

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی  
گرایش معدنی

بررسی کوئوردینه شدن کاتیون های فلزی  $\text{Cu}^{\text{II}}$  و  $\text{Cd}^{\text{II}}$   
توسط گونه های

لیگاند های پلی اکسومتال تک حفره ای  $[\text{XW}_{11}\text{MO}_{39}]^{\text{n-}}$  (X = B, Si, P n = 8, 7, 6) به عنوان

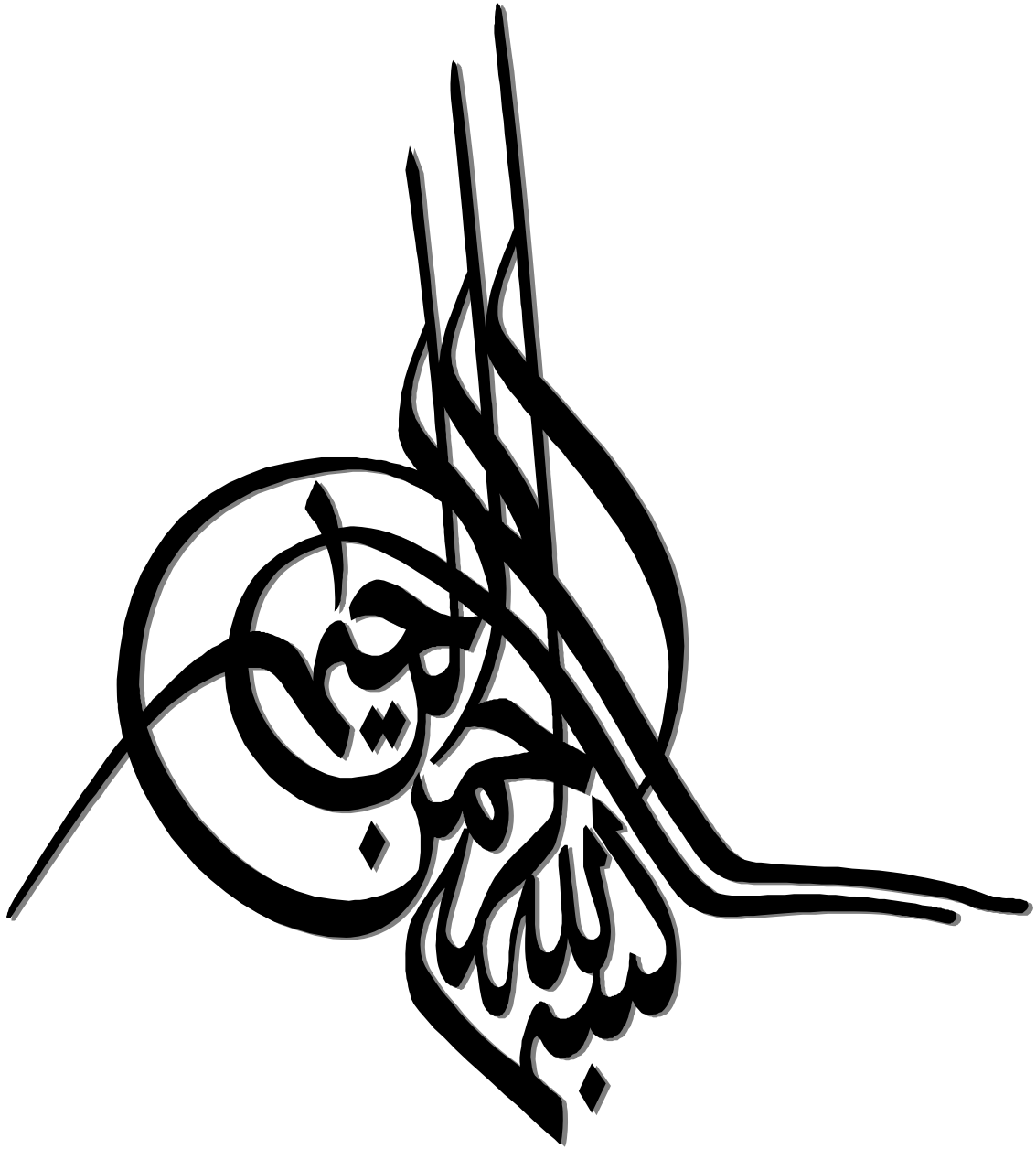
توسط :

احمد محمدی

استاد راهنما :

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

بهمن ماه ۱۳۸۸



وزارت علوم تحقیقات و فناوری  
دانشگاه علوم پایه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شد به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان  
بخشی  
از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه  
کارشناسی ارشد شیمی گرایش شیمی معدنی

بررسی کوئوردینه شدن کاتیون های فلزی  $\text{Cu}^{\text{II}}$  و  $\text{Cd}^{\text{II}}$   
توسط گونه های  
به عنوان لیگاند های  $[\text{XW}_{11}\text{MO}_{39}]^{\text{n-}}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{P}$ ;  $n = 8, 7, 6$ )  
پلی اکسومتال تک حفره ای

استاد راهنما :

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

توسط :

احمد محمدی

بهمن ماه ۱۳۸۸

به نام خدا

توسط  $\text{Cu}^{\text{II}}$  و  $\text{Cd}^{\text{II}}$  بررسی کوئوردینه شدن کاتیون های فلزی  
گونه های

به عنوان  $[\text{XW}_{11}\text{MO}_{39}]^{\text{n-}}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{P}$   $n = 8, 7, 6$ )  
لیگاند های پلی اکسومتال تک حفره ای

به وسیله ی :

احمد محمدی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی  
از فعالیت های لازم برای  
اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی :

شیمی ( گرایش معدنی )

از دانشگاه علوم پایه دامغان

عائز

ارزیابی و تصویب توسط کمیته داوران با درجه :

دکتر فرخزاد محمدی زنوز، استادیار دانشکده شیمی ( استاد راهنما )

دکتر ربابه علیرزاده ، استادیار دانشکده شیمی ( استاد داور )

دکتر عظیم ملک زاده ، استادیار دانشکده شیمی ( استاد داور )

دکتر اکبر عاشقی، استادیار دانشکده ریاضی ( نماینده تحصیلات تکمیلی )

بهمن ماه ۱۳۸۸

این یادگار تقدیم به :

مادر و مادر عزیز

که همیشه دعای خیرایشان بدرقه راه من بوده و هست و زحمات بسیاری تا کنون برای موفقیت من کشیده اند. آرزو دارم بتوانم از پس جبران همه محبت های بی منت آن ها برآیم و از درگاه خداوند برای ایشان آرزوی سلامتی و سعادت دارم.

همسر و دختر دلبندم

که سختی های بسیاری را در این مدت تحمل کردند و با صبر و بردباری خود دلگرمی من بوده اند، باشد که کسب این موفقیت گوشه ای از حسرتی های وجودشان را تسکین دهد.

برادران و خواهرم

که بودنشان در کنار من باعث شادی بسیار بوده، امیدوارم که از من راضی باشند و کسب این موفقیت دل های همیشه همراه آنها را شاد کرده باشد.

## سپاسگزارى

منت خدای راعز و وجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش فرید نعمت.

سپاس گزار استاید بزرگواری که اندیشه های علمی و تفکرات معنوی خود را بی هیچ منتی بر ذهن تشنه ی ما جاری می سازند، مستقیم؛

لازم می دانم از زحمات استاد اهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر فرخزاد محمدی زنوز که در انجام مراحل نخطه به نخطه این پایان نامه، با دقت نظر و صبر فراوان مرایاری نموده و همیشه دگر می من بوده اند، تشکر و قدردانی کنم و تلاش بی ثابته ایشان در راستای کسب این موفقیت راهرکز از یاد نخواهم برد. همچنین از زحمات بی دریغ استاید محترم گروه شیمی که در طول این دوره تحصیلی خود، از وجود اندیشه های پر بار ایشان بهره های فراوان برده ام تشکر می نمایم و آرزوی صحت و سلامتی و سعادت دنیوی و اخروی برای این عزیزان دارم.

در پایان از کلیه عزیزان و دوستانی که در این مدت مرایاری نموده و همراه و یاور من بوده اند نهایت تشکر و سپاس را دارم.

#### چکیده

بررسی کوئوردینه شدن کاتیون های فلزی  $Cd^{II}$  و  $Cu^{II}$  توسط گونه های

[XW<sub>11</sub>MO<sub>39</sub>]<sup>n-</sup> (X = B, Si, P ; n = 8, 7, 6) به عنوان

لیگاند های پلی اکسومتال تک حفره ای

به وسیله ی :

احمد محمدی

**واژگان کلیدی :** پلی اکسومتال ، کگین ، هتروپلی آنیون

این تحقیق در خصوص ورود یون های  $Cd^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  به ساختار گونه های تک حفره ایی پلی اکسومتال کگین بوده و ترکیباتی با ساختارهای  $[XW_{11}MO_{39}]^{n-}$  که در آنها  $X = B^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}$  و  $M = Cu^{2+}, Cd^{2+}$  می باشند تهیه شده و توسط تجزیه عنصری و تکنیک های شناسایی *NMR*، ولتامتری چرخه ائی (*CV*)، پراش پرتو *(XRD)* و *FT-IR* شناسایی شدند که نتایج حاصل وجود ساختار کگین را برای ترکیبات فوق اثبات می کنند.

ورود کاتیون های فلزی مانند  $Cd^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  به مکان های پیوندی ساختار هشت وجهی در هتروپلی آنیون های ناقص مانند  $[SiW_{11}CdO_{39}]^{n-}$  باعث تشکیل کمپلکس هایی نظیر  $BW_{11}O_{39}, PW_{11}O_{39}, SiW_{11}O_{39}$  و نظایر آن می شود. خصوصیات پلی اکسومتال ها به ساختار کریستالی و آنیونی و همچنین اجزاء تغییرپذیر آنها مربوط می شود.

طیف های *Cd-NMR*<sup>113</sup> ترکیبات تک حفره ای پلی اکسومتال ها در یک میدان قوی تر ظاهر می گردد و نوع اتم هترو و همچنین اسکلت بندی پلی اکسومتال ها به الگوی جایابی شیمیایی *Cd - NMR*<sup>113</sup> تأثیر مستقیم دارد.

شیمی گسترده اکسایش- کاهش در هتروپلی آنیون ها وجود دارد که مربوط به اکسایش- کاهش اتم های هترو و اتم های الحاقی می باشد. آنچه باید در بررسی ولتاموگرام های چرخه ای ترکیبات پلی اکسومتال مورد توجه قرار گیرد ، کاهش اتم های الحاقی و فلزهای جایگزین است که کاهش اتم های فلزی منجر به تولید گونه های شدیداً رنگی هتروپلی بلو می شود و با مشاهده ولتاموگرام های حاصل از این اکسایش - کاهش و مقایسه با نمونه مادر وجود اتم فلز را می توان اثبات نمود.

فهرست مطالب

فهرست مطالب

## فصل اول : ( مقدمه )

۲	۱-۱- پلی اکسومتال ها
۲	۱-۱-۱- دیدگاه تاریخی
۲	۱-۱-۲- اصول ساختاری پلی اکسومتال ها
۴	۱-۱-۲-۱- عناصر شیمیایی شرکت کننده در ساختار پلی اکسومتال ها
۶	۱-۱-۳- ایزوپلی اکسومتال ها
۷	۱-۱-۴- هتروپلی اکسومتال ها
۸	۱-۱-۵- ساختار کامل هتروپلی اکسومتال ها
۸	۱-۱-۵-۱- ساختار اندرسون- اوانس
۹	۱-۱-۵-۲- ساختار کگین
۱۰	۱-۱-۵-۳- ساختار ولز- داوسون
۱۳	۱-۱-۶- ساختارهای ناقص هتروپلی اکسومتال ها
۱۳	۱-۱-۶-۱- گونه های تک حفره ای ساختار کگین
۱۳	۱-۱-۶-۲- گونه های سه حفره ای ساختار کگین
۱۴	۱-۱-۷- روش های شناسایی هتروپلی اکسومتال ها
۱۵	۱-۱-۷-۱- پلاروگرافی و ولتامتری چرخه ای (CV)
۱۵	۱-۱-۷-۲- طیف سنجی زیرقرمز (IR)
۱۵	۱-۱-۷-۳- طیف سنجی الکترونی (UV-Vis)
۱۶	۱-۱-۷-۴- طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
۱۷	۱-۱-۸- کاربرد ها
۱۸	۱-۱-۹- رفتار الکتروشیمیایی پلی اکسومتال ها
	<b>فصل دوم : بخش تجربی</b>
۲۱	۱-۲- مشخصات دستگاهی
۲۱	۱-۲-۱- دستگاه طیف سنجی زیرقرمز (IR)
۲۱	۱-۲-۲- دستگاه طیف سنجی الکترونی (UV-Vis)
۲۱	۱-۲-۳- دستگاه طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
۲۱	۱-۲-۴- دستگاه پلاروگرافی و ولتامتری چرخه ای (CV)
۲۲	۱-۲-۵- دستگاه پراش پرتو X (XRD)
۲۲	۱-۲-۶- تهیه مواد اولیه

## فهرست مطالب

۲۲	۱-۲-۲- تهیه محلول های بافر
۲۳	۱-۲-۲-۲- تهیه ترکیب تک حفره ای $\alpha-[BW_{11}O_{39}]^{9-}$
۲۳	۱-۲-۲-۳- تهیه ترکیب تک حفره ای $\alpha-[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$
۲۴	۱-۲-۲-۴- تهیه ترکیب تک حفره ای $\alpha-[PW_{11}O_{39}]^{7-}$
۲۴	۱-۲-۲-۵- تهیه ترکیب $K_6[SiW_{11}O_{39}Cd(H_2O)]^{6-} \cdot 12H_2O$



۲۴	.....	$K_5[PW_{11}O_{39}Cd(H_2O)]^{5-} \cdot 12H_2O$	تهیه ترکیب	۶-۲-۲
۲۵	.....		تهیه مواد جدید	۳-۲
۲۵	...	$(M = Cu^{2+}, Cd^{2+}), [BW_{11}O_{39}M(H_2O)]^{7-}$	تهیه ترکیب	۱-۳-۲
۲۵	..	$K_7[BW_{11}O_{39}Cd(H_2O)]^{7-} \cdot 12H_2O$	تهیه ترکیب	۱-۱-۳-۲
۲۵	...	$K_7[BW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]^{7-} \cdot 12H_2O$	تهیه ترکیب	۲-۱-۳-۲
۲۵	.....	$K_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]^{5-} \cdot 12H_2O$	تهیه ترکیب	۲-۳-۲
۲۶	.....	$K_6[SiW_{11}O_{39}Cu(H_2O)]^{6-} \cdot 12H_2O$	تهیه ترکیب	۳-۳-۲
۲۶	.....		فرمول های اختصاری	۴-۲
<b>فصل سوم : بحث و نتیجه گیری</b>				
۲۸	.....		پلی اکسومتال های حاوی فلزات مختلط	۱-۳
۳۰	.....	$(M = Cu^{2+}, Cd^{2+}) BW_{11}M$	ترکیبات	۲-۳
۳۰	.....	$BW_{11}Cd$	ترکیب	۱-۲-۳
۳۰	.....		روش تهیه	۱-۱-۲-۳
۳۱	.....		طیف سنجی زیرقرمز (IR)	۲-۱-۲-۳
			طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته- $^{113}Cd$	۳-۱-۲-۳
۳۶	.....		(NMR)	
۳۹	.....		ولتا متري چرخه اي (CV)	۴-۱-۲-۳
ها			شیمی اکسایش - کاهش پلی آنیون	۱-۴-۱-۲-۳
۳۹	.....			
			داده های الکتروشیمیایی	۲-۴-۱-۲-۳
۴۲	.....		ترکیب $\alpha-BW_{11}Cd$	
۴۸	.....		بلور شناسی پودری (XRD)	۵-۱-۲-۳
۵۱	.....	$BW_{11}Cu$	ترکیب	۲-۲-۳
۵۱	.....		روش تهیه	۱-۲-۲-۳
۵۲	.....		طیف سنجی زیر قرمز (IR)	۲-۲-۲-۳
۵۴	.....		ولتا متري چرخه اي (CV)	۳-۲-۲-۳
۵۶	...		بلور شناسی و پراش پرتو X (XRD)	۴-۲-۲-۳
۵۷	.....		طیف سنجی الکترونی (UV-Vis)	۵-۲-۲-۳
۵۹	.....	$SiW_{11}Cu$	ترکیب	۳-۳

#### فهرست مطالب

۵۹	.....		روش تهیه	۱-۳-۳
۶۰	.....		طیف سنجی زیرقرمز (IR)	۲-۳-۳
۶۳	.....		ولتا متري چرخه اي (CV)	۳-۳-۳
۶۵	.....		طیف سنجی الکترونی (UV-Vis)	۴-۳-۳
۶۶	.....		پراش پرتو X (XRD)	۵-۳-۳
۶۸	.....	$PW_{11}Cu$	ترکیب	۴-۳
۶۸	.....		روش تهیه	۱-۴-۳
۶۹	.....		طیف سنجی زیرقرمز (IR)	۲-۴-۳
۷۱	.....		ولتا متري چرخه اي (CV)	۳-۴-۳
۷۵	.....		طیف سنجی الکترونی (UV-Vis)	۴-۴-۳

۷۶	.....	۳-۴-۵ - بلور شناسی و پراش پرتو $X$ ( $XRD$ )
۷۹	.....	ضمائم
۱۰۳	.....	مراجع

## فهرست جداول

---

### فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
	جدول ۱-۱- فاصله انتخابی ( $\text{\AA}$ ) از هشت وجهی ها در اتصالات گوشه - مشترک و لبه - مشترک در
۴	پلی اکسومتال ها ..... جدول ۱-۲- فهرست کاتیون های فلزی مشترک $M^{n+}$ ، جای گرفته در اسکلت بندی پلی
۵	اکسومتال ..... جدول ۱-۳- تعدادی از هسته های مناسب برای مطالعات
۱۶	$NMR$ پلی اکسومتال ها ..... جدول ۱-۲- طرز تهیه تعدادی از محلول های بافر ...
۲۲	جدول ۲-۲- طرز تهیه محلول های بافر استیک- استات .
۲۳	

جدول ۲-۳- فرمول هاي اختصاري و كامل تركيبات معرفي شده در بخش تجربي	۲۶
جدول ۲-۴- نتايج آناليز عنصرى تركيبات سنتز شده در بخش تجربي	۲۶
جدول ۳-۱- نتايج واكنش هاي بين تركيب $\alpha-BW_{11}O_{39}$ و يون $Cd^{2+}$ در $pH$ هاي ۲، ۴ و ۶	۳۱
جدول ۳-۲- ارتعاشات نامتقارن آنيون $\alpha-BW_{12}$ ( $cm^{-1}$ )	۳۴
جدول ۳-۳- ارتعاشات نامتقارن آنيون هاي $\alpha-BW_{12}$ ، $\alpha-BW_{11}O_{39}$ و $\alpha-BW_{11}Cd$ ( $cm^{-1}$ )	۳۵
جدول ۳-۴- الگوهاي جابجائي $^{113}Cd-NMR$ براي تعدادي از پلي اکسومتال ها	۳۶
جدول ۳-۵- داده هاي ولتاموگرام چرخه اي تركيب $BW_{11}Cd$	۴۳
جدول ۳-۶- داده هاي پتانسيل کاتيدي تركيبات $BW_{11}$ و $BW_{11}Cd$ براي $W, Cd$	۴۳
جدول ۳-۷- داده هاي ولتاموگرام چرخه اي تركيب $BW_{11}Cd$ با سرعت هاي روبش متفاوت در $pH=۴/۶$	۴۶
جدول ۳-۸- نتايج واكنش بين تركيب $\alpha-BW_{11}O_{39}$ و يون $Cu^{2+}$ در $pH$ هاي مختلف در محلول آبي	۵۱
جدول ۳-۹- ارتعاشات نامتقارن آنيون هاي $BW_{11}Cu$ ، $\alpha-BW_{11}O_{39}$ ، $\alpha-BW_{12}$ ( $cm^{-1}$ )	۵۴
جدول ۳-۱۰- داده هاي ولتاموگرام چرخه اي تركيب $BW_{11}Cu$ در محدوده پتانسيل (V) ۰/۲ الي (V) ۱/۰-	۵۵
جدول ۳-۱۱- داده هاي ولتاموگرام چرخه اي تركيبات $BW_{11}$ و $BW_{11}Cu$ براي $W, Cu$	۵۵
جدول ۳-۱۲- مقايسه $\lambda_{max}$ مشاهده شده در تركيبات پلي اکسومتال با $\lambda_{max}$ يون هاي آزاد در حدود ۳۵۰-	۵۸
جدول ۳-۱۳- نتايج واكنش بين تركيب $SiW_{11}$ و يون $Cu^{2+}$	۶۰
جدول ۳-۱۴- فرکانس هاي ارتعاشي (IR) تركيبات $\alpha-SiW_{12}$ و $\alpha-SiW_{11}Cu$ ( $cm^{-1}$ )	۶۱

### فهرست جداول

جدول ۳-۱۵- داده هاي ولتاموگرام چرخه اي (CV) تركيب $SiW_{11}Cu$ در $pH = ۴/۶$ با سرعت روبش $(mv/s)$ ۲۵	۶۳
جدول ۳-۱۶- مقايسه $\lambda_{max}$ مشاهده شده در تركيب پلي اکسومتال با $\lambda_{max}$ يون آزاد	۶۶
جدول ۳-۱۷- نتايج واكنش هاي بين تركيب $\alpha-PW_{11}O_{39}$ و يون $Cu^{2+}$	۶۸

- جدول ۳-۱۸- فرکانس های ارتعاشی ترکیبات  $\alpha-PW_{12}$
- ۷۱ .....  $\alpha-PW_{11}Cu$  و  $\alpha-PW_{11}$  ( $cm^{-1}$ )
- جدول ۳-۱۹- داده های ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $PW_{11}Cu$
- در ۴/۶ =  $pH$  با سرعت روبش  $50 (mv/s)$
- ۷۲ .....  
جدول ۳-۲۰- داده های پتانسیل کاتدی و آنودی  
ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $PW_{11}Cu$
- ۶، ۴، ۳، ۱ =  $pH$  با سرعت روبش  $20 (mv/s)$  مربوط به
- ۷۵ ..... موج  $Cu$
- جدول ۳-۲۱- مقایسه  $\lambda_{max}$  مشاهده شده در ترکیبات پلی
- ۷۶ ..... اکسومتال و یون آزاد در حالت محلول

## فهرست شکل ها

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱- نمایش میله - گلوله و یک چند وجهی از واحدهای بنیادی  $MO_6$  ..... ۳
- شکل ۲-۱- نحوه اتصال واحدهای هشت وجهی در ساختار پلی اکسو متال ها ..... ۴
- شکل ۳-۱- نمایش گلوله- میله از هتروپلی آنیون کگین ..... ۵
- شکل ۴-۱- ساختار تعدادی از ایزوپلی آنیون ها ..... ۶
- شکل ۵-۱- ساختار تعدادی از هتروپلی اکسو متال ها ..... ۷
- شکل ۶-۱- نمایش میله - گلوله و چند وجهی ساختار اندرسون - اوانس ..... ۹
- شکل ۷-۱- ساختار کگین برای گونه ۱۲ هترو پلی ..... ۱۰
- شکل ۸-۱- نمایش میله - گلوله و چند وجهی و ساختار ایزومرهای مختلف آنیون ولز- داوسون ..... ۱۱
- شکل ۹-۱- نمایش شماتیک تشکیل گونه های حفره دار کگین و ولز- داوسون در سیستم تنگستوفسفات بر حسب  $pH$  ..... ۱۲
- شکل ۱۰-۱- نمایش شماتیک از تشکیل حفره در ساختار کگین ..... ۱۴
- شکل ۱-۳- ساختار کگین  $\alpha-XW_{11}$  با اتم الحاقی  $M$  ..... ۲۹
- شکل ۲-۳- ساختار آنیون های (الف)  $[P_2W_{18}M_4(H_2O)_2O_{68}]^{10-}$  (ب)  $[P_4W_{30}M_4(H_2O)_2O_{112}]^{16-}$  ..... ۳۰
- شکل ۳-۳- انواع اتم های اکسیژن در ایزومرهای  $\alpha$  و  $\beta$  ساختار کگین ..... ۳۲
- شکل ۴-۳- طیف زیر قرمز ( $IR$ ) ترکیب  $\alpha-BW_{12}$  ( $cm^{-1}$ ) ..... ۳۳
- شکل ۵-۳- طیف زیر قرمز ( $IR$ ) ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cd$  ( $cm^{-1}$ ) ..... ۳۴
- شکل ۶-۳- طیف زیر قرمز ( $IR$ ) ترکیب  $\alpha-BW_{11}O_{39}$  ( $cm^{-1}$ ) ..... ۳۵
- شکل ۷-۳- طیف  $^{113}Cd-NMR$  محصول واکنش  $\alpha-BW_{11}O_{39}$  با یون  $Cd^{2+}$  در محیط اسیدی  $pH = 6$  ..... ۳۷
- شکل ۸-۳- طیف  $^{11}B-NMR$  محصول واکنش  $\alpha-BW_{11}O_{39}$  با یون  $Cd^{2+}$  در محیط اسیدی  $pH = 6$  ..... ۳۸
- شکل ۹-۳- انواع هتروپلی آنیون ها بر اساس تعداد اکسیژن انتهایی ..... ۴۰
- شکل ۱۰-۳- نمودار اوربیتال مولکولی برای کمپلکس های  $L_5MO$  با تقارن  $C_4V$  با فرض عدم تشکیل پیوند  $\pi$  در صفحه  $xy$  ..... ۴۱
- شکل ۱۱-۳- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-BW_{11}O_{39}$  در محدوده پتانسیل ۰ الی ۰.۷ V - با سرعت روبش  $(mv/s)$  ۵۰ ..... ۴۲

### فهرست شکال ها

- شکل ۱۲-۳- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cd$  در محدوده پتانسیل ۰ الی ۰.۷ V - با سرعت روبش  $(mv/s)$  ۵۰ ..... ۴۳

- شکل ۳-۱۳- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cd$  با سرعت روبش  $(mv/s)$  ۱۰ در محدوده پتانسیل ۰ الی  $v$   $-1/0$  -  $4/6$  =  $pH$  ۴۴.....
- شکل ۳-۱۴- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cd$  با سرعت روبش  $(mv/s)$  ۲۰ در محدوده پتانسیل ۰ الی  $v$   $-1/0$  -  $4/6$  =  $pH$  ۴۴.....
- شکل ۳-۱۵- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cd$  با سرعت روبش  $(mv/s)$  ۵۰ در محدوده پتانسیل ۰ الی  $v$   $-1/0$  -  $4/6$  =  $pH$  ۴۵.....
- شکل ۳-۱۶- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cd$  با سرعت روبش  $(mv/s)$  ۱۰۰ در محدوده پتانسیل ۰ الی  $v$   $-1/0$  -  $4/6$  =  $pH$  ۴۵.....
- شکل ۳-۱۷- نمایش رفتار هتروپلی آنیونها (HPA) با  $pH$  ۴۷. شکل ۳-۱۸- الگوی بلورشناسی پودری (XRD)، ترکیب با ساختار کگین  $\alpha-[XW_{11}MO_{39}]^{n-}$  ۴۸.....
- شکل ۳-۱۹- الگوی بلورشناسی پودری (XRD) ترکیب  $\alpha-BW_{11}O_{39}$  ۴۹.....
- شکل ۳-۲۰- الگوی بلورشناسی پودری (XRD) ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cd$  ۵۰.....
- شکل ۳-۲۱- طیف زیر قرمز (IR) ترکیب  $\alpha-BW_{11}O_{39}$   $(cm^{-1})$  ۵۲.....
- شکل ۳-۲۲- طیف زیر قرمز (IR) ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cu$   $(cm^{-1})$  ۵۳.....
- شکل ۳-۲۳- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $BW_{11}Cu$  در  $pH = 4/6$  با سرعت روبش  $(mV/s)$  ۵۰ ۵۴.....
- شکل ۳-۲۴- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-BW_{11}O_{39}$  در محدوده پتانسیل  $-0/47$  الی  $-1/0$  ۵۵.....
- شکل ۳-۲۵- الگوی بلورشناسی پودری (XRD) ترکیب  $BW_{11}Cu$  ۵۶.....
- شکل ۳-۲۶- طیف الکترونی یون کمپلکس  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  ۵۸.....
- شکل ۳-۲۷- طیف الکترونی ترکیب  $\alpha-BW_{11}Cu$  در حالت محلول در محدوده ۵۰۰ - ۹۰۰ (nm) ۵۸.....
- شکل ۳-۲۸- ساختارهای ناقص تکحفره ای برای فرم های  $\alpha$  و  $\beta$  آنیون کگین ۶۰.....
- شکل ۳-۲۹- طیف زیر قرمز (IR) ترکیب  $\alpha-SiW_{11}O_{39}$  ۶۲.....
- شکل ۳-۳۰- طیف زیر قرمز (IR) ترکیب  $SiW_{11}Cu$  ۶۲.....
- شکل ۳-۳۱- طیف های زیر قرمز (IR) ترکیبات (الف)  $\alpha-SiW_{12}$  و (ب)  $\beta-SiW_{12}$  ۶۳.....
- شکل ۳-۳۲- ولتاموگرام چرخه ای (CV) ترکیب  $SiW_{11}Cu$  در محدوده پتانسیل  $0/2$  الی  $-1/0$  و  $pH = 4/6$  ۶۴.....
- شکل ۳-۳۳- ولتاموگرام چرخه ای (CV) ترکیب  $\alpha-SiW_{11}O_{39}$  ۶۴.....
- شکل ۳-۳۴- طیف الکترونی ترکیب  $\alpha-SiW_{11}Cu$  در حالت محلول در محدوده ۳۵۰ - ۸۰۰ (nm) ۶۵.....
- شکل ۳-۳۵- الگوی پراش پرتو X (XRD) ترکیب  $SiW_{11}O_{39}$  ۶۶.....

- شکل ۳-۳۶ - الگوی پراش پرتو  $X$  (XRD) ترکیب  $SiW_{11}Cu$  ..... ۶۷
- شکل ۳-۳۷ - طیف زیر قرمز (IR) ترکیب  $\alpha-PW_{12}O_{40}$  ( $cm^{-1}$ ) ..... ۶۹
- شکل ۳-۳۸ - طیف زیر قرمز (IR) ترکیب  $\alpha-PW_{11}O_{39}$  ( $cm^{-1}$ ) ..... ۷۰
- شکل ۳-۳۹ - طیف زیر قرمز (IR) ترکیب  $\alpha-PW_{11}Cu$  ( $cm^{-1}$ ) ..... ۷۰
- شکل ۳-۴۰ - ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-PW_{11}O_{39}$  در  $\phi/6 =$  ..... ۷۱
- ..... pH
- شکل ۳-۴۱ - ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-PW_{11}Cu$  در  $\phi/6 =$  ..... ۷۲
- ..... pH
- شکل ۳-۴۲ - ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-PW_{11}Cu$  با سرعت روبش  $(mV/s)$  ۲۰ در  $pH = 1$  ..... ۷۳
- شکل ۳-۴۳ - ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-PW_{11}Cu$  با سرعت روبش  $(mV/s)$  ۲۰ در  $pH = 3$  ..... ۷۳
- شکل ۳-۴۴ - ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-PW_{11}Cu$  با سرعت روبش  $(mV/s)$  ۲۰ در  $pH = 4/6$  ..... ۷۴
- شکل ۳-۴۵ - ولتاموگرام چرخه ای ترکیب  $\alpha-PW_{11}Cu$  با سرعت روبش  $(mV/s)$  ۲۰ در  $pH = 6$  ..... ۷۴
- شکل ۳-۴۶ - طیف الکترونی ترکیب  $\alpha-PW_{11}Cu$  در حالت محلول ..... ۷۶
- شکل ۳-۴۷ - الگوی پراش پرتو  $X$  (XRD) ترکیب  $PW_{11}O_{39}$  ..... ۷۷
- شکل ۳-۴۸ - الگوی پراش پرتو  $X$  (XRD) ترکیب  $PW_{11}Cu$  ..... ۷۸

فصل اول

# مقدمه

فصل اول - مقدمه

---

مقدمه

۱-۱- پلی اکسومتال ها<sup>۱</sup>

---

<sup>۱</sup>-Polyoxometalats



پلی اکسومتال ها (*POM*) دسته‌ایی از ترکیبات هستند که شامل پیوند های اکسیژن - فلز بوده و در گستره وسیعی از ترکیبات کوئوردیناسیون قرار دارند و ساختار آنها به صورت پلیمری در کنار هم آرایش می‌یابند. در پلی اکسومتال ها فلز مرکزی *M* توسط بعضی از اتمها یا گروههای اتمی احاطه می‌شود. لیگاند ها در پلی اکسومتال ها معمولاً اتم های اکسیژن می‌باشند که ممکن است شامل مشتقاتی از S [۵-۱]، F [۶]، Br [۷] و دیگر عناصر بلوک *P* نیز باشند. در این ترکیبات با ساختار خوشه‌ای، عناصر واسطه *Ta, V, Mo* و *W* نقش فلز اصلی را ایفا می‌کنند.

### ۱-۱-۱- دیدگاه تاریخی

اولین پلی اکسومتال به نام فسفومولیبدات با فرمول  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  توسط برزیلیوس [۸] در سال ۱۸۲۶ گزارش داده شد. ماریناک<sup>۲</sup> دو شکل ایزومری از  $[SiW_{12}O_{42}]^{4-}$  را در سال ۱۸۶۴ تهیه کرد [۹]. در اوایل دهه ۱۹۳۰ کگین<sup>۳</sup> ساختار آنیونی از  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  را کشف کرد [۱۰]. تاکنون ساختارهای فراوانی از این ترکیبات سنتز و شناسایی شده‌اند. امروزه پلی اکسومتال ها طبقه گسترده‌ای از شبکه های چند هسته‌ای اکسیژن - فلز را تشکیل می‌دهند که مهمترین کاربرد آنها توانائی در پذیرش یک یا چند الکترون با حداقل تغییرات در ساختار آنها می‌باشد. در انتهای قرن ۱۹ و دهه های اول قرن ۲۰ تئوری های مفیدی در راستای توصیف شیمی کوئوردیناسیون<sup>۴</sup> [۱۱] و خصوصاً، شیمی پلی اکسومتال ها ارائه شد [۱۲].

### ۱-۱-۲- اصول ساختاری پلی اکسومتال ها

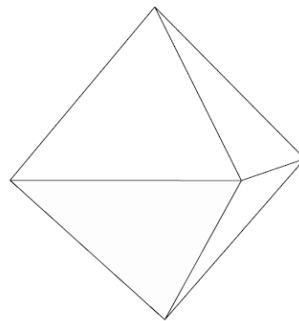
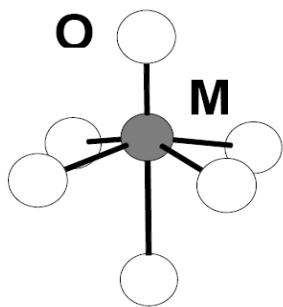
ساختار این ترکیبات از کنار هم قرارگرفتن چند وجهی‌های ( $MO_n$ ) شکل می‌گیرد (شکل ۱-۱). عدد  $n$  کوئوردیناسیون فلز *M* را مشخص می‌کند که معمولاً  $n = ۴$  است ولی مقادیر ۴، ۵ و ۷ نیز امکان پذیر میباشد.

## فصل اول - مقدمه

<sup>2</sup>- Marignac

<sup>3</sup>- Keggin

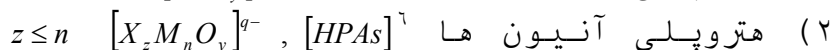
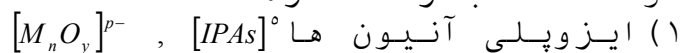
<sup>4</sup>- Coordination chemistry



شکل  
-۱-۱-

نمایش میله - گلوله و یک چند وجهی از واحد های بنیادی  $MO_6$

توجه داشته باشید که اتم  $M$  ، مرکز هندسی هشت وجهی را به سمت یکی از اکسیژن ها سوق می دهد، به طوری که منجر به ایجاد مرکز  $C_{4v}$  واپیچیده می شود. در ساختار پلی اکسومتال ها به غیر از  $M$  و  $O$  عناصر دیگری که با  $X$  نمایش داده می شوند نیز وجود دارند که با وجود یا عدم وجود  $X$  دو دسته از پلی اکسومتال ها را خواهیم داشت که طبقه بندی آنها منحصراً بر اساس مقیاس های ساختاری آنهاست [۱۳]. این دو دسته عبارتند از:



در ساختار پلی اکسومتال ها محدودیتی برای  $X$  وجود ندارد.  $X$  به عنوان اتم مرکزی یا اصلی یا هترو<sup>۵</sup> شناخته می شود و  $M$  اتم الحاقی<sup>۶</sup> نامیده می شود که فقط، بعضی از عناصر به عنوان اتم الحاقی در ترکیب پلی اکسومتال ها مشاهده شده اند.

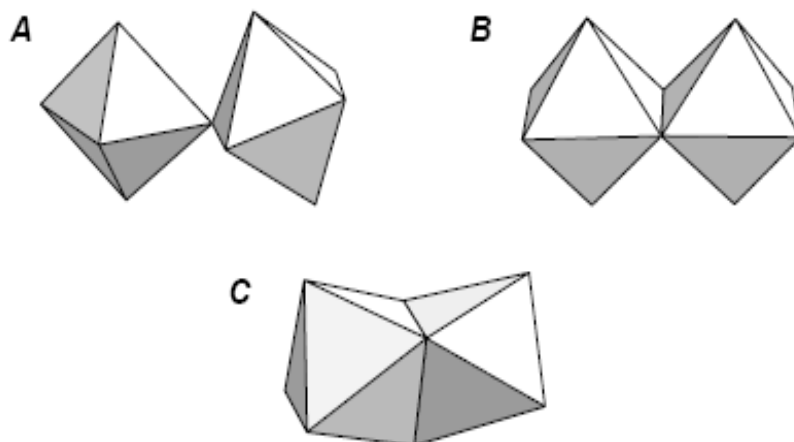
اتم های  $W$  ،  $Mo$  و  $V$  با بالاترین عدد اکسایش خود به عنوان اتم الحاقی در ساختار بیشتر هتروپلی آنیون ها شرکت می کنند. با بررسی یک سری از کلاسترهای پلی اکسومتال و شناسایی بلوک های  $MO_6$  به این نتیجه می رسیم که به طور کلی این مولکول ها از کنار هم قرار گرفتن واحد های هشت وجهی  $MO_6$  که از سه طریق لبه ها، گوشه ها و جوه به یکدیگر متصل می شوند ایجاد می گردند. در ساختارهای پایدار، اتصال بلوک های  $MO_6$  بیشتر به صورت لبه و گوشه مشترک می باشد چون در این ساختارها ، یون های  $M^{n+}$  بیشترین فاصله را از هم دارند ولی در حالت اتصال جوه مشترک ، دافعه بین یون های  $M^{n+}$  مانع از تشکیل پیوند های شیمیائی شده و ایجاد ناپایداری می کنند ، لذا این نوع اتصال عموماً غیرمعمول است (جدول ۱-۱).

<sup>5</sup> - Isopolyanions

<sup>6</sup> - Heteropolyanions

<sup>7</sup> - Hetero atom

<sup>8</sup> - Addenda atom



شکل ۱-

- ۲- نحوه اتصال واحدهای هشت وجهی در ساختار پلی اکسومتال ها
- (A) اتصال از طریق گوشه ها<sup>۹</sup>
  - (B) اتصال از طریق لبه ها<sup>۱۰</sup>
  - (C) اتصال از طریق وجوه

جدول ۱-۱-۱- فاصله انتخابی (Å) از هشت وجهی ها در اتصالات گوشه - مشترک و لبه - مشترک در پلی اکسومتال ها

یون فلز	گوشه - مشترک	لبه - مشترک
$W^{6+}$	3.7	3.4
$Mo^{6+}$	3.5	3.5
$V^{5+}$	3.2	3.2

۱-۱-۲-۱- عناصر شیمیایی شرکت کننده در ساختار پلی اکسومتال ها

اتم الحاقی  $M$  مهمترین جزء در ساختار پلی اکسومتال ها هستند. همه ی شبکه های موجود دارای واحدهای  $MO_n$  (۶) هستند. شناسائی اتم های  $M$  مناسب که می توانند با اکسیژن کوئوردیناسیون هشت وجهی تشکیل دهند با اهمیت است. ساختار پلی آنیون ها تحت تأثیر

<sup>۹</sup>- Corner - sharing

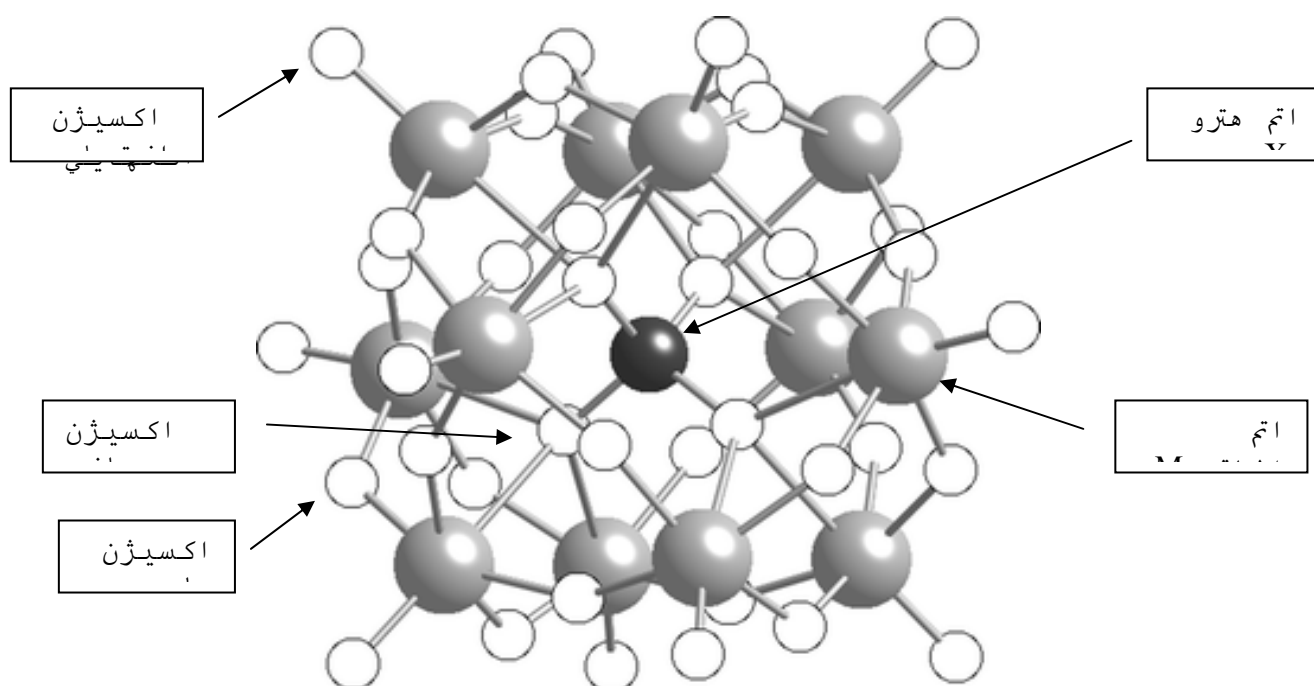
<sup>۱۰</sup>- Edge - sharing

## فصل اول - مقدمه

شعاع الکتروستاتیکی<sup>۱۱</sup> و شعاع یونی<sup>۱۲</sup> مراکز فلزی قرار دارد به همین خاطر فقط تعداد کمی از عناصر می‌توانند به عنوان اتم های الحاقی در ساختار پلی اکسومتال ها قرار گیرند (جدول ۱-۲). علاوه بر پارامتر نسبت بار به شعاع ، پارامتر مؤثر دیگر توانائی فلز مرکزی  $M$  برای تشکیل پیوند های  $\pi$  بین اتم اکسیژن و فلز می‌باشد که باعث پایداری می‌شود. اکسیژن ها در یک پلی‌اکسومتال بر اساس جایگاه آنها ، در ۳ منطقه از ساختار با عناوین اکسیژن انتهائی<sup>۱۳</sup>، اکسیژن داخلی و اکسیژن پلی نامیده می‌شوند.

جدول ۱-۲- فهرست کاتیونهای فلزی مشترک،  $M^{n+}$  جای گرفته در اسکلت بندی پلی اکسومتال

یون فلز	Octahedral radius	Observed C.N in POMs
$W^{6+}$	0.74	6
$Mo^{6+}$	0.73	7، 6، 4
$V^{5+}$	0.68	7، 6، 5، 4
$Ta^{5+}$	0.78	6
$Nb^{5+}$	0.78	6



شکل ۱-۳ - نمایش گلوله - میله از هترو پلی آنیون کگین

<sup>11</sup>- Ellectrostatic radius

<sup>12</sup>- Anion radius

<sup>13</sup>- Terminal oxygen