

Δεσμοί M – M και Συσσωρευτικές Ενώσεις

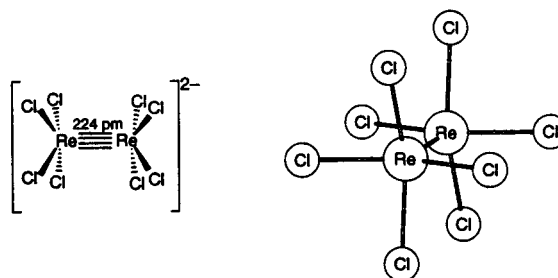
Ιωάννης Χ. Πλακατούρας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 451 10 Ιωάννινα

1. Δεσμοί Μετάλλου - Μετάλλου. Γενικά

Όσο κατεβαίνουμε κατά μήκος μιας ομάδας της d-περιοχής του Περιοδικού Πίνακα, οι δεσμοί μετάλλου-μετάλλου γίνονται ιδιαίτερα σημαντικοί στη χημεία αυτών των μετάλλων. Στην κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα παρουσιάζεται η τάση να μειώνονται οι ενέργειες των δεσμών M - M όσο κατεβαίνουμε μια ομάδα της p - περιοχής. Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στην d - περιοχή. Όσο κατεβαίνουμε μια ομάδα, τόσο αυξάνεται η ενέργεια ενός δεσμού M - M. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπ' όψη σχετικιστικά φαινόμενα.¹ Βέβαια, αυτό κάθε άλλο παρά απλό είναι, και δεν θα ασχοληθούμε με τον συνδυασμό της θεωρίας της σχετικότητας του Einstein και της κβαντικής θεωρίας για να εξηγήσουμε γιατί τα d τροχιακά υπόκεινται σε σχετικιστική διαστολή, η οποία είναι μεγαλύτερη για τα 5d από τα 4d και από τα 3d ατομικά τροχιακά. Απλά ξεκινώντας από διατομικά συστήματα και εξηγώντας τους δεσμούς με χημικούς όρους θα προχωρήσουμε σε πολυπλοκότερα, πολυατομικά συγκροτήματα που παρουσιάζουν δεσμούς μετάλλου – μετάλλου και έχουν καταλυτικές εφαρμογές.

2. Τετραπλοί και τριπλοί δεσμοί μετάλλου – μετάλλου

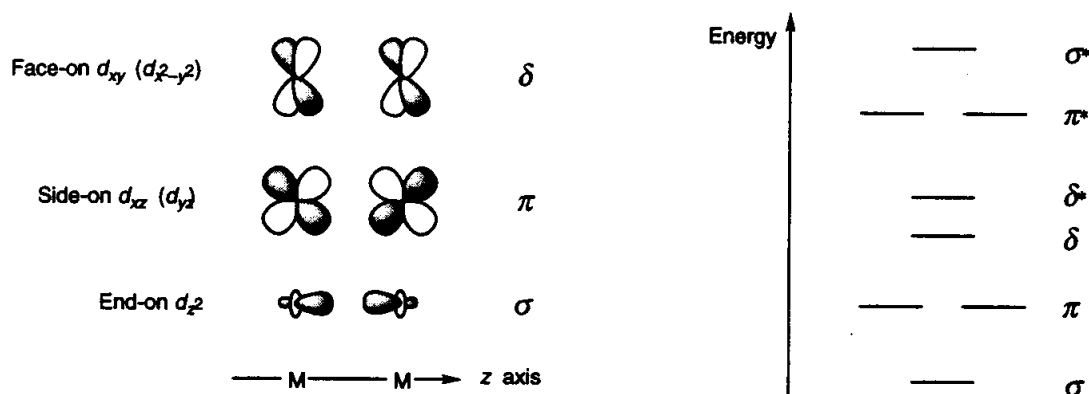
Ο όρος ‘πολλαπλός δεσμός’ όπως τον γνωρίζουμε από την οργανική χημεία, αναφέρεται κυρίως σε διπλούς και τριπλούς δεσμούς. Τώρα όμως έχει αποδειχθεί ότι κατάλληλη αλληλεπικάλυψη των d τροχιακών μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό ακόμα και τετραπλών



Σχήμα 1: Η δομή του ανιόντος $[Re_2Cl_8]^{2-}$ σχηματικά και όπως προέκυψε από κρυσταλλογραφικές μετρήσεις. Δίνεται έμφαση στην εκλιπτική διαμόρφωση των χλώρο υποκαταστατών.

δεσμών. Το πρώτο παράδειγμα που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία είναι το $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ και το δομικό χαρακτηριστικό που έδειξε προς τον τετραπλό δεσμό ήταν, η στερικά μη ευνοούμενη, εκλειπτική διαμόρφωση των χλώρο- υποκαταστατών. (Σχ. 1)

Ας πάρουμε το $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ως παράδειγμα και ας ορίσουμε ότι, σε τρισδιάστατο σύστημα αξόνων, τα άτομα Re βρίσκονται πάνω στον άξονα των z. Κάθε ένα από τα ρήνια χρησιμοποιεί τέσσερα (4) από τα εννέα (9) ατομικά τροχιακά του (s, p_x , p_y και $d_{x^2-y^2}$) για να σχηματίσει τους δεσμούς Re – Cl. Μπορούμε να επιτρέψουμε την ανάμιξη των τροχιακών p_z και d_z^2 για να σχηματίσουν δύο υβριδικά τροχιακά κατά μήκος του άξονα των z. Έτσι κάθε ρήνιο έχει διαθέσιμα τέσσερα (4) τροχιακά για να σχηματίσει δεσμούς μετάλλου – μέταλλου: τα d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} και ένα υβρίδιο p_z/d_z^2 . το δεύτερο υβρίδιο παραμένει μη – δεσμικό και κατευθύνεται έξω από τη δομική μονάδα M – M. (δομή 6) Η αλληλεπικάλυψη των υβριδικών pd τροχιακών των μετάλλων οδηγεί στο σχηματισμό ενός σ δεσμού· οι αλληλεπικαλύψεις των $d_{xz} - d_{xz}$ και $d_{yz} - d_{yz}$ τροχιακών οδηγούν στο σχηματισμό ενός εκφυλισμένου ζεύγους π μοριακών τροχιακών (Σχ. 2). Το ατομικό τροχιακό που περισεύει είναι το d_{xy} , και η πρόσωπο



Σχήμα 2: Η αλληλεπικάλυψη των d ατομικών τροχιακών που οδηγεί στο σχηματισμό σ, π, και δ δεσμών.

με πρόσωπο αλληλεπικάλυψή του με το ίδιο τροχιακό του απέναντι ρηνίου οδηγεί στον σχηματισμό ενός δ δεσμού. Η έκταση της αλληλεπικάλυψης ακολουθεί την σειρά:

$$\sigma > \pi > \delta$$

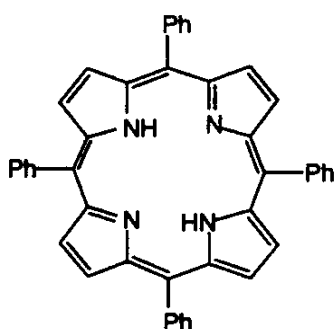
και οι σχετικές ενέργειες των σ, π, δ, δ^* , π^* και σ^* μοριακών τροχιακών δίνονται διαγραμματικά στο Σχ. 2. Ο βαθμός πλήρωσης αυτών των μοριακών τροχιακών γίνεται τώρα σημαντικός για την τάξη του δεσμού. Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $\sigma^2\pi^4\delta^2$ οδηγεί σε τετραπλό δεσμό αλλά λιγότερα ή περισσότερα ηλεκτρόνια οδηγούν στην απώλεια του δ

συστατικού αυτού του δεσμού. Στο $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ τα επίπεδα σ , π , και δ είναι συμπληρωμένα και αυτό επιδρά διπλά στη δομή του συμπλόκου:

- Είναι παρόν τετραπλός δεσμός μετάλλου – μετάλλου
- Το δ συστατικό αυτού του δεσμού οδηγεί σε εκλιπτική διαμόρφωση

Το ανιόν $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ εμφανίζει επίσης εκλιπτική διαμόρφωση και πολύ μικρό μήκος (2.15\AA) δεσμού Tc – Tc. Αξίζει να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι ο διαμαγνητικός χαρακτήρας των αλάτων που περιέχουν το $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (ή παρόμοια ανιόντα) βρίσκεται σε συμφωνία με τον δεσμό που περιγράψαμε προηγουμένως. Επίσης, τα άλατα του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ είναι μπλε ($\lambda_{\text{max}} = 700\text{ nm}$), γεγονός που ερμηνεύεται από την ενεργειακή διαφορά $\delta - \delta^*$ και την ηλεκτρονιακή μετάπτωση $\sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{*1} \leftarrow \sigma^2\pi^4\delta^2$.

Έχουμε δώσει μέχρι τώρα αρκετή σημασία στην εκλιπτική διαμόρφωση των υποκαταστατών γύρω από τον δεσμό M – M, αλλά μελέτες που έγιναν για πορφυρινικά σύμπλοκα μας έχουν δώσει πληροφορίες για περιστροφή αυτού του δεσμού. Το σύμπλοκο $[\text{Mo}_2(\text{TPP})_2]$, (όπου $\text{H}_2\text{TPP} = \text{meso-τετραφαίνυλπορφυρίνη}$) περιέχει δύο δομικές υπομονάδες



H_2TPP

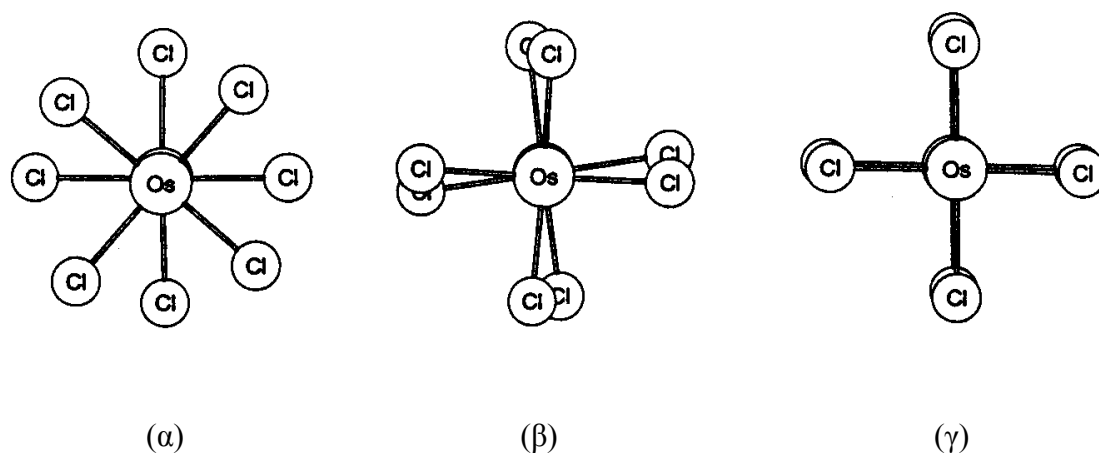
Meso-τετραφαίνυλπορφυρίνη

Δομή 1

$\text{Mo}(\text{TPP})$ που συνδέονται από έναν τετραπλό δεσμό. Από NMR φασματοσκοπικά δεδομένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, έχει υπολογιστεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της περιστροφής γύρω από το δεσμό είναι περίπου 45 kJmol^{-1} . Στη στερεά κατάσταση οι δύο δομικές υπομονάδες είναι στραμμένες κατά 18° και ο τετραπλός δεσμός Mo – Mo είναι ασυνήθιστα μακρύς (2.24 \AA , συγκρίνετε τις τιμές στον Πίνακα 1).

Μπορεί να γίνει προσθήκη δύο ηλεκτρονίων στο σύστημα αλλάζοντας το μέταλλο από Re (ή Tc) σε Os. Στο $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, το επίπεδο δ^* είναι κατειλημμένο δίνοντας διαμόρφωση $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$. Σε συμφωνία με την ‘ακύρωση’ του δ δεσμού από την συμπλήρωση του αντιδεσμικού τροχιακού, η παρουσία του τριπλού δεσμού Os – Os δείχνει ότι δεν υπάρχουν πλέον περιορισμοί στην περιστροφή γύρω από το δεσμό M – M και στις θέσεις που μπορούν να πάρουν οι χλώρο υποκαταστάτες. (Σχ. 3) Παρόμοια κατάσταση παρατηρείται και για το $[\text{Os}_2\text{Br}_8]^{2-}$, αλλά για το $[\text{Os}_2\text{I}_8]^{2-}$, που περιέχει ογκώδεις υποκαταστάτες, μόνο η

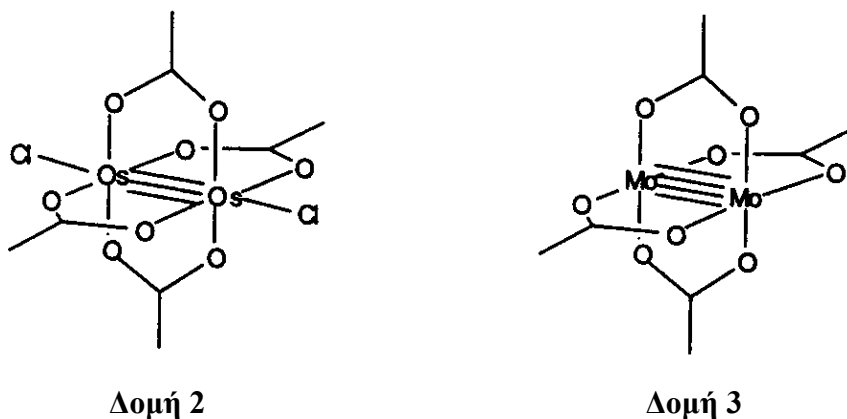
διαμορφωμένη δομή παρατηρείται στη στερεά κατάσταση. Για τα μέταλλα της ομάδας 6 του περιοδικού πίνακα, τα αντιπροσωπευτικά ιόντα αυτής της κατηγορίας είναι τα $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ και



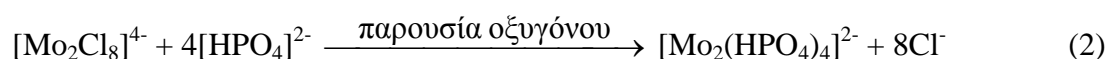
Σχήμα 3: Η τοποθέτηση των χλώρο υποκαταστατών στο $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ δεν είναι η ίδια σε όλα τα άλατά του. Ο προσδιορισμός της δομής του σε διάφορα άλατα έχει δείξει για παράδειγμα : (α) διαβαθμισμένη γεωμετρία για το άλας του $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, (β) σχεδόν εκλιπτική γεωμετρία για το άλας του $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$, και (γ) εκλιπτική γεωμετρία για το άλας του $[\text{MePh}_3\text{N}]^+$. Όλες οι δομές παρουσιάζονται κατά μήκος του δεσμού M – M.

$[\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, τα οποία διαθέτουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων για δεσμό μετάλλου – μέταλλο με το $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Έτσι βλέπουμε ξανά τον σχηματισμό τετραπλού δεσμού ($\text{Mo} - \text{Mo} = 2.14 \text{ \AA}$ και $\text{W} - \text{W} = 2.26 \text{ \AA}$) και την εκλιπτικότητα των υποκαταστατών.

Η σύνθεση του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ γίνεται με αναγωγή του $[\text{ReO}_4]^-$ από H_3PO_2 σε υδατικό HCl και με αντικατάσταση των αλογόνων μπορούμε να πάρουμε το $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$. Τα ιόντα $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ και $[\text{Os}_2\text{Br}_8]^{2-}$ μπορούν να παρασκευαστούν από $[\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{Cl}_2]$ και HCl ή HBr αντίστοιχα, κάτω από αυστηρά άνυδρες συνθήκες. Το σύμπλοκο με τριπλό δεσμό $[\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{Cl}_2]$ (Δομή 2) (που παρασκευάζεται με κατεργασία του $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ με MeCO_2H



και $(\text{MeCO})_2\text{O}$) είναι μια χρήσιμη πρόδρομος ένωση για διάφορες ενώσεις που περιέχουν το δι-όσμιο, και εισάγει μια νέα κατηγορία ενώσεων με δεσμούς μετάλλου – μέταλλου: αυτές που υποστηρίζονται από γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Σπουδαία θέση στην οικογένεια αυτών των ενώσεων κατέχει το $[\text{Mo}_2(\text{MeCO}_2)_4]$, (Δομή 3) που περιέχει την ομάδα $[\text{Mo}_2]^{4+}$ με τετραπλό δεσμό M – M. Η ένωση 3 παρασκευάζεται $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ και MeCO_2H (ή MeCO_2H και $(\text{MeCO})_2\text{O}$), και η κατεργασία της με KCl σε HCl οδηγεί στο $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$. Η αντικατάσταση των υποκαταστατών σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1 και 2 επιτρέπει την εισαγωγή των γεφυρών $[\text{SO}_4]^{2-}$ και $[\text{HPO}_4]^{2-}$.



Η σειρά των ιόντων $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$, και $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ είναι αρκετά ενδιαφέρουσα από τη σκοπιά των δεσμών μετάλλου – μέταλλου. Έχουμε δει ότι το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ έχει τετραπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων Mo λόγω της $\sigma^2\pi^4\delta^2$ διαμόρφωσης, το ίδιο ισχύει και για το $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$. Από την άλλη μεριά η αντίδραση 2 ενέχει οξείδωση του μολυβδαινίου από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση είναι $\sigma^2\pi^4$, σχηματίζοντας έτσι τριπλό δεσμό μετάλλου – μέταλλου. Μπορούμε να προσεγγίσουμε μια ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση από την οξείδωση του $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ με O_2 σε $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$. Η απώλεια ενός ηλεκτρονίου δίνει την διαμόρφωση $\sigma^2\pi^4\delta^1$ και τάξη δεσμού 3.5. Αυτά τα δεδομένα παρουσιάζονται στον πίνακα 1 μαζί με τα μήκη δεσμών μετάλλου –

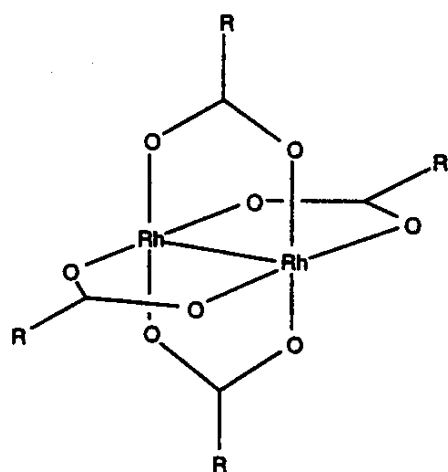
Πίνακας 1: Μήκη και τάξεις δεσμών μετάλλου – μέταλλου για επιλεγμένα διμολυβδαινικά σύμπλοκα.

Σύμπλοκο*	Απόσταση Mo-Mo (Å)	Τάξη δεσμού Mo-Mo	Σχόλια
$[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$	2.09	4.0	
$[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$	2.09	4.0	
$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$	2.14	4.0	
$[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$	2.11	4.0	
$[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$	2.17	3.5	Περιέχουν αζονικά
$[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	2.23	3.0	μόρια νερού

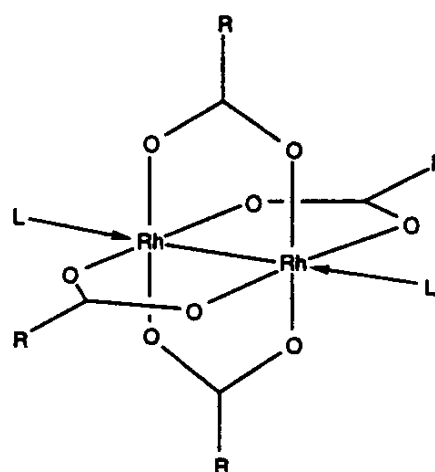
* Χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά τα μετά K^+ άλατα

μετάλλου όπως προήλθαν από κρυσταλλογραφικές μελέτες. Η εισαγωγή αξονικών υποκαταστατών μπορεί να γίνει με παροχή ζεύγους ηλεκτρονίων στα αχρησιμοποίητα κενά υβριδικά τροχιακά που κατευθύνονται έξω από τη δομική μονάδα $M - M$ και συζητήθηκαν προηγουμένως. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται σε παρόμοια συστήματα, π.χ. η οξείδωση του $[Mo_2(O_2CMe)_4]$ με I_2 δημιουργεί το παραμαγνητικό κατιόν $[Mo_2(O_2CMe)_4]^+$ στο οποίο η τάξη δεσμού είναι 3.5 ($\sigma^2\pi^4\delta^1$ διαμόρφωση).

Ο αριθμός των ενώσεων που έχουν τριπλούς και τετραπλούς δεσμούς μετάλλου – μετάλλου έχει αυξηθεί δραματικά τα τελευταία 30 χρόνια, με σημαντικότερα μέταλλα το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο. Στα επόμενα κεφάλαια θα συζητήσουμε τη δραστηριότητα αυτών των ενώσεων. Πριν αφήσουμε όμως αυτό το κεφάλαιο μπορούμε να δούμε την οικογένεια των συμπλόκων δι-ροδίου που παρουσιάζονται στις δομές 4 και 5. Παρ' όλο που

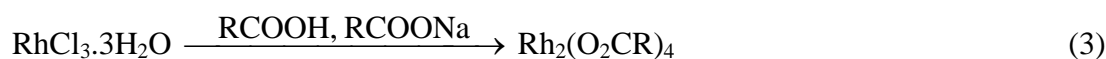


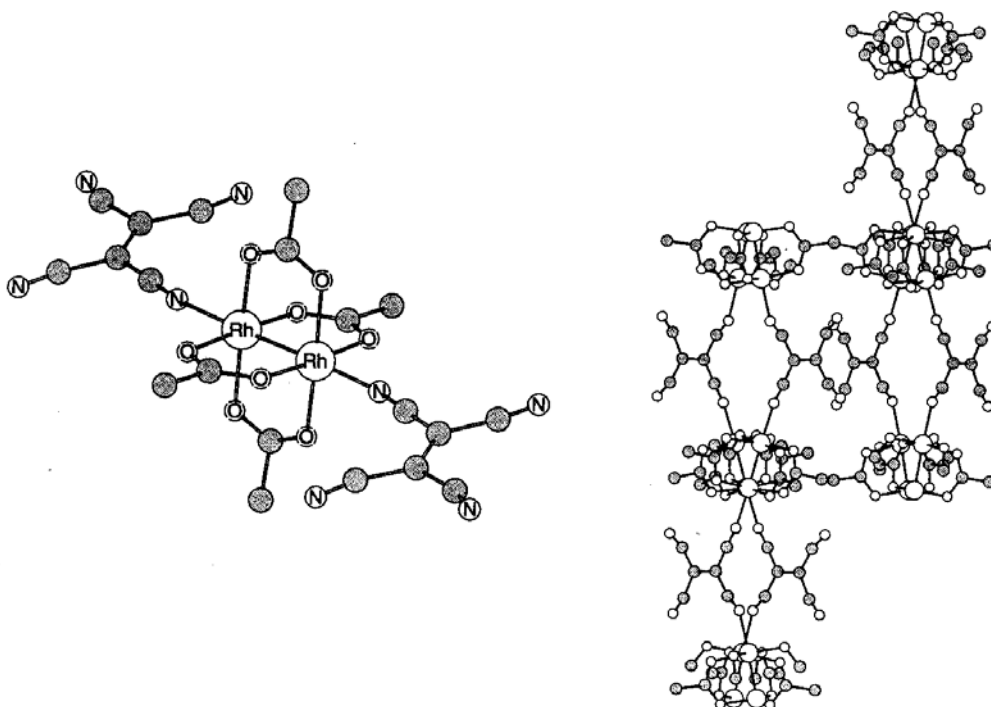
Δομή 4



Δομή 5

αυτά μοιάζουν με τα γεφυρωμένα καρβοξυλικά διμερή που συζητήσαμε μέχρι τώρα, οι ενώσεις του δι-ροδίου περιέχουν απλούς δεσμούς μετάλλου – μετάλλου. Η εξίσωση 3 παρουσιάζει τη γενική μέθοδο παρασκευής αυτών των ενώσεων, και η εισαγωγή αξονικών υποκαταστατών μας δίνει τη δυνατότητα να συνθέσουμε πολυμερή υλικά όπως το διδυάστατο πολυμερές $[\{ Rh_2(O_2CCF_3)_4 \} \cdot TCNE]_n$ (Σχ. 4).



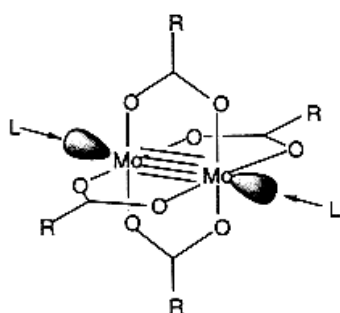


Σχήμα 4: Η δομή στη στερεά κατάσταση του $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}.\text{TCNE}]_n$. Η αξονική ένταξη των υποκαταστατών TCNE (τετρακύανοαιθένιο) στη δομική υπομονάδα Rh_2 και ένα τμήμα του πολυμερούς. Τα άτομα F των CF_3 έχουν παραληφθεί για λόγους απλότητας.

3. $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$

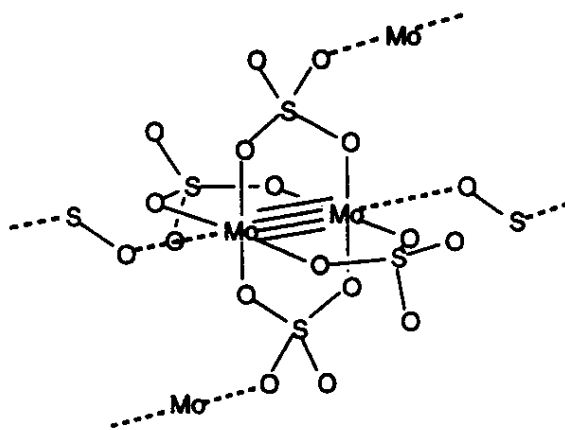
Η ένωση $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (Δομή 3) ανήκει στην ομάδα των ενώσεων του διμολυβδαινίου με τετραπλό δεσμό που περιέχει τέσσερις (4) καρβοξυλικές γέφυρες. Είναι πολύτιμη πρόδρομη ένωση για σύμπλοκες ενώσεις που περιέχουν τη διμολυβδαινική ομάδα. Οι τύποι των αντιδράσεων που συμμετέχει παρουσιάζονται παρακάτω:

- προσθήκη αξονικών υποκαταστατών
- αντικατάσταση αξονικών υποκαταστατών
- οξειδώσεις της ομάδας $[\text{Mo}_2]^{4+}$
- αντιδράσεις που 'κόβουν' το δεσμό μετάλλου – μετάλλου



Δομή 6

Η προσθήκη των αξονικών υποκαταστατών προκύπτει από τα διαθέσιμα κενά τροχιακά σε κάθε μέταλλο, όπως φαίνεται στη δομή 6. Έχουμε ήδη δει (Πίνακας 1) την παρουσία των ύδατο υποκαταστατών στο $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ και στο $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ αλλά ο σχηματισμός του “ $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ” δεν έχει παρατηρηθεί. Πράγματι η προσθήκη αξονικών υποκαταστατών στην ομάδα $[\text{Mo}_2]^{4+}$ είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Μια ασταθής ένωση προσθήκης $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{py})_2]$ σχηματίζεται μεταξύ $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ και πυριδίνης ενώ η σταθερότητα αυξάνεται όταν χρησιμοποιήσουμε το $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$. Η δομή στη στερεά κατάσταση του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{py})_2]$ αποκαλύπτει δεσμούς Mo – N (2.55 Å) και επιμήκυνση (δες Πίνακα 1) του δεσμού Mo – Mo στα 2.13 Å. Τόσο σημαντική επιμήκυνση δεν παρατηρείται πάντα..

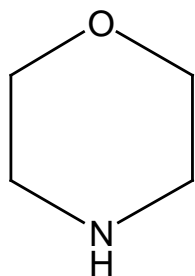


Σχήμα 5: Σχηματική παράσταση των διαανιονικών αξονικών αλληλεπιδράσεων O – Mo που δημιουργούν πλέγμα στη δομή στη στερεά κατάσταση του $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

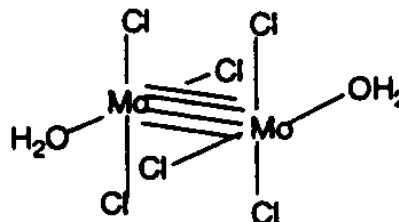
Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα αξονικής ένταξης παρατηρείται στη δομή στη στερεά κατάσταση του $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, όπου τερματικά άτομα οξυγόνου από τις θειϊκές γέφυρες ενός διμερούς, εντάσσονται αξονικά σε κάποιο γειτονικό διμερές. (Σχήμα 5)

Η αντικατάσταση των οξικών γεφυρών είναι χρήσιμη ως μέσο παρασκευής διαφόρων παραγώγων και η αντικατάσταση μπορεί να είναι μερική ή ολική όπως φαίνεται στο σχήμα 6. Ενώ η αντίδραση του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ με KCl σε πυκνό HCl οδηγεί στο σχηματισμό του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, η επεξεργασία με υδροχλωρική μορφολίνη σε πυκνό HCl δίνει το μορφολινικό άλας του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, το οποίο έχει τη δομή 7. Το βρώμο σύμπλοκο $[\text{Mo}_2\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (Mo – Mo = 2.13 Å) μπορεί να παρασκευαστεί παρομοίως. Η εισαγωγή (MeSO_3)⁻ ή (CF_3SO_3)⁻ γεφυροποιών υποκαταστατών δίνει συνθετικά χρήσιμα ανιόντα και η αντίδραση 4

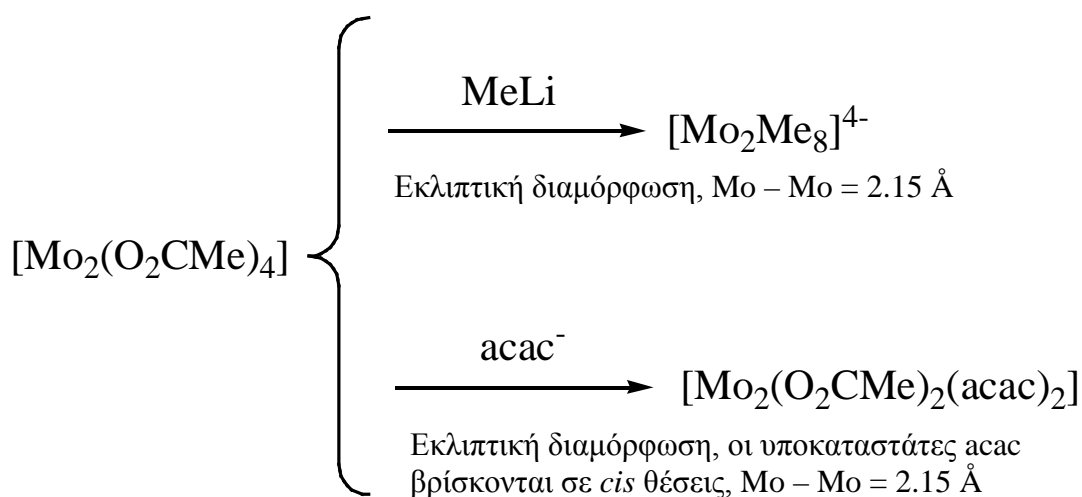
δείχνει τον σχηματισμό του πολύ δραστικού κατιόντος $[\text{Mo}_2(\text{NCMe})_8]^{4+}$, το οποίο μπορεί να απομονωθεί υπό τη μορφή μπλε αλάτων $[\text{Mo}_2(\text{NCMe})_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ ή $[\text{Mo}_2(\text{NCMe})_8](\text{BF}_4)_4$.



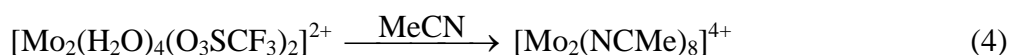
Μορφολίνη



Δομή 7



Σχήμα 6: Δύο αντιδράσεις του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ που δείχνουν ολική και μερική αντικατάσταση των καρβοξυλικών υποκαταστατών.

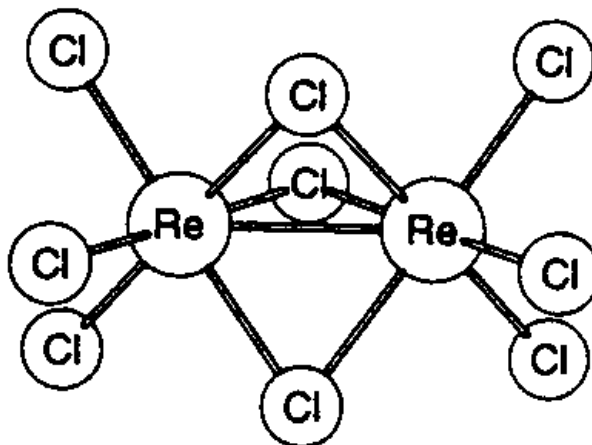


Μέχρι τώρα είδαμε αντιδράσεις στις οποίες η διμολυβδαινική ομάδα παρέμενε ανέπαφη. Αυτή μπορεί να διασπαστεί με διάφορα αντιδραστήρια. Για παράδειγμα η επεξεργασία του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ με MeCN οδηγεί στο επταενταγμένο, με επιστεγασμένη οκταεδρική δομή, σύμπλοκο κατιόν $[\text{Mo}(\text{MeCN})_7]^{2+}$.

4. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

Η χημεία του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (Σχήμα 1) είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη και σε αυτό το κεφάλαιο θα δούμε μερικά παραδείγματα που δείχνουν αντιδράσεις μετάθεσης των υποκαταστατών και

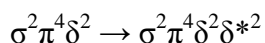
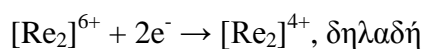
οξειδοαναγωγή. Η αντίδραση μεταξύ Cl_2 και $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ σε MeCN είναι ταυτόχρονα οξείδωση και προσθήκη χλωρίου και οδηγεί στο ανιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$. Η απόσταση Re – Re είναι 2.70 Å, και οι τρεις γλώρο γέφυρες υποστηρίζουν τη διμεταλλική ομάδα, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7: Η δομή του $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$ όπως προσδιορίστηκε με ακτίνες X για το άλας του ανιόντος με τετραβουτυλαμμώνιο.

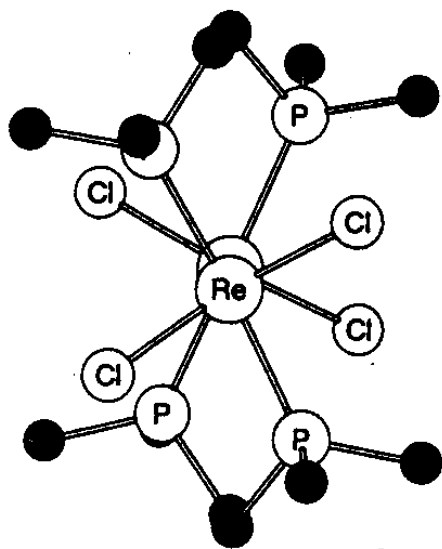
Οι αντιδράσεις μεταξύ $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ και καρβοξυλίων δίνουν σύμπλοκα του τύπου $[\text{Re}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2]$ στα οποία οι γλώρο υποκαταστάτες καταλαμβάνουν αξονικές θέσεις και ο τετραπλός δεσμός Re – Re διατηρείται (συγκρίνετε τη δομή 2 και θεωρείστε την περιοδική σχέση Re και Os). Η κατεργασία του $[\text{Re}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2]$ με HCl οδηγεί στον επανασηματισμό του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Οι αντιδράσεις με φωσφίνες γίνονται με ταυτόχρονη αναγωγή:



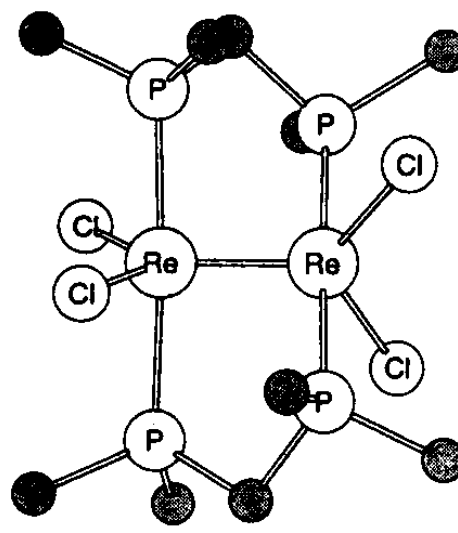
και με ταυτόχρονη αλλαγή της τάξης δεσμού Re – Re από 4 σε 3. Παρόλο που το μήκος δεσμού μετάλλου – μετάλλου στο $[\text{ReCl}_4(\text{dppr})_2]$ (dppr = δισ-διφαινυλφωσφιναιθάνιο) είναι το ίδιο με αυτό του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (2.24 Å), η θέση των υποκαταστατών (Σχήμα 8) βρίσκεται σε συμφωνία με την παρουσία τριπλού δεσμού. Το $[\text{ReCl}_4(\text{dppr})_2]$ μπορεί να παρασκευαστεί είτε από την αντικατάσταση των PEt_3 (PEt_3 = Τριαιθυλφωσφίνη) στο $[\text{ReCl}_4(\text{PEt}_3)_4]$ με dppr, ή από την απευθείας αντίδραση του $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ με dppr. Η ικανότητα του dppr (dppr = δισ-διφαινυλφωσφινωμεθάνιο) να κρατά κοντά δύο μεταλλικά κέντρα είναι γενικά αναγνωρισμένη.³ Έχει χαρακτηριστεί δομικά ένας σημαντικός αριθμός ενώσεων του διρηνίου

με $dppm$, και περιλαμβάνει τις ενώσεις $[ReCl_4(dppm)_2]$, $[ReCl_5(dppm)]$ και $[ReCl_6(dppm)_2]$ (Σχήμα 8). Κατά μήκος αυτής της σειράς ο δεσμός $Re - Re$ επιμηκώνεται με συνέπεια τη μείωση της ισχύος του.



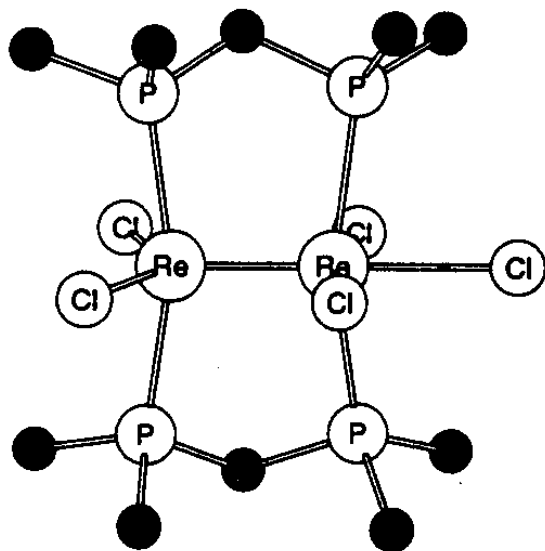
$$Re - Re = 2.24 \text{ \AA}$$

(a)



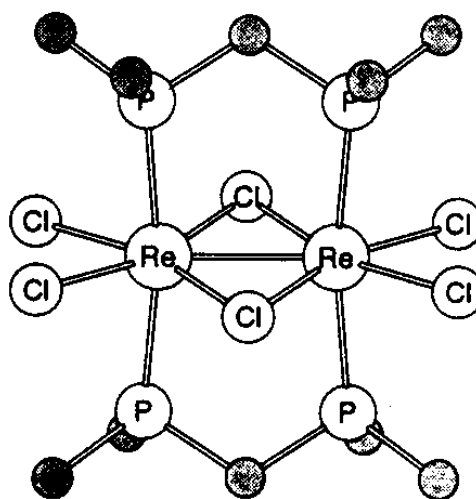
$$Re - Re = 2.23 \text{ \AA}$$

(b)



$$Re - Re = 2.26 \text{ \AA}$$

(c)

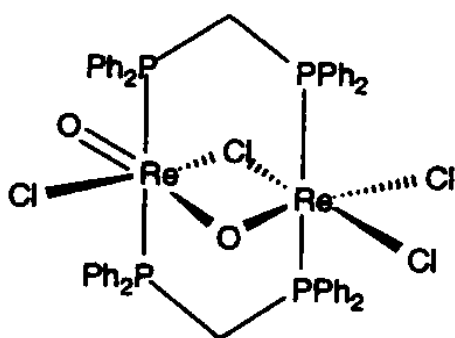


$$Re - Re = 2.61 \text{ \AA}$$

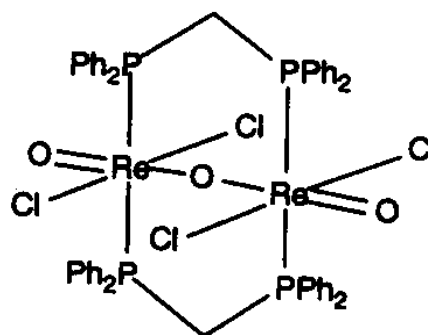
(d)

Σχήμα 8: Οι δομές (όπως προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X) των a) $[ReCl_4(dppe)_2]$, b) $[ReCl_4(dppm)_2]$, c) $[ReCl_5(dppm)]$ και d) $[ReCl_6(dppm)_2]$. Χάρην απλότητας δεν παρουσιάζονται τα άτομα υδρογόνου και τα άτομα άνθρακα των δακτυλίων.

Η ικανότητα της $dppm$ να υποστηρίζει τα διμεταλλικά κέντρα κατά τη διάρκεια χημικών μετασχηματισμών φαίνεται και από τις παρακάτω αντιδράσεις. Η επεξεργασία του $[ReCl_4(dppm)_2]$ με $Na[BH_3CN]$ σε μεθανόλη οδήγησε στο σχηματισμό του πρώτου ύδατο συμπλόκου του ρηνίου(II), οι ύδατο υποκαταστάτες στο $[Re_2(dppm)_2(H_2O)_2(NCBH_3)_4]$ βρίσκονται σε αξονικές θέσεις. Όταν το σύμπλοκο $[ReCl_4(dppm)_2]$ διαλυθεί σε χλωροφόρμιο και αφηθεί στον αέρα οξειδώνεται στο παραμαγνητικό σύμπλοκο $[Re_2Cl_3(O)(\mu-Cl)(\mu-O)(dppm)_2]$ (Δομή 8). Περαιτέρω οξείδωση με O_2 οδηγεί στο σύμπλοκο του $Re(V)$ της δομής 9.

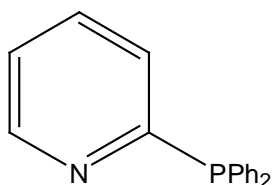


Δομή 8



Δομή 9

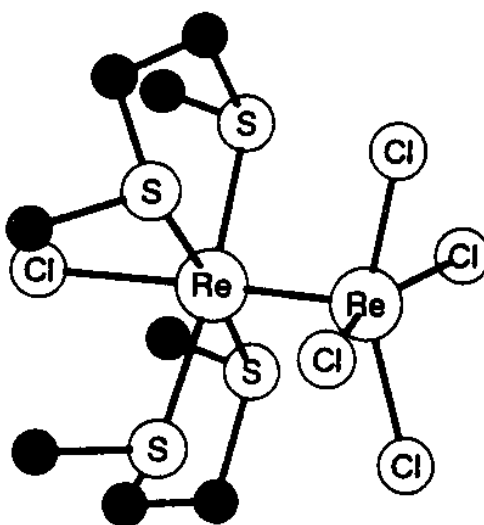
Και τα δύο σύμπλοκα, $[ReCl_4(dppm)_2]$ και $[ReBr_4(dppm)_2]$, αποτελού ιδιαίτερα χρήσιμες πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση παραγώγων που διατηρούν τον τριπλό δεσμό $Re - Re$, αφού η δομική υπομονάδα $[Re(dppm)_2]^{4+}$ διασπάται πολύ δύσκολα. Υπάρχει σημαντικός αριθμός υποκαταστατών που μπορούν να υποστηρίξουν διμεταλλικά κέντρα όπως το $dppm$. Ένα παράδειγμα είναι η 2-διφαινυλφοσφίνοπυριδίνη.



2-διφαινυλφοσφίνοπυριδίνη

Στις αντιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω, οι υποκαταστάτες $dpre$ και $dppm$ ευνοούν γεφυρωτικούς τρόπους ένταξης. Αυτό όμως δεν ισχύει για όλους τους διδοντικούς υποκαταστάτες, φάνηκε σε ένα πρώιμο παράδειγμα, στο $[Re_2Cl_5L_2]$ ($L = CH_3SCH_2CH_2SCH_3$) που απομονώθηκε από την αντίδραση του $[Re_2Cl_8]^{2-}$ με τον L . Η δομή στη στερεά κατάσταση αποκαλύπτει δύο χηλικούς υποκαταστάτες συμπλοκοποιημένους στο ίδιο άτομο ρηνίου (Σχ.

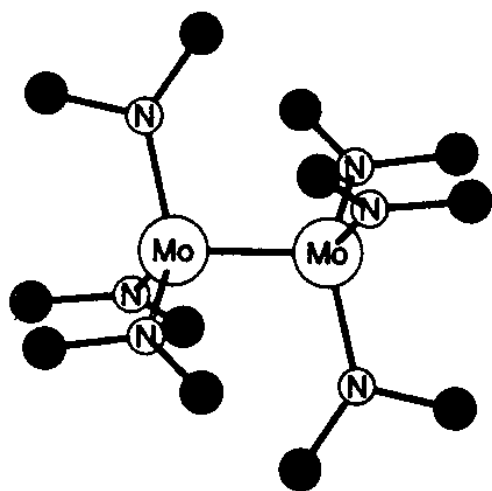
9) και μια απόσταση Re – Re 2.29 Å. Τα δεδομένα υποδεικνύουν την παρουσία τριπλού δεσμού Re – Re και μικτό σθένος Re(II)Re(III) στην ένωση.



Σχήμα 9: Η δομή στη στερεά κατάσταση του συμπλόκου $[\text{Re}_2\text{Cl}_5\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$). Τα άτομα H δεν φαίνονται χάριν απλότητας. Οι υπομονάδες $[\text{ReS}_4]$ και $[\text{ReCl}_4]$ είναι διαβαθμισμένες.

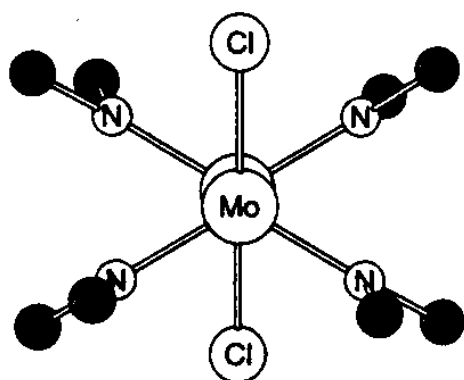
5. $[\text{M}_2(\text{NMe}_2)_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ή W)

Τα αμίδο παράγωγα $[\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6]$ (Σχ. 10) και $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6]$ περιέχουν τριπλούς δεσμούς μετάλλου – μετάλλου (ηλεκτρονιακή απεικόνιση: $\sigma^2\pi^4$). Το $[\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6]$ παρασκευάζεται με επίδραση LiNMe_2 σε MoCl_3 ή σε MoCl_5 , ενώ η αντίδρασή του με WCl_4 οδηγεί στο σχηματισμό του $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6]$.



Σχήμα 10: Η δομή στη στερεά κατάσταση του $[\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6]$, όπως προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Τα άτομα H παραλείπονται χάριν απλότητας.

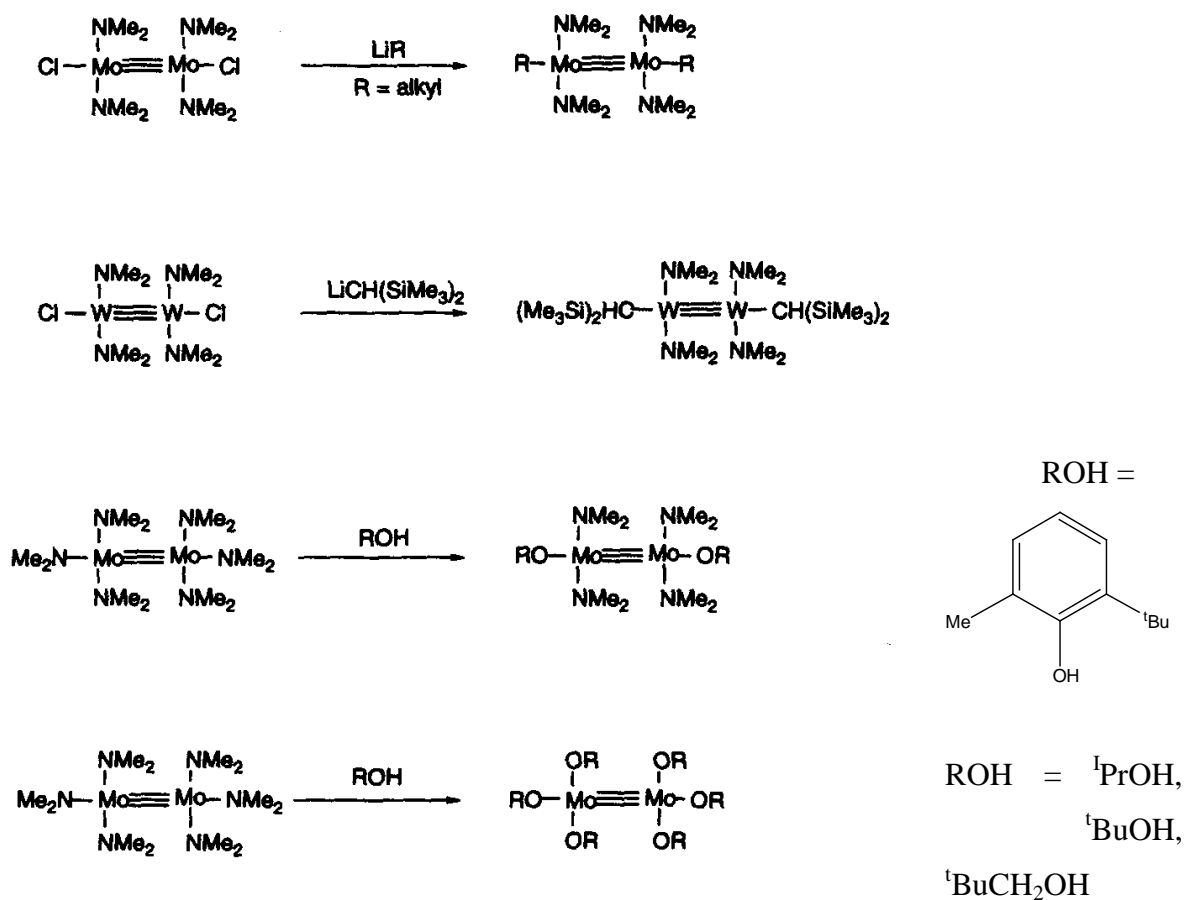
Και οι δύο ενώσεις υιοθετούν διαβαθμισμένες γεωμετρίες στη στερεά κατάσταση (όπως το αιθάνιο, Σχ. 10) και τα μήκη δεσμών Mo – Mo και W – W είναι 2.21 και 2.29 Å, αντίστοιχα. Οι δεσμοί μετάλλου – αζώτου ενισχύονται από π – συνεισφορές, ενώ οι θέσεις των ομάδων NMe₂ δείχνουν π-αλληλεπικάλυψη των d τροχιακών του μετάλλου με τα p τροχιακά του αζώτου. Από τη Σχήμα 10 γίνεται προφανές ότι οι μεθυλ ομάδες κατευθύνονται είτε προς τον τριπλό δεσμό μετάλλου – μέταλλο, είτε μακριά από αυτόν, ενώ σε διάλυμα, NMR δεδομένα δείχνουν ότι υπάρχει ταχεία ανταλλαγή μεταξύ αυτών των θέσεων.



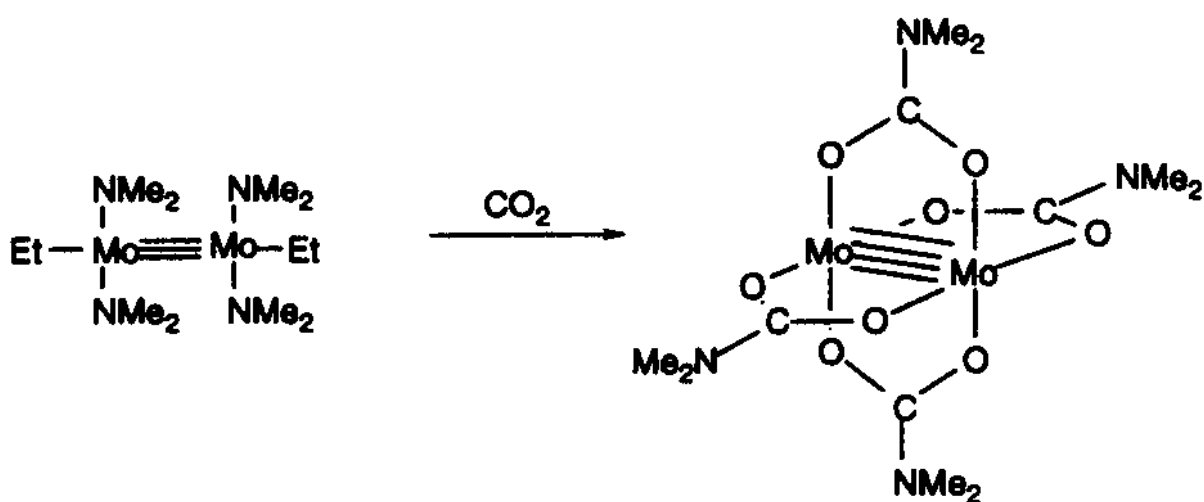
Σχήμα 11: Η δομή στη στερεά κατάσταση του [Mo₂Cl₂(NMe₂)₄], κατά μήκος του δεσμού Mo – Mo όπως προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Τα άτομα H παραλείπονται χάριν απλότητας.

Και οι δύο ενώσεις, [Mo₂(NMe₂)₆] και [W₂(NMe₂)₆], είναι ευαίσθητες στον αέρα και στην υγρασία, και αντιδρούν με πολλούς οργανικούς διαλύτες, αλλά παρόλα αυτά είναι χρήσιμες πρόδρομες ενώσεις για αυτή την κατηγορία της συνθετικής χημείας. Αντικατάσταση των δύο αμιδικών ομάδων με χλώρο υποκαταστάτες χρησιμοποιώντας Me₃SiCl δίνει τα σύμπλοκα [M₂Cl₂(NMe₂)₄] (M = Mo ή W). Αυτές οι ενώσεις έχουν διαμόρφωση αιθανίου (Σχ. 11) όπως και τα ομολεπτικά σύμπλοκα και χρησιμοποιούνται όπως και οι παραπάνω ως αρχικά υλικά για διπυρηνικά συστήματα. Στο σχήμα 12 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα των χρήσεων των [Mo₂(NMe₂)₆] και [M₂Cl₂(NMe₂)₄] (M = Mo ή W).

Μια αντίδραση ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι η μετατροπή των τερματικών διμεθυλάμιδο υποκαταστατών σε γεφυρωμένες O₂CNMe₂ ως αποτέλεσμα της εισαγωγής CO₂ στο δεσμό M – N, στο σχήμα 13 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα.



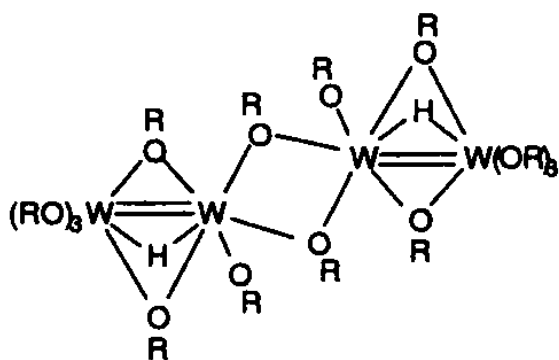
Σχήμα 12: Επιλεγμένα παραδείγματα αντιδράσεων των $[\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6]$ και $[\text{M}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ή W).



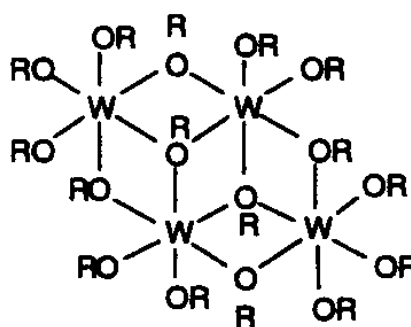
Σχήμα 13: Εισαγωγή CO_2 σε δεσμούς $\text{Mo} - \text{N}$ σε ένα διμεθυλάμιδο σύμπλοκο οδηγεί στην αύξηση της τάξης του δεσμού $\text{Mo} - \text{Mo}$.

6. $[M_2(OR)_6]$ ($M = Mo$ ή W , $R =$ αλκυλ- ομάδα)

Η χημεία των αλκοξειδίων των $M \equiv M$ ($M = Mo$ ή W) μελετήθηκε σε αρκετά μεγάλο βάθος την τελευταία περίπου εικοσαετία.^{4,5} Οι ενώσεις $[Mo_2(OR)_6]$ ($R =$ π.χ. $^iPr-$, $^tBu-$, $-CH_2^tBu$) μπορούν να παρασκευαστούν από το $[Mo_2(NMe_2)_6]$ (βλέπε Σχ. 12), και δομικά δεδομένα για το $[Mo_2(OCH_2^tBu)_6]$ επιβεβαιώνουν την διαβαθμισμένη δομή, όπως και στο $[Mo_2(NMe_2)_6]$. Παρόλο που οι ενώσεις $[Mo_2(O^iPr)_6]$, $[Mo_2(O^tBu)_6]$, και $[Mo_2(OCH_2^tBu)_6]$ είναι πτητικά στερεά, πολύ ευαίσθητα στην υγρασία και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, αποτέλεσαν πολύτιμες πύδρομες ενώσεις για πολλά παράγωγα (δες παρακάτω). Η παρουσία ογκωδών υποκαταστατών είναι απαραίτητη για την απομόνωση διμερών $[Mo_2(OR)_6]$ συμπλόκων. Αλλά ακόμα και όταν χρησιμοποιούνται στερικά πλήρεις υποκαταστάτες, τα αλκοξείδια σε διάλυμα πολυμερίζονται, π.χ. σε υδρογονάνθρακες το $[Mo_2(OCH_2^tBu)_6]$ μετατρέπεται αργά στο $[Mo(OCH_2^tBu)_3]_n$. Τις ενώσεις του βολφραμίου $[W_2(O^iPr)_6]$ και $[W_2(O^tBu)_6]$ μπορούμε να τις χειριστούμε δυσκολότερα από τις ανάλογές τους του μολυβδαινίου. Ενώ το $[W_2(O^tBu)_6]$ μπορεί να παρασκευαστεί από την επίδραση τεταρτοταγούς βουτανόλης σε $[W_2(NMe_2)_6]$, η ανάλογη αντίδραση χρησιμοποιώντας ισοπροπανόλη οδηγεί στο σχηματισμό του υδριδίου $[W_4(O^iPr)_{14}H_2]$ (Δομή 10). Η παρουσία πυριδίνης στο μίγμα της αντίδρασης σταθεροποιεί το ετερολεπτικό αλκοξείδιο $[W_2(O^iPr)_6(py)_2]$. Η αντίδραση της αιθανόλης με $[W_2(NMe_2)_6]$ δίνει το τετραπυρηνικό σύμπλοκο χωρίς δεσμούς μετάλλου – μέταλλο $[W_4(OEt)_{16}]$ (Δομή 11).



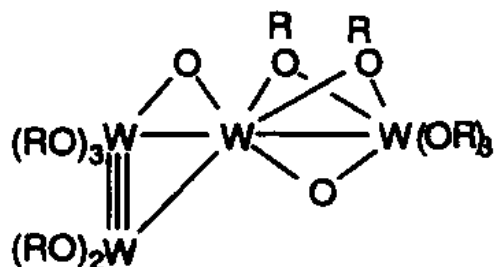
Δομή 10



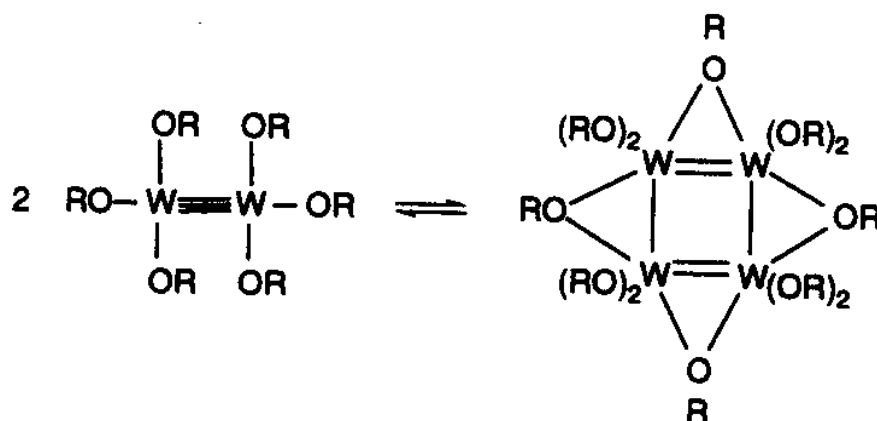
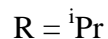
Δομή 11

Το σύστημα απέχει πολύ από το να είναι απλό, έτσι για παράδειγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε διαλύτη ακετόνη, το σύμπλοκο $[W_2(O^iPr)_6(py)_2]$ δίνει το τετραπυρηνικό σύμπλοκο της δομής 12, και το διμερές $[W_2(O^iPr)_6]$ που παρασκευάζεται

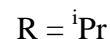
προσθέτοντας περίσσεια ισοπροπανόλης στο $[W_2(O^iBu)_6]$ βρίσκεται σε ισοροπία με το αντίστοιχο τετραμερές της δομής 14.



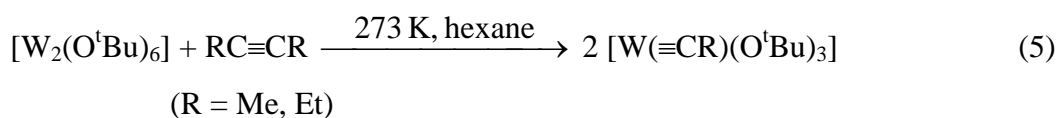
Δομή 13



Δομή 14

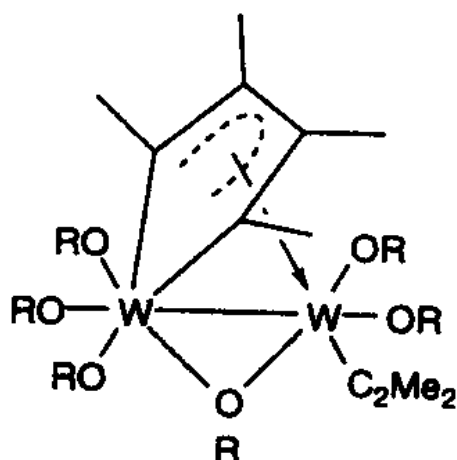


Οι ενώσεις του τύπου $[M_2(OR)_6]$ υπόκεινται άμεσα σε αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης,⁶ και εδώ θα δώσουμε επιλεγμένα παραδείγματα. Η αντίδραση του $[Mo_2(O^iPr)_6]$ με Cl_2 , Br_2 ή I_2 δίνει το σύμπλοκο $[Mo_2(O^iPr)_4(\mu-O^iPr)_2X_4]$ στο οποίο τα αλογόνα συμπλοκοποιούνται τερματικά, δύο σε κάθε μέταλλο και η τάξη του δεσμού μετατρέπεται από 3 σε 1 ($Mo - Mo = 2.73 \text{ \AA}$). Η προσθήκη αλκυνίων στο $[W_2(OR')_6]$ μπορεί να οδηγήσει σε σπάσιμο του τριπλού δεσμού και τον σχηματισμό του αλκυλιδίου $[W(\equiv CR)(OR')_3]$ (αντίδραση 5). Βέβαια παρατηρούνται διάφορα προϊόντα ανάλογα με το σύστημα, μπορεί να συμβεί σύζευξη αλκυνίων αν οι στερικές απαιτήσεις του αλκόξυ υποκαταστάτη είναι μικρότερες από αυτές της τεταρτοταγούς βουτανόλης (O^iBu , αντίδραση 6).



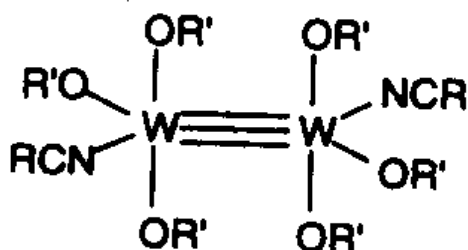


Δομή 14



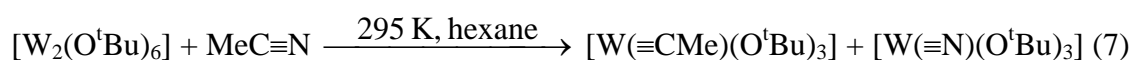
Δομή 14

Η προσθήκη νιτριλίων, RCN, στο $[W_2(OR')_6]$ παράγει ενώσεις προσθήκης (δομή 15), παράδειγμα η περίπτωση των $R = Me$ και $R' = CF_3CMe_2$.



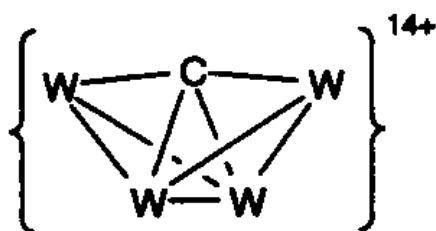
Δομή 15

Βέβαια στη περίπτωση των $R = Me$ και $R' = ^iBu$, η αντίδραση συνοδεύεται από σπάσιμο των δεσμών βολφραμίου – βολφραμίου και άνθρακα – αζώτου (αντίδραση 7). Με αλλαγή των οργανικών αλυσίδων προκύπτουν άλλες τροποποιήσεις της αντίδρασης.



Η προσθήκη CO στο $[M_2(O^iBu)_6]$ ($M = Mo$ ή W) παράγει το $[M_2(O^iBu)_4(\mu-O^iBu)_2(\mu-CO)]$ με σημαντική εξασθένιση του καρβονυλικού δεσμού, $\nu_{CO} = 1575\text{ cm}^{-1}$ στο

$[M_2(O^iBu)_4(\mu-O^iBu)_2(\mu-CO)]$. Ξανά τα προϊόντα εξαρτούνται από τη φύση του R, και αντικαθιστώντας το O^iBu με το O^iPr οδηγούμαστε στο διμερές $[W_2(O^iPr)_6(\mu-CO)_2]$ στο οποίο κάθε οξυγόνο των CO υποκαταστατών συνδέεται με το μεταλλικό κέντρο σε μια δεύτερη διμεταλλική ομάδα. Έχει παρατηρηθεί και η αναγωγική διάσπαση του CO σε αντιδράσεις του με το $[W_4(O^iPr)_{12}]$ (δομή 13). Σε αυτή τη περίπτωση η τετραγωνική δομή W_4 μετατρέπεται σε δομή ‘πεταλούδας’ με το άτομο άνθρακα να βρίσκεται στο μέσο μιας ακμής (Δομή 16) και το συνολικό τύπο του συμπλόκου να είναι $[W_4(O^iPr)_{12}(C)(\mu-O)]$.

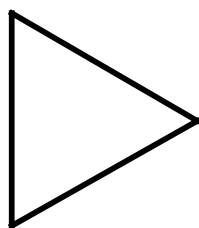


Δομή 16

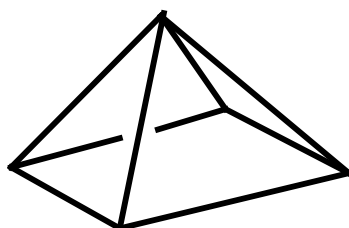
Η χημεία των μεταλλικών αλκοξειδίων είναι ιδιαίτερα πλούσια και συναρπαστική και αυτές οι ενώσεις μπορούν να βρουν είτε καταλυτικές εφαρμογές, είτε να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομες ενώσεις για υλικά στη στερεά κατάσταση.

7. Πολυμεταλλικές ενώσεις με δεσμούς μετάλλου – μετάλλου. Γενικά

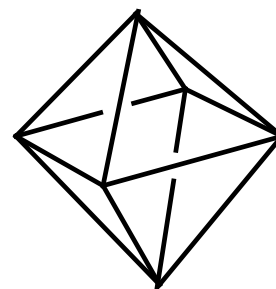
Οι πολυμεταλλικές ενώσεις με δεσμούς μετάλλου – μετάλλου μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: σε πολυμεταλλικές ενώσεις όπου τα μέταλλα βρίσκονται σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες, οπότε ο κυριότερος υποκαταστάτης είναι το καρβονύλιο⁷ και σε πολυπυρηνικές ενώσεις όπου τα μέταλλα βρίσκονται σε υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες. Θα επικεντρωθούμε κυρίως στη δεύτερη κατηγορία και σε υποκαταστάτες κυρίως αλογόνα. Κάπου εδώ πρέπει να πούμε ότι ο όρος ‘cluster’ δεν χρησιμοποιείται με ομοιογένεια σε όλα τα συγγράμματα. Εδώ cluster θα ονομάζουμε όλες τις ενώσεις οι οποίες περιέχουν τρία τουλάχιστον μεταλλικά κέντρα που συνδέονται με δεσμούς μετάλλου – μετάλλου. Θα συναντήσουμε τρεις, κυρίως τύπου cluster. Αυτά είναι τριγωνικά (δομή 17), τετραγωνικά πυραμιδικά (δομή 18) και οκταεδρικά (δομή 19).



Δομή 17



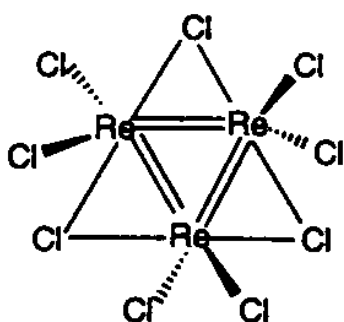
Δομή 18



Δομή 19

8. Τριρηνικά Αλογονίδια

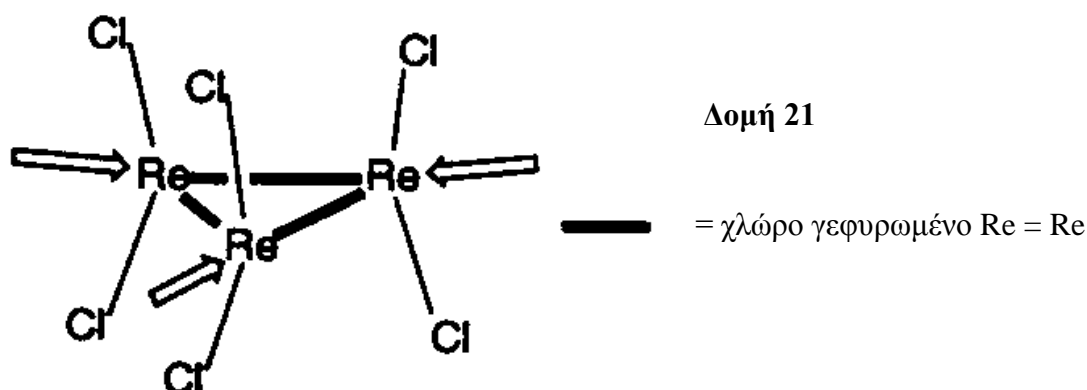
Η θερμική διάσπαση του ReCl_5 οδηγεί στο σχηματισμό του χλωριούχου ρηνίου(III), που έχει τη δομή 20. Οι τερματικοί χλώρο υποκαταστάτες βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία άτομα ρηνίου και οι γεφυρωμένοι χλώρο υποκαταστάτες.



Δομή 20

Οι αποστάσεις των δεσμών $\text{Re} - \text{Re}$ είναι 2.48 \AA , και η τάξη κάθε δεσμού είναι 2. Είναι χρήσιμο να θεωρήσουμε ότι το μόριο έχει τη δομική υπομονάδα $\{\text{Re}_3\}^{9+}$, η οποία εμφανίζεται σε πολλές ενώσεις που θα συζητηθούν παρακάτω. Αρκετό ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι δεν υπάρχει αντίστοιχο παράδειγμα στη χημεία του τεχνητίου. Στη στερεά κατάσταση, τα $2/3$ των τερματικών ατόμων χλωρίου στο Re_3Cl_9 συμμετέχουν σε ασθενείς γεφυρωτικές αλληλεπιδράσεις με άτομα ρηνίου διπλανών τριγωνικών δομικών μονάδων. Έτσι κάθε ρήνιο αλληλεπιδρά με πέντε άτομα χλωρίου. Η ικανότητα των ατόμων ρηνίου στο Re_3Cl_9 να αλληλεπιδρούν με δότες ηλεκτρονίων παίζει σπουδαίο ρόλο σ' αυτή τη χημεία, και η προσθήκη ομοεπίπεδων στα ρήνια τερματικών υποκαταστατών (Δομή 21) έχει δώσει μια σειρά παραγώγων. Παραδείγματα περιλαμβάνουν το $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3]$ που μπορεί να απομονωθεί από νερό στους 273 K , το $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{py})_3]$ που παρασκευάζεται από Re_3Cl_9 και

πυριδίνη, και το $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{CNMe})_3]$ το οποίο σχηματίζεται όταν κατεργαζόμαστε Re_3Cl_9 με CNMe .

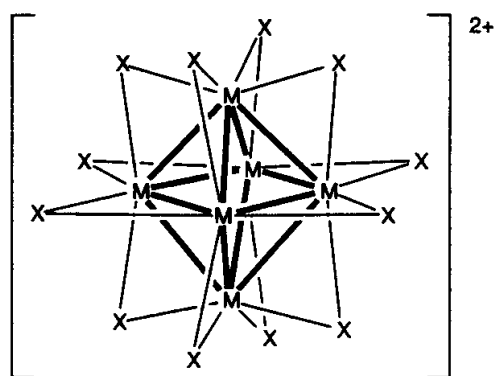


Η προσθήκη χλωριούχων ιόντων οδηγεί στα $[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]^-$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]^{2-}$, και $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Για παράδειγμα η κατεργασία του Re_3Cl_9 με CsCl σε πυκνό HCl δίνει $\text{Cs}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$, ενώ η αντίδραση του Re_3Cl_9 σε αραιότερο HCl παρουσία Ph_4AsCl οδηγεί στο $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]$.

Το βρωμιούχο ρήνιο(III) (που παρασκευάζεται από την αφυδάτωση του $\text{ReBr}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$) είναι επίσης τριπυρηνικό και σχηματίζει μια σειρά συμπλόκων που θυμίζουν τα χλώρο ανάλογά τους. Το ιωδιούχο ρήνιο(III) είναι λιγότερο θερμικά σταθερό από το χλωριούχο και το βρωμιούχο και διασπάται αργά υπό κενό. Μπορεί να παρασκευαστεί από την αντίδραση ReCl_3 με περίσσεια BiI_3 στους 580 K.

9. Αλογονίδια των μετάλλων των ομάδων 5 και 6 του ΠΠ.

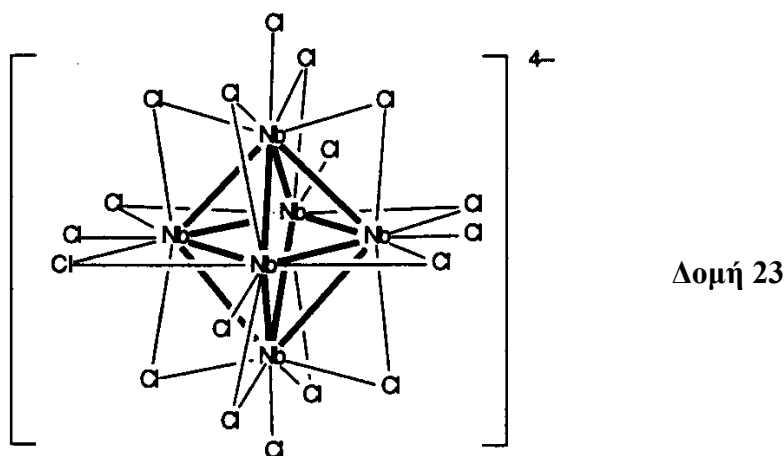
Τα δυαδικά αλογονίδια του νιοβίου και του τανταλίου (π.χ. NbF_5 και TaCl_5) δεν είναι μονομερή αλλά γεφυρώνονται από αλογόνα. Η αναγωγή αυτών των αλογονιδίων με κάδμιο σε υψηλή θερμοκρασία παράγει clusters του τύπου $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ (δομή 22).



Δομή 22

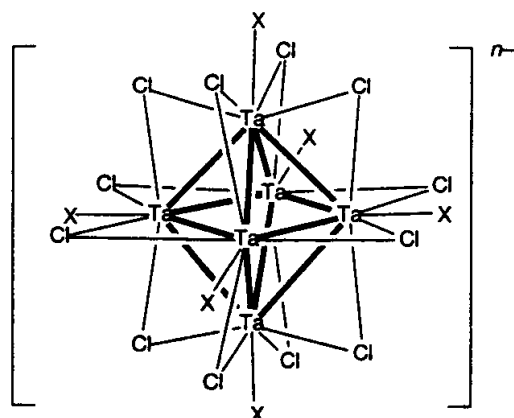
Αυτές οι δομικές μονάδες είναι παρούσες στα αλογονίδια με τύπους M_6X_{14} και M_6X_{15} , με τη διαφορά να προκύπτει από τον τρόπο με τον οποίο τα cluster είναι συνδεδεμένα στον κρύσταλλο. Ο τύπος M_6X_{14} μπορεί να ξαναγραφτεί ως $[M_6X_{12}]X_{4/2}$, υποδεικνύοντας τη σχέση του cluster με τέσσερα γεφυρωμένα αλογόνα, και τη φυλλόμορφη δομή του. Παρομοίως ο τύπος M_6X_{15} μπορεί να γραφτεί $[M_6X_{12}]X_{6/2}$ για να δείξει ότι υπάρχουν έξι γεφυρωμένα αλογόνα ανα cluster που οδηγούν σε τρισδιάστατο πλέγμα. Υπάρχουν μερικά σπουδαία σημεία που πρέπει να προσέξουμε για τα cluster $[M_6X_{12}]^{2+}$.

- Η τυπική οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου δεν είναι απαραίτητα ακέραιος αριθμός.
- Οι ενώσεις M_6X_{14} είναι διαμαγνητικές, γεγονός που υποδεικνύει δεσμούς μετάλλου – μετάλλου.
- Οι ενώσεις M_6X_{15} είναι παραμαγνητικές, με μαγνητικές ροπές που αντιστοιχούν σε ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο ανά μέταλλο, έτσι πρέπει να υπάρχουν κάποιοι δεσμοί μετάλλου – μετάλλου.



Απομονωμένα cluster υπάρχουν επίσης, και περιλαμβάνουν το $[Nb_6Cl_{18}]^{4+}$ (δομή 23) που σχηματίζεται (υπο τη μορφή του μετά K άλατος) από την αντίδραση του Nb_6Cl_{14} με KCl στους 920 K. Η οξείδωση του $[Nb_6Cl_{18}]^{4+}$ με I_2 (ή η οξείδωση αιθανολικού διαλύματος Nb_6Cl_{14} κορεσμένου σε HCl) παράγει το $[Nb_6Cl_{18}]^{3+}$, ενώ η οξείδωση του $[Nb_6Cl_{18}]^{4+}$ με Cl_2 οδηγεί στο σχηματισμό του $[Nb_6Cl_{18}]^{2+}$. Οι αντίστοιχες ενώσεις με βρώμιο είναι επίσης γνωστές και έχουν χρησιμοποιηθεί για αντικατάσταση των τερματικών αλογόνων (π.χ. μετατροπή του $[Nb_6Br_{18}]^{4+}$ στο $[Nb_6Br_{12}(N_3)_6]^{4+}$).

Παρόμοιες αντιδράσεις μπορούν να γίνουν ξεκινώντας από Ta_6Cl_{14} . Για παράδειγμα, η κατεργασία με KCN και HCN σε μεθανόλη, παράγει το $H_4[Ta_6Cl_{12}(CN)_6]$ στο οποίο τα συνδεδεμένα από τον άνθρακα κύανια καταλαμβάνουν τις τερματικές θέσεις (δομή 24).



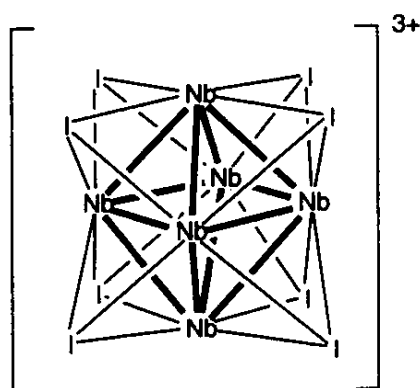
X = CN, n = 4, **Δομή 24**

X = OH, n = 2, **Δομή 25**

X = CF₃SO₃, n = 2, **Δομή 26**

Η οξείδωση από τον αέρα ενός διαλύματος [Ta₆Cl₁₂]Cl₂·8H₂O ακολουθούμενη από την προσθήκη [Et₄N]OH οδηγεί στον σχηματισμό του [Et₄N]₂[Ta₆Cl₁₂(OH)₆] που περιέχει το ανιόν της δομής 25. Ένα χρήσιμο αρχικό υλικό για άλλα παράγωγα είναι το [Ta₆Cl₁₂(OSO₂CF₃)₆]²⁻ (δομή 26) που περιέχει τους ευκίνητους τριφθορομεθυλθειώδεις υποκαταστάτες. Μπορεί να παρασκευαστεί με κατεργασία του [Ta₆Cl₁₈]²⁻ με CF₃SO₃H. Η αντίδραση του Ta₆Cl₁₄·8H₂O με περίσσεια PEt₃ οδηγεί στο σχηματισμό μίγματος *cis* και *trans* ισομερών του [Ta₆Cl₁₄(PEt₃)₄], όπου οι δύο χλώρο υποκαταστάτες καταλαμβάνουν *cis* ή *trans* θέσεις σε σχέση με το οκταεδρικό cluster. Η οξείδωση αυτής της ένωσης με [NO][BF₄] παράγει *cis* ή *trans* ισομερή των [Ta₆Cl₁₄(PEt₃)₄]ⁿ⁺ (n = 1 ή 2), που απομονώνονται ως άλατα του BF₄⁻.

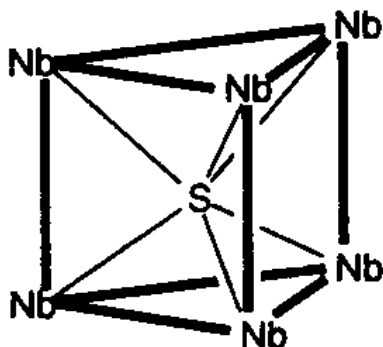
Τα κοινά δομικά χαρακτηριστικά των αλογονιδιακών cluster του νιοβίου και του τανταλίου είναι γενικά το οκταεδρικό μεταλλικό συγκρότημα, οι γέφυρες των αλογόνων στις ακμές του συγκροτήματος, και οι τερματικοί υποκαταστάτες που μερικές φορές γεφυρώνουν διαφορετικά συγκροτήματα. Εξαιρέσεις σε αυτά αποτελούν το Nb₆I₁₁ και το [Nb₆SBr₁₇]³⁻.



Δομή 27

Το πρώτο είναι παραμαγνητικό και περιέχει μ₃-ίωδο υποκαταστάτες που καλύπτουν τις τριγωνικές έδρες του οκταέδρου και μπορεί να γραφεί ως [Nb₆I₈]I_{6/2}. Η δομή του κατιόντος είναι η δομή 27, και στη στερεά κατάσταση οι οκταεδρικές δομικές υπομονάδες

γεφυρώνονται από μ_2 -ίωδο υποκαταστάτες και οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατου πολυμερούς.



Δομή 28

Το ανιόν $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]^{3-}$ είναι ιδιαίτερα ασυνήθιστο γιατί αποτελείται από ένα τριγωνικό πυραμιδικό cluster που περιέχει στο κέντρο του ένα $\mu_6\text{-S}^{2-}$ και σχηματίζεται με τη μορφή του άλατος με ρουβίδιο όταν θερμάνουμε NbBr_5 , RbBr και θειάφι σε κλειστό δοχείο στους 1100 K.

Τα διχλωρίδια, διβρωμίδια και διωδίδια του μολυβδαινίου και του βολφραμίου είναι εξαμερή (δηλαδή M_6X_{12}) και στη στερεά κατάσταση περιέχουν γεφυρωμένα cluster του τύπου $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ (δομή 27). Ο συνολικός τύπος των αλογονιδίων μπορεί να γραφεί $[\text{M}_6\text{X}_8]\text{X}_2\text{X}_{4/2}$ δείχνοντας τον σχηματισμό διδιάστατων φύλλων στη στερεά κατάσταση. Τα αλογονίδια είναι διαμαγνητικά και αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη δεσμούς μετάλλου – μετάλλου στο οκταεδρικό συσσωρεύμα. Τα ηλεκτρόνια που είναι διαθέσιμα για δεσμούς στο cluster $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ μπορούν να υπολογιστούν με μια μέθοδο που αγνοεί την οξειδωτική βαθμίδα και περιγράφεται παρακάτω:

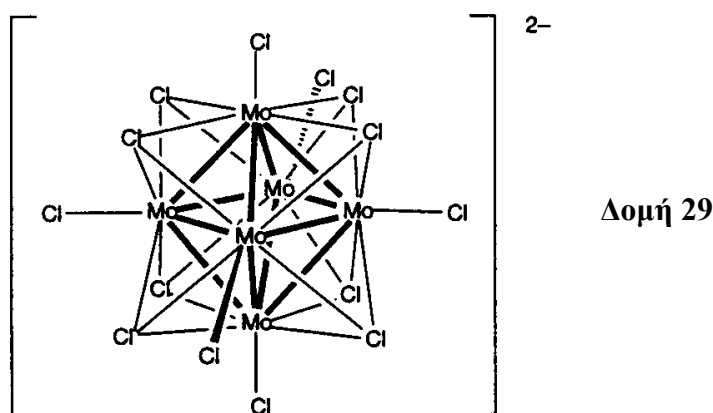
- κάθε άτομο Mo ή W έχει έξι ηλεκτρόνια σθένους
- κάθε άτομο αλογόνου παράγει ένα ηλεκτρόνιο για σχηματισμό δεσμού
- επιτρέποντας συνολικό φορτίο $4+$, ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους είναι 40, δηλαδή 20 ζεύγη
- για να σχηματιστούν εντοπισμένοι δεσμοί M – X χρειάζονται 8 ζεύγη ηλεκτρονίων, αφήνοντας 12 ζεύγη διαθέσιμα για δεσμούς μετάλλου – μετάλλου
- το οκτάεδρο έχει δώδεκα ακμές, έτσι κάθε ακμή θεωρείται ένας απλός δεσμός

Τώρα μπορούμε να ξαναγυρίσουμε στα cluster $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Nb}$ ή Ta). Καθε ένα από τα $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Nb}$ ή Ta) ή $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ή W) cluster έχει το ίδιο αριθμό (40) ηλεκτρονίων σθένους. Στα cluster $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ απαιτούνται 12 ζεύγη ηλεκτρονίων για τους

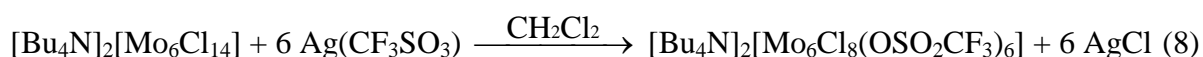
εντοπισμένους δεσμούς $M - X$, αφήνοντας διαθέσιμα για δεσμούς μετάλλου – μετάλλου 8 ζεύγη. Τοποθετούμενα στις 12 ακμές του οκταέδρου έχουμε τάξη δεσμού $2/3$.⁸

Πριν δούμε αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις του Mo_6Cl_{12} , πρέπει να δώσουμε έμφαση σε μια άλλη μορφή διχλωριδίου που παράγεται όταν το $[Mo_2(O_2CMe)_4]$ αντιδρά με ξηρό HCl στους 570 K. Το καφέ στερεό που παράγεται είναι πολύ πιο δραστικό από το κίτρινο εξαπυρηνικό σύμπλοκο.

Στις περισσότερες από τις αντιδράσεις του, το Mo_6Cl_{12} διατηρεί τη δομή του $[M_6X_8]^{4+}$. Αντιδρά εύκολα με $[Et_4N]Cl$ σε αραιό HCl και σχηματίζει το $[Et_4N]_2[Mo_6Cl_{14}]$. Το ανιόν (δομή 29) βρίσκεται σε πάρα πολλά άλατα.

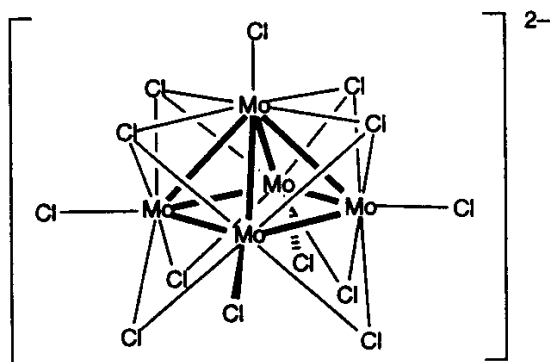


Η αντικατάσταση των 6 τερματικών χλώρο υποκαταστατών από τριφθορομεθυλθειώδη ανιόντα, εισάγει ευκίνητους υποκαταστάτες (αντίδραση 8), κάνοντας το $[Mo_6Cl_8(OSO_2CF_3)_6]^{2-}$ χρήσιμη πρόδρομη ένωση για άλλα παράγωγα.



Σε τερματικές θέσεις μπορούν να εισαχθούν και αλκόξυ υποκαταστάτες, π.χ. για να πάρουμε το $[Mo_6Cl_8(OR)_6]^{2-}$ ($R = Me, Ph$), ενώ η αντίδραση του Mo_6Cl_{12} με $[Bu_4N](NCS)$, $NaOH$ και HBF_4 σε μεθανόλη παράγει το $[Mo_6Cl_8(NCS)_6]^{2-}$. Από την άλλη μεριά, η αντίδραση του Mo_6Cl_{12} με τη φωσφίνη PBu_3 σε διάλυμα THF οδηγεί στην προσθήκη μόνο δύο τερματικών υποκαταστατών και στο σχηματισμό του $[Mo_6Cl_{12}(PBu_3)_2]$.

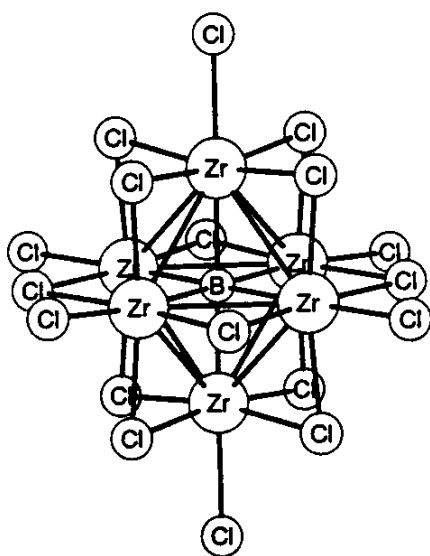
Μια ενδιαφέρουσα αντίδραση του Mo_6Cl_{12} γίνεται σε τήγμα $AlCl_3/KCl/BiCl_3$, όπου η εξαπυρηνική μονάδα διασπάται και γίνεται πενταπυρηνική με τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Το ιόν $[Mo_5Cl_{13}]^{2-}$ (δομή 30) έχει απομονωθεί υπό τη μορφή του τετραβουτυλαμμωνίου αλάτος του.



Δομή 30

10. Cluster του Ζιρκονίου

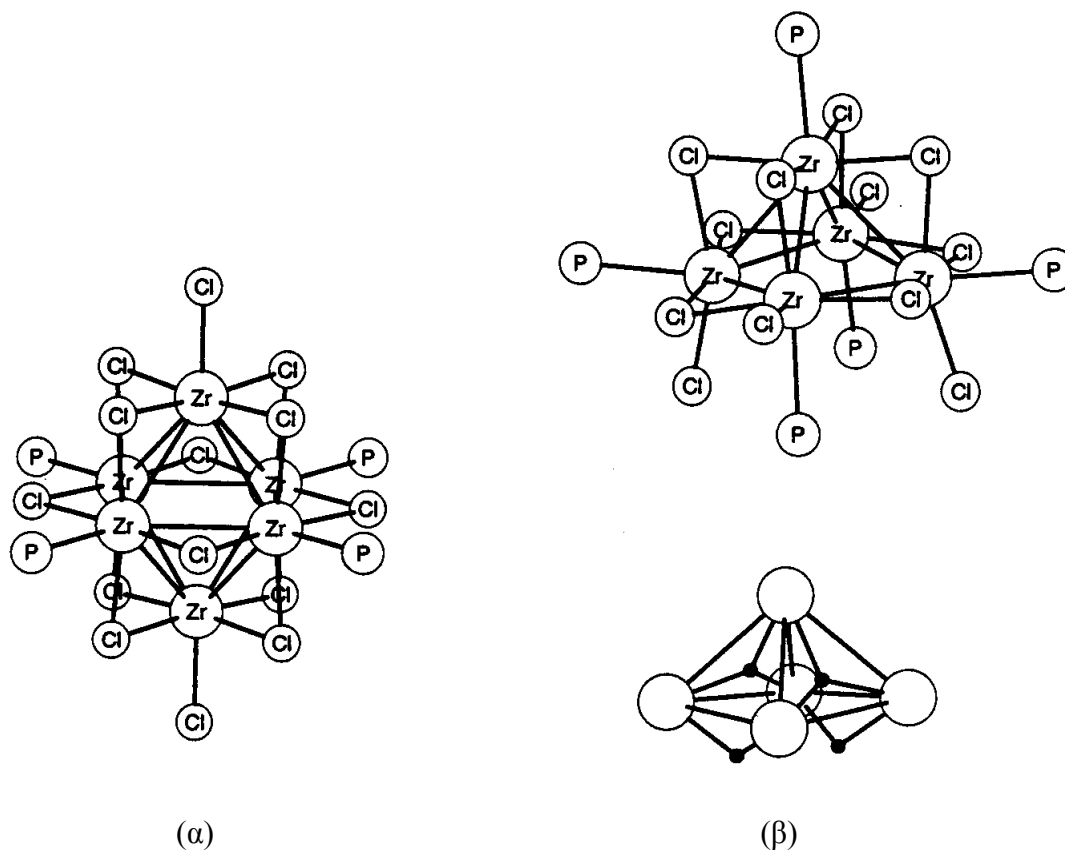
Όταν θερμαίνουμε $ZnCl_4$ με σκόνη ζιρκονίου και στοιχειακό άνθρακα σε κλειστό σωλήνα και θερμοκρασίες ≥ 1000 K, το προϊόν που παράγεται είναι το $[Zr_6Cl_{14}C]$. Πρώιμες μελέτες που έγιναν σε παρόμοια συστήματα αναφέρουν το σχηματισμό cluster χλωριούχου ζιρκονίου, που είναι δομικά παρόμοια με τα cluster του νιόβιου και του τανταλίου που συζητήθηκαν προηγουμένως, αλλά πρόσφατα δεδομένα δείχνουν την ύπαρξη ενός κεντρικού ατόμου που γεφυρώνει και τα έξι μεταλλικά κέντρα (π.χ. άνθρακας). Ο σημαντικότερος ρόλος του κεντρικού ατόμου είναι ότι παρέχει ηλεκτρόνια σθένους για τη σταθεροποίηση μιας κατά τα άλλα φτωχής ένωσης σε ηλεκτρόνια από το εσωτερικό του συγκροτήματος χωρίς να εμποδίζει στερεοχημικά τους εξωτερικούς υποκαταστάτες



Σχήμα 14. Η δομή του $[Zr_6Cl_{15}B]^{5-}$ όπως προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X για το άλας με το κατιόν που φαίνεται δεξιά.

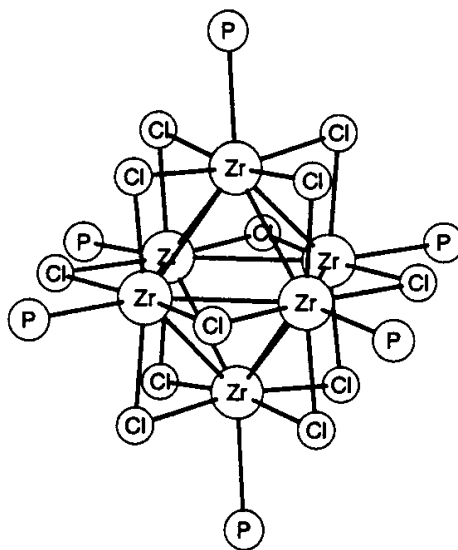
Μέχρι σήμερα έχει συντεθεί και χαρακτηριστεί μεγάλος αριθμός ενώσεων αυτής της κατηγορίας. Η αντίδραση ζirkονίου, άνθρακα, $ZnBr_4$ και $CsBr$ στους 1100 K σε κλειστό σωλήνα τανταλίου για τρεις βδομάδες παράγει το $Cs_3[Zr_6Br_{15}C]$. Το ανιόν μπορεί να γραφεί ως $[\{Zr_6Br_{12}C\}Br_{6/2}]^{3-}$ για να μας δώσει περισσότερες δομικές πληροφορίες (δώδεκα γεφυρωμένοι βρώμο υποκαταστάτες στο cluster, και έξι βρώμο υποκαταστάτες που γεφυρώνουν διαφορετικά cluster). Το βοριο-κεντρωμένο cluster $[ZrCl_{18}B]^{5-}$ συντίθεται υπό τη μορφή του άλατός του με καίσιο, όταν θερμάνουμε σκόνη ζirkονίου και βορίου με $ZnCl_4$ και $CsCl$ στους 1120 K σε κλειστό σωλήνα, και η ένωση $K_2[Zr_6Cl_{15}B]$ από την αντίδραση $ZrCl_4$, KCl , B και Zr στους 1220 K. Χρησιμοποιώντας ιονικά υγρά στη θερμοκρασία δωματίου έγινε δυνατή η σύνθεση του συμπλόκου που παρουσιάζεται στο σχήμα 14.

Ενώ η επίδραση του κεντρικού ατόμου σε αυτά τα cluster έχει σίγουρα σταθεροποιητική επίδραση, σε πολλές περιπτώσεις η παρουσία τους δεν είναι απαραίτητη,^{9,10} όπως φαίνεται από την απομόνωση ενώσεων όπως η $[Zr_6Cl_{14}(PMe_3)_4]$ (Σχήμα 15).



Σχήμα 15. Οι δομές των (α) $[Zr_6Cl_{14}(PMe_3)_4]$ και (β) $[Zr_5Cl_{12}(\mu-H)_2(\mu_3-H)_2(PMe_3)_5]$ όπως προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Στο (β), η πάνω δομή δείχνει το cluster χωρίς τα υδρίδια, ενώ η κάτω δείχνει το cluster μόνο με τα υδρίδια.

Η σύνθεση αυτών των παραγώγων είναι σημαντική, όχι μόνο γιατί απουσιάζει το κεντρικό άτομο, αλλά και γιατί γίνεται σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτές που έχουν περιγραφεί μέχρι τώρα. Η αναγωγή του $ZrCl_4$ από Bu_3SnH ακολουθούμενη από κατεργασία με PMe_3 οδηγεί στο $[Zr_6Cl_{14}(PMe_3)_4]$. Ένα σπάνιο παράδειγμα πενταζιρκόνιου cluster είναι το $[Zr_5Cl_{12}(\mu-H)_2(\mu_3-H)_2(PMe_3)_5]$ που απομονώθηκε από το παραπάνω σύστημα. Αυτός ο συνδυασμός αντιδραστηρίων (ακόμα και με άλλες φωσφίνες) αποδείχθηκε χρήσιμη μέθοδος για τη σύνθεση πολλών cluster υδριδίων του ζιρκονίου, π.χ. $[Zr_6Cl_{14}(PR_3)H_4]$ ($R = Me, Et, ^1Pr$), $[Zr_6Cl_{18}H_4]^{3-}$ και $[Zr_6Cl_{18}H_5]^{4-}$. Το σύστημα είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και η χρήση διαφορετικών διαλυτών οδηγεί συνήθως σε διαφορετικά προϊόντα. Πολύ πρόσφατα βρέθηκε ότι αν στη κατεργασία που ακολουθεί μετά την αναγωγή αντικατασταθεί η φωσφίνη με $[Ph_4P]Cl$ τότε παράγονται τα υδρίδια $[Zr_6Cl_{18}H_4]^{3-}$. Σε πρόσφατες μελέτες επίσης γίνεται η επανεκτίμηση της δομής των cluster $[Zr_6Cl_{12}(PR_3)_6]$ (Σχήμα 16) γιατί φαίνεται ότι τελικά ίσως περιέχουν στο κέντρο τους υδρίδιο.



Σχήμα 16. Η δομή του $[Zr_6Cl_{12}(PR_3)_6]$, όπως προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Στο κέντρο του οκταέδρου πιθανώς να υπάρχει H^- .

11. Τα cluster στη κατάλυση

Είναι γεγονός ότι η χημεία ένταξης είναι ερευνητικό πεδίο που ‘γεννά’ ερευνητικά πεδία. Έτσι οι ιδιότητές των συσσωρευτικών ενώσεων έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των

ερευνητών για καταλυτικές εφαρμογές. Οι ιδιότητες των cluster που είναι χρήσιμες στην κατάλυση είναι:

1. Οι αποστάσεις των μεταλλικών κέντρων είναι μικρές και προσομοιάζουν τις αποστάσεις στα μέταλλα.
2. Σε πολλές περιπτώσεις ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων που παρουσιάζεται στα cluster προσομοιάζει τον μεταλλικό δεσμό.
3. Τα cluster, ως μοριακές ενώσεις είναι διαλυτά, μπορούν να παρασκευαστούν ως υλικά υψηλής καθαρότητας, και μπορούν να τροποποιηθούν έτσι ώστε να εξυπηρετούν τις εκάστοτε ανάγκες.

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται συμβατικές καταλυτικές εφαρμογές στις οποίες οι καταλύτες μπορούν να αντικατασταθούν από cluster.

Πίνακας 1. Σημαντικά προϊόντα παραγωγής και οι καταλύτες τους

Αντιδραστήρια	Προϊόντα	Συμβατικοί καταλύτες	Παγκόσμια παραγωγή (Kg/year)
		Λευκόχρυσος/Σίλικα-Αλουμίνα	
Αργό πετρέλαιο	καύσιμα	Λευκόχρυσος/Οξινη Αλουμίνα Ζεόλιθοι	1×10^{12}
SO ₂ , O ₂	Θειϊκό οξύ	V ₂ O ₅	1.4×10^{11}
N ₂ , H ₂	Αμμωνία	Fe	9×10^{10}
NH ₃ , O ₂	Νιτρικό οξύ	Pt/Rh	2.5×10^{10}
CO, H ₂	Μεθανόλη	Cu/ZnO	1.5×10^{10}
C ₂ H ₄ , O ₂	Οξειδίο αιθυλενίου	Ag	1×10^{10}
Ακόρεστα φυτικά έλαια, H ₂	Υδρογονομένα φυτικά έλαια	Ni	8×10^9
C ₂ H ₄	Πολυαιθυλένιο	Cr(II), Ti(III)	6×10^9
CH ₃ OH, O ₂	Φορμαλδεύδη	Μικτά οξείδια Fe, Mo	5×10^9
C ₃ H ₆ , NH ₃ , O ₂	Ακρυλονιτρίλιο	Μικτά οξείδια Bi, Mo	3×10^9
ο-ξυλένιο	Φθαλικός ανυδρίτης	V ₂ O ₅	2×10^9
n-βουτάνιο	Μαλεϊικός ανυδρίτης	V ₂ O ₅	4×10^8

Σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη του cluster ως καταλύτη στο σύστημα της αντίδρασης που πρόκειται να καταλύσει, αλλά σχηματίζεται στο μίγμα της αντίδρασης. Παράδειγμα αυτής της περίπτωσης παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Μετατροπή μίγματος CO – H₂ σε αιθυλενογλυκόλη παρουσία καταλυτών.

Πρόδρομες ενώσεις	Καταλύτης που είναι παρόν κατά τη διεργασία
$\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{acac}) \xrightarrow{\text{Χωρίς Βάση}} \text{Rh}_4(\text{CO})_{14}$	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} + [\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$
$\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{acac}) \xrightarrow{2\text{-OHpy}} [\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$	$[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$
$ \begin{array}{ccc} [\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-} & \xrightarrow[\text{H}_2]{\text{Χωρίς Βάση}} & [\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^- + \text{Rh}_4(\text{CO})_{14} \\ & \swarrow & \nearrow \\ & & \text{CO-H}_2 \\ & & [\text{HRh}_5(\text{CO})_{15}]^- \end{array} $	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{14} + [\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$
$[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-} \xrightarrow{2\text{-OHpy}} [\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$	$[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$
$\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{acac}) \xrightarrow{2\text{-OHpy}} \text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$

Η έρευνα στο πεδίο της κατάλυσης από cluster έχει εξελιχθεί σημαντικά και πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται το πεδίο της κατάλυσης από cluster που υποστηρίζονται από ανόργανα υλικά. Έτσι, με διάφορες τεχνικές, ακινητοποιούνται πολυμεταλλικά συστήματα πάνω σε ανόργανα υλικά, που είναι συνήθως οξείδια, και κατόπιν χρησιμοποιούνται ως ετερογενείς καταλύτες. Παραδείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Καταλυτική δραστηριότητα ακινητοποιημένων cluster.

A/A	Είδος cluster	Ανόργανο Υλικό	Καταλυτική αντίδραση	Θερμοκρασία κατεργασίας καταλύτη με H ₂	10 ³ x TOF (s ⁻¹)
1	[HIr ₄ (CO) ₁₂] ⁻¹	MgO	Υδρογόνωση τολουολίου	Χωρίς κατεργασία	0,00
2	Ir ₄	γ-Al ₂ O ₃	Υδρογόνωση τολουολίου	Χωρίς κατεργασία	0,94
3	Ir ₄	MgO	Υδρογόνωση τολουολίου	Χωρίς κατεργασία	0,63
4	Ir ₆	Ζεόλιθος NaY	Υδρογόνωση τολουολίου	Χωρίς κατεργασία	0,25
5	Ir ₆	MgO	Υδρογόνωση τολουολίου	Χωρίς κατεργασία	0,23
6	Ir ₄	MgO	Υδρογόνωση τολουολίου	300	0,17
7	Ir ₆	MgO	Υδρογόνωση τολουολίου	300	0,03
8	Ir ₂₀	Ζεόλιθος NaY	Υδρογόνωση τολουολίου	300	9,9
9	Ir ₆	MgO	Υδρογόνωση κυλκοεξενίου	300	0,52
10	Ir ₄	MgO	Υδρογενόλυση προπανίου	300	18
11	Ir ₄	MgO	Υδρογενόλυση ν-βουτανίου	300	20
12	Os ₁₀	Ζεόλιθος HMOR	Ισομερίωση n-εξανίου	300	
13	Pt ₆	MgO	Υδρογόνωση τολουολίου	350	2,0

Αναφορές

1. P. Ryykko, Chem Rev. 88 (1988) 563.
2. F. A. Cotton et al, Science 145 (1964) 1305.
3. W. Wu, P. E. Fanwick, and R. A. Walton, Inorg. Chem. 36 (1997) 3810.
4. M. H.Chisholm, D. M. Hoffman and J. C. Huffman, Chem. Soc. Rev. 14 (1985) 69.
5. M. H.Chisholm, Chem. Soc. Rev. 24 (1995) 79.
6. M. H.Chisholm, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996) 1781.
7. C. E. Housecroft, “Metal – Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters”, 1996, Oxford University Press, Oxford.
8. Z. Lin, M.-F. Fan, Struct. Bond. 87 (1997) 35.
9. L. Chen, F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, Inorg. Chem. 35 (1996) 2988.
10. L. Chen, F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, Inorg. Chem. 36 (1997) 4047.