



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
—ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837—
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ
ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ
ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ**

ΕΛΕΝΗ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ, M.Sc

ΑΘΗΝΑ
2021

ΕΛΕΝΗ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

ΑΜ.:001623

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Α. Χρυσανθόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ, (επιβλέπων ερευνητής)

Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Σ. Κοΐνης, Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χ. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ



Ε. Σημαντήρας, Ερευνητής Α', Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών



Κ. Μπεθάνης, Επίκουρος Καθηγητής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών



Ν. Ψαρουδάκης, Επίκουρος Καθηγητής, ΕΚΠΑ



Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΚΠΑ



Σ. Κοΐνης, Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΚΠΑ



Α. Χρυσανθόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής, ΕΚΠΑ (επιβλέπων ερευνητής)



ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 1 / 12 / 2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή αναφέρεται στη σύνθεση νέων συμπλόκων ενώσεων και υλικών που προέρχονται από τετραθειομεταλλικά διανιόντα.

Στο πρώτο μέρος παρουσιάζεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των μονοανιοντικών ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων του τύπου $[L_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2CuCl]^-$ και των ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων $[L_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2M(\mu-S)_2RhL_2]$ ($M = Mo, W$). Το σύμπλοκο $(NEt_4)[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ χαρακτηρίστηκε με ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ. Έγινε υπολογιστική μελέτη (DFT) της ηλεκτρονικής δομής των συμπλόκων $[(COD)Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2CuCl]^-$, $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2CuCl]^-$ και $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ ($M = Mo, W$), η οποία απεκάλυψε την ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού καθ' όλη την έκταση των τετραμελών δακτυλίων $Rh(\mu-S)_2M$, $M(\mu-S)_2Cu$ και $M(\mu-S)_2Ni$ ($M = Mo, W$), και, συνεπώς, τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Τα ηλεκτρονικά φάσματα των συμπλόκων αυτών μελετήθηκαν με υπολογισμούς TDDFT και η κύρια ταινία απορρόφησης στην ορατή περιοχή αποδόθηκε στην μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(Rh \rightarrow M)$. Επίσης, βρέθηκαν ενδιαφέρουσες συσχετίσεις των UV-vis και ^{31}P NMR πειραματικών δεδομένων με την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman (TEP) και τις ηλεκτρονικές παραμέτρους της μεθόδου QALE, αντιστοίχως.

Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζεται η σύνθεση και μελέτη νέων άμορφων υλικών. Η αντίδραση των $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ και $(NH_4)_2MoS_4$ σε υδατικό διάλυμα σε αναλογία mol 2÷3 οδηγεί στο σχηματισμό ενός μαύρου στερεού, από το οποίο προήλθαν δύο διαφορετικά προϊόντα ανάλογα με τον τρόπο θέρμανσής τους. Η θέρμανσή του σε πυριατήριο, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, ακολουθούμενη από εφαρμογή μηχανικής πίεσης 10 ton, σχηματίζεται το στερεό $RM_{23}SO_4$, ενώ με θέρμανση υπό κενό σχηματίζεται το στερεό RM_{23} . Και τα δύο προϊόντα μελετήθηκαν με μετρήσεις FTIR, TEM, SEM, EDX, HRTEM και XPS. Το $RM_{23}SO_4$ φαίνεται να αποτελείται από μίγμα οξο- και/ή οξοσουλφιδο- ενώσεων του μολυβδαινίου ή/και θειικού ροδίου, και το RM_{23} είναι ένα μίγμα οξειδίων και/ή σουλφιδίων μολυβδαινίου και ροδίου. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι και τα δύο προϊόντα περιέχουν σημαντική ποσότητα άνθρακα, αν και δεν έχει χρησιμοποιηθεί αντιδραστήριο που περιέχει άνθρακα, πράγμα που σημαίνει ότι λαμβάνει χώρα δέσμευση CO_2 .

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ανόργανη Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: τετραθειομολυβδαινικό, τετραθειοβολφραμικό, ρόδιο, χαλκός, νικέλιο, UV-vis, ^{31}P NMR, DFT, QALE, σύνθετο υλικό.

ABSTRACT

The present thesis refers to the synthesis of new complexes and materials derived from tetrathiometallic dianions.

The first part of the thesis presents the synthesis and characterization of the monoanionic heterotrimetallic complexes $[L_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2CuCl]^-$ and the heteropentametallic complexes $[L_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2M(\mu-S)_2RhL_2]$ ($M = Mo, W$). The complex $(NEt_4)[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]$ was characterized by X-ray diffraction analysis. The detailed DFT study of the electronic structure of the complexes $[(COD)Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2CuCl]^-$, $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2CuCl]^-$ and $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ ($M = Mo, W$) has revealed the existence of extended electron delocalization over the four-membered $Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Cu$ and $Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Rh$ rings and hence the possibility of electronic communication between the metal centers. The electronic spectra of the complexes with $P(OMe)_3$ ligands were studied with TDDFT calculations and the main absorption band in the visible was assigned to $\nu(Rh \rightarrow Mo/W)$ electron transfer transition. Furthermore, interesting correlations of UV-vis and ^{31}P NMR experimental data with the electronic parameter of Tolman (TEP) and the electronic parameters of the QALE method were found, respectively.

The second part of the thesis presents the synthesis and study of new amorphous materials. The reaction of $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ and $(NH_4)_2MoS_4$, in aqueous solution in a 2÷3 molar ratio, results in the formation of a black solid, from which two different products were derived, depending on the way of heating at 150 °C. Heating of the black product in a laboratory drying oven, in the presence of atmospheric air, followed by application of 10 ton mechanical pressure, results in the formation of the black solid $RM_{23}SO_4$, while heating in vacuum results in the formation of the black solid RM_{23} . Both products were studied with FTIR, TEM, SEM, EDX, HRTEM and XPS measurements. The main components of $RM_{23}SO_4$ seems to be a mixture of oxo(thio)-molybdenum species and rhodium sulfate and, RM_{23} is a mixture of molybdenum and rhodium oxides and/or sulfides. Finally, it was found that both products contain a considerable amount of carbon although no carbon containing reagent has been used, meaning that CO_2 capture takes place.

SUBJECT AREA: Inorganic Chemistry

KEYWORDS: tetrathiomolybdate, tetrathiotungstate, rhodium, copper, nickel, UV-vis, ^{31}P NMR, DFT, QALE, composite material.

Το αφιερώνω στους γονείς μου, Ευάγγελο και Ευαγγελία...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Για τη διεκπεραίωσή της, αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πρωταρχικό επιβλέποντα καθηγητή μου, πριν τη συνταξιοδότηση του, Σπύρο Κοΐνη, για την ανάθεση του θέματος της διατριβής μου, για τη συνεργασία όλα τα χρόνια του μεταπτυχιακού και της διδακτορικής μου διατριβής, την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωση της και, φυσικά, την πολύ καλή σχέση που αναπτύχθηκε μεταξύ μας τα χρόνια των σπουδών μου. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο επιβλέποντά καθηγητή μου, μετά τη συνταξιοδότηση του καθηγητή μου Σπύρου Κοΐνη, Αθανάσιο Χρυσανθόπουλο, για την πολύ καλή συνεργασία και πολύτιμη βοήθειά του. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας Χημείας του ΕΚΠΑ, καθώς και τους καθηγητές που συμμετείχαν στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τους συνεργάτες του εργαστηρίου του Αναπληρωτή Καθηγητή Σπύρου Κοΐνη, τη Δρ Νικολέτα Ξαμωνάκη, Δρ Αναστάσιο Ασημακόπουλο και Δρ Ιωάννη Χοινόπουλο, και την υποψήφια διδάκτορα της Αναλυτικής Χημείας, Αναστασία Κριτικού, για τη λήψη μέτρηση των φασμάτων ESI-MS. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στον Εμμανουήλ Σημαντήρα, Ερευνητή Α' του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, για όλους του θεωρητικούς υπολογισμούς, και τον Κώστα Μπεθάνη, Επίκουρο Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ανάλυση των κρυστάλλων της παρούσας διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνήτρια Λαμπρινή Συγκέλλου, από το Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας του Ινστιτούτου Χημικής Μηχανικής & Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ) για τη λήψη των φασμάτων XPS, τον Επίκουρο Καθηγητή Σωτήρη Καραβόλτσο για τις μετρήσεις ιοντικής χρωματογραφίας, και τους ερευνητές στο ερευνητικό κέντρο LPCNO-INSΑ της Τουλούζης, Αικατερίνη Σουλαντίκα και Simon Cayez, για την συνεργασία και την σημαντική βοήθεια τους στις μετρήσεις SEM, SEM-EDX, P-XRD, TEM και HRTEM.

Φυσικά, οφείλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, τον πατέρα μου Ευάγγελο, τη μητέρα μου, Ευαγγελία και τον αδελφό μου Κωνσταντίνο-Μάριο, για την απεριόριστη στήριξη και δύναμη που μου έδωσαν για την ολοκλήρωση της διατριβής μου. Τέλος, θα ήθελα να υπερευχαριστήσω τον Διδάκτορα Φώτη Καμάτσο και την αδελφική μου φίλη Νίνα Μπενρουμπή, που η στήριξή τους και η υπομονή τους ήταν σχεδόν ισάξια της οικογενείας μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΞΕΩΣ ΜΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ.....	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Σύνθεση και Σταθερότητα	2
1.3 Φασματοσκοπικές Ιδιότητες των Θειομεταλλικών Διανιόντων	4
1.3.1 Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία	5
1.3.2 Δονητική Φασματοσκοπία.....	6
1.4 Σύμπλοκα και Ενώσεις με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα	7
1.5 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές Ενώσεις του Ροδίου με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα.....	9
1.6 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές ενώσεις του Χαλκού με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα.....	19
1.7 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές Ενώσεις του Νικελίου με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα.....	23
1.8 Ετεροπολυμεταλλικά Σύμπλοκα των Τετραθειοβολφραμικών Διανιόντων με Rh(III) και Cu(I)	25
1.9 Σκοπός.....	27
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	29
2.1 Εισαγωγή	29
2.2 Δοτική Ικανότητα και Ηλεκτρονικές Παράμετροι	29
2.2.1 Ηλεκτρονική Παράμετρος του Tolman	30
2.2.2 Ηλεκτρονική Παράμετρος του Crabtree	32
2.3 Ποσοτική Ανάλυση Επιδράσεων των Υποκαταστατών	33
2.4 Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας ³¹ P NMR στη Μελέτη Συμπλόκων με Υποκαταστάτες Τρισθενούς Φωσφόρου.....	35
2.5 Προβλεψιμότητα Ηλεκτρονικών Ιδιοτήτων των Δι- και Τριμεταλλικών Συμπλόκων του Rh(I) με MoS ₄ ²⁻ / WS ₄ ²⁻	38

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ.....	43
3.1 Εισαγωγή	43
3.2 Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα στο Νερό	45
3.3 Οξείδωση Σουλφιδίων και Σχηματισμός Θεικών στα Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα	50
3.4 Κατηγορίες Υλικών που προκύπτουν από τετραθειομεταλλικά διανιόντα	53
3.4.1 Σχηματισμός Πολυθειομεταλλικών Δομών	53
3.4.2 Σχηματισμός Πολυοξο- και Πολυοξοθειο-μεταλλικών Δομών	56
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	63
4.1 Αντιδραστήρια και Διαλύτες	63
4.2 Όργανα και Τεχνικές.....	64
4.3 Συνθέσεις Πρώτων Υλών	66
4.3.1 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ [222,223].....	66
4.3.2 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [41].....	66
4.3.3 $(\text{NEt}_4)_2\text{MoS}_4$ [41].....	67
4.3.4 $(\text{NEt}_4)_2\text{WS}_4$ [41]	67
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 1: ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΕΤΕΡΟΠΟΛΥΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ Rh(I) ΜΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ ΚΑΙ Cu(I) / Ni(II)	69
5.1 Συνθέσεις Ετεροτριμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου με Χαλκό	69
5.1.1 $(\text{NEt}_4)[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	69
5.1.2 $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (L=P(OPh) ₃ , P(O- <i>o</i> -Tolyl) ₃ , P(OMe) ₃ , P(OEt) ₃ , P(O ⁱ Pr) ₃ , LL= <i>cis</i> -dppen)	70
5.2 Συνθέσεις Ετεροτριμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειοβολφραματοροδίου με Χαλκό	71
5.2.1 $(\text{NEt}_4)[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	71

5.2.2	(NEt ₄)[(P(OPh) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ CuCl] (L=P(OPh) ₃ , P(O- <i>o</i> -Tolyl) ₃ , P(OMe) ₃ , P(OEt) ₃ , P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃ , LL= <i>cis</i> -dppen).....	72
5.3	Συνθέσεις Ετεροπενταμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου με Νικέλιο	74
5.3.1	[L ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Ni(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ RhL ₂] (L=P(OPh) ₃ , P(O- <i>o</i> -Tolyl) ₃ , P(OMe) ₃ , P(OEt) ₃ , P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃ , LL= <i>cis</i> -dppen).....	74
5.4	Συνθέσεις Ετεροπενταμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειοβολφραματοροδίου με Νικέλιο	75
5.4.1	[L ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Ni(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ RhL ₂] (L=P(OPh) ₃ , P(O- <i>o</i> -Tolyl) ₃ , P(OMe) ₃ , P(OEt) ₃ , P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃ , LL= <i>cis</i> -dppen).....	75
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 2: ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥ Rh(III) ΜΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ	77
6.1	Πρώτο Στάδιο	77
6.2	preRM ₂ 3SO ₄ και RM ₂ 3SO ₄	78
6.3	RM ₂ 3.....	78
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 1.....	81
7.1	Συνθέσεις των Ετεροτρι- και Ετεροπενταμεταλλικών Συμπλόκων Τετραθειομεταλλατοροδίου (M = Mo, W) και Cu ^I / Ni ^{II}	81
7.2	Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους.....	83
7.2.1	Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα RhMCu (M = Mo, W).....	83
7.2.2	Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhMNiMRh (M = Mo, W).....	89
7.3	Φασματοσκοπία ³¹ P NMR	95
7.3.1	Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα RhMCu (M = Mo, W).....	95
7.3.2	Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhMNiMRh (M = Mo, W).....	100
7.4	Μετρήσεις ESI-MS.....	106
7.5	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ.....	112
7.5.1	Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του (NEt ₄)[(<i>cis</i> -dppen)Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ CuCl]·(CH ₃) ₂ CO.....	112

7.5.2	Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του «RhMoCu mixture».....	114
7.5.3	Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-Ws_4)$	116
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ RhMCu ΚΑΙ RhMNiMRh	119
8.1	Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα RhMCu (M = Mo, W).....	120
8.2	Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhMNiMRh (M = Mo, W).....	127
8.3	Συμπεράσματα-Παρατηρήσεις σχετικά με τους DFT υπολογισμούς.....	134
9.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΡΟΒΛΕΨΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΤΕΡΟΤΡΙ- ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΠΕΝΤΑ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ Rh(I) ΜΕ MoS₄²⁻/ WS₄²⁻ ΚΑΙ Cu(I)/ Ni(II)	139
9.1	Προβλεψιμότητα Ηλεκτρονικών Φασμάτων Απορρόφησης	139
9.2	Ποσοτική ανάλυση των επιδράσεων των υποκαταστατών (QALE) στις παραμέτρους των φασμάτων ³¹ P NMR	143
9.3	Συμπεράσματα Ειδικού Πειραματικού Μέρους 1	147
10.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 2.....	151
10.1	Συνθέσεις υλικών Rh ^{III} / MoS ₄ ²⁻	151
10.2	Δονητική Φασματοσκοπία	154
10.3	Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	157
10.4	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	158
10.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, TEM, SEM / EDX, HRTEM	159
10.5.1	TEM	159
10.5.2	SEM / EDX	162
10.5.3	HRTEM	166
10.6	Φασματοσκοπία ακτίνων Χ, XPS, P-XRD	169
10.6.1	XPS	169
10.6.2	P-XRD	173
10.7	Μηχανισμός αντιδράσεων	174

10.8	Συμπεράσματα-Προοπτικές για τα υλικά RM23SO4 και RM23	176
11.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	181
12.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	182
13.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	183
14.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	184
15.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	187

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των προϊόντων της αντίδρασης MoO_4^{2-} και H_2S σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου.[4]	3
Σχήμα 2. Συνήθεις τρόποι σύμπλεξης τετραθειομεταλλικών διανιόντων.	8
Σχήμα 3. Μοριακή δομή των συμπλόκων $[(\text{COD})\text{Rh}^{\text{I}}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]$ [56] (αριστερά) και $[\text{Cr}^*(\text{PMe}_3)\text{Rh}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{WS}_2]$ [68](δεξιά), όπου φαίνεται η διαφορά στο σχήμα των δακτυλίων $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}$	12
Σχήμα 4. Προϊόντα αντιδράσεων υποκατάστασης του συμπλόκου $[\{(\text{COD})\text{Rh}\}_2(\mu\text{-WS}_4)]$. [56]	13
Σχήμα 5. Μοριακή δομή του $[\{(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$. Τα φαινύλια δεν έχουν σχεδιαστεί χάριν απλότητας της εικόνας.[64]	14
Σχήμα 6. 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 διχλωρομεθάνιο.[64]	15
Σχήμα 7. Πορείες σχηματισμού τριμεταλλικών συμπλόκων RhMoRh με μικτούς υποκαταστάτες $\text{PPh}_3\text{-P}(\text{OPh})_3$. ($\text{P}=\text{PPh}_3$, $\text{P}''=\text{P}(\text{OPh})_3$).[65,73,78]	16
Σχήμα 8. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$. [55,61]	17
Σχήμα 9. Δεσμικά μοριακά τροχιακά διμεταλλικών συμπλόκων RhMo απεντοπισμένα καθ' όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$. [72]	19
Σχήμα 10. Πολυπυρηνικές δομές που προκύπτουν κατά την προσθήκη του Cu στα MS_4^{2-} (n = αριθμός ατόμων χαλκού).[94]	21
Σχήμα 11. Σφαίρα σύνταξης του πενταμεταλλικού ($n=4$) συμπλόκου $[\text{MoS}_4\text{Cu}_4]^{2+}$ (αριστερά) και η δομή του σε επίπεδο δύο διαστάσεων (δεξιά).[102]	22
Σχήμα 12. Κρυσταλλική δομή του $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$. [105]	23
Σχήμα 13. Δομή του διμεταλλικού συμπλόκου $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{NiWS}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$. [108]	24
Σχήμα 14. Στάδια σύνθεσης του ετεροτριμεταλλικού συμπλόκου $[\text{Cr}^*\text{Rh}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$. [67]	25
Σχήμα 15. Αντιδράσεις σύνθεσης οκταπυρηνικών πλειάδων ροδίου-βολφραμίου-χαλκού.[66]	26

Σχήμα 16. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[\{Cr^*RhP(OEt)_3(\mu-Ws_4)\}_2Cu]^+$ (πάνω) και το πολύεδρο μοντέλου του (κάτω).[71].....	27
Σχήμα 17. Συσχέτιση της $^1J(Rh-P)$ των συμπλόκων $[RhCl(\eta^4-COD)(P(4-XC_6H_4)_3)]$ με την παράμετρο QALE χ^a . [143].....	37
Σχήμα 18. Συσχετίσεις των πιών $\nu(Rh \rightarrow M)$ και της FTX στα σύμπλοκα RhM και $RhMRh$ ($M = Mo, W$). Πάνω: $M = Mo$. Κάτω: $M = W$	39
Σχήμα 19. Δομικά χαρακτηρισμένες ενώσεις που προκύπτουν από την οξύνιση διαλύματος WS_4^{2-} . [159].....	47
Σχήμα 20. Σχηματισμός και αλληλομετατροπές θειομολυβδαινικών ανιόντων σε όξινο διάλυμα σε ακετονιτρίλιο. [160]	48
Σχήμα 21. Ποσότητες των πολυπυρηνικών θειομολυβδαινικών (υπολογισμένες βάσει δεδομένων ESMS) για το ανπιδρών σύστημα $HCl:(NH_4)_2MoS_4$ σε χρόνους $t=0.75^a, 0.15^a, 2, 19, 120$ min σε ανοιχτό δοχείο. Οι μετρήσεις που είναι μαρκαρισμένες με "a", έγιναν για αντίδραση σε κλειστό δοχείο. [32]	49
Σχήμα 22. Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού και αλληλομετατροπών θειο- και οξοθειο-μολυβδαινικών ανιόντων σε υδατικό διάλυμα. [32]	49
Σχήμα 23. Μοριακή δομή του υπερχουφιδικού ανιόντος $[Mo_2^VS_4(S_2)_2]^{2-}$. [165]	51
Σχήμα 24. Δομή του $[Mo_2(O)_2(\mu-S)(S_2)(S_3O_2)]^{2-}$, το πρώτο θειοθειικό σύμπλοκο. [175] .	52
Σχήμα 25. Μοριακές δομές μερικών χαρακτηριστικών πολυθειομεταλλικών δομών: α. $Mo_2S_6^{2-}$, β. $Mo_2S_7^{2-}$, γ. $Mo_2S_9^{2-}$, δ. $Mo_2S_{10}^{2-}$, ε. $Mo_2S_{12}^{2-}$, στ. $Mo_3S_9^{2-}$	54
Σχήμα 26. Κρυσταλλική δομή του $\{Mo_{368}\}$ σε πολυέδρη διαμόρφωση (a και c) και σε διαμόρφωση μπάλας/ραβδιού (b και d) . Μονάδες $\{Mo_1\}$: κίτρινο, $\{Mo_2\}$: κόκκινο, $\{Mo(Mo_5)\}$: μπλε και πρκουάζ πενταγωνικές διπυραμίδες, άτομα O: μικρές κόκκινες σφαίρες, άτομα S: γκρίζες σφαίρες). [212]	57
Σχήμα 27. Δομή του $[Mo_{12}O_{12}S_{12}(OH)_{12}(H_2O)_6]$, προερχόμενο από το διπυρηνικό κατιόν $Mo_2O_2S_2^{2+}$. Αριστερά: μπλε = Mo, κόκκινο = O, κίτρινο = S. Δεξιά: Δακτύλιος Mo_{12} πολυεδρική αναπαράσταση της σύνδεσης των δομικών στοιχείων. Τονίζονται τα άτομα οξυγόνου (μαύρο) και θείου (γκρι). [24]	59
Σχήμα 28. Συνθέσεις των ετεροτρι- και ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων τετραθειομεταλλατοροδίου ($M = Mo, W$) και $Cu(I) / Ni(II)$	82

Σχήμα 29. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	84
Σχήμα 30. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	85
Σχήμα 31. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	85
Σχήμα 32. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	85
Σχήμα 33. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	86
Σχήμα 34. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	86
Σχήμα 35. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	86
Σχήμα 36. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	87
Σχήμα 37. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	87
Σχήμα 38. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	88
Σχήμα 39. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	88
Σχήμα 40. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	88
Σχήμα 41. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	89
Σχήμα 42. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.	89

Σχήμα 43. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OPh)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(OPh)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	90
Σχήμα 44. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[[P(O-o-Tol)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(O-o-Tol)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	90
Σχήμα 45. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OMe)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(OMe)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	91
Σχήμα 46. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OEt)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(OEt)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	91
Σχήμα 47. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(O^iPr)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(O^iPr)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	91
Σχήμα 48. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(cis-dppen)]$ σε διχλωρομεθάνιο.	92
Σχήμα 49. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OPh)_3]_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh[P(OPh)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	92
Σχήμα 50. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(O-o-Tol)_3]_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh[P(O-o-Tol)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	93
Σχήμα 51. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OMe)_3]_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh[P(OMe)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	93
Σχήμα 52. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OEt)_3]_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh[P(OEt)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	93
Σχήμα 53. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(O^iPr)_3]_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh[P(O^iPr)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.	94
Σχήμα 54. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(cis-dppen)]$ σε διχλωρομεθάνιο.	94
Σχήμα 55. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(NEt_4)[(P(OPh)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]$ σε ακετόνη- d^6	96
Σχήμα 56. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(NEt_4)[(P(O-o-Tol)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]$ σε ακετόνη- d^6	96

Σχήμα 57. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	97
Σχήμα 58. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	97
Σχήμα 59. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	97
Σχήμα 60. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	98
Σχήμα 61. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	98
Σχήμα 62. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	99
Σχήμα 63. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	99
Σχήμα 64. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	99
Σχήμα 65. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	100
Σχήμα 66. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .	100
Σχήμα 67. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	101
Σχήμα 68. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	101
Σχήμα 69. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	102
Σχήμα 70. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	102

Σχήμα 71. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	102
Σχήμα 72. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cis-dppen})]$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	103
Σχήμα 73. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	103
Σχήμα 74. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	104
Σχήμα 75. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	104
Σχήμα 76. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	104
Σχήμα 77. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	105
Σχήμα 78. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cis-dppen})]$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .	105
Σχήμα 79. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	107
Σχήμα 80. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	107
Σχήμα 81. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	107
Σχήμα 82. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	108
Σχήμα 83. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	108
Σχήμα 84. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	108
Σχήμα 85. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	109
Σχήμα 86. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	109
Σχήμα 87. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	110
Σχήμα 88. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.	110

Σχήμα 89. Φάσμα ESI-MS του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο...	110
Σχήμα 90. Φάσμα ESI-MS του $[(P(OEt)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο. ...	111
Σχήμα 91. Φάσμα ESI-MS του $[(P(O^iPr)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο. ...	111
Σχήμα 92. Φάσμα ESI-MS του $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο. ...	111
Σχήμα 93. Μοριακή δομή του $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.	113
Σχήμα 94. Μοριακή δομή του $\{[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)CuCl\}$ σε ποσοστό 12%. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.....	115
Σχήμα 95. Μορφές και ποσοστά των δομών που λαμβάνουν χώρα στον κρύσταλλο RhMoCu mixture.	116
Σχήμα 96. Μοριακή δομή του $\{[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)\}$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.	117
Σχήμα 97. Δομή του $[(COD)Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$	120
Σχήμα 98. Δομή του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$	121
Σχήμα 99. Δομή του $[(COD)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	122
Σχήμα 100. Δομή του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	122
Σχήμα 101. Μερικά δεσμικά χαρακτηριστικά των δακτυλίων $Rh(\mu-S)_2M$ και $M(\mu-S)_2Cu$ των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $RhMCu$ ($M = Mo, W$) με COD και $P(OMe)_3$	125
Σχήμα 102. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις $\nu(Rh \rightarrow M)$ των συμπλόκων $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ ($M=Mo, W$).	126
Σχήμα 103. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ από υπολογισμούς TDDFT στην αέρια φάση.	127
Σχήμα 104. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ από υπολογισμούς TDDFT.	127
Σχήμα 105. Δομή του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$	128
Σχήμα 106. Δομή του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$	129

Σχήμα 107. Μερικά χαρακτηριστικά μοριακά δεσμικά τροχιακά των δακτυλίων $Rh(\mu-S)_2M$ και $M(\mu-S)_2Ni$ των ετεροπενταμεταλλικών συμπόλων $RhMNiMRh$ ($M = Mo, W$) με $P(OMe)_3$	132
Σχήμα 108. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις $\nu(Rh \rightarrow M)$ των συμπλόκων $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ και $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$	133
Σχήμα 109. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ από υπολογισμούς TDDFT.....	134
Σχήμα 110. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ από υπολογισμούς TDDFT.	134
Σχήμα 111. Οδοί ηλεκτρονικής επικοινωνίας των μεταλλικών κέντρων (κόκκινες διακεκομμένες γραμμές) στους δακτυλίους $Rh(\mu-S)_2M$ και $M(\mu-S)_2M'$ ($M = Mo, W$ και $M' = Cu, Ni$).	135
Σχήμα 112. Συσχετίσεις μεταξύ $\nu(Rh \rightarrow M)$ και FTX στα σύμπλοκα $RhMCu$ (Αριστερά $M=Mo$ και Δεξιά $M=W$).....	140
Σχήμα 113. Συσχετίσεις μεταξύ $\nu(Rh \rightarrow M)$ και FTX στα σύμπλοκα $RhMNiMRh$ (Αριστερά $M=Mo$ και Δεξιά $M=W$).....	141
Σχήμα 114. Φάσμα IR του στερεού $preRM23SO_4$, επεξεργασμένο με $BaCl_2$	153
Σχήμα 115. Φάσμα IR του $preRM23SO_4$ (πριν την εφαρμογή μηχανικής πίεσης).	156
Σχήμα 116. Φάσμα IR του $RM23SO_4$ (μετά την εφαρμογή μηχανικής πίεσης).	156
Σχήμα 117. Φάσμα IR του $RM23$ (μετά από θέρμανση σε φούρνο κενού).	157
Σχήμα 118. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των στερεών $preRM23SO_4$ (μαύρο), $RM23SO_4$ (κόκκινο) και $RM23$ (μπλε).	158
Σχήμα 119. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας $I = f(V)$ για το $RM23SO_4$	159
Σχήμα 120. Εικόνες TEM για το στερεό $RM23SO_4$	161
Σχήμα 121. Εικόνες TEM για το στερεό $RM23$	161
Σχήμα 122. Εικόνες SEM για το στερεό $RM23SO_4$ σε μεγέθυνση 10 μm και 1 μm	163
Σχήμα 123. Εικόνες SEM για το στερεό $RM23$ σε μεγέθυνση 10 μm και 1 μm	163
Σχήμα 124. EDX για το στερεό $RM23SO_4$ και στοιχειακή ανάλυση (%).	164

Σχήμα 125. EDX για το στερεό RM23 και στοιχειακή ανάλυση (%).	165
Σχήμα 126. Εικόνες HRTEM για το στερεό RM23SO ₄ και οι αντίστοιχες ατομικές αποστάσεις που υπολογίστηκαν.	168
Σχήμα 127. Εικόνες HRTEM για το στερεό RM23 και οι αντίστοιχες ατομικές αποστάσεις που υπολογίστηκαν.	168
Σχήμα 128. Φάσματα XPS των δειγμάτων RM23SO ₄ και RM23.	170
Σχήμα 129. Ανάλυση της κορυφής Mo3d των δειγμάτων RM23SO ₄ και RM23.	171
Σχήμα 130. Ανάλυση της κορυφής S2p των δειγμάτων RM23SO ₄ και RM23.	171
Σχήμα 131. Ανάλυση της κορυφής Rh3d των δειγμάτων RM23SO ₄ και RM23.	172
Σχήμα 132. Ανάλυση της κορυφής C1s των δειγμάτων RM23SO ₄ και RM23.	173

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Ηλεκτρονικά Φάσματα Απορρόφησης των θειομεταλλικών διανιόντων.[41] ..5	5
Πίνακας 2. Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων των $[\text{MoS}_4]^{2-}$ και $[\text{WS}_4]^{2-}$. [45].....6	6
Πίνακας 3. Τιμές πειραματικών και θεωρητικών δονήσεων θειομεταλλικών διανιόντων.[45]6	6
Πίνακας 4. Στοιχεία μετάπτωσης (ανα περίοδο του περιοδικού πίνακα) που έχουν χρησιμοποιηθεί για σύνθεση νέων ενώσεων και δομών με τετραθειομεταλλικά διανιόντα.7	7
Πίνακας 5. Διμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο Σύμπλοκα του Ροδίου(I).9	9
Πίνακας 6. Τριμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο Σύμπλοκα του Ροδίου(I).10	10
Πίνακας 7. Τετραθειομεταλλάτο Σύμπλοκα του Ροδίου (II).11	11
Πίνακας 8. Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των διμεταλλικών RhMo συμπλόκων.[61,72]18	18
Πίνακας 9. Ηλεκτρονικά φάσματα των ενώσεων του νικελίου με τετραθειομεταλλικά διανιόντα.[107].....24	24
Πίνακας 10. Τιμές $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ (A_1) του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ (L= φωσφίνη, φωσφίτης).[124,125,127]32	32
Πίνακας 11. Πειραματικές τιμές των $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των συμπλόκων RhM και RhMRh (M = Mo, W) σε nm και της $^{\text{FTTEP}}$38	38
Πίνακας 12. Στερεοηλεκτρονικές παράμετροι QALE φωσφινών.[55]40	40
Πίνακας 13. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης BuCN).84	84
Πίνακας 14. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης BuCN).87	87
Πίνακας 15. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2$ (διαλύτης CH_2Cl_2).90	90
Πίνακας 16. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2$ (διαλύτης CH_2Cl_2).92	92

Πίνακας 17. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροτριμεταλλικών, με χαλκό, συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης: ακετόνη- d^6).	96
Πίνακας 18. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροτριμεταλλικών, με χαλκό, συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης: ακετόνη- d^6).	98
Πίνακας 19. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροπενταμεταλλικών, με νικέλιο, συμπλόκων του τύπου $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2]$ (διαλύτης: διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6).	101
Πίνακας 20. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροπενταμεταλλικών, με νικέλιο, συμπλόκων του τύπου $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2]$ (διαλύτης: διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6).	103
Πίνακας 21. ESI-MS (negative ionization mode) των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (διαλύτης: ακετονιτρίλιο).	106
Πίνακας 22. ESI-MS (negative ionization mode) των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (διαλύτης: ακετονιτρίλιο).	109
Πίνακας 23. Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	112
Πίνακας 24. Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] της δομής $[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	113
Πίνακας 25. Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του “RhMoCu mixture”.	115
Πίνακας 26. Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] της δομής $\{[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}]_2(\mu\text{-MoS}_4)\text{CuCl}\}$ σε ποσοστό 12%.	115
Πίνακας 27. Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $\{[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}]_2(\mu\text{-WS}_4)\}$	117
Πίνακας 28. Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] της δομής $\{[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}]_2(\mu\text{-WS}_4)\}$	118
Πίνακας 29. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (def2-TZVPP).	121
Πίνακας 30. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (def2-TZVPP).	121

Πίνακας 31. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(COD)Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ CuCl] ⁻ (def2-TZVPP).	122
Πίνακας 32. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ CuCl] ⁻ (def2-TZVPP).	123
Πίνακας 33. Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των σταθερών δομών ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων RhMCu (M = Mo ή W).	124
Πίνακας 34. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Ni(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Rh(P(OMe) ₃) ₂] ⁻ (def2-TZVPP).	128
Πίνακας 35. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Ni(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Rh(P(OMe) ₃) ₂] ⁻ (def2-TZVPP).	129
Πίνακας 36. Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των σταθερών δομών ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων RhMNiMRh (M = Mo ή W).	131
Πίνακας 37 . Πειραματικές τιμές των $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των συμπλόκων RhMCu και RhMNiMRh (M = Mo, W) σε nm και της ^{FT} TEP.	139
Πίνακας 38. ³¹ P NMR παράμετροι των συμπλόκων [L ₂ Rh(μ -S) ₂ M(μ -S) ₂ CuCl] ⁻ (M = Mo, W και L= φωσφίτης).	143
Πίνακας 39. ³¹ P NMR παράμετροι των συμπλόκων [L ₂ Rh(μ -S) ₂ M(μ -S) ₂ Ni(μ -S) ₂ M(μ -S) ₂ RhL ₂] (M = Mo, W και L= φωσφίτης).	143
Πίνακας 40. Σύμπλοκα [L ₂ Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ CuCl] ⁻ (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των Δδ(P) και ¹ J(Rh-P), σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE. ..	146
Πίνακας 41. Σύμπλοκα [L ₂ Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ CuCl] ⁻ (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των Δδ(P) και ¹ J(Rh-P), σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE. ..	146
Πίνακας 42. Σύμπλοκα [L ₂ Rh(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ Ni(μ -S) ₂ Mo(μ -S) ₂ RhL ₂] (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των Δδ(P) και ¹ J(Rh-P), σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.	146
Πίνακας 43. Σύμπλοκα [L ₂ Rh(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ Ni(μ -S) ₂ W(μ -S) ₂ RhL ₂] (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των Δδ(P) και ¹ J(Rh-P) σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.	147
Πίνακας 44. Συγκέντρωση επί τοις % των στοιχείων Mo και S στα φάσματα XPS.	172

Πίνακας 45. Σχετική ατομική συγκέντρωση ($\pm 0,01$) των στοιχείων Mo, S, C και Rh. ..	173
Πίνακας 46: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων	181

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΜΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ

1.1 Εισαγωγή

Τα στοιχεία της 6ης ομάδας του περιοδικού πίνακα Μολυβδαίνιο (Mo) και Βολφράμιο (W) σχηματίζουν στην ανώτατη οξειδωτική τους κατάσταση (απεικόνιση d^0) τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} . Η πρώτη μελέτη σχηματισμού αυτών των διανιόντων έγινε από τον Berzelius στις αρχές του 19ου αιώνα.[1] Το 1970 αναφέρθηκε το πρώτο σύμπλοκο στοιχείου μεταπτώσεως με τετραθειομεταλλατο-υποκαταστάτες, το $\text{NH}_4\text{CuMoS}_4$. [2] Την ίδια χρονική περίοδο, ο Achim Müller και οι συνεργάτες του, ξεκίνησαν τη συστηματική μελέτη των συμπλόκων των τετραθειομεταλλικών ανιόντων με στοιχεία μετάπτωσης.[3,4]

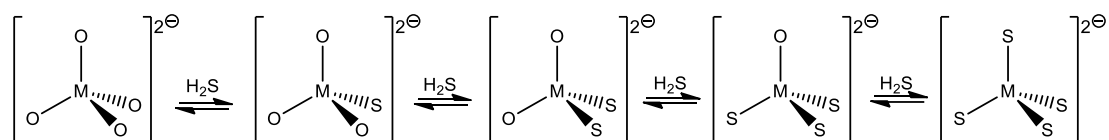
Γενικά, τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα των στοιχείων της 6ης ομάδας χρησιμοποιούνται ευρέως ως υποκαταστάτες μετάλλων μεταπτώσεως για τη σύνθεση πολυμεταλλικών συμπλόκων και οργανομεταλλικών ενώσεων.[4–9] Το ενδιαφέρον για τις ενώσεις αυτές επεκτάθηκε γρήγορα λόγω:

- της δομικής σχέσης τους με τα ενεργά κέντρα των ενζύμων δέσμευσης του διαζώτου (νιτρογενάσες),[10,11]
- της σύνθεσης καταλυτών για τη βιομηχανική υδρογονοαποθείωση (HDS) του πετρελαίου,[12–15]
- των εφαρμογών τους ως μη γραμμικά οπτικά υλικά (NLO),[16,17]
- της χρήσης τους ως πρόδρομων ενώσεων για τη σύνθεση νέων υλικών με ασυνήθεις στοιχειομετρίες,[9,18–25]
- της ενεργότητάς τους και της προοπτικής εφαρμογών τους στην ομογενή κατάλυση,[26–28]
- της σύνθεσης υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καθοδικά στοιχεία σε μπαταρίες,[29]

- της χρήσης τους ως αντιδραστήρια μεταφοράς θείου στην οργανική σύνθεση,[30]
- των εφαρμογών τους στην αντικαρκινική (αντιαγγειογενετική) θεραπεία[31–33] και στη χηλίωση χαλκού (θεραπεία της νόσου Wilson),[34–36]
- της χρήσης τους ως ηλεκτροκαταλυτών στην ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου (αντίδραση HER).[37–40]

1.2 Σύνθεση και Σταθερότητα

Τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα MS_4^{2-} ($M = Mo, W$) σχηματίζονται με διαβίβαση αερίου H_2S σε υδατικά αμμωνιακά διαλύματα των αντίστοιχων οξομεταλλικών ανιόντων, μέσω της σταδιακής αντικατάστασης οξο-υποκαταστατών, σύμφωνα με την ακόλουθη πορεία:



Καταβυθίζονται υπό τη μορφή αμμωνιακών αλάτων και 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, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

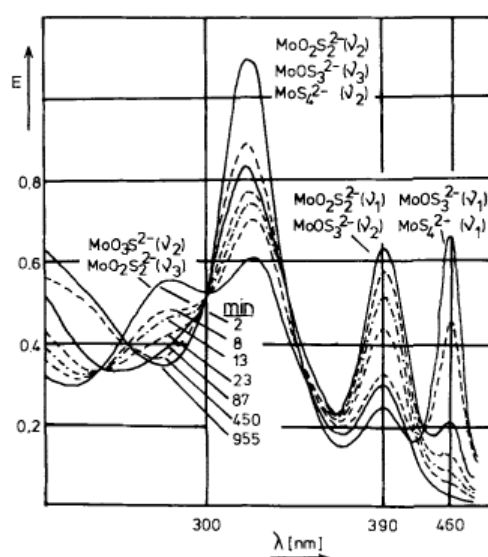


όπου $M = Mo$ ή W .

Για την απομόνωση καθ' ενός από τα παραπάνω ενδιάμεσα οξοθειοανιόντα, MOS_3^{2-} , $MO_2S_2^{2-}$ και MO_3S^{2-} , είναι σκόπιμη η προσθήκη ενός κατιόντος στο

μίγμα της αντίδρασης, το οποίο θα σχηματίσει ένας άλας με περιορισμένη διαλυτότητα. Μέχρι το 1983 φαινόταν δύσκολο να απομονωθούν τα μονοθειομολυβδαινικά και μονοθειοβολφραμικά διανιόντα, όμως ο McDonald και οι συνεργάτες του κατάφεραν να τα απομονώσουν σε αρκετά υψηλές αποδόσεις.[41]

Ο μηχανισμός της αντίδρασης των MoO_4^{2-} και WO_4^{2-} με H_2S και ο σχηματισμός των αντίστοιχων τετραθειομεταλλικών διανιόντων τους μελετήθηκε πρώτη φορά με φασματοσκοπία UV-vis το 1961 από τους Bernard και Tridot.[42] Από την συγκεκριμένη εργασία, όμως, παρατηρήθηκαν οι ταινίες μόνο των $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} και MoS_4^{2-} . Η πιθανότητα ύπαρξης του ανιόντος $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ δεν ελήφθη υπόψη κατά την ερμηνεία των φασμάτων. Το 1969 έγινε η απομόνωση του ανιόντος $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ από τον Achim Müller και τους συνεργάτες του.[43] Όλες αυτές οι σύμπλοκες ενώσεις εμφανίζουν ισχυρές και χαρακτηριστικές ηλεκτρονικές ταινίες απορρόφησης (Σχήμα 1).[4] Από τα ισοσβεστικά σημεία των φασμάτων προκύπτει ότι κάθε χρονική στιγμή μπορούν να συνυπάρχουν μέσα στο υδατικό διάλυμα δύο σωματίδια.[43]



Σχήμα 1. Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των προϊόντων της αντίδρασης MoO_4^{2-} και H_2S σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει του χρόνου.[4]

Η ταχύτητα σχηματισμού των θειομεταλλικών διανιόντων εξαρτάται κυρίως από τη φύση του κεντρικού ατόμου. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα έχει το

οξυγόνο, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα σχηματισμού.[4] Έτσι τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα, που φέρουν ως κεντρικό μέταλλο το μολυβδαίνιο σχηματίζονται πιο γρήγορα από τα αντίστοιχα που φέρουν ως κεντρικό μέταλλο το βολφράμιο.[41]

Επιπλέον, η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής ελαττώνεται σημαντικά όταν αυξάνεται το ποσοστό του θείου στο σύστημα $[MO_{4-x}S_x^{2-}]^m-$. Η σταθερότητα των τετραθειομολυβδαινικών και τετραθειοβολφραμικών διανιόντων ελαττώνεται με αύξηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου στα μόριά τους.[4]

Η σταθερότητα των τετραθειομεταλλικών διανιόντων ποικίλει σε υδατικά διαλύματα, ανάλογα με το pH. Σε μικρά pH, είναι λιγότερο ή περισσότερο ασταθή. Η διάσπασή τους προκαλείται λόγω υδρολύσεως αυτών προς οξομεταλλικά, μέσω ενδομοριακών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ή λόγω της έντονης τάσης τους προς σχηματισμό σουλφιδίων των μετάλλων.[32,44]

Υπάρχουν πιο πολλές, σε αφθονία, σύμπλοκες ενώσεις με WS_4^{2-} απ' ό,τι με MoS_4^{2-} . Αυτή η παρατήρηση έχει αποδωθεί στο ότι τα άλατα τετραθειοβολφραμικών διανιόντων είναι πιο σταθερά ως προς την υδρόλυση από τα αντίστοιχα τετραθειομολυβδαινικά.[44]

Κατά τη θέρμανση αμμωνιακών αλάτων των τετραθειομολυβδαινικών και τετραθειοβολφραμικών διασπώνται και παράγονται NH_3 , H_2S και άμορφο MoS_3 . [43]

1.3 Φασματοσκοπικές Ιδιότητες των Θειομεταλλικών Διανιόντων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα εμφανίζουν χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή του ορατού και υπεριώδους, ενώ εξίσου χαρακτηριστικές είναι και οι ταινίες δονήσεων έκτασης των δεσμών M-S (και M-O) στην περιοχή του υπερύθρου. Για το λόγο αυτό, τόσο η φασματοσκοπία UV-vis, όσο και η δονητική φασματοσκοπία (IR και Raman) αποτελούν αξιόπιστο κριτήριο για την ταυτοποίησή τους.

1.3.1 Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των τετραθειομεταλλικών διανιόντων περιλαμβάνουν τρεις χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης, οι οποίες παραμένουν αμετάβλητες με την αλλαγή του αντισταθμιστικού ανιόντος (NH_4^+ ή NEt_4^+) (Πίνακας 1). Χαρακτηριστική είναι η κατά 25% μέση αύξηση της απορροφητικότητας (ϵ) κατά την αλλαγή διαλύτη (χρήση CH_3CN αντί H_2O).[41]

Πίνακας 1. Ηλεκτρονικά Φάσματα Απορρόφησης των θειομεταλλικών διανιόντων. [41]

Σύμπλοκο	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$(\text{NEt}_4)_2\text{MoS}_4$	467(11850), 316(16750), 241(24700) ^α 472(14600), 321(22000) ^β
$(\text{NEt}_4)_2\text{MoOS}_3$	457(1970), 395(9090), 308(7300) ^α 459(2500), 400(10750), 310(7620) ^β
$(\text{NEt}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$	393(3140), 320(7430) ^α 388(4520), 321(9050) ^β
$(\text{NEt}_4)_2\text{WS}_4$	393(15,710), 277(24500) ^α 397(19600) ^β
$(\text{NEt}_4)_2\text{WOS}_3$	375(3200), 336(11400), 268(2860), 240(9900) ^α 375(4500), 340(14,300) ^β
$(\text{NEt}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$	326(4050), 272(8290), 246(5700) ^α 324(5670) ^β

α. Διαλύτης: H_2O , β. Διαλύτης: CH_3CN .

Νεότεροι υπολογισμοί για την ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης των τετραθειομεταλλικών διανιόντων απέδειξαν ότι τα μοριακά τροχιακά που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις είναι τα πλήρως κατειλημμένα $4t_2$ και $1t_1$ (HOMO) και το κενά $2e$ (LUMO) και $5t_2$. [45] Όλες οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις έχουν αποδοθεί σε μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μεταλλικό κέντρο. Επιπρόσθετα όσο αυξάνει ο αριθμός των οξο-υποκαταστατών οι ταινίες απορρόφησης μετατοπίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος, διότι το οξυγόνο είναι ασθενέστερο αναγωγικό από το θείο. [46]

Οι σύγχρονοι θεωρητικοί υπολογισμοί των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης συμβαδίζουν με τα πειραματικά ευρήματα (Πίνακας 2). Για παράδειγμα, όπως παρουσίασαν οι Gili και Τσίπης το 2006, τα MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} παρουσιάζουν δύο κύριες μεταπτώσεις, μία μεγαλύτερης έντασης, που οφείλεται στη μετάπτωση από το $1t_1$ (HOMO) στο $2e$ (LUMO) (516 και 392 nm

ανίστοιχα) και από το $4t_2$ (HOMO) στο $2e$ (LUMO) (348 και 286 nm ανίστοιχα). Επίσης, τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των αλάτων $(\text{pirH}_2)[\text{WS}_4]$ και $(\text{trenH}_2)[\text{WS}_4]$ εμφανίζουν ταινίες στα 393, 277, 221 nm, οι οποίες συμπίπτουν με τις θεωρητικές τιμές των WS_4^{2-} στην αέρια φάση.[45]

Πίνακας 2. Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων των $[\text{MoS}_4]^{2-}$ και $[\text{WS}_4]^{2-}$. [45]

Ανιόν	Μετάπτωση	$\lambda_{\text{max}}(\text{θεωρ})/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{πειρ})/\text{nm}$
MoS_4^{2-}	$1t_1 \rightarrow 2e$	468	475
	$4t_2 \rightarrow 2e$	320	322
	$1e \rightarrow 2e$	245	241
WS_4^{2-}	$1t_1 \rightarrow 2e$	392	394
	$4t_2 \rightarrow 2e$	286	281
	$1e \rightarrow 2e$	226	221

1.3.2 Δονητική Φασματοσκοπία

Για τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα οι συχνότητες των δονήσεων έκτασης-δεσμών $\nu(\text{M-S})$ βρίσκονται στην περιοχή $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, ενώ οι εκτάσεις δεσμών $\nu(\text{M-O})$ στην περιοχή από $800\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. [41,47,48] Αναμένονται 4 θεμελιώδεις δονήσεις εκ των οποίων η μια είναι ενεργή στο IR, ενώ όλες είναι ενεργές στο Raman. Έχουν πραγματοποιηθεί και θεωρητικοί υπολογισμοί, από τους οποίους προκύπτει ότι οι πειραματικές βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις θεωρητικές (Πίνακας 3). [45]

Πίνακας 3. Τιμές πειραματικών και θεωρητικών δονήσεων θειομεταλλικών διανιόντων. [45]

Ανιόν	Είδος δόνησης	Συμμετρία	$\nu_{\text{max}}(\text{πειρ})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{max}}(\text{θεωρ})/\text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-S})$	$T_2(\text{I,R})$	480	473
	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo-S})$	$A_1(\text{R})$	458	448
	$\delta_{\text{as}}(\text{S-Mo-S})$	$T_2(\text{I,R})$	184	188
	$\delta_{\text{s}}(\text{S-Mo-S})$	$E(\text{R})$	184	177
WS_4^{2-}	$\nu_{\text{as}}(\text{W-S})$	$A_1(\text{R})$	479	485
	$\nu_{\text{s}}(\text{W-S})$	$T_2(\text{I,R})$	455	430
	$\delta_{\text{as}}(\text{S-W-S})$	$T_2(\text{I,R})$	182	182
	$\delta_{\text{s}}(\text{S-W-S})$	$E(\text{R})$	182	180

Υπάρχουν και περιπτώσεις αλάτων των τετραθειοβολφραμικών διανιόντων που παρουσιάζουν σημαντική παραμόρφωση της τετραεδρικής δομής του $[\text{WS}_4]^{2-}$. [49]

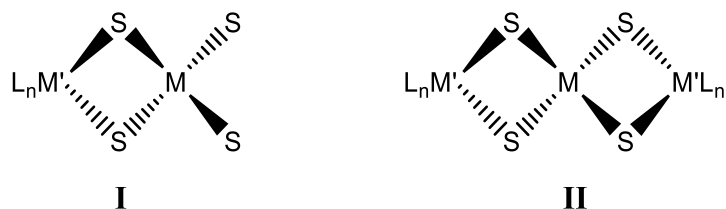
1.4 Σύμπλοκα και Ενώσεις με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα

Όπως προαναφέρθηκε, τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα των στοιχείων της 6ης ομάδας, MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} , επιδεικνύουν εξαιρετικά συμπλεκτικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σύνθεση πολυμεταλλικών συμπλόκων και οργανομεταλλικών ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης. [5–9,50,51] Μέχρι και σήμερα έχουν συντεθεί πληθώρα ενώσεων και πολύπλοκων δομών των τετραθειομεταλλικών διανιόντων με στοιχεία μετάπτωσης (Πίνακας 4, Παράγραφος 1.5).

Πίνακας 4. Στοιχεία μετάπτωσης (ανα περίοδο του περιοδικού πίνακα) που έχουν χρησιμοποιηθεί για σύνθεση νέων ενώσεων και δομών με τετραθειομεταλλικά διανιόντα.

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

Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα συμπλέκονται είτε ως τερματικοί (I) είτε ως γεφυρωτικοί (II) χηλικοί υποκαταστάτες. Η διμεταλλική δομή I μπορεί να θεωρηθεί ως η μητρική δομή της II (Σχήμα 3).

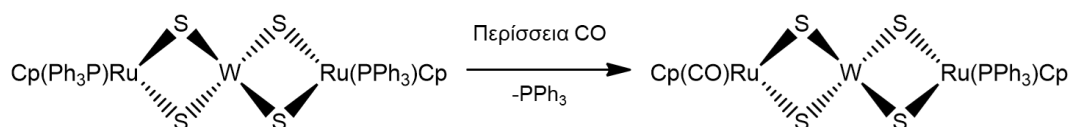


Σχήμα 2. Συνήθεις τρόποι σύμπλεξης τετραθειομεταλλικών διανιόντων.

Πολλά σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως με τετραθειομεταλλικά διανιόντα εμφανίζουν ασυνήθιστες και ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα εξής:

- Τα φάσματα UV-vis των συμπλόκων του τύπου $[L_2Fe^II MS_4]^{2-}$ ($M = Mo, W$), παρόλο που είναι πολύπλοκα, φαίνεται να έχουν *προβλέψιμη μορφή* και έχει προταθεί η δυνατότητα χρήσης τους ως διαγνωστικού κριτηρίου για την ύπαρξη χρωμοφόρων $FeMS_4$ σε άλλα συστήματα.[52] Επιπλέον, οι μορφές και οι μετατοπίσεις των ταινιών των φασμάτων UV-vis των τετραθειομεταλλάτο συμπλόκων $[(MeCp)_2Ru_2(PPh_3)_2ME_4]$ είναι εμφανώς προβλέψιμες.[53]
- Το φάσμα ^{95}Mo NMR του συμπλόκου $(NPr_4)_2[Pt(MoS_4)]$ (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%).[54] Επίσης, το φάσμα ^{183}W NMR του τρις-χηλικού συμπλόκου $(NEt_4)_3[Rh^{III}((\mu-S)_2WS_2)_3]$ αποτελείται από μία διπλή (d) με $\delta = +2948$ ppm και $J(^{183}W - ^{103}Rh) = 4,8$ Hz.[18] Οι διασχίσεις αυτές αποτελούν ισχυρές ενδείξεις δεσμού μετάλλου-μετάλλου.
- Στην αντίδραση καρβονυλίωσης του συμπλόκου $[Cp(PPh_3)Ru]_2(\mu-S_4)$ παράγεται το μονοκαρβονυλο-παράγωγο σε μεγάλη απόδοση και δεν καρβονυλιώνεται περαιτέρω:



Παρά το γεγονός ότι η απόσταση μεταξύ των ακραίων ατόμων Ru είναι 5,68 Å, οι πειραματικές αυτές παρατηρήσεις αποδόθηκαν στην μεταξύ τους ηλεκτρονική επικοινωνία.[53]

- Τέλος, σε πολλά σύμπλοκα που εμπεριέχουν τετραθειομεταλλικά διανιόντα, οι αποστάσεις μετάλλου-μετάλλου είναι χαρακτηριστικές για την ύπαρξη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.[55]

1.5 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές Ενώσεις του Ροδίου με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα

Σύμπλοκα του ροδίου με τετραθειομεταλλικά διανιόντα είναι γνωστά για τις οξειδωτικές καταστάσεις +1 (d^8) (Πίνακας 5 και 6) και +3 (d^6) (Πίνακας 7).[9,18,19,53,56,57] Αυτό θα μπορούσε να είναι ενδιαφέρον από την άποψη πιθανών εφαρμογών στην ομογενή κατάλυση, 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.[58,59]

Πίνακας 5. Διμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο Σύμπλοκα του Ροδίου(I).

Μεταλλικός Πυρήνας	Χημικός Τύπος
$Rh^I Mo^V$	$(NEt_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^a$ [55,60,61]
	$(PPh_4)[(CO)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [55,60,61]
	$(PPh_4)[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [55,60,61]
	$(PPh_4)[(dppe)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [55,60,61]
	$(PPh_4)[(dppb)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [55,60,61]
	$(PPh_4)[(C_6H_{11}NC)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [60]
	$(PPh_4)[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [55,60,61]
	$(PPh_4)[(P(O-O-Tol)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [61]
	$(PPh_4)[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [61]
	$(PPh_4)[(P(OEt)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$ [61]

Rh ^I W ^{VI}	(PPh ₄)[(P(O ⁱ Pr) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ MoS ₂][61]
	(PPh ₄)[(COD)Rh(μ-S) ₂ WS ₂][56,60]
	(PPh ₄)[(P(OPh) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂][56,60]
	(PPh ₄)[(P(O- <i>o</i> -Tol) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂][55]
	(PPh ₄)[(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂][55]
	(PPh ₄)[(P(OEt) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂][55]
	(PPh ₄)[(P(O ⁱ Pr) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ WS ₂][55]

α. Δομικά χαρακτηρισμένη ένωση με ακτίνες-X.

Πίνακας 6. Τριμεταλλικά Τετραθειομεταλλάτο Σύμπλοκα του Ροδίου(I).

Μεταλλικός Πυρήνας	Χημικός Τύπος
Rh ^I Mo ^{VI} Rh ^I	[(COD)Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(COD)][18,56]
	[(PPh ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(PPh ₃) ₂][62]
	[(dppm)Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(dppm)][63]
	[(<i>cis</i> -dppen)Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(<i>cis</i> -dppen)][63]
	[(dppe)Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(dppe)][63]
	[(dppp)Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(dppp)][63]
	[(P(OPh) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(P(OPh) ₃) ₂] ^a [64]
	[(P(OPh) ₃)(CO)Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(P(OPh) ₃)(CO)][65]
	[(P(O- <i>o</i> -Tol) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(P(O- <i>o</i> -Tol) ₃) ₂][55]
	[(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(P(OMe) ₃) ₂][55]
Rh ^I W ^{VI} Rh ^I	[(P(OEt) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(P(OEt) ₃) ₂][55]
	[(P(O ⁱ Pr) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(P(O ⁱ Pr) ₃) ₂][55]
	[(COD)Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(COD)] ^a [18,56,62]
	[(NBD)Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(NBD)][18]
	[(PPh ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(PPh ₃) ₂][56,62]
	[(PPh ₃)(CO)Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(CO)(PPh ₃)][56,62]
	[(PMePh ₂) ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(PMePh ₂) ₂][62]
	[(dppe)Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(dppe)][56,62]
	[(<i>t</i> -BuNC) ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(<i>t</i> -BuCN) ₂][18]
	[(P(OPh) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(P(OPh) ₃) ₂][60]
	[(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(P(OMe) ₃) ₂][63]

	$[(P(OEt)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OEt)_3)_2]^a$ [55,63]
	$[(P(O^iPr)_3)_2Rh(\nu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(O^iPr)_3)_2]^a$ [55,63]
	$[P((p-OMe)C_6H_4)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P((p-OMe)C_6H_4)_3)_2]$ [63]
	$[P((o-OMe)C_6H_4)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(o-OMe)C_6H_4)_3)_2]$ [63]
$Rh^I Mo^V Ru^{II}$	$[(PhNCHS)(CO)(PPh_3)Ru(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(cis-dppen)]]$ [60]
$Rh^I W^V W^0$	$[(COD)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2WCl(dppe)(NN=CMePh)]^a$ [60]

α. Δομικά χαρακτηρισμένη ένωση με ακτίνες-Χ.

Πίνακας 7. Τετραθειομεταλλάτο Σύμπλοκα του Ροδίου (III).

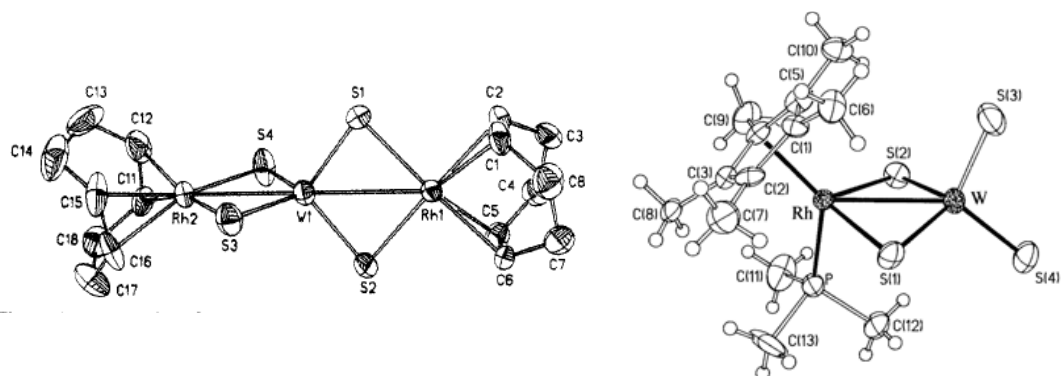
Μεταλλικός Πυρήνας	Χημικός Τύπος
$Rh^{III} W^V$	$[(Cp^*)(P(OEt)_3)Rh(\mu-S)_2WS_2]^a$ [66,67] $[(Cp^*)(PMe_3)Rh(\mu-S)_2WS_2]^a$ [68]
$Rh^{III} W^V Rh^{III}$	$[(Cp)ClRh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2RhCl(Cp)]^a$ [18] $[(Cp^*)ClRh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2RhCl(Cp^*)]^a$ [69]
$Rh^{III} (W^V)_3$	$[Rh(WS_4)_3]^{3-}$ [70]

α. Δομικά χαρακτηρισμένη ένωση με ακτίνες-Χ.

Η σταθεροποίηση των συμπλόκων του Rh(I) επιτυγχάνεται μέσω σύμπλεξης είτε με υποκαταστάτες ισχυρούς π -δέκτες (επίσης ασθενείς σ -δότες) (COD, NBD, CO, φωσφίτες, ισονιτρίλια) είτε με σχετικά ισχυρούς σ -δότες (PPh_3 , $PMePh_2$, διφωσφίνες). Αντίθετα από την περίπτωση του Rh(I), η σταθεροποίηση των γνωστών τετραθειοβολφραμάτο συμπλόκων του Rh(III) επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της σύμπλεξής τους με υποκαταστάτες σ -δότες (Cp, Cp^* , PMe_3 , Cl (επίσης π -δότης)).

Μια ακόμα βασική διαφορά μεταξύ των συμπλόκων του Rh(I) και του Rh(III) έχει σχέση με τη γεωμετρία του τετραμελούς δακτυλίου $Rh(\mu-S)_2M$. 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 τη μορφή "πεταλούδας" (Σχήμα 3). [53,56,57,66,67,71] Η επιβεβαίωση της ύπαρξης επίπεδου δακτυλίου στα σύμπλοκα του Rh(I) έχει γίνει και με θεωρητικούς υπολογισμούς που έχουν

πραγματοποιηθεί στο εργαστήριό μας, όπως θα αναφέρουμε στη συνέχεια.[55,61,72]

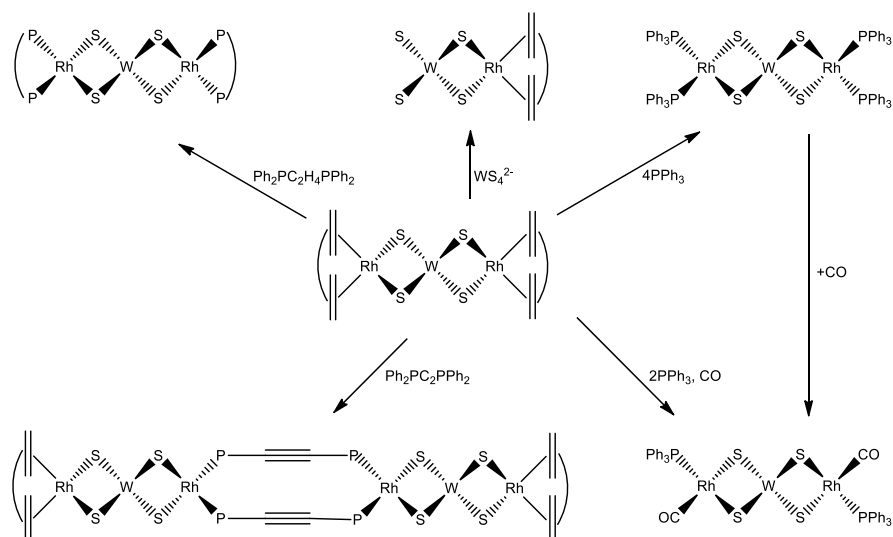


Σχήμα 3. Μοριακή δομή των συμπλόκων [(COD)Rh'(μ-S)₂W(μ-S)₂Rh'(COD)] [56] (αριστερά) και [Cr*(PMe₃)Rh^{III}(μ-S)₂WS₂] [68] (δεξιά), όπου φαίνεται η διαφορά στο σχήμα των δακτυλίων Rh(μ-S)₂W.

Η πρώτη χρονικά αναφορά σχετικά με το σχηματισμό τριμεταλλικών συμπλόκων ροδίου με τετραθειομεταλλικά διανιόντα έγινε το 1986 από τον Rauchfuss και τους συνεργάτες του.[56] Η σύνθεση του τριμεταλλικού συμπλόκου $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}]_2(\mu\text{-WS}_4)$ περιελάμβανε τη στοιχειομετρική αντίδραση του $(\text{PPh}_4)\text{WS}_4$ με $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ σε αναλογία mol 1÷1 και διαλύτη ακετονιτρίλιο.

Το σύμπλοκο αυτό χαρακτηρίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X και βρέθηκε ότι οι τετραμελείς δακτύλιοι $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}$ είναι επίπεδοι και ότι οι αποστάσεις Rh-W, 285,4 pm, είναι ενδεικτικές δεσμικών αλληλεπιδράσεων ροδίου-βολφραμίου.

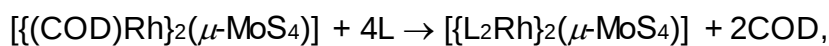
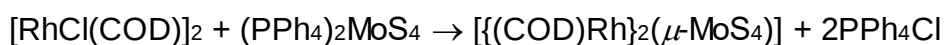
Το τριμεταλλικό σύμπλοκο $[(\text{COD})\text{Rh}]_2(\mu\text{-WS}_4)$ βρέθηκε ότι είναι ένα χρήσιμο ενδιάμεσο για την σύνθεση πολλών άλλων συμπλόκων (Σχήμα 4). Όσον αφορά το αντίστοιχο σύμπλοκο με MoS_4^{2-} , $[(\text{COD})\text{Rh}]_2(\mu\text{-MoS}_4)^-$, σημειώθηκε ότι μπορεί να σχηματιστεί με ανάλογο τρόπο με το WS_4^{2-} , αλλά είναι σχετικά ασταθές.



Σχήμα 4. Προϊόντα αντιδράσεων υποκατάστασης του συμπλόκου $[(\text{COD})\text{Rh}]_2(\mu\text{-WS}_4)$. [56]

Σχεδόν ταυτόχρονα, οι Siedle και Gleason είχαν καταλήξει σε εν πολλοίς επικαλυπτόμενα με τα πειραματικά αποτελέσματα των Rauchfuss και των συνεργατών του για τη Χημεία του Rh(I) με τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα. [62]

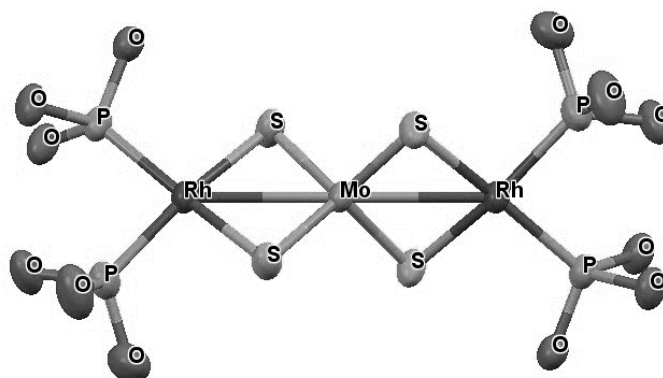
Ο Κοΐνης και οι συνεργάτες του ξεκίνησαν από το 1995 τη συστηματική μελέτη της χημείας του Rh(I) με τετραθειομεταλλικά διανιόντα. Η πρώτη πειραματική διαπίστωση ήταν ότι το σχετικά ασταθές τριμεταλλικό σύμπλοκο $[(\text{COD})\text{Rh}]_2(\mu\text{-MoS}_4)$ μπορεί να παρασκευασθεί σε διάλυμα άνυδρης ακετόνης υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση άλλων τριμεταλλικών συμπλόκων με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



όπου L = φωσφίτες, φωσφίνες, LL = διφωσφίνες.

Έχοντας σαν βάση το $[(\text{COD})\text{Rh}]_2(\mu\text{-MoS}_4)$, παρασκευάσθηκε το σύμπλοκο $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}]_2(\mu\text{-MoS}_4)$, το οποίο είναι το πρώτο δομικά χαρακτηρισμένο σύμπλοκο του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου (Σχήμα 5). [64] 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 $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$ είναι επίπεδοι και (β) οι αποστάσεις Rh-Mo , 284,1 pm, είναι ενδεικτικές δεσμικών αλληλεπιδράσεων ροδίου-μολυβδαινίου.



Σχήμα 5. Μοριακή δομή του $[(\text{P(OPh)}_3)_2\text{Rh}]_2(\mu\text{-MoS}_4)$. Τα φαινύλια δεν έχουν σχεδιαστεί χάριν απλότητας της εικόνας.[64]

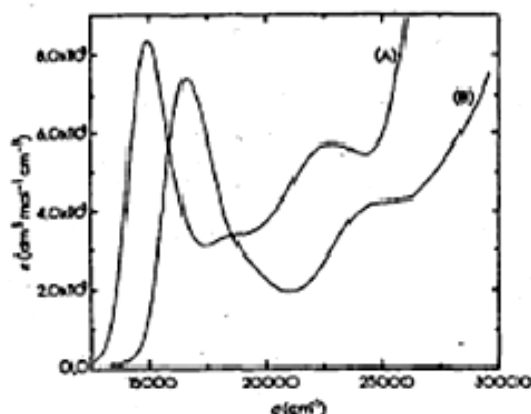
Επιπλέον, το σύμπλοκο αυτό βρέθηκε ότι καρβονυλιώνεται σε διάλυμα με διαβίβαση αερίου CO προς σχηματισμό του μονοκαρβονυλο-παραγώγου σύμφωνα με την αντίδραση:



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.

Στη συνέχεια έγινε η διαπίστωση πως μπορούν να παρασκευαστούν και άλλα σύμπλοκα με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου (P(OMe)_3 , $\text{P(O}^i\text{Pr)}_3$, PPh_3 και $\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$). Όλα τα σύμπλοκα αυτά είναι έγχρωμα, με χαρακτηριστικά φάσματα UV-vis, που περιλαμβάνουν μία κύρια ταινία στην ορατή περιοχή ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) και δύο ώμους σε μικρότερα μήκη κύματος (Σχήμα 10).[64] Η μορφή των φασμάτων UV-vis δείχνει ότι αυτά είναι κατά κάποιο τρόπο

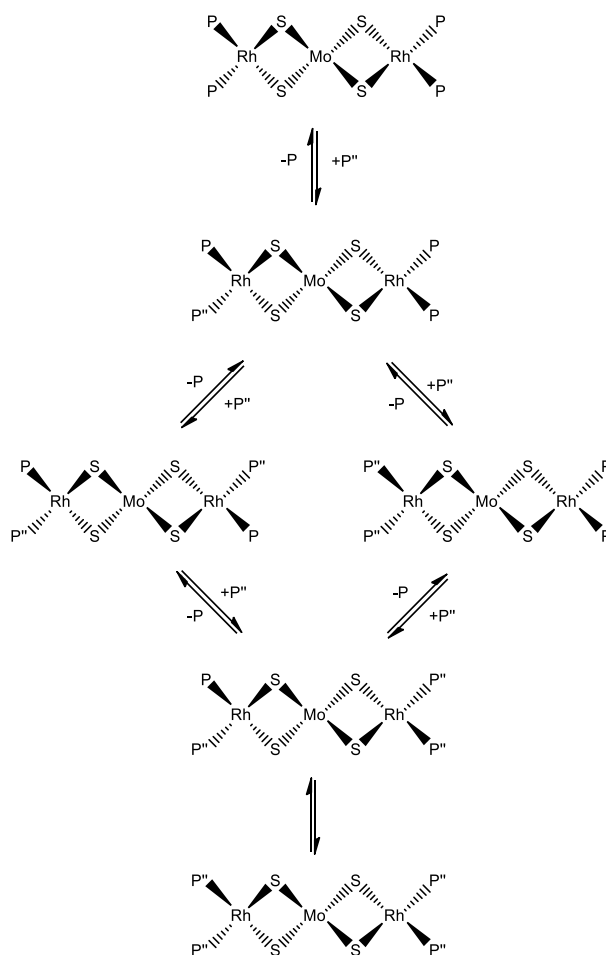
προβλέψιμα και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιβεβαίωση σχηματισμού τέτοιου τύπου συμπλόκων.



Σχήμα 6. Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων $[(PPh_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$ (A) και $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$ σε διχλωρομεθάνιο.[64]

Σύμφωνα με πρώτη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής του μορίου-μοντέλου $[(PPh_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$ (252 ηλεκτρόνια), με θεωρητικούς υπολογισμούς EOMO[64] (πρόγραμμα CACAO[73]), προέκυψε ότι, στην περίπτωση που η κύρια ταινία των φασμάτων UV-vis οφείλεται σε μετάπτωση HOMO-LUMO, τότε πρόκειται για μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(Rh \rightarrow Mo)$. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η $\nu(Rh \rightarrow Mo)$ των τριμεταλλικών 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.[74]

Χρησιμοποιώντας ως βάση 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 φωσφόρου $PPh_3-P(OZ)_3$ ($P(OZ)_3 = P(OPh)_3, P(OMe)_3, P(O^iPr)_3$) (Σχήμα 7). Τα φάσματα ^{31}P NMR των συμπλόκων αυτών χαρακτηρίζονται ως "προβλέψιμα" και κατέστη δυνατή η εμπειρική παραμετροποίηση των χημικών μετατοπίσεων, $\delta(^{31}P)$, και των σταθερών spin-spin σύζευξης, $^1J(Rh-P)$. [73–78]



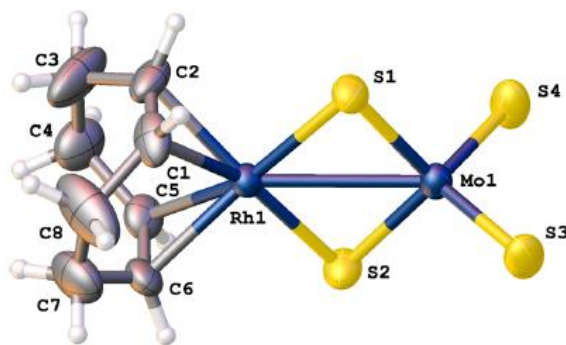
Σχήμα 7. Πορείες σχηματισμού τριμεταλλικών συμπλόκων RhMoRh με μικτούς υποκαταστάτες PPh_3 - $\text{P}(\text{OPh})_3$. ($\text{P}=\text{PPh}_3$, $\text{P}'=\text{P}(\text{OPh})_3$).[65,73,78]

Η επέκταση της μελέτης της χημείας των συμπλόκων του $\text{Rh}(\text{I})$ με MoS_4^{4-} και WS_4^{4-} οδήγησε στην παρασκευή όλης της σειράς διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων με υποκαταστάτες φωσφίτες και διφωσφίνες.[60,61]

Τα διμεταλλικά μονοανιοντικά σύμπλοκα RhMo έχουν αποδειχθεί, δυστυχώς, 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 8). Τα κύρια χαρακτηριστικά της δομής του συμπλόκου είναι τα εξής:

(α) ο τετραμελής δακτύλιος $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$ είναι επίπεδος και

(β) η απόσταση Rh-Mo , ίση με 2,879 Å, είναι ενδεικτική δεσμικών αλληλεπιδράσεων ροδίου-μολυβδαινίου.



Σχήμα 8. Μοριακή δομή του συμπλόκου [(COD)Rh(μ -S) $_2$ MoS $_2$] $^-$. [55,61]

Από την σύγκριση των μεγίστων απορρόφησης των φασμάτων UV-vis των διμεταλλικών (RhM) και των τριμεταλλικών (RhMRh) συμπλόκων, προέκυψαν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMo}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoRh}} = 2500 \text{ cm}^{-1} \quad (1.1)$$

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhW}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWRh}} = 2900 \text{ cm}^{-1} \quad (1.2)$$

Από αυτές συμπεραίνεται ότι οι ενέργειες των μεταπτώσεων $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) των δι- και τριμεταλλικών συμπλόκων είναι *αμοιβαίως προβλέψιμες*.

Με τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των διμεταλλικών συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]^-$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OEt})_3, \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ και $\text{L}_2 = \text{COD}$), με θεωρητικούς υπολογισμούς DFT, προέκυψαν σημαντικά αποτελέσματα που επιτρέπουν την βαθύτερη κατανόηση της ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων: [61,79]

- σε όλα τα σύμπλοκα ο τετραμελής δακτύλιος $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$ είναι επίπεδος,
- οι αποστάσεις ροδίου-μολυβδαινίου είναι σε συμφωνία με τις πειραματικά προσδιορισμένες για το σύμπλοκο $(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}_2]$,
- το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO μεταβάλλεται παράλληλα με την π-οξύτητα των υποκαταστατών, ενώ τα μήκη των δεσμών Rh-P μεταβάλλονται αντιστρόφως. (Πίνακας 8)

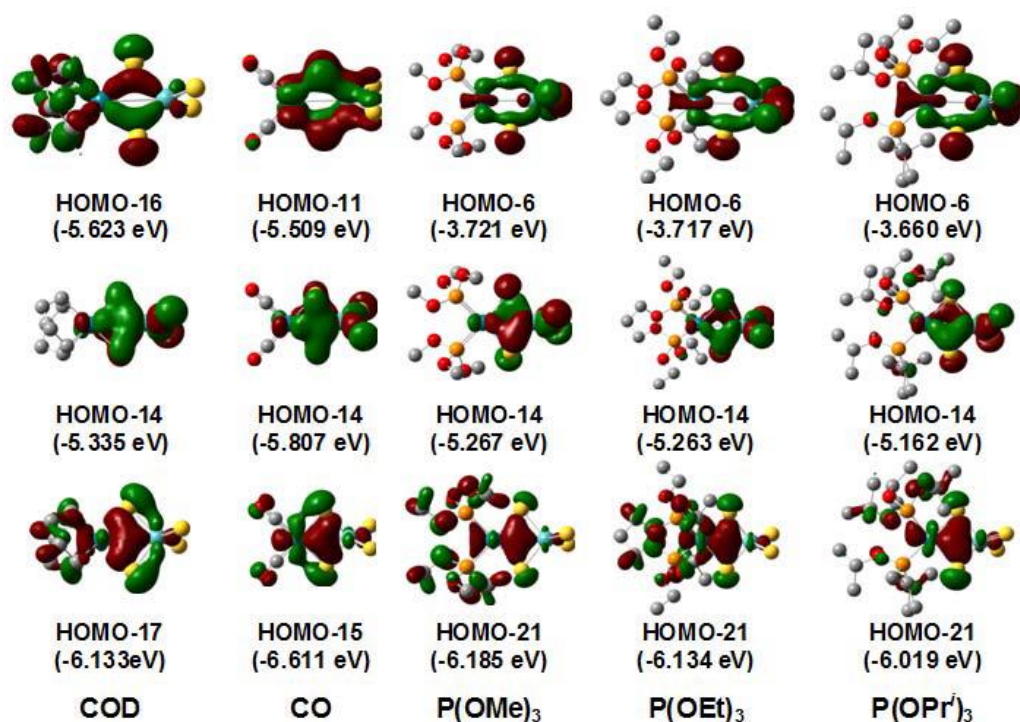
Πίνακας 8. Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των διμεταλλικών RhMo συμπλόκων.[61,72]

Σύμπλοκο	Rh-Mo (Å)	Rh-P (Å)	ΔE^a (eV)	Q(Rh) ^β (a.u.)	Q(Mo) ^β (a.u.)
$[(CO)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	2,994	-	3,536	+0,10	+0,87
$[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	2,990	-	3,524	+0,02	+0,86
$[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]$	2,987	2,206	3,429	-0,08	+0,65
$[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	2,983	2,207	3,368	-0,27	+0,76
$[(P(OEt)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	2,988	2,212	3,363	-0,27	+0,73
$[(P(O^iPr)_3)_2Rh(\mu-S)_2MoS_2]^-$	2,986	2,225	3,321	-0,12	+0,62

α. ΔE (HOMO-LUMO), β. Ηλεκτρικά φορτία Mulliken.

Από την εξέταση των δεσμικών μοριακών τροχιακών, αναδείχθηκε η ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού καθ' όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου $Rh(\mu-S)_2Mo$, συνεπώς και η δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (Σχήμα 9). Ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου Rh-Mo απεικονίζεται από το χαμηλότερης ενέργειας τροχιακό και αναπαριστά ένα δεσμό 4c-2e (τεσσάρων-κέντρων δύο-ηλεκτρονίων), που περιλαμβάνει δεσμικές αλληλεπιδράσεις Rh-S_{br}, Mo-S_{br}, Rh-Mo και S_{br}-S_{br}.

Επιπλέον, η μελέτη των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων αυτών έδειξε ότι η κύρια ταινία του φάσματος οφείλεται στην επιτρεπόμενη μετάπτωση $(HOMO)^2 \rightarrow (HOMO)^1(LUMO)^1$, η οποία είναι μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(Rh \rightarrow Mo)$.



Σχήμα 9. Δεσμικά μοριακά τροχιακά διμεταλλικών συμπλόκων RhMo απεντοπισμένα καθ' όλη την έκταση του τετραμελούς δακτυλίου Rh(μ -S)₂Mo.[72]

1.6 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές ενώσεις του Χαλκού με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα

Με διαβίβαση υδροθείου μέσα σε αμμωνιακό διάλυμα ιόντων Cu(II) και Mo(VI), αρχικά σχηματίζεται ίζημα σουλφιδίου του Cu(II). Αυτό επαναδιαλύεται και, στη συνέχεια, ο Cu(II) ανάγεται σε Cu(I) σε μορφή σουλφιδικού ανιόντος και, τέλος, κατακρημνίζεται το κόκκινο ίζημα του προϊόντος NH₄CuMoS₄. [80] Η ένωση αυτή αναφέρθηκε παλαιότερα από τον Debray το 1883, αλλά ήταν αδύνατο να χαρακτηριστεί. [81] Μετά από πολλά χρόνια, συγκεκριμένα το 1970, έγινε εφικτή η μελέτη και ο χαρακτηρισμός της ένωσης αυτής από τους Binnie, Redman και Mallio το 1970. [82]

Από τότε έως και σήμερα, έχουν δημοσιευτεί πλήθος ερευνητικών εργασιών που περιλαμβάνουν μεταλλικές πλειάδες, που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια ως δομικά στοιχεία για ολιγομερή, αλλά και πολυμερή, συνδυάζοντας αυτό το

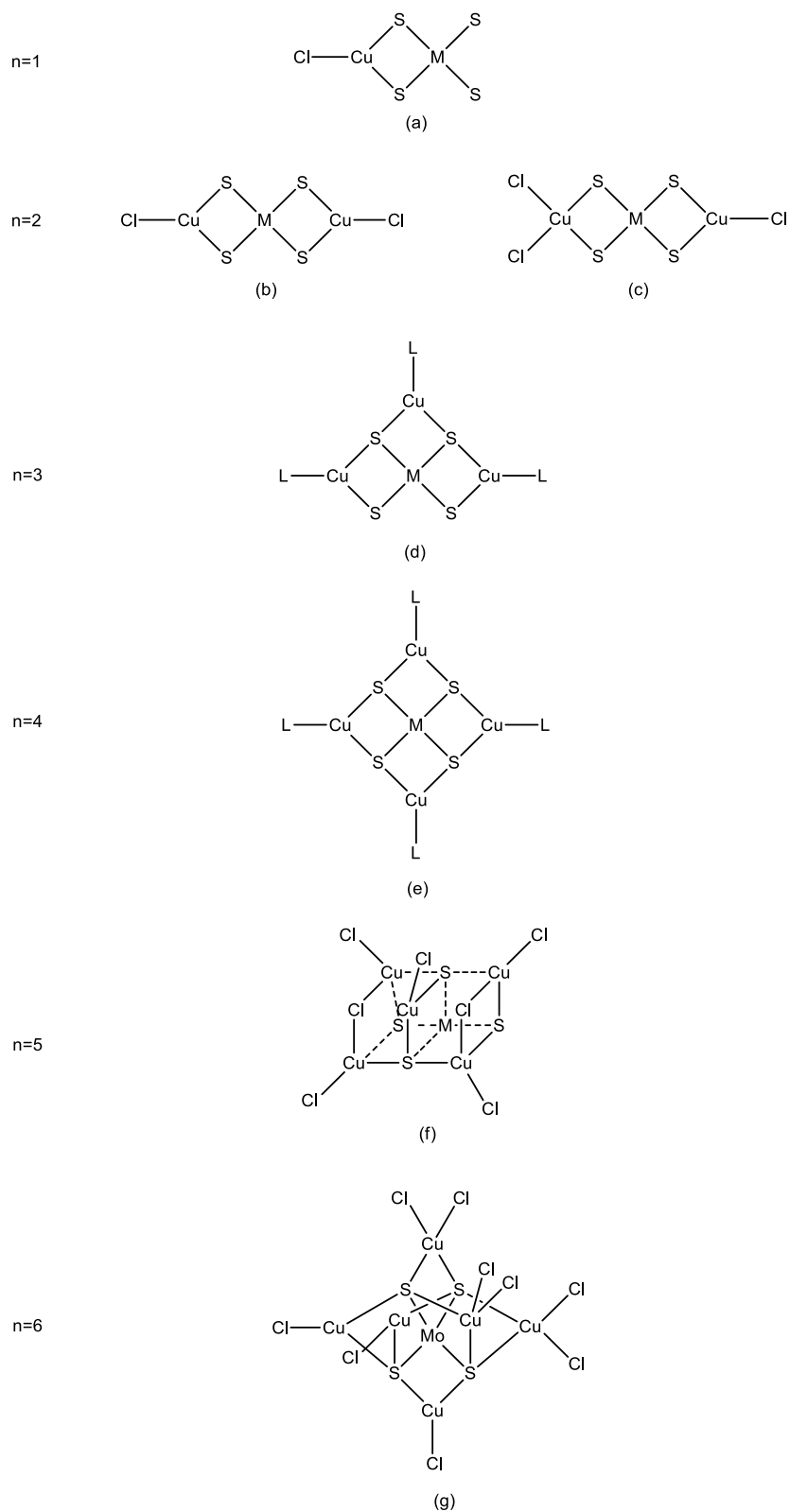
πεδίο με εξελίξεις στην «υπερμοριακή» χημεία (supramolecular chemistry) και πολυμερή συμπλόκων ενώσεων.[83]

Το ενδιαφέρον αυτού του πεδίου έχει την βάση του στην εξαιρετική χημική συγγένεια του Cu(I) με σουλφιδικά άτομα θείου, αλλά και στην μεγάλη ποικιλία δομών που μπορούν να σχηματιστούν με Cu(I) και τετραθειομεταλλικά διανιόντα.[84]

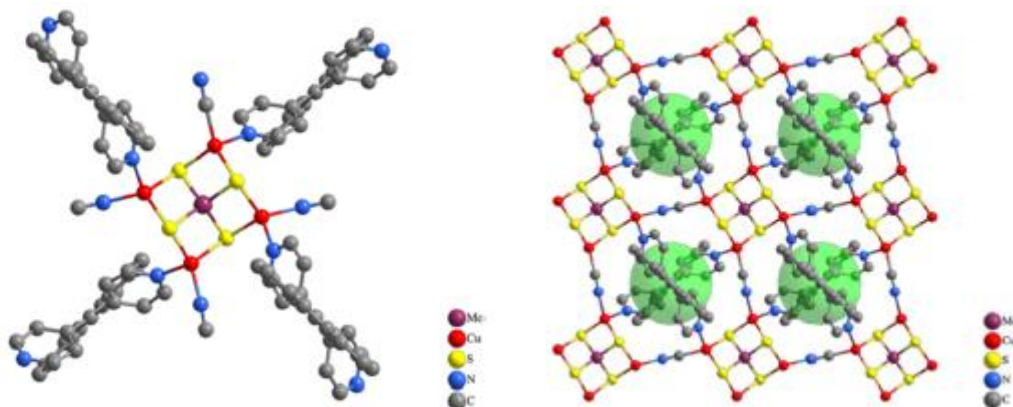
Το ιόν Cu^{2+} σχηματίζει διάφορα σύμπλοκα με υποκαταστάτες που περιέχουν θείο, διατηρώντας την κατάσταση οξειδωσης 2+. Σε αντίθεση με αυτό, μπορούν, επίσης, τα τετραθειομεταλλικά να αντιδράσουν με το ιόν Cu^{2+} με την άμεση, όμως, αναγωγή του σε Cu^+ . Σε πολλές πρωτεΐνες χαλκού, ειδικά αυτές που περιέχουν θειονίνη δεσμευμένη με χαλκό, η οξειδωτική κατάσταση του χαλκού πιστεύεται ότι είναι 1+.[85]

Ο χαλκός στην οξειδωτική κατάσταση 1+ είναι ένα μαλακό μέταλλο που δεσμεύει όλες τις σουλφιδικές ομάδες των τετραθειομολυβδαινικών ανιόντων, με αποτέλεσμα τον πολυμερισμό. Ισχυροί υποκαταστάτες, όπως κυάνιο, τριτοταγείς φωσφίνες ή αρωματικές διιμίνες, προσαρτημένες στον Cu(I), αποκλείουν τις θέσεις σύμπλεξης του μεταλλικού ιόντος και ως εκ τούτου σχηματίζονται διακεκριμένα διμερή ή τριπυρηνικά σουλφιδικά, γεφυρωμένα ετερομεταλλικά σύμπλοκα.[86]

Όλες οι ενώσεις χαλκού με τετραθειομεταλλικά διανιόντα που έχουν συντεθεί μέχρι τώρα είναι ενδιαφέρουσες από δομικής άποψης, αφού περιέχουν διπλή, τριπλή κλπ. γεφύρωση του χαλκού με τα άτομα θείου των τετραθειομεταλλικών. Έχουν συντεθεί ενώσεις, οι οποίες, ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων χαλκού ανά ένα μόριο τετραθειομεταλλικού διανιόντος, διακρίνονται σε δι-[85–88], τρι-[87–94], τετρα-[85,87,88,94–97], πεντα-[85,87,98–102] (Σχήμα 11) και εξαπυρηνικά[101] σύμπλοκα, χαρακτηριστικά παραδείγματα των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10. Πολυπυρηνικές δομές που προκύπτουν κατά την προσθήκη του Cu στα MS_4^{2-} (n = αριθμός ατόμων χαλκού).[94]



Σχήμα 11. Σφαίρα σύνταξης του πενταμεταλλικού ($n=4$) συμπλόκου $[\text{MoS}_4\text{Cu}_4]^{2+}$ (αριστερά) και η δομή του σε επίπεδο δύο διαστάσεων (δεξιά). [102]

Το 2006 οι Gili και Tsipis μελέτησαν, με DFT θεωρητικούς υπολογισμούς, τις δομικές, ηλεκτρονικές και δεσμικές ιδιότητες ετερομεταλλικών διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων με χαλκό, των τύπων $[(\text{CN})\text{Cu}(\mu\text{-MoS}_4)]^{2-}$, $[(\text{CN})\text{Cu}(\mu\text{-MoS}_4)\text{Cu}(\text{CN})]^{2-}$, $[\text{ClCu}(\mu\text{-MoS}_4)\text{CuCl}]^{2-}$ και $[(\text{CN})\text{Cu}(\mu\text{-WS}_4)\text{Cu}(\text{CN})]^{2-}$. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών έδειξαν πολύ καλή συσχέτιση με τα πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα.[45] Υπήρχε συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών των αποστάσεων $\text{M}\cdots\text{M}$, [103] κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη σημαντικής ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Τα HOMO τροχιακά των διμεταλλικών και τριμεταλλικών θειομεταλλικών ανιόντων αντιστοιχούν σε μη δεσμικά τροχιακά υποκαταστατών σχηματιζόμενα από τα 3p ατομικά τροχιακά των υποκαταστατών θείου, με μικρή συνεισφορά των 3d AO του Cu(I). Η φύση των HOMO τροχιακών δείχνει ότι τα MS_4^{2-} μπορούν να δράσουν ως υποκαταστάτες συμπλεγμένοι σε μεταλλικά ιόντα, σχηματίζοντας πλειάδες με περισσότερα μεταλλικά κέντρα. που συμφωνεί με τα πειραματικά ευρήματα.[45]

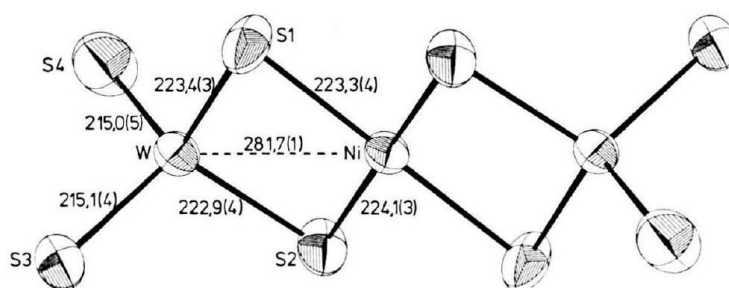
Τέλος, όσον αφορά τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των τετραθειομεταλλικών πλειάδων με χαλκό, αυτά αποτελούνται από τρεις ισχυρές ταινίες απορρόφησης, που αποδίδονται στις εσωτερικές μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου υποκαταστάτη-μετάλλου (LMCT) του MS_4^{2-} .

Τα σύμπλοκα του Cu(I) με τετραθειομεταλλικά διανιόντα έχουν βρει αξιόλογες εφαρμογές, κυρίως σε μη γραμμικά οπτικά υλικά (NLO), [16,17] και στη

σύνθεση μεταλλο-οργανικών δομών - MOFs (Metal Organic Frameworks) και χρήση αυτών ως αισθητήρων.[104]

1.7 Σύμπλοκα και Οργανομεταλλικές Ενώσεις του Νικελίου με Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα

Η χημεία των συμπλόκων του Ni(II) με τετραθειομεταλλικά διανιόντα είναι περιορισμένη. Η πρώτη ένωση που συντέθηκε και περιελάμβανε Ni(II) και τετραθειομεταλλικά διανιόντα, ήταν η $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ το 1971.[50] Επρόκειτο για ένα καινούριο, για την εποχή, σύμπλοκο, όπου τα τετραθειοβολφραμικά διανιόντα έπαιζαν το ρόλο υποκαταστάτη και έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.



Σχήμα 12. Κρυσταλλική δομή του $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$. [105]

Το 1976 δημοσιεύτηκε η κρυσταλλική δομή του αντίστοιχου συμπλόκου με μολυβδαίνιο, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]$, από την οποία προέκυψε ότι η απόσταση Ni-Mo ήταν ίση με 2,798 Å και υποδηλώνει την ύπαρξη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου.[106] Έπειτα από λίγα χρόνια, το 1982 προσδιορίστηκε, από τον Müller και τους συνεργάτες του, και η κρυσταλλική δομή του $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ (Σχήμα 12).[105]

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ και $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ περιλαμβάνουν ισχυρές ταινίες, οι οποίες προτάθηκε ότι οφείλονται σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου, από τον υποκαταστάτη ($\text{MoS}_4^{2-}/\text{WS}_4^{2-}$) στο

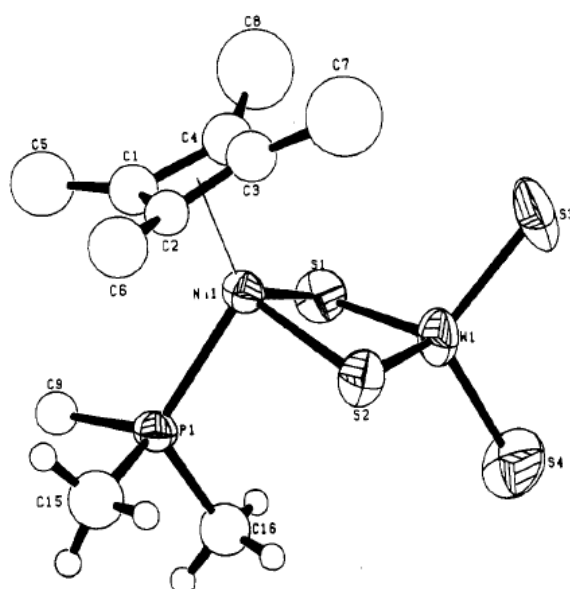
νικέλιο. Οι ταινίες αυτές υπερκαλύπτουν τις σχετικά ασθενείς *d-d* ταινίες, οι οποίες δεν είναι δυνατό να παρατηρηθούν (Πίνακας 9).[107]

Πίνακας 9. Ηλεκτρονικά φάσματα των ενώσεων του νικελίου με τετραθειομεταλλικά διανιόντα.[107]

Σύμπλοκο ^α	$\nu_{\max}^{\beta}$
$[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$	30.3, 35.6, 40.3(ώμος), 46.1
$[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	15.3, 18.7, 23.5, 26.7, 30.3, 34.5(ώμος), 38.2, 40.5, 47.6

α. Αντισταθμιστικό κατιόν NEt_4^+ / διαλύτης: CH_3CN , β. Σε $\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$,

Η μοναδική οργανομεταλλική ένωση του Ni(II) με τετραθειομεταλλικά διανιόντα είναι η $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{NiWS}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, η οποία συντέθηκε από τον Rauchfuss και τους συνεργάτες του το 1990 (Σχήμα 13). Το μήκος της απόστασης Ni-W βρέθηκε 2,813 Å, που υποδηλώνει την ύπαρξη δεσμού μετάλλου-μετάλλου.[108]



Σχήμα 13. Δομή του διμεταλλικού συμπλόκου $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{NiWS}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$. [108]

Το κύριο ενδιαφέρον για τον συνδυασμό των τετραθειομεταλλικών διανιόντων με νικέλιο, από τη δεκαετία του 1980 έως σήμερα έχει επεκταθεί σε συνθέσεις υλικών, κρυσταλλικών και άμορφων, με σκοπό την εφαρμογή τους ως καταλύτες σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα για υδρογονοαποθείωση,

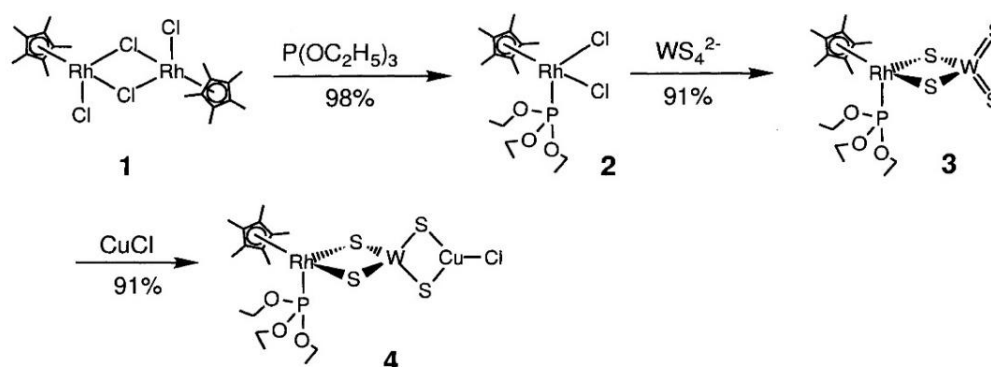
παραγωγή υδρογόνου και ευαισθητοποίηση ηλιακών κυψελίδων.[19,109–116] Τέλος, έχουν συντεθεί, επίσης, και μεταλλοπρωτεΐνες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$, με σκοπό τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τη σταθεροποίηση των συμπλόκων αυτών με τη χρήση πρωτεϊνών.[117]

1.8 Ετεροπολυμεταλλικά Σύμπλοκα των Τετραθειοβολφραμικών Διανιόντων με Rh(III) και Cu(I)

Μια, ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, κατηγορία συμπλόκων ενώσεων των τετραθειομεταλλικών διανιόντων με στοιχεία μεταπτώσεως, είναι αυτή στην οποία το τετραθειομεταλλικό διανιόν ενώνεται με δύο διαφορετικά μέταλλα. Έτσι, μπορούν να προκύψουν ετεροτρι- ή, γενικώς, ετεροπολυμεταλλικές ενώσεις. Συνήθως, ένα από τα μέταλλα έχει ηλεκτρονική απεικόνιση d^{10} , π.χ. Cu (I), Ag(I).

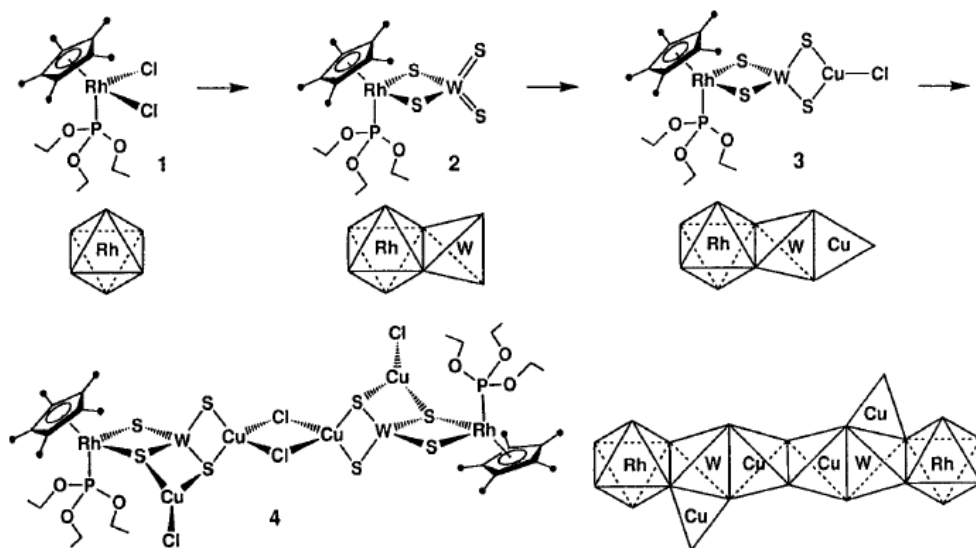
Όσον αφορά το ρόδιο, ο Isobe και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει ετεροπολυμεταλλικές ενώσεις με Rh(III), W(VI) και Cu(I), οι οποίες έχουν ενδιαφέρουσες χημικές και δομικές ιδιότητες.[67]

Η πρώτη ετεροτριμεταλλική ένωση ήταν η $[\text{Cr}^*\text{Rh}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$. Η σύνθεσή της περιλαμβάνει τέσσερα στάδια, με μεγάλες αποδόσεις (Σχήμα 14). Τα τρία μεταλλικά άτομα είναι διατεταγμένα σε ευθεία γραμμή ($\text{Rh(III)}\cdots\text{W(VI)}\cdots\text{Cu(I)}$), γεφυρωμένα με άτομα θείου.[67]



Σχήμα 14. Στάδια σύνθεσης του ετεροτριμεταλλικού συμπλόκου $[\text{Cr}^*\text{Rh}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$. [67]

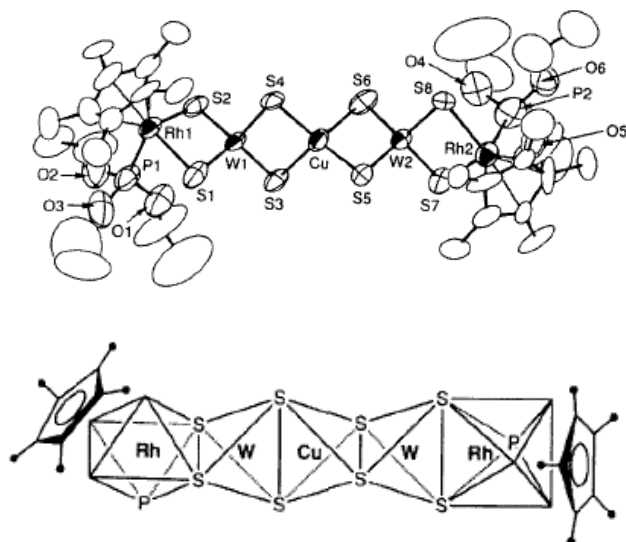
Χρησιμοποιώντας την ένωση αυτή ως αρχικό αντιδραστήριο, μαζί με χλωριούχο χαλκό (CuCl), επετεύχθη η επέκταση της γραμμικής αυτής αλυσίδας, και η σύνθεση μέχρι και οκταπυρηνικών πλειάδων ροδίου - βολφραμίου - χαλκού (Σχήμα 15). [66,71,118]



Σχήμα 15. Αντιδράσεις σύνθεσης οκταπυρηνικών πλειάδων ροδίου-βολφραμίου-χαλκού.[66]

Με χρήση του συμπλόκου $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$, συντέθηκε το ετεροπεντα-μεταλλικό σύμπλοκο $[\{\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3(\mu\text{-WS}_4)\}_2\text{Cu}][\text{PF}_6] \cdot 2\text{PF}_6$ (Σχήμα 16).[71]

Οι αντίστοιχες ενώσεις με τετραθειομολυβδαινικά διανιόντα δεν κατέστη δυνατό να παρασκευαστούν. Σύμφωνα με τον Isobe και τους συνεργάτες του, ο λόγος γι' αυτό έγκειται στο ότι τα τετραθειοβολφραμικά διανιόντα βρέθηκε να είναι πολύ πιο χρήσιμα για την κατασκευή άκαμπτων πλειάδων από τα τετραθειομολυβδαινικά.[66,119]



Σχήμα 16. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[\{Cr^*RhP(OEt)_3(\mu-WS_4)\}_2Cu]^+$ (πάνω) και το πολύεδρο μοντέλου του (κάτω). [71]

1.9 Σκοπός

Έχοντας ως βάση σύμπλοκα του Rh(III) ενωμένα με τετραθειομεταλλικά διανιόντα, έχουν γίνει ορισμένες προσπάθειες για συνθέσεις ετεροπολυμεταλλικών ενώσεων, με τρία, πέντε, έξι, ακόμα και με οκτώ μέταλλα στο ίδιο μόριο. Για να μπορεί να επεκταθεί η «αλυσίδα» των μετάλλων ροδίου και μολυβδαινίου/βολφραμίου με ένα τρίτο διαφορετικό από τα προαναφερθέντα μέταλλο, είναι απαραίτητη η χρήση, ως αντιδραστηρίου έναρξης, ενός διμεταλλικού συμπλόκου Rh-M (M = Mo, W), που να ενώνονται μεταξύ τους με δύο γέφυρες θείου και να απομένουν άλλες δύο γέφυρες θείων ελεύθερες για την σύμπλεξη «νέου» μετάλλου μετάπτωσης.

Γενικά, παρόλο που οι ετεροτριμεταλλικές πλειάδες, παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες δομές, αντιδράσεις και φυσικοχημικές ιδιότητες, λόγω συνύπαρξης τριών διαφορετικών μετάλλων στο μόριό τους, γεφυρωμένα γραμμικά από άτομα θείου, δεν έχουν μελετηθεί εκτεταμένα.[67,120]

Η πρώτη προσπάθεια σύνθεσης ετεροπολυμεταλλικών συμπλόκων Rh(I)-Mo/W(VI)-Cu(I)/Ni(II), πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριό μας το 2008, χρησιμοποιώντας το διμεταλλικό σύμπλοκο $(PPh_4)[(COD)Rh(\mu-S)_2MoS_2]$,

διμεταλλικό σύμπλοκο του Rh(I)-Mo(VI), για τη σύνθεση ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων $Rh^I Mo^VI Ni^{II} Mo^VI Rh^I$ και $Rh^I Mo^VI Cu^I Mo^VI Rh^I$, με *cis*-dppen και $P(OPh)_3$. [60] Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δεν υπάρχουν ετεροπολυμεταλλικές πλειάδες που να περιλαμβάνουν τον συνδυασμό Rh(I), Mo/W(VI) και Cu(I)/Ni(II). Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, μόνο ο συνδυασμός των Rh(III), W(VI) και Cu(I) έχει χρησιμοποιηθεί. [66,67,71,118]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Οι υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανομεταλλική χημεία και την ομογενή κατάλυση ως βοηθητικοί υποκαταστάτες (ancillary ligands). Το ενδιαφέρον για τη χημεία των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου ξεκίνησε τα τέλη της δεκαετίας του 1950.[121,122] Η βασική λειτουργία των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου είναι η ρύθμιση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του κεντρικού μετάλλου,[123,124] με σκοπό να καθίσταται δυνατή η πραγματοποίηση θεμελιωδών σταδίων ενός καταλυτικού κύκλου, όπως, για παράδειγμα, είναι η δημιουργία κενής θέσης σύμπλεξης στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, η σύμπλεξη του υποστρώματος με το μέταλλο, και διάφορες αντιδράσεις εισαγωγής και μετανάστευσης υποκαταστατών, αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και αναγωγικής απόσπασης. Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του φωσφόρου που διαθέτουν οι υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου είναι ο λόγος που σχηματίζουν ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Τα πιο συνήθη είδη υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου είναι οι φωσφίνες (φωσφάνια) και οι φωσφίτες (εστέρες φωσφορώδους οξέος).

2.2 Δοτική Ικανότητα και Ηλεκτρονικές Παράμετροι

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα αναφερθούμε σε δύο υποκατηγορίες υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου, συγκεκριμένα στις φωσφίνες, PR_3 , και στους φωσφίτες, $P(OR)_3$ (R = αλκύλιο, αρύλιο κ.). Οι δύο αυτές κατηγορίες δρουν ως πυρηνόφιλοι υποκαταστάτες. Πιο συγκεκριμένα, δρούν με δύο τρόπους:

(α) ως σ-δότες, δίνοντας το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων τους, που βρίσκεται στο άτομο του φωσφόρου,

(β) ως π-δέκτες, δεχόμενα ηλεκτρονική πυκνότητα στα κενά d-τροχιακά τους και διευκολύνοντας, με αυτό τον τρόπο, τη σύμπλεξή τους με μέταλλα χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης.

Κατά το τέλος της δεκαετίας του 1960 έγινε η πρώτη προσπάθεια για να ερμηνευθεί η φύση του δεσμού μετάλλου-φωσφόρου, με βάση τη σ-δοτική και π-δεκτική ικανότητά τους.[122,124,125] Για να γίνει διερεύνηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου, ήταν σκόπιμο να βρεθεί μέθοδος που να ανταποκρίνεται αποτελεσματικά και με ευαισθησία στις αλλαγές των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Έως και σήμερα, έχουν προταθεί πληθώρα τέτοιων μεθόδων. Οι πιο γνωστές εξ αυτών βασίζονται σε καρβονυλο-σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως. Οι ταινίες $\nu(\text{CO})$ στα φάσματα υπερύθρου των καρβονυλο-συμπλόκων είναι πολύ ευαίσθητες στη μεταβολή που προκαλούν οι υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου. Οι πλέον σημαντικές μέθοδοι αναπτύσσονται στις Υποενότητες 2.2.1 και 2.2.2.

2.2.1 Ηλεκτρονική Παράμετρος του Tolman

Ο Chadwick A. Tolman δημοσίευσε δύο διάσημες ερευνητικές εργασίες σχετικά με τους ηλεκτρονικούς, αλλά και τους στερεοχημικούς παράγοντες, που επηρεάζουν τις συμπλεκτικές ιδιότητες των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου.[124] Συγκεκριμένα, όρισε τους παράγοντες αυτούς ως εμπειρικά μέτρα, πρώτον, της ομώνυμης ηλεκτρονικής παραμέτρου του Tolman, (TEP),[125] και, δεύτερον, της γωνίας κώνου (cone angle, θ).[126]

Όσον αφορά την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman, ο ίδιος 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, μπορεί να εκφραστεί βάσει εμπειρικών παραμέτρων (χ_i), οι οποίες περιγράφουν τις επιδράσεις των υποκαταστατών (R') του φωσφόρου, σύμφωνα με την Εξίσωση 2.1:

$$\nu(\text{CO})_{\text{Ni}} = 2056,1 + \sum \chi_i, \quad (2.1)$$

όπου:

- $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$: ταινία δόνησης συμμετρίας A_1 του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$),
- $2056,1 \text{ cm}^{-1}$: συχνότητα της αντίστοιχης ταινίας του καρβονυλίου του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PBU}^t_3)]$
- χ_i : επίδραση των υποκαταστατών R^i του φωσφόρου στη συχνότητα της ταινίας συμμετρίας A_1 του αντίστοιχου συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$.

Το σύμπλοκο του νικελίου $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PBU}^t_3)]$ ήταν το 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 με την καλύτερη σ-δοτική και την χειρότερη π-δεκτική ικανότητα. Ο όρος TEP χρησιμοποιείται είτε για την περιγραφή του $\sum \chi_i$ (συμβ. $\mathbf{X}$) είτε της συχνότητας $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$.

Σύμφωνα με τη μελέτη του Tolman, αναγνωρίστηκε ότι η σ-δοτική και η π-δεκτική ικανότητα των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου είναι τα δυο κύρια κριτήρια της δοτικής τους ικανότητας και μπορούν να καθοριστούν από κοινού μετρώντας την τη συχνότητα της ταινίας A_1 $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ του φάσματος IR κάθε καρβονυλο-συμπλόκου μετάλλου μεταπτώσεως. Έτσι, γίνεται ευρέως αποδεκτό ότι η TEP περιγράφει την καθαρή δοτική ικανότητα των τριτοταγών φωσφινών, παρά το γεγονός ότι συσχετίζεται, γενικώς, με την π-δεκτική ικανότητα.

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.

Εν συνεχεία, το 1984 μετρήθηκαν τα φάσματα FT-IR των συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ και παρουσιάσθηκε ένα σύνολο μετρήσεων μεγαλύτερης ακρίβειας, $^{\text{FT}} \nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$, δεδομένου ότι η κλίμακα συχνοτήτων των φασματο-φωτομέτρων FT-IR είναι εγγενώς μεγαλύτερη, τυπικά της τάξης των μερικών εκατοστών του κυματαριθμού (Πίνακας 10).[127]

Πίνακας 10. Τιμές $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ (A_1) του φάσματος IR του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} =$ φωσφίνη, φωσφίτης).[124,125,127]

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	P(OPh)_3	2085,3	2086,30
P(o-Tol)_3	2066,5	2066,75	P(O-o-Tol)_3	2084,1	2085,15
PMe_3	2064,1	2064,65	P(OMe)_3	2079,5	2080,20
PEt_3	2061,7	2062,40	P(OEt)_3	2076,3	2077,70
P^iPr_3	2059,2	2059,55	$\text{P(O}^i\text{Pr)}_3$	2075,9	2075,15

Την τελευταία δεκαετία έχουν δημοσιευθεί αρκετές θεωρητικές μελέτες που προσπαθούν να ερμηνεύσουν λεπτομερώς την TEP, γεγονός που δείχνει έντονο ενδιαφέρον, παρά το γεγονός ότι έχουν περάσει σχεδόν πενήντα χρόνια από την αρχική δημοσίευση του Tolman.[128,129] 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.[129]

2.2.2 Ηλεκτρονική Παράμετρος του Crabtree

Η κλίμακα του Tolman, βασιζόμενη στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$, δεν ήταν εφαρμόσιμη για τους δισχιδείς χηλικούς υποκαταστάτες φωσφόρου. Έτσι, το 1983, ο Crabtree και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι η μεγαλύτερης συχνότητας ταινία $\nu(\text{CO})$ στο φάσμα IR των συμπλόκων *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ($\text{L} =$ μονοσχιδής υποκαταστάτης φωσφόρου) συσχετίζεται γραμμικά με τις τιμές $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ του Tolman (Σχήμα 17), σύμφωνα με την Εξίσωση 2.2:

$$^{\text{FT}}\nu(\text{CO})_{\text{Ni}} = \nu(\text{CO})_{\text{Mo}} + 871 \quad (2.2)$$

Με αυτόν τον τρόπο εισήχθη μια ηλεκτρονική παράμετρος, βασιζόμενη 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 και για ολεφινικούς

και διολεφινικούς υποκαταστάτες, υπό την προϋπόθεση ότι μπορούν να παρασκευασθούν τα αντίστοιχα σύμπλοκα.[130]

Επιπλέον, ο Crabtree και οι συνεργάτες του προσδιόρισαν και με DFT υπολογισμούς την τιμή της δόνησης $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$, επειδή πολλοί σημαντικοί υποκαταστάτες δεν παρέχουν το απαιτούμενο σύμπλοκο της μορφής $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ της κλίμακας TEP. Οι DFT υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για 86 υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου, ανάμεσα στους οποίους και ελάχιστοι "μικροί", ως προς το πλήθος των ηλεκτρονίων. 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 $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$. [131]

Έχει βρεθεί ότι οι παράμετροι CEP σχετίζονται γραμμικά με τις πειραματικές τιμές $\nu(\text{CO})_{\text{Ni}}$ του Tolman, όπως φαίνεται από την Εξίσωση 2.3. Το συμπέρασμα αυτό εξάγει εκτιμήσεις σχετικά με τη δοτική ικανότητα των υποκαταστατών αυτών, ακόμα και για νέους υποκαταστάτες:

$$\text{CEP} = 0,9572 \cdot \nu(\text{CO})_{\text{Ni}} + 4,081 \quad (2.3)$$

2.3 Ποσοτική Ανάλυση Επιδράσεων των Υποκαταστατών

Με βάση την κοινή παραδοχή ότι η καθαρή δοτική ικανότητα των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου, αλλά 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 κάνουν μια ποσοτικοποίηση αυτών των παραγόντων, μέσω ενός συνδυασμού αναλύσεων (γραμμικής) παλινδρόμησης και ανάλυσης γραφικών αναπαραστάσεων.[132]

Στα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν, περιλαμβάνονταν 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 αυτή έγινε γνωστή ως Ποσοτική Ανάλυση των Επιδράσεων των Υποκαταστατών (Quantitative Analysis of Ligand Effects, QALE). Σύμφωνα με τη μέθοδο QALE, μια φυσικοχημική ιδιότητα ενός συμπλόκου μπορεί να εκφραστεί υπό τη μορφή γραμμικού συνδυασμού των στερεοηλεκτρονικών παραμέτρων, σύμφωνα με μία εξίσωση της μορφής:

$$\text{ιδιότητα} = a \cdot \chi_d + b \cdot \pi_p + c \cdot E_{ar} + d \cdot (\theta - \theta_{st}) + e \quad (2.4)$$

Με αυτό τον τρόπο επετεύχθη η ανάλυση της συνολικής δοτικής ικανότητας ενός υποκαταστάτη. Οι στερεοηλεκτρονικές παράμετροι χ_d , π_p , E_{ar} και θ ορίζονται ως εξής:

- χ_d : παράμετρος που περιγράφει τη σ -δοτική ικανότητα. Μικρή τιμή της χ_d σημαίνει καλός σ -δότης ηλεκτρονίων. (Εύρος τιμών: -0,9 με 43).[132]
- π_p : παράμετρος που περιγράφει την π -δεκτική ικανότητα. Μεγάλες τιμές της π_p αντιστοιχούν σε ισχυρούς π -δέκτες. (Εύρος τιμών: 0 με 13,2).[133]
- E_{ar} : δευτερεύουσα ηλεκτρονική επίδραση (άγνωστης προέλευσης). 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).[134]
- θ : γωνία κώνου του Tolman. Μεγάλη τιμή του θ σχετίζεται με ογκώδεις υποκαταστάτες. (Εύρος τιμών: 87 με 184).[124]
- θ_{st} : στερικό κατώφλι, πέραν του οποίου οι στερικές επιδράσεις καθίστανται σημαντικές.

Απουσία της παραμέτρου θ_{st} (στερικό κατώφλι), η Εξίσωση 2.4 παίρνει την απλούστερη μορφή:

$$\text{ιδιότητα} = a \cdot \chi_d + b \cdot \pi_p + c \cdot E_{ar} + e \quad (2.5)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι το σημαντικό επίτευγμα της μεθόδου QALE είναι ο διαχωρισμός της παραμέτρου TEP (X) στα σ -δοτικά και π -δεκτικά συστατικά, χ_a και π_p , αντίστοιχα.[135] Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια, ενσωματώνοντας στερεοχημικές επιδράσεις (θ) και πρόσθετους ηλεκτρο-νικούς παράγοντες (E_{ar}). Επίσης, Η αποδοχή των αποτελεσμάτων της πολυπαραμετρικής αυτής εξίσωσης που προκύπτει υπόκειται σε στατιστικά κριτήρια.

Η μέθοδος QALE εφαρμόζεται σε περιπτώσεις, όπως του PCl_3 που αρχικά είχε περιγραφεί ως ένας καθαρός σ -δότης χωρίς καμία π -δεκτική ικανότητα, βάσει των δυο από τις τέσσερις παραμέτρων QALE.[136] Μετά την εισαγωγή της παραμέτρου 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 είναι, όντως, ασθενής π -δέκτης, και οι υψηλές τιμές στο X οφείλονται στην ακόμα μικρότερη σ -δοτική του ικανότητα.[137] Αυτό δείχνει ότι ένα συμπέρασμα, όσον αφορά την π -δεκτική ικανότητα ενός υποκαταστάτη, δεν μπορεί να βασιστεί μόνο στην τιμή της παραμέτρου X , ακόμα και όταν τα αποτελέσματα φαίνονται αληθή για τις περισσότερες περιπτώσεις.

2.4 Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας ^{31}P NMR στη Μελέτη Συμπλόκων με Υποκαταστάτες Τρισθενούς Φωσφόρου

Ο φωσφόρος βρίσκεται στη φύση σε ποσοστό 100% υπό τη μορφή του ισοτόπου ^{31}P , με πυρηνικό spin $I=1/2$. Από την άποψη της φασματοσκοπίας NMR, ο πυρήνας ^{31}P , είναι ένας πυρήνας μέτριας ευαισθησίας ($6.63 \cdot 10^{-3}$ σε σχέση με το 1H), που δίνει οξείες και μικρού εύρους, φασματικές γραμμές.

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.

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.[138]

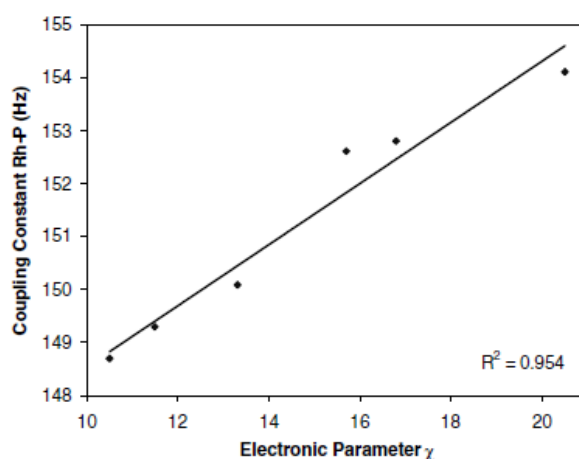
Το μεγαλύτερο μέρος των δημοσιευμένων εργασιών έχει εσπιαστεί στους ασύμμετρους όρους, P (σχετιζόμενο με τις σ -δεσμικές αλληλεπιδράσεις) και D (σχετιζόμενο με τις π -δεσμικές αλληλεπιδράσεις). Έτσι, έχει προταθεί ότι για τις χημικές μετατοπίσεις των ελεύθερων υποκαταστατών φωσφόρου ευθύνονται η ηλεκτραρνητικότητα 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.[139]

Μια φασματική παράμετρος, με ευρεία χρήση, είναι η *χημική μετατόπιση λόγω σύμπλεξης* (coordination chemical shift, $\Delta\delta(^{31}\text{P})$). Είναι ίση με τη διαφορά της χημικής μετατόπισης του συμπλεγμένου υποκαταστάτη, $\delta_{\text{συμπλ.υποκ.}}$, και του ελεύθερου υποκαταστάτη, $\delta_{\text{ελευθ.υποκ.}}$. Έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία ότι η $\delta(^{31}\text{P})$ των φωσφινών (σ -δότες) μετατοπίζεται σημαντικά, λόγω σύμπλεξης προς μεγάλες συχνότητες, ενώ η $\delta(^{31}\text{P})$ των φωσφινών (π -δέκτες και ασθενείς σ -δότες) μετατοπίζεται ελάχιστα, λόγω της σύμπλεξης είτε προς υψηλότερες είτε προς χαμηλότερες συχνότητες.[139]

Μια, εξίσου σημαντική, φασματική παράμετρος είναι οι σταθερές spin-spin σύζευξης $^1J(\text{M-P})$, σχετικά με τις οποίες έχει παρατηρηθεί ότι είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση των φωσφιτο-συμπλόκων απ' ό,τι στις περιπτώσεις των συμπλόκων με φωσφίνες και διφωσφίνες. Όσον αφορά τη βιβλιογραφία, έχει παρατηρηθεί ότι οι σταθερές σύζευξης $^1J(\text{M-P})$ των συμπλόκων με φωσφίτες είναι κατά 50-100% μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων συμπλόκων με φωσφίνες.[140]

Το μέγεθος της $^1J(\text{M-P})$ έχει αποδοθεί στον s -χαρακτήρα του δεσμού M-P.[139–142] 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 χ_a της μεθόδου QALE.[143] 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.[139,144]



Σχήμα 17. 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_a . [143]

Τέλος, 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.[124,139–142,145]

Θεμέλιο στην ερμηνεία των δεσμών μετάλλου-φωσφόρου αποτελεί η λεπτομερής θεωρητική μελέτη των Morales και Ziegler, της $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ των φωσφίνο-υποκατεστημένων καρβονυλο-συμπλόκων του τύπου $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PR}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{F}, \text{Cl}$).[146] Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων των θεωρητικών υπολογισμών απεκάλυψε ότι:

- i. 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

- ii. η Δδ αναμένεται σε πρώτη προσέγγιση να είναι αντιστρόφως ανάλογη του ενεργειακού χάσματος HOMO-LUMO.

2.5 Προβλεψιμότητα Ηλεκτρονικών Ιδιοτήτων των Δι- και Τριμεταλλικών Συμπλόκων του Rh(I) με MoS₄²⁻/ WS₄²⁻

Στο πλαίσιο της Διδακτορικής Διατριβής της Νικολέτας Ξαμωνάκη, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση σχετικά με τη γραμμική συσχέτιση της ενέργειας της ηλεκτρονικής μετάπτωσης $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ στα δι- και τριμεταλλικά σύμπλοκα RhM και RhMRh (M = Mo, W), συναρτήσει της παραμέτρου ^{FT}TEP των υποκαταστατών φωσφόρου.[55,147]

Πίνακας 11. Πειραματικές τιμές των $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των συμπλόκων RhM και RhMRh (M = Mo, W) σε nm και της ^{FT}TEP.

Φωσφίτης	^{FT} TEP	RhMo $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ nm ^α	RhMoRh $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ nm ^β	RhW $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ nm ^α	RhWRh $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ nm ^β
P(OPh) ₃	30,20	524	604	430	489
P(O-o-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
P(O ⁱ Pr) ₃	19,05	557	649	458	526

α. Σε διάλυμα βουτυρονιπριλίου, β. Σε διάλυμα διχλωρομεθανίου.

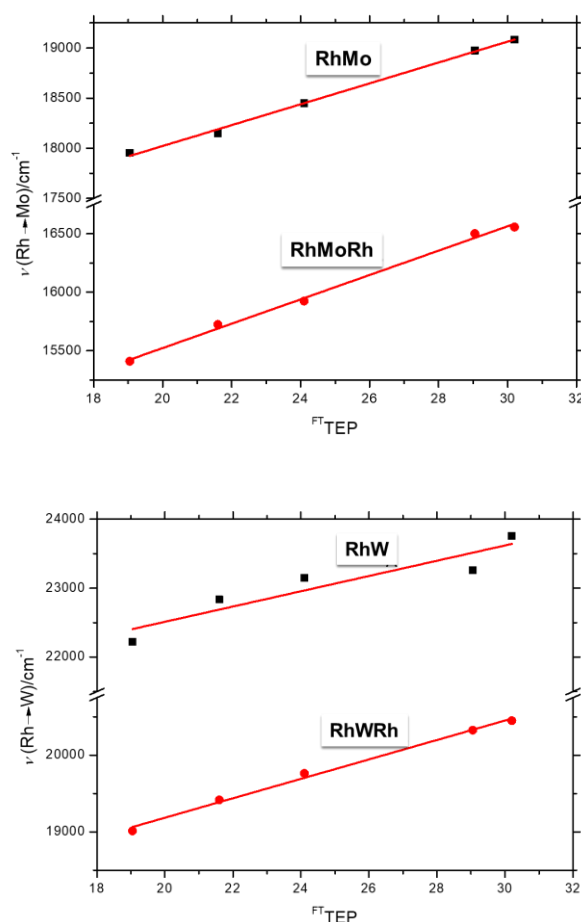
Όπως αναφέραμε και στο Κεφάλαιο 1 (Σχέσεις 1.1 και 1.2), από τις συσχετίσεις μεταξύ των $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των δι- και τριμεταλλικών συμπλόκων, RhM και RhMRh (M = Mo, W), και της παραμέτρου Tolman, ^{FT}TEP, έχουν προκύψει από τις απ' ευθείας αφαιρέσεις οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMo}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoRh}} = 2500 \pm 50 \text{ cm}^{-1} \quad (2.6)$$

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhW}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWRh}} = 2900 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \quad (2.7)$$

Οι σχέσεις αυτές τα μέγιστα των μεταπτώσεων $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ (M = Mo, W) των αντίστοιχων διμεταλλικών και τριμεταλλικών συμπλόκων είναι γραμμικά εξαρτημένες μεταξύ τους και, συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι «τα

φάσματα UV-vis των δι- και τριμεταλλικών συμπλόκων του Rh(I) με $\text{MoS}_4^{2-}/\text{WS}_4^{2-}$ είναι προβλέψιμα» (Σχήμα 18).



Σχήμα 18. Συσχετίσεις των τιμών $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ και της FT_X στα σύμπλοκα RhM και RhMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Πάνω: $\text{M} = \text{Mo}$. Κάτω: $\text{M} = \text{W}$.

Στη συνέχεια, στα παραπάνω σύμπλοκα πραγματοποιήθηκε και ποσοτική ανάλυση των επιδράσεων των υποκαταστατών (QALE) στις παραμέτρους των φασμάτων ^{31}P NMR των δι- και τρι-μεταλλικών συμπλόκων, RhM και RhMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).[55]

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 της μεταβολής των παραμέτρων των φασμάτων ^{31}P NMR πρέπει να γίνεται με γνώμονα όλων των απαραίτητων παραμέτρων που σχετίζονται με τη σ και π ικανότητα των υποκαταστατών φωσφόρου. Τέτοιες

παράμετροι είναι οι στερεοηλεκτρονικές παράμετροι της μεθόδου QALE (Πίνακας 12).

Πίνακας 12. Στερεοηλεκτρονικές παράμετροι QALE φωσφίων.[55]

Φωσφίτης	χ_d	π_p	E_{ar}	$\theta(^{\circ})$
P(OPh) ₃	23,6	4,1	1,3	128
P(O-o-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 Pr) ₃	13,4	2,9	1,3	130

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

$$\delta_{\text{δείγματος}} = 10^6 (\sigma_{\text{δείγμ. αναφ}} - \sigma_{\text{δείγματος}}) \quad (2.8)$$

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

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

$$\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλ. υποκ.}} - \delta_{\text{ελευθ. υποκ.}} = 10^6 (\sigma_{\text{ελευθ. υποκ.}} - \sigma_{\text{συμπλ. υποκ.}}) \quad (2.9)$$

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, αφού μία συσχέτιση QALE παρέχει την ποσοτικοποίηση των διαφόρων επιδράσεων που επάγονται, ως αποτέλεσμα της σύμπλεξης του υποκαταστάτη που εξετάζεται, η κατάλληλη παράμετρος

πρέπει να είναι η $\Delta\delta$, διότι περιγράφει τη διαφορά της προάσπισης του συμπλεγμένου και του ελεύθερου υποκαταστάτη.

Η επιτυχής παραμετροποίηση των χημικών μετατοπίσεων των φασμάτων ^{31}P NMR έγινε για πρώτη φορά στο εργαστήριο του Κοΐνη στα δι- και τριμεταλλικά συμπλόκων RhM και RhMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Από την εξέταση των συσχετίσεων των $\Delta\delta$ (^{31}P) και $^1\text{J}(\text{Rh-P})$ αυτών των συμπλόκων προέκυψαν σημαντικές σχέσεις.[55] Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τις συσχετίσεις αυτές ταιριάζουν με τις αντίστοιχες συσχετίσεις των συμπλόκων της παρούσας διατριβής και αναλύονται εκτεταμένα στο Πειραματικό Μέρος (Υποκεφάλαιο 9.2).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΑ ΑΠΟ **ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ**

3.1 Εισαγωγή

Ως υλικό ορίζεται μια ουσία (τις περισσότερες φορές μια στερεή ουσία, αλλά μπορούν να συμπεριληφθούν και άλλες συμπυκνωμένες φάσεις) που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί για ορισμένες εφαρμογές. Το σύστημα Mo₂S₃, είναι από τα εντατικότερα μελετώμενα λόγω του μεγάλου εύρους των εφαρμογών στην Επιστήμη των Υλικών, στις χημικές-βιομηχανικές διεργασίες, στην παραγωγή ενέργειας κ.α.

Στη βιβλιογραφική βάση Scopus για τις λέξεις-κλειδιά «molybdenum AND sulfide» υπάρχουν 3388 εργασίες Χημείας, 2879 εργασίες Επιστήμης Υλικών και, για τις λέξεις-κλειδιά «molybdenum AND sulfide AND HER» (HER, hydrogen evolution reaction) υπάρχουν 245 εργασίες (σημ. 22 Νοεμβρίου 2021).

Μία από τις προκλήσεις της Χημείας Υλικών είναι η ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθόδων για την παραγωγή υλικών αποτελούμενων από νανοσωματίδια, που δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν μέσω αντιδράσεων στερεής κατάστασης. Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται η χρήση ομογενών πρόδρομων συστημάτων καθώς και χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα υλικά της γενικής κατηγορίας Mo₂S₃ περιλαμβάνουν:

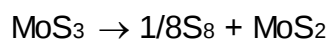
- Σουλφίδια, με κυριότερο εκπρόσωπο το MoS₂,
- Μικτά σουλφίδια, στα οποία περιλαμβάνονται οι γνωστοί καταλύτες υδρογονοαποθείωσης, Co/ και Ni/MoS₂,
- Οξυσουλφίδια (ή οξοσουλφίδια), με παραδείγματα καλώς χαρακτηρισμένων ενώσεων την προσφάτως αναπτυσσόμενη κατηγορία των πολυοξοθειομεταλλικών (PolyOxoThioMetallates, POTMs),
- Διάφορες άλλες νανοδομές.

Σημαντικές πρώτες ύλες για τη σύνθεση υλικών Mo-S έχει βρεθεί ότι αποτελούν το $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ATM), το $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{S}_{12}]$ (DTM) και το $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}]$.

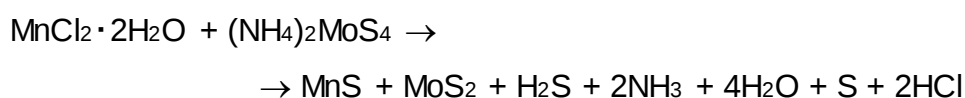
Το ATM αποτελεί πρόδρομη ένωση για την παραγωγή υψηλής ποιότητας άμορφου MoS_2 , μέσω θερμικής διάσπασης.[148] Το ATM είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους 155°C , πέραν των οποίων διασπάται προς H_2S , NH_3 και MoS_3 . Η διάσπαση πρακτικά ολοκληρώνεται στους 280°C :



Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 335°C , το τρισουλφίδιο αρχίζει να διασπάται προς στοιχειακό θείο και δισουλφίδιο:



Μία ενδιαφέρουσα μέθοδος σύνθεσης μικτών σουλφιδίων αποτελεί η αντίδραση δισθενών ή τρισθενών 3d μετάλλων με ATM στους 400°C σε ρεύμα $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (15%), π.χ.:



Η αντίδραση αυτή εφαρμόστηκε για τα μέταλλα V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu και Zn, για τη μελέτη της συνεργικής τους επίδρασης στην κατάλυση της υδρογονο-αποθείωσης.[149]

Για πολλά μέταλλα, η καταβύθιση των αντίστοιχων σουλφιδίων μπορεί να επιτευχθεί, χρησιμοποιώντας H_2S ή σουλφίδια αλκαλίων. Αντίστοιχη όμως μέθοδος για το μολυβδαίνιο δεν υπάρχει.

Η πρώτη παρασκευή MoS_2 από MoS_4^{2-} σε υδατικό διάλυμα έγινε το 2000, από τον Afanasiev και τους συνεργάτες του. Η μέθοδος περιλαμβάνει την αναγωγή του MoS_4^{2-} με υδραζίνη ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) στην περιοχή pH 7-10 (βέλτιστη τιμή pH = 8) σε θερμοκρασία 90°C υπό ατμόσφαιρα Ar.[150]

Με πρώτη ύλη το DTM έχουν παρασκευασθεί καταλύτες Co(Ni)-Mo-S, οι οποίοι επιδεικνύουν δραστηριότητα στην υδρογονοαποθείωση κατά πολύ υψηλότερη από τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες. Η σύνθεση του καταλύτη γίνεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο, για τη σύνθεση του καταλύτη Co-Mo-S,

περιλαμβάνει την αντίδραση σε υδατικό διάλυμα του DTM με $\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, παρουσία αιθυλενογλυκόλης και του μη ιοντικού τασιενεργού TRITON X114, από την οποία προκύπτει ένα σκουρόχρωμο στερεό προϊόν. Στο δεύτερο στάδιο το στερεό προϊόν υφίσταται σουλφίδωση σε ρεύμα $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}(15\%)$ στους 450°C , οπότε προκύπτει ο καταλύτης. Αντιστοίχως παρασκευάζεται και ο καταλύτης Ni-Mo-S.[151]

Τέλος, όπως θα αναφέρουμε και στην Υποενότητα 3.4.2, έχοντας, επίσης, ως πρώτη ύλη το DTM, παρασκευάζονται έως και πολυοξοθειομεταλλικές πλειάδες. Για παράδειγμα, από τη μονάδα $\text{MoV}_2\text{S}_{12}^{2-}$ του DTM, σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 25%, ανάδευση 15 ώρες και έπειτα προσθήκη υδατικού διαλύματος $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$, προκύπτει η ένωση $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_6^{2-}$ [152], στην οποία, με την σειρά της, αν οξειδωθούν οι τερματικοί δισουλφιδικοί υποκαταστάτες με ιώδιο και KI σε διάλυμα HCl 1M, σχηματίζεται η κατιοντική μονάδα (synthon) $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$, [153,154] με την οποία επιτυγχάνεται η σύνθεση του πολυοξοθειομολυβδαινικού μορίου $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Σχήμα 27).[24]

3.2 Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα στο Νερό

Τα τετραθειομεταλλικά διανιόντα, MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} , δρώντας ως υποκαταστάτες, σχηματίζουν σύμπλοκα με στοιχεία μετάπτωσης (Πίνακας 4). Από αυτά, τα σύμπλοκα με WS_4^{2-} , είναι εν γένει σταθερότερα, όπως αναφέραμε και για τα νέα σύμπλοκα που παρουσιάστηκαν στο 1^ο μέρος.

Επισημαίνουμε μία λεπτομέρεια, ότι δηλαδή οι περισσότερες συνθέσεις έχουν πραγματοποιηθεί/επιτευχθεί σε μη υδατικούς διαλύτες.

Σε αρκετές περιπτώσεις, ενώ είναι γνωστά τα σύμπλοκα κάποιου στοιχείου μετάπτωσης με WS_4^{2-} , τα αντίστοιχα σύμπλοκα με MoS_4^{2-} , δεν μπορούν να παρασκευασθούν ή αυτά που παρασκευάζονται είναι μη αναμενόμενα.

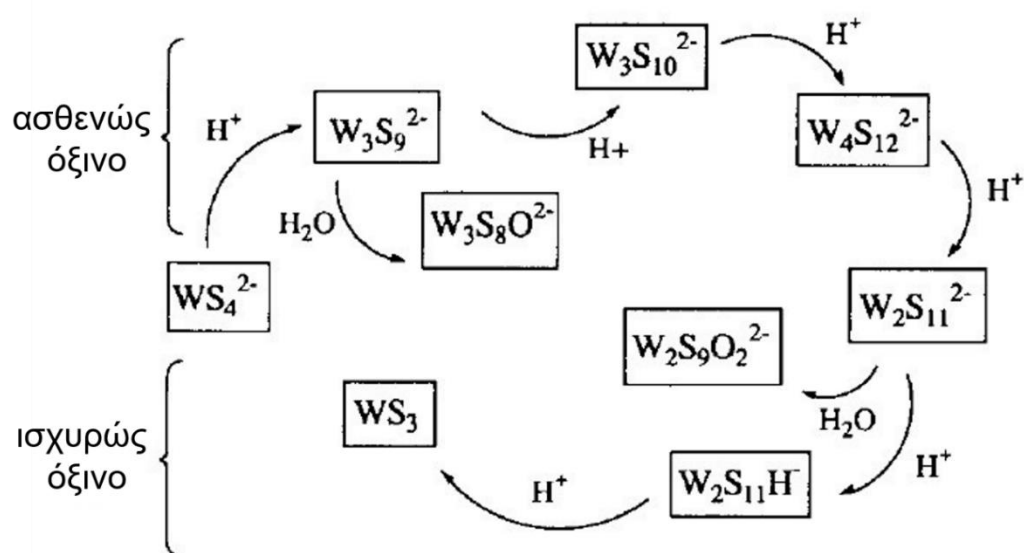
Έτσι, ενώ το τρις-χηλικό σύμπλοκο του Rh(III), $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Rh}(\text{WS}_4)_3]$ μπορεί να παρασκευασθεί με αντίδραση του $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με $(\text{NEt}_4)_2\text{WS}_4$ σε MeOH/EtOH , το αντίστοιχο σύμπλοκο με MoS_4^{2-} , δεν έχει παρασκευασθεί μέχρι σήμερα.[70]

Μία άλλη ενδιαφέρουσα περίπτωση αποτελούν τα σύμπλοκα του κοβαλτίου με τετραθειομεταλλικά διανιόντα. Με αντίδραση του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ σε νερό και, εν συνεχεία προσθήκη PPh_4Cl , παραλαμβάνεται το σύμπλοκο $(\text{PPh}_4)_2[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]$, το οποίο είναι το αναμενόμενο σύμπλοκο του $\text{Co}(\text{II})$. [155] Στην περίπτωση όμως του MoS_4^{2-} , έχει παρασκευασθεί με αντίδραση του CoCl_2 με MoS_4^{2-} , το σύμπλοκο $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}(\text{MoS}_4)_2]$, το οποίο όμως είναι ένα σύμπλοκο του $\text{Co}(\text{I})$. [156,157] Προσπάθειες για την σύνθεση του συμπλόκου του $\text{Co}(\text{II})$, $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{MoS}_4)_2]$, απέβησαν άκαρπες. [156,157]

Υπάρχει, όμως, και τουλάχιστον μία περίπτωση όπου δεν σχηματίζεται σύμπλοκο, του στοιχείου μετάπτωσης με τετραθειομεταλλικό, αλλά παρουσία του στοιχείου μετάπτωσης λαμβάνει χώρα εσωτερική οξειδοαναγωγική αντίδραση του τετραθειομεταλλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ανεπιτυχής προσπάθεια παρασκευής συμπλόκου του $\text{Mn}(\text{II})$ με WS_4^{2-} , κατά την οποία προέκυψε το νέο σουλφιδικό διανιόν του $\text{W}(\text{V})$, $[\text{W}_2(\text{S})_2(\mu\text{-S})(\eta^2\text{-S}_2)_4]^{2-}$. [158]

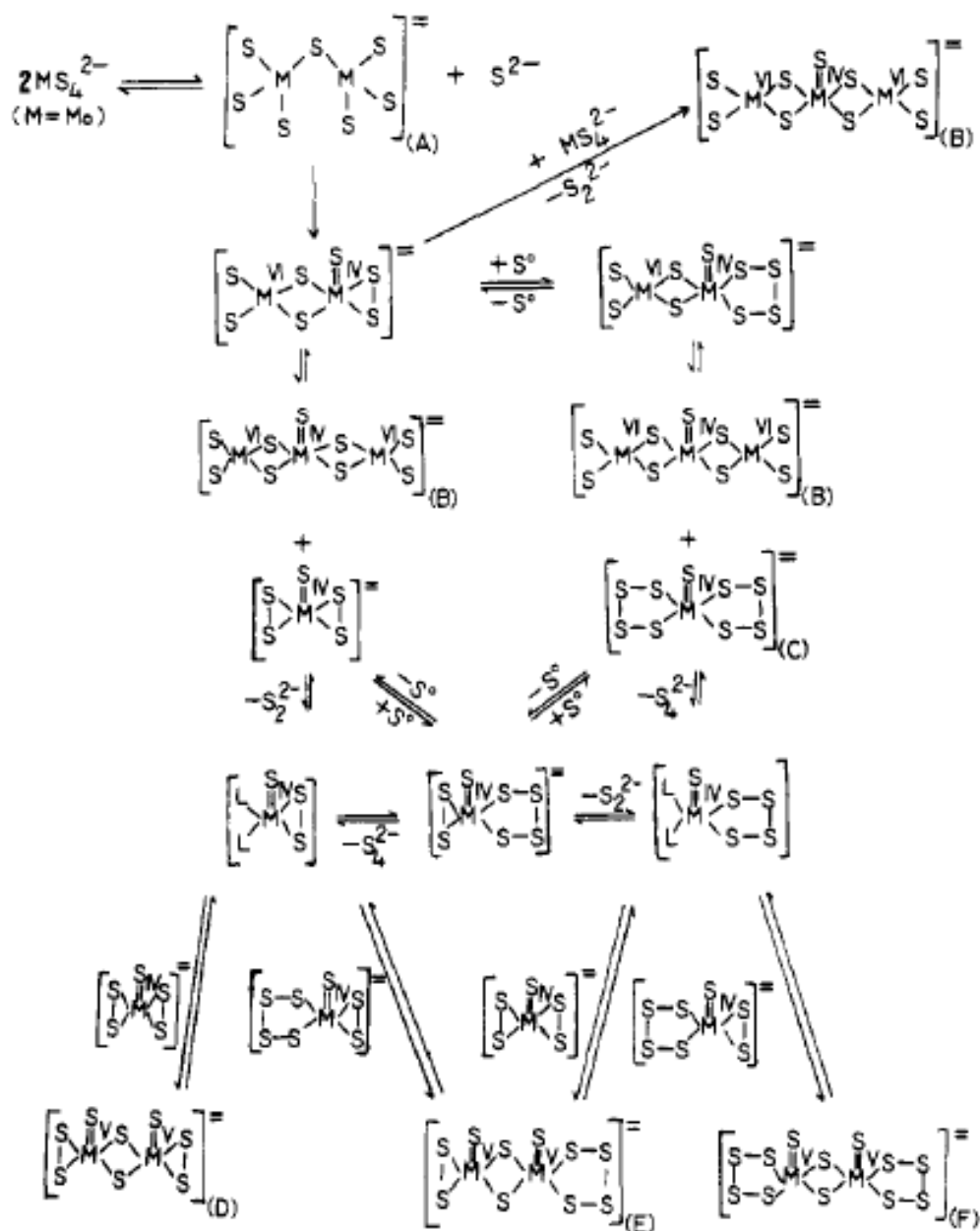
Η χημεία του μολυβδαινίου και του βολφραμίου με σουλφido-υποκαταστάτες κυριαρχείται από εσωτερικές οξειδοαναγωγικές διεργασίες μεταξύ των σουλφido-υποκαταστάτων και των μεταλλικών κέντρων. Προσθήκη ενός ηλεκτρονιόφιλου, π.χ. πρωτονίου, στοιχειακού θείου ή οργανικού πολυσουλφιδίου στο $\text{M}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$, οδηγεί στο σχηματισμό ανηγμένων σωματιδίων του M^{V} ή του M^{IV} με δύο έως και τέσσερα μεταλλικά κέντρα. Στην περίπτωση αυτή εμπίπτει και ο σχηματισμός του $[\text{W}_2(\text{S})_2(\mu\text{-S})(\eta^2\text{-S}_2)_4]^{2-}$ που αναφέρθηκε προηγουμένως. [158]

Στην περίπτωση του WS_4^{2-} , η οξύνιση υδατικού διαλύματος αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη οδό παρασκευής άμορφου WS_3 . Σε μη υδατικούς διαλύτες (ακετονιτρίλιο, διχλωρομεθάνιο, διμεθυλοφορμαμίδιο) οι αντιδράσεις είναι βραδύτερες και έχει καταστεί δυνατή η απομόνωση ενδιαμέσων προϊόντων μεταξύ του αρχικού αντιδρώντος WS_4^{2-} , και του τελικού αδιάλυτου WS_3 , όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 19. [159]



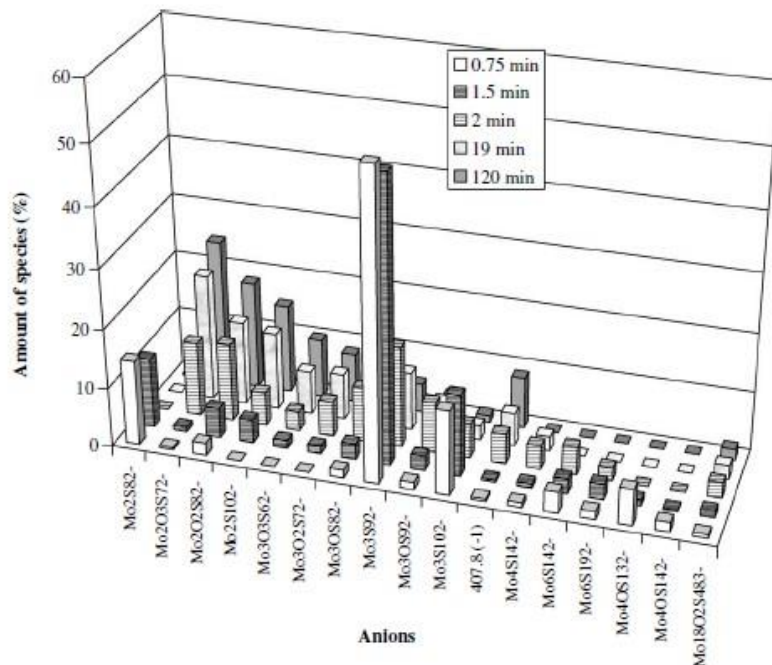
Σχήμα 19. Δομικά χαρακτηρισμένες ενώσεις που προκύπτουν από την οξύνιση διαλύματος WS_4^{2-} . [159]

Στην περίπτωση του MoS_4^{2-} , η οξύνιση διαλύματος οδηγεί ταχέως στο σχηματισμό άμορφων και πολυμερικών ουσιών που χαρακτηρίζονται ως “ MoS_3 ”. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζονται οι ενδιάμεσες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ακετονιτρίλιο. [160]

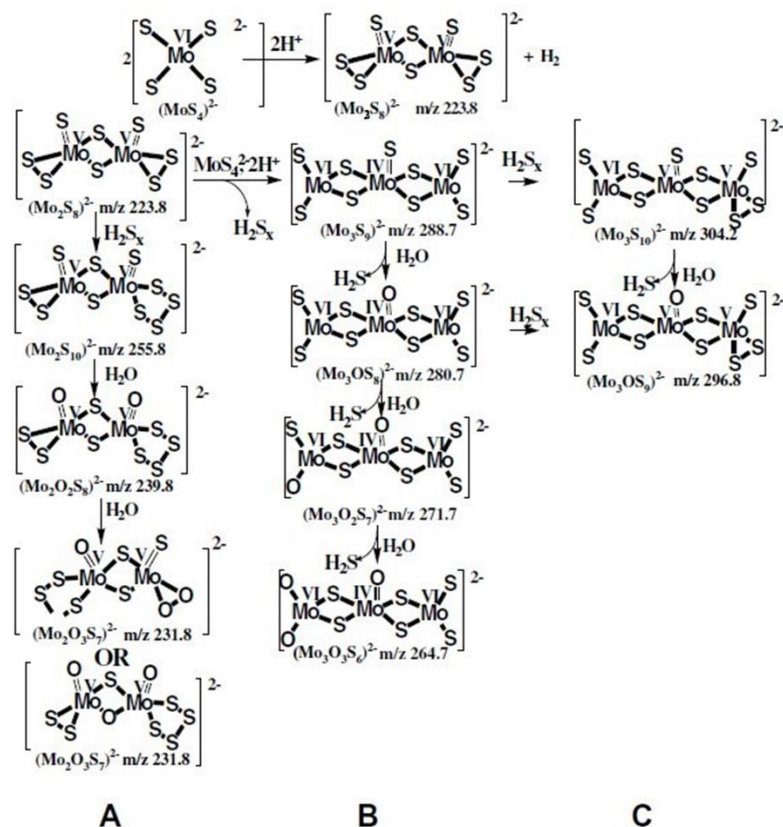


Σχήμα 20. Σχηματισμός και αλληλομετατροπές θειομολυβδαινικών ανιόντων σε όξινο διάλυμα σε ακετονιτρίλιο.[160]

Σε υδατικό διάλυμα ο Coucounanis και οι συνεργάτες του, κατόρθωσαν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας μάζας ESMS, να αποκωδικοποιήσουν το puzzle των μετασχηματισμών του MoS_4^{2-} παρουσία ανόργανου οξέος, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 21 και 22.



Σχήμα 21. Ποσότητες των πολυπυρηνικών θειομολυβδαινικών (υπολογισμένες βάσει δεδομένων ESMS) για το αντιδρών σύστημα $\text{HCl}:(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ σε χρόνους $t=0.75^a$, 0.15^a , 2, 19, 120 min σε ανοιχτό δοχείο. Οι μετρήσεις που είναι μαρκαρισμένες με "a", έγιναν για αντίδραση σε κλειστό δοχείο.[32]



Σχήμα 22. Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού και αλληλομετατροπών θειο- και οξοθειο-μολυβδαινικών ανιόντων σε υδατικό διάλυμα.[32]

Αναφορικά με την πρώτη αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε όξινο διάλυμα (Σχήμα 22),



πρέπει να σημειωθεί ότι δεν έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά η παραγωγή H_2 .

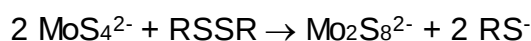
Η αντίδραση αυτή είχε προταθεί ως μία από τις δύο «εύλογες» αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον σχηματισμό του $[(\text{S}_2)\text{MoO}(\mu\text{-S})_2\text{MoS}(\text{S}_2)]^{2-}$ σε όξινο (HCl) διάλυμα MoS_4^{2-} . [161]

3.3 Οξειδωση Σουλφιδίων και Σχηματισμός Θεϊκών στα Τετραθειομεταλλικά Διανιόντα

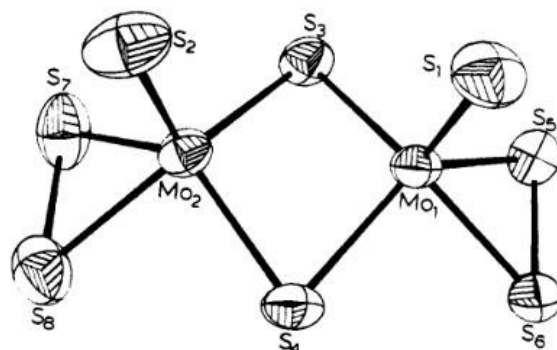
Η οξειδωση ατόμων θείου S(-II) παρουσία οξυγόνου μπορεί να λάβει χώρα με μια σειρά σταδίων χημικών αντιδράσεων, ή μπορεί να περιλαμβάνει ηλεκτροχημικά στάδια, εάν υπάρχει διαλύτης που να σταθεροποιεί τον σχηματισμό ιόντων. [162,163]

Όσο αφορά το θείο ως χηλικό υποκαταστάτη σε σύμπλοκα, η χημική αντίδραση των μεταλλικών σουλφιδίων με μοριακό οξυγόνο σε μεταλλικά οξείδια και θείο ή σε θεϊκά μέταλλα, είναι εξώθερμες διεργασίες. [162] Τόσο τα μεταλλικά κέντρα, όσο και οι υποκαταστάτες θείου, είναι ενεργά στην πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Δηλαδή, είτε ενεργούν ξεχωριστά είτε ενεργούν όλα μαζί, κάτι που το καθιστά περισσότερο ενδιαφέρον. [164] Η οξειδωση του θείου, S^{2-} , μπορεί να οδηγήσει σε ποικιλία δομών, με οξειδωτικές καταστάσεις που κυμαίνονται έως VI, π.χ. S_2^{2-} , S_4^{2-} , S_8 , SO_2 , SO_3 , όπως αναφέραμε και προηγουμένως, καθώς και σε διάφορα οξοανιόντα. Όλα αυτά αποτελούν επίσης και πιθανούς υποκαταστάτες.

Οξειδοαναγωγική δράση έχει πραγματοποιηθεί σε μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, όπως για παράδειγμα στην αντίδραση μεταξύ MoS_4^{2-} και οργανικών δισουλφιδίων που έλαβε χώρα από τον Stiefel και τους συνεργάτες του: [165,166]



Σε αυτή την αντίδραση το δισουλφίδιο είναι οξειδωτικό και ανάγει το μολυβδαίνιο από Mo(VI) σε Mo(V). Η οξείδωση των ιόντων σουλφιδίου προχωρά χωρίς διάσπαση δεσμού μετάλλου-θείου, καθώς η ανάλυση ακτίνων Χ δείχνει τα υπερσουλφιδικά ιόντα να συνδέονται με τα μεταλλικά κέντρα (Σχήμα 23).



Σχήμα 23. Μοριακή δομή του υπερσουλφιδικού ανιόντος $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{S}_4(\text{S}_2)_2]^{2-}$. [165]

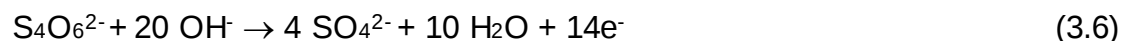
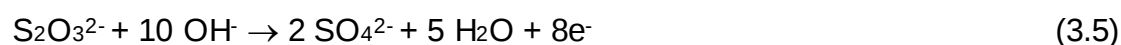
Υπό τις ίδιες συνθήκες, το WS_4^{2-} βρέθηκε να μην υφίσταται αναγωγή μετάλλου, αλλά μόνο αντίδραση οξειδοαναγωγής υποκαταστάτη. [165]

Μια παρόμοια ενδομοριακή αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει αναφερθεί από τον Coudane και τους συνεργάτες του, που περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ των οξυ- και τετραθειομολυβδαινικών αλάτων με στοιχειακό θείο, σε οξειδωτικές συνθήκες, όπου τα κέντρα μολυβδαίνιου ανήχθηκαν σε σύμπλοκα Mo(IV), με συνδεδεμένα ιόντα S_4^{2-} . [167]

Επιπλέον, παρατηρείται μείωση στο pH τέτοιων συστημάτων. Ο Caliarì και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ότι η μείωση του pH σχετίζεται με την εμφάνιση αρκετών πιθανών ανηδράσεων, όπως αυτές που φαίνονται στα παρακάτω παραδείγματα ανηδράσεων, καθώς η κατανάλωση S^{2-} συνοδεύεται από κατανάλωση OH^- : [168,169]

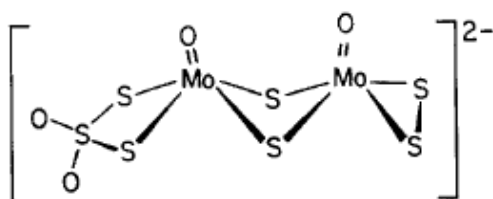


Τα ενδιάμεσα που μπορεί να σχηματιστούν ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_3^{2-}) εμπλέκονται σε περαιτέρω αντιδράσεις, που μπορούν να συμβάλλουν στην κατανάλωση OH^- , μειώνοντας έτσι επίσης το pH, μέχρι τον τερματισμό και το σχηματισμό θειικών ανιόντων:[168,169]



Επομένως, η οξείδωση των S^{2-} σε SO_4^{2-} μπορεί να συμβεί είτε με άμεση οξείδωση, είτε με έμμεσες αντιδράσεις.

Τέλος, η οξείδωση χηλικών πολυσουλφιδίων δεν έχει εξεταστεί λεπτομερώς και μόνο μερικά οξο-παράγωγα των δακτυλίων- S_x είναι γνωστά.[170–172] Ορισμένα δισουλφουρικά σύμπλοκα υφίστανται οξείδωση, σχηματίζοντας σύμπλοκα με ομάδες S_2O ή S_2O_2 . [173,174] Ο Müller, το 1982, ανέφερε τον δομικό χαρακτηρισμό ενός συμπλόκου με $\text{S}_3\text{O}_2^{2-}$, το κρυσταλλικό, καφέ χρώματος, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-S})(\text{S}_2)(\text{S}_3\text{O}_2)]$. Οι κρύσταλλοι αυτής της ένωσης λαμβάνονται, όταν διαλύματα απλών θειομολυβδαινικών αλάτων σε διμεθυλοφορμαμίδιο εκτίθενται σε οξυγόνο (Σχήμα 24).[175]



Σχήμα 24. Δομή του $[\text{Mo}_2(\text{O})_2(\mu\text{-S})(\text{S}_2)(\text{S}_3\text{O}_2)]^{2-}$, το πρώτο θειοθειικό σύμπλοκο.[175]

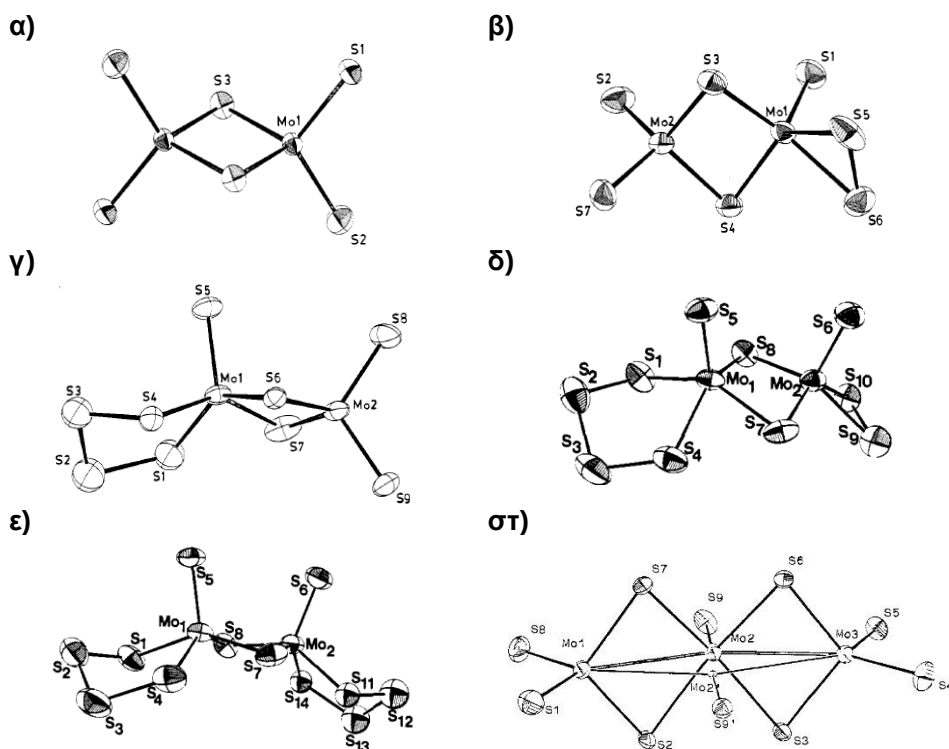
Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, όποια πορεία και να ακολουθηθεί σχετικά με την οξείδωση ατόμων θείου, σε υδατικά διαλύματα και παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, το αποτέλεσμα είναι πώς, στο τέλος, παράγονται θειικά ανιόντα.[162]

3.4 Κατηγορίες Υλικών που προκύπτουν από τετραθειομεταλλικά διανιόντα

Οι πιο αξιοσημείωτες κατηγορίες ενώσεων και υλικών, με ευρεία χρήση σε πολύ σημαντικές καταλυτικές διεργασίες, σε ομογενή αλλά κυρίως σε ετερογενή συστήματα, λόγω του ότι μερικά από αυτά είναι δυσδιάλυτα σε κάποιους πολικούς ή μη πολικούς διαλύτες, είναι τα πολυθειομεταλλικά και τα πολυοξο(θειο)μεταλλικά ιόντα.

3.4.1 Σχηματισμός Πολυθειομεταλλικών Δομών

Τα διαλυτά σουλφίδια των μετάλλων Mo και W αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα και πολύπλοκη κατηγορία ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης. Διάφορα διαλυτά ανιοντικά σύμπλοκα Mo-S, που δείχνουν ένα ευρύ φάσμα στοιχειομετρίας μετάλλου-θείου MoS_9^{2-} , [176] $\text{Mo}_2\text{S}_6^{2-}$, [177] $\text{Mo}_2\text{S}_7^{2-}$, [178] $\text{Mo}_2\text{S}_9^{2-}$, [177] $\text{Mo}_2\text{S}_{10}^{2-}$, [179] $\text{Mo}_2\text{S}_{12}^{2-}$, [179] $\text{Mo}_3\text{S}_9^{2-}$, [180] $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}$, [181] (Σχήμα 30) κλπ, αλλά και κατιοντικά αντίστοιχα σύμπλοκα, όπως το $\text{Mo}_3\text{S}_4^{2+}$, [182] έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί δομικά. Συγκριτικά, το βολφράμιο σχηματίζει λιγότερο εκτεταμένο σύνολο δομικά καθορισμένων θειομεταλλικών για π.χ. $\text{W}_3\text{S}_8^{2-}$, $\text{W}_3\text{S}_9^{2-}$, $\text{W}_4\text{S}_{12}^{2-}$, $\text{W}_2\text{S}_{12}^{2-}$. Το μολυβδαίνιο είναι γνωστό για την ικανότητά του να σχηματίζει πολυάριθμες ενώσεις με υποκαταστάτες δότες θείου, σε διάφορες καταστάσεις οξείδωσης (Σχήμα 25).



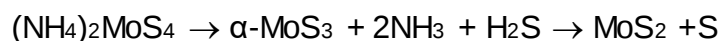
Σχήμα 25. Μοριακές δομές μερικών χαρακτηριστικών πολυθειομεταλλικών δομών: α. $\text{Mo}_2\text{S}_6^{2-}$, β. $\text{Mo}_2\text{S}_7^{2-}$, γ. $\text{Mo}_2\text{S}_9^{2-}$, δ. $\text{Mo}_2\text{S}_{10}^{2-}$, ε. $\text{Mo}_2\text{S}_{12}^{2-}$, στ. $\text{Mo}_3\text{S}_9^{2-}$.

➤ *Δισουλφίδιο του μολυβδαινίου*

Ενώσεις μετάλλων με γενικό τύπο MX_n ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), έχουν προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον ερευνητικά, καθώς διαδραματίζουν θεμελιώδη ρόλο σε ένα ευρύ φάσμα σημαντικών εφαρμογών παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων κατάλυση, φωτοβολταϊκά, μπαταρίες και τεχνητά συστήματα φωτοσύνθεσης.[183]

Η πιο απλή, αλλά και συγχρόνως πολυμερική δομή αυτής της κατηγορίας, είναι το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου (MoS_2). Απαντάται, σύμφωνα με τη πολυάριθμη βιβλιογραφία, και σε κρυσταλλικά, αλλά και σε άμορφα υλικά. Για πολλά χρόνια το κρυσταλλικό δισουλφίδιο του μολυβδαινίου, το MoS_2 , αποτελεί τη βάση καταλυτών κατεργασίας υδρογόνου, ζωτικής σημασίας για τον καθαρισμό προϊόντων του πετρελαίου.[184] Είναι ευρέως αποδεκτό, για παράδειγμα, ότι τα καταλυτικά ενεργά σωματίδια σε διεργασίες υδρογονοαποθείωσης είναι κρυσταλλικό MoS_2 , που σχηματίζεται από τη σουλφίδωση του ετερογενούς καταλυτικού συστήματος $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.[185,186]

Η θερμική αποσύνθεση του τετραθειομολυβδαινικού αμμωνίου, όπως αναφέραμε και στο Κεφάλαιο 1, πραγματοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Berzelius, υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, αποτελεί μια βολική μέθοδο για την παρασκευή δυαδικών σουλφιδίων του μολυβδαινίου και απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία από άλλες προπαρασκευαστικές οδούς, όπως η σουλφίδωση οξειδίων του μολυβδαινίου:[1]



Τα προϊόντα κάθε σταδίου της θερμικής αποσύνθεσης αποτέλεσαν έκτοτε αντικείμενο πολλών ερευνών, χρησιμοποιώντας μεθόδους, όπως περίθλαση ακτίνων Χ,[187] θερμοσταθμική ανάλυση (TGA-DTA),[148,188,189] και μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.[190]

Το κρυσταλλικό MoS_2 βρίσκει, επίσης, χρήσεις ως λιπαντικό είτε σε στερεή μορφή είτε ως πρόσθετο σε υγρά συστήματα.[191] Το άμορφο υλικό MoS_2 έχει πολυάριθμες εφαρμογές, σε συνδυασμό με διάφορα άλλα μέταλλα (νικέλιο, κοβάλτιο, χρυσός κ.α.),[115,192–194] με γραφένιο ή οξείδια του γραφενίου,[195,196] ακόμα και με διάφορες νανοδομές άνθρακα, όπως νανοσωλήνες και νανοράβδοι.[197,198] Συνοψίζοντας, μερικά παραδείγματα εφαρμογών είναι τα εξής:

- ως καθοδικό υλικό για αναστρέψιμες μη υδατικές μπαταρίες λιθίου,[199]
- ως οικονομικά αποδοτική εναλλακτική λύση αντικατάστασης της πλατίνας, για την ηλεκτροχημική και φωτοχημική παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου,[37,200,201]
- ως ετερογενείς καταλύτες για υδρογονοαποθείωση παραγώγων πετρελαίου,[202]
- ως υπεραγώγιμα υλικά,[196]
- ως προσροφητικό υλικό για απορρόφηση ιόντων μετάλλων πχ. Hg^{2+} . [203]

3.4.2 Σχηματισμός Πολυοξο- και Πολυοξοθειο-μεταλλικών Δομών

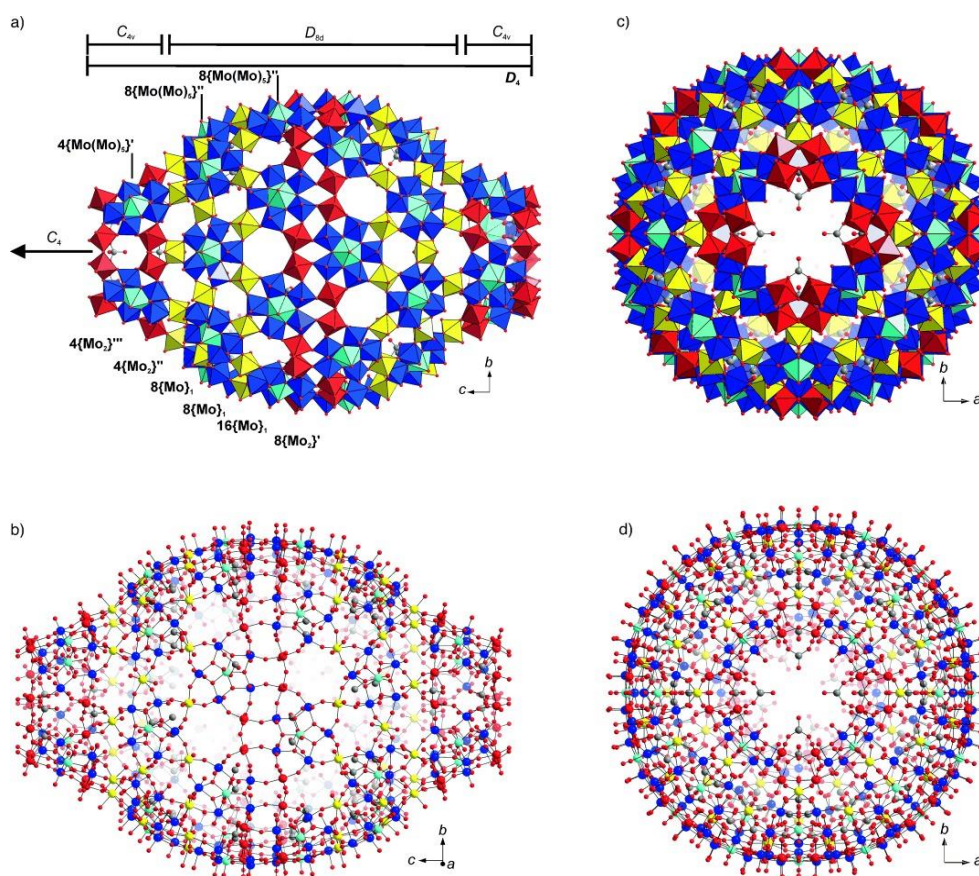
Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις (POMs) είναι διακριτές ανιονικές διατάξεις μετάλλου-οξυγόνου, που συχνά περιγράφονται ως διαλυτές ομάδες οξειδίων.[204] Κατασκευάζονται από συνδέσεις πολυέδρων $\{MO_x\}$, όπου το M είναι γενικά ένα μέταλλο μετάπτωσης που βρίσκεται στην αριστερή πλευρά του d τομέα του περιοδικού πίνακα ($M = V, Nb, Ta, Mo, W$), στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση. Συνήθως, τα μεταλλικά άτομα αποτελούν το βασικό πλαίσιο $\{M_nO_x\}$ της μοριακής αρχιτεκτονικής.[205,206]

Αυτή η κατηγορία ενώσεων παραμένει ξεχωριστή στον τομέα της Ανόργανης Χημείας, όχι μόνο από την άποψη της μοριακής δομικής ποικιλομορφίας, με μεγάλο αριθμό νέων ειδών POMs (*iso*- και *heteropolyoxometalates*) που έχουν ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια, αλλά και από την δραστικότητα και τη συνάφεια με την αναλυτική χημεία, την κατάλυση, την ιατρική και την επιστήμη των υλικών.[182,207]

Η μεγάλη ποικιλία των πολυοξομεταλλικών δομών επιτυγχάνεται, συνδέοντας μονάδες μετάλλου-οξυγόνου είτε ως έχουν, είτε ως εικονικά είδη. Η προσέγγιση έχει αξιοποιηθεί εκτενώς από τον Müller και τους συνεργάτες του, με σκοπό την παραγωγή αξιόλογων νανοδομών, όπως νανοδομές πολυοξομεταλλικών τροχών και πορώδους κάψουλας.[208–210] Λόγω των μεγεθών, των δομών και των ιδιοτήτων τους, τα POMs αναφέρονται συχνά ως διαλυτά θραύσματα μετάλλου-οξειδίου και λαμβάνουν σημαντική προσοχή.[207]

Οι πολυοξομολυβδαινικές πλειάδες, λόγω της τεράστιας ποικιλίας σχημάτων, μεγεθών και συνθέσεων μπορούν να σχηματιστούν από σχετικά μικρά σωματίδια (π.χ. $Mo_6O_{19}^{2-}$),[211] έως και πολύπλοκα νανοσωματίδια. Μερικά παραδείγματα πολύπλοκων δομών, αλλά με μεγάλο ενδιαφέρον, είναι η πολύπλοκη δομή $[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$, $\{Mo_{368}\}$ (Σχήμα 26),[212] και οι δομές με γενικό τύπο $[(M^{VI})M_5^{VI}O_{21}(H_2O)_6]_{12}\{M'_{2^V}O_2X_2(\mu^2-Y)\}_{30}]^{n-}$ ($M = Mo, W$; $M' = Mo$; $X = O, S$; $Y =$ γεφυρωτικός υποκαταστάτης, π.χ. $RCOO^-$, SO_4^{2-}).[213] Οι πολυοξομεταλλικές αυτές πλειάδες περιέχουν SO_4^{2-} ως υποκαταστάτες, και η ειδικότερα η δεύτερη, δεσμεύει CO_2 , το οποίο μετατρέπεται

σε ανθρακικά ανιόντα. Και στις δύο αυτές μεταλλικές πλειάδες, τα άτομα του μολυβδαινίου βρίσκονται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, Mo^V και Mo^{VI} .



Σχήμα 26. Κρυσταλλική δομή του $\{\text{Mo}_{368}\}$ σε πολύεδρη διαμόρφωση (a και c) και σε διαμόρφωση μπάλας/ραβδιού (b και d). Μονάδες $\{\text{Mo}_1\}$: κίτρινο, $\{\text{Mo}_2\}$: κόκκινο, $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$: μπλε και τirkουάζ πενταγωνικές διπυραμίδες, άτομα O: μικρές κόκκινες σφαίρες, άτομα S: γκριζες σφαίρες). [212]

Τέλος, το διμερές ανιόν $\text{Mo}_2\text{OS}_7^{2-}$ είναι το μόνο προϊόν που έχει απομονωθεί ως το άλας τετραβουτυλαμμωνίου με την αντίδραση του MoS_4^{2-} με HCl στον ατμοσφαιρικό αέρα. [180]

Από την άλλη πλευρά, τα οξοθειομεταλλικά ιόντα αποτελούν υποκατηγορία της οικογένειας των POMs, που αποτελείται από σημαντικά λιγότερα μέλη. Τα πολυοξοθειομεταλλικά άλατα (POTMs) έχουν μικρή ομοιότητα με τα αντίστοιχα πολυοξομεταλλικά, λόγω του γεγονότος ότι το ιόν σουλφιδίου είναι μεγαλύτερο

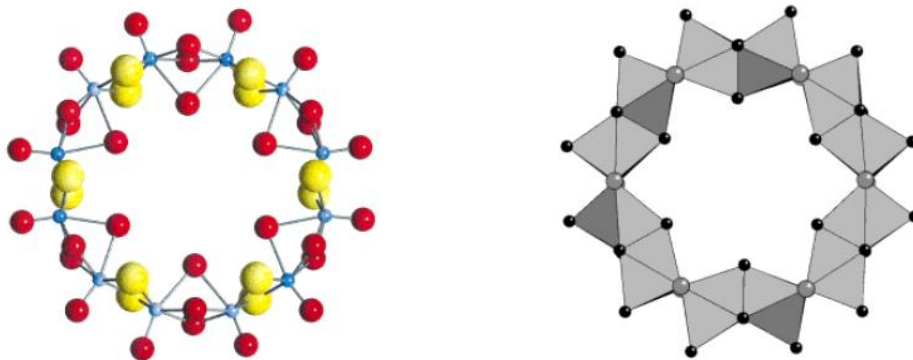
από το οξείδιο, είναι ασθενέστερος π -δότης και είναι ευκολότερο να οξειδωθεί.[210]

Αν και οι δύο τύποι ανόργανων δομών χρησιμοποιούν ανάλογες προδρόμες ενώσεις, όπως ME_4^{2-} (με $M = Mo$ ή W , $E = O$ ή S), έχει αποδειχθεί ότι η δραστηριότητα των τετραθειομεταλλικών ιόντων MoS_4^{2-} ή WS_4^{2-} κυριαρχείται από εξέχουσες και έντονα επαγόμενες εσωτερικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μεταξύ υποκαταστατών θείου και μεταλλικών κέντρων. Η προσθήκη ενός ηλεκτρονιόφιλου, όπως πρωτονίου, στοιχειακού θείου ή οργανικού πολυσουλφιδίου στο MS_4^{2-} οδηγεί στην αναγωγή του μετάλλου σε οξειδωτικές καταστάσεις από $M(VI)$ σε $M(V)$ ή $M(IV)$, με χαμηλή πυρηνικότητα, υπερβαίνοντας σπανίως τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα.[182]

Παρόλο που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ένας μεγάλος αριθμός θειο- και οξοθειομολυβδαινικών ενώσεων, οι περισσότερες από αυτές βασίζονται δομικά σε συμβατικές αρχιτεκτονικές χαμηλής πυρηνικότητας, που κυμαίνονται από το μονοπυρηνικό ανιόν, $MoO_{4-n}S_n^{2-}$, έως τετραπυρηνικά οξοθειομολυβδαινικά ανιόντα, όπως το διμερές $Mo_4O_4S_{14}^{2-}$ ή το κυβάνιο σύμπλοκο $[Mo_4S_4(CN)_{12}]^{5-}$. [210]

Μια πιο ευέλικτη συνθετική πορεία για την απόκτηση πολυοξοθειομεταλλικών ενώσεων αναπτύχθηκε από τον Sécheresse και τους συνεργάτες του, που είχαν χρησιμοποιήσει το κατιονικό πρόδρομο $Mo_2S_2O_2^{2+}$, ως βασικό δομικό τμήμα, κατάλληλο για τη σύνθεση πολυοξοθειομεταλλικών δομών, με συνδυασμό πολυοξομεταλλικών και θειομεταλλικών δομών (Σχήμα 27).[24] Παρασκευάστηκε με επιλεκτική οξείδωση των τερματικών ατόμων S_2 του $[(S_2)MoO(\mu_2-S)_2MoO(S_2)]^{2-}$ με ιώδιο.[153,154]

Στη συνέχεια, αυτή η προσέγγιση επεκτάθηκε με επιτυχία στο τριπυρηνικό κατιόν $Mo_3S_4^{4+}$ από τον Müller και τους συνεργάτες του.[214]



Σχήμα 27. Δομή του $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$, προερχόμενο από το διπυρηνικό κατιόν $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$. Αριστερά: μπλε = Mo, κόκκινο = O, κίτρινο = S. Δεξιά: Δακτύλιος Mo_{12} πολυεδρική αναπαράσταση της σύνδεσης των δομικών στοιχείων. Τονίζονται τα άτομα οξυγόνου (μαύρο) και θείου (γκρι).[24]

Στην πραγματικότητα, η χημεία του θείου, κυρίως στο μολυβδαίνιο, οδήγησε σε πολυάριθμες ενώσεις, οι οποίες περιέχουν ως πυρήνα το διπυρηνικό $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2^{2+}$ και το τριπυρηνικό $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$, και τέτοια παράγωγα έχουν περιγραφεί εκτενώς σε αρκετές διεξοδικές ανασκοπήσεις, αλλά και σε πολύ πρόσφατες ερευνητικές εργασίες.[6,215,216]

Οι εφαρμογές των πολυοξο- και πολυοξοθειομεταλλικών ενώσεων είναι πολυάριθμες.[217] Ειδικά, τα τελευταία χρόνια είναι ίδιες με τα πολυσουλφίδια, όπως η ηλεκτροκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου και η σύνθεση υπεραγώγιμων υλικών.[218,219]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΓΕΝΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν σε γραμμή κενού με φιάλες Schlenk και τεχνικές Syringe, υπό ατμόσφαιρα N₂. Όλοι οι διαλύτες αποξηγώνθηκαν 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 Acros

Τετραθειομολυβδαινικό αμμώνιο (NH₄)₂MoS₄ Sigma Aldrich

Τετραθειοβολφραμικό αμμώνιο (NH₄)₂WS₄ Strem

Cis-1,5-κυκλοοκταδιένιο (COD) 97% Fluka

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

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(O^{*i*}Pr)₃ 92% Aldrich

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

1,2-δισ(διφαινυλφωσφίνο)ακετυλένιο (dppa) 99% Sigma Aldrich

Ισοπροπανόλη 99,7% Fisher

Αιθανόλη 99,9% Fisher

Μεθανόλη 99,8% LabScan

Ακετόνη 99,8% Merck

Ακετονιτρίλιο 99,9% Fisher

Διχλωρομεθάνιο 99,9% Sigma Aldrich

n-Εξάνιο 99% Fisher

Διαιθυλαιθέρας 99,5% Sigma Aldrich

Η ακετόνη και το ακετονιτρίλιο που χρησιμοποιήθηκαν ξηράνθηκαν σύμφωνα με διαδικασίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.[220] Η καθαρότητα όλων των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου, προσδιοριζόταν κάθε φορά, πριν τη χρήση τους, με μέτρηση του φάσματος ^{31}P NMR.

4.2 Όργανα και Τεχνικές

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Cary 3E με κυψελίδες quartz 1,00 cm.

Τα φάσματα $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR μετρήθηκαν σε φασματόμετρο Bruker NMR 400 MHz στους 25°C. Η κλίμακα ορίστηκε ως προς εξωτερικό πρότυπο H_3PO_4 85%.

Όλες οι μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκαν στους 120 (2) K σε περιθλασίμετρο Bruker D8-VENTURE, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Ka ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) και με τη βοήθεια συσκευή χαμηλής θερμοκρασίας Oxford Cryosystems. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν και ενσωματώθηκαν με τη χρήση του λογισμικού Bruker APEX 3 και την καθολική βελτίωση κυψελών πραγματοποιήθηκαν με το πρόγραμμα Bruker SAINT,[221] στο Τμήμα Βιοτεχνολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Οι μετρήσεις της φασματομετρίας μάζας ιονισμού με ηλεκτροψεκασμό (ESI-MS) των διαλυμάτων των συμπλοκών, πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο μαζών με 3 τετράπολα TSQ Quantum Access/Accela AS (Thermo Electron Corporation), (Thermo, San Jose, CA, USA). Ο έλεγχος του οργάνου και η απόκτηση δεδομένων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό Xcalibur 2.3 (Thermo, San Jose, CA, USA). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε τρόπο αρνητικού ιονισμού με άμεση έγχυση μεμονωμένων διαλυμάτων

συμπλοκών, παρασκευασμένων σε ακετονιτρίλιο, στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας ΕΚΠΑ.

Η συμβατική απεικόνιση TEM διεξήχθη, χρησιμοποιώντας μικροσκόπια JEOL JEM 1011 και 1400, εξοπλισμένα με θερμιονικές πηγές ηλεκτρονίων βολφραμίου (ή LaB6) και κάμερα CCD Mega-View Olympus, και λειτουργούσε σε τάση επιτάχυνσης 100 kV και 120 kV, αντίστοιχα.

Οι εικόνες SEM ελήφθησαν από μικροσκόπιο JEOL 6700F, εξοπλισμένο με Field Emission Gun (FEG), που λειτουργεί σε τάση έως 20 kV. Τα δύο στερεά δείγματα κολλήθηκαν σε μεταλλικό στήριγμα (Al) με υγρή πάστα κολλοειδούς αργύρου, η οποία εγγυάται καλή αγωγιμότητα μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του στήριγματος.

Η ανάλυση HRTEM πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μικροσκόπια JEOL JEM 2100F και JEOL JEM 2200FS, και τα δύο εξοπλισμένα με πιστόλι εκπομπής πεδίου (Filed Emission Gun, FEG) και κάμερα Gatan Ultrascan 1000 CCD και λειτουργούν με τάση επιτάχυνσης 200 kV. Το μικροσκόπιο JEM 2200FS ήταν επίσης εξοπλισμένο με διορθωτή σφαιρικών εκτροπών CEOS του αντικειμενικού φακού. Τα δομικά χαρακτηριστικά των νανοδομών που απεικονίζονται από το HRTEM μελετήθηκαν μέσω της ανάλυσης 2D Fourier.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (Xray Photoelectron Spectroscopy) πραγματοποιήθηκαν σε σύστημα UHV ($P \sim 5 \times 10^{-10}$ mbar), εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων (SPECS, Phoibos 100-1D-DLD) και μη μονοχρωματοποιημένη διπλή άνοδο Mg / Al X-ray gun. Η έρευνα και οι στενές σαρώσεις των φασμάτων C 1s, O 1s, N 1s και Cl 2p καταγράφηκαν με τη χρήση της πηγής ακτίνων X Mg/Ka σε ενέργεια φωτονίου 1253,6 eV, ενέργεια διέλευσης αναλυτή 10 eV και ημιεύρος 0,85 eV για τη γραμμή Ag 3d_{5/2}. Τα φάσματα XPS επεξεργάστηκαν, χρησιμοποιώντας εμπορικό διαθέσιμο λογισμικό (SpecsLab Prodigy; Specs GmbH, Berlin).

Οι μετρήσεις P-XRD πραγματοποιήθηκαν σε όργανο Panalytical Empyrean, που λειτουργεί με πηγή καθόδου Co (K α = 1,789010 Å). Τα δείγματα περικλείονταν από δύο φύλλα Kapton για την αποφυγή πιθανής μόλυνσης του αέρα.

4.3 Συνθέσεις Πρώτων Υλών

4.3.1 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ [222,223]

Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν 2 g (7,60 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με 20 mL μίγματος $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (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 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (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 .

4.3.2 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [41]

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. Ξηράθηκαν υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

4.3.3 (NEt₄)₂MoS₄ [41]

Σε 230 mL υδατικού διαλύματος 10% w/w (NEt₄)OH προστέθηκαν 20 g (NH₄)₂MoS₄. 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 CaCl₂.

4.3.4 (NEt₄)₂WS₄ [41]

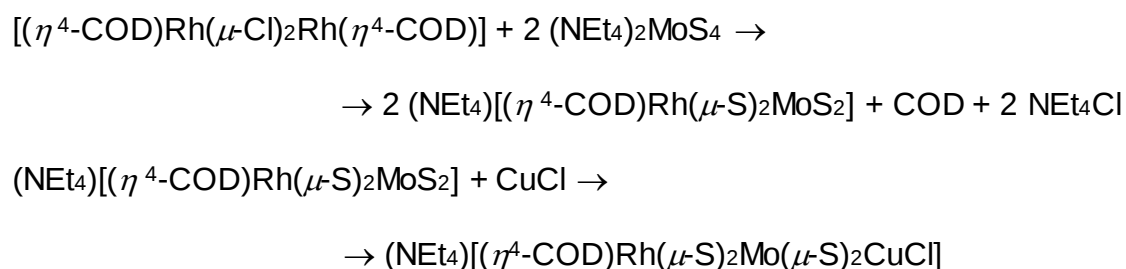
Σε μίγμα 14 mL υδατικού διαλύματος 20% (NEt₄)OH και 44 mL νερού προστέθηκαν 3,5 g (NH₄)₂WS₄. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό άντληση κενού (υδραντλία) επί 2 h και ενδιάμεσως συμπληρώθηκε με νερό ώστε ο αρχικός όγκος να παραμείνει σταθερός. Εν συνεχεία το διάλυμα προστέθηκε σε 350 mL ισοπροπανόλης και το κίτρινο στερεό παραλήφθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε επί του ηθμού διαδοχικά με ισοπροπανόλη και αιθέρα. Η ξήρανση ολοκληρώθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 1: **ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΕΤΕΡΟΠΟΛΥΜΕΤΑΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ** **Rh(I) ΜΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ ΚΑΙ Cu(I) /** **Ni(II)**

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. Επιπλέον, όλες οι συνθέσεις έχουν ως βάση τις συνθέσεις των αντίστοιχων Διμεταλλικών συμπλόκων του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου και του Τετραθειοβολφραματοροδίου.[55,61]

5.1 Συνθέσεις Ετεροτριμεταλλικών Συμπλόκων του **Τετραθειομολυβδαινατοροδίου με Χαλκό**

5.1.1 $(\text{NEt}_4)[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν $(\text{NEt}_4)_2\text{MS}_4$ (0.0196 g για $(\text{NEt}_4)_2\text{MoS}_4$ και 0,0229 g για $(\text{NEt}_4)_2\text{WS}_4$, 0,04 mmol) με 10 mL ακετονιτριλίου. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ σε 15 mL ακετόνης. Η χροιά του διαλύματος, μετά από 1h ανάδευσης, ήταν πορτοκαλοκόκκινη.

Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 0,0041 g (0,04 mmol) CuCl με τη βοήθεια 1 mL CH_3CN και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η

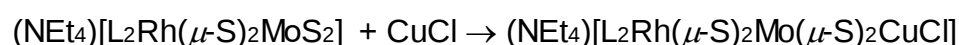
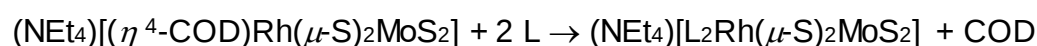
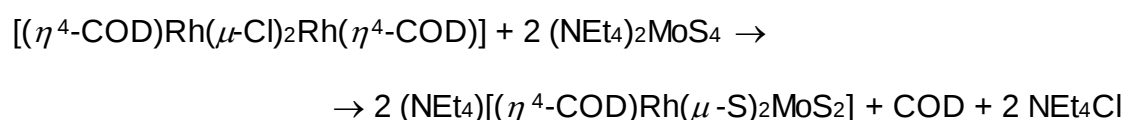
χροιά του διαλύματος, μετά από 20 min ανάδευσης, ήταν κόκκινο-φούξια σκούρο.

Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε επί 30 min και στη συνέχεια συμπυκνώθηκε μέχρι ελαχίστου όγκου, προστέθηκαν 10 mL εξάνιου και ψύχθηκε στους -18°C .

Καταβυθίστηκε στερεό χρώματος φούξια, το οποίο παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε επί του ηθμού με εξάνιο (3×5 mL) και ξηράνθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

(Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{ClCuMoNRhS}_4$ (664.54 g/mol): C, 28.92; H, 4.85; N, 2.11; Ευρεθείσα: C, 28.80; H, 4.81; N, 2.05 %.)

5.1.2 $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ ($\text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O-}o\text{-Tolyl})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{LL}=\text{cis-dppen}$)



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν $(\text{NEt}_4)_2\text{MoS}_4$ 0,0196 g (0,04 mmol) με 10 mL ακετονιτριλίου. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ σε 15 mL ακετόνης. Η χροιά του διαλύματος, μετά από 1 h ανάδευσης, ήταν πορτοκαλοκόκκινη.

Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε ο υποκαταστάτης φωσφόρου P(III) (0,08 mmol για τους φωσφίτες και 0,04 mmol για το *cis*-dppen) με τη βοήθεια 1 mL ακετόνης και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 1 h. Η χροιά του διαλύματος που προέκυψε ήταν κόκκινο-βυσσινί.

Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 0,0041 g (0,04 mmol) CuCl με τη βοήθεια 1 mL CH₃CN και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 30 min. Η χροιά του διαλύματος ήταν ιώδης.

Το μίγμα της αντίδρασης συμπυκνώθηκε υπό κενό μέχρι ξηρού και προστέθηκαν 12 mL BuCN. Στη συνέχεια, αναδεύτηκε επί 10 min και στη συνέχεια συμπυκνώθηκε μέχρι ελαχίστου όγκου, προστέθηκαν 10 mL εξανίου και ψύχθηκε στους -18°C.

Καταβυθίστηκε στερεό χρώματος ιώδες, το οποίο παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε επί του ηθμού με εξάνιο (3×5 mL) και ξηράνθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl₂.

(Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για C₄₄H₅₀ClCuMoNO₆P₂RhS₄ (1176.93 g/mol): C, 44.90; H, 4.28; N, 1.19; Ευρεθείσα: C, 44.81; H, 4.28; N, 1.09 %.

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για C₅₀H₆₂ClCuMoNO₆P₂RhS₄ (1261.09 g/mol): C, 47.62; H, 4.96; N, 1.11; Ευρεθείσα: C, 47.58; H, 4.95; N, 1.09 %.

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για C₁₄H₃₈ClCuMoNO₆P₂RhS₄ (804.51 g/mol): C, 20.90; H, 4.76; N, 1.74; Ευρεθείσα: C, 20.87; H, 4.81; N, 1.68 %.

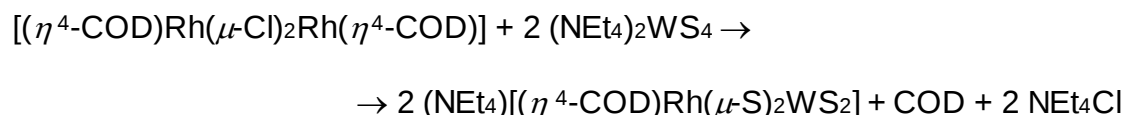
Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για C₂₀H₅₀ClCuMoNO₆P₂RhS₄ (888.67 g/mol): C, 27.03; H, 5.67; N, 1.58; Ευρεθείσα: C, 27.00; H, 5.60; N, 1.52 %.

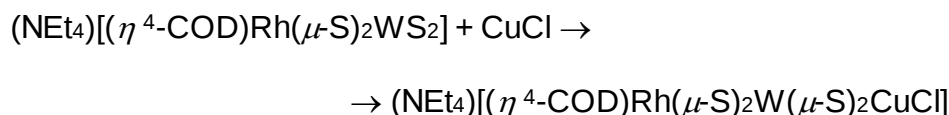
Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για C₂₆H₆₂ClCuMoNO₆P₂RhS₄ (972.83 g/mol): C, 32.10; H, 6.42; N, 1.44; Ευρεθείσα: C, 32.07; H, 6.44; N, 1.38 %.

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για C₃₄H₄₂ClCuMoNP₂RhS₄ (952.76 g/mol): C, 42.86; H, 4.44; N, 1.47; Ευρεθείσα: C, 42.81; H, 4.46; N, 1.43 %).

5.2 Συνθέσεις Ετεροτριμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειοβολφραματοροδίου με Χαλκό

5.2.1 (NEt₄)[(η⁴-COD)Rh(μ-S)₂W(μ-S)₂CuCl]





Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν 0,0229 g (0,04 mmol) $(\text{NEt}_4)_2\text{WS}_4$ με 10 mL ακετονιτριλίου. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ σε 15 mL ακετόνης. Η χροιά του διαλύματος, μετά από 1 h ανάδευσης, ήταν κίτρινη (μελί).

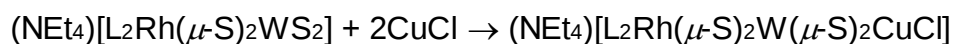
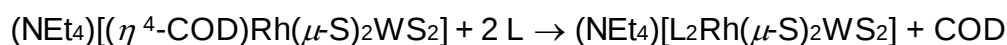
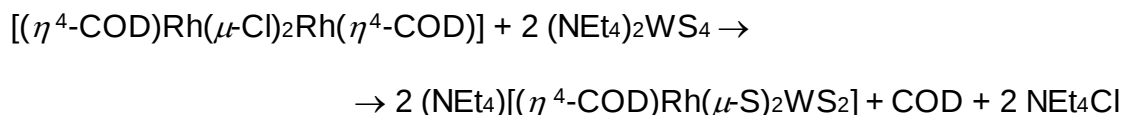
Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 0,0041 g (0,04 mmol) CuCl με τη βοήθεια 1 mL CH_3CN και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η χροιά του διαλύματος, μετά από 1 h ανάδευσης, ήταν χρυσαφί.

Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε επί 1 h και στη συνέχεια συμπυκνώθηκε μέχρι ελαχίστου όγκου, προστέθηκαν 10 mL εξανίου και ψύχθηκε στους -18°C .

Καταβυθίστηκε στερεό χρώματος χρυσαφί-πορτοκαλί το οποίο παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε επί του ηθμού με εξάνιο (3×5 mL) και ξηράνθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

(Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{ClCuWNRhS}_4$ (752.44 g/mol): C, 25.54; H, 4.28; N, 1.86; Ευρεθείσα: C, 25.57; H, 4.29; N, 1.78 %).

5.2.2 $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ ($\text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tolyl})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{LL}=\text{cis-dppen}$)



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν 0,0229 g (0,04 mmol) $(\text{NEt}_4)_2\text{WS}_4$ με 10 mL ακετονιτριλίου. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ σε 15 mL ακετόνης. Η χροιά του διαλύματος, μετά από 1 h ανάδευσης, ήταν κίτρινη (μελί).

Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε ο υποκαταστάτης φωσφόρου P(III) (0,08 mmol για τους φωσφίτες και 0,04 mmol για το *cis*-dppen) με τη βοήθεια 1 mL ακετόνης και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 18 h. Η χροιά του διαλύματος που προέκυψε ήταν χρυσαφί.

Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 0,0041 g (0,04 mmol) CuCl με τη βοήθεια 1 mL CH_3CN και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 h. Η χροιά του διαλύματος ήταν πορτοκαλοκόκκινη.

Το μίγμα της αντίδρασης συμπυκνώθηκε υπό κενό μέχρι ξηρού και προστέθηκαν 12 mL BuCN. Στη συνέχεια, αναδεύτηκε επί 10 min και στη συνέχεια συμπυκνώθηκε μέχρι ελαχίστου όγκου, προστέθηκαν 10 mL εξανίου και ψύχθηκε στους -18°C .

Καταβυθίστηκε στερεό χρώματος πορτοκαλί, το οποίο παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε επί του ηθμού με εξάνιο (3×5 mL) και ξηράνθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{ClCuNO}_6\text{P}_2\text{RhS}_4\text{W}$ (1264.83 g/mol): C, 41.78; H, 3.99; N, 1.11; Ευρεθείσα: C, 41.81; H, 3.96; N, 1.10 %.

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{ClCuNO}_6\text{P}_2\text{RhS}_4\text{W}$ (1348.99 g/mol): C, 44.52; H, 4.63; N, 1.04; Ευρεθείσα: C, 44.54; H, 4.58; N, 1.01 %.

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{ClCuNO}_6\text{P}_2\text{RhS}_4\text{W}$ (892.41 g/mol): C, 18.84; H, 4.29; N, 1.57; Ευρεθείσα: C, 18.86; H, 4.26; N, 1.51 %.

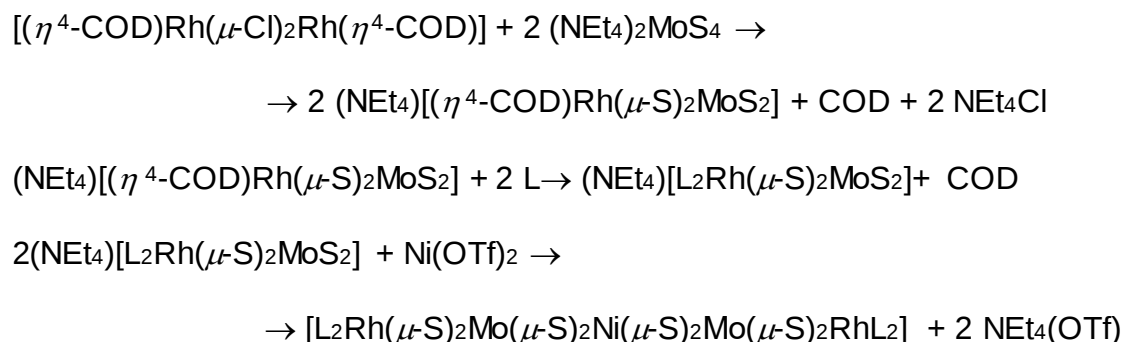
Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{ClCuNO}_6\text{P}_2\text{RhS}_4\text{W}$ (976.57 g/mol): C, 24.60; H, 5.16; N, 1.43; Ευρεθείσα: C, 24.62; H, 5.13; N, 1.38 %.

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{26}\text{H}_{62}\text{ClCuNO}_6\text{P}_2\text{RhS}_4\text{W}$ (1060.73 g/mol): C, 29.44; H, 5.89; N, 1.32; Ευρεθείσα: C, 29.46; H, 5.93; N, 1.27 %.

Υπολογισμένη στοιχειακή ανάλυση για $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{ClCuNP}_2\text{RhS}_4\text{W}$ (1040.66 g/mol): C, 39.24; H, 4.07; N, 1.35; Ευρεθείσα: C, 39.27; H, 4.12; N, 1.31 %.

5.3 Συνθέσεις Ετεροπενταμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειομολυβδαινατοροδίου με Νικέλιο

5.3.1 $[L_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2RhL_2]$ ($L=P(OPh)_3$, $P(O-o-Tolyl)_3$, $P(OMe)_3$, $P(OEt)_3$, $P(O^iPr)_3$, $LL= cis-dppen$)



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν 0,0194 g (0,04 mmol) $(NEt_4)_2MoS_4$ με 10 mL ακετονιτριλίου. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0099 g (0,02 mmol) $[RhCl(COD)]_2$ σε 15 mL ακετόνης. Η χροιά του διαλύματος, μετά από 1 h ανάδευσης, ήταν πορτοκαλοκόκκινη.

Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε ο υποκαταστάτης φωσφόρου P(III) (0,08 mmol για τους φωσφίτες και 0,04 mmol για το *cis*-dppen) με τη βοήθεια 1 mL ακετόνης και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 1 h. Η χροιά του διαλύματος που προέκυψε ήταν κόκκινο-βυσσινί. Απομακρύνθηκε ο διαλύτης με απόσταξη και το παραμένον στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε 10 mL διχλωρομεθάνιο.

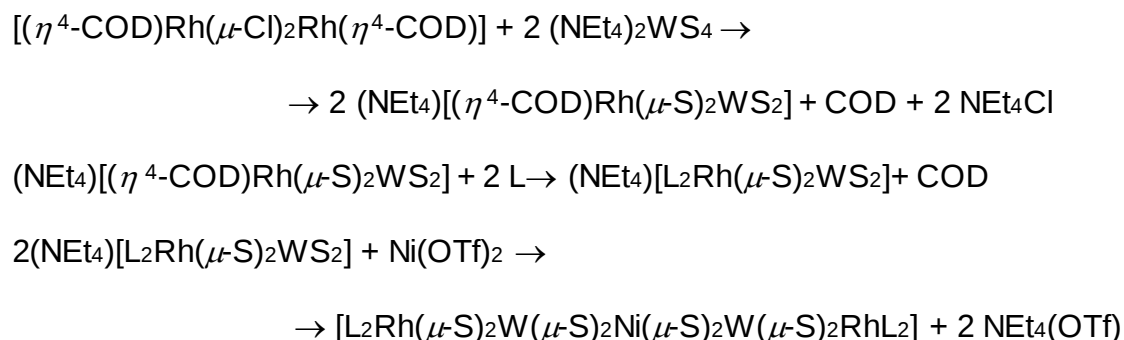
Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκαν 0,0072 g (0,02 mmol) $[Ni(OTf)_2]$ με τη βοήθεια 1 mL διχλωρομεθάνιο και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η χροιά του διαλύματος ήταν πράσινη.

Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε επί 1 h και στη συνέχεια συμπυκνώθηκε μέχρι ελαχίστου όγκου, προστέθηκαν 10 mL εξανίου και ψύχθηκε στους $-18^\circ C$.

Καταβυθίστηκε στερεό χρώματος πράσινο, το οποίο παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε επί του ηθμού με εξάνιο (3×5 mL) και ξηράνθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

5.4 Συνθέσεις Ετεροπενταμεταλλικών Συμπλόκων του Τετραθειοβολφραμοροδίου με Νικέλιο

5.4.1 $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2]$ ($\text{L}=\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{O-}o\text{-Tolyl})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, $\text{LL}=\text{cis-dppen}$)



Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν 0,0229 g (0,04 mmol) $(\text{NEt}_4)_2\text{WS}_4$ με 10 mL ακετονιτριλίου. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκε με σύριγγα στάγδην (~15 min) απαερωμένο διάλυμα 0,0099 g (0,02 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ σε 15 mL ακετόνης. Η χροιά του διαλύματος, μετά από 1 h ανάδευσης, ήταν κίτρινη (μελί).

Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε ο υποκαταστάτης φωσφόρου P(III) (0,08 mmol για τους φωσφίτες και 0,04 mmol για το *cis*-dppen) με τη βοήθεια 1 mL ακετόνης και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 1 h. Η χροιά του διαλύματος που προέκυψε ήταν χρυσαφί.

Απομακρύνθηκε ο διαλύτης με απόσταξη και το παραμένον στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε 10 mL διχλωρομεθάνιο. Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκαν 0,0072 g (0,02 mmol) $[\text{Ni}(\text{OTf})_2]$ με τη βοήθεια 1 mL

διχλωρομεθάνιο και το τελικό διάλυμα αναδεύτηκε για 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η χροιά του διαλύματος ήταν καφέ-χρυσό.

Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε επί 18 h και στη συνέχεια συμπυκνώθηκε μέχρι ελαχίστου όγκου, προστέθηκαν 10 mL εξανίου και ψύχθηκε στους -18°C .

Καταβυθίστηκε στερεό χρώματος καφέ-χρυσό, το οποίο παραλήφθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε επί του ηθμού με εξάνιο (3×5 mL) και ξηράνθηκε υπό κενό υπεράνω CaCl_2 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 2:

ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥ Rh(III) ΜΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΝΙΟΝΤΑ

6.1 Πρώτο Στάδιο

Σε φιάλη Erlenmeyer των 125 mL εισήχθησαν 20 mL υδατικού διαλύματος $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.3000 g, 1.14 mmol) και προστέθηκαν στάγδην και υπό ανάδευση 20 mL υδατικού διαλύματος $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ (0.4446 g, 1.71 mmol) (Αναλογία $\text{Rh}:\text{Mo}=2:3$). Κατά τη διάρκεια της προσθήκης του διαλύματος του $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$, το χρώμα του μίγματος μεταπίπτει σε καφέ-κόκκινο, ενώ γίνεται ανπληπτή δια της οσμής η έκλυση πολύ μικρής ποσότητας H_2S (H_2S : διαλυτότητα στο H_2O $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (20°C) και, όριο ανιχνευσιμότητας δια της οσμής 0,47 ppb).

Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης, συνεχίστηκε η ανάδευση για 15 min και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε ατμόλουτρο, όπου θερμάνθηκε επί 45-60 min (αναλόγως του σχήματος του χρησιμοποιούμενου υάλινου σκεύους και του μεγέθους της επιφάνειας επαφής με τον ατμό). Στην αρχή της θέρμανσης, η ελαφρά οσμή H_2S εξακολουθούσε να υφίσταται και σταμάτησε μετά από περίπου 15 min.

Η αντίδραση ολοκληρώθηκε, όταν το μίγμα της αντίδρασης μετατράπηκε σε ένα διφασικό σύστημα, αποτελούμενο από μία άχρωμη και άοσμη υδατική φάση και ένα μαύρο στερεό σε λεπτό διαμερισμό. Η υδατική φάση συλλέχθηκε για ανάλυση.

Το μαύρο στερεό παραλήφθηκε με φυγοκέντρηση και εκπλύθηκε δύο φορές με νερό με επαναφυγοκέντρηση.

Μετά την απόχυση της υδατικής φάσης, ο σωλήνας φυγοκέντρησης με το νωπό προϊόν θερμάνθηκε είτε (α) σε εργαστηριακό πυριατήριο ξήρανσης σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα είτε (β) μετά από προξήρανση με διαβίβαση αζώτου σε υάλινο φούρνο ξήρανσης (Büchi) υπό κενό. Κάθε μία από αυτές τις δύο

πορείες θέρμανσης είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διαφορετικών προϊόντων, τα οποία χαρακτηρίστηκαν με τις κωδικές ονομασίες preRM23SO₄ και RM23.

6.2 preRM23SO₄ και RM23SO₄

Μετά την απόχυση της υδατικής φάσης, ο σωλήνας φυγοκέντρωσης με το προϊόν (το οποίο περιέχει σημαντικό ποσό υγρασίας) τοποθετήθηκε σε εργαστηριακό πυριατήριο ξήρανσης σε επαφή με τον αέρα και θερμάνθηκε στους 150 °C επί 2 ώρες, οπότε προκύπτει το πρόδρομο προϊόν, preRM23SO₄.

Το ξηρό preRM23SO₄ λειοτριβήθηκε σε ιγδίο από αχάτη και μεταφέρθηκε στη μήτρα παρασκευής παστίλιας (που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία παστίλιας KBr για τη φασματοσκοπία IR). Η ουσία δεν ήταν σε άμεση επαφή με τις μεταλλικές επιφάνειες, αλλά παρενεβλήθησαν φύλλα Teflon, διότι παρατηρήθηκε ότι, κατά την εφαρμογή της μηχανικής πίεσης, προσκολλάται πάρα πολύ ισχυρά στις μεταλλικές επιφάνειες. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε στην υδραυλική πρέσσα και εφαρμόσθηκε πίεση 10 atm επί 15 min, οπότε προέκυψε το υλικό RM23SO₄, του οποίου το φάσμα IR έχει σημαντικές διαφορές από αυτό του preRM23SO₄, όπως θα αναφέρουμε στη συνέχεια.

6.3 RM23

Μετά την απόχυση της υδατικής φάσης, στο σωλήνα φυγοκέντρωσης με το νωπό προϊόν έγινε προσεκτική διαβίβαση N₂, με σκοπό την εκδίωξη του μεγαλύτερου ποσού της υγρασίας και, στη συνέχεια, τοποθετήθηκε σε υάλινο φούρνο ξήρανσης (Büchi) όπου θερμάνθηκε υπό κενό στους 150 °C επί 2 ώρες, οπότε προέκυψε το προϊόν RM23.

Δεν κατέστη δυνατή η παρασκευή παστίλιας του RM23, διότι το RM23 προσκολλάται ισχυρότερα από το RM23SO₄ τόσο στις μεταλλικές επιφάνειες, όσο και στο Teflon.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ **ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 1**

7.1 Συνθέσεις των Ετεροτρι- και Ετεροπενταμεταλλικών Συμπλόκων Τετραθειομεταλλατοροδίου ($M = Mo, W$) και Cu^I / Ni^{II}

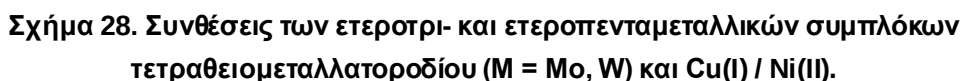
Επισημαίνεται ότι όλα τα σύμπλοκα της παρούσας εργασίας, αλλά και όσα έχουν συντεθεί στο εργαστήριό μας μπορούν να παρασκευασθούν τόσο, με $(NEt_4)_2MS_4$ όσο και με $(PPh_4)_2MS_4$ ($M = Mo, W$) ως αρχικό αντιδραστήριο.

Επίσης, επισημαίνεται ότι, για όλες τις συνθέσεις των ετεροτρι- και ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων με χαλκό και νικέλιο, είναι απαραίτητη προϋπόθεση να προηγούνται οι συνθέσεις των αντίστοιχων διμεταλλικών συμπλόκων των τετραθειομολυβδαινατο- και τετραθειοβολφραματοροδίου. Κατ' αρχήν, η "επαλήθευση" των επιτυχών συνθέσεων των διμεταλλικών συμπλόκων πραγματοποιήθηκε με τις μετρήσεις των αντίστοιχων φασμάτων UV-vis και $^{31}P\{^1H\}$ -NMR.[55,61]

Αναλυτικά, οι συνθέσεις των ετεροτρι- και ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων τετραθειομεταλλατοροδίου ($M = Mo, W$) με $Cu(I)$ [224] και $Ni(II)$, αντίστοιχα, περιλαμβάνουν τρία διακριτά στάδια (Σχήμα 28):

- Το πρώτο στάδιο είναι η ποσοτική σύνθεση του διμεταλλικού συμπλόκου $[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2MS_2]^-$ ($M = Mo, W$), μετά από στάγδην προσθήκη του διαλύματος ακετόνης του διμερούς συμπλόκου $[RhCl(COD)]_2$ στο διάλυμα ακετονιτρίλιου του συμπλόκου $(NEt_4)_2MS_4$ ($M = Mo, W$), με στοιχειομετρική αναλογία 1÷1. Τα χρώματα των διαλυμάτων των συμπλόκων αυτών σε διαλύτη ακετονιτρίλιο είναι κόκκινο-πορτοκαλί για τα σύμπλοκα με μολυβδαίνιο και κίτρινο για τα σύμπλοκα με βολφράμιο.
- Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την προσθήκη του υποκαταστάτη τρισθενούς φωσφόρου στο διμεταλλικό σύμπλοκο $[(\eta^4-COD)Rh(\mu-S)_2MS_2]^-$ ($M = Mo, W$), με στοιχειομετρική αναλογία συμπλόκου ÷ φωσφίτη (L) ίση με 1÷2 και συμπλόκου ÷ διφωσφίνης (LL) ίση με 1÷1. Τα χρώματα των διαλυμάτων των συμπλόκων αυτών σε διαλύτη ακετονιτρίλιο είναι βυσσινί

- Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο της αντίδρασης έχουμε την προσθήκη του τρίτου μετάλλου στο διμεταλλικό σύστημα RhM ($M = Mo, W$). Δηλαδή, με την προσθήκη του $CuCl$ στο διάλυμα του διμεταλλικού συμπλόκου RhM ($M = Mo, W$), με στοιχειομετρική αναλογία $RhM \div Cu$ ίση με $1 \div 1$, σχηματίζονται τα ανιοντικά ετεροτριμεταλλικά, με χαλκό, σύμπλοκα της μορφής $[L_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2CuCl]^-$ ($M = Mo, W$), ενώ με την προσθήκη του $Ni(OTf)_2$ στο RhM ($M = Mo, W$), με στοιχειομετρική αναλογία $RhM \div Ni$ ίση με $2 \div 1$, σχηματίζονται τα ουδέτερα ετεροπενταμεταλλικά, με νικέλιο, σύμπλοκα της μορφής $[L_2Rh(\mu-S)_2M(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2M(\mu-S)_2RhL_2]$ ($M = Mo, W$). Το χρώμα των διαλυμάτων των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $RhMoCu$, σε διαλύτες ακετονιτρίλιο και βουτυρονιτρίλιο, είναι ιώδες, και των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $RhWCu$ είναι πορτοκαλί. Τα χρώματα των διαλυμάτων, σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, των ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων $RhMoNiMoRh$ είναι πράσινο και των ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων $RhWNiWRh$ είναι καφέ.



Η σύνθεση των συμπλόκων $(\text{NEt}_4)[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{MS}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, κατά το οποίο η πειραματική διαδικασία καθορίζει αυστηρά τα προϊόντα και τα παραπροϊόντα της αντίδρασης.[225] Σε αυτή την περίπτωση, τόσο η ταχύτητα, όσο και η αλληλουχία της ανάμιξης των αντιδρώντων, είναι άκρως σημαντική.

Ο χαρακτηρισμός των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων RhMCu των ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων RhMNiMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) έγινε με τις ακόλουθες μεθόδους:

1. Στοιχειακή ανάλυση.
2. Φασματοσκοπία UV-vis, με την εξαφάνιση των ταινιών των διμεταλλικών συμπλόκων RhM και την εμφάνιση νέας κορυφής σε μικρότερο μήκος κύματος.
3. Φασματοσκοπία ^{31}P NMR, με την εξαφάνιση των χαρακτηριστικών διπλών κορυφών των διμεταλλικών συμπλόκων.

Ειδικά, για τα ετεροτριμεταλλικά σύμπλοκα RhMCu ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), η επιβεβαίωση της σύστασης των συμπλόκων έγινε και με μετρήσεις ESI-MS, λόγω του ανιονικής φύσης τους. Τέλος, για το σύμπλοκο $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ κατέστη δυνατό να προσδιοριστεί η δομή του με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

7.2 Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους

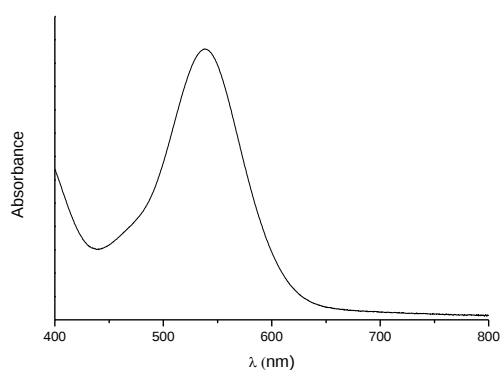
7.2.1 Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα RhMCu ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατο- και τετραθειοβολφραματοροδίου με χαλκό αποτελούνται από μία κύρια, έντονη και καλά αναλυμένη, ταινία και έναν (ή και δύο) ώμους σε μικρότερα μήκη κύματος, όπως φαίνεται στα Σχήματα 29 έως 42. Η χαρακτηριστική αυτή μορφή όλων των φασμάτων υποδηλώνει ότι τα φάσματα UV-vis μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαγνωστικό κριτήριο για το

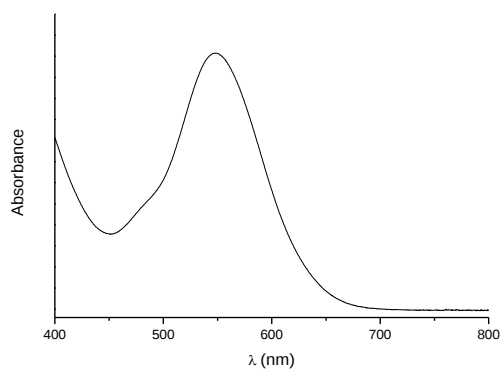
σχηματισμό ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων του τύπου RhMCu (M = Mo, W). Όπως θα αναφερθεί στην συνέχεια (Υποενότητα 8.1), η ταινία αυτή αποδίδεται στην επιτρεπτή, από τον Κανόνα του Spin, μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ (M = Mo, W).

Πίνακας 13. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης BuCN).

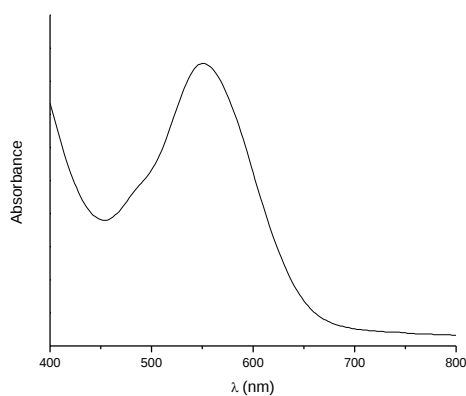
Σύμπλοκο	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$
$(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	538	18500
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	548	18250
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}-\text{O-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	551	18100
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	575	17400
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	593	16850
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	596	16700
$(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	588	17000



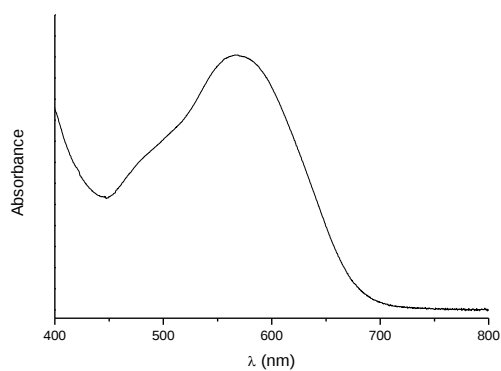
Σχήμα 29. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



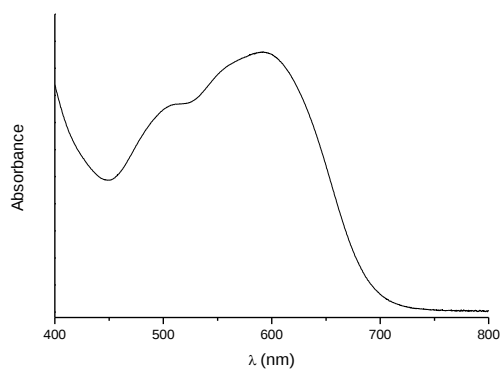
Σχήμα 30. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P(OPh)}_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



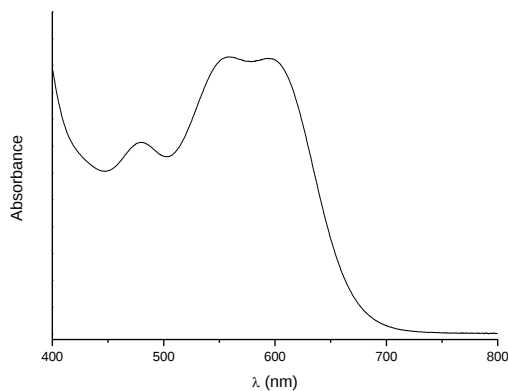
Σχήμα 31. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P(O-o-Tol)}_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



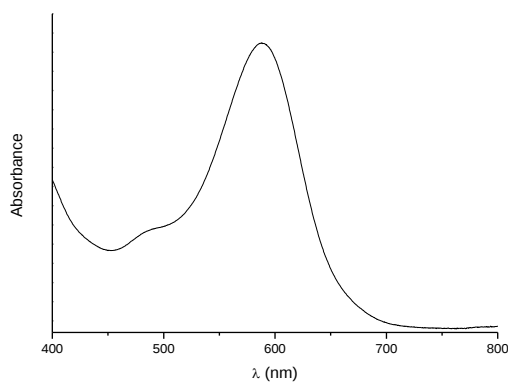
Σχήμα 32. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P(OMe)}_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



Σχήμα 33. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



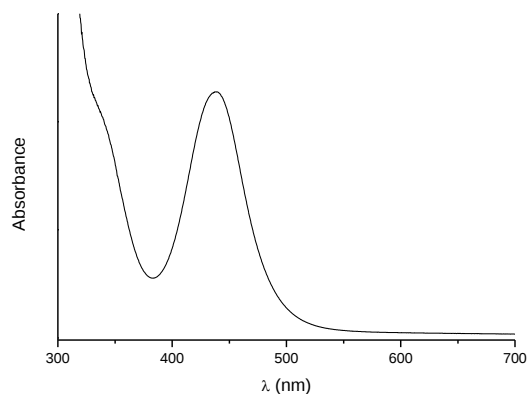
Σχήμα 34. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



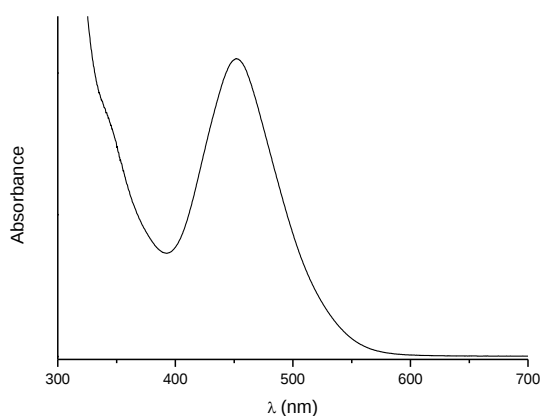
Σχήμα 35 Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.

Πίνακας 14. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης BuCN).

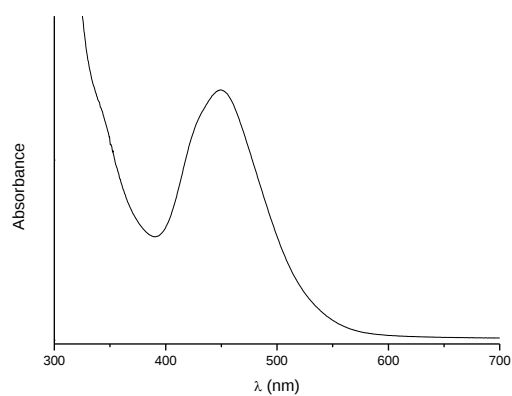
Σύμπλοκο	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$
$(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	438	22800
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	451	22100
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}-\text{O}-\text{Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	450	22200
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	464	21550
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	474	21100
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	477	20950
$(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	480	20800



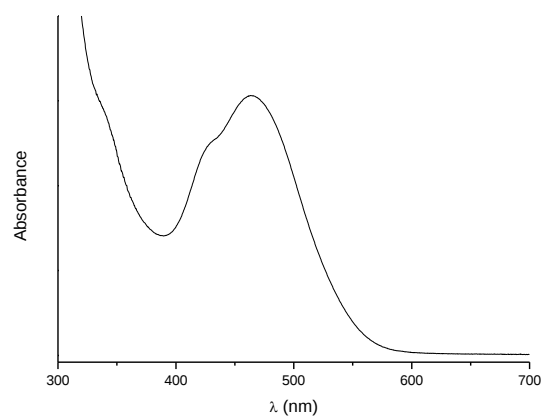
Σχήμα 36. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



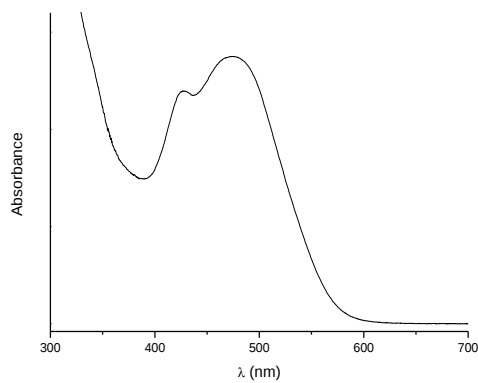
Σχήμα 37. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



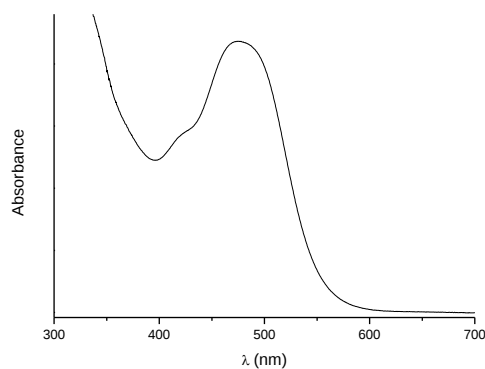
Σχήμα 38. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



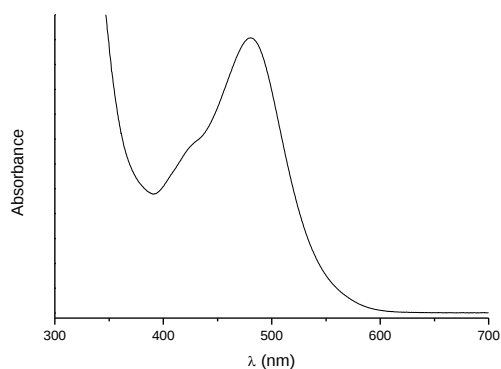
Σχήμα 39. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



Σχήμα 40. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



Σχήμα 41. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.



Σχήμα 42. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε βουτυρονιτρίλιο.

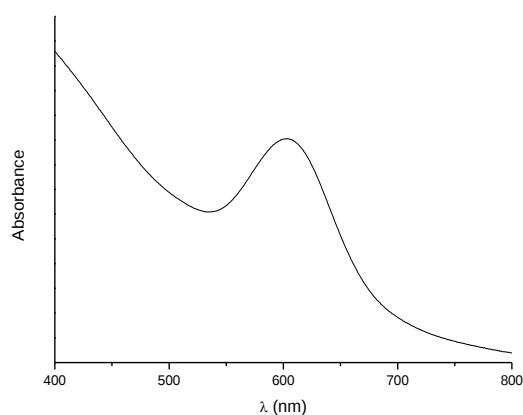
7.2.2 Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhMNiMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινο- και τετραθειοβολφραματοροδίου με νικέλιο αποτελούνται από μία κύρια, έντονη και καλά αναλυμένη ταινία και έναν (ή και δύο) ώμους σε μικρότερα μήκη κύματος, όπως φαίνεται στα Σχήματα 43 έως 54. Η χαρακτηριστική αυτή μορφή όλων των φασμάτων υποδηλώνει ότι τα φάσματα UV-vis μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαγνωστικό κριτήριο για το σχηματισμό ετεροπεντα-μεταλλικών συμπλόκων τύπου RhMNiMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Όπως θα αναφερθεί στην συνέχεια (Υποκεφάλαιο 8.1), η ταινία αυτή

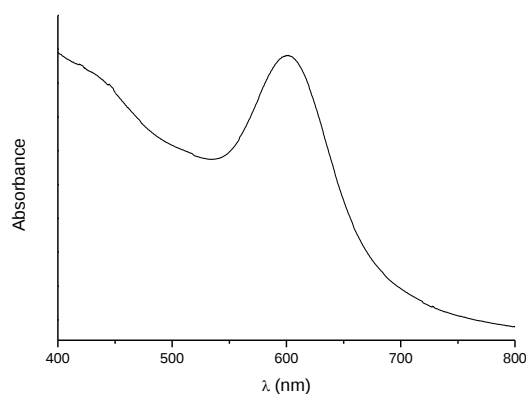
αποδίδεται στην επιτρεπτή, από τον Κανόνα του Spin, μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Πίνακας 15. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου $\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2$ (διαλύτης CH_2Cl_2).

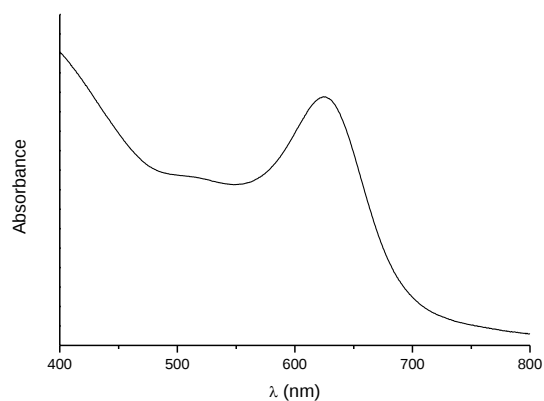
Σύμπλοκο	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$
$[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	603	16500
$[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$	601	16600
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	624	16000
$[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$	624	16000
$[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$	631	15850
$[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cis-dppen})]$	645	15500



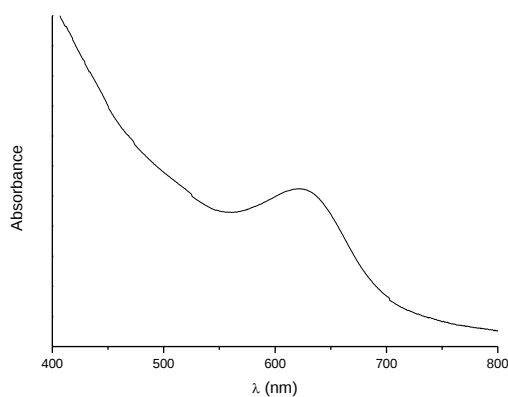
Σχήμα 43. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



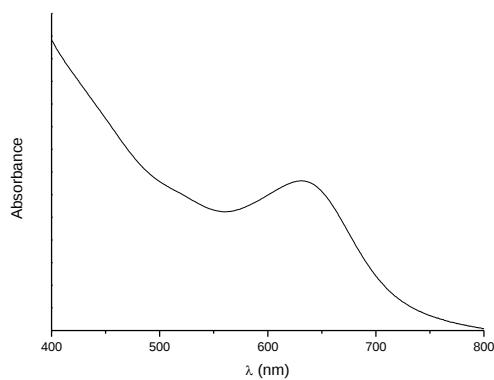
Σχήμα 44. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



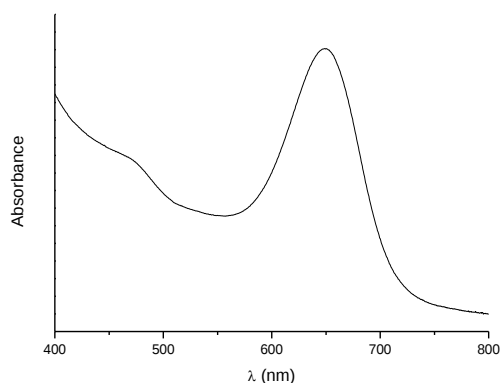
Σχήμα 45. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OMe)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(OMe)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 46. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OEt)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(OEt)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



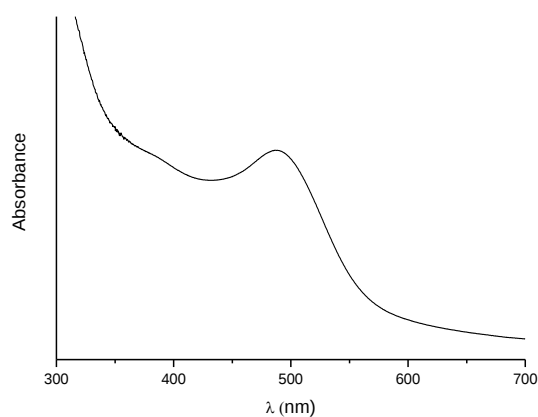
Σχήμα 47. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(O^iPr)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(O^iPr)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



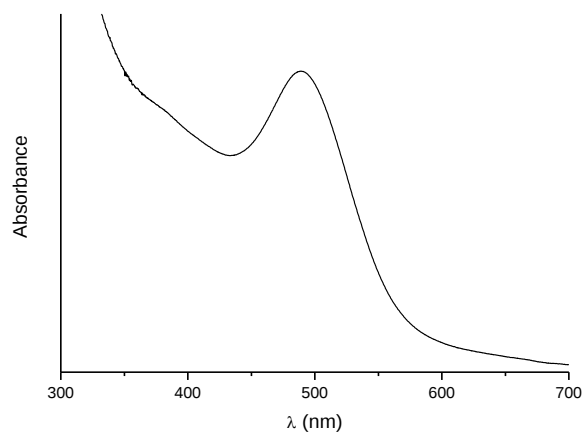
Σχήμα 48. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου [(*cis*-dppen)Rh(μ -S) $_2$ Mo(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ Mo(μ -S) $_2$ Rh(*cis*-dppen)] σε διχλωρομεθάνιο.

Πίνακας 16. Κύρια ταινία των ηλεκτρονικών φασμάτων απορρόφησης των συμπλόκων του τύπου L $_2$ Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ RhL $_2$ (διαλύτης CH $_2$ Cl $_2$).

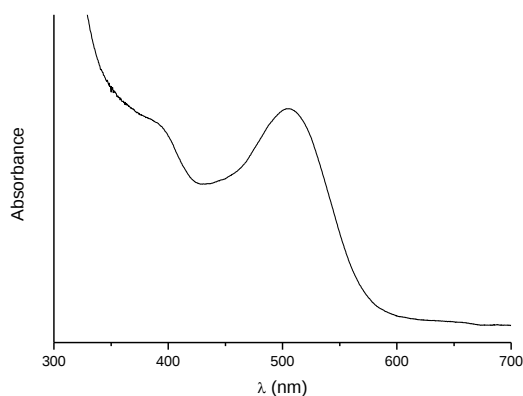
Σύμπλοκο	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$
[P(OPh) $_3$] $_2$ Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Rh[P(OPh) $_3$] $_2$	487	20500
[P(O- <i>o</i> -Tol) $_3$] $_2$ Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Rh[P(O- <i>o</i> -Tol) $_3$] $_2$	489	20400
[P(OMe) $_3$] $_2$ Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Rh[P(OMe) $_3$] $_2$	506	19750
[P(OEt) $_3$] $_2$ Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Rh[P(OEt) $_3$] $_2$	511	19500
[P(O i Pr) $_3$] $_2$ Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Rh[P(O i Pr) $_3$] $_2$	513	19400
[(<i>cis</i> -dppen)Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Rh(<i>cis</i> -dppen)]	510	19600



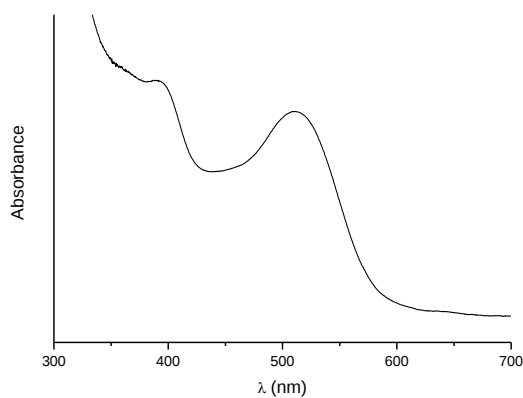
Σχήμα 49. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου [P(OPh) $_3$] $_2$ Rh(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Ni(μ -S) $_2$ W(μ -S) $_2$ Rh[P(OPh) $_3$] $_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



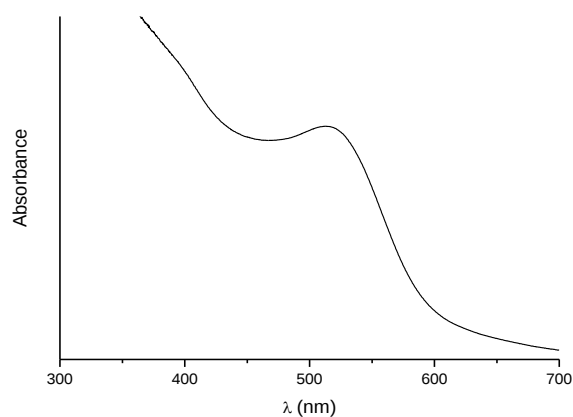
Σχήμα 50. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(O\text{-}o\text{-Tol})_3]_2Rh(\mu\text{-}S)_2W(\mu\text{-}S)_2Ni(\mu\text{-}S)_2W(\mu\text{-}S)_2Rh[P(O\text{-}o\text{-Tol})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



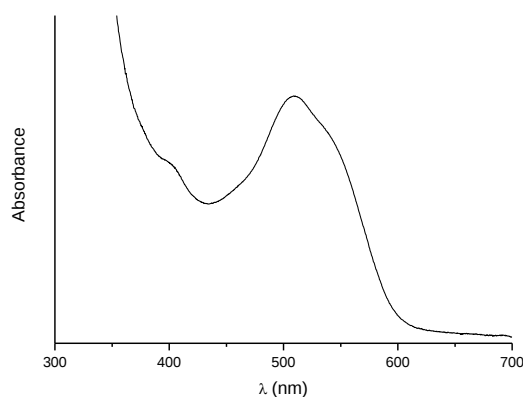
Σχήμα 51. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OMe)_3]_2Rh(\mu\text{-}S)_2W(\mu\text{-}S)_2Ni(\mu\text{-}S)_2W(\mu\text{-}S)_2Rh[P(OMe)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 52. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OEt)_3]_2Rh(\mu\text{-}S)_2W(\mu\text{-}S)_2Ni(\mu\text{-}S)_2W(\mu\text{-}S)_2Rh[P(OEt)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 53. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[P(OiPr)_3]_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh[P(OiPr)_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο.



Σχήμα 54. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(cis-dppen)]$ σε διχλωρομεθάνιο.

- Παρατηρήσεις σχετικά με τα φάσματα UV-vis των $RhMCu$ και $RhMNiMRh$ ($M = Mo, W$)

Πρέπει να επισημανθεί ότι η σταθερότητα των μη απαερωμένων διαλυμάτων των συμπλόκων $RhMCu$ ($M = Mo, W$) ήταν περιορισμένη. Η μεγαλύτερη σταθερότητά τους παρατηρήθηκε σε διαλύτη βουτυρονιτρίλιο. Επίσης, σε διαλύματα αυτών σε διχλωρομεθάνιο, παρατηρήθηκε μία μη αναμενόμενη αποσύνθεση των συμπλόκων και ο σχηματισμός των αντίστοιχων τριμεταλλικών συμπλόκων $RhMRh$ ($M = Mo, W$). Από ένα τέτοιο διάλυμα προέκυψαν τυχαίως μονοκρύσταλλοι του συμπλόκου $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$

και κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της δομής του με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (Υποενότητα 7.5.3).

Στα αντίστοιχα ηλεκτρονικά φάσματα των $RhMNiMRh$ χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το διχλωρομεθάνιο, αφού τα σύμπλοκα αυτά είναι αδιάλυτα σε ακετονιτρίλιο και μερικώς διαλυτά σε ακετόνη.

Κάνοντας μια σύγκριση μεταξύ των λ_{max} της κύριας ταινίας των φασμάτων UV-vis ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων $RhMNiMRh$ ($M = Mo, W$) και των τριμεταλλικών συμπλόκων $RhMRh$, παρατηρήσαμε ότι εμφανίζουν την κύρια ταινία τους σε πολύ κοντινά μήκη κύματος. Για παράδειγμα, το $[P(OPh)_3]_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh[P(OPh)_3]_2$ εμφανίζει την κύρια ταινία του στα 603 nm και είναι πράσινου χρώματος, όπως και το αντίστοιχο τριμεταλλικό σύμπλοκο $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$, το οποίο, όμως, είναι μπλε χρώματος. [55,64] Επομένως, δεν μπορούμε να εξάγουμε σαφές συμπέρασμα από τα φάσματα UV-vis για τον σχηματισμό της πενταμεταλλικής δομής. Όπως θα αναφέρουμε παρακάτω, τα φάσματα ^{31}P NMR, αλλά και οι TDDFT θεωρητικοί υπολογισμοί λύνουν, μερικώς, αυτό το πρόβλημα.

Τέλος, όλα τα ετεροπενταμεταλλικά σύμπλοκα $RhMNiMRh$ παρουσίασαν σε διάλυμα μεγαλύτερη σταθερότητα από τα ετεροτριμεταλλικά $RhMCu$. Επίσης, όλα τα σύμπλοκα με βολφράμιο ήταν εξαιρετικά σταθερότερα από τα αντίστοιχα με το μολυβδαίνιο.

7.3 Φασματοσκοπία ^{31}P NMR

7.3.1 Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα $RhMCu$ ($M = Mo, W$)

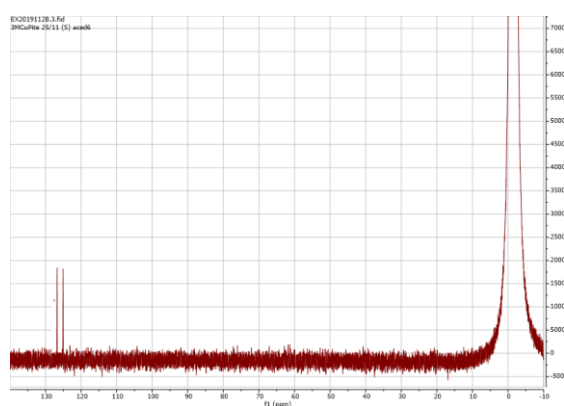
Τα φάσματα ^{31}P NMR των συμπλόκων αποτελούνται από μια διπλή (d) χαρακτηριστική της ισοδυναμίας των πυρήνων φωσφόρου σε διάλυμα. Στους Πίνακες 17 και 18 συνοψίζονται τα ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα τα φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $RhMCu$ ($M =$

Mo, W) με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου, που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία (Σχήματα 55 έως 66).

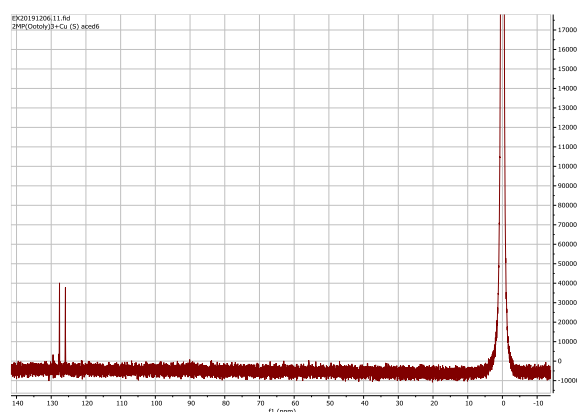
Πίνακας 17. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροτριμεταλλικών, με χαλκό, συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης: ακετόνη- d^6).

Σύμπλοκο	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm}^a$	$^1J_{\text{Rh-P}}/\text{Hz}$
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	127,48	-2,35	275,22
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	126,75	-6,13	277,16
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	145,85	4,38	252,12
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	140,50	1,52	250,30
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	138,07	-1,72	253,16
$(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	81,63	103,51	161,22

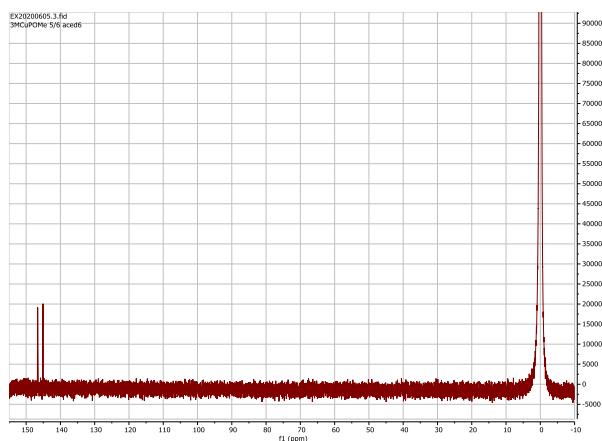
$a. \Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{συμπλόκου}} - \delta(\text{P})_{\text{ελεύτερου υποκαταστάτη}}.$



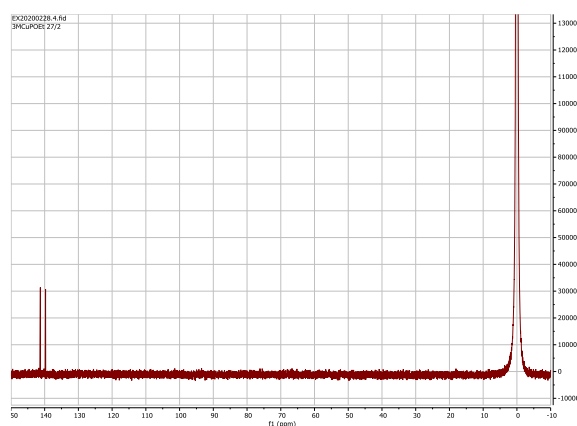
Σχήμα 55. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



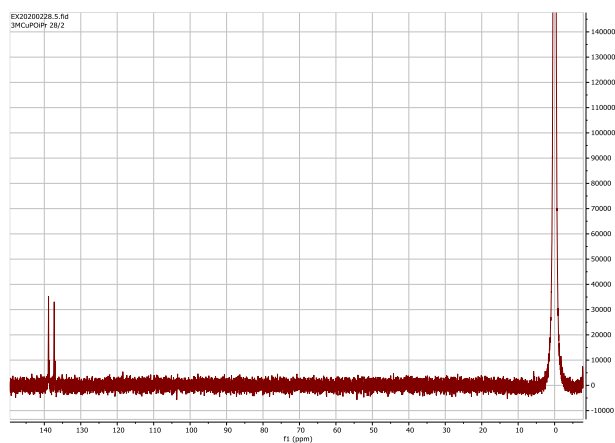
Σχήμα 56. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



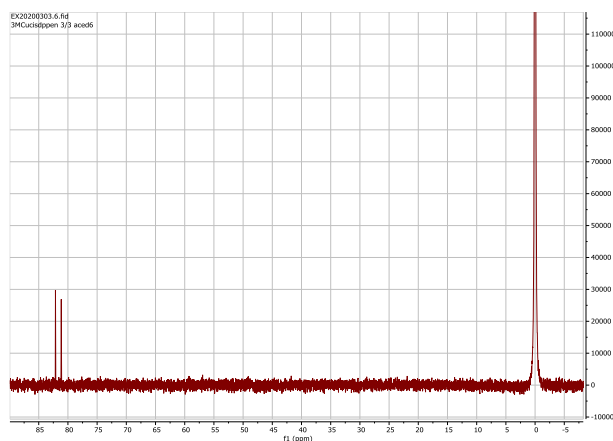
Σχήμα 57. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 58. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 59. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .

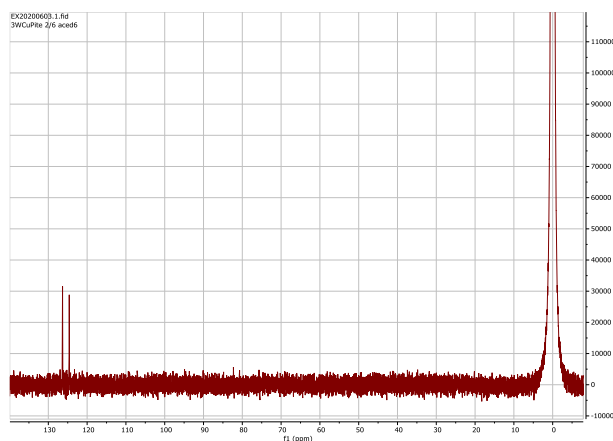


Σχήμα 60. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .

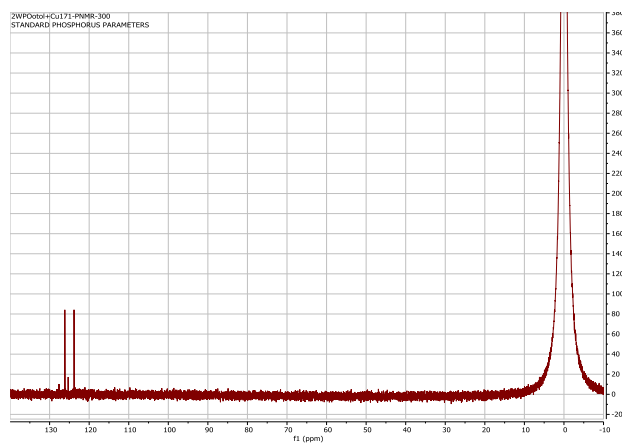
Πίνακας 18. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροτριμεταλλικών, με χαλκό, συμπλόκων του τύπου $(\text{NEt}_4)[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ (διαλύτης: ακετόνη- d^6).

Σύμπλοκο	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm}^a$	$^1J_{\text{Rh-P}}/\text{Hz}$
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	125,48	-4,35	280,70
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}-\text{o-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	124,98	-7,91	282,66
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	145,49	4,02	257,96
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	140,20	1,22	256,23
$(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	139,03	-0,76	257,98
$(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$	81,10	102,98	165,17

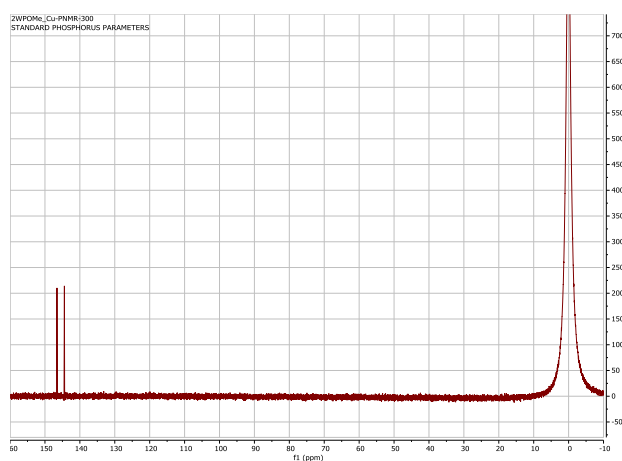
α. $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})$ συμπλόκου - $\delta(\text{P})$ ελεύθερου υποκαταστάτη.



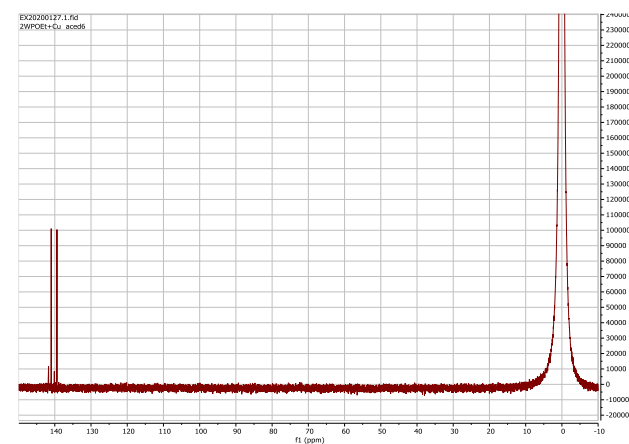
Σχήμα 61. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



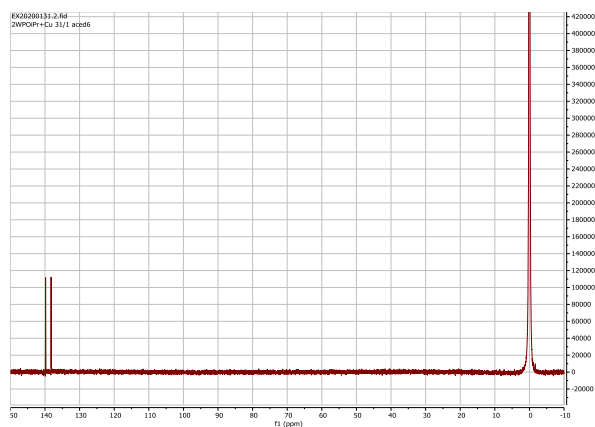
Σχήμα 62. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



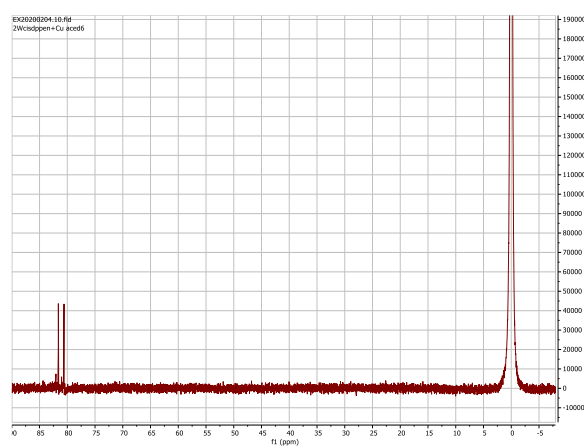
Σχήμα 63. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 64. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 65. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 66. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ σε ακετόνη- d^6 .

7.3.2 Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhMNiMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

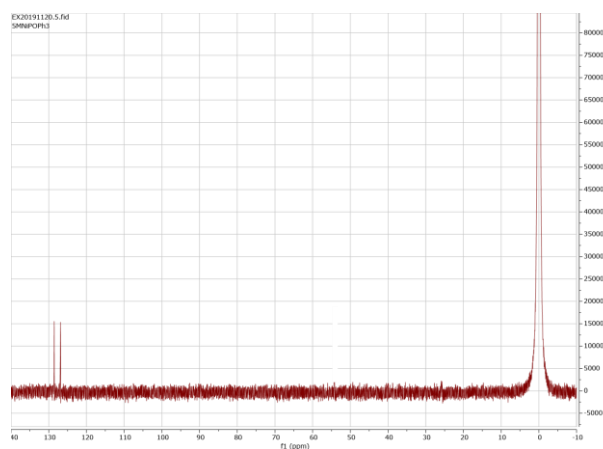
Τα φάσματα ^{31}P NMR των συμπλόκων αποτελούνται από μια διπλή (d) χαρακτηριστική της ισοδυναμίας των πυρήνων φωσφόρου στο διάλυμα.

Στους Πίνακες 19 και 20 συνοψίζονται τα ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα τα φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων RhMNiMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) με υποκαταστάτες τρισθενούς φωσφόρου, που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία (Σχήματα 67 έως 78).

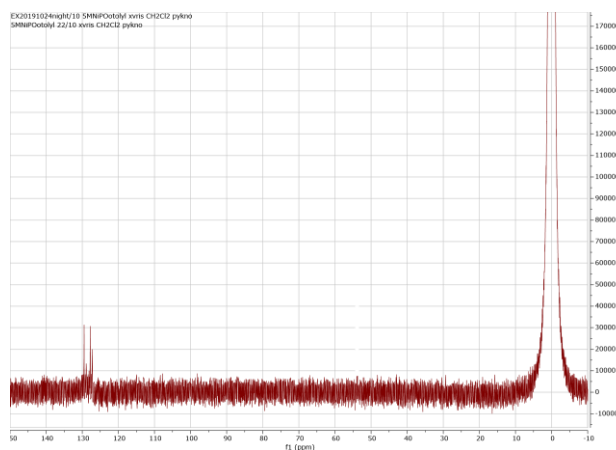
Πίνακας 19. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροπενταμεταλλικών, με νικέλιο, συμπλόκων του τύπου $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2]$ (διαλύτης: διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6).

Σύμπλοκο	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm}^a$	$^1J_{\text{Rh-P}}/\text{Hz}$
$[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	127,84	-1,99	273,13
$[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$	127,86	-5,03	275,91
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	144,9	3,43	251,67
$[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$	139,7	0,72	249,53
$[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$	136,86	-2,93	251,53
$[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cis-dppen})]$	81,45	103,33	160,98

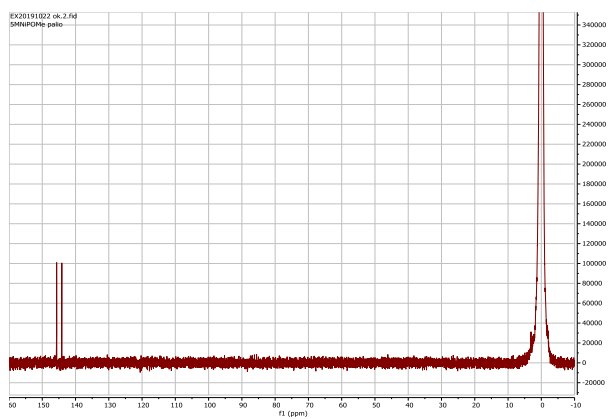
$a. \Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{συμπλόκου}} - \delta(\text{P})_{\text{ελεύθερου υποκαπαστάτη}}.$



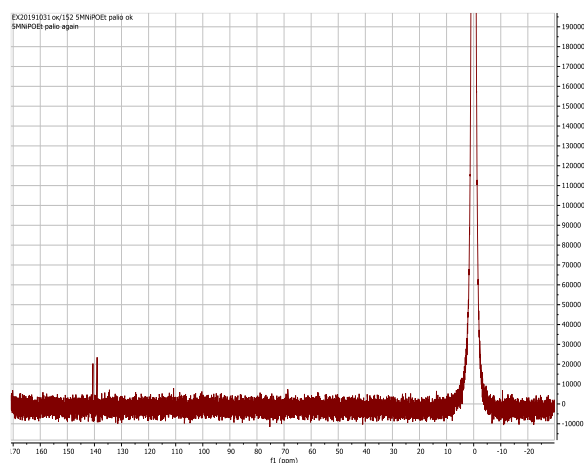
Σχήμα 67. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



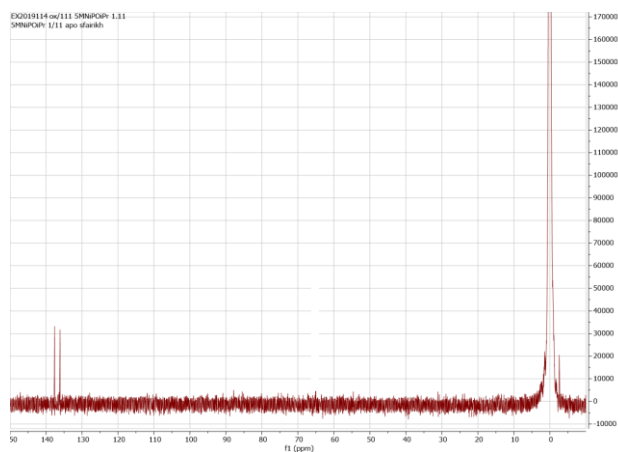
Σχήμα 68. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



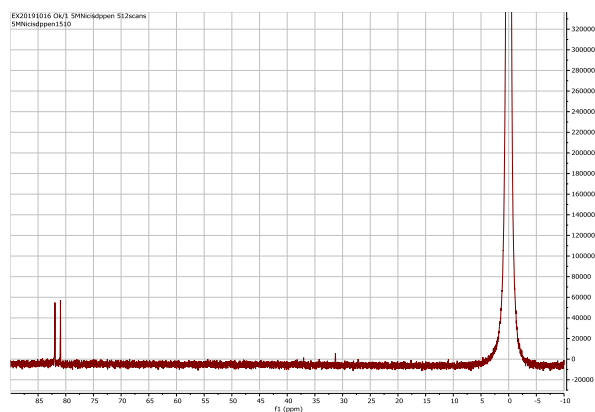
Σχήμα 69. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 70. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 71. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .

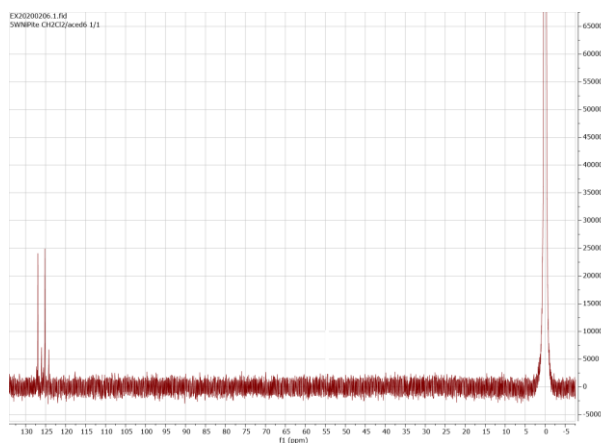


Σχήμα 72. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cis-dppen})]$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .

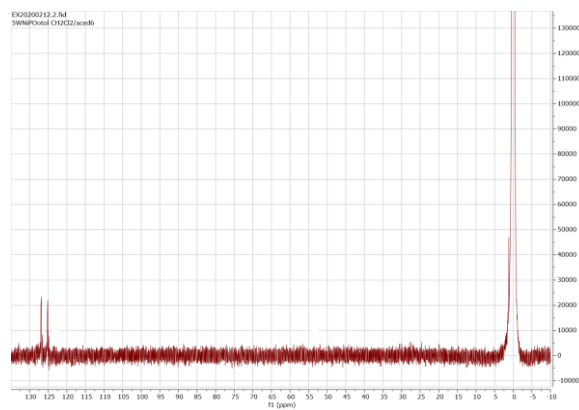
Πίνακας 20. ^{31}P NMR φασματοσκοπικά δεδομένα των ετεροπενταμεταλλικών, με νικέλιο, συμπλόκων του τύπου $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2]$ (διαλύτης: διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6).

Σύμπλοκο	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$	$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm}^a$	$^1J_{\text{Rh-P}}/\text{Hz}$
$[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	126,06	-3,77	278,76
$[\text{P}(\text{O-o-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O-o-Tol})_3]_2$	125,66	-7,22	279,88
$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	144,51	3,04	257,92
$[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$	139,66	0,68	256,12
$[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$	137,45	-2,32	257,47
$[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cis-dppen})]$	80,72	102,60	164,62

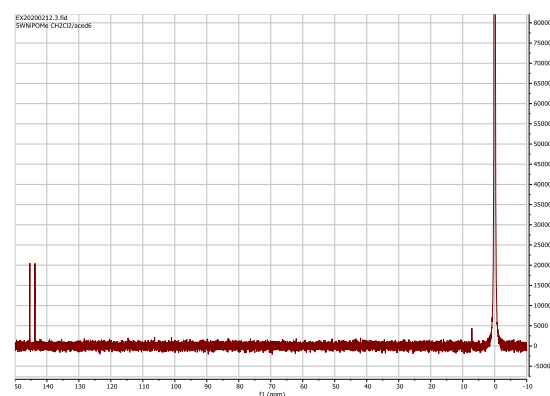
α. $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{συμπλόκου}} - \delta(\text{P})_{\text{ελεύτερου υποκαταστάτη}}.$



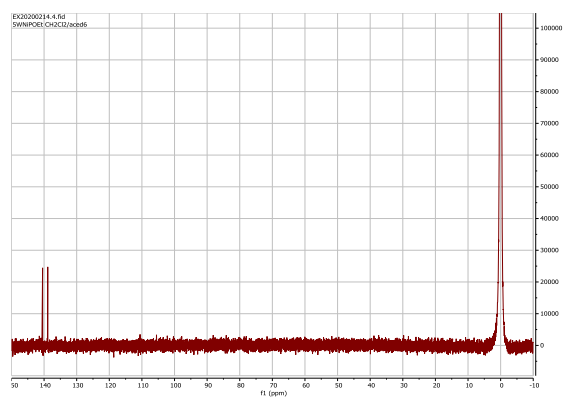
Σχήμα 73. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



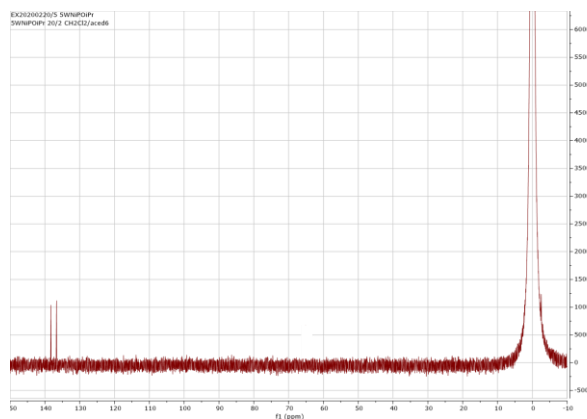
Σχήμα 74. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



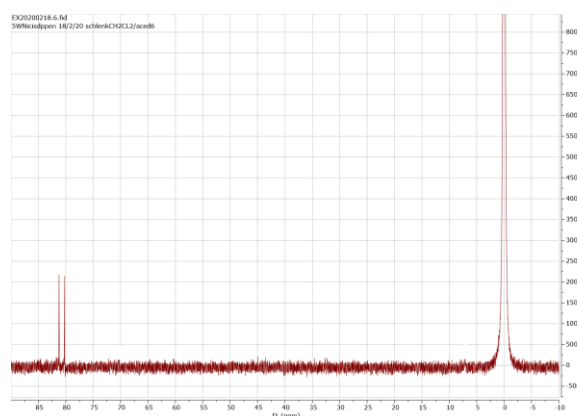
Σχήμα 75. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 76. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 77. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .



Σχήμα 78. Φάσμα ^{31}P NMR του συμπλόκου $[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{cis-dppen})]$ σε διχλωρομεθάνιο/ακετόνη- d^6 .

- Παρατηρήσεις σχετικά με τα φάσματα ^{31}P NMR των RhMCu και RhMNiMRh ($M = \text{Mo}, \text{W}$).

Κατ' αρχήν, πρέπει να σημειωθεί πως, για τα φάσματα ^{31}P NMR όλων των συμπλόκων RhMCu και RhMNiMRh της παρούσας διατριβής, έγινε πολύ προσεκτική μέτρηση των τιμών των παραμέτρων $\delta(\text{P})$, $\Delta\delta(\text{P})$ και $^1\text{J}(\text{Rh-P})$ κάθε νέου συμπλόκου, για το λόγο ότι οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντινές με τις τιμές των αντιστοιχών συμπλόκων RhM και RhMRh .^[55,226,227]

Για την επιβεβαίωση ότι τα μετρούμενα φάσματα των συμπλόκων RhMCu και RhMNiMRh είναι, πράγματι, αυτών και όχι των αντίστοιχων δι- και

τριμεταλλικών (RhM και RhMRh) συμπλόκων, ακολουθήθηκε η ακόλουθη μεθοδολογία:

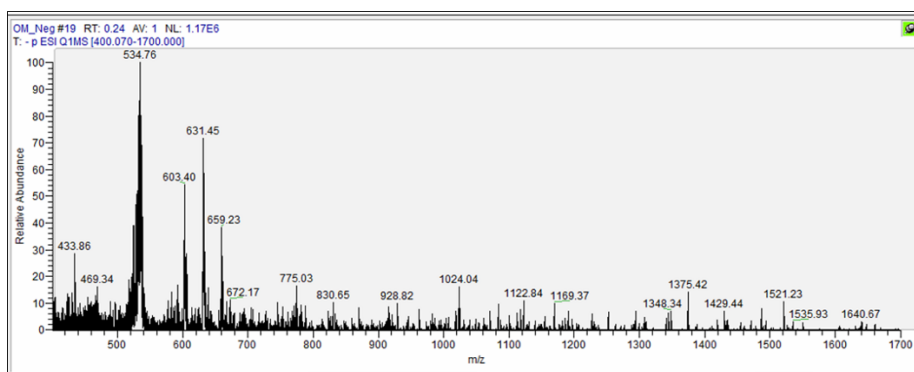
Για κάθε σύμπλοκο, αφού έγινε η μέτρηση του φάσματος ^{31}P NMR, προστέθηκε στην κυψελίδα του δείγματος, μικρή ποσότητα του αντίστοιχου διμεταλλικού συμπλόκου RhM, και μετρήθηκε εκ νέου το φάσμα. Τέλος, προστέθηκε και μικρή ποσότητα του αντίστοιχου τριμεταλλικού συμπλόκου RhMRh και πάλι μετρήθηκε το φάσμα. Η εμφάνιση τριών διαφορετικών διπλών βοήθησε στην, άνευ αμφιβολίας, επιβεβαίωση των παραμέτρων ^{31}P NMR, που αναφέρονται στους Πίνακες 17 έως 20.

7.4 Μετρήσεις ESI-MS

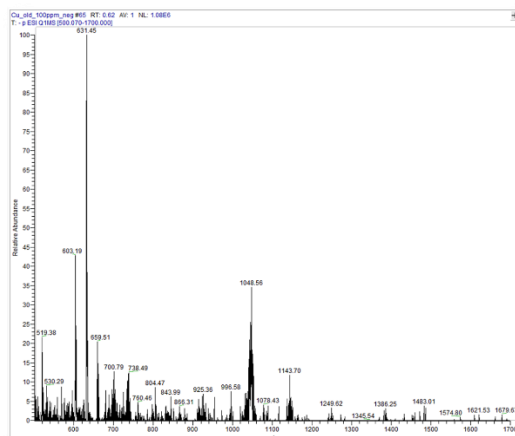
Μετρήθηκαν τα φάσματα μάζας ESI-MS των ετεροτριμεταλλικών ανιοντικών συμπλόκων του τύπου $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) σε διαλύματα των αντίστοιχων ιονικών ενώσεων με NEt_4^+ σε ακετονιτρίλιο (Σχήματα 79 έως 92). Στους Πίνακες 21 και 22 συνοψίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Βρέθηκε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών Mr. Στις περιπτώσεις των συμπλόκων $[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ και $[(\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) παρατηρήθηκε ότι αποσπάται σχετικά εύκολα ο ένας από τους δυο φωσφίτες, όπως φαίνεται στα Σχήματα 79, 80 και 86, 87.

Πίνακας 21. ESI-MS (negative ionization mode) των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (διαλύτης: ακετονιτρίλιο).

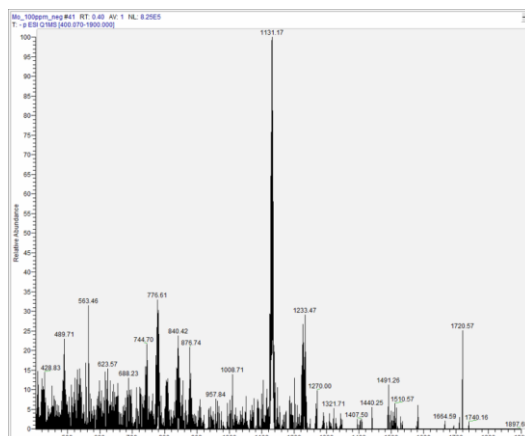
Μοριακός Τύπος	Χημικός τύπος	(m/z) _{υπολ}	(m/z) _{μετρ}
$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhMoS}_4\text{CuCl}$	534,69	534,74
$[(\text{P}(\text{OPh})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{RhMoS}_4\text{CuCl}$	1046,75	1048,56
$[(\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_2\text{RhMoS}_4\text{CuCl}$	1130,84	1131,17
$[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_6\text{P}_2\text{RhMoS}_4\text{CuCl}$	674,65	674,34
$[(\text{P}(\text{OEt})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{RhMoS}_4\text{CuCl}$	758,75	758,41
$[(\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_2\text{RhMoS}_4\text{CuCl}$	842,84	840,35
$[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{RhMoS}_4\text{CuCl}$	822,72	823,92



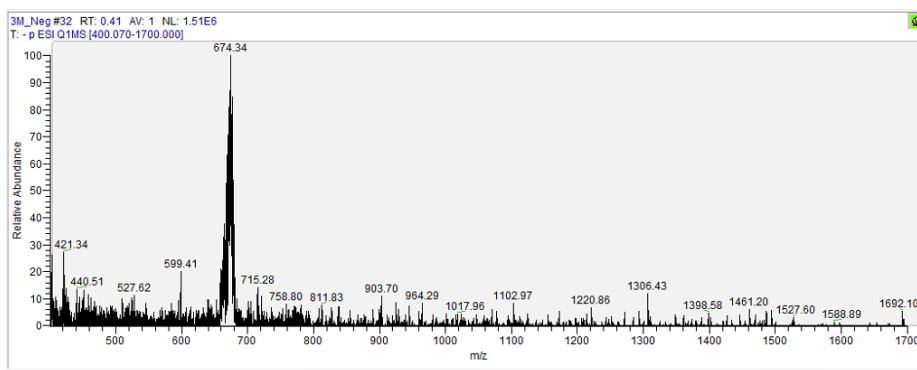
Σχήμα 79. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



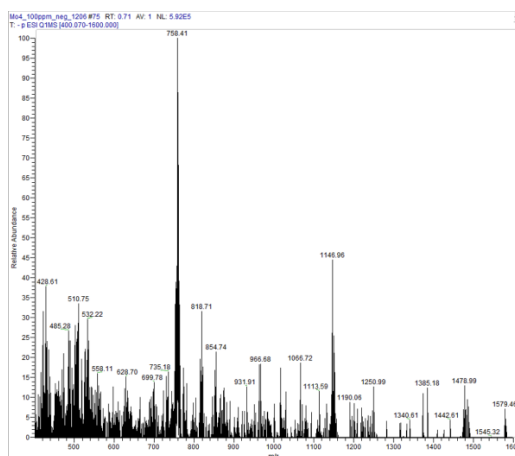
Σχήμα 80. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P(OPh)}_3)\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



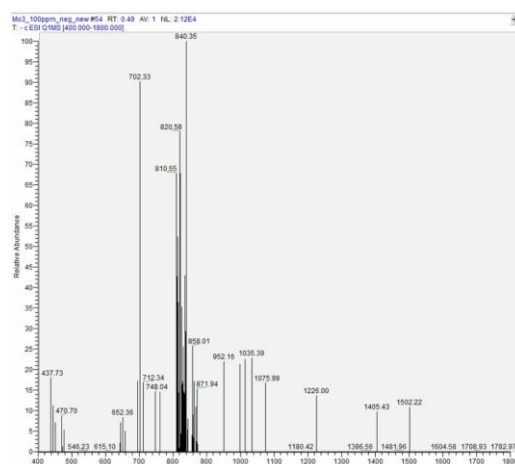
Σχήμα 81. Φάσμα ESI-MS του $[(\text{P(O-o-Tol)}_3)\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



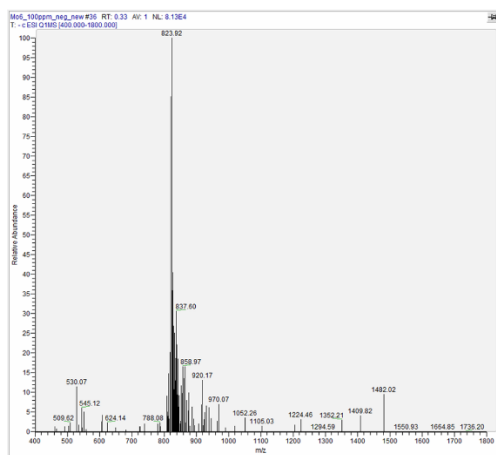
Σχήμα 82. Φάσμα ESI-MS του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 83. Φάσμα ESI-MS του $[(P(OEt)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



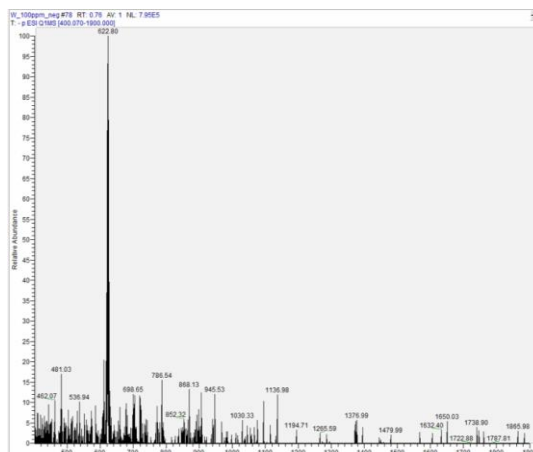
Σχήμα 84. Φάσμα ESI-MS του $[(P(O'Pr)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



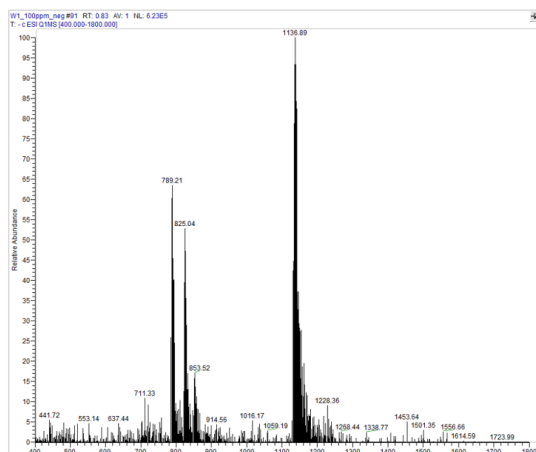
Σχήμα 85. Φάσμα ESI-MS του $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.

Πίνακας 22. ESI-MS (negative ionization mode) των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $[L_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ (διαλύτης: ακετονιτρίλιο).

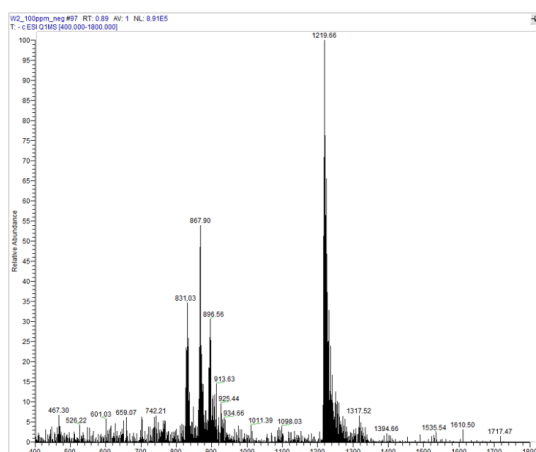
Μοριακός Τύπος	Χημικός Τύπος	$(m/z)_{υπολ}$	$(m/z)_{μετρ}$
$[(COD)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	$C_8H_{12}RhWS_4CuCl$	622,18	622,80
$[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	$C_{36}H_{30}O_6P_2RhWS_4CuCl$	1134,57	1136,89
$[(P(O-o-Tol)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	$C_{42}H_{42}O_6P_2RhWS_4CuCl$	1218,73	1219,66
$[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	$C_6H_{18}O_6P_2RhWS_4CuCl$	762,15	762,73
$[(P(OEt)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	$C_{12}H_{30}O_6P_2RhWS_4CuCl$	846,31	847,19
$[(P(O^iPr)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	$C_{18}H_{42}O_6P_2RhWS_4CuCl$	930,47	929,51
$[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$	$C_{26}H_{22}P_2RhWS_4CuCl$	910,40	911,38



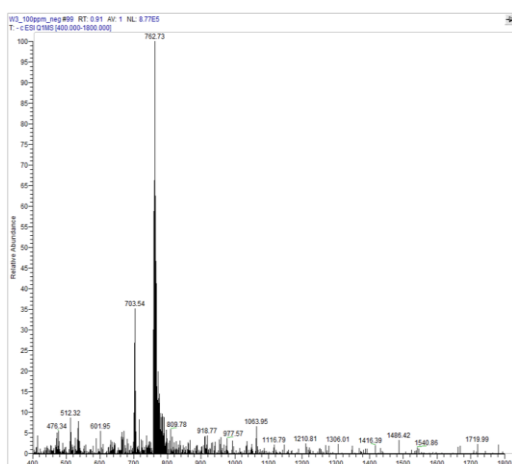
Σχήμα 86. Φάσμα ESI-MS του $[(COD)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



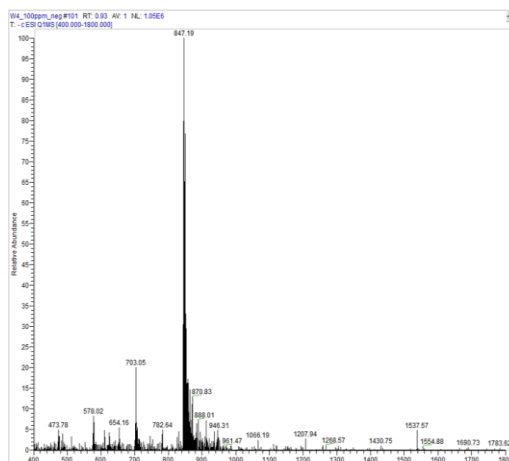
Σχήμα 87. Φάσμα ESI-MS του $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



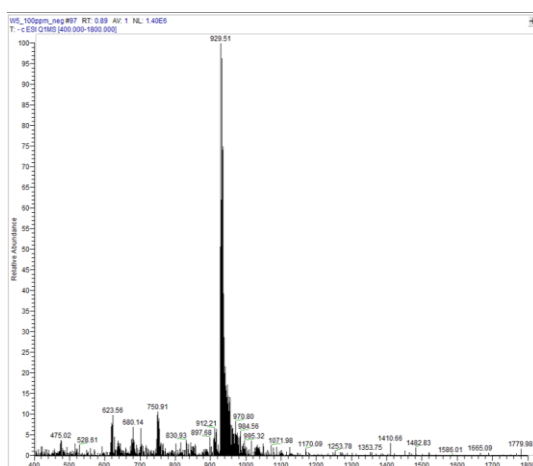
Σχήμα 88. Φάσμα ESI-MS του $[(P(O-o-Tol)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



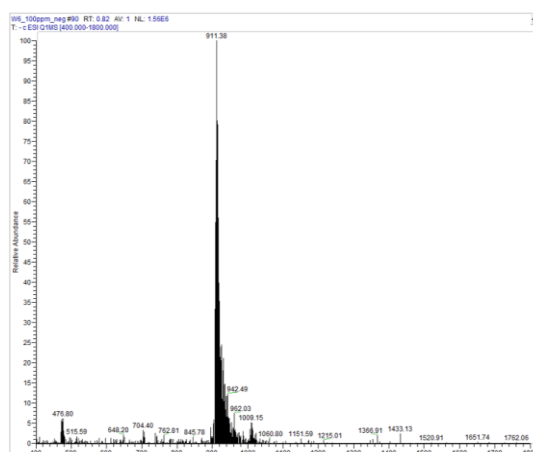
Σχήμα 89. Φάσμα ESI-MS του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 90. Φάσμα ESI-MS του $[(P(OEt)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 91. Φάσμα ESI-MS του $[(P(O'Pr)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.



Σχήμα 92. Φάσμα ESI-MS του $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ σε ακετονιτρίλιο.

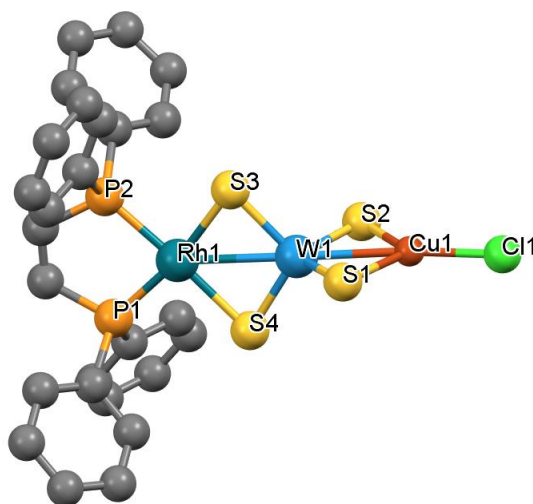
7.5 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

7.5.1 Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Το σύμπλοκο $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]$ παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που έχει περιγραφεί στην Υποενότητα 5.2.2. Με σύστημα κρυστάλλωσης ακετόνη/διαιθυλαιθέρας, προέκυψαν κρύσταλλοι, χρώματος πορτοκαλί, κατάλληλοι για μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ. Η μοριακή δομή του συμπλόκου και η αρίθμηση των ατόμων παρουσιάζεται στο Σχήμα 93. Στον Πίνακα 24 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών.

Πίνακας 23. Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $(\text{NEt}_4)[(\text{cis-dppen})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]\cdot(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Μοριακός τύπος	C37 H48 Cl Cu N O P2 Rh S4 W	
Μοριακό βάρος	1098.69	
Θερμοκρασία	120(2) K	
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	
Ομάδα χώρου	P 21/c	
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a = 13.597(3) Å	α = 90°
	b = 16.025(4) Å	β = 109.307(9)°
	c = 20.511(5) Å	γ = 90°
Όγκος	4217.8(17) Å ³	
Z	4	
d _{calcd}	1.730 Mg/m ³	
Τελικοί τιμές R(I) > 2σ(I)	R1 = 0.0772, wR2 = 0.1994	



Σχήμα 93. Μοριακή δομή του $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.

Πίνακας 24. Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] της δομής $[(cis-dppen)Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$.

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
Rh(1)-P(1)	2.225(3)	P(2)-Rh(1)-P(1)	84.87(11)
Rh(1)-P(2)	2.236(3)	S(3)-Rh(1)-S(4)	99.61(11)
Rh(1)-S(3)	2.318(3)	S(3)-W(1)-S(4)	106.97(10)
Rh(1)-S(4)	2.338(3)	W(1)-S(3)-Rh(1)	76.78(10)
W(1)-S(3)	2.210(3)	W(1)-S(4)-Rh(1)	76.26(9)
W(1)-S(4)	2.215(3)	S(2)-W(1)-S(1)	107.82(11)
W(1)-Rh(1)	2.8131(11)	S(1)-Cu(1)-S(2)	106.91(13)
W(1)-S(1)	2.213(3)	W(1)-S(1)-Cu(1)	72.63(11)
W(1)-S(2)	2.212(3)	W(1)-S(2)-Cu(1)	72.51(10)
Cu(1)-S(1)	2.222(4)	Cl(1)-Cu(1)-S(1)	127.40(14)
Cu(1)-S(2)	2.229(3)	Cl(1)-Cu(1)-S(1)	125.57(14)
W(1)-Cu(1)	2.6268(18)	Cu(1)-W(1)-Rh(1)	175.49(5)
Cu(1)-Cl(1)	2.153(3)	Cl(1)-Cu(1)-W(1)	174.70(11)

Οι αποστάσεις και οι γωνίες του δακτυλίου $Rh(\mu-S)_2W$ είναι συγκρίσιμες με αυτές των συμπλόκων $[\{(\eta^4-COD)Rh\}_2(\mu-WS_4)]$, $[\{P(OEt)_3Rh\}_2(\mu-WS_4)]$ και

$[(P(OiPr)_3)_2Rh]_2(\mu-Ws_4)]$, ενώ του δακτυλίου $W(\mu-S)_2Cu$ είναι συγκρίσιμες με αυτές του $[Cr^*(P(OEt_3))Rh^{III}(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]$. [55,67,228,229]

7.5.2 Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του «RhMoCu mixture»

Συντέθηκε το σύμπλοκο $[(P(OPh)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ (Υποενότητα 5.1.2) και στη συνέχεια, πριν το στάδιο της απομόνωσής του, προστέθηκε επιπλέον ισομοριακή ποσότητα $CuCl$ (0,04 mmol) στο μίγμα της αντίδρασης. Τέλος, έγινε απομόνωση του προϊόντος της σύνθεσης αυτής και το παραγόμενο μωβ στερεό επαναδιαλυτοποιήθηκε σε διαλύτη βουτυρονιτρίλιο. Το διάλυμα του βουτυρονιτρίλιου χρωματίστηκε ιώδες. Μετά από χρονικό διάστημα 3-4 ημερών σχηματίστηκαν ιώδους χρώματος ραβδοειδείς κρύσταλλοι (RhMoCu mixture). Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ, προέκυψε ότι στον κρύσταλλο περιέχεται μίγμα μορίων και συγκεκριμένα:

(α) Σε ποσοστό 12% υπάρχουν τα μόρια $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)CuCl$, όπου ο χαλκός συμπλέκεται, πέραν του χλωρίου, με δύο άτομα θείου και με το μολυβδαίνιο (Σχήμα 94 και Σχήμα 95, Δομή (Α)).

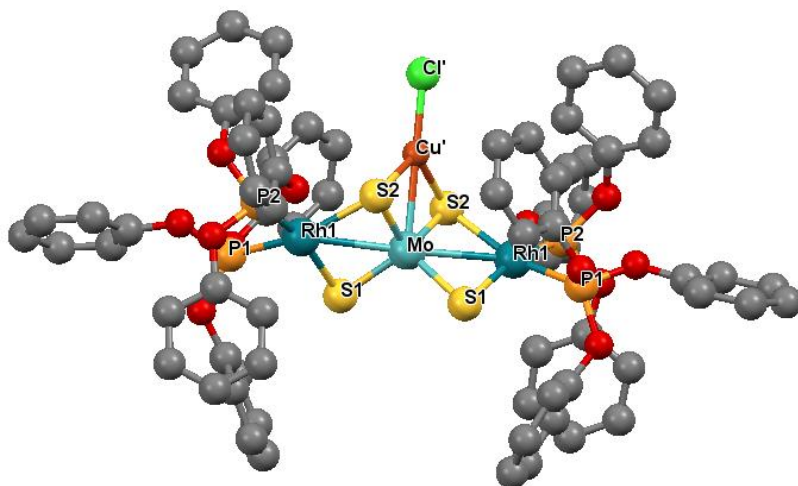
(β) Σε ποσοστό 40% υπάρχουν τα μόρια $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4) \cdot CuCl_2$ (Σχήμα 95, Δομές (Β) και (Γ)).

(γ) Σε ποσοστό 48% υπάρχει το τριμεταλλικό σύμπλοκο $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$. (βλ. Υποενότητα 7.5.4)

Στον Πίνακα 26 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών.

Πίνακας 25. Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του “RhMoCu mixture”.

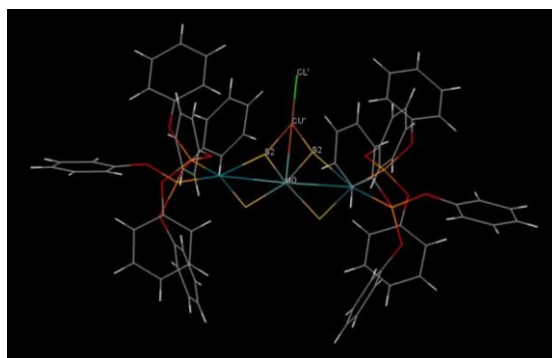
Μοριακός τύπος	C72 H60 Cl0.92 Cu0.52 Mo O12 P4 Rh2 S4	
Μοριακό βάρος	1736.73	
Θερμοκρασία	293(2) K	
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	
Ομάδα χώρου	C2/c	
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a = 23.685(5) Å	α = 90°
	b = 14.1300(19) Å	β = 104.370(13)°
	c = 24.076(3) Å	γ = 90°
Όγκος	7805(2) Å ³	
Z	4	
d _{calcd}	1.736 Mg/m ³	
Τελικοί τιμές R(I)>2σ(I)	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1197	



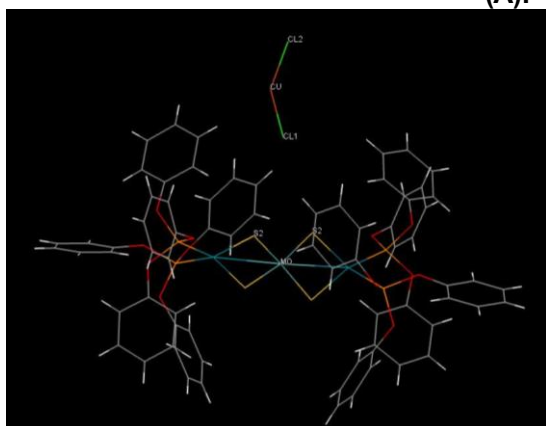
Σχήμα 94. Μοριακή δομή του [(P(OPh)₃)₂Rh]₂(μ-MoS₄)CuCl] σε ποσοστό 12%. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.

Πίνακας 26. Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] της δομής [(P(OPh)₃)₂Rh]₂(μ-MoS₄)CuCl] σε ποσοστό 12%.

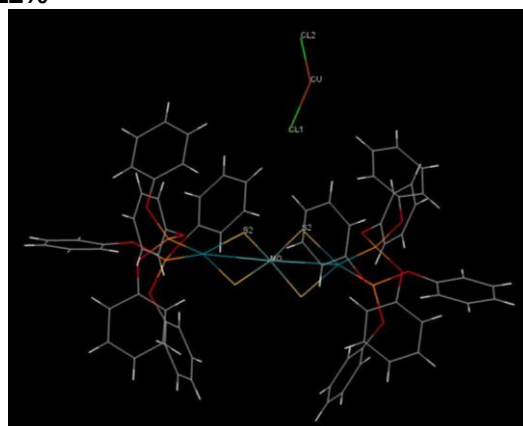
Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
Rh1-P1	2.191	P1-Rh1-P2	91.81
Rh1-P2	2.194	S1-Rh1-S2	98.30
Rh1-S1	2.366	S1-Mo-S2	106.72
Rh1-S2	2.338	Rh1-Mo-Rh1	177.50
Rh1-Mo	2.841	S2-Mo-S2	110.65
Mo-S1	2.204	Rh1-Mo-Cu'	88.75
Mo-S2	2.202	Mo-Cu'-Cl'	180.00
Mo-Cu'	2.511	Mo-S2-Cu'	69.47
Cu'-S2	2.205	S2-Cu'-Cl'	124.79
Cu'-Cl'	2.062	S2-Cu'-S2	110.42



(A): ~12%



(B):~20%



(Γ):~20%

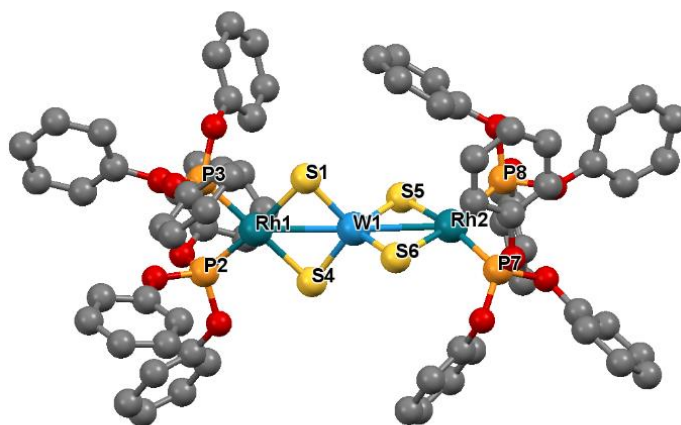
Σχήμα 95. Μορφές και ποσοστά των δομών που λαμβάνουν χώρα στον κρύσταλλο RhMoCu mixture.

7.5.3 Κρυσταλλική Δομή Ακτίνων Χ του $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$

Κατά την παραμονή διαλύματος του συμπλόκου $[P(OPh)_3]_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh[P(OPh)_3]_2$ σε σύστημα κρυστάλλωσης διχλωρομεθανίου /διαιθυλαιθέρα για διάστημα περίπου δύο μηνών (λόγω της πανδημίας του Covid-19), παραλήφθησαν, τυχαίως, μονοκρύσταλλοι του συμπλόκου $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$, κατάλληλοι για μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ. Η μοριακή δομή του συμπλόκου και η αρίθμηση των ατόμων παρουσιάζεται στο Σχήμα 96. Στον Πίνακα 28 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών.

Πίνακας 27. Πειραματικά στοιχεία της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης του συμπλόκου $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$.

Μοριακός τύπος	C ₇₂ H ₆₀ O ₁₂ P ₄ Rh ₂ S ₄ W	
Μοριακό βάρος	1758.99	
Θερμοκρασία	293(2) K	
Κυματαριθμός	1.54178 E	
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	
Ομάδα χώρου	P -1	
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a = 9.963(3) °	α = 82.07(3) °
	b = 11.215(3) °	β = 81.67(3) °
	c = 32.765(11) °	γ = 73.74(2) °
Όγκος	3459.5(18) Å ³	
Z	2	
d _{calcd}	1.689 Mg/m ³	
Τελικοί τιμές R(I)>2σ(I)	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1840	



Σχήμα 96. Μοριακή δομή του $[(P(OPh)_3)_2Rh]_2(\mu-WS_4)$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας της εικόνας.

**Πίνακας 28. Επιλεγμένα μήκη δεσμών [Å] και γωνίες δεσμών [deg] της δομής
[[P(OPh)₃Rh]₂(μ-WS₄)].**

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
Rh(1)-P(2)	2.192	P(2)-Rh(1)-P(3)	89.65
Rh(1)-P(3)	2.190	S(4)-Rh(1)-S(1)	96.73
Rh(2)-P(7)	2.185	Rh(1)-S(1)-W(1)	78.35
Rh(2)-P(8)	2.193	Rh(1)-S(4)-W(1)	78.42
Rh(1)-S(1)	2.354	S(1)-W(1)-S(4)	106.32
Rh(1)-S(4)	2.351	S(5)-W(1)-S(6)	107.20
Rh(2)-S(5)	2.351	W(1)-S(5)-Rh(2)	77.15
Rh(2)-S(6)	2.346	W(1)-S(6)-Rh(2)	77.14
W(1)-S(1)	2.197	S(6)-Rh(2)-S(5)	98.51
W(1)-S(4)	2.197	P(7)-Rh(2)-P(8)	95.75
W(1)-S(5)	2.207	Rh(2)-W(1)-Rh(1)	178.37
W(1)-S(6)	2.213		
W(1)-Rh(1)	2.878		
W(1)-Rh(2)	2.844		

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΗΣ **ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ RhMCu ΚΑΙ** **RhMNiMRh**

Έγιναν θεωρητικοί υπολογισμοί (DFT) των εξής συμπλόκων των τύπων RhMCu και RhMNiMRh:

- $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$
- $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$
- $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$
- $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$
- $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$
- $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$

Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με τη μέθοδο DFT, με χρήση του υπολογιστικού πακέτου προσγραμμάτων Gaussian 16.[230] Στους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το υβριδικό συναρτησιοειδές B97D3.[231] Οι υπολογισμοί έγιναν με τρεις βάσεις, διαφορετικού μεγέθους, διαδοχικά. Η βάση που χρησιμοποιήθηκε είναι το def2-TZVPP του πακέτου προγραμμάτων Turbomole και πραγματοποιήθηκε λήψη από το <https://cosmologic-services.de/basis-sets/basissets.php>.

Η βάση για τα άτομα της πρώτης σειράς είναι από τους Weigend και τους συνεργάτες του[232] και για τα μέταλλα (συμπεριλαμβανομένων των σχετικών βασικών δυνατοτήτων) από τους Weigend και τους συνεργάτες του.[233] Οι δομές ήταν πλήρως βελτιστοποιημένες και στάσιμα σημεία που χαρακτηρίζονται από δεύτερους υπολογισμούς παραγώγων, για να επιβεβαιώσουν ότι είναι αληθινά ελάχιστα. Οι DFT υπολογισμοί ήταν εξαρτημένοι από το χρόνο για τα φάσματα UV-vis και σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτήθηκαν έως και 500 ρίζες για την κάλυψη του ορατού φάσματος.

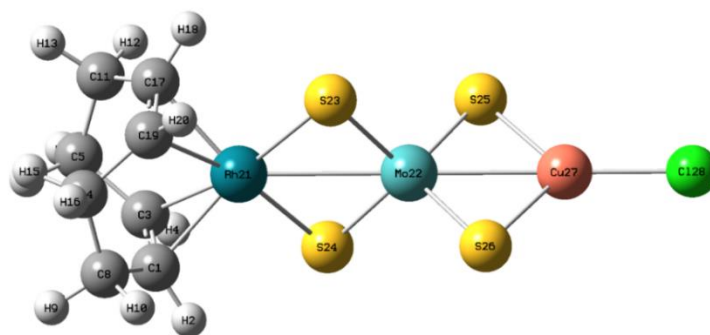
8.1 Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα RhMCu (M = Mo, W)

Τα ετεροτριμεταλλικά σύμπλοκα RhMCu (M=Mo,W) που μελετήθηκαν ήταν αυτά που είχαν ως υποκαταστάτη στο ρόδιο το 1,5-κυκλοοκταδιένιο και τον τριμεθυλοφωσφίτη, δηλαδή τα $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ και $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (M = Mo, W). Κατά τη διαδικασία της βελτιστοποίησης της δομής τους, προέκυψε η σταθερότερη δομή τους. Αναλυτικά:

Στη δομή $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (Σχήμα 97) η σχετική ενέργεια του μορίου υπολογίστηκε στα -4186,16 a.u. ή -113911,35 eV, ενώ για την αντίστοιχη δομή με υποκαταστάτη φωσφόρου, $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (Σχήμα 98), υπολογίστηκε στα -5247,81 a.u. ή -142800,26 eV.

Αντίστοιχα, για το $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (Σχήμα 99) η σχετική ενέργεια του μορίου υπολογίστηκε στα -4185,07 a.u. ή -113881,55 eV, ενώ για το $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (Σχήμα 100), υπολογίστηκε στα -5249,71 a.u. ή -142852,07 eV.

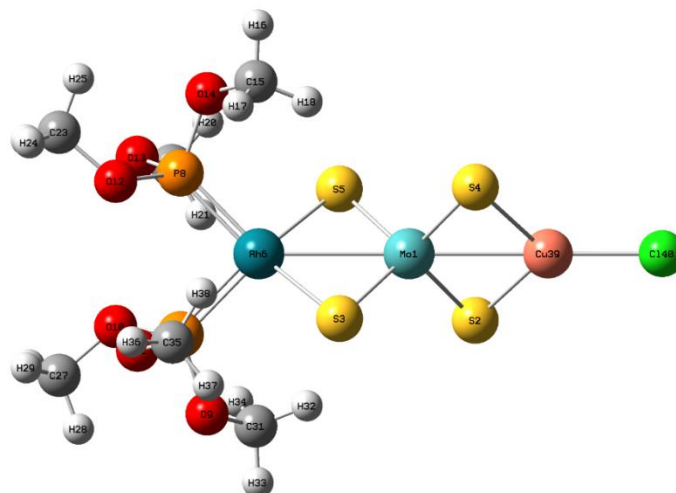
Στους Πίνακες 29 έως 32 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών των σταθερότερων αυτών δομών.



Σχήμα 97. Δομή του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$.

Πίνακας 29. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(COD)Rh(μ -S)₂Mo(μ -S)₂CuCl] (def2-TZVPP).

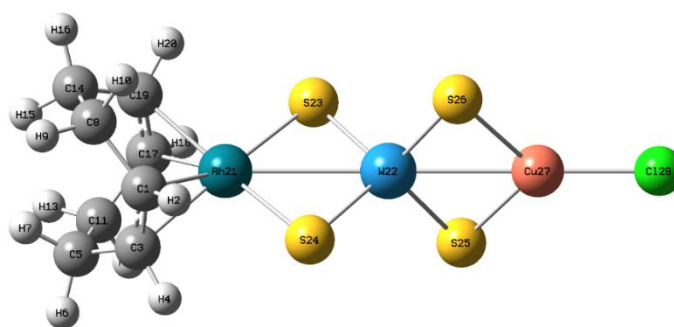
Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
Rh21 - Mo22	2.917	Rh21 - Mo22 - Cu27	179.99
Rh21 - S23	2.346	Mo22 - Cu27 - Cl28	179.99
Rh21 - S24	2.346	S25 - Cu27 - Cl28	127.82
S23 - Mo22	2.236	S26 - Cu27 - Cl28	127.82
S24 - Mo22	2.236	Mo22 - S25 - Cu27	73.08
Mo22 - S25	2.201	Mo22 - S26 - Cu27	73.08
Mo22 - S26	2.201	S25 - Cu27 - S26	104.36
Mo22 - Cu27	2.666	S25 - Mo22 - S26	109.48
S25 - Cu27	2.275	S23 - Mo22 - S24	104.28
S26 - Cu27	2.275	S23 - Rh21 - S24	97.62
Cu27 - Cl28	2.190	Rh21 - S23 - Mo22	79.05
		Rh21 - S24 - Mo22	79.05



Σχήμα 98. Δομή του [(P(OMe)₃)₂Rh(μ -S)₂Mo(μ -S)₂CuCl].

Πίνακας 30. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου [(P(OMe)₃)₂Rh(μ -S)₂Mo(μ -S)₂CuCl] (def2-TZVPP).

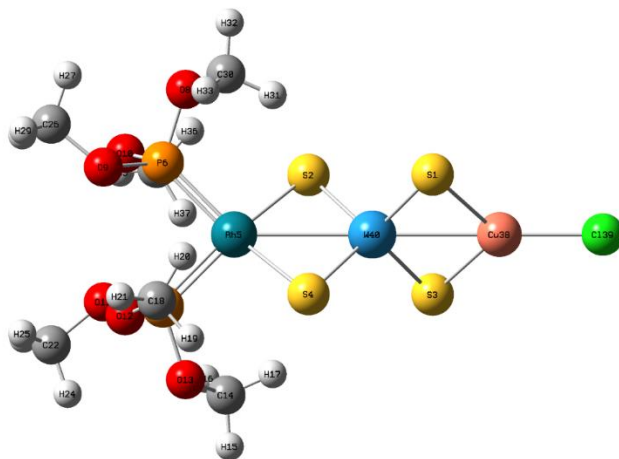
Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
P7 - Rh6	2.174	Rh6 - Mo1 - Cu39	179.99
P8 - Rh6	2.174	Mo1 - Cu39 - Cl40	179.99
Rh6 - S3	2.372	S2 - Cu39 - Cl40	127.81
Rh6 - S5	2.372	S4 - Cu39 - Cl40	127.81
Rh6 - Mo1	2.889	Mo1 - S2 - Cu39	73.03
S3 - Mo1	2.241	Mo1 - S4 - Cu39	73.03
S5 - Mo1	2.241	S2 - Cu39 - S4	104.38
Mo1 - S2	2.204	S2 - Mo1 - S4	109.56
Mo1 - S4	2.204	S3 - Mo1 - S5	106.54
Mo1 - Cu39	2.669	S3 - Rh6 - S5	98.47
S2 - Cu39	2.279	P7 - Rh6 - P8	92.23
S4 - Cu39	2.279	Rh6 - S3 - Mo1	77.49
Cu39 - Cl40	2.192	Rh6 - S5 - Mo1	77.49



Σχήμα 99. Δομή του $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^{\cdot}$.

Πίνακας 31. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^{\cdot}$ (def2-TZVPP).

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
Rh21 - W22	2.945	Rh21 - W22 - Cu27	179.99
Rh21 - S23	2.360	W22 - Cu27 - Cl28	179.99
Rh21 - S24	2.360	S25 - Cu27 - Cl28	128.08
S23 - W22	2.249	S26 - Cu27 - Cl28	128.07
S24 - W22	2.249	W22 - S25 - Cu27	73.42
W22 - S25	2.214	W22 - S26 - Cu27	73.42
W22 - S26	2.214	S25 - Cu27 - S26	103.84
W22 - Cu27	2.696	S25 - W22 - S26	109.31
S25 - Cu27	2.294	S23 - W22 - S24	103.95
S26 - Cu27	2.294	S23 - Rh21 - S24	97.28
Cu27 - Cl28	2.191	Rh21 - S23 - W22	73.38
		Rh21 - S24 - W22	73.38



Σχήμα 100. Δομή του $[(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^{\cdot}$.

**Πίνακας 32. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου
[(P(OMe)₃)₂Rh(μ-S)₂W(μ-S)₂CuCl]⁻ (def2-TZVPP).**

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
P6 - Rh5	2.174	Rh5 - W40 - Cu38	180.00
P7 - Rh5	2.174	W40 - Cu38 - Cl39	180.00
S2 - Rh5	2.393	S1 - Cu38 - Cl39	128.03
S4 - Rh5	2.393	S3 - Cu38 - Cl39	128.03
Rh5 - W40	2.930	W40 - S1 - Cu38	73.34
S2 - W40	2.251	W40 - S3 - Cu38	73.34
S4 - W40	2.251	S1 - Cu38 - S3	103.93
W40 - S1	2.217	S1 - W40 - S3	109.38
W40 - S3	2.217	S2 - W40 - S4	106.15
W40 - Cu38	2.697	S2 - Rh5 - S4	97.50
S1 - Cu38	2.297	P6 - Rh5 - P7	91.98
S3 - Cu38	2.297	Rh5 - S2 - W40	78.17
Cu38 - Cl39	2.192	Rh5 - S4 - W40	78.17

Για τα δύο σύμπλοκα RhMoCu, η απόσταση Rh-Mo βρέθηκε ~2,90 Å, μικρότερη κατά ~0,1 Å από εκείνη της διμεταλλικής δομής (NEt₄)[(COD)Rh(μ-S)₂MoS₂] (2,994 Å) και τις ήδη υπολογισμένες δομές των [L₂Rh(μ-S)₂MoS₂]⁻ (L= CO, P(OMe)₃, P(OEt)₃, P(OⁱPr)₃ και LL= COD). [55,61,234] Αυτό υποδηλώνει ότι, με τη προσθήκη του χαλκού στο διμεταλλικό σύστημα, τα μέταλλα πλησιάζουν αισθητά πιο κοντά το ένα με το άλλο. Επίσης, η απόσταση Mo-Cu βρέθηκε 2,67 Å και η γωνία των δεσμών και των τριών μετάλλων Rh-Mo-Cu είναι 180° (179,99°), όπως επίσης ίδια τιμή έχει και η γωνία των δεσμών Mo-Cu-Cl.

Επιπλέον, ο δακτύλιος Rh(μ-S)₂Mo βρέθηκε να είναι απολύτως επίπεδος (άθροισμα γωνιών = 360°), σε συμφωνία με όλα τα αντίστοιχα διμεταλλικά σύμπλοκα[55], όπως επίσης επίπεδος είναι και δακτύλιος, Mo(μ-S)₂Cu (άθροισμα γωνιών = 360°). Οι δύο αυτοί δακτύλιοι είναι κάθετοι μεταξύ τους (γωνία των επιπέδων των δακτυλίων ~90°).

Το ίδιο συμβαίνει και στα δύο σύμπλοκα RhWCu. Η απόσταση Rh-W βρέθηκε ~2,94 Å, μικρότερη και αυτή κατά ~0,1 Å από εκείνη της διμεταλλικής δομής [(COD)Rh(μ-S)₂WS₂][55] (3,020 Å). Επίσης, η απόσταση W-Cu βρέθηκε 2,69 Å και η γωνία των δεσμών και των τριών μετάλλων Rh-W-Cu είναι 180°, όπως επίσης ίδια τιμή έχει και η γωνία των δεσμών W-Cu-Cl.

Ο δακτύλιος $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}$ βρέθηκε να είναι απολύτως επίπεδος, σε συμφωνία με τις γνωστές δομές των τριμεταλλικών συμπλόκων RhWRh με υποκαταστάτες $\text{COD}[18,235]$, $\text{P}(\text{OEt})_3$ και $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, [55] όπως επίσης επίπεδος είναι και νέος δακτύλιος, $\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Cu}$. Οι δύο αυτοί δακτύλιοι είναι κάθετοι μεταξύ τους (γωνία των επιπέδων των δακτυλίων $\sim 90^\circ$).

Οι διαφορές ενέργειας HOMO-LUMO, καθώς και τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken των μετάλλων παρουσιάζονται στον Πίνακα 33. Συμπερασματικά, με την προσθήκη του χαλκού στα διμεταλλικά σύμπλοκα Rh-M, ο δεσμός Rh-Mo, και Rh-W αντίστοιχα, φαίνεται να μικραίνει, και ο δεσμός Mo-Cu, και W-Cu, είναι κατά μέσο όρο 2,68 Å.

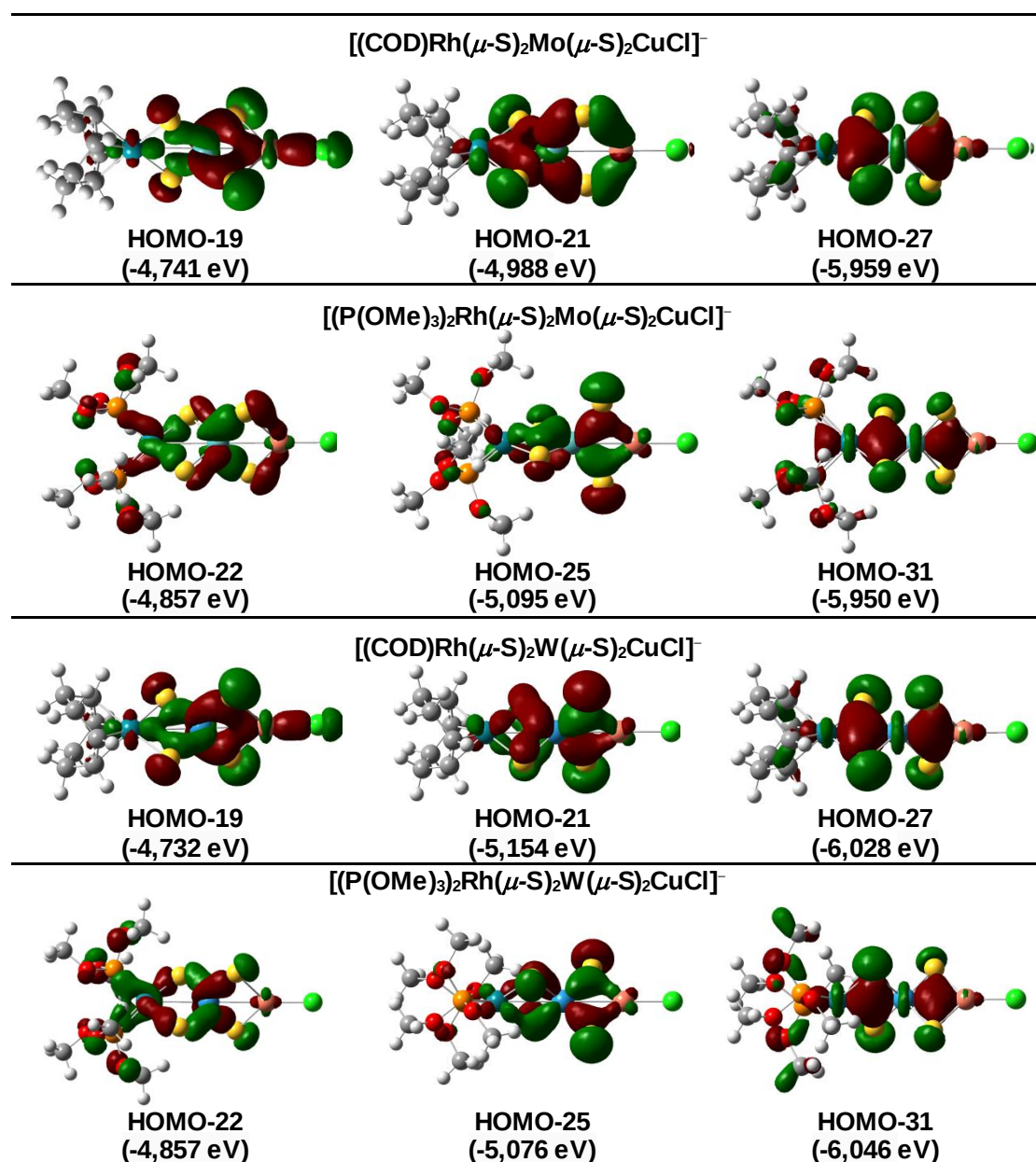
Πίνακας 33. Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των σταθερών δομών ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων RhMCu ($\text{M} = \text{Mo}$ ή W).

Σύμπλοκο	M-Cu (Å)	Rh-M (Å)	ΔE^a (eV)	$Q(\text{Rh})^\beta$ (a.u.)	$Q(\text{M})^\beta$ (a.u.)	$Q(\text{Cu})^\beta$ (a.u.)	$Q(\text{S}_{\text{Rh}})^\beta$ (a.u.)	$Q(\text{S}_{\text{Cu}})^\beta$ (a.u.)
$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	2,666	2,917	-1,59	-0,108	0,859	0,344	-0,439	-0,462
$[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	2,669	2,889	-1,63	-0,280	0,708	0,352	-0,442	-0,481
$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	2,696	2,945	-1,76	-0,237	1,036	0,128	-0,399	-0,394
$[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$	2,697	2,930	-1,76	-0,525	1,024	0,108	-0,403	-0,418

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

Η εξέταση των δεσμικών μοριακών τροχιακών απεκάλυψε την ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού σε όλη την έκταση των τετραμελών δακτυλίων $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}$ και $\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{Cu}$, και, συνεπώς, τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας των μεταλλικών κέντρων. Τα χαμηλότερης ενέργειας δεσμικά μοριακά τροχιακά, δηλαδή τα HOMO-27 για τα σύμπλοκα με COD και τα HOMO-31 για τα σύμπλοκα με $\text{P}(\text{OMe})_3$, απεικονίζουν τα $\text{Rh}\cdots\text{M}\cdots\text{Cu}$ δεσμικά τροχιακά. Τα δεσμικά αυτά μοριακά τροχιακά προκύπτουν από την ανάμιξη των p ατομικών τροχιακών των S με τα $d\delta$ ατομικά τροχιακά των μετάλλων Rh, Mo ή W και Cu. Αυτά τα μοριακά τροχιακά αναπαριστούν ένα δεσμό 7-κέντρων 2-ηλεκτρονίων και περιλαμβάνει δεσμικές αλληλεπιδράσεις Rh-M, Rh-S_{Rh}, M-S_{Rh}, S_{Rh}-S_{Rh}, M-Cu, M-S_{Cu}, Cu-S_{Cu} και S_{Cu}-

S_{Cu} . Τα πλέον χαρακτηριστικά δεσμικά μοριακά τροχιακά παρέχονται στο Σχήμα 101.

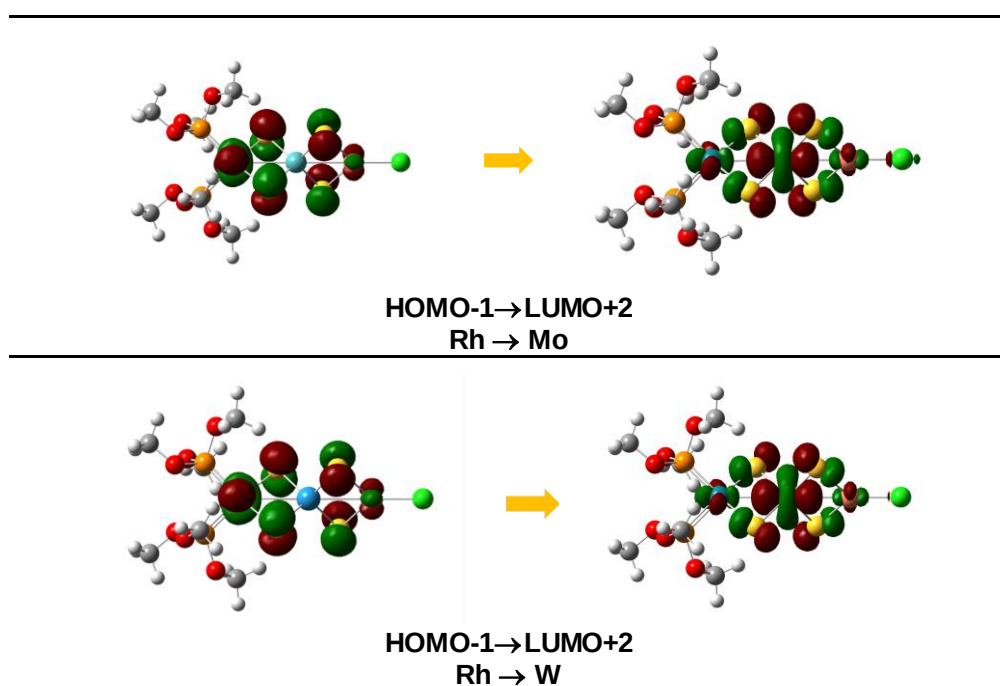


Σχήμα 101. Μερικά δεσμικά χαρακτηριστικά των δακτυλίων $Rh(\mu-S)_2M$ και $M(\mu-S)_2Cu$ των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων $RhMCu$ ($M = Mo, W$) με COD και $P(OMe)_3$.

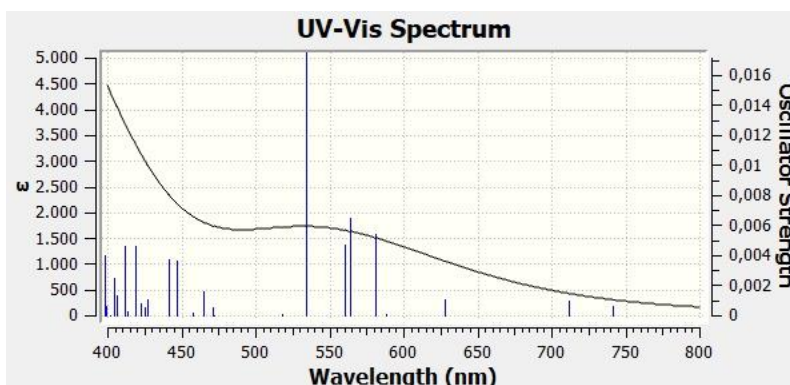
Επίσης, έγινε υπολογισμός των ηλεκτρονικών φασμάτων των ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων ($RhMoCu$ και $RhWCu$) με $P(OMe)_3$, με χρονικώς-εξαρτώμενους υπολογισμούς TDDFT και στην αέρια φάση και σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. Από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι η κύρια ταινία

απορρόφησης στο ορατό αποδίδεται σε μετάπτωση HOMO-1→LUMO+2 (Σχήμα 102), η οποία είναι μία μετάπτωση μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ (M = Mo, W), επιτρεπόμενη από τον Κανόνα του Spin.

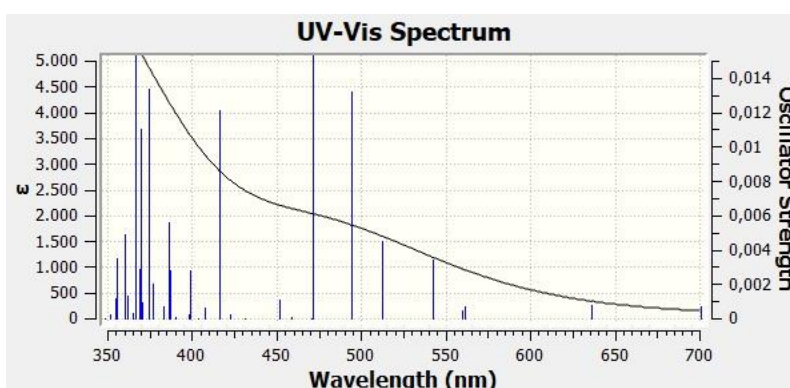
Στα Σχήματα 103 και 104 παρουσιάζονται τα υπολογισμένα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (M = Mo, W). Η κύρια ταινία για το σύμπλοκο RhMoCu, στην αέρια φάση υπολογίστηκε στα 534 nm και σε διαλύτη ακετονιτρίλιο στα 575 nm, και για το σύμπλοκο RhWCu, στην αέρια φάση υπολογίστηκε στα 471 nm και σε διαλύτη ακετονιτρίλιο στα 464 nm. Οι υπολογισμένες αυτές τιμές βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τις πειραματικώς προσδιορισμένες τιμές.



Σχήμα 102. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των συμπλόκων $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (M=Mo, W).



Σχήμα 103. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ από υπολογισμούς TDDFT στην αέρια φάση.



Σχήμα 104. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ από υπολογισμούς TDDFT.

Η μορφή των πειραματικών, σε σύγκριση με αυτή των υπολογισμένων, φασμάτων (Σχήματα 32 vs 103 και 39 vs 104) είναι σε εξαιρετική συμφωνία.

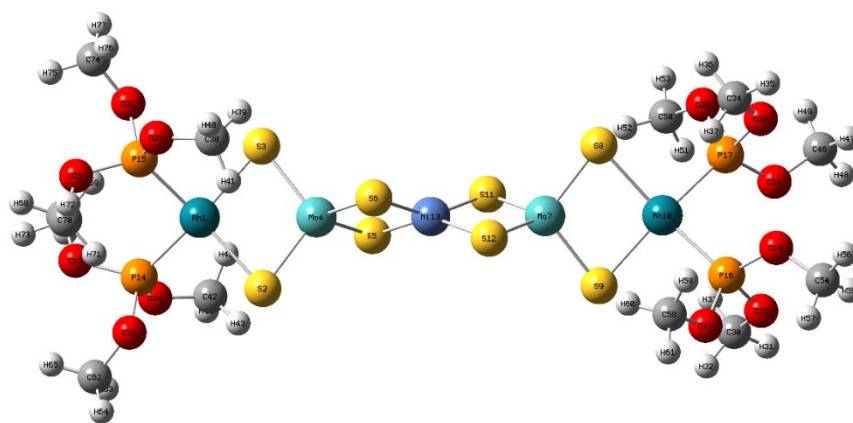
8.2 Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα $RhMNiMRh$ ($M = Mo, W$)

Τα ετεροπενταμεταλλικά σύμπλοκα $RhMNiMRh$ ($M = Mo, W$) που μελετήθηκαν ήταν με υποκαταστάτη στο ρόδιο τον τριμεθυλοφωσφίτη, δηλαδή τα $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ και $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$. Κατά τη διαδικασία της

βελτιστοποίησης της δομής τους, προέκυψε η σταθερότερη δομή τους. Αναλυτικά:

Στη δομή $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ (Σχήμα 105) η σχετική ενέργεια του μορίου υπολογίστηκε στα -7801,21 a.u ή -212281,90 eV, ενώ για την αντίστοιχη, με βολφράμιο, δομή $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ (Σχήμα 106), υπολογίστηκε στα -7799.21 a.u ή -212227,48 eV.

Στους Πίνακες 34 και 35 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών των σταθερότερων αυτών δομών.

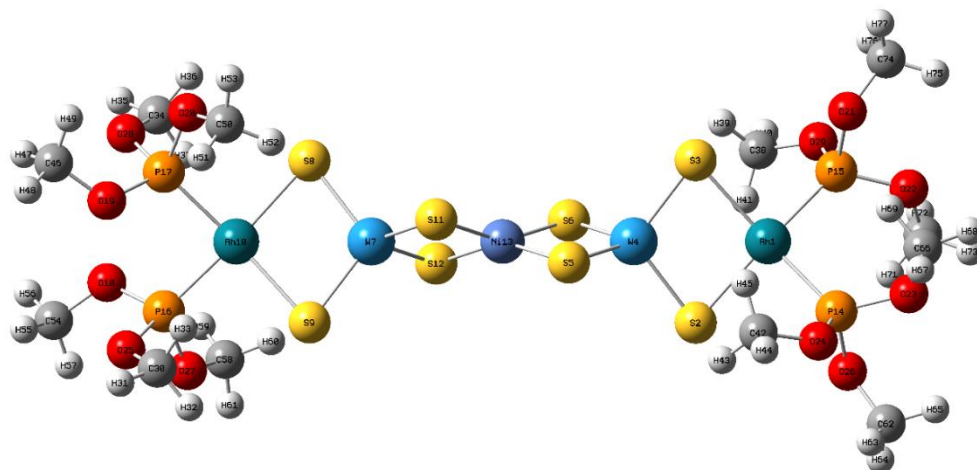


Σχήμα 105. Δομή του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$.

Πίνακας 34. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ (def2-TZVPP).

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
1Rh - 14P	2,194	1Rh - 4Mo - 13Ni	179,99
1Rh - 15P	2,194	4Mo - 13Ni - 7Mo	179,99
1Rh - 4Mo	2,828	13Ni - 7Mo - 10Rh	179,99
1Rh - 2S	2,344	14P - 1Rh - 4Mo	131,73
1Rh - 3S	2,344	15P - 1Rh - 4Mo	131,72
2S - 4Mo	2,218	2S - 1Rh - 3S	99,46
3S - 4Mo	2,218	1Rh - 2S - 4Mo	76,55
4Mo - 5S	2,212	1Rh - 3S - 4Mo	76,55
4Mo - 6S	2,212	2S - 4Mo - 3S	107,43
4Mo - 13Ni	2,766	5S - 4Mo - 6S	103,43
5S - 13Ni	2,228	5S - 13Ni - 6S	102,42
6S - 13Ni	2,228	11S - 13Ni - 12S	102,47
13Ni - 11S	2,226	4Mo - 5S - 13Ni	77,07
13Ni - 12S	2,226	4Mo - 6S - 13Ni	77,07
13Ni - 7Mo	2,766	13Ni - 11S - 7Mo	77,09
11S - 7Mo	2,213	13Ni - 12S - 7Mo	77,09
12S - 7Mo	2,213	12S - 13Ni - 5S	154,40
7Mo - 8S	2,215	11S - 13Ni - 6S	154,40
7Mo - 9S	2,215	11S - 7Mo - 12S	103,35

7Mo - 10Rh	2,841	8S - 7Mo - 9S	107,63
8S - 10Rh	2,355	10Rh - 8S - 7Mo	76,82
9S - 10Rh	2,355	10Rh - 9S - 7Mo	76,82
10Rh - 17P	2,191	8S - 10Rh - 9S	98,73
10Rh - 16P	2,191	16P - 10Rh - 17P	90,68



Σχήμα 106. Δομή του $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$.

Πίνακας 35. Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες δεσμών (deg) του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ (def2-TZVPP).

Δεσμοί	Μήκη Δεσμών / Å	Γωνίες Δεσμών	Γωνίες / deg
1Rh - 14P	2,195	1Rh - 4W - 13Ni	179,99
1Rh - 15P	2,195	4W - 13Ni - 7W	179,99
1Rh - 4W	2,862	13Ni - 7W - 10Rh	179,99
1Rh - 2S	2,367	14P - 1Rh - 4W	131,70
1Rh - 3S	2,367	15P - 1Rh - 4W	131,69
2S - 4W	2,228	2S - 1Rh - 3S	98,65
3S - 4W	2,228	1Rh - 2S - 4W	77,01
4W - 5S	2,224	1Rh - 3S - 4W	77,01
4W - 6S	2,224	2S - 4W - 3S	107,34
4W - 13Ni	2,801	5S - 4W - 6S	102,90
5S - 13Ni	2,242	5S - 13Ni - 6S	101,75
6S - 13Ni	2,242	11S - 13Ni - 12S	101,77
13Ni - 11S	2,241	4W - 5S - 13Ni	77,66
13Ni - 12S	2,241	4W - 6S - 13Ni	77,67
13Ni - 7W	2,802	13Ni - 11S - 7W	77,72
11S - 7W	2,225	13Ni - 12S - 7W	77,72
12S - 7W	2,225	12S - 13Ni - 5S	102,79
7W - 8S	2,224	11S - 13Ni - 6S	107,44
7W - 9S	2,224	11S - 7W - 12S	77,36
7W - 10Rh	2,879	8S - 7W - 9S	77,36
8S - 10Rh	2,378	10Rh - 8S - 7W	97,83
9S - 10Rh	2,378	10Rh - 9S - 7W	90,48
10Rh - 17P	2,192	8S - 10Rh - 9S	179,99
10Rh - 16P	2,192	16P - 10Rh - 17P	179,99

Για το σύμπλοκο RhMoNiMoRh, η απόσταση και των δύο δεσμών Rh-Mo βρέθηκε ~2,83 Å, ακόμα πιο μικρή, κατά 0,16 Å, από εκείνη της γνωστής διμεταλλικής δομής (NEt₄)[(COD)Rh(μ-S)₂MoS₂] (2,994 Å) και τις ήδη υπολογισμένες δομές των [L₂Rh(μ-S)₂MoS₂] (L= CO, P(OMe)₃, P(OEt)₃, P(OⁱPr)₃ και LL= COD).[55,61,234] Αυτό υποδηλώνει ότι, με τη προσθήκη του νικελίου στο διμεταλλικό σύστημα, το ρόδιο και το μολυβδαίνιο πλησιάζουν αισθητά πιο κοντά το ένα με το άλλο. Επίσης, οι αποστάσεις Mo-Ni βρέθηκαν 2,766 Å, λίγο πιο μικρές από αυτές της πειραματικής τιμής για το [Ni(MoS₄)₂]²⁻ (2,798 Å).[106]

Σε αντίθεση με την τριμεταλλική δομή [Ni(MoS₄)₂]²⁻, στο τμήμα (μ-S)₂Ni(μ-S)₂ του πενταμεταλλικού RhMoNiMoRh η γεωμετρία του νικελίου είναι ελαφρώς παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική. Επιπλέον, οι δακτύλιοι Rh(μ-S)₂Mo βρέθηκε να είναι απολύτως επίπεδοι, όπως επίσης επίπεδοι είναι και οι δύο δακτύλιοι Mo(μ-S)₂Ni.

Το ίδιο συμβαίνει και στο σύμπλοκο RhW₂NiWRh. Η απόσταση Rh-W βρέθηκε ~2,87 Å, μικρότερη και αυτή κατά ~0,16 Å από εκείνη της διμεταλλικής δομής [(COD)Rh(μ-S)₂WS₂][55] (3,020 Å). Επίσης, είναι πολύ κοντά με την απόσταση Rh-W στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (NEt₄)[(*cis*-dppe)Rh(μ-S)₂W(μ-S)₂CuCl] (2,821 Å). Αυτό υποδηλώνει ότι, με τη προσθήκη του νικελίου στο διμεταλλικό σύστημα, το ρόδιο και το βολφράμιο πλησιάζουν αισθητά πιο κοντά το ένα με το άλλο. Επίσης, οι αποστάσεις W-Ni βρέθηκαν 2,80 Å και οι γωνίες Ni-S-W = 77,7° και S-Ni-S = 101,8°, λίγο διαφορετικές από αυτές στην αντίστοιχη τριμεταλλική επίπεδη τετραγωνική δομή [Ni(WS₄)₂]²⁻ (71,3° και 108° αντίστοιχα).[236,237]

Ο δακτύλιος Rh(μ-S)₂W βρέθηκε να είναι απολύτως επίπεδος, σε συμφωνία με τις γνωστές δομές των τριμεταλλικών συμπλόκων RhWRh με υποκαταστάτες COD[18,235], P(OEt)₃ και P(OⁱPr)₃,[55] όπως επίσης επίπεδος είναι και νέος δακτύλιος, W(μ-S)₂Ni.

Επι πλέον, και για τα δύο σύμπλοκα RhM₂NiMRh (M=Mo,W), οι γωνίες των δεσμών και των τριών μετάλλων Rh-M-Ni, αλλά και μεταξύ των ενδιαμέσων μετάλλων M-Ni-M, είναι 180° (179,99°), όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση των συμπλόκων RhMCu (M = Mo, W).

Οι διαφορές ενέργειας HOMO-LUMO, καθώς και τα ηλεκτρικά φορτία Mulliken των μετάλλων παρουσιάζονται στον Πίνακα 36. Συμπερασματικά, με την προσθήκη του νικελίου στα διμεταλλικά σύμπλοκα Rh-M, ο δεσμός Rh-Mo, και Rh-W αντίστοιχα, φαίνεται να μικραίνει, και ο δεσμός Mo-Ni και W-Ni είναι κατά μέσο όρο 2,77 Å.

Πίνακας 36. Επιλεγμένες υπολογισμένες παράμετροι των σταθερών δομών ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων RhMNiMRh (M = Mo ή W).

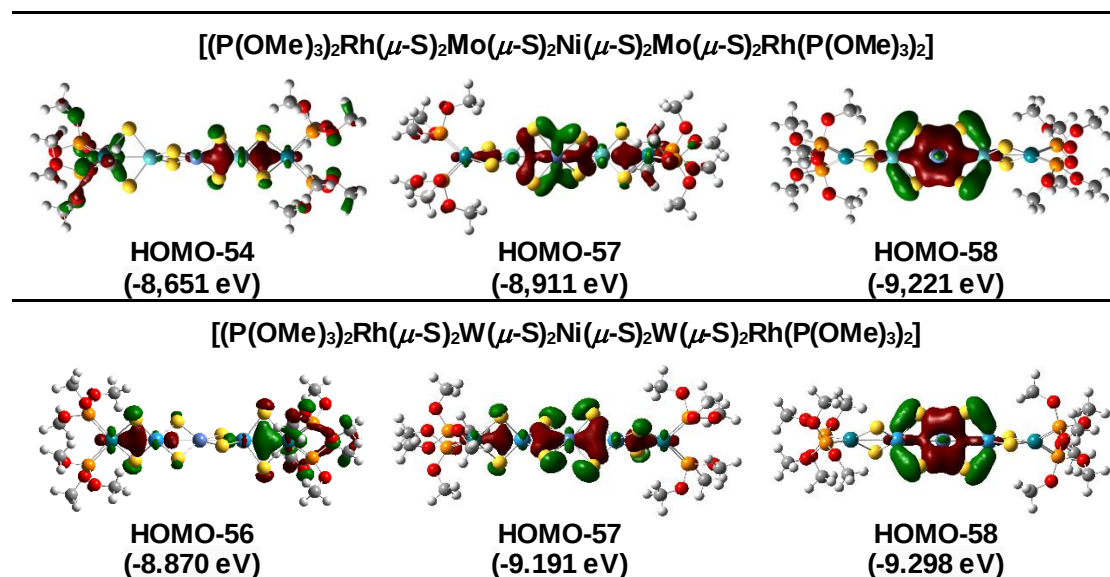
Σύμπλοκο	M-Ni ^α (Å)	Rh-M ^α (Å)	ΔΕ ^β (eV)	Q(Rh) ^{α,γ} (a.u.)	Q(M) ^{α,γ} (a.u.)	Q(Ni) ^γ (a.u.)	Q(S _{Rh}) ^{α,γ} (a.u.)	Q(S _{Ni}) ^{α,γ} (a.u.)
[(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Ni(μ-S) ₂ Mo(μ-S) ₂ Rh(P(OMe) ₃) ₂]	2,766	2,834	-0,99	-0,279	0,546	0,688	-0,355	-0,365
[(P(OMe) ₃) ₂ Rh(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Ni(μ-S) ₂ W(μ-S) ₂ Rh(P(OMe) ₃) ₂]	2,801	2,870	-0,95	-0,483	0,784	0,214	-0,319	-0,283

α. Μέσος όρος των δύο ίδιων απόμων στο ίδιο μόριο, β. ΔΕ(HOMO-LUMO), γ. Ηλεκτρικά φορτία Mulliken.

Η εξέταση των δεσμικών μοριακών τροχιακών απεκάλυψε, όπως και στα ετεροτριμεταλλικά έτσι και στα ετεροπενταμεταλλικά, την ύπαρξη εκτεταμένου ηλεκτρονικού απεντοπισμού σε όλη την έκταση των τετραμελών δακτυλίων Rh(μ-S)₂M και M(μ-S)₂Ni, και συνεπώς τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Για τα σύμπλοκα RhMoNiMoRh, η δεσμική αλληλεπίδραση Rh-Mo απεικονίζεται από τα μοριακά τροχιακά HOMO-54 και HOMO-57, και η δεσμική αλληλεπίδραση Mo-Ni απεικονίζεται από τα μοριακά τροχιακά HOMO-57 και, με έμφαση, στο HOMO-58. Στα αντίστοιχα με βολφράμιο σύμπλοκα, RhWNiWRh, η δεσμική αλληλεπίδραση Rh-W απεικονίζεται από τα μοριακά τροχιακά HOMO-56 και HOMO-57 και η δεσμική αλληλεπίδραση W-Ni απεικονίζεται από τα μοριακά τροχιακά HOMO-57 και, με έμφαση, στο HOMO-58. Τα προαναφερθέντα μοριακά τροχιακά είναι τα χαμηλότερης ενέργειας δεσμικά μοριακά τροχιακά, που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των p ατομικών τροχιακών των S με τα dδ ατομικά τροχιακά των μετάλλων Rh, Mo ή W και Ni. Αυτά τα μοριακά τροχιακά αναπαριστούν ένα δεσμό 4-κέντρων 2-

ηλεκτρονίων για τον κάθε τετραμελή δακτύλιο (συνολικά 13-κέντρων 2-ηλεκτρονίων) και περιλαμβάνει δεσμικές αλληλεπιδράσεις Rh-M, Rh-S_{Rh}, M-S_{Rh} και S_{Rh}-S_{Rh} για τον δακτύλιο Rh(μ -S)₂M και M-Ni, M-S_{Ni}, Ni-S_{Ni}, S_{Ni}-S_{Ni} για τον δακτύλιο M(μ -S)₂Ni. Τα πλέον χαρακτηριστικά δεσμικά μοριακά τροχιακά παρέχονται στο Σχήμα 107.

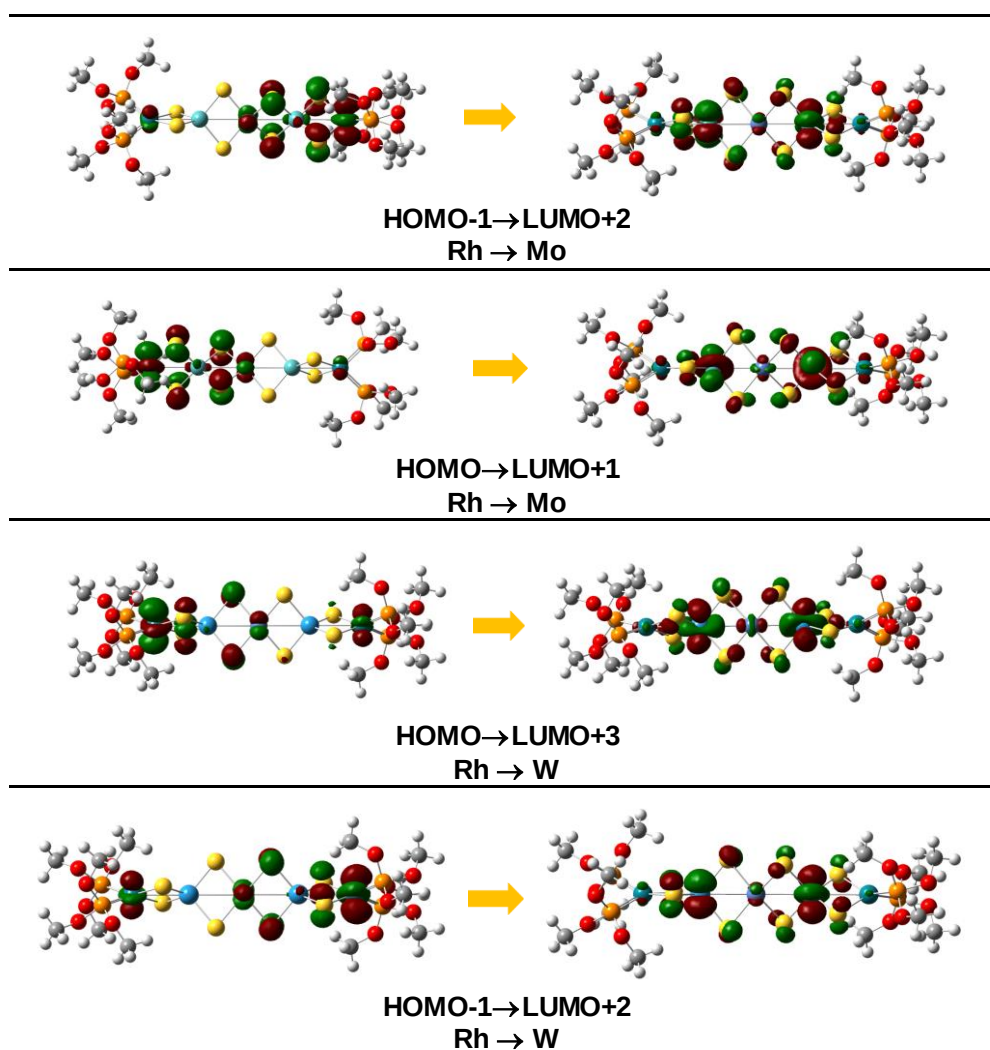


Σχήμα 107. Μερικά χαρακτηριστικά μοριακά δεσμικά τροχιακά των δακτυλίων Rh(μ -S)₂M και M(μ -S)₂Ni των ετεροπενταμεταλλικών συμπόλων RhMNiMRh (M = Mo, W) με P(OMe)₃.

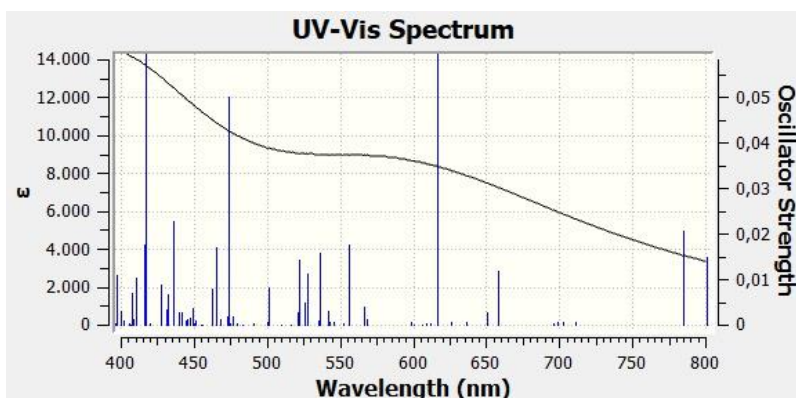
Έγινε υπολογισμός των ηλεκτρονικών φασμάτων των ετεροπενταμεταλλικών συμπλόκων (RhMoNiMoRh και RhWNiWRh) με P(OMe)₃, με χρονικώς-εξαρτώμενους υπολογισμούς TDDFT στην αέρια φάση. Από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι η κύρια ταινία απορρόφησης στο ορατό αποδίδεται σε μεταπτώσεις HOMO-1→LUMO+2 και HOMO→LUMO+1, για το σύμπλοκο RhMoNiMoRh, και σε μεταπτώσεις HOMO→LUMO+3 και HOMO-1→LUMO+2 για το σύμπλοκο RhWNiWRh (Σχήμα 108). Οι μεταπτώσεις αυτές αποτελούν μεταπτώσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου ν (Rh→M) (M=Mo, W).

Στα Σχήματα 109 και 110 παρουσιάζονται τα υπολογισμένα φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων [(P(OMe)₃)₂Rh(μ -S)₂Mo(μ -S)₂Ni(μ -S)₂Mo(μ -S)₂Rh(P(OMe)₃)₂] (M = Mo, W). Η κύρια ταινία στην αέρια φάση υπολογίστηκε

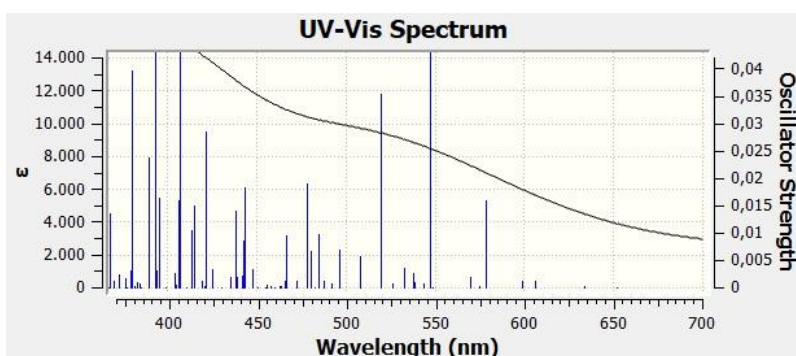
για το σύμπλοκο RhMoNiMoRh στα 617 nm και για το σύμπλοκο RhW₂NiWRh στα 547 nm, οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τις πειραματικώς προσδιορισμένες τιμές.



Σχήμα 108. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των συμπλόκων $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ και $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$.



Σχήμα 109. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ από υπολογισμούς TDDFT.



Σχήμα 110. Φάσμα απορρόφησης UV-vis του συμπλόκου $[(P(OMe)_3)_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Rh(P(OMe)_3)_2]$ από υπολογισμούς TDDFT.

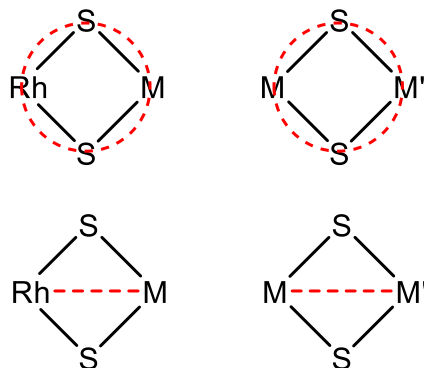
Η μορφή των πειραματικών, σε σύγκριση με αυτή των υπολογισμένων, φασμάτων (Σχήματα 45 vs 109 και 51 vs 110) είναι σε εξαιρετική συμφωνία.

8.3 Συμπεράσματα-Παρατηρήσεις σχετικά με τους DFT υπολογισμούς

Τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την ηλεκτρονική επικοινωνία των μεταλλικών κέντρων στα ετεροτρι- και ετεροπενταμεταλλικά σύμπλοκα $RhMCu$ και $RhMNiMRh$.

Φαίνεται, λοιπόν, και στα ετεροτριμεταλλικά $RhMCu$ και στα ετεροπενταμεταλλικά $RhMNiMRh$ σύμπλοκα, ότι στους τετραμελείς δακτυλίους $Rh(\mu-S)_2M$

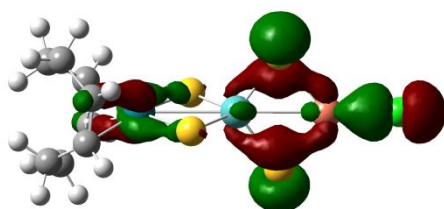
και $M(\mu\text{-S})_2M'$ ($M = \text{Mo}, \text{W}, M' = \text{Cu}, \text{Ni}$) υπάρχουν δύο οδοί επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων: μία οδός κατά μήκος της περιμέτρου του δακτυλίου και μία απ' ευθείας οδός, όπως ακριβώς και στα δι- και τριμεταλλικά σύμπλοκα RhM και RhMRh (Σχήμα 111).



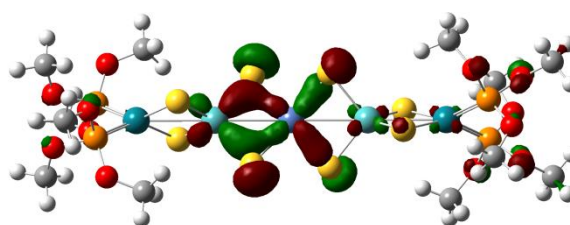
Σχήμα 111. Οδοί ηλεκτρονικής επικοινωνίας των μεταλλικών κέντρων (κόκκινες διακεκομμένες γραμμές) στους δακτυλούς $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}$ και $\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{M}'$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$ και $M' = \text{Cu}, \text{Ni}$).

Σχετικά με τις δύο περιπτώσεις ηλεκτρονικής επικοινωνίας, τα μοριακά τροχιακά, που είναι απεντοπισμένα καθ' όλη την έκταση των τετραμελών δακτυλίων, είναι της ίδιας μορφής και θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως:

- "Δακτύλιοι":

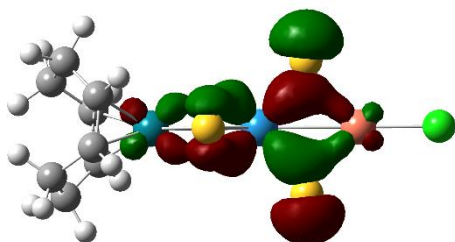


HOMO-14
 $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$

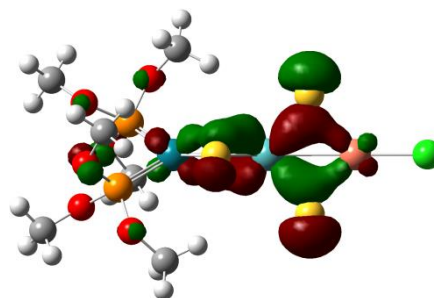


HOMO-48
 $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$

- i. Συνδυασμός "δακτυλίου-sandwich": sandwich στο $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}$ και δακτύλιος στο $\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{Cu}$.

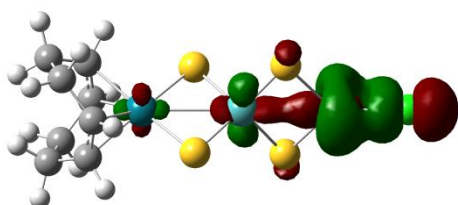


HOMO-21
 $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$

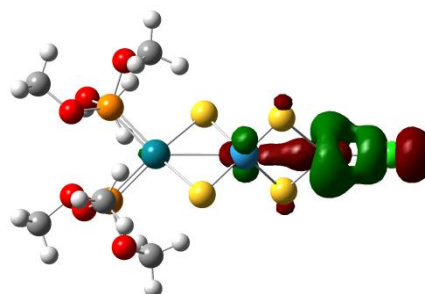


HOMO-25
 $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$

- ii. "Αχλαδοειδή": μόνο στα RhMCu , στον δεσμό Cu-Cl .

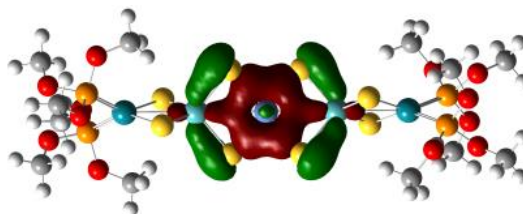


HOMO-4
 $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$



HOMO-3
 $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$

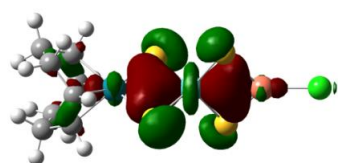
- iii. "Donuts": μόνο στο RhMoNiMoRh , στους δεσμούς του Ni με τα τέσσερα άτομα S και τα δύο Mo .



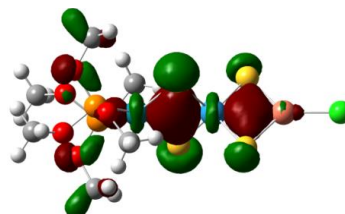
HOMO-58
 $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$

- iv. "Καρδοειδή": Ειδικότερα για το $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$, τα καρδοειδή τροχιακά εμφανίζονται μοιρασμένα σε τρεις ενεργειακές στάθμες: στο HOMO-51, που

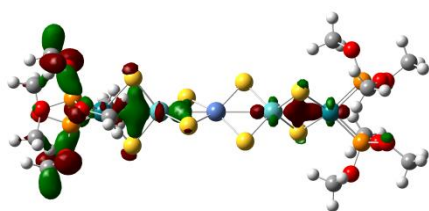
περιλαμβάνουν και τους δύο δακτυλίους $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$, στο HOMO-54, που περιλαμβάνουν τον ένα από τους δύο δακτυλίους $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$ και τον ένα από τους δύο δακτυλίους $\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}$, και στο HOMO-56, που περιλαμβάνουν τους δεύτερους δακτυλίους $\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}$ και $\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}$.



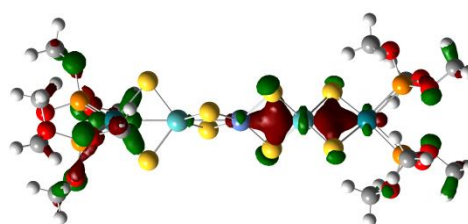
HOMO-27
 $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$



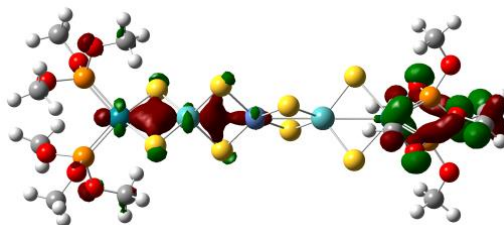
HOMO-31
 $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$



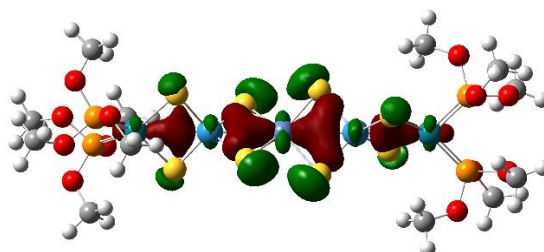
HOMO-51



HOMO-54



HOMO-56
 $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Mo}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$



HOMO-57
 $[(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{W}(\mu\text{-S})_2\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$

Τέλος, από τους TDDFT υπολογισμούς, σχετικά με τα ηλεκτρονικά φάσματα όλων των συμπλόκων της παρούσας διατριβής, προέκυψε ότι η κύρια ταινία απορρόφησης στο ορατό αποδίδεται σε μεταπτώσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), όπως ακριβώς συμβαίνει στα δι- και τριμεταλλικά

σύμπλοκα RhM και $RhMRh$. Οι συχνότητες των μεταπτώσεων $\nu(Rh \rightarrow M)$ επηρεάζονται πολύ λίγο από την προσθήκη ενός τρίτου διαφορετικού μετάλλου ($Cu(I)$ ή $Ni(II)$) στο σύστημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΡΟΒΛΕΨΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΤΕΡΟΤΡΙ- ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΠΕΝΤΑ- ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ Rh(I) ΜΕ MoS₄²⁻/ WS₄²⁻ ΚΑΙ Cu(I)/ Ni(II)

9.1 Προβλεψιμότητα Ηλεκτρονικών Φασμάτων Απορρόφησης

Όπως αναφέρεται και στο Θεωρητικό Μέρος (Υποενότητα 2.5), η γραμμική συσχέτιση της ενέργειας της ηλεκτρονικής μετάπτωσης $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) συναρτήσει της TEP των βοηθητικών υποκαταστατών φωσφόρου, έχει προταθεί και εφαρμοσθεί επιτυχώς από τον Κοϊνή και τους συνεργάτες του από το 1995[63,238,239] έως και το 2016.[55] Στο παρόν Κεφάλαιο θα αναλύονται οι συσχετίσεις της $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) για σύμπλοκα με εμπορικά διαθέσιμους φωσφίτες και θα δείξουμε ότι στα ηλεκτρονικά φάσματα των ετερομεταλλικών συμπλόκων του Rh(I) με MoS₄²⁻ και WS₄²⁻, με χαλκό ή νικέλιο, παρουσιάζουν «προβλέψιμα» αποτελέσματα.

Στις συσχετίσεις χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της ^{FT}TEP, για λόγους μεγαλύτερης ακρίβειας. Στον Πίνακα 37 παρέχονται όλες οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τις συσχετίσεις σε όλα τα σύμπλοκα της παρούσας διατριβής.

Πίνακας 37 . Πειραματικές τιμές των $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των συμπλόκων RhMCu και RhMNiMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) σε nm και της ^{FT}TEP.

Φωσφίτης	^{FT} TEP	RhMoCu $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ nm ^α	RhMoNiMoRh $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})$ nm ^β	RhWCu $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ nm ^α	RhWNiWRh $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})$ nm ^β
P(OPh) ₃	30,20	548	603	451	487
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	29,05	551	601	450	489
P(OMe) ₃	24,10	575	624	464	506
P(OEt) ₃	21,60	593	624	474	511
P(O ⁱ Pr) ₃	19,05	596	631	477	513

α. Σε διάλυμα βουτυρονιπριλίου, β. Σε διάλυμα διχλωρομεθανίου.

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, προέκυψαν οι ακόλουθες γραμμικές συσχετίσεις:

➤ Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα RhMoCu

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoCu}} / \text{cm}^{-1} = 14000 + 141 \cdot \text{FT} X, (R^2 = 0.988) \quad (9.1)$$

$$(|\nu_{\text{max}}(\text{πειρ}) - \nu_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 4 \text{ nm})$$

➤ Ετεροτριμεταλλικά Σύμπλοκα RhWCu

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWCu}} / \text{cm}^{-1} = 18650 + 119 \cdot \text{FT} X, (R^2 = 0.982) \quad (9.2)$$

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

➤ Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhMoNiMoRh

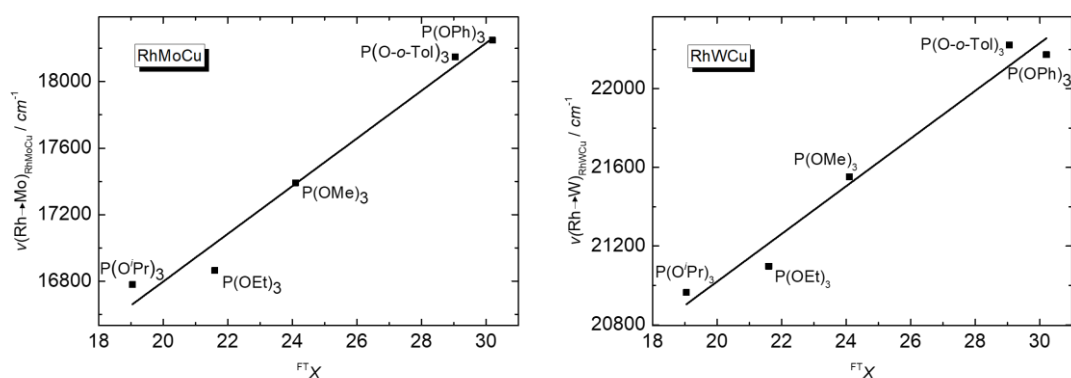
$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoNiMoRh}} / \text{cm}^{-1} = 14465 + 71 \cdot \text{FT} X, (R^2 = 0,922) \quad (9.3)$$

$$(|\nu_{\text{max}}(\text{πειρ}) - \nu_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 6 \text{ nm})$$

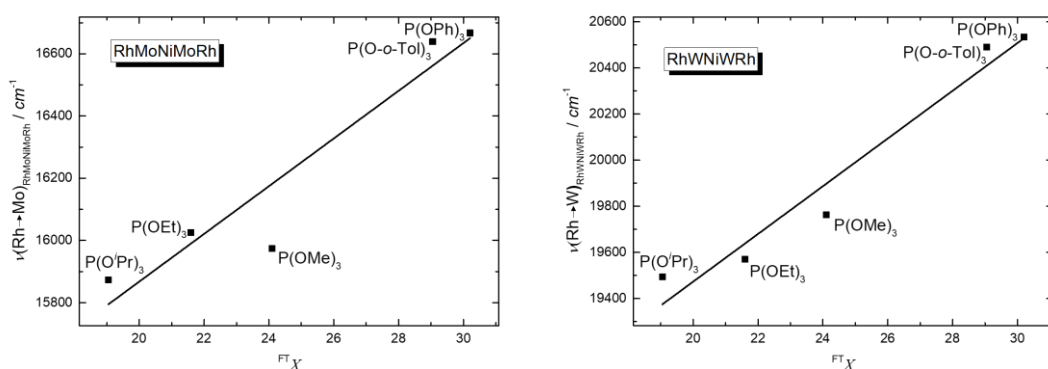
➤ Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhWNiWRh

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWNiWRh}} / \text{cm}^{-1} = 17495 + 100 \cdot \text{FT} X, (R^2 = 0,967) \quad (9.4)$$

$$(|\nu_{\text{max}}(\text{πειρ}) - \nu_{\text{max}}(\text{υπλγ})| \leq 4 \text{ nm})$$



Σχήμα 112. Συσχετίσεις μεταξύ $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ και $\text{FT} X$ στα σύμπλοκα RhMCu (Αριστερά $\text{M}=\text{Mo}$ και Δεξιά $\text{M}=\text{W}$).



Σχήμα 113. Συσχετίσεις μεταξύ $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ και $^{\text{FT}}X$ στα σύμπλοκα RhMNiMRh (Αριστερά $\text{M}=\text{Mo}$ και Δεξιά $\text{M}=\text{W}$).

Στα Σχήματα 112 και 113 αναπαρίστανται γραφικά οι συσχετίσεις μεταξύ $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ και $^{\text{FT}}X$ σε όλα τα σύμπλοκα RhMCu και RhMNiMRh . Όπως φαίνεται από το Σχήμα 113, για τα σύμπλοκα RhMoNiMoRh , το σημείο της τιμής του κυματαριθμού που αναφέρεται στο σύμπλοκο με τον P(OMe)_3 εμφανίζει μια μικρή απόκλιση. Αγνοώντας την τιμή για τον P(OMe)_3 , η συσχέτιση 9.3, για τα σύμπλοκα RhMoNiMoRh , γίνεται:

➤ Ετεροπενταμεταλλικά Σύμπλοκα RhMoNiMoRh (χωρίς P(OMe)_3)

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoNiMoRh}} / \text{cm}^{-1} = 14535 + 70 \cdot ^{\text{FT}}X, (R^2 = 0,979) \quad (9.3\alpha)$$

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

Αυτές οι γραμμικές συσχετίσεις δείχνουν ότι οι, κατά περίπτωση, δύο παράμετροι, δηλαδή οι $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) και TEP, βρίσκονται σε συμφωνία, ακόμα και όταν προστεθεί ένα επιπλέον μέταλλο, στην περίπτωση μας χαλκός ή νικέλιο. Έτσι, για ακόμα μια φορά 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, $[\text{L}_2\text{RhS}_2\text{MS}_2\text{CuCl}]^- / [\text{L}_2\text{RhS}_2\text{MS}_2\text{NiMS}_2\text{RhL}_2]$ και $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$.

Στην Υποενότητα 2.5, έγινε αναφορά στις γραμμικές συσχετίσεις της μετάπτωσης $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ των δι- και τριμεταλλικών συμπλόκων RhM και RhMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (Πίνακας 11). και στις σχέσεις που προέκυψαν από αυτές.

Για τα αντίστοιχα ετεροτρι- και ετεροπενταμεταλλικά σύμπλοκα που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή προκύπτει, εξίσου, γραμμική εξάρτηση, σε συσχέτιση με τα δι- και τρι-μεταλλικά RhM και RhMRh . Πιο αναλυτικά:

➤ Για τα ετεροτριμεταλλικά σύμπλοκα RhMCu ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Στην περίπτωση των συμπλόκων με τον χαλκό, υπάρχει γραμμική εξάρτησή τους με τα αντίστοιχα διμεταλλικά σύμπλοκα Rh-M ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), για την οποία ισχύει η σχέση:

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})_{\text{RhM}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})_{\text{RhMCu}} = 1000 \pm 200 \text{ cm}^{-1} \quad (9.5)$$

Επιπλέον, υπάρχει γραμμική εξάρτηση αυτών και με τα αντίστοιχα τριμεταλλικά σύμπλοκα Rh-M-Rh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), για την οποία ισχύουν οι σχέσεις:

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoCu}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoRh}} = 1400 \pm 300 \text{ cm}^{-1} \quad (9.6)$$

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWCu}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWRh}} = 1800 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \quad (9.7)$$

➤ Για τα ετεροπενταμεταλλικά σύμπλοκα RhMNiMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Στην περίπτωση των συμπλόκων με το νικέλιο, υπάρχει γραμμική εξάρτησή τους με τα αντίστοιχα διμεταλλικά σύμπλοκα Rh-M ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), για την οποία ισχύουν οι σχέσεις:

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMo}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo})_{\text{RhMoNiMoRh}} = 2300 \pm 200 \text{ cm}^{-1} \quad (9.8)$$

$$\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhW}} - \nu(\text{Rh} \rightarrow \text{W})_{\text{RhWNiWRh}} = 2700 \pm 300 \text{ cm}^{-1} \quad (9.9)$$

Οι σχέσεις 9.5 έως 9.9 έχουν την έννοια ότι τα μέγιστα των μεταπτώσεων $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) των αντίστοιχων ετεροτριμεταλλικών, με χαλκό, και πεντα-μεταλλικών συμπλόκων, με νικέλιο, *είναι γραμμικά εξαρτημένες* με τα αντίστοιχα διμεταλλικά τους Rh-M ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) και με αυτό τον τρόπο συμπεραίνουμε ότι μπορεί να υποστηριχθεί ότι *"τα φάσματα UV-vis των ετεροτριμεταλλικών, με χαλκό, και ετεροπενταμεταλλικών, με νικέλιο, συμπλόκων του Rh(I) με MoS_4^{2-} , ή WS_4^{2-} , και Cu(I) ή Ni(II) , είναι προβλέψιμα"*.

9.2 Ποσοτική ανάλυση των επιδράσεων των υποκαταστατών (QALE) στις παραμέτρους των φασμάτων ^{31}P NMR

Όπως προκύπτει από τους Πίνακες 38 και 39, οι παράμετροι των φασμάτων ^{31}P NMR ($\delta(^{31}\text{P})$, $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ και $^1J(\text{Rh-P})$), των ετεροπολυμεταλλικών συμπλόκων του Rh(I), $\text{MoS}_4^{2-}/\text{WS}_4^{2-}$, με Cu(I) και Ni(II), μεταβάλλονται με αντίστοιχη μεταβολή του φωσφίτη.

Πίνακας 38. ^{31}P NMR παράμετροι των συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{CuCl}]^-$ (M = Mo, W και L= φωσφίτης).

Φωσφίτης L	$\delta(\text{P})$ ppm	RhMoCu $\Delta\delta(\text{P})^a$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz	$\delta(\text{P})$ ppm	RhWCu $\Delta\delta(\text{P})^a$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz
P(OPh) ₃	127,48	-2,35	275,22	125,52	-4,30	280,49
P(O-o-Tol) ₃	126,75	-6,13	277,16	124,98	-7,91	282,66
P(OMe) ₃	145,90	4,43	252,07	145,49	4,02	257,96
P(OEt) ₃	140,50	1,52	250,30	140,20	1,22	256,23
P(O ⁱ Pr) ₃	138,07	-1,72	253,16	139,03	-0,76	257,98

a. $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλ.υποκ.}} - \delta_{\text{ελευθ.υποκ.}}$

Πίνακας 39. ^{31}P NMR παράμετροι των συμπλόκων $[\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{M}(\mu\text{-S})_2\text{RhL}_2]$ (M = Mo, W και L= φωσφίτης).

Φωσφίτης L	$\delta(\text{P})$ ppm	RhMoNiMoRh $\Delta\delta(\text{P})^a$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz	$\delta(\text{P})$ ppm	RhWNiWRh $\Delta\delta(\text{P})^a$ ppm	$^1J(\text{Rh-P})$ Hz
P(OPh) ₃	127,84	-1,99	273,13	126,06	-3,77	278,76
P(O-o-Tol) ₃	127,86	-5,03	275,91	125,66	-7,22	279,88
P(OMe) ₃	144,90	3,43	251,67	144,51	3,04	257,92
P(OEt) ₃	139,70	0,72	249,53	139,66	0,68	256,12
P(O ⁱ Pr) ₃	136,86	-2,93	251,53	137,45	-2,32	257,47

a. $\Delta\delta = \delta_{\text{συμπλ.υποκ.}} - \delta_{\text{ελευθ.υποκ.}}$

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 έχει αναφερθεί και αναλυθεί στην Υποενότητα 2.5, 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.

Δεδομένου ότι οι φωσφίτες που χρησιμοποιήθηκαν 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 ετερομεταλλικών συμπλόκων του Rh(I), με MoS_4^{2-} και WS_4^{2-} , με Cu(I) και Ni(II), προέκυψαν οι ακόλουθες στατιστικώς σημαντικές σχέσεις 9.10 έως 9.17:

➤ Ετεροτριμεταλλικά σύμπλοκα RhMoCu

$$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm} = 14,70 + 1,19 \chi_d - 11,14 \cdot \pi_p, (R^2 = 0,987) \quad (9.10)$$

$$(|\Delta\delta(\text{P})(\text{πειρ}) - \Delta\delta(\text{P})(\text{υπλγ})| \leq 0,54 \text{ ppm})$$

$$^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} = 177,49 + 2,15 \cdot \chi_d + 35,76 \cdot E_{\text{ar}}, (R^2 = 0,998) \quad (9.11)$$

$$(|^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ}) - ^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,50 \text{ Hz})$$

➤ Ετεροτριμεταλλικά σύμπλοκα RhWCu

$$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm} = 18,74 + 0,89 \chi_d - 10,89 \cdot \pi_p, (R^2 = 0,992) \quad (9.12)$$

$$(|\Delta\delta(\text{P})(\text{πειρ}) - \Delta\delta(\text{P})(\text{υπλγ})| \leq 0,47 \text{ ppm})$$

$$^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} = 185,13 + 2,21 \cdot \chi_d + 33,18 \cdot E_{\text{ar}}, (R^2 = 0,999) \quad (9.13)$$

$$(|^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ}) - ^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,19 \text{ Hz})$$

➤ Ετεροπενταμεταλλικά σύμπλοκα RhMoNiMoRh

$$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm} = 9,91 + 1,22 \cdot \chi_d - 10,00 \cdot \pi_p, (R^2 = 0,987) \quad (9.14)$$

$$(|\Delta\delta(\text{P})(\text{πειρ}) - \Delta\delta(\text{P})(\text{υπλγ})| \leq 0,52 \text{ ppm})$$

$$^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} = 180,13 + 2,15 \cdot \chi_d + 32,60 \cdot E_{ar}, (R^2 = 0,999) \quad (9.15)$$

$$(|^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ}) - ^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,45 \text{ Hz})$$

➤ Ετεροπενταμεταλλικά σύμπλοκα RhWNiWRh

$$\Delta\delta(\text{P})/\text{ppm} = 14,26 + 1,02 \cdot \chi_d - 10,40 \cdot \pi_p, (R^2 = 0,987) \quad (9.16)$$

$$(|\Delta\delta(\text{P})(\text{πειρ}) - \Delta\delta(\text{P})(\text{υπλγ})| \leq 0,54 \text{ ppm})$$

$$^1J(\text{Rh-P})/\text{Hz} = 192,12 + 2,06 \cdot \chi_d + 28,85 \cdot E_{ar}, (R^2 = 0,999) \quad (9.17)$$

$$(|^1J(\text{Rh-P})(\text{πειρ}) - ^1J(\text{Rh-P})(\text{υπλγ})| \leq 0,52 \text{ Hz})$$

Οι αναλύσεις για την εξάρτηση της $\Delta\delta(\text{P})$ δείχνουν πως, για ακόμα μια φορά, και η σ δεσμική ικανότητα (χ_d) και η π δεκτική ικανότητα (π_p) των φωσφιτών είναι εξίσου σημαντικές για τον προσδιορισμό του προσήμου και του μεγέθους της χημικής μετατόπισης λόγω σύζευξης, $\Delta\delta(\text{P})$, υποδεικνύοντας εξάρτηση της μορφής:

$$\Delta\delta(\text{P}) = \text{σταθερά} + \Delta\delta^\sigma(\text{P}) + \Delta\delta^\pi(\text{P}) \quad (9.18)$$

Στη συνέχεια, παρατηρούμε από τους Πίνακες 40 έως 43, ότι το αποτέλεσμα της σ δεσμικής αλληλεπίδρασης ($\text{P} \rightarrow \text{Rh}$) είναι η μετατόπιση της $\delta(\text{P})$ σε υψηλότερες συχνότητες ($\Delta\delta^\sigma(\text{P}) > 0$), ενώ το αποτέλεσμα της π δεσμικής αλληλεπίδρασης είναι η μετατόπιση της $\delta(\text{P})$ προς χαμηλότερες συχνότητες ($\Delta\delta^\pi(\text{P}) < 0$).

Σχετικά με τις συσχετίσεις QALE, οι οποίες απευθύνονται 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 εξάρτηση της μορφής:

$$^1J(\text{Rh-P}) = \text{σταθερά} + ^1J^\sigma(\text{Rh-P}) + ^1J^{\pi}(\text{Rh-P}) \quad (9.19)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η π-δεσμική ικανότητα των φωσφιτών (όπως εκφράζεται από την παράμετρο π_p) δε 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 $^1J(Rh-P)$ είναι μεγαλύτερο όσο μικρότερη είναι η σ εκχώρηση ($P \rightarrow Rh$), σε συμφωνία με δημοσιευμένες πειραματικές παρατηρήσεις.[240]

Πίνακας 40. Σύμπλοκα $[L_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2CuCl]^-$ (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$, σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

Φωσφίτης	$\Delta\delta^\sigma(P)^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(P)^\beta$	$^1J^\sigma(Rh-P)^\gamma$	$^1J^{ar}(Rh-P)^\delta$
P(OPh) ₃	28,08	-45,67	50,74	46,49
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	27,61	-47,90	49,88	50,06
P(OMe) ₃	21,30	-31,19	38,48	35,76
P(OEt) ₃	18,80	-32,31	33,97	39,34
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	15,95	-32,31	28,81	46,49

$\alpha. \Delta\delta^\sigma = 1,19 \cdot \chi_d$, $\beta. \Delta\delta^\pi = -11,14 \cdot \pi_p$, $\gamma. ^1J^\sigma = 2,15 \cdot \chi_d$, $\delta. ^1J^{ar} = 35,76 \cdot E_{ar}$.

Πίνακας 41. Σύμπλοκα $[L_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2CuCl]^-$ (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$, σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

Φωσφίτης	$\Delta\delta^\sigma(P)^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(P)^\beta$	$^1J^\sigma(Rh-P)^\gamma$	$^1J^{ar}(Rh-P)^\delta$
P(OPh) ₃	21,00	-44,65	52,16	43,13
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	20,65	-46,83	51,27	46,45
P(OMe) ₃	15,93	-30,49	39,56	33,18
P(OEt) ₃	14,06	-31,58	34,92	36,50
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	11,93	-31,58	29,61	43,13

$\alpha. \Delta\delta^\sigma = 0,89 \cdot \chi_d$, $\beta. \Delta\delta^\pi = -10,89 \cdot \pi_p$, $\gamma. ^1J^\sigma = 2,21 \cdot \chi_d$, $\delta. ^1J^{ar} = 33,18 \cdot E_{ar}$.

Πίνακας 42. Σύμπλοκα $[L_2Rh(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2Mo(\mu-S)_2RhL_2]$ (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$, σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

Φωσφίτης	$\Delta\delta^\sigma(P)^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(P)^\beta$	$^1J^\sigma(Rh-P)^\gamma$	$^1J^{ar}(Rh-P)^\delta$
P(OPh) ₃	28,79	-41,00	50,74	42,38
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	28,30	-43,00	49,88	45,64
P(OMe) ₃	21,84	-28,00	38,48	32,60
P(OEt) ₃	19,28	-29,00	33,97	35,86
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	16,35	-29,00	28,81	42,38

$\alpha. \Delta\delta^\sigma = 1,22 \cdot \chi_d$, $\beta. \Delta\delta^\pi = -10,00 \cdot \pi_p$, $\gamma. ^1J^\sigma = 2,15 \cdot \chi_d$, $\delta. ^1J^{ar} = 32,60 \cdot E_{ar}$.

Πίνακας 43. Σύμπλοκα $[L_2Rh(\mu-S)_2W(\mu-S)_2Ni(\mu-S)_2W(\mu-S)_2RhL_2]$ (L= φωσφίτης): Υπολογισμένες συνεισφορές στις τιμές των $\Delta\delta(P)$ και $^1J(Rh-P)$ σύμφωνα με τις συσχετίσεις QALE.

Φωσφίτης	$\Delta\delta^\sigma(P)^\alpha$	$\Delta\delta^\pi(P)^\beta$	$^1J^\sigma(Rh-P)^\gamma$	$^1J^{ar}(Rh-P)^\delta$
P(OPh) ₃	24,07	-42,64	48,62	37,50
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	23,66	-44,72	47,79	40,39
P(OMe) ₃	18,26	-29,12	36,87	28,85
P(OEt) ₃	16,12	-30,16	32,55	31,73
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	13,67	-30,16	27,60	37,50

$\alpha. \Delta\delta^\sigma = 1,02 \cdot \chi_d$, $\beta. \Delta\delta^\pi = -10,40 \cdot \pi_p$, $\gamma. ^1J^\sigma = 2,06 \cdot \chi_d$, $\delta. ^1J^{ar} = 28,85 \cdot E_{ar}$.

Τέλος, παρατηρούμε ότι τα παραπάνω συμπεράσματα ευρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών DFT.[146]

9.3 Συμπεράσματα Ειδικού Πειραματικού Μέρους 1

Στο Ειδικό Πειραματικό Μέρος 1 πραγματοποιήθηκαν η σύνθεση και η μελέτη των ετεροτρι- και ετεροπεντα-μεταλλικών συμπλόκων, RhMCu και RhMNiMRh, (M = Mo, W) και η σταθεροποίηση αυτών με υποκαταστάτες π -δέκτες (COD, φωσφίτες) και σ -δότες (*cis*-dppen).

Από την κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ και τους θεωρητικούς υπολογισμούς αυτών των συμπλόκων εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Οι αποστάσεις Rh-M, M-Cu και M-Ni (M = Mo, W) είναι ενδεικτικές για αλληλεπιδράσεις μετάλλου- μετάλλου,
- Οι δακτύλιοι Rh(μ -S)₂M, M(μ -S)₂Cu and M(μ -S)₂Ni (M = Mo, W) είναι επίπεδοι,
- Υφίσταται εκτεταμένος ηλεκτρονικός απεντοπισμός και στους 2 δακτυλίους Rh(μ -S)₂M, M(μ -S)₂M' (M = Mo/ W, M' = Cu, Ni), με συνέπεια τη δυνατότητα ηλεκτρονικής επικοινωνίας μεταξύ των ακραίων μεταλλικών κέντρων.

Επιπλέον, από την TDDFT μελέτη στα σύμπλοκα με υποκαταστάτες τριμεθυλοφωσφίτη, βρέθηκε ότι η κύρια ταινία στα φάσματα UV-vis αποδίδεται σε μεταπτώσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου από το ρόδιο στο μολυβδαίνο/βολφράμιο, $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo/ W})$.

Για όλα τα σύμπλοκα της παρούσας διατριβής με υποκαταστάτες φωσφίτες, εξετάστηκε η συσχέτιση της ηλεκτρονικής μετάπτωσης $\nu(\text{Rh} \rightarrow \text{Mo/ W})$ με την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman (TEP), η οποία προέκυψε γραμμική. Οι αναλυτικές εκφράσεις αυτών των συσχετίσεων δείχνουν ότι αυτές οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, συναρτήσει της TEP, είναι προβλέψιμες. Ως γενικό συμπέρασμα των συσχετίσεων με την ηλεκτρονική παράμετρο του Tolman είναι ότι τα φάσματα UV-vis των συμπλόκων RhMCu και RhMNiMRh μπορούν να χαρακτηριστούν, κατά κάποιο τρόπο, ως προβλέψιμα

Στη συνέχεια, εξετάστηκαν οι συσχετίσεις των ηλεκτρονικών παραμέτρων της μεθόδου QALE με τις παραμέτρους της φασματοσκοπίας ^{31}P NMR για όλα τα σύμπλοκα της παρούσας διατριβής, από τα οποία προκύπτει ότι είναι στατιστικώς σημαντικές. Τέλος, όσον αφορά τη χημική μετατόπιση λόγω σύμπλεξης, $\Delta\delta(\text{P})$, επιβεβαιώθηκε η τάση που είχε βρεθεί για τα δι- και τριμεταλλικά σύμπλοκα RhM και RhMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), δηλαδή η εξάρτηση της $\Delta\delta(\text{P})$ από τη σ -δοτική ικανότητα (χ_d) και η π -δεκτική ικανότητα (π_p) των υποκαταστατών τρισθενούς φωσφόρου. Όσον αφορά δε τη σταθερά spin-spin σύζευξης, $^1J(\text{Rh-P})$, επιβεβαιώθηκε, επίσης, η ίδια τάση, όπως και για τα δι- και τριμεταλλικά σύμπλοκα RhM και RhMRh ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), ότι δηλαδή, η $^1J(\text{Rh-P})$ εξαρτάται μόνο από την σ -δοτική ικανότητα (χ_d) και την παράμετρο E_{ar} .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ **ΕΙΔΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 2**

10.1 Συνθέσεις υλικών Rh^{III} / MoS_4^{2-}

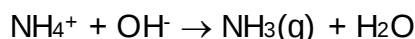
Έχουν γίνει περισσότερα από 60 πειράματα, στα οποία μελετήθηκε αφ' ενός μεν η στοιχειομετρία της αντίδρασης, αφ' ετέρου δε η επίδραση των πειραματικών συνθηκών (pH, θερμοκρασία, ατμόσφαιρα N_2 ή ατμοσφαιρικός αέρας, η παρουσία διαφόρων άλλων αντιδραστηρίων και διαλυτών, κλπ). Τελικώς, καταλήξαμε στις πειραματικές συνθήκες που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 6, βάσει των οποίων προκύπτουν πανομοιότυπα προϊόντα, RM_2SO_4 και RM_2S .

Η αντίδραση του $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ με $(NH_4)_2MoS_4$ σε υδατικό διάλυμα και αναλογία $2 \div 3$ mol κατέληξε στον σχηματισμό ενός μαύρου στερεού σε λεπτό διμερισμό, ενώ η υδατική φάση ήταν άχρωμη και άοσμη. Η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε περίπου 1 ώρα με θέρμανση σε ατμόλουτρο. Το νωπό μαύρο προϊόν που συλλέχθηκε με φυγοκέντρηση, θερμάνθηκε μέχρι ξηρού.

Για τη διερεύνηση της σύστασης της υδατικής φάσης, έγιναν οι ακόλουθες δοκιμασίες και μετρήσεις:

- i. **Θετικό τεστ ιόντων Cl^- :** Ανιχνεύθηκαν με δύο τρόπους, (α) με προσθήκη $AgNO_3$, όπου κατακρημνίστηκε λευκό ίζημα ($AgCl$), και (β) ποσοτικά, με ιοντική χρωματογραφία. Για ένα πείραμα με $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (0,050 g, 0,15 mmol) και $(NH_4)_2MoS_4$ (0,074 g, 0,285 mmol) υπολογίστηκε ότι η συγκέντρωση των χλωριόντων στην υδατική φάση ($V = 0,050$ L) ήταν 0,01 M, δηλαδή υπήρχαν 0,50 mmol Cl^- . Η αρχική ποσότητα των χλωριόντων ήταν $3 \cdot 0,190 = 0,57$ mmol. Συνεπώς, στην υδατική φάση περιέχονται το 88% των συνολικών χλωριόντων.
- ii. **Θετικό τεστ ιόντων NH_4^+ :** Ανιχνεύθηκαν ως εξής: Σε ποτήρι ζέσεως προστίθενται 2ml του υπερκείμενου διαλύματος και 5-6 σταγόνες $NaOH$ 4M. Το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με ύαλο ωρολογίου στην

οποία έχει στερεωθεί πεχαμετρικό χαρτί. διαβρεγμένο με νερό. Το ποτήρι ζέσεως θερμαίνεται ελαφρά, οπότε το πεχαμετρικό χαρτί χρωματίζεται μπλε, το οποίο δηλώνει την παρουσία ιόντων αμμωνίου, λόγω της εκλυόμενης αμμωνίας:



- iii. *Μέτρηση pH*: Το pH της υδατικής φάσης ήταν όξινο. Για ένα πείραμα με $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,050 g, 0,15 mmol) και $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (0,074 g, 0,285 mmol) το pH ήταν περίπου ίσο με 3. Η τιμή αυτή δεν μπορεί να αποδοθεί στην οξύτητα του NH_4^+ , ακόμα και αν η συνολική συγκέντρωση του αμμωνίου είναι ίση με αυτή του χλωριδίου ($K_a(\text{NH}_4^+) = 5.6 \cdot 10^{-10}$). Συνεπώς, καταλήξαμε ότι η υδατική φάση είναι ένα αραιό, σχεδόν ισομοριακό, διάλυμα $\text{HCl-NH}_4\text{Cl}$.
- iv. *Αρνητικό τεστ ιόντων SO_4^{2-}* : Δεν ανιχνεύτηκαν θειικά ανιόντα με προσθήκη BaCl_2 , δεν κατακρημνίστηκε ίζημα (BaSO_4).

- *Σχετικά με το preRM23SO4*

Η θέρμανση του νωπού μαύρου στερεού, στα αρχικά πειράματα, γινόταν σε εργαστηριακό φούρνο σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, με σκοπό την ξήρανση του προϊόντος. Έτσι, υπήρχε πλέον η δυνατότητα μέτρησης του φάσματος IR του ξηρού μαύρου στερεού (preRM23SO4), το οποίο είναι ένα πολύ «πλούσιο» φάσμα (Σχήμα 115). Η μάζα του preRM23SO4 ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από το άθροισμα των μαζών των δύο αντιδρώντων. Αυτό σημαίνει ότι σχεδόν η συνολική ποσότητα των ατόμων των αντιδραστηρίων ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) εμπεριέχεται στο preRM23SO4, αφαιρουμένων του χλωρίου, που διέφυγε στην υδατική φάση, και της άγνωστης ποσότητας θείου, το οποίο διέφυγε υπό τη μορφή H_2S .

- *Σχετικά με το RM23SO4*

Το αποτέλεσμα της εφαρμογής μηχανικής πίεσης ήταν εντυπωσιακό, διότι (α) σε σύγκριση με το preRM23SO4, το εύρος των ταινιών στο φάσμα IR μειώθηκε (το φάσμα πλέον αποτελείτο από «καλοσχηματισμένες» ταινίες) και (β) διαδοχικές συνθέσεις ακολουθούμενες από θέρμανση παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα και τέλος εφαρμογή μηχανικής πίεσης έδιναν προϊόντα,

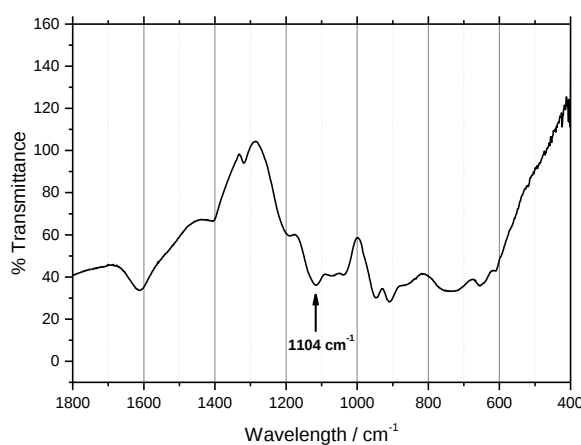
των οποίων τα φάσματα IR ήταν πανομοιότυπα έως και την παραμικρή τους λεπτομέρεια. Το τελικό αυτό προϊόν χαρακτηρίστηκε ως RM23SO₄.

- *Σχετικά με το RM23*

Όταν η θέρμανση του νωπού μαύρου στερεού έγινε υπό κενό (μετά από εξάτμιση της μεγαλύτερης ποσότητας της υγρασίας με προσεκτική διαβίβαση αερίου N₂), προέκυψε το τελικό προϊόν που χαρακτηρίστηκε ως RM23. Το φάσμα IR ήταν χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (featureless spectrum) το, οποίο αντιστοιχεί, πιθανότατα σε οξείδια και σουλφίδια μετάλλων. Δεν κατέστη δυνατή η παρασκευή παστίλιας με εφαρμογή μηχανικής πίεσης, διότι το RM23 προσκολλάται ισχυρότερα από το preRM23SO₄ τόσο στις μεταλλικές επιφάνειες όσο και στο Teflon.

- *Τεστ SO₄²⁻ στο preRM23SO₄*

Σε υδατικό εναιώρημα του preRM23SO₄ προστέθηκε διάλυμα BaCl₂ και το αδιάλυτο στερεό preRM23SO₄, το οποίο παρελήφθη με φυγοκέντρωση-έκπλυση-φυγοκέντρωση και τέλος θέρμανση για ξήρανση στο πυριατήριο. Το χρώμα του προϊόντος ήταν «ξασπρισμένο μαύρο» («whitish black»), ενδεικτικό σχηματισμού του αδιάλυτου λευκού BaSO₄. Από το φάσμα IR επιβεβαιώθηκε η εξαφάνιση των ταινιών του συμπλεγμένου SO₄²⁻ και η εμφάνιση των ταινιών του ιοντικού SO₄²⁻ (Σχήμα 114).[241]



Σχήμα 114. Φάσμα IR του στερεού preRM23SO₄, επεξεργασμένο με BaCl₂.

Τα παρασκευασθέντα μαύρα στερεά (preRM23SO₄, RM23SO₄ και RM23) είναι αδιάλυτα τόσο σε πολικούς όσο και σε μη πολικούς διαλύτες.

Το προϊόν που ονομάζουμε RM23SO₄ προέκυψε μετά από θέρμανση σε πυριατήριο και εφαρμογή μηχανικής πίεσης 10 atm, οπότε στο φάσμα IR παρατηρήθηκε μείωση του εύρους των ταινιών και εμφάνιση της ταινίας που αποδίδεται σε δόνηση $\nu(\text{Mo}=\text{S})$. Το προϊόν RM23SO₄ είναι ένα μαλακό μαύρο στερεό, σε μορφή πούδρας.

Το προϊόν που ονομάζουμε RM23 προέκυψε από ξήρανση υπό κενό. Το προϊόν RM23 είναι σκληρό μαύρο γυαλιστερό (ασημί) στερεό.

10.2 Δονητική Φασματοσκοπία

Από το φάσμα IR του preRM23SO₄ αναγνωρίστηκε ότι περιέχει:

- H₂O (παρά την παρατεταμένη θέρμανση στους 150°C),
- NH₄⁺,
- χηλίκως συμπλεγμένα θειικά,
- οξο- ή/και οξοσουλφιδό-σύμπλοκα του μολυβδαινίου, και
- πιθανώς δεσμοί Mo-Si.

Τα φάσματα IR του preRM23SO₄ (Σχήμα 115) χαρακτηρίζονται από σχετικά ευρείες ταινίες. Όταν θελήσαμε να παρασκευάσουμε παστίλια του preRM23SO₄ για μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τότε παρατηρήσαμε ότι, με εφαρμογή μηχανικής πίεσης 10 atm, το preRM23SO₄ προσκολλάτο ισχυρά (σχεδόν ενσωματωνόταν) στις μεταλλικές επιφάνειες, μεταξύ των οποίων είχε τοποθετηθεί το λειοτριβημένο δείγμα. Αυτό υπερκεράσθηκε με την παρεμβολή φύλλου Teflon σε επαφή με το δείγμα.

Στα φάσματα υπερύθρου του RM23SO₄ (Σχήμα 116) έχουμε μείωση του εύρους των ταινιών. Αναγνωρίστηκαν οι ταινίες H₂O και NH₄⁺, στα 1623 και 1400 cm⁻¹, αντίστοιχα, ταινίες του μονοσχιδώς συμπλεγμένου θειικού ($\nu_{\text{as}}(\text{S-O})$) (1222, 1121), $\nu_{\text{s}}(1003(\text{sh}), 956)$, $\delta_{\text{as}}(750 \text{ και } 590-660 \text{ cm}^{-1})$ [48,242,243] και οι ταινίες 982(s), 928(s) και 915(w) cm⁻¹, που αποδίδονται σε δονήσεις του

δεσμού $\text{Mo}=\text{O}$, χαρακτηριστικές για οξο- ή/και οξοσουλφιδο-σύμπλοκα του μολυβδαινίου,[32,244–247] Επιπλέον, σχηματίστηκε και η ταινία στα 480 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στο δεσμό Mo-S . Δεν παρατηρήθηκαν ταινίες που να αποδίδονται σε δονήσεις δεσμού S-S .

Συγκρίνοντας τα φάσματα υπερώθρου των preRM23SO4 και RM23SO4 (Σχήματα 115 και 116), πρέπει να σημειωθεί ότι η εφαρμογή μηχανικής πίεσης στο preRM23SO4 οδήγησε σε σημαντικές αλλαγές, όπως η μείωση του πλάτους των ταινιών των χηλικώς συμπλεγμένων θειικών στην περιοχή $1230\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ και η εμφάνιση μιας καλά σχηματισμένης ταινίας μεσαίας έντασης, που αποδίδεται σε δεσμό Mo-S . [32]

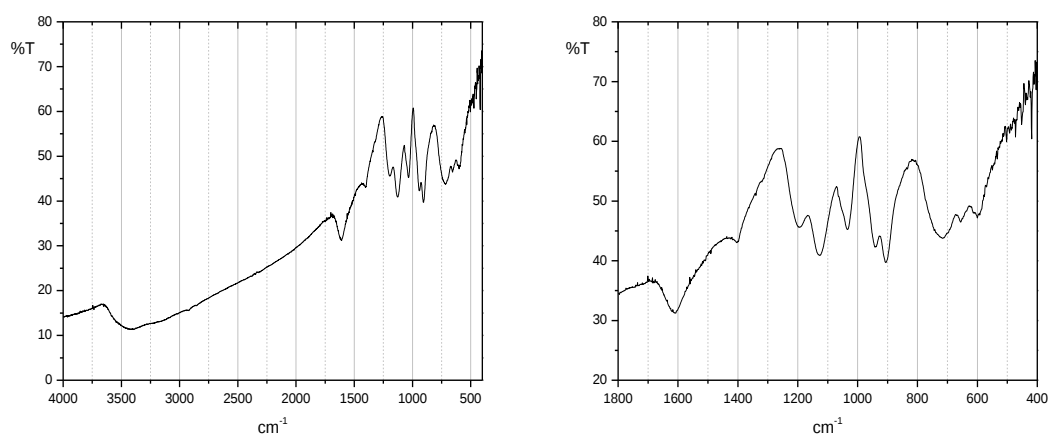
Το φάσμα υπερώθρου του RM23 (Σχήμα 117) είναι ένα φάσμα χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (featureless spectrum) με πάρα πολύ μικρής έντασης ταινίες, που αντιστοιχούν σε προσμίξεις οξο- ή/και οξοσουλφιδο-συμπλόκων του μολυβδαινίου, NH_4^+ και H_2O .

Συνοψίζοντας, βάσει των ευρημάτων της φασματοσκοπίας IR, το RM23SO4 αποτελείται από οξο- και/ή οξοσουλφιδο- ενώσεις του μολυβδαινίου και θειικά ιόντα, τα οποία πιθανώς είναι συμπλεγμένα με το ρόδιο, ενώ το RM23 φαίνεται να είναι ένα μίγμα οξειδίων ή/και σουλφιδίων του μολυβδαινίου και, πιθανώς, και του ροδίου.

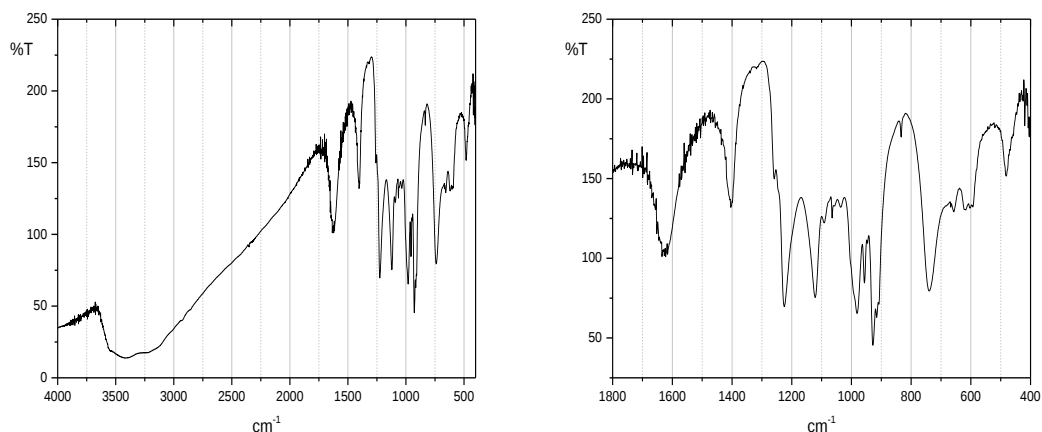
Μερικά ερωτήματα που προκύπτουν από τα δεδομένα των φασμάτων IR είναι (α) γιατί τα preRM23SO4 και RM23SO4 περιέχουν θειικά ανιόντα, ενώ το RM23 όχι, και (β) γιατί το RM23 δεν περιέχει αμμώνιο, ενώ το πρόδρομο preRM23SO4 περιέχει.

Όσον αφορά την ερώτηση (α), επισημαίνεται ότι το preRM23SO4 σχηματίζεται με τη θέρμανση του νωπού μαύρου προϊόντος της αντίδρασης (δηλαδή υπάρχει μικρή, μεν, αλλά σημαντική, ποσότητα νερού), παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, και το RM23SO4 σχηματίζεται από μηχανικό (όχι χημικό) μετασχηματισμό του preRM23SO4 , ενώ το RM23 σχηματίζεται από το νωπό μαύρο προϊόν με απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους της υγρασίας με διαβίβαση αερίου N_2 , ακολοθούμενη από θέρμανση υπό κενό. Έτσι, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι τα θειικά σχηματίζονται με οξείδωση του σουλφιδικού θείου, παρουσία τόσο νερού όσο και οξυγόνου, καθώς και ενός

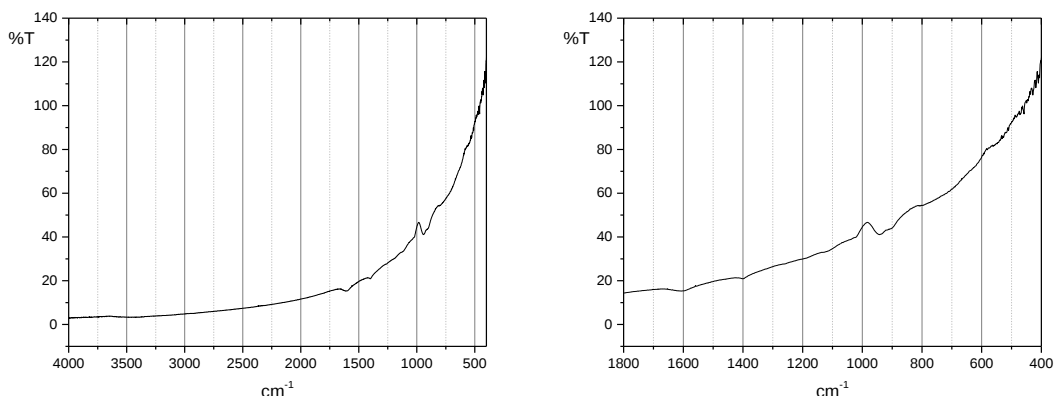
κατάλληλου καταλύτη. Η παρουσία κατάλληλου καταλύτη είναι απολύτως απαραίτητη, αφού η οξείδωση του S(-II) σε S(VI), η οποία αποτελεί μια οξείδωση οκτώ οξειδωτικών καταστάσεων, είναι μια απαιτητική αντίδραση που μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με ισχυρά οξειδωτικά ή καταλυτικά (με ένζυμα ή ανόργανους καταλύτες). Όσον αφορά το δεύτερο ερώτημα, μια εύλογη εξήγηση είναι ότι, με θέρμανση υπό κενό στους 150°C, το NH₄Cl εξαχνώνεται/αποσυντίθεται και αντλείται/απομακρύνεται από το εφαρμοζόμενο κενό.



Σχήμα 115. Φάσμα IR του preRM23SO4 (πριν την εφαρμογή μηχανικής πίεσης).



Σχήμα 116. Φάσμα IR του RM23SO4 (μετά την εφαρμογή μηχανικής πίεσης).



Σχήμα 117. Φάσμα IR του RM23 (μετά από θέρμανση σε φούρνο κενού).

Πάντως, αν και τα φάσματα IR των preRM23SO₄ και RM23SO₄ είναι ποιοτικώς όμοια, είχαν διακριτές διαφορές στον αριθμό, τις συχνότητες και τα εύρη των φασματικών ταινιών, ενώ η ύπαρξη ταινίας ν(Mo=S) στα 470-480 cm⁻¹ δεν ήταν βέβαιη στο φάσμα του preRM23SO₄.

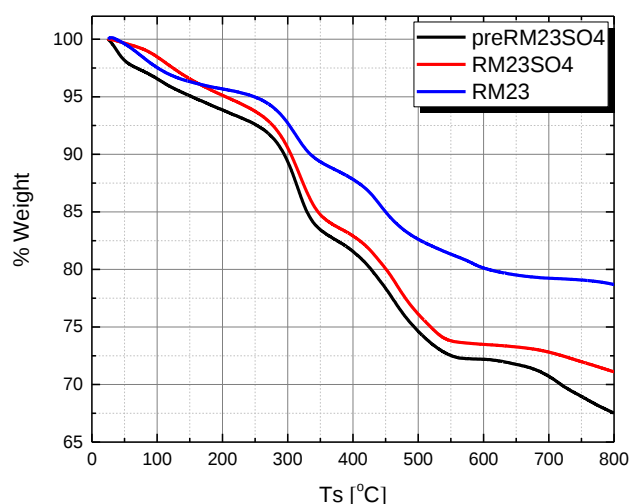
10.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Πραγματοποιήθηκαν θερμοσταθμικές αναλύσεις υπό ροή αδρανούς αερίου στα στερεά αυτά προϊόντα (Σχήμα 118), με σκοπό να παρατηρήσουμε τη συμπεριφορά τους κατά τη θερμική τους αποσύνθεση έως τους 800°C.

Παρατηρήθηκε ελάχιστα πιο σταθερό το RM23, του οποίου η μάζα ελαττώθηκε κατά 25% έως τους 800°C, ενώ για το RM23SO₄ έχουμε απώλεια επιπλέον 5% από το RM23.

Τα «βήματα» απώλειας βάρους και για τα τρία στερεά είναι ίδια. Αναλυτικά, το πρώτο «βήμα», με απώλεια βάρους ~3,4%, αφορά την απώλεια του νερού (150 °C). Στο δεύτερο «βήμα» στους ~260 °C, με απώλεια βάρους 11,9% για το RM23SO₄ και 4,8% για το RM23, απελευθερώνονται αμμωνία και υδρόθειο ως αέρια προϊόντα και σχηματίζεται MoS₃ ως ένα από τα στερεά προϊόντα.[186,248,249] Το τρίτο σκαλοπάτι- «βήμα» που ξεκινάει στους 320 °C και τελειώνει στους 550 °C, με απώλεια βάρους 11,9% για το RM23SO₄ και 4,8% για το RM23, οφείλεται, πιθανότατα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην

ταυτόχρονη έναρξη της αναγωγής του Mo(VI) σε Mo(IV), δηλαδή στον σχηματισμό του MoS₂, και στην οξείδωση του S²⁻ σε S⁰. [186,248,250] Το στάδιο αυτό είναι κοντά στο σημείο βρασμού του θείου (719,6 K). [250] Η διαφορά στα ποσοστά απώλειας βάρους λογικά ευθύνεται στην ύπαρξη συμπλεγμένων θειικών ανιόντων στο δείγμα RM23SO₄.



Σχήμα 118. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των στερεών preRM23SO₄ (μαύρο), RM23SO₄ (κόκκινο) και RM23 (μπλε).

Στο τελευταίο στάδιο της αποσύνθεσης, έως τους 800 °C, σχηματίζονται, όπως είναι γνωστό σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, θειούχες ενώσεις μεταλλών ή/και οξείδια ροδίου και μολυβδαινίου, όπως MoS₂, Rh₂S₃, MoO₃ και MoO₂ και στοιχειακό θείο. [250,251]

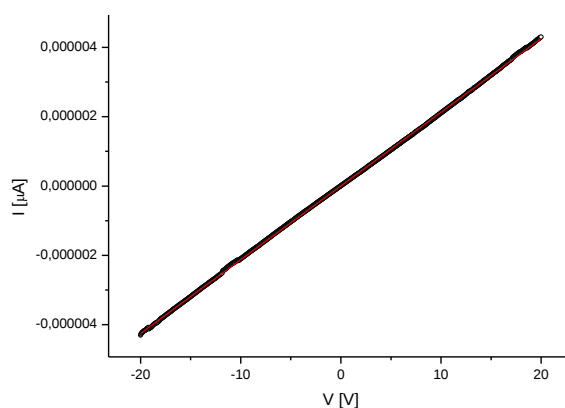
Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η τελική σύνθεση του MoS₂ εξαρτάται από τον τύπο της ατμόσφαιρας κατά τη θερμική αποσύνθεση των αλατών θείου. [248]

10.4 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Με σκοπό να διερευνήσουμε αν τα υλικά είναι αγωγίμα, έγινε προσπάθεια κατασκευής παστίλιας από τα υλικά αυτά μετά την εφαρμογή μηχανικής πίεσης

10atm. Επειδή παρατηρήθηκε ότι τα στερεά αυτά προσκολλούνται πάνω στις ανοξειδωτες επιφάνειες του σκεύους για την παρασκευή παστίλιας, χρησιμοποιήθηκε φύλλο Teflon μεταξύ των ανοξειδωτων επιφανειών και των στερεών. Δυστυχώς, δεν κατέστη δυνατή η παρασκευή παστίλιας για το υλικό RM23, διότι προσκολλάται ισχυρά και πάνω στο φύλλο Teflon. Επομένως, μόνο για το υλικό RM23SO₄, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τεσσάρων σημείων σε δισκίο/παστίλια μάζας 0,49 g, διαμέτρου 1 cm και πάχους ~1 mm. Τα τέσσερα σημεία ήταν επαφές μίγματος αργύρου-ρητίνης.

Οι μετρήσεις (-10 έως +10 V, 300 K) (Σχήμα 119) απέδειξαν πως το RM23SO₄ είναι αγωγίμο υλικό.



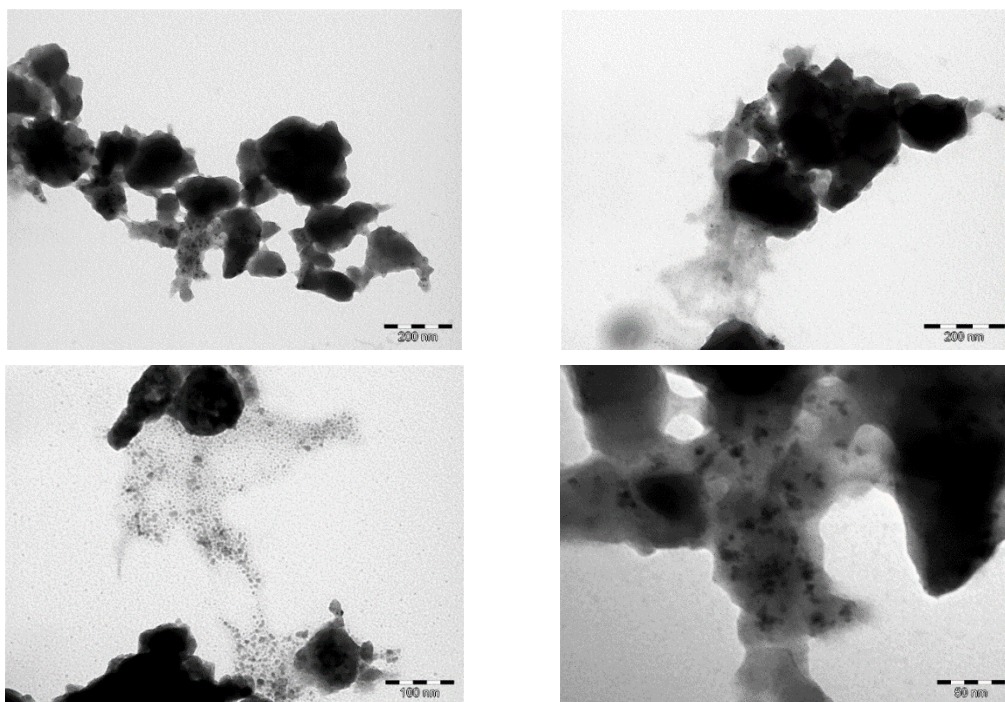
Σχήμα 119. Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας $I = f(V)$ για το RM23SO₄.

10.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, TEM, SEM / EDX, HRTEM

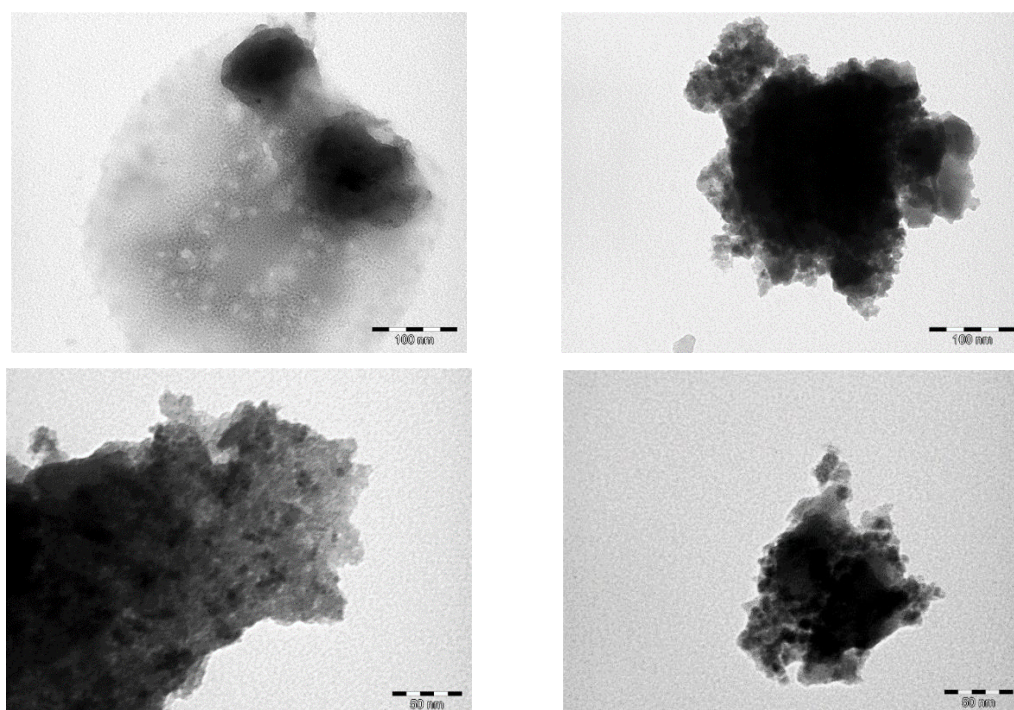
10.5.1 TEM

Η μορφολογία των υλικών που παρασκευάσαμε, παρατηρήθηκε, κατ' αρχήν, με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM), η οποία είναι μια τεχνική μικροσκοπίας, στην οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων μεταδίδεται μέσω ενός δείγματος για να σχηματίσει μια εικόνα.

Οι εικόνες TEM των RM23SO₄ και RM23 μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους. Απεικονίζονται διάσπαρτα και στα δύο άμορφα στερεά πιο σκουρόχρωμες, επίσης άμορφες, περιοχές, σαν «εγκλωβισμένες» μέσα στα υλικά, με μέγεθος 5-10 nm. Όπως φαίνεται και στα δύο υλικά, RM23SO₄ και RM23 (Σχήματα 120 και 121), μπορεί κανείς να παρατηρήσει καθαρά τα, υψηλής αντίθεσης (contrast), νανοσωματίδια, πιθανότατα Rh⁰, διασκορπισμένα σε μια «θάλασσα» πολυοξο(θειο)μολυβδαινικών, σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία.[252]



Σχήμα 120. Εικόνες TEM για το στερεό RM23SO4.



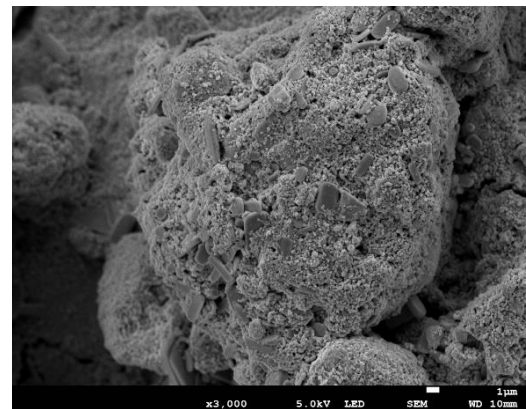
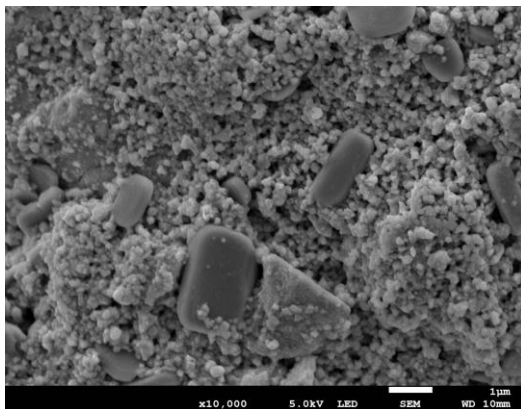
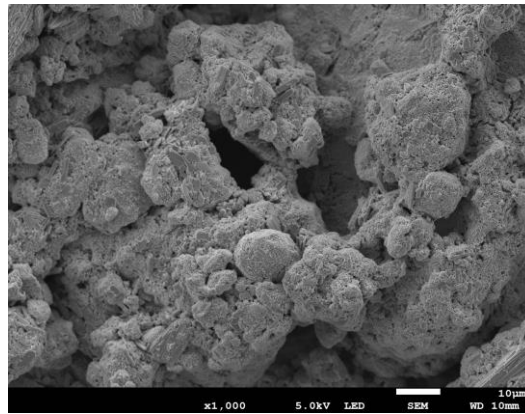
Σχήμα 121. Εικόνες TEM για το στερεό RM23.

10.5.2 SEM / EDX

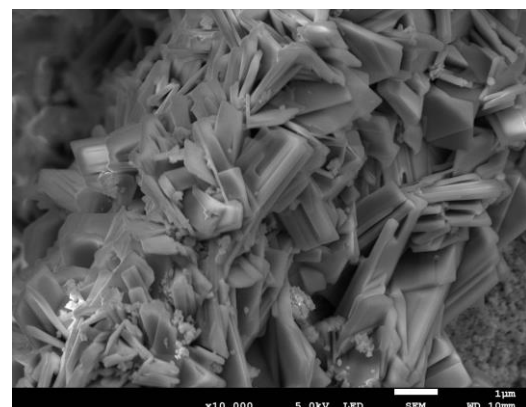
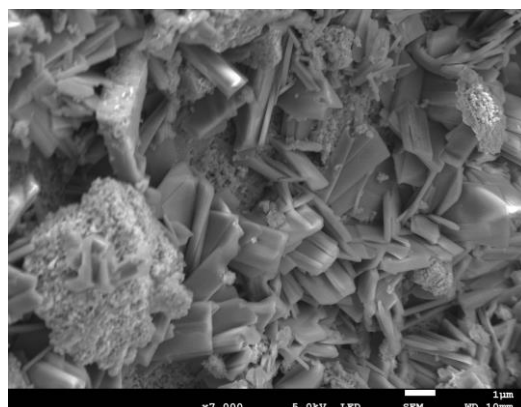
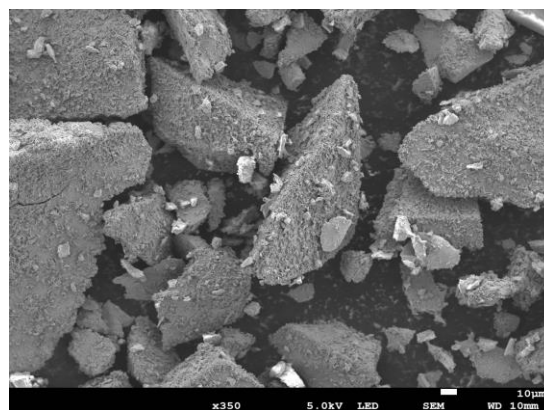
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) βοήθησε αρκετά στη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των δύο στερεών.

Γενικά, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου ένα οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει δείγματα. Τα ηλεκτρόνια, λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εσπαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Με αυτόν τον τρόπο, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφανείας.

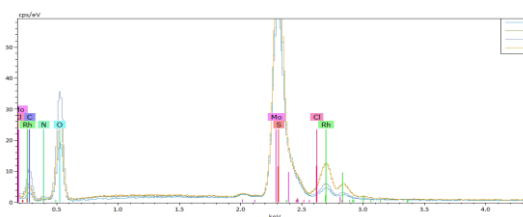
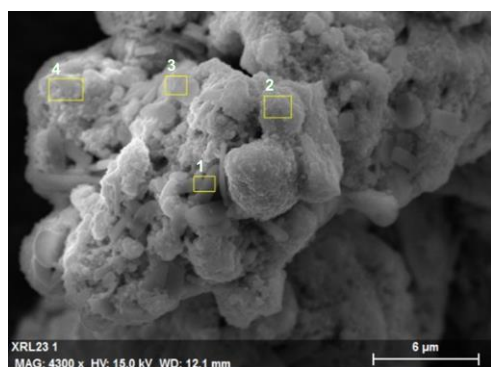
Επίσης, με τη βοήθεια της Φασματοσκοπίας ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς, EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας των δύο υλικών RM23SO₄ και RM23.



Σχήμα 122. Εικόνες SEM για το στερεό RM23SO4 σε μεγέθυνση 10 μm και 1 μm .

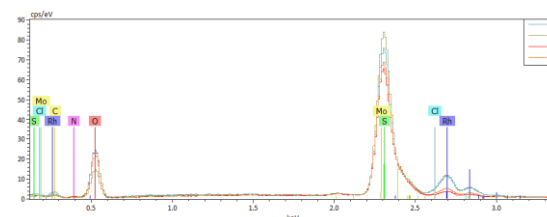
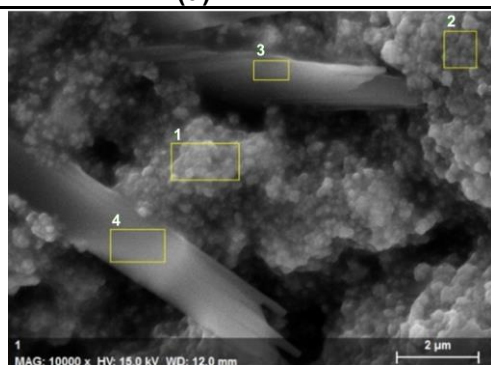


Σχήμα 123. Εικόνες SEM για το στερεό RM23 σε μεγέθυνση 10 μm και 1 μm .



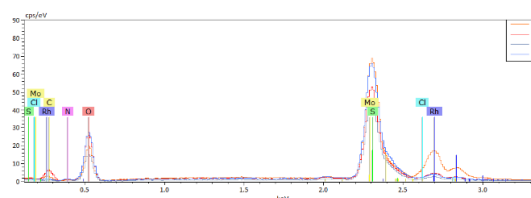
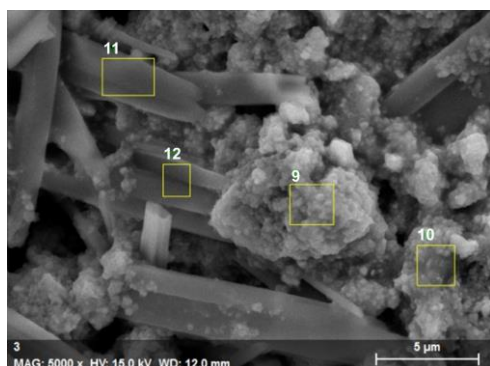
Spectrum	C	N	O	S	Cl	Mo	Rh
1	10,82782	7,98731	58,53016	13,81959	0,297689	7,027137	1,5103
2	17,7846	4,936692	49,11963	18,29194	0,790196	4,822629	4,254307
3	21,04305	8,022264	57,45475	8,141331	0,254469	3,881401	1,202735
4	10,96362	6,465738	56,29589	17,14126	0,817575	4,631465	3,684445
Mean value:	15,15477	6,853001	55,35011	14,34853	0,539982	5,090658	2,662947
Sigma:	5,094968	1,469246	4,252669	4,551883	0,305444	1,353385	1,531524
Sigma mean:	2,547484	0,734623	2,126334	2,275942	0,152722	0,676692	0,765762

(α)



Spectrum	C	N	O	S	Cl	Mo	Rh
1	5,203021	7,134909	61,67194	15,54518	0,864797	5,969363	3,610796
2	4,964275	6,449478	51,94544	22,60331	1,23818	7,861154	4,938158
3	0,515982	7,017142	70,87248	12,22838	0,247086	8,004525	1,114402
4	0,620262	9,105279	65,994	14,44735	0,431267	7,68026	1,721591
Mean value:	2,825885	7,426702	62,62096	16,20605	0,695333	7,378825	2,846237

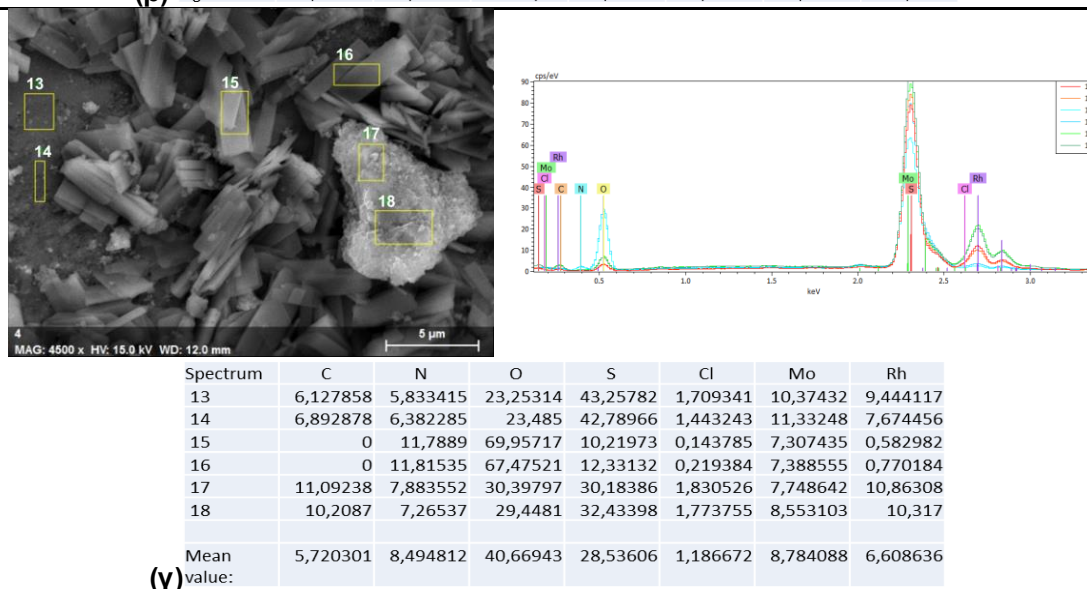
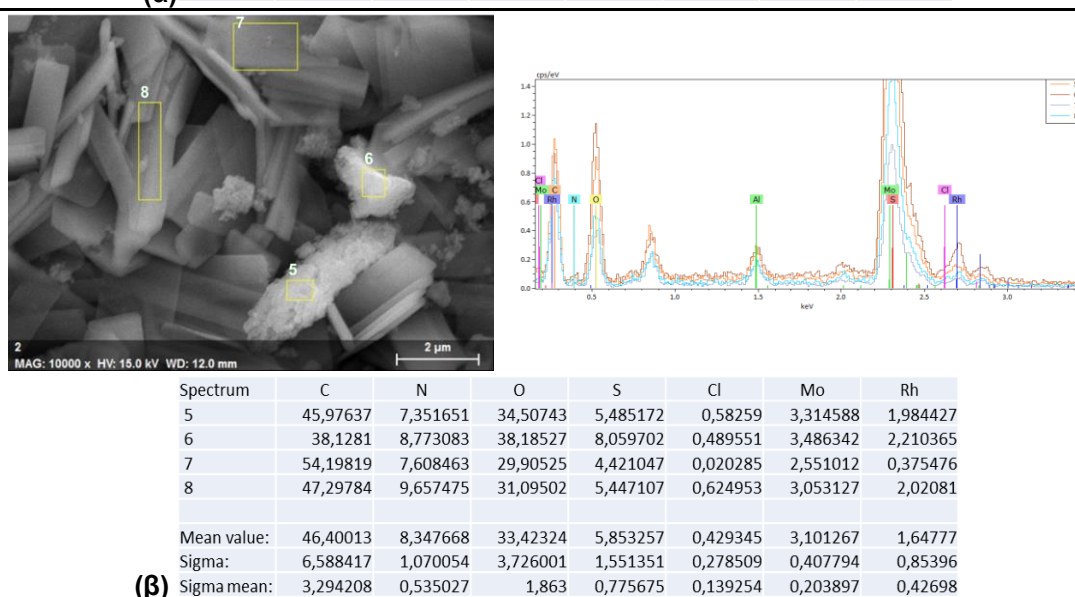
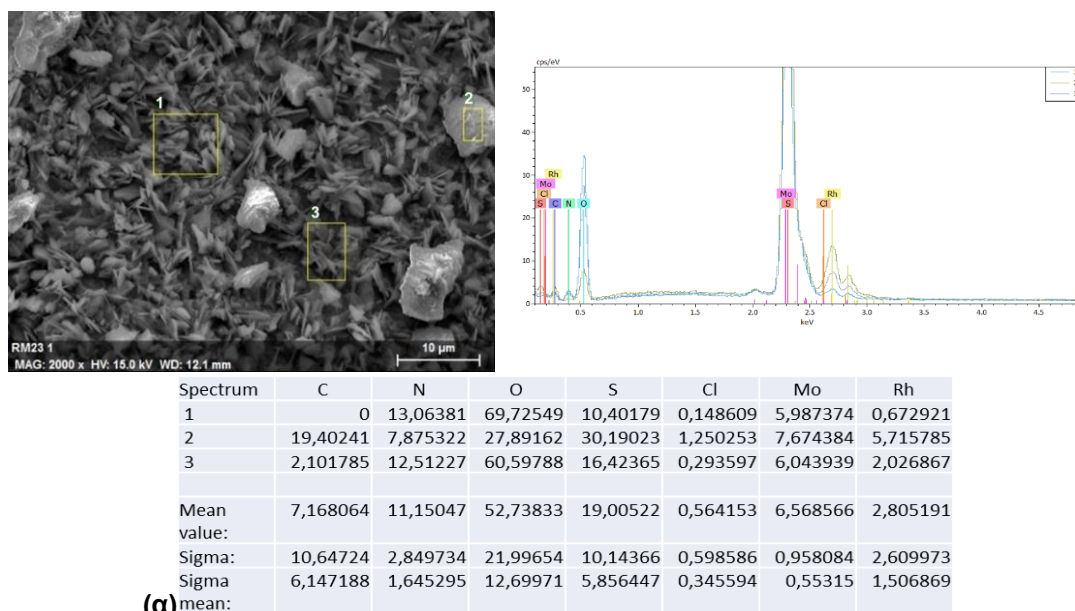
(β)



Spectrum	C	N	O	S	Cl	Mo	Rh
9	4,042313	6,450735	58,15877	17,74278	1,554408	5,508714	6,542273
10	17,42009	6,096761	60,80028	8,95402	0,269821	5,161121	1,297909
11	0	9,264934	67,86353	13,13269	0,298117	8,125013	1,315716
12	0	7,791381	71,23275	12,30332	0,313774	7,157832	1,200942
Mean value:	5,365601	7,400953	64,51383	13,03321	0,60903	6,48817	2,58921
Sigma:	8,259159	1,441144	6,070188	3,62227	0,630515	1,396197	2,635858
Sigma mean:	4,12958	0,720572	3,035094	1,811135	0,315257	0,698098	1,317929

(γ)

Σχήμα 124. EDX για το στερεό RM23SO4 και στοιχειακή ανάλυση (%).



Σχήμα 125. EDX για το στερεό RM23 και στοιχειακή ανάλυση (%).

Οι εικόνες SEM του RM23SO₄ (Σχήμα 122 και 124) και του RM23 (Σχήμα 123 και 125) παρουσιάζουν ομοιότητες και διαφορές. Το κοινό τους χαρακτηριστικό είναι ότι και τα δύο είναι σύνθετα υλικά. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι το RM23SO₄ είναι αρκετά πιο άμορφο από το RM23. Τα βελονοειδή νανοσωματίδια των RM23SO₄ και RM23 είναι οξειδία του μολυβδαινίου.

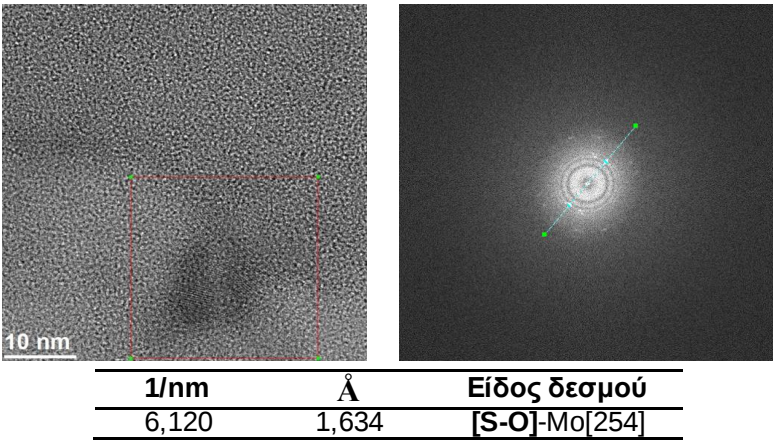
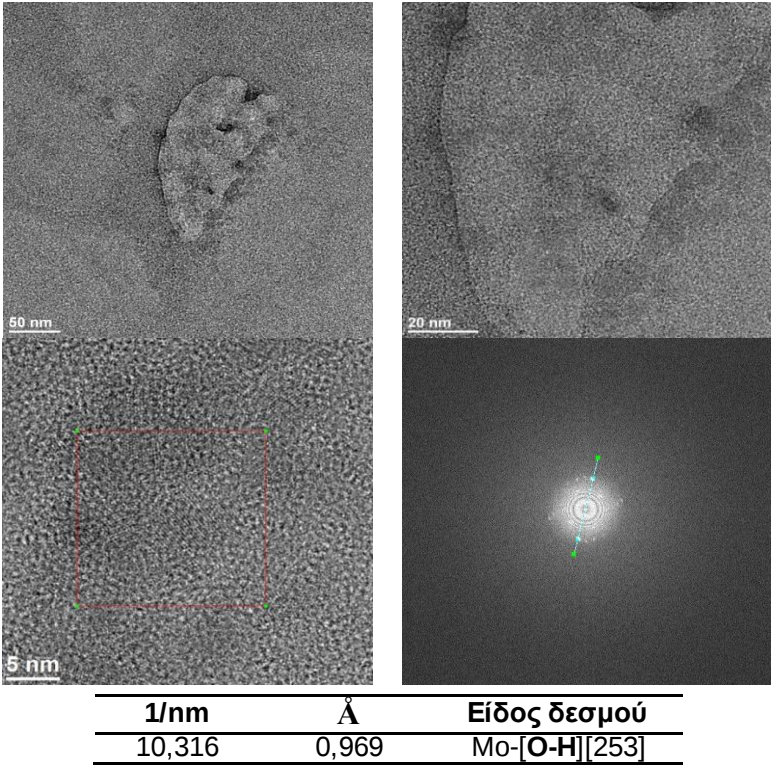
Πιο αναλυτικά:

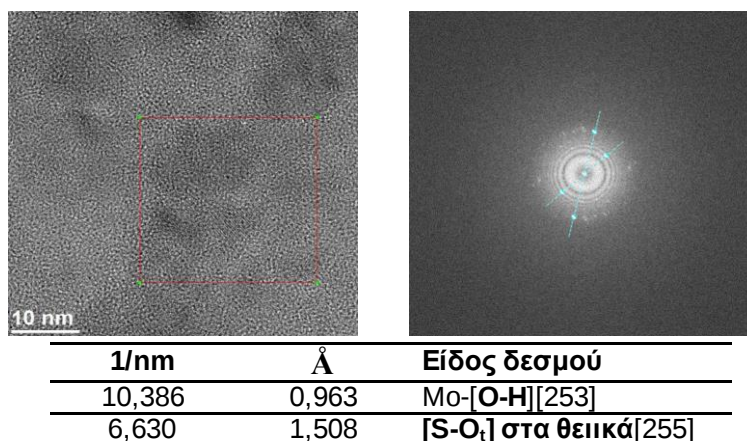
- Στο στερεό RM23SO₄ υπάρχουν περισσότερα άμορφα τμήματα, σε μορφή σφαιριδίων, σωματιδίων μεγέθους μερικών δεκάδων νανόμετρων, και λιγότερα με βελονοειδείς σχηματισμούς, ενώ στο RM23 συμβαίνει εμφανώς το αντίθετο.
- Και για τα δύο στερεά, τα βελονοειδή τμήματα αποτελούνται κυρίως από πολυοξο- ή/και πολυοθειο-δομές/ενώσεις του μολυβδαινίου, με αμμώνιο ως αντισταθμιστικό, όπως είναι στο αρχικό αντιδραστήριο (NH₄)₂MoS₄.
- Και για τα δύο στερεά, τα άμορφα τμήματα αποτελούνται από:
 - i. Ρόδιο, Rh^{III},
 - ii. Χλώριο,
 - iii. Θείο (πιθανότατα είτε ενωμένο με το μολυβδάινιο, είτε ως συμπλεγμένα SO₄²⁻,
- Στο RM23 παρατηρούνται τρεις διαφορετικές δομές (Σχήμα 125(γ)), οι βελονοειδείς δομές, οι άμορφες σφαιρικές δομές και οι άμορφες, σε μορφή σκόνης, δομές. Οι άμορφες, σε μορφή σκόνης, δομές έχουν αναλογία Rh÷Mo ίση με 2÷3.

10.5.3 HRTEM

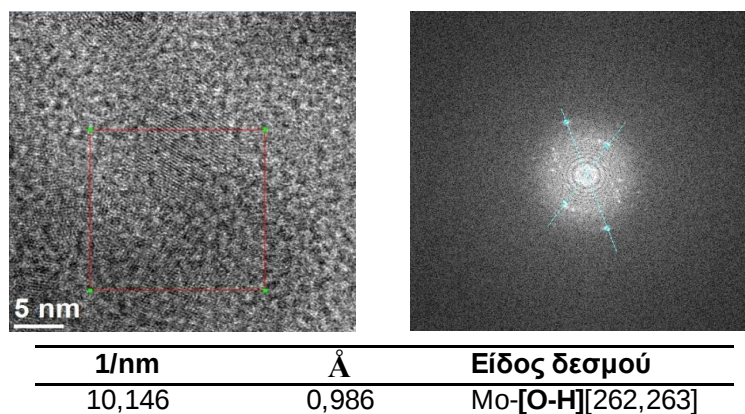
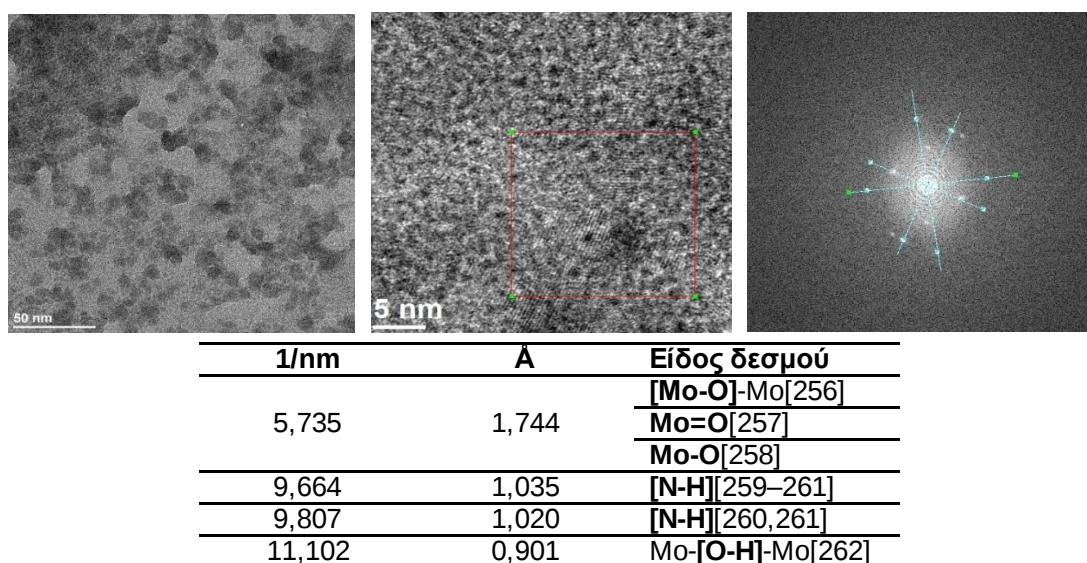
Επίσης, τα δύο στερεά αναλύθηκαν εκτενώς με την υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας, HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy), η οποία επιτρέπει την άμεση απεικόνιση της ατομικής δομής των δειγμάτων.

Αναλύοντας, τις εικόνες HRTEM των δειγμάτων, εντοπίστηκαν οριμένες περιοχές των δύο στερεών που είναι κρυσταλλικές. Δυστυχώς, ως κυρίως άμορφα υλικά, οι κρυσταλλικές περιοχές τους είναι σε μικρή ποσότητα σε σύγκριση με τις άμορφες περιοχές.





Σχήμα 126. Εικόνες HRTEM για το στερεό RM23SO₄ και οι αντίστοιχες ατομικές αποστάσεις που υπολογίστηκαν.



Σχήμα 127. Εικόνες HRTEM για το στερεό RM23 και οι αντίστοιχες ατομικές αποστάσεις που υπολογίστηκαν.

Σχετικά με τις εικόνες HRTEM, εντοπίστηκαν και υπολογίστηκαν αποστάσεις μεταξύ ατόμων των δύο στερεών, που, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικά μήκη δεσμών (Σχήματα 126 και 127).

Για το στερεό RM23SO₄, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αναγνωρίστηκαν οι δεσμοί:

- O-H, όπου το οξυγόνο συνδέεται με μολυβδαίνιο,
- S-O, όπου το οξυγόνο συνδέεται με μολυβδαίνιο,
- S=O σε θειικά.

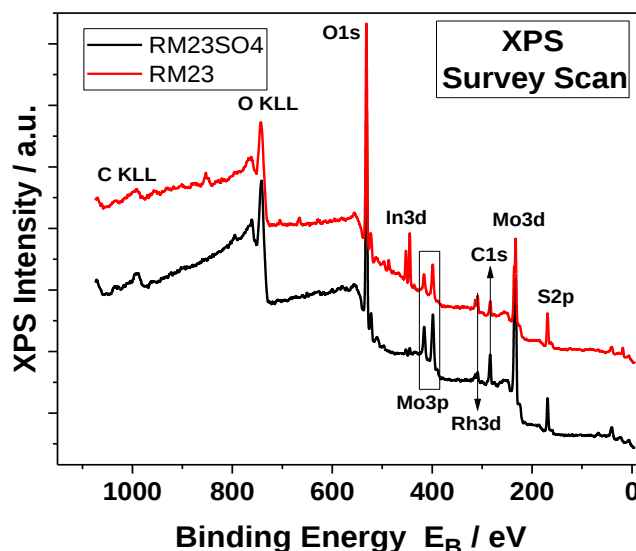
Για το στερεό RM23, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αναγνωρίστηκαν οι δεσμοί:

- Mo-O,
- Mo-O, όπου το οξυγόνο συνδέεται με ένα ακόμα μολυβδαίνιο,
- Mo=O,
- O-H, όπου το οξυγόνο συνδέεται με δύο άτομα μολυβδαινίου,
- N-H,

10.6 Φασματοσκοπία ακτίνων X, XPS, P-XRD

10.6.1 XPS

Τα συνολικά φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (Xray Photo-electron Spectroscopy, XPS) των RM23SO₄ και RM23 παρουσιάζονται στο Σχήμα 128. Στο δείγμα RM23, υπάρχουν επίσης κορυφές από το υπόστρωμα. Πρέπει να τονιστεί εδώ ότι για το RM23, το δείγμα που δώθηκε ήταν προβληματικό, διότι είχε λάβει χώρα προξήρανση στους 60°C στο πυριατήριο.



Σχήμα 128. Φάσματα XPS των δειγμάτων RM23SO4 και RM23.

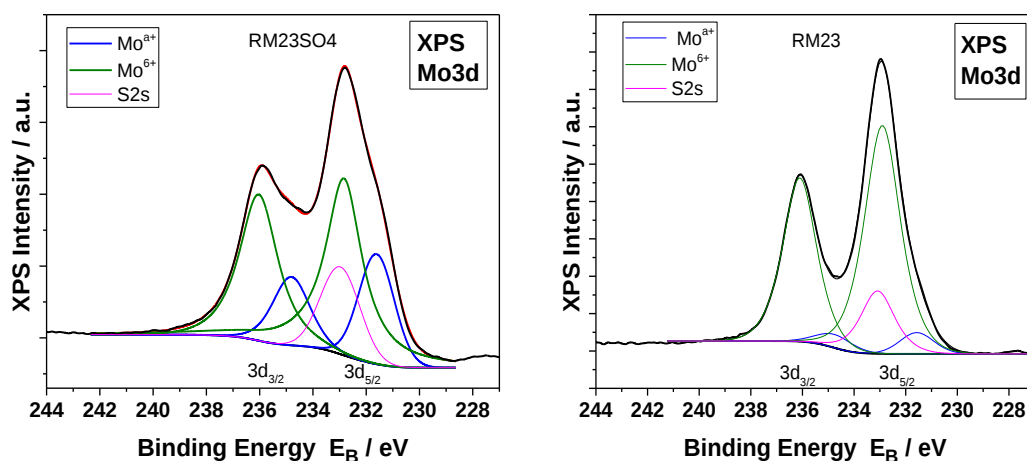
Οι αναλύσεις των δεδομένων των φασμάτων XPS έχουν ως εξής:

- *Σχετικά με το Μολυβδαίνιο:*

Στο Σχήμα 129 παρουσιάζονται τα φάσματα του Mo3d και η ανάλυσή τους σε συνιστώσες (deconvoluted spectra). Το σήμα αναλύεται σε δύο 3d διπλές, με διάσχιση λόγω σύζευξης spin-orbit (spin-orbit splitting) 3,2 eV και ενεργειών δέσμευσης των κορυφών Mo3d_{5/2} στα 231,5 eV και 232,8 eV, που αντιστοιχίζονται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις.

Η κορυφή στο Mo3d_{5/2} = 231,5 eV αντιστοιχεί είτε σε οξυσουλφίδια MoO_xS_y (Mo^{a+}, 5 ≤ a < 6), είτε σε ανηγμένο MoO_x (Mo⁵⁺) ή μίγματα και των δύο ειδών.[264]

Βιβλιογραφικά δεδομένα έχουν δείξει ότι οι ενέργειες δέσμευσης των σωματιδίων MoO_xS_y εμφανίζονται στην περιοχή από 230,4 eV έως 231,7 eV, ανάλογα με τη σχετική αναλογία θείου και οξυγόνου. Η κορυφή στα 232,8 eV έχει αποδοθεί στο Mo⁶⁺ του MoO₃. [265]

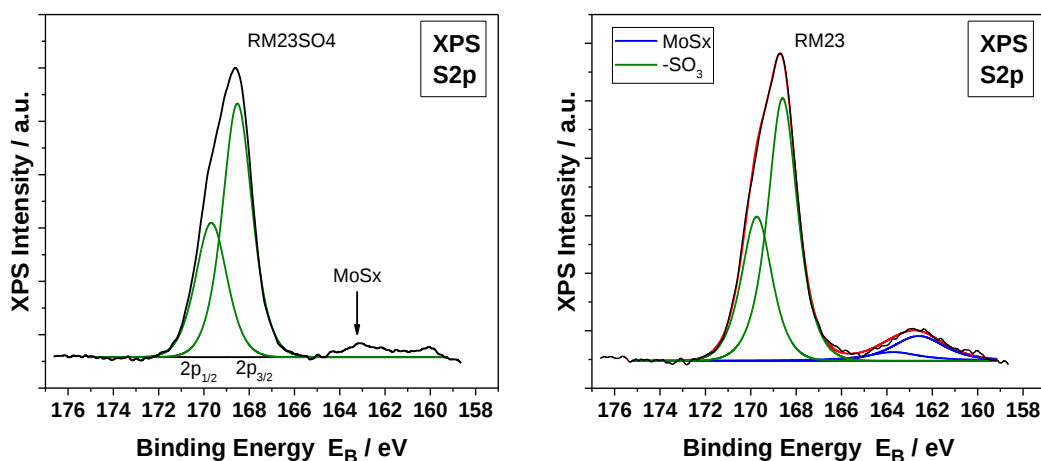


Σχήμα 129. Ανάλυση της κορυφής Mo3d των δειγμάτων RM23SO4 και RM23.

- Σχετικά με το Θείο:

Στο Σχήμα 130 παρουσιάζονται τα φάσματα S2p των RM23SO4 και RM23. Το σήμα αποτελείται από μία 2p διπλή, με σύζευξη spin-orbit 1,2 eV και η ενέργεια δέσμευσης της κορυφής S2p_{3/2} υπολογίζεται στα $168,5 \pm 0,1$ eV, η οποία αποδίδεται σε θειονικά ανιόντα, $[\text{Sn}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$, θειικά ανιόντα ή/και ομάδες σουλφονυλίου ($-\text{SO}_2^-$).[266]

Πρέπει να αναφερθεί ότι η διπλή, με ενέργεια δέσμευσης S2p_{3/2} στα $162,3 \pm 0,2$ eV, που αποδίδεται στο MoS_x, υπάρχει και στα δύο δείγματα, αν και στο δείγμα RM23SO4 η έντασή της είναι πολύ μικρή. Στον Πίνακας 44 παρουσιάζονται οι επί τοις εκατό συγκεντρώσεις των σωματιδίων που περιέχουν Mo3d και S2p στα RM23SO4 και RM23.



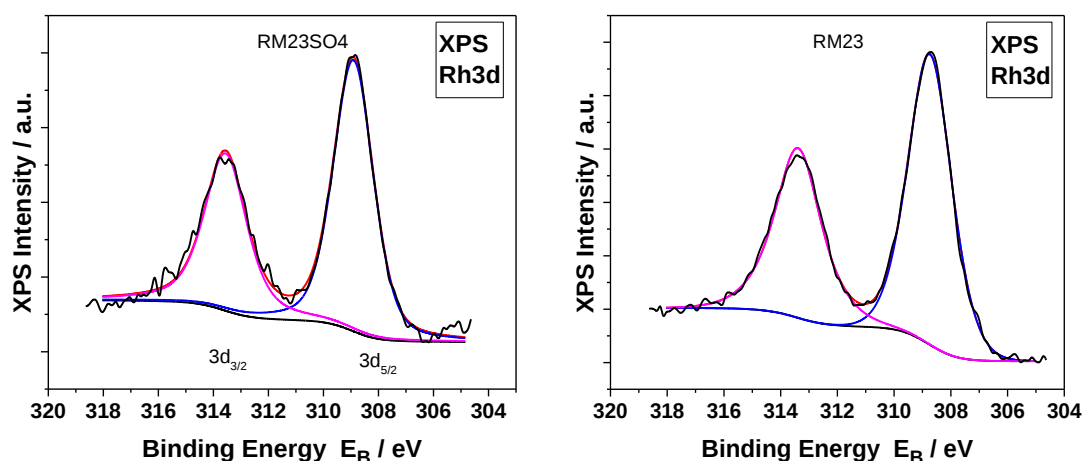
Σχήμα 130. Ανάλυση της κορυφής S2p των δειγμάτων RM23SO4 και RM23.

Πίνακας 44. Συγκέντρωση επί τοις % των στοιχείων Mo και S στα φάσματα XPS.

Δείγματα	Mo3d		S2p	
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	MoSx	Sulphur oxides
RM23SO4	71,3	28,7	5,1	94,9
RM23	92,5	7,5	13,5	86,5

- Σχετικά με το Ρόδιο:

Στο Σχήμα 131 παρουσιάζονται τα φάσματα του Rh3d των RM23SO4 και RM23. Η κορυφή Rh3d αποτελείται από μια διπλή, με σύζευξη spin-orbit 4,7 eV και ενέργεια δέσμευσης του Rh3d_{5/2} 308,8 eV, η οποία αποδίδεται στο Rh(III).[267–271]

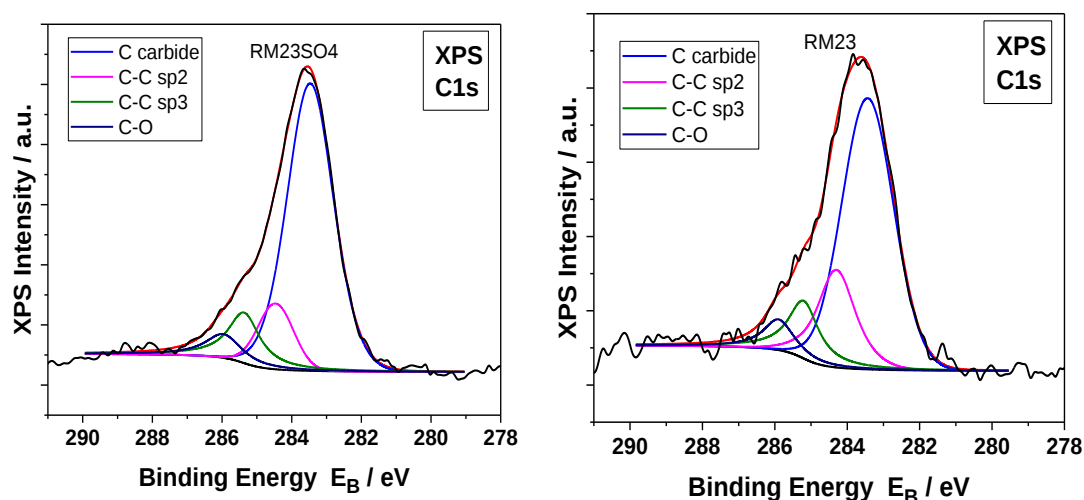


Σχήμα 131. Ανάλυση της κορυφής Rh3d των δειγμάτων RM23SO4 και RM23.

- Σχετικά με τον Άνθρακα:

Τέλος, στο Σχήμα 132 παρουσιάζεται η ανάλυση της κορυφής του C1s. Η κορυφή αναλύεται σε τέσσερις συνιστώσες, στα 283,5 eV, που μπορεί να αποδοθεί σε οξυκαρβίδιο του μολυβδαινίου[272], και στα 284,6 eV, 285,5 eV και 286,3 eV, που αποδίδονται σε C-C sp²,[273,274] C-C sp³[274] και σε οξείδια του άνθρακα, αντιστοίχως.

Από την σύγκριση των εμβαδών (εντάσεων) των σημάτων των Mo3d, S2p, C1s και Rh3d, οι υπολογισμένες ατομικές αναλογίες των Mo, S, C και Rh, στην επιφάνεια των δειγμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 45.



Σχήμα 132. Ανάλυση της κορυφής C1s των δειγμάτων RM23SO4 και RM23.

Πίνακας 45. Σχετική ατομική συγκέντρωση ($\pm 0,01$) των στοιχείων Mo, S, C και Rh.

Δείγματα	Mo	S	C	Rh
RM23SO4	1	0,97	1,50	0,051
RM23	1	1,80	1,10	0,13

10.6.2 P-XRD

Έγινε προσπάθεια λήψης φασμάτων περίθλασης ακτίνων X (Powder-XRD (P-XRD)) στα δύο στερεά.

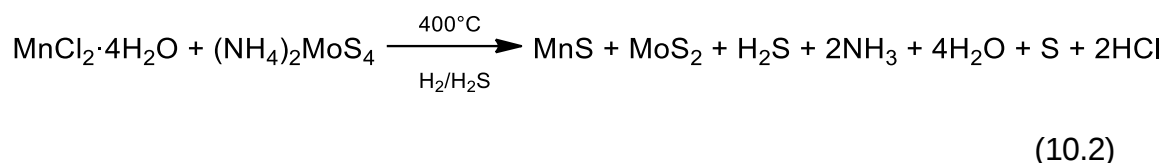
Δυστυχώς, για τα διαγράμματα P-XRD των δύο στερεών, δεν καταφέραμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα, διότι οι κρυσταλλικές περιοχές είναι σε μικρή ποσότητα σε σύγκριση με τις άμορφες περιοχές.

10.7 Μηχανισμός αντιδράσεων

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, που περιγράψαμε παραπάνω, η αντίδραση $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ σε υδατικό διάλυμα και αναλογία mol $2 \div 3$, πρέπει να είναι ιδιαιτέρως πολύπλοκη. Η αρχική σκέψη ήταν ότι θα μπορούσε να λαμβάνει χώρα η ακόλουθη απλή οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση:



Αυτή η σκέψη είχε τη βάση της στην εξής αντίδραση:



Όμως αυτή η σκέψη αποδείχθηκε λανθασμένη, λόγω του ότι λαμβάνει χώρα σε στερεά κατάσταση, σε συνθήκες σουλφίδωσης. Το H_2S είναι η αιτία σχηματισμού σουλφισικών ενώσεων, ενώ το H_2 ανάγει το Mo(VI) σε Mo(IV) . [149]

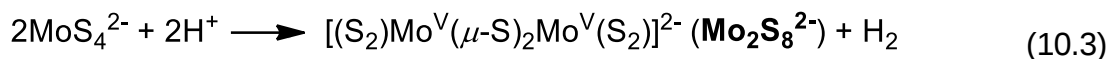
Η πραγματική χημική αντίδραση αποδείχθηκε πολύ πιο σύνθετη, καθώς:

(α) κατά την ανάμιξη των αντιδρώντων και για περίπου 30 λεπτά, έγινε ανηλεπτή η έκλυση μικρής ποσότητας H_2S (σημείωση: διαλυτότητα του H_2S στο νερό (20°C) = $0,125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

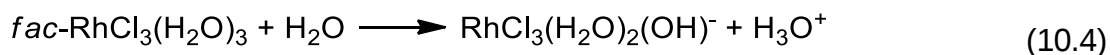
(β) η προκύπτουσα υδατική φάση ήταν όξινη, και

(γ) το φάσμα IR του αρχικού μαύρου στερεού προϊόντος (preRM23SO_4) αποκάλυψε ότι το δείγμα περιέχει NH_4^+ , συμπλεγμένα SO_4^{2-} , οξο ή/και οξοσουλφιδικές ενώσεις του μολυβδαινίου και νερό, παρά την θέρμανσή του στους 150°C . Αυτές οι παρατηρήσεις είναι προφανώς ασυμβίβαστες με την περιγραφή που παρέχεται από την εξίσωση (I).

Έτσι, ακολουθήσαμε μια διαφορετική προσέγγιση. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στο Υποκεφάλαιο 3.2, η έκλυση H_2S συμβαίνει στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης του MoS_4^{2-} με H^+ (Σχήμα 22),



Στο σημείο αυτό χρειάζεται να ληφθεί υπ' όψιν ένα κρίσιμο χαρακτηριστικό του υδατικού διαλύματος του $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Το υδατικό διάλυμα $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι όξινο (για διάλυμα 0,05g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε 20 mL H_2O , pH~3)[275], λόγω της όξινης υδρολυτικής διάστασής του, η οποία είναι χαρακτηριστική όλων των υδατο-συμπλόκων των στοιχείων μεταπτώσεως:



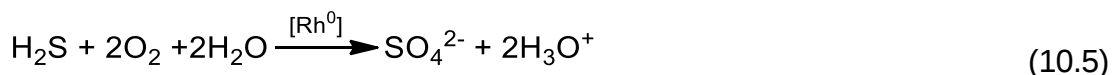
Οπότε, όταν προστίθεται το $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ στο $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, πρέπει, κατ' αρχήν, να λαμβάνει χώρα η ταχύτατη (βλ. Σχήμα 21) αντίδραση 10.3.

Το παραγώμενο H_2 θα μπορούσε να προκαλέσει την αναγωγή μέρους του Rh(III) σε Rh(0) . Στο σημείο αυτό, δηλαδή στα αρχικά στάδια των χημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα, το αντιδρών σύστημα αποτελείται από $\text{Mo}_2\text{S}_8^{2-}$, Rh(0) , H^+ και Rh(III) , που δεν έχει αντιδράσει.

Το $\text{Mo}_2\text{S}_8^{2-}$ που παράγεται, θα μπορούσε να ακολουθήσει κάποια/κάποιες από τις πορείες που περιγράφονται στο Σχήμα 21, οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό οξοσουλφido-σωμαπιδίων του μολυβδαινίου, η ύπαρξη των οποίων έχει πιστοποιηθεί από τα φάσματα IR και XPS:

Αυτά που περιγράφονται μέχρι τώρα συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των χημικών μετατροπών που λαμβάνουν χώρα μέχρι το τέλος της θέρμανσης στο ατμόλουτρο, οπότε παραλαμβάνεται το νωπό μαύρο στερεό.

Όταν αυτό θερμανθεί στο πυριατήριο (παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα), τότε πρέπει να λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός θειικών, με την καταλυόμενη, από το Rh(0) , οξειδωση με O_2 , των ατόμων θείου των οξοθειομεταλλικών, τα οποία αντικαθίστανται από άτομα οξυγόνου (βλ. Σχήμα 22),



Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, στο RM23SO_4 , τα θειικά είναι συμπλεγμένα. Το μόνο διαθέσιμο μέταλλο είναι το Rh(III) που δεν έχει αντιδράσει. Δεδομένης της εξαιρετικής συμφωνίας των ταινιών των θειικών στο φάσμα IR του RM23SO_4 με αυτές των μοναδικών δομικά χαρακτηρισμένων θειικών συμπλόκων του

Rh(III) με θειικά, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ [242], πιθανώς τα θειικά να είναι μονοσχιδώς συμπλεγμένα με το Rh(III), όπως ακριβώς και για το σύμπλοκο $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$. Επιπλέον, οι ταινίες δόνησης των θειικών στο σύμπλοκο $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις ταινίες των θειικών στο υλικό RM23SO_4 (RM23SO_4 , $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$: 1222, 1121 cm^{-1} και $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$: 1214, 1138 cm^{-1}).[242]

Σχετικά με τον μετασχηματισμό του preRM23SO_4 σε RM23SO_4 , με την εφαρμογή μηχανικής πίεσης, αυτό αποτελεί μέχρι στιγμής άγνωστο πρόβλημα.

Όσον αφορά το RM23 , αυτό παράγεται με θέρμανση υπό κενό, αφού, όμως, πρώτα, έχει απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσό της υγρασίας του νωπού μαύρου στερεού με διαβίβαση N_2 . Δηλαδή, στο στάδιο της θέρμανσης δεν υπάρχουν οι δύο κρίσιμοι παράγοντες για τον σχηματισμό θειικών - το νερό (υγρασία) και το οξυγόνο. Κατά τη θέρμανση, το αμμώνιο που περιέχεται εξαχνώνεται και απομακρύνεται με άντληση από το κενό.

Τέλος, στα φάσματα XPS του RM23SO_4 βρέθηκε η αναλογία $\text{Mo(VI)}/\text{Mo(V)} \sim 70/30$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχει μια γιγάντια πολυοξομολυβδαινική ένωση που αναφέρεται στην Υποενότητα 3.4.2 και περιλαμβάνει Mo(VI) και Mo(V) και θειικά, το $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000\text{H}_2\text{O}$ (Σχήμα 26), στο οποίο η αναλογία $\text{Mo(VI)}/\text{Mo(V)}$ ήταν περίπου ίση με αυτή του RM23SO_4 , δηλαδή 69,6/30,4. Βέβαια, οι ταινίες των θειικών στο φάσμα IR αυτής της ένωσης δεν είναι κοντά με τις συχνότητες των ταινιών των θειικών του RM23SO_4 ($\{\text{Mo}_{368}\}$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4^{2-})$: 1191, 1129 cm^{-1}).[212]

Φυσικά, η πλήρης διαλεύκανση του μηχανισμού φαίνεται εξαιρετικά δύσκολη.

10.8 Συμπεράσματα-Προοπτικές για τα υλικά RM23SO_4 και RM23

Σύμφωνα με όλη τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε, με σκοπό τη διερεύνηση και ταυτοποίηση της σύστασης των υλικών αυτών, έχουν εξαχθεί ορισμένα συμπεράσματα.

Κατ' αρχήν, στην πραγματικότητα, αντίδραση μεταξύ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ δεν λαμβάνει χώρα. Μέρος του Rh^{3+} ανάγεται προς Rh^0 , το οποίο καταλύει την οξειδωση μέρους του $\text{S}(-\text{II})$ προς SO_4^{2-} , μια οξειδωση οκτώ οξειδωτικών καταστάσεων, με σκοπό τον σχηματισμό αδιάλυτων πολυοξο-θειο-μολυβδαιδικών δομών. Ο μετασχηματισμός των MoS_4^{2-} προς πολυοξο(θειο)μολυβδαιδικά οφείλεται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αντιδράσεις συμπύκνωσης στο όξινο υδατικό διάλυμα.

Επιπλέον, με θέρμανση του «νωπού» μαύρου στερεού σε πυριατήριο ($\text{preRM23SO}_4 \rightarrow \text{RM23SO}_4$) σχηματίζονται πληθώρα άμορφων περιοχών και μεγάλη συγκέντρωση θειικών και αναλογία $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+} \sim 70/30$. Με την προξήρανση, με προσεκτική διαβίβαση N_2 , και τη θέρμανση του «νωπού» μαύρου στερεού σε ξηραντικό φούρνο κενού (RM23) μειώνονται οι άμορφες περιοχές και αυξάνονται οι κρυσταλλικές περιοχές των πολυοξο(θειο)μολυβδαιδικών δομών.

Οι κρυσταλλικές περιοχές των υλικών αποτελούνται κυρίως από οξειδία (MoO_x) ή/και οξοσουλφίδια (MoO_xS_y) του μολυβδαινίου, ενώ οι άμορφες περιοχές περιέχουν Rh^0 , χλώριο και μονοσχιδώς συμπλεγμένα θειικά, σουλφίδια του Rh και του Mo και, πιθανώς, σωματίδια Rh-Mo σε αναλογία 2÷3. Επιπλέον, για το RM23SO_4 αποδείχθηκε ότι είναι αγωγίμο με μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Τέλος, όπως παρατηρήθηκε και από τις μετρήσεις EDX και XPS, τα υλικά αυτά δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (CO_2) κυρίως στις άμορφες περιοχές των υλικών, σχηματίζοντας, πιθανώς, έως και δεσμούς μετάλλου-άνθρακα, παρά το ότι δεν έχει χρησιμοποιηθεί αντιδραστήριο που περιέχει άνθρακα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα πολυοξο(θειο)μεταλλικά έχουν το χαρακτηριστικό να δεσμεύουν CO_2 . [213,276]

Οι παρακάτω προοπτικές αφορούν μελέτες που δεν είχαμε τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουμε για αρκετούς λόγους, όπως λόγω εργαστηριακού εξοπλισμού, εμπειρίας, υψηλού κόστους και φυσικά λόγω των προβλημάτων που προέκυψαν από την πανδημία. Οι προοπτικές των δύο αυτών σύνθετων υλικών είναι οι εξής:

- Μετρήσεις πορώδους,

- Μελέτη τριβολογικών ιδιοτήτων,
- Σουλφίδωση των RM23SO₄ και RM23, αλλά κυρίως του RM23, με αέριο H₂S/H₂ ή με H₂S/N₂ στους 350°C. Αναμένεται να προκύψουν μίγματα, τα οποία θα αποτελούνται από σουλφίδια Mo και Rh, καθώς και νανοσωματίδια μεταλλικού ροδίου. Εν συνεχεία, τα προϊόντα αυτά μπορούν να μελετηθούν για την καταλυτικής τους δραστηριότητα, για παράδειγμα σε αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης και υδρογόνωσης, καθώς και για τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες
- Μελέτη της δέσμευσης και του μετασχηματισμού του CO₂ στα υλικά αυτά και αναγνώριση της φύσης των παραγόμενων οργανικών ή / και οργανομεταλλικών ενώσεων, και
- Λεπτομερής μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 46: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
NLO	Μη γραμμικά οπτικά υλικά
HDS	Hydrodesulfurisation, Υδρογονοαποθείωση
DFT	Θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας
TDDFT	Θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας εξαρτώμενης του χρόνου
spin-orbit splitting	Διάσχιση λόγω σύζευξης τροχιακής στροφορμής και στροφορμής spin
TGA	Θερμοσταθμική ανάλυση
TEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας
SEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
EDX	Φασματοσκοπία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς
HRTEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης
PXRD	Περίθλαση ακτίνων Χ σκόνης
XPS	Φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

EΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
HDS	Hydrodesulfurisation, Υδρογονοαποθείωση
NLO	μη γραμμικά οπτικά υλικά
ATM	Ammonium tetrathiomolybdate
DTM	Dimer of tetrathiomolybdate
NH ₄ ⁺	Αμμώνιο
NEt ₄ ⁺	Τετρα-αιθυλ-αμμώνιο
CH ₃ CN ή MeCN	ακετονιτρίλιο
BuCN	Βουτυρονιτρίλιο
COD	1,5-κυκλοοκταδιένιο
Cp	κυκλοπενταδιενύλιο
Cp*	πενταμεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο
CO	καρβονύλιο
COD	1,5-κυκλοοκταδιένιο
P(OPh) ₃	Τριφαινυλοφωσφίτης
P(O- <i>o</i> -Tol) ₃	Ορθο-τολυλοφωσφίτης
P(OMe) ₃	Τριμεθυλοφωσφίτης
P(OEt) ₃	Τριαιθυλοφωσφίτης
P(O ^{<i>i</i>} Pr) ₃	Τρις-ισοπροπυλοφωσφίτης
<i>cis</i> -dppen	<i>cis</i> -1,2-δισ(διφαινυλφωσφίνο)αιθυλένιο
dpppe	1,2-δισ(διφαινυλφωσφίνο)αιθάνιο
dppb	δισ(διφαινυλφωσφίνο)βουτάνιο
dppa	1,2-δισ(διφαινυλφωσφίνο)ακετυλένιο
DFT	θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας
TDDFT	Θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας εξαρτώμενης του χρόνου
ESI-MS	φασματοσκοπία μάζας με ιονισμό ηλεκτροψεκασμού
TEP	ηλεκτρονική παράμετρος του Tolman
QALE	ποσοτική ανάλυση των επιδράσεων των υποκαταστατών
HOMO	ανώτατο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
LUMO	κατώτατο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
LMCT	μεταφορά φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J.J. Berzelius, Poggendorffs, Ann. Phys. Chem. 1826, vol. 7, p. 262 ; 1826 vol. 8, p. 269., (n.d.).
- [2] W.P. Binnie, M.J. Redman, W.J. Mallio, Preparation, properties, and structure of cuprous ammonium thiomolybdate, Inorg. Chem. 9 (1970) 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, J. Chem. Soc. D: Chem. Commun. (1971) 65a–65a.
- [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. 20 (1981) 934–955.
- [5] Comprehensive Coordination Chemistry (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, McCleverty J. A.), in: 1st ed, Pergamon Press, Oxford, England, New York, 1987: pp. 559–577.
- [6] 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), in: Advances in Inorganic Chemistry, Elsevier, 1998: pp. 1–73.
- [7] S.H. Laurie, Thiomolybdates - Simple but Very Versatile Reagents, European Journal of Inorganic Chemistry. (2000) 2443–2450.
- [8] Y. Niu, H. Zheng, H. Hou, X. Xin, Heterothiometallic polymeric clusters, Coordination Chemistry Reviews. 248 (2004) 169–183.
- [9] T.B. Rauchfuss, Research on Soluble Metal Sulfides: From Polysulfido Complexes to Functional Models for the Hydrogenases, Inorg. Chem. 43 (2004) 14–26.
- [10] D. Coucouvanis, Use of preassembled iron/sulfur and iron/molybdenum/sulfur clusters in the stepwise synthesis of potential analogs for the Fe/Mo/S site in nitrogenase, Acc. Chem. Res. 24 (1991) 1–8.
- [11] S.C. Lee, R.H. Holm, The Clusters of Nitrogenase: Synthetic Methodology in the Construction of Weak-Field Clusters, Chem. Rev. 104 (2004) 1135–1158.
- [12] 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, Journal of Catalysis. 166 (1997) 294–305.
- [13] 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. 10 (1998) 3737–3745.
- [14] R. Huirache-Acuña, M.A. Albitar, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, R. Martínez-Sánchez, Synthesis of Ni–

- Mo–W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors, *Applied Catalysis A: General*. 304 (2006) 124–130.
- [15] R. Huirache-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, *Catalysis Today*. 250 (2015) 28–37.
- [16] J. Zhang, S. Meng, Y. Song, H. Zhao, J. Li, G. Qu, L. Sun, M.G. Humphrey, C. Zhang, Facile Syntheses and Tunable Non-Linear Optical Properties of Heterothiometallic Clusters with $[MS_4Ag_2]$ Units (M=Mo, W), *Chemistry – A European Journal*. 16 (2010) 13946–13950.
- [17] Y.-Y. Niu, T.-N. Chen, S.-X. Liu, Y.-L. Song, Y.-X. Wang, Z.-L. Xue, X.-Q. Xin, Reactivity of the $[MoS_4Cu_6Br_8]^{4-}$ anion toward polyarylphosphorus ligands: synthesis, characterization and nonlinear optical properties of $[MoS_4(Cudppf)_2] \cdot 2DMF \cdot CH_3CN$ and $[MoS_4Cu_2(Ph_2PPy)_4]$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1980–1984.
- [18] 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.* 27 (1988) 3561–3567.
- [19] K. Polychronopoulou, C.D. 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.* 24 (2012) 3380–3392.
- [20] A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, H. Bögge, Fixation of the Dithiosulfate Ion S_3O ; Preparation, Crystal Structure, and ESCA Spectrum of $(PPh_4)_2[(S_2)OMoS_2MoO(S_3O_2)]$, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 21 (1982) 796–797.
- [21] M. Draganjac, E. Simhon, L. Chan, M. Kanatzidis, N. Baenziger, D. Coucouvanis, Synthesis, interconversions, and structural characterization of the molybdenum sulfide anions, $[(S_4)_2MoS]^{2-}$, $[(S_4)_2MoO]^{2-}$, $(Mo_2S_{10})^{2-}$ and $(Mo_2S_{12})^{2-}$, *Inorganic Chemistry*. 21 (1982) 3321–3332.
- [22] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, Functionalization of polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science, *Chem. Commun.* (2008) 1837–1852.
- [23] H.N. Miras, H.Y. Zang, D.-L. Long, L. Cronin, Direct Synthesis and Mass Spectroscopic Observation of the $\{M_{40}\}$ Polyoxothiometalate Wheel, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2011 (2011) 5105–5111.
- [24] E. Cadot, B. Salignac, S. Halut, F. Sécheresse, $[Mo_{12}S_{12}O_{12}(OH)_{12}(H_2O)_6]$: A Cyclic Molecular Cluster Based on the $[Mo_2S_2O_2]^{2+}$ Building Block, *Angewandte Chemie International Edition*. 37 (1998) 611–613.
- [25] Α.-Γ. Ιωάννου, Μελέτη της θερμικής σταθερότητας αλάτων και συμπλόκων ενώσεων με Rh(I) των τετραθειομεταλλικών διανιόντων

- MoS₄²⁻ και WS₄²⁻, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2018.
- [26] L.J. Laughlin, D. Coucouvanis, Use of [MoFe₃S₄]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.* 117 (1995) 3118–3125.
 - [27] 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 MFe₃S₄ cores (M= Mo, V). Relevance to the function of nitrogenase, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 107 (1996) 123–135.
 - [28] M. Shafaei-Fallah, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, (NH₄)AgMoS₄: Synthesis, Structure and Catalytic Activity, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie.* 638 (2012) 2594–2597.
 - [29] A.J. Jacobson, M.S. Whittingham, S.M. Rich, New iron sulfur cathodes for nonaqueous lithium batteries, *Journal of The Electrochemical Society.* 126 (1979) 887–891.
 - [30] D. Sureshkumar, S.M. Koutha, S. Chandrasekaran, Chemistry of Tetrathiomolybdate: Aziridine Ring Opening Reactions and Facile Synthesis of Interesting Sulfur Heterocycles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12760–12761.
 - [31] G.J. Brewer, Copper lowering therapy with tetrathiomolybdate produces antiangiogenic, anticancer, antifibrotic, and antiinflammatory effects, *Seminars in Integrative Medicine.* 1 (2003) 181–190.
 - [32] E.K. Quagrain, 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.* 103 (2009) 143–155.
 - [33] S. Ryumon, T. Okui, Y. Kunisada, K. Kishimoto, T. Shimo, K. Hasegawa, S. Ibaragi, K. Akiyama, N.T. Thu Ha, N.M. Monsur Hassan, A. Sasaki, Ammonium tetrathiomolybdate enhances the antitumor effect of cisplatin via the suppression of ATPase copper transporting beta in head and neck squamous cell carcinoma, *Oncology Reports* 42. (2019) 2611–2621.
 - [34] G.N. George, I.J. Pickering, H.H. Harris, J. Gailer, D. Klein, J. Lichtmannegger, K.-H. Summer, Tetrathiomolybdate Causes Formation of Hepatic Copper–Molybdenum Clusters in an Animal Model of Wilson's Disease, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1704–1705.
 - [35] T. Plitz, L. Boyling, Metabolic disposition of WTX101 (bis-choline tetrathiomolybdate) in a rat model of Wilson disease, *Xenobiotica.* 49 (2019) 332–338.
 - [36] B.K. Maiti, A review on chemical and physical properties of tetrathiomolybdate (TTM) anion drug is useful for TTM treated diseases, *Journal of the Indian Chemical Society.* 98 (2021) 100117.

- [37] A. Wang, K. Hu, Y. Liu, R. Li, C. Ye, Z. Yi, K. Yan, Flower-like MoS₂ with stepped edge structure efficient for electrocatalysis of hydrogen and oxygen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (2019) 6573–6581.
- [38] R. Peng, L. Liang, Z.D. Hood, A. Boulesbaa, A. Puretzky, A.V. Ilev, J. Come, O.S. Ovchinnikova, H. Wang, C. Ma, M. Chi, B.G. Sumpter, Z. Wu, In-Plane Heterojunctions Enable Multiphasic Two-Dimensional (2D) MoS₂ Nanosheets As Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Reduction, *ACS Catal.* 6 (2016) 6723–6729.
- [39] A. Muthurasu, V. Maruthapandian, H.Y. Kim, Metal-organic framework derived Co₃O₄/MoS₂ heterostructure for efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*. 248 (2019) 202–210.
- [40] D. Wei, Y. Ding, Z. Li, Noble-metal-free Z-Scheme MoS₂–CdS/WO₃–MnO₂ nanocomposites for photocatalytic overall water splitting under visible light, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 17320–17328.
- [41] J.W. McDonald, G.D. Friesen, L.D. Rosenhein, W.E. Newton, Syntheses and characterization of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates, *Inorganica Chimica Acta*. 72 (1983) 205–210.
- [42] J. Bernard, G. Tridot, Contribution to the Study of Alkali-metal Thiotungstates and Thiomolybdates: Identification and Characterization of Their Ions in Aqueous Solution, *Bull. Soc. Chim. France*. 810 (1961).
- [43] P.J. Aymonino, A.C. Ranade, A. Müller, Übergangsmetallchalkogenverbindungen. Evidence for the Existence of MoO₃S²⁻ and WO₃S²⁻ ions in aqueous solution, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 371 (1969) 295–299.
- [44] M.A. Harmer, A.G. Sykes, Kinetics of the interconversion of sulfido- and oxomolybdate(VI) species MoO_xS_{4-x}²⁻ in aqueous solutions, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2881–2885.
- [45] P. Gili, A.C. Tsipis, Electronic structure calculations on multiply charged anions containing M-S bonds (M = Cr, Mo, W) and their heterobimetallic cluster complexes, *International Journal of Quantum Chemistry*. 107 (2006) 418–439.
- [46] S. Zališ, H. Stoll, E.J. Baerends, W. Kaim, The d₀, d₁ and d₂ Configurations in Known and Unknown Tetrathiometal Compounds MS₄ⁿ⁻ (M = Mo, Tc, Ru; W, Re, Os). A Quantum Chemical Study, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6101–6105.
- [47] Adams, D. M., Metal-ligand and related vibrations, Arnold, London. (1967) 317.
- [48] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, Wiley New York, 1986.
- [49] B.R. Srinivasan, S.N. Dhuri, M. Poisot, C. Näther, W. Bensch, Synthesis, X-ray Structures, Spectroscopic and Thermal Characterization of Two

- New Organic Ammonium Tetrathiotungstates, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie.* 631 (2005) 1087–1094.
- [50] 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) 65.
- [51] D. Coucouvanis, Fe-M-S complexes derived from MS_4^{2-} anions (M = molybdenum, tungsten) and their possible relevance as analogs for structural features in the molybdenum site of nitrogenase, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 201–209.
- [52] D. Coucouvanis, P. Strempel, E.D. Simhon, D. Swenson, N.C. Baenziger, M. Draganjac, L.T. Chan, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, Dinuclear iron-molybdenum-sulfur 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 $[(C_6H_5)_4P]_2[(S_5)FeS_2MS_2]$ (M = Mo, W) complexes, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 293–308.
- [53] K.E. Howard, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson, Synthesis, structure, and reactivity of organoruthenium derivatives of tetrathio- and tetraselenometalates, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1710–1716.
- [54] M.J. Toohey, C.D. Scattergood, C.D. Garner, ^{95}Mo nuclear magnetic resonance spectra of tetrathiomolybdate (VI) complexes of d8 metals, *Inorganica Chimica Acta.* 129 (1987).
- [55] Ξαμωνάκη, Ν., Σύμπλοκα των Στοιχείων Μεταπτώσεως με Τετραθειομεταλλικά Ανιόντα, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [56] K.E. Howard, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold, Organometallic derivatives of the tetrathiometalates. Syntheses, structures, and reactions of $MS_4[Rh(COD)]_2$ and $MS_4[(C_5H_5)Ru(PPh_3)]_2$ (M = Mo, W), *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 297–299.
- [57] H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, Preparation of Sulfide-Bridged Di- or Trinuclear Pyrrolylimido and Diazoalkane Complexes Derived from a Tungsten Dinitrogen Complex, *BCSJ.* 73 (2000) 631–639.
- [58] P.W. Van Leeuwen, C. Claver, Rhodium catalyzed hydroformylation, Springer Science & Business Media, 2002.
- [59] P.A. Evans, Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions, Wiley, 2005.
- [60] Ασημακόπουλος, Α., 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.
- [61] N. Xamonaki, A. Asimakopoulos, A. Balafas, M. Dasenaki, I. Choinopoulos, S. Coco, E. Simandiras, S. Koinis, Tetrathiomolybdate Complexes of Rhodium(I) with Molybdenum–Rhodium Interactions, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 4771–4781.

- [62] A.R. Siedle, W.B. Gleason, Ternary rhodium-tungsten-sulfur clusters, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4054–4057.
- [63] 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.
- [64] Κοΐνης, Σ., Σουλαντίκα, Α., Γιαννόπουλος, Α., Πνευματικάκης, Γ., Ραπτοπούλου, Α., Τερζής, Α., $[\{P(OPh)_3\}_2Rh]_2(\mu-MoS_4)$: Σύνθεση, κρυσταλλική δομή, φασματοσκοπία και καταλυτική δραστηριότητα στην υδροφορμυλίωση των αλκενίων (προφορική παρουσίαση), in: Αθήνα, 1995: p. σελ. 247-250.
- [65] Σπανουδάκης, Κ., Σύμπλοκα του τετραθειοβαναδατοδιοδίου και του τετραθειομολυβδαινατοδιοδίου με υποκαταστάτες $P(OPh)_3$ και CO, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1998.
- [66] S. Ogo, T. Suzuki, Y. Ozawa, 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.* 35 (1996) 6093–6101.
- [67] S. Ogo, T. Suzuki, Y. Ozawa, K. Isobe, A Heterotrimetallic Sulfide Cluster Having a Linear RhIII...WVI...CuI Framework of an Octahedral - Tetrahedral - Trigonal Planar Sequence, *Chem. Lett.* 23 (1994) 1235–1238.
- [68] M. Herberhold, G. Jin, A.L. Rheingold, Halfsandwich Complexes Containing the Tetrathiotungstate Chelate Ligand. Crystal and Molecular Structure of $Cp^*Rh(PMe_3)[(\mu-S)_2WS_2](Cp^*= \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})$, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie.* 631 (2005) 135–140.
- [69] M. Wanner, I. Hartenbach, J. Fiedler, T. Schleid, W. Kaim, Zwei-und dreikernige Organometallkomplexe $(ReS_4)[MCl(C_5Me_5)]$, M= Rh, Ir, und $(\mu-WS_4)[IrCl(C_5Me_5)]_2$ / Dinuclear and Trinuclear Organometallic Complexes $(ReS_4)[MCl(C_5Me_5)]$, M= Rh, Ir, and $(\mu-WS_4)[IrCl(C_5Me_5)]_2$, *Zeitschrift Für Naturforschung B.* 56 (2001) 940–946.
- [70] 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.* 27 (1988) 3561–3567.
- [71] S. Ogo, T. Suzuki, S. Nomura, K. Asakura, K. Isobe, Synthesis of a linear-type pentanuclear (Rh III-W VI-Cu I-W VI-Rh III) sulfide cluster predicted by fast atom bombardment mass spectrometry, *J. Clust. Sci.* 6 (1995) 421–436.
- [72] Μπαλάφας, Α., DFT υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής ετεροδιμεταλλικών μονοανιόντικών συμπλόκων του τύπου $[L_2Rh(MoS_4)]^-$, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.

- [73] Παπαγεωργίου, Ι., 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 τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου., Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1995.
- [74] Κοΐνης, Σ., Σουλαντίκα, Α., Γιαννόπουλος, Α., Πνευματικάκης, Γ., Μελέτη με ηλεκτρονική και ^{31}P NMR φασματοσκοπίες των μεικτών συμπλόκων $PPh_3-P(OPh)_3$ του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου, Αθήνα, n.d.: p. σελ. 1136-1139.
- [75] Παρασκευάς, Μ., ^{31}P NMR φασματοσκοπική μελέτη των συμπλόκων του τετραθειομολυβδαινατοδιροδίου με μικτούς υποκαταστάτες $PPh_3-P(OiPr)_3$, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2006.
- [76] Αρβανίτης, Θ., ^{31}P NMR φασματοσκοπική μελέτη των συμπλόκων του τετραθειο-βολφραματοδιροδίου με μικτούς υποκαταστάτες $PPh_3-P(OPri)_3$, ρευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009.
- [77] Πρωτόπαπα, Μ., ^{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.
- [78] Papageorgiou, J., Koinis, S., Tetrathiomolybdatodirrhodium complexes with mixed $PPh_3/P(OPh)_3$ ligands: Predictability of the variations of $\delta(^{31}P)$ and $^1J(Rh-P)$ (oral presentation), in: Athens, 2005: p. OP26.
- [79] Α. Μπαλάφας, DFT υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής ετεροδιμεταλλικών μονοανιοντικών συμπλόκων του τύπου $[L_2Rh(MoS_4)]^-$, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [80] Redman, J., Plovnick, R., H., Copper(I) Ammonium Tetrathiomolybdate(VI), in: Inorganic Syntheses, Aaron Wold and John K. Ruff, McGraw-Hill Book Company, 1973: pp. 95–97.
- [81] I. Debray, MCR Heba Seances Acad, Sci. 96 (1883) 1616.
- [82] W.P. Binnie, M.J. Redman, W.J. Mallio, Preparation, properties, and structure of cuprous ammonium thiomolybdate, Inorg. Chem. 9 (1970) 1449–1452.
- [83] W.-H. Zhang, Z.-G. Ren, J.-P. Lang, Rational construction of functional molybdenum (tungsten)–copper–sulfur coordination oligomers and polymers from preformed cluster precursors, Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 4995–5019.
- [84] F. Jardine, Copper (I) complexes, in: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Elsevier, 1975: pp. 115–163.
- [85] S. Sarkar, S.B.S. Mishra, Synthetic aspects of Cu-Mo-S systems and their possible relevance to copper-molybdenum antagonism, Coordination Chemistry Reviews. 59 (1984) 239–264.

- [86] B.K. Maiti, K. Pal, S. Sarkar, A structural model of mixed metal sulfide cluster of molybdenum and copper present in the orange protein of *Desulfovibrio gigas*, *Inorganic Chemistry Communications*. 7 (2004) 1027–1029.
- [87] M. Minelli, J.H. Enemark, J.R. Nicholson, C.D. Garner, Direct identification of copper-molybdenum-sulfur clusters by molybdenum-95 NMR spectroscopy, *Inorganic Chemistry*. 23 (1984) 4384–4386.
- [88] F. Sécheresse, M. Salis, C. Potvin, J. Manoli, Heterobimetallic aggregates of copper (I) with WS_4^{2-} . Synthesis and characterization of $(PPh_4)_2[Cu_2Cl_2WS_4]$, *Inorganica Chimica Acta*. 114 (1986) L19–L23.
- [89] C. Potvin, J.-M. Manoli, F. Sécheresse, S. Marzak, Derivatives of tetrathiomallates. Synthesis and structural characterization of $(WS_4(Cu(phen)))_2$ and $WS_4Pt(dppm)$, *Inorganica Chimica Acta*. 134 (1987) 9–12.
- [90] A. Müller, R. Menge, Übergangsmetallchalkogenverbindungen. Über $CuNH_4WS_4$ und Cu_2WS_4 und andere Übergangsmetallchalkogenmetallate, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 393 (1972) 259–265.
- [91] C. Potvin, J. Manoli, F. Secheresse, S. Marzak, Heterobimetallic complexes of copper (I) with thiotungstates and thiomolybdates. Synthesis and structural characterization of bis (tetraphenylphosphonium) bis (isothiocyanato)(tetrathiotungstato) dicuprate and of polymeric $(PPh_4)_2[(CuNCS)_4WS_4]$, *Inorganic Chemistry*. 26 (1987) 4370–4374.
- [92] M. Hosaini Sadr, H. Razmi, N.R. Brooks, W. Clegg, Bis (tetraethylammonium) μ -tetrathiomolybdate (VI)-bis [chlorocopper (I)], *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 59 (2003) m1134–m1136.
- [93] H. Zhu, X. Huang, Y. Deng, D. Wu, C. Chen, Q. Liu, Synthesis and structural characterization of a linear copper (I) tetrathiomolybdate complex containing the Me_2dtc^- ligand, $(Et_4N)_2[MoS_4(CuMe_2dtc)_2]$, *Inorganica Chimica Acta*. 256 (1997) 29–34.
- [94] Y. Jeannin, F. Sécheresse, S. Bernès, F. Robert, Molecular architecture of copper(I) thiomallate complexes. Example of a cubane with an extra face, $(NPr_4)_3[MS_4Cu_4Cl_5]$ $M=Mo, W$), *Inorganica Chimica Acta*. 198–200 (1992) 493–505.
- [95] J. Manoli, C. Potvin, F. Secheresse, S. Marzak, Heterobimetallic aggregates of copper (I) with thiotungstates and thiomolybdates. Synthesis and characterization of polymeric $(NEt_4)_3[Cu_4(NCS)_5WS_4]$, $(NEt_4)_2[(CuNCS)_3WS_4]$ and $(NEt_4)_2[(CuNCS)_4WS_4]$, $M= Mo, W$, *Inorganica Chimica Acta*. 150 (1988) 257–268.
- [96] A. Beheshti, C.D. Garner, Synthesis and spectroscopic studies of thiocyanato-derivatives of Cu-Mo-S clusters, *J. Sci. I. R. Iran*. 1 (1990) 270–276.

- [97] W. Clegg, C.D. Garner, J. Nicholson, Structure of bis (tetraphenylphosphonium) tris [chlorocopper (I)] tetrathiomolybdate (VI) methyl cyanide solvate, $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{MoS}_4(\text{CuCl})_3]\text{CH}_3\text{CN}$, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. 39 (1983) 552–554.
- [98] F. Sécheresse, M. Salis, C. Potvin, J. Manoli, Heterobimetallic aggregates of copper (I) with $(\text{WS}_4)^{2-}$. Synthesis and characterization of $(\text{PPh}_4)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{WS}_4$, Inorganica Chimica Acta. 114 (1986) L19–L23.
- [99] Y. Jeannin, F. Sécheresse, S. Bernès, F. Robert, Molecular architecture of copper(I) thiometalate complexes. Example of a cubane with an extra face, $(\text{NPr}_4)_3[\text{MS}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_5]$ $\text{M} = \text{Mo, W}$, Inorg. Chim. Acta. 198–200 (1992) 493–505.
- [100] J. Manoli, C. Potvin, F. Secheresse, S. Marzak, Heterobimetallic aggregates of copper (I) with thiotungstates and thiomolybdates. Synthesis and characterization of polymeric $(\text{NEt}_4)_3[\text{Cu}_4(\text{NCS})_5\text{WS}_4]$, $(\text{NEt}_4)_2[(\text{CuNCS})_3\text{WS}_4]$ and $(\text{NEt}_4)_2[(\text{CuNCS})_4\text{WS}_4]$, $\text{M} = \text{Mo, W}$, Inorganica Chimica Acta. 150 (1988) 257–268.
- [101] S. Bernès, F. Sécheresse, Y. Jeannin, Synthesis and characterisation of $(\text{NMe}_4)_5[\text{MoS}_4(\text{CuCl})_6\text{Cl}_3]$: the ultimate step of the addition of CuCl to thiomolybdate, Inorg. Chim. Acta. 191 (1992) 11–13.
- [102] H. Xia, S. Ren, Y. Zhu, J. Zhang, C. Zhang, An Unusual Luminescent Mo/S/Cu Cluster-Based Metal–Organic Framework for Efficient Detection of TNP, Journal of Cluster Science. 32 (2021) 279–285.
- [103] A.G. Sharpe, Inorganic Chemistry, in: Longman, London, 1981: p. 161.
- [104] H. Xia, S. Ren, Y. Zhu, J. Zhang, C. Zhang, An Unusual Luminescent Mo/S/Cu Cluster-Based Metal–Organic Framework for Efficient Detection of TNP, Journal of Cluster Science. (2020).
- [105] A. Müller, H. Bögge, E. Krickemeyer, G. Henkel, B. Krebs, Isopoly- und Heteropoly-Thioanionen. Kristall- und Molekülstrukturen von $(\text{PPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{WS}(\text{WS}_4)]$, $\text{CS}_2[(\text{WS}_4)\text{WO}(\text{WS}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{AsPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{Ni}(\text{WS}_4)]$ /Isopoly- und Heteropoly-Thioanions. Crystal and Molecular Structures of $(\text{PPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{WS}(\text{WS}_4)]$, $\text{Cs}_2[(\text{WS}_4)\text{WO}(\text{WS}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{AsPh}_4)_2[(\text{WS}_4)\text{Ni}(\text{WS}_4)]$, Zeitschrift Für Naturforschung B. 37 (1982) 1014–1019.
- [106] I. Sjøtofte, The crystal structure of Tetraphenylphosphonium Bis(tetrathiomolybdate)nickelate(II), Acta Chemica Scandinavica A-Physical and Inorganic Chemistry. 30 (1976) 157–162.
- [107] K.P. Callahan, P.A. Piliero, Complexes of d8 metals with tetrathiomolybdate and tetrathiotungstate ions. Synthesis, spectroscopy, and electrochemistry, Inorganic Chemistry. 19 (1980) 2619–2626.
- [108] K.E. Howard, J.R. Lockemeyer, M.A. Massa, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson, X. Yang, Thiometalate complexes containing arene, thiophene, and cyclobutadiene coligands. Are thiometalate clusters good models for desulfurization catalysts?, Inorg. Chem. 29 (1990) 4385–4390.

- [109] T.C. Ho, W.-H. Pan, Supported, self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bis (tetrathiometallate) precursors, and their preparation, U.S. Patent No 4.514.517, 1985.
- [110] E.I. Stiefel, W.-H. Pan, R.R. Chianelli, Self-promoted molybdenum and tungsten sulfide hydrotreating catalysts from bis (tetrathiometallate) precursors, US Patent 4.510.260, 1985.
- [111] F. Pedraza, S. Fuentes, Ni–Mo and Ni–W sulfide catalysts prepared by decomposition of binary thiometallates, *Catalysis Letters*. 65 (2000) 107–113.
- [112] Y. Yi, X. Jin, L. Wang, Q. Zhang, G. Xiong, C. Liang, Preparation of unsupported Ni–Mo–S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammonium thiomolybdates, *Catalysis Today*. 175 (2011) 460–466.
- [113] C.R. Donaho, M.A. Reynolds, Nano-tetrathiometallate or nano-tetraselenometallate material, US Patent 8.530.370 B2, 2013.
- [114] A. Rochet, B. Baubet, V. Moizan, E. Devers, A. Hugon, C. Pichon, E. Payen, V. Briois, Intermediate Species Revealed during Sulfidation of Bimetallic Hydrotreating Catalyst: A Multivariate Analysis of Combined Time-Resolved Spectroscopies, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 18544–18556.
- [115] J. Miao, F.-X. Xiao, H.B. Yang, S.Y. Khoo, J. Chen, Z. Fan, Y.-Y. Hsu, H.M. Chen, H. Zhang, B. Liu, Hierarchical Ni–Mo–S nanosheets on carbon fiber cloth: A flexible electrode for efficient hydrogen generation in neutral electrolyte, *Science Advances*. 1 (2015) e1500259.
- [116] X. Zheng, J. Guo, Y. Shi, F. Xiong, W.-H. Zhang, T. Ma, C. Li, Low-cost and high-performance CoMoS₄ and NiMoS₄ counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications*. 49 (2013) 9645–9647.
- [117] B.K. Maiti, L.B. Maia, S.R. Pauleta, I. Moura, J.J.G. Moura, Protein-Assisted Formation of Molybdenum Heterometallic Clusters: Evidence for the Formation of S₂MoS₂–M–S₂MoS₂ Clusters with M = Fe, Co, Ni, Cu, or Cd within the Orange Protein, *Inorg. Chem*. 56 (2017) 2210–2220.
- [118] S. Ogo, T. Suzuki, K. Isobe, A Unique Three-Step Cyclic Reaction Sequence of Heterotrimetallic Sulfide Clusters. Structures and Properties of [{Cp*RhP(OEt)₃(μ-WS₄)(CuCl)Cu}₂(μ-Cl)₂] (Cp* = η⁵-C₅Me₅) with a Branched Structure and [{Cp*RhP(OEt)₃(μ-WOS₃)(CuCl)Cu}₂(μ-Cl)₂] with a Linked Incomplete Cubane-Type Structure, *Inorg. Chem*. 34 (1995) 1304–1305.
- [119] M.A. Harmer, A.G. Sykes, Kinetics of the interconversion of sulfido- and oxomolybdate(VI) species MoOxS_{4-x}²⁻ in aqueous solutions, *Inorg. Chem*. 19 (1980) 2881–2885.
- [120] P. Zanello, Electrochemistry of metal-sulfur clusters: stereochemical consequences of thermodynamically characterized redox changes: Part II. Heterometal clusters, *Coordination Chemistry Reviews*. 87 (1988) 1–54.

- [121] E.W. Abel, M.A. Bennett, G. Wilkinson, 467. Substituted carbonyl compounds of chromium, molybdenum, tungsten, and manganese, *J. Chem. Soc.* (1959) 2323–2327.
- [122] M. Kabachnik I., G. Balueva A., The basicity of phosphines and the hammett equation, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*. 11 (1962) 495–496.
- [123] R.P. Hughes, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Chapter 35, Oxford, UK, 1982.
- [124] C. Tolman A., Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313–348.
- [125] C. Tolman A., Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2953–2956.
- [126] C.A. Tolman, Phosphorus ligand exchange equilibria on zerovalent nickel. Dominant role for steric effects, *Journal of the American Chemical Society*. 92 (1970) 2956–2965.
- [127] T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte, K. Seevogel, Substituenteneinflüsse auf die basizität von phosphorliganden in $R_3P-Ni(CO)_3$ -komplexen, *Journal of Organometallic Chemistry*. 272 (1984) 29–41.
- [128] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, New approach to Tolman's electronic parameter based on local vibrational modes, *Inorganic Chemistry*. 53 (2014) 478–495 and refs 5–26 therein.
- [129] D.G. Gusev, E. Peris, The Tolman electronic parameter (TEP) and the metal–metal electronic communication in ditopic NHC complexes, *Dalton Trans.* 42 (2013) 7359–7364.
- [130] D.R. Anton, R.H. Crabtree, Metalation-resistant ligands: some properties of dibenzocyclooctatetraene complexes of molybdenum, rhodium and iridium, *Organometallics*. 2 (1983) 621–627.
- [131] 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, *Inorganic Chemistry*. 40 (2001) 5806–5811.
- [132] H.Y. Liu, K. 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*. 9 (1990) 1758–1766.
- [133] A.L. Fernandez, C. Reyes, A. Prock, W.P. Giering, The stereoelectronic parameters of phosphites. The quantitative analysis of ligand effects (QALE), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* (2000) 1033–1041.
- [134] M.R. Wilson, D.C. Woska, A. Prock, W.P. Giering, The quantitative analysis of ligand effects (QALE). The aryl effect, *Organometallics*. 12 (1993) 1742–1752.
- [135] A. Fernandez, C. Reyes, T. YingLee, 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) 1349–1357.
- [136] M.Neal. Golovin, M.Matiur. Rahman, 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*. 4 (1985) 1981–1991.
- [137] 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*. 19 (2000) 4629–4638.
- [138] L.S. Meriwether, J.R. Leto, Bonding in $\text{Ni}(0)$ Complexes. II. The ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Some Nickel-Carbonyl-Phosphine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3192–3196.
- [139] E.C. Alyea, S. Song, ^{95}Mo NMR Spectroscopic Evidence for the Weak π -Acceptor Ability of PCl_3 , *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3864–3873.
- [140] O. Kühl, Phosphorus-31 NMR spectroscopy: a concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist, Springer Science & Business Media, 2008.
- [141] P.S. Pregosin, R.W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of transition metal phosphine complexes, Springer - Verlag, Berlin, 1979.
- [142] 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 on Inorganic Chemistry*. 18 (1996) 145–164.
- [143] J. Tiburcio, S. Bernès, H. Torrens, Electronic and steric effects of triarylphosphines on the synthesis, structure and spectroscopical properties of mononuclear rhodium(I)-chloride complexes, *Polyhedron*. 25 (2006) 1549–1554.
- [144] 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) 1707–1710.
- [145] P.B. Dias, M.E.M. de Piedade, J.A.M. Simões, Bonding and energetics of phosphorus (III) ligands in transition metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*. 135–136 (1994) 737–807.
- [146] Y. Ruiz-Morales, T. Ziegler, A Theoretical Study of ^{31}P and ^{95}Mo NMR Chemical Shifts in $\text{M}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{F}, \text{and Cl}$) Based on Density Functional Theory and Gauge-Including Atomic Orbitals, *J. Phys. Chem. A*. 102 (1998) 3970–3976.
- [147] N. Xamonaki, A. Asimakopoulos, A. Balafas, M. Dasenaki, I. Choinopoulos, S. Coco, E. Simandiras, S. Koinis, Tetrathiomolybdate Complexes of Rhodium(I) with Molybdenum–Rhodium Interactions, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 4771–4781.
- [148] T.P. Prasad, E. Diemann, A. Müller, Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 35 (1973) 1895–1904.

- [149] S. Harris, R.R. Chianelli, Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides, *Journal of Catalysis*. 98 (1986) 17–31.
- [150] I. Bezverkhy, P. Afanasiev, M. Lacroix, Aqueous Preparation of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5416–5417.
- [151] D. Genuit, P. Afanasiev, M. Vrinat, Solution syntheses of unsupported Co(Ni)–Mo–S hydrotreating catalysts, *Journal of Catalysis*. 235 (2005) 302–317.
- [152] A. Müller, E. Krickemeyer, U. Reinsch, Reaktionen von koordinierten S_2^{2-} -Liganden. I Reaktion von $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ mit Nucleophilen und einfache Darstellung des Bis-Disulfido-Komplexes $[Mo_2O_2S_2(S_2)_2]^{2-}$, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 470 (1980) 35–38.
- [153] K.F. Miller, A.E. Bruce, J.L. Corbin, S. Wherland, E.I. Stiefel, $Mo_2S_4^{2+}$ core: new syntheses, new complexes, and electrochemical diversity, *Journal of the American Chemical Society*. 102 (1980) 5102–5104.
- [154] D. Coucouvanis, A. Toupadakis, A. Hadjikyriacou, Synthesis of thiomolybdenyl complexes with $[Mo_2(S)_2(O)_2]^{2+}$ cores and substitutionally labile ligands. Crystal and molecular structure of the tris (dimethylformamide) dioxotetrasulfidodimolybdenum complex, *Inorganic Chemistry*. 27 (1988) 3272–3273.
- [155] A. Müller, E. Diemann, H.-H. Heinsen, Übergangsmetallchalkogenverbindungen Thio-Anionen als zweizählige Liganden in Übergangsmetall-komplexen: Darstellung und Eigenschaften von Tetrathio-wolframato-Verbindungen von NiII, CoII und ZnII, *Chemische Berichte*. 104 (1971) 975–980.
- [156] A. Müller, R. Jostes, W. Hellmann, C. Römer, H. Bögge, U. Schimanski, B. Zhuang, L.D. Rosenheim, J.W. McDonald, W.E. Newton, Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Thiometallato Complexes of Cobalt of the Type $[Co(TM)_2]^m-$ with Different Electron Populations, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 533 (1986) 125–145.
- [157] W.-H. Pan, D.C. Johnston, S.T. McKenna, R.R. Chianelli, T.R. Halbert, L.L. Hutchings, E.I. Stiefel, Syntheses and characterization of the cobalt bis-(tetrathiomolybdate) trianion, $Co(MoS_4)_2^{3-}$, *Inorganica Chimica Acta*. 97 (1985) L17–L19.
- [158] J. Manoli, C. Potvin, F. Secheresse, Synthesis and structure of $[W_2(S)_2(\mu-S)(\eta^2-S_2)_4]^{2-}$, a novel binary sulfide derived from the acidification of WS_4^{2-} , *Inorganic Chemistry*. 26 (1987) 340–341.
- [159] C. Simonnet-Jegat, N. Jourdan, F. Robert, C. Bois, F. Sécheresse, Evidence of the $W(O)(S_2)_2$ core as an intermediate in the acidification of WS_4^{2-} . Structural characterization of $W(O)(S_2)_2(bpy)$ and $W(O)(S_2)_2(phen)$, *Inorganica Chimica Acta*. 216 (1994) 201–207.
- [160] M. Draganjac, E. Simhon, L. Chan, M. Kanatzidis, N. Baenziger, D. Coucouvanis, Synthesis, interconversions, and structural

- characterization of the molybdenum sulfide anions, $[(S_4)_2MoS]^{2-}$, $[(S_4)_2MoO]^{2-}$, $(Mo_2S_{10})^{2-}$ and $(Mo_2S_{12})^{2-}$, *Inorganic Chemistry*. 21 (1982) 3321–3332.
- [161] X. Xin, N.L. Morris, G.B. Jameson, M.T. Pope, Characterization of an unsymmetrical oxo-sulfido complex, $[(n-Bu)_4N]_2[(S_2)MoO(\mu-S)_2MoS(S_2)]$, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3482–3485.
- [162] H. Tributsch, H. Gerischer, The oxidation and self-heating of metal sulphides as an electrochemical corrosion phenomenon, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. 26 (1976) 747–761.
- [163] F. Habashi, The mechanism of oxidation of sulfide ores in nature, *Economic Geology*. 61 (1966) 587–591.
- [164] X. Wu, Q. Huang, Q. Wang, T. Sheng, J. Lu, Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance and Key Trends, in: E.I. Stiefel, K. Matsumoto (Eds.), *Transition Metal Sulfur Chemistry*, American Chemical Society, 1996: pp. 2–38.
- [165] W.H. Pan, M.A. Harmer, T.R. Halbert, E.I. Stiefel, Induced internal redox processes in molybdenum-sulfur chemistry: conversion of tetrathiomolybdate(2-) ion to octathiodimolybdate(2-) ion by organic disulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 459–460.
- [166] W.-H. Pan, T.R. Halbert, L.L. Hutchings, E.I. Stiefel, Ligand and induced internal electron transfer pathways to new Mo–S and W–S dithiocarbamate complexes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 927–929.
- [167] D. Coucouvanis, A. Toupadakis, S.-M. Koo, A. Hadjikyriacou, An inorganic functional group approach to the systematic synthesis and reactivity studies of binuclear Mo/S and Mo/S/O complexes, *Polyhedron*. 8 (1989) 1705–1716.
- [168] A. Wikedzi, Å. Sandström, S.A. Awe, Recovery of antimony compounds from alkaline sulphide leachates, *International Journal of Mineral Processing*. 152 (2016) 26–35.
- [169] P.C. Caliari, M.J. Pacheco, L.F. Ciríaco, A. Lopes, Anodic oxidation of sulfide to sulfate: effect of the current density on the process kinetics, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 28 (2017) 557–566.
- [170] R. Steudel, J. Steidel, Preparation of cyclo-Hexasulfur Oxide, S_6O , *Angewandte Chemie International Edition in English*. 17 (1978) 134–135.
- [171] R. Steudel, T. Sandow, Ring Contraction by Peracid Oxidation: Preparation of cyclo-Heptasulfur Dioxide, S_7O_2 , from S_8 , *Angewandte Chemie International Edition in English*. 17 (1978) 611–612.
- [172] R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, Dimerization of S_6O to $S_{12}O_2$: Crystal Structure Analysis of $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 19 (1980) 325–326.
- [173] G. Schmid, G. Ritter, Dischwefelmonoxid als Komplexligand, *Angewandte Chemie*. 87 (1975) 673–674.

- [174] M. Herberhold, B. Schmidkonz, M.L. Ziegler, T. Zahn, Disulfur Monoxide as Complex Ligand—Preparation and Molecular Structure of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{O})]$, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 24 (1985) 515–516.
- [175] A. Müller, U. Reinsch-Vogell, E. Krickemeyer, H. Bögge, Fixation of the Dithiosulfate Ion S_3O ; Preparation, Crystal Structure, and ESCA Spectrum of $(\text{PPh}_4)_2[(\text{S}_2)\text{OMoS}_2\text{MoO}(\text{S}_3\text{O}_2)]$, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 21 (1982) 796–797.
- [176] J.I. Watkinson, P.A. Bowerman, K.C. Crosby, S.B. Hildreth, R.F. Helm, B.S. Winkel, Identification of MOS_9 as an interaction partner for chalcone synthase in the nucleus, *PeerJ*. 6 (2018) e5598.
- [177] A. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, New members of the $[\text{Mo}_2(\text{S})_n(\text{S}_2)_{6-n}]^{2-}$ series. Synthesis, structural characterization, and properties of the $[\text{Mo}_2\text{S}_9]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{S}_7]^{2-}$, and $[\text{Mo}_2\text{S}_6]^{2-}$ thioanions, *Inorganic Chemistry*. 26 (1987) 2400–2408.
- [178] S.H. Laurie, D.E. Pratt, J.B. Raynor, The copper-molybdenum antagonism in ruminants. III. Reaction of copper(II) with tetrathiomolybdate(VI), *Inorg. Chim. Acta*. 123 (1986) 193–196.
- [179] M. Draganjac, E. Simhon, L. Chan, M. Kanatzidis, N. Baenziger, D. Coucouvanis, Synthesis, interconversions, and structural characterization of the molybdenum sulfide anions, $[(\text{S}_4)_2\text{MoS}]^{2-}$, $[(\text{S}_4)_2\text{MoO}]^{2-}$, $(\text{Mo}_2\text{S}_{10})^{2-}$ and $(\text{Mo}_2\text{S}_{12})^{2-}$, *Inorganic Chemistry*. 21 (1982) 3321–3332.
- [180] W.H. Pan, M.E. Leonowicz, E.I. Stiefel, Facile syntheses of new molybdenum and tungsten sulfido complexes. Structure of $\text{Mo}_3\text{S}_9^{2-}$, *Inorganic Chemistry*. 22 (1983) 672–678.
- [181] R. Steudel, T. Sandow, Ring Contraction by Peracid Oxidation: Preparation of cyclo-Heptasulfur Dioxide, S_7O_2 , from S_8 , *Angewandte Chemie International Edition in English*. 17 (1978) 611–612.
- [182] E. Cadot, Maxim N. Sokolov, Vladimir P. Fedin, C. Simonnet-Jégat, S. Floquet, F. Sécheresse, A building block strategy to access sulfur-functionalized polyoxometalate based systems using $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$ and $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ as constitutional units, linkers or templates, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7335–7353. [183] M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu, Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2986–3017.
- [184] R. Prins, V.H.J. De Beer, G.A. Somorjai, Structure and function of the catalyst and the promoter in Co—Mo hydrodesulfurization catalysts, *Catalysis Reviews—Science and Engineering*. 31 (1989) 1–41.
- [185] Th. Weber, J.C. Muijsers, J.H.M.C. van Wolput, C.P.J. Verhagen, J.W. Niemantsverdriet, Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO_3 to MoS_2 , As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14144–14150.

- [186] J.C. Muijsers, T. Weber, R.M. Vanhardeveld, H.W. Zandbergen, J.W. Niemantsverdriet, Sulfidation Study of Molybdenum Oxide Using MoO₃/SiO₂/Si(100) Model Catalysts and Mo-IV₃-Sulfur Cluster Compounds, *Journal of Catalysis*. 157 (1995) 698–705.
- [187] J.C. Wildervanck, F. Jellinek, Preparation and Crystallinity of Molybdenum and Tungsten Sulfides, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 328 (1964) 309–318.
- [188] B.M. Nirsha, V.I. Rekharskii, L.V. Savel'eva, Thermal decomposition of molybdenum trisulfide, *Inorg. Mater.* (1985) 325.
- [189] J.L. Brito, M. Ilija, P. Hernández, Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates, *Thermochimica Acta*. 256 (1995) 325–338.
- [190] P. Belougne, Y. Bensimon, B. Deroide, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, Evidence of microstructural modification in amorphous molybdenum sulphides obtained from d.c. and a.c. conductivities and electron spin resonance measurements, *Philosophical Magazine B*. 67 (1993) 215–224.
- [191] B.K. Miremadi, K. Colbow, S.R. Morrison, A molybdenum disulfide magnetic solid lubricant for ferromagnetic surfaces, *Journal of Applied Physics*. 82 (1997) 2636–2639.
- [192] T.D. Tran, L.T. Le, D.H. Nguyen, M.T. Pham, D.Q. Truong, H.V. Pham, M.T. Nguyen, P.D. Tran, Gold nanorod/molybdenum sulfide core-shell nanostructures synthesized by a photo-induced reduction process, *Nanotechnology*. 31 (2020) 265602. [193] M. Vinoba, R. Navamani, H. Al-Sheeha, Epitaxial synthesis of Ni–MoS₂/Ti₃C₂T_x MXene heterostructures for hydrodesulfurization, *RSC Adv.* 10 (2020) 12308–12317.
- [194] X. Hou, H. Zhou, M. Zhao, Y. Cai, Q. Wei, MoS₂ Nanoplates Embedded in Co–N-Doped Carbon Nanocages as Efficient Catalyst for HER and OER, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 5724–5733.
- [195] G. Huang, T. Chen, W. Chen, Z. Wang, K. Chang, L. Ma, F. Huang, D. Chen, J.Y. Lee, Graphene-Like MoS₂/Graphene Composites: Cationic Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Reversible Storage of Lithium, *Small*. 9 (2013) 3693–3703.
- [196] T.-W. Lin, T. Sadhasivam, A.-Y. Wang, T.-Y. Chen, J.-Y. Lin, L. Shao, Ternary Composite Nanosheets with MoS₂/WS₂/Graphene Heterostructures as High-Performance Cathode Materials for Supercapacitors, *ChemElectroChem*. 5 (2018) 1024–1031.
- [197] L. Ma, W.-X. Chen, Z.-D. Xu, J.-B. Xia, X. Li, Carbon nanotubes coated with tubular MoS₂ layers prepared by hydrothermal reaction, *Nanotechnology*. 17 (2006) 571–574.
- [198] C. Zhang, H.B. Wu, Z. Guo, X.W. (David) Lou, Facile synthesis of carbon-coated MoS₂ nanorods with enhanced lithium storage properties, *Electrochemistry Communications*. 20 (2012) 7–10.

- [199] Jacobson, A. J., Whittingham, M. S, Rich, S. M, New iron sulfur cathodes for nonaqueous lithium batteries, *Journal of the Electrochemical Society*. 126 (1979) 887–891.
- [200] R. Peng, L. Liang, Z.D. Hood, A. Boulesbaa, A. Puretzky, A.V. Ilevlev, J. Come, O.S. Ovchinnikova, H. Wang, C. Ma, M. Chi, B.G. Sumpter, Z. Wu, In-Plane Heterojunctions Enable Multiphasic Two-Dimensional (2D) MoS₂ Nanosheets As Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water Reduction, *ACS Catal.* 6 (2016) 6723–6729.
- [201] A. Muthurasu, V. Maruthapandian, H.Y. Kim, Metal-organic framework derived Co₃O₄/MoS₂ heterostructure for efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*. 248 (2019) 202–210.
- [202] I. Bezverkhyy, P. Afanasiev, M. Lacroix, Preparation and chemical transformation of surfactant-templated hybrid phase containing [MoS₄]²⁻ anions, *Materials Research Bulletin*. 37 (2002) 161–168.
- [203] F. Jia, Q. Wang, J. Wu, Y. Li, S. Song, Two-Dimensional Molybdenum Disulfide as a Superb Adsorbent for Removing Hg²⁺ from Water, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 7410–7419.
- [204] M.T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [205] A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, Polyoxometalates: very large clusters nanoscale magnets, *Chemical Reviews*. 98 (1998) 239–272.
- [206] D. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems, *Angewandte Chemie International Edition*. 49 (2010) 1736–1758.
- [207] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, Functionalization of polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science, *Chem. Commun.* (2008) 1837–1852.
- [208] A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, A variety of combinatorially linkable units as disposition:† from a giant icosahedral Keplerate to multi-functional metal–oxide based network structures, *Chemical Communications*. (1999) 1347–1358.
- [209] P. Gouzerh, M. Che, From Scheele and Berzelius to Müller: Polyoxometalates (POMs) revisited and the missing link between the bottom up and top down approaches, *L’actualite Chimique*. (2006) 9–22.
- [210] H.N. Miras, H.Y. Zang, D.-L. Long, L. Cronin, Direct Synthesis and Mass Spectroscopic Observation of the {M₄₀} Polyoxothiometalate Wheel, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2011 (2011) 5105–5111.
- [211] H.R. Allcock, E. Bissell, E. Shawl, Structure of a new isopolymolybdate-cyclophosphazene complex, *Journal of the American Chemical Society*. 94 (1972) 8603–8604.
- [212] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo₃₆₈ Nano-Hedgehog Initiating

- Nanochemistry by Symmetry Breaking, *Angewandte Chemie International Edition*. 41 (2002) 1162–1167.
- [213] N.A.G. Bandeira, S. Garai, A. Müller, C. Bo, The mechanism of CO₂ hydration: a porous metal oxide nanocapsule catalyst can mimic the biological carbonic anhydrase role, *Chem. Commun.* 51 (2015) 15596–15599.
- [214] A. Müller, V.P. Fedin, C. Kuhlmann, H.-D. Fenske, G. Baum, H. Bögge, B. Hauptfleisch, “Adding” stable functional complementary, nucleophilic and electrophilic clusters: a synthetic route to $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ and $[(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2]^{14-}$ as examples, *Chemical Communications*. (1999) 1189–1190.
- [215] T. Shibahara, Syntheses of sulphur-bridged molybdenum and tungsten coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews*. 123 (1993) 73–147.
- [216] J.W. Purcell, H.N. Miras, D.-L. Long, P. Markopoulou, L. Cronin, Tellurite-Squarate Driven Assembly of a New Family of Nanoscale Clusters Based on $(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)^{2+}$, *Chemistry – A European Journal*. 23 (2017) 9683–9689.
- [217] D.E. Katsoulis, A Survey of Applications of Polyoxometalates, *Chem. Rev.* 98 (1998) 359–388..
- [218] J.-F. Lemonnier, S. Duval, S. Floquet, E. Cadot, A Decade of Oxothiomolybdenum Wheels: Synthesis, Behavior in Solution, and Electrocatalytic Properties, *Israel Journal of Chemistry*. 51 (2011) 290–302.
- [219] A.M. Douvas, D. Tsikritzis, C. Tselios, A. Haider, A.S. Mougharbel, U. Kortz, A. Hiskia, A.G. Coutsolelos, L.C. Palilis, M. Vasilopoulou, S. Kennou, P. Argitis, Multi-electron reduction of Wells–Dawson polyoxometalate films onto metallic, semiconducting and dielectric substrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 427–437.
- [220] D.D. Permin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Oxford Press, n.d.
- [221] APEX 3, SAINT, SADABS, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2012.
- [222] J. Chatt, L.M. Venanzi, 955. Olefin co-ordination compounds. Part VI. Diene complexes of rhodium(I), *J. Chem. Soc.* (1957) 4735–4741.
- [223] G. Giordano, R. Crabtree, R. Heintz, D. Forster, D. Morris, Di- μ -Chloro-Bis (η^4 -1,5-Cyclooctadiene)-Dirhodium (I), *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*. 28 (1990) 88–90.
- [224] E. Charalampous, N. Xamonaki, A. Asimakopoulos, A. Kritikou, K. Bethanis, A. Chrissanthopoulos, I. Choinopoulos, E. Simandiras, S. Koinis, Heterotrimetallic tetrathiomolybdate and tetrathiotungstate complexes of rhodium(I) and copper(I) with Rh-Mo(W)-Cu interactions, *Polyhedron*. 210 (2021) 115536.

- [225] 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.* 134 (2012) 17922–17931.
- [226] Ξαμωνάκη, Ν., Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός ετεροτριμεταλλικών συμπλόκων Rh-M-Rh (M= Mo, W), Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2010.
- [227] N. Xamonaki, A. Asimakopoulos, A. Balafas, M. Dasenaki, I. Choinopoulos, S. Coco, E. Simandiras, S. Koinis, Tetrathiomolybdate Complexes of Rhodium(I) with Molybdenum–Rhodium Interactions, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 4771–4781.
- [228] K.E. Howard, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold, Organometallic derivatives of the tetrathiometalates. Syntheses, structures, and reactions of $MS_4[Rh(COD)]_2$ and $MS_4[(C_5H_5)Ru(PPh_3)]_2$ (M = Mo, W), *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 297–299. <https://doi.org/10.1021/ja00262a020>.
- [229] A.R. Siedle, W.B. Gleason, Ternary rhodium-tungsten-sulfur clusters, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4054–4057.
- [230] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [231] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *Journal of Computational Chemistry*. 32 (2011) 1456–1465.
- [232] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency, *Chemical Physics Letters*. 294 (1998) 143–152.
- [233] 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.* 7 (2005) 3297–3305.
- [234] Μπαλάφας, Α., DFT υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής ετεροδιμεταλλικών μονοανιονικών συμπλόκων του τύπου $[L_2Rh(MoS_4)]^-$,

- Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
- [235] A.R. Siedle, W.B. Gleason, Ternary rhodium-tungsten-sulfur clusters, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4054–4057.
- [236] A. Cormier, K. Nakamoto, E. Ahlborn, A. Müller, Infrared spectrum, vibrational assignment, and normal coordinate analysis of the bis (tetrathiotungstato)-nickel complex, *Journal of Molecular Structure.* 25 (1975) 43–51.
- [237] A. Müller, N. Weinstock, H. Schulze, Laser-Raman-Spektren der Ionen MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} und WOS_3 in wässriger Lösung sowie der entsprechenden kristallinen Alkalisalze, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* 28 (1972) 1075–1082.
- [238] Ασημακόπουλος, Α., 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.
- [239] Σ. Κοϊνης, Α. Σουλαντίκα, Α. Γιαννόπουλος, Γ. Πνευματικάκης, Ηλεκτρονική φασματοσκοπία συμπλόκων του τύπου $[\{\text{L}_2\text{Rh}\}_2(\mu\text{-MoS}_4)]$, L=φωσφίνη, φωσφίτης, Τόμος Α' (1995) σελ.-405-412.
- [240] J. Tiburcio, S. Bernès, H. Torrens, Electronic and steric effects of triarylphosphines on the synthesis, structure and spectroscopical properties of mononuclear rhodium(I)–chloride complexes, *Polyhedron.* 25 (2006) 1549–1554.
- [241] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, Wiley New York, 1986.
- [242] S. Schwarzer, A. Betke, C. Logemann, M.S. Wickleder, Oxidizing Rhodium with Sulfuric Acid: The Sulfates $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *European Journal of Inorganic Chemistry.* 2017 (2017) 752–758.
- [243] J.R. Gutnick, E.A. Muller, A. Narducci Sarjeant, A.J. Norquist, $[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2][(\text{MoO}_3)_3(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Sulfated α -Molybdena Chains, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6528–6530.
- [244] J. McAllister, N.A.G. Bandeira, J.C. McGlynn, A.Y. Ganin, Y.-F. Song, C. Bo, H.N. Miras, Tuning and mechanistic insights of metal chalcogenide molecular catalysts for the hydrogen-evolution reaction, *Nature Communications.* 10 (2019) 370.
- [245] D. Coucouvanis, A. Toupadakis, A. Hadjikyriacou, Synthesis of thiomolybdenyl complexes with $[\text{Mo}_2(\text{S})_2(\text{O})_2]^{2+}$ cores and substitutionally labile ligands. Crystal and molecular structure of the tris (dimethylformamide) dioxotetrasulfidodimolybdenum complex, *Inorganic Chemistry.* 27 (1988) 3272–3273.
- [246] Y. Do, E.D. Simhon, R.H. Holm, Trinuclear oxothiomolybdates from the reductive cleavage of $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ with hexamethyldisilthiane, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2827–2832.

- [247] D. Coucouvanis, A. Toupadakis, J.D. Lane, S.M. Koo, C.G. Kim, A. Hadjikyriacou, Reactivity of the Mo(O)(S) functional group in the $[(L)Mo(O)(\mu-S)_2Mo(O)(S)]_n$ - dimeric thiomolybdate complexes, (L = C₅H₅⁻, n = 1; S₄²⁻, n = 2) and implications regarding the function of xanthine oxidase. Synthesis and structural characterization of $[(DMF)_3Mo(O)(\mu-S)_2Mo(O)(S_2)]$, $[Ph_4P][[(C_5H_5)Mo(O)(\mu-S)_2Mo(O)(S_2)]]$, $[Ph_4P]_2[(S_4)Mo(O)(\mu-S)_2Mo(O)(S)]$ and $(Et_4N)_4[(S_4)Mo(O)(\mu-S)_2Mo(O)(S)]_2$, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 5271–5282.
- [248] G. Alonso, M.H. Siadati, G. Berhault, A. Aguilar, S. Fuentes, R.R. Chianelli, Synthesis of tetraalkylammonium thiometallate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene, Applied Catalysis A: General. 263 (2004) 109–117.
- [249] E. Diemann, A. Müller, P.J. Aymonino, Thermal Decomposition of $(NH_4)_2[Mo_3S(S_2)_6] \cdot nH_2O$, Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. 479 (1981) 191–198.
- [250] D. Genuit, I. Bezverkhy, P. Afanasiev, Solution preparation of the amorphous molybdenum oxysulfide MoOS₂ and its use for catalysis, Journal of Solid State Chemistry. 178 (2005) 2759–2765.
- [251] D. Hunyadi, A.L. Vieira Machado Ramos, I.M. Szilágyi, Thermal decomposition of ammonium tetrathiotungstate, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 120 (2015) 209–215.
- [252] G. Maayan, R. Neumann, Direct aerobic epoxidation of alkenes catalyzed by metal nanoparticles stabilized by the H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ polyoxometalate, Chem. Commun. (2005) 4595–4597.
- [253] C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, L. McAfee, C. DeKock, Structure of diaquaodiperoxomolybdenum (VI) - 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6) monohydrate, $[MoO(O_2)_2(H_2O)_2] \cdot C_{12}H_{24}O_6 \cdot H_2O$, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. 41 (1985) 347–350.
- [254] R. Chakraborty, S. Sarkar, S. Pal, P. Chattopadhyay, Preparation, structural characterization, and evaluation of ion-exchange behavior of a new polyoxometalate, $[Me_2NH_2]_3[Mo_{12}O_{40}S]$ in separation of carrier-free ⁹⁰Y from ⁹⁰Sr, Applied Radiation and Isotopes. 118 (2016) 297–301.
- [255] B. Kamenar, M. Cindrić, N. Strukan, A second triclinic form of pyridinium μ -oxo- μ -sulfato-bis [oxotris (isothiocyanato) molybdate (V)], Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. 50 (1994) 1396–1399.
- [256] M.P. Mitoraj, A. Michalak, On the asymmetry in molybdenum–oxygen bonding in the MoO₃ structure: ETS–NOCV analysis, Structural Chemistry. 23 (2012) 1369–1375.
- [257] J.M. Mayer, Metal-oxygen multiple bond lengths: a statistical study, Inorg. Chem. 27 (1988) 3899–3903.

- [258] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, Determination of molybdenum–oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*. 21 (1990) 683–691.
- [259] J.N. Scholz, P.S. Engel, C. Glidewell, K.H. Whitmire, Reaction of hydroxylamine with benzenesulfonyl chloride. X-ray crystal structure of piloty's acid and other benzenesulfonylhydroxylamines, *Tetrahedron*. 45 (1989) 7695–7708.
- [260] J.F. Liebman, A. Greer, Z. Rappoport, I. Marek, S. Patai, eds., *The Chemistry of Peroxides*, Volume 3, Part 2, John Wiley & Sons, England, 2015.
- [261] J.J. Biswakarma, V. Ciocoi, R.Q. Topper, Energetics, Thermodynamics, and Hydrogen Bonding Diversity in Ammonium Halide Clusters, *J. Phys. Chem. A*. 120 (2016) 7924–7934.
- [262] Y. Chen, C. Zhang, C. Yang, J. Zhang, K. Zheng, Q. Fang, G. Li, A Waugh type $[\text{CoMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ cluster with atomically dispersed Co IV originates from Anderson type $[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ for photocatalytic oxygen molecule activation, *Nanoscale*. 9 (2017) 15332–15339.
- [263] M.B. Pereira, C.R. Kopp, L.A. Fontana, G.M. de Oliveira, D.F. Back, P.C. Piquini, M.A. Villetti, Synthesis, X-ray structural features, DFT calculations and fluorescence studies of a new pyridoxal-benzimidazole ligand and its respective molybdenum complex, *New J. Chem.* 38 (2014) 3092–3101.
- [264] L. Sygellou, I. Tzanidis, D. Tasis, Investigation of electronic properties and chemical interactions of graphene-MoS_x composites, *Applied Surface Science*. 517 (2020) 146188.
- [265] N.M.D. Brown, N. Cui, A. McKinley, An XPS study of the surface modification of natural MoS₂ following treatment in an RF-oxygen plasma, *Applied Surface Science*. 134 (1998) 11–21.
- [266] B. Domi, K. Bhorkar, C. Rumbo, L. Sygellou, S.N. Yannopoulos, R. Quesada, J.A. Tamayo-Ramos, Fate assessment of commercial 2D MoS₂ aqueous dispersions at physicochemical and toxicological level, *Nanotechnology*. 31 (2020) 445101.
- [267] Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, Rhodium and Rhodium Oxide Thin Films Characterized by XPS, *Surface Science Spectra*. 8 (2001) 117–125.
- [268] M.Yu. Smirnov, A.V. Kalinkin, V.I. Bukhtiyarov, An XPS Study of the Interaction of Rhodium Foil with NO₂, *Kinetics and Catalysis*. 60 (2019) 823–831. <https://doi.org/10.1134/S0023158419060119>.
- [269] C. Liu, J. Zhang, H. Liu, J. Qiu, X. Zhang, Heterogeneous Ligand-Free Rhodium Oxide Catalyst Embedded within Zeolitic Microchannel to Enhance Regioselectivity in Hydroformylation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 21285–21295.
- [270] K.I. Shefer, V.N. Rogozhnikov, T.V. Larina, L.M. Kovtunova, O.A. Stonkus, I.A. Chetyrin, E.A. Suprun, E.M. Moroz, Influence of a synthesis method and a support nature on physicochemical and catalytic properties

- of supported rhodium catalysts for the partial oxidation of hydrocarbons. I. Chloride series, *Molecular Catalysis*. 508 (2021) 111605.
- [271] G. Wang, Z. Chen, T. Chen, K. Lv, A. Reheman, J. Hu, Rhodium nanoparticles supported on 2-(aminomethyl)phenols-modified Fe_3O_4 spheres as a magnetically recoverable catalyst for reduction of nitroarenes and the degradation of dyes in water, *Catalysis Letters*. (2021).
- [272] C.-J. Chen, A. Bhan, Mo₂C Modification by CO₂, H₂O, and O₂: Effects of Oxygen Content and Oxygen Source on Rates and Selectivity of m-Cresol Hydrodeoxygenation, *ACS Catal.* 7 (2017) 1113–1122.
- [273] A. Barinov, O.B. Malcioğlu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio, M. Kiskinova, Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 9009–9013.
- [274] C. Morant, J. Andrey, P. Prieto, D. Mendiola, J.M. Sanz, E. Elizalde, XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes, *Physica Status Solidi (a)*. 203 (2006) 1069–1075.
- [275] S.A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*, Chapman and Hall, 1997.
- [276] B. Yu, B. Zou, C.-W. Hu, Recent applications of polyoxometalates in CO₂ capture and transformation, *Journal of CO₂ Utilization*. 26 (2018) 314–322.