





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

## تهیه و شناسایی بسترهای کاتالیستی ساپورت شده توسط هتروپلی اسیدها و کاربرد آنها در واکنش های کاتالیتیکی

دانشجو:

مریم خسروی مقدم

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۹۰

## تقدیریم خالمانه

### به پدر و مادرم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است.

به پاس قلب‌های بزرگشان که سرگردانی و ترس در پناهمان به شجاعت می‌گراید و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

### به همسر مهربانم

به پاس همدلی‌های بی‌منتش، همیاری‌های ارزنده‌اش و محبت بی‌دریغش که پیمودن راه را بر من آسان گردانید.

### به برادران عزیزم

همراهان لظات تلخ و شیرین زندگی‌ام، که همواره پشتیبان و حامی من هستید.

و همه آنان که دوستشان داریم.

## تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

این دفتر بهانه ای است برای ارج نهادن به زحمات و بزرگواری های عزیزانی که در این دوران راهنما و یاورم بودند. آنانی که دست یاری مرا صمیمانه در دستان پرمهر خود فشردند.

از خانواده عزیزم که امکان علم آموختن را از کودکی تا به امروز فراهم کردند و همواره در تمام مراحل زندگی حامی و پشتیبانم بودند صمیمانه تشکر می‌کنم.

از تمامی معلمانم در تمام دوران‌های تحصیلم که بی‌وقفه در تعلیم من کوشیدند کمال تشکر را دارم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر مهدی میرزایی، که در تمام مراحل با صبر و حوصله و فروتنی وصف ناپذیر، دانش و تجربیات ارزنده خود را خالصانه در اختیارم قرار داده و با دقت و نکته سنجی فراوان در مراحل تکمیل و نوشتن این پایان نامه یاریم کردند، صمیمانه قدردانی می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان، استاد محترم مشاور، که با دقت فراوان این پایان نامه را مطالعه کرده و نکات ارزشمندی را متذکر شدند، تشکر فراوان دارم.

از جناب آقای دکتر پورامینی و جناب آقای دکتر طیبی که زحمت مطالعه و داوری پروژه را متقبل شدند نهایت تشکر را دارم.

از جناب آقای مهندس وحید کلس، مرحوم جناب آقای حسین قربانی و سرکار خانم برنجی که کمال همکاری را با اینجانب داشتند قدردانی می‌نمایم.

همچنین از کلیه اساتیدی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم، و سایر اعضای محترم گروه شیمی به خصوص سرکار خانم جعفری تشکر می‌کنم.

از تمامی دوستان و همکلاسی های خوبم که خالق بهترین، لطیف ترین و ماندگارترین خاطرات من بودند بسیار سپاسگزارم.

در نهایت از تمام کسانی که به هر نحو زحمتی بر دوش آنها نهادم قدردانی می‌کنم و از خداوند متعال سلامتی و موفقیت آنها را در تمام مراحل زندگی خواستارم.

## چکیده

در این تحقیق قابلیت جذب هتروپولی اسیدهای مختلف ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ،  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) و  $ZrO_2$  برای تثبیت شدن روی پودرهای اکسید فلزی گوناگون ( $TiO_2$  تجاری، سل-ژل و هیدروترمال) بررسی گردید. تثبیت شدن هتروپولی اسید روی سطح اکسیدهای فلزی به وسیله طیف بینی IR و UV-Vis، آنالیز حرارتی و SEM بررسی شد. بررسی‌ها نشان داد  $TiO_2$  تجاری توانایی جذب هتروپولی اسید را ندارد و در میان پودرهای  $ZrO_2$  مختلف، نمونه‌ی تهیه شده به روش سل-ژل توانایی بیشتری برای جذب هتروپولی اسید دارد. از طرفی، داده‌های UV-Vis نشان داد هتروپولی اسید  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  از کاتالیزگر تهیه شده به روش تلقیح واجذب می شود، اما در مورد کاتالیزگر تهیه شده به روش تلقیح مرطوب واجذبی وجود نداشت. در این راستا  $ZrO_2$  سل-ژل بعد از تلقیح مرطوب با  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  برای واکنش کاتالیزی استری شدن n-بوتانول، s-بوتانول و t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال استفاده شد. بازده واکنش‌های آلی به وسیله آنالیز GC بررسی شد. در همه موارد، گزینش‌پذیری استرهای مربوطه ۱۰۰٪ بود. شرایط بهینه برای واکنش n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال بررسی شد و مشخص گردید دمای  $80^\circ C$ ، مقدار کاتالیزگر  $0/25$  گرم و نسبت مولی اسید به الکل ۲ بهترین نتایج را بدست می دهد. سایر واکنش‌ها در این شرایط بهینه انجام شدند. آنالیز GC نشان داد بازده واکنش استری شدن با الکل‌های مختلف بعد از ۲۴ ساعت به ترتیب زیر است: n-بوتانول (۷۲٪) < s-بوتانول (۴۵٪) < t-بوتانول (۱۸٪). از طرف دیگر خط راست حاصل از رسم  $-\ln(1-\text{conversion})$  نسبت به زمان واکنش برای نسبت‌های مختلف n-بوتانول به اسید استیک در دمای  $80^\circ C$ ، نشان داد سینتیک واکنش در این فرآیند کاتالیزی، درجه اول است. بررسی قابلیت بازیابی، نشان داد که کاتالیزگر حداقل بعد از دو سیکل پایدار است.

**کلمات کلیدی:** هتروپولی اسید، بسترهای اکسید فلزی، سل-ژل، هیدروترمال، جذب سطحی، تلقیح مرطوب، کاتالیست ناهمگن، واکنش استری شدن، مکانیسم ایلی-رایدل

***Preparation and characterization of catalytic beds supported with hetero-poly acids and their application in catalytic reactions***

(دوازدهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه گیلان، شهریور ۱۳۸۹)

***Preparation and characterization of  $ZrO_2$  supported  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  and its application in catalytic esterification reactions***

(چهاردهمین سمینار شیمی فیزیک ایران، دانشگاه تهران، کیش، اسفند ۱۳۸۹)

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول: مقدمه و تئوری

|    |  |
|----|--|
| ۲  | ۱-۱- پلی اکسومتال ها   |
| ۲  | ۱-۱-۱- ایزوپلی آنیون $[M_mO_y]^{P-}$ : فلزات واسطه                             |
| ۳  | ۱-۱-۲- هتروپلی آنیون $[X_xM_mO_y]^{9-}$ ( $x \leq m$ ): فلزات واسطه X: هترواتم |
| ۳  | ۲-۱- تاریخچه ی پلی اکسومتال ها   |
| ۵  | ۳-۱- ساختار ترکیبات هتروپلی در حالت جامد                                       |
| ۵  | ۱-۳-۱- ساختار نوع اول  |
| ۶  | ۱-۱-۳-۱- ساختار کگین   |
| ۷  | ۲-۱-۳-۱- ساختار ولز-داوسن  |
| ۷  | ۳-۱-۳-۱- ساختار آندرسون-وانس   |
| ۸  | ۴-۱-۳-۱- ساختار پرایسلر  |
| ۹  | ۵-۱-۳-۱- ساختار دکستر-سیلورتون   |
| ۹  | ۲-۳-۱- ساختار نوع دوم  |
| ۹  | ۳-۳-۱- ساختار نوع سوم  |
| ۱۱ | ۴-۱- پیوند در هتروپلی آنیون ها   |
| ۱۲ | ۵-۱- واپیچش هشت وجهی های اتم های الحاقی  |
| ۱۲ | ۶-۱- هتروپلی اسیدها  |
| ۱۳ | ۱-۶-۱- قدرت اسیدی  |
| ۱۴ | ۲-۶-۱- حلالیت  |
| ۱۵ | ۳-۶-۱- پایداری گرمایی  |
| ۱۶ | ۴-۶-۱- کاربردها  |
| ۱۶ | ۱-۴-۶-۱- تجزیه ای  |
| ۱۷ | ۲-۴-۶-۱- زیست شناختی   |
| ۱۷ | ۳-۴-۶-۱- کاتالیزی  |
| ۱۸ | ۷-۱- هتروپلی اسید نشانه شده روی بستر   |
| ۱۹ | ۸-۱- انواع بسترها  |
| ۱۹ | ۱-۸-۱- بستر $SiO_2$  |
| ۱۹ | ۲-۸-۱- بستر مزوپور MCM-41  |
| ۲۰ | ۳-۸-۱- بستر کربن   |
| ۲۰ | ۴-۸-۱- بستر $TiO_2$  |
| ۲۱ | ۵-۸-۱- بستر $ZrO_2$  |
| ۲۱ | ۶-۸-۱- بستر $Al_2O_3$  |
| ۲۲ | ۹-۱- روش های تهیه بستر   |
| ۲۲ | ۱-۹-۱- فرآیند سل-ژل  |
| ۲۳ | ۲-۹-۱- فرآیند هیدروترمال   |
| ۲۳ | ۱۰-۱- فرآیند کاتالیزی اسیدی با هتروپلی اسیدها                                  |

- ۱۱-۱- انواع واکنش‌های کاتالیزی ناهمگن ..... ۲۴
- ۱۱-۱-۱- فرآیند کاتالیزی در سطح ..... ۲۵
- ۱۱-۱-۲- فرآیند کاتالیزی با توده‌ی کاتالیزگر (I) ..... ۲۵
- ۱۱-۱-۳- فرآیند کاتالیزی با توده‌ی کاتالیزگر (II) ..... ۲۵
- ۱۲-۱- واکنش استری شدن ..... ۲۶
- ۱۳-۱- کاربردهای استرها ..... ۲۸
- ۱۴-۱- هدف ..... ۲۹

### فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد و معرف‌های مورد استفاده ..... ۳۱
- ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده ..... ۳۳
- ۲-۲-۱- طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ..... ۳۳
- ۲-۲-۲- طیف‌سنج مادون قرمز (IR) ..... ۳۳
- ۲-۲-۳- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) ..... ۳۳
- ۲-۲-۴- دستگاه SEM ..... ۳۳
- ۲-۲-۵- دستگاه XRD ..... ۳۴
- ۳-۲- تهیه ترکیبات ..... ۳۴
- ۳-۲-۱- تهیه هتروپلی اسید  $\alpha\text{-H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  ..... ۳۴
- ۳-۲-۲- تهیه هتروپلی اسید  $\text{H}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]$  ..... ۳۵
- ۳-۲-۳-۱- تهیه ترکیب  $\alpha\text{-Na}_{15}\text{SiW}_9\text{O}_{34}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ..... ۳۵
- ۳-۲-۳-۲- تهیه ترکیب  $\text{K}_8[\alpha\text{-SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  ..... ۳۵
- ۳-۲-۳-۳- تهیه ترکیب  $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ..... ۳۶
- ۳-۲-۳-۴- تهیه هتروپلی اسید  $\text{H}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]$  ..... ۳۶
- ۳-۳-۲- تهیه  $\text{ZrO}_2$  به روش سل-ژل ..... ۳۶
- ۴-۲- بررسی میزان جذب هتروپلی اسیدها روی بسترهای اکسیدهای معدنی ..... ۳۷
- ۴-۲-۱- بررسی جذب هتروپلی اسید  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  روی بستر  $\text{ZrO}_2$  تهیه شده به روش سل-ژل ..... ۳۸
- ۴-۲-۲- بررسی جذب هتروپلی اسید  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  روی انواع بسترهای  $\text{ZrO}_2$  تهیه شده به روش هیدروترمال ..... ۳۸
- ۴-۲-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  روی بستر  $\text{ZrO}_2$  تهیه شده به روش سل-ژل ..... ۳۹
- ۴-۲-۴- بررسی جذب هتروپلی اسید  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$  روی بستر  $\text{ZrO}_2$  تهیه شده به روش سل-ژل ..... ۳۹
- ۴-۲-۵- بررسی جذب هتروپلی اسیدهای  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ،  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  و  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$  روی بستر  $\text{TiO}_2$  تجاری ..... ۴۰
- ۴-۲-۵- نشانندن هتروپلی اسید  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$  روی بستر  $\text{ZrO}_2$  سل-ژل به روش تلقیح و بررسی امکان واجذب کاتالیزگر ..... ۴۰
- ۴-۲-۵-۱- تهیه کاتالیزگر هتروژن  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$  نشانده شده روی بستر  $\text{ZrO}_2$  سل-ژل به روش تلقیح ..... ۴۰
- ۴-۲-۵-۲- بررسی امکان واجذب هتروپلی اسید از کاتالیزگرهای  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$  تهیه شده به روش تلقیح و تکلیس شده در دماهای مختلف ..... ۴۱
- ۴-۲-۵-۳- تهیه محلول‌های استاندارد ..... ۴۱
- ۴-۲-۶- واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$  تهیه شده به روش تلقیح ..... ۴۲



- ۷-۲- تهیه کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  و شناسایی آن..... ۴۲
- ۱-۷-۲- نشانند  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  روی بستر  $ZrO_2$  سل-ژل به روش تلقیح مرطوب..... ۴۲
- ۲-۷-۲- شناسایی کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ..... ۴۳
- ۸-۲- بررسی واکنش‌های استری شدن الکل‌ها با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر..... ۴۳
- ۱-۸-۲- واکنش استری شدن  $n-BuOH$  در حضور کاتالیزگر هموزن  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ ..... ۴۳
- ۲-۸-۲- واکنش استری شدن  $n-BuOH$  بدون حضور کاتالیزگر..... ۴۴
- ۳-۸-۲- واکنش استری شدن  $n-BuOH$  در حضور بستر  $ZrO_2$  به عنوان کاتالیزگر..... ۴۴
- ۴-۸-۲- واکنش استری شدن  $n-BuOH$  در حضور کاتالیزگر هتروژن  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ..... ۴۵
- ۱-۴-۸-۲- بررسی اثر دما..... ۴۵
- ۲-۴-۸-۲- بررسی اثر نسبت واکنش‌دهنده‌ها..... ۴۶
- ۳-۴-۸-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر..... ۴۷
- ۵-۸-۲- واکنش استری شدن الکل‌های نوع دوم و سوم در حضور کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ..... ۴۷
- ۶-۸-۲- بررسی واجذب کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  از سطح بستر  $ZrO_2$  در طی واکنش استری شدن  $n-BuOH$ ..... ۴۸
- ۷-۸-۲- بررسی امکان بازیابی کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  در واکنش استری شدن  $n-BuOH$ ..... ۴۹

#### فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

#### بخش اول: بررسی جذب انواع هتروپلی اسیدهای کگین روی بسترهای $TiO_2$ و $ZrO_2$

- ۱-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید  $H_3PW_{12}O_{40}$  روی انواع بسترهای  $ZrO_2$ ..... ۵۲
- ۱-۱-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۵۲
- ۲-۱-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۶۲
- ۲-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید  $H_3PW_{12}O_{40}$  روی بستر تیتانیای تجاری..... ۶۴
- ۱-۲-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۶۴
- ۲-۲-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۶۴
- ۳-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید  $H_4SiW_{12}O_{40}$  روی بستر زیرکونیای سل-ژل..... ۶۷
- ۱-۳-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۶۷
- ۲-۳-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۶۹
- ۴-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید  $H_4SiW_{12}O_{40}$  روی بستر تیتانیای تجاری..... ۷۲
- ۱-۴-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۷۲
- ۲-۴-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۷۲
- ۵-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  روی بستر  $ZrO_2$  سل-ژل..... ۷۵
- ۱-۵-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۷۵
- ۲-۵-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۷۸
- ۶-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  روی بستر تیتانیای تجاری..... ۸۱
- ۱-۶-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۸۱
- ۲-۶-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۸۱
- ۷-۳- نتیجه‌گیری..... ۸۴

#### بخش دوم: بررسی اثر کاتالیزی کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش‌های استری

شدن

|  |     |
|--|-----|
| ۸-۳- نشانندن هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر $ZrO_2$ سل- ژل به روش تلقیح و بررسی امکان واجذب کاتالیزگر از سطح بستر.....                      | ۸۶  |
| ۱-۸-۳- تهیه کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به روش تلقیح.....   | ۸۶  |
| ۲-۸-۳- بررسی امکان واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر $ZrO_2$ سل- ژل در نمونه‌های تهیه شده به روش تلقیح و تکلیم شده در دماهای مختلف ..... | ۸۸  |
| ۹-۳- بررسی واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح.....               | ۸۹  |
| ۱۰-۳- تهیه و شناسایی کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به روش تلقیح مرطوب.....  | ۸۹  |
| ۱۱-۳- بررسی واکنش‌های استری شدن الکل‌ها با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر.....   | ۹۳  |
| ۱-۱۱-۳- بررسی استری شدن n-بوتانول در حضور کاتالیزگرهای گوناگون.....  | ۹۳  |
| ۲-۱۱-۳- بررسی شرایط بهینه.....   | ۹۵  |
| ۱-۲-۱۱-۳- بررسی اثر دما.....   | ۹۵  |
| ۲-۲-۱۱-۳- بررسی اثر نسبت واکنش دهنده‌ها.....   | ۹۷  |
| ۳-۲-۱۱-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر.....   | ۹۸  |
| ۳-۱۱-۳- بررسی استری شدن الکل‌های نوع دوم و سوم در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در شرایط بهینه .....                                 | ۹۹  |
| ۴-۱۱-۳- بررسی واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر $ZrO_2$ سل- ژل در طی واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال.....                | ۱۰۲ |
| ۵-۱۱-۳- بررسی امکان بازیافت کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال .....                               | ۱۰۳ |
| ۱۲-۳- بررسی سینتیک استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ .....   | ۱۰۳ |
| ۱۳-۳- نتیجه‌گیری.....  | ۱۰۵ |
| ۱۴-۳- آینده‌نگری.....  | ۱۰۶ |
| پیوست.....   | ۱۰۹ |
| منابع.....   | ۱۱۹ |

## فهرست اشکال

صفحه

شکل

### فصل اول: مقدمه

|    |  |  |
|----|--|--|
| ۲  | شکل ۱-۱- ایزوپلی آنیون ها  |  |
| ۶  | شکل ۲-۱- ساختار کگین   |  |
| ۷  | شکل ۳-۱- ساختار ولز-داوسن  |  |
| ۸  | شکل ۴-۱- ساختار آندرسون-آوانس  |  |
| ۸  | شکل ۵-۱- ساختار آنیون پرایسلر  |  |
| ۱۰ | شکل ۶-۱- ساختارهای نوع اول، دوم و سوم  |  |
| ۱۱ | شکل ۷-۱- موضع اتم‌های اکسیژن در ساختار هتروپلی                               |  |
| ۱۳ | شکل ۸-۱- موقعیت پروتون‌ها در هتروپلی اسید جامد آبزدایی شده (الف) و آبدار (ب) |  |
| ۲۲ | شکل ۹-۱- مسیرهای تشکیل آلومینا   |  |

### فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

#### بخش اول: بررسی جذب انواع هتروپلی اسیدهای کگین روی بسترهای $ZrO_2$ و $TiO_2$

|    |   |    |
|----|---|----|
| ۵۳ | شکل ۱-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با Sol-gel $ZrO_2$ در زمان‌های مختلف                          | ۵۳ |
| ۵۴ | شکل ۲-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(A_1)$ در زمان‌های مختلف                        |    |
| ۵۵ | شکل ۳-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(A_2)$ در زمان‌های مختلف                        |    |
| ۵۶ | شکل ۴-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(B_1)$ در زمان‌های مختلف                        |    |
| ۵۷ | شکل ۵-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(B_2)$ در زمان‌های مختلف                        |    |
| ۵۸ | شکل ۶-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(C_2)$ در زمان‌های مختلف                        |    |
| ۵۹ | شکل ۷-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(D_2)$ در زمان‌های مختلف                        |    |
| ۶۰ | شکل ۸-۳- درصد جذب هتروپلی HPW بر روی انواع بسترهای $ZrO_2$ (۱ سل-ژل $A_1(2)$ $B_1(3)$ $A_2(4)$ $D_2(5)$ $C_2(6)$ $B_2(7)$ ) |    |
| ۶۳ | شکل ۹-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ ، (b) $ZrO_2$ سل-ژل پس از جذب HPW و (c) $ZrO_2$ سل-ژل                   |    |
| ۶۵ | شکل ۱۰-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر تیتانیای تجارتي در زمان‌های مختلف                    |    |
| ۶۶ | شکل ۱۱-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ ، (b) $TiO_2$ تجاری پس از تماس با HPW و (c) $TiO_2$ تجاری              |    |
| ۶۸ | شکل ۱۲-۳- طیف UV-Vis محلول $H_4SiW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2$ سل-ژل در زمان‌های مختلف                     |    |
| ۷۱ | شکل ۱۳-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، (b) $ZrO_2$ سل-ژل پس از جذب $H_4SiW_{12}O_{40}$ و (c) $ZrO_2$ سل-ژل |    |
| ۷۳ | شکل ۱۴-۳- طیف UV-Vis محلول $H_4SiW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف                         |    |
| ۷۴ | شکل ۱۵-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، (b) تیتانیای تجارتي پس از تماس با $HSiW$ و (c) تیتانیای تجارتي      |    |

شکل ۳-۱۶- طیف UV-Vis محلول  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  قبل و پس از تماس با بستر  $ZrO_2$  سل- ژل در زمان‌های مختلف ..... ۷۶

شکل ۳-۱۷- طیف IR (a) هتروپلی اسید  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  ،  $ZrO_2$  سل- ژل پس از جذب  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  و  $ZrO_2$  سل- ژل ..... ۸۰

شکل ۳-۱۸- طیف UV-Vis محلول  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  قبل و پس از تماس با بستر تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف ..... ۸۲

شکل ۳-۱۹- طیف IR (a) هتروپلی اسید  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  ، (b) تیتانیای تجاری پس از تماس با  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$  و (c) تیتانیای تجاری ..... ۸۳

**بخش دوم: بررسی اثر کاتالیزی کاتالیزگر هتروژن  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  در واکنش‌های استری شدن**

شکل ۳-۲۰- طیف‌های IR نمونه‌ی  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  تکلیس شده در دماهای (a)  $100^\circ C$  (b)  $200^\circ C$  (c)  $300^\circ C$  (d)  $400^\circ C$  ..... ۸۷

شکل ۳-۲۱- نمودار آنالیز حرارتی نمونه‌ی  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  ..... ۹۲

شکل ۳-۲۲- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال نسبت به زمان (a) در غیاب کاتالیزگر (b) در حضور کاتالیزگر هتروژن ..... ۹۴

شکل ۳-۲۳- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال نسبت به زمان (a) در غیاب کاتالیزور (b) در حضور کاتالیزگر هتروژن (c) در حضور کاتالیزگر هموزن ..... ۹۴

شکل ۳-۲۴- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  نسبت به زمان در دماهای مختلف (a)  $60^\circ C$  (b)  $80^\circ C$  (c)  $100^\circ C$  ..... ۹۶

شکل ۳-۲۵- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  نسبت به زمان در نسبت‌های مختلف الکل به اسید (a) ۲:۱ (b) ۱:۱ (c) ۱:۲ ..... ۹۸

شکل ۳-۲۶- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  نسبت به زمان در مقادیرهای مختلف کاتالیزور (a) 0.25 g (b) 0.125 g (c) 0.5 g ..... ۹۹

شکل ۳-۲۷- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن s-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  نسبت به زمان در شرایط بهینه ..... ۱۰۰

شکل ۳-۲۸- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  نسبت به زمان در شرایط بهینه ..... ۱۰۰

شکل ۳-۲۹- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن الکل‌های مختلف با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر  $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$  نسبت به زمان در شرایط بهینه ..... ۱۰۱

شکل ۳-۳۰- نمودار  $Ln(1 - conversion)$  نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۲:۱ ..... ۱۰۴

شکل ۳-۳۱- نمودار  $Ln(1 - conversion)$  نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۱:۲ ..... ۱۰۴

شکل ۳-۳۲- نمودار  $Ln(1 - conversion)$  نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۱:۱ ..... ۱۰۵

## فهرست جداول

| صفحه | جدول   |
|------|--|
|      | فصل اول: مقدمه   |
| ۱۴   | جدول ۱-۱- مقایسه ثابت تفکیک هتروپلی اسیدها با اسیدهای معدنی در استون در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.....  |
|      | فصل دوم: بخش تجربی   |
| ۳۲   | جدول ۱-۲- مشخصات انواع $ZrO_2$ سنتز شده به روش هیدروترمال.....   |
| ۳۳   | جدول ۲-۲- مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی.....  |
| ۳۸   | جدول ۳-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HPW روی بستر $ZrO_2$ سل- ژل در طی زمان‌های مختلف.....   |
|      | جدول ۴-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HPW روی انواع بسترهای $ZrO_2$ تهیه شده به روش هیدروترمال در طی زمان‌های مختلف.....  |
| ۳۸   | جدول ۵-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HSiW روی بستر $ZrO_2$ سل- ژل در طی زمان‌های مختلف.....  |
|      | جدول ۶-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر $ZrO_2$ سل- ژل در طی زمان‌های مختلف.....   |
| ۳۹   | جدول ۷-۲- میزان جذب و درصد واجذب هتروپلی اسید از سطح بستر کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ برای نمونه های تکلیس شده در دماهای $100^\circ C$ و $200^\circ C$ .....       |
| ۴۱   | جدول ۸-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح پس از ۶ ساعت.....                 |
| ۴۲   | جدول ۹-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ به صورت هموزن در بازه‌های زمانی مختلف.....                           |
| ۴۳   | جدول ۱۰-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال بدون حضور کاتالیزگر در بازه‌های زمانی مختلف.....  |
| ۴۴   | جدول ۱۱-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $ZrO_2$ در بازه‌های زمانی مختلف.....  |
| ۴۴   | جدول ۱۲-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به صورت هتروژن در بازه‌های زمانی مختلف.....                   |
| ۴۵   | جدول ۱۳-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در دماهای مختلف در بازه‌های زمانی مختلف.....                  |
| ۴۶   | جدول ۱۴-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ با نسبت‌های مختلف واکنش‌دهنده‌ها در بازه‌های زمانی مختلف..... |
| ۴۶   | جدول ۱۵-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در بازه‌های زمانی مختلف.....                     |
| ۴۷   | جدول ۱۶-۲- بازده واکنش استری شدن s-بوتانول و t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در بازه‌های زمانی مختلف.....                      |
| ۴۸   | جدول ۱۷-۲- نتایج حاصل از بررسی امکان بازیابی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش استری شدن n-بوتانول.....   |
| ۴۹   |  |

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

### بخش اول: بررسی جذب انواع هتروپلی اسیدهای کگین روی بسترهای $\text{TiO}_2$ و $\text{ZrO}_2$

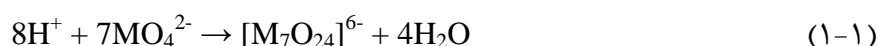
- جدول ۳-۱- درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید HPW روی بسترهای مختلف زیرکونیا ..... ۶۰
- جدول ۳-۲- اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ..... ۶۲
- جدول ۳-۳- درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید HSiW روی بستر  $\text{ZrO}_2$  سل- ژل بعد از ۲۴ ساعت ..... ۶۷
- جدول ۳-۴- اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  ..... ۶۹
- جدول ۳-۵- درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$  روی بستر  $\text{ZrO}_2$  سل- ژل در چند زمان مختلف ..... ۷۷
- جدول ۳-۶- اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید  $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$  ..... ۷۸

فصل اول

مقدمه و تئوری

## ۱-۱- پلی اکسومتال‌ها

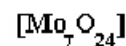
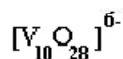
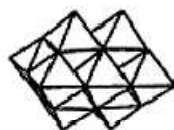
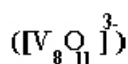
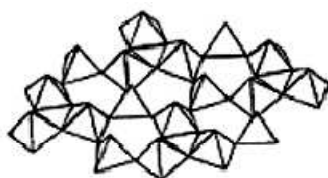
پلی اکسومتال‌ها به بزرگترین دسته کلاسترهای آنیونی فلز-اکسیژن تعلق دارند [۱-۳]. تشکیل پلی اکسومتال‌ها به وسیله فرایند خود تجمعی در محلول آبی اسیدی (معادله‌های ۱-۱ و ۲-۱) به خوبی شناخته شده است و می‌تواند به صورت یک جامد از کاتیون‌های خاص خود مانند  $\text{H}^+$ ،  $\text{NH}_4^+$ ، یون فلزات قلیایی و غیره جدا شود.



به طور کلی دو نوع پلی اکسومتال وجود دارد [۱،۲] که در زیر به آن اشاره می‌شود.

### ۱-۱-۱- ایزوپلی آنیون $[\text{M}_m\text{O}_y]^{P-}$ (M: فلزات واسطه)

ایزوپلی آنیون‌ها از کاتیون‌های فلزات واسطه در بالاترین حالت اکسایش آن و یون‌های اکسید تشکیل شده‌اند که مطابق معادله (۱-۱) با اسیدی کردن محلول اکسی آنیون‌هایی نظیر  $\text{WO}_4^{2-}$ ،  $\text{MoO}_4^{2-}$  و  $\text{VO}_4^{3-}$  به وجود می‌آیند. این گونه‌ها محدوده‌ی وسیعی از آنیون‌های کوچک نظیر  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ ،  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  تا آنیون‌های غول پیکر نظیر  $[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{80}]^{16-} \cdot 400\text{H}_2\text{O}$  [۴،۵] که به کلاسترهای «چرخ غول پیکر»<sup>۱</sup> معروف هستند را دربر می‌گیرد. شکل (۱-۱) تعدادی از ایزوپلی آنیون‌ها را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱): ایزوپلی آنیون‌ها [۲]

<sup>۱</sup> - 'Griant Wheel' Clusters



## ۱-۲-۱- هتروپلی آنیون $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ( $x \leq m$ ): فلزات واسطه X: هترواتم)

هتروپلی آنیون‌ها دارای اتم اکسیژن، در مواردی دارای اتم هیدروژن و اتم‌هایی از حداقل دو عنصر دیگر در حالت‌های اکسایش مثبت هستند [۶,۷]. معمولاً در کمپلکس‌های هتروپلی یک نوع اتم در حالت اکسایش مثبت تحت عنوان اتم‌های الحاقی سهم بیشتر و اتم یا اتم‌های دیگری در حالت اکسایش مثبت تحت عنوان هترواتم‌ها، سهم کمتری در کمپلکس دارند. بیشتر اتم‌های الحاقی Mo و W هستند و گاهی اوقات V و Nb و یا مخلوطی از این عناصر با بالاترین حالت اکسایش ( $d^0, d^1$ ) به عنوان اتم‌های الحاقی در هتروپلی آنیون‌ها عمل می‌کنند. تقریباً تمام عناصر جدول تناوبی می‌توانند به آنیون هتروپلی متصل شوند مانند  $P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}, B^{III}$  و غیره.

Mo(VI) و W(VI) می‌توانند بهترین پلی‌اکسومتال را تشکیل دهند؛ چون از نظر شعاع آنیون و بار و همچنین در دسترس داشتن اربیتال خالی برای تشکیل پیوند  $\pi$  فلز اکسیژن مطلوب هستند [۳].

## ۱-۲- تاریخچه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها

اولین گزارش پلی‌اکسومتال‌ها مربوط به ۱۲-مولیبدو فسفات آمونیوم است که در سال ۱۸۲۶ میلادی توسط برزلیوس<sup>۱</sup> ارائه شد [۸]. بعدها در سال ۱۸۴۸ اسوانبرگ<sup>۲</sup> و استراو<sup>۳</sup> این ترکیب را در شیمی تجزیه به عنوان پایه‌ای برای تعیین فسفر که در آن زمان استفاده زیادی داشته، معرفی کردند. تا سال ۱۹۰۸ تقریباً ۷۵۰ ترکیب هتروپلی گزارش شده بود و توسط ۲۵۰ نفر مورد تجزیه قرار گرفت. نتیجه این تلاش‌ها به دست آوردن نسبت ۶ به ۱ یا ۱۲ به ۱ برای اتم مرکزی به هترواتم بود. ورنر<sup>۴</sup> [۹] میولاتی<sup>۵</sup> [۱۰]، روسنهیم<sup>۶</sup> [۱۱] و پائولینگ<sup>۷</sup> [۱۲] براساس چند وجهی‌های مشترک در اکسیژن-

<sup>1</sup> Berzelius

<sup>2</sup> Svanberg

<sup>3</sup> Strave

<sup>4</sup> Werner

<sup>5</sup> Miolati

<sup>6</sup> Rosen hiem

<sup>7</sup> Pauling

فلز ساختارهایی را پیشنهاد کردند. با استفاده از نظریه پائولینگ مشخص شد  $W^{VI}$  و  $Mo^{VI}$  شعاع‌های بلوری مناسب برای کوئوردیناسیون هشت وجهی با اتم‌های اکسیژن دارند و ساختار ۱۲:۱ برای این کمپلکس‌ها در نظر گرفته شد. در حالی که پائولینگ تنها اشتراک از طریق گوشه را پیش بینی کرده بود، کگین<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۳ ساختار  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$  را با الگوی پرش پرتو ایکس حل کرد و تأیید کرد که ساختار بر اساس واحدهای  $WO_6$  است و اشتراک از طریق لبه نیز وجود دارد. به وسیله پرش پرتو ایکس تعداد زیادی از ساختارهای هتروپلی شناخته شده است [۱۳]. اوانس<sup>۲</sup> به وسیله تعیین ساختار تک بلور  $[TeMoO_{24}]^{6-}$  با اشعه X در سال ۱۹۴۸ توانست نوع دیگری از ساختار آنیون هتروپلی را که امروزه آندرسون-اوانس<sup>۳</sup> نامیده می‌شود تعیین کند [۱۴]. داوسن<sup>۴</sup> ساختار آنیون هتروپلی ۱۸:۲  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  را که با نام ولز-داوسن<sup>۵</sup> معروف است، گزارش کرد [۱۵]. در سال ۱۹۶۸ دکستر و سیلورتون<sup>۶</sup> ساختار آنیون  $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$  را به وسیله پرش اشعه X تعیین کردند و نشان دادند که هترواتم بزرگ Ce در مرکز بیست وجهی  $CeO_{12}$  قرار گرفته است [۱۶]. تا سال ۱۹۷۰ میلادی شیمی پلی‌اکسومتال‌ها توسعه بیشتری پیدا کرد. این دوره به تلاش گسترده‌ی تعدادی از گروه‌ها و مخصوصاً سوچای<sup>۷</sup> (فرانسه)، ریپان<sup>۸</sup> (رومانی)، اسپیتسین<sup>۹</sup> (روسیه) و بیکر<sup>۱۰</sup> (آمریکا) مربوط مربوط می‌شود. تحقیق روی پلی‌اکسومتال‌ها به عنوان کاتالیزگر در این سال شروع شد و موفقیت در کاربرد صنعتی کاتالیزگرهای پلی‌اکسومتال در سال ۱۹۸۰ میلادی با بدعت‌گذاری پژوهش در این زمینه، انقلابی ایجاد کرد و به سرعت پیشرفت کرد. در این سال‌ها چندین فرآیند شیمیایی صنعتی جدید با استفاده از کاتالیزگرهای پلی‌اکسومتال‌ها در ژاپن گسترش یافته و تجاری شدند [۱۷، ۱۸].

<sup>1</sup> - Keggin

<sup>2</sup> - Evans

<sup>3</sup> - Anderson - Evans

<sup>4</sup> - Dawson

<sup>5</sup> - Wells - Dawson

<sup>6</sup> - Dexter - Silverton

<sup>7</sup> - Souchay

<sup>8</sup> - Ripan

<sup>9</sup> - Spitsyn

<sup>10</sup> - Baker

بین سالهای ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰ تعداد گروه‌های تحقیقاتی که در زمینه شیمی پلی‌اکسومتال‌ها به فعالیت پرداختند افزایش چشم‌گیری داشت و تا سال ۱۹۹۵ ساختار تقریباً ۱۸۰ پلی‌اکسومتال به وسیله پراش اشعه X گزارش شد [۱۹].

کاربرد تکنیک‌های شناسایی مدرن برای درک بیشتر اصول ساختاری پلی‌اکسومتال‌ها و سایر خصوصیاتشان راهنمای مفیدی است. با وجود اینکه تلاش‌های بسیاری در این زمینه شده است، اما سوال‌های بسیاری مربوط به اصول ساختاری، مکانیسم تهیه و واکنش‌پذیری پلی‌اکسومتال‌ها هنوز پاسخ داده نشده است.

### ۱-۳- ساختار ترکیبات هتروپلی در حالت جامد

ساختار هتروپلی در حالت جامد از دیدگاه‌های متفاوتی قابل بررسی است. در هر دیدگاه بر نکته‌ای خاص تاکید می‌گردد و نگاه ویژه‌ای بر ساختار هتروپلی مد نظر قرار می‌گیرد که در ادامه مختصر شرح داده می‌شوند.

#### ۱-۳-۱- ساختار نوع اول<sup>۱</sup>

ترکیبات هتروپلی در حالت جامد شامل پلی‌آنیون، کاتیون و آب بلوری می‌باشند. هریک از این واحدهای ساختاری، ساختار نوع اول را تشکیل می‌دهند. با توجه به تعداد واحدهای هشت وجهی تشکیل دهنده، چهار نوع ساختار کگین، داوسن، پرایسلر<sup>۲</sup> و دکستر-سیلورتون شناخته شده است. در مرکز هریک از واحدهای هشت وجهی، اتم فلز واسطه مانند تنگستن و مولیبدن قرار می‌گیرد. اتم‌های اکسیژن در رأس‌ها قرار دارند. واحدهای هشت وجهی از طریق لبه، گوشه و وجه با هم اشتراک دارند [۱۳].

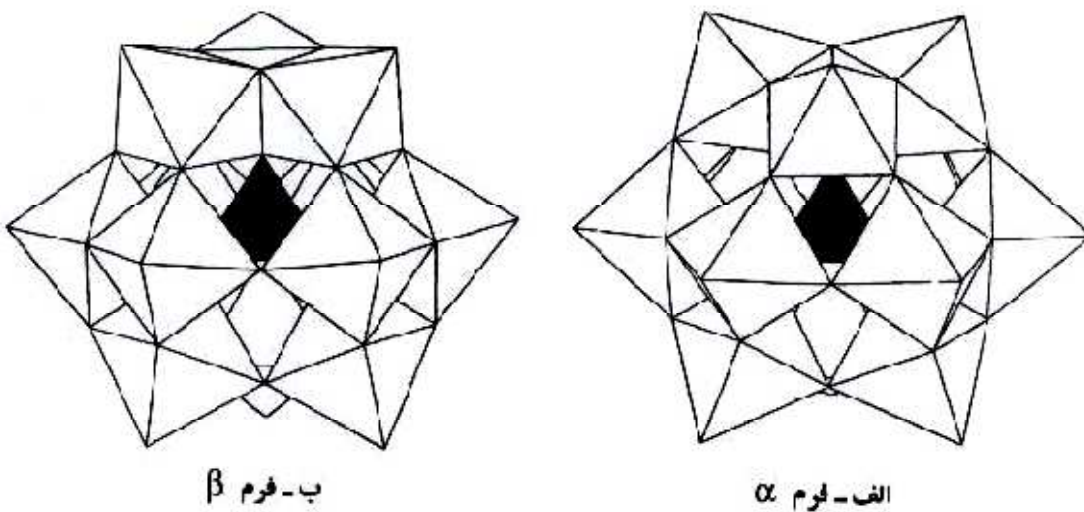
<sup>۱</sup> Primary Structure

<sup>۲</sup> Preyssler

### ۱-۳-۱-۱- ساختار کگین

هتروپلی آنیون با ساختار کگین اولین هتروپلی شناخته شده است [۲۰]. فرمول عمومی آن  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$  است. X هترواتم، x درجه اکسایش هترواتم و M اتم الحاقی (معمولاً  $Mo^{VI}$  و  $W^{VI}$ ) است. یون  $M^{VI}$  می‌تواند با یون‌های فلزی دیگری مانند  $V^V$ ،  $Co^{II}$ ،  $Zn^{II}$  و... جانشین شود.

ساختار کگین چهار گروه سه تایی از هشت وجهی‌ها را با فرمول  $M_3O_{13}$  در بر می‌گیرد. به طوریکه هر هشت وجهی از طریق اشتراک‌های لبه‌ای به هشت وجهی‌های دیگر در یک گروه و از طریق رأس به گروه‌های دیگر متصل است. به این ترتیب در مرکز مولکول یک حفره‌ی چهار وجهی ایجاد می‌شود که هترواتم در آن قرار می‌گیرد. پنج ایزومر ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) برای ساختار کگین وجود دارد که از چرخش  $\frac{\pi}{3}$  یک، دو، سه یا چهار گروه هشت وجهی حاصل می‌شوند [۲، ۱۹، ۲۰].



شکل (۲-۱): ساختار کگین [۲۱]