

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

سنتز هتروپلی اسیدهای α -[SiW₉Mo_{3-x}V_xO₄₀]^{(4+x)-} (x = 0, 1, 2, 3) و بررسی

برهم کنش آنها با باز آلی ایمیدازول در حضور و غیاب یون Cu²⁺

توسط

علی جمشیدی

استاد راهنما

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

استاد مشاور

دکتر غلامحسین گریوانی

بهمن ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

سنتز هتروپلی اسیدهای α -[SiW₉Mo_{3-x}V_xO₄₀]^{(4+x)-} (x =

0, 1, 2, 3) و بررسی برهم کنش آنها با باز آلی ایمیدازول در حضور

و غیاب یون Cu^{2+}

توسط

علی جمشیدی

استاد راهنما

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

استاد مشاور

دکتر غلامحسین گریوانی

بهمن ۱۳۸۹

به نام خدا

سنتز هتروپلی اسیدهای $(4+3)-[SiW_9Mo_3V_xO_{40}]$ ($x = 0, 1, 2, 3$) و بررسی برهمکنش آنها
با باز آلی ایمیدازول در حضور و غیاب یون Cu^{2+}

به وسیله‌ی:

علی جمشیدی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

از فعالیت‌های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

دورشته‌ی:

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته داوران با درجه: عالی

دکتر فرخزاد محمدی زنوز، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه تربیت معلم، مسزوار (استاد راهنما)

دکتر غلامحسین گریبونی، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد مشاور)

دکتر عظیم ملک‌زاده، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر ربابه علیزاده، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر نیما قلعه، استادیار دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

بهمن ماه ۱۳۸۹

تقدیرم به ساحت مقدس آقا امام عهده مرید (ج)

امروز که غم رویش دارم کاش بفرستم و خود را در خاک پایت پنهان کنم، و تا با آخرین نقطه هستی بالاروم.
حروقت که روشنائی دعا را در تیرگی و ام کلانم، بهاران آرام، آرام در بگیدم من نزد یاقم عاشقانه تو را فریاد من زنند.
و غروب هر که بگذرد تو در کوه پس کوهی ز بار آلودم من بچلی کفک گرفته ام از بوی خوشت عطر آگین من شود.

آقای من!

به زلال اشکیم تو بگو در کویچین و غریب روزگار تمامد هر وای آینده روشن انتظار نهس من کشم...

و نظرت را به انتظار نشسته ام...

و تقدیرم به

مادر و پدرم

من بهانه دور آنکست داشته ام را به من آموختند و مهرشان کو اهنی است بر مهر خداوند و دعای خیرشان پرتوانه من در زندگی

و تقدیرم به

تنها خواهم، هر یکن بر خطه های زندگی ام که وجودش بی دگر میرت.

تشکر و سپاس

پروردگایم را یکمیکم که باین زندگی امید می را برای آغازی و توانی را برای انجامی از زانی داشت.

تا ایش محضه وص خدایت که، هیتی او اول ابوستند. قبل از او او این باشد و آخرا سبق آنکه بعد از او آخرواته می باشد. و
تا ایش محضه وص خدایت که خود را به ما نشاناند و از نعمت بینهایت شکرش بهره می به ما الهام کرد و از دایمی نخله تلام به بر او بریتش، بر ما
کژ و پهلوان تاییر می شکر بندگان تا ایشان را حق باشیم و از خاصانی که به مقام عه و و رضا و خسته و دی او بهقت یافتند، گوی
بهقت بریم.

سپاس و قدردانی فراوان خدمت مادر و پدر گرامی ام، او لدین و صافترین آموزگار ان زندگی، آنان که امروزم را مدیون سال هه میرو
ایشان، هه تم.

سپاس و قدردانی فراوان از زحمات اینخ و تلاشهای تابنده جناب آقای دکتر محمدی زوز که در ارتامی انجام این
پروژه بار هه نمای خود را احکاشای این جانب روده اند.

چکیده

سنتز هتروپلی اسیدهای α -[SiW₉Mo_{3-x}V_xO₄₀]^{(4+x)-} (x = 0, 1, 2, 3) و بررسی برهم‌کنش آنها با باز آلی ایمیدازول در حضور و غیاب یون Cu^{2+}

به وسیله‌ی:

علی جمشیدی

در این پروژه، به منظور درک بیشتر برهم‌کنش‌های بین پلی‌اکسومتالات‌ها و مولکول‌های آلی، ترکیبات هیبریدی با ساختار کگین با گونه آلی ایمیدازول در حضور و غیاب یون Cu^{2+} ، مورد بررسی قرار گرفت. این ترکیبات توسط روش‌های مختلف نظیر تجزیه عنصری CHN، پلاروگرافی، طیف‌سنجی IR و ¹H NMR شناسایی شدند. نتایج حاصل از آنالیز عنصری بیانگر وجود حداکثر چهار گروه ایمیدازول در کنار پلی‌اکسومتالات‌های مورد بررسی می‌باشد. داده‌های حاصل از طیف‌سنجی IR، بیانگر تشکیل هیبرید آلی- معدنی می‌باشد و جابه‌جایی و پهن‌شدگی پیک‌ها نشانگر برهم‌کنش‌های تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه آلی ایمیدازول و پلی‌اکسومتالات‌های مورد بررسی می‌باشد. نتایج حاصل از طیف‌سنجی ¹H NMR نشان می‌دهد که پیک‌های طیف گروه ایمیدازول در ضمن تشکیل هیبرید آلی- معدنی دست نخورده باقی مانده و بسمت میدان‌های ضعیفتر جابه‌جا شده‌اند، که بیانگر تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه آلی- معدنی می‌باشد. داده‌های حاصل از پلاروگرافی نشان دهنده‌ی حضور کاتیون Cu^{2+} در هیبرید آلی- معدنی بوده که بیانگر تشکیل ترکیب حاوی هتروپلی آنیون‌ها و کمپلکس‌های مس- ایمیدازول می‌باشد.

عنوان.....	صفحه.....
فصل اول:.....	۱.....
۱-۱- پلی اکسومتالات ها.....	۲.....
۲-۱- تاریخچه پلی اکسومتالات ها.....	۴.....
۳-۱- اصول ساختاری پلی اکسومتالات ها.....	۵.....
۴-۱- ایزوپلی آنیون ها.....	۷.....
۵-۱- هتروپلی آنیون ها.....	۹.....
۱-۵-۱- هتروپلی آنیون های با ساختار کگین.....	۱۱.....
۲-۵-۱- هتروپلی آنیون های با ساختار ولز-داوسون.....	۱۴.....
۳-۵-۱- هتروپلی آنیون های با ساختار پرایسلر.....	۱۶.....
۴-۵-۱- هتروپلی آنیون های با ساختار اندرسون.....	۱۷.....
۶-۱- روش های مطالعه و شناسایی پلی اکسومتالات ها.....	۱۸.....
۱-۶-۱- طیف سنجی NMR.....	۱۹.....
۲-۶-۱- کریستالوگرافی پرتو X.....	۲۰.....
۳-۶-۱- طیف سنجی ارتعاشی.....	۲۰.....
۴-۶-۱- طیف سنجی الکترونی.....	۲۱.....
۷-۱- پلی اکسومتالات ها به عنوان لیگاند.....	۲۱.....
۸-۱- خصوصیات مهم پلی اکسومتالات ها.....	۲۲.....
فصل دوم: (هیبریدهای آلی - معدنی پلی اکسومتالات ها).....	۲۴.....
۱-۲- مقدمه.....	۲۵.....
۲-۲- تأثیرات برهم کنش های پیوندی بر ساختار هیبریدی.....	۲۵.....
۳-۲- سنتز و انواع هیبریدهای آلی - معدنی پلی اکسومتالات ها.....	۲۷.....
۱-۳-۲- لیگاندهای آلی به عنوان کاتیون های خنثی کننده بار.....	۲۸.....
۲-۳-۲- اتصال لیگاند از طریق هترو فلز.....	۳۲.....
۲-۴-۲- اتصال لیگاند به پلی اکسومتالات بصورت مستقیم.....	۳۶.....
فصل سوم: بخش تجربی.....	۳۸.....

۳۹.....	۱-۳-۱- مشخصات دستگاهی.....
۳۹.....	۳-۱-۱- دستگاه طیفسنج مادون قرمز.....
۳۹.....	۳-۱-۲- دستگاه $^1\text{H NMR}$
۳۹.....	۳-۱-۳- دستگاه CHN Microanalyzer.....
۳۹.....	۳-۱-۴- دستگاه Polarography.....
۴۰.....	۳-۱-۵- آماده سازی ستون رزین مبادله کننده کاتیونی در فرم H^+
۴۰.....	۳-۲-۱- آزمایشات تجربی.....
۴۰.....	۳-۲-۱-۱- روش تهیه ترکیب $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$
۴۱.....	۳-۲-۲- روش تهیه ترکیب $\text{K}_8[\alpha\text{-SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]$
۴۱.....	۳-۲-۳- روش تهیه ترکیب $\text{K}_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].5\text{H}_2\text{O}$
۴۲.....	۳-۲-۴- روش تهیه ترکیب $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$
۴۲.....	۳-۲-۵- روش تهیه ترکیب $\text{K}_6[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}].12\text{H}_2\text{O}$
۴۳.....	۳-۲-۶- روش تهیه ترکیب $\text{K}_7[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$
۴۳.....	۳-۲-۷- روش تهیه اسید ترکیبات $\text{H}_{4+x}[\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$).....
۴۴.....	۳-۳- روش عمومی تهیه هیبریدهای جدید هتروپولی آنیون-گونه آلی.....
۴۴.....	۳-۱-۳- روش تهیه ترکیبات $[\text{Imidazole}][\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$).....
۴۴.....	۳-۲-۳- روش تهیه ترکیبات $[\text{Imidazole}][\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$) همراه با یون Cu^{2+}
۴۵.....	فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری.....
۴۷.....	۴-۱- مقدمه.....
۴۸.....	۴-۱-۱- مطالعه طیف زیر قرمز.....
۵۱.....	۴-۱-۲- مطالعه الکتروشیمی.....
۵۱.....	۴-۱-۲-۱- شیمی اکسایش-کاهش پلی اکسوآنیونها.....
۵۵.....	۴-۲- بررسی ترکیبات $[\text{Imidazole}][\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$).....
۵۵.....	۴-۲-۱- بررسی طیف IR کمپلکس های هیبرید شده با ایمیدازول.....
۶۰.....	۴-۲-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس های هیبرید شده با ایمیدازول.....
۶۱.....	۴-۲-۲-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\text{Himi}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$
۶۲.....	۴-۲-۲-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$
۶۵.....	۴-۲-۲-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$
۶۷.....	۴-۲-۲-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$
۶۹.....	۴-۲-۳- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس های هیبرید شده با ایمیدازول.....
۷۳.....	۴-۳- بررسی ترکیبات $[\text{Imidazole}][\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$) همراه با یون Cu^{2+}
۷۳.....	۴-۳-۱- بررسی طیف IR کمپلکس های هیبرید شده با ایمیدازول همراه با یون Cu^{2+}

۲-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس‌های هیبرید شده با ایمیدازول همراه با یون Cu^{2+} ۷۳

۱-۲-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۷۳

۲-۲-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۷۵

..... $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)$ ۷۵

۳-۲-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۷۸

..... $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_2$ ۷۸

۴-۲-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ۸۰

.....مراجع ۸۳

.....پیوست ۹۲

فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره..... صفحه

جدول ۱-۱: تعدادی از هسته‌های مناسب برای مطالعات NMR پلی‌اکسومتالات‌ها..... ۲۰

جدول ۱-۳: نتایج آنالیز عنصری $[\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$) [Imidazole]..... ۴۴

جدول ۲-۳: نتایج آنالیز عنصری CHN در ترکیبات $[\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$) [Imidazole]..... ۴۵

همراه با یون Cu^{2+} ۴۵

جدول ۳-۳: نتایج آنالیز عنصری یون Cu^{2+} در ترکیبات $[\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ($x = 0-3$) [Imidazole]..... ۴۵

همراه با یون Cu^{2+} ۴۵

جدول ۱-۴: ارتعاشات نامتقارن آنیون‌های $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ و $[\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ۵۰

جدول ۲-۴: ارتعاشات نامتقارن آنیون‌های $[\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ، $\text{K}_8[\alpha\text{-SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]$ ، $\text{K}_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$ و $\text{K}_6[\alpha\text{-SiMo}_2\text{V}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ، $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]$ ۵۵

$\text{K}_7[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$ ۵۵

جدول ۳-۴: فرکانس‌های ارتعاشی ایمیدازول..... ۵۶

جدول ۴-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۶۲

جدول ۵-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۶۴

جدول ۶-۴: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۶۴

جدول ۷-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMo}_2\text{V}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۶۶

جدول ۸-۴: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{V}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMo}_2\text{V}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۶۶

جدول ۹-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۶۷

جدول ۱۰-۴: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات $[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۶۹

جدول ۱۱-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۷۴

جدول ۱۲-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)$ ۷۷

جدول ۱۳-۴: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۷۷

جدول ۱۴-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{V}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۷۷

- ۷۹.....[Cu(imi)₂](H₃O⁺)₂
 جدول ۴-۱۵: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات [α-SiMoV₂W₉O₄₀].12H₂O و
- ۸۰.....[Cu(imi)₂](H₃O⁺)₂[α-SiMoV₂W₉O₄₀].2H₂O
 جدول ۴-۱۶: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب [α-SiV₃W₉O₄₀].4H₂O
- ۸۲.....[Cu(imi)₂](H₃O⁺)₃
 جدول ۴-۱۷: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات [α-SiV₃W₉O₄₀].10H₂O و
- ۸۲.....[Cu(imi)₂](H₃O⁺)₃[α-SiV₃W₉O₄₀].4H₂O

فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه.....
شکل ۱-۱: نمایش ساختار $[Mo_6O_{19}]^{-6}$	۳.....
شکل ۲-۱: ساختار آنیون $V_{10}O_{28}^{-6}$	۷.....
شکل ۳-۱: ساختار آنیون هپتامولیبیدات $[Mo_7O_{24}]^{-6}$	۸.....
شکل ۴-۱: آنیون پارا تنگستات $[H_2W_{12}O_{40}]^{-10}$	۹.....
شکل ۵-۱: (الف) ساختار آنیون آندرسون $[XM_6O_{24}]^{-n}$ (ب) ساختار آنیون داوسون $[X_2M_{18}O_{62}]^{-n}$	۱۰.....
شکل ۶-۱: (هشت وجهی‌های الف) گوشه مشترک (ب) لبه مشترک (ج) وجه مشترک.....	۱۱.....
شکل ۷-۱: ساختار آنیون کگین $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$	۱۲.....
شکل ۸-۱: انواع اتم‌های اکسیژن در ساختار کگین.....	۱۲.....
شکل ۱۰-۱: پنج ایزومر بیکر- فیگیس ساختار کگین.....	۱۴.....
شکل ۱۱-۱: نمایش ساختار $[PV_{14}O_{42}]^{-9}$	۱۴.....
شکل ۱۲-۱: ساختار گونه‌ی ناقص $A-[XW_9O_{34}]$	۱۵.....
شکل ۱۳-۱: چهار ایزومر ساختار داوسون $[X_2M_{18}O_{62}]^{-(16-2n)}$	۱۶.....
شکل ۱۴-۱: ساختار آنیون پرایسلر.....	۱۷.....
شکل ۱۵-۱: ساختار آندرسون- اوانس برای گونه‌های ۶-هتروپلی.....	۱۸.....
شکل ۱-۲: ساختار زنجیری کلاسترهای هیبریدی پلی‌اکسومتالات.....	۲۶.....
شکل ۲-۲: ساختار زنجیری یک بعدی ترکیب $[As(phen)]_2[As_2Mo_2O_{14}]$	۲۸.....
شکل ۳-۲: ساختار ترکیب $[L-C_6H_{14}NO_2]_3[PW_{12}O_{40}].4.5H_2O$	۲۹.....
شکل ۴-۲: سلول واحد ترکیب $[L-C_6H_{14}NO_2]_3[PW_{12}O_{40}].4.5H_2O$	۳۰.....
شکل ۵-۲: ساختار مولکولی ترکیب $[(H_3O)(C_{12}H_{10}N_3)_2(PW_{12}O_{40})]$	۳۱.....
شکل ۶-۲: پیوندهای هیدروژنی در ترکیب $[(H_3O)(C_{12}H_{10}N_3)_2(PW_{12}O_{40})]$	۳۲.....
شکل ۷-۲: ساختار لایه‌ای $Co_2(bpy)_6(W_6O_{19})$	۳۳.....
شکل ۸-۲: نمای کریستالی $Co_2(bpy)_6(W_6O_{19})_2$	۳۴.....
شکل ۹-۲: زنجیره‌های $Co(W_6O_{19})$	۳۵.....

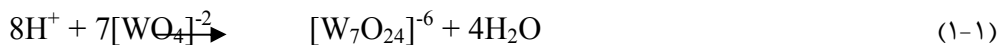
- شکل ۲-۱۰: ساختار کریستالی $\text{Co}_2(\text{bpy})_6(\text{W}_6\text{O}_{19})$ ۳۵
- شکل ۲-۱۱: روش سنتز گونه هیبریدی پلی اکسومتالات- فنانترولین..... ۳۷
- شکل ۴-۱: انواع اتم‌های اکسیژن در ایزومرهای α و β ساختار کگین $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{nt}})$ ۴۹
- شکل ۴-۲: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات الف) $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ب) $[\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ۴۹
- شکل ۴-۳: انواع هتروپلی‌آنیون‌ها براساس تعداد اکسیژن انتهائی الف) نوع I ب) نوع II..... ۵۲
- شکل ۴-۴: دیاگرام اوربیتال مولکولی برای کمپلکس‌های L_5MO با تقارن C_{4v} با فرض عدم تشکیل پیوند π در صفحه xy ۵۴
- شکل ۴-۵: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].5\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{Himi}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ ۵۷
- شکل ۴-۶: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ ۵۷
- شکل ۴-۷: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}].12\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ ۵۸
- شکل ۴-۸: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $\text{K}_5[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ ۵۸
- شکل ۴-۹: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $[\text{Himi}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]$ ۵۹
- شکل ۴-۱۰: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]$ ۵۹
- شکل ۴-۱۱: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]$ ۶۰
- شکل ۴-۱۲: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات: الف) $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ و ب) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]$ ۶۰
- شکل ۴-۱۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۳- تا ۰/۹ mV..... ۶۱
- شکل ۴-۱۴: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۷ تا ۰ mV..... ۶۲
- شکل ۴-۱۵: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۵۲- تا ۱/۰۲ mV..... ۶۳
- شکل ۴-۱۶: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۰۵ تا ۰/۴۵ mV..... ۶۳
- شکل ۴-۱۷: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۳۵ تا ۰/۸۵ mV..... ۶۳

- شکل ۴-۱۸: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰ تا ۰/۴۵ mV تا ۱/۰۵ mV..... ۶۵
- شکل ۴-۱۹: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰ تا ۰/۶ mV..... ۶۵
- شکل ۴-۲۰: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۱/۱ تا ۰/۴ mV..... ۶۶
- شکل ۴-۲۱: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۴ تا ۱/۲ mV..... ۶۸
- شکل ۴-۲۲: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۱/۱ تا ۰/۴ mV..... ۶۸
- شکل (۴-۲۳) ساختار ایمیدازول..... ۷۰
- شکل ۴-۲۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ایمیدازول..... ۷۰
- شکل ۴-۲۵: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $[\text{Himi}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۷۱
- شکل ۴-۲۶: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۷۱
- شکل ۴-۲۷: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۷۲
- شکل ۴-۲۸: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $[\text{Himi}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ۷۲
- شکل ۴-۲۹: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۶ تا ۱/۱ mV..... ۷۳
- شکل ۴-۳۰: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰ تا ۰/۶ mV..... ۷۴
- شکل ۴-۳۱: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۴ تا ۰/۱ mV..... ۷۴
- شکل ۴-۳۲: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۷ تا ۱/۳ mV..... ۷۵
- شکل ۴-۳۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۴ تا ۰/۹ mV..... ۷۶
- شکل ۴-۳۴: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بین ناحیه ۰/۴ تا ۰ mV..... ۷۶

- شکل ۴-۳۵: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۱/۲ تا ۰/۷ mV ۷۶
- شکل ۴-۳۶: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۰/۷ تا -۱/۱ mV ۷۸
- شکل ۴-۳۷: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۰/۳ تا -۰/۶۵ mV ۷۸
- شکل ۴-۳۸: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۰/۲ تا -۰/۳ mV ۷۹
- شکل ۴-۳۹: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۱/۶ تا ۰/۶ mV ۷۹
- شکل ۴-۴۰: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۰ تا -۱/۲ mV ۸۱
- شکل ۴-۴۱: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۰/۳ تا -۰/۷ mV ۸۱
- شکل ۴-۴۲: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\text{Cu}(\text{imi})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. بین ناحیه ۱/۳ تا ۰/۷ mV ۸۱

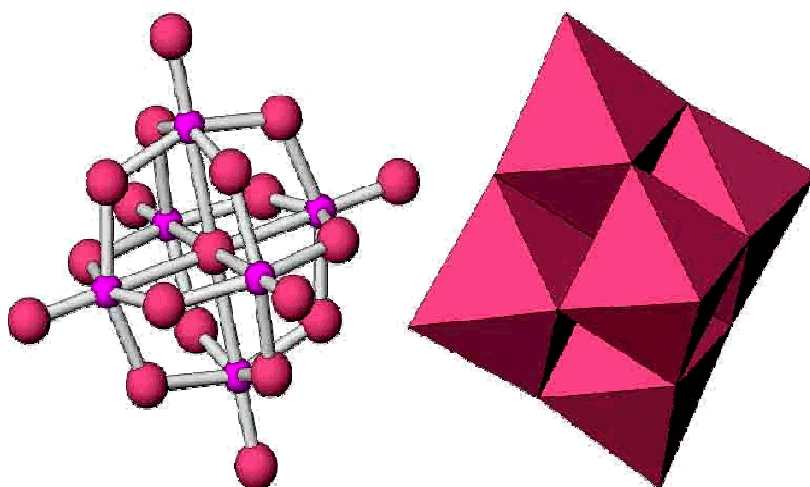
۱-۱- پلی‌اکسومتالات ها^۱ (POMs)

کلاسترهای آنیونی فلز- اکسیژن، ترکیبات کوئوردیناسیونی با بیش از دو اتم فلزی بوده که از طریق تراکم نمک‌های ساده به وجود می‌آیند. پلی‌اکسومتالات‌ها دسته بزرگی از این کلاسترها با اندازه‌ی نانو می‌باشند که از طریق واکنش‌های تراکمی افزایشی ساده اکسوانیون‌های عناصر واسطه مانند W, Mo, V و ... تشکیل می‌شوند. این کلاسترها به دلیل تنوع الکترونی و ساختاری، منحصر به فرد بوده و از واحدهای متقارن $(MO_x)_M$ ($= W, Mo, V, \dots$) که اغلب ساختارهای شبه کروی دارند، تشکیل شده‌اند. ساختار پلی‌اکسومتالات‌ها از اتصال هشت وجهی‌های MO_6 از طریق لبه‌ها، گوشه‌ها و به ندرت وجوه به وجود می‌آیند. در کلیه موارد که تا کنون توسط پراش پرتو X مطالعه شده است، اتم‌های تنگستن و مولیبدن در مراکز هشت وجهی‌های فلز- اکسیژن قرار دارند. هشت وجهی‌های لبه مشترک در گونه پلیمری طوری مرتب می‌شوند که دافعه الکتروستاتیک^۲ بین یون‌های فلزی به حداقل برسد. بهترین شرایط برای اتصال سه هشت وجهی لبه مشترک، یک آرایش مثلثی با زاویه 60° می‌باشد، به طوریکه این واحد ساختاری در بسیاری از پلی‌اکسومتالات‌ها وجود دارد [۱]. هرچند چگونگی تشکیل این کلاسترها از لحاظ ساختمانی ناشناخته است ولی به طور کلی می‌توان گفت هنگامی که نمکی از تنگستن، مولیبدن و یا وانادیم در محیط آبی یا غیر آبی اسیدی شود، یک سری واکنش‌های پلیمری- تراکمی انجام می‌شود و نوع محصول اصلی بستگی به pH محیط، نوع حلال و نسبت استوکیومتری ترکیبات افزوده شده دارد (معادلات ۱-۱ و ۲-۱) [۲-۳].



هنگامی که شرایط مناسب برای تشکیل یک پلی‌آنیون ویژه ایجاد شود، این گونه‌ها به طور آبی تجمع می‌یابند. چنانچه در محیط واکنش تنها اکسوانیون و یون هیدروژن وجود داشته باشد، دسته‌ای از پلی‌اکسومتالات‌ها به نام ایزوپلی‌آنیون‌ها^۳ با فرمول عمومی $(M = W, Mo, V, [M_mO_y]^{-n})$ (Nb, Ta) تولید خواهند شد. آنیون‌های $[Mo_6O_{19}]^{-6}$ ، $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ و $[H_2Nb_6O_{19}]^{-6}$ نمونه‌هایی از این دسته ترکیبات هستند (شکل ۱-۱). چنانچه غیر از اکسوانیون و هیدروژن، عناصر دیگری از قبیل Si, P, As و ... در محیط واکنش موجود باشند، دسته دیگری از پلی‌اکسوانیون‌ها با عنوان هتروپلی‌آنیون‌ها^۴ با فرمول عمومی $x \leq m [X_xM_mO_y]^{-q}$ ($M = W, Mo, V, \dots$) تشکیل می‌شوند. آنیون‌های $[As_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ و $[SiW_{12}O_{40}]^{-4}$ نمونه‌هایی از هتروپلی‌آنیون‌ها می‌باشند.

²-Electrostatic
1-Isopolyanions
2-Heteropolyanions



شکل ۱-۱ نمایش ساختار $[Mo_6O_{19}]^{6-}$

در بسیاری از موارد ثابت‌های تعادل به اندازه کافی بزرگ هستند که پلی‌آنیون‌ها به صورت نمک از مخلوط-های استوکیومتری در دمای اتاق متبلور شوند. اگرچه استوکیومتری واکنش‌ها، راهنمای خوبی برای سنتز است اما کنترل دما و مقدار اتم هترو نیز ضروری می‌باشد.

معمولاً افزایش یون‌های همراه مناسب مانند فلز قلیایی بزرگ، آمونیوم یا تتراآلکیل آمونیوم باعث جداسازی این پلی‌آنیون‌ها از محلول واکنش می‌شوند. امکان تعویض یون همراه مسئله مهمی است زیرا در بسیاری از موارد می‌توان حلالیت محصول را به دلخواه تعیین نمود. نمک‌های سدیم و لیتیم نسبت به کاتیون‌های بزرگ‌تر پتاسیم و آمونیوم حلالیت بیشتری دارند. این مسئله برای ثبت طیف NMR هسته ^{183}W که غلظت بالایی از نمونه مورد نیاز است، مفید می‌باشد. نمک تتراآلکیل آمونیوم در حلال‌هایی نظیر استونیتریل و استون قابل تبلور می‌باشد [۴].

۱-۲- تاریخچه پلی اکسومتالات‌ها:



سنتز ترکیب $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ در سال ۱۸۲۶ توسط برزیلیوس^۵ از مخلوط کردن مولیبدات آمونیوم و اسید فسفریک، سرآغاز سنتز و مطالعه پلی‌اکسومتالات‌ها گردید [۵]. در سال ۱۸۴۸ سوانبرگ^۶ [۶] این ترکیب را در شیمی تجزیه برای اندازه‌گیری فسفر به کار برد. تا سال ۱۹۰۸ تقریباً ۷۵۰ ترکیب هتروپلی‌آنیون گزارش شدند، اما ساختار پلی‌اکسومتالات‌ها به مدت یک قرن از تهیه آنها به صورت معما باقی ماند تا اینکه در سال ۱۹۳۳ کگین^۷ [۷] ساختار یکی از مهمترین هتروپلی‌آنیون‌ها با فرمول $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را به وسیله پراش پرتو ایکس تعیین نمود که ساختار به نام خودش ثبت شد. این ترکیب شامل ۱۲ هشت وجهی WO_6 که بوسیله گوشه‌ها و لبه‌ها بهم اتصال یافته‌اند و همچنین یک اتم چهار وجهی که در مرکز ساختار قرار گرفته، می‌باشد. در سال ۱۹۴۸ ایوانز^۸ [۸] یک ساختار دیگر از هتروپلی‌آنیون‌ها به نام اندرسون^۹ را توسط پراش پراش پرتو ایکس از تک بلور $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{-6}$ شناسایی نمود. این ساختار اغلب به عنوان ساختار اندرسون-ایوانز شناخته می‌شود. در سال ۱۹۵۳ داوسون^{۱۰} [۹] ساختار جدیدی با فرمول $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{-6}$ را گزارش نمود. دکستر و سیلورتین^{۱۱} توسط پراش پرتو ایکس ساختار $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{-8}$ را گزارش کردند و نشان دادند که هترو اتم بزرگ سریم در مرکز آنیون به صورت بیست وجهی CeO_{12} ظاهر می‌شود [۱۰].

۱-۳- اصول ساختاری پلی‌اکسومتالات‌ها:

¹-Berzelius
⁶-Sovanberg
³-Keggin
⁴-Evans
⁹-Anderson
¹⁰-Dawson
¹¹-Dekster-Silverten

پلی‌اکسومتالات‌ها یک دسته از آنیون‌های معدنی با زمینه وسیع از ترکیبات کوئوردیناسیون می‌باشند. در این ترکیبات فلز مرکزی M توسط بعضی اتم‌ها احاطه شده‌اند. در پلی‌اکسومتالات‌ها لیگاندها به طور معمول اکسیژن می‌باشند و بعضی مشتقات نیز با عناصر بلوک p شناخته شده‌اند [۱۱-۱۳]. به طور کلی زمانی که یون‌های فلزی M^{+n} در محلول آبی حل می‌شوند، مولکول‌های آب به کاتیون کوئوردینه شده، پیوندهای M-O و پیوند O-H قابل یونیزه تشکیل می‌شود. همچنین تفکیک پروتون به آسانی صورت می‌گیرد. ماهیت لیگاند (گونه‌های آب، هیدروکسو و اکسو) و تعداد آن به pH محلول بستگی دارد. کمپلکس‌های منومر تشکیل شده پایدار نیستند و تمایل دارند از طریق گروه‌های پل اکسو یا هیدروکسو دیمر شوند. فرایند پلیمریزاسیون تا ایجاد دافعه‌ی الکتروستاتیک در چند وجهی‌های لبه مشترک ادامه می‌یابد.

هشت وجهی‌های MO_6 لبه مشترک طوری آرایش می‌یابند تا دافعه‌ی الکتروستاتیک بین یون‌های فلزی حداقل باشد که این نکته برای کاتیون‌های با بار زیاد مشهودتر است. تشکیل پلی‌آنیون علاوه بر بار زیاد به عوامل مهم دیگر مانند اندازه، وزن و خصوصیات π -پذیری فلز نیز بستگی دارد. به عنوان مثال Cr^{+6} کوچک و ماکزیمم عدد کوئوردیناسیون آن چهار می‌باشد. ایزوپلی کرومات‌های شناخته شده مانند $Cr_2O_7^{-2}$ ، $Cr_3O_{10}^{-2}$ و $Cr_4O_{13}^{-2}$ از چهار وجهی‌های گوشه مشترک تشکیل شده‌اند و به استثنای دی کرومات‌ها، ناپایدار بوده و هیدرولیز می‌شوند. عناصر دیگری از قبیل Ge^{+4} ، Sb^{+5} و Te^{+4} پلی‌اکسوانیون‌های با زنجیره پلیمری و شبکه‌های هشت وجهی تشکیل می‌دهند، اما ترکیبات تشکیل شده متمایز از پلی‌تنگستات‌ها، پلی-مولیبدات‌ها و پلی‌وانادات‌ها می‌باشند. این اختلاف از این حقیقت ناشی می‌شود که یون‌های واسطه دارای اوربیتال‌های d خالی در دسترس بوده و بنابراین می‌توانند پیوندهای قوی‌تر با مرتبه پیوند بالاتر با اکسیژن انتهایی ایجاد کنند. این امر باعث کاهش خاصیت بازی اتم‌های انتهایی شده و متعاقباً پروتون‌دار شدن بیشتر و تمایل به ادامه پلیمریزاسیون با کاهش دانسیته بار روی سطح پلی‌آنیون به حداقل می‌رسد. عدم دسترسی اوربیتال‌های d خالی در عناصر اصلی و عدم تشکیل برهم‌کنش π در آنها منجر به توسعه پلی‌آنیون‌ها با زنجیره‌های نامحدود می‌شود و هیچ پیوند کوتاه M-O برای ختم پلیمریزاسیون وجود ندارد [۱۴]. علاوه بر فلز و اکسیژن، عناصر دیگری که به عنوان اتم هترو (X) نامیده می‌شوند نیز می‌توانند به عنوان قسمتی از پلی-اکسومتالات‌ها قرار گیرند. اتم هترو به صورت چهارتایی یا شش‌تایی کوئوردینه می‌شود و در مرکز لایه‌ی M_xO_y قرار می‌گیرد. بر اساس حضور یا عدم حضور اتم X می‌توان پلی‌اکسومتالات‌ها را به دو دسته کلی ایزوپلی‌آنیون‌ها و هتروپلی‌آنیون‌ها طبقه بندی نمود. این طبقه بندی صرفاً بر اساس ملاک و معیار ساختاری می‌باشد.

