

مواد هیبریدی آلی- غیر آلی هترومتالیک مبتنی بر پلی اکزومتالات برای جذب سریع و

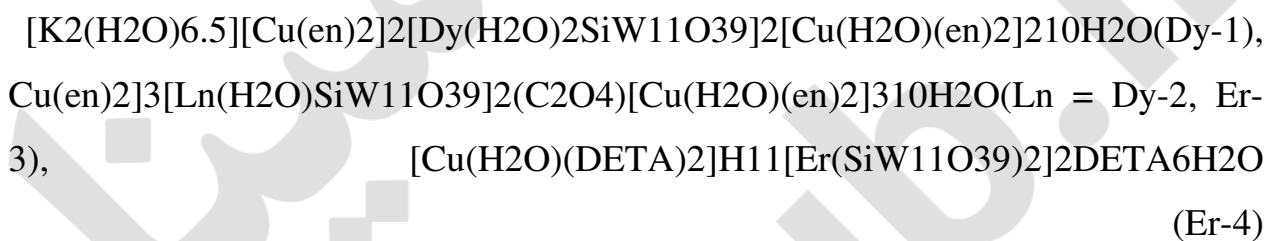
تفکیک انتخابی متیلن بلو از محلول های آبی

چکیده

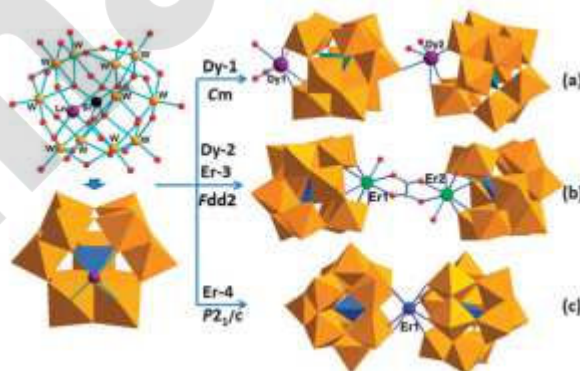
سری های LnCu- پلی اکسومتالات ها (POM ها) برای تصفیه رنگ- فاضلاب با جذب سریع (در طی 1 دقیقه) و بزرگ مقیاس (بیش از 3913 میلی گرم بر گرم) علاوه بر تفکیک انتخابی عالی رنگ های کاتیونی استفاده شدند. به علاوه، رنگ های جذب شده به راحتی جذب می شوند و POM ها بعد از سه سیکل، کارایی بسیار بالایی دارند. در زندگی روز مره، مقدار زیادی از فاضلاب- رنگ تخلیه شده منجر به بروز تهدید یادی برای محیط های آبی و سلامت انسان به دلیل سمیت و حتی خاصیت سرطان زایی می شود. از این روی حذف این رنگ ها از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است و در صورتی که بازیافت مواد خام نیز در عین حال صورت بگیرد (که یک چالش بزرگ محسوب می شود)، جذاب تر خواهد بود. در این رابطه، یک فناوری جذب کم هزینه و سازگار با محیط زیست رقابتی تر از روش های دیگر نظیر تجزیه فوتوکاتالیستی می باشد. کربن فعال، به عنوان یک جاذب سنتی در تصفیه فاضلاب- رنگ برای فاضلاب حاوی غلظت های پایین رنگ موثر است و دارای ویژگی رنگی ضعیفی به دلیل چارچوب خنثی می باشد. به این ترتیب یافتن یک ماده جذب مطلوب که قادر به کاهش رنگ های آلی اینده با کارایی بالا باشد از اهمیت زیادی برخوردار است.

ماده هیبریدی آلی- غیر آلی مبتنی بر پلی اکسومتالات می توانند یک گزینه خوب باشند. POM ها به عنوان یک خانواده برجسته از خوشه های متالوکسید با شکل و اندازه قابل کنترل، الکترون گاتیوه بالا و سطوح غنی از اکسیژن می باشند که جذب و تفکیک انتخابی خوبی را نسبت به رنگ های کاتیونی نشان می دهد زیرا آن ها دارای جذب قوی تری برای رنگ های کاتیونی نسبت به رنگ های آنیونی می باشند. گروه وانگ اخیراً یک ماده کامپوزیت POM@MOF را گزارش کرده است که نشان می دهد POM های مختلف قرار گرفته در MIL-101 موجب بهبود ظرفیت جذب برای رنگ ها می شود (12). با توجه به همین، هدف ما طراحی و سنتز مواد هیبریدی مبتنی بر POM جدید و سپس بررسی رفتار جذب برای مولکول ها از فاضلاب است.

در این مطالعه، یک سری از سیلکوتنگستات های نوع کگین تک ظرفیتی هیبریدی آلی- غیر آلی (LnCu-POMs) حاوی کاتیون های هترومتالیک Cu^{II} لانتانید 3d-4f با ترکیب حاوی K8[a- (1-3) (or DETA 2; Er, 3 and 4) و $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]_{13}\text{H}_2\text{O}, \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Dy, 1 (4)) (اتیلین دیامین، DETA= دی اتیلن تریامین) و با FTIR, PXRD و تحلیل های ترموگراویمتری سنتز شد. ترکیبات 2 و 3 زمانی بدست آمدند که اسید اگزالیک به ترکیب واکنش مورد استفاده با en و 4 با DETA افزوده شد. در سیستم های POM اسیدیته واکنش به شدت بر تشکیل انواع ساختار های مختلف تاثیر می گذارد. تحلیل های انکسار اشعه ایکس تک بلوره ($S1, \text{ESI}^+$) نشان می دهد که ترکیبات Dy-1 و Er-4 در گروه فضای مونوکلین P21c CM متبلور می شود. ترکیبات Dy-2 و Er-3 دارای ساختار یکسان بوده و در گروه فضای ارتورومبیک گروه Fdd2 متبلور می شوند. بر اساس تحلیل های هنصری، انکسار اشعه ایکس تک بلوره ف تحلیل های ترموگراویمتری و ملاحظات مربوط به توازن بار، فرمول آن ها به صورت زیر در نظر گرفته شد:



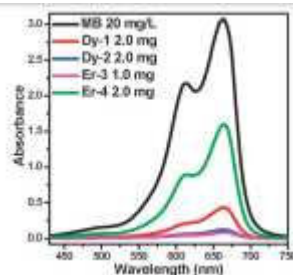
واحد های غیر متقارن آن ها دارای POMs $[\text{a-SiW}_{11}\text{O}_{39}]_8$ می باشد که در آن یک کاتیون لانتانید محل خالی را اشغال کرده و اتم های اکسیژن POM را به هم متصل می کنند. با در نظر گرفتن توازن بار، برخی از پروتون ها را بایستی به ER-4 افزود. برای مکان یابی موقعیت این پروتون، محاسبات مجموع ظرفیت پیوندی بر روی همه اتم های چارچوب POM انجام شده اند. نتایج نشان می دهد که همه اتم های Si-W-Er دارای ظرفیت رسمی $+4, +6$ و $+3$ می باشند.



شکل 1: مدل پلی هدرال مولکولی غیر متقارن LnPOMs در 1، 2، 3 و 4. حالت رنگ: اکتاهدرای طلا، WO₆؛ تتراهدرای آبی، SiO₄؛ کره های قرمز، O؛ کره های خاکستری، C

مقادیر BVS در Er-4 به طور معنی داری کم تر از 2 بود و این نشان می دهد که آن ها تک پروتونه هستند و سایر اتم های O در حالت اکسیداسیون -2 می باشند.

واحد مولکولی Dy-1 متشکل از یک دیمر $[K_2(H_2O)_6.5]^{2+}$ ، دو پلی انیون منحصر به فرد $[Cu(H_2O)(en)_2]^{2+}$ ، دو مولکول هماهنگ $[Cu(en)_2]^{2+}$ ، دو مولکول گسسته $[Cu(H_2O)(en)_2]^{2+}$ و ده مولکول آب می باشد (شکل S1). دو کاتیون هماهنگ $[Cu(en)_2]^{2+}$ به قطعه Dy-POMs از طریق اتم های اکسیژن متصل می شوند. همه یون های مس بر روی مکان های خاص با اشغال 50 درصد قرار گرفته اند و یک شکل هرم مربعی را با چهار اتم N از دو لیگاند en و یک اتم اکسیژن را از $[Dy(H_2O)_2(SiW_{11}O_{39})]^{5-}$ و یا یک لیگاند آکوا می پذیرد. واحد های پلی انیون $[Dy(H_2O)_2(SiW_{11}O_{39})]^{5-}$ با ساختار زنجیره ای یک بعدی دیمر های $[Dy(H_2O)_2]^{3+}$ و $[K_2(H_2O)_6.5]$ ایجاد پل می کند (شکل 1 و S1). هر Dy^{3+} دارای هفت کوردینات با دو اتم اکسیژن از مولکول های آب و پنج اتم اکسیژن از قطعات $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ است. ساختار های بلورین Dy-2 و Er-3 دارای دو قطعه $[Ln(H_2O)(SiW_{11}O_{39})]^{5-}$ POM، سه یون $[Cu(en)_2]^{2+}$ ، سه یون $[Cu(H_2O)(en)_2]^{2+}$ ، یک یون $\{C_2O_4\}^{2-}$ و ده مولکول آب یک ظرفیتی است. تفاوت در این است که در 2 و 3، قطعات $[Ln(H_2O)(SiW_{11}O_{39})]^{5-}$ پلی انیون با یک خوشه دیمر Ln-POMs با لیگاند های $\{C_2O_4\}^{2-}$ پیوند برقرار می کنند. با این حال دو قطعه تک ظرفیتی $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ در Er-4 با کاتیون Er^{3+} به یک ساختار ساندویچی $\{[SiW_{11}O_{39}]^{8-}-Er-[SiW_{11}O_{39}]^{8-}\}$ متصل شدند. کاتیون کوردیناسیون er3 یک شکل هندسی آنتی پاریزماتیک مربعی منحرف را می پذیرد. مولکول های آزاد آب در فضای بین pom ها پر می شوند. در نهایت، ساختار های درشت مولکول سه بعدی برای 1-4 در شکل فعل و انفعال پیوند هیدروژن بین اتم های مولکول های en یا DETA و اتم های سطح اکسیژن قطعات POM یا مولکول های اب تشکیل شده اند. الگوهای آزمایشی PXRD برای 1-4 همخوانی خوبی با الگوهای تحریک شده از انکسار اشعه ایکس تک بلورین داشته و خلوص فازی خوبی را برای 1-4 نشان داده اند.



شکل 2

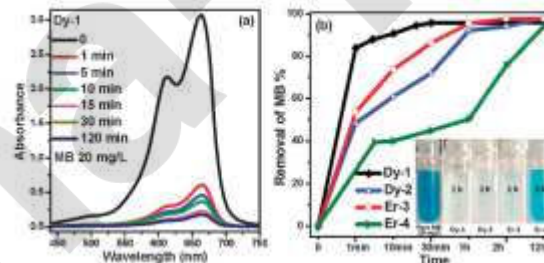
پایداری و قابلیت استفاده از مواد هدف یک استاندارد مهم دیگر برای زمینه های کاربردی است. پس از آزمایشات جذب، جاذب های 1-4 را می توان با پیکر بندی ساده ناشی از ویژگی های نامحلول در آب جدا سازی کرد. زمانی که محلول ترکیب سدیم کلرید با اتانول و آب $H_2O (v:v, 1:1)$ افزوده می شود، طیف های اشعه فرابنفش و تصاویر دیجیتال نشان می دهند که مولکول های رنگ متیلن بلو در $MB@Dy-1$ می توانند سریعاً آزاد شوند. این فرایند آزاد سازی را می توان در محلول های رقیق سازی مختلف پایش کرد. از جمله این محلول ها می توان به آب خالص، محلول اتانول، محلول ابی سدیم کلرید و نیز محلول ترکیبی $NaCl$ با اتانول و نسبت های حجمی مختلف ترکیب کرد. این نتایج نشان می دهند که مولکول های متیلن بلو در $MB@Dy-1$ آزاد شده و به طور کامل در محلول $NaCl$ با اتانول و آب $(v:v, 1:1)$ در محلول های دیگر باقی می ماند. این بدین معنی است که آزاد سازی رنگ یک فرایند تبادل یونی است. و به این ترتیب داده های ICP محلول متیلن لو از $MB@Dy-1$ بعد از بازجذب نشان می دهد که یون های سدیم از محلول رقیق سازی با MB جایگزین می شود زیرا مقدار K و Ms ناچیز است. با در نظر گرفتن $Dy-1$ ، سه سیکل بازجذب و دفع با محلول بررسی شده است. نتایج آزمایشی نشان می دهد که قابلیت دفع $Dy-1$ کاهش معنی داری را پس از تست های جذب و باز جذب از سه چرخه نشان نمی دهد. به علاوه، الگو های PXRD از 1-3 از آزمایشات با محصولات سنتز شده تولید شده و این نشان می دهد که ساختار ترکیبات سالم و دست نخورده است و این موید بازیافت پذیری و ثبات است. به عبارتی چهار ماده $LnCu-POMs$ تکرار می باشند. دو بعد فوق از اهمیت زیادی برای جاذب برخوردار هستند.

Table 1 Comparison of MB adsorption capacity in various materials

Materials	Adsorption capacity ($mg g^{-1}$)	Ref.
Activated carbon	135	6b
Graphene oxide	397	3a
MOF@graphite oxide	18	3b
Zn-DDQ	135	3d
Zn-MOF	0.75	3e
$PW_{11}V@MIL-101$	371	12
$ErCu-POM (Er-3)$	391.3	This work

جدول 1

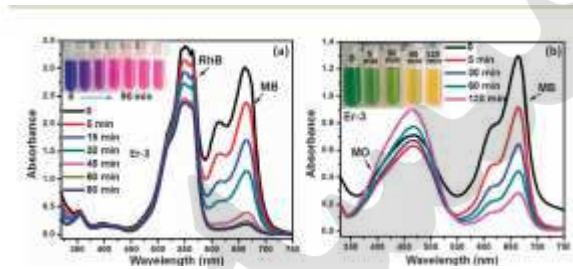
پایداری و قابلیت استفاده از مواد هدف یک استاندارد مهم دیگر برای زمینه های کاربردی است. پس از آزمایشات جذب، جاذب های 1-4 را می توان با پیکر بندی ساده ناشی از ویژگی های نامحلول در آب جدا سازی کرد. زمانی که محلول ترکیب سدیم کلرید با اتانول و آب $H_2O (v:v, 1:1)$ افزوده می شود، طیف های اشعه فرابنفش و تصاویر دیجیتال نشان می دهند که مولکول های رنگ متیلن بلو در $MB@Dy-1$ می توانند سریعاً آزاد شوند. این فرایند آزاد سازی را می توان در محلول های رقیق سازی مختلف پایش کرد. از جمله این محلول ها می توان به آب خالص، محلول اتانول، محلول ابی سدیم کلرید و نیز محلول ترکیبی $NaCl$ با اتانول و نسبت های حجمی مختلف ترکیب کرد. این نتایج نشان می دهند که مولکول های متیلین بلو در $MB@Dy-1$ آزاد شده و به طور کامل در محلول $NaCl$ با اتانول و آب $(v:v, 1:1)$ در محلول های دیگر باقی می ماند. این بدین معنی است که آزاد سازی رنگ یک فرایند تبادل یونی است. و به این ترتیب داده های ICP محلول متیلن لو از $MB@Dy-1$ بعد از بازجذب نشان می دهد که یون های سدیم از محلول رقیق سازی با MB جایگزین می شود زیرا مقدار K و مس ناچیز است. با در نظر گرفتن $Dy-1$ ، سه سیکل بازجذب و دفع با محلول بررسی شده است. نتایج آزمایشی نشان می دهد که قابلیت دفع $Dy-1$ کاهش معنی داری را پس از تست های جذب و باز جذب از سه چرخه نشان نمی دهد. به علاوه، الگو های PXRD از 1-3 از آزمایشات با محصولات سنتز شده تولید شده و این نشان می دهد که ساختار ترکیبات سالم و دست نخورده است و این موید بازیافت پذیری و ثبات است. به عبارتی چهار ماده $LnCu-POMs$ تکرار می باشند. دو بعد فوق از اهمیت زیادی برای جاذب برخوردار هستند.



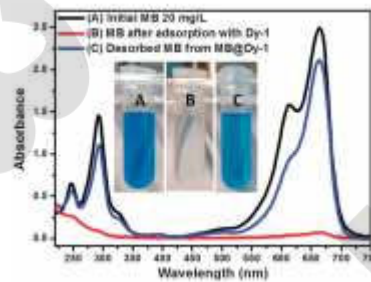
شکل 3

چهار ماده جدید $LnCu-POMs (1-4)$ به طور موفق سنتز شده اند و به صورت جاذب هایی برای حذف رنگ ها در محلول استفاده شده است. آن ها سرعت جذب سریع و ظرفیت جذب بالایی را نسبت به رنگ MB کاتیونی را

نشان داده و تفکیک انتخابی و نیز بازیابی رنگ متیلن بلو را از فاضلاب ترکیبی نشان می دهد. به علاوه آن ها، قابل استفاده مجدد است. این خود مواد تفکیک و جذب اقتصادی را باز کرده و الهام بخش مطالعاتی است که متمرکز بر ساخت مواد جدید با تعداد زیادی از بارهای کپسوله در سطح بوده و این به موجب بهبود تفکیک انتخابی و بازیافت مواد خام در فاضلاب شده است.



شکل 4



شکل 5

1-بخش آزمایشی

1-1-مواد و روش ها

1-13H22•K8[α-SiW11O39] بر طبق گزارش های قبلی آماده شد. همه معرف ها و حلال های دیگر از منبع تجاری بدون تخلیص بدست آمدند.

داده های انکسار اشعه ایکس پودر PXRD بر روی انکسار سنح 2550 با گسیلش میدانی Cu Kα بدست آمدند. طیف های مادون قرمز بر روی طیف سنح نیکولت FT-IR 7600 در منطقه 4000-500 سانتی متر مشاهده شدند. TGA تحت اتمسفر هوا با سرعت گرمایش 10 درجه بر دقیقه با استفاده از DSC-TGA SDT 2960 در دامنه دمایی 23-800 ثبت شد. DSC-TGA از ابزار TA در دامنه دمایی بین 23-800 درجه بود. مطالعات طیف سنجی بر روی طیف سنح 2450 انجام شدند. تحلیل عنصری C-H-NS در نمونههای جامد بر روی آنالیزور رولی صورت گرفت. یون های مس و پتاسیم فلزی از طریق تحلیل طیف سنجی گسیلش اتمی تحلیل شدند.

LnCu-POMs (1-4) سنتز 1-3

ترکیبات 1 و 3 با روش مشابه تهیه شدند. ترکیبی از $K8[\alpha-SiW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$ (150 mg), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (68 mg), $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (90 mg) ($Ln = Dy, Er, 4$) و en (1) or DETA (4) در آب مقطر 10 میلی لیتری در دمای اتاق حل شدن. پس از هم زنی به مدت 30 دقیقه، سوسپانسیون در محفظه 20 میلی لیتری قرار داده شده و پس از خنک سازی به دمای اتاق، بلورهای ارغوانی و ابی رسانده شد. سپس کریستال ها با اب مقطر شسته شده و در دمای اتاق برای تولید مواد زیر قرار گرفت:

$C_{16}H_{111}Cu_4Dy_2K_2N_{16}O_{101.5}Si_2W_{22}$ ($F_w = 6910.45$): calcd. (%) C, 2.78; H, 1.62; N, 3.24; found (%) C, 2.59; H, 1.65; N, 3.21; and 60% for **4** (based on W)
 $C_{16}H_{77}CuErN_{12}O_{85}Si_2W_{22}$ ($F_w = 6129.58$) calcd. (%) C, 3.14; H, 1.27; N, 2.74; found (%) C, 3.11; H, 1.50; N, 2.66. IR data (diamond, cm^{-1}) for **1**: 3441 (m), 3307 (s), 3253 (s), 2951 (w), 2891 (w), 1582 (s), 1458 (w), 1394 (w), 1367 (w), 1323 (w), 1281 (w), 1173 (w), 1097 (m), 1044 (m), 994 (m), 936 (m), 860 (m), 753 (m), 683 (m). IR data (diamond, cm^{-1}) for **4**: 3441 (m), 3307 (s), 3278 (s), 3140 (w), 2957 (w), 2891 (w), 2159 (w), 1582 (s), 1458 (m), 1394 (w), 1367 (w), 1323 (w), 1275 (m), 1167 (w), 1103 (m), 1038 (m), 994 (m), 942 (m), 876 (s), 757 (m), 671 (m).

وقتی که اسید اگزالیک به ترتیب به ترکیب واکنش برای DY-1 با EN و DY-4 با EDETA افزوده شد کریستال های ارغوانی ابی -DY2 و Er-3 به جای dy-1 و er-4 بدست آمدند:

$C_{26}H_{126}Cu_6Er_2N_{24}O_{97}Si_2W_{22}$ ($F_w = 7144.15$) calcd. (%) C, 4.37; H, 1.78; N, 4.71; found (%) C, 4.58; H, 1.49; N, 4.86. IR data (diamond, cm^{-1}) for **Dy-2**: 3550 (w), 3457 (m), 3307 (s), 3253 (s), 3146 (w), 2945 (w), 2881 (w), 2159 (w), 1653 (s), 1588 (s), 1458 (m), 1394 (w), 1361 (w), 1323 (w), 1275 (w), 1167 (w), 1097 (m), 1032 (m), 994 (m), 946 (m), 867 (s), 769 (m), 671 (m). IR data (diamond, cm^{-1}) for **Er-3**: 3550 (w), 3457 (m), 3302 (s), 3248

(s), 3146 (w), 3951 (w), 2887(w), 2159 (w), 1658 (m), 1576 (m), 1458 (m), 1399 (w), 1361 (w), 1319 (w), 1281 (w), 1173 (w), 1097 (w), 1038 (m), 994 (m), 866 (s), 769 (m), 671 (m), 537 (w)

3-1 جذب ، تفکیک و آزاد سازی رنگ

جذب رنگ: نمونه های به تازگی تهیه شده Er-4 و Dy-1, Dy-2, Er-3 با کیفیت های مختلف 1، 2، 5 و 8 و 10 میلی گرمی به محلول آبی متیلن بلو، متیلن اورنج، رادومین b و رنگ قرمز 2 با 20 میلی لیتر انتقال داده شد. پس از قرار گیری در دمای 24 ساعت، نمونه ها با سانتریفیوژ برای حذف ذرات معلق تفکیک شدند. به طور مشابه جذب رنگ برای 1-4 در محلول آبی رنگ متیلن بلو پس از مدتی تغییر کرد.

تفکیک رنگ: ترکیبات Er-4 و Dy-1, Dy-2, Er-3 به ترکیب 20 میلی لیتر MB and RhB, MB و MO (v:v 1/1, 20 mg/L) انتقال یافت. در یک بازه زمانی معین، طیف های فرابنفش برای تحلیل توانایی جذب انتخابی 1-4 اندازه گیری شد.

آزاد سازی رنگ: Er-4 و Dy-1, Dy-2, Er-3 بارگذاری شده با متیلن بلو با حلال EtOH/H₂O (v:v 1:1) سدیم کلرید در دمای اتاق فعال شد. نمونه dy-1 در دمای 80 درجه خشک شده و برای جذب بعدی استفاده شد. محلول متیلن بلو از MB@Dy-1 در محلول های مختلف برای پایش فرایند آزاد سازی در طیف های فرابنفش استفاده شده است نظیر اب خالص ، حلال اتانول خالص، محلول ابی سدیم کلرید و نیز حلال های ترکیبی سدیم کلرید با اتانول و آب برای نسبت های حجمی مختلف.

جذب رنگ: نمونه های به تازگی تهیه شده Er-4 و Dy-1, Dy-2, Er-3 با کیفیت های مختلف 1، 2، 5 و 8 و 10 میلی گرمی به محلول آبی متیلن بلو، متیلن اورنج، رادومین b و رنگ قرمز 2 با 20 میلی لیتر انتقال داده شد. پس از قرار گیری در دمای 24 ساعت، نمونه ها با سانتریفیوژ برای حذف ذرات معلق تفکیک شدند. به طور مشابه جذب رنگ برای 1-4 در محلول آبی رنگ متیلن بلو پس از مدتی تغییر کرد.

تفکیک رنگ: ترکیبات Er-4 و Dy-1, Dy-2, Er-3 به ترکیب 20 میلی لیتر MB and RhB, MB و MO (v:v 1/1, 20 mg/L) انتقال یافت. در یک بازه زمانی معین، طیف های فرابنفش برای تحلیل توانایی جذب انتخابی 1-4 اندازه گیری شد.

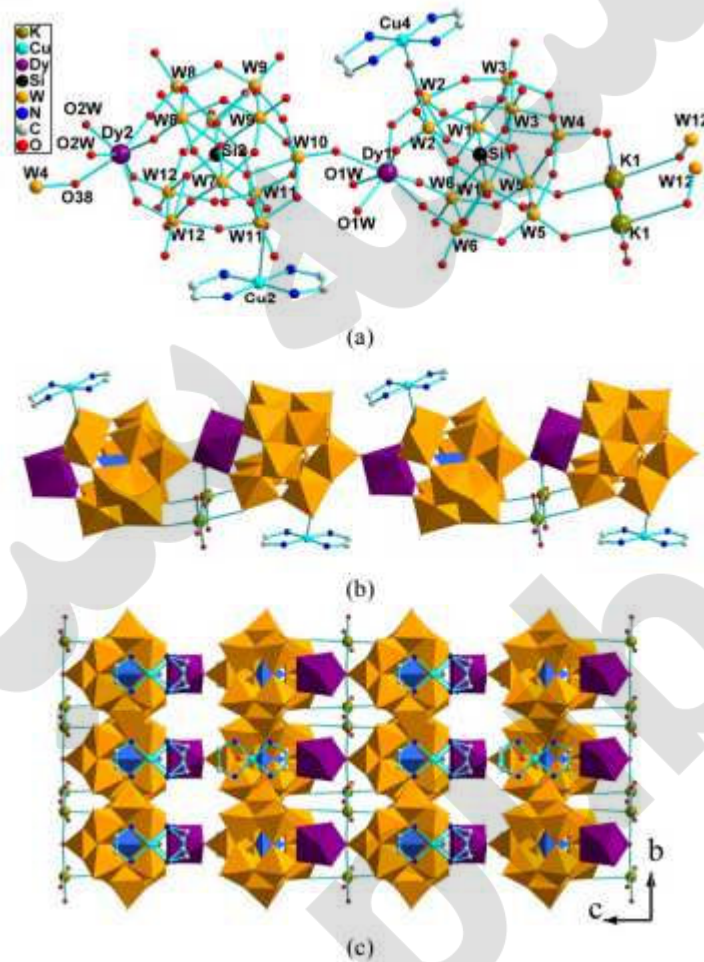
آزاد سازی رنگ: Er-4 و Dy-1, Dy-2, Er-3 بارگذاری شده با متیلن بلو با حلال EtOH/H₂O (v:v 1:1) سدیم کلرید در دمای اتاق فعال شد. نمونه dy-1 در دمای 80 درجه خشک شده و برای جذب بعدی استفاده شد. محلول متیلن بلو از MB@Dy-1 در محلول های مختلف برای پایش فرایند آزاد سازی در طیف های فرابنفش استفاده شده است نظیر اب خالص، حلال اتانول خالص، محلول ابی سدیم کلرید و نیز حلال های ترکیبی سدیم کلرید با اتانول و آب برای نسبت های حجمی مختلف.

تعیین ساختار اشعه ایکس تک بلور

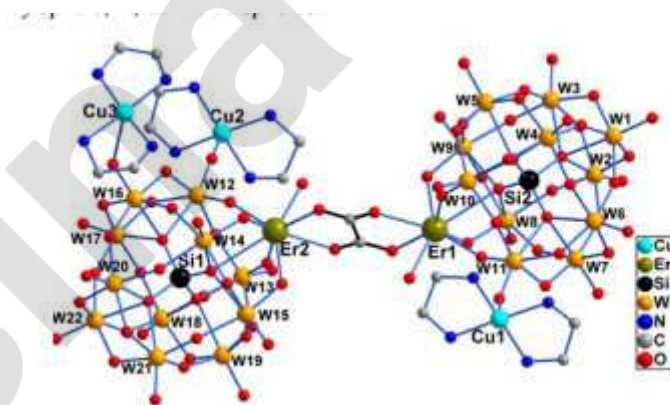
تک بلور های 1-3-4 برای شاخص بندی و جمع اوری داده ها در Bruker Apex II CCD انکسار سنج با اشعه دهی Mo-Ka مونوکرومات گرافیت ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) در 296 کلوین انتخاب شد. پردازش داده با برنامه SAINT انجام شد. همه تغییرات جذب با استفاده از برنامه چند اسکنی SADBAS اعمال شدند. همه ساختار ها با روش های مستقیم با برنامه SHELXS-97 از بسته SHELXTL-97 اصلاح شدند. همه اتم های غیر هیدروژنی از نقشه فوریر تعیین شده و روش حداقل مربعات اصلاح شده با F^2 با پارامتر های حرارتی ناهمسانگرد در طی چرخه نهایی به جز اتم کربن و اکسیژن در نظر گرفته شد. موقعیت اتم های هیدروژن متصل به اتم کربن و نیتروژن به طور ایزوتروپیگ اصلاح شد. اتم های هیدروژن متصل به مولکول های آب در همه ترکیبات قرار نداشتند. ضرایب اشغال O(48), O(3W) و O(15W) در Dy-1 و نیز O(9W) و O(10W) در Er-4 به 50 درصد کاهش یافت و این به دلیل پارامتر های حرارتی می باشد. برنامه SQUEEZ در PLATON برای محاسبه سطح حلال و استفاده شد. داده های بلور شناسی برای 1-3-4 در جدول S1 خلاصه شده است. فواصل پیوندی انتخاب شده در جدول S3 نشان داده شده است. مقادیر BVS همه اتم های ER,W,O به جز مولکول های ظرفیت اب در ER-4 در جدول S2 نشان داده شده است.

چون بیشتر ساختار های POM بزرگ تر از کمپلکس های کئوردیناسیون هستند و اتم های وزنی بیشتری در ساختار ها قرار دارند، اصلاح این ساختار های بزرگ سخت است. به علاوه کیفیت بلور ها خوب نیست این موجب می شود تا کیفیت داده های شدت ناقص باشد و در نتیجه برخی اتم ها دارای نسبت حداکثر و حداقل ADP هستند. از این روی اتم ها به طور ایزوتروپیگ اصلاح شده اند

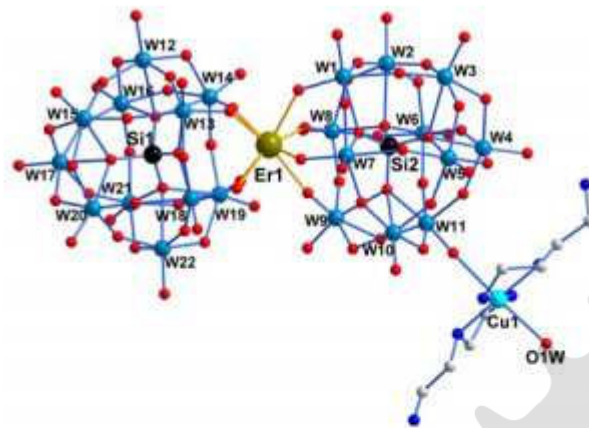
- 1- دستور العمل ISOR برای O11W, O29, O17, O22, O23, O36, O38, O48, O58, C1, C2, N8, Si1, C2, O8, O20, O26, O67, O76 و O6W استفاده می شوند.
- 2- دستور العمل ISOR برای O53 استفاده می شود.
- 3- دستور العمل IDOR برای O53 استفاده می شود.



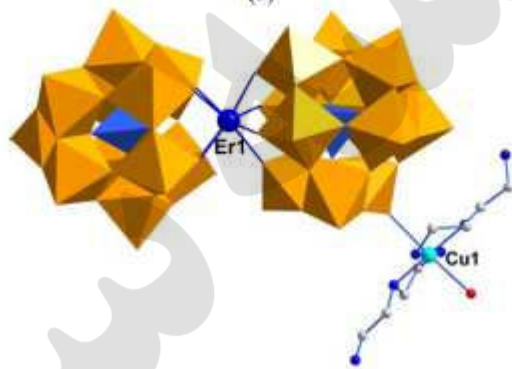
شکل 1



شکل 2

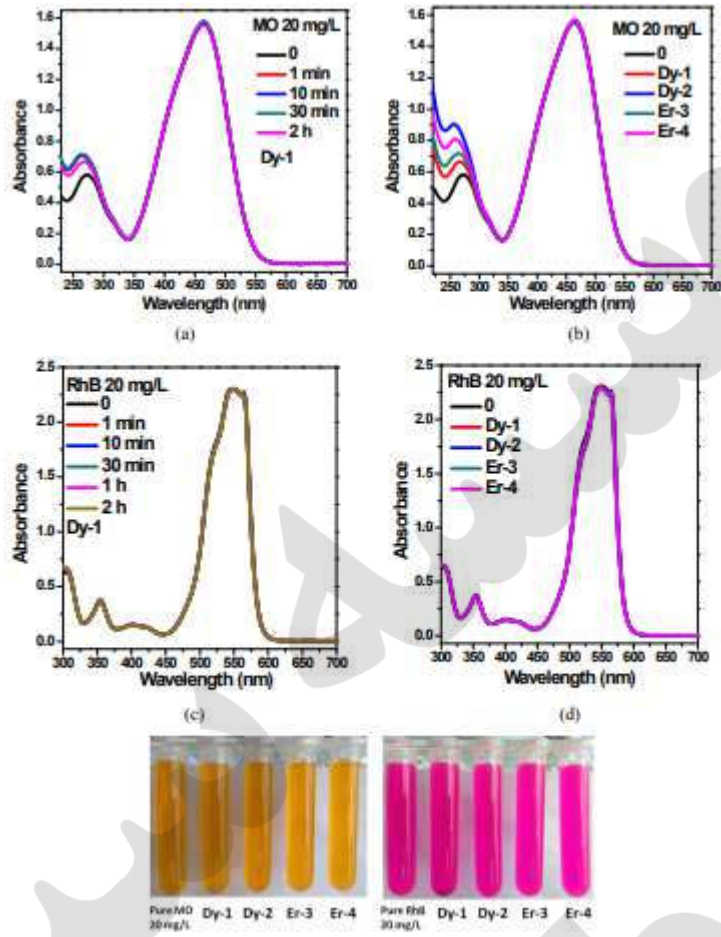


(a)

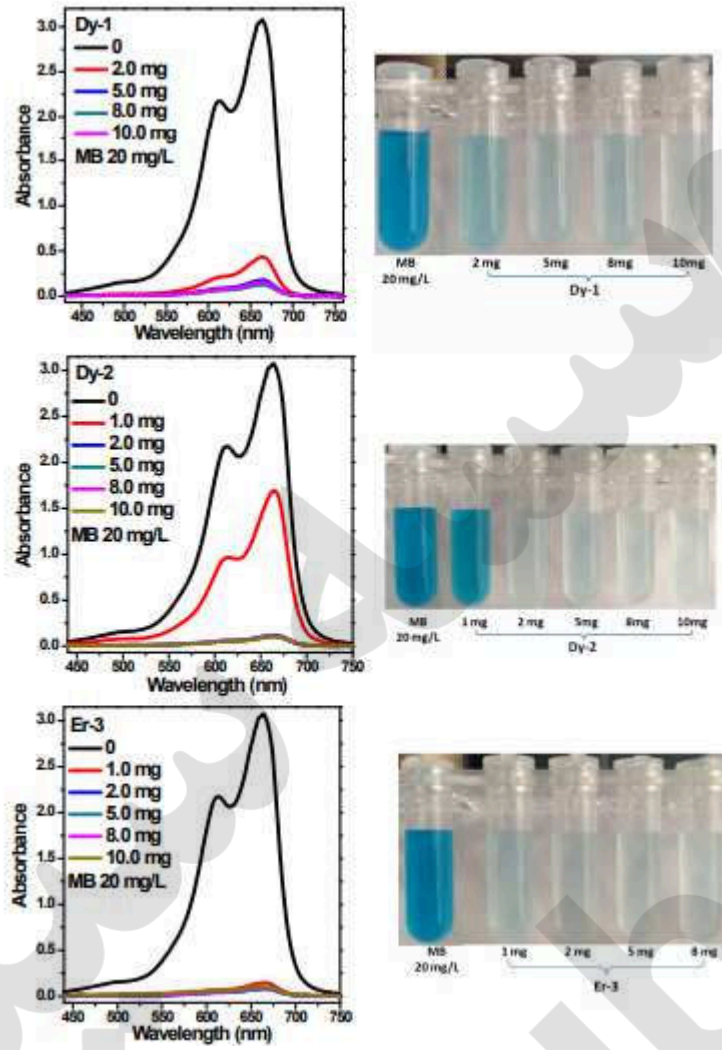


(b)

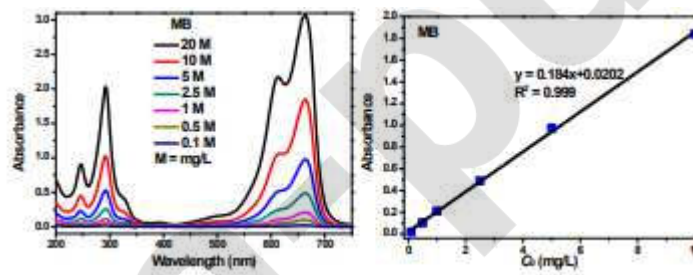
شکل 3



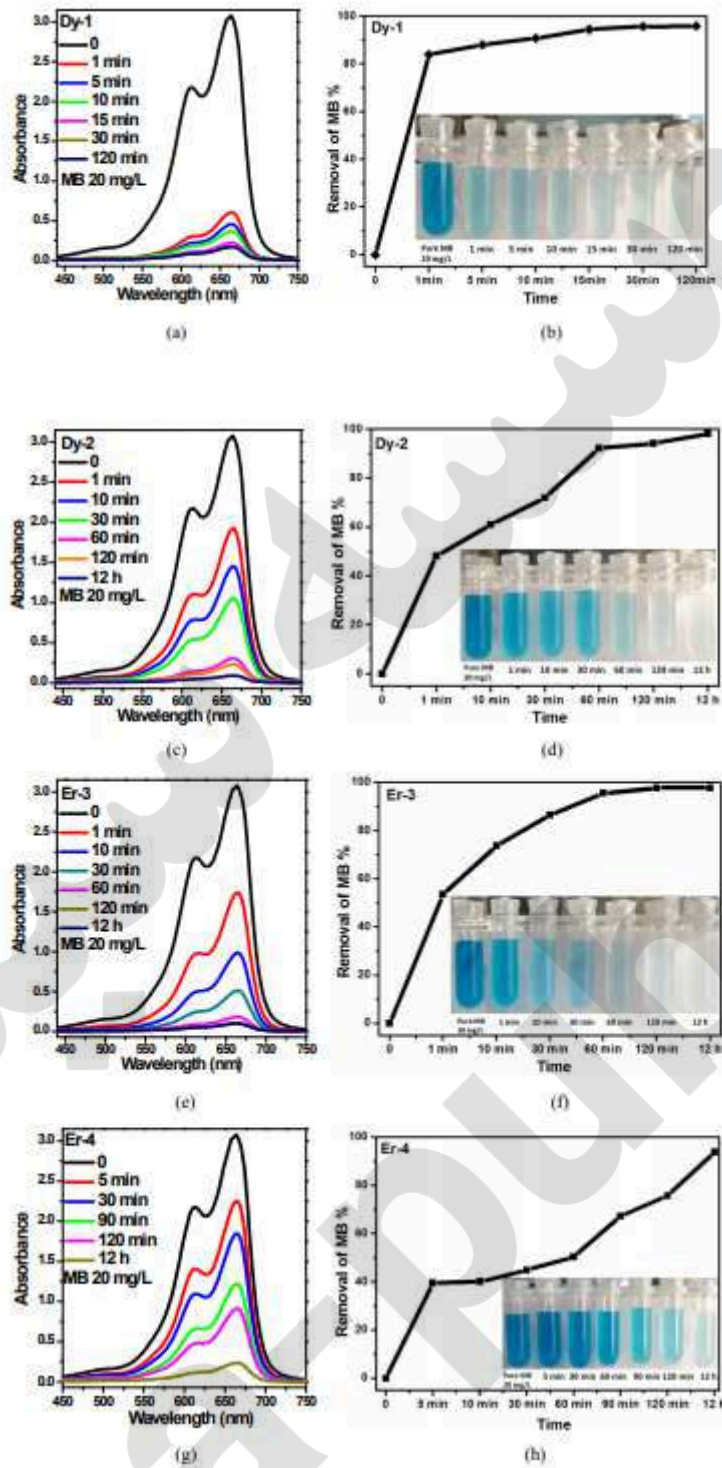
شکل 4



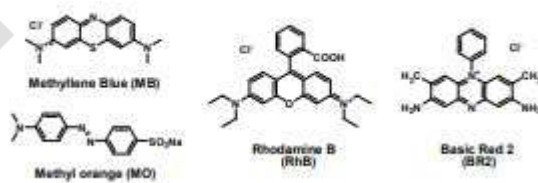
شکل 5



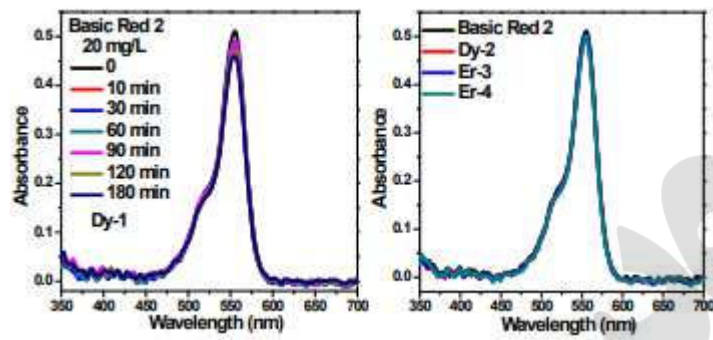
شکل 6



شکل 7



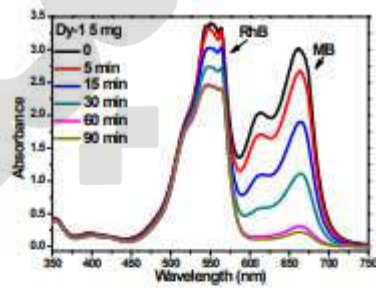
شکل 8



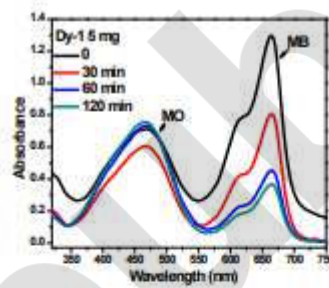
شکل 9



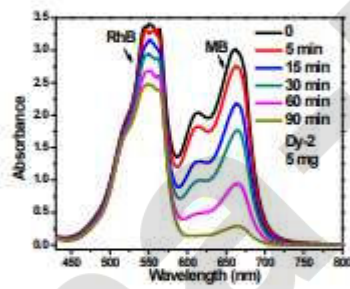
(a)



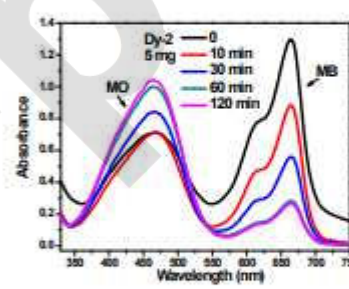
(b)



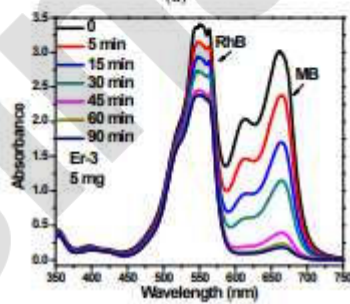
(c)



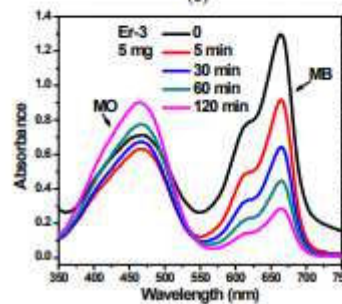
(d)



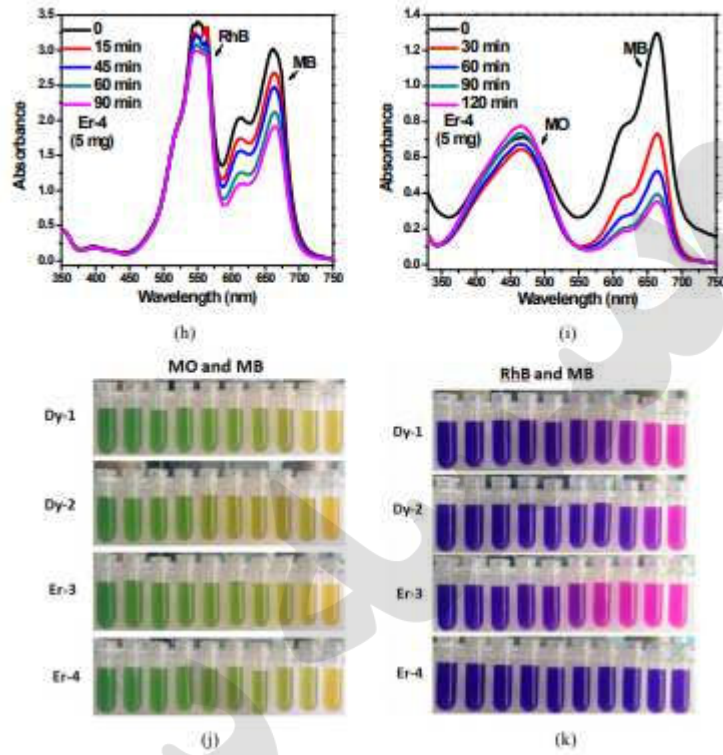
(e)



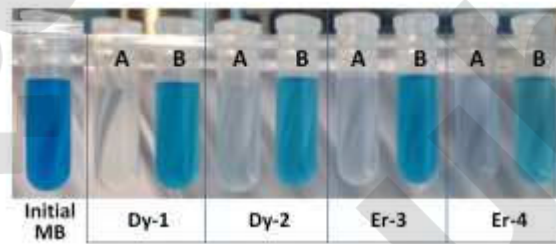
(f)



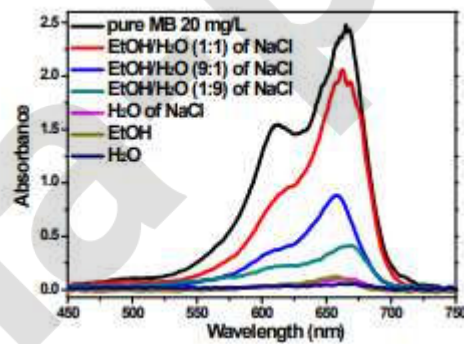
(g)



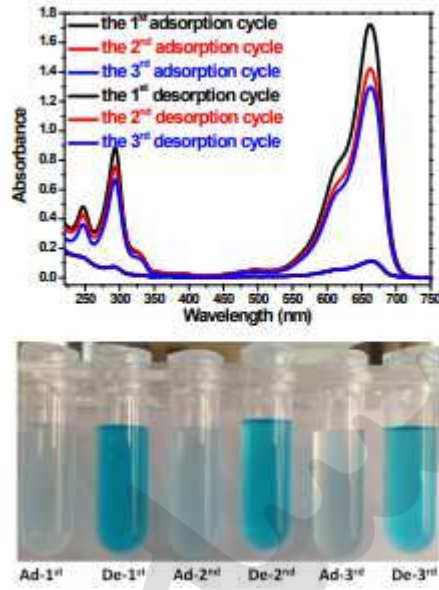
شکل 10



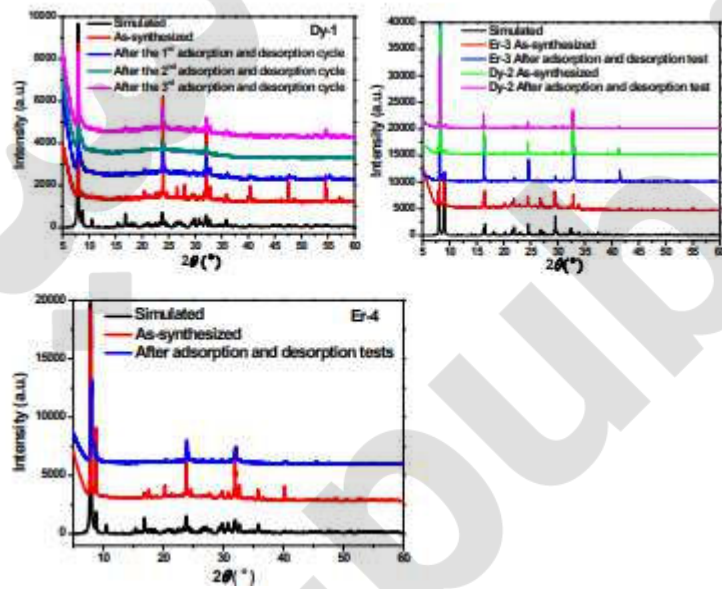
شکل 11



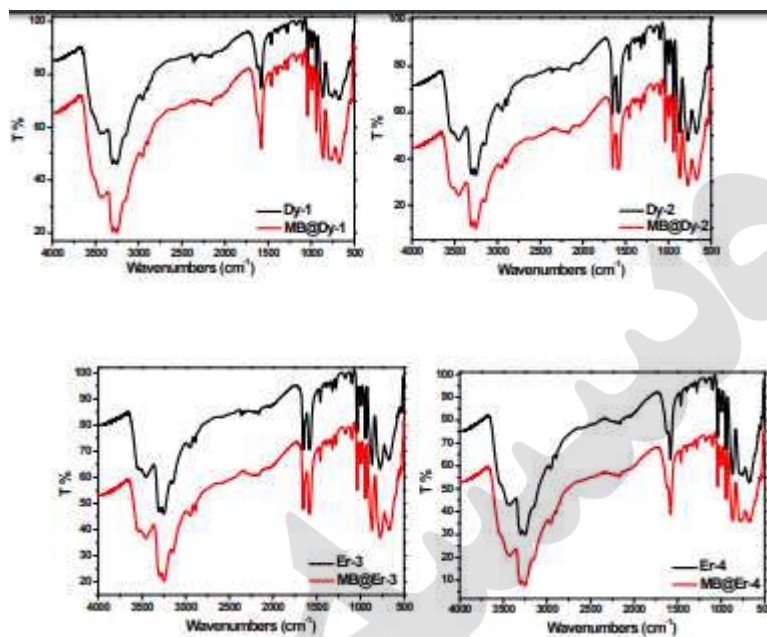
شکل 12



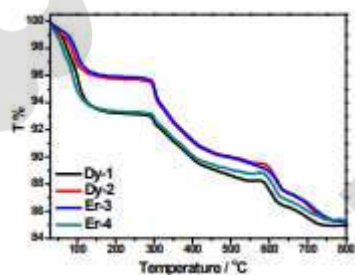
شکل 13



شکل 14



شکل 15



شکل 16

Compound	Dy-1	Er-3	Er-4
CCDC	1028827	1028828	1028829
Empirical formula	$C_{18}H_{111}Cu_4Dy_2K_2N_{16}O_{101.5}Si_2W_{22}$	$C_{22}H_{128}Cu_6Er_2N_{24}O_{77}Si_2W_{22}$	$C_{18}H_{77}CuErN_{12}O_{65}Si_2W_{22}$
structural formula ^a	$[K_2(H_2O)_{0.5}][Cu(en)_2][Dy(H_2O)_2SiW_{11}O_{39}]_2 \cdot 2[Cu(H_2O)(en)_2] \cdot 10H_2O$	$[Cu(en)_2][Er(H_2O)SiW_{11}O_{39}]_2(C_2O_4) \cdot [Cu(H_2O)(en)_2]_2 \cdot 10H_2O$	$[Cu(H_2O)(DETA)_2]H_{11}[Er(SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 2DETA \cdot 6H_2O$
fw	6910.45	7144.15	6129.58

Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	Cm	Fdd2	P2 ₁ c
Temperature (K)	296(2)	296(2)	296(2)
λ (Mo K α), Å	0.71073	0.71073	0.71073
a /Å	20.5847(11)	43.425(3)	19.142(6)
b /Å	13.4613(7)	43.548(3)	24.362(7)
c /Å	22.9069(13)	25.625(2)	21.693(6)
α /°	90	90	90
β /°	101.9730(10)	90	99.006(7)
γ /°	90	90	90
V /Å ³	6209.3(6)	48461(6)	9992(5)
Z	2	16	4
2θ max (deg)	52.18	52.22	52.12
ρ (Mo-K α) mm ⁻³	22.331	23.320	26.379
D_x g/cm ³	3.696	3.917	4.075
F(000)	6146	51072	10760
Crystal size (mm ³)	0.42 × 0.31 × 0.27	0.31 × 0.30 × 0.25	0.36 × 0.31 × 0.17
Reflections collected / unique	19627/8892 [$R_{int} = 0.0450$]	75181/23546 [$R_{int} = 0.0792$]	59396/19612 [$R_{int} = 0.0774$]
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0407$, $wR_2 = 0.0970$	$R_1 = 0.0468$, $wR_2 = 0.1039$	$R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.0997$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0497$, $wR_2 = 0.1028$	$R_1 = 0.0647$, $wR_2 = 0.1139$	$R_1 = 0.0707$, $wR_2 = 0.1077$
GOF	1.067	1.028	1.022

#: These formulas were determined by considering crystal structures and other analyses (EA, TGA, and BVS) together.

جدول 1

Atoms	BVS values	Atoms	BVS values
Er1	2.89	Si1	3.87
Si2	3.98	W1	6.13
W2	6.16	W3	6.25
W4	6.22	W5	6.18

W6	6.26	W7	5.92
W8	5.94	W9	6.17
W10	6.19	W11	6.10
W12	6.11	W13	5.88
W14	6.25	W15	5.90
W16	6.14	W17	6.22
W18	5.94	W19	5.88
W20	6.04	W21	5.97
W22	6.04		
O1	1.71	O2	1.90
O3	1.97	O4	1.89
O5	1.60	O6	1.83
O7	1.76	O8	1.98
O9	1.75	O10	1.78
O11	1.65	O12	2.08
O13	1.85	O14	1.91
O15	1.98	O16	1.91
O17	1.65	O18	1.85
O19	1.86	O20	2.02
O21	1.95	O22	1.94
O23	1.89	O24	2.08
O25	1.88	O26	1.70
O27	2.03	O28	1.93
O29	1.87	O30	1.93
O31	1.92	O32	2.02
O33	2.00	O34	1.89
O35	1.90	O37	1.90
O38	1.70	O39	1.78
O42	1.74	O43	1.67
O44	1.90	O45	1.67
O46	1.54	O47	1.70
O48	1.83	O49	1.92
O50	1.92	O51	2.07
O52	2.04	O53	1.84
O54	1.94	O55	1.76
O56	2.06	O57	1.99
O58	1.60	O59	1.82
O60	1.81	O66	1.81
O67	1.93	O68	1.86
O69	1.74	O70	1.94
O71	1.73	O72	1.80
O73	1.89	O74	1.82
O75	1.98	O76	1.87

O77	1.87	O78	2.08
O79	2.03	O80	1.91
O81	1.83	O91	1.88
O92	1.60	O93	1.57
O94	1.77	O95	1.54

جدول 2

Compound Dy-1			
Cu(1)-N(6)	1.96(3)	Cu(1)-N(5)#2	2.00(2)
Cu(1)-N(6)#2	1.96(3)	Cu(1)-N(5)	2.00(2)
Cu(2)-N(2)	1.98(3)	Cu(2)-N(1)	2.01(3)
Cu(2)-N(2)#2	1.98(3)	Cu(2)-N(1)#2	2.01(3)
Cu(3)-N(8)#2	2.02(3)	Cu(3)-N(7)	2.04(3)
Cu(3)-N(8)	2.02(3)	Cu(3)-N(7)#2	2.04(3)
Cu(3)-O(8W)	2.43(4)	Cu(4)-N(3)	1.92(3)
Cu(4)-N(3)#2	1.92(3)	Cu(4)-N(4)	1.97(3)
Cu(4)-N(4)#2	1.97(3)	Dy(1)-O(7)	2.276(16)
Dy(1)-O(9)#2	2.253(15)	Dy(1)-O(1W)#2	2.360(15)
Dy(1)-O(9)	2.253(15)	Dy(1)-O(1W)	2.360(15)
Dy(1)-O(7)#2	2.276(16)	Dy(1)-O(6)	2.48(2)
Dy(2)-O(44)#2	2.291(16)	Dy(2)-O(2W)	2.35(2)
Dy(2)-O(44)	2.291(16)	Dy(2)-O(2W)#2	2.35(2)
Dy(2)-O(26)#2	2.299(16)	Dy(2)-O(38)#3	2.411(19)
Dy(2)-O(26)	2.299(17)	Dy(2)-O(3W)	2.54(6)
Si(1)-O(11)	1.61(2)	Si(1)-O(12)#2	1.614(16)
Si(1)-O(12)	1.614(16)	Si(1)-O(10)	1.66(2)
Si(2)-O(31)	1.634(16)	Si(2)-O(41)	1.64(2)
Si(2)-O(31)#2	1.634(16)	Si(2)-O(5)	1.65(2)
W(1)-O(14)	1.709(17)	W(1)-O(35)	1.932(16)
W(1)-O(17)#2	1.850(17)	W(1)-O(32)	1.935(16)
W(1)-O(13)	1.870(17)	W(1)-O(12)	2.331(14)
W(2)-O(37)	1.745(16)	W(2)-O(36)	1.970(13)
W(2)-O(9)	1.808(14)	W(2)-O(21)	2.031(15)
W(2)-O(35)	1.897(16)	W(2)-O(10)	2.246(15)
W(3)-O(19)	1.704(18)	W(3)-O(20)	1.922(10)
W(3)-O(21)	1.864(16)	W(3)-O(15)	1.945(14)
W(3)-O(32)	1.894(17)	W(3)-O(11)	2.387(16)
W(4)-O(38)	1.710(19)	W(4)-O(15)	1.906(15)
W(4)-O(16)	1.877(16)	W(4)-O(15)#2	1.906(15)
W(4)-O(16)#2	1.877(16)	W(4)-O(11)	2.32(2)
W(5)-O(39)	1.702(17)	W(5)-O(16)#2	1.965(15)
W(5)-O(8)	1.811(15)	W(5)-O(17)	1.967(18)

W(5)-O(18)	1.900(4)	W(5)-O(12)ø2	2.413(16)
W(6)-O(40)	1.700(19)	W(6)-O(11)ø2	2.02(2)
W(6)-O(7)	1.788(18)	W(6)-O(8)	2.026(18)
W(6)-O(47)	1.896(8)	W(6)-O(12)ø2	2.338(14)
W(7)-O(28)	1.683(17)	W(7)-O(27)	1.945(17)
W(7)-O(43)	1.850(15)	W(7)-O(30)	1.998(18)
W(7)-O(29)	1.886(14)	W(7)-O(31)	2.315(14)
W(8)-O(26)	1.727(17)	W(8)-O(27)	1.960(18)
W(8)-O(25)	1.757(16)	W(8)-O(23)	2.030(15)
W(8)-O(24)	1.927(8)	W(8)-O(31)	2.374(15)
W(9)-O(34)	1.683(17)	W(9)-O(22)	1.911(15)
W(9)-O(23)	1.851(17)	W(9)-O(31)	1.923(16)
W(9)-O(30)	1.855(19)	W(9)-O(31)	2.335(15)
W(10)-O(6)	1.698(18)	W(10)-O(4)ø2	1.92(2)
W(10)-O(33)ø2	1.914(16)	W(10)-O(4)	1.92(2)
W(10)-O(33)	1.914(16)	W(10)-O(5)	2.331(18)
W(11)-O(2)	1.704(15)	W(11)-O(4)	1.95(2)
W(11)-O(3)	1.800(17)	W(11)-O(29)ø2	1.958(14)
W(11)-O(1)	1.917(11)	W(11)-O(5)	2.338(15)
W(12)-O(46)	1.688(15)	W(12)-O(43)ø2	1.983(17)
W(12)-O(44)	1.793(16)	W(12)-O(3)	2.067(18)
W(12)-O(45)	1.920(11)	W(12)-O(41)	2.276(15)
Compound Er-3			
Cu(1)-N(7)	1.94(3)	Cu(1)-N(8)	2.00(2)
Cu(1)-N(6)	1.97(3)	Cu(1)-N(1)	2.02(3)
Cu(1)-O(29)	2.280(15)	Cu(2)-O(42)	2.321(14)
Cu(2)-N(21)	1.98(3)	Cu(2)-N(24)	2.05(2)
Cu(2)-N(23)	2.02(2)	Cu(2)-N(22)	2.07(3)
Cu(3)-N(19)	1.96(2)	Cu(3)-N(18)	1.99(2)
Cu(3)-N(20)	1.96(2)	Cu(3)-N(17)	2.01(3)
Cu(4)-N(11)	1.998(17)	Cu(4)-N(9)	2.03(3)
Cu(4)-N(12)	2.011(18)	Cu(4)-N(10)	2.064(16)
Cu(4)-O(2W)	2.374(16)	Cu(5)-O(3W)	2.411(18)
Cu(5)-N(13)	1.981(18)	Cu(5)-N(14)	2.02(2)
Cu(5)-N(16)	1.999(17)	Cu(5)-N(15)	2.028(17)
Cu(6)-N(5)	1.95(2)	Cu(6)-N(3)	1.97(2)
Cu(6)-N(4)	1.97(2)	Cu(6)-N(2)	1.987(19)
Er(1)-O(25)	2.257(15)	Er(1)-O(30)	2.322(13)
Er(1)-O(39)	2.259(14)	Er(1)-O(9W)	2.348(16)
Er(1)-O(31)	2.270(13)	Er(1)-O(4)	2.398(17)
Er(1)-O(35)	2.304(14)	Er(1)-O(115)	2.850(14)
Er(2)-O(76)	2.239(13)	Er(2)-O(10W)	2.380(17)
Er(2)-O(74)	2.261(14)	Er(2)-O(82)	2.383(13)

Er(2)-O(75)	2.263(14)	Er(2)-O(122)	2.397(17)
Er(2)-O(47)	2.279(17)	Er(2)-O(73)	2.863(14)
Sr(2)-O(115)	1.602(15)	Sr(2)-O(3)	1.630(15)
Sr(2)-O(4)	1.628(13)	Sr(2)-O(2)	1.636(13)
W(1)-O(14)	1.712(14)	W(1)-O(12)	1.928(13)
W(1)-O(16)	1.896(13)	W(1)-O(7)	1.937(14)
W(1)-O(15)	1.908(14)	W(1)-O(2)	2.332(14)
W(2)-O(5)	1.717(16)	W(2)-O(6)	1.916(14)
W(2)-O(8)	1.795(14)	W(2)-O(9)	1.953(12)
W(2)-O(7)	1.915(14)	W(2)-O(2)	2.340(13)
W(3)-O(10)	1.696(14)	W(3)-O(6)	1.924(15)
W(3)-O(11)	1.809(15)	W(3)-O(12)	1.937(14)
W(3)-O(13)	1.922(16)	W(3)-O(2)	2.368(12)
W(4)-O(18)	1.721(14)	W(4)-O(15)	1.883(14)
W(4)-O(20)	1.846(14)	W(4)-O(19)	1.942(15)
W(4)-O(17)	1.875(14)	W(4)-O(3)	2.401(14)
W(5)-O(22)	1.698(15)	W(5)-O(21)	1.932(13)
W(5)-O(23)	1.883(14)	W(5)-O(17)	1.949(15)
W(5)-O(13)	1.898(15)	W(5)-O(3)	2.354(13)
W(6)-O(27)	1.687(15)	W(6)-O(16)	1.924(12)
W(6)-O(28)	1.860(12)	W(6)-O(32)	1.932(13)
W(6)-O(19)	1.883(15)	W(6)-O(4)	2.390(13)
W(7)-O(33)	1.708(14)	W(7)-O(30)	1.929(11)
W(7)-O(34)	1.875(14)	W(7)-O(32)	1.965(13)
W(7)-O(9)	1.879(11)	W(7)-O(4)	2.350(12)
W(8)-O(37)	1.707(15)	W(8)-O(34)	1.940(13)
W(8)-O(35)	1.754(13)	W(8)-O(8)	2.050(13)
W(8)-O(36)	1.896(14)	W(8)-O(115)	2.277(14)
W(9)-O(40)	1.702(13)	W(9)-O(36)	1.959(14)
W(9)-O(39)	1.796(14)	W(9)-O(11)	2.037(15)
W(9)-O(23)	1.927(14)	W(9)-O(115)	2.305(14)
W(10)-O(24)	1.709(14)	W(10)-O(21)	1.950(13)
W(10)-O(25)	1.798(15)	W(10)-O(20)	2.084(14)
W(10)-O(26)	1.897(12)	W(10)-O(3)	2.328(14)
W(11)-O(31)	1.734(14)	W(11)-O(30)	1.931(13)
W(11)-O(29)	1.758(12)	W(11)-O(28)	2.025(14)
W(11)-O(26)	1.911(13)	W(11)-O(4)	2.311(11)
W(12)-O(42)	1.728(13)	W(12)-O(79)	1.932(13)
W(12)-O(76)	1.763(13)	W(12)-O(48)	2.026(14)
W(12)-O(44)	1.931(15)	W(12)-O(57)	2.356(12)
W(13)-O(43)	1.720(14)	W(13)-O(46)	1.948(13)
W(13)-O(47)	1.745(16)	W(13)-O(45)	2.029(13)
W(13)-O(44)	1.884(15)	W(13)-O(49)	2.341(14)

W(14)-O(69)	1.725(14)	W(14)-O(68)	1.982(16)
W(14)-O(75)	1.794(14)	W(14)-O(71)	1.999(14)
W(14)-O(72)	1.897(15)	W(14)-O(73)	2.312(13)
W(15)-O(60)	1.693(14)	W(15)-O(72)	1.950(16)
W(15)-O(74)	1.790(14)	W(15)-O(65)	2.084(16)
W(15)-O(56)	1.924(16)	W(15)-O(73)	2.318(13)
W(16)-O(70)	1.722(15)	W(16)-O(79)	1.929(13)
W(16)-O(71)	1.833(14)	W(16)-O(77)	1.944(14)
W(16)-O(67)	1.880(11)	W(16)-O(57)	2.294(14)
W(17)-O(78)	1.713(14)	W(17)-O(50)	1.928(14)
W(17)-O(48)	1.860(14)	W(17)-O(59)	1.928(12)
W(17)-O(77)	1.920(13)	W(17)-O(57)	2.379(13)
W(18)-O(53)	1.723(16)	W(18)-O(50)	1.905(14)
W(18)-O(45)	1.902(14)	W(18)-O(51)	1.919(15)
W(18)-O(54)	1.904(14)	W(18)-O(49)	2.396(14)
W(19)-O(52)	1.709(15)	W(19)-O(46)	1.924(13)
W(19)-O(55)	1.808(15)	W(19)-O(51)	1.929(14)
W(19)-O(56)	1.900(17)	W(19)-O(49)	2.332(13)
W(20)-O(60)	1.699(15)	W(20)-O(67)	1.968(12)
W(20)-O(68)	1.897(18)	W(20)-O(64)	1.980(14)
W(20)-O(63)	1.938(14)	W(20)-O(58)	2.374(13)
W(21)-O(62)	1.738(14)	W(21)-O(55)	1.941(15)
W(21)-O(65)	1.793(17)	W(21)-O(61)	1.957(16)
W(21)-O(63)	1.917(15)	W(21)-O(58)	2.332(12)
W(22)-O(60)	1.718(15)	W(22)-O(54)	1.898(15)
W(22)-O(64)	1.864(15)	W(22)-O(61)	1.929(15)
W(22)-O(59)	1.888(12)	W(22)-O(58)	2.378(13)
Compound Et-4			
Et(1)-O(14)	2.325(10)	Et(1)-O(55)	2.368(11)
Et(1)-O(22)	2.343(11)	Et(1)-O(69)	2.397(11)
Et(1)-O(30)	2.356(10)	Et(1)-O(72)	2.400(11)
Et(1)-O(24)	2.362(11)	Et(1)-O(7)	2.401(10)
Cu(1)-N(1)	1.970(14)	Cu(1)-N(4)	2.051(19)
Cu(1)-N(2)	2.006(13)	Cu(1)-N(3)	2.077(13)
Sa(1)-O(29)	1.615(11)	Sa(1)-O(80)	1.646(11)
Sa(1)-O(19)	1.632(11)	Sa(1)-O(77)	1.653(10)
Sa(2)-O(2)	1.614(10)	Sa(2)-O(28)	1.633(10)
Sa(2)-O(35)	1.629(10)	Sa(2)-O(73)	1.648(11)
W(1)-O(10)	1.704(11)	W(1)-O(78)	1.915(10)
W(1)-O(89)	1.797(10)	W(1)-O(34)	1.933(10)
W(1)-O(26)	2.111(10)	W(1)-O(35)	2.220(9)
W(2)-O(11)	1.722(10)	W(2)-O(78)	1.897(10)
W(2)-O(27)	1.893(10)	W(2)-O(20)	1.928(11)

W(2)-O(31)	1.894(11)	W(2)-O(2)	2.338(10)
W(3)-O(66)	1.733(13)	W(3)-O(13)	1.944(11)
W(3)-O(26)	1.837(10)	W(3)-O(91)	1.971(16)
W(3)-O(20)	1.902(10)	W(3)-O(28)	2.358(10)
W(4)-O(94)	1.730(12)	W(4)-O(50)	1.904(13)
W(4)-O(67)	1.878(11)	W(4)-O(91)	1.925(16)
W(4)-O(75)	1.898(11)	W(4)-O(28)	2.314(9)
W(5)-O(9)	1.707(10)	W(5)-O(13)	1.952(11)
W(5)-O(23)	1.817(11)	W(5)-O(75)	1.956(11)
W(5)-O(56)	1.950(12)	W(5)-O(28)	2.361(9)
W(6)-O(59)	1.704(11)	W(6)-O(27)	1.945(10)
W(6)-O(25)	1.829(11)	W(6)-O(67)	1.988(11)
W(6)-O(12)	1.921(11)	W(6)-O(2)	2.402(10)
W(7)-O(5)	1.748(10)	W(7)-O(33)	1.966(10)
W(7)-O(7)	1.788(11)	W(7)-O(23)	2.116(11)
W(7)-O(34)	1.939(10)	W(7)-O(35)	2.206(9)
W(8)-O(71)	1.702(11)	W(8)-O(31)	1.988(10)
W(8)-O(14)	1.756(10)	W(8)-O(25)	2.111(10)
W(8)-O(32)	1.924(10)	W(8)-O(2)	2.375(10)
W(9)-O(48)	1.711(11)	W(9)-O(74)	1.982(10)
W(9)-O(30)	1.753(10)	W(9)-O(53)	2.111(10)
W(9)-O(32)	1.907(10)	W(9)-O(73)	2.320(11)
W(10)-O(47)	1.728(10)	W(10)-O(74)	1.917(11)
W(10)-O(56)	1.873(12)	W(10)-O(15)	1.923(11)
W(10)-O(33)	1.882(10)	W(10)-O(73)	2.327(9)
W(11)-O(43)	1.722(10)	W(11)-O(15)	1.930(10)
W(11)-O(53)	1.820(12)	W(11)-O(50)	1.963(13)
W(11)-O(12)	1.886(10)	W(11)-O(73)	2.401(10)
W(12)-O(42)	1.708(11)	W(12)-O(79)	1.911(11)
W(12)-O(57)	1.899(16)	W(12)-O(70)	1.917(11)
W(12)-O(37)	1.904(13)	W(12)-O(77)	2.324(10)
W(13)-O(95)	1.750(12)	W(13)-O(44)	1.959(12)
W(13)-O(72)	1.762(11)	W(13)-O(4)	2.110(12)
W(13)-O(57)	1.941(16)	W(13)-O(29)	2.213(10)
W(14)-O(1)	1.711(11)	W(14)-O(70)	1.939(11)
W(14)-O(24)	1.766(12)	W(14)-O(76)	2.095(10)
W(14)-O(16)	1.915(10)	W(14)-O(77)	2.339(10)
W(15)-O(93)	1.724(11)	W(15)-O(68)	1.924(13)
W(15)-O(4)	1.830(12)	W(15)-O(49)	1.970(11)
W(15)-O(79)	1.919(11)	W(15)-O(80)	2.368(10)
W(16)-O(38)	1.731(11)	W(16)-O(37)	1.946(12)
W(16)-O(76)	1.830(11)	W(16)-O(21)	1.958(11)
W(16)-O(51)	1.900(12)	W(16)-O(77)	2.394(10)

W(17)-O(45)	1.715(13)	W(17)-O(8)	1.911(11)
W(17)-O(21)	1.893(11)	W(17)-O(81)	1.921(10)
W(17)-O(49)	1.895(12)	W(17)-O(80)	2.314(10)
W(18)-O(46)	1.763(12)	W(18)-O(52)	1.941(11)
W(18)-O(55)	1.774(11)	W(18)-O(54)	2.089(11)
W(18)-O(44)	1.908(12)	W(18)-O(29)	2.249(10)
W(19)-O(17)	1.721(11)	W(19)-O(3)	1.971(11)
W(19)-O(22)	1.749(10)	W(19)-O(18)	2.100(11)
W(19)-O(16)	1.951(10)	W(19)-O(19)	2.381(10)
W(20)-O(92)	1.737(12)	W(20)-O(68)	1.955(11)
W(20)-O(54)	1.824(12)	W(20)-O(81)	1.973(10)
W(20)-O(60)	1.930(11)	W(20)-O(80)	2.320(11)
W(21)-O(58)	1.724(12)	W(21)-O(8)	1.935(11)
W(21)-O(18)	1.828(11)	W(21)-O(6)	1.945(10)
W(21)-O(51)	1.908(11)	W(21)-O(19)	2.395(10)
W(22)-O(39)	1.706(11)	W(22)-O(60)	1.915(10)
W(22)-O(3)	1.875(11)	W(22)-O(6)	1.941(11)
W(22)-O(52)	1.881(11)	W(22)-O(19)	2.330(10)

جدول 3