετόνη-d6.....	78
Σχήμα 40: Φάσμα $^{31}P\{^1H\}$ NMR του συμπλόκου $(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε ακετόνη-d6.....	79
Σχήμα 41: Φάσμα $^{31}P\{^1H\}$ NMR του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε ακετόνη-d6.....	79
Σχήμα 42: Φάσμα $^{31}P\{^1H\}$ NMR του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε ακετόνη-d6.....	80

Σχήμα 43: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{ToI-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη-d6.....	81
Σχήμα 44: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη-d6.....	81
Σχήμα 45: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη-d6.....	82
Σχήμα 46: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη-d6.....	82
Σχήμα 47: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[((\text{ToI-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{O-}o\text{-ToI})_3)_2)]$ σε ακετόνη-d6	84
Σχήμα 48: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2)]$ σε ακετόνη-d6	84
Σχήμα 49: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2)]$ σε ακετόνη-d6.....	85
Σχήμα 50: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2)]$ σε ακετόνη-d6	85
Σχήμα 51: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	87
Σχήμα 52: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	87
Σχήμα 53: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{ToI-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.....	88
Σχήμα 54: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	88
Σχήμα 55: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	89
Σχήμα 56: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.....	89
Σχήμα 57: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.....	91
Σχήμα 58: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	91
Σχήμα 59: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{ToI-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	92
Σχήμα 60: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	92
Σχήμα 61: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο	93

Σχήμα 62: Φάσμα ESI-MS του $[(Pr^iO)_3P]_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε ακετονιτρίλιο	93
Σχήμα 63: Φάσμα ESI-MS του $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε ακετονιτρίλιο	94
Σχήμα 64: Φάσμα ESI-MS του $[(dppf)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε ακετονιτρίλιο	94
Σχήμα 65: Φάσμα ESI-MS του $[(dppb)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε ακετονιτρίλιο	95
Σχήμα 66: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]$...	97
Σχήμα 67: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$	97
Σχήμα 68: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$	98
Σχήμα 69: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$	98
Σχήμα 70: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$	99
Σχήμα 71: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$	99
Σχήμα 72: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	101
Σχήμα 73: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	101
Σχήμα 74: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	102
Σχήμα 75: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	102
Σχήμα 76: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	103
Σχήμα 77: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	103

Σχήμα 78: Μοριακή δομή του συμπλόκου $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας	106
Σχήμα 79: Μοριακή δομή του συμπλόκου $[(P(O^iPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας	108
Σχήμα 80: Δομή του $[(PhO)_3)_2Rh(MoS_4)]^-$. (Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί για λόγους σαφήνειας της εικόνας)	111
Σχήμα 81: Δεσμικά χαρακτηριστικά του δακτυλίου $Rh(\mu-S)_2Mo$ του $[(PhO)_3)_2Rh(MoS_4)]^-$	113
Σχήμα 82: Η ηλεκτρονική μετάπτωση HOMO-LUMO του συμπλόκου $[(P(OPh)_3)_2Rh(MoS_4)]^-$	114
Σχήμα 83: Δομή του $[(COD)Rh(WS_4)]^-$. (Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί για λόγους σαφήνειας της εικόνας).....	114
Σχήμα 84: Δεσμικά χαρακτηριστικά του δακτυλίου $Rh(\mu-S)_2W$ του $[(COD)Rh(WS_4)]^-$	116
Σχήμα 85: Η ηλεκτρονική μετάπτωση HOMO-LUMO του συμπλόκου $[(COD)Rh(WS_4)]^-$	116
Σχήμα 86: Οδοί ηλεκτρονικής επικοινωνίας των μεταλλικών κέντρων (κόκκινες διακεκομμένες γραμμές) στον δακτύλιο $Rh^I(\mu-S)_2M^{VI}$ (Mo,W).....	118
Σχήμα 87: Συσχετίσεις $\nu(Rh \rightarrow Mo)=f^{(FTTEP)}$. $RhMo$ (A) και $RhMoRh$ (B).....	121
Σχήμα 88: Συσχετίσεις $\nu(Rh \rightarrow W)=f^{(FTTEP)}$. RhW (A) και $RhWRh$ (B).....	121
Σχήμα 89: Συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών τιμών $\nu(Rh \rightarrow Mo)_{RhMo}$ και των υπολογισμένων τιμών $\Delta E(HOMO-LUMO)$	122
Σχήμα 90: Εξάρτηση της $\Delta\delta(P)$ από την σ -δοτική και την π -δεκτική ικανότητα των φωσφινών	130

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Πειραματικά προσδιορισμένες αποστάσεις μετάλλου-μετάλλου συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με τετραθειομεταλλικά διανιόντα.....	12
Πίνακας 2: Διμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(I)	13
Πίνακας 3: Τριμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(I).....	14
Πίνακας 4: Πεντα- και Εξαμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(I).....	14
Πίνακας 5: Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(III).....	15
Πίνακας 6: Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των σταθερών δομών διμεταλλικών RhMo συμπλόκων.	23
Πίνακας 7: Τιμές της $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ (A_1) του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$	29
Πίνακας 8: Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{PPh}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (διαλύτης CH_2Cl_2).	64
Πίνακας 9: Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{PPh}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ (διαλύτης CH_2Cl_2).....	68
Πίνακας 10: Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{PPh}_4)[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$ (διαλύτης CH_2Cl_2).....	74
Πίνακας 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειοβολφραματοροδίου (διαλύτης: ακετόνη-d6).....	77
Πίνακας 12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου (διαλύτης: ακετόνη-d6)	80
Πίνακας 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των τριμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου (διαλύτης: ακετόνη-d6).....	83
Πίνακας 14: ESI-MS (negative ionization mode) των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειοβολφραματοροδίου (διαλύτης: ακετονιτρίλιο).....	86
Πίνακας 15: ESI-MS (negative ionization mode) των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου (διαλύτης: ακετονιτρίλιο).....	90
Πίνακας 16: Βολταμμετρικά δεδομένα των συμπλόκων $(\text{PPh}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S}_2)\text{WS}_2]$ L= $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$ και $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$	96

Πίνακας 17: Βολταμμετρικά δεδομένα των συμπλόκων $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S_2)MoS_2]$ $L = P(OPh)_3, P(O-o-Tol)_3, P(OMe)_3, P(OEt)_3$ και $P(OPr^i)_3$	100
Πίνακας 18: Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $\{[(P(OEt)_3Rh)_2(\mu-WS_4)]\}$	105
Πίνακας 19: Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] του συμπλόκου $\{[(P(OEt)_3Rh)_2(\mu-WS_4)]\}$	106
Πίνακας 20: Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $\{[(P(O^iPr)_3Rh)_2(\mu-WS_4)]\}$	107
Πίνακας 21: Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] του συμπλόκου $\{[(P(O^iPr)_3Rh)_2(\mu-WS_4)]\}$	108
Πίνακας 22: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου $[(P(OPh)_3)_2Rh(MoS_4)]^-$ (def2-TZVPP)	112
Πίνακας 23: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου $[(COD)Rh(WS_4)]^-$ (def2-TZVPP)	115
Πίνακας 24: Πειραματικές τιμές των $\nu(Rh \rightarrow M)$ ($M=Mo, W$) και της ^{FT}TEP	119
Πίνακας 25: ^{31}P NMR παράμετροι των συμπλόκων $[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ και $\{[L_2Rh]_2(\mu-MoS_4)\}$ ($L=$ φωσφίτης)	124
Πίνακας 26: ^{31}P NMR παράμετροι των συμπλόκων $[L_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ και $\{[L_2Rh]_2(\mu-WS_4)\}$ ($L=$ φωσφίτης)	124
Πίνακας 27: Στερεοηλεκτρονικές παράμετροι QALE φωσφιτών	125
Πίνακας 28: Σύμπλοκα $[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ ($L=$ φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE	129
Πίνακας 29: Σύμπλοκα $\{[L_2Rh]_2(\mu-MoS_4)\}$ ($L=$ φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE	129
Πίνακας 30: Σύμπλοκα $[L_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ ($L=$ φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE	129
Πίνακας 31: Σύμπλοκα $\{[L_2Rh]_2(\mu-WS_4)\}$ ($L=$ φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE	130

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα θειομεταλλικά διανιόντα των στοιχείων της 6ης ομάδας του περιοδικού πίνακα, MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} , είναι γνωστά κυρίως για δύο λόγους: αφ' ενός μεν για τη σχέση του MoS_4^{2-} με ένα πολύ σημαντικό ένζυμο, που είναι απαραίτητο για την ύπαρξη και τη συντήρηση της ζωής στο γήινο περιβάλλον, τη νιτρογενάση, αφ' ετέρου δε για τις μοναδικές συμπλεκτικές ιδιότητές τους, που τα καθιστούν χρήσιμα για τη σύνθεση πολυμεταλλικών χημικών ενώσεων.

Απ' την άλλη πλευρά το ρόδιο, ένα από τα πιο ακριβά μέταλλα, είναι γνωστό για τις εφαρμογές του ως καταλύτης σε πολλές σημαντικές βιομηχανικές χημικές διεργασίες.

Τι θα περίμενε κάποιος από τη μελέτη της χημείας των συστημάτων Rh-MS_4^{2-} ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$); Μια απλοϊκή απάντηση θα ήταν ότι συνδυάζοντας δύο συστατικά που σχετίζονται με καταλύτες, ίσως να περίμενε τη δημιουργία νέων καταλυτών. Κάτι τέτοιο όμως μέχρι στιγμής δεν έχει καταστεί εφικτό.

Από τη μελέτη των ενώσεων του Rh(I) με MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} , την οποία παρουσιάζουμε στην παρούσα διατριβή, προέκυψε κάτι αναπάντεχο. Οι ενώσεις αυτές έχουν *προβλέψιμες* ιδιότητες ηλεκτρονικής φύσεως.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΙΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ

1.1 Εισαγωγή

Ο σχηματισμός των τετραθειομολυβδαινικών και των τετραθειοβολφραμικών διανιόντων παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Berzelius στις αρχές του 19^{ου} αιώνα.[1] Ιστορικά το πρώτο σύμπλοκο στοιχείου μεταπτώσεως με τετραθειομεταλλάτο υποκαταστάτες, το $\text{NH}_4\text{CuMoS}_4$, αναφέρθηκε το 1970.[2] Σχεδόν ταυτοχρόνως ο Achim Müller και οι συνεργάτες του, ξεκίνησαν τη συστηματική μελέτη των συμπλόκων των τετραθειομεταλλικών ανιόντων με στοιχεία μεταπτώσεως.[3,4]

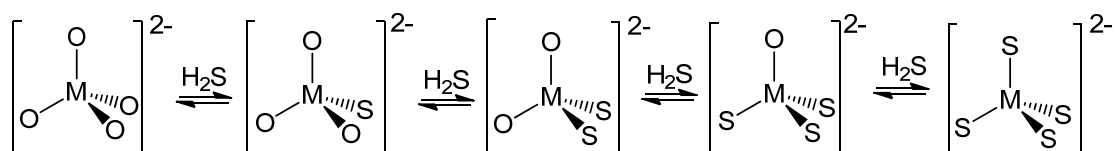
Από άποψη εφαρμογών, τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα και οι ενώσεις τους με μέταλλα μεταπτώσεως παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω του ρόλου τους σε ποικιλία θεμάτων, όπως:

- ❖ τα οξειδοαναγωγικά ένζυμα νιτρογενάση, φερρεδοξίνη κλπ, [5,6]
- ❖ η σύνθεση καταλυτών για την ετερογενή υδρογονοαποθείωση (HDS) του πετρελαίου, [7-10]
- ❖ η σύνθεση υλικών με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, [11]
- ❖ η σύνθεση νέων ανόργανων υλικών με ασυνήθιστη στοιχειομετρία,[12-14]
- ❖ η ομογενής κατάλυση, [15-19]
- ❖ αντιδραστήρια μεταφοράς θείου στην οργανική σύνθεση, [20]
- ❖ η καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από το H_2O , [21]
- ❖ ενώσεις που εμφανίζουν το φαινόμενο της φωταύγειας, [22]
- ❖ σύνθεση υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καθοδικά στοιχεία σε μπαταρίες, [23]

- ❖ φάρμακα για τη θεραπεία της νόσου Wilson, και αντινεοαγγειογενετικά-αντικαρκινικά φάρμακα έναντι στερεών καρκινικών όγκων. [24,25]

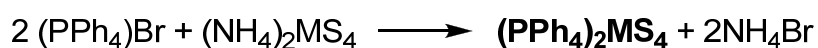
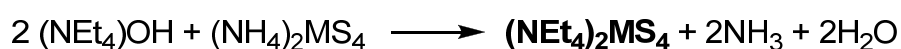
1.2 Σύνθεση και Σταθερότητα σε Διάλυμα

Τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα των Mo^{VI} και W^{VI} , σχηματίζονται με διαβίβαση H_2S σε υδατικά αμμωνιακά διαλύματα των αντίστοιχων οξομεταλλικών ανιόντων, μέσω της σταδιακής αντικατάστασης οξο-υποκαταστατών σύμφωνα με την πορεία:



Τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα καταβυθίζονται υπό τη μορφή αμμωνιακών αλάτων, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα.

Με αντικατάσταση του αμμωνίου με οργανικά κατιόντα, NR_4^+ και PPh_4^+ , προκύπτουν άλατα διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες:

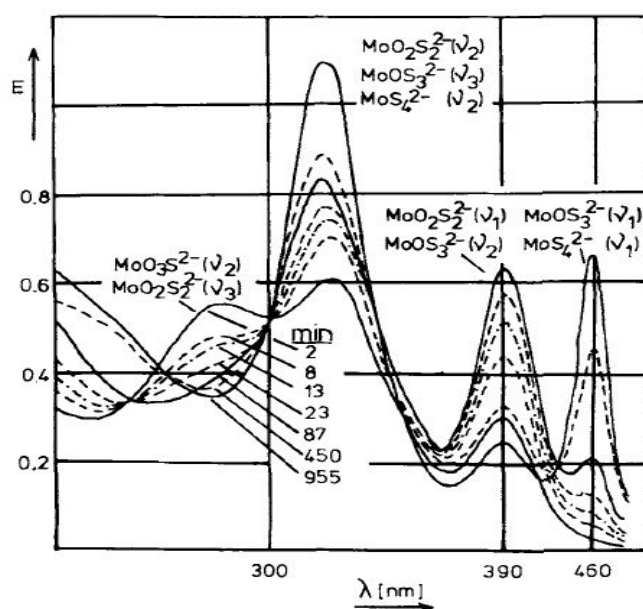


όπου $\text{M} = \text{Mo}$ ή W

Για να απομονωθεί κάθε ένα από τα ενδιάμεσα θειοανιόντα (MOS_3^{2-} , $\text{MO}_2\text{S}_2^{2-}$ και MO_3S^{2-}) θα πρέπει να προστεθεί στο μίγμα της αντίδρασης ένα κατιόν το οποίο θα έχει τη δυνατότητα σχηματισμού ενός άλατος με

περιορισμένη διαλυτότητα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι το 1983 φαινόταν δύσκολο να απομονωθούν τα μονοθειομολυβδαινικά και μονοθειοβολφραμικά ανιόντα, όμως ο Mac Donald και οι συνεργάτες του, κατάφεραν να τα απομονώσουν σε υψηλή απόδοση.[26]

Ο σχηματισμός των τετραθειομολυβδαινικών διανιόντων μπορεί να παρακολουθηθεί με φασματοσκοπία UV-Vis, δεδομένου ότι όλα τα σωματίδια εμφανίζουν ισχυρές και χαρακτηριστικές ηλεκτρονικές ταινίες απορρόφησης, Σχήμα 1. [27] Από τα ισοσβεστικά σημεία των φασμάτων προκύπτει ότι κάθε χρονική στιγμή μπορούν να συνυπάρχουν μέσα στο υδατικό διάλυμα δύο σωματίδια.[28]



Σχήμα 1. Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των προϊόντων της αντίδρασης $[\text{MoO}_4]^{2-}$ και H_2S σε υδατικά διαλύματα συναρτήσεως του χρόνου. [27]

Η ταχύτητα σχηματισμού των θειομεταλλικών εξαρτάται κυρίως από τη φύση του κεντρικού ατόμου. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα έχει το οξυγόνο, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα σχηματισμού.[27] Έτσι τα τετραθειομολυβδαινικά διανιόντα σχηματίζονται πιο γρήγορα από τα αντίστοιχα τετραθειοβολφραμικά. [26]

Η ταχύτητα της παραπάνω αντίδρασης ελαττώνεται σημαντικά όταν αυξάνεται το ποσοστό του θείου στο σύστημα $MO_{4-x}S_x^{2-}$. Η σταθερότητα των μολυβδαινικών και βολφραμικών θειοανιόντων ελαττώνεται με αύξηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου στα μόριά τους.[27]

Σε υδατικά διαλύματα, ιδίως δε σε χαμηλά pH, τα θειομεταλλικά ανιόντα είναι λιγότερο ή περισσότερο ασταθή. Η διάσπασή τους μπορεί να προκληθεί, λόγω υδρολύσεως τους προς οξομεταλλικά, μέσω διαμοριακών οξειδοαναγωγικών πορειών ή λόγω της έντονης τάσης τους προς σχηματισμό σουλφιδίων των μετάλλων. Όταν διασπώνται σε όξινα διαλύματα σχηματίζονται δυαδικά σουλφίδια των μετάλλων.[29,25]

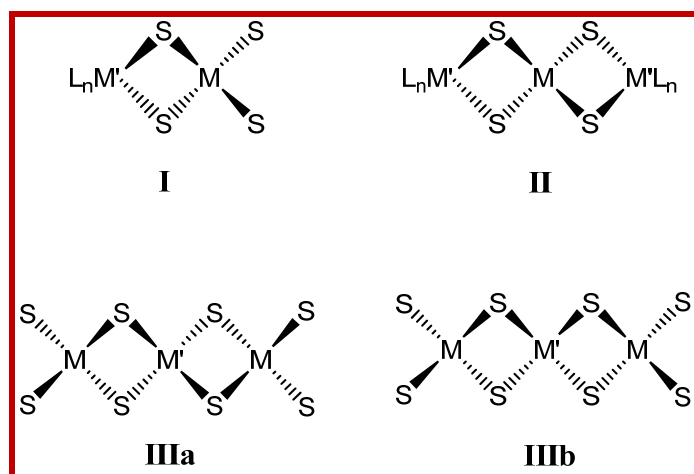
Το πρωτονιωμένο σωματίδιο $(PPh_4)[WS_3(SH)]$, μπορεί να απομονωθεί από υδατικό διάλυμα WS_4^{2-} . Το $[WS_3(SH)]^-$ αντιδρά σε διάλυμα με βάσεις, όπως η $N(CH_3)_3$ προς σχηματισμό WS_4^{2-} . Κατά τη θέρμανση αμμωνιακών αλάτων των τετραθειομολυβδαινικών και τετραθειοβολφραμικών διασπώνται και παράγονται NH_3 , H_2S και το αντίστοιχο άμορφο τρισουλφίδιο.[28]

1.3 Γενικά περί Συμπλόκων και Οργανομεταλλικών Ενώσεων των Τετραθειομεταλλικών Διανιόντων

Τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα των στοιχείων της 6^{ης} ομάδας, MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} , επιδεικνύουν μοναδικές συμπλεκτικές ιδιότητες και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση πολυμεταλλικών συμπλόκων και οργανομεταλλικών ενώσεων των στοιχείων μεταπτώσεως.[30-36] Μέχρι σήμερα έχουν παρασκευασθεί ενώσεις των ακολούθων στοιχείων μεταπτώσεως:

- Nb^{III} , Os^{IV} (d^2)
- Mn^{II} , Fe^{III} (d^5)
- Mo^0 , W^0 , Fe^{II} , Ru^{II} , Rh^{III} , Ir^{III} (d^6)
- Co^{II} (d^7)
- Rh^I , Ir^I , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} (d^8)
- Cu^I , Ag , Au^I (d^{10})

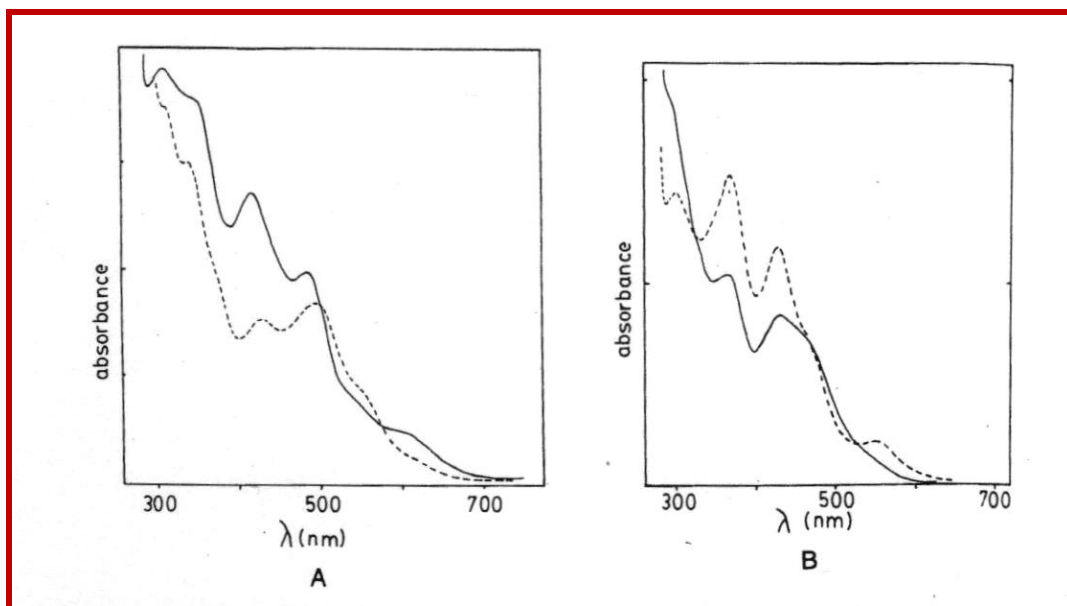
Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα λειτουργούν είτε ως τερματικοί (I, III) είτε ως τη γεφυρωτικοί (II) χηλικοί υποκαταστάτες. Η διμεταλλική δομή I μπορεί να θεωρηθεί ως η μητρική δομή των II και III.



Σχήμα 2. Τρόποι σύμπλεξης των τετραθειομεταλλικών διανιόντων.

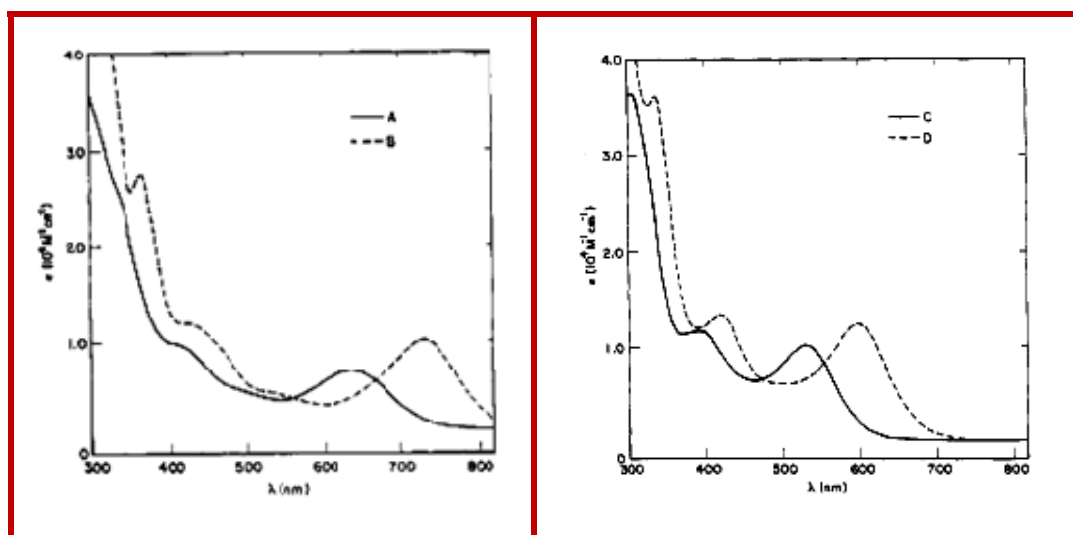
Έχει αναφερθεί ότι πολλά σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως με τετραθειομεταλλικά διανιόντα εμφανίζουν ασυνήθιστες-ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα ακόλουθα:

(α) Τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων του τύπου $[L_2Fe^II S_2 MS_2]^{2-}$ ($M=Mo, W$), αν και είναι πολύπλοκα, εν τούτοις φαίνεται να έχουν *προβλέψιμη μορφή* και έχει προταθεί ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως *διαγνωστικά κριτήρια* για την ύπαρξη χρωμοφόρων $Fe-S_2 MS_2$ σε άλλα συστήματα (Σχήμα 3).[37]



Σχήμα 3. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ (...) και $[\text{S}_5\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ (-) (αριστερά, A) και $[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{WS}_2]^{2-}$ (...) και $[\text{S}_5\text{FeS}_2\text{WS}_2]^{2-}$ (δεξιά B) σε διαλύτη DMF.[37]

Επίσης, οι μορφές και οι μετατοπίσεις των ταινιών των φασμάτων UV-Vis των τετραθειομεταλλάτο συμπλόκων $[(\text{MeCp})_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_3)_2\text{ME}_4]$ είναι εμφανώς προβλέψιμες, Σχήμα 4.[38]

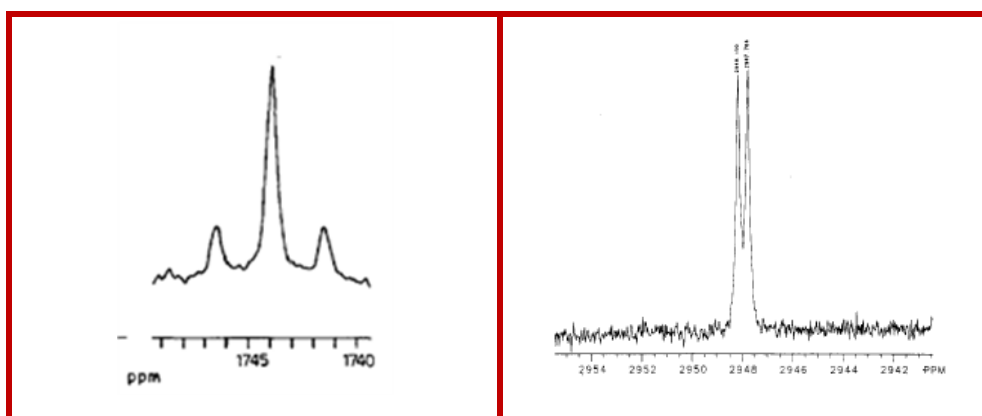


Σχήμα 4. Φάσματα UV-Vis των συμπλόκων $[(\text{MeCp})_2\text{Ru}_2(\text{PPh}_3)_2\text{ME}_4]$, όπου $\text{ME}_4 = \text{MoS}_4$ (A), MoSe_4 (B), WS_4 (C) και WSe_4 (D). [38]

(β) Το φάσμα ^{95}Mo NMR του συμπλόκου $(\text{NPr}_4)_2[\text{Pt}(\text{MoS}_4)]$ (Σχήμα 5) εμφανίζει μία διπλή (d) της οποίας το κέντρο συμπίπτει με το κύριο σήμα και η οποία αποδίδεται σε σύζευξη spin-spin ^{95}Mo - ^{195}Pt (^{195}Pt , $I=1/2$, φυσική αφθονία 33,8%).[39]

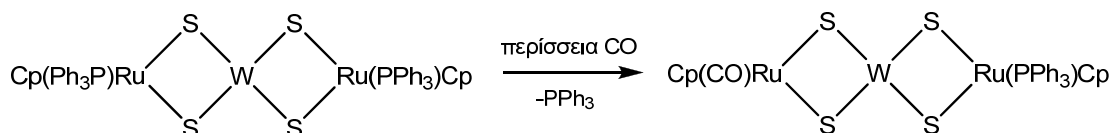
Επίσης, το φάσμα ^{183}W NMR του τρις-χηλικού συμπλόκου $(\text{NEt}_4)_3[\text{Rh}^{\text{III}}((\mu\text{-S})_2\text{WS}_2)_3]$ αποτελείται από μία διπλή (d) με $\delta = +2948$ ppm και $J(^{183}\text{W}$ - $^{103}\text{Rh}) = 4,8$ Hz (Σχήμα 5).[40]

Οι διασχίσεις αυτές αποτελούν ισχυρές ενδείξεις δεσμού μετάλλου-μετάλλου.



Σχήμα 5. Φάσμα ^{95}Mo NMR του συμπλόκου $(\text{NPr}_4)_2[\text{Pt}(\text{MoS}_4)]$ [39] (αριστερά) και φάσμα ^{183}W NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)_3[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{WS}_4)_3]$ (δεξιά). [40]

(γ) Κατά την αντίδραση καρβονυλίωσης του συμπλόκου $[\{\text{Cr}(\text{PPh}_3)\text{Ru}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$ παράγεται το μονοκαρβονυλο-παράγωγο σε μεγάλη απόδοση και δεν καρβονυλιώνεται περαιτέρω.



Οι πειραματικές αυτές παρατηρήσεις αποδόθηκαν στην ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ των ακραίων μεταλλικών κέντρων και αυτό παρά το γεγονός ότι η μεταξύ τους απόσταση είναι 5,68 Å.[38]

(δ) Σε πολλά σύμπλοκα οι αποστάσεις μετάλλου-μετάλλου είναι ενδεικτικές της ύπαρξης δεσμικών αλληλεπιδράσεων (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Πειραματικά προσδιορισμένες αποστάσεις μετάλλου-μετάλλου συμπλόκων μετάλλων μεταπτώσεως με τετραθειομεταλλικά διανιόντα

Σύμπλοκο	$M \cdots M'$ ^[α] pm	$r_M + r_{M'}$ ^[β] pm
(PPh ₄) ₂ [Mn(WS ₄) ₂] [40]	305,6	323
((Ph ₃ P) ₂ N) ₂ (NEt ₄)[Fe(μ-WS ₄) ₂]·2MeCN [41]	274,8	294
(PPh ₄)(NMe ₃ CH ₂ Ph)[Cl ₂ Fe(μ-WS ₄)] [41]	280,9	294
(PPh ₄) ₂ [Cl ₂ Fe(μ-WS ₄)]·2CH ₂ Cl ₂ [41]	278,9	294
[(p-cymene)Ru(μ-WS ₄)(PPh ₃)] [42]	293,4	308
[(bpy) ₂ Co(μ-WS ₄)]·0.5dmf [43]	297,6	288
[{(COD)Rh} ₂ (μ-WS ₄)] [44]	285,4	304
[{(COD)Rh} ₂ (μ-WS ₄)] [13]	287,0 284,0	304
[(Cp*)Rh ₂ Cl ₂ (μ-WS ₄)]·CHCl ₃ [13]	290,8 289,2	304
[Cp*Rh(P(OEt) ₃)(μ-WS ₄)] [45]	290,4	304
(PPh ₄) ₄ [Pd ₂ (μ-MoS ₄) ₄] [41]	367,9	293
(PPh ₄) ₄ [Pd ₂ (μ-WS ₄) ₄] [41]	369,0	301
[Cp*Rh(P(OEt) ₃)(μ-WS ₄)CuCl] [45]	Rh \cdots W 289,9 W \cdots Cu 263,1	304 294
[{Cl(Cp)Ir} ₂ (μ-WS ₄)] [46]	286,8 285,7	303
(PPh ₄) ₂ [Ni(MoS ₄) ₂] [47]	279,8	278
(Ni(bpy) ₃)[Pd(μ-WS ₄) ₂] [43]	287,9 290,0	301
[{(allyl)Pd} ₂ (μ-WS ₄)] [13]	281,0 280,0	293
[(Et ₃ P) ₂ Pt(μ-WS ₄)] [48]	274,0	298
((Ph ₃ P) ₂ N) ₂ (NEt ₄)[Cu(μ-WS ₄) ₂]·2MeCN[41]	275,1	294
((Ph ₃ P) ₂ N) ₂ (NEt ₄)[Ag(μ-MoS ₄) ₂]·MeCN[41]	293,5	299
((Ph ₃ P) ₂ N) ₂ (NEt ₄)[Ag(μ-WS ₄) ₂]·MeCN [41]	296,2	307

α. Πειραματική (ακτίνες-X) απόσταση ατόμων. β. Άθροισμα ομοιοπολικών ακτίνων [49]

1.4 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές Ενώσεις του Ροδίου με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα

Σύμπλοκα του ροδίου με τετραθειομεταλλικά διανιόντα είναι γνωστά για τις οξειδωτικές καταστάσεις +I (d^8) [12-14,38,50,51] και +III (d^6) [12-14,45,46,52-54] (Πίνακες 2-5). Αυτό θα μπορούσε να είναι ενδιαφέρον από καταλυτικής απόψεως, δεδομένου ότι οι αλληλομετατροπές Rh(I) \rightarrow Rh(III) και Rh(III) \rightarrow Rh(I) μέσω αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης και αναγωγικής απόσπασης, αντίστοιχα, είναι κρίσιμα στάδια του καταλυτικού κύκλου στις περισσότερες αντιδράσεις που καταλύονται από σύμπλοκα του ροδίου.[55,56]

Πίνακας 2. Διμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(I)

Μεταλλικός Πυρήνας	Χημικός Τύπος
Rh ^I Mo ^{VI}	(NEt ₄)[(COD)Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [†] [57]
	(PPh ₄)[(CO) ₂ Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [57]
	(PPh ₄)[(P(OPh) ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [57]
	(PPh ₄)[(cis-dppen)Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [57]
	(PPh ₄)[(dppe)Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [57]
	(PPh ₄)[(dppb)Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [57]
	(PPh ₄)[(C ₆ H ₁₁ NC) ₂ Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [57]
Rh ^I W ^{VI}	(PPh ₄)[(COD)Rh(μ -S) ₂ WS ₂] [50]
	(PPh ₄)[(P(OPh) ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ MoS ₂] [57]

[†] Δομικά χαρακτηρισμένη ένωση με ακτίνες-X.

Πίνακας 3. Τριμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(I)

<i>Μεταλλικός Πυρήνας</i>	<i>Χημικός Τύπος</i>
	[(COD)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(COD)] [13,50] [(PPh ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(PPh ₃) ₂] [44] [(P(OPh)₃)₂Rh(μ-S)₂Mo(μ-S)₂Rh(P(OPh)₃)₂] [58] [(P(OPh) ₃)(CO)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(P(OPh) ₃)(CO)] [59] [(dppm)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(dppm)] [60] [(<i>cis</i> -dppen)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(<i>cis</i> -dppen)] [60] [(dppe)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(dppe)] [60] [(dppp)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(dppp)] [60]
Rh ^I Mo ^{VI} Rh ^I	
	[(COD)Rh(μ-S)₂W(μ-S)₂Rh(COD)][†] [13,44,50] [(NBD)Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh(NBD)] [13] [(PPh ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh(PPh ₃) ₂] [44,50] [(PPh ₃)(CO)Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh(CO)(PPh ₃)] [44,50] [(PMePh ₂) ₂ Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh(PMePh ₂) ₂] [44] [(dppe)Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh(dppe)] [44,50] [(<i>t</i> -BuNC) ₂ Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh(<i>t</i> -BuNC) ₂] [13]
Rh ^I W ^{VI} Rh ^I	
Rh ^I Mo ^{VI} Ru ^{II}	[(PhNCHS)(CO)(PPh ₃)Ru(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(<i>cis</i> -dppen)] [57]
Rh ^I W ^{VI} W ⁰	[(COD)Rh(μ-S)₂W(μ-S)₂WCl(dppe)(NN=CMePh)][†] [51]

[†] Δομικά χαρακτηρισμένες ενώσεις με ακτίνες-Χ.

Πίνακας 4. Πεντα- και Εξαμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(I)

<i>Μεταλλικός Πυρήνας</i>	<i>Χημικός Τύπος</i>
Rh ^I Mo ^{VI} Ni ^{II} Mo ^{VI} Rh ^I	[(<i>cis</i> -dppen)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Ni(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(<i>cis</i> -dppen)] [57]
	(PPh ₄)[(COD)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Cu(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(COD)] [57]
Rh ^I Mo ^{VI} Cu ^I Mo ^{VI} Rh ^I	(PPh ₄)[(P(OPh) ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Cu(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(P(OPh) ₃) ₂] [57] (PPh ₄)[(dppe)Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Cu(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(dppe)] [57]
{Rh ^I W ^{VI} Rh ^I } ₂	{[(COD)Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh]}(μ -PPh ₂ C≡CPh ₂) ₂] [50]

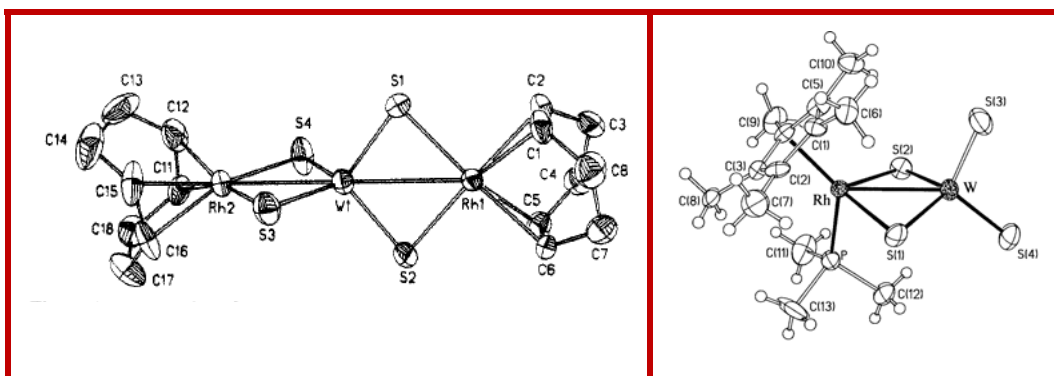
Πίνακας 5. Τετραθειομεταλλάτο(VI) Σύμπλοκα του Ροδίου(III)

<i>Μεταλλικός Πυρήνας</i>	<i>Χημικός Τύπος</i>
Rh ^{III} W ^{VI}	[(Cp*)(P(OEt) ₃)Rh(μ-S) ₂ WS ₂] [†] [45,53] [(Cp*)(PMe ₃)Rh(μ-S) ₂ WS ₂] [†] [54]
Rh ^{III} W ^{VI} Rh ^{III}	[(Cp)ClRh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ RhCl(Cp)] [†] [13] [(Cp*)ClRh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ RhCl(Cp*)] [†] [46]
Rh ^{III} (W ^{VI}) ₃	[Rh(WS ₄) ₃] ³⁻ [13]
(Rh ^{III} W ^{VI})Cu ^I	[(Cp*)(P(OEt) ₃)Rh(μ-WS ₄) ₂ Cu]PF ₆ [52]
Rh ^{III} ₂ W ₂ Cu ^I ₄	[{(Cp*)(P(OEt) ₃)Rh(μ-WS ₄)(CuCl)Cu} ₂ (μ-Cl) ₂] [†] [45,53]

[†] Δομικά χαρακτηρισμένες ενώσεις με ακτίνες-X.

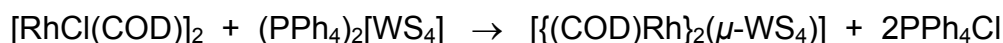
Η σταθεροποίηση των συμπλόκων του Rh(I) επιτυγχάνεται μέσω της σύμπλεξης είτε με υποκαταστάτες ισχυρούς π-δέκτες (επίσης ασθενείς σ-δότες) (COD, NBD, CO, φωσφίτες, ισωνιτρίλια) είτε με σχετικά ισχυρούς σ-δότες (PPh₃, PMePh₂, διφωσφίνες). Σε αντίθεση, η σταθεροποίηση των γνωστών τετραθειοβολφραμάτο συμπλόκων του Rh(III) επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της σύμπλεξής τους με υποκαταστάτες σ-δότες (Cp, Cp*, PMe₃, Cl (επίσης π-δότης)).

Φαίνεται να υπάρχει μία ακόμα διαφορά μεταξύ των συμπλόκων του Rh(I) και του Rh(III), η οποία έχει σχέση με τη γεωμετρία του τετραμελούς δακτυλίου Rh(μ-S)₂M. Παρά το γεγονός ότι ο αριθμός των δομικά χαρακτηρισμένων τετραθειομεταλλάτο συμπλόκων του ροδίου είναι περιορισμένος, τα υπάρχοντα δεδομένα δείχνουν ότι στα σύμπλοκα του Rh(I) ο δακτύλιος είναι απόλυτα επίπεδος, ενώ στα σύμπλοκα του Rh(III) ο δακτύλιος έχει μορφή "πεταλούδας", Σχήμα 6.[38,45,50-53] Η επιπεδότητα του δακτυλίου στα σύμπλοκα του Rh(I) έχει επιβεβαιωθεί και με θεωρητικούς υπολογισμούς που έγιναν στο εργαστήριό μας, όπως θα αναφέρουμε στη συνέχεια.[61]



Σχήμα 6. Μοριακή δομή των συμπλόκων [(COD)Rh^I(μ-S)₂W(μ-S)₂Rh^I(COD)] [50] (αριστερά) και [Cr^{*}(PMe₃)Rh^{III}(μ-S)₂WS₂] [54] (δεξιά), όπου φαίνεται η διαφορά στο σχήμα των δακτυλίων Rh(μ-S)₂W.

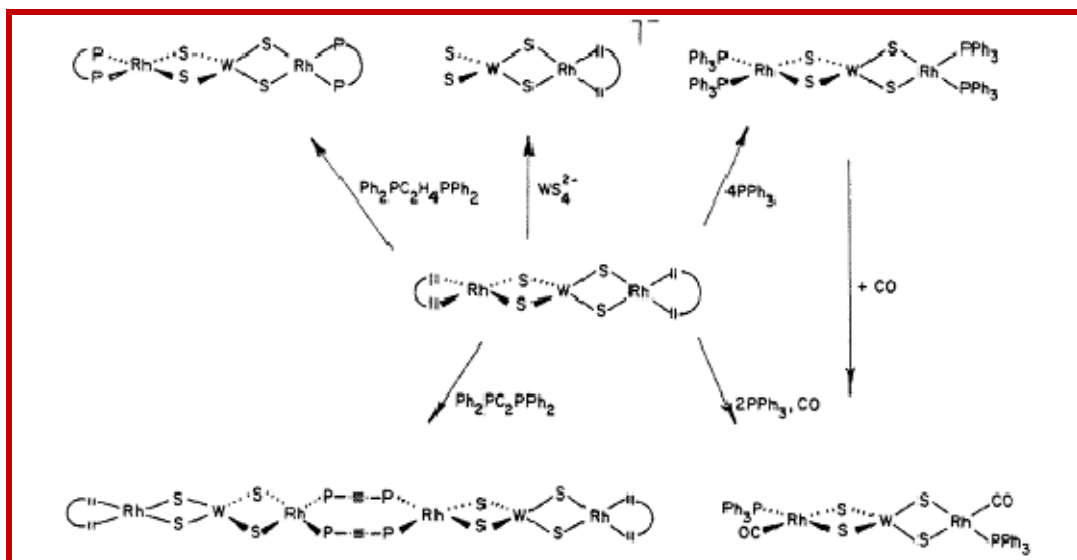
Η πρώτη αναφορά για τη δυνατότητα σύμπλεξης των τετραθειομεταλλικών διανιόντων με το Rh(I) έγινε το 1986 από τους Rauchfuss, Ingold et al. [50] Χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το σύμπλοκο [RhCl(COD)]₂ διαπίστωσαν ότι αυτό αντιδρά με το (PPh₄)₂[WS₄] σε ακετονιτρίλιο σε αναλογία mol 1÷1 προς σχηματισμό του τριμεταλλικού συμπλόκου [{(COD)Rh}₂(μ-WS₄)]:



Το σύμπλοκο αυτό χαρακτηρίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ και βρέθηκε ότι οι τετραμελείς δακτύλιοι Rh(μ-S)₂W είναι επίπεδοι και ότι οι αποστάσεις Rh-W, 285,4 pm, είναι ενδεικτικές δεσμικών αλληλεπιδράσεων ροδίου-βολφραμίου.

Όσον αφορά το αντίστοιχο σύμπλοκο με MoS₄²⁻, [{(COD)Rh}₂(μ-MoS₄)], σημειώθηκε ότι *μπορεί να σχηματισθεί με ανάλογο τρόπο, είναι όμως σχετικά ασταθές*.

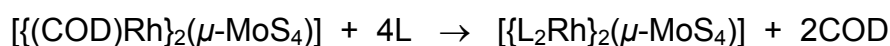
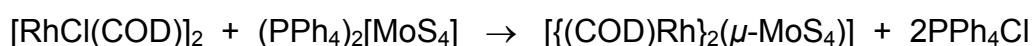
Το σύμπλοκο [{(COD)Rh}₂(μ-WS₄)] βρέθηκε ότι είναι ένα χρήσιμο ενδιάμεσο για την σύνθεση πολλών άλλων συμπλόκων (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Προϊόντα αντιδράσεων υποκατάστασης του συμπλόκου $[\{(COD)Rh\}_2(\mu-WS_4)]$ [50].

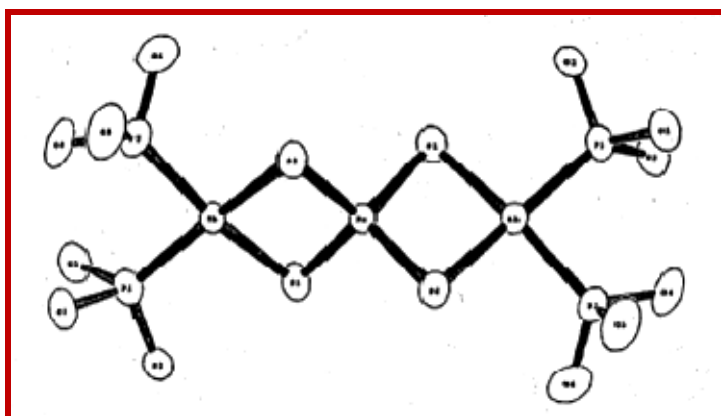
Σχεδόν ταυτόχρονα οι Siedle και Gleason είχαν καταλήξει σε εν πολλοίς επικαλυπτόμενα με αυτά των Rauchfuss, Ingold et al. πειραματικά αποτελέσματα για τη Χημεία του Rh(I) με τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα [44].

Από το 1995 ο Κοΐνης και οι συνεργάτες του ξεκίνησαν τη συστηματική μελέτη της χημείας του Rh(I) με τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα. Η πρώτη πειραματική διαπίστωση ήταν ότι το σχετικά ασταθές τριμεταλλικό σύμπλοκο $[\{(COD)Rh\}_2(\mu-MoS_4)]$ μπορεί να παρασκευασθεί σε διάλυμα άνυδρης ακετόνης υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση άλλων τριμεταλλικών συμπλόκων με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



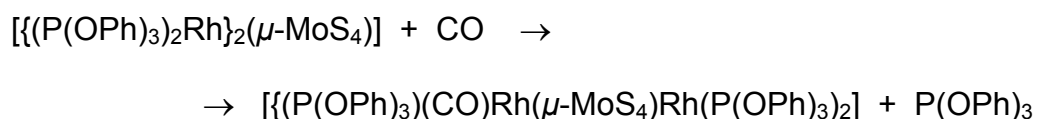
(L = φωσφίτες, φωσφίνες, L₂ = διφωσφίνες)

Έτσι παρασκευάσθηκε το σύμπλοκο $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$, το οποίο είναι το πρώτο δομικά χαρακτηρισμένο σύμπλοκο του τετραθειο-μολυβδαινατοδιροδίου (Σχήμα 8).[58] Το σύμπλοκο αυτό είναι ιδιαίτερα σταθερό και σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα. Χαρακτηριστικά της δομής του συμπλόκου αυτού είναι ότι: (α) οι τετραμελείς δακτύλιοι $Rh(\mu-S)_2Mo$ είναι επίπεδοι και (β) οι αποστάσεις Rh-Mo, 284,1 pm, είναι ενδεικτικές δεσμικών αλληλεπιδράσεων ροδίου-μολυβδαινίου.



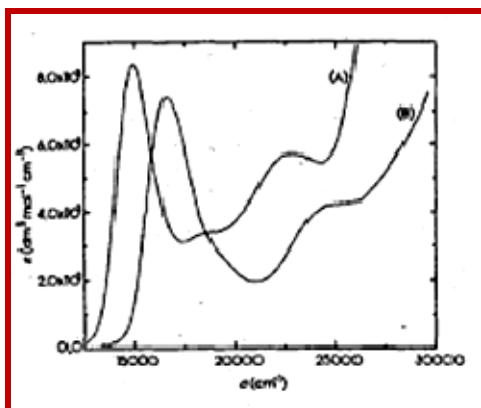
Σχήμα 8. Μοριακή δομή του $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$. Τα φαινύλια δεν έχουν σχεδιασθεί χάριν απλότητας της εικόνας. [58]

Το σύμπλοκο $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$ βρέθηκε ότι καρβονυλιώνεται σε διάλυμα προς σχηματισμό του μονοκαρβονυλο-παραγώγου σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο σχηματισμός του μονοκαρβονυλο-παραγώγου, σε συνδυασμό με τα ευρήματα της μελέτης του με φασματοσκοπία ^{31}P NMR, θεωρήθηκαν ως ισχυρές ενδείξεις ύπαρξης ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των ακραίων μεταλλικών κέντρων.

Επίσης διαπιστώθηκε ότι μπορούν να παρασκευασθούν και άλλα σύμπλοκα με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου ($P(OMe)_3$, $P(O^iPr)_3$, PPh_3 και $P(p-MeOC_6H_4)_3$). Όλα τα σύμπλοκα αυτά είναι έγχρωμα, με χαρακτηριστικά φάσματα UV-Vis, που περιλαμβάνουν μία κύρια ταινία στην ορατή περιοχή ($\epsilon_{max} \sim 10^3 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) και δύο ώμους σε μικρότερα μήκη κύματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.[62].



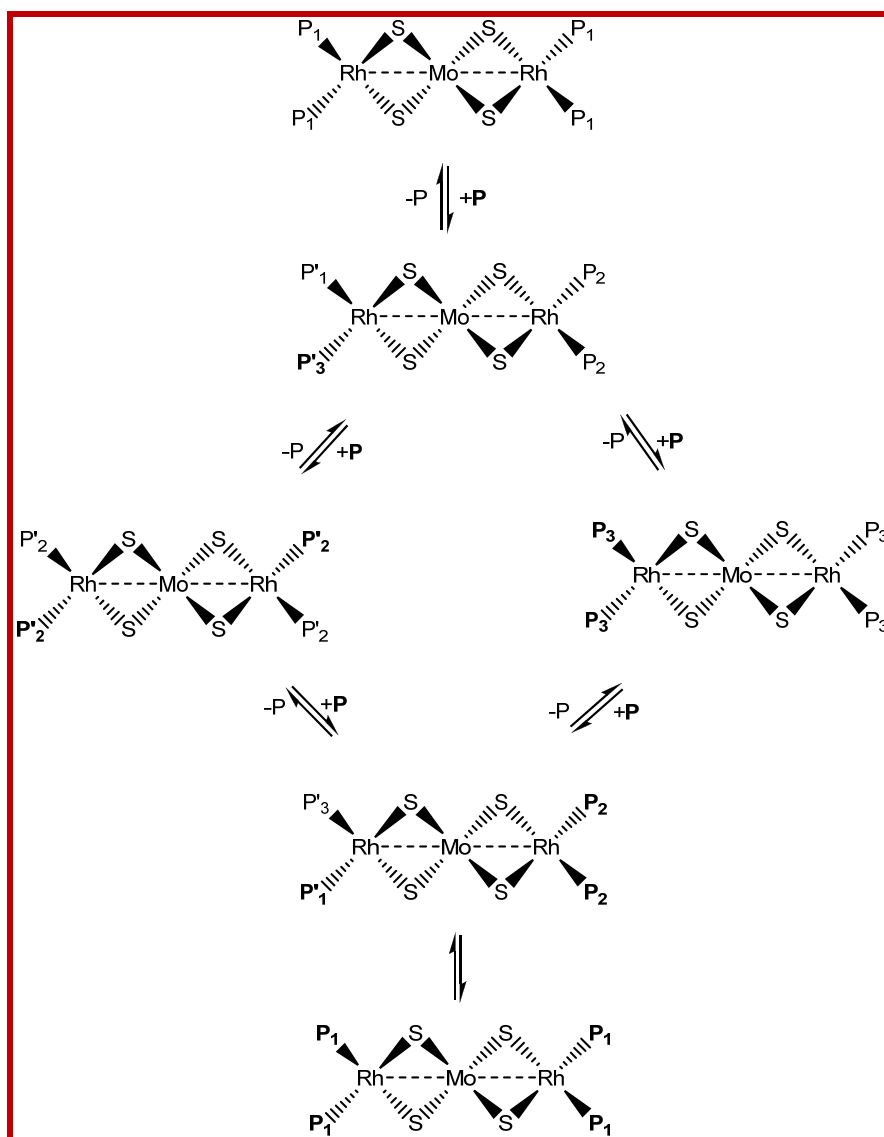
Σχήμα 9. Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων $\{[(PPh_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)\}$ (A) και $\{[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)\}$ σε διχλωρομεθάνιο. [62]

Η μορφή των παραπάνω φασμάτων UV-Vis δείχνει ότι αυτά είναι κατά κάποιο τρόπο προβλέψιμα και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιβεβαίωση σχηματισμού τέτοιου τύπου συμπλόκων.

Κατά την πρώιμη μελέτη, με θεωρητικούς υπολογισμούς ΕΗΜΟ [62] (πρόγραμμα CACAO [64]), της δομής του μορίου-μοντέλου $\{[(PH_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)\}$ (252 ηλεκτρόνια) προέκυψε ότι στην περίπτωση που η κύρια ταινία των φασμάτων UV-Vis οφείλεται σε μετάπτωση HOMO-LUMO, τότε πρόκειται για μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(Rh \rightarrow Mo)$.

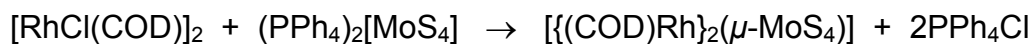
Επίσης, βρέθηκε ότι η $\nu(Rh \rightarrow Mo)$ των συμπλόκων του τύπου $\{[L_2Rh]_2(\mu-MoS_4)\}$ ($L = P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$, $P(O^iPr)_3$, PPh_3 και $P(p-MeOC_6H_4)_3$) συσχετίζεται γραμμικά με την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman και ως εκ τούτου είναι προβλέψιμη.[62]

Με πρώτη ύλη το σύμπλοκο $[(PPh_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$ μελετήθηκε με φασματοσκοπία ^{31}P NMR ο σχηματισμός τριμεταλλικών συμπλόκων RhMoRh και RhWRh με μικτούς υποκαταστάτες $PPh_3-P(OZ)_3$ ($P(OZ)_3 = P(OPh)_3, P(OMe)_3, P(O^iPr)_3$). Τα φάσματα NMR των συμπλόκων αυτών χαρακτηρίζονται από "προβλεψιμότητα" και κατέστη δυνατή η εμπειρική παραμετροποίηση των χημικών μετατοπίσεων, $\delta(^{31}P)$, και των σταθερών spin-spin σύζευξης, $^1J(Rh-P)$. [64-69]



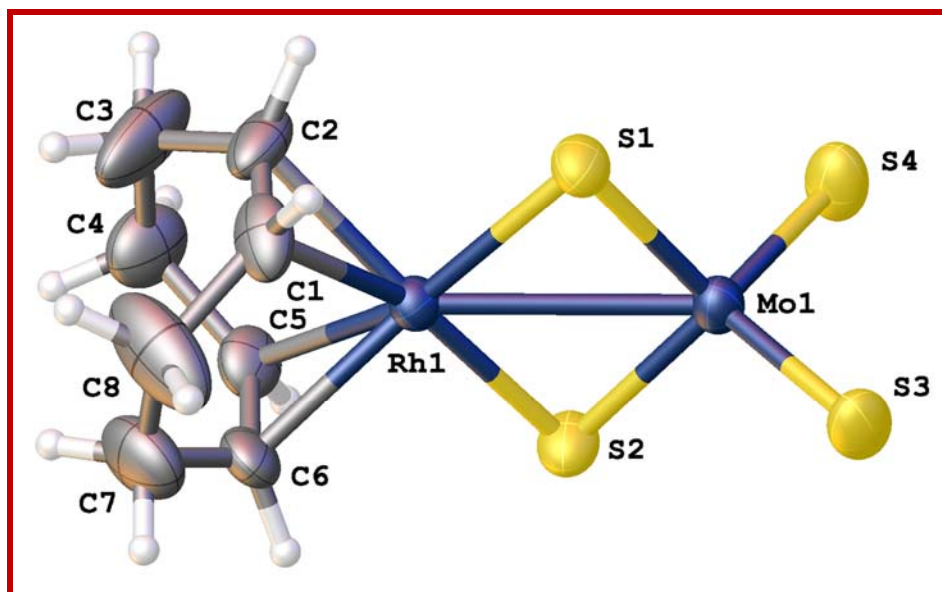
Σχήμα 10. Πορείες σχηματισμού τριμεταλλικών συμπλόκων RhMoRh με μικτούς υποκαταστάτες $PPh_3-P(OPh)_3$. ($P=PPh_3, P=P(OPh)_3$). [59,64,69]

Η επέκταση της μελέτης της χημείας των συμπλόκων του Rh(I) με MoS_4^{2-} οδήγησε στην παρασκευή διμεταλλικών συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις:[57,70]



(L = $\text{P}(\text{OPh})_3$, CO, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ (cyclohexyl isocyanide) και $\text{L}_2 = \text{cis-dppen}$, dppe, dppb)

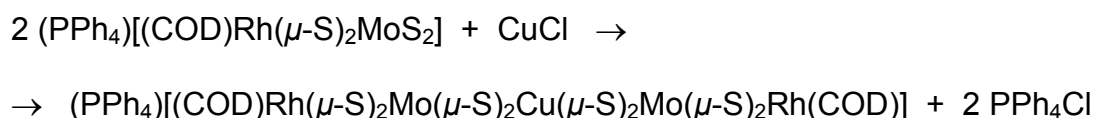
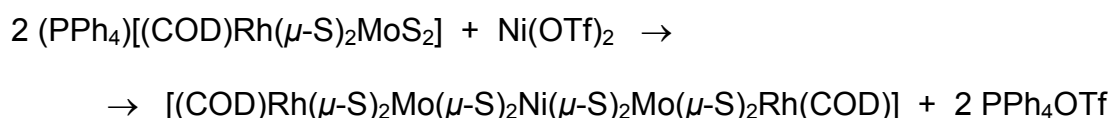
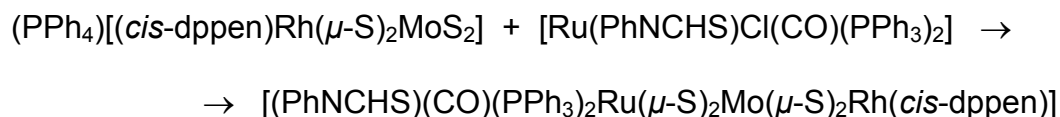
Τα διμεταλλικά μονοανιοντικά σύμπλοκα RhMo έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα δύσκολα στην κρυστάλλωση και έχει προσδιορισθεί μόνο μία κρυσταλλική δομή, του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ (Σχήμα 11).



Σχήμα 11. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$. [70]

Χαρακτηριστικά της δομής του συμπλόκου αυτού είναι: (α) ότι ο τετραμελής δακτύλιος $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$ είναι επίπεδος και (β) ότι η απόσταση Rh-Mo, 287,88 pm, είναι ενδεικτική δεσμικών αλληλεπιδράσεων ροδίου-μολυβδαινίου.

Το διμεταλλικό σύμπλοκο $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ αποδείχθηκε χρήσιμο αντιδραστήριο για τη σύνθεση ενός ετεροτριμεταλλικού συμπλόκου $RuMoRh$ και ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων $RhMoNiMoRh$ και $RhMoCuMoRh$: [57]



Από την σύγκριση των μεγίστων απορρόφησης των φασμάτων UV-Vis των διμεταλλικών ($RhMo$) και των τριμεταλλικών ($RhMoRh$) συμπλόκων προέκυψε η σημαντική παρατήρηση ότι:

$$\nu(Rh \rightarrow Mo)_{RhMo} - \nu(Rh \rightarrow Mo)_{RhMoRh} = 2600 \text{ cm}^{-1}$$

όπου: $RhMo = [L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$ και $RhMoRh = \{[L_2Rh]_2(\mu-MoS_4)\}$ ($L = COD, P(OPh)_3, dppe$). [71]

Η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των διμεταλλικών συμπλόκων $[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$ ($L=CO, P(OMe)_3, P(OEt)_3, P(O^iPr)_3$ και $L_2=COD$) με θεωρητικούς υπολογισμούς DFT έδωσε σημαντικά αποτελέσματα που επιτρέπουν την βαθύτερη κατανόηση της ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. [61]

Κατ'αρχήν βρέθηκε ότι σε όλα τα σύμπλοκα ο τετραμελής δακτύλιος $Rh(\mu-S)_2Mo$ είναι επίπεδος και ότι οι αποστάσεις ροδίου-μολυβδαινίου είναι σε

συμφωνία με τις πειραματικά προσδιορισμένες για το σύμπλοκο $(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$.

Επίσης βρέθηκε ότι το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO μεταβάλλεται παράλληλα με την π -οξύτητα των υποκαταστατών, ενώ τα μήκη των δεσμών Rh-P μεταβάλλονται αντιπαράλληλα, Πίνακας 6.

Πίνακας 6. Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των σταθερών δομών διμεταλλικών RhMo συμπλόκων. [61]

Σύμπλοκο	Rh-Mo (Å)	Rh-P (Å)	ΔE^{α} (eV)	$Q(\text{Rh})^{\beta}$ (a.u.)	$Q(\text{Mo})^{\beta}$ (a.u.)
$[(\text{CO})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^{-}$	2,994	-	3,536	+0,10	+0,87
$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^{-}$	2,990	-	3,524	+0,02	+0,86
$[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^{-}$	2,983	2,207	3,368	-0,27	+0,76
$[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^{-}$	2,988	2,212	3,363	-0,27	+0,73
$[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^{-}$	2,986	2,225	3,321	-0,12	+0,62

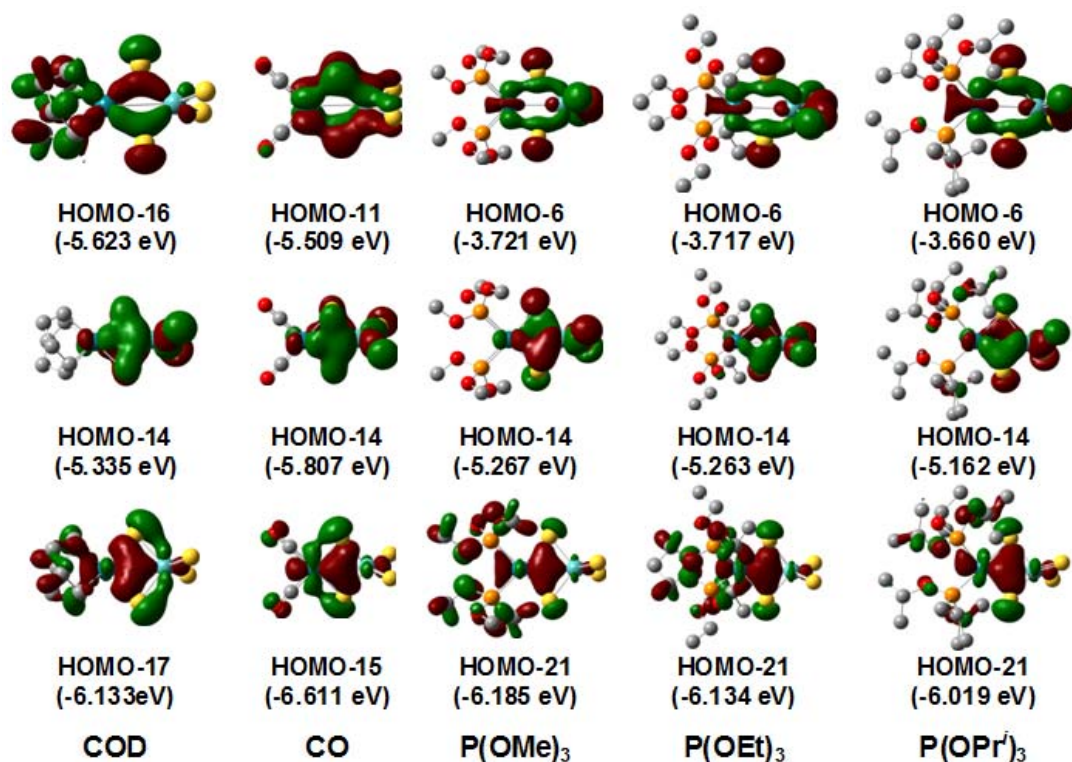
α . $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$, β . Ηλεκτρικά φορτία Mulliken.

Η εξέταση των δεσμικών μοριακών τροχιακών ανέδειξε την ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού καθ'όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$, με συνέπεια τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (Σχήμα 12). Ο δεσμός Rh-Mo απεικονίζεται από το χαμηλότερης ενέργειας τροχιακό του Σχήματος 12 και αναπαριστά ένα δεσμό 4c-2e (τεσσάρων-κέντρων δύο-ηλεκτρονίων) που περιλαμβάνει δεσμικές αλληλεπιδράσεις Rh- S_{br} , Mo- S_{br} , Rh-Mo και $\text{S}_{\text{br}}\text{-S}_{\text{br}}$.

Η μελέτη των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων αυτών έδειξε ότι η κύρια ταινία του φάσματος οφείλεται στην επιτρεπόμενη από τον Κανόνα του Spin μετάπτωση $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{HOMO})^1(\text{LUMO})^1$, η οποία είναι μία μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$.

Τέλος, στο πλαίσιο της ερευνητικής εργασίας μου για το δίπλωμα ειδίκευσης, είχα παρασκευάσει τα τριμεταλλικά σύμπλοκα του τετραθειοβολφραματοδιροδίου του τύπου $[{(Z_3\text{P})}_2\text{Rh}]_2(\mu\text{-WS}_4)]$ ($Z = p\text{-MeO}(\text{C}_6\text{H}_4)$, Ph,

OPrⁱ, OEt, OMe, O-*o*-MeC₆H₄ και OPh) για τα οποία διαπιστώθηκε ότι η κύρια ταινία του φάσματος UV-Vis, η ν(Rh→Mo), συσχετίζεται γραμμικά με την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman και ως εκ τούτου είναι προβλέψιμη.[60]



Σχήμα 12. Δεσμικά μοριακά τροχιακά διμεταλλικών συμπλόκων RhMo απεντοπισμένα καθ'όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου Rh(μ-S)₂Mo. [61]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

2.1 Γενικά Περί Υποκαταστατών Τρισθενούς Φωσφόρου

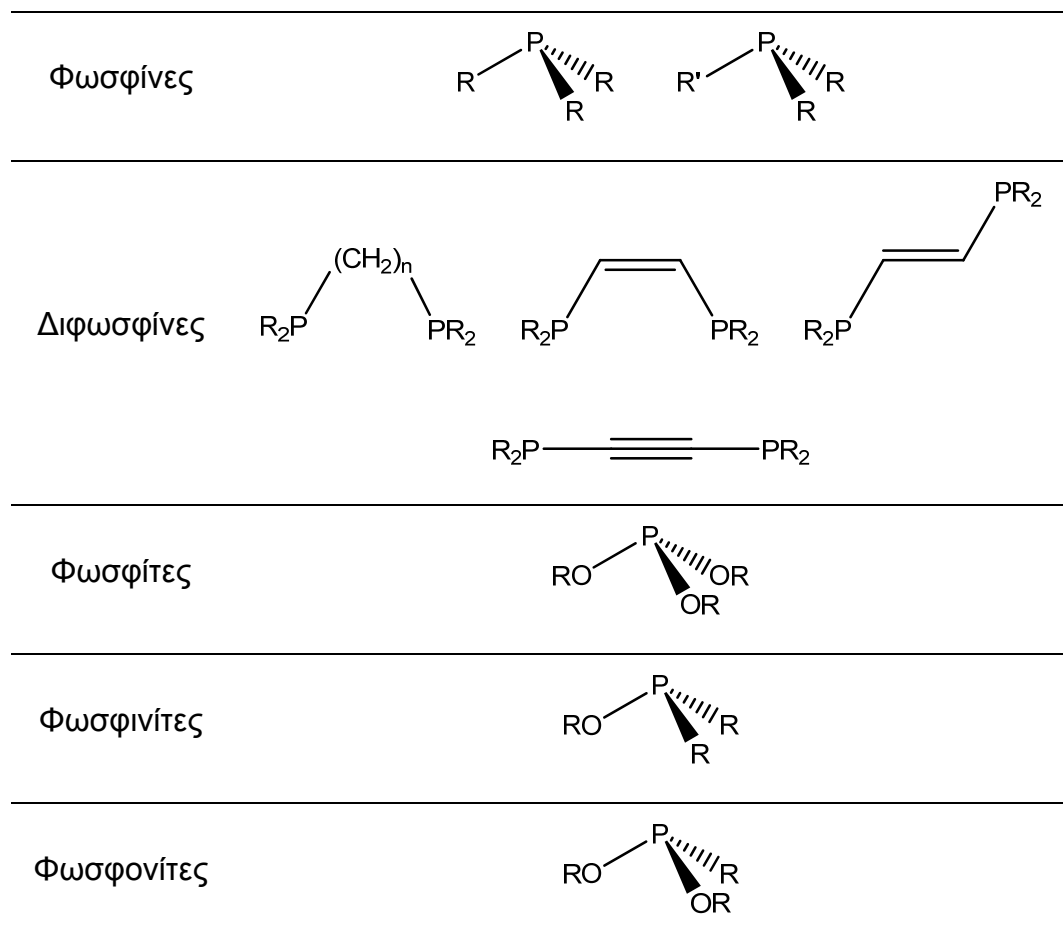
Οι υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου αποτελούν μία από τις διασημότερες κατηγορίες υποκαταστατών, κυρίως λόγω των εφαρμογών τους ως *βοηθητικών* υποκαταστατών σε σύμπλοκα και οργανομεταλλικές ενώσεις μετάλλων μεταπτώσεως που παρουσιάζουν καταλυτική δραστικότητα. Η βασική λειτουργία των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου είναι η ρύθμιση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του κεντρικού μετάλλου έτσι ώστε να καθίσταται δυνατή η πραγματοποίηση θεμελιωδών σταδίων ενός καταλυτικού κύκλου όπως είναι η δημιουργία κενής θέσης σύμπλεξης στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, η σύμπλεξη του υποστρώματος με το μέταλλο, αντιδράσεις εισαγωγής και μετανάστευσης υποκαταστατών, αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και αναγωγικής απόσπασης κ.α.

Η χημεία των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου αποτελεί πεδίο εντατικής έρευνας από τα τέλη της δεκαετίας του 1950.[72,73] Η χρήση των ενώσεων αυτών ως υποκαταστατών οφείλεται στο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του φωσφόρου, με το οποίο είναι δυνατός ο σχηματισμός χημικών δεσμών.

Αν και τα είδη των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου είναι πολυάριθμα, τα βασικά και πιο συνηθισμένα είδη είναι οι φωσφίνες (φωσφάνια) και οι φωσφίτες (εστέρες του φωσφορώδους οξέος). Στο Σχήμα.13 παρέχονται οι τύποι των συνήθων υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου.

2.2 Δοτική Ικανότητα των Υποκαταστατών Τρισθενούς Φωσφόρου

Οι φωσφίνες, PR_3 , και οι φωσφίτες, $P(OR)_3$ (R =αλκύλιο, αρύλιο κλπ), δρουν εν γένει ως πυρηνόφιλοι υποκαταστάτες, εκχωρώντας το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που εντοπίζεται στο άτομο του φωσφόρου (σ -δότες). Παράλληλα, διευκολύνουν τη σύμπλεξή τους με μέταλλα χαμηλής, κυρίως, οξειδωτικής κατάστασης δεχόμενοι ηλεκτρονική πυκνότητα στα κενά d -τροχιακά τους (π -δέκτες). Η απόπειρα ερμηνείας της φύσης του δεσμού M-P με βάση αποκλειστικά τη σ -δοτική και π -δεκτική ικανότητα των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου αποτέλεσε το μοναδικό τρόπο προσέγγισής τους έως το τέλος της δεκαετίας του 1960 [73-75]



Σχήμα 13. Βασικές κατηγορίες υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου (R =αλκύλιο, αρύλιο κλπ).

Για να διερευνηθούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των υποκαταστατών χρειάζεται να βρεθεί μια μέθοδος που να ανταποκρίνεται αποτελεσματικά και με ευαισθησία στις αλλαγές των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υποκαταστατών αυτών. Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι, οι πλέον διάσημες από τις οποίες βασίζονται σε καρβονυλο-σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως. Οι ταινίες $\nu(\text{CO})$ στα φάσματα IR των καρβονυλο-συμπλόκων είναι πολύ ευαίσθητες στη μεταβολή που προκαλούν οι υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου.

- **Η Ηλεκτρονική Παράμετρος του Tolman**

Πρώτος ο Tolman διέκρινε ότι οι χημικές ιδιότητες των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου δεν είναι αποτέλεσμα μόνο ηλεκτρονικών αλλά και στερεοχημικών παραγόντων.[74] Συνόψισε λοιπόν τη συμπεριφορά και των δύο παραγόντων προτείνοντας ως εμπειρικά μέτρα τους αφ' ενός μεν την (ομώνυμη) *ηλεκτρονική παράμετρο* (ηλεκτρονική παράμετρος του Tolman, TEP) [74], αφ' ετέρου δε τη *γωνία κώνου* (cone angle, θ) [75] αντίστοιχα.

Η ηλεκτρονική παράμετρος του Tolman (TEP) είναι η πλέον διάσημη φασματοσκοπική περιγραφή των ηλεκτρονικών επιδράσεων των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου.[74] Ο Tolman έδειξε ότι το μέγιστο απορρόφησης της συμμετρικής δόνησης έκτασης δεσμών άνθρακα-οξυγόνου (A_1), $\nu(\text{CO})$, του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L}=\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$) στο IR, είναι δυνατόν να εκφρασθεί βάσει εμπειρικών παραμέτρων (χ_i), οι οποίες περιγράφουν τις επιδράσεις των υποκαταστατών (R') του φωσφόρου σύμφωνα με την Εξίσωση (1):

$$\nu(\text{CO})_{\text{Ni}} = 2056,1 + \sum \chi_i \quad (1)$$

όπου η $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ αναφέρεται στην ταινία της δόνησης συμμετρίας A_1 του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L}: \text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$), το $2056,1 \text{ cm}^{-1}$ είναι η συχνότητα της αντίστοιχης ταινίας του $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PBU}^t_3)]$ και το χ_i εκφράζει την επίδραση των υποκαταστατών R' του φωσφόρου στη συχνότητα της ταινίας συμμετρίας A_1 του αντίστοιχου συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$. Το $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PBU}^t_3)]$

επιλέχθηκε ως σύμπλοκο αναφοράς της κλίμακας TEP, όπου το χ για το Bu^t ορίζεται ως μηδέν, αναγνωρίζοντας ότι η PBU^t_3 ήταν η πιο βασική γνωστή τριτοταγής φωσφίνη, δηλαδή αυτή με την καλύτερη σ -δοτική και την χειρότερη π -δεκτική ικανότητα. Ο όρος TEP χρησιμοποιείται είτε για την περιγραφή του $\Sigma\chi_i$ (συμβ. **X**) είτε της συχνότητας $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$.

Το μεγάλο επίτευγμα του Tolman ήταν η αναγνώριση του γεγονότος ότι η σ -δοτική και η π -δεκτική ικανότητα των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου είναι τα δυο κύρια συστατικά της καθαρής δοτικής ικανότητάς τους και μπορούν να καθοριστούν από κοινού μετρώντας την ταινία $A_1 \nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ του φάσματος IR κάθε αντιπροσωπευτικού καρβονυλο-συμπλόκου μετάλλου μεταπτώσεως. Έτσι, γίνεται ευρέως δεκτό ότι η TEP περιγράφει την καθαρή δοτική ικανότητα των τριτοταγών φωσφινών, μολονότι γενικώς συσχετίζεται με την π -δεκτική ικανότητα. Ωστόσο, αφού η διαφορά στη σ -δοτική ικανότητα των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου είναι μάλλον μικρή, συνηθίζεται να ερμηνεύονται τα δεδομένα $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ σε όρους π -δεκτικής ικανότητας, μέθοδος που μπορεί να είναι παρελκυστική.

Όσον αφορά την τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των φασμάτων IR, οι τιμές των $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ μετρήθηκαν από τον Tolman με ένα συμβατικό φασματοφωτόμετρο IR, η κλίμακα του οποίου είχε βαθμονομηθεί με μέτρηση του φάσματος $\text{CO}(\text{g})$ υπό πίεση 0,1 atm σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 10 cm. Ακολούθως, οι Bartik *et al.* μέτρησαν τα φάσματα FT-IR των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ και παρουσίασαν ένα σύνολο μετρήσεων μεγαλύτερης ακρίβειας, $^{\text{FT}}\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$, δεδομένου ότι η κλίμακα συχνότητων των φασματοφωτομέτρων FT-IR είναι εγγενώς μεγαλύτερη, τυπικά της τάξης των μερικών εκατοστών του κυματηριθμού.[76] Στον Πίνακα 7 παρέχονται χαρακτηριστικές τιμές από τα δύο σύνολα $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$, στα οποία περιλαμβάνονται και οι φωσφίτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή καθώς και οι αντίστοιχες φωσφίνες.

Πίνακας 7 Τιμές της $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ (A_1) του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ [74,76]

Φωσφίνη	$\nu\text{CO}_{\text{Ni}}/\text{cm}^{-1}$	$^{\text{FT}}\nu\text{CO}_{\text{Ni}}/\text{cm}^{-1}$	Φωσφίτης	$\nu\text{CO}_{\text{Ni}}/\text{cm}^{-1}$	$^{\text{FT}}\nu\text{CO}_{\text{Ni}}/\text{cm}^{-1}$
PPh_3	2068,9	2069,35	$\text{P}(\text{OPh})_3$	2085,3	2086,30
$\text{P}(\text{o-Tol})_3$	2066,5	2066,75	$\text{P}(\text{O-o-Tol})_3$	2084,1	2085,15
PMe_3	2064,1	2064,65	$\text{P}(\text{OMe})_3$	2079,5	2080,20
PEt_3	2061,7	2062,40	$\text{P}(\text{OEt})_3$	2076,3	2077,70
P^iPr_3	2059,2	2059,55	$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	2075,9	2075,15

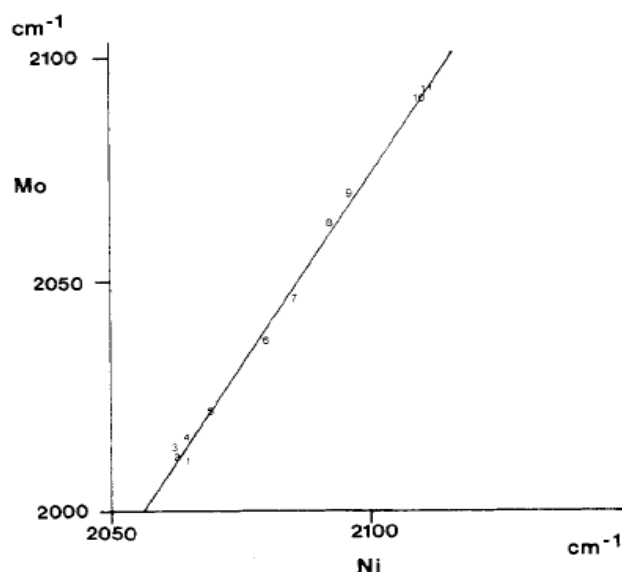
Πρόσφατα έχουν δημοσιευθεί πολλές θεωρητικές μελέτες στην προσπάθεια λεπτομερούς ερμηνείας της TEP, γεγονός που δείχνει το έντονο ενδιαφέρον αν και έχουν περάσει σχεδόν πενήντα έτη από την αρχική δημοσίευση του Tolman.[77] Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η γενική ιδέα της TEP έχει προταθεί ως ένας εναλλακτικός και αποτελεσματικός τρόπος για την πιστοποίηση της ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ μετάλλων σε διμεταλλικές οργανομεταλλικές ενώσεις.[78]

- **Η Ηλεκτρονική Παράμετρος του Crabtree**

Με την εισαγωγή των δισχιδών χηλικών υποκαταστατών φωσφόρου, η βασιζόμενη στο $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ κλίμακα του Tolman δεν ήταν εφαρμόσιμη. Το 1983 ο Crabtree *et al.* έδειξαν ότι η μεγαλύτερης συχνότητας ταινία $\nu(\text{CO})$ στο φάσμα IR των συμπλόκων *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ (L: μονοσχιδής υποκαταστάτης φωσφόρου) συσχετίζεται γραμμικά με τις τιμές $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ του Tolman (Σχήμα 14) σύμφωνα με τη σχέση:

$$^{\text{FT}}\nu(\text{CO})_{\text{Ni}} = \nu(\text{CO})_{\text{Mo}} + 871 \quad (2)$$

Έτσι έγινε η εισαγωγή μιας ηλεκτρονικής παραμέτρου, βασιζόμενης στα σύμπλοκα *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L-L}]$ (L-L: δισχιδής υποκαταστάτης ή δύο μονοσχιδείς υποκαταστάτες), η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για μονοσχιδείς και δισχιδείς υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου, αλλά επίσης και για ολεφινικούς και διολεφινικούς υποκαταστάτες, υπό την προϋπόθεση ότι μπορούν να παρασκευασθούν τα αντίστοιχα σύμπλοκα. [79]



Σχήμα 14. Γραφική παράσταση της $\nu(\text{CO})_{\text{Mo}}$ συναρτήσεως της $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$. [79]

- **Προσπάθεια Βασιζόμενη στη Φασματοσκοπία UV-Vis**

Πέραν των μεθόδων που βασίζονται στη μέτρηση της συχνότητας έκτασης δεσμού $\nu(\text{CO})$ στα φάσματα IR, οι Cotton, Turner *et al.* εξέτασαν τη δυνατότητα πρόβλεψης των φασμάτων UV-Vis σε σύμπλοκα του τύπου $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ (L: υποκαταστάτες φωσφόρου ή αζώτου) με σκοπό "την εκτίμηση των π -δεσμικών αλληλεπιδράσεων σε μεταλλοκαρβονύλια". Το συμπέρασμα που προέκυψε από την εργασία αυτή ήταν ότι η συγκεκριμένη εφαρμογή έδινε μόνο ποιοτικά αποτελέσματα. [80]

- **Υπολογισμένες Ηλεκτρονικές Παράμετροι**

Δεδομένου ότι πολλοί σημαντικοί υποκαταστάτες δεν παρέχουν το απαιτούμενο σύμπλοκο της μορφής $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ της κλίμακας TEP, οι Clot, Crabtree *et al.* προσδιόρισαν με DFT υπολογισμούς την τιμή της δόνησης $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ για 86 υποκαταστάτες, ανάμεσα στους οποίους και ελάχιστοι "μικροί", ως προς το πλήθος των ηλεκτρονίων, υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου. Έτσι εισήχθη η υπολογισμένη ηλεκτρονική παράμετρος (computed electronic parameter, CEP), η οποία λόγω του χαμηλού επιπέδου των υπολογισμών έδωσε υπερεκτιμημένες κατά περίπου 200 cm^{-1} τιμές της $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$. [81]

Οι CEP βρέθηκε ότι σχετίζονται γραμμικά με τις πειραματικές $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ του Tolman σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{CEP} = 0,9572 \cdot \nu(\text{CO})_{\text{Ni}} + 4,081 \quad (3)$$

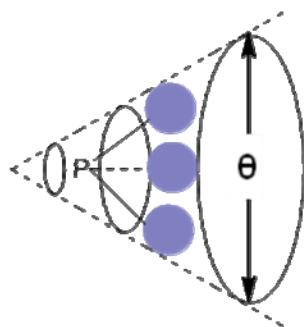
γεγονός που επιτρέπει την εξαγωγή εκτιμήσεων της δοτικής ικανότητας ακόμα και για νέους υποκαταστάτες.

2.3 Ποσοτική Ανάλυση των Επιδράσεων των Υποκαταστατών

Βάσει της κοινής παραδοχής ότι η καθαρή δοτική ικανότητα των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου (και κάθε άλλου παρόμοιου υποκαταστάτη) εξαρτάται από τη σ -δοτική και την π -δεκτική ικανότητά τους καθώς και ότι επηρεάζονται από στερεοχημικούς παράγοντες, ο Giering και οι συνεργάτες του προσπάθησαν να ποσοτικοποιήσουν αυτούς τους παράγοντες μέσω ενός συνδυασμού αναλύσεων (γραμμικής) παλινδρόμησης και ανάλυσης γραφικών αναπαραστάσεων. Στα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, περιλαμβάνονται η ηλεκτρονική και η στερεοχημική παράμετροι του Tolman, X (TEP) και θ , καθώς και θερμοδυναμικά, κινητικά και ηλεκτροχημικά πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία.

Η μέθοδος που προέκυψε είναι γνωστή ως Ποσοτική Ανάλυση των Επιδράσεων των Υποκαταστατών (Quantitative Analysis of Ligand Effects, QALE) και βάσει αυτής επετεύχθη η ανάλυση της συνολικής δοτικής ικανότητας ενός υποκαταστάτη σε όρους των στερεοηλεκτρονικών παραμέτρων χ_d , π_p , E_{ar} and θ , οι οποίες ορίζονται ως ακολούθως:

- χ_d [82] – περιγράφει τη σ -δοτική ικανότητα. Μικρή τιμή της χ_d σημαίνει καλός σ -δότης ηλεκτρονίων. (Εύρος τιμών: -0,9 με 43).
- π_p [83] – περιγράφει την π -δεκτική ικανότητα. Μεγάλες τιμές της π_p αντιστοιχούν σε ισχυρούς π -δέκτες. (Εύρος τιμών: 0 με 13,2).
- E_{ar} [84] – δευτερεύουσα ηλεκτρονική επίδραση (προέλευση άγνωστη). Αρχικά αναφερόταν ως «άρυλο επίδραση» λόγω της σχέσης με τις αρυλο-ομάδες. Από τότε έχει βρεθεί όμως ότι αυτή η επίδραση δεν περιορίζεται στις αρυλο-ομάδες. Για παράδειγμα, ο PCl_3 έχει μια από τις μεγαλύτερες τιμές E_{ar} που έχουν αναφερθεί. Στο εξής θα αναφέρεται ως E_{ar} επίδραση (Εύρος τιμών: 0 με 4,1).
- θ [75] – είναι η γωνία κώνου του Tolman. Μεγάλη τιμή του θ σχετίζεται με ογκώδεις υποκαταστάτες. (Εύρος τιμών: 87 με 184).



Ένα θεμελιώδες αξίωμα της μεθόδου QALE είναι ότι μία φυσικοχημική ιδιότητα ενός συμπλόκου μπορεί να εκφρασθεί υπό τη μορφή γραμμικού συνδυασμού των στερεοηλεκτρονικών παραμέτρων, σύμφωνα με μία εξίσωση της μορφής:

$$\text{ιδιότητα} = a \cdot \chi_d + b \cdot \pi_p + c \cdot E_{ar} + d \cdot (\theta - \theta_{st}) + e$$

όπου θ_{st} είναι το στερικό κατώφλι, πέραν του οποίου οι στερικές επιδράσεις καθίστανται σημαντικές.

Απουσία του στερικού κατωφλίου, η παραπάνω σχέση λαμβάνει την απλούστερη μορφή:

$$\text{ιδιότητα} = a \cdot \chi_d + b \cdot \pi_p + c \cdot E_{ar} + e$$

Η αποδοχή των αποτελεσμάτων της πολυπαραμετρικής εξίσωσης που προκύπτει υπόκειται σε στατιστικά κριτήρια.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το σημαντικό επίτευγμα της μεθόδου QALE είναι ο διαχωρισμός της TEP (X) στα σ -δοτικά και π -δεκτικά συστατικά, χ_d και π_p , αντίστοιχα.[85] Έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια ενσωματώνοντας στερεοχημικές επιδράσεις (θ) και πρόσθετους ηλεκτρονικούς παράγοντες (E_{ar}).

Εφαρμογές της μεθόδου QALE περιλαμβάνουν περιπτώσεις όπως του PCl_3 που περιγράφηκε αρχικά ως ένας καθαρός σ -δότης χωρίς καμία π -δεκτική ικανότητα βάσει των δυο από τις τέσσερις παραμέτρων QALE.[86] Μετά από την εισαγωγή της E_{ar} , και την χρήση μιας ευρύτερης βάσης δεδομένων, προέκυψε ότι είναι μέτριος π -δέκτης. Επίσης, η $P(CH_2CH_2CN)_3$ που εθεωρείτο καλός π -δέκτης, βάσει της υψηλής τιμής X , με επανεκτίμηση, ο Giering και οι συνεργάτες του συμπέραναν ότι ο υποκαταστάτης όντως είναι ασθενής π -δέκτης και οι υψηλές τιμές στο X οφείλονται στην ακόμα μικρότερη σ -δοτική του ικανότητα. [87] Αυτό δείχνει ότι ένα συμπέρασμα όσον αφορά την π -δεκτική ικανότητα ενός υποκαταστάτη δεν μπορεί να βασιστεί μόνο στην τιμή της παραμέτρου X , έστω και αν τα αποτελέσματα φαίνονται αληθή για τις περισσότερες περιπτώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ^{31}P NMR ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ

Ο φωσφόρος στο γήινο περιβάλλον βρίσκεται σε φυσική αφθονία 100% υπό τη μορφή του ισοτόπου ^{31}P , με πυρηνικό spin 1/2. Ο μαγνητογυρικός λόγος του ^{31}P είναι περίπου 2,5 φορές μικρότερος από αυτόν του ^1H και η συχνότητα $\nu(^{31}\text{P})$ είναι αντιστοίχως περίπου 2,5 φορές μικρότερη από τη συχνότητα λειτουργίας του φασματομέτρου NMR, $\nu(^1\text{H})$.

Η φασματοσκοπία ^{31}P NMR είναι το βασικό εργαλείο για τη μελέτη ενώσεων των μετάλλων μεταπτώσεως με υποκαταστάτες φωσφόρου. Συνήθως κατά τη μέτρηση των φασμάτων γίνεται *αποσύζευξη των πρωτονίων* για λόγους απλοποίησης των φασμάτων. Η πιο συνηθισμένη εξαίρεση αφορά στον προσδιορισμό του n σε υδριδο-σύμπλοκα του τύπου $\text{H}_n\text{M}(\text{PR}_3)_m$. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να γίνει επιλεκτική αποσύζευξη των πρωτονίων των υποκαταστατών PR_3 , αφήνοντας τα υδριδικά πρωτόνια μη αποσυσζευγμένα.

Διαφορετικοί τύποι υποκαταστατών φωσφόρου συνήθως συντονίζονται σε διαφορετικές περιοχές της κλίμακας- δ , έτσι ώστε π.χ. τα σήματα συντονισμού των φωσφινών και των φωσφιτών να μπορούν να διακριθούν με αξιοπιστία.

3.1 ^{31}P NMR Φασματικές Παράμετροι των Υποκαταστατών Τρισθενούς Φωσφόρου

Οι χημικές μετατοπίσεις $\delta(^{31}\text{P})$ και των ελευθέρων και των συμπλεγμένων υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου θεωρείται ότι προκύπτουν κυρίως λόγω μεταβολών των παραμαγνητικών συνεισφορών από ηλεκτρόνια που ευρίσκονται στα τροχιακά σθένους.[88]

Η έκφραση του παραμαγνητικού όρου της σταθεράς προάσπισης, σ_p , είναι της μορφής:

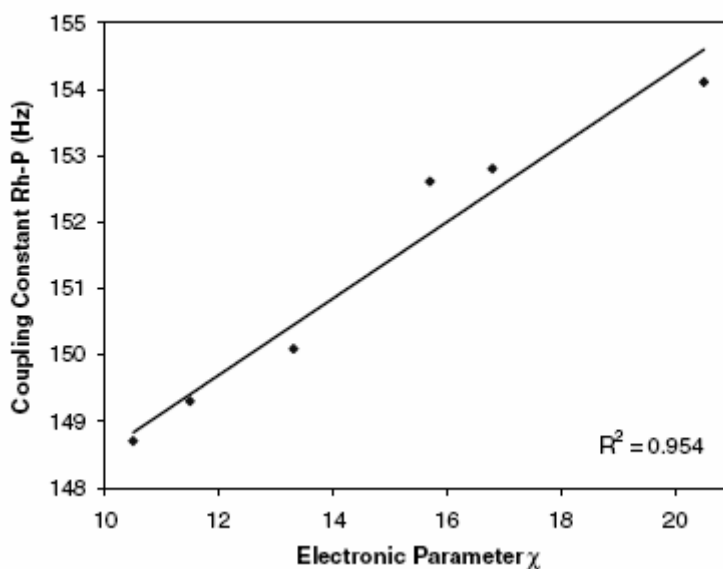
$$\sigma_p(^{31}\text{P}) = - \frac{2e^2h^2}{3m^2c^2} \frac{1}{\Delta E} \left(\left\langle \frac{1}{r_p^3} \right\rangle P + \left\langle \frac{1}{r_d^3} \right\rangle D \right)$$

Στη σχέση αυτή, ο ενεργειακός όρος (ΔE^{-1}) και ο ακτινικός όρος (r^{-3}) συνήθως θεωρούνται σταθεροί ή εμφανίζουν μικρή μεταβολή. Το μεγαλύτερο μέρος των δημοσιευμένων αναφορών έχει εστιασθεί στους ασύμμετρους όρους, P (σχετιζόμενο με τις σ -δεσμικές αλληλεπιδράσεις) και D (σχετιζόμενο με τις π -δεσμικές αλληλεπιδράσεις). Έτσι, έχει προταθεί ότι για τις χημικές μετατοπίσεις των ελεύθερων υποκαταστατών φωσφόρου ευθύνονται η ηλεκτραρνητικότητα του υποκαταστάτη (που σχετίζεται με τη σ -δοτική αλληλεπίδραση), η γωνία κώνου Y-P-Y (που σχετίζεται με τη σ -δεσμική αλληλεπίδραση και τον στερεοχημικό όγκο) και η έκταση της π -δεσμικής αλληλεπίδρασης. [89]

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη φασματική παράμετρος είναι η *χημική μετατόπιση λόγω σύμπλεξης* (coordination chemical shift, $\Delta\delta(^{31}\text{P})$), η οποία είναι ίση με τη διαφορά της χημικής μετατόπισης του συμπλεγμένου υποκαταστάτη, $\delta_{\text{συμπλ.υποκ.}}$, και του ελεύθερου υποκαταστάτη, $\delta_{\text{ελευθ.υποκ.}}$. Αποτελεί γενική τάση ότι η ^{31}P χημική μετατόπιση των φωσφινών (σ -δότες) μετατοπίζεται σημαντικά λόγω σύμπλεξης προς μεγάλες συχνότητες, ενώ των φωσφινών (π -δέκτες και ασθενείς σ -δότες) μετατοπίζεται ελάχιστα λόγω της σύμπλεξης είτε προς υψηλότερες είτε προς χαμηλότερες συχνότητες. [89]

Όσον αφορά τις σταθερές spin-spin σύζευξης $^1J(\text{M-P})$, αυτές έχει παρατηρηθεί ότι είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση των φωσφιτο-συμπλόκων απ' ό,τι στις περιπτώσεις των συμπλόκων με φωσφίνες και διφωσφίνες. Αποτελεί πειραματική παρατήρηση ότι οι σταθερές σύζευξης $^1J(\text{M-P})$ των συμπλόκων με φωσφίτες είναι κατά 50–100% μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων συμπλόκων με φωσφίνες. [90]

Το μέγεθος της $^1J(\text{M-P})$ έχει αποδοθεί στον *s*-χαρακτήρα του δεσμού M-P. [89,90,91,92] Έχει αναφερθεί ότι τα σύμπλοκα με ισοστερικές φωσφίνες $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ ($\text{X}=\text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$, και CF_3), εμφανίζουν μια γραμμική σχέση μεταξύ της $^1J(\text{Rh-P})$ και της σ -δοτικότητας των υποκαταστατών όπως αυτή εκφράζεται από την παράμετρο QALE χ_d . [93] Αυτή η παρατήρηση είναι σε συμφωνία με τον κυρίαρχο ρόλο του *s* χαρακτήρα, δεδομένου ότι η ισχυρή σ -δοτικότητα συνήθως συσχετίζεται με μεγάλη τιμή του λόγου p/s του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του φωσφόρου. [89,94]



Σχήμα 15. Συσχέτιση της $^1J(\text{Rh-P})$ των συμπλόκων $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ με την παράμετρο QALE χ_d . [93]

3.2 Η Φασματοσκοπία ^{31}P NMR ως Εργαλείο για τη Μελέτη των Χημικών Δεσμών Μετάλλου-Φωσφόρου

Οι ^{31}P NMR φασματικές παράμετροι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για την ερμηνεία των χημικών δεσμών μετάλλου-φωσφόρου σε σύμπλοκα και

οργανομεταλλικές ενώσεις των μετάλλων μεταπτώσεως σε όρους των σ - και π -δεσμικών αλληλεπιδράσεων. [75,89,90,91,92,95]

Αποτελεί ορόσημο στην ερμηνεία των δεσμών μετάλλου-φωσφόρου η λεπτομερής θεωρητική μελέτη των Morales και Ziegler, της $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ των φωσφίνο-υποκατεστημένων καρβονυλο-συμπλόκων του τύπου $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PR}_3]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{F}, \text{Cl}$). [96]

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων αυτών των θεωρητικών υπολογισμών απεκάλυψε ότι:

(α) στα σύμπλοκα με υποκαταστάτες σ δότες (αλκυλ- και φαινυλ-φωσφίνη) η $\Delta\delta$ είναι θετική (με τους ασθενέστερους δότες να παρέχουν τις μεγαλύτερες τιμές της $\Delta\delta$), ενώ το αποτέλεσμα της οπισθοεκχώρισης (όπως στο PCl_3) είναι η αρνητική συνεισφορά στην $\Delta\delta$ και

(β) η $\Delta\delta$ αναμένεται σε πρώτη προσέγγιση να είναι αντιστρόφως ανάλογη του ενεργειακού χάσματος HOMO-LUMO.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλες οι περιγραφόμενες διαδικασίες έγιναν σε γραμμή κενού με φιάλες Schlenk και τεχνικές Syringe υπό ατμόσφαιρα N₂. Όλοι οι διαλύτες αποξυγονώθηκαν πριν τη χρήση τους με διαβίβαση N₂ για τουλάχιστον 30 min, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.

4.1 Αντιδραστήρια και Διαλύτες

Na₂MoO₄·2H₂O Merck

RhCl₃·3H₂O 38-40% Rh Alfa Aesar

Τετραθειοβολφραμικό αμμώνιο (NH₄)₂[WS₄] 99% Strem

1,5-κυκλοοκταδιένιο (COD) 97% Fluka

Βρωμίδιο του τετραφαινυλοφωσφωνίου PPh₄Br 98% Merck

Υδροξείδιο του τετρααιθυλαμμώνιου NEt₄OH aq. 20% w/w Merck

H₂S 99,9% BOC

Τριφαινυλοφωσφίτης P(OPh)₃ 97% Alfa Aesar

Τρις(2-μεθυλοφαινυλο)φωσφίτης P(O-*o*-Tol)₃ typically C 71%, H 6% Alfa Aesar

Τριμεθυλοφωσφίτης P(OMe)₃ 99% Aldrich

Τριαιθυλοφωσφίτης P(OEt)₃ 97% Aldrich

Τρις(ισοπροπυλο)φωσφίτης P(OPrⁱ)₃ 92% Aldrich

cis-1,2-δισ(διφαινυλφωσφινο)αιθυλένιο (*cis*-dppen) 97% Alfa Aesar

1,2-δισ(διφαινυλφωσφινο)αιθάνιο (dppe) 99% Aldrich

1,4-δισ(διφαινυλφωσφινο)βουτάνιο (dppb) 98% Alfa Aesar

Ισοπροπανόλη 99,7% Carlo Erba

Αιθανόλη 99,9% Carlo Erba

Μεθανόλη 99,8% LabScan

Ακετόνη 99,8% Merck

Διαιθυλαιθέρας 99,5% Lab-Scan

Ακετονιτρίλιο 99,9% Fisher
Διχλωρομεθάνιο 99,9% Fisher
Εξάνιο 99% Merck
Drierite (CaSO₄) 8 mesh Aldrich

Η ακετόνη και το ακετονιτρίλιο που χρησιμοποιήθηκαν ξηράνθηκαν σύμφωνα με διαδικασίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.[97] Η τριφαινυλοφωσφίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν προσφάτως ανακρυσταλλωμένη από αιθανόλη.[97] Η καθαρότητα όλων των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου, προσδιοριζόταν πριν τη χρήση τους με μέτρηση του φάσματος ³¹P NMR.

4.2 Όργανα και Τεχνικές

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρα Hitachi U-2000 και Cary 3E με κυψελίδες quartz 1,00 cm.

Τα φάσματα ³¹P {¹H} NMR μετρήθηκαν σε φασματόμετρο Varian 300 Unity Plus στους 25°C. Η κλίμακα ορίστηκε ως προς εξωτερικό πρότυπο H₃PO₄ 85%.

Οι μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο Bruker Smart Apex με χρήση του λογισμικού SMART [98], στο Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology, USA.

Οι μετρήσεις ESI-MS, σε διαλύματα των συμπλόκων σε ακετονιτρίλιο, πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο μαζών με 3 τετράπολα TSQ Quantum Access/Accela AS (Thermo Electron Corporation), στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας ΕΚΠΑ.

Για τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης AFCBP1 (Pine Instrument Company) και το λογισμικό Aftermath 2.7.9. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο δίσκου Glassy Carbon (διαμέτρου 0,5 cm), ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε πρότυπο υδατικό ηλεκτρόδιο και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο

πλέγμα λευκοχρύσου. Το ηλεκτρόδιο εργασίας γυαλίζεται κάθε φορά πριν από τη χρήση χρησιμοποιώντας διαδοχικά διαμαντόπαστες των 6, 3 και 1 μm σε πανάκι DP-Nap (Struers, Westlake, OH), εκπλένεται με νερό, ακετόνη και στεγνώνεται στον αέρα. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου καθαρίζεται σε διάλυμα $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (πυκνό) (1/4 v/v) και στεγνώνεται σε πυριατήριο. Η συγκέντρωση των δειγμάτων είναι 1 mM και του (*n*-Bu) $_4\text{N}(\text{PF}_6)$ (φέρων ηλεκτρολύτης) 0,5 M. Η ταχύτητα σάρωσης είναι 100 mV/s. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φερροκενίου (Fc^+/Fc).

4.3 Συνθέσεις Πρώτων Υλών

4.3.1 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ [99,100]

Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν 2 g (7,60 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με 20 mL μίγματος EtOH/ H_2O (5÷1 v/v). Προστέθηκαν 3 mL 1,5-κυκλοοκταδιενίου (COD) και το μίγμα θερμάνθηκε με κάθετο ψυκτήρα για 18 h υπό ατμόσφαιρα N_2 . Στη συνέχεια το μίγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το πορτοκαλί στερεό που καταβυθίστηκε παραλήφθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε επί του ηθμού αρχικά με εξάνιο και στη συνέχεια με μίγμα MeOH/ H_2O (1÷5 v/v) μέχρις ότου τα εκπλύματα να δώσουν αντίδραση αρνητική σε ανίχνευση Cl^- . Η ξήρανση του στερεού έγινε αρχικά επί του ηθμού και στη συνέχεια υπό κενό υπεράνω CaCl_2 . Απόδοση 94%.

4.3.2 $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{O}-\text{o-Tol})_3)_3]$ [101]

Σε φιάλη Schlenk που περιέχει 0,1000 g (0,203 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ προστέθηκαν 0,4288 g (1,217 mmol) $\text{P}(\text{O}-\text{o-Tol})_3$ με 15 mL διχλωρομεθανίου. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε αμέσως και προέκυψε κίτρινο διάλυμα. Μετά από 6 h συμπυκνώθηκε σχεδόν μέχρι ξηρού και προστέθηκαν σε αυτό 30 mL εξανίου. Καταβυθίστηκε κίτρινο ίζημα και το διάλυμα ήταν ανοιχτό

κίτρινο. Αποχύθηκε το, ελαφρώς κίτρινο, υπερκείμενο υγρό υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Προστέθηκαν, εκ νέου, 15 mL εξανίου. Αναδεύτηκε για 10 min και αποχύθηκε το υπερκείμενο υγρό. Το ίζημα ξηράνθηκε υπό κενό. Ελήφθησαν 0,0250 g, απόδοση 95%.

4.3.3 $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ [26]

Σε 40 mL μίγματος π. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (3÷1 v/v) διαλύθηκαν 5 g (20,7 mmol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (Το διάλυμα διηθείται εάν περιέχει αδιάλυτα σωματίδια). Στο διάλυμα αυτό διαβιβάστηκε υδροθείο μέχρι κορεσμού και στη συνέχεια αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 60 °C και διατηρήθηκε σταθερή με ταυτόχρονη συνέχιση της διαβίβασης μικρής ροής υδροθείου επί 45 min. Στη συνέχεια το μίγμα ψύχθηκε στους 0 °C και οι ιριδίζοντες κρύσταλλοι που προέκυψαν παραλήφθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν επί του ηθμού διαδοχικά με ισοπροπανόλη και αιθέρα. Ξηράνθηκαν υπό κενό υπεράνω CaCl_2 . Απόδοση 88%.

4.3.4 $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ [102]

Προστέθηκαν σε νερό ποσότητες $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ και PPh_4Br σε αναλογία mol 1÷2, ακριβώς. Το μίγμα αναδεύτηκε μέχρι να εξαφανιστούν οι λευκοί κόκκοι του PPh_4Br (περίπου 2h) και το πορτοκαλόχρωμο στερεό που σχηματίστηκε παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε διαδοχικά με νερό, ισοπροπανόλη και αιθέρα και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 . Απόδοση μεγαλύτερη του 90%.

4.3.5 $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}_4]$ [26]

Σε 230 mL υδατικού διαλύματος 10% w/w $(\text{Et}_4\text{N})\text{OH}$ προστέθηκαν 20g $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε χωρίς ανάδευση, υπό άντληση κενού (υδραντλία) επί 2 h. Εν συνεχεία το διάλυμα διηθήθηκε και το

διήθημα συλλέχθηκε εντός 400 mL ισοπροπανόλης. Το κόκκινο στερεό που προέκυψε παραλήφθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε επί του ηθμού διαδοχικά με ισοπροπανόλη και αιθέρα και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 . Απόδοση 68%.

4.3.6 $(\text{PPh}_4)_2[\text{WS}_4]$ [102]

Προστέθηκαν σε νερό ποσότητες $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_4]$ και PPh_4Br σε αναλογία mol 1÷2, ακριβώς. Το μίγμα αναδεύτηκε μέχρι να εξαφανιστούν οι λευκοί κόκκοι του PPh_4Br (περίπου 2h) και το κιτρινόχρωμο στερεό που σχηματίστηκε παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε διαδοχικά με νερό, ισοπροπανόλη και αιθέρα και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 . Απόδοση μεγαλύτερη του 90%.

4.3.7 $(\text{NEt}_4)_2[\text{WS}_4]$ [26]

Σε μίγμα 28 mL υδατικού διαλύματος 10% $(\text{Et}_4\text{N})\text{OH}$ και 30 mL νερού προστέθηκαν 3,5 g $(\text{NH}_4)_2[\text{WS}_4]$. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό άντληση κενού (υδραντλία) επί 2 h και ενδιάμεσως συμπληρώθηκε με νερό ώστε ο αρχικός όγκος να παραμείνει σταθερός. Εν συνεχεία το διάλυμα προστέθηκε σε 350 mL ισοπροπανόλης και το κίτρινο στερεό παραλήφθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε επί του ηθμού διαδοχικά με ισοπροπανόλη και αιθέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 . Απόδοση 78%.

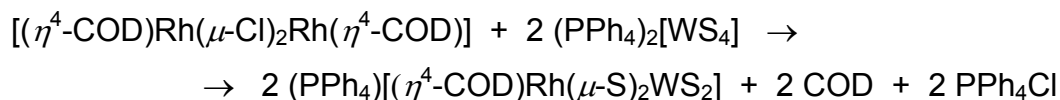
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΡΟΔΙΟΥ(I)
ΜΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ

5.1 Συνθέσεις Διμεταλλικών Συμπλόκων του

Τετραθειοβολφραματοροδίου

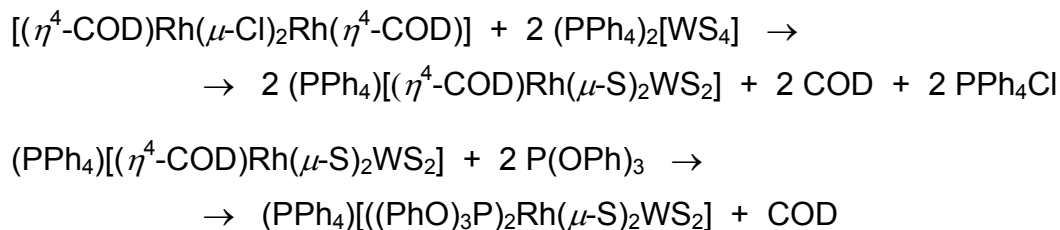
Όλες οι συνθέσεις είναι ποσοτικές, όπως προκύπτει από τη μέτρηση των φασμάτων UV-Vis και $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR των μιγμάτων των αντιδράσεων.

5.1.1 (PPh₄)[(COD)Rh(μ-S)₂WS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0396 g (0,04 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{WS}_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου, οπότε προέκυψε λαμπερό κίτρινο διάλυμα, το οποίο αναδεύτηκε επί 20 min. Η χροιά του τελικού διαλύματος ήταν μελί. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός μελί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.1.2 (PPh₄)[((PhO)₃P)₂Rh(μ-S)₂WS₂]

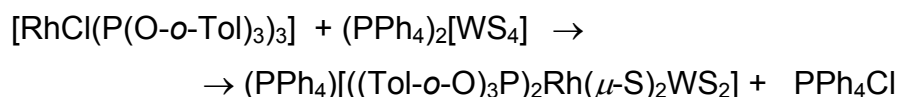


Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0396 g (0,04 mmol) (PPh₄)₂[WS₄] σε 10 mL ακετονιτριλίου, οπότε προέκυψε λαμπερό κίτρινο διάλυμα. Η χροιά του τελικού διαλύματος ήταν μελί και μετά από 20 min ανάδευσης προστέθηκαν 0,0248 g (0,08 mmol) P(OPh)₃. Το διάλυμα που προέκυψε είχε πορτοκαλί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξάνιου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

Με στιβάδωση διαλύματος του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο με εξάνιο παρελήφθησαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

5.1.3 (PPh₄)[((Tol-o-O)₃P)₂Rh(μ-S)₂WS₂]

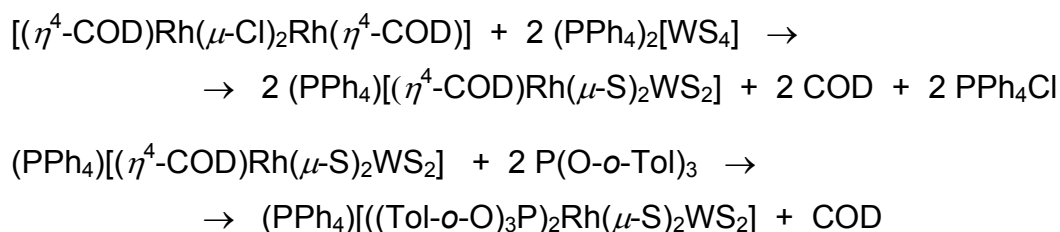
1^η μέθοδος



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 10 mL ακετονιτριλίου 0,0201 g (0,017 mmol) RhCl(P(O-o-Tol)₃)₃ και 0,01667 g (0,017 mmol) (PPh₄)₂[WS₄] οπότε προέκυψε

λαμπερό πορτοκαλί διάλυμα. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 2 h και κατόπιν διήθησης προς απομάκρυνση της ελάχιστης ποσότητας στερεού που υπήρχε, παραλήφθηκε πορτοκαλί διαυγές διάλυμα του συμπλόκου. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

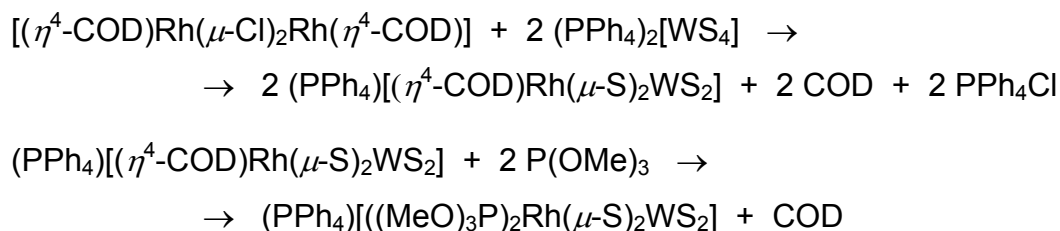
2^η μέθοδος



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0396 g (0,04 mmol) (PPh₄)₂[WS₄] σε 10mL ακετονιτριλίου, οπότε προέκυψε λαμπερό κίτρινο διάλυμα. Η χροιά του τελικού διαλύματος ήταν μελί και μετά από 20 min ανάδευσης προστέθηκαν 0,0282 g (0,08 mmol) P(O-*o*-Tol)₃. Το διάλυμα που προέκυψε είχε πορτοκαλί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε σε ξηραντήρα (CaCl₂).

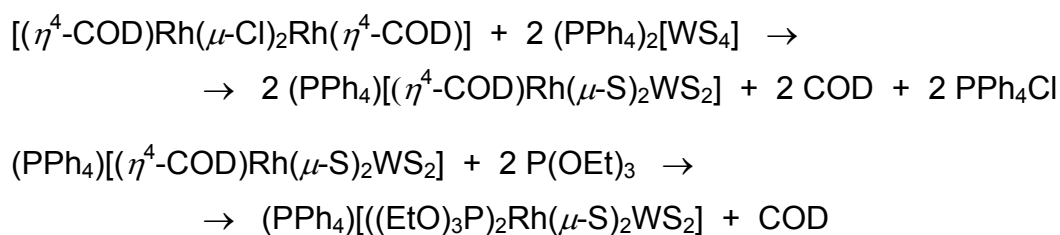
Με σπιβάδωση διαλύματος του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο με εξάνιο παρελήφθησαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

5.1.4 (PPh₄)[((MeO)₃P]₂Rh(μ-S)₂WS₂]



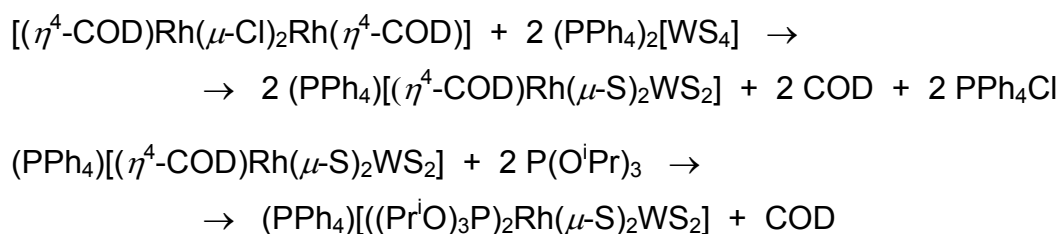
Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0396 g (0,04 mmol) (PPh₄)₂[WS₄] σε 10 mL ακετονιτριλίου, οπότε προέκυψε λαμπερό κίτρινο διάλυμα. Η χροιά του τελικού διαλύματος ήταν μελί και μετά από 20 min ανάδευσης προστέθηκαν 9,4 μL (0,08 mmol) P(OMe)₃. Το διάλυμα που προέκυψε είχε πορτοκαλί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

5.1.5 (PPh₄)[((EtO)₃P]₂Rh(μ-S)₂WS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0396 g (0,04 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{WS}_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου, οπότε προέκυψε λαμπερό κίτρινο διάλυμα. Η χροιά του τελικού διαλύματος ήταν μελί και μετά από 20 min ανάδευσης προστέθηκαν 13,7 μL (0,08 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$. Το διάλυμα που προέκυψε είχε πορτοκαλί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18°C . Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.1.6 $(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0396 g (0,04 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{WS}_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου, οπότε προέκυψε λαμπερό κίτρινο διάλυμα. Η χροιά του τελικού διαλύματος ήταν μελί και μετά από 20 min ανάδευσης προστέθηκαν 19,7 μL (0,08 mmol) $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$. Το διάλυμα που προέκυψε είχε πορτοκαλί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10

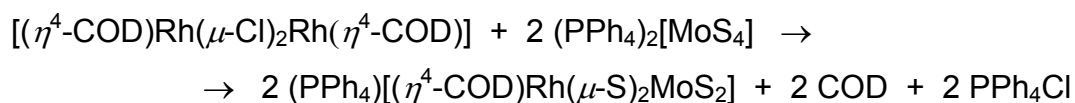
mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.2 Σύνθεση Διμεταλλικών Συμπλόκων του

Τετραθειομολυβδαινατοροδίου

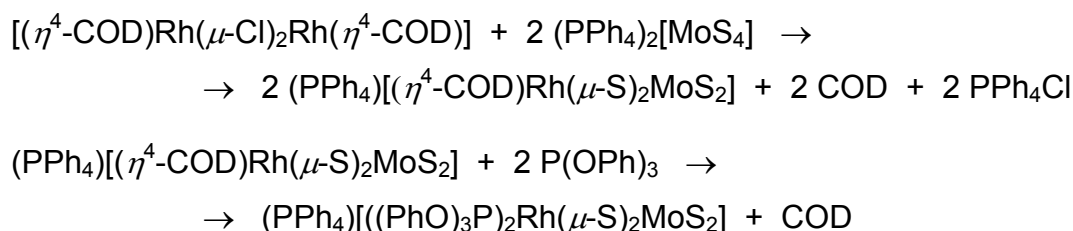
Όλες οι συνθέσεις είναι ποσοτικές, όπως προκύπτει από τη μέτρηση των φασμάτων UV-Vis και $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR των μιγμάτων των αντιδράσεων.

5.2.1 $(\text{PPh}_4)[(\text{COD})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$



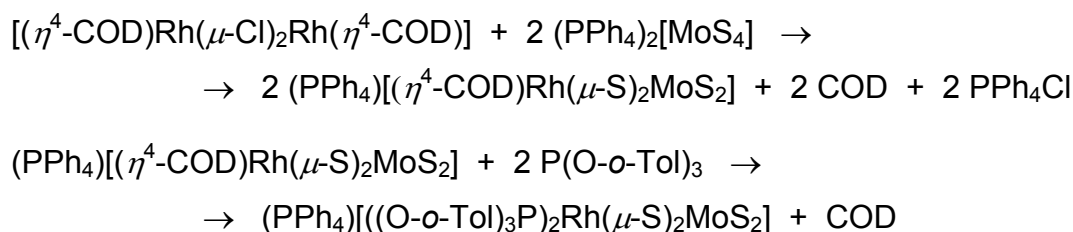
Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαρωμένο διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός ροζ στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.2.2 (PPh₄)[((PhO)₃P)₂Rh(μ-S)₂MoS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) (PPh₄)₂[MoS₄] σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν με 5 mL ακετόνης 0,0248 g (0,08 mmol) P(OPh)₃. Το διάλυμα που προέκυψε είχε κοκκινο-πορτοκαλί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός κοκκινο-πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

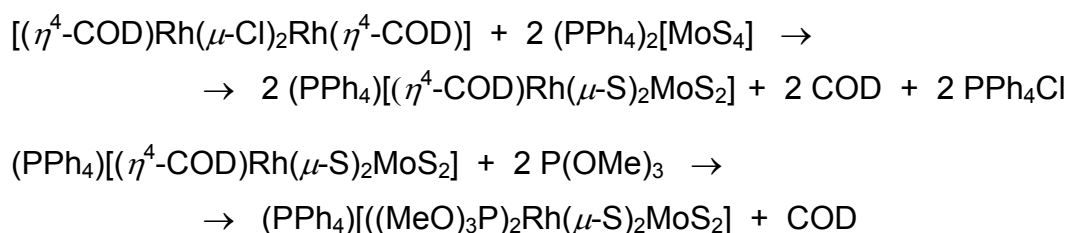
5.2.3 (PPh₄)[((Tol-o-O)₃P)₂Rh(μ-S)₂MoS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο

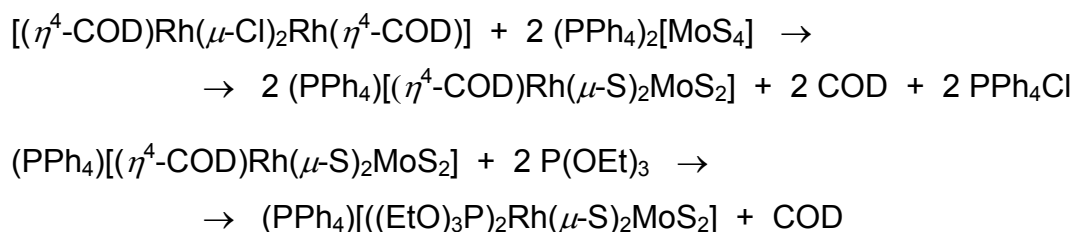
διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) $(PPh_4)_2[MoS_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν με 5 mL ακετόνης 0.0282 g (0,08 mmol) $P(O-o-Tol)_3$. Το διάλυμα που προέκυψε είχε κοκκινο-πορτοκαλί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός κοκκινο-πορτοκαλί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω $CaCl_2$.

5.2.4 $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$



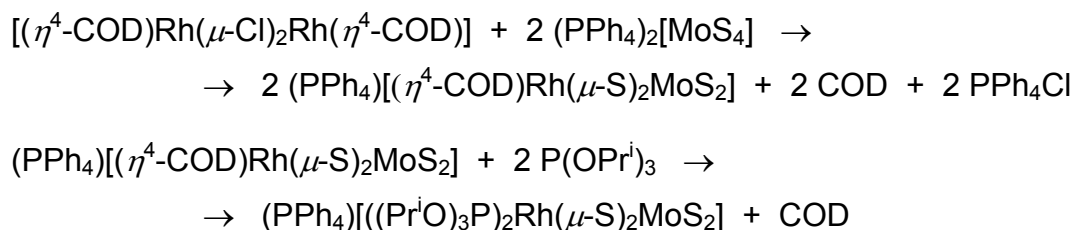
Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[RhCl(COD)]_2$ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) $(PPh_4)_2[MoS_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν 9,4 μL (0,08 mmol) $P(OMe)_3$. Το διάλυμα που προέκυψε είχε βυσσινί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός βυσσινί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω $CaCl_2$.

5.2.5 (PPh₄)[((EtO)₃P)₂Rh(μ-S)₂MoS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [Rh₂Cl₂(COD)₂] οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) (PPh₄)₂[MoS₄] σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν 13,7 μL (0,08 mmol) P(OEt)₃. Το διάλυμα που προέκυψε είχε μωβ-κόκκινη χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε σε γραμμή κενού υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός μωβ-κόκκινο στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

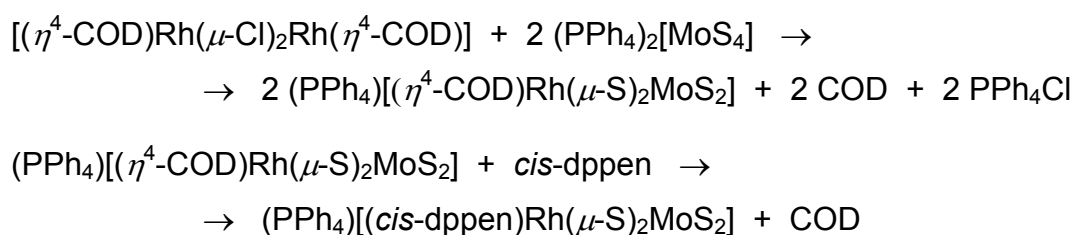
5.2.6 (PPh₄)[((PrⁱO)₃P)₂Rh(μ-S)₂MoS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο

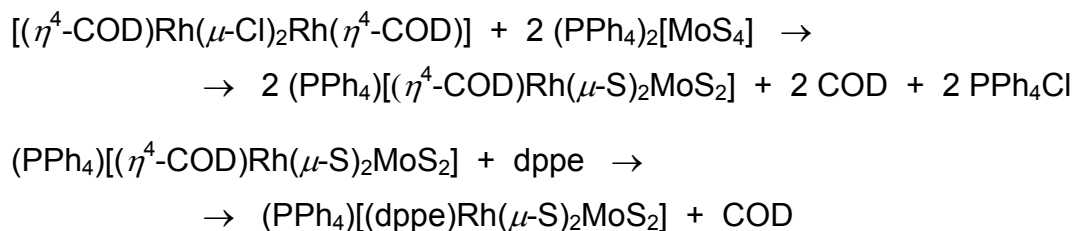
διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν 19,7 μL (0,08 mmol) $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$. Το διάλυμα που προέκυψε είχε κοκκινο-μωβ χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός κοκκινο-μωβ στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18°C . Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.2.7 $(\text{PPh}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$



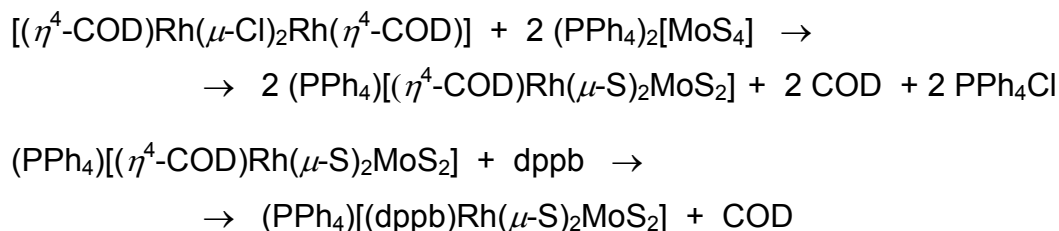
Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν με 5 mL ακετόνης 0,0159 g (0,04 mmol) *cis-dppen*. Το διάλυμα που προέκυψε είχε βυσσινί χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός βυσσινί στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18°C . Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.2.8 (PPh₄)[(dppe)Rh(μ-S)₂MoS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) (PPh₄)₂[MoS₄] σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν με 5 mL ακετόνης 0,0159 g (0,04 mmol) dppe. Το διάλυμα που προέκυψε είχε ανοιχτή μωβ χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός μωβ ανοιχτού στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18 °C. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

5.2.9 (PPh₄)[(dppb)Rh(μ-S)₂MoS₂]



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) [RhCl(COD)]₂ οπότε προέκυψε μετά από 10 min ανάδευσης κίτρινο διάλυμα. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο

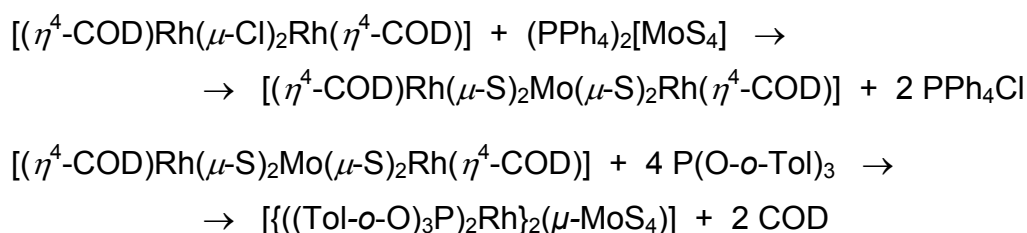
διάλυμα 0,0361 g (0,04 mmol) $(PPh_4)_2[MoS_4]$ σε 10 mL ακετονιτριλίου. Η χροιά του τελικού διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν ροζ. Κατόπιν, προστέθηκαν με 5 mL ακετόνης 0,0170 g (0,04 mmol) $dppb$. Το διάλυμα που προέκυψε είχε μωβ χροιά και αναδεύτηκε για ολοκλήρωση της αντίδρασης επί 1 h. Το τελικό διάλυμα συμπυκνώθηκε υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ελάχιστο όγκο (~2 mL) και προστέθηκαν σε αυτό 10 mL εξάνιου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός μωβ στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω $CaCl_2$.

5.3 Συνθέσεις Τριμεταλλικών Συμπλόκων του

Τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου

Όλες οι συνθέσεις είναι ποσοτικές, όπως προκύπτει από τη μέτρηση των φασμάτων UV-Vis και $^{31}P\{^1H\}$ NMR των μιγμάτων των αντιδράσεων.

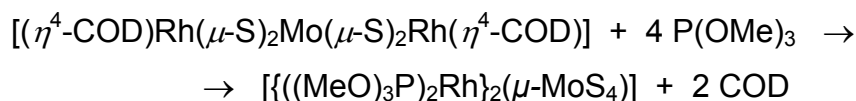
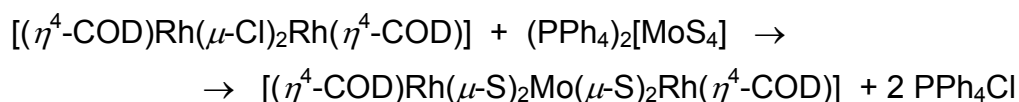
5.3.1 $[{\{(Tol-o-O)_3P\}_2Rh\}_2(\mu-MoS_4)]$



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[RhCl(COD)]_2$ και 0,0181 g (0,02 mmol) $(PPh_4)_2[MoS_4]$ οπότε προέκυψε λαμπερό μωβ διάλυμα. Μετά από ανάδευση 5 min, προστέθηκαν 0,0282 g (0,08 mmol) $P(O-o-Tol)_3$ με 5 mL ακετόνης. Η χροιά του διαλύματος έγινε πετρόλ και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε επί 30 min για ολοκλήρωση

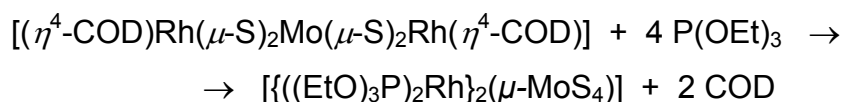
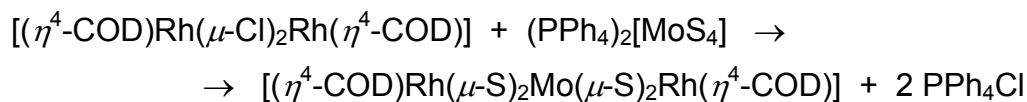
της αντίδρασης. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε στο μισό του όγκου και προστέθηκαν 20 mL εξάνιου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πετρόλ στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18°C . Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.3.2 $[\{((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ και 0,0181 g (0,02 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ οπότε προέκυψε λαμπερό μωβ διάλυμα. Μετά από ανάδευση 5 min προστέθηκαν 9,4 μL (0,08 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$. Η χροιά του διαλύματος έγινε πετρόλ και αναδεύτηκε επί 30 min για ολοκλήρωση της αντίδρασης. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε στο μισό του όγκου και προστέθηκαν 20 mL εξάνιου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πετρόλ στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18°C . Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

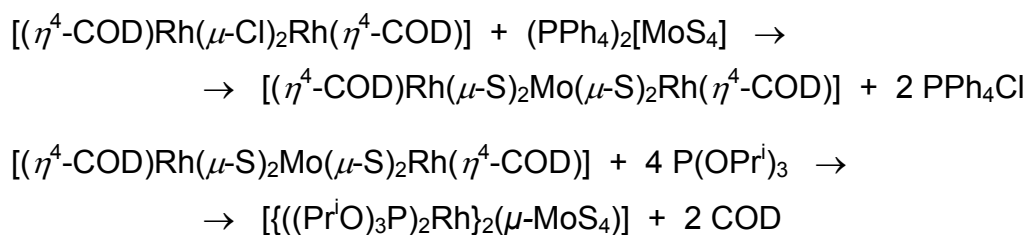
5.3.3 $[\{((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ και 0,0181 g (0,02 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ οπότε προέκυψε λαμπερό μωβ διάλυμα. Μετά από ανάδευση 5 min προστέθηκαν 13,7 μL (0,08 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$. Η χροιά του διαλύματος έγινε πετρόλ και αναδεύτηκε επί 30 min για ολοκλήρωση της αντίδρασης. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε στο μισό του όγκου και προστέθηκαν 20 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πετρόλ στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18°C . Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

Με στιβάδωση διαλύματος του συμπλόκου σε διχλωρομεθάνιο με εξάνιο παρελήφθησαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

5.3.4 $[\{((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν με 15 mL ακετόνης 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ και 0,0181 g (0,02 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ οπότε προέκυψε λαμπερό μωβ διάλυμα. Μετά από ανάδευση 5 min προστέθηκαν 19,7 μL (0,08 mmol) $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$. Η χροιά του διαλύματος έγινε πετρόλ και αναδεύτηκε επί 30 min για ολοκλήρωση της αντίδρασης. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε στο μισό του όγκου και προστέθηκαν 20 mL εξανίου με αποτέλεσμα την ποσοτική καταβύθιση ενός πετρόλ στερεού, η οποία ολοκληρώθηκε κατά την παραμονή του διαλύματος στους -18°C . Το στερεό παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με εξάνιο και ξηράνθηκε επί του ηθμού με διαβίβαση αέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. Βελτίωση της Μεθόδου Σύνθεσης του Διμεταλλικού Συμπλόκου (PPh₄)[(η^4 -COD)Rh(μ -S)₂MoS₂]

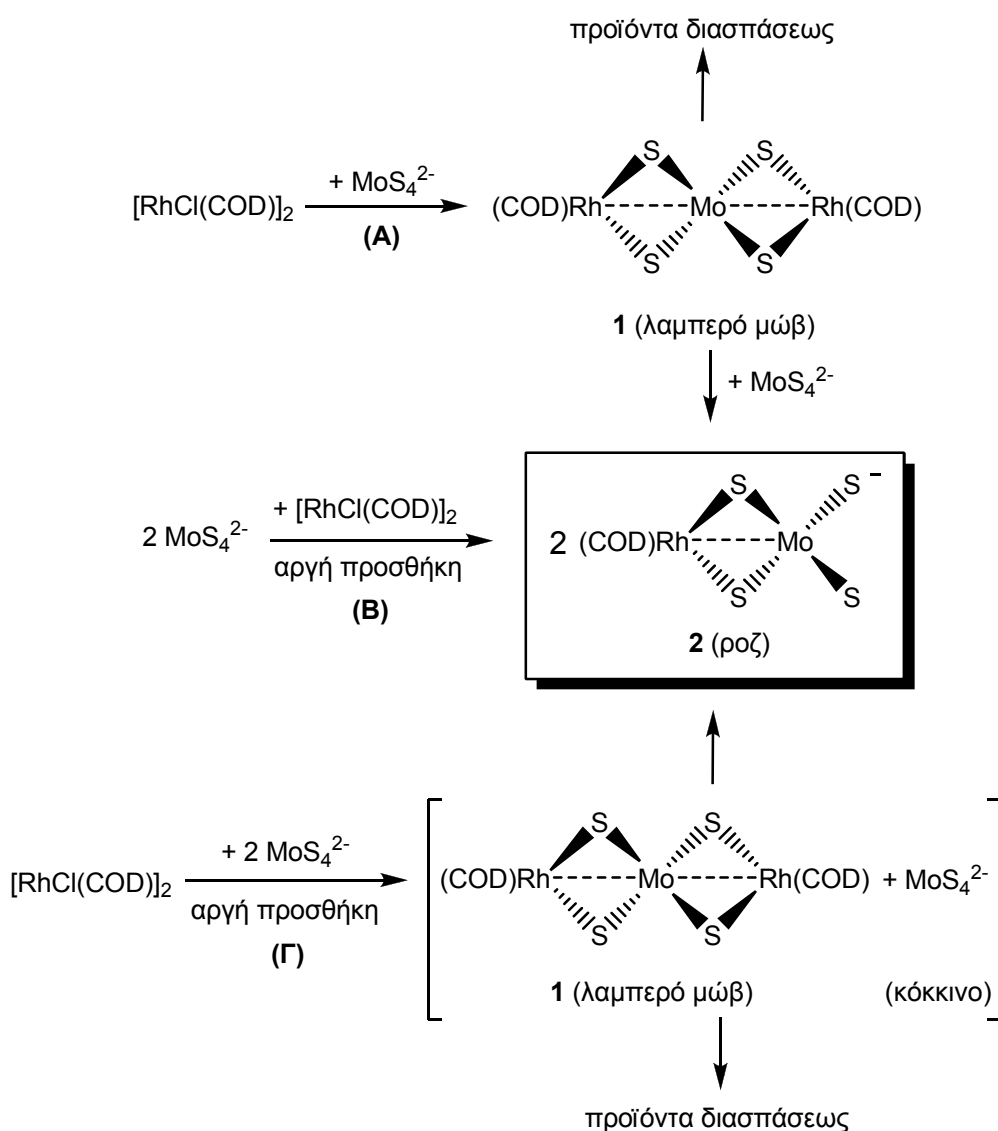
Επισημαίνεται ότι όλα τα σύμπλοκα της παρούσης εργασίας αλλά και όσα έχουν συντεθεί στο εργαστήριό μας μπορούν να παρασκευασθούν τόσο με (NEt₄)₂[MoS₄] όσο και με (PPh₄)₂[MoS₄] ως αρχικό αντιδραστήριο.

Η σύνθεση του διμεταλλικού συμπλόκου (PPh₄)[(η^4 -COD)Rh(μ -S)₂MoS₂] μπορεί να γίνει με αντίδραση του [Rh₂Cl₂(COD)₂] με MoS₄²⁻ είτε σε δύο διακριτά στάδια (Πορεία Α) είτε σε ένα (Πορεία Γ), όπως φαίνεται στο Σχήμα 16

Σύμφωνα με την αρχική σύνθεση του διμεταλλικού συμπλόκου (PPh₄)[(η^4 -COD)Rh(μ -S)₂MoS₂] από τον Ασημακόπουλο,[57] η αντίδραση έλαβε χώρα σε δύο διακριτά στάδια. Πρώτα πραγματοποιήθηκε η αντίδραση του (PPh₄)₂[MoS₄] (ή (NEt₄)₂[MoS₄]) με [RhCl(COD)]₂ σε διάλυμα ακετόνης με στοιχειομετρική αναλογία 1÷1 οπότε και σχηματίστηκε το τριμεταλλικό σύμπλοκο [(η^4 -COD)Rh(μ -S)₂Mo(μ -S)₂Rh(η^4 -COD)]. Εν συνεχεία προστέθηκε ένα ακόμα ισοδύναμο (PPh₄)₂[MoS₄] (ή (NEt₄)₂[MoS₄]) οπότε και σχηματίστηκε το διμεταλλικό σύμπλοκο (PPh₄)[(η^4 -COD)Rh(μ -S)₂MoS₂] (Πορεία Α Σχήμα 16).

Η μέτρηση του φάσματος UV-Vis του μίγματος της αντίδρασης έδειξε συστηματικά μία απρόσμενη ελαφρά ανύψωση της γραμμή βάσης (baseline) του φάσματος, που θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία ενός αιωρούμενου στερεού σε λεπτό διαμερισμό. Αυτό επιβεβαιώθηκε με την εναπόθεση μικρής ποσότητας σκουρόχρωμου στερεού κατά την παραμονή του μίγματος της αντίδρασης χωρίς ανάδευση για περίπου 1 h.

Η σύνθεση του $(PPh_4)[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$, σε ένα στάδιο, με την αντίδραση του $[RhCl(COD)]_2$ και MoS_4^{2-} σε διάλυμα ακετόνης με στοιχειομετρική αναλογία 1÷2, έδωσε επίσης το ίδιο αποτέλεσμα. Θεωρήσαμε ότι ο σχηματισμός του παραπροϊόντος θα μπορούσε να οφείλεται σε αποικοδόμηση του σχετικά ασταθούς συμπλόκου $[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(\eta^4-COD)]$.



Σχήμα 16. Σύνοψη των συνθετικών πορειών που οδηγούν στο σχηματισμό του συμπλόκου $[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$.

Λόγω του ότι τα αρχικά αντιδραστήρια $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}_4]$ και $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$, είναι ελάχιστα διαλυτά σε ακετόνη, δοκιμάσαμε μια διαφορετική προσέγγιση της σύνθεσης. Αρχικά διαλύθηκε το $(\text{PPh}_4)_2[\text{MoS}_4]$ (ή $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoS}_4]$) σε ακετονιτρίλιο, ενώ το σύμπλοκο $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ διαλύθηκε χωριστά σε ακετόνη. Κατόπιν, προστέθηκε στάγδην το ένα διάλυμα στο άλλο. Το στάδιο της αργής προσθήκης είναι κρίσιμο και περιγράφεται παρακάτω.

Η σύνθεση του $(\text{PPh}_4)[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα κατά το οποίο η πειραματική διαδικασία καθορίζει αυστηρά τα προϊόντα και τα παραπροϊόντα της αντίδρασης.[103] Σε αυτή την περίπτωση, τόσο η ταχύτητα, όσο και η αλληλουχία της ανάμιξης των αντιδρώντων, είναι άκρως σημαντική.

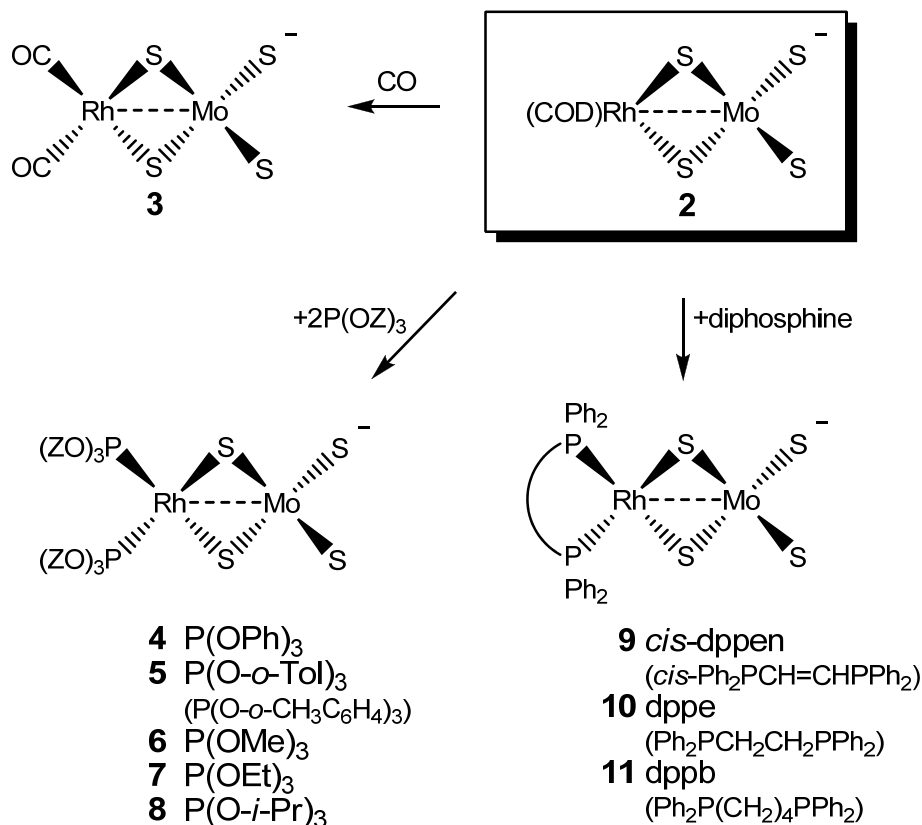
Κατά την αργή προσθήκη του διαλύματος των τετραθειομολυβδαινικών στο διάλυμα του ροδίου το χρώμα του μίγματος της αντίδρασης έγινε πρώτα κοκκινωπό-μωβ, ένδειξη του σχηματισμού τόσο του τριμεταλλικού συμπλόκου $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]$ (μωβ) όσο και της παρουσίας ελεύθερων MoS_4^{2-} (κόκκινο), και στη συνέχεια μετατράπηκε σταδιακά σε ροζ (Πορεία Γ, Σχήμα 16). Ο σχηματισμός όμως μιας μικρής ποσότητας του σκουρόχρωμου στερεού παραπροϊόντος κατέστησε και αυτή τη διαδικασία πάλι ανεπαρκή.

Τέλος, η ποσοτική σύνθεση του $(\text{PPh}_4)[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ επιτεύχθηκε με την αργή προσθήκη του διαλύματος του ροδίου στο διάλυμα των τετραθειομολυβδαινικών και είχε ως αποτέλεσμα την άμεση αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε ροζ, χωρίς τον σχηματισμό οποιουδήποτε παραπροϊόντος (Πορεία Β, Σχήμα 16).

Φαίνεται ότι ακολουθώντας αυτή την πορεία, το ενδιάμεσο ασταθές σύμπλοκο $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]$ μόλις σχηματιστεί αντιδρά αμέσως με τα ευρισκόμενα σε περίσσεια MoS_4^{2-} , έτσι ώστε η συγκέντρωση του $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]$ στο μίγμα της αντίδρασης να είναι πρακτικά αμελητέα.

Η ολοκλήρωση της αντίδρασης επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis (πλήρης εξαφάνιση της κορυφής στα 472 nm (ϵ_{max} 14600) των MoS_4^{2-}

[26]) και με μετρήσεις ESI-MS των μειγμάτων της αντίδρασης. Το σύμπλοκο $(PPh_4)[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ είναι ένα χρήσιμο αντιδραστήριο για την παρασκευή πολλών άλλων συμπλόκων (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Μερικές αντιδράσεις του διμεταλλικού συμπλόκου $[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$

Η ίδια αυτή μέθοδος σύνθεσης ακολουθήθηκε και για το αντίστοιχο διμεταλλικό σύμπλοκο με βολφράμιο $(PPh_4)[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]$ με την ίδια επιτυχή έκβαση.

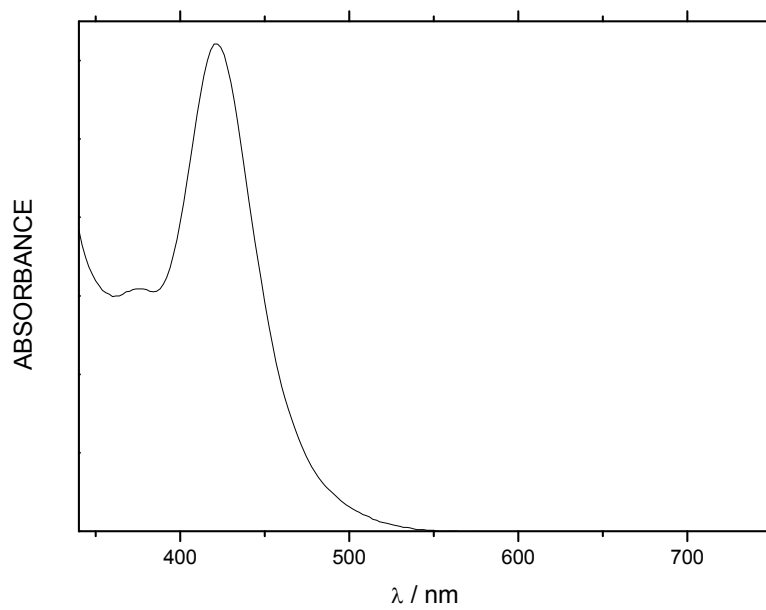
6.2 Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους

6.2.1 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραματοροδίου

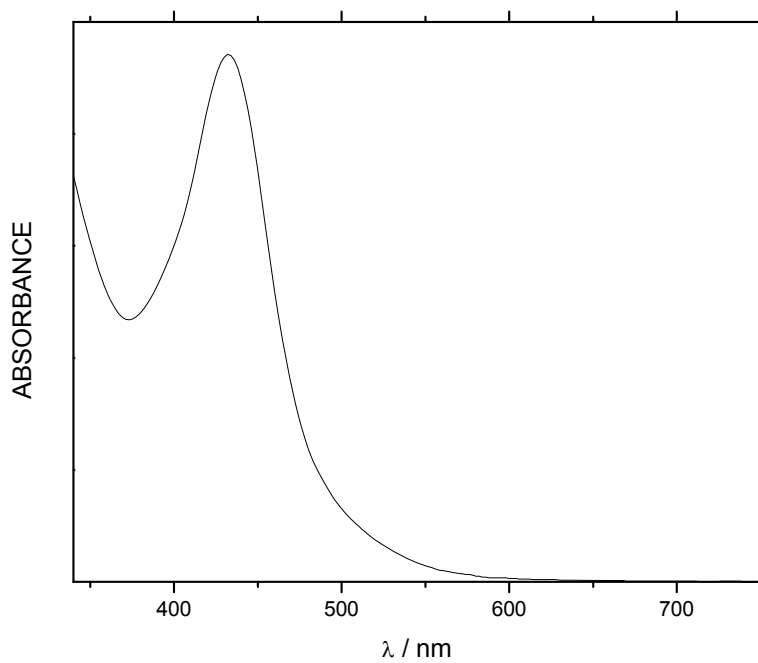
Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων του τετραθειοβολφραματοροδίου αποτελούνται από μία έντονη ($\epsilon_{\max} \sim 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) και καλά αναλυμένη ταινία στην ορατή περιοχή όπως φαίνεται στα Σχήματα 18 έως 23. Όπως θα δειχθεί στην συνέχεια (Υποκεφάλαιο 8.2) η ταινία αυτή αποδίδεται στην επιτρεπτή από τον Κανόνα του Spin μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$.

Πίνακας 8: Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{PPh}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (διαλύτης CH_2Cl_2).

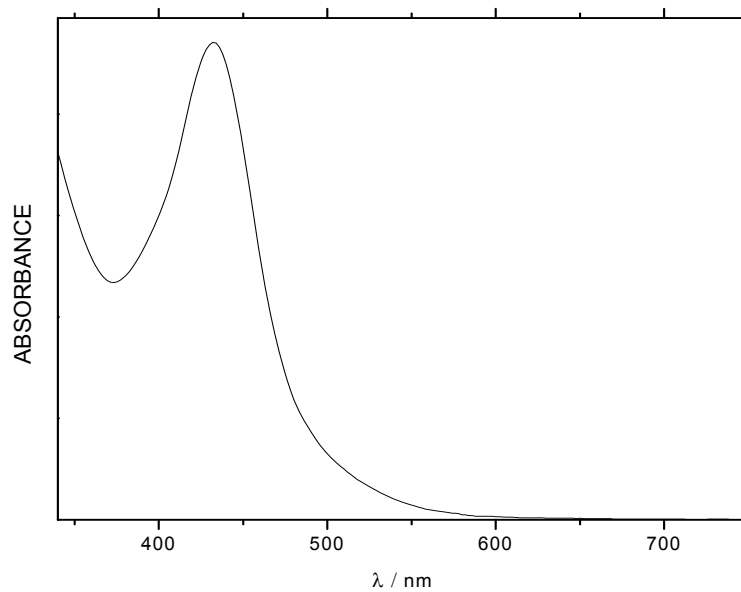
Σύμπλοκο	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ λ_{\max}/nm
$(\text{PPh}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	421
$(\text{PPh}_4)[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	430
$(\text{PPh}_4)[((\text{Tol-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	432
$(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	438
$(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	450
$(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	458



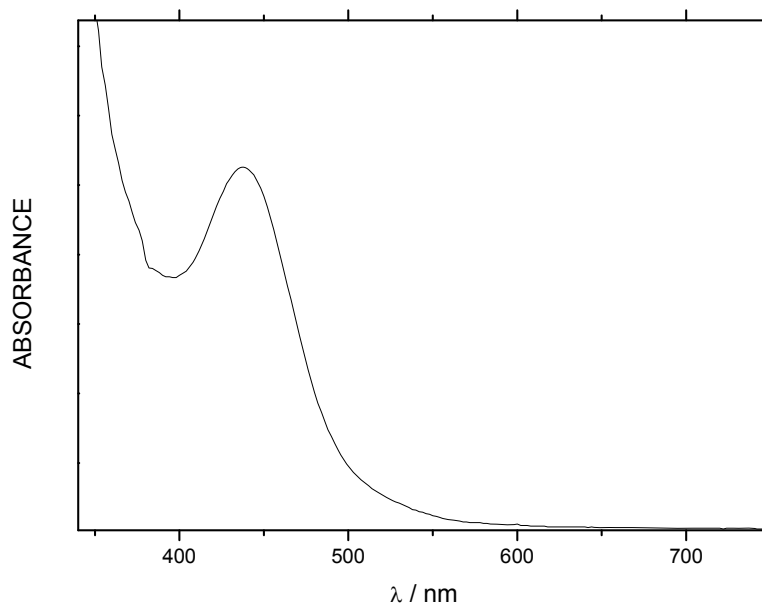
Σχήμα 18: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



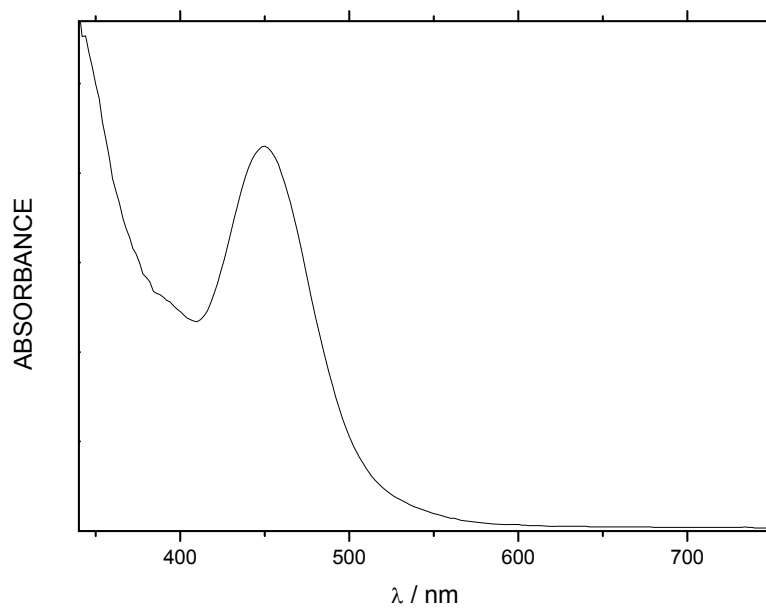
Σχήμα 19: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



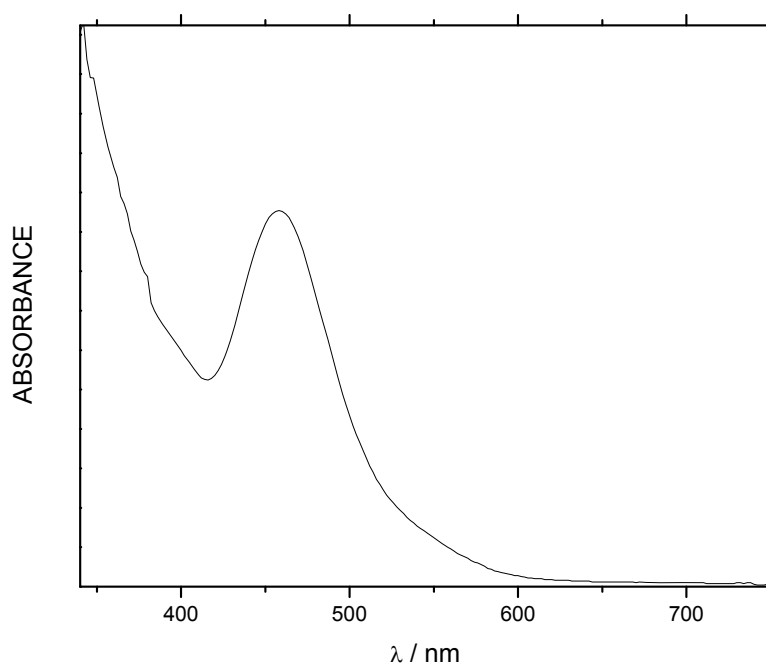
Σχήμα 20: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 21: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 22: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



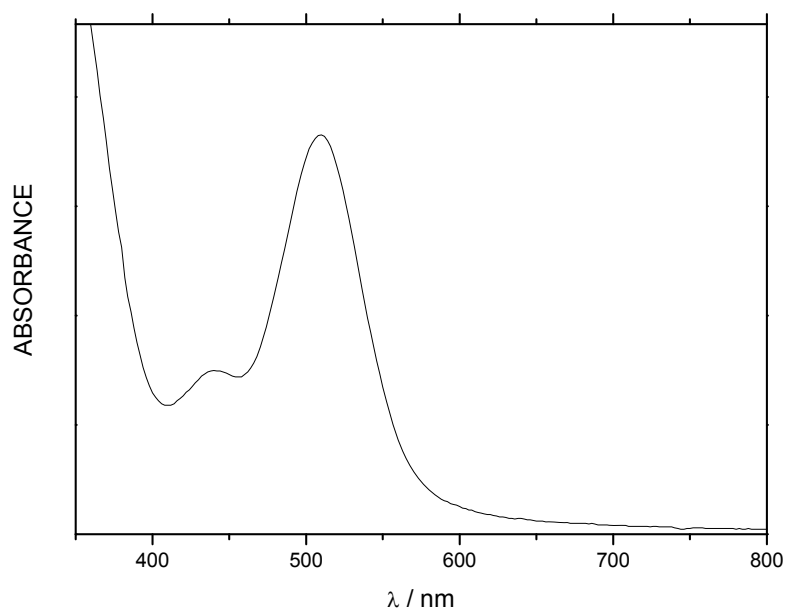
Σχήμα 23: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.

6.2.2 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου

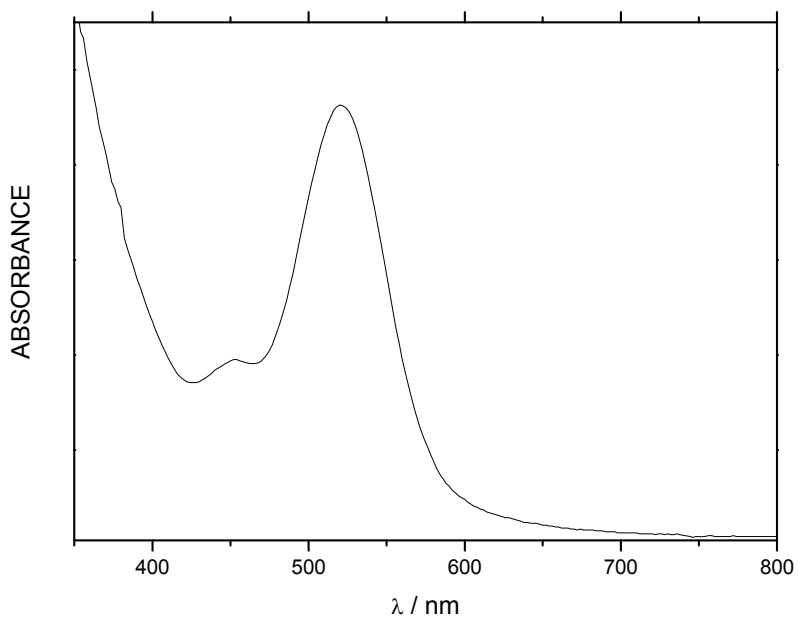
Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου, $[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$, αποτελούνται από μία έντονη ($\epsilon_{max} \sim 10^3$) και καλά αναλυμένη ταινία στην ορατή περιοχή και δύο ώμους σε μικρότερα μήκη κύματος όπως φαίνεται στα Σχήματα 24 έως 32. Η χαρακτηριστική αυτή μορφή όλων των φασμάτων υποδηλώνει ότι τα φάσματα UV-Vis μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαγνωστικό κριτήριο για το σχηματισμό συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου. Όπως έχει δειχθεί [61,71] η ταινία αυτή αποδίδεται στην επιτρεπτή από τον Κανόνα του Spin μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(Rh \rightarrow Mo)$.

Πίνακας 9: Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ (διαλύτης CH_2Cl_2).

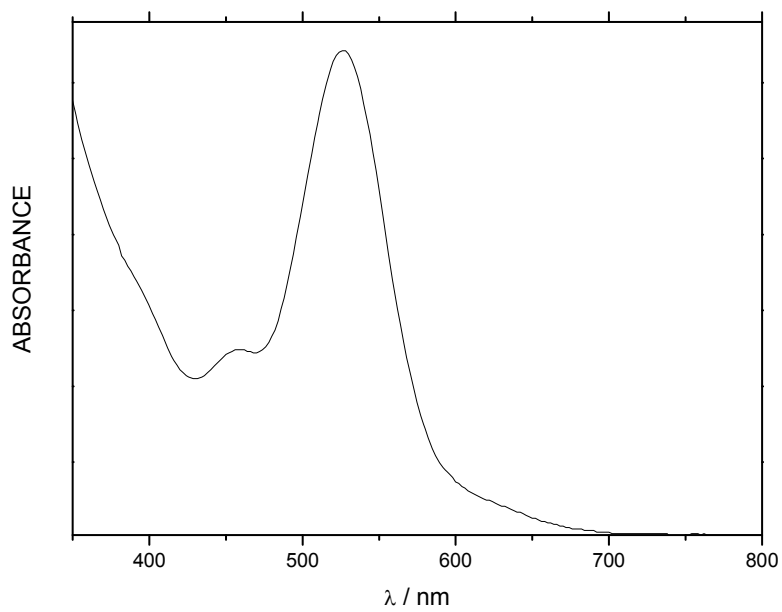
Σύμπλοκο	$\nu(Rh \rightarrow Mo)$
	λ_{max}/nm ($\epsilon_{max} / L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
$(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	508 (5650)
$(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	524 (5340)
$(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	527 (5250)
$(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	542 (4560)
$(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	551 (4570)
$(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	557 (4860)
$(PPh_4)[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	563 (5250)
$(PPh_4)[(dppe)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	576 (4970)
$(PPh_4)[(dppb)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	571 (5710)



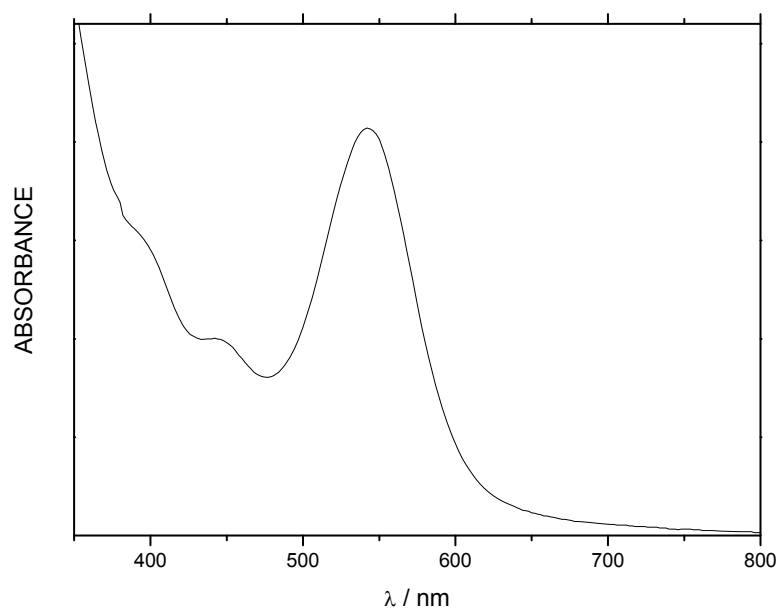
Σχήμα 24: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



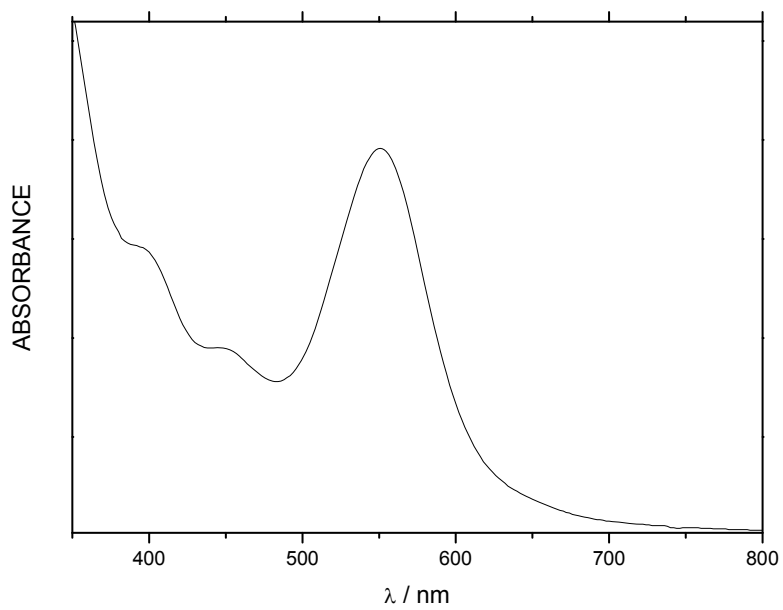
Σχήμα 25: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



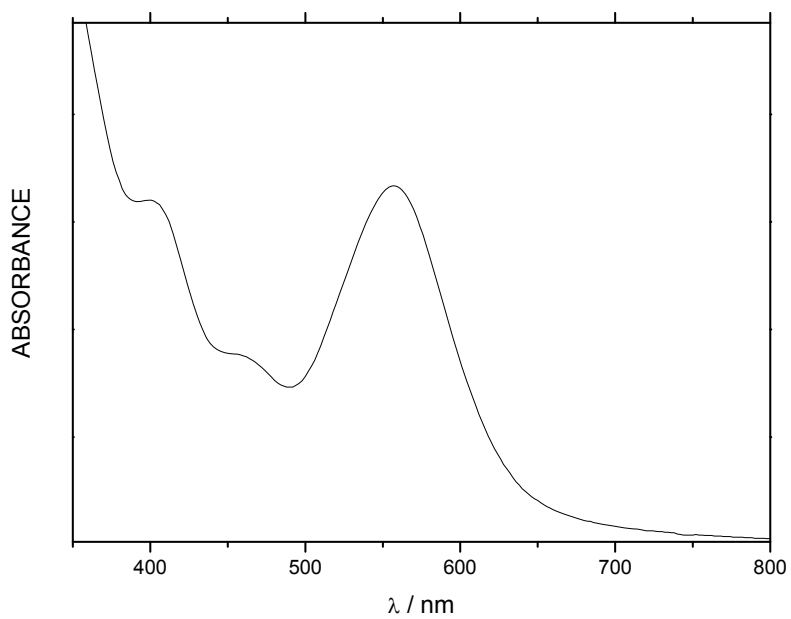
Σχήμα 26: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



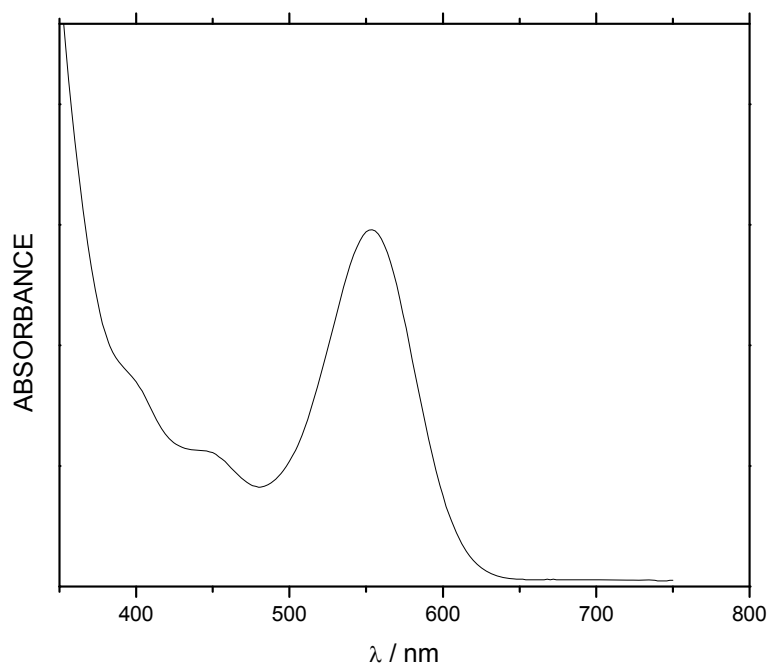
Σχήμα 27: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



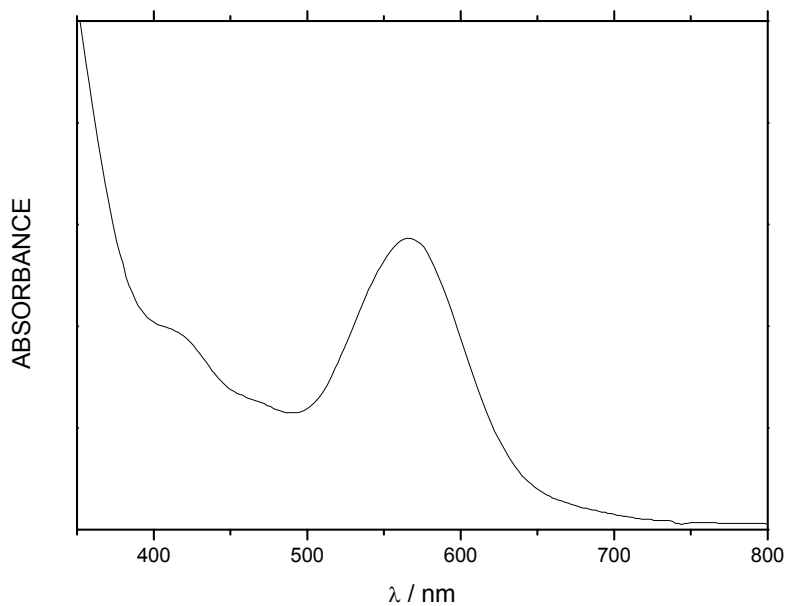
Σχήμα 28: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



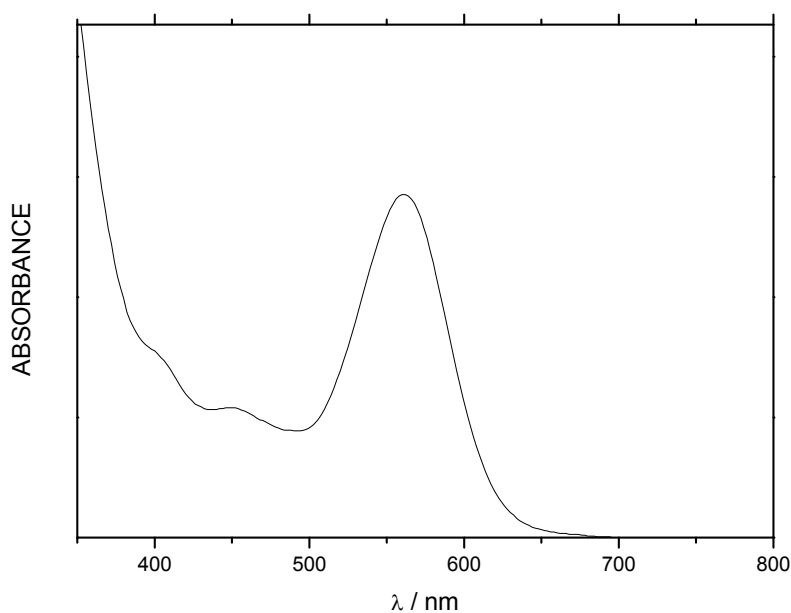
Σχήμα 29: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 30: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο



Σχήμα 31: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(dppe)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο



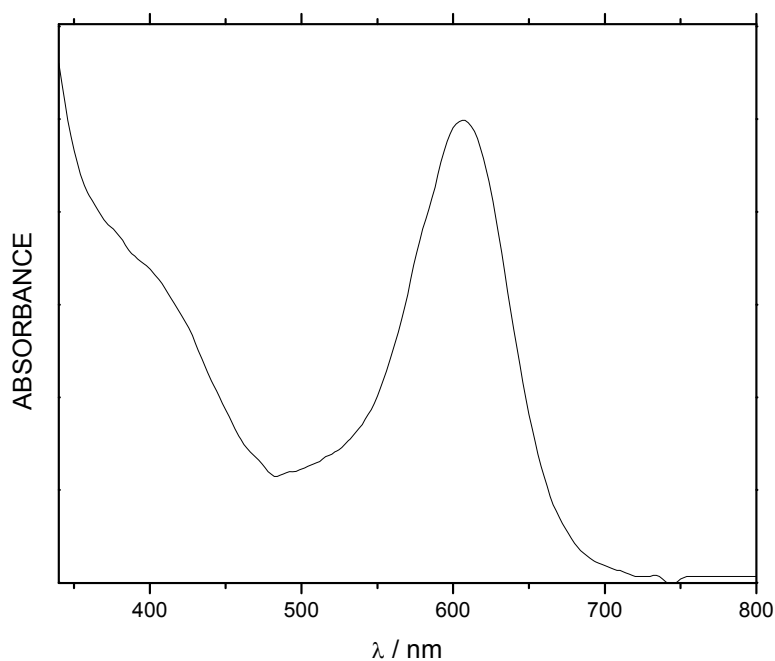
Σχήμα 32: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $(PPh_4)[(dppb)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.

6.2.3 Τριμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου

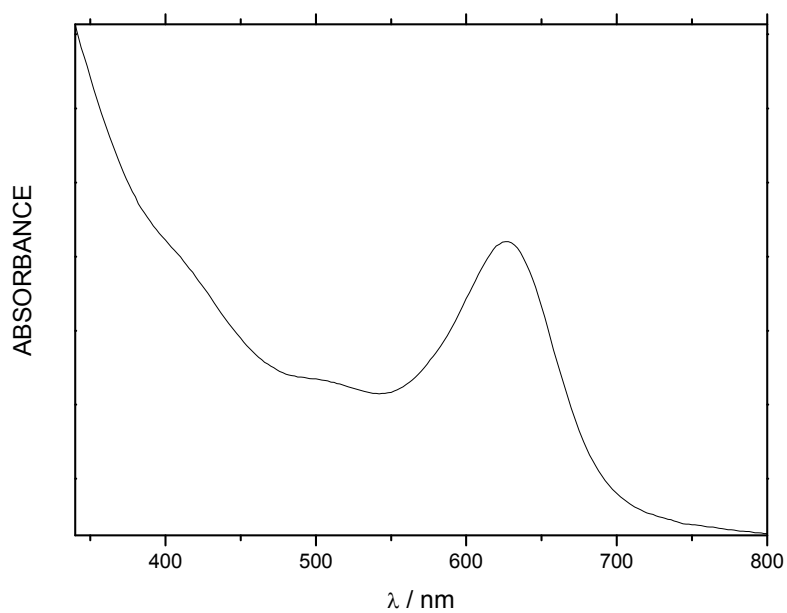
Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου αποτελούνται από μία καλά αναλυμένη ταινία στην ορατή περιοχή και δύο ώμους σε μικρότερα μήκη κύματος, όπως φαίνεται στα Σχήματα 33 έως 36. Η χαρακτηριστική αυτή μορφή όλων των φασμάτων υποδηλώνει ότι τα φάσματα UV-Vis μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαγνωστικό κριτήριο για το σχηματισμό συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου. Όπως έχει δειχθεί, η ταινία αυτή αποδίδεται στην επιτρεπτή από τον Κανόνα του Spin μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(Rh \rightarrow Mo)$. [61,70]

Πίνακας 10: Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(PPh_4)[\{L_2Rh\}_2(\mu-MoS_4)]$ (διαλύτης CH_2Cl_2).

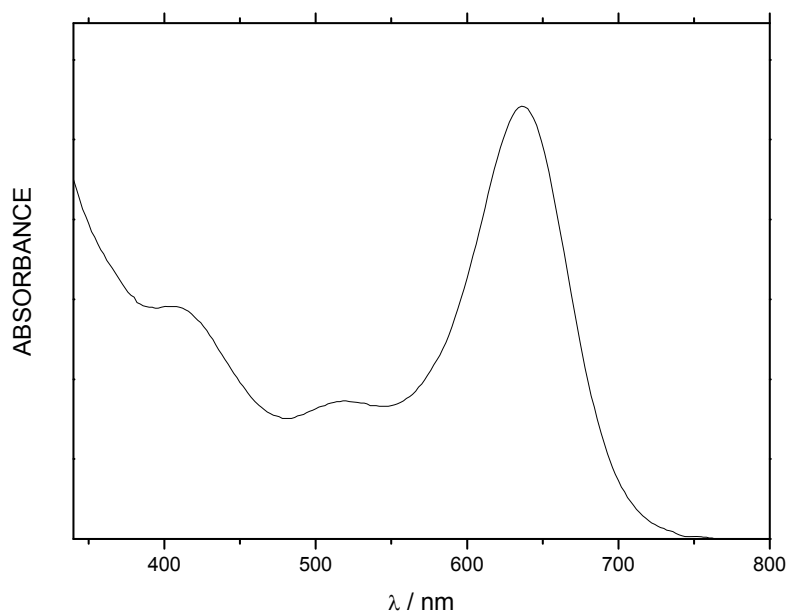
Σύμπλοκο	$\nu(Rh \rightarrow W)$ λ_{max}/nm
$[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OPh)_3)_2]$	604
$[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(O-o-Tol)_3)_2]$	606
$[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$	628
$[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OEt)_3)_2]$	636
$[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OPr^i)_3)_2]$	649
$[(Ph_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(PPh_3)_2]$	671



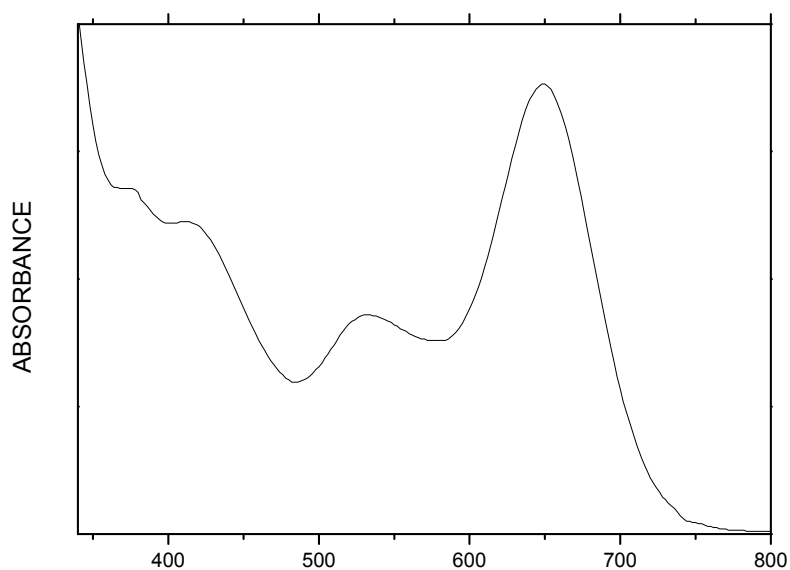
Σχήμα 33: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(O-o-Tol)_3)_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 34: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 35: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[(\text{EtO})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 36: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του συμπλόκου $[(Pr^iO)_3P]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(O^iPr)_3)_2$ σε διχλωρομεθάνιο.

6.3 Φασματοσκοπία ^{31}P NMR

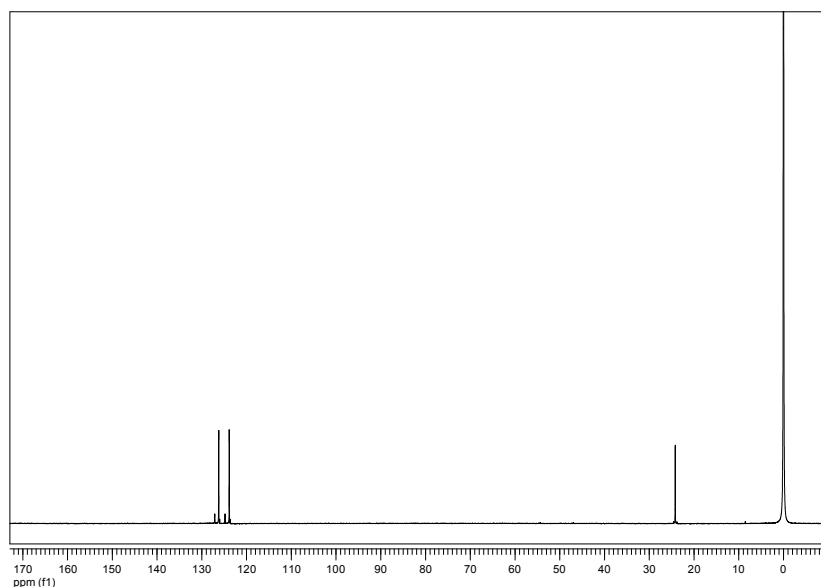
6.3.1 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραματοροδίου

Τα φάσματα ^{31}P NMR των συμπλόκων αποτελούνται από μια διπλή (*d*) χαρακτηριστική των ισοδύναμων πυρήνων φωσφόρου στο διάλυμα. Στον Πίνακα 4 συνοψίζονται τα ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειοβολφραματοροδίου που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία.

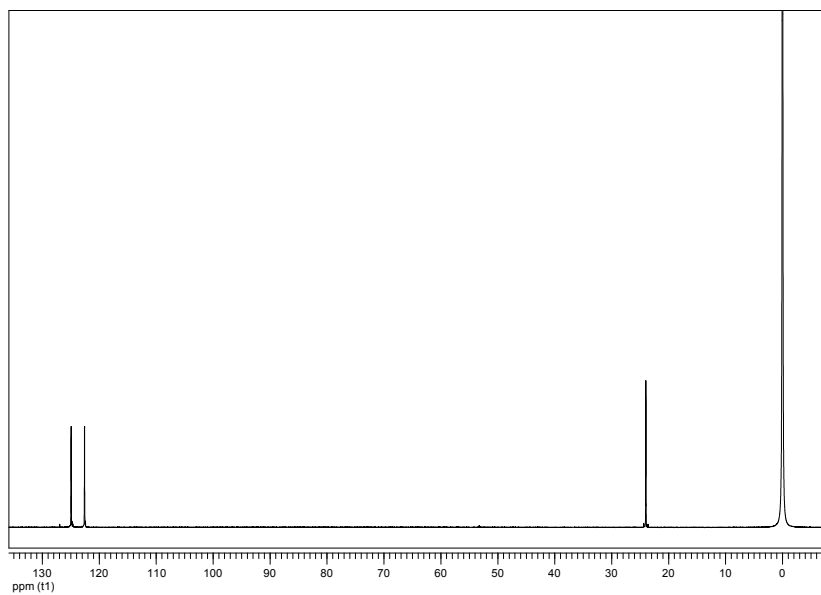
Πίνακας 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειοβολφραματοροδίου (διαλύτης: ακετόνη-d6).

Σύμπλοκο	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm}^a$	$^1J_{\text{Rh-P}}/\text{Hz}$
$(\text{PPh}_4)[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	125,05	-5,46	284,8
$(\text{PPh}_4)[((\text{Tot-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	123,98	-9,08	286,0
$(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	149,35	7,54	263,1
$(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	143,86	4,06	261,2
$(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$	142,40	1,97	262,2

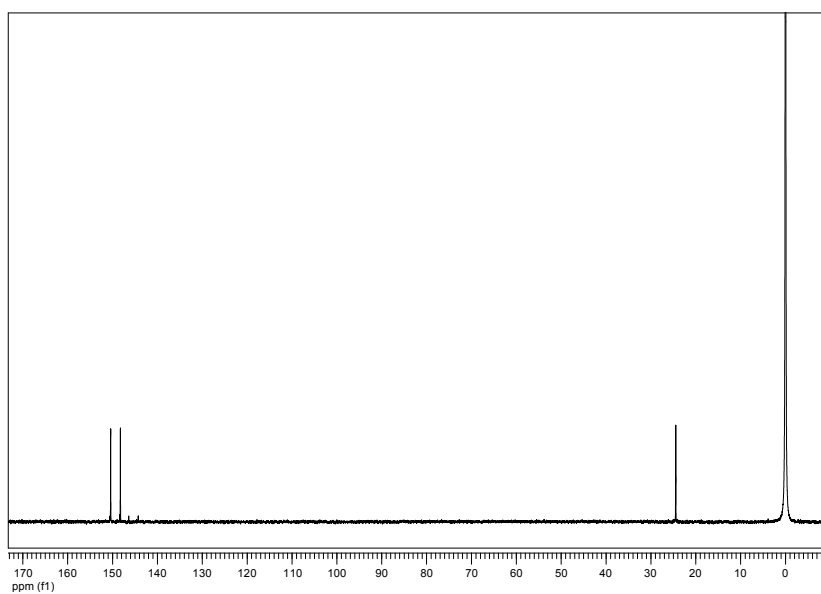
α. $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{συμπλόκου}} - \delta(\text{P})_{\text{ελεύθερου υποκαταστάτη}}$



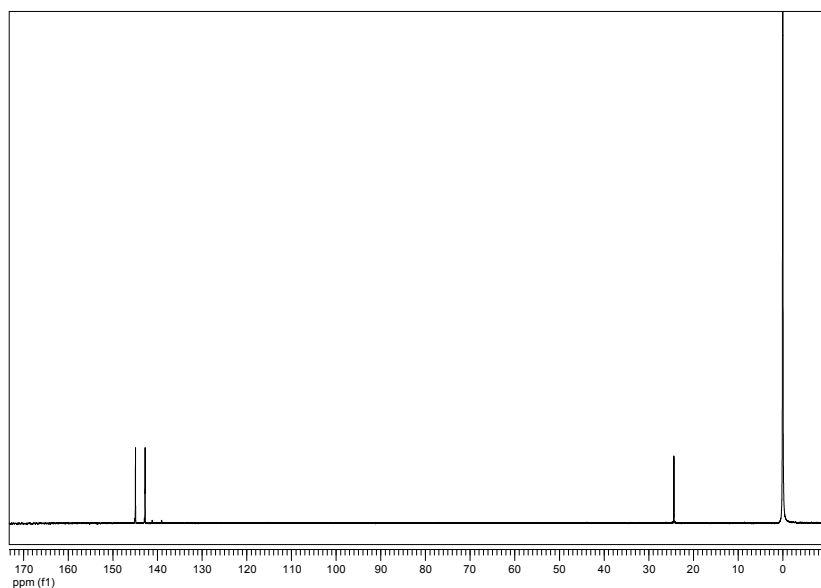
Σχήμα 37: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε ακετόνη-d6.



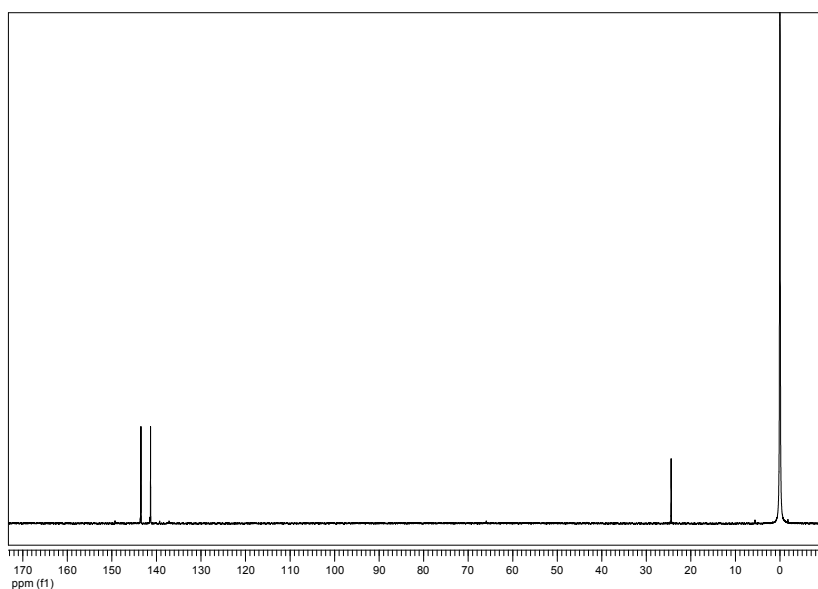
Σχήμα 38: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Tol-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε σε ακετόνη-d6.



Σχήμα 39: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε σε ακετόνη-d6.



Σχήμα 40: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε ακετόνη-d6.



Σχήμα 41: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ σε ακετόνη-d6.

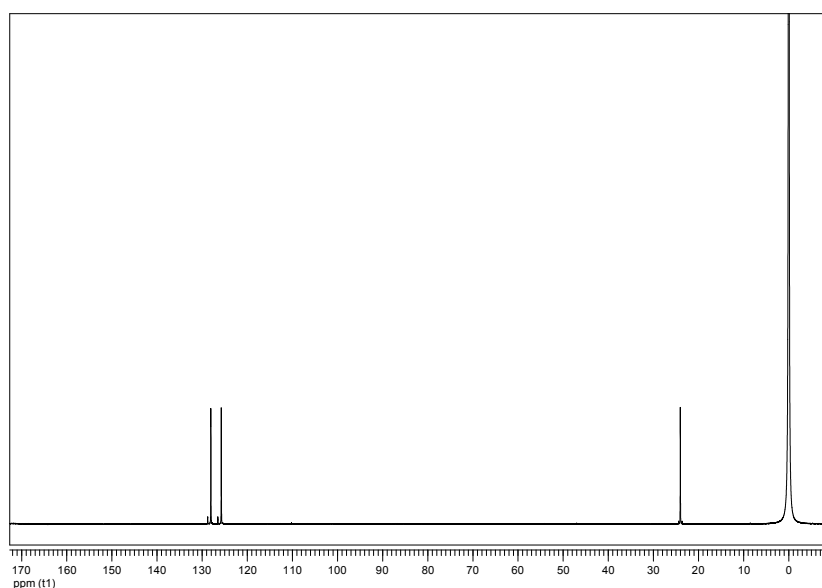
6.3.2 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινοροδίου

Τα φάσματα ^{31}P NMR των συμπλόκων αποτελούνται από μια διπλή (*d*) χαρακτηριστική των ισοδύναμων πυρήνων φωσφόρου στο διάλυμα. Τα σύμπλοκα ήταν διαλυτά στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (ακετόνη). Στον Πίνακα 12 συνοψίζονται τα ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινοροδίου που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία.

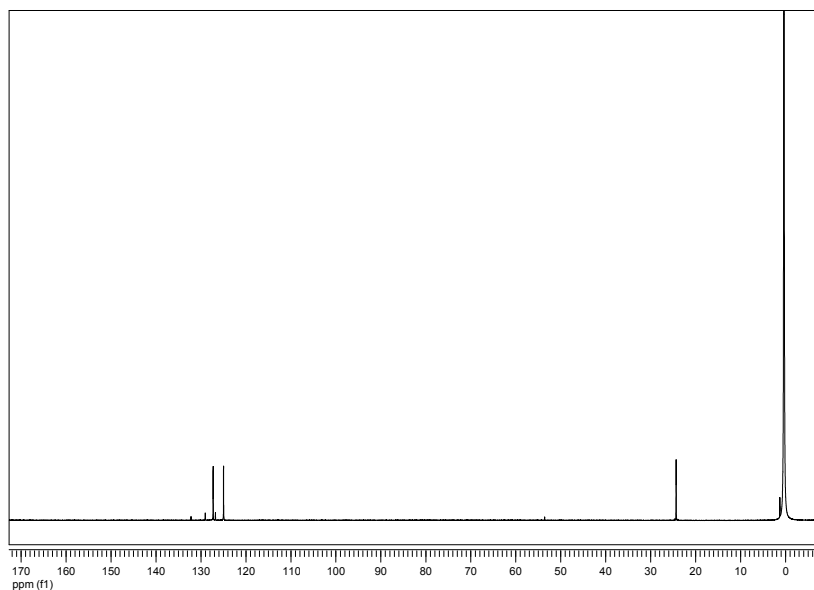
Πίνακας 12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινοροδίου (διαλύτης: ακετόνη/ακετόνη- d_6).

Σύμπλοκο	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm}^{\alpha}$	$^1J_{\text{Rh-P}}/\text{Hz}$
$(\text{PPh}_4)[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$	127,67	-2,84	281,9
$(\text{PPh}_4)[((\text{Tot-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$	126,23	-6,83	283,2
$(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$	150,46	8,65	258,0
$(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$	144,98	5,18	256,1
$(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$	142,47	2,04	256,6

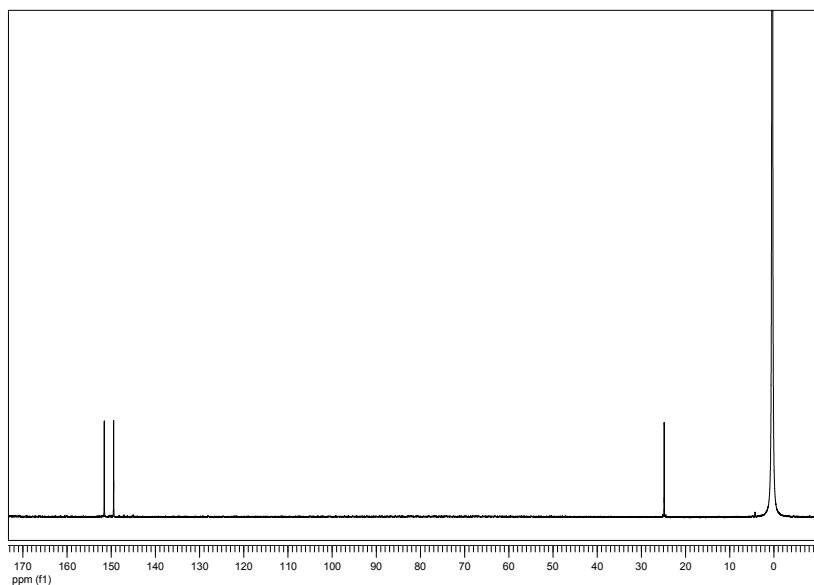
$\alpha. \Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{συμπλόκου}} - \delta(\text{P})_{\text{ελεύθερου υποκαταστάτη}}$



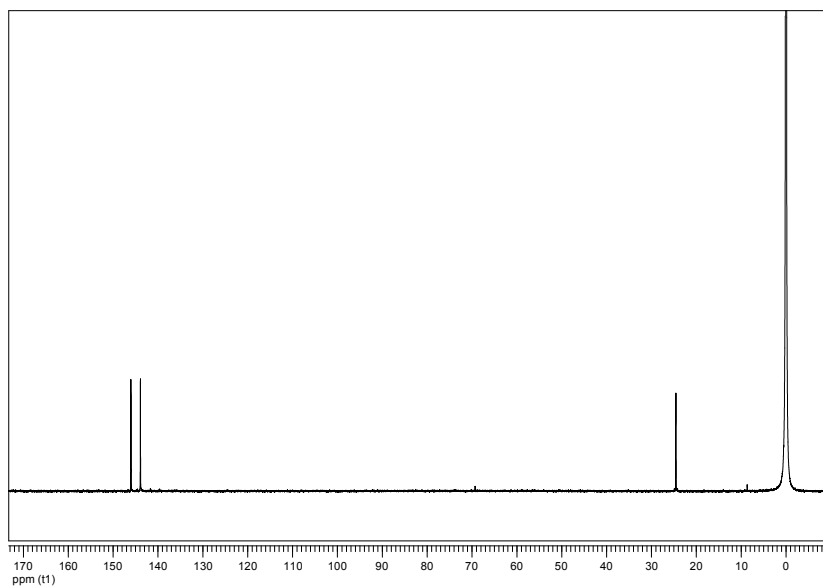
Σχήμα 42: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη- d_6 .



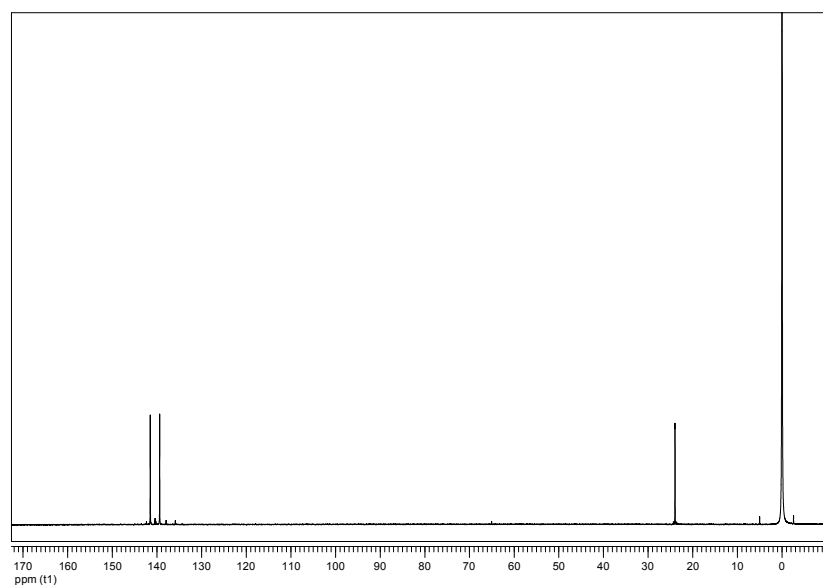
Σχήμα 43: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Tol-o-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη- d_6 .



Σχήμα 44: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη- d_6 .



Σχήμα 45: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη-d6.



Σχήμα 46: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $(\text{PPh}_4)[((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ σε ακετόνη-d6.

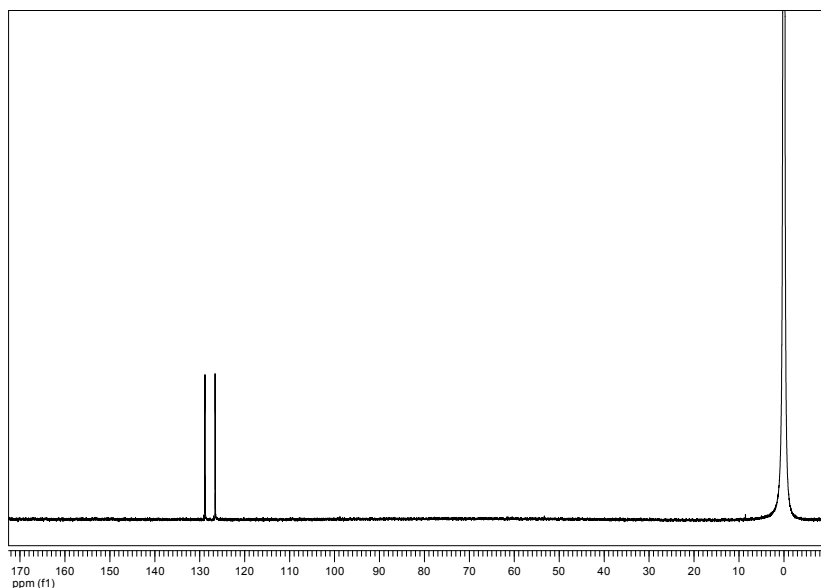
6.3.3 Τριμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου

Τα φάσματα ^{31}P NMR των συμπλόκων αποτελούνται από μια διπλή (d) χαρακτηριστική των ισοδύναμων πυρήνων φωσφόρου στο διάλυμα. Τα σύμπλοκα ήταν διαλυτά στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (ακετόνη). Στον Πίνακα 13 συνοψίζονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία καθώς και δυο ακόμα συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου, αυτών με $\text{P}(\text{OPh})_3$ και PPh_3 που έχουν παρασκευασθεί παλαιότερα στο εργαστήριο μας.

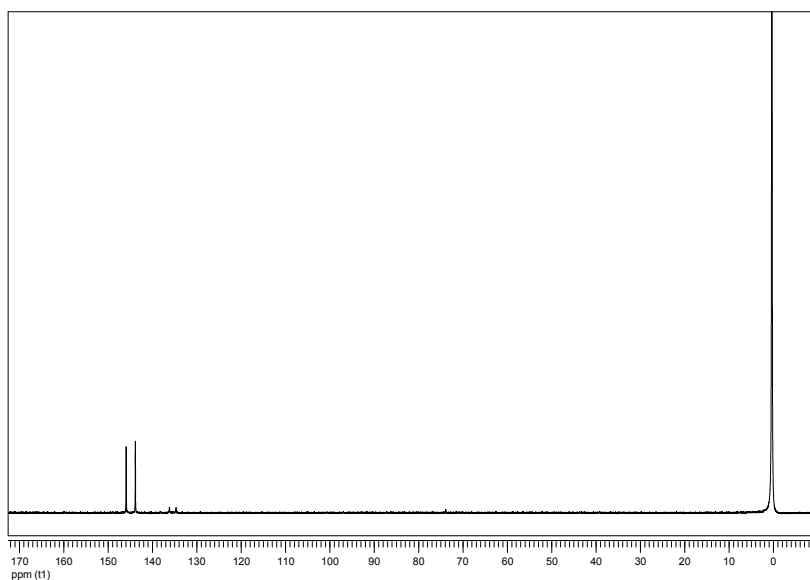
Πίνακας 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των τριμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου (διαλύτης: ακετόνη- d_6).

Σύμπλοκο	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm}^a$	$^1J_{\text{Rh-P}}/\text{Hz}$
$[\{((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$	128,29	-5,64	273,1
$[\{((\text{Tot-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$	128,66	-9,08	275,8
$[\{((\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$	145,99	7,54	252,1
$[\{((\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$	140,62	4,06	250,2
$[\{((\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$	137,81	-2,62	251,8
$[\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$	43,5	48,44	169,7

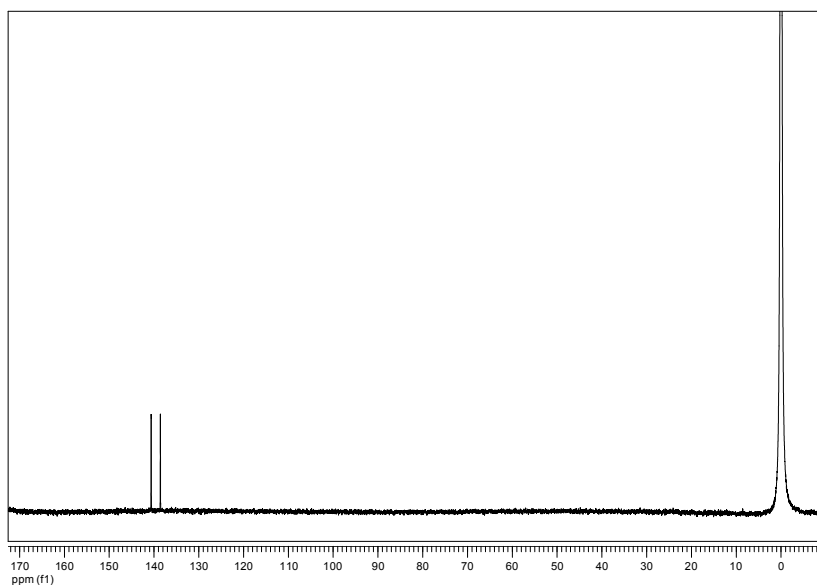
α . $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{συμπλόκου}} - \delta(\text{P})_{\text{ελεύθερου υποκαταστάτη}}$



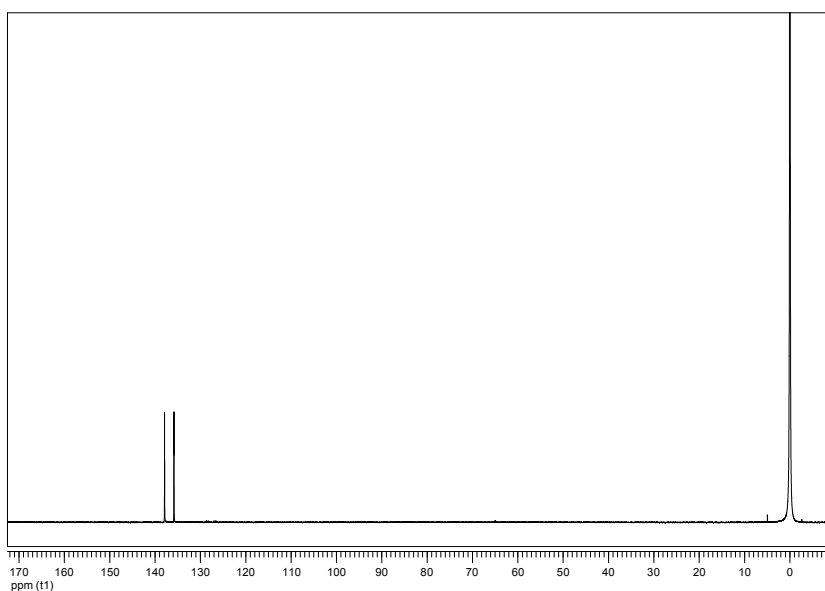
Σχήμα 47: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[(\text{ToI-}o\text{-O})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{O-}o\text{-ToI})_3)_2]$ σε ακετόνη-d6.



Σχήμα 48: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ σε ακετόνη-d6.



Σχήμα 49: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[(\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$ σε ακετόνη- d_6 .



Σχήμα 50: Φάσμα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR του συμπλόκου $[(\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2]$ σε ακετόνη- d_6 .

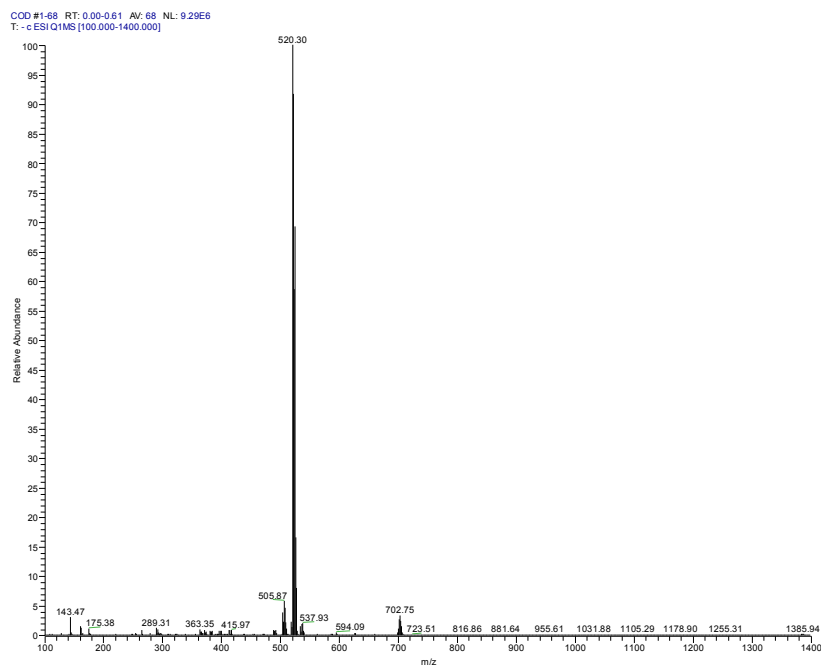
6.4 Μετρήσεις ESI-MS

6.4.1 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραμοροδίου

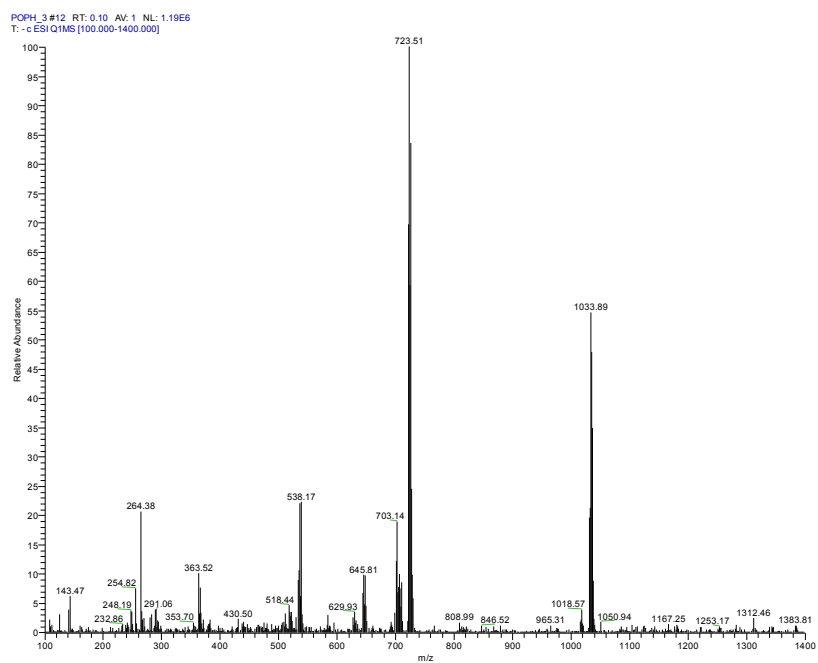
Μετρήθηκαν τα φάσματα ESI-MS των ανιοντικών συμπλόκων του τύπου $[L_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$ σε διαλύματα των αντίστοιχων ιοντικών ενώσεων με PPh_4^+ σε ακετονιτρίλιο. Στον Πίνακα 14 συνοψίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Βρέθηκε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών M_r . Μόνο στις περιπτώσεις των συμπλόκων $[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$ και $[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$ παρατηρήθηκε ότι αποσπάται σχετικά εύκολα ο ένας από τους δυο φωσφίτες, όπως φαίνεται στα Σχήματα 52 και 53

Πίνακας 14: ESI-MS (negative ionization mode) των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειοβολφραμοροδίου (διαλύτης: ακετονιτρίλιο)

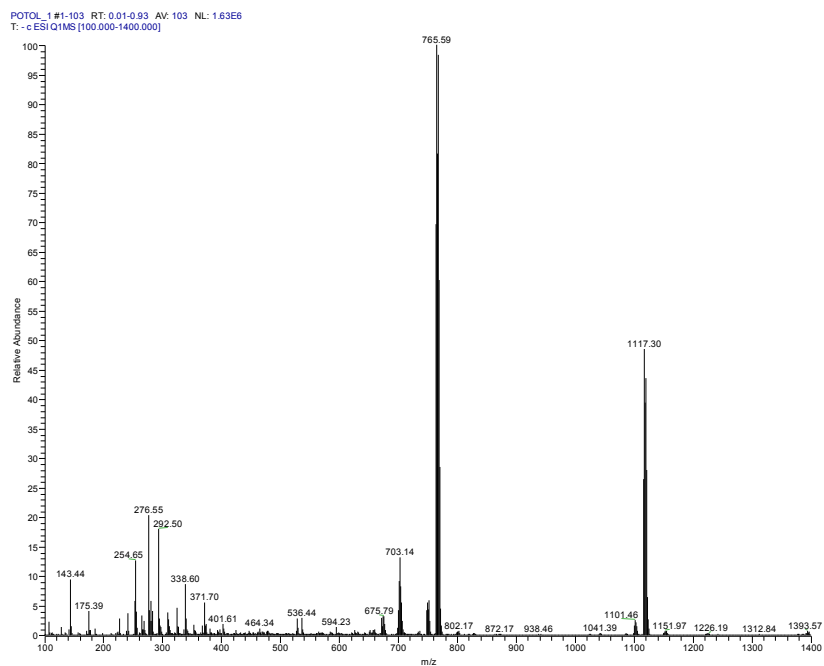
Τύπος Ανιοντικού Συμπλόκου	ΜΤ	M_r Θεωρητικό	M_r Πειραματικό
$[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$	$C_8H_{12}RhWS_4$	522,83863	520,30
$[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$	$C_{36}H_{30}O_6P_2RhWS_4$	1034,89650	1033,89
$[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$	$C_{42}H_{42}O_6P_2RhWS_4$	1118,99039	1117,30
$[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$	$C_6H_{18}O_6P_2RhWS_4$	662,80260	661,58
$[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$	$C_{12}H_{30}O_6P_2RhWS_4$	746,89650	745,63
$[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$	$C_{18}H_{42}O_6P_2RhWS_4$	830,99039	829,67



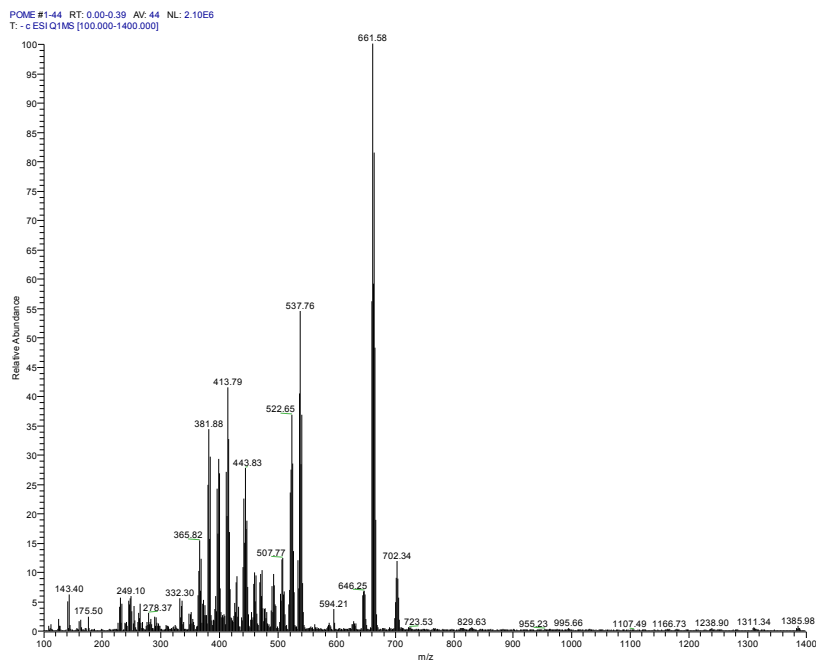
Σχήμα 51: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{COD})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



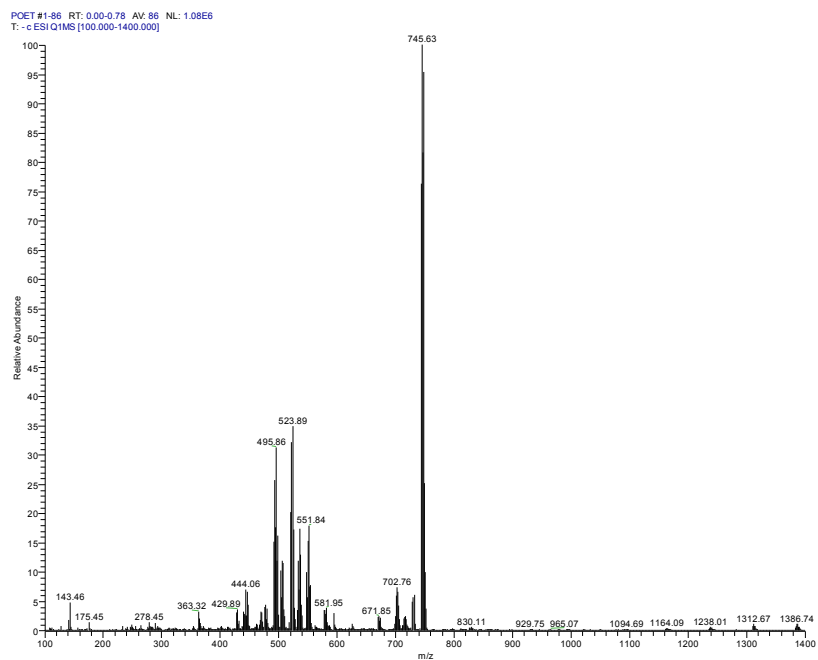
Σχήμα 52: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



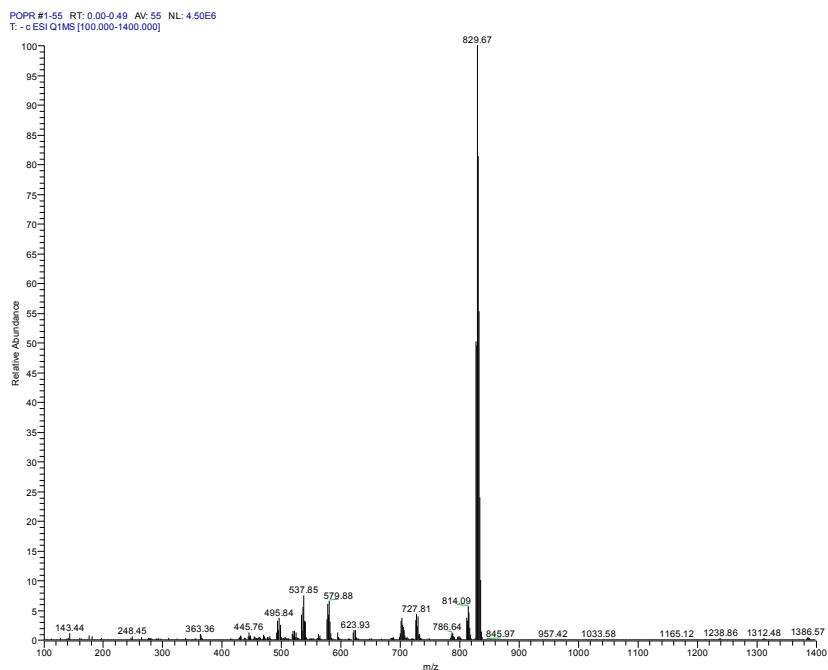
Σχήμα 53: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{ToI-o-O})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2^-$ σε ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 54: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2^-$ σε ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 55: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{EtO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



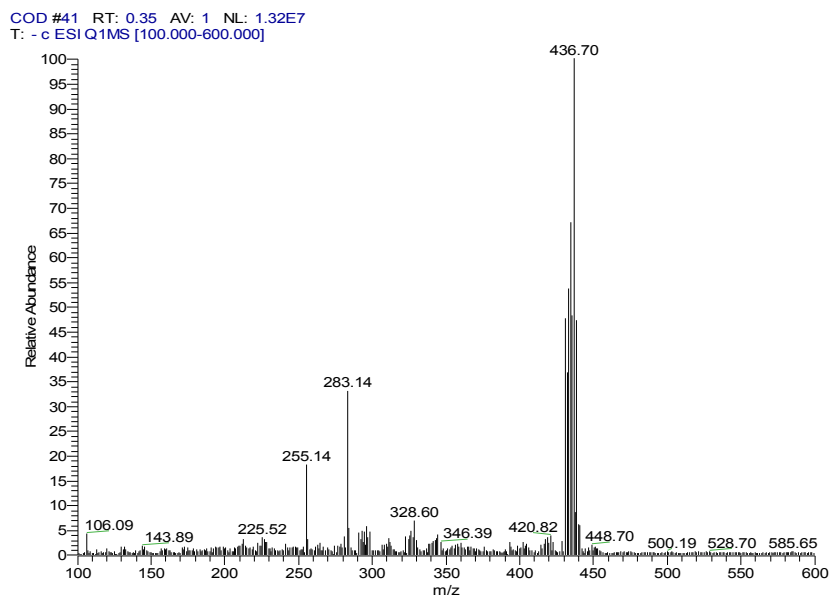
Σχήμα 56: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{Pr}'\text{O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.

6.4.2 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινοροδίου

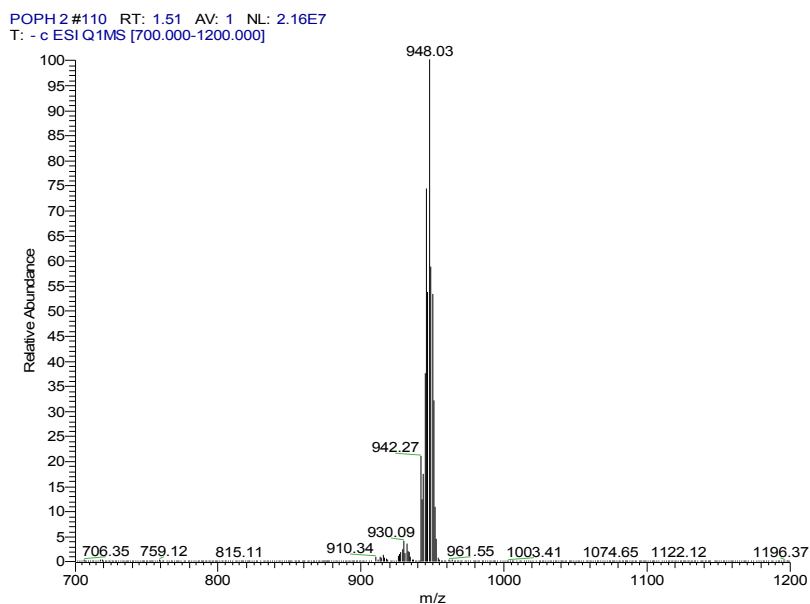
Μετρήθηκαν τα φάσματα ESI-MS των ανιοντικών συμπλόκων του τύπου $[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$ σε διαλύματα των αντίστοιχων ιοντικών ενώσεων με PPh_4^+ σε ακετονιτρίλιο. Στον Πίνακα 15 συνοψίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Βρέθηκε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών M_r .

Πίνακας 15: ESI-MS (negative ionization mode) των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινοροδίου (διαλύτης: ακετονιτρίλιο)

Τύπος Ανιοντικού Συμπλόκου	ΜΤ	M_r Θεωρητικό	M_r Πειραματικό
$[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_8H_{12}RhMoS_4$	436,79309	436,70
$[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_{36}H_{30}O_6P_2RhMoS_4$	948,85095	948,03
$[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_{42}H_{42}O_6P_2RhMoS_4$	1032,94485	1032,89
$[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_6H_{18}O_6P_2RhMoS_4$	576,75705	574,36
$[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_{12}H_{30}O_6P_2RhMoS_4$	660,85095	658,21
$[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_{18}H_{42}O_6P_2RhMoS_4$	744,94485	744,32
$[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_{26}H_{22}P_2RhMoS_4$	724,81886	723,14
$[(dppe)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_{26}H_{24}P_2RhMoS_4$	726,8354	726,86
$[(dppb)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	$C_{28}H_{28}P_2RhMoS_4$	754,8658	754,34

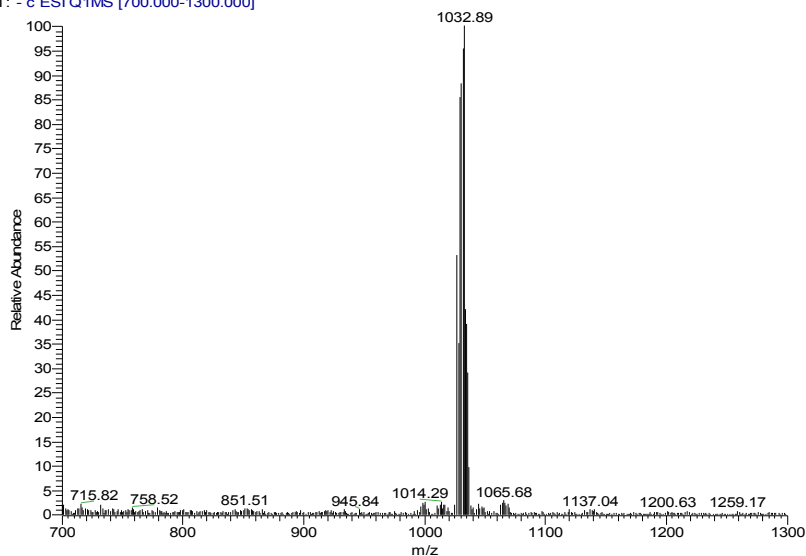


Σχήμα 57: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{COD})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



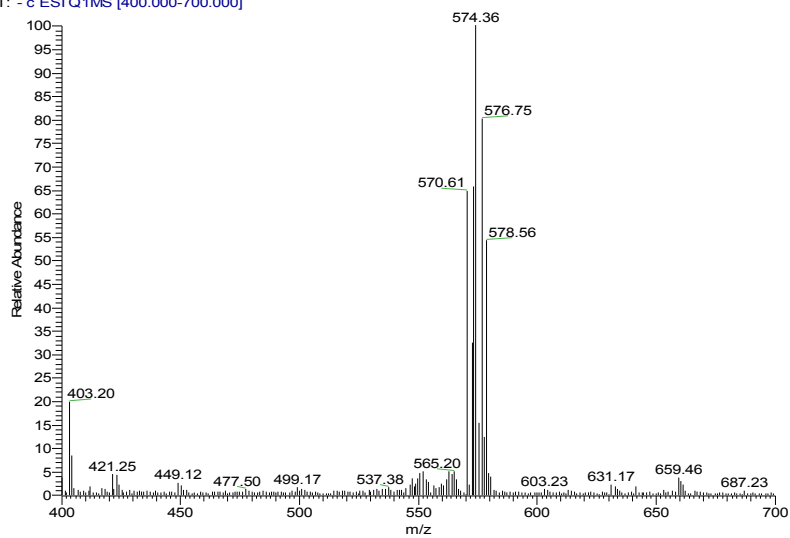
Σχήμα 58: Φάσμα ESI-MS του $[((\text{PhO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.

POTOL #18 RT: 0.24 AV: 1 NL: 5.29E6
T: - c ESI Q1MS [700.000-1300.000]

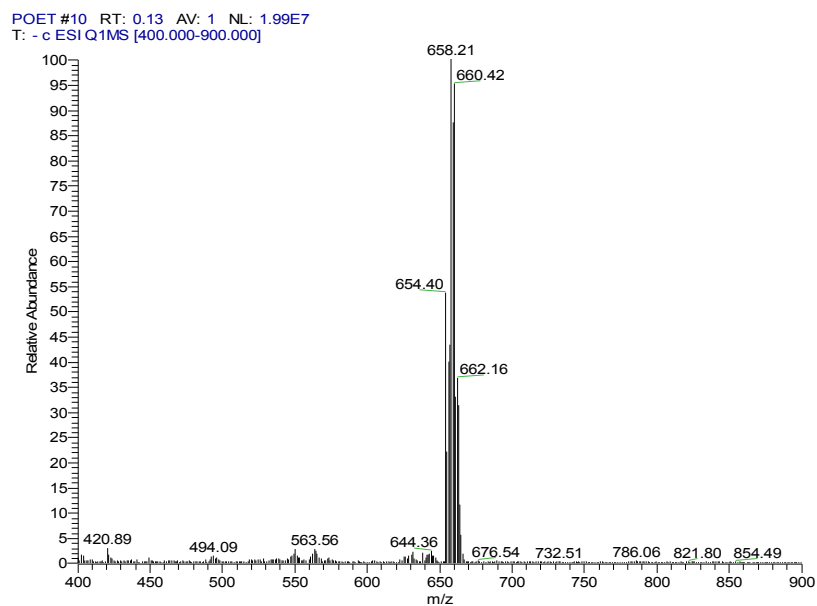


Σχήμα 59: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{ToI-}o\text{-O})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.

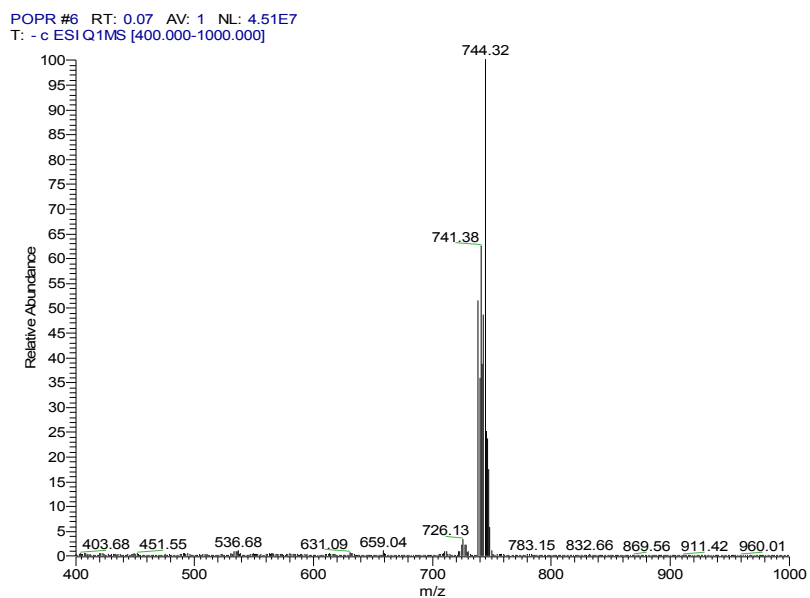
POME #91 RT: 1.23 AV: 1 NL: 1.11E7
T: - c ESI Q1MS [400.000-700.000]



Σχήμα 60: Φάσμα ESI-MS του $[(\text{MeO})_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.

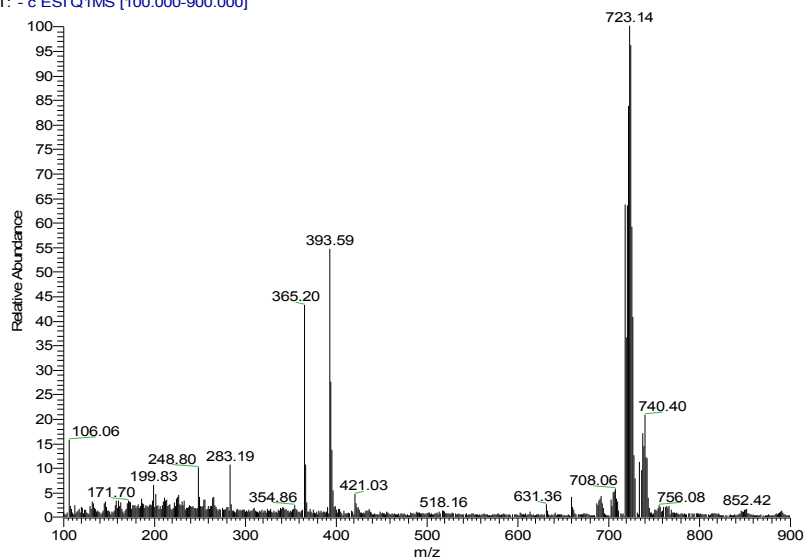


Σχήμα 61: Φάσμα ESI-MS του $[(EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



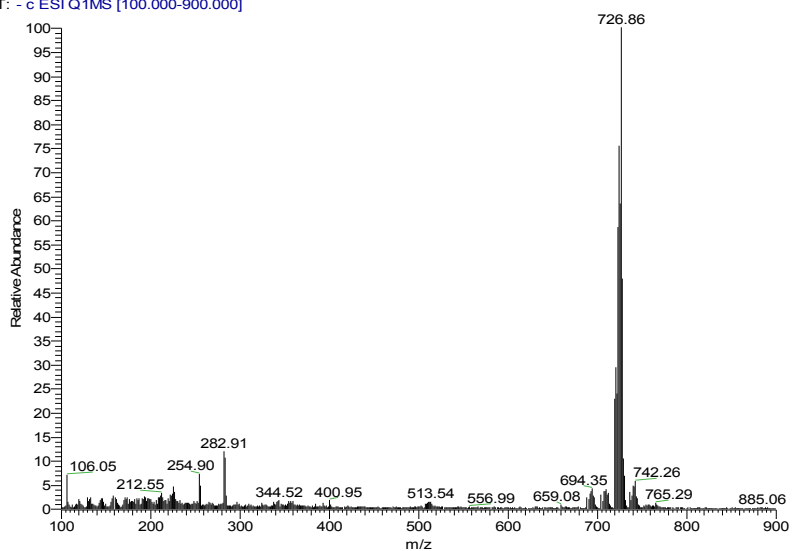
Σχήμα 62: Φάσμα ESI-MS του $[(Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$ σε ακετονιτρίλιο.

DPPV #21 RT: 0.18 AV: 1 NL: 1.10E7
T: - c ESI Q1MS [100.000-900.000]



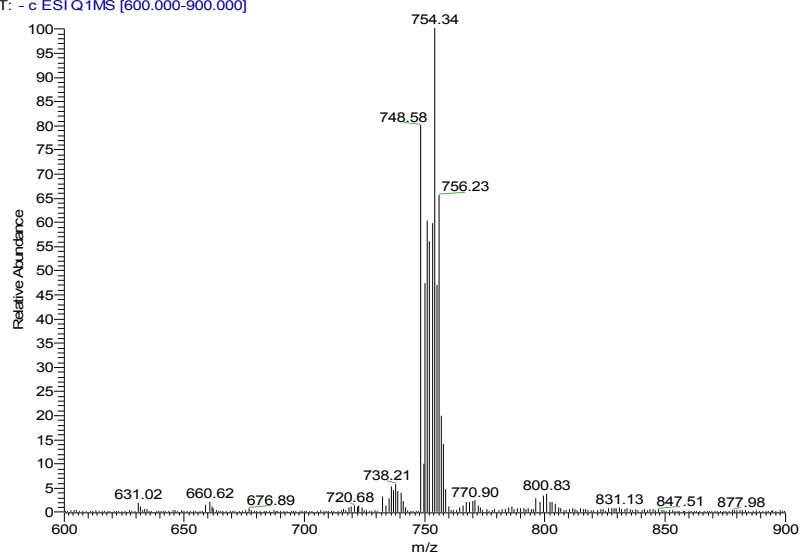
Σχήμα 63: Φάσμα ESI-MS του [(*cis*-dppen)Rh(μ -S)₂MoS₂]⁺ σε ακετονιτρίλιο.

DPPE #22 RT: 0.19 AV: 1 NL: 1.50E7
T: - c ESI Q1MS [100.000-900.000]



Σχήμα 64: Φάσμα ESI-MS του [(dppp)Rh(μ -S)₂MoS₂]⁺ σε ακετονιτρίλιο.

DPPB #5 RT: 0.06 AV: 1 NL: 1.29E7
T: - c ESI Q1MS [600.000-900.000]



Σχήμα 65: Φάσμα ESI-MS του [(dppb)Rh(μ-S)₂MoS₂]⁺ σε ακετονιτρίλιο.

6.5 Κυκλική Βολταμμετρία

Μετρήθηκαν τα βολταμογραφήματα των συμπλόκων του τύπου $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$ και $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ σε διάλυμα ακετονιτριλίου.

Όλα τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν παρουσίασαν μη αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές διεργασίες, όπως βλέπουμε και από τα βολταμογραφήματα των Σχημάτων 66 έως 71 και 72 έως 77.

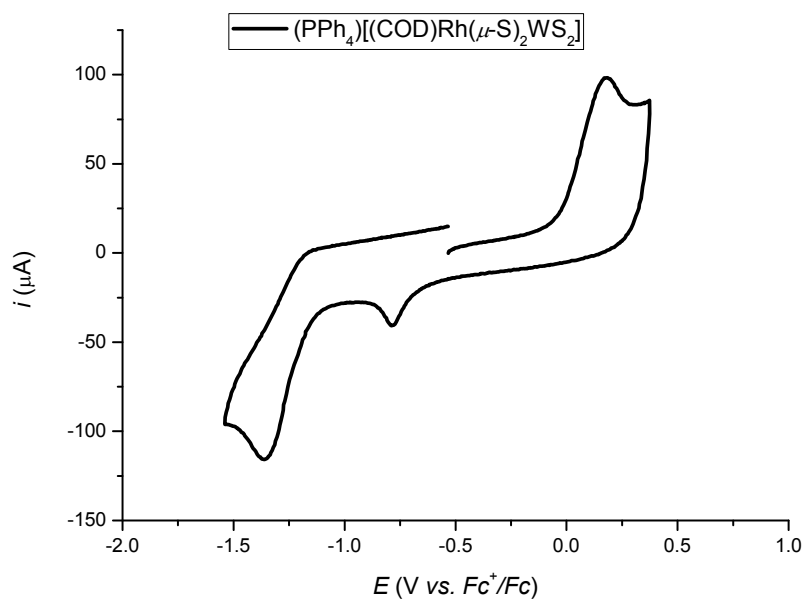
6.5.1 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειοβολφραμοροδίου

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται όλα τα βολταμμετρικά δεδομένα για τα 5 σύμπλοκα της μορφής $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S_2)WS_2]$ όπου $L = P(OPh)_3$, $P(O-o-Tol)_3$, $P(OMe)_3$, $P(OEt)_3$ και $P(O^iPr)_3$

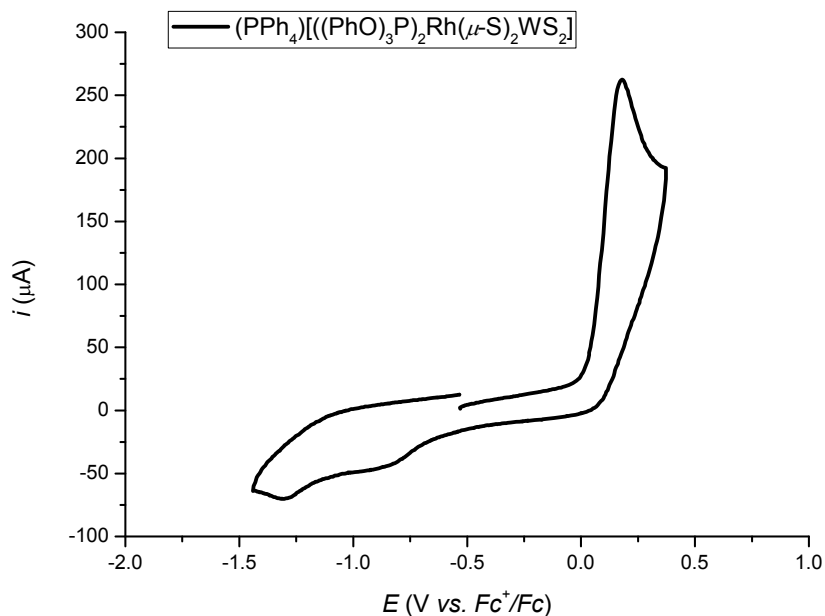
Πίνακας 16: Βολταμμετρικά δεδομένα των συμπλόκων $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S_2)WS_2]$ $L = P(OPh)_3$, $P(O-o-Tol)_3$, $P(OMe)_3$, $P(OEt)_3$ και $P(O^iPr)_3$.

Φωσφίτης	$E_{ox,1}$ (V)	$E_{ox,2}$ (V)	$E_{red,1}$ (V)	$E_{red,2}$ (V)	$E_{onset}^{ox.1}$ (V)	$E_{onset}^{red.1}$ (V)
$P(OPh)_3$	0,181	-	-0,862	-1,309	-0,037	-1,120
$P(O-o-Tol)_3$	0,190	-	-0,893	-1,279	-0,106	-1,020
$P(OMe)_3$	-0,042	0,363	-	-1,277	-0,244	-1,013
$P(OEt)_3$	-0,105	0,122	-	-1,227	-0,274	-0,954
$P(O^iPr)_3$	-0,150	0,026	-0,813	-1,282	-0,330	-0,887

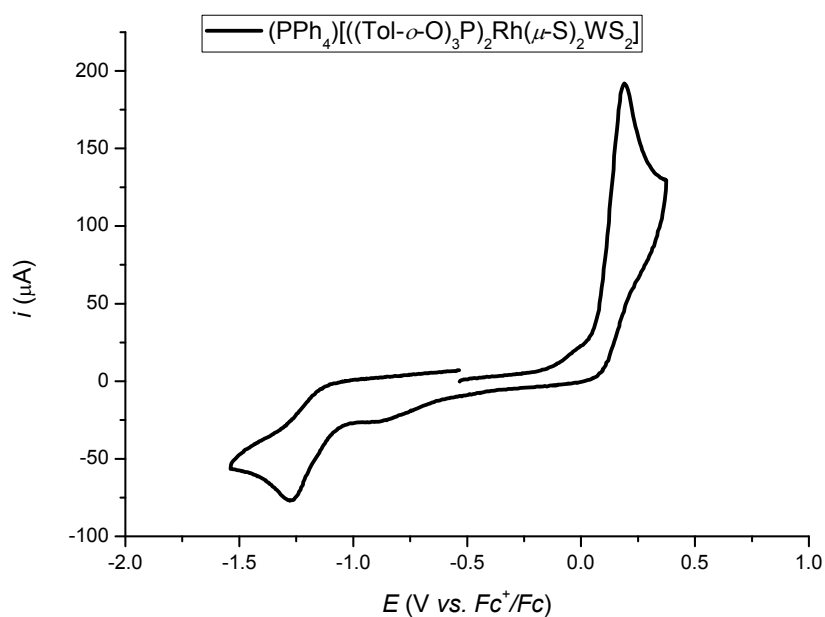
Στα Σχήματα 66 έως 71 παρουσιάζονται τα βολταμογραφήματα διαλύματος 1mM των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειοβολφραμοροδίου σε ακετονιτρίλιο, που περιείχε 0,5M TBAPF₆, με ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s.



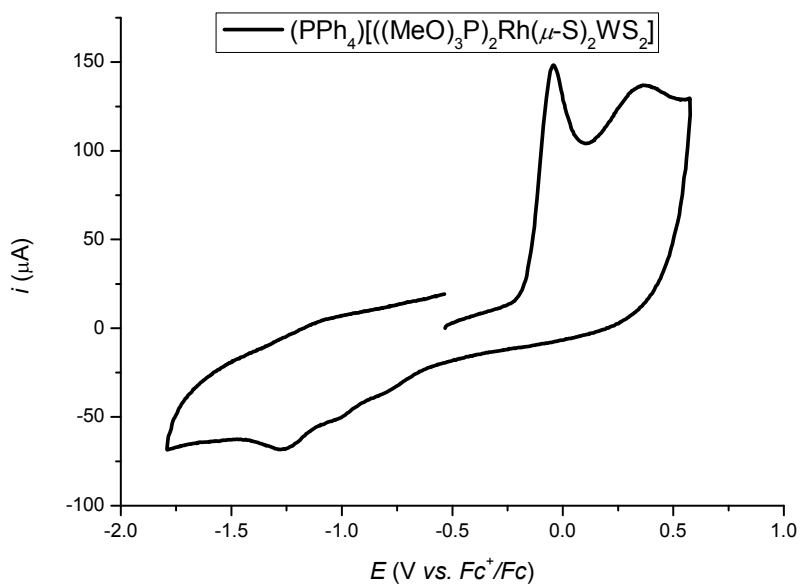
Σχήμα 66: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]$.



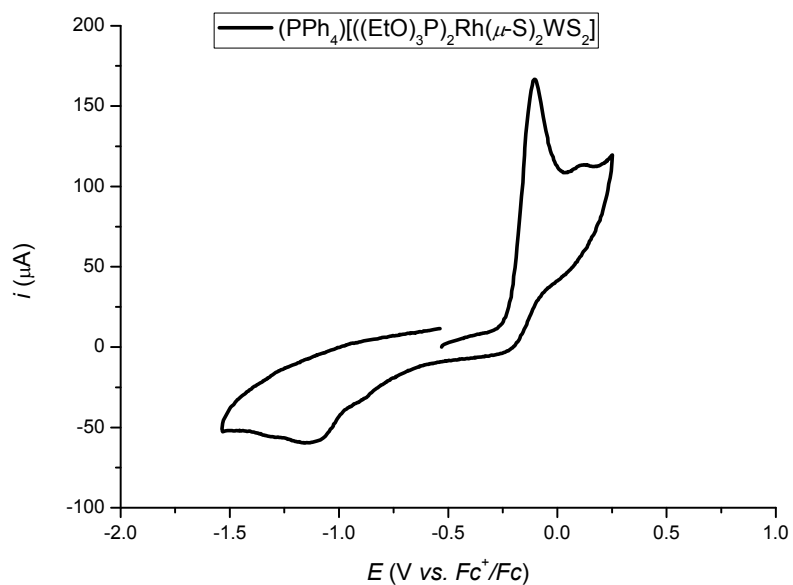
Σχήμα 67: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$.



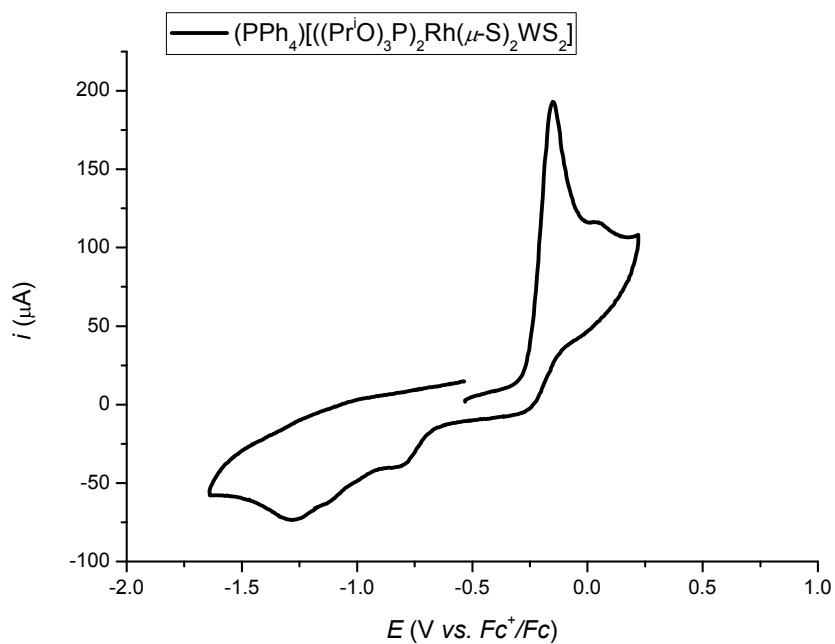
Σχήμα 68: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$.



Σχήμα 69: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$.



Σχήμα 70: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$.



Σχήμα 71: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2WS_2]$.

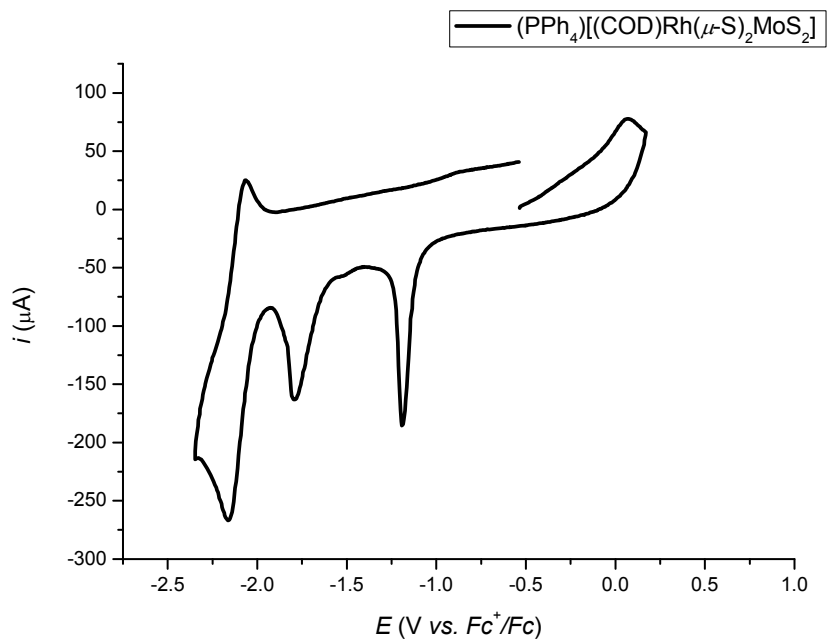
5.5.2 Διμεταλλικά Σύμπλοκα του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται όλα τα βολταμμετρικά δεδομένα που μετρήθηκαν σε ακετονιτρίλιο για τα 5 σύμπλοκα της μορφής $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S_2)MoS_2]$ όπου $L = P(OPh)_3, P(O-o-Tol)_3, P(OMe)_3, P(OEt)_3$ και $P(O^iPr)_3$.

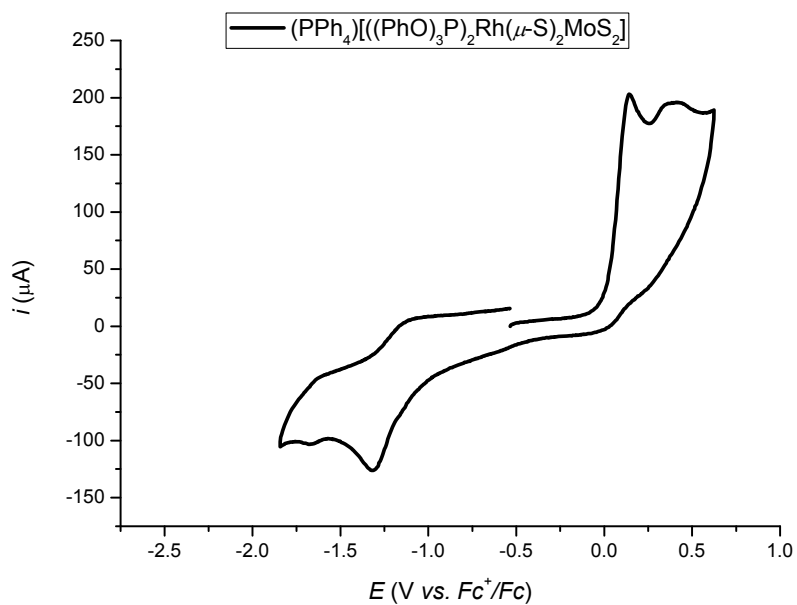
Πίνακας 17: Βολταμμετρικά δεδομένα των συμπλόκων $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S_2)MoS_2]$ $L = P(OPh)_3, P(O-o-Tol)_3, P(OMe)_3, P(OEt)_3$ και $P(O^iPr)_3$.

Φωσφίτης	$E_{ox,1}$ (V)	$E_{ox,2}$ (V)	$E_{red,1}$ (V)	$E_{red,2}$ (V)	$E_{onset}^{ox.1}$ (V)	$E_{onset}^{red.1}$ (V)
$P(OPh)_3$	0,142	0,418	-1,316	-1,673	-0,154	-1,561
$P(O-o-Tol)_3$	0,208	0,433	-1,220	-1,700	-0,159	-1,522
$P(OMe)_3$	-0,022	0,427	-1,204	-1,815	-0,292	-1,486
$P(OEt)_3$	-0,029	0,504	-1,270	-	-0,301	-0,955
$P(O^iPr)_3$	-0,118	0,498	-1,326	-	-0,318	-0,771

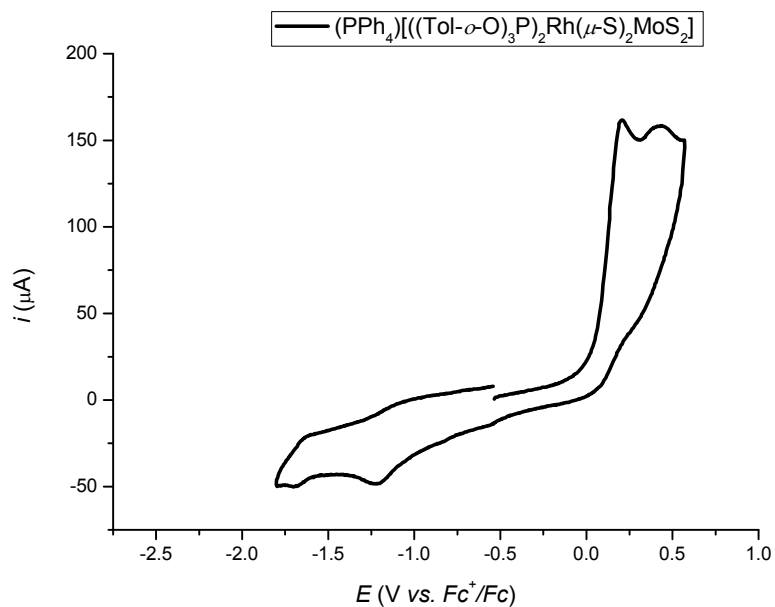
Στα Σχήματα 72 έως 77 παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα 1mM των διμεταλλικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου σε ακετονιτρίλιο, που περιείχε 0,5M TBAPF₆, με ηλεκτρόδιο εργασίας υαλώδους άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης 100mV/s.



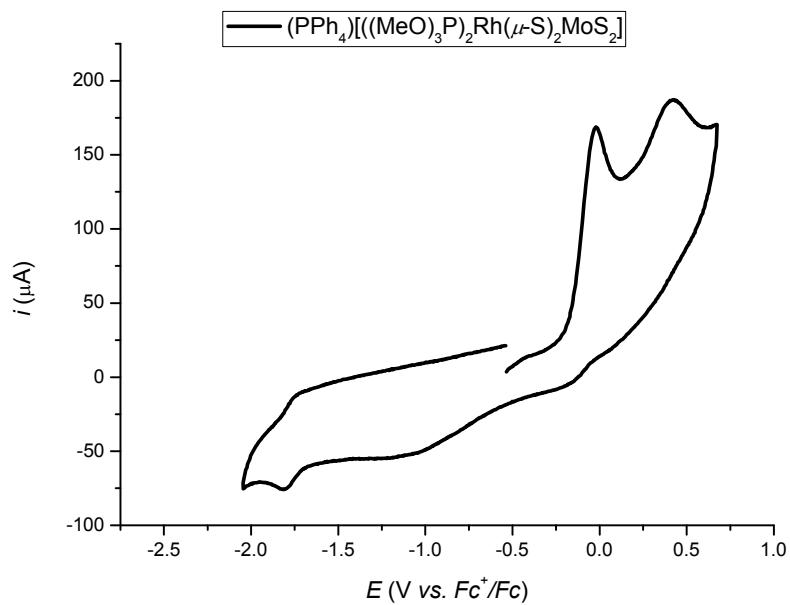
Σχήμα 72: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$.



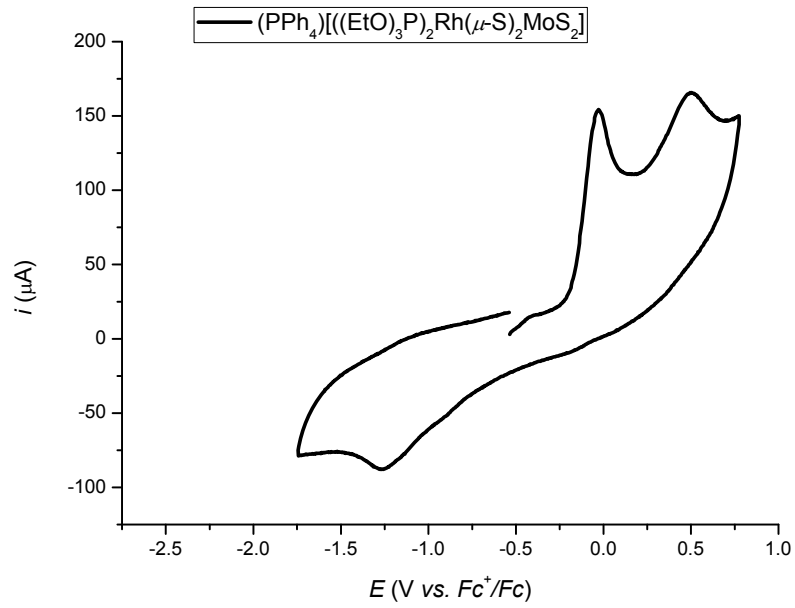
Σχήμα 73: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((PhO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$.



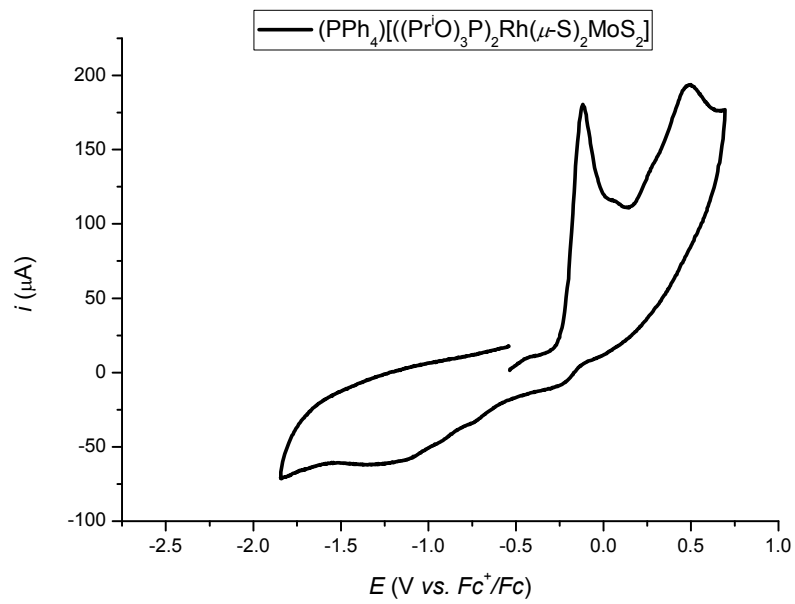
Σχήμα 74: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Tol-o-O)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$.



Σχήμα 75: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((MeO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$.



Σχήμα 76: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((EtO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$.



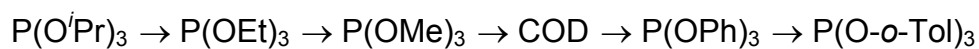
Σχήμα 77: Κυκλικό βολταμμογράφημα του συμπλόκου $(PPh_4)[((Pr^iO)_3P)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$.

Τα βολταμμογραφήματα των συμπλόκων των τύπων $(PPh_4)[L_2Rh(\mu-S_2)MS_2]$ ($M=Mo, W$ και $L= P(OPh)_3, P(O-o-Tol)_3, P(OMe)_3, P(OEt)_3$ και $P(OPr^i)_3$) που παρουσιάζονται στα Σχήματα 66 έως 71 και 72 έως 77, είναι σχετικά πολύπλοκα και εμφανίζουν ανοδικά και καθοδικά κύματα, που όλα είναι μη αντιστρεπτά. Τα μέγιστα των κυμάτων αυτών αναφέρονται στους Πίνακες 16 και 17.

Αρχικά παρατηρήθηκε ότι στα σύμπλοκα $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]$ και $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ εμφανίστηκαν κύματα στην κάθοδο (2 κύματα στο σύμπλοκο $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ στα -1,79 V και -1,19 V και 1 κύμα στο σύμπλοκο $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]$ στα -0,79 V) τα οποία πιθανότατα είναι προϊόντα οξειδωσης και δεν οφείλονταν σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας μέσω διαχύσεως.

Όσον αφορά τα δυναμικά της 1^{ης} αναγωγής των συμπλόκων με Mo παρατηρούμε, όπως φαίνονται και στον Πίνακα 17, ότι δεν εμφανίζουν σημαντικές μεταβολές. Το ίδιο ισχύει και για τα δυναμικά της 2^{ης} αναγωγής των συμπλόκων αυτών. Αξίζει δε να σημειωθεί πως και τα σύμπλοκα με W δεν εμφανίζουν διαφορές στην 1^η και 2^η αναγωγή, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 16 με την αλλαγή των φωσφιτο-υποκαταστατών.

Αντιθέτως, τόσο το κύμα της 1^{ης} οξειδωσης όσο και το κύμα της 2^{ης} οξειδωσης εμφανίζουν χαρακτηριστική μετατόπιση με την εξής σειρά των υποκαταστατών:



τόσο για τα σύμπλοκα με Mo όσο και για αυτά με W.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

7.1 Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του Συμπλόκου

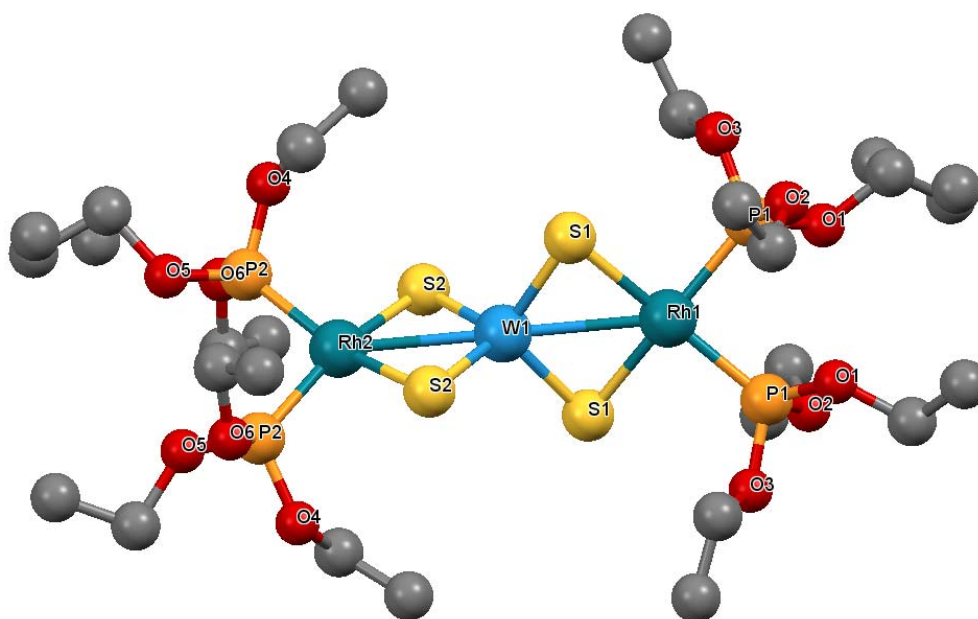


Το σύμπλοκο $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που έχει περιγραφεί στην εργασία μου για το μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης.[60] Με παραμονή διαλύματος του συμπλόκου σε ακετονιτρίλιο, προέκυψαν κόκκινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ. Η μοριακή δομή του συμπλόκου και η αρίθμηση των ατόμων παρουσιάζεται στο Σχήμα 78. Στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών.

Πίνακας 18: Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου



Μοριακός τύπος	$C_{24}H_{60}O_{12}P_4Rh_2S_4W$
Μοριακό βάρος	1182,51
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	$C2/c$
Διαστάσεις στοιχειώδους κυψελίδας	
$a/\text{\AA}$	17,642(3)
$b/\text{\AA}$	19,358(3)
$c/\text{\AA}$	16,002(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	121,124(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	4678,3(12)
Z	4
$d_{\text{calcd}}/\text{Mgm}^{-3}$	1,679
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	28719 [$R_{\text{int}} = 0,0362$]
Τελικές τιμές $R(I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0,0318$
	$wR_2 = 0,0770$
Διόρθωση απορρόφησης	Semi-empirical from equivalent



Σχήμα 78: Μοριακή δομή του συμπλόκου $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.

Πίνακας 19: Επιλεγμένα μήκη δεσμών [\AA] και γωνίες δεσμών [deg] του συμπλόκου $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$.

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / \AA	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
Rh(1)-S(1)	2,3454(9)	S(1)-Rh(1)-S(1)#1	98,47(5)
W(1)-S(1)	2,2057(9)	W(1)-S(1)-Rh(1)	77,12(3)
Rh(2)-S(2)	2,3360(9)	S(1)#1-W(1)-S(1)	107,29(5)
W(1)-S(2)	2,2108(10)	S(2)-Rh(2)-S(2)#1	99,02(5)
Rh(1)-P(1)	2,2040(9)	W(1)-S(2)-Rh(2)	77,02(3)
Rh(1)-P(1)#1	2,2039(9)	S(2)#1-W(1)-S(2)	106,94(5)
Rh(2)-P(2)	2,1949(10)	Rh(1)-W(1)-Rh(2)	180,0
W(1)-Rh(1)	2,8390(6)	P(1)-Rh(1)-P(1)#1	90,66(5)
W(1)-Rh(2)	2,8328(6)	P(2)-Rh(2)-P(2)#1	95,39(6)

7.2 Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του Συμπλόκου

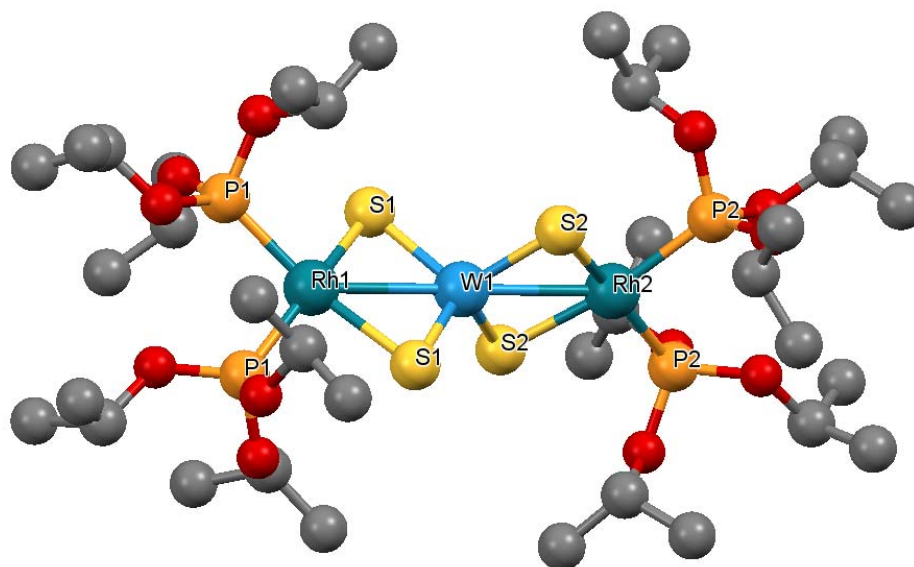


Το σύμπλοκο $[\{(P(O^iPr)_3)_2Rh\}_2(\mu-Ws_4)]$ παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που έχει περιγραφεί στην εργασία μου για το μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης.[60] Με παραμονή διαλύματος του συμπλόκου σε ακετονιτρίλιο, προέκυψαν κόκκινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ. Η μοριακή δομή του συμπλόκου και η αρίθμηση των ατόμων παρουσιάζεται στο Σχήμα 79. Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών.

Πίνακας 20: Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου



Μοριακός τύπος	$C_{36}H_{84}O_{12}P_4Rh_2S_4W$
Μοριακό βάρος	1350,82
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα χώρου	C2/c
Διαστάσεις στοιχειώδους κυψελίδας	
$a/\text{\AA}$	20,587(3)
$\beta/\text{\AA}$	19,425(3)
$\gamma/\text{\AA}$	17,698(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	123,829(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	5879,2(15)
Z	4
$d_{\text{calcd}}/\text{Mgm}^{-3}$	1,526
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	33997 [R(int) = 0,0430]
Τελικές τιμές R(I>2σ(I))	$R_1 = 0,0426$ $wR_2 = 0,0950$
Διόρθωση απορρόφησης	Semi-empirical from equivalents



Σχήμα 79. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[(P(OiPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.

Πίνακας 21: Επιλεγμένα μήκη δεσμών [\AA] και γωνίες δεσμών [deg] του συμπλόκου $[(P(OiPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$.

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / \AA	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
Rh(1)-S(1)	2,3472(12)	S(1)-Rh(1)-S(1)#1	97,76(6)
W(1)-S(1)	2,2044(13)	W(1)-S(1)-Rh(1)	77,79(4)
Rh(2)-S(2)	2,3563(11)	S(1)#1-W(1)-S(1)	106,66(6)
W(1)-S(2)	2,2018(12)	S(2)-Rh(2)-S(2)#1	97,14(6)
Rh(1)-P(1)	2,2119(12)	W(1)-S(2)-Rh(2)	78,07(4)
Rh(2)-P(2)	2,2171(11)	S(2)#1-W(1)-S(2)	106,72(6)
W(1)-Rh(1)	2,8601(6)	Rh(1)-W(1)-Rh(2)	180,0
W(1)-Rh(2)	2,8732(6)	P(1)-Rh(1)-P(1)#1	96,96(7)
		P(2)-Rh(2)-P(2)#1	92,52(6)

7.3 Σύγκριση Μοριακών Δομών των Συμπλόκων

$[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ και $[(P(O^iPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$

Και στα δύο σύμπλοκα οι 4-μελείς δακτύλιοι $Rh(\mu-S)_2W$ είναι επίπεδα τετράγωνα (άθροισμα γωνιών=360,00°), σε συμφωνία με τις δομές των συμπλόκων $[(COD)Rh]_2(\mu-WS_4)$ και $[(COD)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2WCl(dppe)(NN=CMePh)]$. [13,44,51]

Τα μήκη δεσμών Rh-S και W-S των δύο συμπλόκων δεν διαφέρουν ουσιαδώς.

Η απόσταση W-Rh του $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ είναι μικρότερη από αυτή του $[(P(O^iPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ (2,8359±0,0044 Å έναντι 2,8666±0,0092 Å). Και στα δύο σύμπλοκα οι αποστάσεις W-Rh είναι σημαντικά μικρότερες από το άθροισμα των ομοιοπολικών ακτίνων, $r_{cov}(W)=1,42$ Å και $r_{cov}(Rh)=1,62$ Å, γεγονός που υποστηρίζει το σχηματισμό δεσμού W-Rh.

Οι γωνίες Rh-S-W του $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ είναι μικρότερες από αυτές του $[(P(O^iPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ (77,12° έναντι 77,79°), έτσι ώστε να εξασφαλίζεται και στις δύο περιπτώσεις η τέλεια επιπεδότητα των 4-μελών δακτυλίων.

Τα μήκη δεσμών Rh-P του $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ είναι μικρότερα από του $[(P(O^iPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ (2,1994±0,0052 Å έναντι 2,2145±0,0030 Å) και μεταβάλλονται παράλληλα με την π -οξύτητα των φωσφινών, όπως αυτή εκφράζεται από την Ηλεκτρονική Παράμετρο του Tolman.

Οι γωνίες P-Rh-P του $[(P(OEt)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ είναι σημαντικά μικρότερες από του $[(P(O^iPr)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$ (90,66° έναντι 96,96°), πιθανώς λόγω της διαφοράς στις γωνίες κώνου των υποκαταστατών, 109° και 139°, αντιστοίχως.

Η γεωμετρία του Rh μπορεί να περιγραφεί ως παραμορφωμένη τετραγωνική και του Mo ως παραμορφωμένη τετραεδρική. Οι γωνίες $S_{br}-W-S_{br}$ είναι πολύ κοντά σε αυτή του κανονικού τετραέδρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

DFT ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S_2)MoS_2]^-$

ΚΑΙ $[(COD)Rh(\mu-S_2)WS_2]^-$

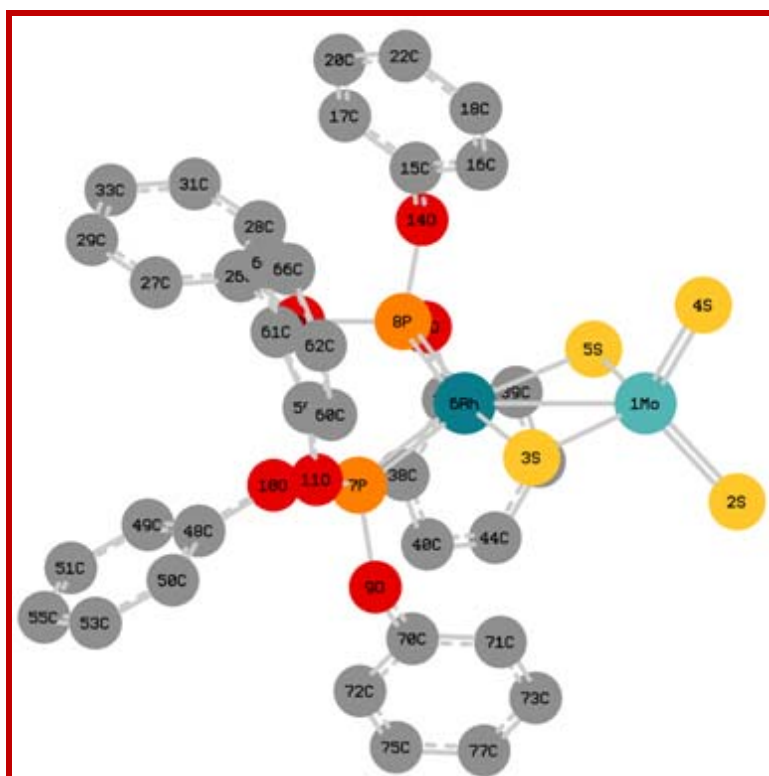
Έγιναν θεωρητικοί υπολογισμοί των συμπλόκων $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$ και $[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$. Οι υπολογισμοί έγιναν με τη μέθοδο DFT, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 09.[104] Ο υπολογισμός έτρεξε στο υπολογιστικό cluster του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (ΕΙΕ), που αποτελείται από 15 μονάδες SUN X4100 με τέσσερις επεξεργαστικούς πυρήνες η κάθε μία. Η γραφική απεικόνιση των συμπλόκων έγινε με το πρόγραμμα GaussView 5.0.8.

Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε η βάση TZVPP η οποία θέτει ελάχιστους χωρικούς περιορισμούς στα ηλεκτρόνια του συστήματος οπότε δίνει και αρκετά ακριβή αποτελέσματα.[105,106] Για συναρτησιοειδές χρησιμοποιήθηκε το υβριδικό B3LYP, στο οποίο το exchange κομμάτι του είναι ένας γραμμικός συνδυασμός του γνωστού όρου του δυναμικού του Becke και του κλασσικού όρου της θεωρίας Hartree-Fock, ενώ το correlation κομμάτι είναι αυτό των Lee, Yang και Parr.[107,108]

Και στις δύο περιπτώσεις έγινε αρχικά βελτιστοποίηση της γεωμετρίας στο επίπεδο SVP[109] και ακολούθως έγινε η πλήρης βελτιστοποίηση με τη βάση TZVPP, για λόγους μείωσης του υπολογιστικού κόστους.

8.1 $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S_2)MoS_2]^-$

Κατά τη διαδικασία της βελτιστοποίησης της δομής του $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S_2)MoS_2]^-$, προέκυψε η σταθερότερη δομή του, Σχήμα 80. Στη δομή αυτή η σχετική ενέργεια του μορίου υπολογίστηκε στα -4296,9903 a.u. ή -116927,118 eV. Όλοι οι υπόλοιποι υπολογισμοί έγιναν για αυτή τη δομή.



Σχήμα 80 Δομή του $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S_2)MoS_2]^-$. (Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί για λόγους σαφήνειας της εικόνας).

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών της σταθερότερης δομής.

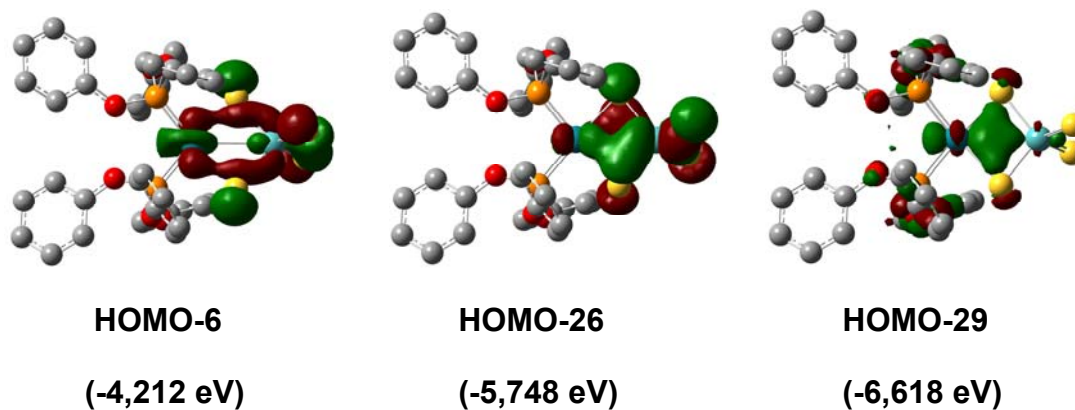
Πίνακας 22. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(P(OPh)₃)₂Rh(μ-S₂)MoS₂]⁻ (def2-TZVPP).

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες δεσμών (deg)	
7P-6Rh	1,145	7P-6Rh-8P	101,83
8P-6Rh	1,145	6Rh-5S-1Mo	79,63
6Rh-3S	2,411	5S-1Mo-3S	105,02
6Rh-5S	2,411	1Mo-3S-6Rh	79,63
1Mo-3S	2,258	3S-6Rh-5S	95,72
1Mo-5S	2,258	2S-1Mo-4S	110,15
6Rh-1Mo	2,994		
1Mo-2S	2,151		
1Mo-4S	2,151		

Η απόσταση Rh-Mo βρέθηκε 2,994 Å και ο δακτύλιος Rh(μ-S)₂Mo βρέθηκε να είναι απολύτως επίπεδος, σε συμφωνία με τη γνωστή δομή του (NEt₄)[(COD)Rh(μ-S)₂MoS₂] και τις ήδη υπολογισμένες δομές των [L₂Rh(μ-S)₂MoS₂] (L = CO, P(OMe)₃, P(OEt)₃, P(OⁱPr)₃ και L₂ = COD).[61,70]

Η διαφορά ενέργειας HOMO-LUMO βρέθηκε 3,249 eV. Τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken των μετάλλων βρέθηκαν Q(Rh) = -0,08 a.u. και Q(Mo) = +0,65 a.u.

Η εξέταση των δεσμικών μοριακών τροχιακών απεκάλυψε την ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού σε όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου Rh(μ-S)₂Mo, και συνεπώς τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Τα πλέον χαρακτηριστικά από αυτά τα μοριακά τροχιακά παρέχονται στο Σχήμα 81.

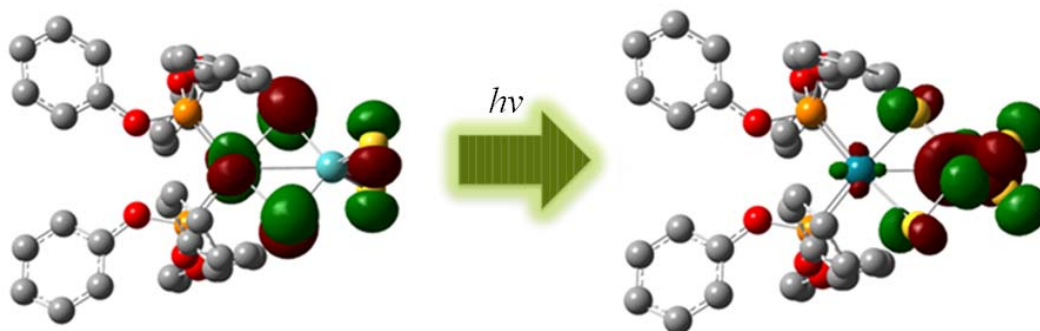


Σχήμα 81. Δεσμικά χαρακτηριστικά του δακτυλίου Rh(μ -S) $_2$ Mo του [(P(PhO) $_3$) $_2$ Rh(μ -S) $_2$ MoS $_2$] $^-$.

Αυτά τα δεσμικά χαρακτηριστικά δείχνουν ότι υπάρχει ηλεκτρονική επικοινωνία μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων και ότι οι ηλεκτρονικές επιδράσεις που επάγονται από τον P(OPh) $_3$ μπορούν να επηρεάσουν την ηλεκτρονική πυκνότητα και των δυο μεταλλικών ατόμων.

Η δεσμική αλληλεπίδραση Rh-Mo απεικονίζεται από το μοριακό τροχιακό HOMO-29, το οποίο προκύπτει από την αλληλεπίδραση των p ατομικών τροχιακών του S με τα dδ ατομικά τροχιακά του Rh και του Mo. Αυτό το μοριακό τροχιακό αναπαριστά ένα δεσμό 4-κέντρων 2-ηλεκτρονίων και περιλαμβάνει δεσμικές αλληλεπιδράσεις Rh-Mo, Rh-S_{br}, Mo-S_{br} και S_{br}-S_{br}.

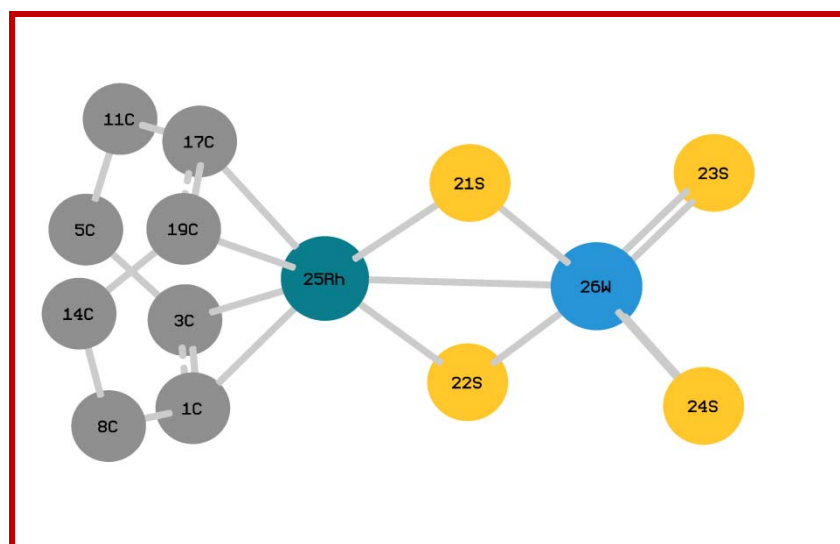
Όπως έχουμε ήδη προαναφέρει, η κύρια ταινία στο φάσμα UV-Vis των μονοανιοντικών συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου αποδίδεται στην επιτρεπόμενη από τον Κανόνα του Spin μετάπτωση (HOMO) $^2 \rightarrow$ (HOMO) 1 (LUMO) 1 , η οποία είναι μία μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου ν (Rh \rightarrow Mo). Η σχηματική απόδοση της μετάπτωσης αυτής για το σύμπλοκο [(P(OPh) $_3$) $_2$ Rh(MoS $_4$)] $^-$ παρέχεται στο Σχήμα 82.



Σχήμα 82. Η ηλεκτρονική μετάπτωση HOMO-LUMO του συμπλόκου $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$.

8.2 $[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$

Κατά τη διαδικασία της βελτιστοποίησης της δομής του $[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$, προέκυψε η σταθερότερη δομή του, Σχήμα 83. Στη δομή αυτή η σχετική ενέργεια του μορίου υπολογίστηκε στα $-2084,2825$ a.u. ή $-56716,243$ eV. Όλοι οι υπόλοιποι υπολογισμοί έγιναν για αυτή τη δομή.



Σχήμα 83 Δομή του $[(COD)Rh(\mu-S)_2WS_2]^-$. (Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί για λόγους σαφήνειας της εικόνας).

Στον Πίνακα 23 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών της σταθερότερης δομής.

Πίνακας 23. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(COD)Rh(μ -S)₂WS₂]⁻ (def2-TZVPP).

Μήκη δεσμών (Å)		Γωνίες δεσμών (deg)	
1C-25Rh	2,160	1C-25Rh-3C	37,57
3C-25Rh	2,187	17C-25Rh-19C	37,57
17C-25Rh	2,160	25Rh-21S-26W	80,92
19C-25Rh	2,187	21S-26W-22S	102,46
25Rh-21S	2,384	26W-22S-25Rh	80,92
21S-26W	2,267	22S-25Rh-21S	95,70
26W-22S	2,267	23S-26W-24S	110,04
22S-25Rh	2,384		
25Rh-26W	3,020		
26W-23S	2,177		
26W-24S	2,177		

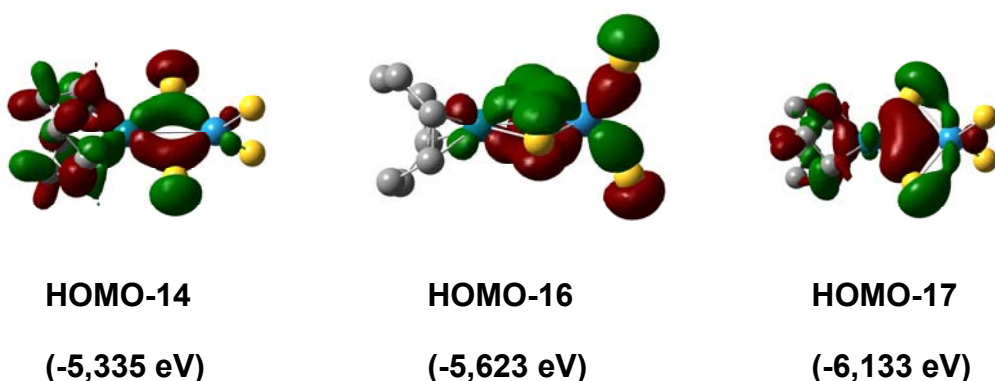
Η απόσταση Rh-W βρέθηκε 3,020 Å, τιμή που είναι σχεδόν ίση προς το άθροισμα των ομοιοπολικών ακτίνων των δύο μετάλλων, $r(\text{Rh})+r(\text{W})=3,04$ Å. Ο δακτύλιος Rh(μ -S)₂W βρέθηκε να είναι απολύτως επίπεδος, σε συμφωνία με τις γνωστές δομές των τριμεταλλικών συμπλόκων RhWRh με υποκαταστάτες COD [13,44] και, P(OEt)₃ και P(OⁱPr)₃ (παρούσα διατριβή).

Η διαφορά ενέργειας HOMO-LUMO βρέθηκε 3,524 eV. Τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken των μετάλλων βρέθηκαν $Q(\text{Rh}) = -0,02$ a.u. και $Q(\text{Mo}) = +0,86$ a.u., τα οποία είναι ίσα με τα αντίστοιχα φορτία του συμπλόκου με [(P(OPh)₃)₂Rh(MoS₄)]⁻.

Η εξέταση των δεσμικών μοριακών τροχιακών απεκάλυψε την ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού σε όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου Rh(μ -S)₂W, και συνεπώς τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας

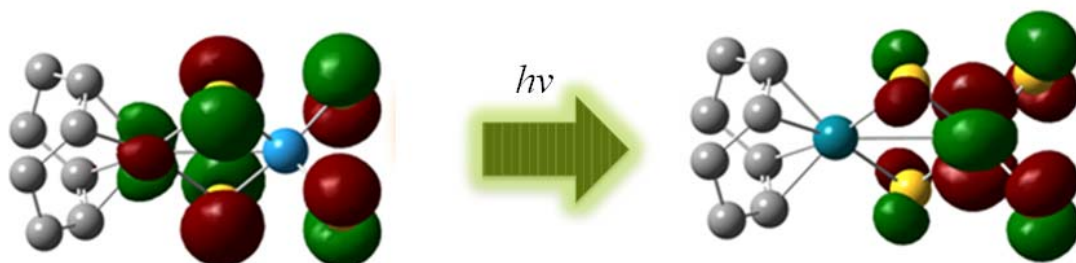
μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Τα πλέον χαρακτηριστικά από τα τροχιακά αυτά παρέχονται στο Σχήμα 84.

Η δεσμική αλληλεπίδραση Rh-W απεικονίζεται από το μοριακό τροχιακό HOMO-13, το οποίο προκύπτει από την αλληλεπίδραση των p ατομικών τροχιακών του S με τα $d\delta$ ατομικά τροχιακά του Rh και του W. Αυτό το μοριακό τροχιακό αναπαριστά ένα δεσμό 4-κέντρων 2-ηλεκτρονίων και περιλαμβάνει δεσμικές αλληλεπιδράσεις Rh-W, Rh-S_{br}, W-S_{br} και S_{br}-S_{br}.



Σχήμα 84. Δεσμικά χαρακτηριστικά του δακτυλίου Rh(μ -S)₂W του [(COD)Rh(μ -S)₂WS₂]⁻.

Το ηλεκτρονικό φάσμα του συμπλόκου [(COD)Rh(μ -S)₂WS₂]⁻ μελετήθηκε με χρονικώς-εξαρτώμενο υπολογισμό DFT (TDDFT), από τον οποίο προέκυψε ότι η κύρια ταινία αποδίδεται στη μετάπτωση (HOMO)²→(HOMO)¹(LUMO)¹, η οποία είναι μία μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου ν (Rh→W), Σχήμα 85.

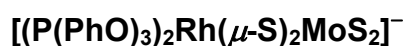
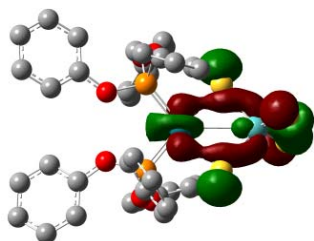


Σχήμα 85. Η ηλεκτρονική μετάπτωση HOMO-LUMO του συμπλόκου [(COD)Rh(μ -S)₂WS₂]⁻.

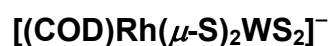
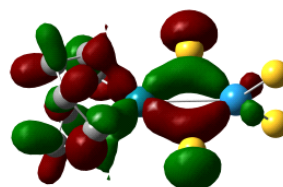
8.3 Σχόλια επί των αποτελεσμάτων των θεωρητικών υπολογισμών

Τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την ηλεκτρονική επικοινωνία των μεταλλικών κέντρων στα διμεταλλικά σύμπλοκα RhMo και RhW. Και στις δύο περιπτώσεις τα μοριακά τροχιακά που είναι απεντοπισμένα καθ'όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου είναι της ίδιας μορφής και θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως:

➤ "δακτύλιοι"

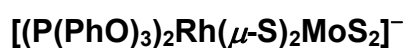
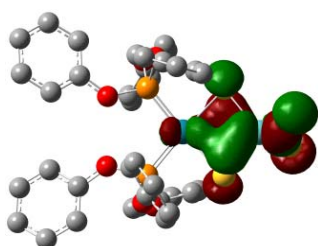


HOMO-6

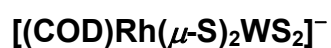
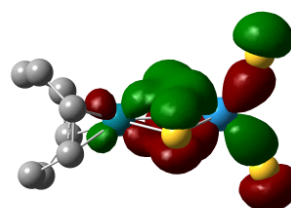


HOMO-14

➤ "sandwich"

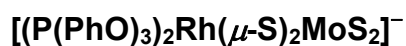
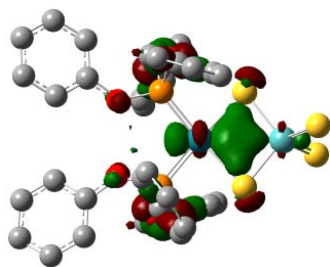


HOMO-26

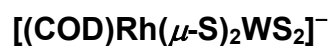
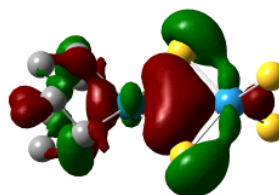


HOMO-16

➤ "καρδιοειδή"

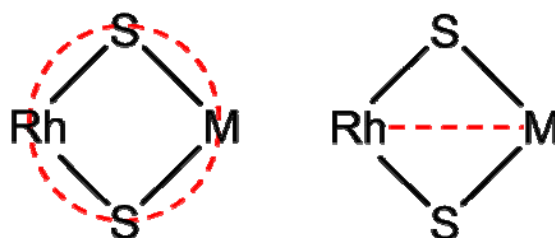


HOMO-29



HOMO-17

Φαίνεται λοιπόν ότι στον τετραμελή δακτύλιο $Rh(\mu-S)_2M$ ($M=Mo,W$) υπάρχουν δύο οδοί επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων: μία οδός κατά μήκος της περιμέτρου του δακτυλίου και μία απ'ευθείας οδός, Σχήμα 86.



Σχήμα 86 Οδοί ηλεκτρονικής επικοινωνίας των μεταλλικών κέντρων (κόκκινες διακεκομμένες γραμμές) στον δακτύλιο $Rh^I(\mu-S)_2M^{VI}$ (Mo,W).

Όσον αφορά δε την μικρότερης ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση, αυτή και στις δύο περιπτώσεις είναι μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(Rh \rightarrow M)$, η οποία είναι μετάπτωση HOMO-LUMO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9
ΠΡΟΒΛΕΨΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΤΩΝ ΔΙ- ΚΑΙ ΤΡΙ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ
ΤΟΥ ΡΟΔΙΟΥ(I) ΜΕ MoS_4^{2-} ΚΑΙ WS_4^{2-}

9.1 Προβλεψιμότητα Ηλεκτρονικών Φασμάτων Απορρόφησης

Όπως αναφέραμε στο Κεφάλαιο 1, η γραμμική συσχέτιση της ενέργειας της ηλεκτρονικής μετάπτωσης $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) συναρτήσκει της ΤΕΡ των βοηθητικών υποκαταστατών φωσφόρου, έχει προταθεί και εφαρμοσθεί επιτυχώς από τον Κοϊνή και τους συνεργάτες του από το 1995 [57,60,62]. Στο παρόν Κεφάλαιο θα αναφερθούμε στις συσχετίσεις της $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) για σύμπλοκα με εμπορικά διαθέσιμους φωσφίτες και θα δείξουμε ότι τα ηλεκτρονικά φάσματα των δι- και τριμεταλλικών συμπλόκων του Rh(I) με MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} είναι "προβλέψιμα".

Στις συσχετίσεις χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της ${}^{\text{FT}}\text{TEP}$, για λόγους μεγαλύτερης ακρίβειας. Στον Πίνακα 24 παρέχονται όλες οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τις συσχετίσεις.

Πίνακας 24. Πειραματικές τιμές των $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) και της ${}^{\text{FT}}\text{TEP}$

Φωσφίτης	${}^{\text{FT}}\text{TEP}$	RhMo	RhMoRh	RhW	RhWRh
		$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ nm	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ nm	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ nm	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ nm
P(OPh)_3	30,20	524	604	430	489
$\text{P(O-}o\text{-Tol)}_3$	29,05	527	606	432	492
P(OMe)_3	24,10	542	628	438	506
P(OEt)_3	21,60	551	636	450	515
$\text{P(O}^i\text{Pr)}_3$	19,05	557	649	458	526

Προέκυψαν οι ακόλουθες γραμμικές συσχετίσεις:

❖ *Διμεταλλικά σύμπλοκα RhMo*

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMo}} / \text{cm}^{-1} = 15940 + 104 \cdot \text{FTX} \quad (R^2=0,997) \quad (4)$$

$$(|V_{\text{max}}(\text{πειρ}) - V_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 1 \text{ nm})$$

❖ *Τριμεταλλικά σύμπλοκα RhMoRh*

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoRh}} / \text{cm}^{-1} = 13440 + 104 \cdot \text{FTX} \quad (R^2=0,996) \quad (5)$$

$$(|V_{\text{max}}(\text{πειρ}) - V_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 2 \text{ nm})$$

❖ *Διμεταλλικά σύμπλοκα RhW*

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhW}} / \text{cm}^{-1} = 19570 + 124 \cdot \text{FTX} \quad (R^2=0,941) \quad (6)$$

$$(|V_{\text{max}}(\text{πειρ}) - V_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 5 \text{ nm})$$

❖ *Τριμεταλλικά σύμπλοκα RhWRh*

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWRh}} / \text{cm}^{-1} = 16650 + 127 \cdot \text{FTX} \quad (R^2=0,995) \quad (7)$$

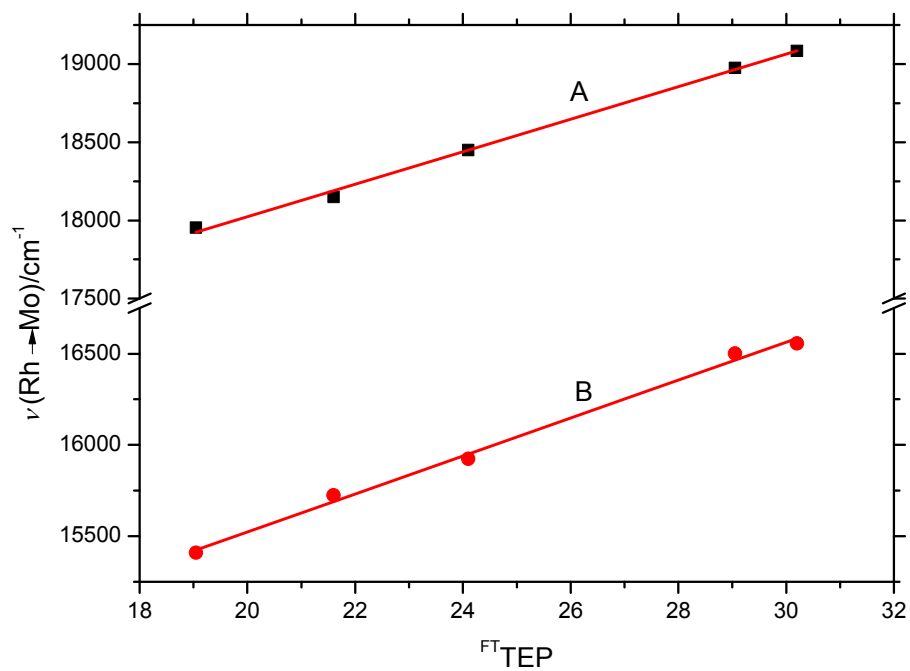
$$(|V_{\text{max}}(\text{πειρ}) - V_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 1 \text{ nm})$$

Στα Σχήματα 87-88 αναπαρίστανται γραφικά οι συσχετίσεις των Εξ.(4)-(7). Όπως φαίνεται από το Σχήμα 88 (RhW) το σημείο που αναφέρεται στο σύμπλοκο με τον $\text{P}(\text{OMe})_3$ εμφανίζει μια μικρή απόκλιση. Αγνοώντας την τιμή για τον $\text{P}(\text{OMe})_3$, η συσχέτιση για τα σύμπλοκα RhW γίνεται:

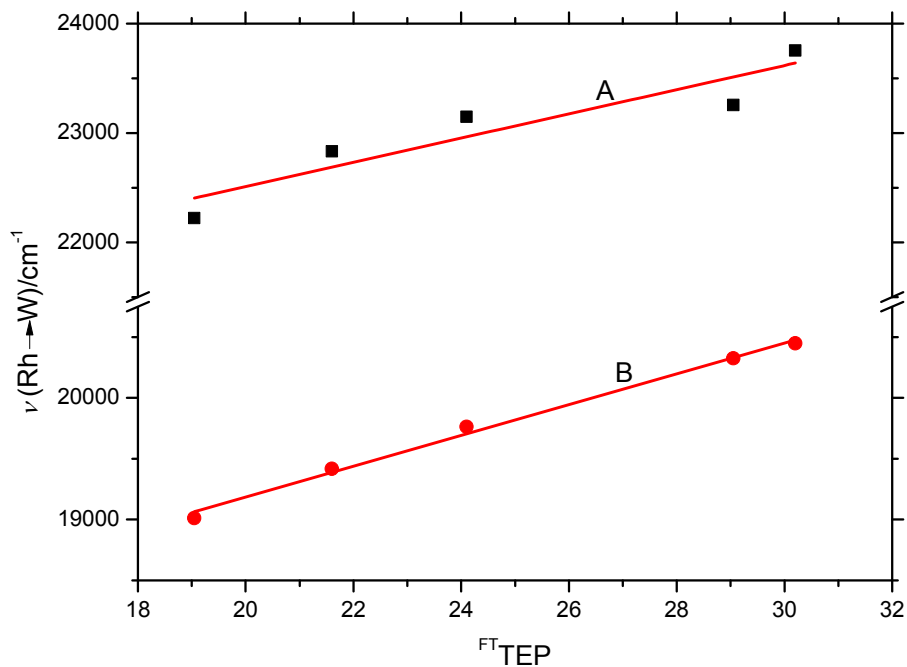
❖ *Διμεταλλικά σύμπλοκα RhW (χωρίς $\text{P}(\text{OMe})_3$)*

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhW}} / \text{cm}^{-1} = 19450 + 127 \cdot \text{FTX} \quad (R^2=0,997) \quad (8)$$

$$(|V_{\text{max}}(\text{πειρ}) - V_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 1 \text{ nm})$$



Σχήμα 87. Συσχετίσεις $\nu(Rh \rightarrow Mo) = f(FT_{TEP})$. RhMo (A) και RhMoRh (B).

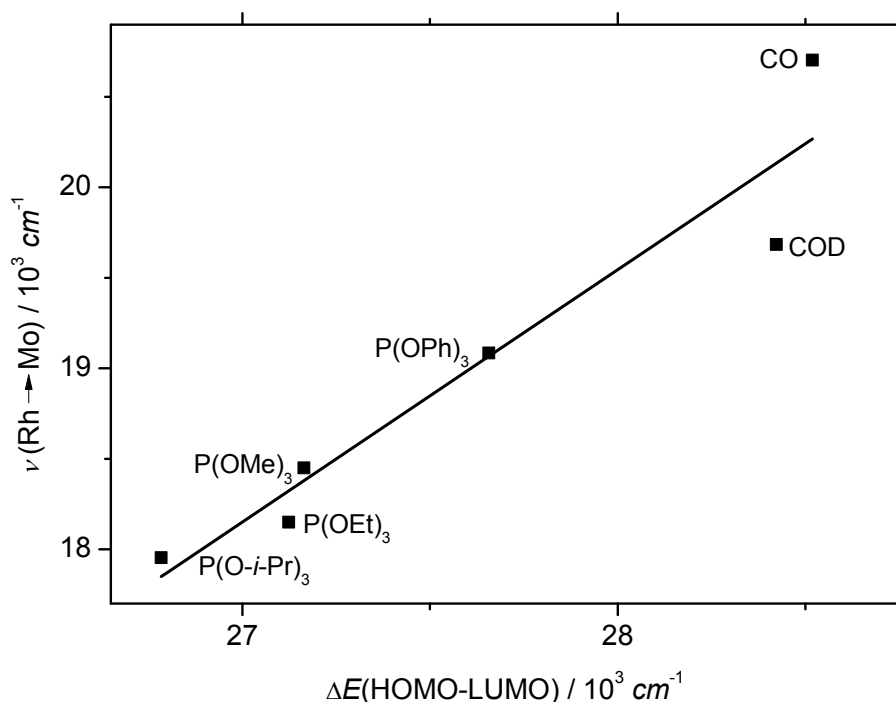


Σχήμα 88. Συσχετίσεις $\nu(Rh \rightarrow W) = f(FT_{TEP})$. RhW (A) και RhWRh (B).

Αυτές οι γραμμικές συσχετίσεις δείχνουν ότι οι, κατά περίπτωση, δύο παράμετροι, δηλ. οι $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$) και TEP, ευρίσκονται σε συμφωνία, έτσι ώστε να μπορεί να υποστηριχθεί ότι περιγράφουν την ίδια ιδιότητα των υποκαταστατών φωσφόρου και συγκεκριμένα τη συνολική δοτική ικανότητά τους. Οι συσχετίσεις αυτές υποδηλώνουν ότι οι π -επιδράσεις έχουν συγκρίσιμα μεγέθη στα αντίστοιχα συστήματα, $[\text{L}_2\text{RhS}_2\text{MoS}_2]^-$ και $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$.

Ειδικώς για την περίπτωση των συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοροδίου προκύπτει γραμμική συσχέτιση με τις πειραματικές τιμές της μετάπτωσης $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})$ με τις υπολογισμένες τιμές $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ [61]:

$$\nu_{\text{πειρ}}(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})/10^3 \cdot \text{cm}^{-1} = -19,50293 + 1,39457 \cdot \Delta E(\text{HOMO-LUMO})/10^3 \cdot \text{cm}^{-1} \quad (R^2=0,901) \quad (9)$$



Σχήμα 89 Συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών τιμών $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})_{\text{RhMo}}$ και των υπολογισμένων τιμών $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$.

Σύμφωνα με την εξίσωση (9), η μεταβολή της $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})_{\text{RhMo}}$ μπορεί να αποδοθεί στη λεπτή ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος HOMO-LUMO, ως αποτέλεσμα της μεταβολής των δοτικών-δεκτικών ιδιοτήτων των φωσφιδών. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})_{\text{RhMo}}$ είναι μια καλώς καθορισμένη ηλεκτρονική παράμετρος για μονοσχιδείς και δισχιδείς υποκαταστάτες, υπό την προϋπόθεση ότι μπορούν να παρασκευασθούν τα αντίστοιχα σύμπλοκα.

Από τις συσχετίσεις μεταξύ των $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$) και TEP, προκύπτουν και οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})_{\text{RhMo}} - \nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})_{\text{RhMoRh}} = 2500 \text{ cm}^{-1} \quad (10)$$

$$\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{W})_{\text{RhW}} - \nu(\text{Rh}\rightarrow\text{W})_{\text{RhWRh}} = 2900 \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

Οι σχέσεις αυτές έχουν την έννοια ότι τα μέγιστα των μεταπτώσεων $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$) των αντίστοιχων διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων είναι γραμμικά εξαρτημένες μεταξύ τους και συνεπώς μπορεί να υποστηριχθεί ότι "τα φάσματα UV-Vis των διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων του Rh(I) με MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} είναι προβλέψιμα".

Σημειώνεται ότι από τις απ' ευθείας αφαιρέσεις των πειραματικών τιμών των $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{M})$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$) προκύπτει ότι:

$$\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})_{\text{RhMo}} - \nu(\text{Rh}\rightarrow\text{Mo})_{\text{RhMoRh}} = 2500\pm 50 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{W})_{\text{RhW}} - \nu(\text{Rh}\rightarrow\text{W})_{\text{RhWRh}} = 2900\pm 100 \text{ cm}^{-1}$$

9.2 Ποσοτική Ανάλυση των Επιδράσεων των Υποκαταστατών (QALE) στις Παραμέτρους των Φασμάτων ^{31}P NMR

Όπως προκύπτει από τους Πίνακες 25 και 26, οι παράμετροι των φασμάτων ^{31}P NMR ($\delta(^{31}\text{P})$, $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ και $^1J(\text{Rh}-\text{P})$), των διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων του Rh(I) με MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} μεταβάλλονται με αντίστοιχη μεταβολή του φωσφίτη. Συγκεκριμένα, αν και φαίνεται ότι η

σταθερά spin-spin σύζευξης $^1J(\text{Rh-P})$ μεταβάλλεται σχεδόν παράλληλα με την π-οξύτητα των φωσφινών, η μεταβολή των $\delta(^{31}\text{P})$, $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ φαίνεται ότι είναι πιο περίπλοκη.

Όπως έχουμε προαναφέρει, οι παράμετροι των φασμάτων ^{31}P NMR έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ερμηνεία των σ- και π-δεσμικών αλληλεπιδράσεων των δεσμών μετάλλου-φωσφόρου σε σύμπλοκα και οργανομεταλλικές ενώσεις των μετάλλων μεταπτώσεως.

Η εξέταση λοιπόν της μεταβολής των παραμέτρων των φασμάτων ^{31}P NMR πρέπει να γίνει υπό το πρίσμα κατάλληλων παραμέτρων που σχετίζονται με τη σ- και π-ικανότητα των υποκαταστατών φωσφόρου. Τέτοιες παράμετροι είναι οι στερεοηλεκτρονικές παράμετροι της μεθόδου QALE (Πίνακας 27).

Πίνακας 25. ^{31}P NMR παράμετροι των συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ και $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$ (L=φωσφίτης)

Φωσφίτης L	RhMo			RhMoRh		
	$\delta(\text{P})$ ppm	$\Delta\delta(\text{P})$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz	$\delta(\text{P})$ ppm	$\Delta\delta(\text{P})$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz
$\text{P}(\text{OPh})_3$	127,67	-2,84	281,9	128,90	-2,22	273,1
$\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$	126,23	-6,83	283,2	128,66	-4,40	275,8
$\text{P}(\text{OMe})_3$	150,46	+8,65	258,0	145,90	+4,18	252,1
$\text{P}(\text{OEt})_3$	144,98	+5,18	256,1	140,62	+0,82	250,2
$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	142,47	+2,04	256,6	137,81	-2,62	251,8

Πίνακας 26. ^{31}P NMR παράμετροι των συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ και $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$ (L=φωσφίτης)

Φωσφίτης L	RhW			RhWRh		
	$\delta(\text{P})$ ppm	$\Delta\delta(\text{P})$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz	$\delta(\text{P})$ ppm	$\Delta\delta(\text{P})$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz
$\text{P}(\text{OPh})_3$	125,05	-5,46	284,8	125,65	-4,86	278,3
$\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$	123,98	-9,08	286,0	125,91	-7,15	280,9
$\text{P}(\text{OMe})_3$	149,35	+7,54	263,1	140,39	+2,58	257,3
$\text{P}(\text{OEt})_3$	143,86	+4,06	261,2	139,31	-0,49	255,4
$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	142,40	-2,62	262,2	137,42	-3,01	256,8

Πίνακας 27. Στερεοηλεκτρονικές παράμετροι QALE φωσφιτών [70]

Φωσφίτης	χ_d	π_p	E_{ar}	$\theta(^{\circ})$
P(OPh) ₃	23,6	4,1	1,3	128
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	23,2	4,3	1,4	141
P(OMe) ₃	17,9	2,8	1,0	107
P(OEt) ₃	15,8	2,9	1,1	109
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	13,4	2,9	1,3	130

Η επιτυχής παραμετροποίηση των χημικών μετατοπίσεων των φασμάτων ³¹P NMR δεν έχει αναφερθεί, εξ όσων γνωρίζουμε, μέχρι σήμερα και ένας από τους λόγους γι' αυτό πρέπει να είναι η υπό εξέταση φασματική παράμετρος. Έτσι, πριν προχωρήσουμε στη μελέτη των χημικών μετατοπίσεων μέσω πολυπαραμετρικών συσχετίσεων QALE, πρέπει να απαντήσουμε στο ερώτημα: "ποιά από τις δύο παραμέτρους, $\delta(^{31}\text{P})$ και $\Delta\delta(^{31}\text{P})$, είναι κατάλληλη για το σκοπό αυτό";

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα ($\delta_{\text{δείγματος}}$) μετράται σε σχέση με τη χημική μετατόπιση ενός αυθαίρετου (και βολικού) δείγματος αναφοράς (προτύπου) και, με αρκετή ακρίβεια, ισχύει ότι:

$$\delta_{\text{δείγματος}} = 10^6(\sigma_{\text{δείγμ.αναφ}} - \sigma_{\text{δείγματος}}) \quad (12)$$

όπου σ είναι η σταθερά προασπίσεως. Συνεπώς, η μετρούμενη τιμή $\delta_{\text{δείγματος}}$ είναι ένας αυθαίρετος αριθμός, δεδομένου ότι εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενα δείγμα αναφοράς.

Η σύμπλεξη ενός υποκαταστάτη συνοδεύεται από μεταβολές των χημικών μετατοπίσεων των πυρήνων του υποκαταστάτη και αυτές οι επιδράσεις μπορούν να αναλυθούν με τη βοήθεια της χημικής μετατόπισης λόγω σύμπλεξης, $\Delta\delta$, η οποία ορίζεται ως η διαφορά της χημικής μετατόπισης του συμπλεγμένου υποκαταστάτη $\delta_{\text{συμπλ.υποκ.}}$ και αυτής του ελεύθερου υποκαταστάτη $\delta_{\text{ελευθ.υποκ.}}$. Η $\Delta\delta$ όμως είναι ανεξάρτητη του χρησιμοποιούμενου δείγματος αναφοράς, διότι:

$$\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλ.υποκ.}} - \delta_{\text{ελευθ.υποκ.}} = 10^6 (\sigma_{\text{ελευθ.υποκ.}} - \sigma_{\text{συμπλ.υποκ.}}) \quad (13)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αφού μία συσχέτιση QALE παρέχει την ποσοτικοποίηση των διαφόρων επιδράσεων που επάγονται ως αποτέλεσμα της σύμπλεξης του υπό εξέταση υποκαταστάτη, η κατάλληλη παράμετρος πρέπει να είναι η $\Delta\delta$, διότι περιγράφει τη διαφορά της προάσπισης του ελεύθερου υποκαταστάτη και του συμπλεγμένου υποκαταστάτη.

Δεδομένου ότι οι υπό εξέταση φωσφίτες δεν είναι ιδιαίτερα ογκώδεις ($107^\circ < \theta < 141^\circ$) και λαμβάνοντας υπ' όψιν την ηλεκτρονική φύση των παραμέτρων των φασμάτων ^{31}P NMR, η εξάρτηση των φασματικών παραμέτρων από στερικά φαινόμενα μπορεί να αποκλεισθεί σε πρώτη προσέγγιση.

Από την εξέταση των συσχετίσεων των $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ και $^1J(\text{Rh-P})$, των διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων του Rh(I) με MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} , προέκυψαν οι ακόλουθες στατιστικώς σημαντικές σχέσεις:

❖ **Διμεταλλικά σύμπλοκα RhMo**

$$\begin{aligned} \Delta\delta(\text{P})/\text{ppm} = & (28,13 \pm 0,92) + (1,19 \pm 0,10) \cdot \chi_d \\ & - (14,47 \pm 0,64) \cdot \pi_p \quad (R^2=0,998) \end{aligned} \quad (14)$$

$$(|\Delta\delta(\text{P})(\text{πειρ}) - \Delta\delta(\text{P})(\text{υπλγ})| \leq 0,32 \text{ ppm})$$

$$\begin{aligned} ^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} = & (183,05 \pm 1,66) + (2,45 \pm 0,05) \cdot \chi_d \\ & + (31,29 \pm 1,49) \cdot E_{\text{ar}} \quad (R^2=1,000) \end{aligned} \quad (15)$$

$$(|^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ}) - ^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,4 \text{ Hz})$$

❖ **Τριμεταλλικά σύμπλοκα RhMoRh**

$$\begin{aligned} \Delta\delta(P)/ppm &= (10,62\pm0,69) + (1,25\pm0,08)\cdot\chi_d \\ &- (10,30\pm0,48)\cdot\pi_p \quad (R^2=0,992) \end{aligned} \quad (16)$$

$$(|\Delta\delta(P)(\text{πειρ})-\Delta\delta(P)(\text{υπλγ})| \leq 1,56 \text{ ppm})$$

$$\begin{aligned} {}^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} &= (182,50\pm1,38) + (2,12\pm0,04)\cdot\chi_d \\ &+ (31,41\pm1,24)\cdot E_{ar} \quad (R^2=1,000) \end{aligned} \quad (17)$$

$$(|{}^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ})-{}^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,3 \text{ Hz})$$

❖ **Διμεταλλικά σύμπλοκα RhW**

$$\begin{aligned} \Delta\delta(P)/ppm &= (30,74\pm0,50) + (0,95\pm0,06)\cdot\chi_d \\ &- (14,33\pm0,34)\cdot\pi_p \quad (R^2=1,000) \end{aligned} \quad (18)$$

$$(|\Delta\delta(P)(\text{πειρ})-\Delta\delta(P)(\text{υπλγ})| \leq 0,22 \text{ ppm})$$

$$\begin{aligned} {}^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} &= (194,61\pm1,78) + (2,19\pm0,06)\cdot\chi_d \\ &+ (29,28\pm1,60)\cdot E_{ar} \quad (R^2=0,999) \end{aligned} \quad (19)$$

$$(|{}^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ})-{}^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,4 \text{ Hz})$$

❖ **Τριμεταλλικά σύμπλοκα RhWRh**

$$\begin{aligned} \Delta\delta(P)/ppm &= (12,78\pm0,20) + (1,01\pm0,02)\cdot\chi_d \\ &- (10,09\pm0,10)\cdot\pi_p \quad (R^2=1,000) \end{aligned} \quad (20)$$

$$(|\Delta\delta(P)(\text{πειρ})-\Delta\delta(P)(\text{υπλγ})| \leq 0,07 \text{ ppm})$$

$$\begin{aligned} {}^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} &= (187,96\pm1,20) + (2,13\pm0,04)\cdot\chi_d \\ &+ (30,90\pm1,07)\cdot E_{ar} \quad (R^2=0,999) \end{aligned} \quad (21)$$

$$(|{}^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ})-{}^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,3 \text{ Hz})$$

Η ανάλυση για την εξάρτηση της $\Delta\delta(P)$ δείχνει ότι:

1. Αμφότερες η σ δοτική ικανότητα (χ_d) και η π δεκτική ικανότητα (π_p) των φωσφιδίων φαίνεται ότι είναι εξ ίσου σημαντικές για τον προσδιορισμό του προσήμου και του μεγέθους της χημικής μετατόπισης λόγω σύζευξης, $\Delta\delta(P)$, υποδεικνύοντας μία εξάρτηση της μορφής:

$$\Delta\delta(P) = \text{σταθερά} + \Delta\delta^\sigma(P) + \Delta\delta^\pi(P)$$

2. Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 28-31, το αποτέλεσμα της σ δεσμικής αλληλεπίδρασης ($P \rightarrow Rh$) είναι η μετατόπιση της $\delta(P)$ προς υψηλότερες συχνότητες ($\Delta\delta^\sigma(P) > 0$), ενώ το αποτέλεσμα της π δεσμικής αλληλεπίδρασης είναι η μετατόπιση της $\delta(P)$ προς χαμηλότερες συχνότητες ($\Delta\delta^\pi(P) < 0$).

3. Αμφότερες οι $\Delta\delta^\sigma(P)$ και $\Delta\delta^\pi(P)$ μεταβάλλονται αντιπαράλληλα σε σχέση με την σ δοτικότητα και την π οξύτητα του φωσφίτη, αντιστοίχως, δηλ. οι ασθενέστεροι δότες προκαλούν αλγεβρικά μεγαλύτερες (θετικές) μετατοπίσεις ενώ οι ισχυρότεροι δέκτες προκαλούν αλγεβρικά μικρότερες (αρνητικές) μετατοπίσεις, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 90.

4. Οι χημικές μετατοπίσεις λόγω σύμπλεξης των υπό εξέταση στερεοχημικά μη παρεμποδισμένων φωσφιδίων φαίνεται να είναι ανεξάρτητες της στερικής παραμέτρου θ .

Τα παραπάνω συμπεράσματα ευρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 3.2. [96]

Πίνακας 28. Σύμπλοκα $[L_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ (L =φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

Φωσφίτης (L)	$\Delta\delta^\sigma(\text{P})^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(\text{P})^\beta$	$^1J^\sigma(\text{Rh-P})^\gamma$	$^1J^{\text{ar}}(\text{Rh-P})^\delta$
P(OPh) ₃	28,08	-59,33	57,6	40,7
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	27,61	-62,22	56,6	43,8
P(OMe) ₃	21,30	-40,52	43,7	31,3
P(OPh) ₃	18,80	-41,96	38,6	34,4
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	15,95	-41,96	32,7	40,7

$${}^\alpha\Delta\delta^\sigma(\text{P}) = 1,19 \cdot \chi_{\text{d}} \quad {}^\beta\Delta\delta^\sigma(\text{P}) = -14,47 \cdot \pi_{\text{p}} \quad {}^\gamma{}^1J^\sigma(\text{Rh-P}) = 2,45 \cdot \chi_{\text{d}} \quad {}^\delta{}^1J^{\text{ar}}(\text{Rh-P}) = 31,29 \cdot E_{\text{ar}}$$

Πίνακας 29. Σύμπλοκα $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$ (L=φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(\text{P})$ και $^1J(\text{Rh-P})$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

Φωσφίτης (L)	$\Delta\delta^\sigma(\text{P})^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(\text{P})^\beta$	$^1J^\sigma(\text{Rh-P})^\gamma$	$^1J^{\text{ar}}(\text{Rh-P})^\delta$
P(OPh) ₃	29,50	-42,43	50,0	40,8
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	29,00	-44,29	49,2	44,0
P(OMe) ₃	22,38	-28,84	38,0	31,4
P(OPh) ₃	19,75	-29,87	33,5	34,6
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	16,75	-29,87	28,4	40,8

$${}^\alpha\Delta\delta^\sigma(\text{P}) = 10,62 \cdot \chi_{\text{d}} \quad {}^\beta\Delta\delta^\sigma(\text{P}) = -10,30 \cdot \pi_{\text{p}} \quad {}^\gamma{}^1J^\sigma(\text{Rh-P}) = 2,12 \cdot \chi_{\text{d}} \quad {}^\delta{}^1J^{\text{ar}}(\text{Rh-P}) = 31,41 \cdot E_{\text{ar}}$$

Πίνακας 30. Σύμπλοκα $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ (L=φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(\text{P})$ και $^1J(\text{Rh-P})$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

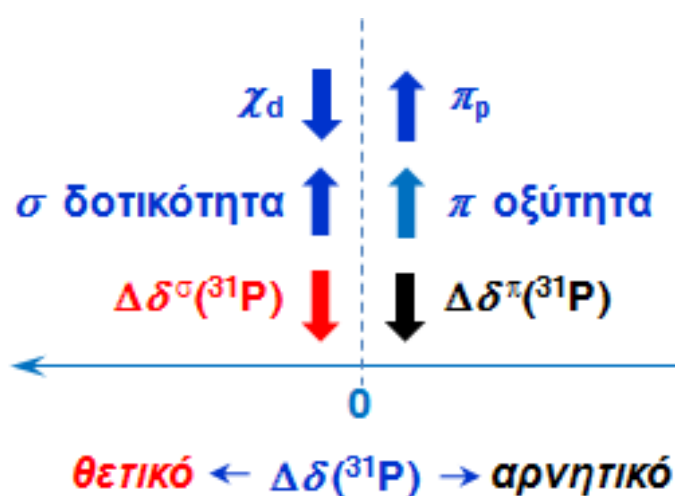
Φωσφίτης (L)	$\Delta\delta^\sigma(\text{P})^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(\text{P})^\beta$	$^1J^\sigma(\text{Rh-P})^\gamma$	$^1J^{\text{ar}}(\text{Rh-P})^\delta$
P(OPh) ₃	22,42	-58,75	51,7	38,1
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	22,04	-61,62	50,8	41,0
P(OMe) ₃	17,00	-40,12	39,2	29,3
P(OPh) ₃	15,01	-41,56	34,6	32,2
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	12,73	-41,56	29,4	38,1

$${}^\alpha\Delta\delta^\sigma(\text{P}) = 0,95 \cdot \chi_{\text{d}} \quad {}^\beta\Delta\delta^\sigma(\text{P}) = -14,33 \cdot \pi_{\text{p}} \quad {}^\gamma{}^1J^\sigma(\text{Rh-P}) = 2,19 \cdot \chi_{\text{d}} \quad {}^\delta{}^1J^{\text{ar}}(\text{Rh-P}) = 29,28 \cdot E_{\text{ar}}$$

Πίνακας 31. Σύμπλοκα $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$ (L=φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(\text{P})$ και $^1J(\text{Rh-P})$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

Φωσφίτης (L)	$\Delta\delta^\sigma(\text{P})^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(\text{P})^\beta$	$^1J^\sigma(\text{Rh-P})^\gamma$	$^1J^\pi(\text{Rh-P})^\delta$
P(OPh) ₃	23,84	-41,37	50,3	40,2
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	23,43	-43,39	49,4	43,3
P(OMe) ₃	18,08	-28,25	38,1	30,9
P(OPh) ₃	15,96	-29,26	33,6	34,0
P(O ^t Pr) ₃	13,53	-29,26	28,5	40,2

$$^\alpha\Delta\delta^\sigma(\text{P}) = 1,01 \cdot \chi_d \quad ^\beta\Delta\delta^\pi(\text{P}) = -10,09 \cdot \pi_p \quad ^\gamma^1J^\sigma(\text{Rh-P}) = 2,13 \cdot \chi_d \quad ^\delta^1J^\pi(\text{Rh-P}) = 30,90 \cdot E_{ar}$$



Σχήμα 90. Εξάρτηση της $\Delta\delta(\text{P})$ από την σ -δοτική και την π -δεκτική ικανότητα των φωσφιτών.

Όσον αφορά τις συσχετίσεις QALE, οι οποίες αναφέρονται στις σταθερές spin-spin σύζευξης $^1J(\text{Rh-P})$, φαίνεται ότι για τον καθορισμό του μεγέθους τους είναι εξ ίσου σημαντικές οι ηλεκτρονικές παράμετροι χ_d και E_{ar} , υποδεικνύοντας μία εξάρτηση της μορφής:

$$^1J(\text{Rh-P}) = \text{σταθερά} + ^1J^\sigma(\text{Rh-P}) + ^1J^\pi(\text{Rh-P})$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η π -δεσμική ικανότητα των φωσφιτών (όπως εκφράζεται από την παράμετρο π_p) φαίνεται ότι δεν συνεισφέρει στο μέγεθος της $^1J(\text{Rh-P})$, το οποίο εξαρτάται μόνο από την σ -δοτική ικανότητα (όπως

εκφράζεται από την παράμετρο χ_d) και την παράμετρο E_{ar} . Το μέγεθος της $^1J(\text{Rh-P})$ είναι μεγαλύτερο όσο μικρότερη είναι η σ εκχώρηση ($\text{P} \rightarrow \text{Rh}$), σε συμφωνία με δημοσιευμένες πειραματικές παρατηρήσεις. [93]

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάσθηκε η σύνθεση και η μελέτη με φασματοσκοπίες UV-Vis και ^{31}P NMR διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων των τύπων $(\text{PPh}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ και $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$ ($\text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$). Επίσης παρουσιάσθηκε η βελτίωση της μεθόδου σύνθεσης των γνωστών διμεταλλικών συμπλόκων $(\text{PPh}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$.

Όλα τα διμεταλλικά ανιοντικά σύμπλοκα RhW και RhMo χαρακτηρίσθηκαν με φασματοσκοπία ESI-MS, ενώ έγινε και μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους με μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας (CV).

Προσδιορίσθηκε η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων $[\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ και $[\{\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3\}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$, από την οποία προέκυψε ότι οι τετραμελείς δακτύλιοι $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}$ είναι επίπεδοι και ότι οι αποστάσεις Rh-W είναι ενδεικτικές δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Η ηλεκτρονική δομή των διμεταλλικών συμπλόκων $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ και $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]^-$ μελετήθηκε με DFT θεωρητικούς υπολογισμούς, από τους οποίους προέκυψαν συμπεράσματα για την ηλεκτρονική επικοινωνία και για τη δεσμική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων και κατέστη δυνατή η απόδοση των ταινιών των φασμάτων UV-Vis.

Για όλα τα διμεταλλικά και τριμεταλλικά σύμπλοκα $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MS}_2]^-$ και $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ ($\text{M}=\text{Mo},\text{W}$ και $\text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{OP}^i)_3$) βρέθηκε ότι, για κάθε είδος συμπλόκου, η μικρότερης ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση $\nu(\text{Rh}\rightarrow\text{M})$ συσχετίζεται γραμμικά με την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman, καθιστώντας αυτές τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις καλώς καθορισμένες ηλεκτρονικές παραμέτρους υποκαταστατών. Επί πλέον προέκυψε ότι τα φάσματα UV-Vis των συμπλόκων αυτών μπορούν να χαρακτηρισθούν ως προβλέψιμα.

Τέλος, από την εξέταση των συσχετίσεων των ^{31}P NMR παραμέτρων $\Delta\delta(\text{P})$ και $^1J(\text{Rh-P})$ των ως άνω διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων με τις ηλεκτρονικές παραμέτρους της μεθόδου QALE, χ_d , π_p και E_{ar} , προέκυψε (α) ότι αμφότερες η σ ηλεκτρονική δοτική ικανότητα και η π ηλεκτρονική δεκτική ικανότητα των φωσφιτών ($\text{P}(\text{OR})_3$) φαίνεται ότι είναι εξ ίσιου σημαντικές για τον προσδιορισμό του προσήμου και του μεγέθους της $\Delta\delta(\text{P})$ και (β) ότι το μέγεθος της $^1J(\text{Rh-P})$ εξαρτάται μόνο από την σ -δοτική ικανότητα και την παράμετρο E_{ar} .

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Bu ^t	τεταρτοταγές βουτύλιο
<i>cis</i> -drpen	<i>cis</i> -1,2-δισ(διφαινυλφωσφίνο)αιθυλένιο
COD	1,5-κυκλοοκταδιένιο
Cp	κυκλοπενταδιενύλιο
Cp*	πενταμεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο
CV	κυκλική βολταμμετρία
DFT	θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας
drpb	δισ(διφαινυλφωσφίνο)βουτάνιο
drpe	1,2-δισ(διφαινυλφωσφίνο)αιθάνιο
ESI-MS	φασματοσκοπία μάζας με ιονισμό ηλεκτροψεκασμού
Et	αιθύλιο
FTIR	φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
HOMO	ανώτατο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
NBD	νορβοραδιένιο (Δικυκλο[2.2.1]επτα-2,5-διένιο)
ⁱ Pr	ισοπροπύλιο
IR	φασματοσκοπία υπερύθρου
LMCT	μεταφορά φορτίου από υποκαταστάτη σε μέταλλο
LUMO	κατώτατο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
Me	μεθύλιο
MeCN	ακετονιτρίλιο
Ph	φαινύλιο
QALE	ποσοτική ανάλυση των επιδράσεων των υποκαταστατών
TEP	ηλεκτρονική παράμετρος του Tolman
Tolyl	τρεις(2-μεθυλοφαινυλο)φωσφίτης
TTMo	τετραθειομολυβδαινικό
TTW	τετραθειοβαλφραμικό

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 J.J. Berzelius, *Poggendorffs, Ann. Phys. Chem.* 1826, vol. 7, p. 262 ; 1826 vol. 8, p. 269.
- 2 W.P. Binnie, M.J. Redman, W.J. Mallio, On the preparation, properties, and structure of cuprous ammonium thiomolybdate, *Inorg. Chem.*, vol. 9, 1970, pp. 1449-1452
- 3 A. Müller, E. Diemann, The bis(tetrathiotungstato)nickelate(II) ion, a novel complex with the WS_4^{2-} ion as a ligand., *Chem. Commun.*, 1971, p. 65.
- 4 A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H Bögge, Transition Metal Thiometalates: Properties and Significance in complex and Bioinorganic Chemistry., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 20, 1981, pp. 934-955.
- 5 D. Coucouvanis, Use of Preassembled Fe/S and Fe/Mo/S clusters in the stepwise synthesis of potential analogues for the Fe/Mo/S site in nitrogenase, *Acc. Chem. Res.*, vol. 24, 1991, pp. 1-8
- 6 S.C. Lee, R.H. Holm, The Clusters of Nitrogenase: Synthetic Methodology in the Construction of Weak-Field Clusters, *Chem. Rev.*, vol. 104, 2004, pp. 1135-1157
- 7 J.R. Brenner, C.L Marshall, G.C. Nieman, E.K. Parks, S.J. Riley, L. Ellis, N.A. Tomczyk, R.E. Winans, Structural characterization of rhodium-containing hydrodesulfurization (HDS) catalysts derived from a laser vaporization cluster source, *J. Catal.*, vol. 166, 1997, pp. 294-305.
- 8 R.I. Walton, A.J. Dent, S.J. Hibble, In Situ Investigation of the Thermal Decomposition of Ammonium Tetrathiomolybdate Using Combined Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction, *Chem. Mater.*, vol. 10, 1998, pp. 3737-3745.
- 9 R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez, Synthesis of Ni–Mo–W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors, *Appl. Catal. A*, vol 304, 2006, pp. 124-130.

- 10 R. Huiracho-Acuña, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J. Lara-Romero, G. Berhault, E.M. Rivera-Muñoz, Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors, *Catal. Today*, vol. 250, 2015, pp. 28-37
- 11 J. Zhang, C. Meng, Y. Song, H. Zhao, J. Li, G. Qu, L. Sun, M.J. Humphrey, C. Zhang, Facile Syntheses and Tunable Non-Linear Optical Properties of Heterothiometallic Clusters with $[MS_4Ag_2]$ Units (M=Mo, W), *Chem. Eur. J.*, vol. 16, 2010, pp. 13946-13950 and references therein.
- 12 T. Rauchfuss, Research on Soluble Metal Sulfides: From Polysulfido Complexes to Functional Models for the Hydrogenases, *Inorg. Chem.*, vol. 43, 2004, pp. 14-26.
- 13 K.E. Howard, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson, Tetrathiometalate Complexes of Rhodium, Iridium, Palladium, and Platinum. Structures of $[(C_5Me_5)RhCl]_2WS_4$ and $[(C_3H_5)Pd]_2WS_4$, *Inorg. Chem.*, vol. 27, 1988, pp. 3561-3567.
- 14 K. Polychronopoulou, C.C. Malliakas, J. He, M.G. Kanatzidis, Selective Surfaces: Quaternary Co(Ni)MoS-Based Chalcogels with Divalent (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+}) and Trivalent (Cr^{3+} , Bi^{3+}) Metals for Gas Separation, *Chem. Mater.*, vol. 24, 2012, pp. 3380-3392.
- 15 K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, Synthesis of some Molybdenum-Ruthenium Clusters and their Catalytic Behavior Toward Acetylene Reduction, *Inorg. Chim. Acta*, vol 56, 1981, pp. L61-L63.
- 16 L.J. Laughlin, D. Coucouvanis, Use of $[MoFe_3S_4]^{3+}$ single cubanes in the catalytic reduction of acetylene to ethylene and ethane. Identification of molybdenum and iron atoms as catalytic sites during substrate reduction and implications for nitrogenase action, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, 1995, pp. 3118-3125.
- 17 D. Coucouvanis, K.D. Demadis, S.M. Malinak, P.E. Mosier, M.A. Tyson, L.J. Laughlin, Catalytic and stoichiometric multielectron reduction of hydrazine to ammonia and acetylene to ethylene with clusters that contain the MFe_3S_4 cores (M = Mo, V). Relevance to the function of nitrogenase, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 107, 1996, pp. 123-135.

- 18 J. Gracia-Mora, D. Diaz, Synthesis of thiometallate complexes and catalytic hydration of acetonitrile, *Transition Met. Chem.*, vol. 23, 1998, pp. 57-61.
- 19 M. Shafaei-Fallah, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, (NH₄)AgMoS₄: Synthesis, Structure and Catalytic Activity, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 638, 2012, pp. 2594-2597.
- 20 D. Sureshkumar, S.M. Koutha, S.J. Chandrasekaran, Chemistry of Tetrathiomolybdate: Aziridine Ring Opening Reactions and Facile Synthesis of Interesting Sulfur Heterocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, 2005, pp. 12760-12761.
- 21 S. Chatterjee, K. Sengupta, S. Dey, A. Dey, Ammonium Tetrathiomolybdate: A Versatile Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction from Water under Ambient and Hostile Conditions, *Inorg. Chem.*, vol. 52, 2013, pp. 14168–14177
- 22 C-M. Che, B-H. Xia, J-S. Huang, C-K.Chan, Z-Y. Zhou, K-K. Cheung, Photoluminescent metal-sulfur clusters derived from tetrathiometalates: Metal-to-metal charge-transfer excited states of d⁰-d¹⁰ heterobimetallic sulfido clusters with bulky phosphine ligands, *Chem-Eur.J.*, vol. 7, 2001, pp. 3998-4006.
- 23 A.J Jacobson, R.R. Chianelli, M.S. Whittingham, New iron sulfur cathodes for nonaqueous lithium batteries, *J. Electrochem Soc.*, vol. 120, 1979, p. 2277.
- 24 G.J. Brewer, Copper lowering therapy with tetrathiomolybdate produces antiangiogenic, anticancer, antifibrotic and anti-inflammatory effects, *Semin. Integr. Med.*, vol. 1, 2003, pp. 181–190.
- 25 E.K. Quagraine, I. Georgakaki, D. Coucouvanis, Reactivity and kinetic studies of (NH₄)₂(MoS₄) in acidic aqueous solution: Possible relevance to the angiostatic function of the MoS₄²⁻ ligand, *J. Inorg. Biochem.*, vol. 103, 2009, pp. 143-155 and references therein.
- 26 J.W. McDonald, G. Friesen, D. Rosenhein, W. Newton, Syntheses and Characterization of Ammonium and Tetraalkylammonium Thiomolybdates and Thiotungstates, *Inorg. Chim. Acta*, vol 72, 1983, pp. 205-210.
- 27 A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H Bögge, Transition Metal Thiometalates:

- Properties and Significance in complex and Bioinorganic Chemistry., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 20, 1981, pp. 934-955.
- 28 P.J. Aymonino, A.C. Ranade, A. Muller, Evidence for the Existence of $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ and WO_3S^{2-} Ions in Aqueous Solution, *Z. Anorg. Allg. Chem.* vol. 371, 1969, p. 295.
 - 29 M.A. Harmer, A.G. Sykes, Kinetics of the interconversion of sulfido- and oxomolybdateVI species $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ in aqueous solutions, *Inorg. Chem.*, vol. 19, 1980, pp. 2881-2885
 - 30 E. Diemann, A. Muller, Schwefel und selenverbindungen von ubergangsmetallen mit d^0 konfiguration. *Coord. Chem. Rev.* vol. 10, 1973, pp. 79–122.
 - 31 D. Coucouvanis, Fe-M-S Complexes Derived from MS_4^{2-} Anions (M = Mo, W) and Their Possible Relevance as Analogues for Structural Features in the Mo Site of Nitrogenase, *Acc. Chem. Res.*, vol. 14, 1981, pp. 201–209.
 - 32 A. Muller, E. Diemann, *Comprehensive Coord. Chem.*; (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, McCleverty J. A., Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K), vol 2, 1987, pp. 559–577.
 - 33 D. Coucouvanis, Syntheses, Structures, and Reactions of Binary and Tertiary Thiomolybdate Complexes Containing the (O)Mo(S_x) and (S)Mo(S_x) Functional Groups (X = 1, 2, 4), *Adv. Inorg. Chem.* vol. 45, 1998, pp. 1–73.
 - 34 S.H. Laurie, Thiomolybdates – Simple but very versatile reagents., *Eur. J. Inorg. Chem.* vol. 2000, 2000, pp. 2443–2450.
 - 35 Y. Niu, H. Zheng, H. Hou, X. Xin, Heterothiometallic polymeric clusters *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, 2004, pp. 169–183.
 - 36 T. Rauchfuss, Research on Soluble Metal Sulfides: From Polysulfido Complexes to Functional Models for the Hydrogenases *Inorg. Chem.* vol. 43, 2004, pp. 14–26.
 - 37 D. Coucouvanis, P. Stremple, E.D. Simhon, D. Swenson, N.C. Baenziger, M. Draganjac, L.T. Chan, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, A. Kostikas and V. Petrouleas, Dinuclear Fe-Mo-S Complexes Containing the FeS_2Mo Core.

- Syntheses, Ground-State Electronic Structures, and Crystal and Molecular Structures of the $[(C_6H_5)_4P]_2[(C_6H_5S)_2FeS_2MoS_2]$, $[(C_2H_5)_4N]_2[(C_6H_5S)_2FeS_2WS_2]$ and $[(C_6H_5)_4P]_2[(S_5)FeS_2M(MS_2)]$ (M= Mo, W) Complexes, *Inorg. Chem.*, vol. 22, 1983, pp. 293-308
- 38 K.E. Howard, T.B. Rauchfuss and S.R. Wilson, Synthesis, Structure, and Reactivity of Organoruthenium Derivatives of Tetrathio- and Tetraseleno metalates, *Inorg. Chem.* vol. 27, 1988, pp. 1710-1716
- 39 M.J. Toohey, C.D. Scattergood and C.D. Garner, ^{95}Mo Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Tetrathiomolybdate (VI) Complexes of d^8 Metals, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 129, 1987, p. L19.
- 40 A. Bencini, F. Cecconi, F.A. Ghilardi, S. Midollini, F. Nuzzi and A. Orlandini, Synthesis and Characterization of the Heterometallic Complexes $(PPh_4)_2[Mn(MS_4)_2]$ (M = Mo, W). X-ray Crystal Structure of the Tungsten Derivative, *Inorg. Chem.* vol. 31, 1992, pp. 5339-5342
- 41 A. Muller, H. Bogge, U. Schimanski, M. Penk, K. Nieradzick, M. Dartmann, E. Krickemeyer, J. Schimanski, C. Romer, M. Romer, H. Dornfeld, U. Wienboker, W. Hellmann and M. Zimmermann, Darstellung und Rontgenstrukturanalyse von 26 Thiomolybdato- bzw. Thiowolframato und eines Selenowolframato-Komplexes, *Monatsh. Chem.*, vol. 120, 1989, pp. 367--391
- 42 K.E. Howard, J.R. Lockemeyer, M.A. Massa, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson and X. Yang, Thiometalate Complexes Containing Arene, Thiophene, and Cyclobutadiene Coligands. Are Thiometalate Clusters Good Models for Desulfurization Catalysts?, *Inorg. Chem.* vol. 29, 1990, pp. 4385-4390
- 43 C. Potvin, J.M. Manoli, Derivatives of Tetrathiometalates. Synthesis of $[MS_4M'(bpy)_2]$ (M = Mo, W; M' = Co, Ni, Mn, Ru) Complexes. Structural Characterization of $[Ni(bpy)_3][(WS_4)_2Pd]$, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 168, 1990, pp. 173-177.
- 44 R.A. Siedle and W.B. Gleason, Ternary Rhodium-Tungsten-Sulfur Clusters, *Inorg. Chem.* vol. 25, 1986, pp. 4054-4057
- 45 S. Ogo, T. Suzuki, Y. Ozawa and K. Isobe, Structures, Bonding, and Reactivity of

- M-S-M' (M and M' = Rh, W, and Cu) Groups in Higher-Nuclearity Heterometallic Sulfide Clusters, *Inorg. Chem.* vol. 35, 1996, pp. 6093-6101
- 46 M. Wanner, I. Hartenbach, J. Fiedler, T. Schleid and W. Kaim, Zwei- und dreikernige Organometallkomplexe $(\text{ReS}_4)[\text{MCl}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$, M = Rh, Ir, und $(\mu\text{-WS}_4)[\text{IrCl}(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$, *Z. Naturforsch.* vol. 56b, 2001, pp. 940-946
- 47 I. Sotofte, The crystal structure of tetraphenylphosphonium bis(tetrathio molybdate)nickelate(III), *Acta Chem. Scand.*, vol. A30, 1976, pp.157-162
- 48 A.R. Siedle, C.R. Hubbard, A.D. Mighell, Platinum Thiotungsten Compounds. Crystal and Molecular Structure of Bis(triethylphosphine)platinum Tetrathiotungsten, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 38, 1980, pp. 197-202
- 49 B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reyes, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan and S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, 2008, pp. 2832-2838
- 50 K.E. Howard, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold, Organometallic Derivatives of the Tetrathiometalates: Syntheses, Structures, and Reactions of $\text{MS}_4[\text{Rh}(\text{COD})]_2$ and $\text{MS}_4[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)]_2$ (M = Mo, W), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, 1986, pp. 297-299.
- 51 H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, Preparation of sulfide-bridged di- or trinuclear pyrrolylimido and diazoalkane complexes derived from a tungsten dinitrogen complex, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* vol. 73, 2000, pp. 631-639.
- 52 S. Ogo, T. Suzuki, S. Nomura, K. Asakura, K. Isobe, Synthesis of a Linear-Type Pentanuclear $(\text{Rh}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{VI}}\text{-Cu}^{\text{I}}\text{-W}^{\text{VI}}\text{-Rh}^{\text{III}})$ Sulfide Cluster Predicted by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry, *J. Clust. Sci.* vol. 6, 1995, pp. 421-436.
- 53 S. Ogo, T. Suzuki, Y. Ozawa, K. Isobe, A Heterotrimetallic Sulfide Cluster Having a Linear $\text{Rh}^{\text{III}}\text{...W}^{\text{VI}}\text{...Cu}^{\text{I}}$ Framework of an Octahedral-Tetrahedral-Trigonal Planar Sequence, *Chem. Lett.* vol. 23, 1994, p. 1235
- 54 M. Herberhold, G-X. Jin, A.L. Rheingold, Halfsandwich Complexes Containing the Tetrathiotungstate Chelate Ligand. Crystal and Molecular Structure of $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)[(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 631, 2005, pp. 135-140.

- 55 P.W.N.M. Van Leeuwen, C. Claver, *Rhodium-catalyzed Hydroformylation*, Kluwer, Dordrecht, 2000.
- 56 P.A. Evans, in *Modern Rhodium-catalyzed Organic Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- 57 Α. Ασημακόπουλος, *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική δραστηριότητα ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων Ru-M-M' (M = Mo, W και M' = Ru, Rh)*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2008.
- 58 Σ. Κοϊνης, Α. Σουλαντίκα, Α. Γιαννόπουλος, Γ. Πνευματικάκης, Α. Ραπτοπούλου και Α. Τερζής, $[\{P(OPh)_3\}_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$: Σύνθεση, κρυσταλλική δομή, φασματοσκοπία και καταλυτική δραστηριότητα στην υδροφορμυλίωση των αλκενίων. (προφορική παρουσίαση), *Πρακτικά 16^{ου} Πανελληνίου Συνέδριου Χημείας*, τόμος Α', 1995, σελ. 247-250.
- 59 Κ. Σπανουδάκης, *Σύμπλοκα του τετραθειοβαναδατοδιροδίου και του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου με υποκαταστάτες P(OPh)₃ και CO*, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1998.
- 60 Ν. Ξαμωνάκη, *Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων Rh-M-Rh (M= Mo, W)*, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2010 .
- 61 Α. Μπαλάφας, *DFT υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής ετεροδιμεταλλικών μονοανιοντικών συμπλόκων του τύπου [L₂Rh(MoS₄)]*, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- 62 Σ. Κοϊνης, Α. Σουλαντίκα, Α. Γιαννόπουλος και Γ. Πνευματικάκης, Ηλεκτρονική φασματοσκοπία συμπλόκων του τύπου $[\{L_2Rh\}_2(\mu-MoS_4)]$, L=φωσφίνη, φωσφίτης, (ανηρτημένη παρουσίαση), *Πρακτικά 16^{ου} Πανελληνίου Συνέδριου Χημείας*, τόμος Α', 1995, σελ. 405-412.
- 63 C. Mealli, D.M. Proserpio, MO Theory Made Visible, *J. Chem. Ed.*, vol. 67, 1990, pp. 399-402.

- 64 I. Παπαγεωργίου, *Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός των συμπλόκων $[(PPh_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$ και $[P(OPh)_3]_2Rh_2(\mu-MoS_4)$* . Μελέτη με ^{31}P NMR φασματοσκοπία των μικτών συμπλόκων $PPh_3/P(OPh)_3$ του τετραθειομολυβδαινοδιροδίου, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1995.
- 65 M. Παρασκευάς, ^{31}P NMR φασματοσκοπική μελέτη των συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινοδιροδίου με μικτούς υποκαταστάτες $PPh_3-P(OPr)_3$ Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2006.
- 66 Θ. Αρβανίτης, ^{31}P NMR φασματοσκοπική μελέτη των συμπλόκων του τετραθειοβολφραματοδιροδίου με μικτούς υποκαταστάτες $PPh_3-P(OPr)_3$, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009.
- 67 M. Πρωτόπαπα, ^{31}P NMR φασματοσκοπική μελέτη των συμπλόκων του τετραθειοβολφραματοδιροδίου με μικτούς υποκαταστάτες $PPh_3-P(O-o-tolyl)_3$, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2013.
- 68 Σ. Κοΐνης, Α. Σουλαντίκα, I. Παπαγεωργίου, Α. Γιαννόπουλος και Γ. Πνευματικάκης, Μελέτη με ηλεκτρονική και ^{31}P NMR φασματοσκοπίες των μεικτών συμπλόκων $PPh_3-P(OPh)_3$ του τετραθειομολυβδαινοδιροδίου. (ανηρτημένη παρουσίαση), *Πρακτικά 16^{ου} Πανελληνίου Συνέδριου Χημείας*, τόμος Β', 1995, σελ. 1136-1139.
- 69 J. Papageorgiou and S. Koinis, Tetrathiomolybdatodirrhodium complexes with mixed $PPh_3/P(OPh)_3$ ligands: Predictability of the variations of $\delta(^{31}P)$ and $^1J(Rh-P)$. (oral presentation) *8th FIGIPAS, Book of Abstracts*, 2005, p. OP26.
- 70 N. Xamonaki, A. Asimakopoulos, A. Balafas, M. Dasenaki, I. Choinopoulos, S. Coco, E. Simandiras and S. Koinis, Tetrathiomolybdate Complexes of Rhodium(I) with Molybdenum–Rhodium Interactions, *Inorg. Chem.*, vol. 55, 2016, pp. 4771–4781.
- 71 A. Asimakopoulos, S. Koinis, Rh-Mo and Rh-Mo-Ni sulfidobridged complexes

- derived from tetrathiomolybdates, *8th FIGIPAS, Book of Abstracts*, Athens, 1995 p. 137.
- 72 W. Abel, M.A. Bennett, E. Wilkinson, Substituted carbonyl compounds of chromium, molybdenum, tungsten, and manganese, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, 1959, p. 2323.
- 73 M.I. Kabachnik and G.A. Balueva, The basicity of phosphines and the Hammett equation, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, Vol. 11, 1962, pp. 495-496 and references therein
- 74 A. Tolman, Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, 1970, pp. 2953-2956
- 75 A. Tolman, Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, vol. 77, 1977, pp. 313-348
- 76 T. Bartik, T. Himmler, H-G. Schulte, K. Seevogel, Substituenteneinflüsse auf die Basizität von Phosphorliganden in $R_3P-Ni(CO)_3$ -Komplexen, *J. Organomet. Chem.*, vol. 272, 1984, pp. 29-41.
- 77 R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, New approach to Tolman's electronic parameter based on local vibrational modes, *Inorg. Chem.*, vol. 53, 2014, pp. 478-495 and refs 5-26 therein.
- 78 D.G. Gusev, E. Peris, The Tolman electronic parameter (TEP) and the metal-metal electronic communication in ditopic NHC complexes, *Dalton Trans.* vol. 42, 2013, pp. 7359-7364.
- 79 D.R. Anton, R.H. Crabtree, Metalation-resistant ligands: Some properties of dibenzocyclooctatetraene complexes of molybdenum, rhodium, and iridium, *Organometallics*, vol. 2, 1983, pp. 621-627.
- 80 F.A. Cotton, W.T. Edwards, F.C. Rauch, M.A. Graham, R.N. Perutz, J.J. Turner, An approach to direct evaluation of PI bonding in metal carbonyls, *J. Coord. Chem.*, vol. 2, 1973, pp. 247-250.
- 81 L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R.H. Crabtree, Computed ligand electronic parameters from quantum chemistry and their relation to Tolman

- parameters, Lever parameters, and Hammett constants, *Inorg. Chem.*, vol. 40, 2001, pp. 5806–5811
- 82 H. Liu, E. Eriks, A. Prock, W.P. Giering, Quantitative Analysis of Ligand Effects (QALE). Systematic study of iron-phosphorus bond lengths and their relationship to steric thresholds, *Organometallics*, vol. 9, 1990, pp. 1758-1766
- 83 A.L. Fernandez, C. Reyes, A. Prock, W.P. Giering, The stereoelectronic parameters of phosphites. The quantitative analysis of ligand effects (QALE), *Perkin Trans 2*, vol. 2, 2000, pp. 1033-1041.
- 84 M.R. Wilson, D.C. Woska, A. Prock, W.P. Giering, Document The quantitative analysis of ligand effects (QALE). The aryl effect., *Organometallics*, vol. 12, 1993, pp. 1742-1752.
- 85 A.L. Fernandez, C. Reyes, T.Y. Lee, A. Prock, W.P. Giering, C.M. Haar, S.P. Nolan, Assessing the stereoelectronic properties of pyrrolyl phosphines and related ligands. The quantitative analysis of ligand effects (QALE), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, pp. 1349-1357.
- 86 M.N. Golovin, M.M. Rehman, J.E. Belmonte, W.P. Giering, Quantitative separation of σ - and π -components of transition metal-phosphorus bonding and the application of ligand effects in organometallic chemistry, *Organometallics*, vol. 4, 1985, pp. 1981-1991
- 87 D. Woska, A. Prock, W.P. Giering, Determination of the stereoelectronic parameters of PF_3 , PCl_3 , PH_3 , and $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$. The quantitative analysis of ligand effects (QALE), *Organometallics*, vol. 19, 2000, pp. 4629-4638.
- 88 L.S. Meriwether, J.R. Leto, Bonding in Ni(0) Complexes. II. The ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Some Nickel-Carbonyl-Phosphine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, 1961, pp. 3192-3196.
- 89 E.C. Alyea, S. Song, ^{95}Mo NMR spectroscopic evidence for the weak π -acceptor ability of PCl_3 , *Inorg. Chem.* vol. 34, 1995, pp. 3864–3873.
- 90 O. Kuhl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, Germany, 2008.

- 91 P.S. Pregosin, R.W. Kunz, *31P and 13C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*; Springer-Verlag: Berlin, 1979.
- 92 S. Song, E.C. Alyea, An Assessment of the Parameters Relevant to the Subdivision of σ and π Electronic Effects in M-P Bonds, *Comments Inorg. Chem.* vol. 18, 1996, pp. 145–164.
- 93 J. Tiburcio, S. Bernes, H. Torrens, Electronic and steric effects of triarylphosphines on the synthesis, structure and spectroscopical properties of mononuclear rhodium(I)-chloride complexes, *Polyhedron*, vol. 25, 2006, pp. 1549–1554
- 94 A. Pidcock, R.E. Richards, L.M. Venanzi, ^{195}Pt - ^{31}P nuclear spin coupling constants and the nature of the trans-effect in platinum complexes, *J. Chem. Soc. A*, 1966, pp. 1707–1710.
- 95 P.D. Dias, M.E.M. de Piedade, J.A. Marinho Simoes, Bonding and energetics of phosphorus (III) ligands in transition metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 135-136, 1994, pp. 737–807.
- 96 Y. Ruiz-Morales, T. Ziegler, A Theoretical Study of ^{31}P and ^{95}Mo NMR Chemical Shifts in $\text{M}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ (M = Cr, Mo; R = H, CH_3 , C_6H_5 , F, and Cl) Based on Density Functional Theory and Gauge-Including Atomic Orbitals, *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, 1998, pp. 3970-3976.
- 97 D.D. Permin and W.L.F. Armanego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Oxford Press, 3rd, Edition.
- 98 Bruker, SMART, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002
- 99 J. Chatt and L.M. Venanzi, Olefin coordination compounds. Part VI. Diene complexes of rhodium(I) *J. Chem. Soc.*, 1957, pp. 4735-4741.
- 100 G. Giordano, R.H. Crabtree, Di- μ -Chloro-Bis(η^4 -1,5-Cyclooctadiene)-Dirhodium (I), *Inorg. Synth.*, vol. 28, 1990, pp. 88-90.
- 101 Ι. Χοινόπουλος, Σύνθεση Συμπλόκων Ενώσεων του Ροδίου με Υποκαταστάτες Τρισθενούς Φωσφόρου Καταλυτικές Εφαρμογές. Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο

Αθηνών, 2012.

- 102 Σ. Κοϊνης, *Αδημοσίευτα αποτελέσματα*.
- 103 N. Liakakos, B. Cormary, X. Li, P. Lecante, M. Respaud, L. Maron, A. Falqui, A. Genovese, L. Vendier, S. Koinis, B. Chaudret, K. Soulantica, The big impact of a small detail: Cobalt nanocrystal polymorphism as a result of precursor addition rate during stock solution preparation, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, 2012, pp. 17922–17931.
- 104 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A.Jr. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.1*; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- 105 F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, 2005, pp. 3297-3305.
- 106 D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor. Chim. Acta*, vol. 77, 1990, pp. 123-141.
- 107 A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, vol. 38, 1988, pp. 3098-3100.
- 108 C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, vol. 37,

1988, pp. 785-789.

- 109 R. Ahlrichs, K. May, Contracted all-electron Gaussian basis sets for atoms Rb to Xe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, 2000, pp. 943–945.

