

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٥٨٤٠٠ - ٢٠٢٣٩٤٩



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

سنتر و شناسایی کمپلکس‌های هیبریدی روتنیوم بی‌پیریدین و نیکل بی‌پیریدین با  
پلی‌اکسومتالات کگین و بررسی خواص الکترونی آن‌ها

استادان راهنما:

دکتر مجید مقدم

دکتر ولی‌اله میرخانی

استادان مشاور:

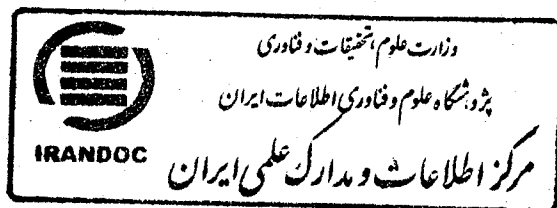
دکتر ایرج محمدپور بلترک

دکتر احمد رضا خسروپور

پژوهشگر:

زری پهلوان نشان

شهریور ماه ۱۳۸۹



۱۵۸۶۰۰

۱۳۹۰/۳/۱۶

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

خانم زری پهلوان نشان

تحت عنوان

سنتر و شناسایی کمپلکس‌های هیبریدی روتنیوم بی‌پیریدین و نیکل بی‌پیریدین با

پلی‌اکسومتالات کگین و بررسی خواص الکترونی آنها

در تاریخ ۱۳۸۹/۶/۳۱ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه ..... به تصویب نهایی رسید.

امضاء	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر مجید مقدم	۱-استادان راهنمای پایان‌نامه:
امضاء	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر ولی‌اله میرخانی	
امضاء	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر ایرج محمدپور بلترک	۲-استادان مشاور پایان‌نامه:
امضاء	با مرتبه‌ی علمی دانشیار	دکتر احمدرضا خسروپور	
امضاء	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر محمد حسین حبیبی	۳-استاد داور داخل گروه:
امضاء	با مرتبه‌ی علمی دانشیار	دکتر حسین دهقانی	۴-استاد داور خارج گروه:
امضای مدیر گروه			
		دکتر ایرج محمدپور بلترک	

تقدیرم به

پدر و مادر عزیزم

خواهران دلسوز

برادر مهربانم

و

تمامی استادان دوران تحصیلم

از نخست تا کنون

این لحظه باز هم مثل همیشه خداوند را برای تمامی نعمتهایی که به من بخشیده سلامتی، خانواده گرم و صمیمی و اساتید مهربان و دوستان عزیزم شکرگزارم.

با سپاس فراوان از جناب آقای دکتر مقدم استاد راهنمای ارجمندم که در محضر ایشان نه فقط علم و دانش بلکه درسهای اخلاقی بیشماری آموختم و دشواری مسیر را با ذهن اندیشمند ایشان پشت سر نهاده و همیشه قدردان و دعاگوی شخصیت مومن و مهربان ایشان خواهم بود. تشکر میکنم از جناب آقای دکتر میرخانی استاد راهنمای بزرگووارم که بسیار متعهدانه و دلسوزانه من را در امر تحصیل یاری نمودند و من همواره سلامتی و شادکامی را در سفره زندگیشان خواستارم. با تشکر از جناب آقای دکتر محمدپور استاد مشاور گرانقدر این پروژه که ایشان همیشه نسبت به دانشجویان عنایت فراوانی دارند و در طول این دوره سخاوتمندانه ایده ها و نظریاتشان را در اختیار من قرار میدادند. قدردانی میکنم از جناب آقای دکتر خسروپور استاد مشاور محترم دیگر این پروژه که با درایتشان راهگشای من بودند. با تشکر از استاد بزرگ جناب آقای دکتر تنگستانی نژاد به خاطر تمامی کمکها و راهنمایی های ایشان که با درایت راهگشای من بودند و با همراهیشان به غنای علمی این پروژه افزودند. با سپاس فراوان از جناب آقای دکتر حبیبی داور مدعو داخل گروه و جناب آقای دکتر دهقانی داور مدعو خارج گروه که زحمت داوری و بازخوانی این پایان نامه را به عهده گرفتند.

تشکر میکنم از تمامی استادان خوبم در دوران تحصیل به ویژه استادان مهربانم در گروه شیمی دانشگاه اصفهان. از پدرم که انگیزه همیشگی من برای تحصیل بوده اند، از مادرم که بهترین معلم و مشوق در دوران تحصیلم بوده و هست و از خواهران دلسوز و برادر مهربانم بی نهایت سپاسگزارم.

اما وقتی دفترچه دو ساله دانشگاه اصفهان را ورق میزنم در تمامی پاورقی ها و گوشه کنار آن اسامی افرادی را می بینم که صمیمانه دوستشان دارم و خاطراتشان تکرارنشده است. از دوستان عزیزم در گرایش معدنی به خاطر همه کمکها و لطف هایشان سپاسگزارم. با آرزوی ایمانی راسخ و انگیزه ای پاک و همیشگی برای تمام رهنمونان کاروان دانش بالاخص استادان و دوستان خوبم در گروه شیمی دانشگاه اصفهان.

زری پهلوان نشان - شهریورماه ۱۳۸۹

## چکیده

در این تحقیق کمپلکس‌های  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  و  $\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  سنتز شدند و در ادامه با لیگاند او ۱۰- فنانترولین ۵و۶- دی آن واکنش داده و کمپلکس‌های  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$  و  $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$  سنتز گردیدند. در نهایت این کمپلکس‌ها با پلی اکسومتالات کگینی نقص دار ( $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) عامل دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان واکنش داده و کمپلکس‌های هیبریدی  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})-(\text{NH}_2)_2\text{-POM}]$  و  $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})-(\text{NH}_2)_2\text{-POM}]$  سنتز گردیدند. در ادامه این کمپلکس‌های هیبریدی با روش‌هایی مانند UV جامد، FT-IR و ولتامتری چرخه ای (CV) شناسایی شدند و تاثیر پلی اکسومتالات روی طیف‌های کمپلکس  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$  و  $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$  بررسی شدند و مشخص گردید که طیف‌های الکترونی این ترکیبات در اثر هیبرید شدن با پلی اکسومتالات به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر و انرژی بیشتر انتقال می‌یابند که این به دلیل اثر الکترون کشندگی پلی اکسومتالات‌ها می‌باشد.

**کلید واژه‌ها:** پلی اکسومتالات ، کگین نقص دار ، کمپلکس هیبریدی ،  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$  ،

$[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه و تئوری</b>
۱	۱-۱- ترکیبات هیبریدی .....
۱	۱-۱-۱- مقدمه .....
۲	۲-۱-۱- تاریخچه .....
۳	۳-۱-۱- تعریف .....
۴	۴-۱-۱- طبقه بندی .....
۵	۵-۱-۱- خواص مواد هیبریدی .....
۶	۶-۱-۱- مواد هیبریدی بعنوان کاتالیست .....
۶	۷-۱-۱- کاربردها .....
۶	۲-۱- پلی اکسومتالاتها .....
۷	۱-۲-۱- تاریخچه .....
۸	۲-۲-۱- نامگذاری .....
۸	۳-۲-۱- ساختارهای پلی اکسومتالاتها .....
۹	۱-۳-۲-۱- ساختار کگین .....
۱۱	۲-۳-۲-۱- ساختار کگین حفره دار .....
۱۲	۴-۲-۱- خواص پلی اکسومتالاتها .....
۱۲	۱-۴-۲-۱- ساختار پلی آنیون ها .....
۱۳	۲-۴-۲-۱- ساختار کریستالی ترکیبات هتروپلی .....
۱۴	۳-۴-۲-۱- حلالیت .....
۱۴	۴-۴-۲-۱- پایداری پلی اکسومتالاتها در محلول .....
۱۶	۵-۴-۲-۱- پایداری حرارتی .....
۱۶	۶-۴-۲-۱- خواص اکسایش - کاهش پلی اکسومتالاتها .....
۱۶	۷-۴-۲-۱- واکنشهای انتقال الکترون در پلی اکسومتالاتها .....
۱۸	۵-۲-۱- روشهای معمول سنتز پلی اکسومتالاتها .....



۱۸	۱-۲-۶- کاربرد پلی اکسومتالات ها
۱۹	۱-۶-۲-۱- کاربردهای کاتالیستی پلی اکسومتالات ها
۱۹	۱-۲-۶-۲- پلی اکسومتالات ها به عنوان لیگاند
۲۰	۱-۲-۶-۳- پیشرفت های اخیر در کاربردهای پلی اکسومتالات ها
۲۰	۱-۳- ترکیبات هیبریدی شامل پلی اکسومتالات ها و کمپلکس های آلی فلزی
۲۵	۱-۴-۴- مروری بر شیمی روتنیوم
۲۵	۱-۴-۱- کاربردها
۲۵	۱-۲-۴-۱- فعالیت شیمیایی
۲۵	۱-۳-۴-۱- حالات اکسایش
۲۵	۱-۳-۴-۱- حالت اکسایش IV (d <sup>4</sup> )
۲۶	۲-۳-۴-۱- حالت اکسایش III (d <sup>5</sup> )
۲۶	۳-۳-۴-۱- حالت اکسایش II (d <sup>6</sup> )
۲۷	۴-۳-۴-۱- ترکیبات روتنیوم با ظرفیت مختلط
۲۸	۵-۱- تقسیم بندی کمپلکس های روتنیوم از نظر نوع لیگاند
۲۸	۱-۵-۱- کمپلکس های روتنیوم (II) پلی پیریدین
۲۹	۱-۱-۵-۱- خصوصیات کمپلکس Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>
۳۳	۲-۵-۱- کمپلکس های روتنیوم با لیگاندهای فنانترولین
۳۳	۶-۱- شیمی او ۱۰- فنانترولین ۶،۵- دی آن (phendione) و مشتقات آن
۳۳	۱-۶-۱- مقدمه
۳۶	۲-۶-۱- بررسی طیف جذبی کمپلکس های روتنیوم با مشتقات phendion
۳۶	۳-۶-۱- کاربرد لیگاند Phendione و مشتقات آن در ساخت سلولهای خورشیدی

## فصل دوم: بخش تجربی

۳۹	۱-۲- مواد و معرف های مورد استفاده
۴۰	۲-۲- دستگاه های مورد استفاده
۴۰	۱-۲-۲- طیف سنج مادون قرمز (IR)

۴۰	..... ۲-۲-۲- طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)	۴۰
۴۰	..... ۳-۲-۲- طیف‌سنج فرابنفش- مرئی (UV-vis)	۴۰
۴۰	..... ۴-۲-۲- pH متر	۴۰
۴۱	..... ۵-۲-۲- دستگاه طیف‌سنج روزناس مغناطیسی هسته (NMR)	۴۱
۴۱	..... ۶-۲-۲- دستگاه ولتامتری چرخه ای (CV)	۴۱
۴۱	..... ۷-۲-۲- دستگاه طیف سنج تفرق اشعه ایکس (XRD)	۴۱
۴۱	..... ۸-۲-۲- دستگاه انعکاس نفوذی ماوراءبنفش (DR UV-vis)	۴۱
۴۲	..... ۳-۲-۲- تهیه ماد اولیه و کمپلکس ها	۴۲
۴۲	..... ۱-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی پلی‌اکسومتال نقص‌دار $K_8SiW_{11}O_{39}$	۴۲
۴۲	..... ۲-۳-۲- سنتز پلی‌اکسومتال نقص‌دار عامل‌دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان	۴۲
۴۳	..... ۳-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی او ۱۰- فنانترولین ۵-۶-دی ان (phendione) به عنوان لیگاند	۴۳
۴۴	..... ۴-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی ترکیب $[(\text{phendione})-(\text{NH}_2)_2\text{-POM}]$ به عنوان لیگاند	۴۴
۴۴	..... ۵-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$	۴۴
۴۵	..... ۶-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$	۴۵
	..... ۷-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس هیبریدی روتنیوم با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو تری اتوکسی سیلان $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})-(\text{NH}_2)_2\text{-POM}]$ از سه مسیر A و B و C	۴۵
۴۵	..... ۱-۷-۳-۲- مسیر A	۴۵
۴۶	..... ۲-۷-۳-۲- مسیر B	۴۶
۴۶	..... ۳-۷-۳-۲- مسیر C	۴۶
۴۷	..... ۸-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$	۴۷
۴۷	..... ۹-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phen-dione})](\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۴۷
۴۷	..... ۱۰-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس نیکل $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	۴۷
	..... ۱۱-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس هیبریدی نیکل با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو تری اتوکسی سیلان $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})-(\text{NH}_2)_2\text{-POM}]$	۴۸
۴۸	..... ۱-۳-۲- مقدمه	۴۹

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۱	۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس هیبریدی روتنیوم با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان [Ru(bpy) <sub>2</sub> (phendione)-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -POM] از سه مسیر A و B و C .....
۵۱	۱-۲-۳- سنتز و شناسایی پلی اکسومتال کگینی نقص دار .....
۵۶	۲-۲-۳- سنتز و شناسایی لیگاند phendione .....
۶۱	۳-۲-۳- سنتز و شناسایی ترکیب [phendione-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -POM] به عنوان لیگاند .....
۶۵	۴-۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O .....
۶۸	۵-۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس [Ru(bpy) <sub>2</sub> (phendione)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....
۷۱	۶-۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس هیبریدی روتنیوم با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان [Ru(bpy) <sub>2</sub> (phendione)-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -POM] از طریق مسیر A .....
۷۶	۷-۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس هیبریدی روتنیوم با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان [Ru(bpy) <sub>2</sub> (phendione)-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -POM] از طریق مسیر B .....
۷۸	۸-۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس هیبریدی روتنیوم با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان [Ru(bpy) <sub>2</sub> (phendione)-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -POM] از طریق مسیر C .....
۸۰	۳-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس هیبریدی نیکل با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان [Ni(bpy) <sub>2</sub> (phendione)-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -POM] .....
۸۰	۱-۳-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس <i>cis</i> -[Ni(bpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....
۸۱	۲-۳-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس [Ni(bpy) <sub>2</sub> (phendione)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .2CH <sub>3</sub> CN .....
۸۳	۳-۳-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس هیبریدی با پلی اکسومتالات عامل دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان [Ni(bpy) <sub>2</sub> (phendione)-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -POM] .....
۸۷	نتیجه گیری .....
۸۸	منابع و مأخذ .....

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- ابعاد مولکولی و توزیع سطوح از کامپوزیت‌ها تا موادهیبریدی
۴	شکل ۲-۱- طبقه بندی موادهیبریدی براساس ماهیت فازهای آلی و معدنی
۵	شکل ۳-۱- طبقه بندی مواد بر اساس اندازه ذرات
۱۰	شکل ۴-۱- ساختار کگین $XM_{12}O_{40}^{n-}$
۱۰	شکل ۵-۱- چگونگی به وجود آمدن ساختار کگین
۱۱	شکل ۶-۱- ایزومرهای ساختار کگین آنیون $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$
۱۲	شکل ۷-۱- مدل فضاپرکن از ساختار کگین آنیون $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$
۱۲	شکل ۸-۱- (a) ساختار کگین $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ ، (b) تک حفره‌ای، (c) سه حفره‌ای $\{XM_9\}$ ، (d) سه حفره‌ای $\{XM_9\}$ -B
۱۴	شکل ۹-۱- ساختار کریستالی $H_3[PW_{12}O_{40}].6H_2O$
۱۵	شکل ۱۰-۱- دیاگرام توزیع برای گونه‌های موجود در محلول‌های تازه حاوی $[MoO_4]^{2-}$ و $[HPO_4]^{2-}$ با نسبت مولی ۱:۲:۱ در pH های مختلف
۱۷	شکل ۱۱-۱- ساختار کگین یون ۱۲- تنگستوکبالتات(III)
۲۰	شکل ۱۲-۱- انواع واکنش‌های کگین حفره‌دار
۲۲	شکل ۱۳-۱- مراحل سنتز ترکیب هیبریدی فنانترولین- پلی اکسومتالات
۲۳	شکل ۱۴-۱- مراحل سنتز ترکیب هیبریدی شامل پلی اکسومتالات و ترکیب آلی- فلزی رودیم
۲۴	شکل ۱۵-۱- اکسایش متان در حضور کاتالیست هیبریدی پلاتین- پلی اکسومتال
۳۰	شکل ۱۶-۱- کمپلکس $Ru(bpy)_3^{2+}$ و ایزومرهای نوری آن
۳۰	شکل ۱۷-۱- دیاگرام اربیتال ملکولی کمپلکس $Ru(bpy)_3^{2+}$
۳۱	شکل ۱۸-۱- طیف جذبی کمپلکس $Ru(bpy)_3^{2+}$ در محلول آبی در دمای اتاق
۳۲	شکل ۱۹-۱- حالات پایه و برانگیخته کمپلکس $Ru(bpy)_3^{2+}$
۳۳	شکل ۲۰-۱- کمپلکس تریس هتروپتیک
۳۳	شکل ۲۱-۱- (۱۰-۱) فنانترولین ۵و۶-دی آن
۳۴	شکل ۲۲-۱- برخی مشتقات (phendione)

۳۴	شکل ۱-۲۳- سایت های فعال لیگاند phendione
۳۴	شکل ۱-۲۴- کمپلکس $M=Pd, Pt, [(pph_3)M(O, O'-PD-N, N')-Ru(trpy)Cl](PF_6)$
۳۵	شکل ۱-۲۵- واکنش phendione با آب و واکنش های الکتروشیمی
	شکل ۱-۲۶- طیف جذبی $[Ru(bpy)_2(tpphz)]^{2+}$ و $[Ru(bpy)_2(tpphz)]^{4+}$ و $tpphz$ و
۳۶	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$
۳۷	شکل ۱-۲۷- ساختار کمپلکس های روتنیم با مشتقات phendione
۴۳	شکل ۲-۱- مراحل سنتز پلی اکسومتال عامل دار شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان
۴۳	شکل ۲-۲- شمای سنتز لیگاند phendione
۵۱	شکل ۳-۱- مراحل سنتز پلی اکسومتال عامل دار شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان
۵۲	شکل ۳-۲- طیف XRD ترکیب $K_8SiW_{11}O_{39}$
۵۳	شکل ۳-۳- طیف الکترونی پلی اکسومتال $K_8SiW_{11}O_{39}$
۵۳	شکل ۳-۴- ولتاموگرام چرخه ای ترکیب $[(n-Bu)_4N]_8SiW_{11}O_{39}$
۵۴	شکل ۳-۵- طیف FT-IR ترکیب $K_8SiW_{11}O_{39}$
۵۵	شکل ۳-۶- طیف FT-IR ترکیب $POM-(NH_2)_2$
۵۵	شکل ۳-۷- طیف الکترونی ترکیب $POM-(NH_2)_2$
۵۶	شکل ۳-۸- طیف $^1H$ NMR ترکیب $POM-(NH_2)_2$
۵۷	شکل ۳-۹- شمای سنتز لیگاند phendione
۵۷	شکل ۳-۱۰- طیف الکترونی لیگاند phendione
۵۸	شکل ۳-۱۱- طیف FT-IR ترکیب phendione
۵۹	شکل ۳-۱۲- طیف $^1H$ NMR لیگاند phendione
۶۰	شکل ۳-۱۳- طیف $^{13}C$ NMR لیگاند phendione
۶۱	شکل ۳-۱۴- منحنی ولتاگرام لیگاند phendione
۶۲	شکل ۳-۱۵- شمای سنتز $[phendione-(NH_2)_2-POM]$
۶۳	شکل ۳-۱۶- طیف FT-IR ترکیب مخلوط واکنش نداده پلی اکسومتال و phendione
۶۳	شکل ۳-۱۷- طیف FT-IR ترکیب $[phendione-(NH_2)_2-POM]$
۶۴	شکل ۳-۱۸- طیف الکترونی ترکیب $[phendione-(NH_2)_2-POM]$

۶۵	..... شکل ۳-۱۹- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب [phendione-( $\text{NH}_2$ ) $_2$ -POM]
۶۵	..... شکل ۳-۲۰- شمای سنتز $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
۶۷	..... شکل ۳-۲۱- طیف FT-IR ترکیب $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
۶۷	..... شکل ۳-۲۲- طیف FT-IR $^{13}\text{C}$ و $^{15}\text{N}$ بی پیریدین
۶۶	..... شکل ۳-۲۳- طیف الکترونی کمپلکس $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
۶۸	..... شکل ۳-۲۴- شمای سنتز کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۶۹	..... شکل ۳-۲۵- طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۷۰	..... شکل ۳-۲۶- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۷۰	..... شکل ۳-۲۷- منحنی ولتاگرام چرخه ای کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۷۲	..... شکل ۳-۲۸- شمای مسیر A
۷۳	..... شکل ۳-۲۹- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۷۴	..... شکل ۳-۳۰- طیف FT-IR کمپلکس هیبریدی $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})-(\text{NH}_2)_2\text{-POM}]$
	..... شکل ۳-۳۱- طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$ و کمپلکس هیبریدی با پلی اکسومتالات
۷۵	..... پلی اکسومتالات
۷۷	..... شکل ۳-۳۲- شمای مسیر B
۷۸	..... شکل ۳-۳۳- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۷۹	..... شکل ۳-۳۴- شمای مسیر C
۸۰	..... شکل ۳-۳۵- طیف الکترونی کمپلکس $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
۸۱	..... شکل ۳-۳۶- طیف FT-IR کمپلکس $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$
۸۲	..... شکل ۳-۳۷- طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۸۲	..... شکل ۳-۳۸- طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$
۸۴	..... شکل ۳-۳۹- شمای سنتز کمپلکس هیبریدی نیکل با پلی اکسومتال عامل دار شده
۸۵	..... شکل ۳-۴۰- طیف FT-IR کمپلکس هیبریدی $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})-(\text{NH}_2)_2\text{-POM}]$
	..... شکل ۳-۴۱- طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{phendione})](\text{PF}_6)_2$ و کمپلکس هیبریدی با پلی اکسومتالات
۸۶	..... پلی اکسومتالات

## فصل اول

### مقدمه و تئوری

#### ۱-۱- ترکیبات هیبریدی

##### ۱-۱-۱- مقدمه

مواد هیبریدی آلی- معدنی<sup>۱</sup> نشان دهنده‌ی ماهیت مرزی بین دو دنیا از شیمی آلی و شیمی معدنی با خصوصیات مشخص می‌باشند که به علت مزایا و محدودیت‌های مختلف آنها، سهم مهمی را در زمینه علوم مواد به خود اختصاص داده‌اند. وجود مزایا و خصوصیات هر جزء از مواد هیبریدی سبب اصلی رشد ایده‌های مواد هیبریدی می‌باشد که تلاش در این راه مواد جدید با خصوصیات جدید را نتیجه می‌دهد. با وجود این، مفهوم مدرن مواد هیبریدی به طرف مفهوم یک مخلوط بین اجزایش حرکت می‌کند، در واقع قرار گرفتن بین یک مخلوط و یک ترکیب در نظر گرفته می‌شود. یک ترکیب از انجام یک واکنش شیمیایی بین اجزایش تشکیل می‌شود، جایی که خصوصیات هر کدام از مواد تشکیل دهنده در تولید یک ماده جدید حذف می‌شود. اما در یک مخلوط برهمکنش فیزیکی بین اجزای درگیر وجود دارد. مفهوم نوین مواد هیبریدی آلی-معدنی اخیر به زمانی باز می‌گردد که تحقیقات بیشتر در مورد مواد مصنوعی انجام می‌شد و توجه به توسعه‌ی مواد کامپوزیتی و مواد مولکولی زیاد بود یعنی جایی که مواد آلی و معدنی در سطح مولکولی با هم آمیخته می‌شوند [۱].

<sup>۱</sup>Hybrid Organic-Inorganic Materials

اولین علاقه در توسعه مواد هیبریدی بیشتر بر اساس طراحی پلیمرهای هیبریدی با اهمیت ویژه در ساختار مواد هیبریدی بود. تنوعی از سیلیکات‌ها، پلی‌سیلوکسان‌ها و غیره که با گروه‌های آلی برای افزایش خصوصیات مکانیکی اصلاح شده بودند از اولین نوع مواد هیبریدی بودند که مورد بررسی قرار گرفتند [۲]. علاوه بر این، برخی تلاش‌ها بر روی انواع هیبریدها مانند هیبریدهای مغناطیسی (تری‌کربوکسیلات‌های استخلاف شده‌ی رادیکالی و یون‌های مس) [۳]، هیبریدهای الکترونیکی مانند دیودها و ترانزیستورها و هیبریدهای عامل دار شده نیز صورت گرفت. تحقیقات در زمینه‌ی مواد هیبریدی چالش‌ها و دست‌آوردهایی را دربر می‌گیرد.

### ۱-۲- تاریخچه

در سال ۱۹۶۴ در منطقه‌ای در مکزیک یک اثر باستانی بسیار جالبی کشف شد. این مکان باستانی مجموعه‌ی جذابی از نقاشی‌های رنگی به رنگ آبی و اخراپی که به طور معجزه آسایی حفظ شده بودند را شامل می‌شد. این مجموعه، شمای قابل توجهی از دیوارهای با تصاویر آبی رنگ که تا به حال رنگدانه آنها مشخص نشده بود، نقاشی شده بود، که این رنگدانه به عنوان آبی مایا<sup>۱</sup> نامگذاری شد [۴]. بعد از بررسی‌های انجام شده روی این رنگدانه در واقع آبی مایا یک رنگدانه سخت بود و همچنین پایداری بی نظیری در مقابل اسیدها، بازها و حلال‌های آلی از خود نشان می‌داد. با گذشت بعد از نیم قرن از این کشف باستانی، با استفاده از تکنیک‌های تجزیه‌ای راز این رنگدانه آشکار شد. این رنگدانه بر خلاف تصورات یک ترکیب مس معدنی نبود بلکه یک ترکیب هیبرید آلی - معدنی از مولکول‌های آلی رنگدانه ایندیگو<sup>۲</sup> که درون کانال‌هایی از خاک معدنی کپسوله شده بودند، بود. این رنگدانه ماده‌ای است که ساخته شده از یک مولکول آلی رنگی و یک میزبان مقاوم و پایدار معدنی که به عنوان یک ماده مؤثر و کارا از مخلوط ساده‌ی این دو جزء بود. آبی مایا یک مثال خیلی قدیمی و بسیار زیبا از یک ماده‌ی هیبریدی است. با گذشت قرن‌ها و پیدایش دانشی ژرف از ساختارهای اتمی و مولکولی و زمانی که تکنیک‌های تجزیه‌ای اصلاح شدند این اجازه داده شد تا از ماهیت دقیق و ساختار این رنگدانه مطلع شویم. آبی مایا به عنوان یک موقعیت چالش انگیز برای طراحی مواد هیبریدی و همچنین برای تحقیقات در زمینه‌ی فناوری به حساب می‌آید [۵].

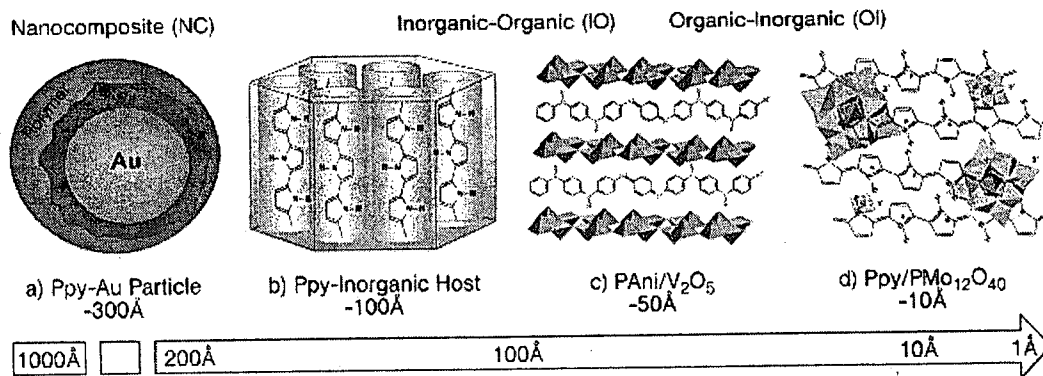
<sup>1</sup>Maya Blue

<sup>2</sup>Indigo



## ۱-۱-۳- تعریف

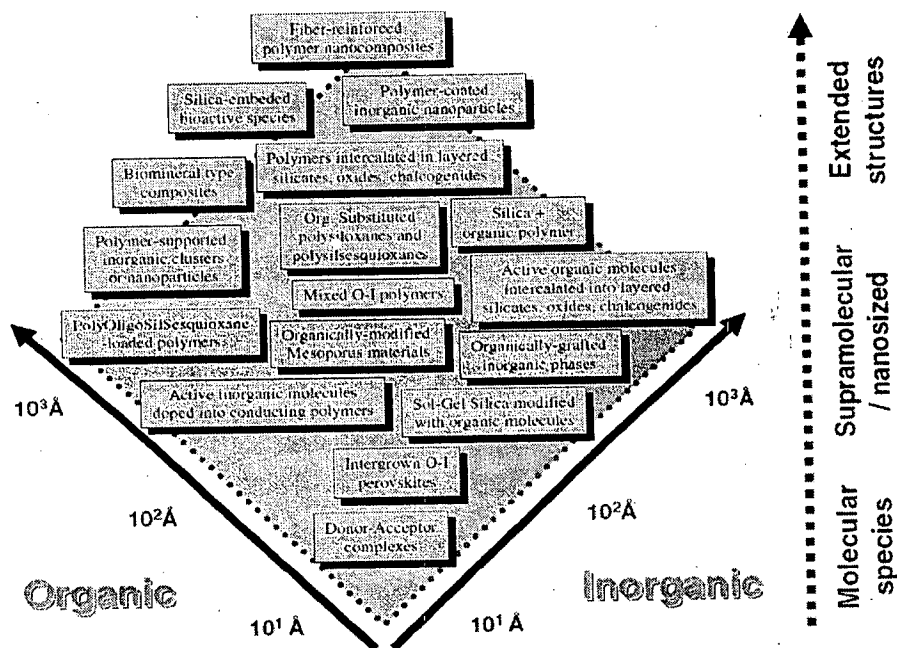
تعریف هیبریدهای آلی - معدنی همیشه واضح نیست، به طوری که ماده‌های شامل قسمت‌های آلی - معدنی همزمان نمی‌توانند در این مجموعه قرار بگیرند. به طور مثال برای یک مخلوط یا یک ترکیب فیزیکی در مقیاس میکروسکوپی یا میکروسکوپی از هر دو نوع ماده آلی یا معدنی، زمانی یک جامد می‌تواند به عنوان هیبرید در نظر گرفته شود که ترکیب شدن در سطوح مولکولی انجام شود، بنابراین ترکیباتی مانند پلیمرهای تجاری شامل یون‌های معدنی یا سیستم‌های مولکولی خالص مثل نمک‌های فلزی از آنیون‌های آلی یا ماکرومولکول‌های حاوی زوج یون‌های معدنی کوچک از پلیمرها ( پلی‌آنیلین - پرکلرات) نباید جزء این گروه باشند. البته استثنایی که وجود دارد که به سیستم‌های که بر اساس یون‌های همراه خیلی بزرگ مانند پلی‌اکسومتال‌ها با ساختارهای کگین و یا ولداسون که می‌توانند به عنوان کلاسترهای اکسید فلزی مورد توجه قرار گیرند و همچنین فعالیت شیمیایی و الکتروشیمیایی از خود نشان دهند، مربوط می‌شود [۶]. اما در بین این موارد به واژه‌هایی چون هیبریدهای آلی - معدنی و هیبریدهای معدنی - آلی بر می‌خوریم که باید توضیح داده شوند. این دو عبارت گاهی اوقات در تشخیص ماهیت اجزای غالب سازنده‌ی ماده هیبریدی به کار برده می‌شوند، برای نمونه غالب بودن بافت معدنی بر قسمت آلی با اصطلاح هیبرید معدنی - آلی نامبرده می‌شود. اما عبارت هیبرید آلی - معدنی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۱-۱ بیانگر مواد هیبریدی است. این شکل ماهیت انواع مختلف، ابعاد مولکولی و توزیع سطوح را از کامپوزیت‌ها تا مواد هیبریدی نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- ابعاد مولکولی و توزیع سطوح از کامپوزیت‌ها تا مواد هیبریدی

۱-۱-۴- طبقه‌بندی

مواد هیبریدی می‌توانند به وسیله‌ی استفاده چند منظورشان و بر اساس زمینه‌ی کاربردی ویا بر اساس ماهیت شیمیایی طبقه‌بندی شوند. گرچه طبقه‌بندی آنها بر اساس ماهیت شیمیایی به خاطر کمک به ما در درک مشخصه‌های معمول در ارتباط با رفتار و خصوصیت‌شان، نتایج مفیدتری خواهد داشت. اولین طبقه‌بندی توسط پاتریک جودنستن<sup>۱</sup> و همکارانش بر اساس پیوند شیمیایی بین فاز آلی و معدنی، انجام شد [۱]. این طبقه‌بندی دو گروه اصلی را در بر می‌گرفت، گروه اول شامل ترکیبات آلی - معدنی که اجزای آنها با پیوندهای ضعیف مانند هیدروژنی، واندروالس و غیره در کنار هم قرار گرفته‌اند و در گروه دوم اجزاء توسط پیوندهای شیمیایی از قبیل کوالانسی، یون - کوالانس یا کئوردیناسیونی به طور محکم به یکدیگر متصل شده‌اند. شکل ۱-۲ به عنوان یک شمای دو بعدی می‌تواند برخی از انواع این طبقه بندی را براساس ماهیت فازهای مشخص در مواد هیبریدی آلی - معدنی نسبت به معدنی - آلی بسته به چگونگی قرار گیری به طور میزبان یا بافت اصلی، نشان دهد.

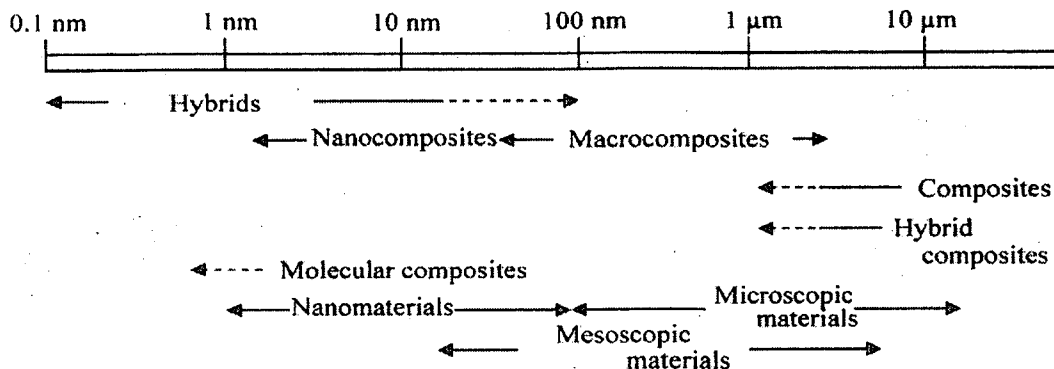


شکل ۱-۲- طبقه بندی مواد هیبریدی براساس ماهیت فازهای آلی و معدنی

به عنوان یک نتیجه گیری کلی، ماهیت سطح تماس، نوع اتصال و نوع برهمکنش توسط اجزای آلی و معدنی قابل تغییر می‌باشد و لذا گستردگی زیادی را در تولید این دسته از مواد و کاربردهایشان به صورت ساختارهای

<sup>1</sup>Patrick Judeinstein

مولکولی و سوپرامولکولی، ترکیبات خوشه‌ای، هیبریدهای سل - ژل و نانوکامپوزیت‌ها به وجود می‌آورد. شکل ۱-۳ نیز نوعی از طبقه‌بندی مواد بر اساس اندازه ذرات نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳- طبقه‌بندی مواد بر اساس اندازه ذرات

#### ۱-۱-۵- خواص مواد هیبریدی

برخی از جدیدترین و شناخته شده‌ترین مخلوط‌های آلی - معدنی به طور قطع از رنگ‌ها و پلیمرهای صنعتی مشتق شده‌اند، جایی که رنگدانه‌های معدنی در اجزای آلی مانند پلیمرها و سورفاکتانت‌ها پراکنده می‌شوند و سبب تولید یا افزایش خصوصیات رنگی و مکانیکی این دسته از موادمی شوند. گرچه مفهوم هیبرید آلی-معدنی بیشتر با شیمی سرو کار دارد تا با مخلوط فیزیکی، بنابراین در صورتی که اندازه ذرات برهمکنش کننده کاهش پیدا کند، در طول مخلوط شدن مفهوم سطح در تعیین خصوصیات نهایی پر رنگ شده و ما به سمت نانوکامپوزیت‌ها حرکت می‌کنیم، یعنی جای که برهمکنش اجزاء در سطوح مولکولی است و مفهوم هیبرید یک ابعاد شیمیایی و ساختاری جدید را می‌دهد. مهمترین چالش در توسعه‌ی مواد جدید با رفتار سودمندی که منجر به افزایش در کارایی می‌شود، کنترل سنتز مواد هیبریدی می‌باشد که خصوصیات هر کدام از اجزا را هنگام حذف یا کاهش محدودیت‌های خاص آنها حفظ کرده یا افزایش بدهد. هیچ تردیدی وجود ندارد که مواد هیبریدی دربردارنده ترکیبی از اجزائی است که به دقت در زمینه‌ی ارتباطی‌شان مطالعه شده و یک ابعاد اضافی در خواص‌شان فراهم آمده تا جزئی از هیبرید شوند.

در رسیدن به مواد هیبریدی تنوع بسیار زیادی از ترکیبات اضافی که می‌توانند بین گونه‌های آلی و معدنی تشکیل شوند وجود دارد. گستردگی و تنوع بسیار زیاد گونه‌های معدنی، آلی و پلیمرها برای طراحی مواد هیبریدی یکی از خصوصیات این دسته از مواد می‌باشد. این هیبریدها می‌توانند کلاسترهای معدنی، فولرن‌ها، نانو

ذرات پراکنده شده در پلیمرهای معدنی، بیومولکولها یا آنزیم‌های پراکنده شده در پلیمرها را در خود جای دهند [۷].

#### ۱-۱-۶- مواد هیبریدی به عنوان کاتالیست

امروزه مواد هیبریدی نقش بسزایی در<sup>۱</sup> (MOF) که دسته‌ای از مواد هیبریدی هستند، دارند [۸]. در مورد مواد هیبریدی باید دانست که، این ترکیبات به طور نسبی به ترکیبات کئوردیناسیون مرسوم تعلق دارند. یعنی با شروع کارهای ورنر<sup>۲</sup> بر روی ترکیبات کئوردیناسیون که در سال ۱۹۱۳ جایزه نوبل را به خود اختصاص داد، بعدها زمینه‌ای از پلیمرهای کئوردیناسیون با تنوع بسیار زیاد باز شد. این ترکیبات کئوردیناسیون با ساختارهای بسیار زیاد و متنوع که به اصطلاح پلیمرهای کئوردیناسیونی نامیده می‌شدند به شدت مورد مطالعه قرار گرفتند [۹]. اصول کاتالیز کردن در این ساختارها به توانایی این شبکه‌های هیبریدی در غربال کردن مولکولها<sup>۳</sup> و داشتن سطح فعال درون حفرات یا کانال‌های شبکه می‌باشد.

#### ۱-۱-۷- کاربردها

مواد هیبریدی عاملی به عنوان مواد پیشرفته ابتکاری در نظر گرفته می‌شوند و کاربرد روز افزون آنها در زمینه‌هایی مانند: اپتیک، الکترونیک، تبدیل و ذخیره انرژی، بیولوژی و کاتالیز کردن بیشتر و بیشتر می‌شود [۸]. از جمله مثال‌های محسوس می‌توان به صفحه نمایش غنی شده با هیبریدهای ساخته شده از رنگدانه‌ی ایندیگو که در درون ماتریکس سیلیکا زیر کونیم قرار داده شده است اشاره کرد.

#### ۱-۲- پلی‌اکسومتالاتها

پلی‌اکسومتالاتها دسته بزرگی از آنیون‌های خوشه‌ای<sup>۴</sup> فلز-اکسیژن می‌باشند که پتانسیل بالایی برای بررسی‌های تئوری و کاربردهای کاتالیستی دارند [۱۰]. فلزات واسطه (M = V, Nb, Ta, Mo, W) در حالت اکسایش بالاتر خود این کلاسترهای آنیونی را تشکیل می‌دهند، که می‌توانند شامل انواع هترواتم‌ها نیز باشد. این دسته از ترکیبات معدنی نه تنها در ساختار مولکولی بلکه در واکنش‌پذیری، در شیمی تجزیه، کاتالیست، داروسازی و علم مواد، منحصر به فرد هستند [۱۱]. پلی‌اکسومتالاتها تنوع زیادی در شکل، اندازه و ترکیب دارند، از گونه‌های کوچک  $[Mo_6O_{19}]^2$  گرفته تا گونه‌های نانوذره مثل

<sup>1</sup> Metal – Organic Framework

<sup>2</sup> Werner

<sup>3</sup> Molecular Sieve

<sup>4</sup> Cluster