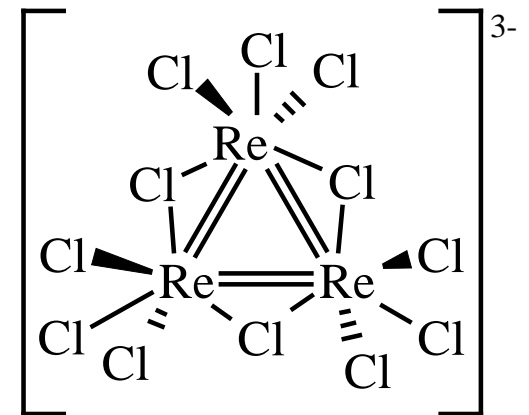
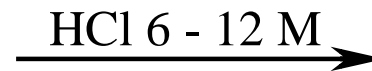
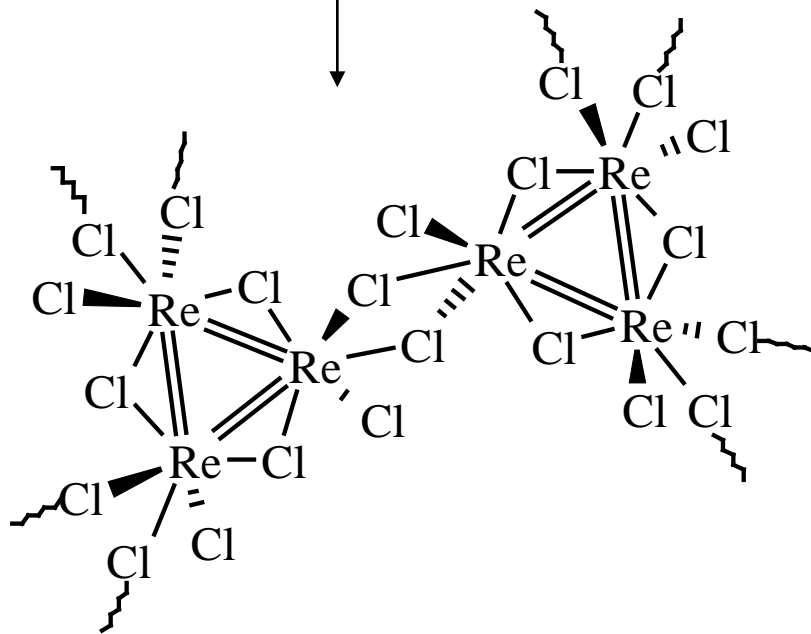


ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

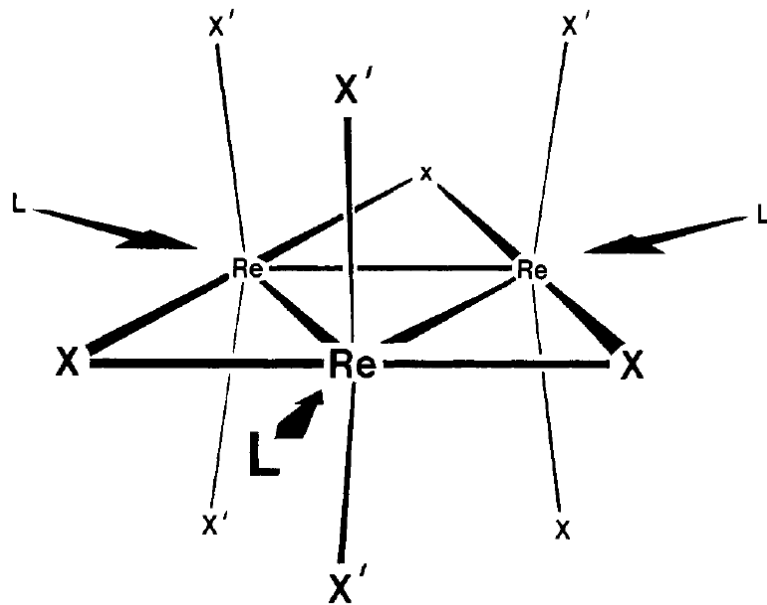


Δ

Design?



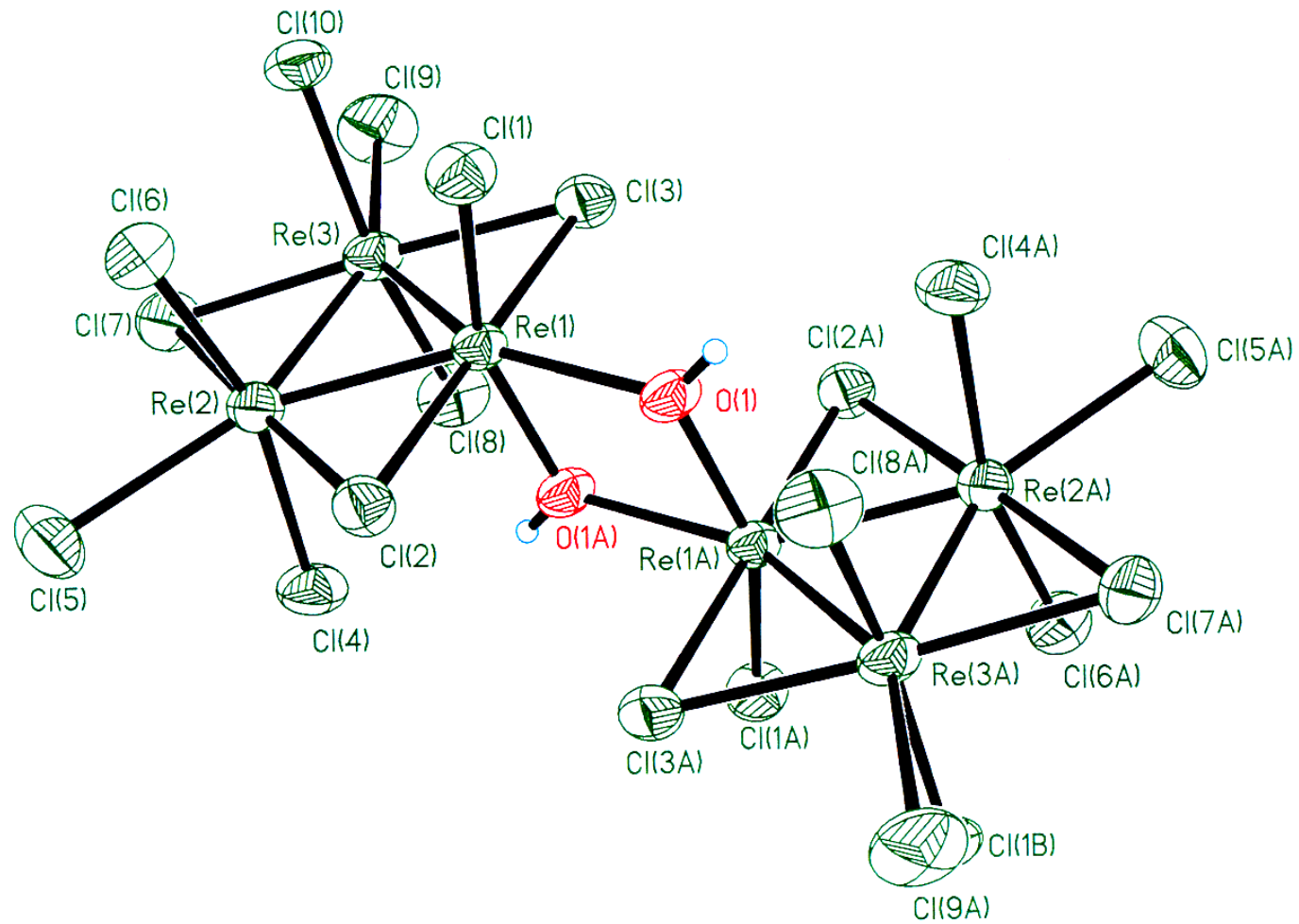
ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



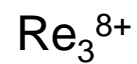
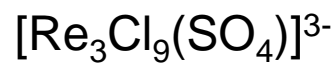
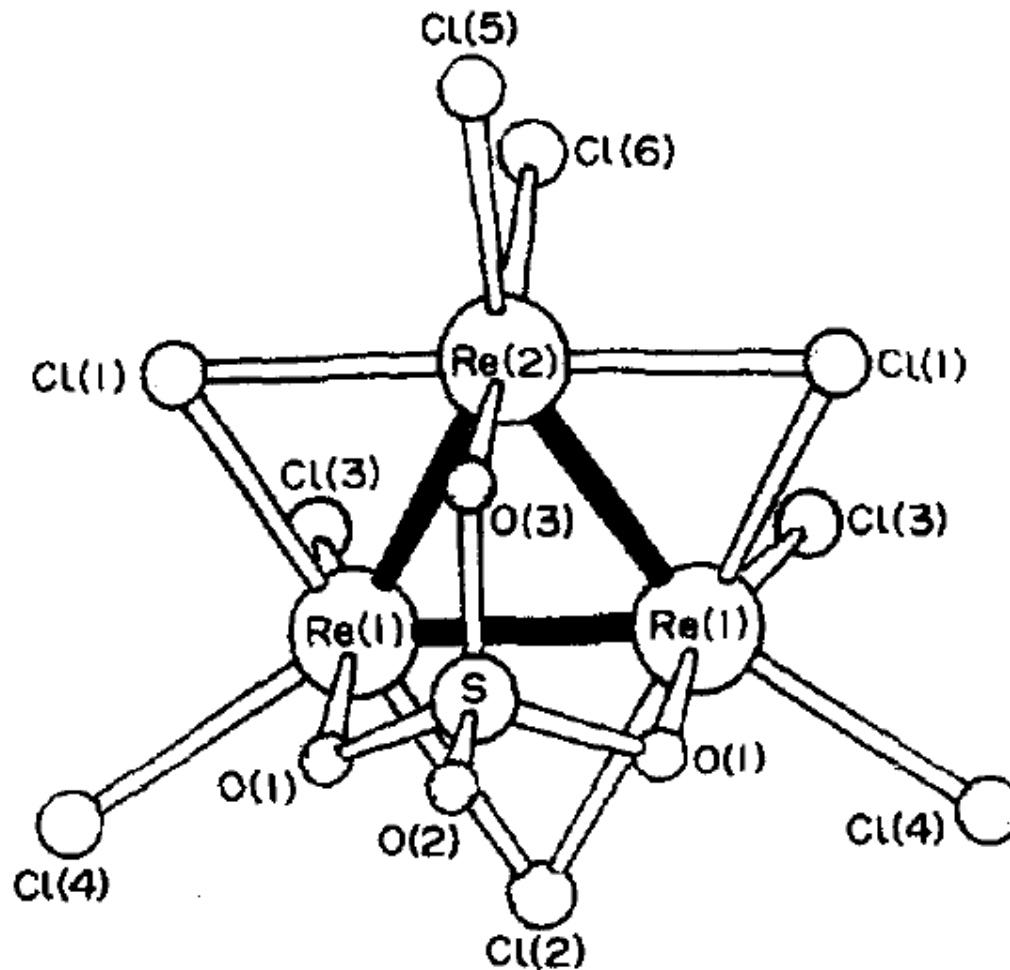
Παραδείγματα περιλαμβάνουν το $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_3]$ που μπορεί να απομονωθεί από νερό στους 273 K, το $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{py})_3]$ που παρασκευάζεται από Re_3Cl_9 και πυριδίνη, και το $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{CNMe})_3]$ το οποίο σχηματίζεται όταν κατεργαζόμαστε 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 $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]$.

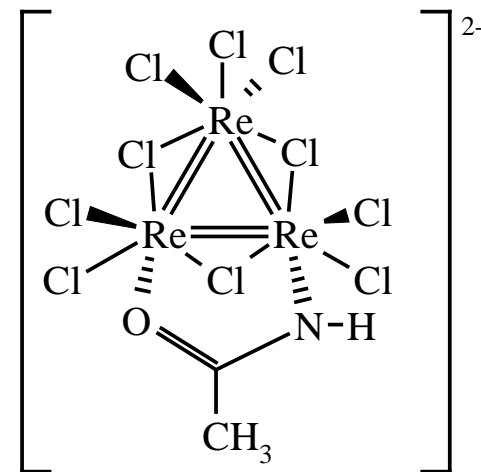
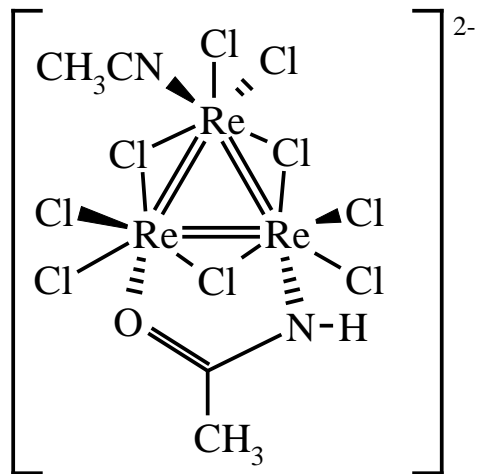
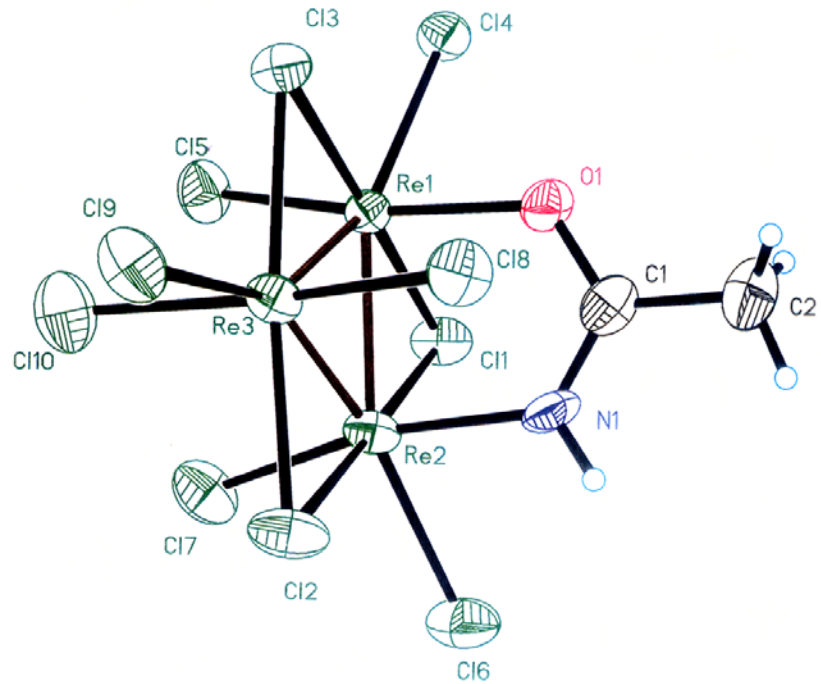
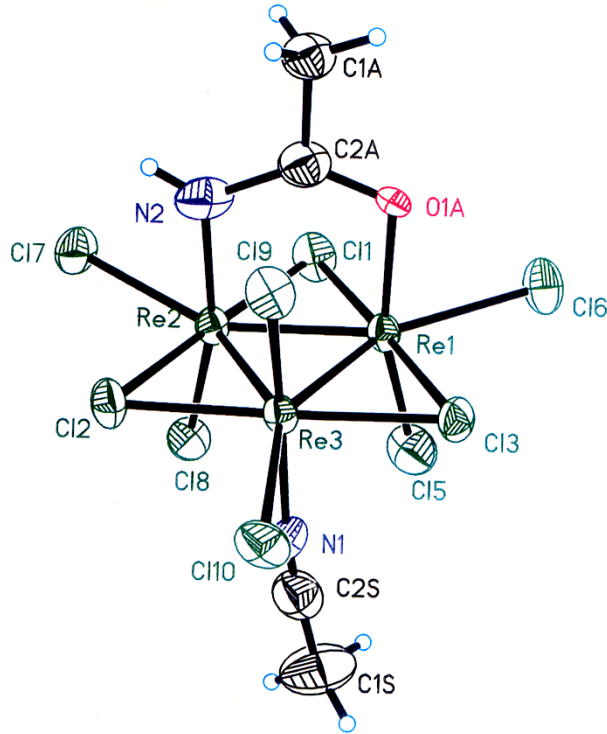
ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



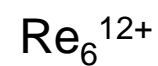
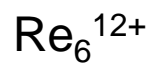
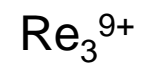
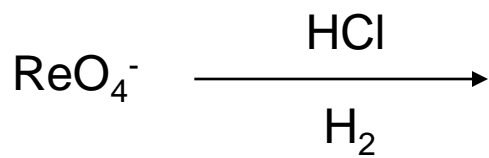
ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



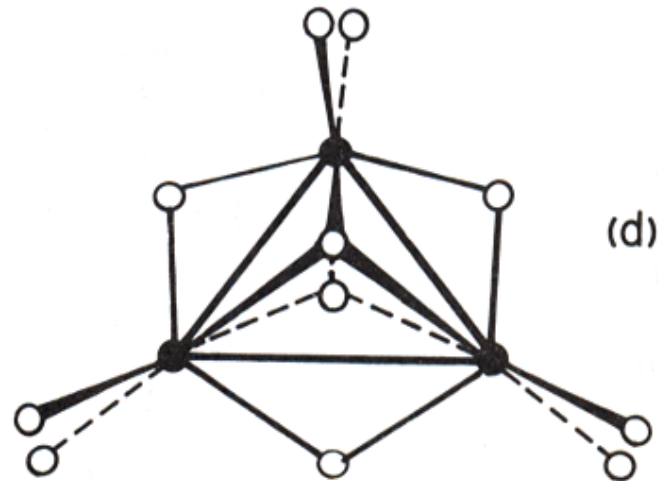
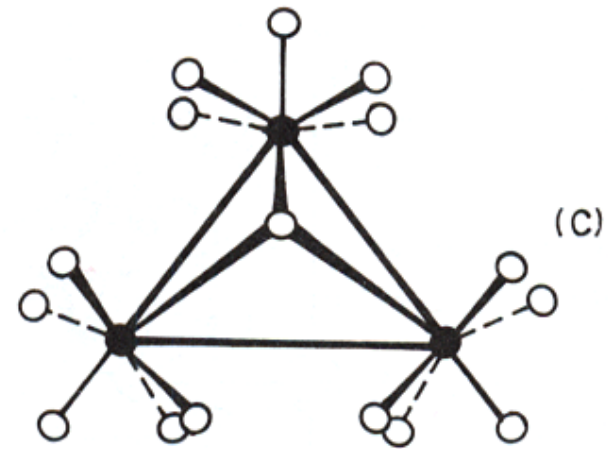
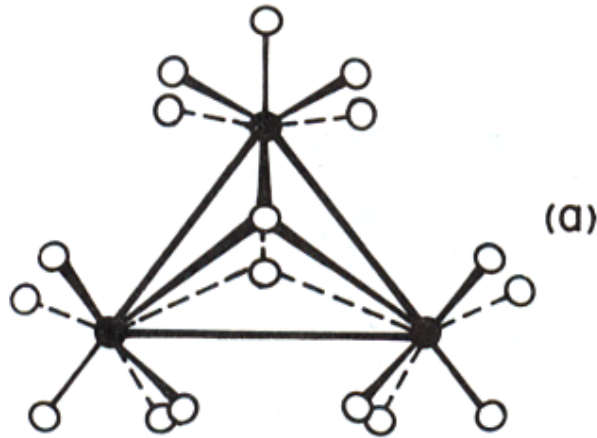
ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

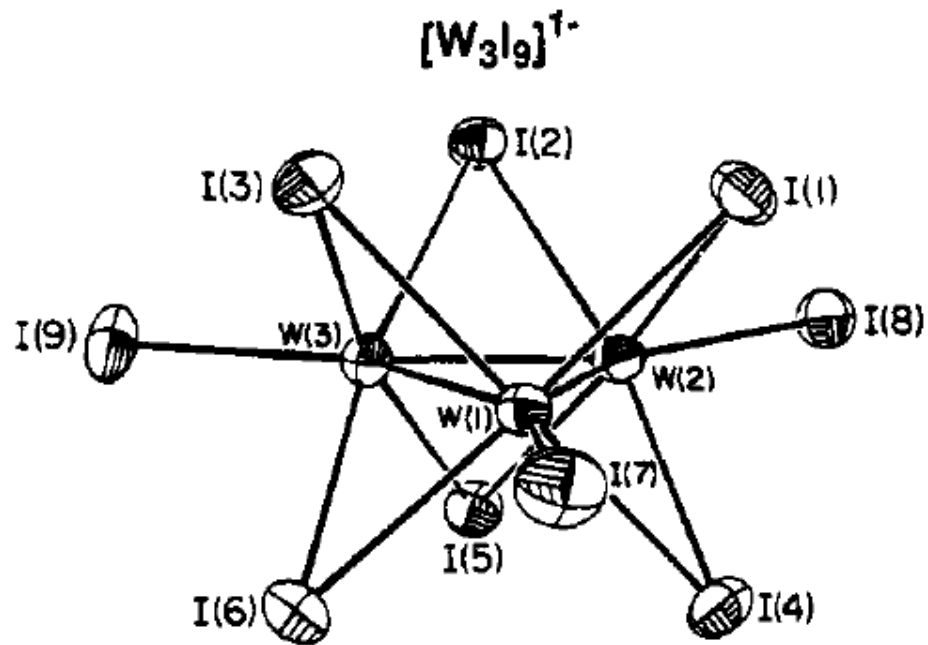


ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

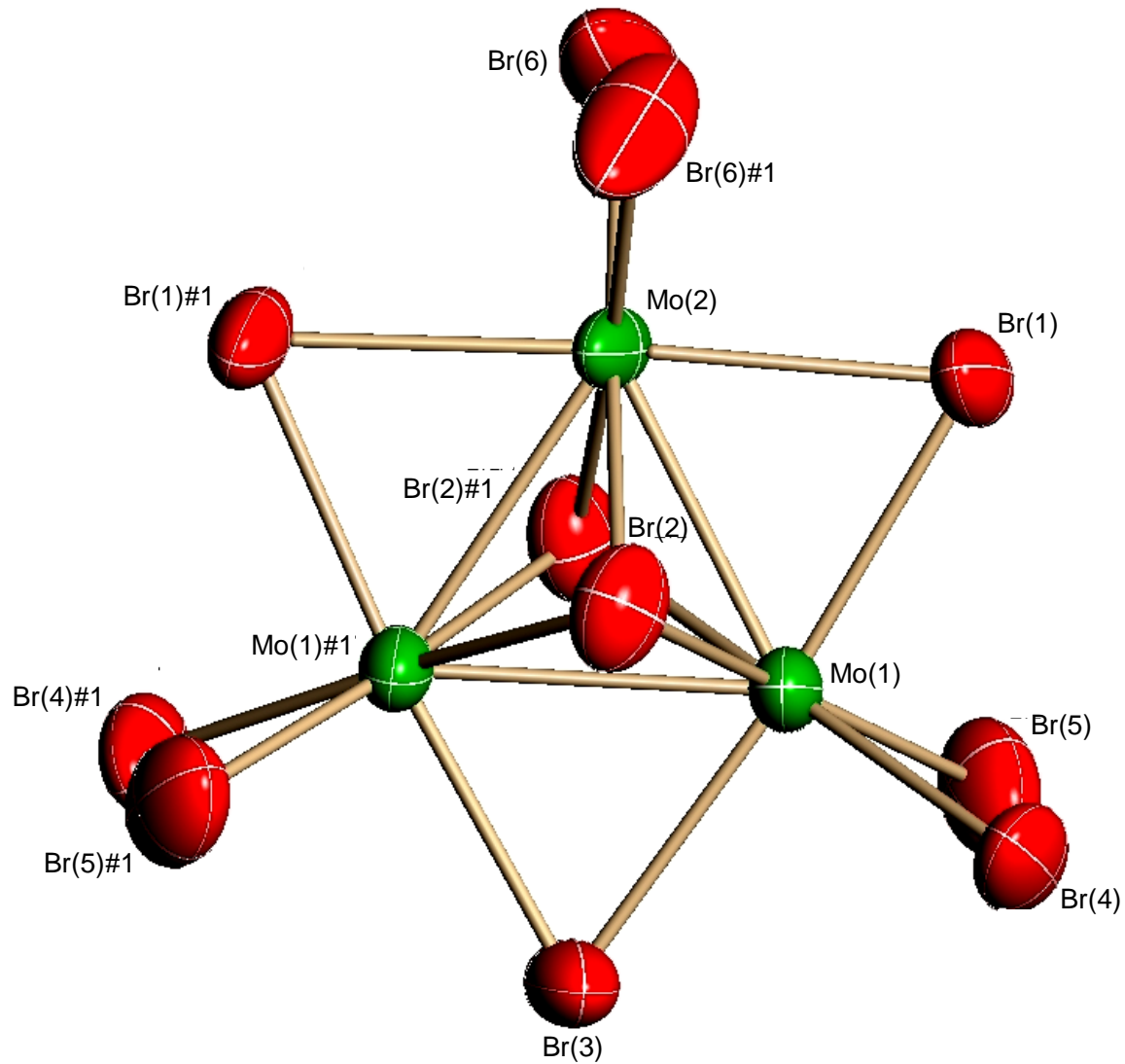


(α) $[M_3X_{17}]$ (b) $[M_3X_{13}]$ (c) $[M_3X_{16}]$ (d) $[M_3X_{11}]$

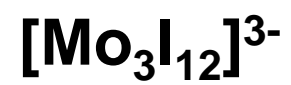
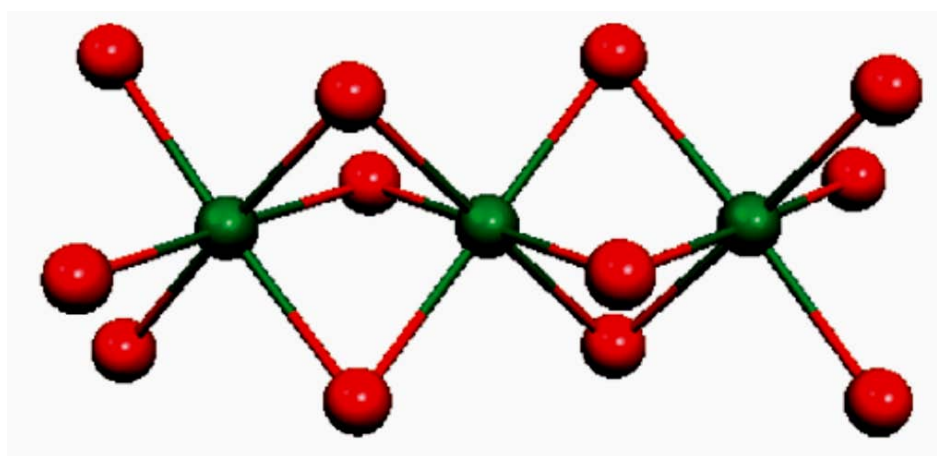
ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



ΤΡΙΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



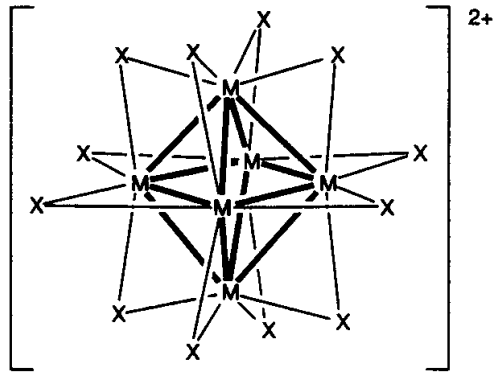
ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Ομάδα 5

NbF_5 και TaCl_5

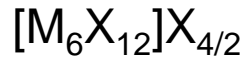
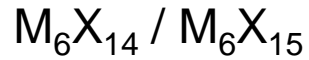
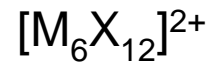
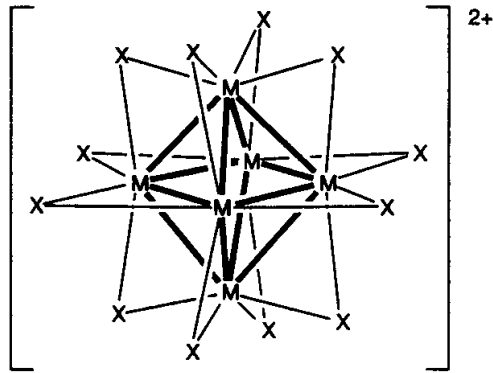
Cd

$[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$

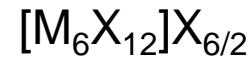


$[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{2+}$

ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



4 γέφυρες
δύο διαστάσεων



6 γέφυρες
τριών διαστάσεων

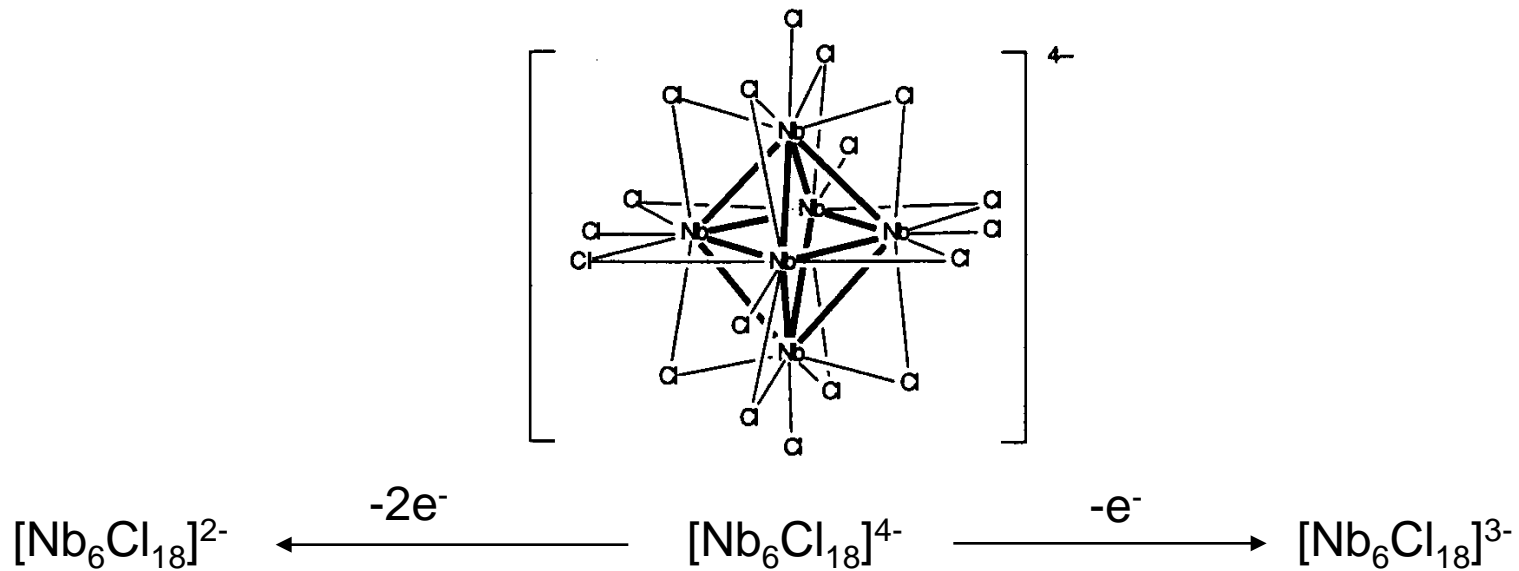
ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Η τυπική οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου δεν είναι απαραίτητα ακέραιος αριθμός.

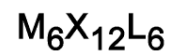
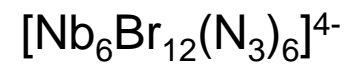
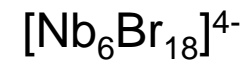
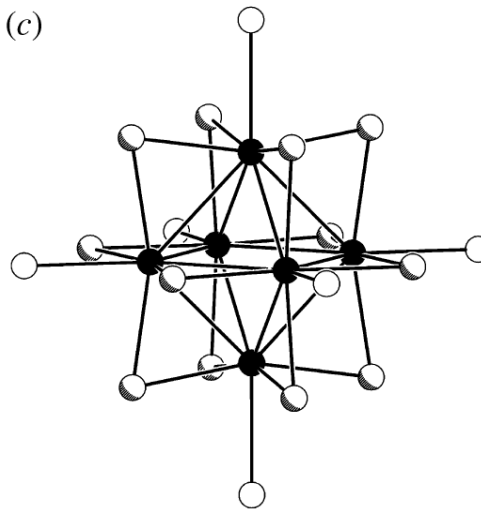
Οι ενώσεις M_6X_{14} είναι διαμαγνητικές, γεγονός που υποδεικνύει δεσμούς μετάλλου – μετάλλου.

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.

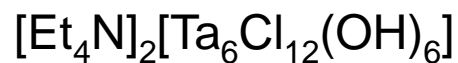
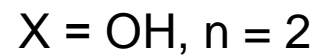
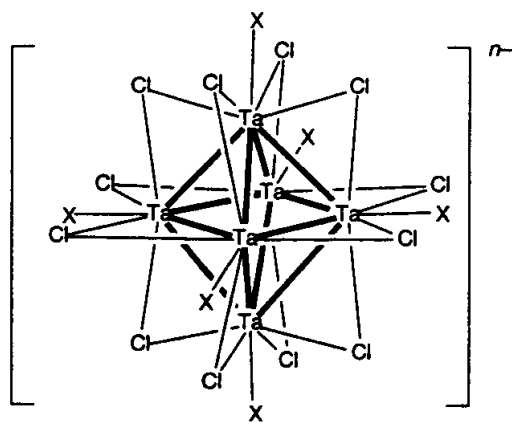
ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



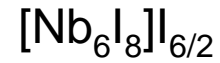
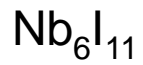
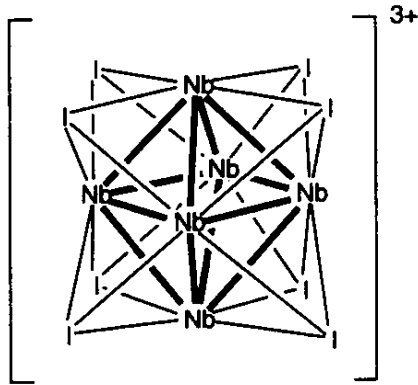
(c)



ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



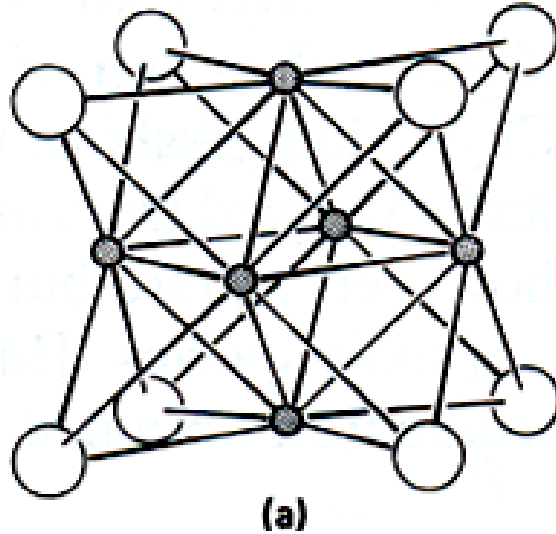
ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ



οι οκταεδρικές δομικές υπομονάδες γεφυρώνονται από μ₂-ίωδο υποκαταστάτες και οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατου πολυμερούς.

ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Mo και W σχηματίζουν M_6X_{12}

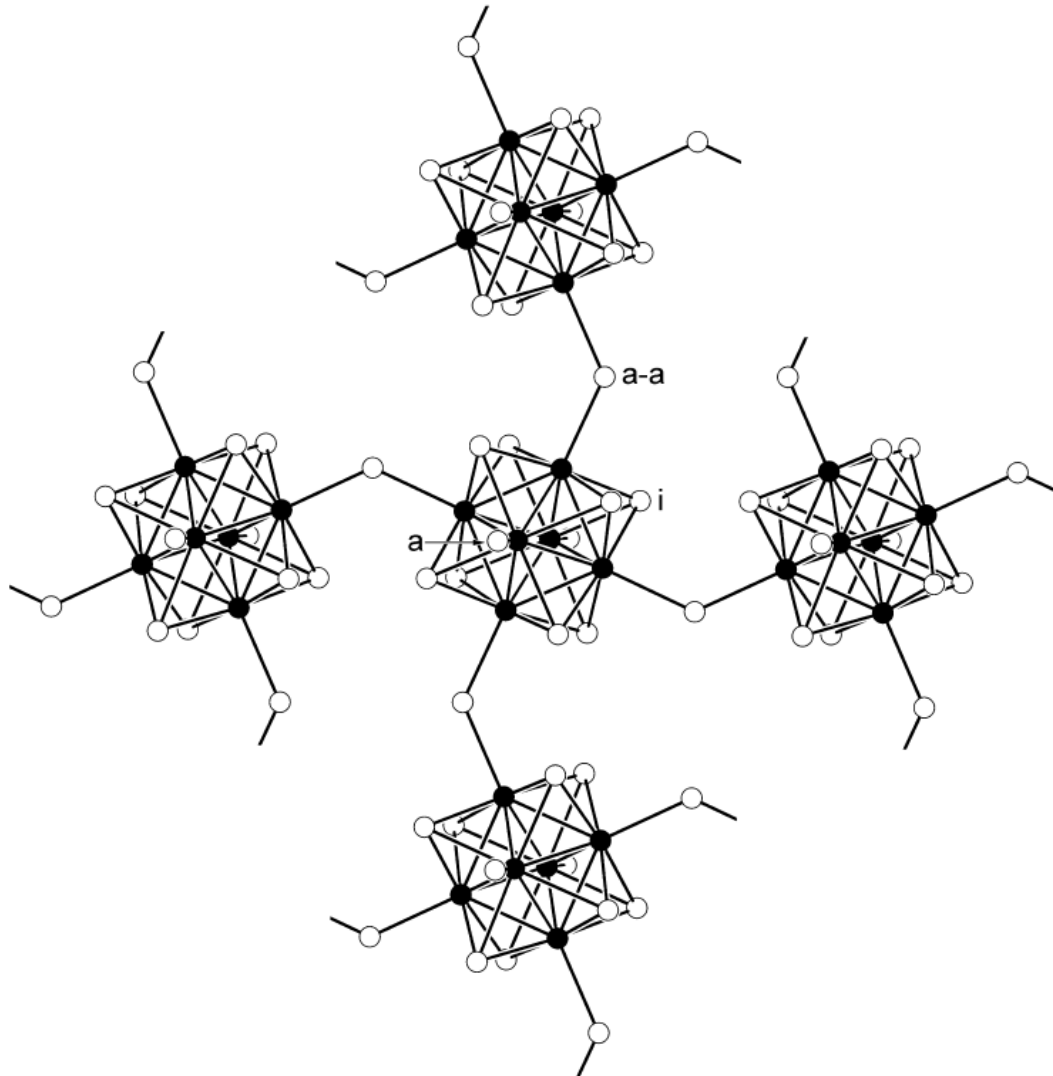


στη στερεά κατάσταση περιέχουν γεφυρωμένα cluster του τύπου $[M_6X_8]^{4+}$

ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Μο και W σχηματίζουν M_6X_{12}

$[M_6X_8]X_2X_{4/2}$



στη στερεά κατάσταση περιέχουν γεφυρωμένα cluster του τύπου $[M_6X_8]^{4+}$

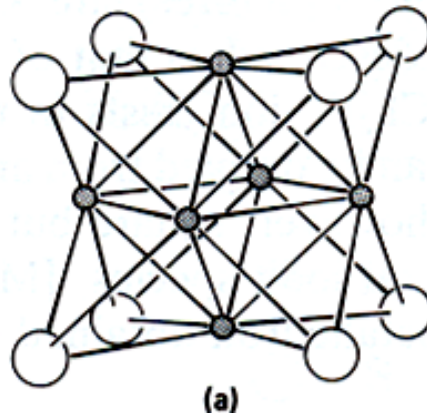
ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Τα ηλεκτρόνια που είναι διαθέσιμα για δεσμούς στο cluster $[M_6X_8]^{4+}$ μπορούν να υπολογιστούν με μια μέθοδο που αγνοεί την οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου

κάθε άτομο Mo ή W έχει έξι ηλεκτρόνια σθένους

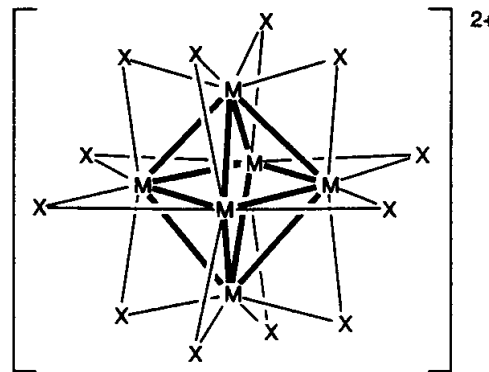
κάθε άτομο αλογόνου παρέχει ένα ηλεκτρόνιο για σχηματισμό δεσμού επιτρέποντας συνολικό φορτίο 4+, ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους είναι 40, δηλαδή 20 ζεύγη

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



ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Στα cluster $[M_6X_{12}]^{2+}$ ($M = Nb$ ή Ta), κάθε ένα από τα $[M_6X_{12}]^{2+}$ cluster έχει 40 ηλεκτρόνια σθένους, όπως και τα $[M_6X_8]^{4+}$ ($M = Mo$ ή W). Στα cluster $[M_6X_{12}]^{2+}$ 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 $2/3$.



ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

εναλλακτικά

για τα $[M_6X_8]^{4+}$ των Mo και W



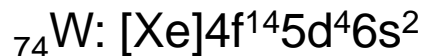
$$\text{Mo}^{n+}: 6x + 8(-1) = +4 \Rightarrow 6x = +12 \Rightarrow x = +2$$



έχουμε 6 Mo^{2+} δηλαδή $6 \times 4e^- = 24e^-$

το οκτάεδρο έχει δώδεκα ακμές, $24e^- / 2e^-$ (κάθε δεσμό) = 12
έτσι κάθε ακμή θεωρείται ένας απλός δεσμός

ή $24e^- / 12$ ακμές (δεσμούς) = 1 (τάξη δεσμού)



$$\text{W}^{n+}: 6x + 8(-1) = +4 \Rightarrow 6x = +12 \Rightarrow x = +2$$



ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

για τα $[M_6X_{12}]^{2+}$ των Nb και Ta



$$\text{Nb}^{n+}: 6x + 12(-1) = +2 \Rightarrow 6x = +14 \Rightarrow x = +14/6 = 2 \text{ και } 1/3$$

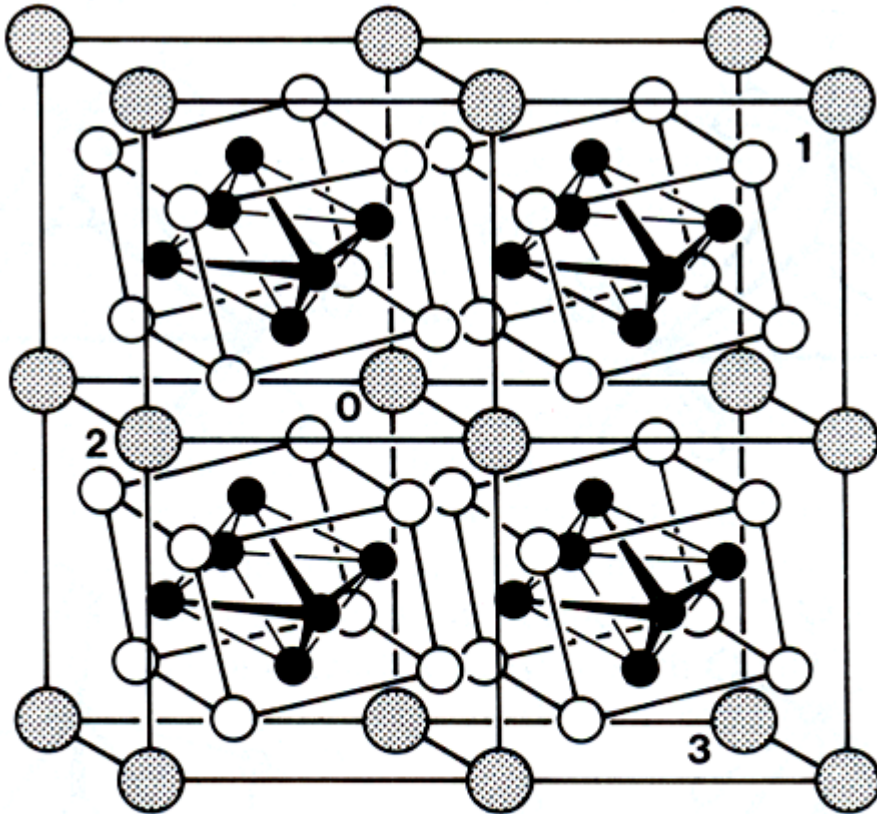
ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Chevrel phases



M: κενή θέση, Sc, Y, Ln, ένα στοιχείο μετάπτωσης ή ένα στοιχείο του κύριου Group (π.χ. Pb, Sn, Cu, Co, Fe).

X : S, Se, ή Te.



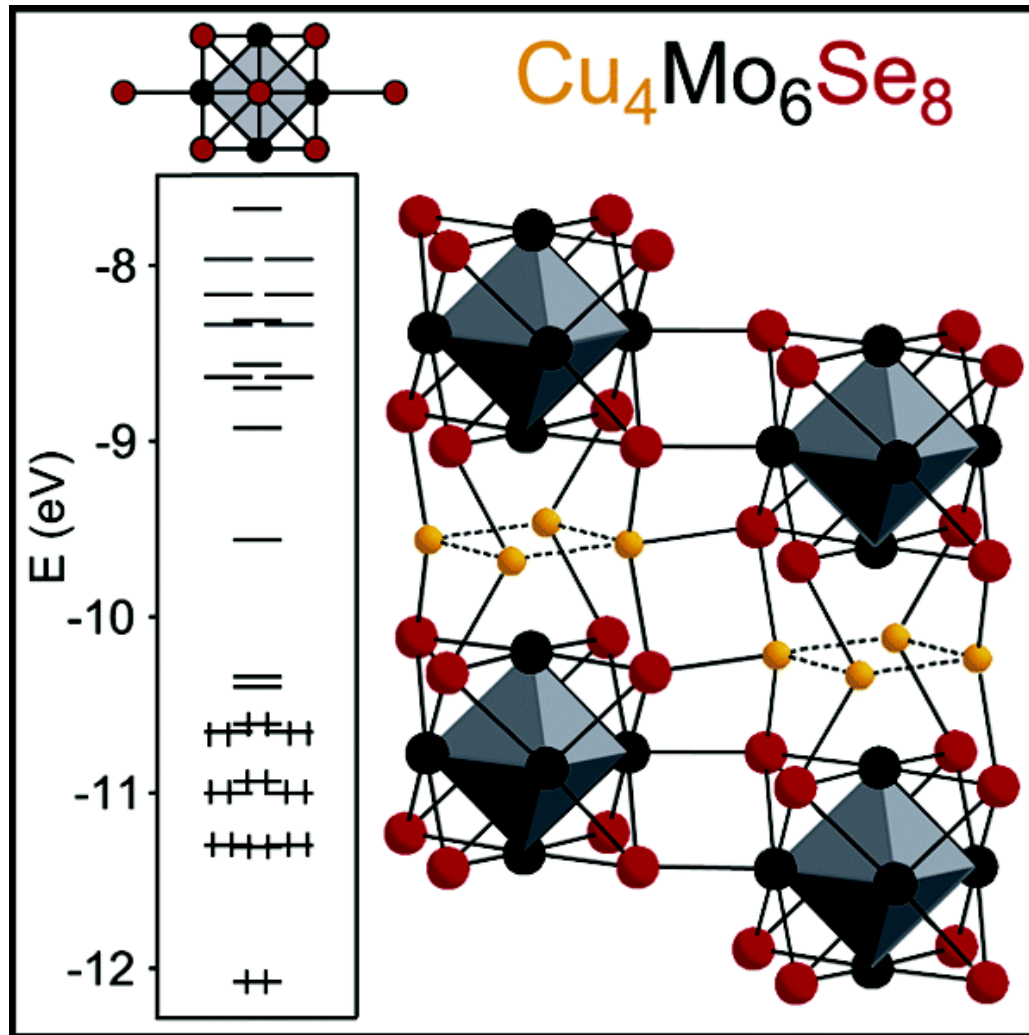
● Mo

○ S

● Pb

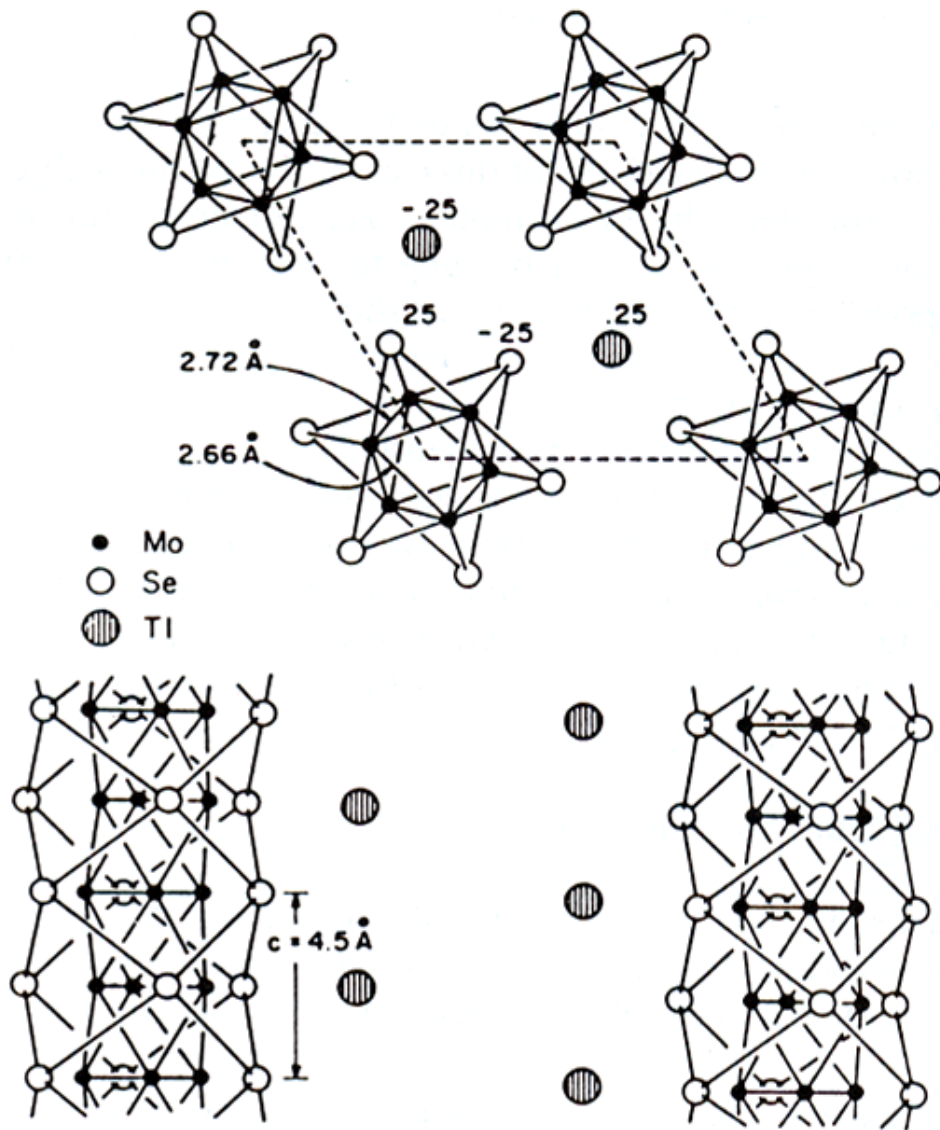


Chevrel phases



ΕΞΑΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

face-linked extended arrays



X = S, Se ή Te
M = In, Na ή K