

دو ترکیبات هیبریدی آلی- غیر آلی مبتنی بر POM: ترکیب، ساختارها، خواص مغناطیسی،

تجزیه نوری و جذب انتخابی رنگ های آلی

واکنش های هیدروترمال ترکیب $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ و لیگاند های 3-bpo در دما های مختلف منجر به تفکیک و ایزولاسیون مواد هیبریدی آلی- غیر آلی جدید حاوی واحد های مختلف ولی مرتبط ایزپلی مولیبدات (1) $[Cu(3-bpo)(H_2O)(Mo_4O_{13})] \cdot 3H_2O$ و $[Cu_2(3-bpo)_2(Mo_6O_{20})]$ (2) می شود. زنجیره $\{Mo_4O_{13}\}_n$ در 1 و انیون های $[Mo_6O_{20}]^{4-}$ ایزو پلی هکزامولیبدات در 2 با یون های مس اکتاهدرال به لایه هیبرید دو بعدی متصل می شوند. نکته جالب این است که لیگاند های 3-bpo در هر دو 1 و 2 در اطراف این لایه های هیبریدی قرار گرفته و به عنوان پل های قوی برای یون های لینک $Cu(II)$ در لایه از طریق دهنده های N پیریدیل عمل کرده و در عین حال این لایه های هیبریدی را به چارچوب های ابر مولکول سه بعدی از طریق پیوندهای $Mo \cdots Noxadiazole$ مرتبط می کنند. یک نکته مهم دیگر برای 1 این است که خوشه های آب در کانال های یک بعدی پر شده و توسط واحد های ایزوپلی تترامولیبدات احاطه می شوند. به علاوه، جذب رنگ و خواص فتوکاتالیستی 1 و خواص مغناطیسی 1-2 بررسی شده است. نتایج نشان داد که کمپلکس 1 نه تنها یک فتوکاتالیزور ناهمگن خوب در تجزیه متیل اورنج و متیل بلو می باشد، بلکه دارای ظرفیت جذب بالای MB در دمای اتاق بوده و به طور انتخابی مولکول های متیل بلو را از ترکیبات دو گانه MB/MO یا MB/RhB جذب می کند. همه مولکول های متیلن بلو یا متیلن آبی جذب شده بر روی 1 می توانند به طور کامل آزاد شوند و در حضور پروکسید کافی تجزیه نوری گردند. همه مولکول های متیلن بلو جذب شده بر روی 1 به طور کامل در حضور پروکسید کافی آزاد می شوند. وابستگی دمایی حساسیت مغناطیسی نشان داد که کمپلکس 2 یک ترتیب و نظم آنتی فرومغناطیسی در حدود 5 K را نشان می دهد و یک انتقال چرخش- فلاپ در حدود 5.8 t در 2k مشاهده شد و نشان دهنده رفتار متا مغناطیسی از فاز های آنتی فرومغناطیسی تا فرومغناطیسی است.

مقدمه

پلی اکسامتالات (POM) نوعی خوشه متاکسید غیر آلی و معدنی می باشد که با پلی هدرآ MOX فلز واسطه از طریق گوشه ها، یال ها و وجه ها جمع اوری شده و دارای ترکیبات و توپولوژی های فراوان، و ویژگی های فتوشیمیایی و الکترونیکی متنوع و قابلیت تعدیل اسید و باز است. تا کنون تعداد زیادی از پلی اکسامتالات به طور گسترده ای در زمینه های کاتالیز، پزشکی، الکترونیک، مغناطیسم و اپتیک مورد استفاده قرار گرفته اند (1-5). اخیراً، یک موضوع تحقیقاتی جدید در این زمینه، استفاده از POM ها به عنوان اجزای ساختاری غیر آلی برای ساخت مواد هیبریدی آلی- غیر آلی با قطعات فلزی-آلی با قطعات کئوردیناسیون آلی- فلزی استفاده شده اند. از دیدگاه ساختاری، آنیون های پلی اکسامتالات در این هیبرید ها رami توان به عنوان یون های الگو از طریق پیوند های غیر کوالان در نظر گرفت. از این روی مواد مواد هیبریدی با بستر POM، ترکیبی از مزایای پلی اکسامتالات غیر آلی و کارکرد های اجزای آلی می باشد که موجب شده است برای بسیاری از زمینه های بالقوه جذاب باشد که متغیر از ذخیره گاز، تفکیک شیمیایی و کاتالیز برای واکنش های تبادل یون می باشند.

علاوه بر هترو پلی اکسامتالات ها کگین در خانواده بزرگی از POM ها، اکتامولی بدات $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ به آسانی تولید شده و یا از طریق پیش ساز های واکنشی تحت شرایط هیدروترمال تشکیل می شود. به علاوه، بر طبق ارایش MoO_4 ، MoO_5^- و پلی هدرآ MoO_6 ، حداقل نه نوع ایزومر های اکتامولی بدات (α ، β ، γ ، δ ، ϵ ، ζ ، η ، θ و $[Mo_8O_{26}]^{4-}$) گزارش شده است. این ایزومر های اکتامولی بدات، قابلیت های کئوردیناسیون نسبتاً خوبی را با یون های فلزی نشان داده و نیز توانایی خود مونتاژی و همآوری را برای تشکیل زنجیره های غیر آلی دارند. در نتیجه، اکتامولی بدات و گونه های مشتق آن ها به طور گسترده ای به عنوان واحد های اصلی غیر آلی برای ساخت ساختار های میزبان- مهمان استفاده می شوند. در نتیجه، اکتامولیدات و گونه های مشتق آن ها به طور گسترده ای به عنوان واحد های ساختاری غیر آلی برای ساخت و تولید ساختار های مهمان و میزبان و مواد هیبریدی آلی- غیر آلی در نظر گرفته می شوند. مواد هیبریدی بر اساس هترو پلی اکسامتالات گزارش شده اند که نمونه هایی از مواد هیبریدی غیر آلی- آلی بر اساس زنجیره های یک بعدی یا لایه های دو بعدی پلی اکسامتالات بسیار نادر می باشند. و یک زمینه تحقیقاتی جدید می باشد و برای شیمی دان های POM برای طراحی و سنتز مواد هیبریدی آلی- غیر آلی با پشتیبانی POM محسوب می شود.

یک نکته مهم دیگر در زمینه سنتز مواد هیبریدی الی- غیر الی پشتیبانی شده با POM، انتخاب لیگاند آلی مناسب می باشد زیرا طول، شکل هندسی و توانایی کئوردیناسیون لیگاند های آلی نقش های مهمی در تولید چارچوب ها استفاده می شوند. برای مثال، لیگاند های حاوی N پلی دندات نظیر 2,2'-bipy, 1,10-phen, 4,4'-bipy و 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine، به طور گسترده ای به عنوان لینکر های پل و کلاته کننده به دلیل تنوع حالت های ارتباطی استفاده شده اند. از این روی، لیگاند 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole برای تولید مواد هیبریدی الی- غیر الی با پشتیبانی POM انتخاب می شود زیرا، حالت های متوازن متنوع را در پلیمر های فلزی- الی نشان می دهد و درجات خاصی از انعطاف پذیری بیان شده با زوایای قابل تغییر بین حلقه های پیریدیل و حلقه قابل اکسایش را دارد. همان طور که انتظار می رود، واکنش های هیدروترمال $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Cu}(\text{Ac})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ با 3bpo تحت دما و مقادیر اسیدیته متفاوت، دو هیبرید الی- غیر الی مبتنی بر POM را ایجاد می کند یعنی $[\text{Cu}(3\text{-bpo})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{20})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) و $[\text{Cu}_2(3\text{-bpo})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{20})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2). نکته جالب این که واحد ایزو پلی تترامولیبدات با یال های مشترک را می توان نیمی از یک $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ متقارن در نظر گرفت و به زنجیره های نامتناهی $\{\text{Mo}_4\text{O}_{13}\}_n$ با گوشه های مشترک توسعه داد، در حالی که ایزوپلی هگزامولیبدات $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ در 2 نوع هگزامولیبدات متفاوتی از هگزا مولیبدات اندرسون و لیندکویست $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ و سایر هگزامولیبدات نشان می دهد. زنجیره های $\{\text{Mo}_4\text{O}_{13}\}_n$ در 1 و واحد ایزوپلی هگزا مولیبدات در 2 با یون های مس به لایه های دو بعدی متصل شده و این لایه ها به نوبه خود به چارچوب های ابر مولکولی سه بعدی از طریق پیوند های ضعیف $\text{Mo}\cdots\text{N}$ متصل می شوند. به علاوه، جذب رنگ و ویژگی های فتوکاتالیستی 1 و خواص مغناطیسی 2-1 بررسی شده اند.

آزمایشی

مواد و روش ها

لیگاند 3-bpo بر طبق روش گزارش شده در منابع سنتز شد. سایر معرف ها و حلال ها برای سنتز از مراکز تجاری خریداری شده و بدون تخلیص استفاده شدند. تحلیل عناصر C-H-N بر روی میکرو آنالیزور Elementar

Vario EL III انجام شد. طیف های IR بر روی یک طیف Vertex70 با پلت KBR در منطقه 4000-400 بدست آمد. مطالعات پایداری حرارتی بر روی سیستم TGA/DSC 1 STAR^e تحت N₂ با نرخ 10 درجه در دقیقه انجام شدند. داده های انکسار اشعه ایگس بر روی انکسار سنج MiniFlexII با اشعه دهی Cu-K α مونوکروکات گرافیتی ثبت شد.

طیف های بازتابش طیف نوری بر روی PELambda 900 UV-Vis با پلیت BASO4 به صورت مرجع اندازه گیری شد. فتوکاتالیز ترکیب 1 با یک لامپ W Xe 300 به عنوان منبع نور مرئی انجام شده و با طیف سنجی مرئی- فرابنفش تحلیل شد. اندازه گیری مغناطیسی با استفاده از سیستم اندازه گیری PPMS و سیستم اندازه گیری ویژگی های مغناطیسی انجام شد. مغناطیس پذیری در 0.1 یا 0.5 T از 300 تا 2K اندازه گیری شد و ویژگی مغناطیسی در 2K در میدان کاربردی از -8 تا 8T اندازه گیری شد.

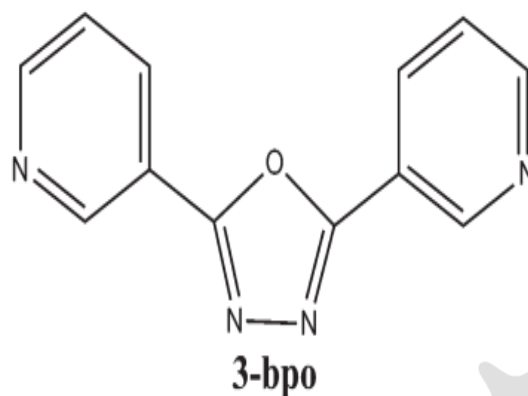
سنتر (1) [Cu(3-bpo)(H₂O)(Mo₄O₁₃)]·3H₂O

یک ترکیب Cu(Ac)₂·H₂O، 3bp، (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O در 10 میلی لیتر آب یونیزه در دمای اتاق حل شد.

پس از تعدیل مقدار اسدیته ترکیب به 0.3 با 2 مول HCl، سوسپانسیون واکنش انتقال یافته و در ویال شیشه ای قرار گرفت. (Found %) (Calcd) برای C، 15.10(15.15); H, 1.88(1.77); N, 5.87(5.83). IR (KBr, cm⁻¹): 3427 (m), 3093(w), 2966(w), 1623(m), 1557(w), 1483(w), 1423(m), 1262(m), 1102(m), 962(s), 895(s), 801(s), 694(s), 601(s) تعیین شد.

سنتر (2) [Cu₂(3-bpo)₂(Mo₆O₂₀)]

یک ترکیب Cu(Ac)₂·H₂O، 3pbo (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O در 5 میلی لیتر آب یونیزه و 5 میلی لیتر اتانول در دمای اتاق حل شد. پس از تعدیل مقدار PH به حدود 2 مول هیدرو کلریک اسید، سوسپانسیون واکنش در محفظه فولادی در دمای 110 درجه تحت فشار اتوزن به مدت سه روز قرار گرفته و سپس تا دمای اتاق خنک شد. بلور های سبز 2 فیلتر شده و با آب شسته شده و در دمای اتاق باز قرار گرفت. 2: C, 19.52(19.45); H, 1.35(1.19); N, 7.59(7.65). IR (KBr, cm⁻¹): 3454(w), 3107(w), 1616(m), 1557(m), 1489(m), 1416(m), 1202(m), 1096(m), 1055(w), 1022(w), 948(s), 888(s), 795(s), 708(s), 641(s), 560(s).



شکل 1: ساختار یک لیگاند 3-BPO در این مطالعه

بلورشناسی اشعه ایکس

داده های انکسار اشعه ایکس تک طیف از کمپلکس 1 بر روی انکسار سنج MicroMax 007 مجهز به دتکتور CCD با استفاده از اشعه مونوکرومات $Mo-K\alpha$: در 173 کلوین ثبت شد در حالی که برای کمپلکس 2، از انکسار سنج سوپر نوا فناوری هوشمند مجهز به دتکتور اطلس استفاده شد. داده ها برای جذب با استفاده از روش چند طیفی در SADABS تصحیح شدند. یک ISOR بر روی اتم کربن با مسائل NPD در ساختار بلورین 1 انجام شده و همه اتم های غیر هیدروژنی در هر دو ساختار با پارامتر های ناهمسانگرد اصلاح شدند. همه اتم های هیدروژن بر روی اتم های کربن به طور هندسی تولید شده و در مدل با استفاده از پارامتر های جایگزینی ایزوتروپیک اصلاح شدند، در حالی که اتم های هیدروژن بر روی مولکول های اب 1 از نقشه E گرفته شدند.

جدول 1: داده های بلور و ساختار بلور برای کمپلکس های 1-2

	1	2
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₆ CuMo ₄ N ₄ O ₁₈	C ₁₂ H ₈ CuMo ₃ N ₄ O ₁
<i>F</i> _w	951.59	735.59
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	8.252(6)	8.2951(4)
<i>b</i> (Å)	9.073(6)	9.1416(6)
<i>c</i> (Å)	16.414(11)	13.2695(7)
α (°)	88.681(9)	109.205(6)
β (°)	80.237(9)	93.720(4)
γ (°)	70.809(8)	109.834(5)
<i>V</i> (Å ³)	1143.1(14)	876.04(9)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	2.765	2.789
μ (mm ⁻¹)	3.148	19.266
<i>F</i> (000)	914	702
Reflections collected	11 254	7287
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	5134 (0.0399)	3632(0.0368)
Restraints/parameters	16/373	0/280
GOF on <i>F</i> ²	1.092	1.019
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0710, 0.2451	0.0315, 0.0775
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0774, 0.2492	0.0419, 0.0849
Max, min peaks (e Å ³)	2.029, -1.373	0.880, -0.958

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

آزمایش جذب مولکول های رنگ برای 1

آزمایشات جذب شامل آزمایشات تعادل واجذب، آزمایشات سینتیک واجذب، آزمایشات واجذب انتخابی و آزمایشات واجذب بودند. کریستال های سنتز شده در محلول رنگ در دمای اتاق در یک فلاسک با هم زنی همزمان پراکنده شدند. در داخل یک ویال، غلظت های رنگ ها با طیف های فرابنفش در جذب ماکزیمم هر رنگ اندازه گیری شد. جزییات هر آزمایش در ESI ارایه شده است.

تجزیه نوری MO و MB با استفاده از 1

بلور های سنتز شده 1 و پروکسید هیدروژن در محلول آبی متیل نارنجی و یا متیلن ابی پراکنده شد. نمونه ها از راکتور در طی روشنایی برداشته شده و با اندازه گیری جذب محلول MO یا MB پس از اشعه دهی نورمرئی ارزیابی شد. برای مقایسه آزمایشات بلانک در نبود 1 انجام شد. به دلیل جذب انتخاب برای متیلن بلو، مقادیر متفاوت پروکسید برای بررسی این اثرات تجزیه نووری مولکولی MB در محلول استفاده شد.

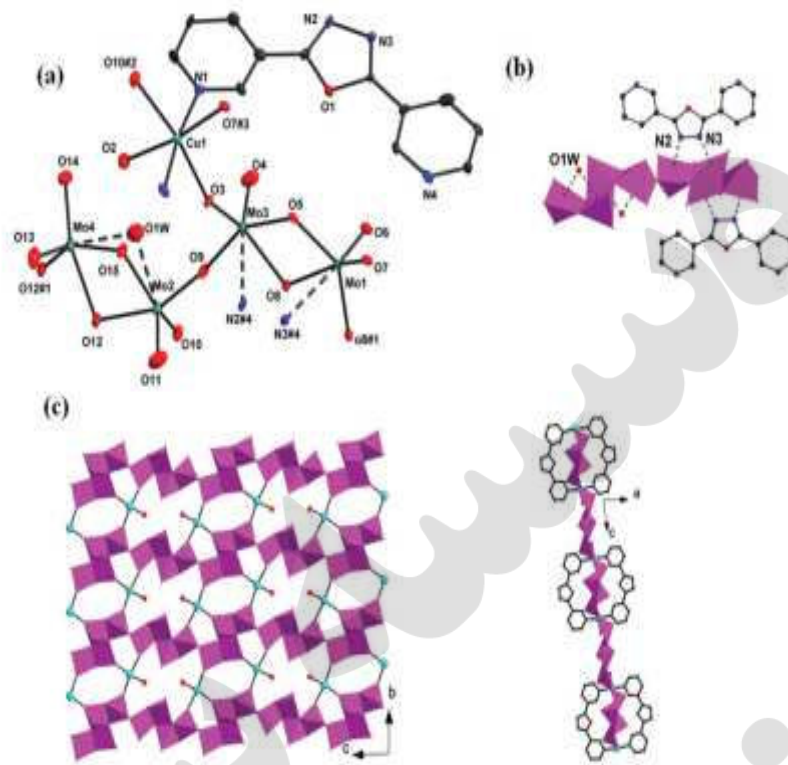
تجزیه ساختار

ساختار بلور 1: کمپلکس 1 در گروه تریکلینیک اسپیس P1 متبلور می شود. چهار اتم Mo منحصر به فرد در واحد متقارن 1 وجود داشته و هر یک در شکل هندسی کئوردیناسیون پیوند مضاعف و چهار پیوند mo-o در باز قرار می گیرد. با این حال Mo1-M03 و مناطق متقارن آن ها پیوند تشکیل داده و ایجاد یک اتم N از قطب

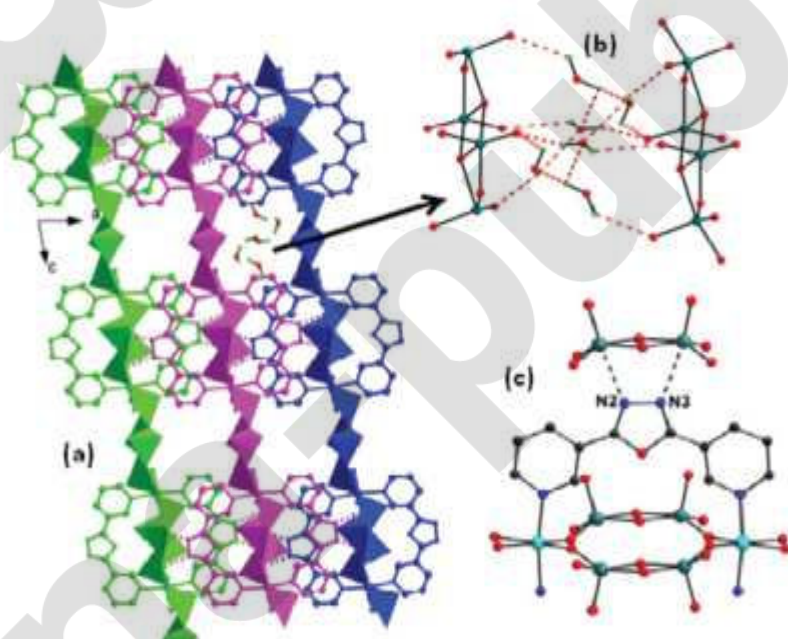
اکسیدازول لیگاند های 3-bpo قرار می گیرد. نکته جالب این که هر واحد Z $\{Mo_4O_{13}\}$ شکل می تواند چهار نقطه پیوندی را ایجاد کند در حالی که واحد آنتی Z دو مکان اکسیژنی را برای پیوند یون های مس ایجاد می کند. در نتیجه زنجیره های $\{Mo_4O_{13}\}$ مجاور با یون های مس به یک لایه غیر الی دو بعدی پل زنی می کند. همان طور که در شکل 2 الف و پ نشان داده شده است هر لیگاند 3-Bpo به عنوان پیوند تترادنتات عمل می کند که در آن دو دهنده پیرییدی ل پیوند ضعیفی داشته و به واحد های $\{Mo_4O_{13}\}$ پیوند می خورد در نتیجه، لیگاند های 3 bpo در اطراف لایه غیر الی قرار گرفته و به عنوان پلی برای پیوند یون های مس در لایه عمل می کند. همه یون های مس در هیبرید تشکیل یک شکل هندسی کئوردیناسیون با فواصل پیوندی نرمال (*i.e.* Cu-O, 2.091(9)-2.197(9) Å, Cu-N, 1.981(8)-1.985(11) Å) و زوایای پیوندی می دهد.

به علاوه، لایه های هیبریدی مجاور از طریق پیوند های ضعیف Mo-N_{oxadiazole} ($Mo-N$, 2.648(8)-2.687(8) Å) به یک چارچوب ابر مولکولی سه بعدی با کانال یک بعدی در امتداد محور *b* متصل می شوند. نکته جالب این که مولکول های اب در کاتال ها پیوند هیدروژنی داشته و تشکیل خوشه های آبی می کنند که با چارچوب میزبان از طریق پیوند های O-H...O یا پیوند های Mo-O1W ($Mo-O$, 2.641(4)-2.635(4) Å). نیز فعل و انفعال پیدا می کنند. با در نظر

گرفتن پیوند های Mo-O1W و Mo-N ضعیف، شکل هندسی اتم های MO در 1 را می توان به صورت اکتاهدراال طویل توصیف کرد.



شکل 1: الف: واحد متقارن و محیط های کئوردیناسیون اطراف یون های فلزی 1.

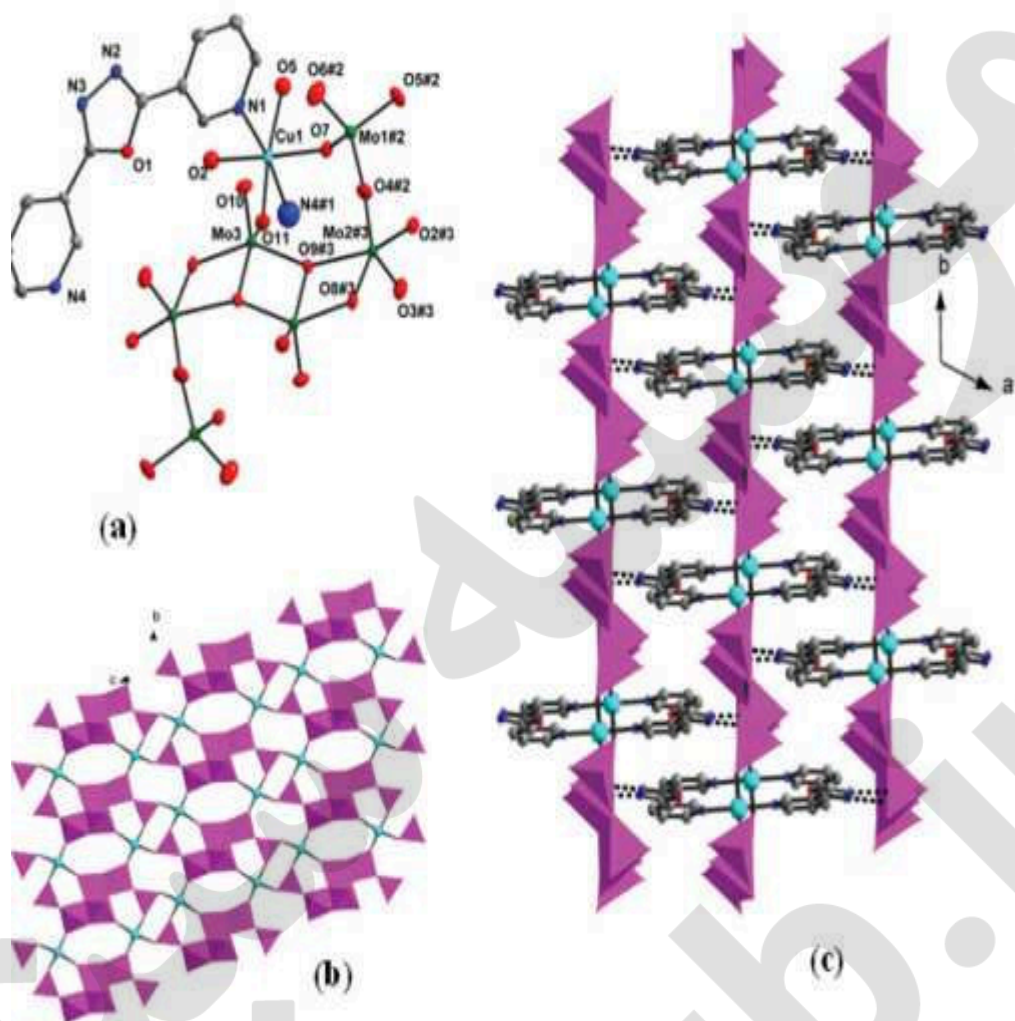


شکل 2: الف: چارچوب ابر مولکولی سه بعدی 1 با کانال هایی که با مولکول های اب اشغال شده است ب: فعل و انفعال مولکول های آب با واحد های $\{Mo_4O_{13}\}$ آنتی Z شکل. پ: حالت کئوردیناسیون لیگاند 3BPO و پیوند

های ضعیف Mo-N در 1

ساختار بلور 2

تحلیل انکسار اشعه ایکس تک بلور نشان داد که کمپلکس 2 در گروه ترپلینیک اسپیس متبلور می شود و ساختار آن متشکل از یک شبکه اکسید بی متالیک دو بعدی $[Cu(3-bpo) (Mo_6O_{20})_{1/2}]_n$ با لگباند های 3 bpo در هر طرف لایه است. همان طور که در شکل 3 الف نشان داده شده است، سه اتم مستقل mo در واحد غیر متقارن 2 وجود دارد که در آن هر دو Mo_2 و Mo_3 با پنج اکسیژن در یک شکل هندسی هرمی مربع کوردینات شده و دارای دو پیوند $MO-O$ ($1.679(4)-1.747(4) \text{ \AA}$)، دو پیوند $MO-MO$ ($2.114(3)-2.171(4) \text{ \AA}$) می باشد. Mo_2 , Mo_3 و مکان های متقارن مرکزی دارای یال مشترک بوده و تشکیل یک خوشه مرکزی $\{Mo_4O_{13}\}$ می دهند که مشابه با مورد مشاهده شده در ایزپلی مولیبدات پیریدیموم یک بعدی است. دو MoO_4 تتراهدرا از طریق نقاط انتهایی قطب $\{Mo_4O_{13}\}$ وجود داشت که یک هگزامولیبدات $[Mo_6O_{20}]^{4-}$ متفاوت از هگزامولیبدات می باشد. همان طور که در شکل 3 ب نشان داده شده است هر هگزامولیبدات $[Mo_6O_{20}]^{4-}$ ، هشت اکسیژن را ارایه می کند که با شش یون مس پیوند برقرار می کند. هر یون مس با سه انیون پیوند برقرار می کند. اتصال یون های مس و انیون های هگزامولیبدات از طریق اکسیژن ایجاد یک لایه غیر ارگانیک می کند. نکته جالب این که همه یون های مس در لایه دارای چند لایه هستند و یون های همسایه دو نوع تفکیک $Cu \cdots Cu$ را نشان می دهند. تفکیک $Cu \cdots Cu$ با دو تترا هدرالی MoO_4 پیوند برقرار می کند در حالی که نوع بلند تر (7.973 \AA) با دو نیم قطب $\{Mo_4O_{13}\}$ و دو لیگاند 3-BPO پیوند برقرار می کند.



شکل 3: واحد غیر متقارن و واحد های ساختاری $\{Mo_6O_{20}\}$ در 2 ب: واحد های $\{Mo_6O_{20}\}$ متصل از طریق یون های مس به لایه معدنی در 2.. پ: نمایی از یک چارچوب ابر مولکول مس بعدی که لیگاند های 3BPO را بر روی هر طرف از لایه ها و پیوند های ضعیف $Mo-N_{oxadiazole}$ نشان می دهد.

لیگاند های 3-bpo حالت کئوردیناسیون یکسانی را به صورت نشان داده شده در 1 نشان می دهد. لیگاند های 3-bpo واقع در لایه های غیر الی 2 ایجاد یون های مس از طریق دهنده N پیردیل کرده و در نتیجه، هر بخش مس در لایه یک شکل هندسی کئوردیناسیون اکتاهدرال را با چهار اتم اکسیژن از سه انیون $[Mo_6O_{20}]^{4-}$ و دو N پیردیل از دو لیگاند 3-bpo نشان می دهد. لازم به ذکر است که فواصل مس- اکسیژن $(2.326(3)-2.415(4) \text{ \AA})$ طولانی تر از فواصل مساوی مس- اکسیژن و پیوند های مس-نیتروژن $(2.008(4)-2.010(5) \text{ \AA})$ به دلیل اثر جان تلمر یون های مس است. مشابه با 1، لایه های دو فلزی از طریق پیوند

های $Mo-N_{oxadiazole}$ ضعیف تعیین می شود.

بحث

مقدار و نوع واکنش دهنده اولیه در ترکیبات 1 و 2 به طور کامل مشابه بودند. با این حال، شرایط محیطی متفاوت نظیر دما، فشار، اسیدیته منجر به تولید محصولات متفاوت می شود. با این حال بسیاری از تشابهات شامل موارد زیر است: اول، شبکه ها در دو کمپلکس از نظر ساختار متفاوت ولی از نظر ترکیب مشابه می باشند. آن ها در لایه های غیر الی تشکیل شده با یون های مس و انیون های پلی اکسامتالات قرار دارند. دوم، حالت کثوردیناسیون لیگاند 3-bpo، مشابه با پیوند تترادنتات است. سوم، آن ها ابر مولکول های پلی اکسامتالات الی با پیوند $mo-$ n ضعیف از لایه مجاور می باشد. از این روی، شرایط کنترل واکنش برای سنتز فلزات عاملی - پلی اکسامتالات مهم است.

طیف های جذب نوری، تحلیل TGA و مشخصات PXRD 1 و 2

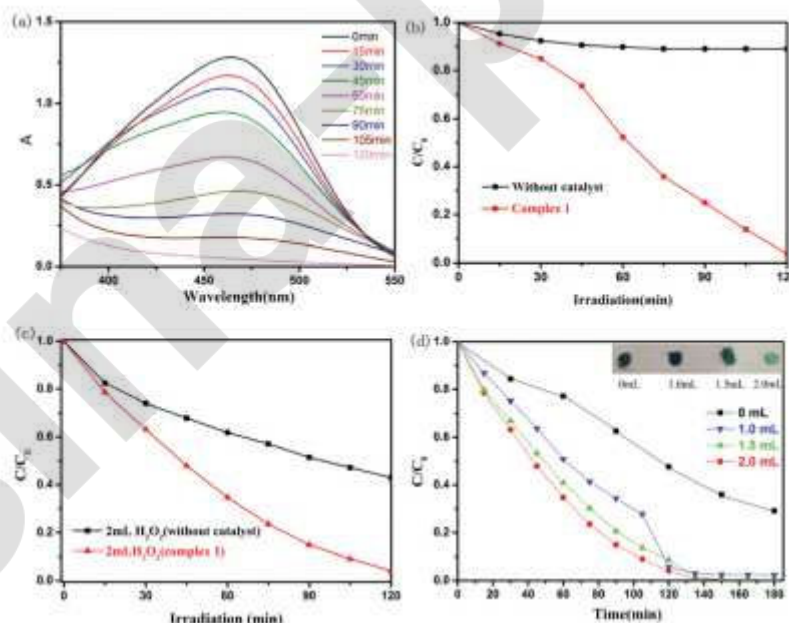
کمپلکس 1 و 2 ویژگی های طیف سنجی IR مشابه را نشان داده و باند های جذبی به مناطق زیر تقسیم می شوند 1- باند قوی و گسترده حول 3400 سانتی متر برای 1 که با ارتعاش O-H مولکول های آب با پیوند هیدروژنی متناظر است 2- 3000 تا 2800 سانتی متر و 1080-1620 سانتی متر به انواع مختلف ارتعاش لیگاند های الی نسبت داده می شود 3- 850-1000 سانتی متر به کشیدگی MO-O نسبت داده می شود. 4- 500-750 به پل $Mo-O-Mo$ نسبت داده می شود. اندازه گیری طیف های انکسار 1 و 2 در دمای اتاق یک شکاف نوری 2.9 اکی والان را نشان داد که این موضوع بیانگر آن است که هر دو کمپلکس مواد نیمه هادی هستند. برای مطالعه پایداری حرارتی کمپلکس های 1 و 2، اندازه گیری های TGA تحت جریان نیتروژن انجام شدند. برای کمپلکس 1، دو مرحله مجزا از کاهش وزن مشاهده شد. ب اولین مورد در دمای 30 تا 110 درجه متناظر با آزاد سازی مولکول های آب بود و دومین مورد با پلتفرم طولانی تا 320 درجه همراه بود که پس از آن چارچوب هیبریدی شروع به تجزیه می کند.

با حرارت دهی، کمپلکس 2 هیچ کاهش یا افت وزن مشهودی را قبل از تجزیه چارچوب نشان نمی دهد. همان طور که می توان در شکل S5 دید، الگوهای XPRD اندازه گیری شده 1 و 2 همخوانی خوبی با الگوهای شبیه سازی شده از داده های اشعه ایکس تک بلورین دارند که موید خلوص هر دو کمپلکس است.

خواص فتوکاتالیزوری 1

بدیهی است که مواد هیبریدی مبتنی بر POM فتوکاتالیزور های کارآمد در تجزیه رنگ های آلی است. به دلیل ویژگی های ساختاری و شکاف نوری باریک، کمپلکس 1 به عنوان کاندید فتوکاتالیزوری برای بررسی تجزیه نوری متیل نارنچی و ابی استفاده شد که یک منبع الودگی ای است که تجزیه آن بسیار سخت می باشد. پس از توزیع و انتشار جامدات بلورین 1 در محلول MO و افزایش مقدار پروکسید هیدروژن، ترکیب واکنش هم زده شد و با W XE 300 به عنوان منبع نور مرئی اشعه دهی شد. تجزیه MO با پیک جذب MO در 464 نانومتر پایش شد.

همان طور که در شکل 4 الف نشان داده شده است، پیک های جذب محلول MO به طور مشهودی با افزایش زمان واکنش کاهش یافت. محاسبات نشان داد که تبدیل MO به 96.19 در طی دو ساعت حاصل شد. در مقام مقایسه، پیک های جذب MO در نبود 1، تغییرات مشهودی را نشان نداد و تجزیه MO کم تر از 10 درصد است. به علاوه، به علاوه، آزمایشات فتوکاتالیستی با جامد های بازیافت شده از محلول واکنش انجام شده و نتایج مشابه بدست آمد و این نشان می دهد که فعالیت کاتالیزور بازیابی شده پس از سه دوره کاهش نمی یابد. این هم چنین نشان می دهد که کمپلکس 1 یک فتوکاتالیزور ناهمگن خوب در تجزیه رنگ الی MO است. همان طور که در شکل 4 پ نشان داده شده است پس از 2 ساعت اشعه دهی مرئی، C/C_0 کاهش یافته و به صفر در حضور کمپلکس 1 نزدیک شد. و این نشان می دهد که کمپلکس 1 درجه ای از نقش کاتالیزوری را در تجزیه نور ی mb نشان می دهد.

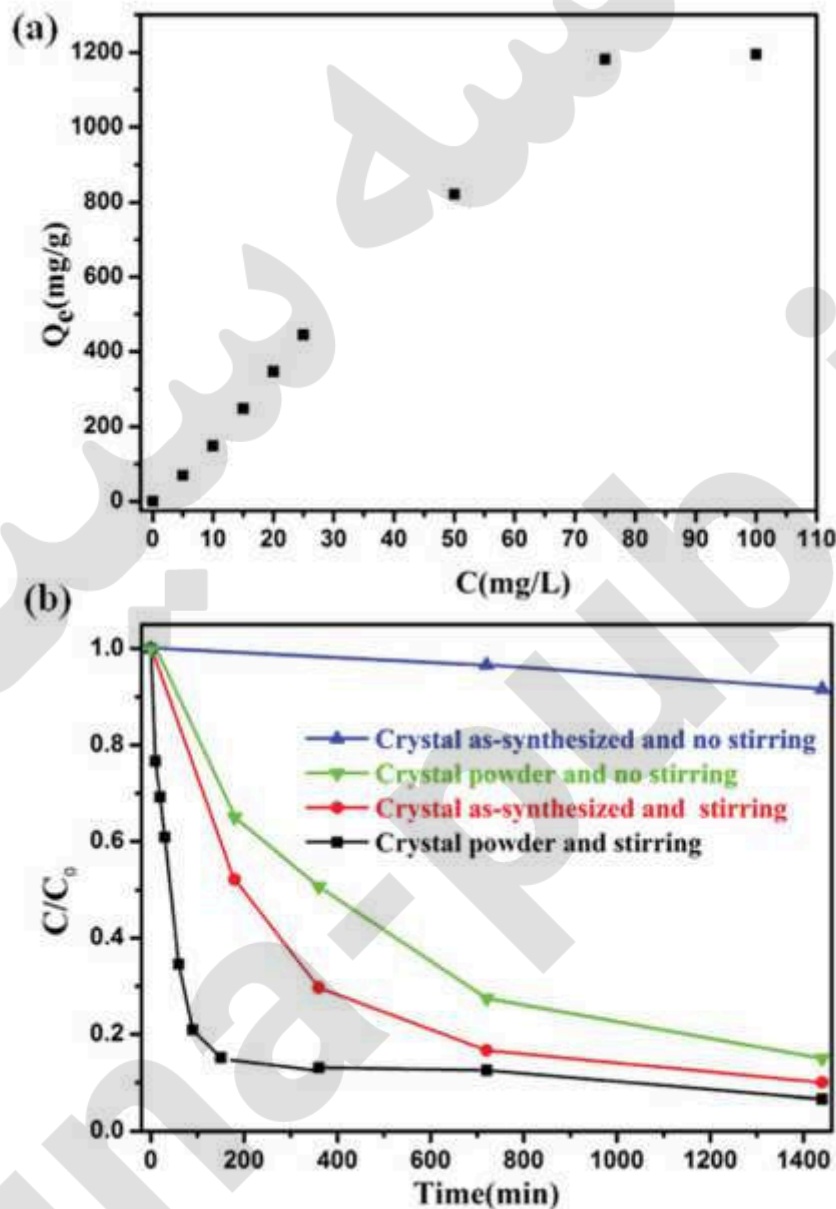


شکل 4: طیف های جذب فرابنفش محلول MO در طی واکنش تجزیه در حضور 1 تحت اشعه فرابنفش ب: تغییرات در پلات CIC_0 محلول MO در برابر زمان واکنش بدون یک کاتالیزور و در حضور 1 پ: تغییرات در نمودار های CIC_0 از محلول MB در برابر زمان واکنش بدون کاتالیزور و در حضور 1 ت: تغییرات در نمودار های CIC_0 از محلول MB در برابر زمان واکنش در حضور مقادیر متفاوت پروکسید و مقدار یکسان 1 تحت اشعه فرابنفش

جذب انتخابی مولکول رنگ بر روی 1

در دهه های اخیر، توجه زیادی به کاربرد POM و ترکیبات مربوطه در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ های الی معطوف شده است. با این حال برخی از کمپلکس ها تجزیه پذیری ضعیفی را به دلیل محدودیت ساختاری نشان می دهد. از دیدگاه بازیافت، کشف توانایی تفکیک رنگ های الی با استفاده از ترکیبات POM جذاب تر است. در طی عملکرد آزمایشات تجزیه نوری MB، مشاهده شده است که وقتی محلول MB و نمونه 1 تعریف شد، رنگ جامد پودر نهایی بازیافت شده با فیلتراسیون از ابی تیره تا سبز متغیر بود. وقتی که مقدار پروکسید در 2 میلی لیتر، کنترل شد و CIC_n به صفر پس از 3 ساعت کاهش یافت و رنگ جامد به صورت سبز بود. با این حال اگر مقدار پروکسید کم تر از 1 میلی لیتر است و رنگ جامد سبز ابی می باشد. تحلیل انکسار اشعه ایکس تک بلور نشان داد که کمپلکس 2 در گروه تریلینیک اسپیس متبلور می شود و ساختار آن متشکل از یک شبکه اکسید بی متالیک دو بعدی $[Cu(3-bpo) (Mo_6O_{20})_{1/2}]_n$ با لگاند های 3 bpo در هر طرف لایه است. همان طور که در شکل 3 الف نشان داده شده است، سه اتم مستقل mo در واحد غیر متقارن 2 وجود دارد که در آن هر دو Mo2 و Mo3 با پنج اکسیژن در یک شکل هندسی هرمی مربع کوردینات شده و دارای دو پیوند MO-O (1.679(4)-1.747(4) Å)، دو پیوند MO-MO (2.114(3)-2.171(4) Å) می باشد. Mo2, Mo3 و مکان های متقارن مرکزی دارای یال مشترک بوده و تشکیل یک خوشه مرکزی $\{Mo_4O_{13}\}$ می دهند که مشابه با مورد مشاهده شده در ایزپلی مولیبدات پیریدیموم یک بعدی است. دو MoO_4 تراهدرا از طریق نقاط انتهایی قطب $\{Mo_4O_{13}\}$ وجود داشت که یک هگزامولیبدات $[Mo_6O_{20}]^{4-}$ متفاوت از هگزامولیبدات می باشد. همان طور که در شکل 3 ب نشان داده شده است هر هگزامولیبدات $[Mo_6O_{20}]^{4-}$ ، هشت اکسیژن را ارایه می کند که با شش یون مس پیوند برقرار می

کند. هر یون مس با سه انیون پیوند برقرار می کند. اتصال یون های مس و انیون های هکزامولیبدات از طریق اکسیژن ایجاد یک لایه غیر ارگانیک می کند. نکته جالب این که همه یون های مس در لایه دارای چند لایه هستند و یون های همسایه دو نوع تفکیک $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ را نشان می دهند. تفکیک $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ با دو تتراهدروالی MoO_4 پیوند برقرار می کند در حالی که نوع بلند تر (7.973 \AA) با دو نیم قطب $\{\text{Mo}_4\text{O}_{13}\}$ و دو لیگاند 3-BPO پیوند برقرار می کند.



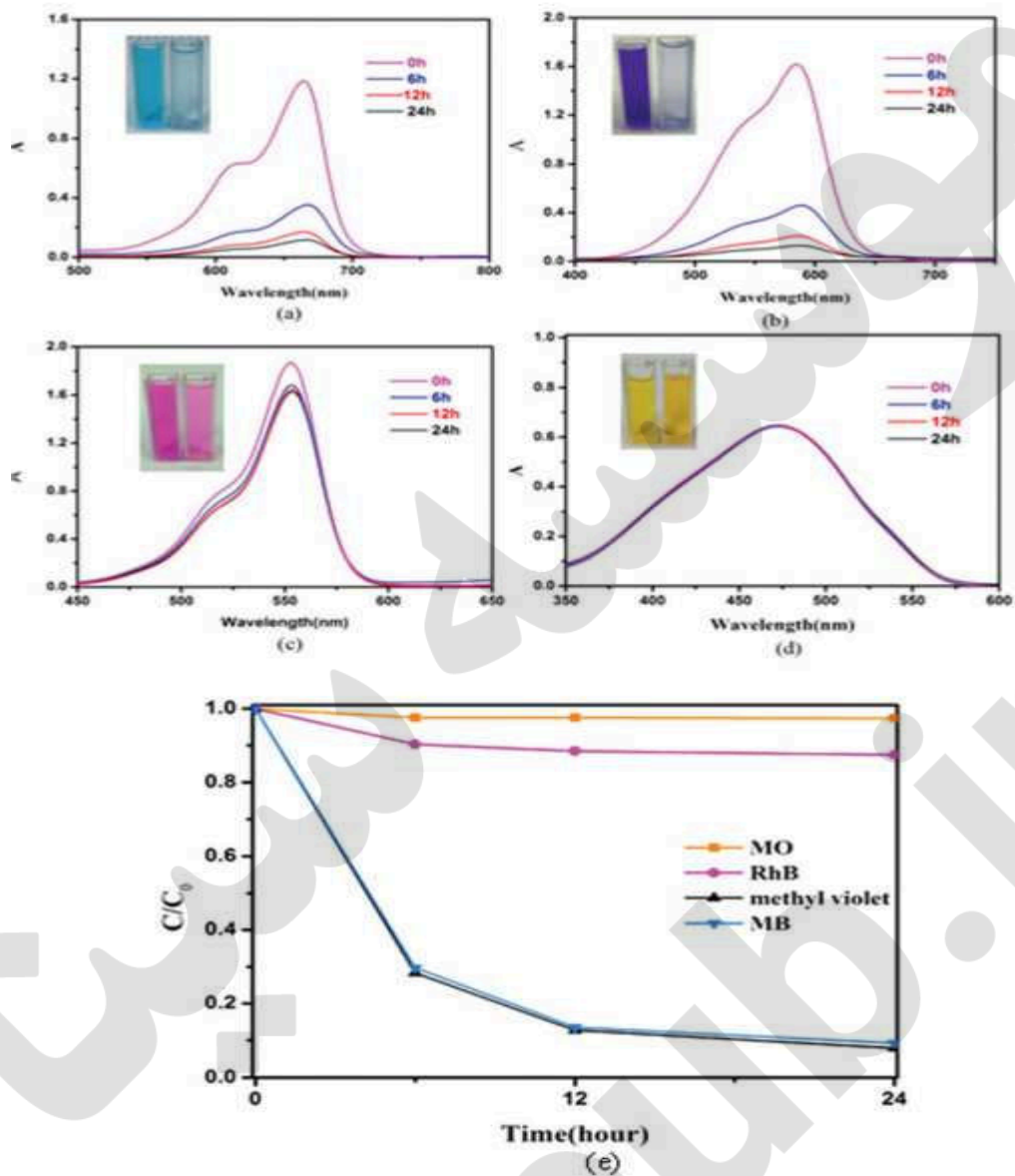
شکل 5: الف: ایزوترم جذب MB بر روی کمپلکس 1 در K298. ب: مقایسه نرخ جذب و جذب با استفاده از

مسیر های مختلف

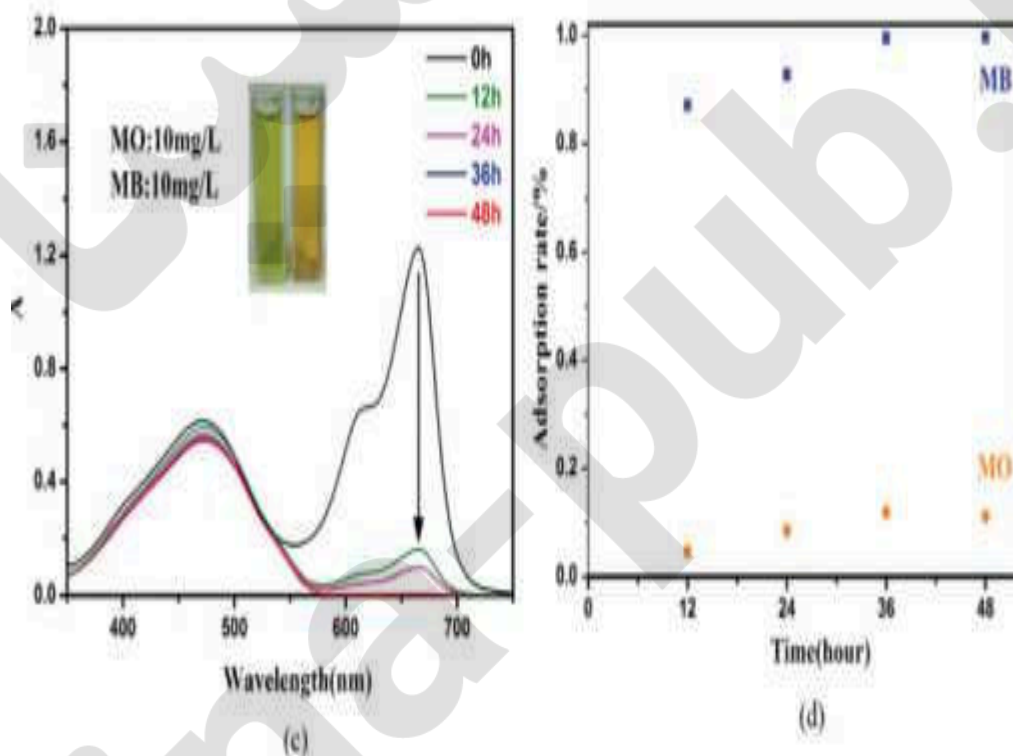
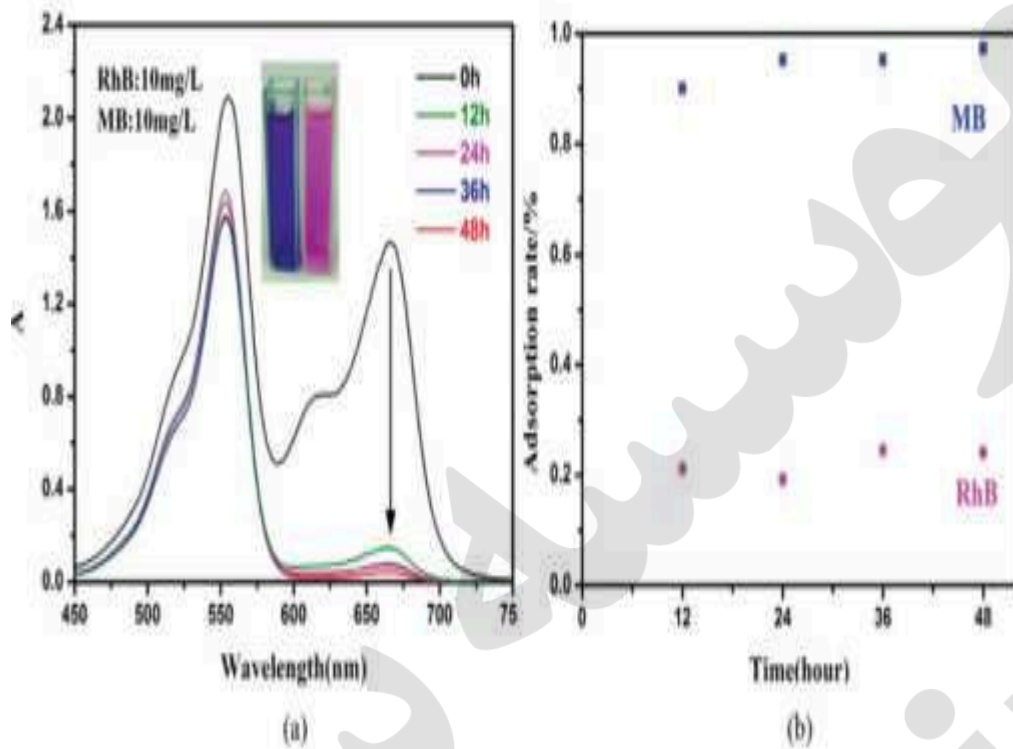
علاوه بر ظرفیت جذب، ما به مطالعه عوامل موثر بر سرعت جذب MB بر روی 1 از طریق شیوه های آزمایش زیر می پردازیم. الف: بلور های سنتز شده در محلول MB بدون اختلال ب: بلور ها به پودر تبدیل شده و در محلول MB بدون اختلال قرار داده شد پ: بلور ها در محلول MB سنتز شده است. ت: بلور ها به پودر تبدیل شده و در محلول MB توزیع می شود.

پس از 24 ساعت در مسیر ت، این به تعادل واجذب رسیده و 93.4 درصد MB از محلول جذب شده و بالاتر از مقادیر برای مسیر های B و C است. نتایج فوق نشان می دهد که هر دو اندازه ذرات جاذب و این که آیا محلول MB، تاثیر زیادی بر روی نرخ جذب و MB دارد یا خیر. $A < B < C < D$

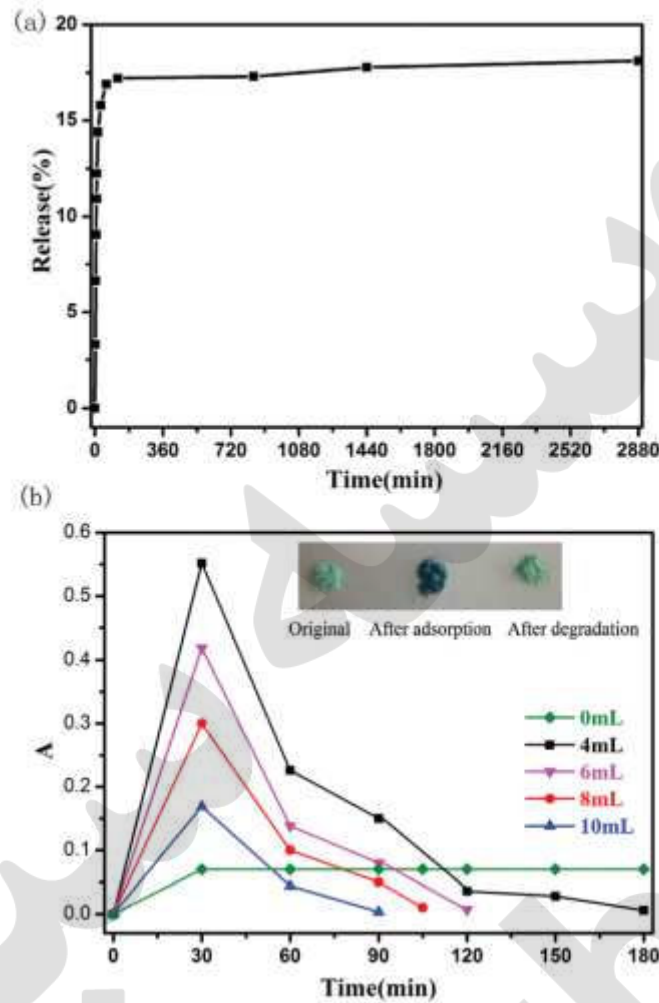
انتخاب پذیری جذب کمپلکس 1 با پودر تبلور 1 در محلول آبی به یک محلول یا رودمین ب و تعیینی غلظت محلول رنگ در بازه های مختلف در بازه های با طیف های واجذب اشعه فرابنفش انجام می شود. این مولکول های رنگ دارای اندازه و بار های متفاوتی می باشند: MB و mv با اندازه مولکل مشابه، MO با بار منفی و کاتیونی RHB با حجم مولکول بزرگ در نظر گرفته شد.



شکل 6: فعالیت واجذب کمپلکس 1 در محلول های رنگی مختلف



شکل 7: الف: ظرفیت جذب انتخابی 1 به سمت محلول ترکیبی RhB و MB ب: درصد حذف RhB و MB در محلول ترکیبی پ: ظرفیت جذب انتخابی 1 به سمت MO و MB محلول ترکیبی ت: درصد حذف MO و MB در محلول ترکیبی.



شکل 8: الف: آزاد سازی مولکول MB در اب خالص در دمای اتاق ب: آزاد سازی و تجزیه نوری مولکول های

جذب شده MB در حضور پروکسید هیدروژن

خواص مغناطیسی 1-2

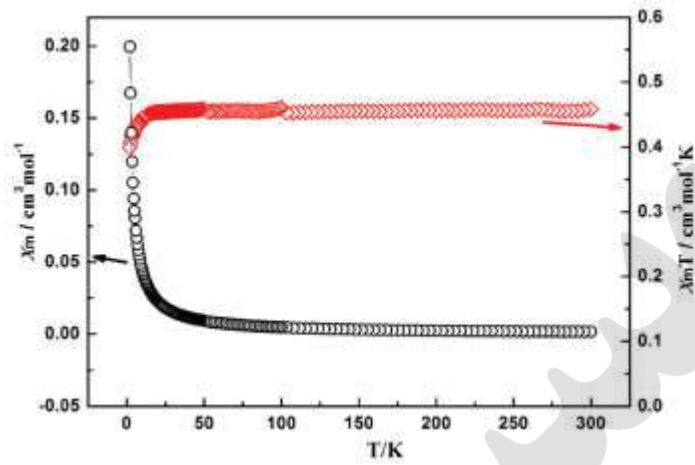
پذیرفتاری مغناطیسی 1 تحت میدان اعمال شده 5 kOe در دامنه دمایی از 300 تا 2K اندازه گیری شد. همان طور که در شکل 9 دیده می شود، پذیرفتاری به طور پیوسته با کاهش دما افزایش می یابد و مقدار $\chi_m T$ در دمای اتاق $0.457 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ می باشد که اندکی بیش از مقدار مورد انتظار $0.375 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ برای $\text{Cu(II)} (S = 1/2, g = 2)$ است. به علاوه، یک رفتار کوری-ویس نیز مشاهده می شود که ثابت کوری را برابر با $C = 0.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ و ثابت ویس را -0.22 K داده و پدیده پارامغناطیسی مشهودی را نشان می

دهد.

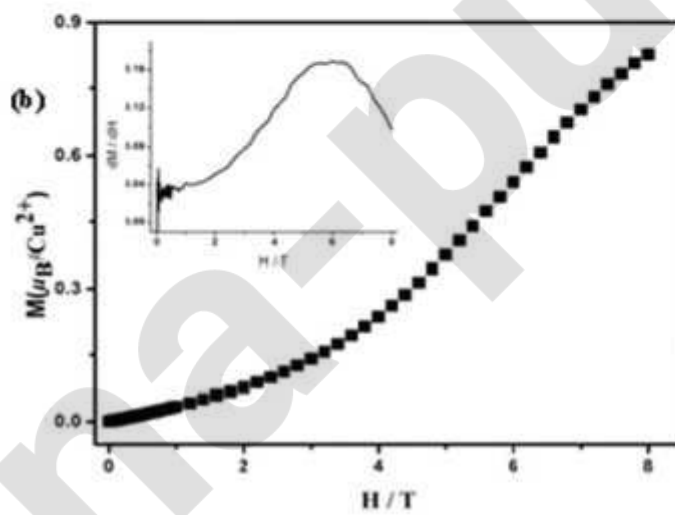
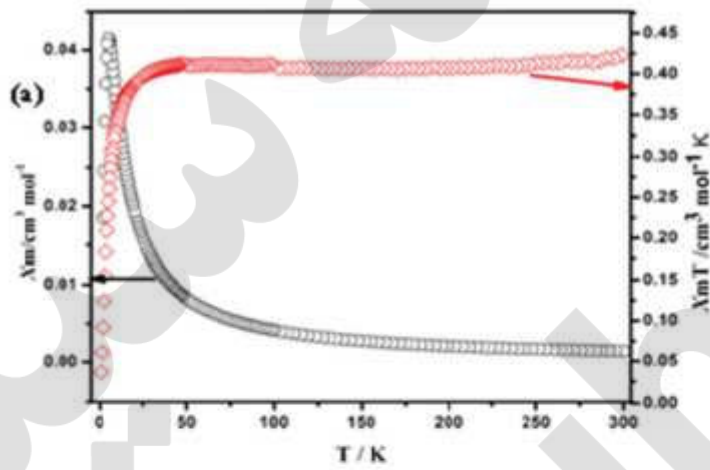
پذیرفتاری مغناطیسی 2 تحت میدان اعمال شده 1 kOe در دمای متغیر از 300 تا 2 K اندازه گیری شد. همان طور که در شکل 10 الف نشان داده شده است، پذیرفتاری با کاهش دما افزایش می یابد و یک پیک در حدود 5 K مشاهده می گردد. این ویژگی های انتی فرومغناطیسی را به خوبی نشان می دهد. مقدار $\chi_m T$ در دمای اتاق $0.422 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ است که اندکی بزرگ تر از مقدار مورد انتظار $0.375 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ برای یک $\text{Cu(II)} (S = 1/2, g = 2)$ بوده و یک مقدار ثابت را نشان می دهد که به $0.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ کاهش می یابد.

این رفتار وجود فعل و انفعال انتی فرومغناطیسی بین مراکز Cu^{II} را نشان می دهد

به علاوه، رفتار کوری ویس در دامنه دمایی 12 تا 300 کلوین مشاهده شده است که ثابت کوری برابر با $C = 0.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ و ثابت ویس برابر با $\theta = -1.38 \text{ K}$ را بدست می دهد. ثابت ویس منفی نیز نشان می دهد که فعل و انفعال غالب بین یون های مس، واکنش های انتی فرومغناطیسی هستند. همان طور که در شکل 10 ب نشان داده شده است مغناطیسیم تابعی از میدان اعمال شده در 2K است که افزایش خطی مغناطیسی شدن را در دامنه 0-2.5 T نشان می دهد و از این روی حالت زمینه ای AF مشخص را نشان می دهد. افزایش ناگهانی در میدان 4T نشان دهنده ظاهر انتقال چرخش فلاپ است. میدان انتقال چرخش فلاپ حدود 5.8 T می باشد که با منحنی dM/dH تعیین می شود. ارزش مغناطیسی شدن در $0.83N\beta$ تا $8T$ نزدیک به مقدار اشباع $1.0N\beta$ برای یک یون مس با $S = 1/2$ است که نشان می دهد اسپین وارد حالت فرومغناطیس می شود. ویژگی های پسماند به صورت رژیم های میدان کاهشی یا افزایشی مشاهده نشده است. پذیرفتاری مغناطیسی 2 تحت میدان های مغناطیسی مختلف در دامنه دمایی 2-30 K اندازه گیری شده است. همان طور که در شکل 11 می بینید، مقدار پیک به تدریج با افزایش میدان مغناطیسی ناپدید می شود و این هم خوانی خوبی با داده های مغناطیسی دارد و موید این است که انتقال مغناطیسی از AF تا F به صورت اسپین فلاپ است.



شکل 9: وابستگی دمایی χ_m و $\chi_m T$ در 1



شکل 10: الف: وابستگی دمایی χ_m و $\chi_m T$ در 2 ب: وابستگی میدانی مغناطیسم در K2

نتیجه گیری

به طور خلاصه، ما دو مواد هیبریدی الی- غیر الی مبتنی بر POM دو بعدی را تحت شرایط هیدروترمال سنتز کردیم. زنجیره های $\{Mo_4O_{13}\}_n$ در 1 و انیون های ایزوپلی اکسالامات در 2 با یون های مس اکتاهدرال به دو لایه هیبریدی دو بعدی پیوند می خورد. نکته جالب این که لیگاند های bpo-3 در هر دو 1 و 2 در دو طرف لایه قرار داشته و با یون های مس در لایه از طریق دهنده n پیردیل پیوند برقرار می کند و در عین حال این لایه ها به چارچوب ابر مولکولی سه بعدی از طریق پیوند های ضعیف $MO \cdots N_{oxadiazole}$ متصل می شوند. یک نکته مهم دیگر برای 1 این است که خوشه های آب در کانال های یک بعدی احاطه شده با واحد های ایزوپلی تترامولیبدات پر می شوند. به علاوه، جذب رنگ و ویژگی های فتوکاتالیسی 1 و خواص مغناطیسی 2 بررسی شد. نتایج نشان داد که کمپلکس 1 نه تنها یک فتوکاتالیزور ناهمگن خوب در تجزیه رنگ های الی MO-MB میباشد، بلکه دارای ظرفیت جذب بالای MB و توانایی بالا برای جذب MB از ترکیب دو دویی است. همه مولکول های MB بر روی 1 کاملاً آزاد شده و در حضور پروکسید کافی تجزیه نوری می شوند. وابستگی دمایی پذیرفتاری مغناطیسی نشان داد که کمپلکس 2 یک ترتیب انتی فرومغناطیسی را در حدود 5K نشان می دهد و یک انتقال اسپین فلاپ در T 5.8 در 2K مشاهده شد و رفتار متا مغناطیسی را از فاز انتی فرومغناطیسی تا فرومغناطیسی نشان داد.