



دانشگاه خوارزمی  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

موضوع:

تثبیت یک کمپلکس آنیونی مولیبدن در داخل نانو لایه‌های یک ترکیب LDH

استاد راهنما:

دکتر مجید ماستری فراهانی

نگارش:

یونس موسی‌زاده

اسفند ماه ۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## قدردانی:

حمد و سپاس خداوندی راست که با قلم خلقت نقش هستی را بر پیشانی عالم رقم زد و بشر را به زیور علم و حکمت آراست.

در اینجا بر خود لازم می‌دانم که سپاس و قدردانی خود را نسبت به راهنمایی‌ها و محبت‌های استاد ارجمندم جناب آقای دکتر فراهانی ابراز دارم و بدین وسیله زحمات و الطاف ایشان را ارج نهیم.

هم چنین از استاد مشاور گرامی و عزیزم جناب آقای دکتر عطار به پاس تمام زحماتشان بسیار ممنون و سپاسگزارم. امیدوارم در تمامی مراحل زندگی هموار و مانند همیشه پیروز و سربلند باشند. از خانم دکتر محمدی کیش نیز که داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند متشکرم.

از تمامی دوستان و هم‌رودهای عزیزم به خاطر خلق خاطرات بسیار زیبا در طول این دوره به خصوص از همکلاسی‌های گرامی سرکار خانم‌ها زهرا میری، مریم مدرس و سارا عابدنطنزی و دوستان خوب آقایان حامد پاشا، میثم قنبرنژاد، محمدمین رنجبری، اسماعیل افشار، جواد سلیمی، علیرضا شیرخانی و صفر بدری کمال قدردانی را دارم و برای یکایک دوستان آرزوی سرفرازی و کامیابی در تمام مراحل زندگی‌شان را از درگاه خداوند بزرگ خواستارم.

در اینجا بر خود واجب می‌دانم که از دلسوزی‌ها و راهنمایی‌ها و مشاوره‌های دوست بسیار عزیزم جناب آقای دکتر سعید شهبازی تشکر نمایم و از خداوند بزرگ، بزرگی و سربلندی همیشگی ایشان را مسألت نمایم.

در نهایت از خانواده بسیار خوبم، برای تحمل سختی‌هایی که در طول دوران تحصیل برایشان ایجاد کرده‌ام طلب بخشش و نهایت سپاسگزاری را دارم. امیدوارم تَلَّالُوْ پرتو رحمت الهی همواره زینت بخش راه زندگی یکایکشان باشد

## چکیده

در این پژوهش، یک کمپلکس آنیونی از مولیبدن (VI) تهیه شد و در یک هیدروکسید مضاعف لایه‌ای جانشین شد. فرایند جانشینی از طریق تبادل آنیونی انجام گرفت. در سنتز این کمپلکس از لیگاند چهار دندانه سولفوسالن استفاده شد. جهت شناسایی ترکیبات حاصل، از روش‌های آنالیزی و طیف سنجی FT-IR, ICP,  $^1\text{H-NMR}$ , XRD, GC استفاده شده است که نتایج حاصل از هرمرحله مورد تحلیل قرار گرفته است. مجموعه حاصل به عنوان کاتالیزگر ناهمگن در فرایندهای اپوکسایش اولفین مورد استفاده قرار گرفت. اولفین‌های استفاده شده نیز عبارت‌اند از: ترنس ۲- هگزن ۱- ال و سیکلواکتن. نتایج نشان می‌دهد که کمپلکس تهیه شده یک کاتالیزگر مناسب در فاز ناهمگن می‌باشد که بازده بالایی نشان می‌دهد.

## فهرست مطالب

۱	فصل اول: پیشگفتار
۱-۱-۱	مقدمه:
۲-۱-۱	اصطلاحات:
۳-۱-۱	رس‌های آنیونی:
۳-۱-۱	ساختار:
۳-۱-۲	ترکیبات:
۴-۱-۱	ساخت ترکیبات شبه بروسیت:
۵-۱-۱	کاربرد هیدروکسید های لایه ای دوتایی:
۵-۱-۱	کاربرد در تبادل آنیونی
۵-۱-۲	کاربرد در پزشکی
۵-۱-۳	کاربرد در شیمی زیستی
۵-۱-۴	کاربرد در فتوشیمی
۵-۱-۵	کاربرد در الکتروشیمی
۵-۱-۶	کاربرد در کاتالیز
۵-۱-۷	استفاده به عنوان بستر
۵-۱-۸	استفاده به عنوان کاتالیزگر در واکنش مهم آلی
۶-۱-۱	شیمی سالن
۷-۱-۱	کمپلکس‌های نوع سالن
۷-۱-۱	کمپلکس‌های سالن محلول در آب
۷-۱-۲	کمپلکس‌های سالن آمفی‌فیلک شامل فسفر
۷-۱-۳	کمپلکس‌های متالوسالن
۸-۱-۱	تهیه سالن
۸-۱-۱	روش عمومی تهیه سالن
۸-۱-۲	تهیه کمپلکس‌های سالن محلول در آب
۹-۱-۱	سالن‌ها در واکنش‌های اکسایش
۱۰-۱-۱	اپوکسیدها
۱۰-۱-۱	اپوکسایش اولفینها
۱۱-۱-۱	بررسی مکانیسم‌های اپوکسایش اولفینها
۱۲-۱-۱	اپوکسایش کاتالیزی اولفین‌ها در حضور کاتالیزگرهای همگن فلزات مقدم واسطه
۴۹	فصل دوم: بخش تجربی
۴۹-۱-۲	مقدمه
۵۰-۲-۲	مواد شیمیایی مورد نیاز
۵۱-۳-۲	تجهیزات دستگاهی مورد استفاده
۵۲-۴-۲	تهیه و شناسایی لیگاند سولفوسالن

۵۲	..... ۱-۴-۲- تهیه سدیم ۵- سولفوسالیسیل آلدهید یک آبه
۵۳	..... ۲-۴-۲- تهیه باز شیف سولفوسالن
۵۳	..... ۵-۲- تهیه کمپلکس $MoO_2(acac)_2$ :
۵۵	..... ۷-۲- تهیه بستر $Al/Mg-NO_3-LDH$
۵۶	..... ۹-۲- اپوکسایش اولفین ها در حضور نانوکاتالیزگر $MoO_2(SulfoSalen)-AL/Mg-LDH$
۵۷	..... ۱۰-۲- تهیه لیگاند سالن $N,N-Ethylenebis(salicylimine)$
۵۸	..... فصل سوم: بحث و نتایج
۵۸	..... ۱-۳- اهمیت و هدف انجام پژوهش
۵۹	..... ۲-۳- سنتز و شناسایی سدیم ۵- سولفوسالیسیل آلدهید
۶۱	..... ۳-۳- تهیه و شناسایی سالن و سولفوسالن
۶۵	..... ۵-۳- بررسی طیف جذبی تبدیل فوریه زیر قرمز $MgAl-LDH$ و کاتالیزگر $Na_2[MoO_2(SulfoSalen)]$
۶۸	..... ۶-۳- بررسی آنالیز ICP:
۷۰	..... ۷-۳- بررسی الگوی پراش پرتو X- هیدروکسید دوتایی $MgAl-NO_3$
۷۱	..... ۸-۳- بررسی آنالیز پراش پرتوی X- برای سیستم $MoO_2(SulfoSalen)-LDH$
۷۲	..... ۹-۳- بررسی فعالیت کاتالیزی در اپوکسایش اولفین ها
۷۴	..... ۱۰-۳- نتیجه گیری کلی
۷۶	..... منابع

## فهرست جدول‌ها و شکل‌ها:

- شکل ۱-۱. انواع پارامترهای مؤثر در تنوع رس‌های آنیونی شبه بروسیت ..... ۲
- شکل ۱-۲. ساختار شبه هیدرو تالسیت ..... ۶
- جدول ۱-۱. شعاع یونی برخی از کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی ..... ۹
- جدول ۱-۲. مقادیر بهینه X در فرمول شیمیایی کلی برای بدست آوردن رس‌های آنیونی خالص ..... ۱۰
- شکل ۱-۳. عوامل مؤثر بر تهیه مواد HT ..... ۱۳
- شکل ۱-۴. مکانیسم احتمالی برای ایزومری شدن نوری برگشت پذیر بین  $Sp-SO_3^-$  و MC در فضای بین لایه‌ای Mg/Al- LDH ..... ۲۰
- شکل ۱-۵. فرایند جانشینی PGA در LDH موازی شده با گلوتامات و تهیه باز شیف از آمین آنزیم ..... ۲۳
- شکل ۱-۶. ساختار بلوری کمپلکس مس - سالن دی کاتیون ..... ۲۷
- شکل ۱-۷. کمپلکس سالنوفس  $Ti^{+4} - RH^+$  ..... ۲۸
- شکل ۱-۸. چهار مدل کئوردیناسیون متداول کمپلکس‌های سالن (a) مربع مسطح (b) هرم مربع القاعده (c) هشت وجهی (d) دو هرمی پنج ضلعی (لیگاند باردار یا خنثی -L) ..... ۲۹
- شکل ۱-۹. ساختار بلوری کمپلکس اربوم هشت کئوردینه ..... ۳۰
- طرح (۱-۱) روش سنتز لیگاند سالن ..... ۳۱
- طرح (۲-۱) دو راه برای سنتز کمپلکس‌های سولفوسالن ..... ۳۳
- شکل ۱-۱۰. ساختار عمومی (۱) کمپلکس پورفیرین کایرال و (۲) کمپلکس‌های سالن کایرال ..... ۳۶

- شکل ۱-۱۱. اپوکسایش نامتقارن آلکنها بوسیله کمپلکس‌های فلزات واسطه..... ۳۸.....
- شکل ۱-۱۲. حالت حدواسط برای انتقال اتم اکسیژن..... ۳۹.....
- شکل ۱-۱۳. نمایش اوربیتالهای درگیر در حالت گذار انتقال اکسیژن به الفین..... ۴۰.....
- شکل ۱-۱۴. کمپلکسهای مولیبدن شرکت کننده در واکنش اپوکسایش، (a) - کمپلکس میمون و (b) - کمپلکس شلدون..... ۴۱.....
- شکل ۱-۱۵. مکانیسم پذیرفته شده برای اپوکسایش الفین‌ها توسط مولیبدن و اکسنده‌های هیدروپراکسید..... ۴۳.....
- شکل ۱-۱۶. مکانیسم نامساعد اپوکسایش الفینها از طریق تشکیل حدواسط متال دی‌اکسولان..... ۴۴.....
- شکل ۱-۱۷. مکانیسم نامساعد اپوکسایش الفین‌ها توسط کاتالیزور مولیبدن و اکسنده هیدروژن پراکسید..... ۴۶.....
- شکل ۱-۱۸. مکانیسم پذیرفته شده برای اپوکسایش الفین‌ها توسط کاتالیزور مولیبدن و اکسنده هیدروژن پراکسید..... ۴۶.....
- شکل ۱-۱۹. ساختارهای غیر مسطح (اسپیرو) کمپلکسهای مولیبدن: a - افزایش، b - حمله با اتم جلویی (مساعد) ، c - حمله با اتم عقبی (نامساعد)..... ۴۷.....
- شکل ۲-۱. واکنش تهیه سدیم-۵-سولفوسالیسیل آلدهید..... ۵۲.....
- شکل ۲-۲. فرایند تهیه سولفوسالین..... ۵۳.....
- شکل ۲-۳. واکنش تهیه کمپلکس  $Na_2[MoO_2(SulfoSalen)]$ ..... ۵۴.....
- شکل ۲-۴. تبادل آنیونی کمپلکس با آنیون‌های نیترات..... ۵۶.....
- شکل ۳-۱. طیف FT-IR ۵-سولفوسالیسیل آلدهید..... ۶۰.....
- شکل ۳-۲. طیف H-NMR ترکیب ۵-سولفوسالیسیل آلدهید..... ۶۱.....



- شکل ۳-۳. طیف FT-IR لیگاند سالن..... ۶۲
- شکل ۳-۴. طیف FT-IR لیگاند سولفوسالن..... ۶۳
- شکل ۳-۵. طیف FT-IR کمپلکس  $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{SulfoSalen})]$ ..... ۶۴
- شکل ۳-۶. طیف جذبی FT-IR مربوط به  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3-\text{LDH}$ ..... ۶۶
- شکل ۳-۷. طیف جذبی FT-IR مربوط به  $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{SulfoSalen})]-\text{Mg}/\text{Al}-\text{LDH}$ ..... ۶۷
- شکل ۳-۸. تفاضل طیف‌های جذبی FT-IR بستر و کمپلکس جانشین شده در بستر..... ۶۷
- جدول ۳-۱. غلظت فلزات موجود در کاتالیزگر  $\text{MoO}_2(\text{SulfoSalen})-\text{LDH}$ ..... ۶۸
- شکل ۳-۹. الگوی پراش پرتوی X- برای  $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3-\text{LDH}$ ..... ۷۱
- شکل ۳-۱۰. الگوی پراش پرتوی X- مربوط به  $\text{MoO}_2(\text{SulfoSalen})-\text{LDH}$ ..... ۷۲
- نمودار ۳-۱. روند پیشرفت فرایند اپوکسایش توسط کاتالیزگر  $\text{MoO}_2(\text{SulfoSalen})-\text{LDH}$ ..... ۷۲
- نمودار ۳-۲. مقایسه روند پیشرفت واکنش اپوکسایش در استفاده از کاتالیزگر  $\text{MoO}_2(\text{SulfoSalen})-\text{LDH}$  در مرحله اول و پس از بازیابی دوباره (چرخه دوم کاتالیزی)..... ۷۳

فصل اول

پیشگفتار

۱-۱- مقدمه:

جانشینی در مواد جامد لایه‌ای پدیده‌ای بسیار قدمت‌دار است. اولین مثال آن به دوهزار سال پیش باز می‌گردد که مربوط به جانشینی در کائولینیت<sup>۱</sup> (نوعی رس آلومینیومی) بود و گذشته مرموز و سری در تولید ظروف چینی با کیفیت بالا را بیان می‌کرد. در عصر حاضر نیز مقالات علمی بسیاری در زمینه شیمی جانشینی در رس<sup>۲</sup>ها، گرافیت و دیگر مواد منتشر شده است.

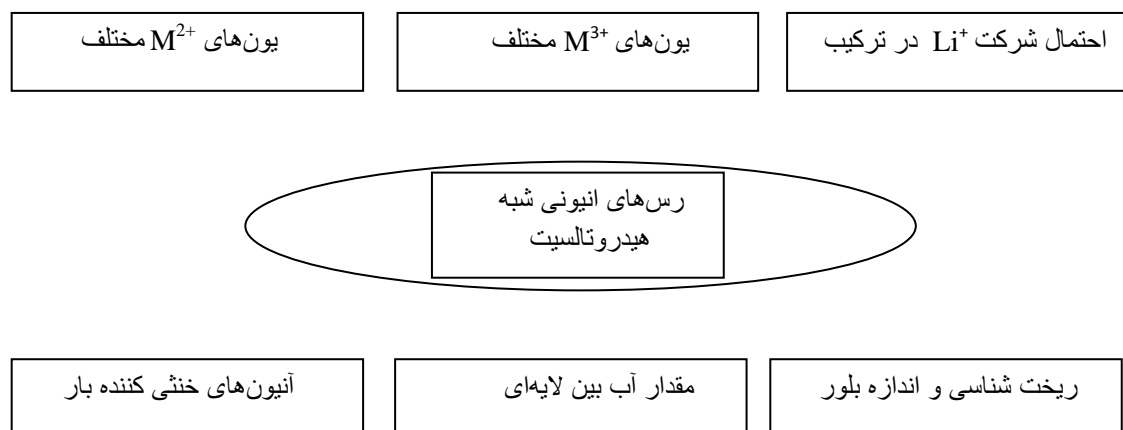
رس‌های آنیونی (مخلوط طبیعی یا سنتزی هیدروکسیدهای دارای فضای بین لایه‌ای با قابلیت تبادل آنیونی) کمتر در طبیعت پراکنده شده‌اند، اما تهیه آن‌ها در آزمایشگاه نسبتاً ارزان است. رس‌های آنیونی کاربردهای صنعتی زیادی دارند و حتی ممکن است در کاربردهای جدیدتر و غیرقابل انتظار نیز به کار گرفته شوند و کامل کننده رس‌های کاتیونی باشند. برجسته‌ترین خواص آن‌ها توزیع یکنواخت کاتیون‌ها، توانایی تبادل آنیون در رسوب رسی و مقاومت در برابر تخریب دمایی است که امکان شکل‌گیری مخلوط اکسیدهای پایدار با مساحت سطح بالا و اندازه بلوری کوچک را می‌دهد، می‌باشد.

گستره‌ی وسیعی از تنوع در تهیه (شکل ۱-۱) و نوع لایه‌ها و یا مواد بین لایه‌ای توانایی ساخت مواد جدید با فناوری بالا و خواص ویژه را فراهم می‌سازد. کنترل ناحیه لایه‌ای بسیار مورد توجه است چرا که مواد جامد دارای مساحت سطح بالا، طراحی فضای داخلی و چند کاربردی کردن آن را فراهم می‌کند [۱].

---

<sup>1</sup> kaolinite

<sup>2</sup> clay



شکل ۱-۱. انواع پارامترهای مؤثر در تنوع رس‌های آنیونی شبه بروسیت

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی<sup>۱</sup> (LDHs) موادی هستند که ساختار آن‌ها بر مبنای ساختار شبه بروسیت<sup>۲</sup>  $Mg(OH)_2$  لایه‌ای است و در آن‌ها برخی از یون‌های منیزیم با کاتیون‌های سه ظرفیتی دیگری جایگزین شده‌اند که در نتیجه صفحاتی با بار مثبت شکل می‌گیرد. این بار مثبت به وسیله آنیون‌هایی در بین لایه‌ها خنثی می‌شود. نوع کاتیون‌ها و آنیون‌ها می‌تواند متفاوت باشد که در نتیجه آن طیف وسیعی از ترکیبات هم ساختار حاصل می‌شود. الگوی ترکیبی این دسته از مواد یک کانی طبیعی به نام هیدروتالسیت<sup>۳</sup> می‌باشد [۲].

هیدروتالسیت (یک هیدروکسی کربنات منیزیم-آلمینیم) در حدود ۱۸۴۲ در سوئد کشف شد؛ نام آن از این واقعیت که این ماده می‌تواند به آسانی به پودرهای سفید کوچک خرد می‌شود (همانند خرد شدن تالک  $Mg(OH)_2$  گرفته شده است. در همان زمان هیدروکسی کربنات آهن-منیزیم (پیروریت<sup>۴</sup>) کشف شد. منز<sup>۵</sup>

<sup>1</sup> Layered Double Hydroxides

<sup>2</sup> Brucite

<sup>3</sup> Hydrotalcite

<sup>4</sup> Pyroaurite

<sup>5</sup> Manasse

اولین کسی بود که فرمول دقیقی برای هیدروتالسیت ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) و برخی دیگر از ترکیبات هم ریخت ارائه کرد. منزه مشخص کرد که کربنات پایدارترین آنیون بین لایه‌ها است و یون ویژه برای این ساختارها محسوب می‌شود [۳]. آمینوف<sup>۱</sup> و بروم<sup>۲</sup> با استفاده از پراش پرتوی ایکس (XRD) وجود دو نوع ساختار هیدروتالسیت (به ترتیب با تقارن رمبوهدرال و شش گوشه‌ای) را مشخص نمود [۴]. اما تنها در سال ۱۹۴۱ بود که فراندل<sup>۳</sup> ارتباط بین چندین کانی با ساختار حقیقی آن‌ها را تعیین کرد [۵].

با این وجود در اوایل دهه‌ی ۴۰ میلادی فیتنچت<sup>۴</sup> تعداد وسیعی از ترکیبات شبه هیدروتالسیت را که به آن‌ها ساختارهای دو ورقه‌ای اطلاق می‌شد، تهیه کرد و آن‌ها را ساختارهایی با لایه‌های هیدروکسید دربر گیرنده مشخص کرد [۶،۷]. این فرضیه تا اواخر دهه ۶۰ میلادی با بررسی تک بلور XRD که نشان داد تمام کاتیون‌ها در یک لایه مشابه قرار گرفته‌اند در حالی که آنیون‌ها و ملکول‌های آب در ناحیه بین لایه‌ای قرار دارند، همچنان برقرار بود [۸،۹]. با این وجود، عبارت‌های ترکیبات فیتنچت و هیدروکسیدهای مخلوط همچنان استفاده می‌شود در حالی که هیدروتالسیت به عنوان اسم مرجع احتمالاً به خاطر ویژگی‌های گسترده که از هیدروتالسیت‌ها در مقایسه با دیگر ترکیبات حاصل می‌شود، گسترش یافته است [۱].

رس‌های آنیونی برای مدت زمان طولانی موضوع مطالعات کانی‌شناسی بوده‌اند. و تنها بعد از سال ۱۹۷۰ در نشریات بسته و آزاد به کاربرد صنعتی آن‌ها اشاره شد [۱۰].

<sup>1</sup> Aminoff

<sup>2</sup> Brome

<sup>3</sup> Frondel

<sup>4</sup> Feitknecht

## ۱-۲-اصطلاحات:

اسم‌های فراوانی بسته به ترکیب و ماهیت یا شکل ساختاری استفاده شده است. اما دریتس<sup>۱</sup> و همکاران یک نامگذاری سیستماتیک به منظور محدود کردن تعداد اسم‌های معدنی را ارائه کردند [۱۱]. رس‌های آنیونی شبه هیدروتالسیت ممکن است بر اساس ترکیب آن‌ها تعریف شوند، یعنی

$$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{y+} \left[ A_{\frac{n}{n}}^{n-} \right] \cdot mH_2O$$

وارد کردن فازهای هیدروتالسیت دربر گیرنده لیتیم در گزارش فرمول کلی و برای توضیح ترکیب شیمیایی فرمول کلی به صورت  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{b+} \left[ A_{\frac{n}{n}}^{n-} \right] \cdot mH_2O$  گزارش می‌شود که در آن  $b=x$  است هرگاه  $Z=2$  و نیز  $b=2x-1$  است اگر  $Z=1$  باشد. بس<sup>۲</sup> و همکاران توجهات را به شکل‌های کلی فرمول این مواد معطوف کردند یعنی  $\{ m_x''[M^{2+} - M^{3+} - A]_{ss}^d \}$ ، جایی که  $M^{2+}$  و  $M^{3+}$  یون‌های دو و سه ظرفیتی،  $x$  نسبت یون سه ظرفیتی،  $m''$  آب کلی (که به راحتی تعیین می‌شود)،  $d$  فضای بین لایه‌ای،  $ss$  توالی توده‌ای است.

<sup>1</sup> Drits

<sup>2</sup> Bess

## ۱-۳-رس های آنیونی:

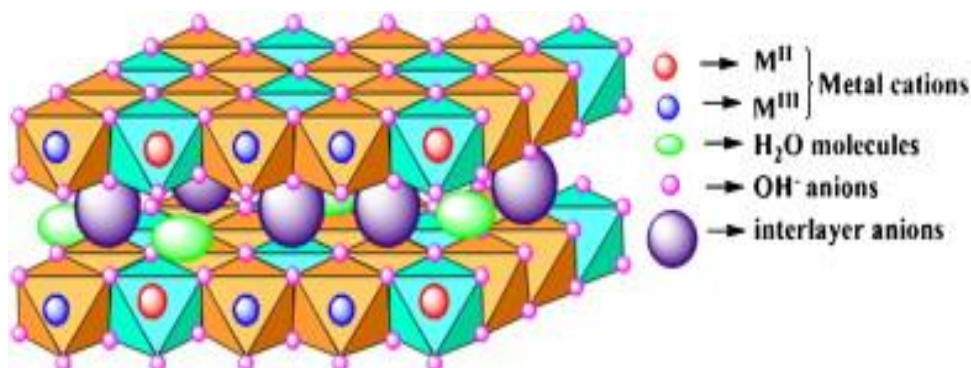
### ۱-۳-۱-ساختار:

ترکیبات هیدروتالسیت (HT) از نظر ساختاری شبیه بروسیت ( $Mg(OH)_2$ ) هستند. این ترکیبات در شبکه‌های لایه‌ای بلوری که در نتیجه حضور یک بار مثبت نسبتا کوچک کاتیونی در تقارن تقریبا غیرکروی و آنیون‌های بسیارقطبی شونده  $OH^-$  می‌باشد، شکل می‌گیرند. هر یون  $Mg^{2+}$  به صورت هشت وجهی که با شش آنیون  $OH^-$  احاطه شده است با اشتراک لبه‌های هشت وجهی صفحات نامتناهی و نامحدودی را شکل می‌دهد [۱۶]. هر صفحه بر روی صفحه دیگر قرار می‌گیرد و صفحات به وسیله پیوندهای ضعیف هیدروژنی کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. درواقع طول پیوندهای نسبتا بلند O-O و بزرگی اعداد موج ارتعاش کششی O-H کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. درواقع طول پیوندهای نسبتا بلند O-O و بزرگی اعداد موج ارتعاش کششی O-H نشان می‌دهد که پیوند هیدروژنی به میزانی قابل محسوسی وجود ندارد. اگربرخی از یون‌های  $Mg^{2+}$  با کاتیون‌هایی با بار بیشتر اما هم‌اندازه از نظر قطر (مانند  $Al^{3+}$  در هیدروتالسیت و  $Fe^{3+}$  در پیروریت و  $Cr^{3+}$  در استیجیت<sup>۱</sup>) جایگزین شود، لایه‌ها و ورقه‌های شبه بروسیت دارای بار مثبت می‌شوند و بار کلی توسط جاگذاری آنیون‌ها در بین نواحی بین لایه‌ای که شامل آب نیز می‌باشد خنثی می‌شود (شکل ۱-۲). ساختار HT می‌تواند مطابق انواع مختلف نسبت  $M^{2+}/M^{3+}$  و ماهیت کاتیون و همچنین انواع مختلف آنیون باشد. اما تنها تعداد کمی از این ساختارها در طبیعت یافت می‌شوند و آنیون ترجیح داده شده آنها کربنات است.

<sup>1</sup> Stichtite

ورقه‌های  $\text{OH}^-$  می‌تواند به صورت رمبوهدرال و شش گوشه‌ای توالی توده‌ای داشته باشند و این ساختارها

تنها به وسیله آنالیز XRD شناسایی می‌شود.



شکل ۱-۲. ساختار شبه هیدرو تالکیت

هشت وجهی در راستای محور انباشتگی فشرده شده است، به همین دلیل شکل هندسی منطقه ای فلز به

جای  $\text{O}_h$  به صورت  $D_{3d}$  می‌باشد. این حالت به علت افزایش فاصله O-O و Mg-Mg که موازی با

راستای لایه‌اند از  $0.2973 \text{ nm}$  ( $\text{O}_h$  ایده آل) به  $0.3142 \text{ nm}$  (فاصله تجربی) و کاهش ضخامت لایه

ها از  $0.2427 \text{ nm}$  به  $0.2112 \text{ nm}$  و با تغییر زاویه O-M-O به  $96/7^\circ$  و  $83/3^\circ$  به جای زاویه  $90^\circ$

است. این تغییر ساختاری از دیدگاه اوربیتال ملکولی نیز بحث شده است [۱۸] و ضرایب تغییر شکل های

متفاوتی برای تمامی هیدروکسید های شبه بروسیت گزارش شده است که براساس ارتباط بین پارامتر های

سلول واحد و فاصله M-O میباشد. تغییر شکل لایه های بروسیت از تقارن شش وجهی تغییر نمی کند

( $a_0 = 0.3142 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.4766 \text{ nm}$  و  $c_0 = 0.120^\circ$ ) و گروه فضایی  $P_{3m1}$  می باشد. توجه شود

که مقدار  $a_0$  معادل نزدیک ترین فاصله Mg-Mg مجاور و موازی با صفحه است.



ساختار اصلی LDH ها می تواند از جانشینی کسری از یون های دو ظرفیتی در ساختار شبکه بروکسیت به وسیله کاتیون های سه ظرفیتی تشکیل شود و بار مثبت ناشی از آن که به وسیله جانشینی آنیون ها ( معمولاً همراه با آب ) بین لایه ها خنثی می شود .

مطالعات تجربی بسیاری جهت تلاش برای تعیین مرزبندی یون های فلزی که می توانند LDH ها را شکل دهند انجام گرفته است . به عنوان مثال نقش شعاع مطلق یونی و تفاوت در شعاع یونی  $M^{2+}$  و  $M^{3+}$  و  $M^{3+}$  [ ۱۹ ] و نیز مقدار حلالیت محصول  $M(OH)_2$  و  $M(CO)_3$  [ ۲۰ ] در مقالات مورد قبول واقع شده است. مقالات اولیه غالباً بر این اساس بوده اند که  $Cu^{2+}$  که همواره مورد مناسبی برای انحراف یان – تدر بوده است زمانی که با کاتیون های دیگر ترکیب نشود نمی تواند در LDH به کار گرفته شود اما مثال های بعدی LDH های شامل یون  $Cu^{2+}$  با فرمول  $Cl_{0.31}.0.6H_2O$  [  $Cu_{0.69}Cr_{0.31}(OH)_2$  ] به خوبی شناسایی شده است . گرچه در برخی از مقالات وجود انحراف یان تدر را نشان می دهند . اما اخیراً مطالعات ترمودینامیکی زیادی بر روی فاکتورهای مؤثر در شکل گیری LDH ها گزارش شده است . آنتالپی تشکیل از عناصر یک سری از LDH های Mg-Al با مقادیر مختلف نسبت Mg/Al در مقایسه با مخلوط  $Mg(OH)_2$  و  $Mg(OH)$  و  $Al(OH)_3$  و  $MgCO_3$  و آب اندازه گرفته شده و نشان داده شده که پایداری LDH ها  $mol^{-1}$  / ۱۰-۲۰ KJ می باشد اما هیچ ارتباطی به نسبت Mg/Al ندارد [ ۲۱ ] .

براترمن<sup>۱</sup> و همکاران [ ۲۲ ] پایداری LDH های از نوع  $[ M_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2 ] Cl_x .nH_2O$  را نسبت به هیدروکسید – هیدروکسید آب دار فلزات مربوطه را در مورد مطالعه قرار دادند . پایداری LDH ها به

<sup>۱</sup> Braterman

ترتیب  $Zn < Ni \cong Co < Mn < Mg$  برای  $M^{2+}$  و  $Al < Fe$  برای  $M^{3+}$  مشخص شد. منحنی تیتراسیون pH برای واکنش NaOH با مخلوط کلرید نمک های فلزی نشان می دهد که در pH های پایین اکسید فلزات یا اکسید آب دار آن ها شکل می گیرد و در pH های بالاتر مخلوط یون  $M^{2+}$  و LDH تهیه می شود. محاسبات بر اساس مبانی ابتدایی دینامیک ملکولی نشان می دهد که LDH های  $Mg_nAl$  با  $n=3$  ( $x = 0/25$ ) بیشترین پایداری را دارند و در واقع بسیاری از کانی های شامل هیدروتالسیت ها به خودی خود این استوکیومتری را دارند [۲۳]. گزارش شده است که برخی از LDH ها (با آنیون بنزوات و یا ترفتالات) از محلول های شامل نسبت  $Mg/Al = 2$  به LDH هایی با همان ترکیب هنگامی که دردمای متوسط سنتز شوند منتج میشود [۲۴]. ترکیباتی با نسبت اخیر معرفی شده است که از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب تر هستند.

### ۱-۳-۲- ترکیبات:

طیف وسیعی از ترکیبات رس های آنیونی را می توان تهیه کرد. به عنوان مثال حتی ترکیبات  $[Li^+ - Al^{3+}]$  و  $[Co^{2+} - Ti^{4+}]$  در مقالات گزارش شده اند [۱۲، ۱۳]. یون های  $M^{2+}$  و  $M^{3+}$  دارای شعاع آنیونی هستند که تفاوت چندانی با  $Mg^{2+}$  ندارند (جدول ۱-۱) و می توانند در سایت های هشت وجهی آرایش تنگچین گروه های  $OH^-$  برای ساخت لایه های شبه بروسیت ترکیبات HT قرار گیرنده اند. به عبارت دیگر کاتیون های بسیار کوچک نظیر  $Be^{2+}$  و بسیار بزرگ نظیر  $Ca^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  ترکیبات دیگری را به وجود می آورند [۳۱، ۳۰، ۶]. حتی استفاده از این یون ها در مقدار بسیار کم هم به صورت طبیعی و هم به شکل سنتزی می تواند ترکیبات HT را شکل دهد که گزارش هایی از آنها منتشر شده است [۲۷، ۲۵، ۱۱].

جدول ۱-۱. شعاع یونی برخی از کاتیون های دو و سه ظرفیتی

شعاع		شعاع	
Mg <sup>2+</sup>	(nm)	Mg <sup>3+</sup>	(nm)
Be	۰/۰۳۰	Al	۰/۰۵۰
Mg	۰/۰۶۵	Ga	۰/۰۶۲
Cu	۰/۰۶۹	Ni	۰/۰۶۲
Ni	۰/۰۷۲	Co	۰/۰۶۳
Co	۰/۰۷۴	Fe	۰/۰۶۴
Zn	۰/۰۷۴	Mn	۰/۰۶۶
Fe	۰/۰۷۶	Cr	۰/۰۶۹
Mn	۰/۰۸۰	V	۰/۰۷۴
Cd	۰/۰۹۷	Ti	۰/۰۷۶
Ca	۰/۰۹۸	In	۰/۰۸۱

مطابق آنچه که بریندلی<sup>۱</sup> و کیکاوا<sup>۲</sup> در بررسی فرمول کلی و نسبت‌های ترکیبات HT بیان کردند مقادیر بزرگتر از ۰/۳۴ برای X منجر به افزایش تعداد آلومینیوم‌های مجاور در ساختار هشت وجهی می‌شود که در نهایت ممکن است به صورت  $Al(OH)_3$  رسوب کند. همچنین مقادیر بسیار کم آن باعث افزایشی غلظت و درصد Mg شده که ممکن است سنتز HT با رسوب  $Mg(OH)_2$  همراه شود. در جدول ۱-۲ مقادیر بهینه شده X جهت ساخت ترکیبات HT خالص آورده شده است.

جدول ۱-۲. مقادیر بهینه X در فرمول شیمیایی کلی برای بدست آوردن رس‌های آنیونی خالص

مرجع	X	رس آنیونی HT
۳۴	۰/۲۵-۰/۴۴	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-OH^-]$
۳۳	۰/۲۳-۰/۳۳	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-OH^-]$
۴۰	۰/۲۰-۰/۳۳	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO^-]$
۱۰	۰/۱۰-۰/۳۴	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}]$
۲۰	۰/۱۷-۰/۳۳	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}]$
۴۱	۰/۲۰-۰/۳۴	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}]$
۴۲	۰/۱۵-۰/۳۳	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}]$
۳۷	۰/۲۵-۰/۵۰	$[Mg^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}]$

<sup>۱</sup> Brindley

<sup>۲</sup> Kikkawa