



دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته نانوشیمی

عنوان:

سنتز و بررسی پلیمرهای کئوردیناسیونی نانو ساختار بیسموت با لیگاند  
های شیف باز مشتق از آیزونیازید

استاد راهنما

دکتر بهروز شعبانی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

مریم محمدی آلاگوز

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
مِنْ مَوْلَانَا مُحَمَّدٍ

تقدیم به تمام اساتید،  
فرهیختگان و  
دانشجویان علم شیمی

و با تشکر ویژه از ستاد  
ویژه توسعه فناوری نانو  
به خاطر حمایت تشویقی از پروژه



University of Tabriz  
Faculty of Chemistry  
Department of Inorganic Chemistry

This dissertation has been submitted for M.Sc. degree  
in Nanochemistry

Title  
Synthesis and characterization of nanostructured coordination  
polymers of bismuth with isoniazid derivative Schiff base  
ligands

Supervisor  
Dr. Behrouz Shaabani

Adviser  
Dr. Ali Akbar Khandar

Researcher  
Maryam Mohammadi Alagöz

February 2015

نام خانوادگی دانشجو: محمدی آلاگوز		نام: مریم	
عنوان پایان نامه: سنتز و بررسی پلیمر های کئوردیناسیونی نانوساختار بیسموت با لیگاند های شیف باز مشتق از آیزونیازید			
استاد راهنما: دکتر بهروز شعبانی			
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد		رشته: شیمی	
گرایش: نانوشیمی		دانشگاه: تبریز	
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۳		تعداد صفحه: ۱۲۶	
کلید واژه‌ها: آیزونیازید ، پلیمر های کئوردیناسیونی ، نانوساختار، بیسموت			
<p>چکیده: هدف از این کار پژوهشی، سنتز ترکیبات کئوردیناسیونی بیسموت با لیگاند های شیف باز آیزونیازید و سپس تهیه ترکیبات کئوردیناسیونی نانوساختار بیسموت می باشد. بدین منظور، ابتدا لیگاند های شیف باز از واکنش تراکمی پیریدین ۴- کربوکسیلیک اسید هیدرازید (آیزونیازید) با پیریدین ۲- کربالدهید (HL1)، ۴-دی متیل آمینو بنزالدهید (HL2)، سالیسیل آلدهید (HL3) و پیریدین ۴- کربالدهید (HL4) سنتز شدند. سنتز ترکیبات کئوردیناسیونی مورد نظر با روش لوله شاخه دار به نسبت مولی ۱: ۱ از لیگاند HL1، نمک بیسموت نترات پنج آبه و ۱و۴- بنزن دی کربوکسیلیک اسید در کمپلکس های ۱، ۲ و ۳ انجام گرفت. بلور ها توسط پراش اشعه ایکس تک بلور تعیین ساختار شده و مورد بررسی قرار گرفتند. برای پیش بینی ساختار دو ترکیب دیگر سنتز شده (کمپلکس های ۴ و ۵) از واکنش با نسبت مولی ۱: ۱ از لیگاند HL1، فلز بیسموت و لیگاند تیوسیانات در کمپلکس ۴ و نسبت مولی ۱: ۱ از لیگاند HL1، فلز بیسموت و لیگاند تیوسیانات در کمپلکس ۵ حاصل شدند، از طیف سنجی FT- IR استفاده گردید. در ادامه، از روش سونو شیمی برای سنتز ترکیبات در ابعاد نانو از کمپلکس های ۲، ۳، ۴ و ۵ استفاده شد و نانو مواد توسط تکنیک های XRD، FT- IR و SEM مورد بررسی قرار گرفتند. توسط تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی نانو ساختار ها بررسی گردید. نتایج پراش اشعه ایکس و SEM نمونه های نانو حاکی از تشکیل ساختارهای نانو می باشد. با بررسی تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، مورفولوژی نانو ساختار ها به صورت های نانو دیسک ها، نانو فلس ها، نانوتیغه ها و نانوميله ها به ترتیب با ضخامت های ۵۶ ، ۴۰ ، ۸۸ و ۶۸ نانومتر مشاهده گردید.</p>			



**Surname:** Mohammadi Alagöz      **Name:** Maryam

**Thesis Title:** Synthesis and characterization of nanostructured coordination polymers of bismuth with isoniazid derivative Schiff base ligands

**Supervisor:** Dr. Behrouz Shaabani

**Advisor:** Dr. Ali Akbar Khandar

**Degree:** Master of Science    **Major:** Chemistry    **Field:** Nanochemistry

**University:** Tabriz    **Faculty:** Chemistry    **Graduation date:** February 2015    **Pages:** 126

**Keywords:** coordination polymer, nano structure, bismuth, isoniazid

**Abstract:**

In this research, new bismuth coordination compounds with isoniazid derived Schiff base ligands were synthesized and synthesis of nanostructured coordination compounds of bismuth were carried out. For the first step, Schiff base ligands obtained from the condensation of pyridine 4- carboxylic acid hydrazide (isoniazid) with pyridine 2- carbaldehyde (HL1), 4- dimethyl amino benzealdehyde (HL2), salicylaldehyde (HL3) and pyridine 4-carbaldehyde (HL4). Coordination compounds were prepared with branched tube method and for synthesis of complex 1:  $[\text{Bi}(\text{L1})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{ONO}_2)]$ , complex 2:  $[\text{Bi}_2(\text{L1})(\text{HL1})(\text{NO}_3)_3(\text{tp})]$  and complex 3:  $[\text{Bi}_2(\text{L1})_2(\text{NO}_3)_4(\text{tp})]_n$ , 1: 1: 1 molar ratios for ligand HL1,  $\text{Bi}^{3+}$  and 1,4- benzene dicarboxylic acid (tp) were used. The structure of complexes were characterized with single crystal X-Ray crystallography. To predict the structures of two other compounds that have been synthesized from reaction of ligand HL1,  $\text{Bi}^{3+}$  and thiocyanate with molar ratios of 1: 1: 12 for complex 4 and 1: 1: 6 for complex 5, FT- IR spectroscopy was used. Then, we try to synthesize nanostructured compounds of 2, 3, 4 and 5 with sonochemical method. Characterization of nanostructures was carried out through FT- IR, XRD and SEM technics. SEM images revealed that shape of nano particles synthesized for 2, 3, 4 and 5 complexes, are nano discs, nano flakes, nano blades and nano rods with width of 56 nm, 40 nm, 88 nm and 68 nm, respectively.

عنوان	صفحه
فصل اول.....	۱
۱-۱ نانوفناوری .....	۱
۲-۱ شناسایی نانو مواد .....	۲
۳-۱ ویژگی های نانو مواد .....	۲
۴-۱ کاربرد های نانو مواد .....	۴
۵-۱ نانو ساختارها .....	۵
۱-۵-۱ معرفی نانو ساختارها.....	۵
۲-۵-۱ طبقه بندی نانو ساختار ها .....	۶
۳-۵-۱ روش های سنتز مواد نانو ساختار.....	۷
۳-۵-۱ کاربرد های نانو ساختار ها.....	۸
۶-۱ فلز بیسموت .....	۱۱
۷-۱ نانومواد بیسموت.....	۱۴
۸-۱ شیف بازها.....	۱۷
۱-۸-۱ معرفی عمومی شیف بازها.....	۱۷
۲-۸-۱ اهمیت و کاربرد شیف بازها.....	۱۹
۲-۸-۱ کاربرد های کمپلکس های شیف باز.....	۲۰
۳-۸-۱ شیف باز های مشتق از آیزونیازید.....	۲۱
۹-۱ شیمی سوپرامکول .....	۲۵
۱۰-۱ پلیمر های کئوردیناسیونی .....	۲۶
۱-۱۰-۱ سنتز پلیمر های کئوردیناسیونی.....	۲۷



۲۸	۱۰-۱ کاربرد های پلیمر های کئوردیناسیونی.....
۲۹	۱۰-۱ معماری های پلیمر های کئوردیناسیونی.....
۳۳	۱۱-۱ هدف از انجام پروژه: .....
۳۴	فصل دوم.....
۳۴	۱-۲ مواد و حلال های مصرفی .....
۳۵	۲-۲ دستگاه ها، تجهیزات و نرم افزار های به کار رفته:.....
۳۶	۳-۲ تهیه لیگاند ها .....
۳۶	۱-۳-۲ تهیه لیگاند پیریدین ۲- کربالدهید پیریدین ۴- کربوکسیلیک اسید هیدرازید (HL1).....
۳۶	۲-۳-۲ تهیه لیگاند های HL2، HL3 و HL4 .....
۳۸	۴-۲ روش تهیه کمپلکس ها .....
۴۰	۱-۴-۲ سنتز کمپلکس ۱: [Bi(L1)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )].....
۴۱	۲-۴-۲ سنتز کمپلکس ۲: [Bi <sub>2</sub> (L1)(HL1)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (tp)].....
۴۲	۳-۴-۲ سنتز کمپلکس ۳: [Bi <sub>2</sub> (L1) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (tp)] <sub>n</sub> .....
۴۲	۴-۴-۲ سنتز کمپلکس ۴.....
۴۳	۵-۴-۲ سنتز کمپلکس ۵.....
۴۴	۵-۲ روش های تهیه نانو مواد .....
۴۴	۱-۵-۲ تهیه نانو ساختار های مربوط به کمپلکس ۲، [Bi <sub>2</sub> (L1)(HL1)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (tp)].....
۴۴	۲-۵-۲ تهیه نانو ساختار های مربوط به کمپلکس ۳، [Bi <sub>2</sub> (L1) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (tp)] <sub>n</sub> .....
۴۵	۳-۵-۲ تهیه نانو ترکیب مربوط به کمپلکس ۴.....
۴۵	۴-۵-۲ تهیه نانو ترکیب مربوط به کمپلکس ۵.....
۴۵	۶-۲ تست بیسموت انجام شده بر روی مواد نانو و غیر نانو .....
۴۷	فصل سوم.....

۴۷	۱-۳ بررسی لیگاند HL1.....
۴۸	۲-۳ بررسی کمپلکس های سنتزی.....
۴۹	۱-۲-۳ بررسی طیف های FT- IR کمپلکس ها و مقایسه با طیف لیگاند HL1.....
۵۵	۲-۲-۳ بررسی ساختار کمپلکس ها.....
۸۲	۳-۳ پیش بینی ساختار کمپلکس های ۴ و ۵.....
۸۲	۱-۳-۳ بررسی طیف کمپلکس ۴ و مقایسه با طیف لیگاند HL1.....
۸۷	۲-۳-۳ بررسی طیف کمپلکس ۵ و مقایسه با طیف لیگاند HL1.....
۹۰	۳-۳ بررسی مواد نانو ساختار.....
۹۰	۱-۴-۳ بررسی طیف های FT- IR و XRD و تصاویر SEM نمونه نانو مربوط به کمپلکس ۲.....
۹۳	۲-۴-۳ بررسی طیف های FT- IR و XRD و تصاویر SEM نمونه نانو مربوط به کمپلکس ۳.....
۹۷	۳-۴-۳ بررسی طیف های FT- IR و XRD و تصاویر SEM نمونه نانو مربوط به کمپلکس ۴.....
۱۰۱	۴-۴-۳ بررسی طیف های FT- IR و XRD و تصاویر SEM نمونه نانو مربوط به کمپلکس ۵.....
۱۰۸	۵-۳ نتیجه گیری:.....
۱۰۹	۶-۳ پیشنهادات:.....
۱۱۰	مراجع.....
۱۱۶	جدول اختصارات و اصطلاحات.....
۱۱۷	ضمیمه.....



- شکل ۱-۱ دیاگرام ORTEP دو واحد ثانویه هم قرینه مستقل  $[Mn_3(BDC)_3(DMF)_4]_n$  ..... ۹
- شکل ۲-۱ طرحی از پلیمر کئوردیناسیونی دو بعدی  $[Mn_3(BDC)_3(DMF)_4]_n$  ..... ۱۰
- شکل ۳-۱ تصاویر SEM و TEM نانوساختار های یک بعدی بیسموت ..... ۱۱
- شکل ۴-۱ تصاویر FE-SEM فیلم BFO در بزرگنمایی های متفاوت ..... ۱۵
- شکل ۵-۱ نمای ORTEP  $\{Bi_2(\mu-4,4'-bipy)Cl_{10}\}_2(4,4'-Hbipy) \cdot (4,4'-H_2bipy) \cdot 2H_2O$  ..... ۱۶
- شکل ۶-۱ قسمتی از ترکیب سوپرا ملکولی یک بعدی ..... ۱۷
- شکل ۷-۱ ساختار عمومی یک شیف باز ..... ۱۸
- شکل ۸-۱ مثال هایی از شیف باز های زیست فعال ..... ۱۸
- شکل ۹-۱ آیزونیازید ..... ۲۱
- شکل ۱۰-۱ هیدرازون ..... ۲۲
- شکل ۱۱-۱ شیف باز ۲- پیریدین کربالدهید- آیزونیکوتینوئیل هیدرازون ..... ۲۳
- شکل ۱۲-۱ مسیر سنتزی استفاده شده برای تهیه مشتقات آیزونیازید A1-A6 ..... ۲۴
- شکل ۱۳-۱ نمایش نموداری برخی معماری های شبکه ای ساده ..... ۲۶
- شکل ۱۴-۱ نمایشی از شبکه های سوپرامولکولی سه بعدی ..... ۲۶
- شکل ۱۵-۱ بخشی از سوپرامولکول تک بعدی  $\{Bi_2(4,4'-Hbipy)(\mu-I)_2I_6\}$  ..... ۳۲
- شکل ۱۶-۱ تصاویر SEM از نانو میله های  $Bi_2O_3$  و نانو سیم های  $BiI_3$  ..... ۳۳
- شکل ۱-۲ ساختار مولکولی لیگاند HL1 ..... ۳۶
- شکل ۲-۲ ساختار مولکولی لیگاند HL2 ..... ۳۸
- شکل ۳-۲ ساختار مولکولی لیگاند HL3 ..... ۳۸
- شکل ۴-۲ ساختار مولکولی لیگاند HL4 ..... ۳۸
- شکل ۵-۲ نمایشی از سیستم حمام روغن در روش لوله شاخه دار ..... ۳۹
- شکل ۱-۳ طیف FT-IR لیگاند HL1 ..... ۴۸
- شکل ۲-۳ طیف FT-IR کمپلکس ۱ ..... ۵۱
- شکل ۳-۳ شیوه های مختلف کئوردیناسیون لیگاند او ۴- بنزن دی کربوکسیلیک اسید ..... ۵۲

- شکل ۳-۴ طیف FT-IR کمپلکس ۲ ..... ۵۳
- شکل ۳-۵ طیف FT-IR کمپلکس ۳ ..... ۵۴
- شکل ۳-۶ دیاگرام ORTEP کمپلکس ۱ ..... ۵۵
- شکل ۳-۷ ساختار سلول واحد کمپلکس ۱ ..... ۵۶
- شکل ۳-۸ محیط کئوردیناسیون بیسموت در کمپلکس ۱ ..... ۵۷
- شکل ۳-۹ گسترش ساختار در جهت محور c با پیوند های هیدروژنی (اتم های درگیر) ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۰ برهم کنش های  $\pi-\pi$  stacking (فواصل عمودی و مرکز به مرکز) در کمپلکس ۱ ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۱ برهم کنش های  $\pi-\pi$  stacking در کمپلکس ۱ و پیوند هیدروژنی ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۲ برهم کنش های  $\pi-\pi$  stacking و ایجاد حفره مکعب مستطیلی در ساختار سوپرامولکولی ۱ ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۳ گسترش ساختار در سه بعد و ایجاد ساختار سوپرامولکولی حفره دار ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۴ برهم کنش های  $CH-\pi$  و  $CH-CH$  آروماتیک در کمپلکس ۱ ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۵ دیاگرام ORTEP کمپلکس ۲ ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۶ ساختار سلول واحد کمپلکس ۲ ..... ۶۴
- شکل ۳-۱۷ محیط کئوردیناسیون فلز بیسموت ۱ در کمپلکس ۲ ..... ۶۵
- شکل ۳-۱۸ محیط کئوردیناسیون فلز بیسموت ۲ در کمپلکس ۲ ..... ۶۵
- شکل ۳-۱۹ گسترش ساختار کمپلکس ۲ در جهت محور c ..... ۶۸
- شکل ۳-۲۰ گسترش ساختار کمپلکس ۲ در دو بعد ..... ۶۸
- شکل ۳-۲۱ برهم کنش های  $\pi-\pi$  stacking (فواصل عمودی و مرکز به مرکز) در کمپلکس ۲ ..... ۶۹
- شکل ۳-۲۲  $\pi-\pi$  stacking در کمپلکس ۲ ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۳ گسترش ساختار کمپلکس ۲ در سه بعد با هر سه اتصال ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۴ نمایشی از کانال های ایجاد شده در ساختار سوپرامولکولی در کمپلکس ۲ ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۵ موتیف در کمپلکس ۳ ..... ۷۲
- شکل ۳-۲۶ تصویر سلول واحد در راستای محور b ..... ۷۲
- شکل ۳-۲۷ محیط کئوردیناسیون بیسموت در کمپلکس ۳ ..... ۷۳
- شکل ۳-۲۸ محیط کئوردیناسیون هر دو فلز بیسموت در کمپلکس ۳ ..... ۷۴

- شکل ۳-۲۹ بخشی از پلیمر کئوردیناسیونی یک بعدی کمپلکس ۳ ..... ۷۵
- شکل ۳-۳۰ برهم کنش های  $\pi$ - $\pi$  stacking (فواصل عمودی و مرکز به مرکز) در کمپلکس ۳ ..... ۷۶
- شکل ۳-۳۱ پیوند های هیدروژنی و  $\pi$ - $\pi$  stacking در کمپلکس ۳ ..... ۷۶
- شکل ۳-۳۲  $\pi$ - $\pi$  stacking در کمپلکس ۳ ..... ۷۷
- شکل ۳-۳۳ اتصالات  $\pi$ -CH آروماتیک در کمپلکس ۳ ..... ۷۷
- شکل ۳-۳۴ نمایش دیگری از پلیمر کئوردیناسیونی (کمپلکس ۳) ..... ۷۸
- شکل ۳-۳۵ گسترش ساختار در دو بعد توسط پیوند های هیدروژنی در کمپلکس ۳ ..... ۸۱
- شکل ۳-۳۶ ساختار انباشته سه بعدی از برهم کنش های غیر کووالان در کمپلکس ۳ ..... ۸۱
- شکل ۳-۳۷ شیوه های کئوریناسیون لیگاند تیوسیانات ..... ۸۲
- شکل ۳-۳۸ پیکر بندی های کئوردیناسیون لیگاند تیوسیانات ..... ۸۳
- شکل ۳-۳۹ ساختار ملکولی  $\{Cu_2((1N,N0-3,4-MeO-ba)_2bn)(11,3-NCS)_2\}$  ..... ۸۴
- شکل ۳-۴۰ زنجیر دو گانه 1D و دیاگرام packing ترکیب،  $[Cu(SCN)(4-Ptz)]$  ..... ۸۵
- شکل ۳-۴۱ طیف FT-IR کمپلکس ۴ ..... ۸۷
- شکل ۳-۴۲ ساختارهای اشعه ایکس 4 و 14 ..... ۸۸
- شکل ۳-۴۳ طیف FT-IR کمپلکس ۵ ..... ۹۰
- شکل ۳-۴۴ تصویری از مقایسه دو طیف IR کمپلکس ۲ و ترکیب نانوی مربوط به آن ..... ۹۱
- شکل ۳-۴۵ الگوی XRD نانو پودر مربوط به کمپلکس ۲ به همراه طیف ساده شده ای از آن ..... ۹۲
- شکل ۳-۴۶ تصاویر SEM نانو ترکیب مربوط به کمپلکس ۲ ..... ۹۳
- شکل ۳-۴۷ تصویری از مقایسه دو طیف IR کمپلکس ۳ و ترکیب نانوی مربوط به آن ..... ۹۴
- شکل ۳-۴۸ الگوی XRD نانو پودر مربوط به کمپلکس ۳ به همراه طیف ساده شده ای از آن ..... ۹۵
- شکل ۳-۴۹ الگوی XRD شبیه سازی شده از داده های پراش پرتو ایکس (کمپلکس ۳) ..... ۹۶
- شکل ۳-۵۰ تصاویر SEM نانو ترکیب مربوط به کمپلکس ۳ ..... ۹۷
- شکل ۳-۵۱ طیف FT-IR نانوترکیب مربوط به کمپلکس ۴ ..... ۹۹
- شکل ۳-۵۲ تصویری از مقایسه دو طیف IR کمپلکس ۴ و ترکیب نانوی مربوط به آن ..... ۹۹
- شکل ۳-۵۳ الگوی XRD نانو پودر مربوط به کمپلکس ۴ به همراه طیف ساده شده ای از آن ..... ۱۰۰

شکل ۳-۵۴	تصاویر SEM نانو ترکیب مربوط به کمپلکس ۴	۱۰۱
شکل ۳-۵۵	طیف FT-IR ترکیب نانوی مربوط به کمپلکس ۵	۱۰۳
شکل ۳-۵۶	تصویری از مقایسه دو طیف IR کمپلکس ۵ و ترکیب نانوی مربوط به آن	۱۰۳
شکل ۳-۵۷	الگوی XRD نانو پودر سنتز شده مربوط به ترکیب ۵ به همراه طیف ساده شده ای از آن	۱۰۴
شکل ۳-۵۸	تصاویر SEM نانو ترکیب مربوط به کمپلکس ۵	۱۰۵
شکل ۳-۵۹	تصویری از طیف های XRD نمونه های نانوی مربوط به کمپلکس های ۴ (1) و ۵ (2)	۱۰۷
شمای ۱-۱	واکنش کلی تشکیل شیف باز	۱۹
شمای ۲-۱	مواد و روش های سنتز تک بلور ها و نانو مواد	۳۲
شمای ۱-۲	مرحله تهیه لیگاند های HL1 تا HL4	۳۷
جدول ۱-۲	مواد و حلال های مصرفی	۳۴
جدول ۲-۲	واکنش های انجام شده برای کمپلکس ۱	۴۰
جدول ۳-۲	واکنش های انجام شده برای کمپلکس ۲	۴۱
جدول ۴-۲	واکنش های انجام شده برای کمپلکس های ۴ و ۵	۴۳
جدول ۱-۳	ارتعاشات حلقه پیریدین	۴۷
جدول ۲-۳	معرفی کمپلکس ها	۴۹
جدول ۳-۳	ارتعاشات مهم حلقه پیریدین در لیگاند HL1 و کمپلکس های ۱، ۲، ۳	۵۰
جدول ۴-۳	برخی نوار های جذبی مهم مشاهده شده در لیگاند HL1 و کمپلکس های ۱، ۲، ۳	۵۰
جدول ۵-۳	بخش انتخاب شده ای از طول پیوند ها و زوایا در کمپلکس ۱	۵۷
جدول ۶-۳	داده های کریستالوگرافی کمپلکس ۱	۶۲
جدول ۷-۳	بخش انتخاب شده ای از طول پیوند ها برحسب انگستروم در کمپلکس ۲	۶۶
جدول ۸-۳	بخش انتخاب شده ای از زوایا در کمپلکس ۲	۶۷
جدول ۹-۳	طول و زوایای انتخابی در کمپلکس ۳	۷۴
جدول ۱۰-۳	داده های کریستالوگرافی کمپلکس ۳	۸۰

جدول ۳-۱۱ لیست زوایای پراش برای کمپلکس ۳ و ترکیب نانوی مربوط به آن ..... ۹۵

جدول ۳-۱۲ لیست زوایای پراش برای ترکیبات نانوی مربوط به کمپلکس های ۴ و ۵ ..... ۱۰۶

.....



## ۱ فصل اول

مقدمه

نانوفناوری واژه ای است که به تمام فناوری های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق می شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۰/۱ تا ۱۰۰ نانومتر می باشد. اولین جرقه نانوفناوری در سال ۱۹۵۹ توسط ریچارد فینمن طی یک سخنرانی با عنوان «فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» زده شد و ایده نانو فناوری مطرح گردید.

در حالی که تعاریف زیادی از نانوفناوری وجود دارد، NNI<sup>۱</sup> تعریفی را برای نانوفناوری ارائه می دهد که در بر گیرنده هر سه خصوصیت ذیل می باشد:

۱. توسعه فناوری و تحقیقات در سطوح اتمی، ملکولی و یا ماکروملکولی در مقیاس اندازه ای ۱ تا ۱۰۰ نانومتر.
۲. خلق و استفاده از ساختارها، ابزار و سامانه هایی که به خاطر اندازه کوچک یا حد میانه آنها، خواص و عملکرد نوینی دارند.
۳. توانایی کنترل یا دستکاری در سطوح اتمی [۱].

### ۱-۱ نانوفناوری

نانو از کلمه ای یونانی به معنی کوتوله گرفته شده است و نانو تکنولوژی، علم و هنر استفاده از موادی است که به خاطر اندازه کوچک خود، خواص و عملکرد نوین پیدا کرده اند. امروزه در دنیا از فناوری نانو به

<sup>۱</sup> national nanotechnology initiative

عنوان یک تکنولوژی کلیدی و تأثیرگذار بر علم و صنعت یاد می‌شود [۲]. رشته نانو تکنولوژی از ارتباط رشته‌های علمی متفاوت با یکدیگر مانند علوم فیزیکی، شیمیایی، مهندسی و زیستی حاصل شده است که تکنیک‌های جدیدی را جهت کنترل مولکول‌ها و اتم‌های منفرد، توسعه می‌دهد [۳].

## ۲-۱ شناسایی نانو مواد

یکی از چالش‌های بحرانی که محققان در سال‌های اخیر در زمینه علم و فناوری نانو با آن رو به رو هستند، ناتوانی و نبود ابزارهایی برای مشاهده، اندازه‌گیری و دستکاری نانو مواد در سطح نانو متری برای آشکار سازی در سطح میکروسکوپی است. شناسایی و دستکاری نانو ساختارها نه تنها به حساسیت و دقت فوق العاده زیاد نیاز دارد، بلکه به تفکیک پذیری سطح اتمی هم نیازمند است. این امر منجر به خواص میکروسکوپی متفاوتی می‌شود که نقش مهمی را در شناسایی و اندازه‌گیری مواد نانو ساختار دارد.

توسعه ابزار و دستگاه‌های جدید یکی از بزرگ‌ترین چالش‌ها در نانو فناوری است چرا که خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی غیرمعمول در مواد نانومتری بروز می‌کند و خواص نانومواد متفاوت از خواص مواد توده‌ای، تک اتم‌ها و مولکول‌ها هستند. روش‌های متفاوتی برای شناسایی مواد نانو به کار می‌رود که در دو دسته شناسایی ساختاری و شناسایی شیمیایی قرار می‌گیرند. برای شناسایی ساختاری از تکنیک‌هایی نظیر پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ‌های الکترونی متفاوت مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده می‌شود. شناسایی شیمیایی این مواد هم به کمک طیف بینی نوری و الکترونی و طیف سنجی یونی انجام می‌پذیرد [۴ و ۵].

## ۳-۱ ویژگی‌های نانو مواد

پیدایش ویژگی‌های متفاوت در مقیاس نانو دو دلیل عمده دارند:

۱. اثر اندازه بویژه اثرات اندازه کوانتومی که ساختار الکترونی توده عادی را از نوارهای انرژی پیوسته به یک سری سطوح الکترونی مجزا تغییر می دهد.

۲. اثر سطح یا سطح مشترک است که به خاطر افزایش فوق العاده زیاد سطح ویژه در سیستم های ذرات اهمیت دارد [۶ و ۷].

برخی ویژگی های فیزیکی نانو مواد عبارتند از:

✓ نانو مواد ممکن است به خاطر کسر عظیمی از اتم های سطح نسبت به تعداد کل اتم ها به طور قابل توجهی نقاط ذوب یا دمای انتقال فاز پایین تر و ثابت های شبکه ای کاهش یافته محسوسی داشته باشند.

✓ ویژگی های مکانیکی نانو مواد ممکن است با حد محاسبات تئوری برابری نموده و یک یا دو مرتبه در بزرگی بیشتر از تک بلور ها در حالت توده باشد. افزایش در قدرت مکانیکی به طور ساده به احتمال کاهش عیوب نسبت داده می شود.

✓ ویژگی های نوری نانو مواد به طور قابل توجهی متفاوت از این ویژگی ها در مواد توده است. برای مثال، پیک جذب نوری نانو ذرات نیمه رسانا به طرف طول موج های کوتاه جابه جا می شود که به خاطر افزایش گپ انرژی می باشد. رنگ نانو ذرات فلزی ممکن است با تغییر اندازه آنها عوض شود که آن هم به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی است.

✓ ویژگی های مغناطیسی مواد نانو ساختار بطور مشخصی متفاوت از مواد توده است. فرومغناطیسی مواد توده از بین می رود و به سوپر پارامغناطیسی در مقیاس نانو اندازه به دلیل انرژی سطح بزرگ تبدیل می شود.

✓ هدایت الکتریکی به دلیل افزایش پراکندگی سطحی کاهش می یابد. با این حال، هدایت الکتریکی

نانو مواد می تواند به خاطر نظم بهتر در میکرو ساختارها مثلا در فیبریل های پلیمری افزایش یابد.

✓ خودخالص سازی<sup>۱</sup> یک ویژگی ذاتی ترمودینامیکی نانو ساختارها و نانو مواد است. هر رفتار حرارتی، نفوذ ناخالصی ها، عیوب ساختاری ذاتی و نقوص خطی را افزایش می دهد و می توان به راحتی آنها را به نزدیک سطح انتقال داد. خلوص افزایش یافته تاثیر مثبتی بر روی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی دارد. برای مثال، پایداری شیمیایی ممکن است افزایش یابد.

بسیاری از این ویژگی ها به اندازه بستگی دارند. به عبارت دیگر، ویژگی های مواد نانو ساختار به طور قابل توجهی و به سادگی با کنترل اندازه، شکل یا وسعت انباشتگی تعدیل می گردد.

## ۱-۴ کاربرد های نانو مواد

نانو فناوری طیف بسیار گسترده ای از کاربرد های بالقوه در ابزار های الکترونیکی، ارتباطات نوری و سیستم های زیستی تا مواد جدید دارد. کاربرد های ممکن بسیاری کشف شده و ابزارها و سیستم های زیادی مطالعه شده اند. در هر زمینه ای که نانو فناوری وارد می شود، نیازهای متفاوتی وجود دارد، پس با چالش های متفاوتی در هر یک این زمینه ها رو به روست که روش های مختلفی را می طلبد [۴]. کاربرد های نانو ساختارها و نانو مواد به موارد زیر بستگی دارد:

I. ویژگی های فیزیکی خاص مواد نانو اندازه، برای مثال، نانو ذرات طلا به عنوان رنگ معدنی برای وارد کردن رنگ ها به شیشه ها و به عنوان کاتالیست دمای پایین استفاده می شود، استفاده از مواد نانو ساختار به عنوان کاتالیزورهای زیست محیطی برای تصفیه خروجی آگروز اتومبیل ها و پالایش آب و هواست. کاتالیزورهای نانو ساختار به عنوان جایگزین ارزان قیمت کاتالیزورهای پایه پلاتینی مورد توجه هستند.

<sup>۱</sup> self-purification