

## چکیده:

در این پروژه نانوکاتالیزور پلی اکسوانادومولیبدات  $\{Mo_72V_{30}\}$  به روشی ساده در آب به عنوان یک حلال سبز سنتز شد. ساختار کاتالیزور سنتز شده بوسیله تکنیک های FT-IR ، Raman ، UV-vis و همچنین TGA، XRD و TEM تأیید گردید. اندازه ذرات نانوکاتالیزور بین ۵ تا ۲۰ نانومتر بدست آمد. فعالیت کاتالیزوری نانو پلی اکسوانادومولیبدات مورد استفاده در واکنش های تراکمی به منظور تهیه ترکیبات هتروسیکل در اتانول و آب به عنوان حلال های سالم بررسی شد.

نتایج بدست آمده ما، کارایی، انتخاب پذیری و پایداری اکسایشی بالایی را برای نانوکاتالیزور پلی اکسوانادومولیبدات  $\{Mo_72V_{30}\}$  به اثبات رساند که نشان دهنده ی توانایی آن برای حذف محصولات جانبی و بازیابی موثر آن است.

## فهرست

- ۱-۱- کاتالیزور ..... ۲
- ۲-۱- کاتالیزورهای دو فلزی ..... ۳
- ۳-۱- پلی اکسومتال ها ..... ۴
- ۱-۳-۱- تاریخچه پلی اکسومتال ها ..... ۵
- ۴-۱- ساختار پلی اکسومتال ها ..... ۷
- ۱-۴-۱- هتروپلی آنیونها (HPAs) ..... ۸
- ۲-۴-۱- ساختار کگین ..... ۹
- ۳-۴-۱- ساختار ولز - دوسون ..... ۱۱
- ۴-۴-۱- ساختار آندرسون ایوانس ..... ۱۲
- ۵-۴-۱- خواص کلی ترکیبات پلی اکسومتال ها: ..... ۱۳
- ۶-۴-۱- ساختار نانوپلی اکسومتالهای درشت مولکول نوع کپلر ..... ۱۴
- ۷-۴-۱- ساختار درشت مولکول چرخ مانند  $[Mo_{154}]$  ..... ۱۴
- ۸-۴-۱- ساختار درشت مولکول لیموئی شکل  $[Mo_{368}]$  ..... ۱۵
- ۹-۴-۱- ساختار درشت مولکول کروی شکل  $[Mo_{72}Cr_{30}]$  ..... ۱۶
- ۴-۱-۱۰- ساختار درشت مولکول کروی شکل  $[Mo_{72}Fe_{30}]$  ..... ۱۷
- ۴-۱-۱۱- ساختار درشت مولکول کروی شکل  $[Mo_{72}V_{30}]$  ..... ۱۷
- ۱۲-۴-۱- تاثیر pH بر روی ساختار پلی اکسومتال ها ..... ۱۸
- ۵-۱- کاربردهای پلی اکسومتال ها ..... ۱۹
- ۱-۵-۱- پوششهای مقاوم در برابر خوردگی ..... ۱۹

- ۲۰-۵-۱- به عنوان مواد افزودنی در ماتریکسهای معدنی سل - ژل ..... ۲۰
- ۲۰-۵-۱-۳- رنگ‌ها، رنگ دانه ها و مرکب‌ها ..... ۲۰
- ۲۰-۵-۱-۴- مواد ثبت کننده ..... ۲۰
- ۲۱-۵-۱- به عنوان محلول ظهور در عکاسی الکتريکی ..... ۲۱
- ۲۱-۵-۱-۶- مواد تشکیل دهنده فیلمهای اکسید (الکترونيکهای نوری ، ترکیبات نوری) ..... ۲۱
- ۲۱-۵-۱-۷- غشاءها و سنسورها ..... ۲۱
- ۲۲-۵-۱-۷-۱- الکترودهای گزینشی ..... ۲۲
- ۲۲-۵-۱-۷-۲- سنسورهای گازی ..... ۲۲
- ۲۲-۵-۱-۷-۳- دستگاههای الکتروکرومیک حالت جامد ..... ۲۲
- ۲۳-۵-۱-۷-۴- سل‌های الکتروشیمیایی ..... ۲۳
- ۲۳-۵-۱-۸- سفید کردن خمیر کاغذ ..... ۲۳
- ۲۴-۵-۱-۹- پردازش پسماندهای رادیواکتیو ..... ۲۴
- ۲۴-۵-۱-۱۰- کاربردهای پلی اکسومتال‌ها در واکنشهای اکسایشی ..... ۲۴
- ۲۴-۵-۱-۱۰-۱- اپوکسایش کاتالیتیکی آلکن‌ها بوسیله پلی اکسومتال‌ها ..... ۲۴
- ۲۶-۵-۱-۱۰-۲- اکسایش کاتالیتیکی سولفیدها بوسیله پلی اکسومتال‌ها ..... ۲۶
- ۲۸-۵-۱-۱۰-۳- اکسایش کاتالیتیکی الکل‌ها بوسیله پلی اکسومتال‌ها ..... ۲۸
- ۲۹-۵-۱-۱۰-۴- اکسایش کاتالیتیکی آمین‌ها بوسیله پلی اکسومتال‌ها ..... ۲۹
- ۲۹-۱-۶- کاربردهای کاتالیزوری انجام شده با نانوپلی اکسومولیبداتهای درشت مولکول نوع کپلر ... ۲۹
- ۲۹-۱-۶-۱- مطالعه مقایسه‌ای اکسایش هوازی ترانتین ..... ۲۹
- ۳۰-۱-۶-۲- اپوکسایش آلکن‌ها ..... ۳۰

۳۱	..... اکسایش سولفیدها ۱-۶-۳
۳۲	..... اکسایش الکل‌ها ۱-۶-۴
۳۳	..... سنتز مشتقات ایمیدازول ۱-۶-۵
۳۴	..... اکسایش پیریدین ۱-۶-۷
۳۵	..... فصل دوم
۳۶	..... ۱-۲- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۳۷	..... ۲-۲- روش کار سنتز پلی اکسومتال $\{Mo_{72}V_{30}\}$
۳۷	..... ۲-۳- کاربردهای کاتالیزوری $\{Mo_{72}V_{30}\}$
۳۷	..... ۲-۳-۱- سنتز مشتقات کوئین اکسالین
۳۸	..... ۲-۳-۱-۱- روش عمومی برای سنتز کوئین اکسالین‌ها
۳۸	..... ۲-۳-۱-۲- روش نمونه برای سنتز کوئین اکسالین‌ها
۳۸	..... ۲-۳-۲- سنتز مشتقات بنزایمیدازول
۳۸	..... ۲-۳-۱- روش عمومی برای سنتز بنزایمیدازول‌ها
۳۹	..... ۲-۳-۲- روش نمونه برای سنتز بنزایمیدازول‌ها
۳۹	..... ۲-۳-۳- سنتز مشتقات بیس ایندول متان
۳۹	..... ۲-۳-۳-۱- روش عمومی برای سنتز بیس ایندولیل متان
۴۰	..... ۲-۳-۳-۲- روش نمونه برای سنتز بیس ایندولیل متان
۴۰	..... ۲-۳-۳-۳- روش عمومی برای سنتز تریس ایندولیل متان
۴۰	..... ۲-۳-۳-۴- روش نمونه برای سنتز تریس ایندولیل متان

فصل سوم	۴۱
۳-۱- سنتز و شناسایی پلی اکسو وانادومولیبدات $\{Mo_{72}V_{30}\}$	۴۳
۳-۱-۱- سنتز پلی اکسو وانادومولیبدات	۴۳
۳-۱-۲- بررسی طیف FT-IR پلی اکسو وانادومولیبدات	۴۳
۳-۱-۳- بررسی طیف UV-Vis پلی اکسو وانادومولیبدات	۴۴
۳-۱-۴- بررسی طیف رامان پلی اکسو وانادومولیبدات	۴۵
۳-۱-۵- بررسی میکروسکوپ الکترونی عبوری	۴۵
۳-۱-۶- نتایج مطالعات آنالیز حرارتی پویسی (TGA)	۴۶
۳-۱-۷- پراش اشعه ایکس (XRD)	۴۷
۳-۲- مطالعه فعالیت کاتالیزوری	۴۸
۳-۲-۱- سنتز مشتقات کوئین اکسالینها	۴۸
۳-۲-۱-۱- بحث و نتایج	۴۹
۳-۲-۱-۲- بررسی اثر نمکهای ساده مولیبدن و وانادیم	۵۰
۳-۲-۱-۳- انتخاب مناسبترین حلال	۵۰
۳-۲-۱-۴- انتخاب مناسبترین دما	۵۱
۳-۲-۱-۵- انتخاب مناسبترین مقدار حلال	۵۲
۳-۲-۱-۶- انتخاب مناسبترین مقدار کاتالیزور	۵۲
۳-۲-۱-۷- بررسی پایداری و بازیابی کاتالیزور $\{Mo_{72}V_{30}\}$	۵۶
۳-۳- سنتز مشتقات بنزایمیدازول ها در حضور نانوکاتالیزور $\{Mo_{72}V_{30}\}$	۵۷
۳-۳-۱- بحث و نتیجه گیری	۵۸

- ۳-۳-۱-۱- بررسی اثر نمکهای ساده مولیبدن و وانادیم ..... ۵۸
- ۳-۳-۱-۲- انتخاب مناسبترین حلال ..... ۵۹
- ۳-۳-۱-۳- انتخاب مناسبترین مقدار حلال ..... ۶۰
- ۳-۳-۱-۴- انتخاب مناسبترین مقدار دما ..... ۶۰
- ۳-۳-۱-۵- انتخاب مناسبترین مقدار کاتالیزور ..... ۶۱
- ۳-۳-۱-۶- بررسی اثر اکسیدکننده های مختلف ..... ۶۱
- ۳-۳-۱-۷- بررسی پایداری کاتالیزور ..... ۶۴
- ۳-۴- سنتز مشتقات ایندول در حضور نانوکاتالیزور  $\{Mo_{72}V_{30}\}$  ..... ۶۵
- ۳-۴-۱- بحث و نتایج ..... ۶۶
- ۳-۴-۱-۱- بررسی اثر نمکهای ساده مولیبدن و وانادیم ..... ۶۶
- ۳-۴-۱-۲- انتخاب مناسبترین حلال ..... ۶۷
- ۳-۴-۱-۳- انتخاب مناسبترین مقدار حلال ..... ۶۷
- ۳-۴-۱-۴- انتخاب مناسبترین دما ..... ۶۸
- ۳-۴-۱-۵- انتخاب مناسبترین مقدار کاتالیزور ..... ۶۹
- ۳-۴-۱-۶- بررسی پایداری و بازیابی کاتالیزور  $\{Mo_{72}V_{30}\}$  ..... ۷۳
- ۳-۵- نتیجه گیری ..... ۷۶

## اختصارات

[Mo(VI),VO(V)]	کمپلکس دوفلزی مولیبدن-وانادیم
NHPI	N-هیدروکسی فتالیمید
DMSO	دی متیل سولفوکسید
XRD	پراش اشعه X
GC	کروماتوگرافی گازی
TBHP	ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید
TBAOX	تترا بوتیل آمونیوم اکسون
POM	پلی اکسو متال
DCE	دی کلرو اتان
MeCN	استونیتریل
S.F	بدون حلال

# فصل اول

## مقدمه



## ۱-۱- کاتالیزور

کاربرد گسترده کاتالیزورهای صنعتی محققان را به سوی تهیه مواد با خصوصیات کاتالیزوری بالا رهنمون کرده است. این امر با به کارگیری فناوری نانو در تولید ذرات کاتالیزوری، ابعاد تازه‌ای پیدا کرده است. این ذرات دارای ویژگی‌های بی‌نظیری هستند که ناشی از سطح بالا و مراکز فعال فراوان در این گونه نانوذرات می‌باشد که با وجود ناهمگن بودن، رفتاری نزدیک به کاتالیزورهای همگن دارند که نه تنها سرعت تولید محصولات شیمیایی را افزایش می‌دهند بلکه اثرات زیست‌محیطی و زیان‌های اقتصادی فرایندهای صنعتی را کاهش می‌دهند. کاتالیزورهمانند واکنشگر در شکستن و یا تشکیل پیوندهای شیمیایی در طول فرآیند کاتالیزوری شرکت می‌کند اما برخلاف واکنشگرها در پایان واکنش، توانایی انجام دوباره همان واکنش را داراست بنابراین کاتالیز کردن، یک فرآیند چرخه‌ای است و کاتالیزور ماده‌ای است که می‌تواند بیش از یک بار در این چرخه شرکت کند و به همین دلیل امکان بازیابی و استفاده مجدد این کاتالیزورهای نسبتاً گران قیمت، یک چالش اساسی در صنایع شیمیایی محسوب می‌شود.

امروزه کاتالیزورها جزء جدایی‌ناپذیر فرایندهای شیمیایی می‌باشند و طراحی کاتالیزورها با خواص ویژه هم در شیمی صنعتی و هم در شیمی آزمایشگاهی از اهمیت زیادی برخوردار است. در شیمی صنعتی، کاتالیزورهای با کارایی بالا و با طول عمر زیاد مورد نیاز می‌باشند در حالیکه در شیمی آزمایشگاهی، کاتالیزورهای ناهمگن برای درک بهتر فرایندهای کاتالیزوری به کار می‌روند. باید توجه داشت که واکنش‌های کاتالیزوری در سطح جامد حتی برای مولکول‌های ساده تاحدی قابل توجیه است که هدف عمومی کاتالیزورها بالا بردن سرعت واکنش شیمیایی می‌باشد. این عامل بواسطه مفاهیم سینتیکی حاصل شده و مستقیماً متأثر از خواص ترمودینامیکی یک سیستم شیمیایی نیست.

## ۱-۲- کاتالیزورهای دو فلزی

در کنار توسعه کاتالیزورهای تک فلزی دسته جدیدی از کاتالیزورها با مخلوط کردن اجزاء دو فلز که به کاتالیزورهای دو فلزی یا آلیاژی شناخته می‌شود، برای اولین بار توسط جان سینفلت<sup>۱</sup> ارائه شد [۱]. کاتالیزورهای دو فلزی نقش اساسی در پالایشگاه‌های نفتی، به ویژه در افزایش عدد اکتان بنزین دارند، همچنین این کاتالیزورها جایگزین مناسبی برای تترا اتیل سرب که ماده‌ای بسیار سمی است، می‌باشند. بعضی از شرکت‌های نفتی از جمله اکسون، چورون و UOP<sup>۲</sup> به تجاری‌سازی جهانی کاربردهای کاتالیزورهای دو فلزی در واحدهای ریفرمینگ به طور گسترده کمک کردند. کاتالیزورهای دو فلزی منافع تجاری قابل توجهی در دهه ۱۹۶۰ برای ریفرمینگ<sup>۳</sup> هیدروژن ارائه کردند. بر خلاف این نوع کاتالیزورها کاتالیزورهای تک فلزی کارایی کمتری در این صنعت از خود نشان دادند [۲]. کاتالیزورهای دو فلزی خواص شیمیایی و الکترونیکی خاصی نسبت به مواد تشکیل دهنده اولیه خود دارا هستند و این ویژگی فرصت جدیدی برای به دست آوردن کاتالیزورهای جدید با انتخاب پذیری، فعالیت و پایداری بالاتری نسبت به آنالوگ‌های تک فلزی خود دارند. به این ویژگی اثر هم افزایی یا سینرژیسم<sup>۴</sup> بین دو فلز می‌گویند [۳-۴].

ویژگی‌های منحصر به فرد کاتالیزورهای دو فلزی منجر به تحقیقات زیادی در این زمینه و کاربردهای فزاینده برای این کاتالیزورها ارائه داده است.

کاتالیزورهای دو فلزی بهتر از کاتالیزورهای تک فلزی عمل می‌کنند؛ زیرا وجود دو فلز می‌تواند دارای نقش متمم و بهبود دهنده خواص کاتالیزوری باشد. به علاوه بعضی از ویژگی‌های محصول، تنها می‌توانند توسط کاتالیزورهای دو فلزی حاصل شوند [۵].

کاتالیزورهای دو فلزی فعالیت، گزینش پذیری، پایداری و مقاومت بیشتری نسبت به فلزات خالص در برابر مسمومیت دارند. نانو ذرات دو فلزی با قطرهای بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر در کاتالیزور رشد فیلامنت‌های کربنی به کار می‌روند و یا کاتالیزور روتنیم بهبودیافته با باریم با پایه نیتريد بور، در تولید آمونیاک مصرف می‌شود. اخیراً نانو ذرات دو فلزی (مانند نیکل/کبالت) برای تولید نانو لوله‌های کربنی تک دیواره به کار رفته و مشخص شده است که در این حال تولید مواد مذکور نسبت به کاتالیزورهای تک فلزی، به چند برابر افزایش یافته است. به علاوه نانو ذرات دو فلزی در کنترل اندازه‌ی قطر و طول محصول اثر مطلوبی دارند [۶].

<sup>1</sup>- John Sinfelt

<sup>2</sup>- Universal Oil Products

<sup>3</sup>- Reforming

<sup>4</sup>- Synergism

ورود نانوکاتالیزورها به عنوان شاخه ای از علم نانوتکنولوژی به بازار جهان توانسته است بخش اعظمی از بازار جهان را به خود اختصاص دهد. نانوکاتالیزورها توانسته اند بسیاری از چالش های موجود در کاتالیزورها را بوسیله وجود سایت های فعال با یک هسته از اتم های فلزی، یون های فلزی و ایجاد حفره هایی در اطراف سایت-ها برطرف نمایند. نظم ساختاری، سطح تماس بالا، خواص منحصر بفرد سطوح نانوساختاری و پایداری مکانیکی و شیمیایی آن ها از جمله ویژگی هایی است که عملکرد و کارایی نانوکاتالیزورها را نسبت به سایرین ممتاز می-سازد، بطوریکه به کارگیری مقادیر کم از این مواد در فرآیندهای متعدد بدون کاهش قابل ملاحظه در کارایی کاتالیزوری بخوبی امکان پذیر بوده و بدین ترتیب یکی از نیازهای اساسی صنایع که مقرون به صرفه بودن فرآیندهای صنعتی است در سایه فناوری تا حد زیادی تأمین می شود.

دغدغه دیگر صنایع شیمیایی، پس ماندهای صنعتی است که بر اساس مطالعات انجام شده، بیش از ۸۰٪ این ضایعات ناشی از استفاده از حلال های مضر آلی است، بطوریکه هر ساله با اخطار شدید از طرف سازمان محیط زیست مواجه می شوند. بنابراین جایگزینی این حلال های سمی و خطرناک با انواع سالم و سازگار با محیط زیست یکی از مهمترین اولویت های پژوهشگران صنایع شیمیایی است. بدیهی است آب به عنوان سالم ترین، فراوان ترین و ارزان ترین حلال بیش از سایرین مورد توجه می باشد و نقش بسیار اساسی در توسعه "شیمی سبز" ایفا کرده است.

در میان انواع مختلف نانوکاتالیزورها، نانوپلی اکسومتال ها نیز جایگاه ویژه ای در فرآیندهای صنعتی و آزمایشگاهی به خود اختصاص داده اند. در زیر نگاه اجمالی به شیمی این ترکیبات و انواع مختلف پلی اکسومتال ها و بعضی از کاربردهای کاتالیزوری آن ها شده است.

### ۱-۳- پلی اکسومتال ها

پلی اکسومتال ها<sup>۵</sup>، گروه بسیار بزرگ و متنوعی از ترکیبات، با خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجه را تشکیل می دهند. این مواد کاربردهای زیادی در زمینه های مختلف از جمله کاتالیزوری، پزشکی، آنالیز شیمیایی و تکنولوژی حالت جامد دارند. پلیمریزاسیون اکسوآنیون ها، برای تشکیل آنیون های کلاستر اکسیژن- فلز، بیشتر محدود به فلزات وانادیم، نیوبیم، تانتالیم، مولیبدن و تنگستن می باشد [۷]. به خاطر حالت اکسایش بالای فلز، پلی اکسومتال ها، پذیرنده های الکترونی خوبی هستند. این فلزات به علت ویژگی خاص خود یعنی آرایش الکترونی  $d^0$ ، شعاع و بار یونی مناسب، توانایی ترکیب شدن با اتم های اکسیژن را دارند.

<sup>5</sup> polyoxometalates

ساختار الکترونی بیشتر پلی اکسومتال‌ها را می‌توان به صورت مجموعی از دو دسته اوربیتال در نظر گرفت، یک دسته، اوربیتال‌های اشغال شده که بالاترین آن‌ها مربوط به لیگاندهای اکسو است و دسته دیگر، اوربیتال‌های اشغال نشده که ترکیبی از اوربیتال‌های d فلزی هستند. در صورت کاهش (احیاء) این ترکیبات، اوربیتال‌های اشغال نشده فلزی، الکترون‌های وارد شده را جای می‌دهند و هتروپلی‌های آبی که رنگ ویژه گونه‌های کاهش یافته است، را ایجاد می‌کنند که این رنگ آبی از خصوصیت الکترون‌های فلزی غیرمستقر است. سیستم‌هایی از قبیل  $SiVW_{11}$ ، با یک بار کاهش یافته، قهوه‌ای هستند، چون الکترون فلز در یک اتم وانادیم تنها، جا گرفته و مستقر است [۸].

### ۱-۳-۱- تاریخچه پلی اکسومتال‌ها

اولین ترکیب پلی اکسومتال‌ها، آنیون  $\alpha$ -کگین، به صورت نمک آمونیوم فسفو مولیبدات  $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ ، بود که توسط برزیلیوس<sup>۶</sup>، در سال ۱۸۲۶ گزارش شد (این آنیون همان ساختار آنیون فسفوتنگستات را داراست که در سال ۱۹۳۴ تعیین شد و بعد از کشف آن ساختار کگین نامیده شد) [۹]. در سال ۱۸۹۲، بلوم استرن<sup>۷</sup>، پیشنهاد کرد که ساختار اسید فسفومولیبدیک<sup>۸</sup> و پلی اسیدهای دیگر، دارای یک آرایش زنجیری یا حلقه‌ای هستند [۱۰]. آلفرد ورنر<sup>۹</sup>، با استفاده از ایده ترکیبات کئوردینه کوپکس<sup>۱۰</sup>، سعی کرد که ساختار سیلیکو تنگستیک اسید<sup>۱۱</sup> را توضیح دهد. وی فرض کرد که در این ساختار، یک آنیون مرکزی،  $[SiO_4]^{4-}$ ، به وسیله چهار گروه  $[RW_2O_6]^+$  احاطه شده که در آن R، یک یون با یک بار مثبت است و یک گروه  $[RW_2O_6]^+$  با ظرفیت اصلی، به گروه مرکزی متصل است و بیش از دو گروه  $R_2W_2O_7$ ، با ظرفیت ثانویه، به گروه مرکزی متصل می‌باشند [۱۱]. این پیشنهاد، با مشخصات بیشتر پلی اسیدها سازگار است (ولی نه همه آن‌ها). در سال ۱۹۲۸، لینوس پائولینگ<sup>۱۲</sup>، یک ساختار برای آنیون  $\alpha$ -کگین،  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ ، شامل یک آنیون چهاروجهی مرکزی،  $[XO_4]^{n-}$ ، که به وسیله ۱۲ اکتاهدال،  $WO_6$ ، احاطه شده است، را پیشنهاد کرد. این ساختار، بسیاری از خواص مشاهده شده آنیون  $\alpha$ -کگین، از جمله خاصیت بازی نمک فلزات قلیایی و هیدرات برخی از نمک‌ها را توضیح می‌دهد، اما ساختار اسیدهای غیر هیدراته را نمی‌تواند توضیح دهد [۱۲].

<sup>6</sup> Berzelius

<sup>7</sup> Blomstrand

<sup>8</sup> Phosphomolybdic Acid

<sup>9</sup> Alfred Werner

<sup>10</sup> Copaux

<sup>11</sup> Silicotungstic Acid

<sup>12</sup> Linus Puling

کگین<sup>۱۳</sup>، در سال ۱۹۳۴، به کمک پراش پرتو X ساختار آنیون  $\alpha$ - کگین را تعیین کرد [۱۳]. این ساختار برای هر دو آنیون هیدراته و غیر هیدراته  $\alpha$ - کگین، بدون نیاز به تغییر قابل توجه ساختار، صحت دارد و به عنوان ساختار آنیون‌های  $\alpha$ - کگین پذیرفته شده است [۱۴].

پس از آن، ساختارهای اصلی دیگر از جمله آنیون ولز - داوسون<sup>۱۴</sup> نیز شناسایی شد و خواص شیمیایی و کاربردی آن، مانند خاصیت کاتالیزوری، تعیین شد [۱۵].

پیشرفت‌های جدید، شامل کشف پلی اکسومتال‌های بزرگ و دارای تقارن بالا، از قبیل آنیون‌های آبی مولیبدن چرخ مانند<sup>۱۵</sup> (ترکیبات کاهش یافته) با فرمول کلی  $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$  [۱۶] و ترکیبات هیبریدی - معدنی با هسته پلی اکسو متال‌ها [۱۷] و نیز سنتز این ترکیبات در مقیاس نانو [۱۸-۱۹] نیز صورت گرفته است.

بررسی ساختار و ویژگی‌های پلی اکسومتال‌ها، از طریق محاسبات تئوری نیز، در دو دهه اخیر، صورت گرفته است و بنارد<sup>۱۶</sup> آغازکننده این تحقیقات می‌باشد. او در سال ۱۹۹۲، این محاسبات را روی ساختار آنیون دکاوانادات  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ، برای تعیین خصلت بازی اکسیژن‌های آن انجام داد [۲۰]. سپس، دیویس<sup>۱۷</sup> و همکارانش انرژی فرم دی پروتونه و تری پروتونه آنیون  $\alpha$ - کگین،  $(\text{M}=\text{Mo}, \text{W})$   $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ، را محاسبه و نتایج را بررسی کردند [۲۱-۲۲]. در سال ۱۹۹۹ بورش<sup>۱۸</sup> و همکارانش، مطالعات تئوری روی پلی اکسو آنیون کگین و مشتق جانشین شده با آهن آن را انجام دادند [۲۳] و در سال ۲۰۰۱، لویز<sup>۱۹</sup> و پابلت<sup>۲۰</sup> محاسبات تئوری (محاسبه اختلاف انرژی HOMO-LUMO و بررسی نتایج حاصل) را روی هتروپلی آنیون‌های کگین، انجام دادند [۲۴-۲۵]. از جمله دانشمندان دیگری که به انجام محاسبات تئوری روی آنیون‌های کگین پرداخت، بریچمن بود که تحقیقات جالبی، از قبیل مقایسه پایداری ایزومرهای آنیون کگین انجام داده است [۲۶]. وی همچنین روی هتروپلی آنیون‌های دیگری از قبیل ایزومرهای  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ،  $\alpha$ ،  $\beta$ - ایزوپلی آنیون‌های  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{n-}$ ، هتروپلی آنیون با ساختار آندرسون  $[\text{TeM}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  (M=W, Mo) و پلی آنیون‌های لیندکوئیست،  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ ، نیز مطالعات تئوری را انجام داده است [۲۷-۳۲].

<sup>13</sup> Keggine

<sup>14</sup> Wells-dawson

<sup>15</sup> Wheel-Shape

<sup>16</sup> Benard

<sup>17</sup> Davis

<sup>18</sup> Borshch

<sup>19</sup> López

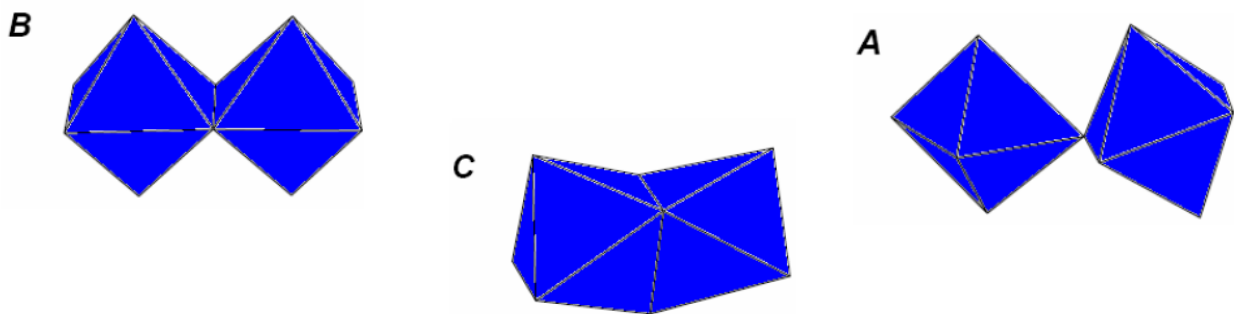
<sup>20</sup> Poblet

امروزه، با توجه به تنوع ساختاری و خواص کاربردی و قابل توجه پلی اکسومتال‌ها، سنتز ترکیبات جدید و مطالعه و بررسی ویژگی‌های آن‌ها و به ویژه انجام مطالعات تئوری روی این ترکیبات در حال توسعه و پیشرفت می‌باشد.

#### ۱-۴- ساختار پلی اکسومتال‌ها

پلی اکسومتال‌ها کلاسترهای معدنی، شامل پیوند فلز- اکسیژن هستند که از اکتاهدرال‌های ( $MO_6$ ) گوشه و گاهی لبه مشترک و بندرت وجه مشترک تشکیل می‌شوند (شکل ۱-۱) و قفس‌های تشکیل شده تقریباً کروی هستند. پلی اکسومتال‌ها، تنوع ساختمانی زیادی دارند و هر مولکول حاوی پیوند فلز - فلز را در بر می‌گیرند. بنابراین می‌توان گفت پلی اکسومتال‌ها، ساختمان کلاسترمانندی دارند که در آن‌ها اندرکنش‌های فلز-فلز از خیلی ضعیف تا بسیار قوی دیده می‌شود. این ترکیبات از جهات مختلفی حائز اهمیت می‌باشند و امروزه کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند.

بطور کلی پلی اکسومتال‌ها با توجه به ترکیب شیمیایی آن‌ها به دو دسته ایزوپلی آنیون‌ها ( $IPAs$ )<sup>۲۱</sup> و هتروپلی آنیون‌ها ( $HPAs$ )<sup>۲۲</sup> تقسیم می‌شوند.



شکل ۱-۱ : نحوه اتصالات واحدهای هشت وجهی در ساختار پلی اکسومتال‌ها  
 (A) اتصال گوشه مشترک<sup>۲۳</sup> (B) اتصال لبه مشترک<sup>۲۴</sup> (C) اتصال وجه مشترک<sup>۲۵</sup>

<sup>21</sup> Isopolyanions  
<sup>22</sup> Heteropolyanions  
<sup>23</sup> Corner-sharing  
<sup>24</sup> Face-sharing  
<sup>25</sup> Edge-sharing

## ۱-۴-۱- هتروپلی آنیون‌ها (HPAs)

هتروپلی آنیون‌ها علاوه بر اتم فلز، اکسیژن و هیدروژن، از یک عنصر دیگر در حالت اکسایش مثبت تحت عنوان اتم هترو تشکیل می‌شوند. ساختار هتروپلی اکسومتال‌ها را می‌توان، با فرمول شیمیایی کلی  $[X_nM_pO_q]^{z-}$  توصیف کرد که در آن M به عنوان اتم الحاقی و غالباً شامل W، Mo، V و تا حدودی Nb و Ta می‌باشد و X به عنوان اتم هترو شامل یک عنصر اصلی یا فلز واسطه نظیر P، Si، As، B و ... است، در این فرمول همواره  $n \leq p$  است.

هتروپلی آنیون‌ها بر اساس نوع یا عدد کئوردیناسیون اتم هترو، تعداد اکسیژن انتهایی و یا الگوی استوکیومتری به دسته‌های مختلفی تقسیم بندی شده‌اند. یک دسته بندی کلی، تقسیم آن‌ها به دو نوع اولیه و ثانویه می‌باشد.

۱- هترواتم اولیه (مرکزی) که برای بقای ساختار هتروپلی آنیون نقش اساسی دارند و در صورت خروج آن ساختار هتروپلی بهم می‌ریزد، مانند فسفر در ساختار آنیون کگین،  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ .

۲- هترواتم ثانویه (قشری) که در صورت خروج آن، تغییری در ساختار هتروپلی آنیون به وجود نمی‌آید، مانند تیتانیوم در ساختار  $[\alpha-(PW_{11}O_{39})Ti(\mu^5-C_5H_5)]^{4-}$  که با خروج آن، آنیون  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  و کاتیون  $Ti(\mu^5-C_5H_5)^{3+}$  را خواهیم داشت.

پوپ [۳۳]، هتروپلی آنیون‌ها را بر اساس تعداد اکسیژن انتهایی در هر واحد هشت وجهی، به دو دسته زیر تقسیم کرد:

۱- دسته I: در هر واحد هشت وجهی تشکیل دهنده هتروپلی آنیون، یک پیوند انتهایی اکسیژن وجود دارد. ساختارهای هتروپلی آنیون کگین، ولز - داوسون و پرایسلر از این دسته هستند.

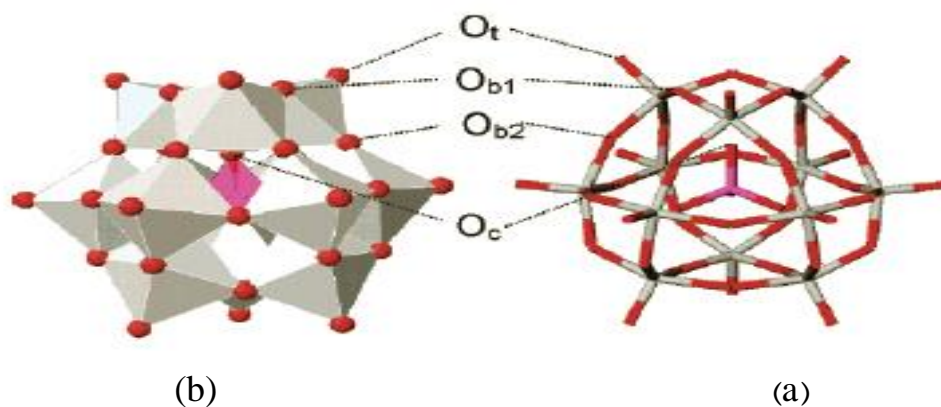
۲- دسته II: در هر واحد هشت وجهی تشکیل دهنده هتروپلی آنیون، دو پیوند انتهایی اکسیژن وجود دارد که نسبت به یکدیگر در حالت سیس قرار دارند، که ساختار آندرسون - ایوانس در این دسته قرار می‌گیرد.

در این بخش ساختار نمونه ای از هتروپلی آنیونها، شامل کگین، داوسون، پرایسلر، P<sub>8</sub>، استراندبرگ<sup>۲۶</sup> و آندرسون را معرفی می‌کنیم.

<sup>26</sup> Strandberg

## ۱-۴-۲- ساختار کگین

آنیون‌های کگین با فرمول  $[XM_{12}O_{40}]^{z-}$ ، گروه بزرگ و مهمی از هتروپلی‌آنیون‌ها را تشکیل می‌دهند.  $[PMO_{12}O_{40}]^{3-}$ ، اولین پلی‌اکسومتال با ساختار کگین بود که در سال ۱۸۲۶، توسط برزیلیوس<sup>۲۷</sup>، گزارش شد. در سال ۱۸۶۴، دو فرم ایزومری از  $H_4SiMO_{12}O_{40}$ ، که اکنون به ایزومرهای  $\alpha$  و  $\beta$  معروف‌اند، توسط ماریناک<sup>۲۸</sup> مشاهده شد [۳۴]. ساختار ایزومر  $\alpha$  از ترکیب  $[PW_{12}O_{40}]^3$ ، در سال ۱۹۳۳، توسط کگین حل و شناسایی شد [۳۵]، امروزه آنیون‌های  $\alpha$ -کگین با طیف وسیعی از هترواتم‌ها (هترواتم‌های  $Cu(I)$ ،  $Al(III)$  و  $Cu(II)$ ،  $(X=Co(III)$ ،  $Co(II)$ ،  $Fe(III)$ ،  $P(V)$ ،  $Si(IV)$  و  $M=Mo$  و  $W$ ) شناخته شده‌اند. ایزومر  $\beta$  کمتر رایج است و اولین بار، در سال ۱۹۷۳، توسط یامامورا<sup>۲۹</sup> و سازوکی<sup>۳۰</sup>، به کمک کریستالوگرافی، تعیین و شناسایی شد. شکل (۱-۲)، ایزومر  $\alpha$ -کگین، با تقارن  $T_d$ ، را نشان می‌دهد که در آن همه اتم‌های  $M$  هم‌ارزند. این ساختار شامل یک گروه  $M_{12}O_{36}$  که از واحدهای  $MO_6$  لبه مشترک و گوشه مشترک تشکیل شده است، می‌باشد که این گروه، آنیون  $XO_4^{3-}$  را احاطه می‌کند. واحدهای  $MO_6$ ، با چهار واحد  $M_3O_{13}$ ، از لبه مشترک‌اند که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. گروه‌های  $M_3O_{13}$  با تقارن  $C_{3v}$  از طریق محورهای سه تایی به تتراهدرال مرکزی  $XO_4$  مرتبط هستند. شکل ۱-۲ (b) نشان می‌دهد که چطور پیوندهای فلز-اکسیژن تک ( $M-O$ ) و پیوندهای هترواتم-اکسیژن ( $X-O$ ) به پلی‌هدرال مرتبط هستند. اتم‌های فلز مراکز اکتاهدرال منحرف ( $C_s$ ) را با یک پیوند فلز-اکسیژن انتهایی ( $M-O_t$ ) اشغال می‌کنند [۱].



شکل ۱-۲: نمایش انواع اکسیژن در ساختار کگین به شکل (a) میله ای و (b) انباشته

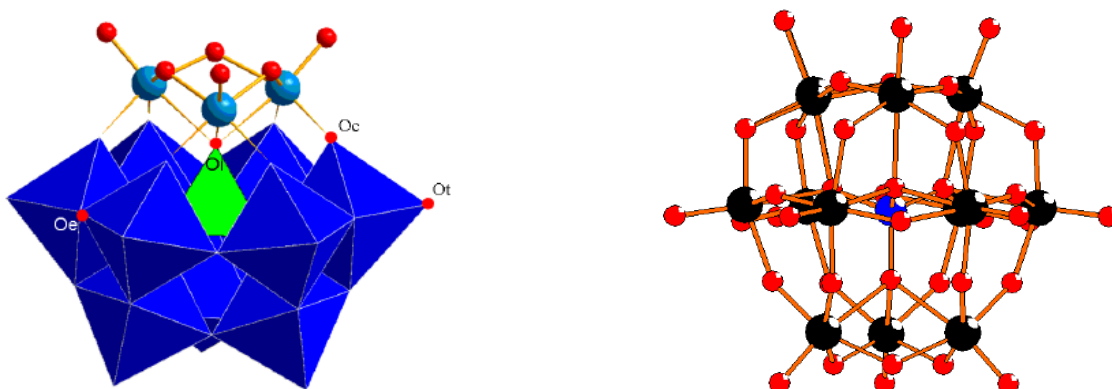
<sup>27</sup> Berzelius

<sup>28</sup> Maignac

<sup>29</sup> Yamamura

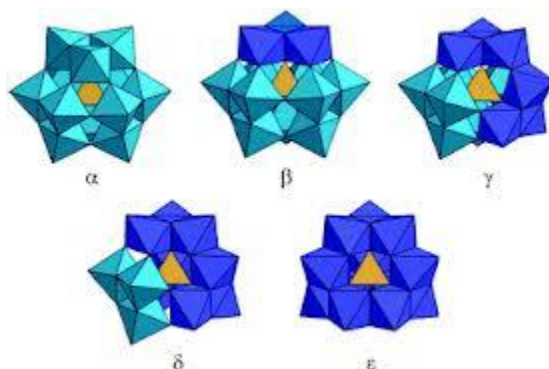
<sup>30</sup> Sasaki





شکل ۱-۳: نمایش ساختار هتروپلی آنیون کگین به شکل گلوله و میله

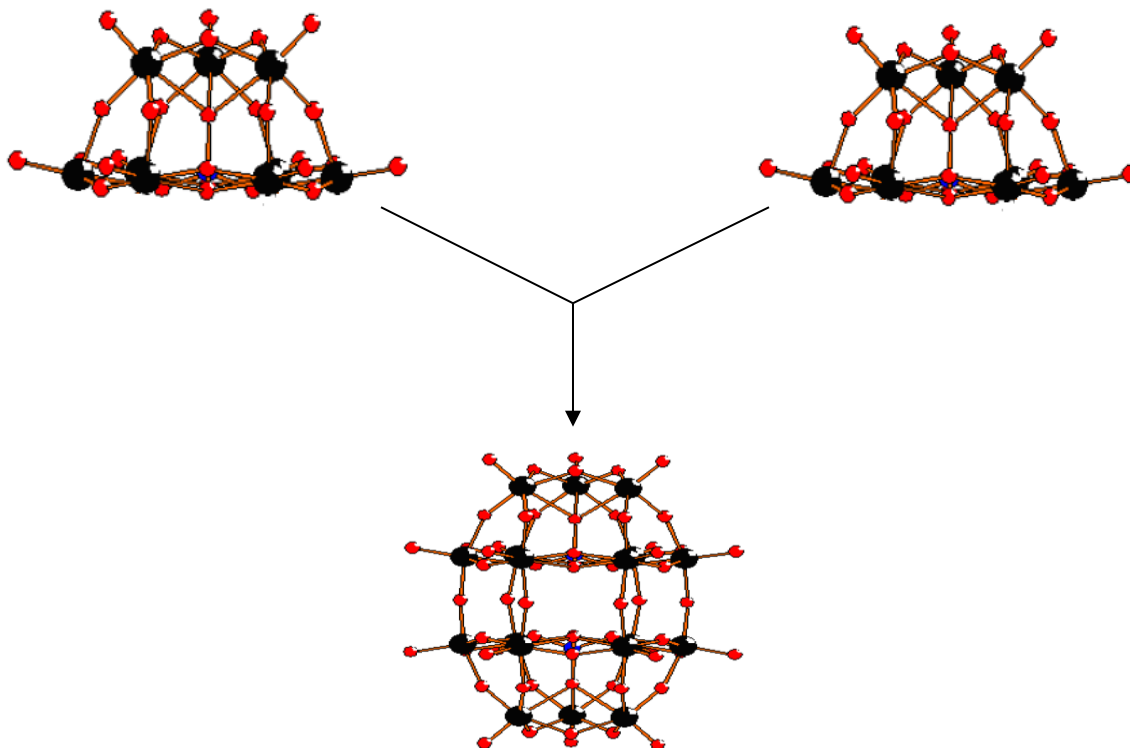
ساختار  $\beta$  می‌تواند به عنوان مشتقی از ساختار  $\alpha$  که از چرخش  $60^\circ$  یک گروه سه تایی  $[M_3O_{13}]$  حول محور مرکزی  $C_3$  به دست می‌آید و تقارن  $C_{3v}$  دارد، در نظر گرفته شود. با چرخش  $60^\circ$  دو، سه یا چهار گروه سه تایی  $[M_3O_{13}]$  به ترتیب ایزومرهای  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\epsilon$  حاصل می‌شود (شکل ۱-۴). لازم به ذکر است که ایزومر  $\alpha$  پایدارترین ایزومر کگین می‌باشد، زیرا اتم‌های فلز الحاقی بیشترین فاصله را نسبت به هم دارند و با چرخش هر یک از گروه‌های سه تایی در ایزومرهای بعدی، اتم‌های الحاقی بیشتر به یکدیگر نزدیک شده و دافعه آن‌ها باعث ناپایداری ترکیب می‌گردد. در اثر تعویض اتم‌های الحاقی با سایر اتم‌های فلزی، ایزومرهای دیگری نیز می‌تواند ایجاد شود، به عنوان مثال آنیون  $[PV_2W_{10}O_{40}]^{3-}$   $\alpha$  - که از جایگزینی دو وانادیم به جای تنگستن تشکیل شده، به صورت پنج ایزومر وجود دارد که حتی بعضی از آن‌ها انانتیومر یکدیگر می‌باشند.



شکل ۱-۴: نمایش انواع ایزومرهای هتروپلی آنیون کگین

### ۱-۴-۳- ساختار ولز - داوسون<sup>۳۱</sup>

ساختار ترکیبات ولز- داوسون با فرمول کلی،  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ ، شامل دو نیم واحد مساوی ( $XM_9O_{28}$ ) است که به وسیله یک صفحه تقارن عمود بر محور سه تایی بهم مرتبط می‌باشند (شکل ۱-۵). این دو نیم واحد، از طریق شش اتم اکسیژن که در صفحه تقارن قرار دارند، به یکدیگر پیوسته‌اند و به این ترتیب، به طور مساوی از این اتم‌ها سهم می‌برند. هریک از دو هترواتم که آرایش چهاروجهی دارند، به وسیله ۹ هشت وجهی ( $MO_6$ ) لبه و گوشه مشترک، احاطه شده‌اند که از این ۹ هشت وجهی، شش تا در یک حلقه استوایی (گوشه مشترک) و سه تا به صورت دسته سه تایی قطبی (لبه مشترک) قرار دارند [۳۶]. ترکیبات با این ساختار دارای تقارن  $D_{3h}$  بوده و تعداد هجده اتم الحاقی در این ساختار، موجب پایداری هیدرولیکی بیشتر این ترکیبات نسبت به ساختار کگین با عناصر سازنده یکسان، شده است.



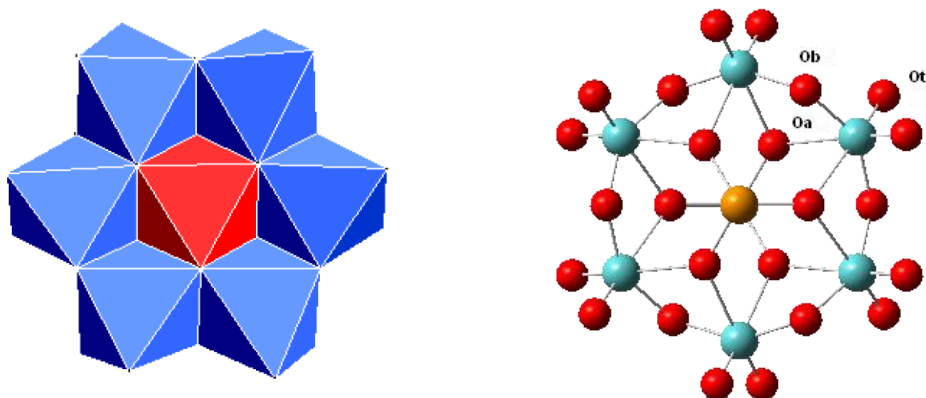
شکل ۱-۵: نمایش تشکیل ساختار هتروپلی آنیون ولز - داوسون از دو نیم واحد مساوی

<sup>31</sup> Wells-Dawson

## ۱-۴-۴- ساختار آندرسون ایوانس<sup>۳۲</sup>

این ترکیبات، یک پلی آنیون، براساس آرایش هفت هشت وجهی لبه مشترک می‌باشند که در آن هترواتم X توسط شش لیگاند اکسو، با تقارن شبه هشت وجهی، احاطه شده و مرکز ساختار را اشغال می‌کند. این ساختار مسطح در اصل توسط آندرسون برای آنیون هپتا مولیبدات  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  پیشنهاد شد [۳۷]، اما اولین بار هنگامی مشاهده شد که ایوانس همین ساختار را برای  $Mo_6O_{24}^{6-}$  مولیبدوپریدات<sup>۵-</sup>  $[I^{7+}Mo_6O_{24}]^{5-}$  و  $Te_6O_{24}^{6-}$  مولیبدوتلورات، گزارش کرد [۳۸]. بنابراین، ساختار پیشنهادی آندرسون-ایوانس نام گرفت (شکل ۶-۱).

همانطور که در شکل (۶-۱) (a) نشان داده شده است، در این ساختار اتم‌های فلز که مراکز یک هشت وجهی منحرف را اشغال می‌کنند، دارای دو پیوند فلز-اکسیژن انتهایی ( $M-O_t$ ) هستند. پیوندهای  $M-O_a$  نیز در موقعیت ترانس نسبت به پیوندهای  $M-O_t$  و پیوندهای  $M-O_b$  در موقعیت سیس نسبت به پیوندهای  $M-O_t$  قرار دارند [۳۹].



شکل ۶-۱: نمایش ساختار هتروپلی آنیون آندرسون-ایوانس  $[XM_6O_{24}]^{n-}$

<sup>32</sup> Anderson-Evans

## ۱-۴-۵- خواص کلی ترکیبات پلی اکسومتال‌ها:

خواص فیزیکی و شیمیایی پلی اکسومتال‌ها بدین شرح می‌باشد:

- ۱- این ترکیبات معمولاً دارای وزن مولکولی بالاتر از ۲۰۰۰ می‌باشند.
- ۲- اسید و نمک‌های هتروپولی‌انیون‌ها اغلب در آب و گستره وسیعی از حلال‌های آلی محلول هستند. به طور کلی، نمک هتروپولی‌انیون‌ها با کاتیون‌های کوچک در آب محلول می‌باشد، اما پلی اکسومتال‌های با کاتیون‌های همراه بزرگ مانند  $\text{Cs}^+$ ،  $\text{Ag}^+$ ،  $\text{Tl}^+$ ،  $\text{Hg}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  و آمین‌های نوع چهارم حلالیت کمتری در آب دارند. با سنتز نمک تترا آلکیل آمونیوم می‌توان گستره وسیعی از حلال‌های غیرآبی را در واکنش‌های کاتالیزوری پلی اکسومتال‌ها بکار برد. هتروپولی‌اسیدها در حلال‌های بدون اکسیژن مانند کلروفرم و کربن دی‌سولفید نامحلول هستند.
- ۳- تعدادی از هتروپولی‌انیون‌ها، بویژه هتروپولی‌مولیبدات‌ها معرف‌های اکسیدکننده‌ی قوی هستند و به راحتی به فرم کاهش یافته، که پایداری کمتری دارد، تبدیل می‌شوند. این گونه‌های کاهش یافته به "هتروپولی‌آبی"<sup>۳۳</sup> معروف می‌باشند.
- ۴- بسیاری از هتروپولی‌انیون‌ها، رنگی هستند، هتروپولی‌مولیبدات‌ها معمولاً در محلول به شکل کریستالی به رنگ زرد هستند و با جانشینی مولیبدن با وانادیم رنگ آن‌ها به نارنجی تغییر می‌کند. تنگستات‌ها معمولاً زرد کم‌رنگ یا بی‌رنگ می‌باشند.
- ۵- هتروپولی‌تنگستات‌ها و مولیبدات‌ها اسیدهای قوی هستند که دارای چندین یون هیدروژن قابل تعویض می‌باشند. این پروتون‌ها به طور کامل در محلول آبی تفکیک می‌شوند. از آن‌جا که در هتروپولی‌اسیدها پخش بار منفی، به دلیل داشتن ساختار حجیم، بیشتر از اسیدهای معدنی است، برهم‌کنش الکترواستاتیک بین پروتون و آنیون کمتر می‌باشد و این منجر به تفکیک راحت‌تر پروتون آن می‌شود.
- ۶- اکثر هتروپولی‌انیون‌ها در محلول‌های قلیایی قوی تخریب می‌شوند. هتروپولی‌تنگستات‌ها در محلول‌های اسیدی نسبت به هتروپولی‌مولیبدات‌ها پایداری بیشتری دارند. با افزایش PH محیط هتروپولی‌انیون‌ها تا حدی پایدار می‌مانند ولی بعد از آن به ترکیبات پایدار در آن PH تبدیل می‌شوند.
- ۷- هتروپولی‌انیون‌ها از پایداری حرارتی بالایی برخوردار هستند که وابسته به طبیعت اتم هترو اتم الحاقی می‌باشد. کمپلکس‌های حاوی اتم هتروفسفر پایداری بیشتری از ترکیبات حاوی سیلیسیم هستند، هتروپولی‌

<sup>33</sup> Heteropoly blue