

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه حکیم سبزواری

دانشگاه حکیم سبزواری

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

بررسی واکنش هتروپلی آنیونهای ولز- داوسون به فرمول عمومی
با لیگاند آلی پیرازین-۲و۳- دی $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ ($M=W, Mo$)
کربوکسیلیک اسید

استاد راهنما:

آقای دکتر فرخزاد محمدی زنوز

استاد مشاور:

آقای دکتر اسماعیل رضایی سرشت

نگارش:

اعظم دشتبان

بهمن ۱۳۹۱



شماره :

بسمه تعالی

تاریخ :

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد/دکتری

با تلاوت آیاتی چند از کلام ... مجید جلسه دفاع از پایان نامه خانم اعظم دشتبان دانشجوی رشته شیمی (گرایش معدنی) با عنوان بررسی هتروپلی آنیونهای ولز- داسون به فرمول عمومی $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ ($M=W, Mo$) با لیگاند آلی پیرازین-۲ و ۳- دی کربوکسیلیک اسید در ساعت ۱۲ روز یکشنبه مورخ ۹۱/۱۱/۸ در محل دانشکده علوم پایه تشکیل گردید .

پس از استماع گزارش ارائه شده توسط دانشجو و استاد راهنما هیات داوران و حاضران سئوالاتی را مطرح و خانم اعظم دشتبان به دفاع از موضوع پرداخت و به سئوالات آنها پاسخ گفت .

سپس پایان نامه توسط هیات داوران مورد ارزشیابی قرار گرفت و نمره ۱۹/۵ برابر درجه عالی برای آن تعیین گردید.

به این ترتیب ضمن تصویب پایان نامه مزبور از این تاریخ خانم اعظم دشتبان بعنوان کارشناس ارشد در رشته شیمی معدنی شناخته می شود .

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت	امضا
۱	دکتر فرخزاد محمدی زنوز	استاد راهنما	
۲	دکتر اسماعیل رضایی سرشت	استاد مشاور	
۳	دکتر رضا طیبی	استاد داور	
۴	دکتر بهروز ملکی	نماینده تحصیلات تکمیلی	

نام و نام خانوادگی و امضای مدیر گروه

اسماعیل رضایی سرشت

رونوشت

- ۱- معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه جهت اطلاع
- ۲- معاونت پژوهشی دانشگاه جهت اطلاع
- ۳- آموزش دانشکده علوم پایه جهت درج در پرونده دانشجو
- ۴- دانشجو



سوگند نامه دانش آموختگان دانشگاه حکیم سبزواری

به نام خداوند جان و خرد کزین برتر اندیشه بر نگذرد

اینک که به خواست آفریدگار پاک ، کوشش خویش و بهره گیری از دانش استادان و سرمایه‌های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه ای از دانش و خرد گرد آورده‌ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می کنم که در به کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می گیرم که از همه دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی بهتر برای زیستن، دریغ نورزم. پیمان می بندم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و هموعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می خورم که در به کارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آیین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به ویژه دین مبین اسلام، مبادت دارد دست نیازم. همچنین در سایه اصول جهان شمول انسانی و اسلامی، پیمان می بندم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجدان بیدار خویش و ملت سرافراز ، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

نام و نام خانوادگی وامضای دانشجو

تقدیم بہ مہربان ترین بانوی کیتی و برگزیدہ ترین فرشتہ ہستی

حضرت فاطمہ زہرا (س)

دختر نبی بہتای بہترین نبی

بہسبب صورت یکانہ ترین ولی

و مادر نیلوفر یازدہ ستارہ آسمانی

تقدیر و شکر

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش را نمودار شد و به ہم نشینی رحوان علم و دانش مستخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیگان ساخت.

از پدر و مادرم این دو فرشته نازنینی که با لاسی مهربانی شان را همواره بر من گسترانیده و همیشه پناہگاہم بوده و صبورانه کم و کاستی مرا نادیده گرفته اند و دعایشان را همواره بدرقه راہم نموده اند نیابت سپاس را دارم. تمام تجربه های زیبای زندگیم مدیون حضور سبز آسمانست که وجودشان برایم ہم مہرست هر چند نمی توانم حتی ذہای از گستره لطف این دو وجود کرمان بخش را بیان نمایم.

از جناب آقای دکتر فرزاد محمدی زوز استاد فرہ نخبه و مہربانیکہ با صبر ستوفی، حوصله فراوان و خلق نیکو، خالصانه در بہ شمر رسیدن این پایان نامہ زحمت راہنمایی را عمدہ و ارشدہ سپاسگزارم.

از استاد عالیقدر و محترم جناب آقای دکتر اسماعیل رضایی سرشت که زحمت مشاوره این پروژه را بر عمدہ داشتند شکر و سپاسگزارم.

از استاد گرانقدر و بزرگوار جناب آقای دکتر رضاشاهی که زحمت داوری این پایان نامہ را تحمل شدند قدر دانی نموده و سپاسگزارم.

از برادرانم و خواهرم که همواره امید بخش و راہنمایم بوده و از ہمسرم، بہ پاس تلاش بیش سپاسگزارم.

از تمام دوستانم بہ ویژه دوست عزیزم خانم کلینہ عباسپور کہ با شکیانی و بدون دریغ زحمت تیار این پایان نامہ را بر عمدہ گرفتند شکر می کنم.



دانشگاه حکیم سبزواری

فرم چکیده‌ی پایان‌نامه‌ی دوره‌ی تحصیلات تکمیلی دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

نام خانوادگی دانشجو: دشتبان	نام: اعظم	ش دانشجویی: ۸۹۲۳۹۴۱۰۲۲
استاد راهنما: فرخزاد محمدی زنوز	استاد مشاور: اسماعیل رضایی سرشت	
دانشکده: علوم پایه	رشته: شیمی	گرایش: معدنی
مقطع: کارشناسی ارشد	تاریخ دفاع: ۱۳۹۱/۱۱/۸	تعداد صفحات: ۱۱۶
عنوان پایان‌نامه: بررسی واکنش هتروپلی آنیونهای ولز- داسون به فرمول عمومی $[P_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ (M= W, Mo) با لیگاند آلی پیرازین-۳و۲- دی کربوکسیلیک اسید		
کلیدواژه‌ها: هتروپلی آنیون، پیرازین-۳و۲- دی کربوکسیلیک اسید، پلی اکسومتالات، ترکیب هیبریدی.		
چکیده: در این پایان‌نامه واکنش میان پلی اکسومتالات با ساختار داسون به صورت $[P_2W_{18}O_{62}]$ و $[P_2Mo_{18}O_{62}]$ با لیگاند آلی پیرازین-۳و۲- دی کربوکسیلیک اسید در محیط آبی مورد بررسی واقع شد. سپس واکنش این ساختارهای داسون با لیگاند آلی مورد نظر در حضور فلزات Zn و Cu, Cd در شرایط مختلف سنتزی مانند هیدروترمال، رفلاکس و معمولی بررسی شد. ترکیبات حاصل با روش‌های طیف‌سنجی IR، $^1H NMR$ ، $^{31}P NMR$ ، آنالیز عنصری CHN و ولتامتری چرخه‌ای (CV) مورد مطالعه قرار گرفت. جابه‌جا شدن و تغییر پهنای پیک‌ها در طیف‌سنجی IR و جابه‌جایی شیمیایی در طیف‌سنجی $^1H NMR$ و $^{31}P NMR$ واکنش میان لیگاند آلی و پلی اکسومتالات را نشان می‌دهد. آنالیز عنصری CHN فرمول ترکیب حاصل را مشخص می‌کند. اطلاعات ناشی از پلاروگرافی در گونه ابتدایی و ترکیب حاصل متفاوت است که این نتایج سنتز ترکیب هیبریدی را تأیید می‌کند.		
امضای استاد راهنما فرخزاد محمدی زنوز		

فهرست مطالب

صفحه	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ پلی اکسو متالات ها
۲	۱-۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱-۱ تاریخچه پلی اکسو متالات ها
۴	۳-۱-۱ خصوصیات ساختار پلی اکسو متالات ها
۶	۴-۱-۱ ایزو پلی آنیون ها
۸	۵-۱-۱ هتروپلی آنیون ها
۱۱	۱-۵-۱-۱ ساختار هترو پلی آنیون کگین
۱۴	۲-۵-۱-۱ ساختار هترو پلی آنیون ولز- داوسون
۱۶	۳-۵-۱-۱ ساختار هترو پلی آنیون پرایسلر
۱۷	۴-۵-۱-۱ ساختار هترو پلی آنیون آندرسون- ایوانس
۱۸	۵-۵-۱-۱ ساختار هترو پلی آنیون دکستر- سیلورتن
۱۹	۶-۵-۱-۱ ساختار هترو پلی آنیون استراند برگ
۱۹	۶-۱-۱ تأثیر افزایش pH در ایجاد هترو پلی آنیون های حفره دار
۲۱	۷-۱-۱ کاربردهای پلی اکسو متالات ها
۲۲	۸-۱-۱ کاربردهای هتروپلی آنیون نوع داوسون
۲۲	۱-۸-۱-۱ فعالیت الکترو شیمی ترکیبات ولز- داوسون
۲۳	۲-۸-۱-۱ فعالیت فتوشیمیایی ترکیبات ولز- داوسون
	۳-۸-۱-۱ کاربرد ترکیبات ولز- داوسون در واکنشهای اکسیداسیون فاز-گاز
۲۳	هتروژن
۲۴	۹-۱-۱ خصوصیات پلی اکسو متالات ها
۲۷	۲-۱ هیبرید های آلی- معدنی
۲۷	۱-۲-۱ مقدمه

- ۲۸ انواع هیبریدهای آلی- معدنی
- ۲۹ روش های سنتز هیبرید های آلی - معدنی پلی اکسو متالات ها
- ۲۹ روش ها و فرآیند های معمولی و عادی
- ۳۰ واکنش های هیدرو ترمال
- ۳۱ سنتز در فاز جامد در حداقل گرما
- ۳۱ طبقه بندی هیبرید های آلی معدنی بر اساس نقش لیگاند حاضر در ترکیب
- ۳۱ لیگاند های آلی با نقش کاتیون خنثی کننده بار
- ۳۲ لیگاند های آلی برقرار کننده پیوند مستقیم با پلی اکسو متالات
- ۳-۴-۲-۱ لیگاند های آلی برقرار کننده پیوند از طریق هترو اتم خود با پلی اکسو متالات
- ۳۴ پلی اکسو متالات
- ۳۵ معرفی لیگاند آلی پیرازین-۲و۳- دی کربوکسیلیک اسید (H_2pzdc)

فصل دوم: بخش تجربی

- ۴۰ مشخصات دستگاه های مورد استفاده
- ۴۰ ۱-۱-۲ دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (IR)
- ۴۰ ۲-۱-۲ دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)
- ۴۰ ۳-۱-۲ دستگاه ولتامتری چرخه ای (CV)
- ۴۱ ۴-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری (CHN)
- ۴۱ ۲-۲ آزمایشات تجربی و تهیه مواد اولیه
- ۴۱ ۱-۲-۲ روش تهیه ترکیب $\alpha, -K_6P_2W_{18}O_{62}$
- ۴۲ ۲-۲-۲ مراحل تهیه $\alpha-H_6P_2W_{18}O_{62}$
- ۴۲ ۱-۲-۲-۲ آماده سازی ستون رزین مبادله کننده ی کاتیونی با H^+
- ۴۳ ۲-۲-۲-۲ تهیه ی اسید $\alpha-H_6P_2W_{18}O_{62}$ از $\alpha-K_6P_2W_{18}O_{62}$
- ۴۳ ۳-۲-۲ تهیه ی $H_6P_2M_{18}O_{62}$ از $K_6P_2M_{18}O_{62}$

- ۳-۲ تهیه ترکیبات جدید ۴۳
- ۱-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک اسید
در شرایط هیدروترمال ۴۳
- ۲-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک اسید
(H_2pzdc) در حضور نیتрат کادمیم دوآبه ($Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) ۴۴
- ۱-۲-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید در حضور نیترات کادمیم دوآبه در شرایط هیدروترمال ۴۴
- ۲-۲-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید در حضور نیترات کادمیم دوآبه در شرایط رفلاکس ۴۵
- ۳-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک اسید
(H_2pzdc) در حضور کلرید مس دوآبه ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) ۴۵
- ۱-۳-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید در حضور کلرید مس دوآبه در شرایط هیدروترمال ۴۵
- ۲-۳-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید در حضور کلرید مس دوآبه در شرایط معمولی ۴۶
- ۳-۳-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید در حضور کلرید مس دوآبه در شرایط رفلاکس ۴۶
- ۴-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک اسید
(H_2pzdc) در حضور نیترات روی دوآبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) ۴۶
- ۱-۴-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید در حضور نیترات روی دوآبه در شرایط رفلاکس ۴۷
- ۵-۳-۲ واکنش $\alpha-K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید ۴۷
- ۱-۵-۳-۲ واکنش $\alpha-K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
اسید در حضور نیترات کادمیم دوآبه ۴۷

- ۴۸ ۶-۳-۲ سایر آزمایشها
- ۱-۶-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۴۸ اسید در شرایط رفلاکس
- ۲-۶-۳-۲ واکنش $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۴۸ اسید در حضور نیترات روی دوآبه در شرایط معمولی
- ۳-۶-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۴۸ اسید در حضور نیترات روی دوآبه در شرایط هیدروترمال
- ۴-۶-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۴۹ اسید در حضور نیترات روی دوآبه در شرایط معمولی
- ۷-۳-۲ واکنش های $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۴۹ اسید
- ۱-۷-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۴۹ اسید در شرایط هیدروترمال
- ۲-۷-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۴۹ اسید در شرایط رفلاکس
- ۸-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک اسید
- ۵۰ در حضور نیترات کادمیم دوآبه
- ۱-۸-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۵۰ اسید در حضور نیترات کادمیم دوآبه در شرایط هیدروترمال
- ۲-۸-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۵۰ اسید در حضور نیترات روی دوآبه در شرایط رفلاکس
- ۹-۳-۲ واکنش های $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۵۱ اسید در حضور کلرید مس دوآبه
- ۱-۹-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
- ۵۱ اسید در حضور کلرید مس دوآبه در شرایط هیدروترمال

- ۲-۹-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
 ۵۱ اسید در حضور کلرید مس دوآبه در شرایط رفلاکس
- ۱۰-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک اسید
 ۵۱ در حضور نیترات روی
- ۱-۱۰-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
 ۵۱ اسید در حضور نیترات روی دوآبه در شرایط هیدروترمال
- ۲-۱۰-۳-۲ واکنش $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot XH_2O$ با پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
 ۵۲ اسید در حضور نیترات روی دوآبه در شرایط رفلاکس

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ مقدمه ۵۴
- ۱-۱-۳ طیف زیرقرمز (IR) ۵۵
- ۱-۱-۱-۳ بررسی طیف زیرقرمز ترکیب هتروپلی آنیون ۵۵
- ۲-۱-۱-۳ بررسی طیف زیر قرمز گونه‌ی آلی پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک
 ۵۷ اسید
- ۳-۱-۱-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیبات هیبریدی داوسون با فلز الحاقی تنگستن
 ۵۷ ترکیبات هیبریدی با ماده اولیه $H_6P_2W_{18}O_{62}$
- ۲-۳-۱-۱-۳ ترکیب هیبریدی با ماده اولیه $K_6P_2W_{18}O_{62}$ ۶۹
- ۴-۱-۱-۳ بررسی طیف زیر قرمز فلز الحاقی مولیبدن ۷۱
- ۲-۳ آنالیز عنصری ساختار ترکیب (CHN) ۷۱
- ۳-۲-۳ مطالعه‌ی الکتروشیمی ۷۳
- ۱-۳-۲-۳ شیمی اکسایش- کاهش (ردوکس) پلی اکسومتالات ها ۷۳
- ۲-۳-۲-۳ مطالعه‌ی الکتروشیمی پلی اکسومتالات ها ۷۵
- ۱-۲-۳-۲-۳ مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب

۷۷	$H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cu$ (روش تهیهی هیدروترمال)
	۲-۲-۳-۲-۳ مطالعهی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب
۸۱	$H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cu$ (روش تهیهی رفلاکس)
	۳-۲-۳-۲-۳ مطالعهی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب
۸۳	$H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cd$ (روش تهیهی هیدروترمال)
	۴-۲-۳-۲-۳ مطالعهی رفتار الکتروشیمیایی $H_2pzdc - Cd$
۸۵	(روش تهیهی رفلاکس)
۸۸	۴-۲-۳ مطالعهی طیف NMR
	۱-۴-۲-۳ مطالعهی 1HNMR و $^{31}PNMR$ ترکیب هیبریدی
۹۰	$H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc$ مطالعهی $^{31}PNMR$ ترکیب هیبریدی
۹۳	$H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cu$ مطالعهی طیف 1HNMR ترکیب کمپلکس $H_2pzdc - Cd$
۹۴	(روش تهیهی رفلاکس)
۹۸	مراجع
۱۰۸	پیوست

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۸	۱-۱ مدل‌های اتصال پیرازین-۲ و ۳-دی کربوکسیلیک اسید به فلزات
۵۹	۱-۳ فرمول اختصاری و کامل ترکیبات به کار برده شده
۶۰	۲-۳ نوارهای جذبی ارتعاشی زیر قرمز مشاهده شده ترکیبات هیبریدی سنتز شده با پلی اکسو متال $H_6P_2W_{18}O_{62}$ در ناحیه اثر انگشت ارتعاشات $H_6P_2W_{18}O_{62}$
۶۴	۳-۳ تأثیر غلظت و زمان بر بازده محصول هیبریدی با کادمیم به روش هیدروترمال
۶۶	۴-۳ تأثیر غلظت و زمان بر بازده محصول هیبریدی با کادمیم به روش رفلاکس
۷۲	۵-۳ نتایج آنالیزعنصری چند ترکیب هیبریدی و مقادیر تئوری محاسبه شده
۷۲	۶-۳ فرمول مولکولی در نظر گرفته شده برای ترکیبات هیبریدی
۷۹	۷-۳ اطلاعات و لتاموگرام هتروپلی اولیه در سرعت روبش 50 mv/s
۷۹	۸-۳ اطلاعات و لتاموگرام $CuCl_2$ با سرعت روبش 50 mv/s
۸۱	۹-۳ اطلاعات و لتاموگرام چرخه ای ترکیب $CuCl_2, H_6P_2W_{18}O_{62}$ و $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cu$ (روش تهیه هیدروترمال)
۸۴	۱۰-۳ اطلاعات و لتاموگرام چرخه ای ترکیب $CuCl_2, H_6P_2W_{18}O_{62}$ و $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cu$ (روش تهیه رفلاکس)
۸۷	۱۱-۳ اطلاعات و لتاموگرام‌ها چرخه ای ترکیب $H_6P_2W_{18}O_{62}, H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cd$ (روش تهیه هیدروترمال)
۸۹	۱۲-۳ اطلاعات و لتاموگرام چرخه ای ترکیب H_2pzdc با سرعت روبش 50 mv/s
۹۰	۱۳-۳ اطلاعات و لتاموگرام چرخه ای ترکیب الف- H_2pzdc , ب- $H_2pzdc - Cd$ با سرعت روبش 50 mv/s
۹۲	۱۴-۳ الگوی جابجایی شیمیایی هتروپلی آنیون داوسون و

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	۱-۱ شیوه اتصال هشت وجهی ها
۶	۲-۱ نمایش میله-گلوله و نمایش چند وجهی MO_6
۷	۳-۱ ساختار و نمایش تعدادی ایزوپلی آنیون
۸	۴-۱ ارتباط ساختار ایزوپلی آنیون ها با $M_{10}O_{28}$
۹	۵-۱ ساختار تعدادی از هتروپلی آنیون ها
۱۱	۶-۱ ساختار هتروپلی آنیون ها و ارتباط آن ها با $[M^{x+}M_{012}O_{38}]^{(4-x)-}$
۱۳	۷-۱ نمایش های ساختار کگین
۱۳	۸-۱ ایزومرهای ساختاری کگین
۱۵	۹-۱ نمایش ساختارهای آنیون ولز-داوسون
۱۶	۱۰-۱ ایزومرهای ساختاری در هتروپلی آنیون
۱۷	۱۱-۱ نمایش ساختارهای آنیون پرایسلر
۱۸	۱۲-۱ ساختار آنیون آندرسون-ایوانس
۱۸	۱۳-۱ ساختار آنیون دکستر-سیلورتن
۱۹	۱۴-۱ ساختار آنیون استراند برگ
۲۱	۱۵-۱ مشتقات حفره دار کگین
۲۱	۱۶-۱ مشتقات حفره دار داوسون
۲۹	۱۷-۱ ساختار هیبریدی با روش تهیه معمولی
۳۰	۱۸-۱ سنتز ترکیب هیبریدی با روش هیدروترمال
	۱۹-۱ اتصال لیگاندهای آلی خنثی کننده بار به سطح پلی اکسومتالات از طریق پیوند هیدروژنی ترکیب
۳۱	هیبریدی $[H_3(DABCO)_2][PMo_{12}Sb_2O_{40}].2H_2O$
	۲۰-۱ اتصال لیگاندهای آلی خنثی کننده بار به سطح پلی اکسومتالات از طریق پیوند هیدروژنی ترکیب
۳۲	هیبریدی $(H_2DABCO)_2(H_2pipz)[Mo_8O_{27}]$
۳۳	۲۱-۱ اتصال مستقیم لیگاند و پلی اکسومتالات (اتصال لیگاند آلی به سه اتم کبالت)
۳۳	۲۲-۱ اتصال مستقیم لیگاند و پلی اکسومتالات (اتصال پیوند سه گانه نیتروژن به پلی اکسومتال)

- ۲۳-۱ اتصال هتروفلز لیگاند آلی به پلی اکسومتالات ساختار $[Cd(Htrz)_3][SiW_{12}O_{40}].2H_2O$ ۳۴
- ۲۴-۱ اتصال هتروفلز لیگاند آلی به پلی اکسومتالات ساختار $[Cu(phen)]_2[CrMo_6H_5O_{24}]$... ۳۵
- ۲۵-۱ ساختار پیرازین-۲و۳- دی کربوکسیلیک اسید ۳۵
- ۲۶-۱ احیا شدن پیرازین-۲و۳- دی کربوکسیلیک اسید ۳۶
- ۲۷-۱ مراحل سنتز پیرازین-۲و۳- دی کربوکسیلیک اسید ۳۶
- ۱-۳ طیف زیر قرمز $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و بلور طلائی ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc$ به روش تهیهی هیدروترمال ۶۰
- ۲-۳ طیف زیر قرمز $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و بلور کائوبی ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc$ به روش تهیهی هیدروترمال ۶۱
- ۳-۳ طیف زیر قرمز $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - cd$ سنتز به روش هیدروترمال ۶۲
- ۴-۳ طیف زیر قرمز $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - cd$ به روش تهیهی رفلاکس ۶۴
- ۵-۳ طیف زیر قرمز کمپلکس $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و H_2pzdc روش تهیهی رفلاکس (بلورصورتی) ۶۴
- ۶-۳ طیف زیر قرمز $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - cu$ به روش تهیهی هیدروترمال ۶۶
- ۷-۳ طیف زیر قرمز ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cu$ (روش تهیه معمولی) ۶۷
- ۸-۳ طیف زیر قرمز $H_6P_2W_{18}O_{62}$ و ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Zn$ رسوب سفیدرنگ حاصل از مادرآب ۶۸
- ۹-۳ طیف زیر قرمز ترکیب هیبریدی $H_6P_2W_{18}O_{62} - H_2pzdc - Cd$ (روش هیدروترمال) ۶۹
- ۱۰-۳ ولتاموگرام چرخه ای ترکیب $H_6P_2W_{18}O_{62}$ در محلول بافر سدیم استات-استیک اسید ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۵۰ mv/s ۷۰
- ۱۱-۳ ساختار پیشنهادی کمپلکس $[Cd(pz)_2(H_2O)_2]$ ۷۲
- ۱۲-۳ ولتاموگرام چرخه ای ترکیب $H_6P_2W_{18}O_{62}$ در محلول بافر سدیم استات-استیک اسید ۷۸
- ۱۳-۳ ولتاموگرام چرخه ای $H_6P_2W_{18}O_{62}$ در محلول بافر سدیم استات-استیک اسید ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۵۰ و ۳۰۰ mv/s ۷۹

- ۱۴-۳ ولتاموگرام چرخه ای CuCl_2 در سرعت روبش 50 و 150 mv/s ۷۹
- ۱۵-۳ ولتاموگرام چرخه ای $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} - \text{H}_2\text{pzdc} - \text{Cu}$ (روش تهیه هیدروترمال) در بافر سدیم استات- اسید استیک $0/5$ مولار با سرعت روبش 50 و 150 mv/s ۸۰
- ۱۶-۳ ولتاموگرام چرخه ای $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} - \text{H}_2\text{pzdc} - \text{Cu}$ (روش تهیه رفلاکس) در بافر سدیم استات- اسید استیک $0/5$ مولار با سرعت روبش 50 ، 100 و 200 mv/s ۸۲
- ۱۷-۳ ولتاموگرام چرخه ای $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} - \text{H}_2\text{pzdc} - \text{Cd}$ (روش تهیه هیدروترمال) در بافر سدیم استات- اسید استیک $0/5$ مولار با سرعت روبش 50 و 150 mv/s ۸۴
- ۱۸-۳ ولتاموگرام چرخه ای ترکیب H_2pzdc در بافر سدیم استات- اسید استیک $0/5$ مولار با سرعت روبش 50 و 100 mv/s ۸۶
- ۱۹-۳ ولتاموگرام چرخه ای ترکیب کمپلکس $\text{H}_2\text{pzdc} - \text{Cd}$ (روش تهیه رفلاکس) در بافر سدیم استات- اسید استیک $0/5$ مولار با سرعت روبش 50 و 150 mv/s ۸۷
- ۲۰-۳ ساختار شکل پیرازین-۲ و ۳- دی کربوکسیلیک اسید شامل دو نوع پروتون ۹۱
- ۲۱-۳ طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب هیبریدی $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} - \text{H}_2\text{pzdc}$ ۹۱
- ۲۲-۳ طیف $^{31}\text{PNMR}$ ترکیب هیبریدی $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} - \text{H}_2\text{pzdc}$ ۹۲
- ۲۳-۳ طیف $^{31}\text{PNMR}$ ترکیب هیبریدی $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} - \text{H}_2\text{pzdc} - \text{Cu}$ ۹۳
- ۲۴-۳ طیف $^1\text{HNMR}$ حلال آب و استونیتریل ۹۵
- ۲۵-۳ طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب کمپلکس $\text{H}_2\text{pzdc} - \text{Cd}$ (روش تهیه رفلاکس) ۹۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱ پلی اکسومتالات ها^۱

۱-۱-۱ مقدمه

پلی اکسومتالات ها طبقه ای مهم و خانواده ای غنی از کلاسترهای فلز- اکسیژن هستند [۱]. این ترکیبات معمولاً از لحاظ ترمودینامیکی ترکیبات پایدارتری داشته و به طور مشخص هویت و خصوصیتشان را در محلول های آبی، حلال های آلی و یا بلورهای یونی حفظ می کنند. طبیعت متنوع و چند بعدی آن ها از نظر ساختار، اندازه، شیمی اکسیداسیون، فتوشیمی^۲ و مشارکت بار می تواند به گستره ی بزرگی از مشارکت آن ها در علوم کاربردی و بنیادی منجر شود.

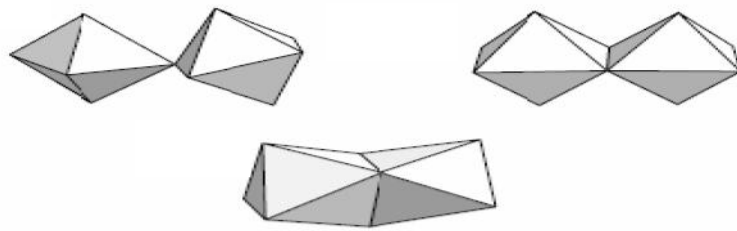
آن ها در واکنش های اکسایش- کاهش چندالکترونی برگشت پذیر تحت شرایط ملایم به سرعت واکنش کمک می کنند و این ویژگی باعث شده است که پلی اکسومتالات ها چشم انداز نوید بخشی را در کاتالیز کردن شامل واکنش های اکسایش- کاهش و واکنش های کاتالیز کردن اسید و باز نشان دهند [۲]. پلی اکسومتالات ها از اکسوانیون ها با فلزات واسطه W, Mo, Nb, V و Ta در بالاترین حالت اکسایش، طی یک فرآیند خود تجمعی^۳ تشکیل می شوند. اگر اکسوانیون فلزات در محیط اسیدی واقع شوند شروع به تشکیل هیدروکسو کرده و از طریق واکنش های تراکمی سبب تولید پلی اکسومتالات می شوند.

ساختار این ترکیبات از واحدهای هشت وجهی MO_6 شکل گرفته که از طریق گوشه ها، لبه ها و یا به ندرت وجوه به هم متصل می شوند. در حالت وجه مشترک، نزدیکی یون های M^{n+} به یکدیگر باعث ناپایداری اتصال می شود شکل (۱-۱).

polyoxometalates

^۱ photochemistry

^۲ Self-association



شکل ۱-۱ نمایش اتصال هشت وجهی‌ها

الف: گوشه مشترک، ب: لبه- مشترک، ج: وجه مشترک

داشتن خواص جالب و تشکیل گستره‌ای وسیع از ترکیبات، پلی اکسومتالات‌ها را به عنوان طبقه‌ای برجسته از بلوک‌های ساختاری ملکولی مطرح ساخته که باعث کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف شده است [۳]. بنابراین پلی اکسومتالات‌ها به خاطر تنوع بی‌همتایشان در اندازه و ترکیبات خود کاربردهای متعددی دارند.

۱-۱-۲ تاریخچه‌ی پلی اکسومتالات‌ها:

در سال ۱۸۲۶ برزیلیوس^۱ نمک آمونیوم فسفودودکامولیبدات با فرمول $[\text{PMoO}_4]_3[\text{NH}_4]$ را به عنوان اولین ترکیب از پلی اکسومتالات‌ها تهیه و شناسایی کرد [۴]. پس از آن ماریناک^۲ در سال ۱۸۶۲ ترکیب $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ و برخی نمک‌هایش را تهیه و مورد مطالعه فرار داد [۵]. در سال ۱۹۱۵ رزنهایم^۳ فرضیه‌ی هترواتم شش کئوردینه که اطراف آن واحدهای MO_4^{2-} یا $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ به‌عنوان لیگاند قرار دارند را ارائه داد. در سال ۱۹۲۹ پاولینگ^۴ نظریه‌ای را ارائه داد که در مورد ساختار هتروپلی آنیون‌ها از اهمیت و ارزش زیادی برخوردار است که براساس آن یک سری قواعد ساختاری را برای هتروپلی آنیون‌ها به کار برد [۶]. در سال ۱۹۳۳ کگین^۵ با کمک مطالعه پراکندگی اشعه‌ی X ساختار ترکیب $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را به دست آورد [۷ و ۸]. در سال ۱۹۳۶ پاولینگ به جای نسبت ۱ به ۶ برای اتم مرکزی به فلز، از نسبت ۱ به ۱۲ استفاده کرد. طبق نظر او XO_4 مرکزی توسط ۱۲ واحد هشت

Berzelius
Marinac
Rosenheim
Pavling
Keggin