

سنتر و شناسایی ترکیب هیبریدی معدنی - آلی نوین بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات نوع کگینی $[H_3[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]]$

سمیه طالقانی، مسعود میرزائی*⁺، حسین اشتیاق حسینی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

چکیده: تجمع پلی‌اکسوآنیون نوع کگینی فسفومولیبدیک اسید $[PO_4]Mo_{12}O_{36}]^{3-}$ و کمپلکس $[La(DMF)_8]^{3+}$ به‌وسیله‌ی روش لایه‌ای در دمای اتاق منجر به تشکیل یک ترکیب هیبریدی جدید معدنی-آلی با فرمول $[La(DMF)_8]_3[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]_2$ (1) شد. هیبرید مربوط با روش‌های تجزیه‌ی عنصری، طیف‌سنجی فرسرخ (IR)، طیف‌سنجی انرژی پاشندگی پرتو X (EDS)، ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic voltammetry) و پراش پرتو X تک بلور شناسایی شد. این ترکیب در سامانه اورتورومبیک با گروه فضایی $Pna2_1$ با چهار مولکول به ازای هر سلول واحد تبلور یافته است. پارامترهای سلول واحد عبارت هستند از: $a = 27/1505$ (5) Å، $b = 18/5111$ (4) Å، $c = 13/5055$ (3) Å و $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. مقدار R نهایی آن 0/0424 برای 65109 بازتاب دیده شد. در این ساختار بلوری، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی از نوع $C-H \cdots O$ باعث پایداری ساختار بلوری شده و با متصل کردن بخش‌های متفاوت با یک‌دیگر، شبکه‌ی سه‌بُعدی آبرمولکولی تشکیل می‌دهند. فعالیت‌های اکسایش - کاهش برای مرکزهای مولیبدن با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای دیده شد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌اکسومولیبدات؛ کگین؛ هیبرید معدنی-آلی؛ ساختار بلوری؛ پیوند هیدروژنی؛ ولتامتری چرخه‌ای.

KEYWORDS: Polyoxomolybdate; Keggin; Hybrid inorganic-organic; Crystal structure; Hydrogen bonding; Cyclic voltammetry.

مقدمه

توانایی ذاتی یک سامانه برای ساخت خودبه‌خودی ساختارهای پیچیده از یک مجموعه‌ی گسترده‌ای از واحدهای ساختاری کوچک‌تر بدون دخالت یا هدایت خارجی است. این تجمع‌ها، درجه‌ی بالایی از نظم را نشان می‌دهند و دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هستند که در واحدهای سازنده‌ی اولیه دیده نمی‌شود. کلید درک فرایندهای تجمع، شناخت برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی متنوع و تعیین‌کننده‌ی ساختار پایانی است. به‌طور کلی، برهم‌کنش‌های

در قرن اخیر، توانایی شیمی‌دان‌ها در کنترل و بهینه‌کردن فرایند سنتز مولکول‌های پیچیده، تغییر زیادی در دنیای پیرامون ما به‌وجود آورده است. با استفاده از این روش‌ها، فرآورده‌های مصنوعی بسیاری برای تشخیص و درمان بیماری‌ها، کاهش آلودگی محیط زیست و کاربردهای صنعتی ساخته شده‌اند [۱-۶]. یک موضوع کلیدی که اهمیت شیمی آبرمولکولی^(۱) را بیان می‌کند، خودتجمعی^(۲) یا خودسازمان‌دهی است. خودتجمعی،

+E-mail: mirzaeesh@um.ac.ir

*عهدہ دار مکاتبات

(۱) Supramolecular chemistry

(۲) Self-assembly

نشان داده شده است [۲۷-۲۰]. نکته‌ی مهمی که در بررسی رفتار پلی‌اکسومتالات‌ها اهمیت دارد، مقایسه‌ی قدرت بازی گروه‌های اکسیژن انتهایی و پُل است. به‌عنوان یک اصل کلی، اتم‌های اکسیژن پُل نسبت به اتم‌های اکسیژن انتهایی بازی‌تر هستند. این قانون در مورد ساختارهای لیندکوئیست^(۱) به‌طور کامل وجود دارد اما در مورد ساختارهای کگینی^(۲) این اصل کم‌تر معتبر است. با بررسی‌های نظری و تجربی برای مشخص کردن مکان‌های هیدروژن در ساختارهای کگینی، ثابت شده است که بدون در نظر گرفتن اثر حلال، رفتارهای آنیون‌های کگینی یون‌های مولیبدات و تنگستات به‌طور کامل متفاوت است. آنیون‌های کگینی تشکیل‌شده از یون‌های مولیبدن به پروتون‌دار شدن به‌وسیله‌ی اتم‌های اکسیژن پُل تمایل دارد در صورتی‌که در ساختار مشابه دربردارنده‌ی یون‌های تنگستن، پروتون‌ها روی اتم‌های اکسیژن انتهایی قرار می‌گیرند [۲۸]. فلز شرکت‌کننده در این سامانه‌ها می‌تواند از نوع فلزهای واسطه و کاتیون‌های لاتانوییدی^(۳) باشد. کاتیون‌های لاتانوییدی اسیدهای لوویس سخت بوده و به‌همین دلیل تمایل دارند با لیگاند‌های سخت که شامل اتم‌های دهنده‌ی اکسیژن، نیتروژن یا فلوئورهستند، پیوند تشکیل دهند. در یون‌های لاتانوییدی به‌دلیل اثر پوششی اوربیتال‌های ۴f به‌وسیله‌ی اوربیتال‌های ۵p و ۵s اثر میدان لیگاند در آن‌ها کم است و پیوند در این ترکیب‌ها بیش‌تر ماهیت الکتروستاتیک دارد. در سنتز این‌گونه هیبریدها، نوع حلال و شرایط تجربی مانند دمای واکنش و pH سامانه واکنش می‌توانند نقش به‌سزایی را در ساختار مولکولی و بلوری فرآورده‌ی به‌وجود آمده بازی کنند [۲۹]. در این مقاله، یک ترکیب هیبریدی جدید با استفاده از حلال DMF، فسفومولیبدیک اسید با ساختار کگین از خانواده‌ی پلی‌اکسومتالات‌ها و یون لاتانیم گزارش شده است.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، دارای خلوص آزمایشگاهی هستند. تجزیه‌ی عنصری عنصرهای نیتروژن، کربن و هیدروژن به‌وسیله‌ی دستگاه Thermo Finnigan Flash-1112 و EA Microanalyzer و طیف فروسرخ با استفاده از دستگاه Spectrometer Buck 500 Scientific در دامنه‌ی (۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹) با قرص KBr انجام شد.

بین مولکولی و درون مولکولی، خودتجمعی را در سامانه‌های کمپلکسی هدایت می‌کنند و باعث تشکیل ساختارهای اَبَر مولکولی گوناگون می‌شوند. با این وجود، در زمینه‌ی شیمی کوئوردیناسیون، پیوندهای کوئوردیناسیونی به‌دلیل ناپایداری سینتیکی و قدرت پیوندی با گستره‌ی گسترده، نقش مهمی در تجمع ساختارهای خوشه‌ای بزرگ دارند. به‌طور ویژه، خودتجمعی در پلی‌اکسومتالات‌ها یا به‌عبارتی خوشه‌های آنیونی فلز - اکسیژن با تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی بین مرکزهای فلزی الحاقی (Mo,W) و اتم‌های اکسیژن که به‌عنوان لیگاند هسته‌دوست عمل می‌کنند، پیش می‌رود. ترکیب‌های بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات ایجاد شده به‌وسیله‌ی واکنش‌های خودتجمعی، به‌دلیل داشتن تعداد زیادی اتم‌های اکسیژن سطحی و بار منفی قادر به ایجاد بازه‌ی وسیعی از برهم‌کنش‌های کووالانسی، کوئوردیناسیونی و برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی مانند برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک، وان‌دروالس، پیوند هیدروژنی و آنیون - π هستند. این برهم‌کنش‌ها اساس تشکیل ساختارهای هیبریدی معدنی - آلی بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات به شمار می‌روند [۱۱-۷]. ترکیب و اثر متقابل بین دو گونه‌ی معدنی و آلی می‌تواند باعث تشکیل موادی شود که افزون بر این‌که ویژگی‌های هر دو گونه را دارند، ویژگی‌های بهبود یافته و یا نوینی که از برهم‌کنش دو گونه نتیجه می‌شود را نیز دارا باشند.

تنوع ساختار، ترکیب و ویژگی‌های سامانه‌های هیبریدی معدنی - آلی باعث کاربردهای فراوان این دسته از ترکیب‌ها در زمینه‌های گوناگون مانند تهیه‌ی مواد الکترونیکی [۱۲]، نوری و فوتونی [۱۳]، مواد جاذب [۱۴]، کاتالیست‌ها [۱۵] و مواد دارویی [۱۶] می‌شود. ترکیب‌های هیبریدی معدنی - آلی بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات، براساس تعداد بخش‌های تشکیل دهنده‌ی سامانه به دو گروه سامانه‌های دوجزیی و سه‌جزیی تقسیم می‌شوند. گروه نخست، شامل پلی‌اکسومتالات و لیگاند آلی است. بخش آلی می‌تواند به‌عنوان کاتیون خنثی کننده‌ی بار نقش بازی کند یا به‌طور مستقیم به پلی‌اکسومتالات متصل شود [۱۶-۱۷]. اما در سامانه‌های سه‌جزیی، یون فلزی به لیگاند آلی که نقش پروتون دهنده‌ی را برعهده دارد، کوئوردینه شده و سپس سامانه کمپلکسی کوئوردیناسیونی تشکیل شده با پلی‌اکسومتالات ارتباط برقرار می‌کند. در این سامانه‌ها، آنیون‌های پلی‌اکسومتالات با داشتن تعداد زیاد اتم‌های اکسیژن انتهایی و پُل می‌توانند با رفتارهای کوئوردیناسیونی متفاوت و به‌صورت یک یا چنددندانه متصل شوند که در شکل ۱

(۱) Keggin

(۲) Lindqvist

(۳) Lanthanoid

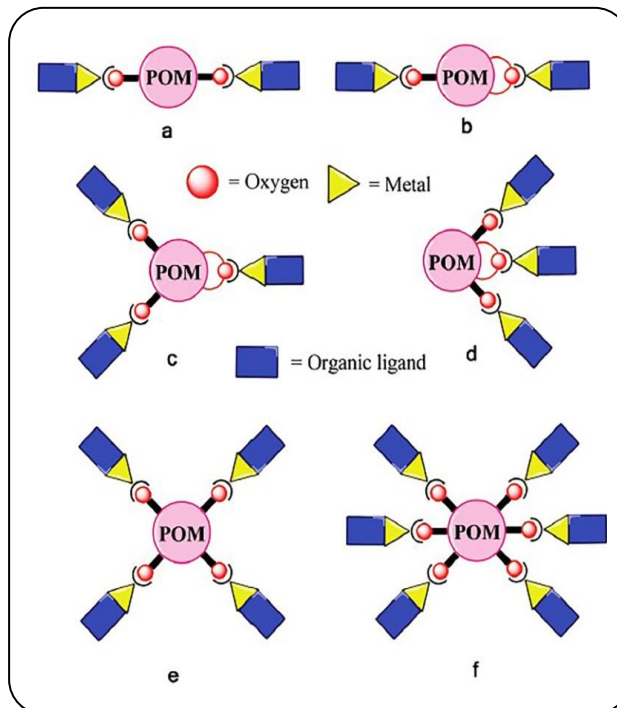
تجزیه‌ی عنصری، مقدار محاسبه شده (%) برای (۱)
 $PO_4N_3LaMo_{12}H_5C_{24}$: کربن، ۱۱/۳۲؛ هیدروژن، ۲/۲۲؛
 نیتروژن، ۴/۴۰. مقدار به دست آمده (تجربی) (%): کربن، ۱۱/۲۳؛
 هیدروژن، ۱/۹۳؛ نیتروژن، ۴/۱۷. طیف فروسرخ (cm^{-1} , KBr):
 v : ۳۴۵۱(w), ۱۶۵۰(vs), ۱۴۹۶(w), ۱۴۳۴(m), ۱۳۸۱(m),
 ۱۲۲۳(w), ۱۱۱۳(w), ۱۰۶۴(m), ۹۶۰(s), ۸۸۱(m), ۸۰۲(s),
 ۶۸۲(w).

نتیجه‌ها و بحث

نوع حلال و نسبت مواد اولیه به عنوان پارامترهای مهم در فرایند سنتز ترکیب ۱ می‌تواند نقش داشته باشد، چنانچه با تغییر حلال و تغییر نسبت‌های مواد مورد استفاده، این امکان وجود دارد که فرآورده‌ی مورد نظر تشکیل نشود. در فاز محلول، بیش‌تر حلال‌ها به عنوان دهنده‌ی الکترون (G) رفتار کرده و می‌توانند به یون فلزی کوئوردینه شوند. بر اثر حل شدن یون‌های فلزی (M) به عنوان گیرنده‌ی الکترون در حلال، کمپلکس MG_n تشکیل می‌شود که به سختی - نرمی حلال و فلز مرکزی وابسته است. اگر حلال مورد استفاده در کنار یک لیگاند آلی (L) با توانایی کوئوردینه شدن قوی‌تر مورد استفاده قرار گیرد، آن‌گاه کمپلکس ML_n تشکیل می‌شود. آلوارز و همکاران^(۱) میزان تمایل و توانایی کوئوردینه شدن حلال‌های گوناگون نسبت به لانتانوییدها (α^{Ln}) را در ۵۲۵۸۲۳ ساختار بررسی کرده و بر اساس آن معادله‌ی (۱) و جدول ۱ را گزارش دادند [۳۱].

$$a^{Ln} = \log(c+s)/u \quad (1)$$

که در آن c معرف تعداد ساختارهایی است که در آن‌ها حلال به لانتانوییدها کوئوردینه شده، s تعداد ساختارهایی که در آن‌ها حلال به لانتانوییدها کوئوردینه نشده اما در شعاع کم‌تری از شعاع وان‌دروالسی قرار گرفته و u تعداد ساختارهایی که در آن‌ها حلال به یون لانتانویید کوئوردینه نشده است. در سنتز ترکیب ۱، اگرچه پیریدین - ۳،۵ - دی‌کربوکسیلیک اسید به عنوان ماده‌ی اولیه استفاده شد، اما در ساختار فرآورده‌ی نهایی شرکت نکرده که ثابت می‌کند حلال DMF در رقابت با لیگاند آلی، پیروز شده و با کوئوردیناسیون به یون لانتانیم، منجر به تشکیل کمپلکس کاتیونی $[La(DMF)_8]^{3+}$ شده است. همچنین به دلیل انتقال بار



شکل ۱- چند نمونه از مدل‌های کوئوردیناسیونی پلی‌اکسومتالات کگین در سامانه‌های سه‌جزیی [۲۴].

اندازه‌گیری‌های ولتامتری به وسیله‌ی μ Autolab Electrochemical System (Metrohm) و بررسی طیف‌سنجی انرژی پاشندگی پرتو X (EDS) با استفاده از دستگاه Joel JSM 6460 LV انجام گرفت. ساختار بلوری به وسیله‌ی دستگاه پراش تابش تک‌پرتوی X مدل Oxford Xcallibur Diffractometer مجهز به تک‌فام کننده‌ی گرافیتی با منبع تابش Mo-K α و با استفاده از برنامه‌ی SHELXTL [۳۰] حل شد.

سنتز ترکیب ۱

مخلوطی از پیریدین - ۳،۵ - دی‌کربوکسیلیک اسید (۲۰ میلی‌گرم، ۰/۰۵ میلی‌مول)، لانتانیم(III) نیترات شش‌آبه (۳۴ میلی‌گرم، ۰/۱۵ میلی‌مول) و ۳ میلی‌لیتر متانول، به مدت نیم‌ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد و سپس مخلوط به آرامی به لایه‌ی تشکیل شده از محلول کگین فسفومولیبدیک اسید ($H_3[(PO_4)Mo_{12}O_{36}] \cdot xH_2O$) (۹۲ میلی‌گرم، ۰/۰۵ میلی‌مول) در ۴ میلی‌لیتر DMF افزوده شد. پس از دو هفته بلورهای مکعبی سبز رنگ با بازده ۶۳ درصد (نسبت به $H_3[(PO_4)Mo_{12}O_{36}] \cdot xH_2O$) جمع‌آوری شد و برای تعیین ساختار به وسیله‌ی پراش پرتو X به کار برده شد.

(۱) Alvarez et al.

جدول ۱- تعداد ساختارهای گزارش شده با حلال‌های گوناگون و تمایل کوئوردینه شدن آن‌ها نسبت به لانتانویدها (α^{Ln}) [۳۹].

حلال	ساختارها	α^{Ln}
هگزامتیل فسفرآمید	۸۱	۱/۹
دی‌متیل سولفو کسید	۱۹۳	۱/۱
دی‌متیل فرم‌آمید	۵۰۶	۰/۸
دی‌گلیم	۷۸	۰/۷
آب	۶/۷۶۴	۰/۶
تتراهیدرو فوران	۲/۱۸۶	۰/۴
پیریدین	۲۲۲	۰/۳
استیک اسید	۲۳	۰/۰
متانول	۶۶۳	۰/۰
۱،۴-دی‌اکسان	۳۵	-۰/۱
اتانول	۳۳۶	-۰/۱
استن	۹۱	-۰/۵
دی‌کلرومتان	۱۴۸	-۰/۶
استونیتریل	۵۴۸	-۰/۷
تری‌اتیل آمین	۷۳	-۰/۸
دی‌اتیل اتر	۲۴۲	-۰/۹
بنزن	۲۱۷	-۱/۲
کلروفرم	۱۲۷	-۱/۴
n-هگزان	۱۴۴	-۱/۷

به ارتعاش‌های کششی گروه‌های (Mo-O_i) (اتم اکسیژن انتهایی)، ($\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$) (اتم اکسیژن پل بین هشت‌وجهی‌های گوشه به اشتراک گذاشته) و ($\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$) (اتم اکسیژن پل بین هشت‌وجهی‌های لبه به اشتراک گذاشته) نسبت داده می‌شوند. مقایسه طیف فروسرخ ترکیب با DMF نشان می‌دهد که نوار ارتعاشی مربوط به C=O از 1678 cm^{-1} به 1650 cm^{-1} یعنی به سمت فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا شده که دلیلی برای کوئوردینه شدن مولکول‌های DMF به یون‌های فلزی می‌باشد. نتیجه‌ی به‌دست آمده از طیف‌سنجی زیرقرمز این ترکیب در توافق کامل با داده‌های بلورشناسی پراش پرتو X است.

صورت گرفته بین مولکول‌های حلال و پلی‌اکسوآنیون مربوط، رنگ بلورهای به‌دست آمده از سبز کم‌رنگ به سبز تیره تغییر کرد.

بررسی داده‌های طیفی

طیف‌سنجی فروسرخ

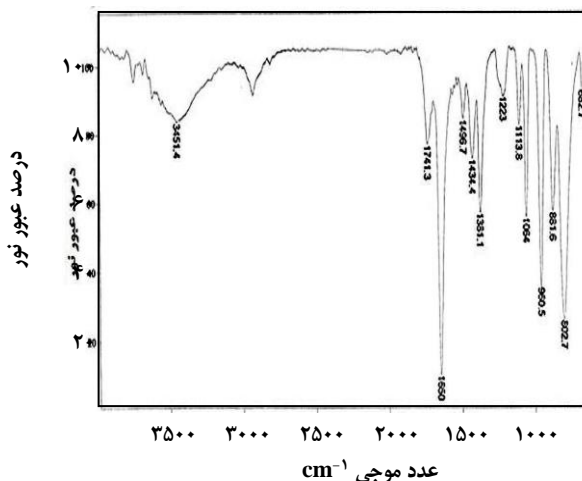
طیف فروسرخ ترکیب ۱ در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی داده‌های طیفی، حضور آنیون هتروپلی $[(\text{PO}_4)_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$ را در فراورده نهایی اثبات می‌کند [۳۲]. نوار دیده شده در 1064 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند P-O است و وجود چند نوار شاخص در 960 cm^{-1} ، 881 cm^{-1} و 802 cm^{-1} به ترتیب

طیف‌سنجی انرژی پاشندگی پرتو X

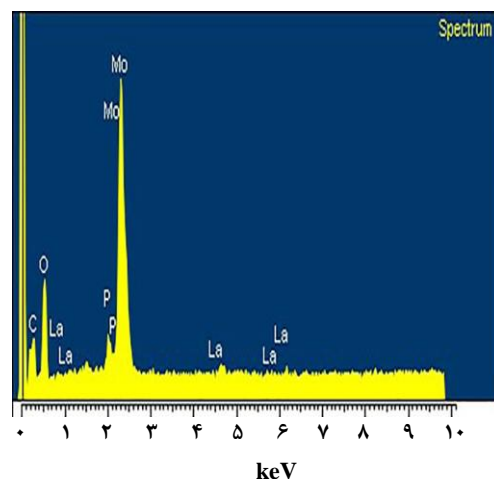
عنصرها دارای ویژگی‌های متنوعی هستند که برای تعیین هر کدام از آنها، ابزار دقیقی مورد نیاز است. روش‌های شناسایی میکروسکوپی، ساختاری، عنصری، پیوندی، کلاسیک و روش‌های تعیین پارامترهای سطح از جمله روش‌های شناسایی هستند که به این منظور به کار می‌روند. اساس برخی از این روش‌ها، برخورد الکترون با ماده است که نتیجه‌ی آن به صورت طیف و یا نمودار نشان داده می‌شود. برخورد الکترون با ماده، شامل برهم‌کنش‌های متنوعی است که یکی از آنها، برانگیختگی الکترون‌های تراز داخلی ماده است. در طیف EDS، برهم‌کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو X و یک نمونه بررسی می‌شود. این روش براساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای ساختار ویژه است که مجموعه‌ی منحصر به فردی از پیک‌ها را در طیف پرتو X آن ممکن می‌کند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده می‌توان نوع اتم موجود در ترکیب ۱ را مشخص کرد که نتیجه‌ی آن به صورت یک طیف EDS در شکل ۳ نشان داده شده است.

بررسی ساختار بلوری ترکیب ۱

داده‌های بلورشناسی و گزیده‌ای از طول و زاویه‌های پیوندی ترکیب ۱ به ترتیب در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است. ساختار مولکولی این ترکیب در شکل (۴ الف) نشان داده شده است. این ترکیب در سامانه بلوری اورتورومبیک با گروه فضایی $Pna2_1$ متبلور شده و دارای دو بخش مستقل در واحد ساختاری است. به طوری که از یک گونه‌ی آنیونی $[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]^{3-}$ و یک کمپلکس کاتیونی $[La(DMF)_8]^{3+}$ تشکیل شده است. در واقع، کمپلکس کاتیونی $[La(DMF)_8]^{3+}$ در نقش موازنه کننده‌ی بار رفتار کرده و بار منفی گونه‌ی آنیونی $[(PO_4)Mo_{12}O_{36}]^{3-}$ را خنثی می‌کند. بخش آنیونی، ساختار شناخته شده‌ی کگین است که چهار گروه سه‌تایی از هشت‌وجهی‌ها (Mo_3O_{13}) را در برمی‌گیرد. به طوری که هر هشت‌وجهی از طریق اشتراک‌های لبه‌ای به هشت‌وجهی‌های دیگر در یک گروه و از طریق رأس به گروه‌های دیگر متصل است. به این ترتیب در مرکز مولکول یک حفره‌ی چهاروجهی ایجاد می‌شود که مکان استقرار هترواتم خواهد بود. فاصله‌های P-O Mo-O دیده شده در ترکیب ۱ در توافق با آنیون کگین خالص بوده که دلیلی بر کوئوردینه نشدن آن به یون لانتانیم است [۳۳]. عدد کوئوردیناسیون و فضای تقارنی اطراف یون‌های لانتانیم به ترتیب هشت (LaO_8) و ضدمنشورمربعی بوده



شکل ۲- طیف زیرقرمز ترکیب ۱.



عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
کربن	۲۱/۱۳	۳۷/۶۵
اکسیژن	۳۹/۹۲	۵۳/۴۰
مولیبدن	۳۵/۲۲	۷/۸۶
فسفر	۰/۹۶	۰/۶۶
لانتانیم	۲/۷۷	۰/۴۳
جمع کل	۱۰۰/۰۰	

شکل ۳- طیف EDS و درصد‌های وزنی و اتمی عنصرهای ترکیب ۱.

جدول ۲- داده‌های بلورشناسی ترکیب $[\text{La}(\text{DMF})_8][(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]$.

$\text{PO}_{48}\text{N}_8\text{LaMo}_{12}\text{H}_{56}\text{C}_{24}$	فرمول
۲۵۴۵/۹۲	جرم فرمولی (گرم برمول)
۲۹۳	دما (کلوین)
$۰.۱۹ \times ۰.۱۵ \times ۰.۰۵$	اندازه‌ی بلور (میلی‌متر مکعب)
اورتورومبیک	سیستم بلوری
$\text{Pna}2_1$	گروه فضایی
۲۷.۱۵۰۵ (۵)	$a/\text{Å}$
۱۸.۵۱۱۱ (۴)	$b/\text{Å}$
۱۳.۵۰۵۵ (۳)	$c/\text{Å}$
۶۷۸۷.۷ (۲)	حجم سلول واحد (Å^3)
۴	تعداد مولکول در سلول واحد
۲,۴۹۱	چگالی (g/cm^3)
$۱۷ \leq k \leq ۱۷, ۲۴ \leq l \leq ۲۴, ۳۵ \leq h \leq ۳۵$	مقدارهای h, k, l
۴۸۶۴	$F(000)$
۲۸/۰ تا ۴/۲	گستره‌ی θ برای جمع‌آوری
۶۵۱۰۹	مجموع بازتاب‌ها
$۱۵۲۴۷ [R(\text{int}) = ۰.۰۴۲]$	بازتاب‌های مستقل
$۰.۰۳۳۷/۰.۰۷۱۹$	R_1/wR_2 کل داده‌ها
$۰.۰۴۲۴/۰.۰۷۷۹$	R_1/wR_2 gt $I > 2\sigma(I)$

جدول ۳- گزیده‌ای از طول $[\text{Å}]$ و زاویه‌های پیوندی $[\text{°}]$ در ترکیب ۱.

O034-La1	$۲/۴۸۸$ (۷)	O10-La1-O15	$۷۶/۷$ (۳)
O043-La1	$۲/۴۶۸$ (۷)	O043-La1-O15	$۹۸/۴$ (۳)
O046-La1	$۲/۵۰۹$ (۷)	O15-La1-O8	$۱۴۴/۵$ (۳)
La1-O4	$۲/۵۱۶$ (۸)	P14-O001-Mo5	$۱۲۵/۶$ (۳)
La1-O8	$۲/۴۹۷$ (۸)	P14-O001-Mo8	$۱۲۵/۷$ (۳)
La1-O10	$۲/۴۶۷$ (۸)	O005-P14-O002	$۱۰۸/۸$ (۳)
La1-O13	$۲/۵۱۳$ (۷)	Mo5—O001—Mo8	$۸۹/۴۳$ (۱۸)
La1-O15	$۲/۴۸۲$ (۸)	Mo9—O002—Mo12	$۸۹/۱۹$ (۱۷)

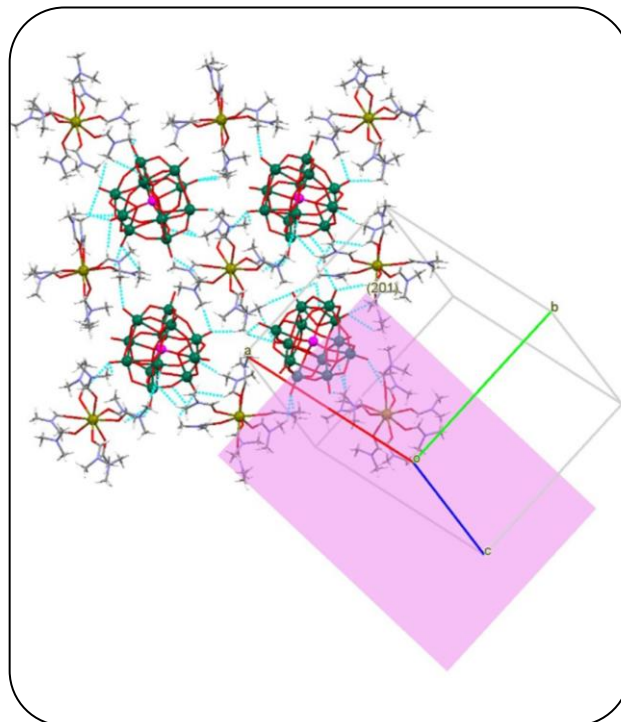
بررسی تغییرهای به وجود آمده در جریان، داده‌های با ارزشی درباره‌ی فرایندهای الکتروشیمیایی که در سامانه اتفاق می‌افتد و تعیین پارامترهای سینتیکی ارایه می‌دهد. به عنوان نمونه، بررسی رفتار خوردگی فلزها، ویژگی‌های اکسایش-کاهش مواد، تعیین ضریب انتشار، از جمله کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای است. با ولتامتری چرخه‌ای هم‌چنین می‌توان برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر بودن سامانه الکتروشیمیایی را تعیین کرد. پلی‌اکسومتالات‌ها به طور معمول دارای فرایندهای اکسایش و کاهش برگشت‌پذیر هستند. بنابراین مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب‌های معدنی - آلی بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات‌ها می‌تواند جالب باشد [۳۴]. در این پژوهش، رفتار الکتروشیمیایی ترکیب ۱ در محلول ۰/۵ مولار سدیم سولفات/سولفوریک اسید (pH = ۴/۷) مطالعه شد. سرعت روبش نمونه 100 mVs^{-1} است. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، در ولتاگرام چرخه‌ای ترکیب سنتز شده، سه پیک برگشت‌پذیر اکسایش-کاهش (I-I', II-II', III-III') مربوط به انتقال‌های الکترونی در مرکز یون‌های مولیبدنی گونه‌ی آنیونی $[(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$ در بازه‌ی پتانسیل ۶۰۰ تا -۸۰۰ میلی‌ولت با پتانسیل‌های نیمه موج (I) ۰/۲۲، (II) ۰/۳۲ و (III) ۰/۲۱- دیده شد ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$). به طوری که I و II، دو فرایند تک الکترونی و III، یک فرایند دو الکترونی در مرکزهای مولیبدن را نشان می‌دهند [۳۵].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، سنتز یک هیبرید معدنی - آلی جدید بر پایه‌ی پلی‌اکسومتالات فسفومولیبدیک اسید $[(\text{PO}_4)\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]^{3-}$ گزارش شد. شناسایی و مطالعه‌ی ترکیب سنتز شده با کمک روش‌های تجزیه‌ی عنصری، طیف‌سنجی فرورسرخ، ولتامتری چرخه‌ای، طیف‌سنجی انرژی پاشندگی پرتو X و پراش پرتو X تک بلور انجام شد. بررسی ساختار بلوری نشان داد که برهم‌کنش‌های C-H...O موجب تشکیل ساختار آبرمولکولی خود مجموعه ساز شده که نقش مهمی در پایداری فرآورده‌ی نهایی ایفا می‌کند.

برداشت

داده‌های کامل بلور در مرکز بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۱۴۳۳۴۱۴ به ثبت رسیده و از طریق نشانی www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل دریافت است.

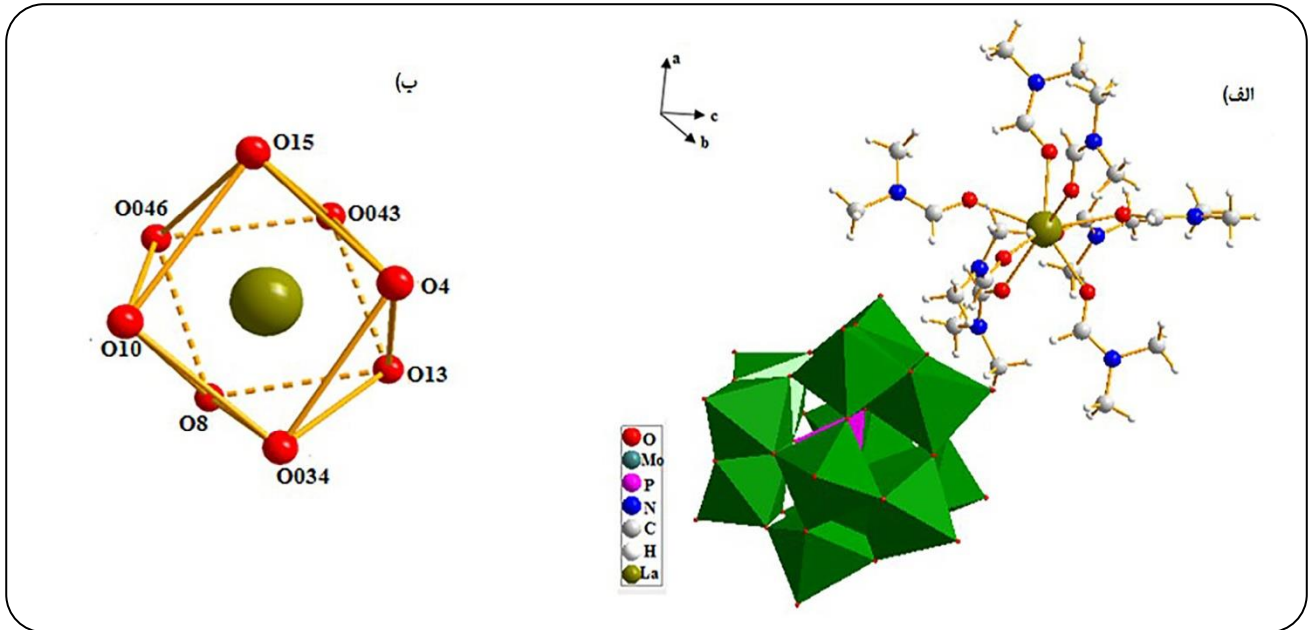


شکل ۴- الف) ساختار مولکولی، ب) هندسه‌ی کوئوردیناسیونی اطراف یون لانتانیم در ترکیب ۱.

که به وسیله‌ی هشت اتم اکسیژن مولکول DMF اشغال می‌شود (شکل ۴ ب). در ترکیب ۱ اتم‌های O10، O034، O015، O4 و O043، O046، O13 و O8 از مولکول DMF، دو صفحه‌ی ضد منشور مربعی را تشکیل داده که زاویه‌ی بین آن‌ها $1/09$ درجه است که به مقدار خیلی کم از حالت ایده‌آل منحرف شده است. بخش‌های کاتیونی و آنیونی مجزا به کمک برهم‌کنش‌های C-H...O به یک‌دیگر متصل شده و شبکه‌ی دو بُعدی آبرمولکولی در راستای صفحه‌ای با اندیس میلر (۲۰۱) تشکیل می‌شود. به طوری که هر بخش آنیونی به وسیله‌ی چهار بخش کاتیونی احاطه شده است (شکل ۵). هم‌چنین این برهم‌کنش‌ها، موجب گسترش ساختار بلوری شده و در نتیجه یک شبکه‌ی سه بُعدی آبرمولکولی ایجاد می‌شود.

بررسی ولتامتری چرخه‌ای

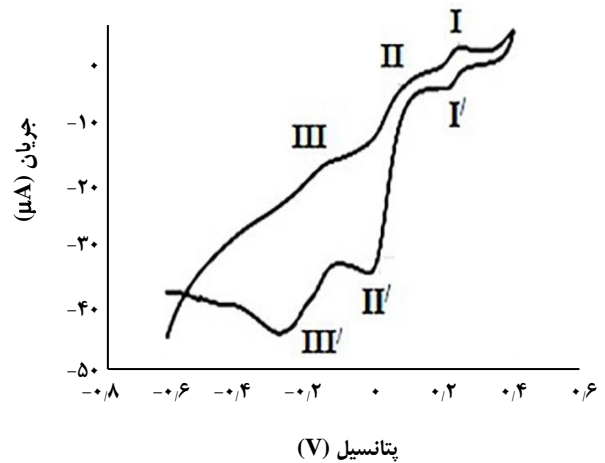
در فناوری ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل در یک دامنه‌ی پتانسیل به صورت رفت و برگشت روبش شده و جریان مربوط به هر پتانسیل، ثبت می‌شود. این روش، فناوری قدرت‌مند در مطالعه‌های الکتروشیمیایی است که در آن با جاروب پتانسیل و



شکل ۵ - نمایش ساختار دو بُعدی ترکیب ۱ در راستای صفحه‌ی (۲۰۱).

فهرست نمادها

G	حلال
M	یون فلزی
L	لیگاند آلی
α^{Ln}	توانایی کوئوردینه شدن حلال نسبت به لانتانویید
c	تعداد ساختارهایی که در آن‌ها حلال به لانتانویید کوئوردینه شده
s	تعداد ساختارهایی که حلال به لانتانویید کوئوردینه نشده اما در شعاع کم‌تری از شعاع وان دروالسی قرار گرفته
u	تعداد ساختارهایی که در آن‌ها حلال به یون لانتانویید کوئوردینه نشده
O_t	اتم اکسیژن انتهایی
O_b	اتم اکسیژن پل‌شونده از طریق گوشه
O_c	اتم اکسیژن پل‌شونده از طریق لبه
E_{pa}	پتانسیل پیک آندی
E_{pc}	پتانسیل پیک کاتدی



شکل ۶ - ولتاگرام چرخه‌ای ترکیب ۱.

قدردانی

نویسندگان این مقاله، مراتب قدردانی خود را از حمایت‌های مالی دانشگاه فردوسی مشهد در انجام این پروژه صمیمانه ابراز می‌کنند (کد طرح ۲۰۱۳/۱۰/۰۲-۲۸۳۹۶/۳).

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۷

مراجع

- [1] Yu H., Li M., Liu G.P., Geng J., Wang J., Ren J.S., Zhaoa C., Qu X., [Metallosupramolecular Complex Targeting an \$\alpha/\beta\$ Discordant Stretch of Amyloid \$\beta\$ Peptide](#), *Chem. Sci.*, **3**: 3145-3153 (2012).
- [2] Mouradzadegan A., Alsadat-Mostafav M., [Copper-Loaded Hypercrosslinked Polymer Decorated with Pendant Amine Groups](#), *RSC Adv.*, **6**: 42522-42531 (2016).
- [3] Anbia M., Hoseini V., Mandegarzad S., Motaei E., Sheykhi S., [Synthesis of Nanoporous Metal Organic Framework MIL-53-Cu and Its Application for Gas Separation](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33** (4): 25-28 (2014).
- [4] Faghihian H., Naeemi S., [Application of a Novel Nanocomposite for Desulfurization of a Typical Organo Sulfur Compound](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32** (3): 9-15 (2013).
- [5] Meftah S., Yazdanparast R., [Synthesis and Antioxidant Activities of \[5-fluoro N, N'-bis \(salicylidene\) ethylenediamine\] and \[3, 5-fluoro N, N'-bis \(salicylidene\) ethylenediamine\] Manganese \(III\) Complexes](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32** (1): 67-75 (2013).
- [۶] جورشعبانی، میلاد؛ بدیعی، علیرضا؛ لشگری، نگار؛ محمدی زیارانی، قدسی؛ تهیه و شناسایی نانومتخلخل-V-SBA-16 و کاربرد آن به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۴: ۱۳ تا ۲۰ (۱۳۹۴).
- [7] Eshtiagh-Hosseini H., Mirzaei M., [Two Novel Chiral Inorganic–Organic Hybrid Materials Containing Preyssler and Wells–Dawson Heteropolyoxometallates with Valine, Glycine, and Proline Amino Acids](#), *J. Cluster. Sci.*, **23** (2): 345-355 (2012).
- [8] Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Arefian M., Akbarnia F., Miri F., Edalatkar-Moghadam S., Shamsipur M., [Spectroscopic Studies on Tungstoheteropolyanions Functionalized by Amino Acids](#), *J. Iran. Chem. Soc.*, **12** (7):1191-1198 (2015).
- [9] Wei M.J., Zang H.Y., Zhou E.L., Shao K.Z., Song B.Q., Wang X.L., Su Z.M., [Coordination and Supramolecular Assembly of \$\{Cd_2Ge_8V_{12}O_{48}\}\$ Building Block and Cucurbit\[6\] to form Rotaxane-Shaped Hybrids](#), *Dalton Trans.*, **45**: 4989-4992 (2016).
- [10] Zhang B., Guan W., Zhang S., Li B., Wu L., [Controlled Chiral Electrochromism of Polyoxometalates Incorporated in Supramolecular Complexes](#), *Chem. Commun.*, **52**: 5308-5311 (2016).
- [11] Liao J.Z., Dui X.J., Zhang H.L., Wu X.Y., Lu C.Z., [Polyoxometalate Anion- \$\pi\$ Interaction-Directed Assembly of a Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Supramolecular Framework with Nanoscale Porosity](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **16**: 10530-10533 (2014).
- [12] Caironi M., Anthopoulos T.D., Noh Y.Y., Zaumseil J., [Organic and Hybrid Materials for Flexible Electronics](#), *Adv. Mater.*, **25**:4208- 4209 (2013).
- [13] Lebeau B., Innocenzi P., [Hybrid Materials for Optics and Photonics](#), *Chem. Soc. Rev.*, **40**: 886-906 (2011).

- [14] Omwoma S., Gore C.T., Ji Y., Hu C., Song Y.F., [Environmentally Benign Polyoxometalate Materials](#), *Coord. Chem. Rev.*, **286**:17-29 (2015).
- [15] Oms O., Dolbecq A., Mialane P., [Diversity in Structures and Properties of 3d-Incorporating Polyoxotungstates](#), *Chem. Soc. Rev.*, **41**:7497-7536 (2012).
- [16] Yamase T., [Polyoxometalates Active Against Tumors, Viruses, and Bacteria](#), *Biomedical Inorganic Polymers*, 65-110 (2013).
- [17] Chahkandi B., Mirzaei M., Chahkandi M., Shokrollahi A., Zarghampour F., Shamsipour M., [Potentiometric and Spectroscopic Studies of Three New Mixed Inorganic–Organic Hybrid Materials](#), *J. Iran. Chem. Soc.*, **11**: 187-198 (2014).
- [18] Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Alipour M., Frontera A., [Recent Developments in the Crystal Engineering of Diverse Coordination Modes \(0–12\) for Keggin-Type Polyoxometalates in Hybrid inorganic–Organic Architectures](#), *Coord. Chem. Rev.*, **275**: 1-18 (2014).
- [19] Guo S.X., Xie J., Gilbert-Wilson R., Birkett S.L., Bond A.M., Wedd A.G., [Synthesis and Redox Properties of Triarylmethane Dye Cation Salts of Anions \$\[M_6O_{19}\]^{2-}\$ \(M = Mo, W\)](#), *Dalton Trans.*, **40**: 356-366 (2011).
- [20] Taleghani S., Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Frontera A., [Tuning the Topology of Hybrid Inorganic–Organic Materials Based on the Study of Flexible Ligands and Negative Charge of Polyoxometalates](#), *Coord. Chem. Rev.*, **309**: 84-106 (2016).
- [21] Walsh J.J., Zhu J., Zeng Q., Forster R.J., Keyes T.E., [Self Assembled Composites of Luminescent Ru\(II\) Metallopolymers and the Dawson Polyoxometalate](#), *Dalton Trans.*, **41**: 9928-9937 (2012).
- [22] Yu Y., Ma H., Pang H., Zhang L., Li S., Zhao C., Zhang Z., [Modulating the Polyoxometalate-Based Inorganic–Organic Hybrids from Simple Chains to Complicated Frameworks via Changing POM Clusters](#), *RSC Adv.*, **4**: 61210-61218 (2014).
- [23] Lotfian N., Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Löffler M., Maria Korabik M., Salimi A., [Two Supramolecular Inorganic–Organic Hybrids of 12-Silicotungstic Acid Heteropolyoxometalate and Trinuclear Lanthanide Clusters](#), *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014** (34): 5908–5915 (2014).
- [24] Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Lotfian N., Salimi A., Bauzá A., Van Deun R., Decadt R., Barceló-Oliver M., Frontera A., [Syntheses, Structures, Properties and DFT Study of Hybrid Inorganic–Organic Architectures Constructed from Trinuclear Lanthanide Frameworks](#), *Dalton Trans.*, **43** (4): 1906-1916 (2014).
- [25] Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Alipour M., Bauzá A., Mague J.T., Korabik M., Frontera A., [Hydrothermal Synthesis, X–Ray Structure and DFT and Magnetic studies of a Novel \$\(H_2SiW_{12}O_{40}\)^{2-}\$ Based One–Dimensional Linear Coordination Polymer via in Situ Transformation of Pyridine–2,3–Dicarboxylic Acid Into Nicotinic and 2–Hydroxynicotinic Acids](#), *Dalton Trans.*, **44**: 8824-8832 (2015).

- [26] Arefian M., Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Frontera A., A Survey of Different Roles of Polyoxometalates in their Interaction with Amino Acids, Peptides and Proteins, *Dalton Transochons*, **46**: 6812-6829 (2017).
- [27] Arob FashaPoyeh M., Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Recent Advances in Crystal Engineering from *Nano Science Views: A Brief Review*, *Nanochemistry Research*, **2**: 71-85 (2017).
- [28] López X., Carbó J.J., Bo C., Poblet J.M., [Structure, Properties and Reactivity of Polyoxometalates: a Theoretical Perspective](#), *Chem. Soc. Rev.*, **41**:7537-7571 (2012).
- [29] Wang X., Liu D., Lin H., Liu G., Wang X., Le M., Rong X., [pH, Solvent and Metal Ion Induced Octamolybdate-Based Metal-Organic Complexes Decorated with a Pyridyl-Carboxylate Ligand Containing an Amide Group](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **18**: 888-897 (2016).
- [30] Sheldrick G.M., [Crystal Structure Refinement with SHELXL](#), *Acta Cryst.*, **C71**: 3-8 (2015).
- [31] Díaz-Torres R., Alvarez S., [Coordinating Ability of Anions and Solvents Towards Transition Metals and Lanthanides](#), *Dalton Trans.*, **40**: 10742-10750 (2011).
- [32] Dang D.B., An B., Niu W.J., Bai Y., [Assembly of One Novel Polyoxometalate-Based Inorganic-Organic Compound from Copper-Schiff Base Building Block](#), *Spectrochimia Ata*, **A91**: 338-344 (2012)
- [33] Bai Y., Zheng G.S., Dang D.B., Gao H., Qi Z.Y., Niu J.Y., [A One-Dimensional Polyoxometalate-Based Polymer \[Cu\(DMF\)₆\]\[PMo^VMo^{VI}₁₁O₄₀Cu\(DMF\)₄\]·DMF](#), *Spectrochimica Acta*, **A77**: 727-731 (2010).
- [34] Vyas R.N., Li K., Wang B., [Modifying randles Circuit for Analysis of Polyoxometalate Layer-By-Layer Films](#), *J. Phys. Chem. B*, **114** (48): 15818-15824 (2010).
- [35] Feng X.J., Yao W., Luo M.F., Ma R.Y., Xie H.W., Yu Y., Li Y.G., Wang E.B., [New Polyoxometalate-Templated Supramolecular Networks](#), *Inorganica Chimica Acta*, **368**: 29-36 (2011).