

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

ارائه شده جهت اخذ درجه دکتری تخصصی شیمی محض گرایش معدنی

طراحی، سنتز و شناسایی چارچوب‌های فرامولکولی از هیبریدهای معدنی-آلی
بر پایه ی پلی اکسوانیون‌های با ساختار کگین، لیگاندهای با ایزومری
۶،۲-دی کربوکسیلیک اسیدها و برخی از فلزهای واسطه

پژوهش گر:

عاطفه نجفی

اساتید راهنما:

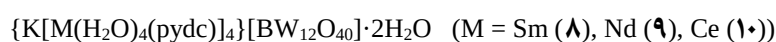
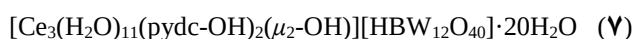
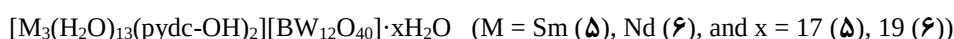
دکتر مسعود میرزائی شهرابی

دکتر علیرضا سلیمی

شهریورماه ۱۳۹۵

چکیده

در این پروژه سه لیگاند معدنی شناخته شده از خانواده‌ی پلی‌اکسومتالات‌ها $K_5[BW_{12}O_{40}]$ (۱)، $[NH_4][Na_2(H_2O)_{10}][V_{9.7}W_{0.3}O_{28}]$ (۲) و $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ (۳) به همراه لیگاند آلی پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسامید (۴) سنتز شد. ترکیب‌های ۱ و ۳ هتروپلی‌آنیون‌هایی از نوع کگین هستند و ۲ به عنوان یک پلی‌اکسومتالات فلز مخلوط تعریف می‌شود. ترکیب ۲ از خانواده‌ی ایزوپلی‌آنیون‌ها بوده و یک دکاوانادات فلز مخلوط است. با استفاده از لیگاند معدنی ۱ و لیگاند‌های آلی پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسیلیک اسید (H_2pydc) و ۴-هیدروکسی-۶،۲-پیریدین‌دی‌کربوکسیلیک اسید ($H_2pydc-OH$) شش ترکیب هیبریدی جدید بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات با فرمول‌های بسته‌ی



تحت شرایط هیدروترمال سنتز شد. این هیبریدها با روش‌های تجزیه‌ی عنصری، IR، TGA و بلورنگاری پراش پرتوی X شناسایی شدند. بلورنگاری پراش پرتوی X نشان داد که ترکیب‌های ۵ و ۶ ساختار پلیمری دو بُعدی دارند که از طریق زنجیرهای مولکول‌های آب و تشکیل برهم‌کنش‌های هیدروژنی به شبکه‌ی فرامولکولی سه بُعدی تبدیل می‌شوند در حالی که ترکیب ۷ به واسطه‌ی پل‌های هیدروکسیدی μ_2-OH بین اتم‌های سریم به صورت چارچوب کووالانسی سه بُعدی گسترش می‌یابد. ترکیب‌های ۸، ۹ و ۱۰ بایک‌دیگر هم ساختار هستند و از واحدهای تترامری تشکیل شده‌اند که با گسترش در لایه‌های دو بُعدی، صفحه‌های کاتیونی را می‌سازند و پلی‌اکسومتالات‌ها با ایجاد ستون‌هایی بین این صفحه‌ها، مجموعه‌ی تشکیل‌شده را به یک‌دیگر پیوند داده و چارچوب هیبرید کووالانسی معدنی-آلی سه بُعدی را تشکیل می‌دهند. در ادامه با لیگاند‌های آلی H_2pydc (۱۱)، $H_2pydc-OH$ (۱۲) و $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ به همراه Pr^{3+} ، ترکیب‌های هیبریدی معدنی-آلی سنتز شد. ساختار بلوری ترکیب $[Pr_2(pydc)_2(H_2O)_8][H_2SiW_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ (۱۱) می‌تواند به عنوان یک چارچوب فلز-آلی تعریف شود که از اتصال حلقه‌های ۴ و ۸ هسته‌ای ساخته شده و گونه‌های $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ فضاهای خالی درون حلقه‌های هشت‌هسته‌ای را از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مانند آنیون $\pi \cdots O-H \cdots O$ اشغال می‌کند و ساختار سه بُعدی چارچوب هیبریدی معدنی-آلی را تکمیل می‌کنند. هرچند واکنشی از گادولینیم، H_2pydc و $K_5[BW_{12}O_{40}]$ به منظور تهیه‌ی هیبرید معدنی-آلی انجام شد اما ترکیب جدید پلیمر یک بُعدی $[Gd(pydc)(Hpydc)(H_2O)_2]_n$ (۱۷) بدست آمد. پلیمر ۱۷ به صورت کووالانسی در راستای محور c گسترش می‌یابد. در نتیجه‌ی برهم‌کنش‌های ضعیف پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین حلقه‌های پیریدین لیگاند آلی، زنجیرهای یک بُعدی به یک‌دیگر متصل شده تا شبکه‌ی سه بُعدی فرامولکولی را ایجاد کند. هیبریدهای ۱۲ تا ۱۶ با روش‌های تجزیه‌ی عنصری و IR مورد شناسایی قرار گرفتند. بلورنگاری پراش پرتوی X و حل ساختاری اولیه، وجود سه جز یون فلزی Ln^{3+} ، پلی‌اکسومتالات و لیگاند آلی را در دو ترکیب ۱۲ و ۱۳ تأیید کرده است. حل کامل ساختار آن‌ها و هم‌چنین ترکیب‌های ۱۴-۱۶ در حال انجام است. در این پروژه، افزون بر سنتز و شناسایی ترکیب‌های جدید، ویژگی‌های کاتالیزوری برخی از ترکیب‌ها (۵، ۷ و ۸) نیز بررسی شد. در انتها با استفاده از روش کوتز-ردفرن فراسنج‌های ترمودینامیکی برای ترکیب‌های ۶ و ۷ محاسبه گردید.

کلیدواژه‌ها: پلی‌اکسومتالات، هیبرید معدنی-آلی، ساختار بلوری، کمپلکس‌های لاتانئیدی، واکنش هیدروترمال، کربوکسیلیک اسید.

فهرست

فصل اول

پلی اکسومتالات ها و هیبریدهای معدنی-آلی

۱. شیمی پلی اکسومتالات ها؛ از ریخت شناسی به طریق خودتجمعی تا کاربرد..... ۲
- ۱.۱ دیباچه..... ۲
- ۲.۱ انواع پلی اکسومتالات ها..... ۴
- ۳.۱ گسترش شیمی پلی اکسومتالات از گذشته تا امروز..... ۵
- ۴.۱ مراحل تشکیل پلی اکسومتالات ها..... ۸
- ۱.۴.۱ بررسی مکانیسم هسته زایی در هتروپلی آنیون کگین..... ۹
- ۵.۱ ساختار الکترونی پلی اکسومتالات ها..... ۱۳
- ۶.۱ برخی از انواع پلی اکسومتالات ها..... ۱۷
- ۱.۶.۱ پلی اکسومتالات های غول پیکر حلقوی (چرخ مانند) تا کروی..... ۱۷
- ۲.۶.۱ پلی تیومتالات ها..... ۲۱
- ۳.۶.۱ اکتیل پلی اکسومتالات ها و پلی اکسومتالات های حاوی فلزهای نجیب..... ۲۲
- ۴.۶.۱ چارچوب های معدنی..... ۲۴
- ۷.۱ بهبود ویژگی های پلی اکسومتالات ها..... ۲۵
- ۱.۷.۱ عامل دار کردن پلی اکسومتالات ها؛ کاربردهای پیشرفته در علم مواد و کاتالیزوری..... ۲۵
- ۲.۷.۱ افزودن بخش چارچوب فلز-آلی به پلی اکسومتالات ها؛ راهی به سوی سنتز مواد..... ۲۶
- ۱.۲.۷.۱ اثر لیگاند آلی..... ۲۹
- ۱.۱.۲.۷.۱ اثر لیگاند صلب نسبت به لیگاند تغییر پذیر در هیبریدهای معدنی-آلی..... ۳۰
- ۲.۱.۲.۷.۱ بررسی ریخت شناسی و بُعد در هیبریدهای معدنی-آلی؛ اثر لیگاند تغییر پذیر..... ۳۲
- ۲.۲.۷.۱ اثر پلی اکسومتالات..... ۳۴
- ۸.۱ کاربردهای مواد هیبریدی معدنی-آلی..... ۳۹
- ۹.۱ معرفی طرح..... ۳۹

فصل دوم

بخش آزمایشگاهی

۲. بخش تجربی.....	۴۲
۱.۲ دیباچه.....	۴۲
۲.۲ مواد و دستگاه‌ها.....	۴۴
۱.۲.۲ مواد اولیه و حلال‌ها.....	۴۴
۲.۲.۲ دستگاه‌ها.....	۴۴
۱.۲.۲.۲ دستگاه نقطه‌ی ذوب.....	۴۴
۲.۲.۲.۲ دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز.....	۴۴
۳.۲.۲.۲ دستگاه تجزیه‌ی عنصری.....	۴۴
۴.۲.۲.۲ دستگاه تجزیه‌ی وزن‌سنجی حرارتی.....	۴۴
۵.۲.۲.۲ دستگاه پراش پرتوی X.....	۴۵
۳.۲ تهیه و شناسایی.....	۴۵
۱.۳.۲ سنتز پلی‌اکسو آنیون‌ها.....	۴۵
۱.۱.۳.۲ سنتز پتاسیم دودکاتنگستوبورات $K_5[BW_{12}O_{40}]$ (۱).....	۴۵
۲.۱.۳.۲ سنتز $[NH_4][Na_2(H_2O)_{10}][V_{9.7}W_{0.3}O_{28}]$ (۲).....	۴۵
۳.۱.۳.۲ سنتز ۱۰-مولبیدو-۲-وانادوفسفریک اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ (۳).....	۴۶
۲.۳.۲ مشتق‌سازی از لیگاند آلی.....	۴۶
۱.۲.۳.۲ سنتز لیگاند پیریدین-۶،۲-دی‌کربوکسامید (pydcn) (۴).....	۴۶
۳.۳.۲ سنتز هیبریدهای معدنی-آلی.....	۴۷
۱.۳.۳.۲ سنتز $[Sm_3(H_2O)_{13}(pydc-OH)_2][BW_{12}O_{40}] \cdot 17H_2O$ (۵).....	۴۷
۲.۳.۳.۲ سنتز $[Nd_3(H_2O)_{13}(pydc-OH)_2][BW_{12}O_{40}] \cdot 19H_2O$ (۶).....	۴۸
۳.۳.۳.۲ سنتز $[Ce_3(H_2O)_{11}(pydc-OH)_2(\mu_2-OH)][HBW_{12}O_{40}] \cdot 20H_2O$ (۷).....	۴۸
۴.۳.۳.۲ سنتز $\{K[Sm(H_2O)_4(pydc)]_4\}[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (۸).....	۴۸

۴۹.....	(۹) {K[Nd(H ₂ O) ₄ (pydc)] ₄ }[BW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O سنتز ۵.۳.۳.۲
۴۹.....	(۱۰) {K[Ce(H ₂ O) ₄ (pydc)] ₄ }[BW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O سنتز ۶.۳.۳.۲
۴۹.....	(۱۱) [Pr ₂ (pydc) ₂ (H ₂ O) ₈][H ₂ SiW ₁₂ O ₄₀]·4H ₂ O سنتز ۷.۳.۳.۲
۵۰.....	(۱۲) Pr/H ₂ pydc-OH/SiW ₁₂ سنتز ۸.۳.۳.۲
۵۰.....	(۱۳) Pr/H ₂ pydc-OH/BW ₁₂ سنتز ۹.۳.۳.۲
۵۰.....	(۱۴) Sm/pydcn/PMo ₁₀ V ₂ سنتز هیبرید ۱۰.۳.۳.۲
۵۱.....	(۱۵) Nd/pydcn/PMo ₁₀ V ₂ سنتز هیبرید ۱۱.۳.۳.۲
۵۱.....	(۱۶) Ce/pydcn/PMo ₁₀ V ₂ سنتز هیبرید ۱۲.۳.۳.۲
۵۱.....	(۱۷) [Gd(pydc)(Hpydc)(H ₂ O) ₂] _n سنتز کمپلکس ۱۳.۳.۳.۲

فصل سوم

نتایج و بحث

۵۴.....	۳. نتایج و بحث
۵۴.....	۱.۳ دیباچه
۵۴.....	۲.۳ شناسایی ترکیب های سنتز شده
۵۴.....	۱.۲.۳ شناسایی پتاسیم دودکاتنگستوبورات K ₅ [BW ₁₂ O ₄₀] (۱)
۵۵.....	۱.۱.۲.۳ طیف زیرقرمز ترکیب ۱
۵۵.....	۲.۲.۳ شناسایی [NH ₄][Na ₂ (H ₂ O) ₁₀][V _{9.7} W _{0.3} O ₂₈] (۲)
۵۵.....	۱.۲.۲.۳ طیف زیرقرمز ترکیب ۲
۵۵.....	۲.۲.۲.۳ مطالعه ی پراش پرتوی X تک بلور ترکیب ۲
۵۹.....	۳.۲.۳ شناسایی ۱۰-مولبیدو-۲-وانادوفسفریک اسید H ₅ [PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀] (۳)
۵۹.....	۱.۳.۲.۳ طیف زیر قرمز ترکیب ۳
۵۹.....	۴.۲.۳ شناسایی لیگاند پیریدین-۲،۶-دی کربوکسامید (pydcn) (۴)
۵۹.....	۱.۴.۲.۳ طیف زیرقرمز ترکیب ۴
۶۰.....	۵.۲.۳ شناسایی [Sm ₃ (H ₂ O) ₁₃ (pydc-OH) ₂][BW ₁₂ O ₄₀]·17H ₂ O (۵)

۶۰.....	۱.۵.۲.۳ طیف زیرقرمز ترکیب ۵
۶۱.....	۲.۵.۲.۳ مطالعه‌ی پراش پرتوی X تک‌بلور ترکیب ۵
۶۵.....	۶.۲.۳ شناسایی $[Nd_3(H_2O)_{13}(pydc-OH)_2][BW_{12}O_{40}] \cdot 19H_2O$ (۶)
۶۶.....	۷.۲.۳ شناسایی $[Ce_3(H_2O)_{11}(pydc-OH)_2(\mu_2-OH)][HBW_{12}O_{40}] \cdot 20H_2O$ (۷)
۶۶.....	۱.۷.۲.۳ مطالعه‌ی پراش پرتوی X تک‌بلور ترکیب ۷
۷۰.....	۸.۲.۳ شناسایی $\{K[Sm(H_2O)_4(pydc)]_4\}[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (۸)
۷۰.....	۱.۸.۲.۳ مطالعه‌ی پراش پرتوی X تک‌بلور ترکیب ۸
۷۴.....	۹.۲.۳ شناسایی $\{K[Nd(H_2O)_4(pydc)]_4\}[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (۹)
۷۴.....	۱۰.۲.۳ شناسایی $\{K[Ce(H_2O)_4(pydc)]_4\}[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (۱۰)
۷۵.....	۱۱.۲.۳ شناسایی $[Pr_2(pydc)_2(H_2O)_8][H_2SiW_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ (۱۱)
۷۵.....	۱.۱۱.۲.۳ طیف زیرقرمز ترکیب ۱۱
۷۶.....	۲.۱۱.۲.۳ مطالعه‌ی پراش پرتوی X تک‌بلور ترکیب ۱۱
۷۹.....	۱۲.۲.۳ شناسایی ترکیب‌های ۱۲ تا ۱۶
۷۹.....	۱.۱۲.۲.۳ طیف زیرقرمز ترکیب‌های ۱۲ تا ۱۶
۸۰.....	۲.۱۲.۲.۳ پیش‌بینی ساختارهای ۱۲ تا ۱۶
۸۱.....	۱۳.۲.۳ شناسایی $[Gd(pydc)(Hpydc)(H_2O)_2]_n$ (۱۷)
۸۱.....	۱.۱۳.۲.۳ طیف زیرقرمز ترکیب ۱۷
۸۱.....	۲.۱۳.۲.۳ مطالعه‌ی پراش پرتوی X تک‌بلور ترکیب ۱۷
۸۴.....	۳.۳ ویژگی‌های کاتالیزوری
۸۵.....	۴.۳ تجزیه‌ی وزن‌سنجی گرمایی
۸۶.....	۵.۳ ترمودینامیک تجزیه‌ی گرمایی
۸۷.....	۱.۵.۳ شیوه‌ی کوتز-ردفرن
۸۹.....	۶.۳ نتیجه‌گیری
۹۰.....	۷.۳ پیشنهاد برای ادامه‌ی پروژه
۹۱.....	منابع

فهرست شکل‌ها

- ۱-۱. عناصر شرکت کننده در تشکیل پلی اکسومتالات‌ها..... ۳
- ۲-۱. نخستین تصویر رسم شده برای پلی اکسومتالات‌های ۱۲-تنگستو توسط پاولینگ..... ۶
- ۳-۱. نمایش چندوجهی ساختارهای اندرسون-اوانس و لیندکوئیست..... ۷
- ۴-۱. نمایی از سنتز تک مرحله‌ای پلی اکسومتالات‌ها..... ۸
- ۵-۱. الف) قرارگیری ۱۲ مرکز فلزی در هتروپلی آنیون کگین (ب) آنیون با چهار سه‌تایی مستقل با تقارن T_d ۱۰
- ۶-۱. ساختارها با پایین‌ترین انرژی برای ایزو- و هترودایمر..... ۱۱
- ۷-۱. ساختارها با پایین‌ترین انرژی برای هتروتایمرها..... ۱۲
- ۸-۱. ساختارها با پایین‌ترین انرژی برای هتروتترامر..... ۱۳
- ۹-۱. ساختار الکترونی کگین..... ۱۴
- ۱۰-۱. نمای اوربیتال مولکولی و انرژی بین HOMO-LUMO؛ HOMO، ماهیت اوربیتال‌های p اکسیژن و LUMO، ماهیت اوربیتال d فلز را دارد..... ۱۵
- ۱۱-۱. ماهیت اوربیتال‌های اشغال شده..... ۱۶
- ۱۲-۱. اوربیتال‌های مرزی در $Co^{III}W_{12}$ برای حالت $e^3t_2^3$ ۱۷
- ۱۳-۱. ساختار حلقوی Mo_{154} ، نیمی به صورت چندوجهی و نیمی به صورت میله‌ای نمایش داده شده..... ۱۸
- ۱۴-۱. انواعی از پلی آنیون‌های غول پیکر و فرایند هسته‌زایی محدود شده در Mo_{248} ۱۹
- ۱۵-۱. واحدهای پایه در ایجاد ساختار با تقارن دوازده وجهی..... ۱۹
- ۱۶-۱. پلی اکسومتالات کروی غول پیکر Mo_{132} ۲۰
- ۱۷-۱. نمایی از $[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$ با توجه به واحدهای سازنده و تقارن‌های محلی متفاوت..... ۲۰
- ۱۸-۱. مثالی از حلقه بسیار متقارن اکسوتیومتالات..... ۲۲
- ۱۹-۱. نمایی از ترکیب‌های الف) $[Pd^{II}_{13}O_8(AsO_4)_2(AsO_3(OH))_6]^{8-}$ و ب) $[Pd^{II}_{15}O_{10}(PO_4)_{10}]^{20-}$ ۲۴
- ۲۰-۱. نمایش تبدیل SC-SC فرم اکسید قرمز-قهوه‌ای و فرم کاهش یافته زرد روشن..... ۲۵
- ۲۱-۱. چارچوب معدنی $[V_2Mo_{16}O_{58}]^{10-}$ با اتصال دهنده‌های سدیمی؛ A و B کانال‌های متفاوت در راستای c ۲۵
- ۲۲-۱. طبقه‌بندی چارچوب هیبریدهای معدنی-آلی..... ۲۷
- ۲۳-۱. نقش پلی اکسوانیون کگین در مقادیر متفاوت pH..... ۲۹
- ۲۴-۱. واحدهای ساختاری پایه و چارچوب پلی اکسومتالات مربوط..... ۳۱
- ۲۵-۱. تأثیر نوع لیگاند مورد استفاده در ساختار نهایی بدست آمده..... ۳۲
- ۲۶-۱. طراحی ساختارهای متفاوت از لیگاند‌های تغییرپذیر، پلی شبروتاکسان بر پایه‌ی پلی اکسومتالات..... ۳۳
- ۲۷-۱. پتانسیل الکترواستاتیکی مولکولی (دکاوانادات) (نواحی قرمز رنگ مناطق با هسته‌دوستی بیشتر را نشان می‌دهد)..... ۳۵
- ۲۸-۱. واحد بی تقارن ترکیب $(NH_4)_2[Ce_2(L)_2(H_2W_{12}O_{40})(H_2O)_7] \cdot 9H_2O$ ۳۶
- ۲۹-۱. نمایی از پلی اکسومتالات $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ با عدد کوئوردیناسیون یازده..... ۳۷

- ۳۰-۱. چارچوب سه بُعدی و کانال‌های حاوی پلی آنیون ۱۲ کوئوردینه..... ۳۷
- ۳۱-۱. برخی از کاربردهای ترکیب‌های هیبریدی بر پایه‌ی پلی اکسومتالات‌ها..... ۴۰
- ۱-۳. نمای ORTEP از BW12..... ۵۴
- ۲-۳. نمایش ایزوپلی فلز مخلوط (ترکیب ۲)..... ۵۶
- ۳-۳. پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots O$ و $O-H\cdots O$ در ۲ و تشکیل ساختار فرامولکولی یک‌بُعدی..... ۵۷
- ۴-۳. شبکه‌ی فرامولکولی دوبُعدی در ۲..... ۵۸
- ۵-۳. برهم‌کنش‌های سازنده‌ی شبکه‌ی فرامولکولی سه‌بُعدی در ترکیب ۲..... ۵۸
- ۳-۶. نمایش کگین BW12 و حوزه‌ی کوئوردیناسیونی مرکزهای $Sm(III)$ ؛ اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند..... ۶۱
- ۳-۷. شیوه‌های کوئوردیناسیونی مرکزهای فلزی، کگین و لیگاند آلی در هیبریدهای ۵، ۶ و ۷..... ۶۲
- ۳-۸. لایه‌های دوبُعدی در راستای صفحه ac در ۵؛ اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند..... ۶۴
- ۳-۹. ساختار سه بُعدی ترکیب ۵..... ۶۵
- ۳-۱۰. نمایی از واحد بی‌تقارن در مولکول ۶..... ۶۶
- ۳-۱۱. ساختار ترکیب ۷؛ اتم‌های هیدروژن برای وضوح حذف شده‌اند..... ۶۸
- ۳-۱۲. لایه‌های دوبُعدی در صفحه‌ی ac با نمایش جهت متفاوت پل‌های اکسیژنی با علامت مثبت و منفی..... ۶۹
- ۳-۱۳. نمایی از دایمر Ce در ترکیب ۷؛ اتم‌های هیدروژن برای وضوح حذف شده‌اند..... ۶۹
- ۳-۱۴. ساختار کاتیون تترامری متصل به BW12 از طریق یون‌های پتاسیم؛ اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند..... ۷۱
- ۳-۱۵. ناحیه کی‌لیت مربوط به برهم‌کنش‌های آنیون π ۷۱
- ۳-۱۶. تشکیل ساختار صفحه‌ای-ستونی در ۸ به همراه نمایش لایه‌های دوبُعدی در صفحه‌ی ac ؛ اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند..... ۷۲
- ۳-۱۷. واحد بی‌تقارن در ساختار مولکولی ترکیب ۹..... ۷۴
- ۳-۱۸. نمایی از واحد بی‌تقارن در ساختار مولکول ۱۰..... ۷۵
- ۳-۱۹. نمایی از ترکیب ۱۱؛ اتم‌های هیدروژن برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند..... ۷۶
- ۳-۲۰. حوزه‌ی کوئوردیناسیونی اطراف $Pr1$ و $Pr2$ ۷۷
- ۳-۲۱. طراحی و سنتز به کار گرفته شده در ایجاد دو نوع حلقه‌ی چهارهسته‌ای..... ۷۸
- ۳-۲۲. الف) اتصال حلقه‌های چهارهسته‌ای به یک‌دیگر و تشکیل حلقه‌ی بزرگ‌تر هشت‌هسته‌ای و ایجاد صفحه‌ی پله‌ای شکل در راستای bc ؛ ب) قرارگیری واحدهای معدنی در ساختار MOF و تشکیل هیبرید معدنی-آلی بر پایه‌ی پلی اکسومتالات..... ۷۹
- ۳-۲۳. ساختار پیشنهادی برای ۱۴ تا ۱۶..... ۸۰
- ۳-۲۴. واحد بی‌تقارن در ترکیب ۱۷..... ۸۲
- ۳-۲۵. پلیمر یک‌بُعدی ساختار بلوری ترکیب ۱۷ در راستای محور c ۸۲
- ۳-۲۶. نمای عنکبوتی از فرامولکول ۱۷؛ مولکول در صفحه ab و پلیمرها منطبق بر محور c داخل صفحه می‌باشند..... ۸۳

فصل نخست

پلی اکسومتالات ها و هیبریدهای معدنی-آلی

۱. شیمی پلی اکسومتالات‌ها؛ از سنتز تا کاربرد

۱.۱ دیباچه

فراوانی زیاد اکسیژن در پوسته‌ی زمین (۵۵٪ اتمی) تا حدودی می‌تواند به اقیانوس‌ها، سنگ‌های سیلیکاتی و خاک‌رس نسبت داده‌شود. حتی هنگامی که H_2O ، SiO_2 و Al_2O_3 از مطالعات حذف شوند، هنوز اکسیژن با فراوانی ۴۷ درصد در ساختار ترکیب‌های گوناگون، اتمی غالب است. بنابراین، به‌وضوح، شیمی ترکیب‌های اکسیژن‌دار یک مولفه‌ی مهم از محیط پیرامونی انسان بشمار می‌رود. به‌طور کلی، شیمی ترکیب‌های اکسیژن‌دار، به دو دسته‌ی (الف) شیمی فاز محلول اکسوانیون‌های غیرفلزی و (ب) فاز جامد و شیمی سطح اکسیدهای فلزی نامحلول تفکیک می‌شود. در هر صورت، اگر چه این عنصر فقط بخش بسیار کوچکی از محیط طبیعی را تشکیل داده‌است، ولی دیدگاه سومی از شیمی اکسیژن وجود دارد که حد واصل یا مرز این دو دسته بوده و هر دو حوزه‌ی شیمی محلول (اکسوانیون‌های غیرفلزی) و نامحلول (فلز-اکسیژن) را پوشش می‌دهد که به پلی اکسومتالات‌ها معروف است. همان‌طور که به‌طور گسترده در مطالعه‌ها نشان داده‌شده‌است، شیمی این طبقه از ترکیب‌ها، ویژگی‌ها و کاربردهای جذابی را ارائه می‌دهد که قابل قیاس با هیچ گروه دیگری از ترکیب‌ها نیست [۱].

پلی اکسومتالات‌ها، پلی اکسوانیون‌های عنصرهای واسطه به‌ویژه وانادیم، مولیبدن و تنگستن هستند. اگرچه این ترکیب‌ها از اواخر قرن ۱۹ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، اما تنها در چهار یا پنج دهه‌ی اخیر، که تکنیک‌های تجربی مدرن منجر به آشکارسازی ساختار و فعالیت این مواد شده‌است، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده‌اند. سوال‌های اساسی مربوط به محدودیت‌های ساختاری، اندازه و اتصال فلزها، مکانیسم سنتز و واکنش‌پذیری تا حدود سال ۲۰۰۳ بدون جواب باقی مانده بود [۲]. با این‌که پژوهش‌های بسیار در زمینه‌ی کاربرد تجربی پلی اکسومتالات‌ها مانند کاتالیزورهای همگن و ناهمگن و پزشکی (واکنش‌گرهای ضدویروسی و ضدتوموری) انجام شده‌است، منصفانه است گفته‌شود که قابلیت آن‌ها در این زمینه و نیز سایر حوزه‌ها ناشناخته باقی مانده است [۳-۵].

¹ Polyoxometalates

پلی اکسومتالات‌ها، شیمی محلول گسترده‌ای در حلال‌های مائی و غیرمائی دارند که نتیجه‌ی چگالی بار کم در سطح آن‌ها است و منجر به جاذبه‌های ضعیف آنیون-کاتیون (انرژی شبکه) مرتبط با انرژی حلال‌پوشی کاتیون می‌شود. به‌طور کلی، پلی اکسومتالات‌ها شامل اتم‌های اکسیژن انتهایی $M=O$ و پل $M-O-M$ هستند و اگرچه در گذشته مغایرت‌هایی وجود داشت [۷]، اما امروزه تمامی شواهد تجربی و محاسبه‌های تئوری در توافق با این مطلب هستند که اکسیژن‌های پل، بارمنفی بیشتری دارند و در پروتون‌دارشدن در مقایسه با اکسیژن‌های انتهایی در اولویت برای پذیرفتن پروتون هستند [۸]. برخلاف آنیون‌های پلی اکسومتالات که به‌طور معمول ساختارهای "بسته" با اکسیژن‌های نوکلئوفیلی ضعیف روی سطح دارند، اتم‌های اکسیژن انتهایی اکسوآنیون‌های عنصرهای دسته‌ی p به پروتون‌دارشدن و فرآیندهای تراکمی حساس هستند که این امر منجر به الیگومرشدن بیشتر و ایجاد ساختارهای یک، دو و یا سه‌بُعدی "باز" می‌شود. بنابراین، پلی اکسومتالات‌ها از اتم‌های عنصرهای ابتدایی سری d نظیر V, Nb, Ta, Cr, Mo یا W (به این‌ها اتم‌های الحاقی^۲ گفته می‌شود) ایجاد می‌شوند، اما بیشتر پلی اکسومتالات‌های سنتز شده حاوی اتم‌های V, Mo و W هستند. افزون بر این نوع پلی اکسومتالات‌ها که با نام پلی اکسومتالات‌های فلزهای واسطه شناخته می‌شوند، پلی اکسومتالات‌های اکتینیدی نیز وجود دارند که در ادامه بحث خواهد شد [۹]. تنوع گسترده‌ی پلی اکسومتالات‌ها از نظر ترکیب و ساختار به واسطه‌ی توانایی این ترکیب‌ها در مشارکت اتم‌های ناهمگون^۳ در ساختار است. درواقع، با نادیده‌گرفتن گازهای نجیب، هر عنصری سبک‌تر از کالیفرنیم (Cf) در پلی اکسوآنیون‌ها شرکت کرده‌است.

۲.۱ انواع پلی اکسومتالات‌ها

این ترکیب‌ها به‌صورت الف) ایزوپلی آنیون‌ها، ب) هتروپلی آنیون‌ها، پ) ایزوپلی و هتروپلی آنیون‌ها با اتم‌های الحاقی ناهمگون، ت) پلی اکسوآنیون‌های حفره‌دار^۴، ث) مشتق‌های پلی اکسوآنیون‌های حفره‌دار، ج) پلی اکسوآنیون‌های عامل‌دار شده، چ) مشتق‌های آلی-فلزی و آلکوکسیدو، ح) پلی اکسوآنیون‌های

¹ Open structures

² Addenda

³ Heteroatoms

⁴ Lacunary

کریپتاند/کلرات^۱، خ) پلی اکسو آنیون های کاهش یافته و چند ظرفیتی (هتروپلی آبی و قهوه ای)، د) گونه های پلیمری، ذ) گونه های مزو، ر) پلی اکسو آنیون های حاوی گروه های پراکسیدو، فلورو، تیو، ایمیدو دسته بندی می گردند [۶].

۳.۱ گسترش شیمی پلی اکسومتالات از گذشته تا امروز

شهرت برزیلیوس^۲ به دلیل کشف ترکیبی است که اکنون با نام آنیون دود کامولیدو فسفات ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) شناخته شده است. وی در مقاله ای به سال ۱۸۲۶، شیمی عنصر تازه کشف شده ی مولیبدن را تفسیر نمود و به ترکیب های زرد رنگ (و کاهش یافته ی آن، آبی رنگ) که هنگام ترکیب با فسفات یا آرسنات با مولیبدیک اسید تشکیل می شوند، نیز اشاره نموده است [۱۰]. حدود ۲۰ سال بعد، سوانبرگ و استرو^۳ نشان دادند که نمک نامحلول آمونیم این ترکیب برای تعیین فسفر به روش وزن سنجی می تواند استفاده شود. نخستین مطالعه های سیستماتیک روی پلی اکسومتالات ها توسط ماریگناک^۴ (۶۴-۱۸۶۲) انجام شد که به شناسایی دو ایزومر از ۱۲- تنگستوسیلیسیک اسید و انواع نمک های آن منتهی گشت (دو ایزومر عبارتند از "تنگستوسیلیسیک اسید" و "سیلیکوتانگستیک اسید"، اکنون به ترتیب به نام ایزومرهای α و β شناخته می شوند). این امر بیش از ۱۰۰ سال پیش از شناسایی دقیق هر تنگستوسیلیکاتی رخ داد [۱۱].

با شروع قرن بیستم، صدها ترکیب از "هتروپلی" توسط گروه های پژوهشی سنتز و شناسایی شد. در سال ۱۹۰۸ میولاتی^۵ یکی از همکاران آلفرد ورنر، ساختار فرضی این ترکیب ها را برمبنای تئوری کوئوردیناسیون پیشنهاد کرد. بر پایه ی فرضیه او، اتم هترو در ساختار می بایست کوئوردیناسیون هشت وجهی با لیگاندهای MO_4^{2-} یا $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ داشته باشد. بنابراین، فرمول پتاسیم ۱۲-تنگستوسیلیکات به صورت نمک اسیدی $\text{K}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ تعیین شد. هر چند این تئوری در نهایت کنار گذاشته شد، اما پایه گذار مطالعات فراوانی در زمان خود بود [۱، ۶].

¹ Cryptand/Clathrate

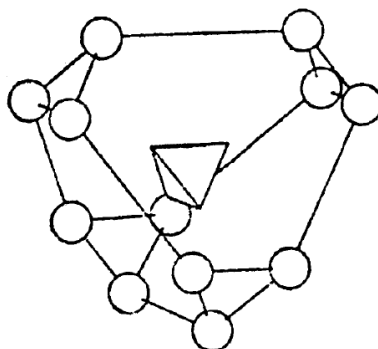
² Berzelius

³ Svanberg and Struve

⁴ Marignac

⁵ Miolati

نخستین قدم‌ها در راستای شناسایی درست ساختار آنیون‌های پلی‌اکسومتالات توسط پاولینگ^۱ در ۱۹۲۹ انجام شد [۱۲]. پاولینگ براساس قوانینی که برای کمپلکس‌های بلورهای یونی وضع کرده بود، پیشنهاد داد که آنیون-های ۱۲-تنگستو به صورت یک چهاروجهی PO_4 یا SiO_4 که با هشت وجهی‌های WO_6 احاطه شده‌اند، هستند (شکل ۱-۲). به منظور کاهش دافعه‌های الکترواستاتیکی در اتصال تمامی چندوجهی‌ها، اشتراک راس‌ها به جای لبه‌ها در نظر گرفته شد و بنابراین ساختار حاصل نیازمند ۵۸ اتم اکسیژن با فرمول $[(PO_4)W_{12}O_{18}(OH)_{36}]^{3-}$ بود. این ساختار پیشنهادی بدون شک با مطالعه‌ی ساختاری پراش پرتوی X که در سال ۱۹۳۳ توسط کگین^۲ برای $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ گزارش شده بود مغایرت داشت. یک سال بعد، سیگنر و گروس^۳ نشان دادند که $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، $H_5BW_{12}O_{40}$ و $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$ با ساختار کگین، ایزومرف هستند [۱۳، ۱۴].



شکل ۱-۲. نخستین تصویر رسم شده برای پلی‌اکسومتالات‌های ۱۲-تنگستو توسط پاولینگ [۱۲]

ساختار کگین شامل هشت وجهی‌های گوشه مشترک و لبه مشترک WO_6 است. اندرسون^۴ در سال ۱۹۳۷ پیشنهاد داد، ساختار ۶-هتروپلی آنیون‌هایی مانند $[IMo_6O_{26}]^{5-}$ و آنیون هپتامولیبدات به طور کامل براساس هشت وجهی‌های گوشه مشترک MoO_6 است [۱۵، ۱۶]. در سال ۱۹۴۸ اوانس^۵ تقارن ساختار اندرسون را برای ترکیب $[TeMo_6O_{26}]^{6-}$ نیز تأیید کرد و دو سال بعد ساختار هپتامولیبدات توسط لیندکوئیست^۶ با صورت‌بندی غیرمسطح به اثبات رسید (شکل ۱-۳) [۱۷].

^۱ Pauling

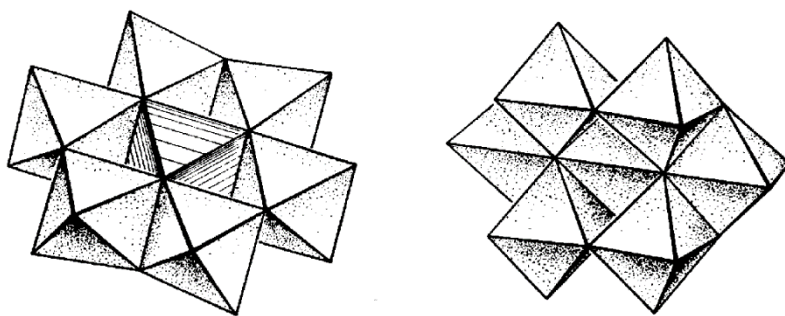
^۲ Keggin

^۳ Signer and Gross

^۴ Anderson

^۵ Evans

^۶ Lindqvist



شکل ۱-۳. نمایش چندوجهی ساختارهای اندرسون-وانس و لیندکوئیست [۱۶، ۱۷]

اتصال هشت وجهی‌ها از طریق به اشتراک گذاشتن وجوه، کمتر است و برای نخستین بار در ساختار $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ توسط دِکستر و سیلورتون^۱ در سال ۱۹۶۸ گزارش شد [۱۸]. هرچند بیشتر ساختارهای پلی‌اکسومتالات‌ها بر اساس هشت وجهی‌های MO_6 گوشه و لبه مشترک هستند، پلی‌کرومات‌ها و برخی از پلی‌وانادات‌ها ($[V_2O_7]^{4-}$ ، $[V_4O_{12}]^{4-}$) دارای چندوجهی‌هایی از نوع چهاروجهی نیز هستند. حتی پلی‌مولیبدات‌هایی شامل مخلوط چندوجهی‌های کوئوردینه شده مانند $\alpha-[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (MO_4+MO_6)، $\varepsilon-[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (MO_5+MO_6) و $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{18}]^{8-}$ (MO_7+MO_6) نیز مشاهده شده است. یک اصل کلی برای درک محدودیت ساختار پلی‌اکسومتالات‌ها توسط لیپسکامب^۲ در ۱۹۶۴ با این مضمون که هر اتم فلزی نباید بیشتر از دو گروه اکسیژن انتهایی را در بر داشته باشد پیشنهاد شد [۱۹].

پس از شناسایی و نام‌گذاری پلی‌اکسوانیون‌های ساده و اولیه مانند کگین، داوسون، پرایسلر، اندرسون و ... به واسطه‌ی پیشرفت دستگাহوری و روش‌های شناسایی، ترکیب‌های بسیاری از این خانواده سنتز و شناسایی شد. پلی‌اکسومتالات‌های فلز مخلوط [۲۰] (مانند $[Mo^V_{15}Mo^V_3V^{IV}_8O_{40}(PO_4)]^{62-}$)، پلی‌اکسومتالات‌های غول‌پیکر (مانند Mo_{368})، پلی‌تیومتالات‌ها، انواع بسیار به‌روز آن اکتیل‌پلی‌اکسومتالات‌ها یا پلی‌اکسومتالات‌های گروه f ، پلی‌اکسومتالات‌های فلزهای نجیب (Pt ، Ag ، Pd ، Ir ، Au ، Os ، Rh ، Ru) و چارچوب‌های^۳ معدنی (مانند $K_{10}[Mo^{VI}_{12}V^{V}_{10}O_{58}(SeO_3)_8] \cdot 18H_2O$) مثال‌هایی از این دست هستند که در ادامه بحث خواهند شد [۲۱].

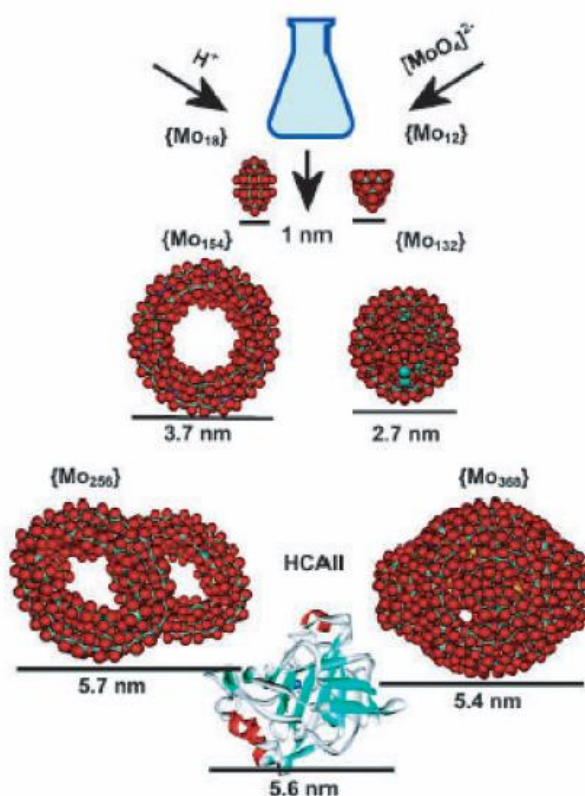
^۱ Dexter and Silverton

^۲ Lipscomb

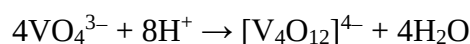
^۳ Framework

۴.۱ مراحل تشکیل پلی اکسومتالات ها

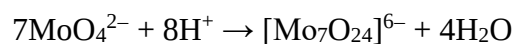
پلی اکسومتالات ها بیشتر از طریق فرآیندهای خودتجمعی تک مرحله ای سنتز می شوند. واکنش تک مرحله ای باعث می شود بخش زیادی از مسیر تشکیل اجزا، مخفی باقی مانده و تفسیر آن را پیچیده نماید (شکل ۴-۱). تبدیل اکسوآنیون های تک هسته ای به پلی اکسوآنیون ها مستلزم مصرف اسید است. مثال های ساده شامل اسیدهای برونشتد در محلول های مائی در واکنش های ۱-۱ تا ۳-۱ آورده شده است، امروزه مسیرهای جایگزین برای سنتز پلی اکسوآنیون ها مانند استفاده از اکسیدهای اسیدی در محلول های مائی و غیرمائی و روش های هیدروترمال^۱ نیز گسترش یافته اند [۵، ۲۲].



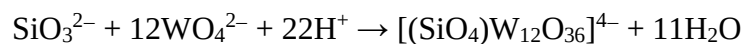
شکل ۴-۱. نمایی از سنتز تک مرحله ای پلی اکسومتالات ها [۲۳]



واکنش ۱-۱



واکنش ۲-۱



واکنش ۳-۱

¹ Hydrothermal

در محیط اسیدی، پروتون دار شدن $[MO_4]^{n-}$ منجر به تغییر حوزه‌ی کوئوردیناسیونی فلز می‌شود، برای مثال $[MO_{6-y}(OH)_y]^{m-}$ ، از طریق فرآیند تراکم متوالی^۱ پلی‌اکسومتالات تشکیل می‌شود. اسیدی کردن محلول مائی ماده‌ی اولیه‌ی $[MO_4]^{n-}$ ، منجر به افزایش کوئوردیناسیون فلز به کمک اکسیژن از ۴ به ۶ یعنی از چهاروجهی (Td) به هشتوجهی (Oh) می‌شود. در نتیجه، پروتون دار شدن اتم‌های اکسیژن انتهایی، امکان‌پذیر گشته و واکنش‌های تراکمی بین قطعه‌های $[MO_6]$ را تسهیل می‌کند و موجب خودتجمعی ساختارهای بزرگ‌تر در محلول می‌شود [۵].

دلیل این که فلزهایی مانند V، Mo و W می‌توانند طیف وسیعی از پلی‌اکسومتالات را ایجاد کنند به توانایی آن‌ها در افزایش عدد کوئوردیناسیون به کمک اتم اکسیژن از ۴ به ۵، ۶ و گاهی ۷ نسبت داده می‌شود. به‌طور کلی تبدیل اکسوانیون‌های چهاروجهی تک‌هسته‌ای به پلی‌اکسوانیون‌ها از طریق واکنش ۱-۴، یعنی چندین مرحله پروتون دار شدن و از دست دادن آب انجام می‌شود که به‌شدت به قدرت یونی، ماهیت کاتیون همراه و دما بستگی دارد.



به‌طور مثال در مراحل تشکیل کگین، ۱۰ مرحله پروتون دار شدن و ۱۲ مرحله از دست دادن آب مشاهده می‌شود که از جنبه‌ی نظری در ۱.۴.۱ بررسی خواهد شد [۵].

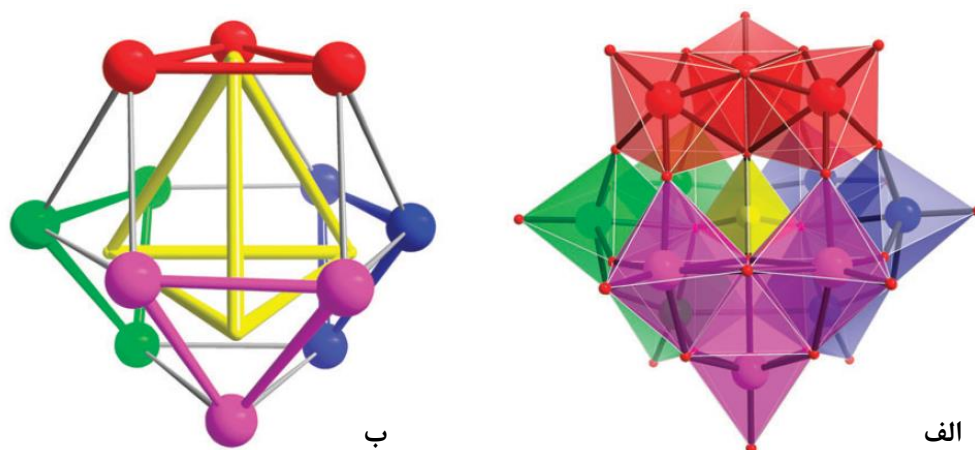
۱.۴.۱ بررسی مکانیسم هسته‌زایی در هتروپلی‌آنیون کگین

تشکیل آنیون کگین ۱۲ هسته‌ای $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ می‌تواند به‌عنوان یک مثال پایه از فرآیند خودتجمعی در حوزه‌ی شیمی پلی‌اکسومتالات‌ها در نظر گرفته شود [۲۴]. ساختار این پلی‌اکسوانیون از یک الگوی چهاروجهی تشکیل شده که هشتوجهی‌های گوشه و لبه مشترک $[MO_6]$ آن را احاطه کرده‌اند. به این طریق هتروپلی‌آنیون کگین می‌تواند به واحدهای ساختاری مجزا تقسیم شود: چهار مجموعه‌ی سه‌تایی $[M_3O_{13}]$ که از به اشتراک

^۱ Polycondensation

گذاشتن لبه در سه هشتوجهی $[MO_6]$ ایجاد شده و حول یک هتروآنیون مرکزی $[XO_4]$ قرار گرفته‌اند، به‌طوری که لیگاند اکسیژن- μ_3 مرکزی در هر قطعه $[M_3O_{13}]$ به هترو اتم مرکزی متصل شده‌است. کلاستر آنیونی حاصل، یک آنیون فلز-اکسیژن دوازده هسته‌ای با تقارن چهاروجهی است (شکل ۵-۱).

دو گونه‌ی فراوان در سنتز این پلی‌آنیون $[MO_3(OH)]^-$ ($M = W, Mo, \dots$) و $[XO_2(OH)_2]^{2-}$ ($X = P, As, \dots$) هستند. در نخستین مرحله، احتمال تشکیل دو گونه‌ی دوهسته‌ای ایزودیمر $[M_2O_6(OH)_2]^{2-}$ و هترودیمر $[MXO_5(OH)_3]^{2-}$ وجود دارد که بدون توجه به نوع فلز و یا اتم هترو، تجمع دو واحد ساختاری مونومری برای ایزودیمر نسبت به هترودیمر مطلوب‌تر است.



شکل ۵-۱. الف) قرارگیری ۱۲ مرکز فلزی در هتروپلی‌آنیون کگین ب) آنیون با چهار سه‌تایی مستقل با تقارن T_d

مطالعه‌های DFT و ESI-MS، تشکیل ایزودیمر را بر مبنای انرژی مطلوب‌تر یعنی $-7/4$ نسبت به $+2/4$ کیلوکالری بر مول تأیید می‌کند (انرژی محاسبه شده برای فسفوتنگستات است). در دومین مرحله که با از دست‌دادن آب همراه است، باز هم تشکیل ایزودیمر $[W_2O_7]^{2-}$ گرماتر و در نتیجه پایدارتر از هترودیمر نظیر آن است ($-5/3$ در برابر $+0/8$ کیلوکالری بر مول). در مرحله‌ی سوم و پروتون‌دارشدن نیز مشاهده می‌شود که تشکیل $[M_2O_6(OH)]^-$ با $-21/8$ کیلوکالری بر مول مطلوب‌تر از هترودیمر با انرژی $-18/6$ کیلوکالری بر مول است (شکل ۶-۱).