

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

سنتز هتروپلی اسیدهای  $\alpha$ -[SiW<sub>9</sub>Mo<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub>]<sup>(4+x)-</sup> (x = 0, 1, 2, 3) و بررسی برهم

کنش آنها با باز آلی هیدانتوئین در حضور و غیاب یون Cu<sup>2+</sup>

توسط

سمیه یوسفی مقدم

استاد راهنما

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

استاد مشاور

دکتر غلامحسین گریوانی

شهریور ۱۳۹۰

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

سنتز هتروپلی اسیدهای  $\alpha$ -[SiW<sub>9</sub>Mo<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub>]<sup>(4+x)-</sup> (x = 0, 1, 2)

(3) و بررسی برهم کنش آنها با باز آلی هیدانتوئین در حضور و غیاب یون



توسط

سمیه یوسفی مقدم

استاد راهنما

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

استاد مشاور

دکتر غلامحسین گریوانی

شهریور ۱۳۹۰



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به ساحت مقدس آقا امام زمان (عج)

و تقدیم به محضر آقا علی بن موسی الرضا (ع)

که زندگی در جوار نورانش مرا افتخاریست بس بزرگ

ای پدر از تو هر چه می گویم باز هم کم می آورم، خورشیدی شدی و از روشنائی ات جان گرفتم و در ناامیدی ماندم را کشیدی و

لبریزم کردی از شوق، اکنون حاصل دستانت رزم منو فحتم شد

ای مادر، ای شوق زیبای نفس کشیدن، ای روح مهربان، هستی ام، تورنگ شادی هایم شدی و نخطه های اندوه را با تمام وجود از

من دور کردی و عمری حسرتی بار بار جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش پیروزی را به من، پشمانی

تقدیم به

روح پاک پدرم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم

و به مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

و تقدیم به

همسرم، اسطوره زندگیم، پناه حسرتیم و امید بودنم

خواهرانم، دوست و پشتیبان همیشگی نخطه های زندگی ام

## مشکرو سپاس

سپاس خدای را در برابر عطا و احسانش؛ احسانی که به ما و قبل از ما و بعد از ما از بندگانش، عطا فرموده. سپاسی به اندازه آنچه  
هست و در آینده علمش می نماید، سپاسی چند برابر آنچه هست، جاویدان و همیشگی، تار و زری تا خیز، سپاس میکران  
سپاس این دردمنان را که به من این فرصت داد تا به این مرحله از علم رسیده و از پیج محبتی دریغ نکرد و در تمام مراحل زندگیم مرا  
قوت قلب بود

سپاس و قدر دانی فراوان خدمت مادر و پدر کرامی ام، اولین و صادق ترین آموزگاران زندگی ام، آنان که امروزم را می یون  
سال هاست و ایشان را، هستم.

از زحمات بی دریغ، تلاش های بی وقفه و راهبانی های ارزشمند استاد کرامی جناب آقای دکتر محمدی زنوز، در

راستای انجام این پروژه، مشکرو قدر دانی فراوان می کنم

## چکیده

سنتز هتروپلی اسیدهای  $[\text{SiW}_9\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{(4+x)-}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) و بررسی برهم‌کنش آنها با باز آلی هیدانتوئین در حضور و غیاب یون  $\text{Cu}^{2+}$

توسط:

سمیه یوسفی مقدم

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

## فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
فصل اول: (معرفی پلی اکسومتالات ها).....	۱.....
۱-۱- مقدمه.....	۲.....
۲-۱- اصول ساختاری پلی اکسومتالات ها.....	۳.....
۳-۱- ایزوپلی آنیون ها.....	۵.....
۴-۱- هتروپلی آنیون ها.....	۶.....
۱-۴-۱- تقسیم بندی هترو اتم ها.....	۸.....
۲-۴-۱- ساختار متداول هتروپلی آنیون ها.....	۸.....
۱-۲-۴-۱- ساختار کگین.....	۹.....
۱-۱-۲-۴-۱- ساختار ایزومرهای کگین.....	۱۰.....
۲-۲-۴-۱- ساختار ولز-داوسون.....	۱۱.....
۱-۲-۲-۴-۱- ایزومری در ساختار داوسون.....	۱۲.....
۳-۲-۴-۱- ساختار آندرسون-اوانس.....	۱۳.....
۴-۲-۴-۱- ساختار آنیون پرایسلر.....	۱۴.....
۵-۱- روش های مطالعه و شناسایی پلی اکسومتالات ها.....	۱۶.....
۱-۵-۱- طیف سنجی NMR.....	۱۶.....
۲-۵-۱- کریستالوگرافی پرتو X.....	۱۷.....
۳-۵-۱- طیف سنجی ارتعاشی.....	۱۸.....
۴-۵-۱- طیف سنجی الکترونی.....	۱۸.....
۶-۱- پلی اکسومتالات ها به عنوان لیگاند.....	۱۹.....
۷-۱- کاربرد هترو پلی آنیون ها.....	۲۰.....
۸-۱- ترکیبات هیبریدی آلی-معدنی پلی اکسومتالات ها.....	۲۱.....
۹-۱- تقسیم بندی هیبرید های آلی-معدنی POMs.....	۲۲.....
۱-۹-۱- لیگاند های آلی به عنوان کاتیون های خنثی کننده بار در هیبریدهای POMs.....	۲۲.....
۲-۹-۱- لیگاند هایی که با ساختار پلی اکسومتالات پیوند مستقیم برقرار کرده اند.....	۲۶.....
۳-۹-۱- لیگاندهایی که از طریق هترو فلز به ساختار پلی اکسومتالات متصل شده اند.....	۲۷.....

فصل دوم : (بخش تجربی)..... ۲۹

- ۱-۲-۱- مشخصات دستگاهی..... ۳۰
- ۱-۱-۲- دستگاه طیف سنج مادون قرمز..... ۳۰
- ۲-۱-۲- دستگاه  $^1\text{HNMR}$ ..... ۳۰
- ۳-۱-۲- دستگاه CHN..... ۳۰
- ۴-۱-۲- دستگاه polarography..... ۳۱
- ۵-۱-۲- آماده سازی ستون رزین مبادله کننده کاتیونی در فرم  $\text{H}^+$ ..... ۳۱
- ۲-۲- آزمایشات تجربی..... ۳۱
- ۱-۲-۲- روش تهیه ترکیب  $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ ..... ۳۲
- ۲-۲-۲- روش تهیه ترکیب  $\text{K}_8[\alpha\text{-SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]$ ..... ۳۲
- ۳-۲-۲- روش تهیه ترکیب  $\text{K}_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].5\text{H}_2\text{O}$ ..... ۳۳
- ۴-۲-۲- روش تهیه ترکیب  $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$ ..... ۳۳
- ۵-۲-۲- روش تهیه ترکیب  $\text{K}_6[\alpha\text{-SiMo}_2\text{V}_2\text{W}_9\text{O}_{40}].12\text{H}_2\text{O}$ ..... ۳۴
- ۶-۲-۲- روش تهیه ترکیب  $\text{K}_7[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$ ..... ۳۴
- ۷-۲-۲- روش تهیه اسید ترکیبات  $\text{H}_{4+x}[\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$  ( $x = 0-3$ )..... ۳۵
- ۳-۲-۲- روش عمومی تهیه هیبریدهای جدید هتروپولی آنیون-گونه آلی..... ۳۶
- ۱-۳-۲- روش تهیه ترکیبات  $[\text{Hydantoin}][\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$  ( $x = 0-3$ )..... ۳۶
- ۲-۳-۲- روش تهیه ترکیبات  $[\text{Hydantoin}][\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$  ( $x = 0-3$ )..... ۳۶
- همراه با یون  $\text{Cu}^{2+}$ ..... ۳۶

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری..... ۳۸

- ۱-۳-۱- مقدمه..... ۳۹
- ۲-۳-۲- بررسی ساختار ترکیبات هیبریدی بر پایه پلی اکسومتالات ها با باز آلی هیدانتوئین..... ۴۰
- ۳-۳-۳- انواع اتم های اکسیژن در ساختار کگین..... ۴۰
- ۴-۳-۲- بررسی طیف های مادون قرمز (IR) ترکیبات  $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  و  $[\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ..... ۴۲
- ۵-۳-۵- مطالعه الکتروشیمی..... ۴۴
- ۶-۳-۲- بررسی ترکیبات  $[\text{Hydantoin}][\alpha\text{-SiMo}_{3-x}\text{V}_x\text{W}_9\text{O}_{40}]$  ( $x = 0-3$ )..... ۴۸
- ۱-۶-۳- بررسی طیف IR کمپلکس های هیبرید شده با هیدانتوئین..... ۴۸
- ۲-۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس های هیبرید شده با هیدانتوئین..... ۵۳
- ۱-۲-۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  $[\text{H(Hyd)}]_4[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ ..... ۵۴
- ۲-۲-۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  $[\text{H(Hyd)}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ ..... ۵۶
- ۳-۲-۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  $[\text{H(Hyd)}]_4(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}].\text{H}_2\text{O}$ ..... ۵۸
- ۳-۶-۳- بررسی طیف  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس های هیبرید شده با هیدانتوئین..... ۶۱

۶۳.....	Cu <sup>2+</sup> همراه با یون [Hydantoin][ $\alpha$ -SiMo <sub>3-x</sub> V <sub>x</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ] (x = 0-3) بررسی ترکیبات
۶۳.....	Cu <sup>2+</sup> همراه با یون IR کمپلکس های هیبرید شده با هیدانتوئین
۶۴.....	Cu <sup>2+</sup> همراه با یون بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس های هیبرید شده با هیدانتوئین
۶۴.....	[Cu(Hyd) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [ $\alpha$ -SiMo <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ].2H <sub>2</sub> O ترکیب بررسی رفتار الکتروشیمیایی
۶۴.....	[ $\alpha$ -SiMo <sub>2</sub> VW <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ].2H <sub>2</sub> O ترکیب بررسی رفتار الکتروشیمیایی
۶۶.....	[Cu(Hyd) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب [ $\alpha$ -SiMoV <sub>2</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ].2H <sub>2</sub> O
۶۸.....	[Cu(Hyd) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>
۷۱.....	[Cu(Hyd) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>3</sub> [ $\alpha$ -SiV <sub>3</sub> W <sub>9</sub> O <sub>40</sub> ].4H <sub>2</sub> O ترکیب بررسی رفتار الکتروشیمیایی
۷۴.....	مراجع و منابع
۸۱.....	پیوست

## فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره.....	صفحه.....
جدول ۱-۱: کاتیون‌های متداول فلزی $M^{n+}$ که در ساختار POMs شرکت می‌کنند.....	۴.....
جدول ۱-۲: فهرست برخی هترو اتم‌ها در هترو پلی‌انیون‌ها.....	۶.....
جدول ۱-۳: فاصله اتم‌های $M - M$ در هشت وجهی‌های لبه و گوشه مشترک در POMs.....	۸.....
جدول ۱-۴: تعدادی از هسته‌های مناسب برای مطالعات NMR پلی‌اکسومتالات‌ها.....	۱۷.....
جدول ۱-۲: نتایج آنالیز عنصری ( $x = 0-3$ ) $[\alpha-SiMo_{3-x}V_xW_9O_{40}]$ [Hydantoin].....	۳۶.....
جدول ۲-۲: نتایج آنالیز عنصری CHN در ترکیبات ( $x = 0-3$ ) $[\alpha-SiMo_{3-x}V_xW_9O_{40}]$ [Hydantoin] همراه با یون $Cu^{2+}$ .....	۳۷.....
جدول ۳-۲: نتایج ICP یون $Cu^{2+}$ در ترکیبات ( $x = 0-3$ ) $[\alpha-SiMo_{3-x}V_xW_9O_{40}]$ [Hydantoin] همراه با یون $Cu^{2+}$ .....	۳۷.....
جدول ۱-۳: ارتعاشات کششی نامتقارن آنیون‌های $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ و $[\beta-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ .....	۴۴.....
جدول ۲-۳: ارتعاشات کششی نامتقارن آنیون‌های $[\beta-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ، $K_8[\alpha-SiMo_2W_9O_{39}]$ ، $K_4[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}]$ ، $K_5[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}]$ ، $K_6[\alpha-SiMoV_2W_9O_{40}]$ و $K_7[\alpha-SiV_3W_9O_{40}]$ .....	۴۹.....
جدول ۳-۳: نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه اثر انگشت هترو پلی‌انیون در ترکیبات سنتزی با هیدانتوئین.....	۵۲.....
جدول ۳-۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[H(Hyd)]_4[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].H_2O$ .....	۵۶.....
جدول ۳-۵: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].H_2O$ .....	۵۷.....
جدول ۳-۶: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات $[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].10H_2O$ و $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].H_2O$ .....	۵۷.....
جدول ۳-۷: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].H_2O$ .....	۶۰.....
جدول ۳-۸: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات $[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].10H_2O$ و $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].H_2O$ .....	۶۰.....
جدول ۳-۹: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[Cu(Hyd)_2]_2[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].2H_2O$ .....	۶۵.....
جدول ۳-۱۰: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].2H_2O$ و $[Cu(Hyd)_2]_2(H_3O^+)$ .....	۶۷.....

جدول ۳-۱۱: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات  $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  و  
۶۸..... $[\text{Cu}(\text{Hyd})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

جدول ۳-۱۲: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

جدول ۳-۱۳: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات  $[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  و

۷۰..... $[\text{Cu}(\text{Hyd})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\alpha\text{-SiMoV}_2\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

جدول ۳-۱۴: داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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

جدول ۴-۱۵: داده‌های پتانسیل کاتدی ترکیبات  $[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  و

۷۳..... $[\text{Cu}(\text{Hyd})_2]_2(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\alpha\text{-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه.....
شکل ۱-۱: ساختار آنیون $V_{10}O_{28}^{-6}$ .....	۵.....
شکل ۲-۱: ساختار آنیون هپتامولیدات $[Mo_7O_{24}]^{-6}$ .....	۶.....
شکل ۳-۱: هشت وجهی های الف) گوشه مشترک ب) لبه مشترک ج) وجه مشترک.....	۷.....
شکل ۴-۱: ساختار آنیون کگین $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$ .....	۱۰.....
شکل ۵-۱: ساختار ایزومرهای کگین.....	۱۱.....
شکل ۶-۱: ساختار آنیون ولز-داوسون.....	۱۲.....
شکل ۷-۱: چهار ایزومر ساختار داوسون $[X_2M_{18}O_{62}]^{-(16-2n)}$ .....	۱۳.....
شکل ۸-۱: ساختار آنیون آندرسون-اوانس.....	۱۴.....
شکل ۹-۱: ساختار آنیون پرایسلر.....	۱۵.....
شکل ۱۰-۱: ساختار ترکیب $[L-C_6H_{14}NO_2]_3[PW_{12}O_{40}].4.5H_2O$ .....	۲۳.....
شکل ۱۱-۱: سلول واحد ترکیب $[L-C_6H_{14}NO_2]_3[PW_{12}O_{40}].4.5H_2O$ .....	۲۴.....
شکل ۱۲-۱: ساختار مولکولی ترکیب $[(H_3O)(C_{12}H_{10}N_3)_2(PW_{12}O_{40})]$ .....	۲۵.....
شکل ۱۳-۱: پیوندهای هیدروژنی در ترکیب $[(H_3O)(C_{12}H_{10}N_3)_2(PW_{12}O_{40})]$ .....	۲۶.....
شکل ۱۴-۱: ساختار لایه‌ای الف) ساختار چپ گرد و راست گرد	
شکل ۲۸.....	۲۸.....
شکل ۱-۳: نمایش انواع اتم های اکسیژن در ساختار کگین.....	۴۱.....
شکل ۲-۳: طیف‌های مادون قرمز (IR) ترکیبات الف) $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4+}$ ب) $[\beta-SiW_{12}O_{40}]^{4+}$ .....	۴۲.....
شکل ۳-۳: انواع هتروپلی آنیون‌ها براساس تعداد اکسیژن انتهائی الف) نوع I ب) نوع II.....	۴۵.....
شکل ۴-۳: نمودار اوربیتال مولکولی برای کمپلکس‌های $L_5MO$ با تقارن $C_{4v}$ با فرض عدم تشکیل پیوند $\pi$ در صفحه xy.....	۴۷.....
شکل ۵-۳: طیف مادون قرمز (IR) ترکیب $[H(Hyd)]_4[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].H_2O$ .....	۵۰.....
شکل ۶-۳: طیف مادون قرمز (IR) ترکیب $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].H_2O$ .....	۵۰.....
شکل ۷-۳: طیف مادون قرمز (IR) ترکیبات $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].H_2O$ .....	۵۱.....
شکل ۸-۳: طیف مادون قرمز (IR) ترکیب Hydantoin و $K_6[\alpha-SiMoV_2W_9O_{40}].H_2O$ .....	۵۱.....
شکل ۹-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[H(Hyd)]_4[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].H_2O$ بین ناحیه ۱- تا	
۵۴.....	۱ mV
شکل ۱۰-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $[H(Hyd)]_4[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].H_2O$	
۵۵.....	بین ناحیه ۱- تا ۰ mV

- شکل ۳-۱۱: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[H(Hyd)]_4[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۲: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۵۶
- شکل ۳-۱۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۴: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۵: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Himi]_4(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۶: گونه هیدانتوئین  $C_3H_4N_2O_2$  ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۷: طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $[H(Hyd)]_4[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].H_2O$  ..... ۶۲
- شکل ۳-۱۸: طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].H_2O$  ..... ۶۲
- شکل ۳-۱۹: طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $[H(Hyd)]_4(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].H_2O$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۲۰: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].2H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۶۴
- شکل ۳-۲۱: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2[\alpha-SiMo_3W_9O_{40}].2H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۶۵
- شکل ۳-۲۲: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].2H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۶۶
- شکل ۳-۲۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2(H_3O^+)[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].2H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۶۷
- شکل ۳-۲۴: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2(H_3O^+)_2[\alpha-SiMoV_2W_9O_{40}].2H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۶۹
- شکل ۳-۲۵: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2(H_3O^+)_2[\alpha-SiMoV_2W_9O_{40}].2H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۶۹
- شکل ۳-۲۶: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].4H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۷: ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $[Cu(Hyd)_2]_2(H_3O^+)_3[\alpha-SiV_3W_9O_{40}].4H_2O$  بین ناحیه ۰ تا ۱ mV ..... ۷۲

# فصل اول

معرفی پبی اکسومتالات ہا

## معرفی پلی اکسومتالات ها

### ۱-۱- مقدمه

یکی از زمینه های تحقیقاتی که در سال های اخیر رشد چشمگیری داشته، مطالعه کلاسترهای آنیونی بوده که از آنها تحت عنوان پلی اکسومتالات ها (POMs) نام برده می شود و توجه بسیاری از گروه های تحقیقاتی در کشورهای مختلف را به خود جلب نموده اند. کشورهای روسیه، آمریکا و چین بیشترین سهم را در تحقیقات بر روی این دسته از کلاسترها به خود اختصاص داده اند.

این ترکیبات که دسته بزرگی از کلاسترهای معدنی را تشکیل می دهند دارای ساختار فلز- اکسیژن بوده و اغلب شامل فلزات واسطه گروه پنج و شش ( $M = V, Nb, Mo, W, \dots$ ) در بالاترین حالت اکسایش آنها ( $V, VI$ ) می باشد. پلی اکسومتالات ها تنوع ساختاری فراوانی دارند، به عنوان مثال ساختارهای کگین، داوسون، آندرسون، پرایسلر و ساندویچی را می توان نام برد [۱]. اندازه بزرگ پلی اکسومتالات ها، همچنین تنوع ساختاری و خواص الکترونی و شیمیایی منحصر به فرد این ترکیبات موجب شده است تا در زمینه های مختلف از جمله در شیمی کاتالیزوری، دارویی (ضد سرطان، آنتی باکتریال و آنتی HIV)، شیمی تجزیه و بیولوژیکی (حمل کننده های الکترون) کاربرد های جالبی از خود نشان دهند. با توجه به کاربردهای فراوان این آنیون های معدنی، توجه و علاقه به مطالعه بر روی این دسته از ترکیبات روز به روز در حال افزایش می باشد [۲].

با افزایش تنوع ساختارهای بزرگ پلی اکسومتالاتها یک سری خصوصیات ویژه برای این ترکیبات مشاهده شده است، از جمله:

- ۱- اندازه ی بزرگ ( $25-6 \text{ \AA}$ ) و وزن مولکولی بالا ( $10^3-10^4 \text{ g/mol}$ ).
- ۲- پایداری حرارتی بالا و ثبات زیاد آنها نسبت به اکسندة ها.
- ۳- قابلیت انحلال در حلالهای آلی و آبی، فعال بودن از نظر شیمیایی، ترکیب با عناصر گروه اصلی و واسطه و کمیاب یا گروه های آلی.
- ۴- قدرت اسیدی بالا نسبت به اسیدهای معدنی معمولی.
- ۵- پایداری بالای بسیاری از حالت های اکسایش-کاهش، امکان سازگار شدن پتانسیل های اکسایش-کاهش با تغییر در هترو اتم و یون های الحاقی بدون تغییر ساختار، تغییر پذیری کاتیون های فلزات واسطه در داخل ساختمان هتروپلی آنیونها و امکان انتقال چند الکترونی.
- ۶- انتخابگری بالا و پایداری حالت های اکسایش-کاهش برای مدت زمان طولانی.

## ۲-۱- اصول ساختاری پلی اکسومتالاتها (POMs)

پلی اکسومتالاتها توسط فلز مرکزی M و گروهی از اتم ها که معمولاً اتم های اکسیژن هستند، شناسایی می شوند. اگر چه بعضی از مشتقات آنها با S, F, Br و عناصر دیگری از بلوک P شناخته شده اند. این ترکیبات دارای واحد های  $MO_x$  بوده که معمولاً  $X = 6$  و در بعضی موارد می تواند ۴، ۵ و ۷ باشد [۳-۵]. عناصر زیادی به عنوان M شناخته شده اند که می توانند با اکسیژن ترکیبات کوئوردینه اکتاهدرالی را تشکیل دهند اما همه آنها نمی توانند به صورت واحد های  $MO_6$  آرایش مربوط به کلاستر های چند هسته ای فلز - اکسیژن را بپذیرند.

مطالعات انجام شده نشان می دهد که ساختار POMs تابع بار الکتروستاتیکی (q) و شعاع یونی ( $r$ ) مربوط به فلز مرکزی است و تنها مقادیر انتخاب شده ای از نسبت بار / شعاع در

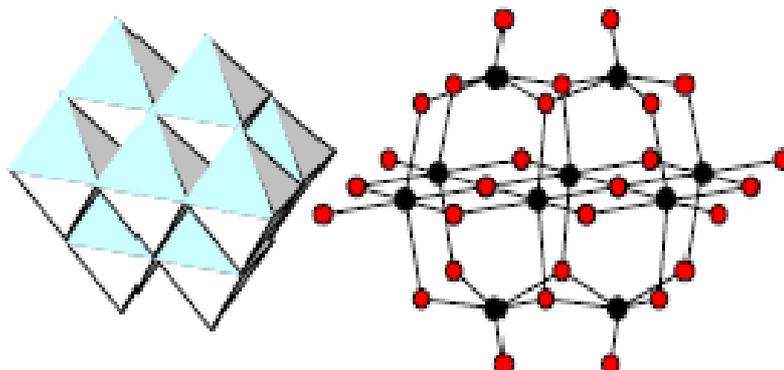


## ۱ - ۳- ایزوپلی آنیون ها

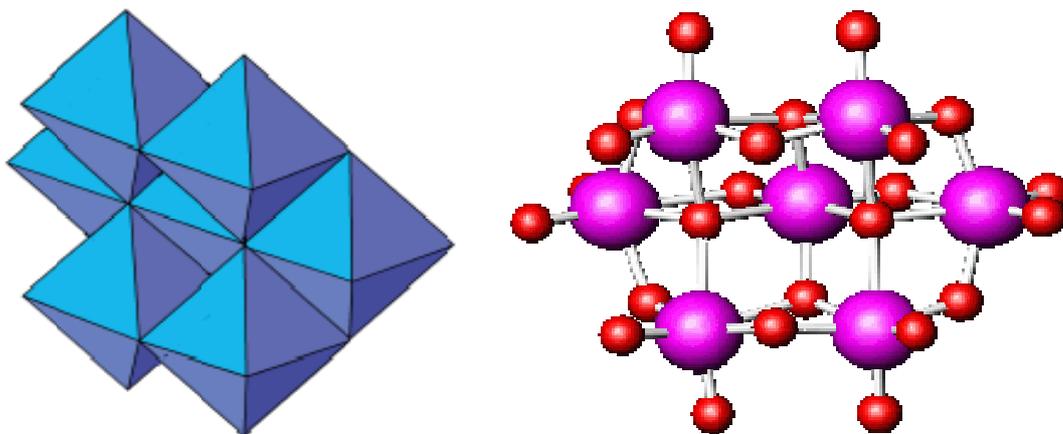
این ترکیبات دارای فرمول عمومی  $[M_mO_y]^{n-}$  بوده و ساختار آنها فقط شامل اتم های فلز، لیگاند اکسیژن و در برخی موارد اتم های هیدروژن است. این دسته از ترکیبات با توجه به محیط واکنش (pH و غلظت) دارای ساختارهای متفاوتی می باشند [۱]. به عنوان مثال به واکنش های تعادلی زیر می توان اشاره نمود:



در ایزوپلی آنیون ها واحد های  $MO_6$  اکتاهدرالی به صورت گوشه مشترک یا لبه مشترک در کنار هم قرار گرفته اند. تعدادی از این آنیونها شامل واحد های تترا هدرالی  $MO_4$  نیز می باشند. ساختار نمونه هایی از ایزوپلی آنیون ها در شکل ۱-۱ و ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- ساختار آنیون  $V_{10}O_{28}^{6-}$



شکل ۱-۲- ساختار آنیون هپتامولیبیدات  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$

#### ۱ - ۴ - هترو پلی آنیون ها

در ساختار این دسته از پلی اکسومتالات ها فلز، اکسیژن و همان طور که بیان گردید عنصر دیگری بنام هترو اتم X وجود دارد. در حالت کلی محدودیتی برای هترو اتم X وجود ندارد. عناصری مانند بور، آلومینیم، ژرمانیم و .... تمامی عناصر واسطه ردیف اول می توانند این نقش را ایفا کنند. تعدادی از این عناصر در جدول ۱-۲ نشان داده شده اند.

جدول ۱-۲- فهرست برخی هترو اتم ها در هترو پلی آنیون ها

گروه تناوبی	عنصر
III	B <sup>III</sup> , Al <sup>III</sup> , Ga <sup>III</sup>
IV	Si <sup>IV</sup> , Ge <sup>IV</sup> , Ti <sup>IV</sup> , Zr <sup>IV</sup> , Th <sup>IV</sup> , Hf <sup>IV</sup> , Ce <sup>IV</sup>
V	P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup>
VI	Cr <sup>III</sup> , S <sup>IV</sup> , Te <sup>IV</sup>