

**Keggin-típusú polioxometallátok oldat- és
szilárdfázisú multinukleáris NMR
spektroszkópiai vizsgálata**

szakdolgozat

Héder János Levente

Témavezető:

Dr. Rohonczy János

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémia Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék



Budapest, 2011.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Az NMR spektroszkópia alapjai.....	4
2.1.1. A ^{29}Si NMR spektroszkópia lehetőségei oldatfázisban.....	7
2.2. Szilikát-oldatok jellemzése.....	8
2.3. Polioxometallátok.....	10
2.3.1. Az építőkövekről.....	10
2.3.2. Heteropolimetallátok.....	13
2.3.3. Keggin-csoport.....	14
2.3.3.1. Izomerizáció és klatrát-szerkezet.....	15
2.3.3.2. Redox-aktivitás.....	19
2.3.3.3. NMR spektroszkópiás vizsgálati lehetőségek.....	21
3. A kísérleti munka.....	23
3.1. Használt vegyszerek és eszközök.....	23
3.2. Szintézisek.....	26
3.2.1. $\beta\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	26
3.2.2. $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	26
3.2.3. $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	26
3.2.4. $\beta\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	27
3.2.5. $\alpha\text{-Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	28
3.2.6. $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	28
3.2.7. $\alpha\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28
3.2.8. $\beta\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{36} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	29
3.2.9. $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	30
3.2.10. $\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	30
3.2.11. $\beta\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	30
3.3. Mérési eredmények és diszkussziójuk.....	31
3.3.1. Az <i>in situ</i> NMR spektroszkópia.....	31
3.3.2. A spektrumok kalibrációja.....	32
3.3.3. Vízüveg oldat ^{29}Si NMR spektroszkópiás jellemzése.....	32
3.3.4. Az $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ és az $\alpha\text{-Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$	35
3.3.5. Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ és a $\beta\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	37
3.3.5. Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ és a $\beta\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	41
3.3.7. Az $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ izomerjeinek vizsgálata.....	44
3.3.8. Az $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ vizsgálata.....	47
3.3.9. Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ vizsgálata.....	49
4. Összefoglalás.....	53
5. Köszönetnyilvánítás.....	55
6. Irodalomjegyzék.....	56

1. Bevezetés

A polioxometallátok olyan poliatomos ionok, amelyekben több átmeneti fém oxoanionja kapcsolódik össze oxigén hidakon keresztül kompakt, háromdimenziós szerkezeteket létrehozva. A polioxometallátok kémiája igen szerteágazó: egy-egy vegyület valamely kiemelkedő tulajdonsága egyben behatárolhatja annak felhasználhatóságát, mint például a speciesz mérete, szerkezete, aciditása, töltése, reducibilitása, oxidációs állapota stb. [1]. Felhasználásuk annyira sokrétű, hogy csak néhány fontosabb területet említhetek meg ezen dolgozat keretei között.

Nagy általánosságban a polioxometallátok olyan modellrendszereknek tekinthetők, amelyek a fénoxid típusú katalizátorok felületi morfológiájával mutatnak nagy hasonlóságot. Széleskörűen alkalmazzák őket különböző szerves szintézisekben, mint oxidáló ágenseket katalitikus mennyiségben szilárd [2] és oldatfázisban [3] egyaránt. Oxidáló tulajdonságaikat egyedülálló szerkezetük biztosítja: szerkezeti degradáció nélkül képesek redukálódni. Keggin-típusú $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ polioxometallátok vízben oldható alkáli- és alkáliföldfém-sóit heterogén katalitikus reakciókban alkalmazzák [3]. Az irodalomban található példát etanol konverziójára [4] és metanol oxidációjára [5] szilikagél felületén immobilizált $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ anionnal. Acetaldehid hidrogén-peroxiddal való oxidációja során is sikeresen alkalmaztak Keggin-típusú polioxovolframátokat oldatfázisban [6]. A polioxomolibdátok Mukaiyama- és Mannich-reakciókat is katalizálhatnak heterogén közegben [7]. A propán szelektív maleinsavanhidriddé történő oxidációja is történhet ezzel a módszerrel [8].

Megemlíthetjük az analitikai kémiai alkalmazásukat is. Heteropolioxometallátokat alkalmaznak a szilícium és az öszzfoszfát meghatározására spektrofotometriásan [9]. A molibdén(VI) és volfrám(VI) mennyiségi elemzése is történhet MALDI-TOF tömegspektrometriával [10]. Aszkorbinsav meghatározására is találunk példát [11].

Kiváló áttekintő közlemény jelent meg a legkülönbözőbb *d*-mezőbeli fématomokat tartalmazó polimetallátok és azok származékainak előállításáról, valamint katalitikus aktivitásukról [12]. Polioxometallátokat használnak különböző hibrid, szupramolekuláris komplexek építő egységeiként. Ugyanis számos izo- és heteropolioxometallát különböző háromdimenziós szerkezetekbe rendeződik szerves amino-csoportot tartalmazó foszfónium-kationok mellett [13].

Alkalmasak nitrogén-oxidok szorpciójára [14], üvegelektrodok funkcionalizására [15] illetve különböző pigmentek előállítására is [1]. Meglepő módon a biokémiában is felfigyeltek különleges oxidáló tulajdonságaikra, ugyanis a polioxomolibdátok katalizálják az ATP hidrolízisét [16].

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az NMR spektroszkópia alapjai

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) olyan magspektroszkópai szerkezetkutató módszer, amely roncsolás nélkül ad információt a vizsgálandó vegyület atomi környezet szintű szerkezetéről. NMR spektroszkópiával azok az atommagok vizsgálhatók, amelyek teljes impulzusmomentuma nullától eltérő értékű. Az atommagok teljes impulzusmomentuma a nukleonok pálya- és spinmomentumaiból adódik össze, ennek eredményeképp azon atommagok rendelkeznek nullától eltérő impulzusmomentummal, amelyekben vagy a protonok vagy a neutronok vagy mindkettőjük száma páratlan. Erős mágneses térben a magok impulzusmomentum-vektorai által reprezentált degenerált energiájú állapotok felhasadnak. Ezt a jelenséget nevezzük Zeeman-felhasadásnak. A felhasadás egy tetszőleges I impulzusmomentummal bíró atommag esetén $2I + 1$ energiaszintet eredményez, amelyek ekvidisztánsan helyezkednek el. A felhasadás mértéke feles spinű atommagok esetén:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0$$

ahol B_0 a polarizáló mágneses tér nagysága, \hbar a Planck-féle állandó és γ a giromágneses faktor (adott magfajtára jellemző anyagi állandó).

Az impulzusmomentum vektoriális mennyiség, melynek hossza és iránya van: Az impulzusmomentum vektor hosszát a következő egyenlet definiálja:

$$|I| = \hbar \sqrt{I(I + 1)}$$

A Heisenberg-féle bizonytalansági reláció értelmében a vizsgálati atommag impulzusmomentum vektorának hosszát és irányát nem tudjuk egyidejűleg meghatározni. A B_0 iránya által meghatározott z-irányhoz képest csak úgy helyezkedhetnek el, hogy az ebbe az irányba eső vetületük:

$$I_z = m \hbar$$

ahol $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$.

Ez annak felel meg, hogy az I és I_z kvantummechanikai impulzusmomentum-operátorok sajátértéke $\hbar \sqrt{I(I + 1)}$ és $m \hbar$. Az I operátor komponensei azonban nem kommutálnak egymással: a B_0 iránya által kitüntetett z-irányú komponens sajátállapotai nem sajátállapotai az I_x és I_y komponenseknek. A z-irány ismeretében az x- és y-térkomponensek

meghatározhatatlanok. Úgy képzelhető el, hogy egy I_z magasságú forgási kúpok felszínén véletlenszerűen helyezkednek el az impulzusmomentum vektorok.

Az impulzusmomentummal rendelkező anyagi részecskék mágneses momentummal is bírnak; a mágneses momentum vektor parallel az impulzusmomentum vektorral, hossza a következő egyenlettel definiálható:

$$|\mu| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

Mágneses térbe helyezve az atommag mágneses momentumvektora a B_o polarizáló tér tengelye körül meghatározott frekvenciával precesszál.

A mágneses momentumú részecskére a precesszió során a B_o tér \vec{L} forgatónyomatékkal hat, amely egyenlő az impulzusmomentum precesszió közbeni megváltozásával:

$$\vec{L} = \frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}_o; (\vec{\mu} = \gamma \vec{I})$$

A mozgás szögsebességét (ω_o) kifejezve a felső differenciál-egyenletből kapjuk, hogy (Larmor-egyenlet):

$$\omega_o = \frac{d\vec{I}}{dt} * \frac{1}{\vec{I}} = \gamma B_o$$

A precesszió frekvenciája (ν_o) pedig az alábbi egyenlettel definiálható (Larmor-frekvencia):

$$\nu_o = \gamma B_o$$

A Larmor-frekvencia független a polarizáló tér és a mágneses momentum kölcsönös helyzetétől. Értéke ugyanazon polarizáló térben jellemző az egyes atommagfajtákra.

Az NMR spektroszkópiás kísérlet során nem csupán egyetlen atommagról kapunk fizikai információt, hanem a vizsgálati oldatban lévő összes azonos magfajtaról. A vizsgálati oldat a B_o polarizáló térbe helyezve makroszkopikus mágnesezettséget mutat, ami a következő egyenlettel definiálható:

$$\sum_i \mu_i = \vec{M}$$

A makroszkopikus mágnesezettségi vektor időbeli változását a laboratóriumi koordináta-rendszerben a Bloch-egyenletek írják le.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_o + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_o) - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x B_1 \sin\omega t + M_y B_1 \cos\omega t) - \frac{M_y - M_e}{T_1}$$

Alapállapotban azok a mikroállapotok kedvezőbbek energetikailag, amelyekben az I_z komponens párhuzamos a B_0 vektorral a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően. A nívók közötti energiakülönbség azonban olyan kicsiny, hogy a hőmozgás energiája is elegendő a váltáshoz. Azonban az a kvalitatív kép fogalmazható meg, hogy több a kisebb energiájú mikroállapotok száma (ez a rezonanciaabszorpció szükséges feltétele). A gerjesztés során a rádiósugárzás egy részét elnyeli a minta, és a mélyebb energiájú α spinek átbillenek a magasabb energiájú β állapotba, azaz megtörténik a rádiófoton rezonanciaabszorpciója. A gerjesztés utáni, az aktuális hőmérsékleti egyensúlynak megfelelően kialakuló benépesültség-különbség kialakulását a T_1 , spin-rács relaxációs idővel jellemezhetjük.

A vektormodellel élve úgy lehet elképzelni, hogy a rádiófrekvenciás gerjesztő impulzus hatására a makroszkopikus mágnesezettségi vektornak az x-y síkban is lesz komponense: a forgási kúp felszínén koherensen összesöprődnek a mikroállapotokat reprezentáló vektorok. Az x-y síkban mérhető mágnesezettség a transzverzális mágnesezettség. A koherens összesöprés után a spinek folytatják precessziós mozgásukat. Az x-y síkban elhelyezett vevőtekercsben e gyenge változó mágneses tér elektromos áramot indukál, melyet fölerősítve, digitalizálva kapjuk az exponenciálisan lecsengő, időfüggő feszültségjelet (FID: Free Induction Decay). Azt az időtartamot, mely alatt a transzverzális mágnesezettség e-ed részére csökken transzverzális relaxációs időnek nevezzük és T_2 -vel jelöljük (spin-spin relaxációs idő). Az időfüggő FID Fourier-transzformálásával kapjuk a frekvencia-spektrumot.

Az NMR spektroszkópia kémiai alkalmazhatósága abban rejlik, hogy a mag körüli elektronfelhő leárnyékolja a polarizáló teret, így különböző kémiai környezetű atommagok más és más „ B_0 ” teret éreznek. A felhasadás mértékét jellemző egyenlet ekkor a következő módon írható fel:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 (1 - \sigma)$$

ahol σ kémiai árnyékolási tenzor. A σ oldatfázisban izotróp a szabad molekuláris mozgások miatt. A kémiai eltolódás definícióját a következő egyenlet reprezentálja:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{Larmor}} = \sigma_{ref} - \sigma$$

ahol ν a vizsgált mag, ν_{ref} a referencia, ν_{Larmor} az adott magfajta rezonanciafrekvenciája [17,18].

2.2.1 ²⁹Si NMR spektroszkópia lehetőségei oldatfázisban.

A szilícium sok tekintetben a legfontosabb elemek közé tartozik a kémiában. A természetben előforduló izotópok a következők: ²⁸Si (92.21%), ²⁹Si (4.70%) és ³⁰Si (3.09%). A felsorolt izotópok közül csak a ²⁹Si rendelkezik magspinnel ($I = 1/2$) és így mágneses momentummal. Az 1. táblázatban tekinthetők meg a ²⁹Si NMR paraméterei a ¹³C mag megfelelő adataival összevetve. A ²⁹Si NMR spektroszkópia egyik első alkalmazási területe a sziloxán polimerek és építőegységeik vizsgálata volt. Kiterjedten használják szerves szilikonvegyületek szerkezetének felderítésében is [19]. Az anyagtudomány területén egyre nő a szilárd fázisban elvégzett ²⁹Si mérések száma is, főként a különböző szilíciumtartalmú üvegek [20] és a zeolitok vizsgálatának területén [21].

	[%]	[I]	[μ^d]	[S]		[R _{rel} (¹³ C)]
				[S _{rel}]	[S _{abs}]	
¹³ C	1.108	1/2	0.7022	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	1
²⁹ Si	4.700	1/2	-0.5548	$7.84 \cdot 10^{-3}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$	2.1

1. táblázat: A ²⁹Si NMR spektroszkópiás paraméterei, ahol % a relatív gyakoriság, I magspin, μ^d mágneses momentum, S_{rel} relatív érzékenység, S_{abs} abszolút érzékenység, R_{rel} relatív receptivitás [22]

A ²⁹Si természetes előfordulási rátája nagyobb, a mágneses momentum abszolút értéke kisebb a ¹³C-nál. A ¹³C-nál kisebb giromágneses faktor kisebb Larmor-frekvenciát eredményez ugyanolyan erősségű B_0 polarizáló tér mellett. A giromágneses faktor negatív előjele pedig a ²⁹Si magoknak a szénétől eltérő viselkedését (pl. negatív NOE) eredményezi bizonyos NMR kísérletekben.

A ²⁹Si NMR spektrumok referálása szerves oldószerben többnyire a TMS ²⁹Si jeléhez viszonyítva történik, aminek alacsony a forráspontja, rövid relaxációs idővel bír és kémiailag inert. Ezenkívül más szilíciumtartalmú vegyületek is szolgálhatnak külső vagy belső referensként (TMOS, TEOS stb.), de alkalmazási területük korlátozott azok nagyobb kémiai reaktivitása miatt. Vizes oldatokban általában a DSS (4,4-dimetil-4-szilapentán-1-szulfonsav nátrium sója) rezonanciajelére kalibrálunk vízben való jó oldhatósága miatt.

A ²⁹Si mag NMR spektroszkópiás vizsgálata során két fő nehézségbe ütközhetünk. Egyrészt a 29-es izotóp alacsony relatív gyakorisága miatt kis érzékenységgel rendelkezik a mérési módszer, ami korlátozhatja a vizsgálható vegyületek koncentrációtartományát. A másik probléma abból adódhat, hogy a kereskedelemben kapható mintatartók nagy része üvegből, vagy valamilyen szilíciumtartalmú kerámiából készül. A mintatartó Si atomjainak

jelei nagyjából -80 ppm-től -110 ppm-ig terjedő széles háttérjelet eredményeznek, ami megnehezíti a spektrumok értelmezését. Megoldás lehet e problémák kiküszöbölésére a minták ^{29}Si -ban való dúsítása, ami igen költséges metodika.

Ha a vizsgálandó vegyületben a megfigyelt szilícium atom skaláris csatolásban van valamely nagy relatív gyakorisággal rendelkező, NMR-aktív maggal (^1H , ^{19}F), polarizációtranszfert alkalmazó multipulzus programokkal (INEPT, DEPT) növelhető a rezonanciajel intenzitása. Kis félértékszélességű jelek esetében a spektrum detektálható pontjai számának növelése lehet célravezető. Széles jelek esetében a mintatartó ^{29}Si NMR spektrumát azonos körülmények között megmérve kivonható a feldolgozandó spektrumból.

Az adatgyűjtési idő alatt alkalmazott szélessávú protonlecsatolás is téves eredményhez juttathatja a ^{29}Si NMR spektrumot kiértékelő személyt szerves szilícium-vegyületek vizsgálata során. A Nukleáris Overhauser Effektus (NOE) miatt előfordulhat az, hogy nem detektálunk rezonanciajelet, ha a ($^{29}\text{Si}, ^1\text{H}$) dipól-dipól T_1^{DD} relaxációs idő megközelíti a megfigyelt szilícium mag longitudinális relaxációs idejét. Ez relaxációgyorsító adalékanyagokkal, kapuzott inverz lecsatolással vagy populációtranszferen alapuló pulzusprogramok alkalmazásával küszöbölhető ki. Szervetlen szilíciumvegyületek esetében a lassú relaxáció okozhat problémákat [23].

2.2. Szilikát oldatok jellemzése

A SiO_2 reakciói a különböző fém- és alkálifém-oxidokkal igen jelentősek az üveg- és kerámiatechnológia területén. A nátrium- és kálium-szilikátokat úgy állítják elő, hogy homokot és a megfelelő alkálifém-karbonátot $1400\text{ }^\circ\text{C}$ -on összeolvasztják üvegolvasztókemencében. Ezután a kapott oldható üveget (vízüveg) nyomás alatt, forró vízzel kioldják, az oldhatatlan üveget és az el nem reagált homokot kiszűrik. A $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ terner rendszer fázisdiagramja alapján stabilis, folyékony anyagok a 30-40 % SiO_2 -, 10-20 % Na_2O -, 60-40 % H_2O -tartománynak megfelelő összetétellel léteznek. Ezeket a szilikát oldatokat széleskörűen alkalmazzák ipari és háztartási folyékony detergensekben, illetve számos más területen (ragasztókban, kötőanyagokban, hő- és saválló cementekhez, tömítőanyagokhoz stb.). A különböző, vizes nátrium-szilikát tartalmú oldatokat a zeolitok szintézisének kiindulási anyagaiként is használják [24].

A szilikát oldatok rendkívül összetettek. A SiO_2 alkalikus vizes oldatokban oldva oligomer szilikát anionok keverékét eredményezi, amely anionok dinamikus egyensúlyban vannak egymással. Például egy olyan vizes oldatban, amelyet KOH-ból és SiO_2 -ből

készítettek úgy, hogy a K:Si arány 1:1 legyen, ^{29}Si -NMR COSY vizsgálatokkal 22 különböző, önálló szilikátaniont mutattak ki ^{29}Si -mal dúsított mintákban [25]. A különböző polimerizáltsági fokú szilikát anionok jelölésére a következő, a szakirodalomban elterjedt, jelölést használom. A szilikát anionokat Q betűvel jelöljük. Felső indexben jelezzük a sziloxán (Si-O-Si) kötések számát; alsó indexben a szilikát egységben található szilícium atomok számát. Ennek megfelelően a monomer jele Q^0 , a dimeré Q_2^1 , a ciklikus trimeré Q_3^2 . A bonyolultabb szilikát anionokban lévő szilícium magokat Q^n betűvel jelöljük, ahol n az adott maghoz kapcsolódó oxigén atomok száma. (például a lineáris trimer: $Q^1Q^2Q^1$). Általánosságban elmondható, hogy a Q^1 lánczáró, a Q^2 híd a Q^3 elágazó funkciót tölt be.

A ^{29}Si NMR spektrumok asszignálása rendkívül komplikált feladat. A szilícium 29-es izotópjának kis relatív gyakorisága miatt a kiértékelést megnehezíti a rossz jel/zaj arány. A különböző kémiai környezetben lévő szilícium magok rezonanciajelei gyakran átfednek egymással. A rövid relaxációs idejű magok széles rezonanciajeleket produkálnak, megnövelve ezzel az adott NMR átmenet értékének bizonytalanságát. A széles jelek gyakran olyan éles jelekre szuperponálódnak, amelyek multiplett szerkezetet mutatnának, így megnehezítik a spinrendszer-analízis alkalmazhatóságát. A Q^3 jelű elágazós magok sok szilikát anionban (pentaciklikus nonamer, triciklikus oktamer) megtalálhatóak. Gyakran hasonló kémiai környezetet éreznek, egymáshoz közeli rezonanciajeleket produkálva. Az adott szilikátanionban lévő szilícium magok rezonanciajeleinek értéke erősen függ a koncentrációtól és a pH-tól. A koncentráció (ahol a pH konstans) vagy a pH (ahol a koncentráció konstans) növekedésével a monomer speciesz kémiai eltolódása (a TMS ^{29}Si jelére referálva) a magasabb frekvenciák felé tolódik el (0 ppm irányába mozdul el). Az is megfigyelhető, hogy mind a pH, mind a koncentráció növelésének hatására szűkül a szilikát anionok kémiai eltolódás tartománya a monomer jelére vonatkoztatva [26].

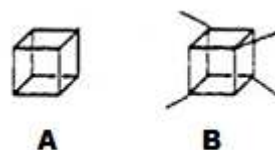
Az izotópdúsítás megoldást adhat a jel/zaj arány javítására. A ^{29}Si -mal dúsított mintákon homonukleáris kettős rezonancia kísérletekkel állapították meg az adott szilikát anionban található szilícium mag skalárisan csatoló partnerét. Az elsőrendű skaláris csatolást mutató specieszek esetében sikeresen alkalmazták a spinrendszer-analízist a feltételezett szerkezet bizonyítására. A másodrendű csatolási mintázatok számítógépes szimulációjával, majd a spinrendszerek analízisével a kísérleti ^{29}Si NMR spektrum alapján további szilikát anionokat azonosítottak, illetve határozták meg szerkezetüket [27]. Azt is vizsgálták, hogy a zeolitok szintéziséhez használt 4.41 TPAOH (tetra-propil-ammónium-hidroxid) : 10 SiO_2 : 117 H_2O összetételű vizes oldat tartalmazza-e a zeolitok prekursorainak tartott prizmatikus,

kettős, öttagú gyűrűs specieszt és a pentaciklikus dodekamert. Azt találták, hogy a TPA kation oldatfázisban nincs hatással a fent említett szilikát anionok képződésére [28].

Ettől elétérően a 2-HETMAOH-tartalmú ((2-hidroxietyl)-trimetil-ammóium-hidroxid) alkoholos szilikát oldatokban a $Q_4^1 Q_4^3 Q_4^4$ [29] összetételű kockaalakú oktamer dominanciáját állapították meg.

Az oktamer relatív aránya függ az alkohol molekula hidroxilcsoportjainak számától: minél több hidroxilcsoportot tartalmaz az alkoholmolekula, annál nagyobb a köbös oktamer relatív aránya az oldatban [30]. A TOAOH (tetraoktil-ammóium-hidroxid) is hasonló hatással van ezekre az oldatokra: a $Q_4^1 Q_4^3 Q_4^4$ és a Q_8^3 összetételű specieszek dominálnak, míg a Q^0 aránya csökken [31]. Infravörös és Raman-spektroszkópiás vizsgálatokat is folytattak vizes nátrium-szilikát tartalmú oldatokban található szilikátanionok szerkezetének tanulmányozására. Az FTIR spektrumok kis felbontása nem teszi lehetővé a különböző szerkezetű specieszek diagnosztikus azonosítását. Ezzel ellentétben érzékenyebb spektrális változások jelentkeznek a koncentráció és a Na/Si arány változtatásával a szilikát oldatok Raman-spektrumában [32].

A szilikát anionok azonosítását, illetve a szerkezetmeghatározást az is megnehezíti, hogy a vizsgálati oldatban lévő specieszek relatív aránya erősen koncentráció- és pH-függő. Például abban az oldatban, ahol a szilícium 7 mol/l koncentrációjú volt (pH = 11.56; Si/Na = 1.71) egy $Si_7O_{18}H_4Na_4$ összetételű 0.6-0.8 nm átmérőjű speciesz dominanciáját feltételezik. Ez a részecske ~3 nm átmérőjű aggregátumok létrehozására képes. A koncentráció csökkentésére a hidratált, $Si_7O_{18}H_4Na_4$ összetételű speciesz átmérője nő, az aggregátumok mérete és relatív aránya egyre csökken [33].



1. ábra: A Q_8^3 (A) és $Q_4^1 Q_4^3 Q_4^4$ (B) összetételű szilikát anion

2.3. Polioxometallátok

2.3.1. Az építőkövekről

A krómcsoport elemei közül az izopolimetallátok kialakulása nem ismeretlen; itt gondolhatunk a sárga színű tetraédes kromátion ($[CrO_4]^{2-}$) vizes oldatának megsavanyítása után kialakuló anionok egyensúlyi keverékére, melynek során a narancssárga dikromát ion képződik ($[Cr_2O_7]^{2-}$). A dikromáton túli polimerizáció a tri- és tetrakromátokig terjed. Ezek a polioxoanionok a tetraédes kromát anionok sarkokon való kapcsolódásával származtathatóak. A Cr(VI) kicsiny méretéből fakadóan a tetraédes koordináció a

kedvezményezett, illetve lehetővé teszi a formális kettős kötés kialakulását a króm és oxigén atomok között. Ez utóbbi hatás a sarkokon összekapcsolódni képes kromát tetraéderek számát korlátozza. A legjelentősebb polimer anion, a dikromát, savas közegben a tritrimetriás analitikai metódusok egyik erélyes oxidálószerre.

A molibdén(VI)- és volfrám(VI)-oldatok megsavanyítása után egy sor polimerizációs egyensúly alakul ki, melynek során a legváltozatosabb polioxometallát anionok képződnek. A koncentráció, a hőmérséklet, a savanyítás sebessége és az ellenion természete erősen befolyásolja e dinamikus egyensúlyokat. Az így kialakult igen bonyolult polianion-rendszerek vizsgálata igen komplikált feladat. Erősen lúgos közegben a krómnál megismert tetraéderez szerkezet a domináns (pl.: $[\text{MoO}_4]^{2-}$), míg erősen savas közegben sárga színű molibdénsav (hidratált MoO_3) vagy a sárgásfehér színű volfrámsav (hidratált WO_3) keletkezik. Az előbb említett két extrém pH érték között a polimerizációs egyensúlyok egy egész sora alakul ki, az oldatban különböző arányban jelen lévő és különböző polimerizáltsági fokú anionokat eredményezve. Egyetlen azonos szerkezeti elem figyelhető meg azonban e polioxoanionok között, mégpedig az, hogy mindegyikük MO_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) oktaéderekből származtathatóak. Egyetlen oktaédernek sincs kettőnél több terminális oxigénatomja: kettőnél több π -kötés annyira meghosszabítaná a fémet a polianionhoz kapcsoló transz-kötéseket, hogy a fém kötése elszakadna. A következő érdekes kérdés az, hogy az oktaéderek hogyan is kapcsolódnak egymáshoz. Ezt három tényező befolyásolja: a szomszédos fématomok között fellépő elektrosztatikus taszítás, az M-O π -kötés taszító hatása és a formális O^{2-} ionok száma. A polioxometallát anionok össztöltését az O^{2-} ionok száma határozza meg. Az O^{2-} ionok számát csökkentve a közös élen való kapcsolódás sokkal kedvezményezettebb, mint a közös csúcson való kapcsolódás. Azonban a közös élen való kapcsolódással torzul az oktaéderez szimmetria: a fématomok kimozdulnak középponti pozíciójukból. A szomszédos fématomok között fellépő Coulomb-taszítás és az M-O π -kötések taszító hatása révén értelmezhető ez a jelenség. Tehát minél több oktaéder kapcsolódik közös éleken, annál jobban torzul az oktaéderez geometria egészen addig, hogy a közös csúcson való kapcsolódás lesz a preferáltabb [24,34].

Ezen polioxometallát anionok vizsgálatára kiterjedten alkalmazták az egykristály röntgendiffrakciós elemzéseket. Fontos kihangsúlyozni azonban, hogy a kristályos fázisban meghatározott szerkezetek nem feltétlenül léteznek oldatfázisban. Oldatfázisban az infravörös-, a Raman-, és a multinukleáris NMR spektroszkópia a meghatározó. A ^{17}O [35] és ^{183}W [36] NMR spektroszkópiái vizsgálatok közvetlen információt nyújthatnak az oxoanionok szerkezetéről.

A polioxoanionok képződésének és egymásba való alakulásának vizsgálata igen komplikált feladat. A szakirodalomban található mechanisztikus reakciómechanizmusok hipotetikus jellegűek, kevés kísérleti adat áll rendelkezésre azok bizonyítására. A hipotetikus szerkezeteknek megfelelő vegyületek szintetizálása igen nehézkes, nagy kitartást követelő feladat. A ^{17}O dinamikus NMR vizsgálatok, a spin-telítéstranszfer technikák és a spinrendszer-analízis hasznos lehet a polioxoanion kémiában. A ^{17}O NMR vizsgálatok alkalmazhatóságát az izotóp kis relatív gyakorisága korlátozza, ennek megfelelően a kísérleteket izotópdúsított mintákon érdemes elvégezni. A hőmérsékletfüggő NMR spektrumok jelalakjainak egyik meghatározó faktora a kémiai csere. Az egyértelműséget ronthatja a kvadrupólus kiszélesedés. A kémiai csere és a kvadrupólus relaxáció hatása nem mindig választható szét egymástól [35].

A Cr(VI)-tal szemben a Mo(VI) oldatai nem tartalmaznak olyan anionokat, amelyekben hétnél kevesebb molibdén atom lenne. A dikromáttól eltérően a dimer ($[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$) képződése sem figyelhető meg, ugyanis a hatos koordináció kialakulásához két új M-O kötésnek kell, az O-H kötések megmaradása mellett, létrejönnie, ami termodinamikailag rendkívül kedvezőtlen, negatív entrópiaváltozással járna [34].

A molibdén-polioxoanionok egyensúlya vizes oldatban percek alatt beáll, a volfrámrendszerben az egyensúly ehhez képest nagyon lassan alakul ki, amely akár heteket is igénybe vehet. Általánosságban elmondható, hogy a molibdén-vegyületekben az oktaéderek két cisz-helyzetű terminális oxigénatom összekapcsolódásával jönnek létre, míg a volfrámanalógok oktaéderében csak egy terminális oxigén atom található.

A nagy polianionok képződését mechanisztikusan szemlélve a kondenzáció vízmolekulák kilépésével írható le. A kötő helyzetű oxigénatomok kialakításához a fölös oxigénatomok erős sav hozzáadásával vízmolekulák formájában távolíthatóak el. A savasság mértéke és a koncentráció nagy hatással van a képződő dinamikus egyensúlyokra ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$) [24,34].

A volfrámrendszerek bonyolultsága a volframát nagyobb méretével és könnyebb polarizálhatóságával magyarázható. A $[\text{WO}_4]^{2-}$ tartalmú volframát-oldatokat fokozatosan megsavanyítva paravolframát-A ($[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$) keletkezik, ami állás után dinamikus egyensúlyban van a paravolframát-B anionnal ($[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$). A vizes oldatot tovább savanyítva (pH: 4-2) egy tizenegy volfrámatomot tartalmazó pszeudovolframát intermedier alakulhat ki, ami metavolframáttá formálódik. A $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ fokozatos savanyításával nyerhetőek a Keggin-szerkezetű (lásd később) $[\alpha\text{-H}_n\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ ($n=1-4$) összetételű metavolframát anionok. Jelenlétüket ^{183}W NMR spektroszkópián bizonyították. Itt a

protonok a $W_{12}O_{40}$ héj üregében helyezkednek el. Egyszeresen, kétszeresen és háromszorosan protonált metavolframátanionok jelenléte is megfigyelhető vizes oldatban. A kiindulási volfrám(VI)-oldat polimerizációfoka, koncentrációja, hőmérséklete és pH-ja nagyban befolyásolja a kialakuló specieszek kémiai minőségét és azok relatív arányát. Még savasabb környezetben (pH: 1-2) dekalvolframát $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ keletkezik, erősen savas közegben leválik a hidratált volfrámtrioxid ($WO_3 \cdot 2H_2O$) [24,36].

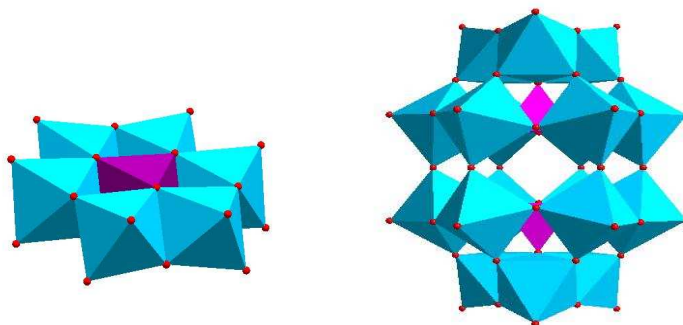
2.3.2. Heteropolimetallátok

A heteropolianionok kémiai vizsgálatának kezdete egészen a 19. század elejéig nyúlik vissza, amikor is Berzelius 1826-ban felfedezte a $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ összetételű sárga színű polioxometallát aniont, amely a foszfátion mennyiségi meghatározására használható. A sárga színű csapadékot úgy nyerte, hogy foszfátot tartalmazó oldatot molibdát erősen megsavanyított oldatával kevert össze. A polioxometallát kémia ezek után igen szerteágazóan fejlődött tovább hatalmas szakirodalmat hátra hagyva. Ezekben az összetett ionokban a heteroatomok a fématomok által képezett MO_6 oktaéderek között helyezkednek el úgy, hogy a szomszédos oktaéderek oxigénatomjaihoz kapcsolódnak. A heteroatom oxoanionjának térszerkezetét az oktaéderek alkotta üreg mérete és alakja határozza meg. Az üreg méretét természetesen a fématomok és a heteroatomok egymáshoz viszonyított aránya határozza meg. Először áttekintem a vegyületek három nagyobb csoportját, majd a Keggin-szerkezetű specieszek tárgyalására térek rá.

Az $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ összetételű heteropolianionok csoportja a Keggin-szerkezet nevet viseli felfedezője után. Ezek szerkezete izomorf a metavolframát szerkezetével. Ezekben a vegyületekben a heteroatom tetraédes oxoanionként van jelen, amelyet tízenkettő MO_6 oktaéder vesz körül. Az anion a T_d szimmetria pontcsoportba sorolható. Tetraédes szimmetriájú komplexek molibdénnel és volfrámmal is képződnek, de a volfrámvegyületek stabilitása jóval nagyobb. 1:12 arányú szerkezet elsősorban a kis méretű főcsoportbeli heteroatomokkal fordul elő, mint például az As^V , a Ge^{IV} , a P^V és a Si^{IV} [24,34].

Léteznek a $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$ ($M=W, Mo$; $X=P, As$) összetételű anionok is, amelyek Dawson-szerkezet nevet viselnek. Ezek a specieszek a következőképpen származtathatóak a Keggin-anionokból: két Keggin-szerkezetű vegyületből három-három, sarkokon összekapcsolódó MO_6 oktaédert eltávolítunk, majd a keletkező hézagos fragmensek hat oktaédertől álló övét a sarkokon összeillesztjük a heteroatom oxoanionja körül. A heteroatom oxoanionja tetraédes szerkezetű; a Dawson-szerkezet izomerjei a D_{3h} és D_{3d} pontcsoportba

sorolhatóak [34]. A Dawson-szerkezetű anionok termikus stabilitása kisebb, mint a megfelelő Keggin-analógoké. Azt találták, hogy 260 °C feletti hőmérsékleten K^+ , Rb^+ és Cs^+ ellenionok mellett a Dawson-szerkezetű specieszek irreverzibilisen Keggin-komplexekké alakulnak szilárd fázisban [37].



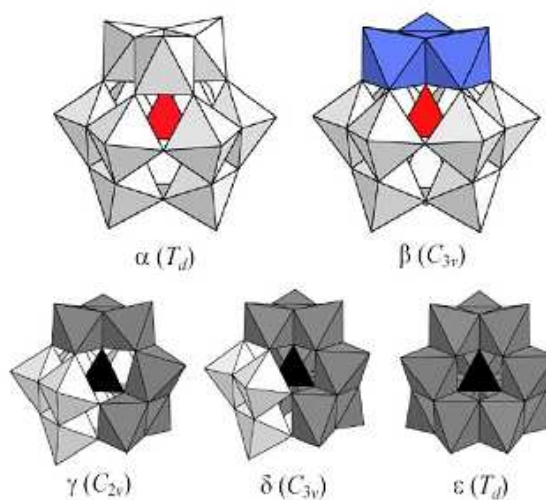
2. ábra: A Dawson-szerkezet (jobbról) és az Anderson-szerkezet (balról)

Az $[X^{n+}M_6O_{24}]H_6^{(6-n)-}$ ($M=Mo$; $X=Al(III)$, $Cr(III)$, $Co(III)$, etc.) összetételű heteropolimetallátok csoportja az Anderson-szerkezet, amelyek enyhén savas (pH: 4-5) vizes oldatokból preparálhatóak. Ezekben az anionokban a heteroatom központi oxoanionja oktaédes szerkezetű, amelyet hat MO_6 oktaéder vesz körül közös éleken kapcsolódva. A volfrám esetében csak a $[NiW_6O_{24}]H_6^{4-}$ összetételű vegyület ismert, ugyanis a volfrám nagyobb méretéből fakadóan hajlamosabb közös sarkokon összekapcsolódó oktaédes szerkezetek létrehozására [34].

2.3.3. Keggin-csoport

Szaklaboratóriumi munkám során Keggin-szerkezetű polioxometallát anionok multinukleáris NMR spektroszkópiás vizsgálatával foglalkoztam, ezért a dolgozatban e csoport bemutatására koncentrálok.

Az $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ összetételű Keggin-szerkezet négy teljesen azonos trimetallát csoportból (M_3O_{13}) épül fel. Ezek mindegyike három közös élen kapcsolódó MO_6 oktaéderből áll, amelyekben az M-M-M szög 60 fok. A triádok közös csúcsokon összekapcsolódva zárják



3. ábra: Keggin-izomerek

körül a tetraédes koordinációjú heteroatom oxoanionját, minimalizálva a közös éleken összekapcsolódó, szomszédos fématomok közötti Coulomb-taszítást [38].

Hézagos Keggin-szerkezetű vegyületek illetve származékaik is ismertek. A hézagos heteropolioxoanionok úgy származtathatóak a Keggin-szerkezetből, hogy formálisan eltávolítunk egy vagy több fémoktaédert a heteroatom körül [39]. A szakirodalomban például található α -[SiMo₂W₉O₃₉]⁸⁻ és α -[SiMo_{3-x}V_xW₉O₄₀]^{(4+x)-} (x=1,2) típusú szubsztituált Keggin-anionok előállítására is. Ha molibdátot adunk a háromszorosan hézagos α -[SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ aniont tartalmazó oldathoz (pH: 1-2) α -[SiMo₃W₉O₄₀]⁴⁻ összegképletű speciesz képződik. Magasabb pH értéket (pH: 5-5,5) beállítva a reakció az α -[SiMo₂W₉O₃₉]⁸⁻ keletkezéséhez vezet. Ezt az aniont savas környezetben egy ekvivalens molibdáttal, vagy volframáttal reagáltatva nyerhető ki a telített Keggin-szerkezetű anion. Vanadáttal elegyítve a háromszorosan hézagos α -[SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ aniont, csak telített α -[SiV₃W₉O₄₀]⁴⁻ összetételű termék formálódik, amely pH 10-ig stabil vizes oldatában [40].

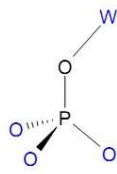
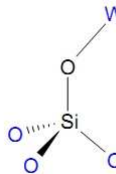
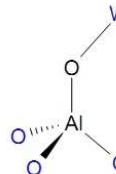
A sarkokon összekapcsolódó trimetallát csoportok elforgatásával különböző stabilitású izomerekhez juthatunk. A β (C_{3v}) izomer úgy származtatható az α (T_d) izomerből, hogy egy M₃ triádot 60 fokkal elforgatunk. Ez a művelet a szimmetria torzulásához vezet. A létrejövő szerkezet egy háromfogású forgatási tengellyel bír: a forgástengely az előző forgatás bázisául szolgáló tengely [41]. A maradék három M₃O₁₃ triád egyenkénti ismételt 60 fokos elforgatásával újabb, kisebb stabilitású komplexek képezhetők: γ -, δ - és ϵ -izomerek (3. ábra) [42]. A molibdén esetében csak az α - és a β -izomer izolálható, míg a volfrám esetében a kevésbé stabil γ -izomer is előállítható, annak TBA sójaként [43,44].

A Keggin-szerkezetű anionokban található oxigén atomok négy csoportba sorolhatóak. Minden trimetallát csoportban a μ_2 -oxohídként funkcionáló oxigén atom jele O_c. Azon μ_2 -oxohíd pozícióban lévő oxigén atomok, amelyek két különböző trimetallát csoportot kapcsolnak össze O_b típusúak. Az O_a atomok a középső heteroatomot és valamely trimetallát csoportot összekötő μ_4 -oxohidak. A csak egyetlen fématomhoz kapcsolódó terminális oxigénatom jele O_d.

2.3.3.1. Izomerizáció és klatrát szerkezet

A rendelkezésre álló röntgenkristallográfiai információk alapján a β -izomer szerkezete nem jelentősebben különbözik az α -izomerétől. A kísérleti adatokkal jó egyezést mutatnak a DFT [45,46], HF és B3LYP számítások is [47]. A HF eredmények, szemben a B3LYP-jével, jobb egyezést mutat a röntgendiffrakciós adatokkal. Ezzel szemben ESR mérések alapján a β -izomert felépítő MoO₆ oktaéderek deformáltabbak, mint az α -izomerben

[48]. Az izomerekben az X- μ_4 -O kötэшhosszak, a μ_4 -O-W távolságok a (tetraéderez oxoanion és a $M_{12}O_{36}$ héj közötti távolság) és ezek összege állandónak bizonyult. Az X- μ_4 -O és μ_4 -O-W távolságok összege tulajdonképpen a polioxoanion üregének sugarát adja meg.

			
X- μ_4 -O/Å	1.53 1.57	1.64 1.67	1.74 1.80
μ_4 -O-W/Å	2.43 2.42	2.33 2.33	2.26 2.24
X- μ_4 -O+ μ_4 -O-W/Å	3.96 3.99	3.97 4.00	4.00 4.04
ρ_{XO_4} (Mulliken)	-1.66	-2.59	-3.09

2. táblázat: Kísérleti [42] és DFT [45] adatok öszszvetése az α izomereken

A 2. táblázatban közölt adatok alapján megállapítható, hogy az üreg mérete nem függ a heteroatom oxoanionjának átmérőjétől. Ezek alapján a Keggin-komplex szerkezete úgy írható le, hogy a heteroatom tetraéderez oxoanionját egy majdnem semleges $M_{12}O_{36}$ héj veszi körül (klatrát modell). Az X- μ_4 -O-M kötэшszög 122.2° , az μ_4 -O-X- μ_4 -O kötэшszögek 109.5° -nak adódtak. A heteroatom oxoanionja valóban tetraéderez elrendeződésű. Ez igazolja azt a feltevést, hogy a β -szerkezet úgy származtatható az α -izomerből, hogy egy M_3O_{13} triádot 60° fokkal elforgatunk egy háromfogású tengely körül [45].

A Keggin-szerkezetet felépítő oktaéderekben az oktaéderez geometria torzulását figyelhetjük meg: az O_h szimmetria helyett C_{4v} szimmetria a meghatározó. Deformációs tengelyül a legrövidebb kötэшként funkcionáló M=O kötэш tengelye (M-O: ~ 1.7 Å) szolgál. A négy ekvatoriális pozíciójú oxigén atom egy síkot képez, amelyben az M-O kötэшek hossza átlagosan ~ 1.9 Å. A fématom e sík fölött helyezkedik el ~ 0.4 Å-mel. Az alsó axiális helyzetű oxigén atom és a fématom közötti M-O távolság a legnagyobb (~ 2.3 Å). A kötэшhosszak a vegyületcsaládra jellemző átlagos értékek [48].

Mint említettem, az izomerek geometriája között nincs jelentősebb különbség. Azonban az M-O_b-M és az M-O_c-M kötэшszögek szisztematikus változására figyeltek fel a HF módszerrel számolt szerkezetekben. Az M-O_b-M kötэшszögek 150° körüliek, míg a M-O_c-M kötэшszögek 125° körüliek. Ezt az $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ esetében egykristály röntgenkrisztallográfiás adatok is megerősítik [47].

	$[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$		$[\beta\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$		$[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$		$[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	
	Kal.	Kís.	Kal.	Kal.	Kís.	Kal.	Kís.	
M–O _b –M	153.4		151.0	153.7	148.6	151.3		
M–O _c –M	126.5		125.1	126.2	131.5	124.6		

3. táblázat: Kísérleti és HF adatok összevetése Keggin-típusú polioxometallátok M–O_b–M és M–O_c–M kötőszögeit illetően

Ez az effektus indokolja a két különböző kémiai környezetű hídhelyzetű oxigén atom megkülönböztetését. A $\nu_{\text{as}}(\text{M}–\text{O}_b–\text{M})$ rezgések nagyobb hullámszámoknál jelentkeznek mint a $\nu_{\text{as}}(\text{M}–\text{O}_c–\text{M})$ rezgések egy adott Keggin-komplex egy adott izomerjében. Egy speciesz izomereit összehasonlítva azt állapíthatjuk meg, hogy az α -izomer esetében a $\nu_{\text{as}}(\text{M}–\text{O}_b–\text{M})$ rezgések is nagyobb hullámszámoknál jelentkeznek. A $\nu_{\text{as}}(\text{M}–\text{O}_c–\text{M})$ rezgések esetében ez nem jelenthető ki. A B3LYP számítások jó egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel [49,50]. Az eltérések abból adódhatnak, hogy a számítások memóriaigényeinek redukálása érdekében figyelmen kívül hagyták a fématomok üres d- és f-pályáinak polarizáló hatását [47].

Szoros kapcsolat figyelhető meg a Keggin-komplex ösztöltése és a p mezőbeli heteroatom oxoanionjának töltése között. A tetraédes oxoanion polarizációt indukál a semleges $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ elektroneloszlásában. A differencia-elektronsűrűségi térképeket a következő módon számították. A Keggin-komplex összelektronsűrűségéből kivonták az $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ héj és az XO_4 töltésének összegét. Eredményül azt kapták, hogy a polioxometallát anion szférikus részén a terminális és a hídhelyzetű oxigén atomokon koncentrálódva, megnövekedik a töltéssűrűség. A hídhelyzetű O_b és O_c hídhelyzetű oxigénatomokon nagyobb mértékű a töltéssűrűség, mint a terminális oxigéneken B3LYP számítások alapján is. Úgy is fogalmazhatunk, hogy a tetraéder jelenlétében megnövekedik az externál oxigénatomok bázicitása [45, 47].

Az α - és β - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ típusú polioxoanionok szerkezete és viselkedésük tanulmányozása igen sok kutatócsoportot kíváncsivá tett. A hatalmas mennyiségű kutatómunka eredményeképpen rendkívül sok tudományos irodalmi háttéranyag keletkezett.

Az α - és β - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ típusú polioxoanionok szilárd fázisban elvégzett infravörös spektroszkópiai vizsgálatát folytatták igen kiterjedten. A tanulmány a heteropolisavakra és azok alkalikus sóira koncentrál. Azt vizsgálták, hogy a különböző ellenionokként funkcionáló kationok mérete milyen hatással bír a fém-oxigén nyújtási rezgések frekvenciáira. Általánosságban elmondható, hogy a kation méretének növekedésével a nyújtási rezgés frekvenciája csökken. Az ellenion méretének növekedése az interanionos elektrosztatikus kölcsönhatások gyengülését okozza. A különböző kationok és a nyújtási frekvenciák közötti

kapcsolat gyakran nem egyértelmű. A kísérleti eredmények gyakran ellentmondóak egymásnak. Ez annak köszönhető, hogy a komplex anionok többnyire kristályvízzel kristályosodnak és a kation effektus nem különíthető el teljesen a kristályban található vízmolekulák hatásától (hidrogén kötések) [49,50].

Az izomerek relatív stabilitása függ a heteroatom kémiai minőségétől és töltésétől, valamint az addenda atomokon lévő plusz ("kék") elektronok számától. Általánosságban elmondható, hogy a teljesen oxidált Keggin-szerkezetű anionok β -izomerei kisebb stabilitásúak az α -izomerekhez képest: az izomerizáció $\beta \rightarrow \alpha$ irányba figyelhető meg.

A β -izomer relatív stabilitása növekszik, ha a belső tetraéder töltés nő: a β -izomer könnyebben polarizálható. A heteroatomokra nézve a következő sorrend állítható fel a Keggin anionok β -izomerjeinek kinetikus és termodinamikai stabilitását illetően: $X = \text{Al(III)} > \text{Si(IV)} > \text{P(V)}$. Tetraéderként $[\text{AlO}_4]^{5-}$ egységet tartalmazó Keggin-anion β -izomerjének relatív stabilitása nagyobb, mint az α -izomeré. DFT alapon nyugvó kvantummechanikai számítások [51], ^{27}Al NMR spektroszkópiás vizsgálatok és a röntgendiffrakciós elemzések is ezt a feltevést erősítették meg. Az általuk vizsgált Keggin-szerkezetű anionokban a heteroatom oxoanionját szabályos tetraéderként azonosították a szerkezetben. Az izomerizációs folyamatok alatt az $X-\mu_4\text{-O}$ kötéshosszak, a $\mu_4\text{-O-W}$ távolságok a tetraédres oxoanion és a $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ héj közötti távolság) és ezek összege állandónak bizonyult. A Poblet és társai által feltételezett klátrát model létjogosultságának is egy további kísérleti bizonyítéka ez. A β -izomer nagyobb stabilitása az $[\text{AlO}_4]^{5-}$ csoport elektrononáló képességével magyarázható a polarizálható konstans átmérőjű $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ héj felé [42].

A HF számítások megerősítik azt a tényt, hogy az α -izomer stabilitása nagyobb mint a β -izomeré teljesen oxidált Keggin-szerkezetek esetén. A 4. táblázatban közölt totál energiák kcal/molban értendők.

	$\Delta E_{\beta - \alpha}$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$
$\alpha\text{-SiMo}_{12}$		1.45	4.67	3.22
$\beta\text{-SiMo}_{12}$	4.26	1.48	4.49	3.01
$\alpha\text{-SiW}_{12}$		1.15	5.28	4.13
$\beta\text{-SiW}_{12}$	5.73	1.17	5.07	3.90

4. táblázat: Keggin-típusú polioxometallátok izomerjeinek stabilitása

A számítások során figyelembe vették az elektronkorrelációt. A kristályrendszerbeli anizotróp hatást elhanyagolták, annak tudatában, hogy a relatív pályae energiákra és azok egymáshoz viszonyított sorrendjére nincs hatással. A számolt geometriák alapján nincs szignifikáns különbség az α - és a β -izomerek között. Az izomerizációs folyamatok mindig a

$\beta \rightarrow \alpha$ irányt követik. A β -izomer viszont könnyebben redukálható. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy kisebb mértékű a $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ különbség, mint az α -izomernél [46].

A redukált formában viszont a β -izomer stabilitása lehet nagyobb. Az addenda fématomon lévő pluszelektron függvényében ábrázolva az izomerek számolt energiaszintjei közötti különbséget ($\Delta E_{\beta-\alpha}$) közel lineáris kapcsolat figyelhető meg. Minél nagyobb a redukáltság foka annál kisebb a $\Delta E_{\beta-\alpha}$ érték, majd negatív tartományba fordul át jelezve a β izomer nagyobb stabilitását. Egyszeresen redukált esetben a $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ és a $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ α -izomerei még stabilabbak, de háromszorosan és négyszeresen redukált esetben már a β -izomerek a kedvezményezettebbek.[47].

2.3.3.2. Redox-aktivitás

A Keggin-komplexekeket széleskörűen alkalmazzák a szerves szintézisekben, mint oxidáló ágenseket. A Keggin-szerkezetű polioxometallát anionokban a törzs fématomok (addenda fématomok) a legmagasabb oxidációs állapotukban vannak. Már Berzelius is felfedezte, hogy e vegyületek igen könnyen redukálódhatnak különböző heteropoli-kék specieszeket képezve. Ezen az elven alapszik a szilícium [52,53] és az összfoszfát spektrofotometriás meghatározása, ugyanis a részlegesen redukált anionok nagyobb moláris extincióssal rendelkeznek növelve ezáltal a módszer érzékenységét [54]. A Keggin-anionok könnyű reducibilitásának okát az addenda fématomok környezetének feltérképezése után érthetjük meg.

A Keggin-szerkezetet felépítő oktaéderekben az oktaédes geometria torzulását figyelhetjük meg: az O_h szimmetria helyett C_{4v} szimmetria a meghatározó. Ennek megfelelően az addenda fématom betöltetlen d elektronpályáinak degeneráltsága a következőképpen szűnik meg. Az oktaédes erőterben a t_{2g} szimmetriájú d_{xy} , d_{yz} és d_{xz} pályák rendre a C_{4v} pontcsoport b_2 , e és szintén e szimmetriájú irreducibilis reprezentációi szerint transzformálódnak. Az eredetileg e_g szimmetriájú d_{z^2} és $d_{x^2-y^2}$ pályák rendre a C_{4v} pontcsoport a_1 , és b_1 szimmetriájú irreducibilis reprezentációi szerint transzformálódnak. Az a_1 és b_1 pályák lazító σ^* molekulapályák alapjaként funkcionálnak, míg az e orbitálok a terminális oxigénatom és a fématom közötti π kötés antibonding komponenseként írhatók le. A b_2 pálya nemkötő vagy lazító jellegű is lehet attól függően, hogy az ekvatoriális pozícióban lévő ligandum π elektronfelhőjével milyen az átfedése [55].

	Keggin-anion	E_{HOMO}-E_{LUMO} / eV
DFT számítások alapján kijelenthető, hogy a Keggin szerkezetű anionok esetében a speciesz legalacsonyabb energiájú molekulapályái a d_{xy} típusú szimmetriadaptált atompályák kombinációjával írhatók le. A LUMO egy kétszeresen degenerált e szimmetriájú molekulapálya. A HOMO molekulapálya formálisan az M=O kötések körül van delokalizálva. A könnyű reverzibilis reducibilitás a HOMO és LUMO pályák közötti nagy energiakülönbséggel magyarázható. A redukció során egy vagy több fématom d^1 konfigurációjú lesz (heteropoli-kék specieszek) stabilizálva a Keggin-szerkezetet. A párosítatlan elektron a b_2 szimmetriájú d_{xy} pályán helyezkedik el. A redox-potenciál a heteroatom oxoanionjának szerkezetétől és összetöltésétől valamint az addenda fématomok kémiai minőségétől függ. Általánosságban elmondható, hogy minél nagyobb a heteroatom oxoanionjának töltése, annál kisebb a redox-potenciál értéke: a foszfátot tartalmazó Keggin-komplexek erélyesebb oxidálószerkezetek. A molibdén Keggin-komplexei könnyebben redukálódnak, tehát erélyesebb oxidálószerkezetek, mint a volfrámanalógok, ugyanis a molibdénanalógok esetében kisebb a E _{HOMO} -E _{LUMO} differencia [45].	SiW ₁₂	2.84
	SiMo ₁₂	2.06
	PW ₁₂	2.80
	PMo ₁₂	2.03

5. táblázat: E_{LUMO}-E_{HOMO}

Az addenda fématomok által formált klatrát egyfajta elektronrezervoárként működik, ugyanis reverzibilis redukciója során izostrukturális specieszek képződnek, ahol egy vagy több fématom d^1 konfigurációjú. Az egy- vagy kételektronos redukció általában egyedi fématomokon történik. Ezen specieszek színe rendkívül intenzív a vegyértékváltó töltésátviteli folyamatok és a d elektronátmenetek *in situ* gerjesztése miatt. Az ilyen kevert vegyértékű rendszerekben két elektrontranszferrel kapcsolatos folyamat játszódik le. A termikusan aktivált, intramolekuláris elektrontranszfer (*hopping*) és az intermolekuláris elektronátmenet.

Az intramolekuláris elektrontranszfer esetében egy komplexen belül a szomszédos, különböző oxidációs állapotú fématomok között történik meg az elektroncsere. A részlegesen redukált Keggin-polianionok esetében a redukált fématomot (Mo(V)) tartalmazó oktaéder nagyobb szimmetriájú (C_3), mint a teljesen oxidált analógokban. Eléggé alacsony hőmérsékleten (40 K) a párosítatlan elektron az egyik molibdénatomon csapdázódhat, amelyet egy hat vonalból álló, anizotróp, hiperfinom szerkezetű vonal megjelenése bizonyít az ESR spektrumban. Magasabb hőmérsékleten a redukció során felvett elektron a szomszédos Mo(VI)O₆ oktaéderek fématomjai körül delokalizálódik [48].

Azonban nem mindegy, hogy a kiszemelt elektron melyik fémcenterre ugorhat át. A sarkon kapcsolódó ($W-O_b-W$: 153°) oktaéderre kedvezményezettebb lehet az elektrontranszfer, ugyanis a híd helyzetű oxigén atom kötő p -pályái és a fématom betöltetlen d -pályái nagyobb átfedésűek. A közös élen összekapcsolódó oktaéderek közötti $W-O_c-W$ kötőszög 130° körüli. Az *ab initio* számításokkal jósolt elektrontranszfer paraméterek a két különböző típusú elektrontranszfer esetében azonban hasonlóknak bizonyultak. A szemlélet egyik hiányossága az, hogy olyan fragmens ionokon végezték a számításokat, amelyekben minden fémcentrumot kémiaiailag ekvivalensnek vélték. Kétszeresen redukált Keggin-polianionok esetében az elektronok közötti Coulomb-taszítás stabilizálhatja a párosítatlan elektronokat tartalmazó állapotot, magyarázatot adva diamágneses tulajdonságaikra [56].

Az elektrondelokalizációban a hőmérséklet alapvető jelentőséggel bír. Az ESR spektrum hőmérséklettől való függéséből következtethetünk az elektrondelokalizáció mértékére és a termikus aktiválás energiájára. Az ESR jelek hőmérsékletfüggő félértékszélessége ugyanis a spin-spin és a spin-rács relaxációs időktől függ: a mozgó mágneses momentum rövidebb relaxációs idővel bír, így csökken a gerjesztett állapot élettartama. A delokalizáció mértéke sokkal nagyobb olyan kevert vegyértékű rendszerekben, ahol azonos a fémcentrumok kémiai minősége. Ez a Fermi-kontakt alapján magyarázható. A belső s -elektronok a külső $4d$ -elektronok által okozott spinpolarizációja nagyon érzékeny a $4d$ elektronpályák radiális kiterjedésére. Különböző méretű fématomok szomszédsága esetén az elektronpályák átfedése nem elég nagy [48].

Az $M(V)$ és $M(VI)$ ionok közötti elektronátmenet felelős az intenzív töltésátviteli fényelnyelésért. Az optikai aktivációs energiák az UV abszorpciós sávok pozíciójából számítható ki [47, 48]. Az intermolekuláris elektronátmenet ^{31}P és ^{17}O NMR spektroszkópián is megbecsülhető. A elektrontranszfer mértéke a Debye-Hückel-egyenlet alapján, függ a koncentrációtól, az ionerősségtől és az anion átmérőjétől [57].

2.3.3.3. NMR spektroszkópiás vizsgálati lehetőségek

Az egydimenziós ^{183}W NMR spektrumok teljes asszignációján kívül a $^2J_{W-O-W}$ csatolások alapján következtethetünk a volfrám-volfrám konnektivitások jellegére. A csatolási állandó ugyanis függ a $W-\mu O-W$ kötőszögtől és a $W-O$ kötések hosszától. Azon különböző kémiai környezetű, volfrám atomok közötti csatolási állandó értéke, amelyeket egy sarok pozícióban lévő oxigén atom (O_b) köt össze ($W-O_b-W \sim 153^\circ$), 15-22 Hz körüli. Azok a volfrám atomok, amelyek egy hídhelyzetű oxigén atomon (O_c) osztoznak, $\sim 130^\circ$ -os $W-O_c-W$ kötőszögük miatt 5-7 Hz mértékű 2J csatolással bírnak. A hézagos anionokban a

megnövekedett W-O kötések miatt a sarokcsatolások mértéke 10 Hz alatti. Tehát minél nagyobb a kötésszög, vagy minél rövidebb a kötэшossz, annál kisebb a csatolás. Általánoságban elmondható, hogy a $^2J_{W-O-W}$ szatelitek relatív intenzitása a megfigyelt maghoz kapcsolódó ugyanazon típusú atommagok számáról ad információt. A szubsztituált Keggin-vegyületek esetében azon volfrámatomok jelének félértékszélessége, amelyek egy kvadrupólus maghoz (pl. ^{51}V) kapcsolódnak jelentősen kiszélesedhet, megkönnyítve ezzel azonosításukat. A nemtelített Keggin-anionokban a vakancia felerősítheti a kémiai eltóródás anizotropiáját amely azzal magyarázható, hogy ezen volfrámatomok két cisz-helyzető oxigén-atommal kapcsolódnak össze, amely egy igen merev szerkezetet biztosít. A vakancia koordinációs szférájában található volfrámatomok közötti csatolások ellentmondóak egymásnak. Ez a koordinációs szférában található W-O kötések hosszának alternálásával magyarázható. Minél jobban megközelíti a szubsztituált fématom atomrádiusza a volfrám atom méretét, ez a hatás egyre kisebb mértékű. Az α -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ ^{183}W NMR spektrumában egyetlen rezonanciavonal figyelhető meg a T_d szimmetriának megfelelően, míg a β -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ izomerében (C_{3v} szimmetria) három: a legintenzívebb jel a hat oktaéderből álló övként asszignálható, míg a két kisebb intenzitású jel az öv alján és tetején található trimetallát csoportokhoz rendelhető. Az α -[SiMo₂W₉O₃₉]⁸⁻ összetételű speciesz ^{183}W NMR spektrumában a C_s szimmetriának megfelelően 5 vonal figyelhető meg 2:2:1:2:2 intenzitás arányokkal. A spin-spin skaláris csatolások és a 2D COSY spektrum alapján kijelenthető, hogy a keletkező vegyes anion megőrzi a kiindulási anyagként használt α -[SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ anion szimmetriáját. Keggin-szerkezetben két kémiaailag és mágnesesen is eltérő volfrám atom AB spinrendszerként azonosítható. A kísérleti spektrumból számolt rezonanciafrekvenciák alapján két közeli értékű csatolás esetén különbséget tehetünk a csatoló partnerek között [40, 42, 55].

A molibdénnek két NMR aktív izotópja van: ^{95}Mo ($I=5/2$, természetes előfordulás: 15,7 %) és ^{97}Mo ($I=5/2$, természetes előfordulás 9.5 %). Kvadrupólus magok lévén, az NMR spektrumok érzékenyek az elektromos térgradiensekre a megfigyelt mag környékén. Kisebb kvadrupólus momentuma miatt a ^{95}Mo mag NMR spektroszkópiás vizsgálata egyszerűbb. Az irodalomban ismeretesek olyan vizsgálatok is, ahol szilárd fázisban mérték az α -H₄PMo₁₂O₄₀ összetételű Keggin-vegyület ^{95}Mo NMR spektrumát. A 95 %-os izotópdúsítás ellenére olyan széles, aszimmetrikus „csúcs” detektálható, amely alapján kevés eséllyel nyerhető ki szerkezeti információ. Az oktaédes szimmetria torzulása a kvadrupólus kiszélesedést, a másodrendű kvadrupoláris hozzájárulás a jel asszimmetriáját fokozza [58].

3. A kísérleti munka és az eredmények értékelése

Szaklaboratóriumi munkám célja szilícium- és foszfor-tartalmú heteropolioxo-molibdát és -volframát Keggin-típusú komplexeinek előállítása és izomerjeik tanulmányozása szilárd és oldatfázisú ^1H , ^{29}Si és ^{13}C NMR mérésekkel. A mérési eredményekből a komplexek izomerjeinek stabilitására, egyensúlyi átalakulására és redox-tulajdonságaikra vonatkozó következtetéseket vonok le.

3.1. Használt vegyszerek és mérőberendezések

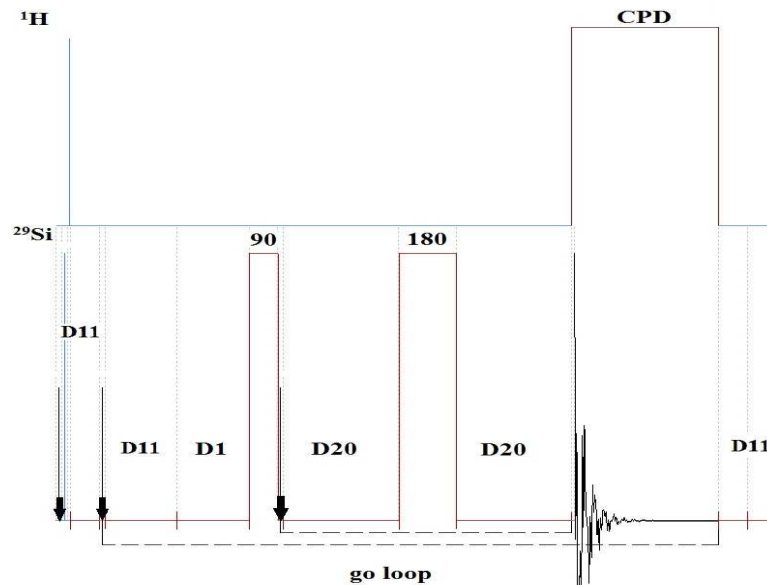
A szaklaboratóriumi munkám során a vegyületek előállítására minden esetben reagens minőségű vegyszereket használtam (többnyire Reanal típusú). A Kemikál gyártmányú vízüveg oldatot a kereskedelemből szereztük be (~36 w/w %; ~3.9 M). A deuterált oldószereket az Aldrich készítette.

Az oldat fázisú NMR méréseket minden esetben Bruker Avance 250 típusú készüléken, 5.872 T téren végeztük. Az alábbi táblázat tartalmazza a főbb mérési paramétereket a különböző magfajtákra és mérőfejekre nézve.

	^{29}Si (10 mm)	^1H (10 mm)	^1H (5 mm)	^{13}C (5 mm)
Larmor/MHz	49.6893147	250.1310005	250.1310005	62.9015280
pulzusprogram	CPMG	zg30	zg30	zpgg30
p1/ μs	16.6	43.5	9.5	12.5
p11/dB	3	-6	0	-4
D1/s	15	1	1	2
D20/s	0.001	-	-	-
AQ/s	3.3	6.3	6.3	1.6
TD	32k	65k	65k	32k
SI	32k	32k	32k	32k
DS	0	2	2	0
NS	4096	16	16	1024
CPD	waltz16	-	-	waltz16

6. táblázat: NMR spektroszkópiás paraméterek

A ^{29}Si NMR mérések esetében egy házilag módosított CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) pulzusszekvenciát használtunk. A dolgozatban ismertetett valamennyi ^{29}Si NMR kísérletet a következő multipulzus technikával kiviteleztek:



4. ábra: A módosított CPMG pulzusszekvencia (D11= 30 ms)

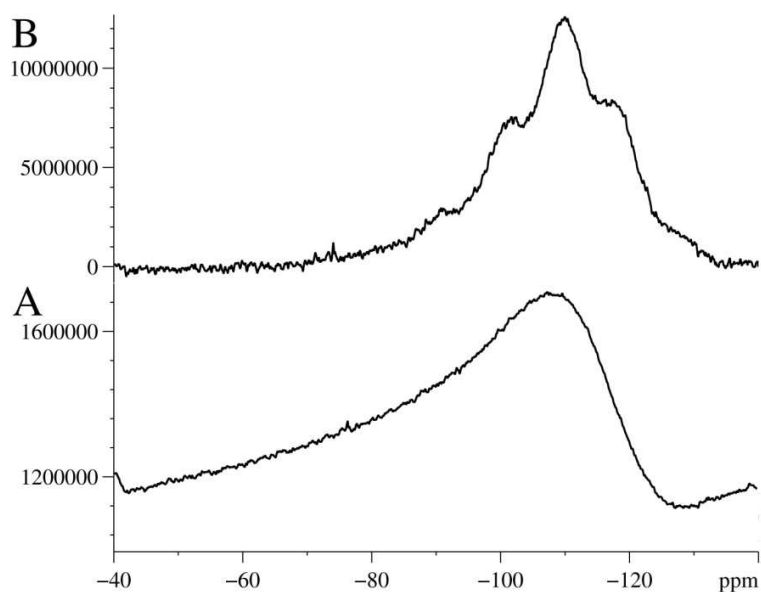
A CPMG technika egy olyan spinecho kísérlet, melyet inkrementált τ idők mellett elvégezve, a megfigyelt mag T_2 spin-spin relaxációs ideje határozható meg az alábbi összefüggés alapján:

$$I(2\tau) = I_0 \exp(-2\tau/T_2)$$

ahol I a megfigyelt rezonanciajel intenzitása, τ késleltetési idő és T_2 spin-spin relaxációs idő.

A mintatartóban lévő, rendezetlen szerkezetű szilikátegységek szilícium atomjainak jelei nagyjából -80 ppm-től -110 ppm-ig terjedő széles háttérjelet eredményeznek. A gerjesztő ^{29}Si -pulzust követő Hahn-echo ciklus ideje alatt e háttér intenzitása jelentősen csökkenthető, ugyanis a spin-spin relaxációs idők szilárd fázisban rövidebbek mint oldatfázisban. Ez annak köszönhető, hogy a rácsrezgések inkoherenciát indukálnak a spinek relaxációja során. Eközben természetesen a megfigyelt mag rezonanciajelenek intenzitása is csökken, rosszabb jel/zaj arányt eredményezve. A cél a minél jobb jel/zaj arány, és a minél kisebb intenzitású üvejel elérése volt. Az echo 180 fokos pulzusa előtti és utáni D20=1ms-os szünetet paraméteroptimalással határoztuk meg. Az akvizíciós idő alatt protonlecsatolást alkalmaztunk.

Az 5. ábrán összevettem egy zsig pulzussal és az általunk használt módosított CPMG pulzusszekvenciával fölvetett ^{29}Si NMR spektrumot.



5. ábra: A β - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^{29}Si NMR spektruma Et_2O -ban zsig (A) és a módosított CPMG (B) pulzussal

Az 5. B ábrán jól látható, hogy az alapvonalhoz képest megnőtt az üvegjel intenzitása és felbontása. Abszolút viszonylatban viszont sikerült a háttérjel intenzitását közel -80 ppm-ig a nullavonalra csökkenteni.

A szilárd fázisú NMR méréseket minden esetben Bruker DRX 500-as készüléken BL-4 típusú, 4 mm rotorátmérőjű MAS mérőfejjel, 11,744 T téren végeztük. A forgatás frekvenciája 8 kHz volt.

3.2. Szintézisek

3.2.1. $\beta\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

A $\beta\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ előállítására a Fournier és társai által alkalmazott eljárást [48, 49] használtam (Copaux-módszer). 120 ml Na_2MoO_4 (1 M) vizes oldatát 37 ml HNO_3 -val (13 M) savanyítottam meg, majd 50 ml vízüveg oldatot (0.2 M) adagoltam hozzá. Ezután 40 ml cc. HCl -at öntöttem a reakcióelegyhez. A sárga színű oldatot 100 ml dietil-éterrel extraháltam. Az éteres fázist kristályosító csészébe öntve jól szívó vegyi fülkébe helyeztem a dietil-éter elpárologtatása érdekében. 2-3 nap után zöld, ecet szagú szilárd anyagot kaptam vissza.

3.2.2. $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ előállítására is a Fournier és társai által alkalmazott eljárást használtam. 120 ml Na_2MoO_4 (1 M) vizes oldatot 37 ml HNO_3 -val (13 M) savanyítottam meg, majd 50 ml vízüveg oldatot (0.2 M) adagoltam hozzá. A reakcióelegyet 40 percig $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on melegítve jutottam hozzá az α -izomerhez. A rendszert szobahőmérsékletre hűtöttem, majd 40 ml cc. HCl -at öntöttem a reakcióelegyhez. A sárga színű oldatot 100 ml dietil-éterrel extraháltam. Az éteres fázist vízmentes Na_2SO_4 -on szárítottam. A vízmentes Na_2SO_4 hatására fázisszeparációt tapasztaltam: egy éteres és egy éterátos fázis jelent meg. A fázisokat elválasztva külön-külön vizsgáltam NMR spektroszkópiás tulajdonságaikat. Az éteres fázisokat kristályosító csészébe öntve jól szívó vegyi fülkébe helyeztem a dietil-éter elpárologtatása érdekében. 2-3 nap után sötétzöld, ecet szagú szilárd anyagot kaptam vissza mindkét esetben.

3.2.3. $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ előállítására az A. Tézé és G. Hervé által közölt eljárást használtam [59]. 6.46 ml vízüveg oldatot 50 ml-re hígítottam desztillált vízzel. Egy főzőpohárban 90.71 g $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot 150 ml vízben oldottam fel, majd kisebb adagonként 83 ml 4 M HCl -oldattal savanyítottam erőteljes kevertetés mellett. A savanyítás során csapadékként kiváló wolframsav (hidratált WO_3) intenzív keverés hatására feloldódik. Az így megsavanyított volframát-oldathoz adagoltam a vízüveg oldatot, majd gyorsan 25 ml 4 M HCl -oldattal a reakcióelegy pH-ját 5-6 közé állítottam be. Az oldatot 1 órán keresztül forraltam, majd 25 ml 1 M Na_2WO_4 -oldatot és 40 ml 4 M HCl -at adtam a reakcióedény tartalmához.

Szobahőmérsékletre hűtöttem az oldatot, majd a csapadékként kiváló kovasavat vákuumszűréssel távolítottam el. A szűrletet 40 ml dietil-éter és 60 ml dietil-éter és tömény sósav 1:1 arányú, $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtött keverékével extraháltam. Az alsó fázisként megjelenő opálos éterátos fázis tartalmazta az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ -at. Ezt a réteget begyűjtve, majd a dietil-étert vízszugárvákuumban lepárolva izolálható az α -szilikovolfrámsav. A dietil-éter eltávolítása után levegőn szárítottam a sárgásfehér kristályokat. Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ jól oldódik vízben. Az izolátumot vízben feloldva sárga pelyhek úszkáltak az oldatban. Az általam izolált anyagot valószínűsíthetően a β -izomer (halványsárga) kondenzált formája szennyezi, amely szűréssel eltávolítható.

3.2.4. $\beta\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Az $\beta\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ előállítására is az A. Tézé és G. Hervé által közölt eljárást próbáltam alkalmazni. 6.46 ml vízüveg oldatot 50 ml-re hígítottam desztillált vízzel. Egy főzőpohárban 99 g $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot 125 ml vízben oldottam fel $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Kisebb adagonként 12 ml 3 M HCl-oldattal savanyítottam erőteljes kevertetés mellett. A savanyítás során csapadékként kiváló volfrámsav intenzív keverés hatására oldódott fel. Az így megsavanyított volframát-oldathoz adagoltam az előre elkészített vízüveg oldatot, ezután gyorsan még 28 ml 6 M HCl-oldatot öntöttem a reakcióedény tartalmához. A reakcióelegy térfogatát kb. 200 ml-re redukáltam $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on való melegítéssel. Szobahőmérsékletre hűtöttem, majd a kiváló csapadékot (kovasav) vákuumszűréssel próbáltam eltávolítani. Többszöri próbálkozásaim ellenére sem sikerült eltávolítanom az oldatból a kiváló kolloid kovasavat. Ennek ellenére kísérletet tettem a $\beta\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dietil-éterrel való átrázására. Az oldat 40 ml cc. HCl-val való megsavanyítása után 100 ml dietil-étert adtam a rendszerhez. Az extrahálás után nem tapasztaltam fázisszeparációt: az elválasztótölcsér teljes egészében megtelt egy fehér csapadékkal. Először óvatosan lepároltam az étert majd a vizet a reakcióelegyről. Halvány sárgászöld, oldhatatlan csapadékot izoláltam, amely a hozzáadott cc. HNO_3 -ból nitrózus gőzöket képzett. A csapadékot sem szerves oldószerekben, sem szervesetlen ásványi savakban sem sikerült feloldanom.

Ezek után a Rocchiccioli-Deltcheff és társai által módosított Hervé-módszert használtam [49]. Egy főzőpohárban 49.5 g $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot 74 ml vízben oldottam fel $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Kisebb adagonként 60 ml 3 M HCl-oldattal savanyítottam erőteljes kevertetés mellett. A savanyítás során csapadékként kiváló volfrámsav intenzív keverés hatására feloldódik. Az így megsavanyított volframát-oldathoz adagoltam 25 ml 0.5 M-os vízüvegoldatot. Az oldat

pH-ját 5 és 6 közé állítottam be 4-5 ml 6 M HCl-oldattal. Végig gondosan ügyeltem a pH-ra. Az oldatot állni hagytam szobahőmérsékleten egy óráig, majd pH 1 re állítottam be a savasság mértékét. Az oldatot nem koncentráltam. Ebben az esetben nem tapasztaltam kovasav kiválást. Két részre szedtem szét az oldatot, majd az egyik porciót 10 ml cc. HCl-val savanyítottam és csapadék kiválását (kovasav) tapasztaltam. Arra következtettem, hogy túl nagy volt a savasság mértéke ezért a másik porció egy kis részletét utánsavanyítás nélkül próbáltam meg extrahálni dietil-éterrel. Ebben az esetben sem észleltem fázisszeparációt. A következő esetben, először 20 ml dietil-étert rétegeztem a maradék pH=1-es oldatra, és utána savanyítottam 10 ml cc. HCl-val. Ennek következtében három fázis szeparációja volt megfigyelhető: egy zagyos éteres, egy zavaros vizes és egy opálos éterátos. A kb 4 ml-nyi éterátos fázist gyűjtöttem be. Valószínűsíthetően a β -izomer ilyen savas környezetben rendkívül gyorsan rendezetlen, három dimenziós szerkezetet létrehozva kondenzálódik. A dietil-éter vízsugárvákuumban történő eltávolítása után levegőn szárítottam a fehér kristályokat. A β -H₄SiW₁₂O₄₀ jól oldódik vízben.

3.2.5. α -Na₂HPMo₁₂O₄₀·14H₂O

Az α -Na₂HPMo₁₂O₄₀ előállítására a Fournier és társai által alkalmazott eljárást használtam. 100 ml Na₂MoO₄ (2.85 M) vizes oldathoz 1.62 ml 85 % H₃PO₄-at adagoltam. A reakcióelegyhez 68 ml 60 w/w%-os HClO₄-vat öntöttem. A reakcióedényben sárga csapadékként vált ki a dinátrium-só, amit vákuumszűréssel izoláltam, majd levegőn szárítottam.

3.2.6. α -H₃PMo₁₂O₄₀·14H₂O

Az α -H₃PMo₁₂O₄₀ előállításához 20 g Na₂HPMo₁₂O₄₀-ot 16 ml desztillált vízben oldottam fel, majd az így nyert vizes oldatot 4 ml cc. HCl-val savanyítottam meg. A sósavval megsavanyított oldatot 32 ml dietil-éterrel extraháltam. Az alsó fázisként megjelenő éterátos fázist gyűjtöttem be, majd NMR spektroszkópiás vizsgálatoknak vettem alá. A dietil-éter vákuumszívással távolítottam el, majd a sárgászöld α -H₃PMo₁₂O₄₀·14H₂O-at levegőn szárítottam.

3.2.7. α -Na₁₀SiW₉O₃₆·18H₂O

Az α -Na₁₀SiW₉O₃₆·18H₂O előállítására az A. Tézé és G. Hervé által közölt eljárást használtam. 4.66 ml (0.018 mol) vízüveg oldatot adtam 36.4 g (0,11 mol) Na₂WO₄·2H₂O 40

ml desztillált vízzel készült oldatához. A reakcióelegyhez kisebb adagonként 26 ml 6 M HCl-oldatot öntöttem erőteljes kevertetés mellett. A csapadékként kiváló volfrámsav intenzív kevertetés mellett feloldódott. Az oldatot 1 órán keresztül forraltam, így a térfogatát kb. 60 ml-re redukáltam. Az elreagálatlan szilikát kovásvav formájában kivált az oldatból, amit vákuumszűréssel távolítottam el. Vákuumszűréssel megtisztított oldatot két részre választottam szét. A nátriumsó előállítására 16 ml oldathoz 3 g vízmentes Na_2CO_3 -ot és 3 ml desztillált vizet adtam. A nátriumsót a langyos oldatból izoláltam vákuumszűréssel, majd hideg desztillált víz kisebb adagjaival mostam. A sav izolálásához a megszárt oldatból 20 ml-t kivéve, 6 ml cc. HCl-val savanyítottam meg, majd 8 ml dietil-éterrel extraháltam. Az éteres kirázás során három fázis szeparálódását tapasztaltam: egy felső éterest, egy középső zavaros vizes, és egy alsó éterátos fázist. Az alsó éterátos fázist gyűjtöttem be. A nátriumsó és a sav is fehér színű szilárd anyag. A só nehezen oldódik vízben, a heteropolisav igen jól oldódik.

3.2.8. $\beta\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{36}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

A $\beta\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{36}\cdot\text{H}_2\text{O}$ előállítására az A. Tézé és G. Hervé által közölt eljárást használtam. 5.1 ml vízüveg oldatot adtam 50 g $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 83 ml desztillált vízzel készült oldatához. A reakcióelegyhez kisebb adagonként 32 ml 6 M HCl-oldatot öntöttem erőteljes kevertetés mellett. A csapadékként kiváló volfrámsav intenzív kevertetés mellett feloldódott. Az oldatot egy napig állni hagytam szobahőmérsékleten. A kb. 200 ml-nyi oldatot 3 részre szedtem szét. Egy 25 ml-es porciót 6 ml cc. HCl-val savanyítottam meg, majd 10 ml dietil-éterrel extraháltam. Az éteres kirázás során három fázis szeparálódását tapasztaltam: egy felső éterest, egy középső zavaros vizes, és egy alsó éterátos fázist. Az alsó éterátos fázist gyűjtöttem be. A dietil-éter vízszugárvákuumban történő lepárlása után a fehér színű heteropolisavat levegőn szárítottam (vízben jól oldódik). Az éterátos fázis halványsárga színű volt. Miután elválasztottam az éterátos fázist, a felső éteres fázist (savanyítás után) bepároltam. Az éteres fázis fehér csapadékos volt. Az étert vízszugárvákuumban lepároltam, majd az izolátumot megpróbáltam visszaoldani éterben, ami nem sikerült a kondenzációnak köszönhetően. A nátriumsó izolálásához egy 25 ml-es adagot lassan, melegítéssel pároltam be, majd vákuumszűréssel után hideg vízzel mostam. A fehér kristályos anyag nehezen oldódik vízben. A harmadik porciót két hétig 5 °C-on tartva nagyon kis mennyiségű anyag kristályosodását tapasztaltam.

3.2.9. $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ az [40] eljárást használtam. 2.66 g (mol) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 24 ml desztillált vízzel készült oldatát intenzív kevertetés mellett 10 ml 4 M HCl-oldattal savanyítottam meg. Ehhez az oldathoz adtam 10 g $\alpha\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{36}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -ot. A reakcióelegyből 30 ml-t kivéve 6 ml cc. HCl-val savanyítottam meg, majd 15 ml dietil-éterrel extraháltam. 3 fázis szeparálódását tapasztaltam. egy sárga éterest és színtelen vizes zavarost és egy sárga éterátost. A sárga éterátos fázist vettem alá további vizsgálódásnak. A másik 30 ml-es porcióból izolálható a vegyes volfrámsav káliumsója. A káliumsó lecsapásakor ügyelni kell arra, hogy a pH ne emelkedjen meg túlságosan, ugyanis magas pH-n a Keggin-anion szilikátra és volframátra esik szét.

3.2.10. $\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

2.58 ml vízüveg oldatot 20 ml-re hígítottam desztillált vízzel. Az így kapott oldatot 36.4 g (0.11 mol) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60 ml desztillált vízzel készült oldatához adtam. Intenzív kevertetés mellett a reakcióelegy pH-ját 33 ml 4 M HCl-oldattal 5-6-ra állítottam be. A reakcióelegyet 1 órán keresztül forraltam, majd szobahőmérsékletre hűtés után a kovasavat leszűrtem az oldatból. A kb 40 ml-nyi oldatot két részre szedtem szét. Egy 20 ml-es porciót 10 ml 6 M HCl-val savanyítottam meg, majd 20 ml dietil-éterrel extraháltam. 3 fázis szeparálódását tapasztaltam. egy felső éterest, középső színtelen vizes zavarost, és egy alsó éterátost. Az alsó éterátos fázist vettem alá további vizsgálódásnak. A vizsgálatok után az étert lepárolva izoláltam a heteropolisavat. A káliumsó előállítására 20 ml oldathoz 10 g vízmentes KCl-ot adtam. A káliumsó csapadék formájában válik ki az oldatból. A sötét vákuumszűréssel izoláltam, majd 1 M KCl-oldattal mostam. A fehér színű kristályok nehezen oldódnak vízben.

3.2.11. $\beta\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

3.88 ml vízüveg oldatot 30 ml-re hígítottam desztillált vízzel. 54.6 g (0.265 mol) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 90 ml desztillált vízzel készült oldatát intenzív kevertetés mellett, 50 ml 4 M HCl-oldattal savanyítottam meg. A két oldatot összeöntöttem, majd 12 ml 4 M HCl-oldattal 5-6-ra állítottam be a reakcióelegy pH-ját. A reakcióelegyet 2 órán keresztül kevertettem. Az oldathoz 27 g szilárd vízmentes KCl-ot adtam, majd 15 percig kevertettem. A káliumsót vákuumszűréssel izoláltam és 1 M KCl-oldattal mostam, majd levegőn szárítottam.

3.3. Mérési eredmények és diszkussziójuk

3.3.1. Az *in situ* NMR spektroszkópia

A dolgozatban bemutatott spektrumok jelentős része *in situ* módon készült el. A Keggin-típusú heteropolisavak dietil-éterbe történő extrahálása után vizsgáltam azok NMR spektroszkópiás tulajdonságaikat a reakcióelegyben. Ebben a részben röviden összefoglalom az *in situ* NMR spektroszkópia elméleti alapjait.

A rezonanciafrekvencia igen érzékeny a B_0 mágneses tér inhomogenitására. A mágneses tér homogenitását a mérési térfogat köré épített különböző geometriájú shimtekercsekkel javítjuk. Mérés technikailag valamely deuterált oldószer deutérium atomjának rezonanciajelére stabilizáljuk a mágneses teret (*lock*). Shimmelés során a spektrométer folyamatosan besugározza az oldószer deutérium-rezonanciajelét. Az a cél, hogy időben stabil, kis félértékszélességű, a lehető legintenzívebb jelet detektáljuk. A B_0 mágneses tér homogenitását úgy javítjuk, hogy a shimtekercsekbe nagyobb vagy kisebb erősségű áramot vezetünk.

Az *in situ* NMR mérések során a vizsgálati minta nem tartalmaz deuterált oldószert. Ez a módszer abban az esetben alkalmazható, ha lock oldószer reakcióba léphet a vizsgálandó vegyülettel. A mintában kis koncentrációban jelen lévő reaktív intermedierek, köztitermékek jelenléte is igazolható így. A vizsgálandó vegyület deuterált oldószerekben való oldhatósága is indokolhatja az *in situ* mérések alkalmazását.

Lockolás nélkül a detektált FID alatti terület maximalizálása illetve a real-time Fourier-transzformációval kapott NMR spektrum egy alkalmasan megválasztott jele félértékszélességének a shimtekercsekbe jutó áram erősségének változtatásával elérhető minimalizálása a cél. A frekvenciafüggő spektrum esetében ahhoz, hogy időben érzékeny változásokat tapasztaljunk az adatgyűjtési pontok számát megfelelő mértékre kell csökkenteni shimmelés előtt. Optimálni kell a gerjesztő pulzus időtartamát is annak érdekében, hogy a shimtekercsekben folyó áram erősségének változtatása nélkül, időben viszonylag állandó FID területeket detektáljunk. A FID digitális súlyúzása is optimálandó, hogy a mérést végző személy a kiválasztott jel szimmetriájának változásaira érzékenyebben tudjon reagálni (sinx/x farkak elkerülése).

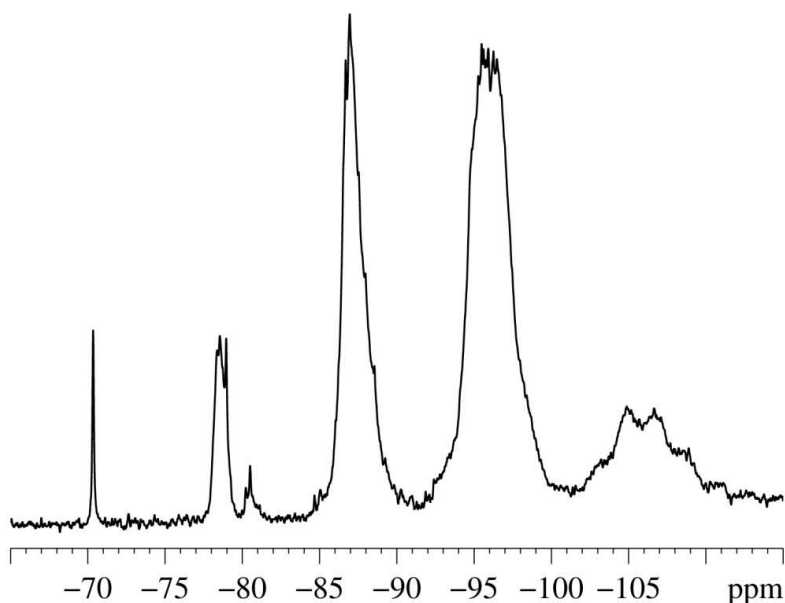
3.3.2. A spektrumok kalibrációja

Az *in situ* ^1H kémiai eltolódásokat minden esetben úgy referáltam, hogy a dietil-éter metiljének triplétt jele 1.12 ppm-nél legyen (TMS jeléhez viszonyítva). Az *in situ* ^{29}Si NMR spektrumokat a TMS jelére kalibráltam dietil-éterben külső sztenderdes módszerrel.

A nehézvízben felvett ^1H spektrumokat mindig úgy kalibráltam, hogy a nehézvíz könnyűvíz szennyezésének jele 4.80 ppm-nél helyezkedjen el. A dolgozatban találhatóak D_2O -ban felvett ^{29}Si NMR spektrumok is. A kémiai eltolódás skálát minden esetben a külső referens DSS ^{29}Si rezonanciajéhez viszonyítottam.

3.3.3. Vízüveg oldat ^{29}Si NMR spektroszkópiás jellemzése

Az általam felvett vízüveg oldat ^{29}Si NMR spektruma a 6. ábrán látható. A kémiai eltolódás skálát a külső referens DSS ^{29}Si rezonanciajéhez viszonyítottam. A spektrum alapvonala nagyjából -80 ppm-től -100 ppm-ig terjedően fokozatosan emelkedik a mintatartó gyorsan relaxáló Si atomjainak jelei miatt.



6. ábra: 1:1 hígítású vízüveg oldat ^{29}Si NMR spektruma D_2O -ban

A -100 ppm-től -115 ppm-ig terjedő, széles jelet a mintatartóban lévő, részleges szerkezettel bíró szilikát részek eredményezik. Ezt az állítást egy vak minta azonos körülmények között felvett ^{29}Si NMR spektruma erősítette meg. A 6. ábrán látható, -70.34 ppm-nél lévő kis félértékszélességű jel a Q^0 monomer jeleként asszignálható. A -77 ppm-től -79 ppm-ig terjedő sáv a Q^1 régió. A -79 ppm-nél megjelenő csúcs a Q^1_2 dimerként

azonosítható. A Q_2^1 dimer bal oldalára szuperponálódik -77 ppm-ig a lineáris trimer és tetramer valamint a szubsztituált ciklikus trimer Q^1 jele. A -78.54 ppm-nél levő csúcs valószínűsíthetően a lineáris trimer Q^1 jele. A -80.51 ppm-nél detektálható, kis intenzitású csúcs Q_3^2 ciklikus trimer rezonanciavonala, amelyre különböző kisebb méretű szilikát specieszek Q^2 jelei adódnak.

A -85 ppm-től -90 ppm-ig terjedő, nagy intenzitású csúcsköteg a Q^2 és Q^3 régió összeolvadásának tartományában helyezkedik el. A -86.80 ppm-nél észlelhető jel a Q_4^2 összetételű ciklikus tetramer, a -86.90 ppm-nél jelentkező Q_6^3 összetételű prizmatikus hexamer rezonanciavonalaként asszignálható.

A -91 ppm-től -100 ppm-ig húzódó csúcsköteg tisztán a Q^3 régióban található. Ebben a tartományban detektálható a tetraéderez tetramer (Q_4^3) ^{29}Si jele is. Ez a csúcsköteg főként a nagyobb szilíciumtartalmú szilikát anionok Q^3 NMR átmeneteiből tevődik össze.

A vízüveg oldat további hígítása során az irodalmi adatokkal konzisztens változást tapasztaltam. A hígítással a rezonanciajelek a kisebb ppm-ek irányába tolódtak el és a csúcskötegek intenzitásainak változása alapján megállapítható, hogy eközben csökkent a nagyobb méretű szilikát anionok relatív aránya az oldatban.

A továbbiakban azt vizsgáltam, hogy a vízüveg oldathoz adott ammónium-molibdát milyen hatással van a minta ^{29}Si NMR spektrumára, van-e szerkezetirányító hatása. Az 7. táblázatnak megfelelően elkészített minták ^{29}Si NMR spektrumát vettem föl D_2O -ban.

c_{Si}	c_{Mo}	Si:Mo	H⁺:Mo
15x	0,0607 M	4,26:1	4,41:1 (HCl)
544x	0,0722 M	1:12	4,41:1 (H ₂ SO ₄)
82,82x	0,5630 M	1:12	4,41:1 (H ₂ SO ₄)
38,46x	0,6055 M	1:12	4,41:1 (H ₂ SO ₄)

7. táblázat: Az oldatok összetétele

A következő problémák nehezítették a Keggin-komplex jelenlétének igazolását. A komplex megformálásához szükség van az erősen savas környezetre. Munkám során az Iler és munkatársai által optimált H⁺:Mo arányt tartottam be [60]. Az erősen savas környezet a vizsgálható koncentrációtartomány szűkítette, ugyanis a szilikát anionokban található Si-O-Si kötések terminális Si-OH-csoportok váltják fel, és ez szerkezetromboló hatásként jelentkezik. A sav koncentrációját növelve hidratált szilikagélt és kolloidális diszperziót kapunk, aminek oldhatósága igen csekély. Oldatfázisban legalább ötféle részecskének kell lennie: metakovasav, ortokovasav, dimetakovasav, diortokovasav és pentahidrokovasav. A

csapadékleválás további kondenzációval és térhálósodással jár, miközben polikovasavak képződnek, amelyek összetétele változó és nem jól meghatározott [24]. A szilíciumra nézve legtöményebb oldat paraméterei a táblázat első sorában láthatóak. A heteropolioxometallát komplex sárga színének megjelenése igazolta jelenlétét, de koncentrációja valószínűleg olyan kicsi volt, hogy nem adott detektálható rezonanciajelet a méréssel elért jel/zaj arány mellett. A ^{29}Si NMR-el vizsgálható koncentrációtartományt csökkenti az a tény is, hogy a komplex formálódásához $\text{Si}:\text{Mo} = 1:12$ aránynak kell teljesülnie. A molibdénvegyületek nehézvízben való rosszabb oldhatósága is nehezítette a minták preparálását.

E vizsgálódásaim eredménytelennek bizonyultak a ^{29}Si izotóp kis relatív gyakorisága és a rossz jel/zaj arány miatt. A vizsgálati minták ^{29}Si -mal való dúsítása esetében várható lehet a molibdát depolimerizáló hatása.

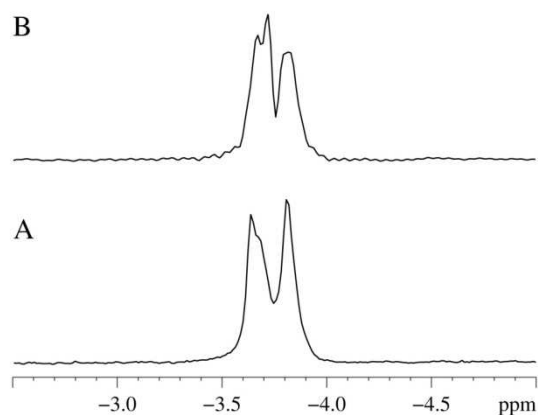
3.3.4. Az $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ és az $\alpha\text{-Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$

A ^{31}P ($I=1/2$) kiválóan alkalmas a különböző NMR vizsgálatok megfigyelési magjaként, ugyanis a mintában 100 %-ban ez az izotóp fordul elő, így nagy relatív érzékenységet érhetünk el a rádióelektronikai zajhoz képest.

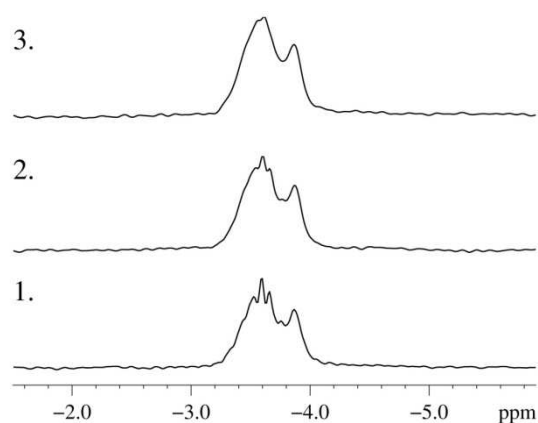
Az $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -at annak dinátrium sóján keresztül állítottam elő. Az $\alpha\text{-NaH}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^{31}P MAS NMR spektruma a 7. ábrán látható. A kémiai eltolódások referálása a külső sztenderdként alkalmazott 85 tömeg %-os foszforsav ^{31}P jelére történt. Az esetlegesen protonokkal való csatolódás kiküszöbölése érdekében szélessávú protonlecsatolást alkalmaztunk a gerjesztő ^{31}P pulzust követő akvizíciós idő alatt.

Először azt vizsgáltuk meg, hogy e nagy teljesítményű protonlecsatolás milyen hatással van a minta ^{31}P MAS NMR spektrumára. A krisztallográfiai adatok alapján egy rezonanciajel megjelenését vártam; ennek ellenére két nagyobb csúcs figyelhető meg. A spektrumok alapján kijelenthető, hogy a rezonanciajel felhasadását nem a protonokkal való skaláris csatolás okozza.

Az $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^{31}P MAS NMR spektruma a 8. ábrán tekinthető meg. A krisztallográfiai adatok alapján ebben az esetben is egy rezonanciajel megjelenését vártam. Az 1977-ben Brown és társai a röntgen-és neutrodiffrakciós adatok alapján azt találták, hogy a Keggin-szerkezetű $\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ olyan kockarácsban kristályosodik, amelyekben a terminális oxigén atomok $[\text{H}_2\text{OHOH}_2]^+$ kationokhoz kapcsolódnak hidrogénkötésekkel [61]. Ettől eltérően egy széles-3.2 ppm-től -4.2 ppm-ig terjedő csúcsköteget figyeltem meg. A 8. ábrán látható spektrumok mindegyike 1 scan felvételével készült. Azt



7. ábra: Az $\alpha\text{-Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ lecsatolás nélküli (A) és protonlecsatolt (B) ^{31}P MAS NMR spektrumai

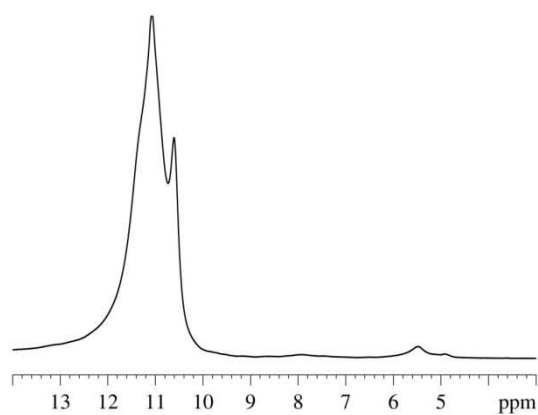


8. ábra: Az $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^{31}P MAS NMR protonlecsatolt spektruma: 1.: első mérés, 2.: második mérés, 3.: harmadik mérés

tapasztaltuk, hogy mérésről mérésre a csúcsköteg felbontása egyre csökkent. Ezt feltehetőleg annak köszönhető, hogy a gerjesztő rádióimpulzusok hatására a mintatartóban lévő vizsgálati anyag hőmérséklete mérésről mérésre emelkedik. Ez a jelenség a következők ismeretében magyarázható. A kristályrácsba befagyott, különböző mértékben protonált anionok eltérő kémiai környezetként funkcionálnak a mintában. Kellően alacsony hőmérsékleten (173 K) a különböző mértékben protonált anionok egyedi rezonanciavonalakat adnak a ^{31}P MAS NMR spektrumban. Ezek a jelek magasabb hőmérsékleten koaleszkálnak jelezve azt, hogy a protonok gyorsan vándorolhatnak kölcsönös pozíciót cserélve egymással a kristályrácsban is. A protonmigráció hozzávetőleges értéke 200 Hz körüli 298 K hőmérsékleten [62].

Az 9. ábrán látható az α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ szilárd fázisban felvett ^1H MAS NMR spektruma. A 10 és 12 ppm közötti jelet a minta kristályvíztartalma és a kovalensen kötött protonok adják. A 10 ppm-nél jelentkező váll a kovalensen kötött protonok jeleként asszignálható, amely a minta kristályvizéből származó protonok jelére szuperponálódott. 6 és 4 ppm között megfigyelhető egy hasonló mintázatú, kicsiny intenzitású jelsorozat.

Ez feltehetőleg a mintában lévő $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ β -izomerjétől származik.



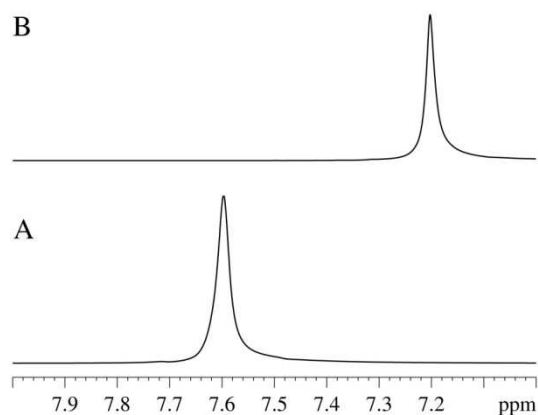
9. ábra: Az α - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^1H MAS NMR spektruma

3.3.5. Az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ és a β - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

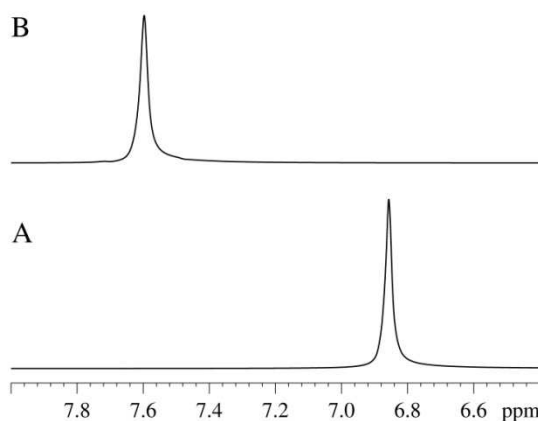
Az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ és a β - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ dietil-éterben felvett *in situ* ^1H NMR spektruma az 10. ábrán látható. A vegyületek oldatban felvett ^1H NMR spektruma ezidáig nem volt ismeretes.

Az α -izomer esetében 7.60 ppm-nél, a β -izomer esetében 7.20 ppm-nél detektáltam széles, intenzív rezonanciajeleket. Az aromás hidrogénekre jellemző kémiai eltolódás-tartomány a tetraédes oxoanion által polarizált $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$ héj elektronszívó tulajdonságával magyarázható. Az irodalomban példát találhatunk egy $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ összetételűnek megjelölt vízmentes vegyület ^1H MAS NMR spektrumára: egy nagyobb intenzitású jelet detektáltak 7.3 ppm-nél és egy kisebb intenzitásút 12.5 ppm-nél [63]. Az általam mért 7.60 ppm-es érték jó egyezést mutat az irodalmi értékkel.

Összehasonlításképpen megmértem a foszfát aniont tartalmazó, α - $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ összetételű polimetallát *in situ* ^1H NMR spektrumát is (11. ábra). A spektrum kémiai eltolódás skáláját az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ -hoz hasonlóan végeztem el. Egy széles jelet detektáltam 6.86 ppm-nél. A Pope és társai által feltételezett klaszter modellben a semleges $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ héj polarizáltsága (és így stabilitása) nagyban függ a tetraédes oxoanion összetöltésétől és elektrondonáló képességétől. A dodekametallát klaszter polarizáltságának mértéke pedig az elektronszívó (-I effektus) tulajdonságát határozza meg. A foszfát anion kisebb töltése révén kevésbé polarizálja a heteropolioxometallát $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$ héját, csökkentve ezáltal -I effektusát. Ennek következtében a kovalensen kötött protonok környezetében nő az elektronsűrűség (nő az árnyékolás), így kisebb eltolódás értéknél detektálható a rezonanciajel.



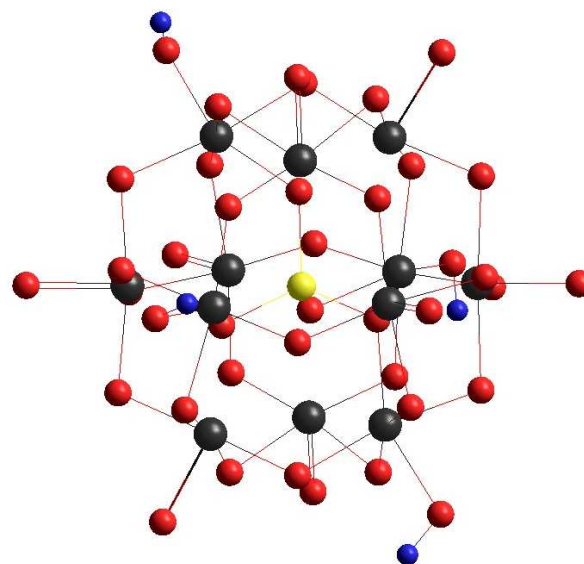
10. ábra: Az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A) és β - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (B) *in situ* ^1H NMR spektruma Et_2O -ban



11. ábra: Az α - $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A) és α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (B) *in situ* ^1H NMR spektruma Et_2O -ban

Az irodalomban nincs egyetértés a protonok pozícióját illetően. Az 1977-ben Brown és társai a röntgen- és neutrondiffrakciós adatok alapján azt találták, hogy a Keggin-szerkezetű α - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ olyan kockarácsban kristályosodik, amelyekben a terminális oxigén atomok $[\text{H}_2\text{OHOH}_2]^+$ kationokhoz kapcsolódnak [61]. Újabban trimetilfoszfin oxidot adszorbeáltattak ugyanilyen összetételű heteropolisavra. Azt állapították meg, hogy ha egy ekvivalens $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ra három ekvivalens trimetilfoszfin oxidot adszorbeáltattak három különböző protonálódási helyre történt a kötődés az $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ LG-CP HETCOR és ^{31}P - ^{31}P DQ korrelációk alapján. A savas protonok kedvezményezett pozíciójául az O_d terminális oxigén atomokat jelölték meg [64]. Ezzel ellentétben a pH függő ^{17}O NMR vizsgálatok alapján az O_b és O_c oxigén atomokon nagyobb valószínűséggel találhatóak meg a kovalensen kötött hidrogén atomok, mint a terminális oxigéneken [65,66]. Ezt támasztja alá a Keggin-szerkezetű oxoanionok DFT és HF alapján számolt elektronsűrűségi profilja is: a hídhelyzetű oxigén atomokon nagyobb parciális negatív töltés halmozódik [45,47].

Ha a poliéderez ábrázolásmód helyett a Keggin-szerkezet megformálásánál ügyelünk a VSEPR elmélet szabályaira, az összegképlet és a jellemző oxidációs számok alapján a következő modell képzelhető el: egy trimetallát csoport egy hidroxil és két oxo csoporttal bír környezete felé (12. ábra). Az oxo csoportok és a hidroxil csoport helye kölcsönösen felcserélhető, ami mezomer határszerkezetekkel szemléltethető. A hidroxilcsoportok protonjai az NMR spektroszkópia időskálájához viszonyítva hihetetlen gyors, kölcsönös cserében vannak egymással. Ez a protonáram kiterjedhet a polioxometallát egész felületére. Ez esetleg indokolhatja az általam detektált rezonanciajelek szélességét.



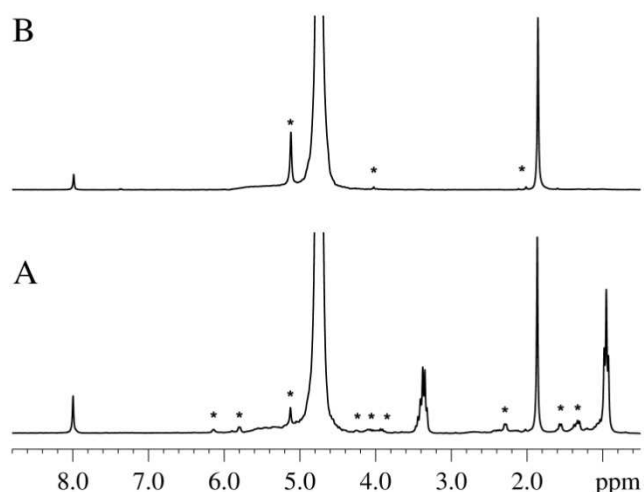
12. ábra: Az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ egy mezomer határszerkezete: Mo, O, Si és H

A két izomer ^1H NMR spektrumában jelentkező tekintélyes különbség a következő gondolatmenettel értelmezhető. A rendelkezésre álló röntgenkristallográfiai információk alapján a β -izomer szerkezete nem jelentősebben különbözik az α -izomerétől. A β -izomer esetében az elforgatott trimetallátcsoport fématomjai és az egyfajta övként funkcionáló, 6 fématomból álló gyűrű fématomjai közötti távolság (M^{***}M) és az ezekkel a távolságokkal társítható kötőszögek ($\text{M}^{***}\mu\text{O}_c^{***}\text{M}$) értéke csökken. Ezek a változások bár kicsiny

mértékűek, de a változások trendje konzisztens. Ezzel párhuzamosan a hat oktaéderből álló övben az intertriád jellegű $M^{***}M$ kötéshosszak és kötésszögek $M^{***}\mu O_b^{***}M$ csökkennek, míg az intratriád jellegű kötéshosszak és kötésszögek nőnek. Úgy képzelhető el, hogy az elforgatott trimetallát sapka a forgatás irányára merőlegesen enyhe deformációt szenved, mintegy összelapítva a $M_{12}O_{36}$ héjat [51]. Ez a deformációs hatás az O_b és O_c hídhelyzetű oxigén atomok kémiai környezetére van nagy hatással. Az $M^{***}\mu O^{***}M$ kötésszög és az $M^{***}M$ kötéshossz csökkenésével csökkenhet az oxigénatomok $-I$ effektusa, növelve ezzel az elektronsűrűséget a hidrogén atomok körül. A β -izomer protonjainak kisebb kémiai eltolódás értéke a szimmetria torzulásával és a fent bemutatott deformációs hatással magyarázható. Feltehetően oldatfázisban, szolvólízis hatására, nagyobb részesedése lehet az O_b és O_c hídhelyzetű oxigén atomok hidrogénkötő funkciójának, mint szilárd fázisban.

A vegyületek az irodalom szerint sárga színűek. Ezzel ellentétben az általam izolált minták színe sötétzöld volt, illetve erős ecetszaggal rendelkeztek. Ez azt jelezte számomra, hogy a specieszek redukálódtak kevert vegyértékű heteropoli-kék vegyületeket eredményezve. A 3.2.1. és a 3.2.2. fejezetben említettem, hogy a vegyületeket úgy izoláltam, hogy hagytam elpárologni az oldószerükként funkcionáló dietil-étert. A párolgás közben a heteropolisavak koncentrációja egyre növekedett. A redoxpotenciál ismert koncentrációfüggése és a Keggin-vegyületek oxidatív reakciókban való széleskörű alkalmazása ismeretében azt feltételeztem, hogy a vegyületek oxidálták a dietil-étert. A kristályosítás után a mintákat nehézvízben feloldva felvettem 1H NMR (13. ábra), ^{13}C NMR és DEPT135 spektrumukat (14. ábra).

Az 1H NMR spektrumot úgy kalibráltam, hogy a nehézvíz könnyűvíz szennyezésének jele 4.80 ppm-nél legyen. A spektrumon jól látható, hogy főként az alifás és az olefin tartományban detektáltam extra jeleket. Az oxidáció során képződött közti- és melléktermékek adják e jeleket. A csillaggal jelölt csúcsok asszignációja nem tisztázott. A



13. ábra: Az α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (A) és β - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (B) 1H NMR spektruma D_2O -ban

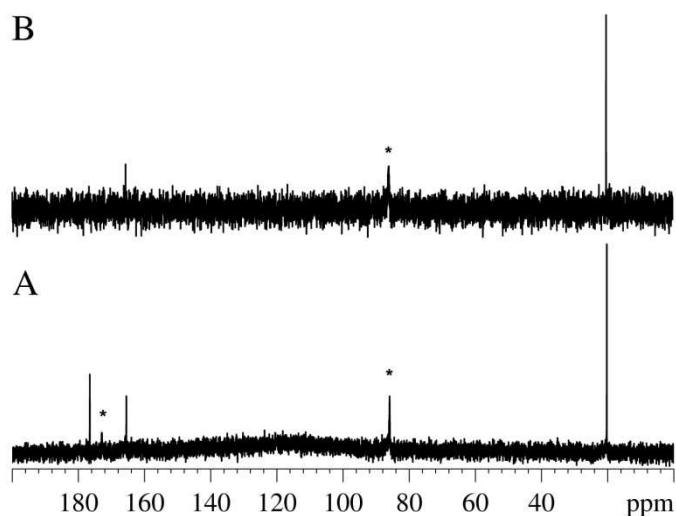
mintában szennyezőként jelen lévő dietil-éter metilénjének jele 3.2 ppm környékén, míg a

metiljel 1 ppm környékén figyelhető meg. Az 1.88 ppm-nél detektált éles nagy intenzitású jel feltehetően az ecetsav metiljéhez rendelhető, míg a 8.01 ppm-nél lévő csúcsot a hangyasav karbonil-szenéhez kapcsolódó hidrogén atom adja. A ^{13}C NMR és DEPT135 spektrumok alapján megerősíthető mind az ecetsav, mind a hangyasav jelenléte a mintában. Az ecetsav metiljének jele 20.3 ppm-nél, míg karbonil szenének jele 176.6 ppm-nél észlelhető. A DEPT135 spektrum ezt a feltevést megerősíti. A hangyasav karbonil szén atomja a 165.5 ppm-es rezonanciavonalként azonosítható.

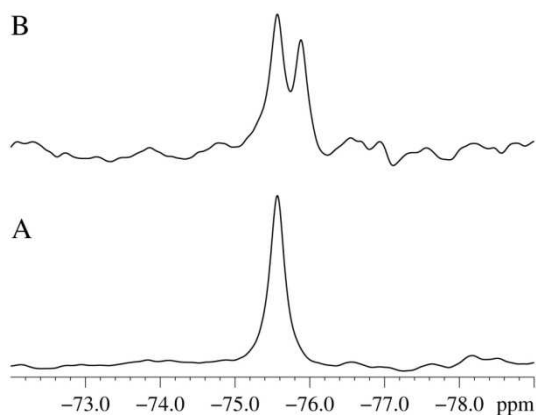
A DEPT135 spektrum alapján ez olyan karbonil-szén jele, amelyhez egy hidrogén atom kapcsolódik. A hangyasavban ez a szerkezeti kritérium teljesül is. A mintában jelen lévő további termékek azonosítását azok igen kis koncentrációja nem teszi lehetővé. A 14. ábrán lévő DEPT135 spektrumtól azt vártam, hogy a polarizációtranszfer kihasználásával nő az ^1H - ^{13}C direkt csatolásban lévő szén atomok jelének intenzitása. A DEPT135 spektrum ~12000 scanból tevődött össze.

Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ és a $\beta\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ nehézvízben felvett ^{29}Si NMR spektrumának kinagyított részlete a 15. ábrán látható.

Az oldatok koncentrációja mindkét esetben azonos volt (1g / 4ml). A két spektrum kémiai eltolódás skálája azonos, relatív intenzitásaik egymásra normáltak. Az α -izomer ^{29}Si NMR spektrumában egyetlen jelet detektáltam -75.57 ppm-nél, míg a β izomer esetében két jel figyelhető meg -75.57 ppm-nél és -75.88 ppm-nél. Az észlelt jelenség a következő információk birtokában érthető meg. Mint a



14. ábra: Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ D_2O -ban felvett ^{13}C (A) és DEPT135 (B) spektruma



15. ábra: $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (A) és $\beta\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (B) ^{29}Si NMR spektruma D_2O -ban

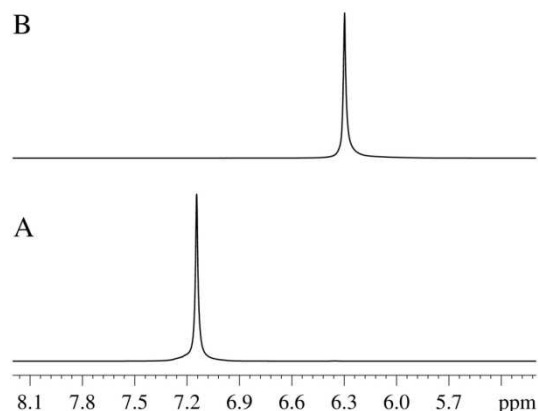
bevezetőben említettem az $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = Si, P; M = Mo, W$) típusú Keggin-anionok β -izomerjeinek stabilitása függ az addenda atomokon lévő plusz ("kék") elektronok számától. Példaként a négyszeresen redukált β -speciesszek nagyobb stabilitással bírnak, mint az α -izomer DFT számítások alapján. Ezt a kísérleti információk is megerősítik, ugyanis az $SnCl_2$ -vel négyszeresen redukált α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ a β -formába izomerizál az UV-VIS abszorpció spektrófotometriával mért moláris extinkciós koeficiensek időfüggése alapján. Ugyanis a β -izomer moláris extinkciós koeficiense 2-3-szor nagyobb mint az α -izomeré. A teljesen oxidált β -speciessz esetében az izomerizáció iránya $\beta \rightarrow \alpha$ volt, az izomerizáció felezési ideje 5.8 órának adódott [67].

A kristályosítás során mindkét izomer oxidálta oldószerét. Az oxidáció során a teljesen oxidált Keggin-komplexek részlegesen redukálódtak kevert vegyértékű heteropoli-kék speciesszeket képezve. A β -izomerként izolált mintát nehézvízben feloldva zöld színű oldatot kaptam. A mérés végére az oldat színe világosodott, majd egy-két napi állás után sárgába csapott át. A mintatartó cső kupakja nem záródik hermetikusan. Az oldat a levegő O_2 tartalmával érintkezve visszaoxidálódott. Az oldat színének változása az oxidációval és az izomerizációval magyarázható. Teljesen oxidált állapotban az α -izomer stabilitása jóval nagyobb, mint a β -izomeré. A β -izomer spontán átalakul az α -izomerré. A ^{29}Si NMR spektrum alapján kijelenthetjük, hogy a vizsgálat végére az oldat a két izomer keveréke volt. A β -izomer ^{29}Si jele -75.88 ppm-nél jelentkezik. Ez az jel/zaj arányból és a csúcsok relatív intenzitásaiból is látszik.

3.3.6. Az α - $H_4SiW_{12}O_{40}$ és a β - $H_4SiW_{12}O_{40}$

Az α - $H_4SiW_{12}O_{40}$ és a β - $H_4SiW_{12}O_{40}$ dietil-éterben felvett *in situ* 1H NMR spektruma a 16. ábrán látható. A vegyületek oldatban felvett 1H NMR spektruma ezidáig nem volt ismeretes [67]. Az α -izomer esetében 7.15 (7.60) ppm-nél, a β -izomer esetében 6.30 (7.20) ppm-nél detektáltam széles, intenzív rezonanciajeleket. Az aromás hidrogénekre jellemző kémiai eltolódás-tartomány ugyancsak a tetraédres oxoanion által polarizált $W_{12}O_{36}$ héj elektronszívó tulajdonságával magyarázható. A molibdénanalógokhoz képest a Bronsted-prototonok rezonanciavonala a kisebb kémiai eltolódások irányába mozdultak el. Ezenkívül az is megfigyelhető, hogy megnőtt a differencia a δ értékek között ($\delta H_\alpha - \delta H_\beta = 0.85$).

A volfrám nagyobb mérete révén ($W_{EN}=2.36$, $Mo_{EN}=2.16$) jobban polarizálja a $W-O_{b,c}$ kötéseket, megnövelve ezzel az $O_{c,b}$ oxigén atomok negatív parciális töltését. Így a Bronsted-protonokra kisebb vonzó hatás érvényesül az $O_{c,b}$ atomok által. Ennek tudatában feltételezhető, hogy a 12-szilikovolfrámsavak erősebb savak, mint molibdénanalógjaik. Ezt a feltevést az acetonban meghatározott pK értékek is megerősítik. Természetesen a savi



16. ábra: Az α - $H_4SiW_{12}O_{40}$ (A) és β - $H_4SiW_{12}O_{40}$ (B) *in situ* 1H NMR spektruma Et_2O -ban

erősséget nemcsak a $-I$ effektus befolyásolja, hanem a konjugált bázis stabilitása is: a $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ „soft” tulajdonsága nagyobb értékű, mint a $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ anioné [55].

	pK_1	pK_2	pK_3
α - $H_4SiW_{12}O_{40}$	2	3.6	5.3
α - $H_4SiMo_{12}O_{40}$	2.2	3.9	5.9

8. táblázat: A savi állandók összevetése

A $W_{12}O_{36}$ héj nagyobb polarizáltsága miatt a Bronsted-protonokra nagyobb elektronszívás hat. Ennek alapján azt vártam, hogy a protonok jele a nagyobb kémiai eltolódásoknál észlelhető a molibdénanalóghoz képest. Ettől eltérően kisebb kémiai eltolódásnál észleltem az 1H rezonanciavonalat. Emellett a spektrumok jobb jel/zaj arányából arra is következtettem, hogy a dietil-éter nagyobb mértékben oldja a $H_4SiW_{12}O_{40}$ izomerjeit mint a megfelelő molibdénanalógokat. Ebből kiindulva feltehető, hogy a dietil-éter koordinálódása révén erősebb hidrogén-kötések alakulhatnak ki az éterkötésű oxigén atom és a Bronsted-protonok között, ezzel mintegy túlkompenzálva a $W_{12}O_{36}$ $-I$ effektusát. Így nő a dietil-éter által lepányvázott hidrogén-atomok körüli elektronsűrűség, amely magyarázná a kisebb kémia eltolódás értéket.

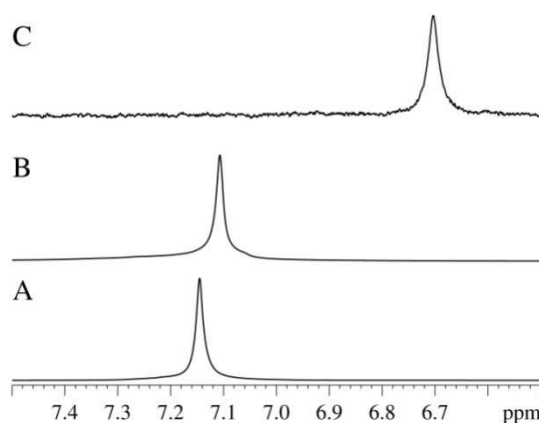
A szolvatációt vizsgálva, felvettem az α -izomer 1H NMR spektrumát *in situ* acetonban és deuterált dimetil-szulfoxid-ban is (17. ábra).

Azt tapasztaltam, hogy az oldószer növekvő oxigén-donor tulajdonságának irányában csökken a Bronsted-protonok kémiai eltolódása: acetonban 7.11 ppm-nél, míg d_6 -DMSO-ban 6,70 ppm-nél detektáltam rezonanciajeleket. A molibdénanalóg α -izomerjénél viszont ellentétes hatás figyelhető meg: a protonok jele 7.86 ppm-nél figyelhető meg acetonban. Az előbb említett hatás összefüggésben lehet az $Mo_{12}O_{36}$ héj kisebb polarizáltságával. Az externál oxigén atomok kisebb nukleofilitása révén az oldószer és a protonok között kialakuló kisebb erősségű hidrogénkötések nincsenek olyan nagy hatással azok kémiai eltolódás értékére.

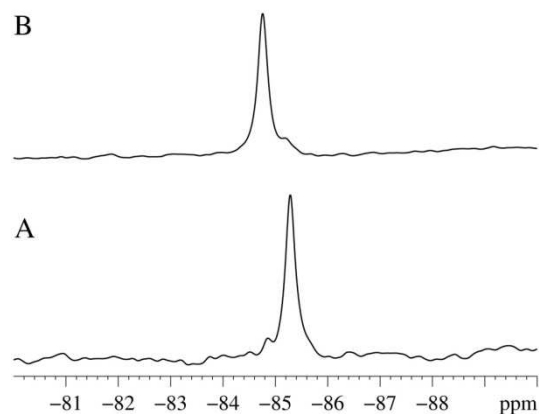
Az α - $H_4SiW_{12}O_{40}$ és a β - $H_4SiW_{12}O_{40}$ dietil-éterben felvett *in situ* ^{29}Si NMR spektrumának kinagyított részlete a 18. ábrán látható. A két spektrum kémiai eltolódás skálája azonos, relatív intenzitásaik egymásra normáltak.

A jel/zaj arányból arra következtetek, hogy a 12-szilikovolfrámsav izomerjei jobban oldódnak dietil-éterben, mint a molibdénanalógok. Az α -izomer ^{29}Si NMR spektrumában két rezonanciajelet detektáltam -85.30 ppm-nél és -84.86 ppm-nél. A β -izomer esetében is két jel figyelhető meg -85.20 ppm-nél és -84.76 ppm-nél eltérő intenzitásarányokkal. A spektrumok alapján arra következtethetünk, hogy az izomerek nem állíthatók elő tisztán; szennyezőként mindig jelen van a másik izomer. A β -izomer α -formává alakulása nem figyelhető meg.

Az ^{29}Si kémiai eltolódás értékek alapján kijelenthetjük, hogy a molibdénanalógoktól eltérően a $W_{12}O_{36}$ héj nagyobb árnyékoló hatást fejt ki a heteroatom oxoanionjára. Ez a jelenség annak tudatában, hogy a $W_{12}O_{36}$ héj jobban polarizált, mint a $M_{12}O_{36}$ héj könnyen magyarázható.

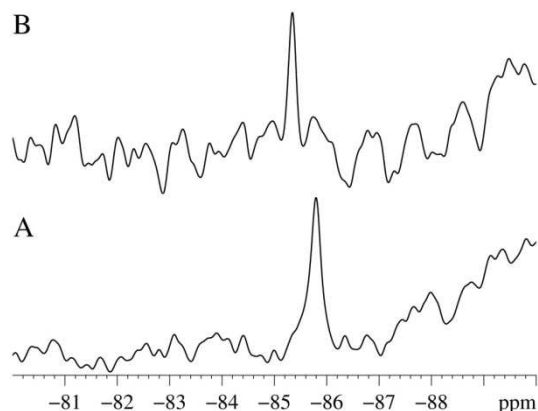


17. ábra: Az α - $H_4SiW_{12}O_{40}$ 1H NMR spektruma Et_2O -ban (A), acetonban (B) és d_6 -DMSO-ban (C).



18. ábra: Az α - $H_4SiW_{12}O_{40}$ (A) és β - $H_4SiW_{12}O_{40}$ (B) *in situ* ^{29}Si NMR spektruma Et_2O -ban

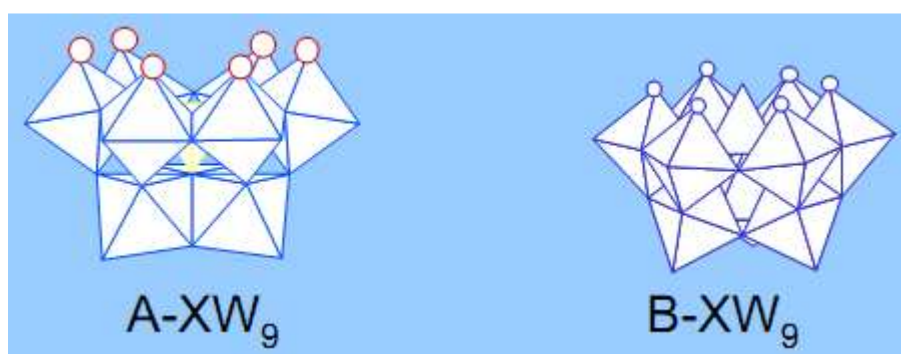
Az α - $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ és a β - $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ nehézvízben felvett ^{29}Si NMR spektrumának kinagyított részlete a 19. ábrán látható. A két spektrum kémiai eltolódás skálája azonos, relatív intenzitásaik egymásra normáltak. A vegyületek relatíve kis szilíciumtartalma és kis oldhatósága következtében meg kellett elégednem a szerényebb spektrumminőséggel. Az α -izomer jele -85.800 ppm-nél, míg a β -izomer jele -85.34 ppm-nél észlelhető. A β -izomer stabilitása a $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ esetében is sokkal kisebb az izomerek energetikai viszonyai alapján. Ennek ellenére nem figyelhető meg olyan határozottan a $\beta \rightarrow \alpha$ irányba mutató izomerizációs folyamat, mint a molibdénanalógoknál. Bár a β -izomer ^{29}Si NMR spektrumában talán látható lenne az α -izomer jele, azonban ennek kijelentése a látható jel/zaj arányok mellett igen bizonytalan. Valamely ismeretlen természetű kinetikai kontroll is szerepet játszhat az izomerizációs folyamatokban [46].



19. ábra: Az α - $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (A) és β - $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (B) ^{29}Si NMR spektruma D_2O -ban

3.3.7. Az $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ izomerjeinek vizsgálata

A háromszorosán hézagos $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ anion úgy származtatható a Keggin-szerkezetből, hogy egy trimetallát csoportot eltávolítunk.



20. ábra: Az $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ anion izomerjei

Az $[\alpha/\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ előállításánál azt tapasztaltam, hogy erősen megsavanyítva a reakcióelegyet, a heteropolisav átrázható dietil-éterbe. A vegyület pontos szerkezete és összetétele nem ismert, ezért az $\alpha/\beta\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ jelölést alkalmazom.

Ezek után vizsgáltam a protonált forma *in situ* ^1H és ^{29}Si NMR spektroszkópiai viselkedését. A vakancia létrejöttével a II jelű övben lévő oktaéderek csúcsait reprezentáló

terminális oxigén atomok erősen nukleofil jellegűek. Ezek alapján azt vártam, hogy a Keggin-kosár felületén lévő hidrogén atomokra erősebb elektronszívás hat.

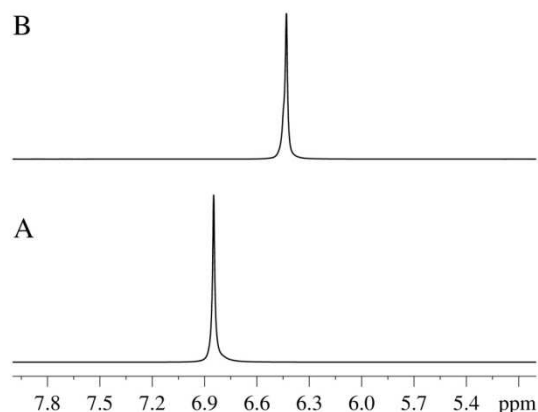
Ettől eltérően az α -izomer esetében 6.85 ppm-nél, míg a β -izomer esetében 6.45 ppm-nél detektáltam intenzív rezonanciajeleket a proton spektrumban (21. ábra).

Feltehetően a szolvólízis hatása itt sem hanyagolható el. Az $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ izomerjeihez hasonlóan ugyanolyan trend figyelhető meg a protonok kémiai eltolódását illetően: az α -izomer jele nagyobb értéknél jelentkezik, mint a β -izomeré. Azonban az α -izomer esetében

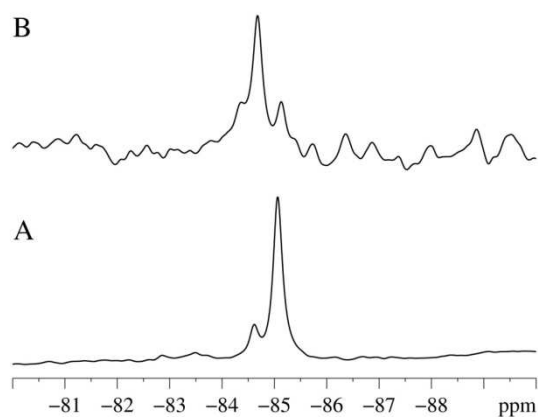
csökken, míg a β -esetében nő a protonok kémiai eltolódása az $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ analógokhoz képest. A Keggin-szerkezet kompaktságának megszűnésével, csökken a szimmetriatorzulás okozta differencia az izomerek kémiai eltolódás értékében.

Az $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ és $\beta\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ dietil-éterben felvett *in situ* ^{29}Si NMR spektruma az 22. ábrán látható. A vizsgálat elvégzése előtt azt vártam, hogy a kompaktság megszűnésével a maradék W_9O_{30} kosár kisebb árnyékoló hatást fejt ki szilícium atom tetraédes oxoanionjára. Ettől eltérően, a $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ izomerjeivel szinte megegyező kémiai eltolódású jeleket detektáltam. Az α -izomer esetében -84.62 ppm-nél egy kisebb intenzitású és -

85.07 ppm-nél egy nagy intenzitású rezonanciajelet detektáltam. A β -izomer ^{29}Si NMR spektrumában három jel figyelhető meg rendre -84.37, -84.68 és -85.13 ppm-nél. A detektált jelek relatív intenzitásai alapján az α -izomer -85.07, míg a β -izomer -84.88 ppm-nél ad jelet a szilícium spektrumban. A kémiai eltolódások elcsúszásának trendje az $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ és a $\beta\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ jelű mintában valószínűleg a koncentrációkülönbséggel magyarázható. Az α -izomert tartalmazó minta sokkal egységesebbnek tűnik a spektrumok jel/zaj viszonyai alapján. A



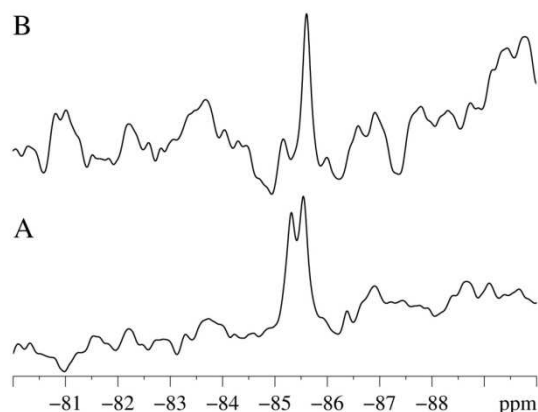
21. ábra: Az $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ (A) és $\beta\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ (B) *in situ* ^1H NMR spektruma Et_2O -ban



22. ábra: Az $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ (A) és $\beta\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ (B) *in situ* ^{29}Si NMR spektruma Et_2O -ban

spektrumok alapján kijelenthetjük, hogy itt sem izolálhatóak 100 %-os tisztaságban az izomerek.

Izoláltam a vegyületek nátrium-sóit is. A sókat nehézvízben feloldva, azt vizsgáltam, hogy történik-e izomerizáció, vagy valamilyen szerkezeti átalakulás. Az $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ anion vizes oldatban az $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ egyszeresen hézagos anionon keresztül $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ Keggin-szerkezetű vegyületté alakul át. A sók szobahőmérsékleten telített oldatának ^{29}Si NMR spektruma az 23. ábrán látható. A sók oldódása igen csekély; minden esetben



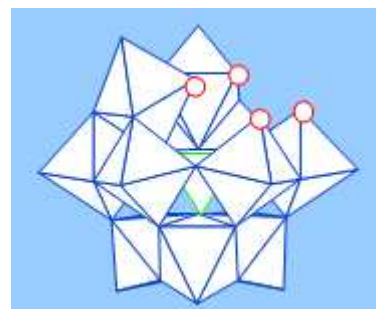
23. ábra: Az $\alpha\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{34}$ (A) és $\beta\text{-Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{34}$ (B) ^{29}Si NMR spektruma D_2O -ban

2 M-os sósavval savanyítottam meg az oldatokat az oldhatóság növelése érdekében. Sav hozzáadására az átalakulás sebessége gyorsulhat. Minden esetben meg kellett elégednem a rosszabb minőségű spektrumokkal: kis mértékű oldhatóság miatt rossz jel/zaj arányt kaptam. A nehézvíz deutérium atomjaival gyorsan cserélő protonok nem adtak rezonanciajelet az ^1H spektrumban. Az α -izomer esetében -85.32 ppm-nél és -85.54 ppm-nél detektáltam jeleket. A két csúcs intenzitása közel azonos. A β -izomer spektrumában -85.62 ppm-nél figyelhető meg egy NMR átmenet. Az α -izomert tartalmazó minta oldata a kísérlet végére az izomerek keverékét tartalmazta.

Érdekes módon a β -izomer stabilitása tűnik nagyobb mértékűnek nehézvizes oldatában ellentétben az irodalomban tapasztalattal [69]. Ez a jelenség alátámaszthatja azt a feltevést, hogy az izomerizációt a termodinamikai kontroll mellett valamely kinetikai szabályozás is befolyásolja. Az $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ anion esetében az oldószer jelentős hatással bír az izomerizációs folyamatok irányára és az izomerek relatív stabilitására.

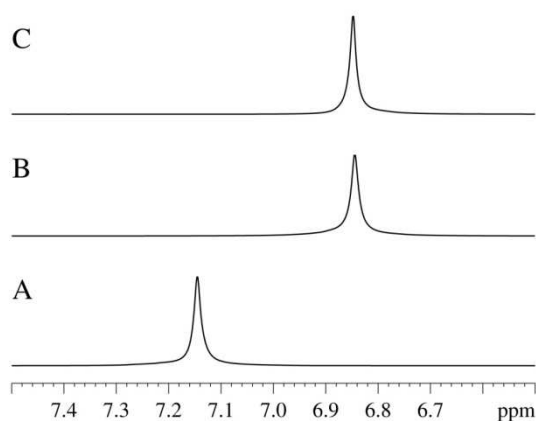
3.3.8. Az $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ vizsgálata

Az egyszeresen hézagos $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ anion úgy származtatható a Keggin-szerkezetből, hogy egy metallát oktaédert távolítunk el. Az $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ előállításánál is azt tapasztaltam, hogy erősen megsavanyítva a reakcióelegyet, a képződő heteropolisav átrázható dietil-éterbe. A vegyület pontos összetétele nem ismert, ezért ugyancsak az $\alpha\text{-H-SiW}_{11}\text{O}_{39}$ jelölést alkalmazom.

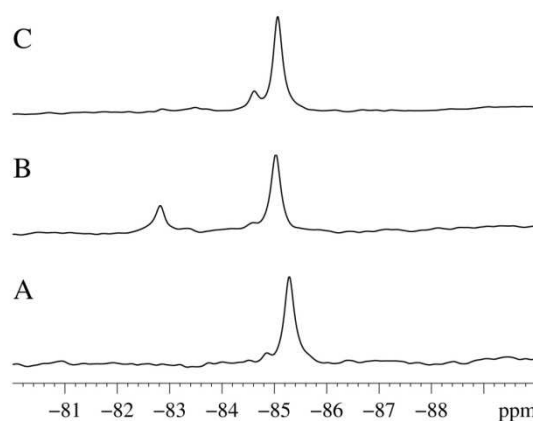


24. ábra: Az $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ anion szerkezete

A vegyület *in situ* ^1H NMR spektrumát (25. ábra) fölvéve azt tapasztaltam, hogy az $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ protonspektrumához hasonlóan egy rezonanciajel jelent meg 6.84 ppm-nél.



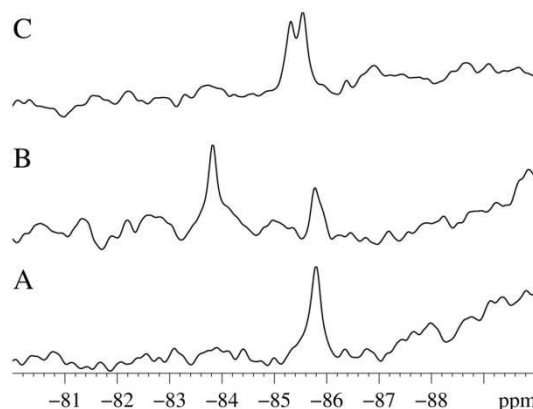
25. ábra: Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (A), $\alpha\text{-H-SiW}_{11}\text{O}_{39}$ (B) és $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ (C) *in situ* ^1H NMR spektruma Et_2O -ban



26. ábra: Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (A), $\alpha\text{-H-SiW}_{11}\text{O}_{39}$ (B) és $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ (C) *in situ* ^{29}Si NMR spektruma Et_2O -ban

Ez azt jelezte számomra, hogy a dietil-éterbe való átrázás előtti erős savanyítás hatására az $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ keletkezett. Ennek ellenére a minta *in situ* ^{29}Si NMR spektrumát is regisztráltam. A vizsgálat végére két jelet detektáltam: egy kis intenzitásút -82,82 ppm-nél és egy nagyobb intenzitásút -85,03 ppm-nél. A -82,82 ppm-nél jelentkező csúcs az $\alpha\text{-H-SiW}_{11}\text{O}_{39}$ szilícium atomjához rendelhető hozzá. A -82,82 ppm-es csúcs mellett megjelenő kis intenzitású jel (-83,83 ppm) és a -85,03 ppm-es csúcs mellett megjelenő rezonanciajel (-84,60) a vegyületek β izomerjeihez rendelhetőek. Érdekes módon ez a speciesz nem adott jelet a protonspektrumban, ennek ellenére az ^{29}Si NMR alapján igazolható jelenléte a mintában. A teljes Keggin-szerkezethez képest a kémiai eltolódások különbsége az egyszeres vakancia létrejöttével kialakuló kisebb árnyékoltsággal magyarázható ebben az esetben.

Az α - $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ -ot izolálva nehézvízben is megmértem a vegyület ^{29}Si NMR spektrumát is (27. ábra). Azt tapasztaltam, hogy -83.83 ppm-nél és -85,78 ppm-nél jelent meg két rezonanciavonal. A -83.83 ppm-nél detektált csúcs feleltethető meg az egyszerűen hézagos speciesznek. A Keggin-analógok azonos oldószerben felvett spektrumaival összevetve kijelenthető, hogy a -85,78 ppm-nél



27. ábra: Az α - $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (A), α - $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ (B) és α - $\text{Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{34}$ (C) ^{29}Si NMR spektruma D_2O -ban

jelenkező csúcs az $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ szilícium jeleként asszignálható. A dietil-éterben felvett spektrumhoz képest itt az $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ anionhoz rendelhető csúcs intenzitása a nagyobb. A csúcsok intenzitásviszonyai alapján arra következtethetünk, hogy vizes oldatban az $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{39}]^{8-}$ egyszerűen hézagos anion az $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ Keggin-szerkezetű vegyületté alakul át. A pH csökkentésének hatására ez a folyamat gyorsítható. Ennek következtében a vizsgálat végére a minta a két vegyület keverékét tartalmazta. Kijelenthető, hogy e szerkezeti átalakulás igazolható ^{29}Si NMR spektroszkópiásan is.

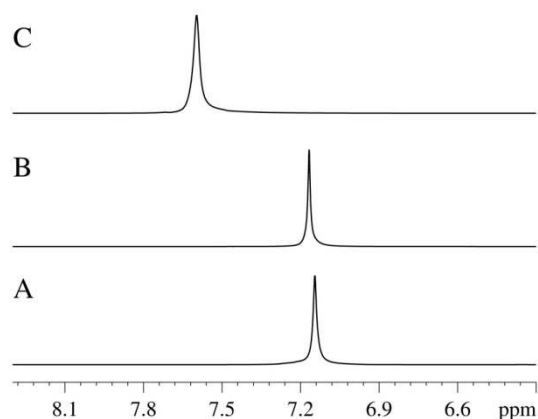
Előállítottam a $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ anion $\beta 2$ -izomerjét is káliumsója formájában. Az α -izomernél tapasztaltak miatt nem próbáltam meg a heteropolisav előállítását. A sót nehézvízben feloldva, nem sikerült elég tömény oldatot készítenem, hogy detektálható jelet kapjak a ^{29}Si NMR spektrumban. A $\beta 2$ -izomer $\beta 3$ -izomeren keresztül az α -izomerré alakul át. A β -izomerek kisebb stabilitásuk révén kisebb relatív arányban reprezentálják magukat az össz-szilícium koncentrációban. Így ^{29}Si dúsítás nélkül nincs esélyünk jelenlétüket ^{29}Si NMR spektroszkópiásan bizonyítani.

3.3.9. Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ vizsgálata

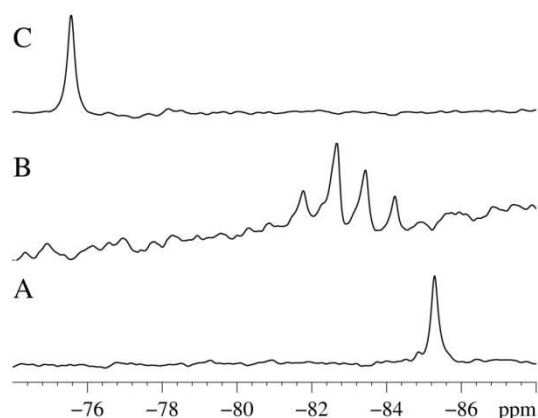
Céлом volt az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ összetételű háromszorosan szubsztituált Keggin-szerkezetű heteropolisav előállítása is. Ha három ekvivalens molibdátot adunk a háromszorosan hézagos $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ aniont tartalmazó oldathoz savas környezetben (pH: 1-2) $[\alpha\text{-SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{4-}$ összegképletű speciesz képződik. Magasabb pH értéket (pH: 5-5.5) beállítva a reakció $[\alpha\text{-SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]^{8-}$ keletkezésének irányába tolható el. A sárga színű reakcióelegyet erősen megsavanyítva a heteropolisav dietil-éterrel extrahálható. A vegyület *in situ* ^1H NMR spektrumában egy csúcsot detektáltam 7.17 ppm-nél rendkívül közel az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ^1H jeléhez.

Ezek után regisztráltam a vegyület *in situ* ^{29}Si NMR spektrumát is. A 29. ábrán látható spektrumban négy rezonanciavonalat detektáltam: -81,77, -82.67, -83.44 és -84.22 ppm-nél. A minta, ellentétben az ^1H NMR spektrummal, nem tűnik egységesnek a szilícium spektrum alapján. Az irodalomban közölt receptet követve az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ nem állítható elő tisztán. Az $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ izomerjeinek tárgyalásánál említettem, hogy a $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$

héj nagyobb árnyékoló hatást fejt ki a szilícium oxoanionjára mint a $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$ burok. A $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ héjat molibdát-oktaéderekkel fokozatosan szubsztituálva csökkenthető annak árnyékoló hatása. A szubsztituált oktaéderek számának növekedésével fokozatosan csökken a polioxometallát héj árnyékoló hatása [71]. Ennek alapján rendre a -82.67 ppm-nél detektált csúcs az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$, a -83.44 ppm-e csúcs a $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ és a -84.22 ppm-nél regisztrált jel az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_1\text{W}_{11}\text{O}_{40}$ heteropolisavként asszignálható. A -81.77 ppm-nél detektált rezonanciavonal feltehetően az $\alpha\text{-H-SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}$ speciesz szilícium jeleként



28. ábra: Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (A), $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ (B) és $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (C) *in situ* ^1H NMR spektruma Et_2O -ban

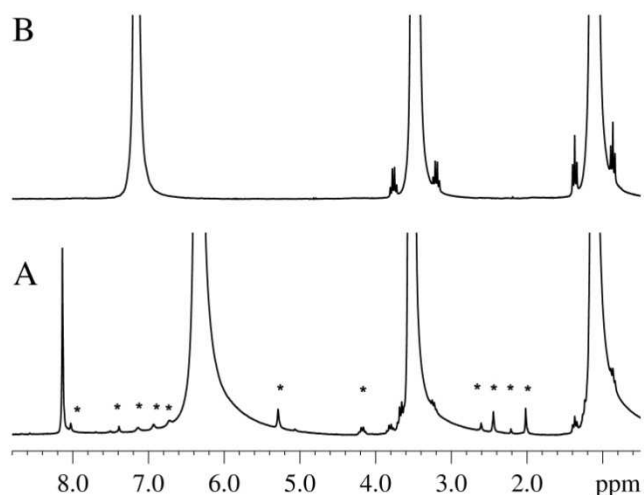


29. ábra: Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (A), $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ (B) és $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (C) *in situ* ^{29}Si NMR spektruma Et_2O -ban

azonosítható. Az intenzitásarányokból arra következtethetünk, hogy legnagyobb részt az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ van jelen a mintában.

A mintát egy hónapig állni hagytam dietil-éterben ledugaszolt csiszolatos gömblombikban. Ellentétben a $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ izomerjeivel azt tapasztaltam, hogy az eredetileg sárga színű oldat egyre zöldült, majd méregzöld színbe csapott át. Ebben az esetben is azt feltételeztem, hogy a teljesen oxidált Keggin-komplexek részlegesen redukálódtak kevert vegyértékű heteropoli-kék specieszeket képezve. A $\text{H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ összetételű Keggin-vegyületek erősebb oxidálószernek mutatkoznak, mint a volfrámanalógok a DFT számítások alapján is [70]. Ezek után újra megmértem a minta *in situ* ^1H NMR spektrumát (30. ábra). Az A jelű spektrumon szemmel láthatóan elég rossz a mágneses tér homogenitása.

A Bronsted-protonok jele ^{*} 7.17 ppm-ről 6.35 ppm-re tolódott el a redukció eredményeképpen. Ez a jelenség többféle hatás eredménye is lehet. Talán a $\text{H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ β -izomerje stabilabb dietil-éterben redukált állapotban, ám ennek kijelentését az a tény korlátozza, hogy a minta az *in situ* ^{29}Si NMR spektrum alapján nem volt egységes, illetve a redukció mértéke sem ismeretes.



30. ábra: Az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ Et_2O -ban felvett *in situ* ^1H NMR spektruma oxidáció előtt (B) és után (A)

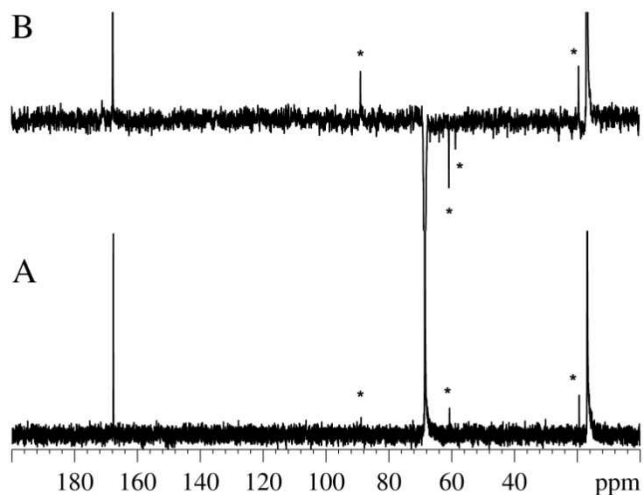
A koncentráció növekedésével erősödhet a fent bemutatott szolvatációs hatás is. Ennek tisztázására további vizsgálatok szükségesek.

A dietil-éter metilénjének jele 3.5 ppm környékén, míg a metiljel 1 ppm környékén figyelhető meg. Az alifás- és az olefin-tartományban újra megfigyelhető egy sor igen kis intenzitású rezonanciajel, amelyeket az oxidáció során képződött közti- és melléktermékek adják. A csillaggal jelölt csúcsok asszignációja nem tisztázott. Talán a 2.02 ppm-nél detektált csúcs az ecetsav metiljének szingulettje. Az α - $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ nehézvízben felvett spektrumával ellentétben az oxidáció fő termékének egy olyan vegyület felelhet, meg amelyhez a 8.14 ppm-nél detektálható éles rezonanciavonal rendelhető. Ismét abban reménykedtem, hogy ezt a csúcsot a hangyasav karbonil szénéhez kapcsolódó hidrogén atomhoz rendelhetem.

Regisztráltam a minta *in situ* ^{13}C NMR és DEPT135 spektrumát is. Abban bíztam, hogy a nagyobb koncentráció miatt jobb érzékenységet és időben rövidebb analízist érhetek

el. Jól látható, hogy a DEPT135 spektrumban megnőtt a ^1H - ^{13}C direkt csatolásban lévő szénatomok jelének intenzitása. Az 31. ábrán látható spektrumok néhány 100 scanból tevődnek össze.

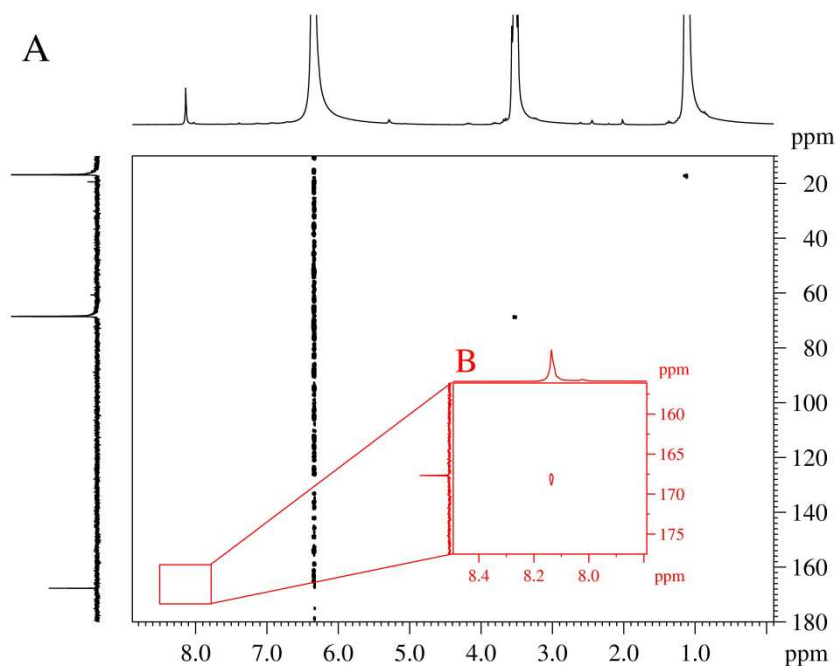
A dietil-éter metilénjének jele 68.5 ppm-nél, míg a metiljel 16.9 ppm-nél figyelhető meg. A 167.7 ppm-nél detektált rezonancia olyan karbonil szén atomhoz rendelhető, amelyhez egy hidrogén atom kapcsolódik: ez a csúcs valószínűleg a hangyasav karbonil széneként asszignálható. A ^{13}C NMR spektrumban csillaggal megjelölt többi jerről a DEPT135 alapján megállapíthatjuk azok



31. ábra: Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ Et_2O -ban felvett *in situ* ^{13}C NMR (A) és DEPT135 (B) spektruma

hibridizációját: a 88.9 és 19.4 ppm-nél metinek vagy metilek, 60.7 és 58.6 ppm-nél metilének találhatóak.

Azon felbuzdulva, hogy a DEPT135 pulzusprogrammal lényeges intenzitásnövekedést tapasztaltam, megpróbáltam további termékeket azonosítani polarizációtranszfert alkalmazó ^1H - ^{13}C HSQC 2D spektrum alapján (32. ábra).



32. ábra: Az $\alpha\text{-H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ minta *in situ* ^1H - ^{13}C HSQC spektruma

A lock hiányában igen zajos spektrumokat detektáltam. Az A jelű esetben sztenderd paraméterekkel dolgozva csak két korrelációs csúcsot tudtam elkülöníteni a zajtól és a T_1 artifaktumoktól. Ez a két csúcs a dietil-éterhez rendelhető. Az ^1H - ^{13}C HSQC pulzusszekvenciában alkalmazott INEPT pulzusszekvencia segítségével viszünk át polarizációt a nagy izotópgyakoriságú ^1H magról a kis izotópgyakoriságú ^{13}C magra giromágneses faktoruk függvényében. A pulzusok között alkalmazott τ delayt, a koherenciáttranszfer maximalizálásának érdekében, a direkt $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ csatolás mértéke határozza meg. Nagy általánosságban úgy optimálják a sztenderd ^1H - ^{13}C HSQC pulzusszekvenciákat, hogy a $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ csatolás értéke 145 Hz. Az 1J csatolási állandó azonban nagyban függ a szén hibridizációjától és kémiai környezettől. A direkt csatolási állandót 200 Hz-re emelve azt tapasztaltam, hogy a 8.14 ppm-nél detektált jel az ^1H spektrumban korrelációt mutat a ^{13}C spektrumban 167.7 ppm-nél lévő jellel (32. ábra B). Ez a keresztcsúcs további bizonyítéka a hangyasav jelenlétének a mintában. Sajnos a ^1H - ^{13}C HSQC spektrum alapján sem tudtam további termékeket azonosítani.

4. Összefoglalás

Szaklaboratóriumi munkám során főként szilícium tartalmú, Keggin-típusú polioxometallátok NMR spektroszkópiás vizsgálatával foglalkoztam.

Kimutatható, hogy a szilícium tartalmú Keggin-vegyületek előállítására felhasznált vízüveg oldat kémiaiag nem egységes: különböző polimerizáltsági fokú anionok azonosíthatóak az oldatban. Ennek ellenére a molibdát és volframát depolimerizáló hatása nem figyelhető meg a vizsgálati mintákban a ^{29}Si izotóp kis relatív gyakorisága miatt.

Azonosítottam az $\alpha/\beta\text{-H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, az $\alpha/\beta\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ és $\alpha/\beta\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ összetételű izomer heteropolisavak protonjainak rezonanciajelét *in situ* ^1H NMR spektrumuk alapján dietil-éterben. A β -izomer protonjainak kisebb kémiai eltolódás értéke a szimmetria torzulásával és a trimetallát csoport 60° -os elforgatása okozta deformációs hatással magyarázható. A $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ összetételű heteropolisavak sokkal jobban oldódnak dietil-éterben mint a molibdénanalógok. Ennek hatására nőhet a dietil-éter által lepányvázott hidrogén atomok körüli elektronsűrűség mintegy túlkompenzálva a $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ héj $-I$ effektusát. Feltehetően oldatfázisban, szolvólízis hatására, nagyobb részesedése lehet az O_b és O_c hídhelyzetű oxigén atomok hidrogénkötő funkciójának, mint szilárd fázisban. Szilárd fázisban kimutatható a protonmigráció hatása. A $\text{H-SiW}_9\text{O}_{34}$ izomerjeinek esetében a Keggin-szerkezet kompaktságának megszűnésével, csökken a szimmetriatorzulás okozta differencia az izomerek ^1H kémiai eltolódás értékében. Az elméleti megfontolásokból várt hatások nem minden esetben jelentkeztek az NMR spektrumok alapján. A szolvólízis hatására megváltozott kémiai környezetet nagyban befolyásolja a vegyületek NMR spektroszkópiás viselkedését, így nem hanyagolható el.

A szilícium tartalmú Keggin-típusú heteropolisavak és anionok izomerjeit ^{29}Si NMR spektroszkópián is megkülönböztettem. A $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ esetében a β -izomer α -izomerré alakulása nyomon követhető nehézvízben felvett ^{29}Si NMR spektrumuk alapján. Ezzel szemben a $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ összetételű vegyület esetében nem figyelhető meg a $\beta \rightarrow \alpha$ irányba mutató izomerizációs folyamat sem nehézvízben, sem dietil-éterben. A $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ izomerjeinek nehézvízben felvett ^{29}Si spektrumai alapján a β -izomer stabilitása tűnik nagyobbak. Ezek a kísérleti adatok további bizonyítékai annak, hogy az izomerizációs folyamatokat valamely kinetikai kontroll is befolyásolja a termodinamikai szabályozás mellett. Az $\alpha\text{-H-SiW}_{11}\text{O}_{39}$ összetételű heteropolisav esetében a vegyület kisebb negatív értékeknél jelentkező ^{29}Si jele az egyszeres vakancia létrejöttével kialakuló kisebb árnyékoltással magyarázható. Ezt a háromszorosan hézagos $\alpha\text{-H-SiW}_9\text{O}_{34}$ heteropolisav az

α -H₄SiW₁₂O₄₀-hoz közel eső ²⁹Si jele nem támasztja alá. Kimutatható a [α -SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ anion [α -SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ anionná alakulása is nehézvízben. Az α -H₄SiMo₃W₉O₄₀ nem állítható elő tisztán az irodalomban közölt recept alapján: különböző szubsztituáltsági fokú Keggin-komplexek képződnek.

Az irodalomban a Keggin-típusú heteropolisavak előállítására az esetek döntő többségében az éterátos módszert javasolják dietil-éterben való jó oldódásuknak köszönhetően. Az α/β -H₄SiMo₁₂O₄₀ és az α -H₄SiMo₃W₉O₄₀ esetében kimutattam az oldószer oxidálódását különböző redukáltsági fokú heteropoli-kék specieszek képződése közben. Az α/β -H₄SiMo₁₂O₄₀ mintában ecetsavig, míg az α -H₄SiMo₃W₉O₄₀ mintában a hangyasavig történő oxidációt tapasztaltam.

5. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Rohonczy Jánosnak, témavezetőmnek, hogy odaadó türelemmel és szakértő hozzáértéssel irányította és segítette munkámat.

Köszönöm Majzer Enikőnek, barátnőmnek, hogy kitartott mellettem.

6. Irodalomjegyzék

- [1] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, **98** 359 (1998)
- [2] Y. Sasaki, K. Ushimaru, K. Iteya, H. Nakayama, S. Yamaguchi, J. Ichiharac, *Tetrahedron Letters*, **45** 9513 (2004)
- [3] E. Silviani, R. C. Burns, *Journ. of Mol. Cat. A Chem.*, **219** 327 (2004)
- [4] H. Kima, J. C. Jung, P. Kima, S. H. Yeom, K. Le, I. K. Song, *Journ. of Mol. Cat. A Chem.*, **259** 150 (2006)
- [5] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, *Journ. of Mol. Cat. A Chem.*, **114** 331 (1996)
- [6] C. Hu, X. Zhang, L. Xu, B. Mu, W. Zu, E. Wang, *Appl. C. Sci.*, **13** 495 (1998)
- [7] Heydari, S. Khaksar, M. Sheykhani, M. Tajbakhsh, *Journ. of Mol. Cat. A Chem.*, **287** 5 (2008)
- [8] J. Dillon, J. H. Holles, M. E. Davis, J. A. Labinger, *Catalysis Today*, **81** 189 (2003)
- [9] M. Tanakaa, K. Takahashib, *Anal. Chim. Act.*, **429** 117 (2001)
- [10] P. Lubala, H. Koprivov, O. Sedo, J. Havel, S. Lis, S. But, *Talanta*, **69** 800 (2006)
- [11] B. Vishnikina, T. Ye. Svinarenko, H. Sklenárová, P. Solich, Y. R. Bazel, V. Andruch, *Talanta*, **80** 1838 (2010)
- [12] P. Putaj, F. Lefebvre, *Coord. Chem. Rev.*, **in press** (2010)
- [13] A.K. Gupta, A. Kalita, R. Boomishankar, *Inorg. Chim. Act.*, **in press** (2011)
- [14] R. BeÂlanger, J.B. Moffat, *Catalysis Today*, **40** 297 (1998)
- [15] M. Fernandes, S. M. N. Simoes, H. M. Carapuc, A. M. V. Cavaleiro, *Electrochimica Acta*, **53** 6580 (2008)
- [16] E. Ishikawa, T. Yamase, *Journ. of Inorg. Biochem.*, **100** 344 (2006)
- [17] P. Sohár, Mágneses Magrezonancia-spektroszkópia, *Akadémiai Kiadó, Budapest*, (1976)
- [18] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, Wiley (2002)
- [19] F. Uhlig, ²⁹Si NMR Some Practical Aspects, *Gelest, Inc.*
- [20] W. J. Malfait, W. E. Halter, Y. Morizet, B. H. Meier, R. Verel, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71** 6002 (2007)
- [21] W. Lutz, H. Toufar, D. Heidemann, N. Salman, C.H. Rüscher, T.M. Gesing, J.-Chr. Buhl, R. Bertram, *Microporous and Mesoporous Materials*, **104** 171 (2007)
- [22] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the the Periodic Table*, Academic Press, New York, 1978.

- [23] T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **23** 193 (1984)
- [24] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Az elemek kémiája, Universitas, Budapest*, (1999)
- [25] C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **6** 1457 (1988)
- [26] R. K. Harris and C.T.G. Knight, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.*, **79** 1525 (1983)
- [27] R. K. Harris and C.T.G. Knight, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.*, **79** 1539 (1983)
- [28] C. T. G. Knight, J. Wang, S. D. Kinrade, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** 3099 (2006)
- [29] R. K. Harris C.T.G. Knight, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **15** 2533 (1997)
- [30] A. Samadi-Maybodi, N. Goudarzi, *Spectrochim. Act. Part A*, **65** 753 (2006)
- [31] N. Goudarzi, M. A. Chamjangali, G. Bagherian, *Journal of Molecular Structure*, **982** 127 (2010)
- [32] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, *Microporous and Mesoporous Materials*, **135** 74 (2010)
- [33] M. T. Tognonvi, D. Massiot, A. Lecomte, S. Rossignol, J. P. Bonnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **352** 309 (2010)
- [34] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Chemistry, Wiley*, (1999)
- [35] W. G. Klemperer, C. Schwartz, D. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** 6941 (1985)
- [36] S. Himeno, K. Nakajima, K. Eda, *Polyhedron*, **29** 2595 (2010)
- [37] J. Hu, R. C. Burns, J-P. Guerbois, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **152** 141 (2000)
- [38] D. L. Kepert, *Inorg. Chem.*, **8** 1556 (1969)
- [39] G. Hervé, A. Tézé, *Inorg. Chem.*, **8** 391 (1967)
- [40] E. Cadot, R. Thouvenot, A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **31** 4128 (1992)
- [41] K. Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48** 3146 (1975)
- [42] I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hell, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** 4608 (1999)
- [43] A. Tézé, E. Cadot. V. Béreau, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **40** 2000 (2001)
- [44] Z. Zhang, Y. Li, E. Wang, Y. Qi, X. Wang, C. Qin, H. Tan, *Journal of Molecular Structure*, **831** 69 (2007)
- [45] J. M. Maestre, X. Lopez, C. Bo, N. Casan-Pastor, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 3749 (2001)
- [46] X. Lopez, J. M. Maestre, C. Bo, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** 9571 (2001)
- [47] Y. Guoa, Q. Panb, Y. Weia, Z Lia, X. Li, *Journ. Mol. Struct.*, **676** 55 (2004)

- [48] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** 3194 (1982)
- [49] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, *Inorg. Chem.*, **22** 207 (1983)
- [50] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, *Inorg. Chem.*, **23** 598 (1984)
- [51] W. A. Neiwert, J. J. Cowan, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, I. A. Weinstock, *Inorg. Chem.*, **41** 6950 (2002)
- [52] G. B. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** 5655 (1953)
- [53] G.B. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** 2094 (1953)
- [54] J. K. Mondal, D. Kundu, *Eurasian J. Anal. Chem.*, **4** 46 (2009)
- [55] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, Polyoxometalate Molecular Science, *NATO Science Series*, (2001)
- [56] N. Suaud, A. Gaita-Arino, J. M. Clemente-Juan, J. Sanchez-Marin, E. Coronado, *Polyhedron*, **22** 2331 (2003)
- [57] M. Kozik, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** 7627 (1986)
- [58] V. M. Mastikhin, O. B. Lapina, R. I. Maximovskaya, *Chem. Phys. Lett.*, **148** 413 (1988)
- [59] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **27** 85 (1990)
- [60] R. K. Iler, Chemistry of Silica, *Wiley*, (1978)
- [61] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.*, **B33** 1038 (1977)
- [62] S. Uchida, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B.*, **104** 8108 (2000)
- [63] E. Grineval, J. Basset, F. Lefebvre, *Inorg. Chim. Act.*, **in press** (2011)
- [64] S. Huang, C. Yang A. Zheng, N. Feng, N. Yu, P. Wu, Y. Chang, Y. Lin, F. Deng, S. Liu, *Chem. Asian J.*, **6** 137 (2011)
- [65] W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 3544 (1977)
- [66] M. V. Luzgin, M. S. Kazantsev, G. G. Volkova, W. Wang, A. G. Stepanov, *Journal of Catalysis*, **277** 72 (2011)
- [67] J. D. H. Strickland, *Royal Society of Chemistry*, **74** 868 (1952)
- [68] L. C. Moura, J. G. Eon, S. Caldarelli, S. Paul, *Ann. Magn. Reson.*, **4** 86 (2005)
- [69] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **16** 2115 (1977)
- [70] X. Lopez, C. Bo, J M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** 12574 (2002)
- [71] T. Ueda, T. Toya, M. Hojo, *Inorg. Chim. Act.*, **357** 59 (2004)

Ez a szakdolgozat az Európai Unió támogatásával és az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg, a támogatási szerződés száma
TÁMOP 4.2.1./B-09/KMR-2010-0003.