به نام خدایی که در این نزدیکی است

بسمه تعالی

دانشکده علوم پایه

تأییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخهٔ نهایی پایان‌نامه آقای/ خانم ***آزاده مهرانی*** رشته ***شیمی*** گرایش ***(معدنی)*** تحت عنوان« ***سنتز و شناسائی پلی مرهای کوئوردیناسیونی جدید در مقیاس نانو با استفاده از لیگاند٤- ('٤-پیریدیل)-٢،٢' : ٦'،-٢''- ترپیریدین و ٥'،٥- (١، ٤-فنیل) بیس(H 1 -ترازول)*** » **از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آن را برای اخذ درجهٔ کارشناسی‌ارشد مورد تأیید قرار دادند.**

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
١- استاد راهنما	دکترعلی مرسلی	دانشیار	
٢- استاد مشاور	دکتر محمد مصطفی پور امینی	استاد	
٣- استاد ناظر داخلی	دکتر علیرضا محجوب	استاد	
٤- استاد ناظرخارجی	دکتر داور بقاعی	استاد	
٥-نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر علیرضا محجوب	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده 1- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده 2- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده 3- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده 4- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده 5- این آیین‌نامه در 5 ماده و یک تبصره در تاریخ 87/4/1 در شورای پژوهشی و در تاریخ 87/4/23 در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ 87/7/15 شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب آزاده صراحی ..... دانشجوی رشته شیمی معدنی ..... ورودی سال تحصیلی ۱۳۸۷ ..... مقطع کارشناسی ارشد ..... دانشکده علوم پایه ..... متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا: .....

تاریخ: ۱۳۹۰/۲/۷

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته **شیمی معدنی** است که در سال **۱۳۸۹** در دانشکده‌ی **علوم پایه‌ی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر **علی مرسلی**، مشاوره‌ی جناب آقای دکتر **مصطفی محمدپور امینی** از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **آزاده مهرانی** دانشجوی رشته‌ی **شیمی معدنی** مقطع**کارشناسی ارشد** تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: آزاده مهرانی

تاریخ و امضا: ۹۵/۳/۷

دانشکده علوم پایه

پایان‌نامه دوره کارشناسی‌ارشد شیمی(معدنی)

عنوان پایان‌نامه:

سنتز و شناسایی پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی جدید در مقیاس نانو با استفاده از لیگاند '۴-(۴-پیریدیل)-۲،۲':۶'،"۲-ترپیریدین و ۵'،۵-(۴،۱-فنیلن)بیس(H۱-تترازول)

نگارش:

آزاده مهرانی

استاد راهنما:

دکتر علی مرسلی

استاد مشاور:

دکتر مصطفی محمدپور امینی

اسفند ۱۳۸۹

تقدیم به:

مادرم، مظهر ایثار و مهر

پدرم، اسوه‌ی تلاش و دلسوزی

خواهرم، جلوه‌ی عشق و شادی

شاهدانی نگران ولی امیدوار

خسته ولی همراه

در راهی که خود با سر انگشت مهر از آن خار زدوده

و با آب دیده هموارش کردند.

...

محبتی که جبرانش هرگز میسر نخواهد بود.

قدردانی

سپاس بی‌کران ایزد منان را سزاست که ما را از خاک آفرید و افلاکیمـان خوانـد. طعـم عشـق را بـه مـا چشاند تا افلاکی شدن را بچشیم.

از عزیزان جانم، مادر، پدر و خواهرم، که حمایت‌هایشان دلگرمی‌ام بود سپاس‌گزارم. فرشتگان زندگانیم که چراغ راه معرفت را در برابرم روشن نگاه داشتند تا اسیر تاریکی نگردم.

از بزرگواری سپاس‌گزارم که در برداشتن گام‌هایم در این مسیر، همراهیم نمود. استادی که راهنمایی مشفق و مشوقی دلسوز بود. استاد راهنمای عزیزم، **"جناب آقای دکتر علی مرسلی"**، موفقیت‌های خود را مرهون حمایت‌های خالصانه و بی‌دریغتان می‌دانم و سپاس‌هایم را نثار مهربانی، دلسوزی، حمایت و صبوریتان می‌دارم. آموخته‌هایم را در این مسیر مدیون لطف بی‌کرانتان می‌دانم و تا جهان باقیست، تشویق‌هایتان بر لوح خاطرم حک خواهد بود.

از استاد عزیزی که در کنار ایشان اولین گام را در راه دنیای پژوهش نهادم، سپاسگزارم. استاد ارجمنـد و گرامیم، **"جناب آقای دکتر مصطفی پورامینی"**، سعه‌ی صدرتان در همراهـی بـا گـام‌هـای نااسـتوارم، دنیایی از عشق و احساس به شیمی معدنی را در مـن تبلـور بخشـید. از راهنمـایی‌هـای بزرگوارانـه‌تـان سپاس‌گزارم.

از استاد دلسوز و مهربانی سپاس‌گزارم که چه خوش، بر او استاد علم و اخلاق نام نهادنـد. اسـتاد عزیـزم، **"جناب آقای دکتر علیرضا محجوب"** لبخندتان نمادی زیبا از عطوفت استادی اسـت نیـک انـدیش و نیک خو. قدردان مهربانی‌ها و دلسوزی‌هایتان هستم.

از استاد گران‌قدر و بزگواری که زحمت فراوانی را جهت مطالعه و تصحیح پایان‌نامه‌ی این‌جانب کشـیدند، صمیمانه قدردانی می‌کنم. **"جناب آقای دکتر مجتبی باقرزاده"** از اینکه اینجانب را از نظرات ارزشمند خود بهره‌مند ساختید، بسیار سپاسگزارم.

از سرکار خانم رحمانی، سرکار خانم فرزین‌دوست، جناب آقای بیژن زاده و جناب آقای آهوپای به خـاطر

همکاری‌های با ارزشی که با اینجانب داشتند، سپاسگزارم.

از تمامی دوستانم، به خصوص جناب آقای صادقی که در طول این ۲ سال کمک‌های فراوانی به من نمودند و همواره حمایت‌های بی‌دریغشان پشت‌گرمی‌ام بود، بسیار قدردانی می‌کنم.

از دوستان خوبم در آزمایشگاه که همواره حضور در این مسیر را نه تنها میسر، بلکه خوش نمودند، سپاس‌گزارم، خصوصاً جناب آقای یزدان‌پرست که مرا یاری فراوانی نمودند، چنان که زبان در تقدیر از ایشان قاصر است.

بر خود واجب می‌دانم از تمامی آموزگاران و استادانم که در رسیدن بدین مرحله، یاریم رساندند و تمامی دوستانی که قلبم همواره جایگاه ایشان خواهد بود، صمیمانه تشکر نمایم.

چکیده:

در این تحقیق، لیگاندهای '۴-(۴-پیریدیل)-۲،۲':۶'،۲"-ترپیریدین (pyterpy) و ۵،۵′-(۴،۱-فنیلن)بیس(H۱-تترازول) (H_2BDT) سنتز و با طیف‌سنجی‌های IR و NMR شناسایی شدند. از این دو لیگاند، ۶ ترکیب ابرمولکولی گزارش شده‌ی $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ (**۱**)، $[Mn(pyterpy)(H_2O)(N_3)(NO_3)]$ (**۲**)، $[Fe(pyterpy)_2](SCN)_2.MeOH$ (**۳**)، $Cu(BDT)(DMF).CH_3OH.0.25DMF$ (**۹**)، $[Cd_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2].(DMF)_4(H_2O)_4$ (**۱۰**) و $Zn_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2.3.5CH_3OH$ (**۱۱**) و پنج ترکیب جدید $[Zn(pyterpy)(OAc)].ClO_4$ (**۴**)، $[Zn(pyterpy)I_2]$ (**۵**)، $[Zn(pyterpy)_2](ClO_4)_2.(H_2O)_{2.9}$ (**۶**)، $[Hg(pyterpy)_2](ClO_4)_2$ (**۷**)، $[Cd(pyterpy)_2](ClO_4)_2.H_2O$ (**۸**) با استفاده از شاخه جانبی، تبخیر تدریجی، سولووترمال و رسوب‌گیری تهیه شدند. این ترکیبات با طیف‌سنجی IR، پراش پرتو ایکس پودری (XRD)، آنالیز حرارتی (TGA) وپراش پرتو ایکس تک بلور شناسایی شدند. نانوذرات این ترکیبات کوئوردیناسیونی به روش سونوشیمی تهیه شدند. علاوه بر آن، نانوذرات فلز اکسیدهای مربوط، با روش کلسینه‌ی مستقیم این ترکیبات به عنوان پیش‌ماده و یا کلسینه کردن در حضور فعال کننده‌ی سطحی در دمای نه چندان بالا، سنتز شدند. ساختارهای نانوکمپلکس‌ها و نانواکسیدها با استفاده از پراش پرتو ایکس پودری (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند.

کلمات کلیدی: پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ، '۴-(۴-پیریدیل)-۲،۲':۶'،۲"-ترپیریدین، ۵،۵′-(۴،۱-فنیلن)بیس(H۱-تترازول)، نانوساختار، نانو اکسید.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست جدول‌ها ..... ي

فهرست شکل‌ها ..... ی

فصل ۱: مقدمه ۲

۱-۱- پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۲

۱-۱-۱-معرفی پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۲

۱-۱-۲-انواع پیوندها در ساختار پلی‌مر کوئوردیناسیونی ۳

۱-۱-۳-انواع شبکه‌های کوئوردیناسیونی ۵

۱-۱-۴-روش‌های مختلف تهیه‌ی بلور از پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۶

۱-۱-۵-روش‌های شناسایی ۹

۱-۱-۶-خاصیت تخلخل ۱۰

۱-۲-چارچوب‌های فلز- آلی ۱۲

۱-۲-۱--مزایای چارچوب‌های فلز-آلی ۱۴

۱-۲-۲-ساختار حفره‌ها ۱۷

۱-۲-۳-طراحی و سنتز چارچوب‌های فلز-آلی ۲۰

۱-۲-۴-انواع چارچوب‌های فلز-آلی ۲۴

۱-۲-۴-۱-چارچوب‌های فلز-آلی هم‌شبکه ۲۴

۱-۲-۴-۲-چارچوب‌های دوفلزی ۲۴

۱-۲-۵-کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی ۲۵

۱-۲-۵-۱-ذخیره‌ی گاز ۲۵

۱-۲-۵-۲-ذخیره‌ی گاز هیدروژن ۲۶

۱-۲-۵-۳-ذخیره‌ی گاز متان ۲۷

۱-۲-۵-۴-جذب کربن‌دی‌اکسید ۲۸

۱-۲-۵-۵-ذخیره‌ی گاز استیلن ۲۸

۱-۲-۵-۶-جداسازی ترکیبات ۲۸
۱-۲-۵-۷-استفاده به عنوان کاتالیزور ۲۸
۱-۲-۵-۸-استفاده از خاصیت لومینسانس ۲۹
۱-۲-۵-۹-استفاده به عنوان حسگر ۳۰
۱-۲-۵-۱۰-استفاده در سیستم‌های آزادسازی دارویی ۳۰
۱-۳-مقدمه‌ای در مورد لیگاند ′۴-(۴-پیریدیل)-۲،۲′:۶′،۲″-ترپیریدین ۳۱
۱-۳-۱-معرفی عمومی ۳۱
۱-۳-۲-نحوه‌ی اتصال لیگاند به فلز ۳۳
۱-۳-۳-واکنش‌های خودتجمعی ۳۶
۱-۳-۴-چند ترکیب گزارش شده از این لیگاند ۳۷
۱-۴-۳-۱- $[Hg(Hpyterpy)(SCN)_2]_2(MeSO_4)_2$ ۳۷
۱-۴-۳-۲-$[Cd(pyterpy)(H_2O)(NO_3)_2]$ ۳۸
۱-۴-۳-۳- $[Ru(pyterpy)_2][PF_6][NO_3]$ ۳۹
۱-۴-۳-۴-$[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ ۴۰
۱-۴-۳-۵-$[Fe(pyterpy)](SCN)_2.MeOH$ ۴۰
۱-۴-۳-۶- $[Cu(pyterpy)_2](PF_6)_2.CH_3OH.0.5\ CH_2Cl_2$ ۴۱
۱-۴-۳-۷-$[Co(pyterpy)Cl_2].MeOH$ و $[Co(pyterpy)Cl_2].2H_2O$ ۴۲
۱-۴-۳-۷-$[Pb(pyterpy)(MeOH)I_2].MeOH$ ۴۳
۱-۴-مقدمه‌ای در مورد لیگاند ۵،′۵-(۱،۴-فنیلن)بیس(۱H-تترازول) ۴۴
۱-۴-۱-معرفی عمومی لیگاندهای آزولی ۴۴
۱-۴-۲-ترکیبات تترازول ۴۵
۱-۴-۲-۱-خصوصیات شیمی فیزیکی تترازول‌ها ۴۶
۱-۴-۲-۲-ساختار کریستال ۴۷
۱-۴-۲-۳-ممان دو قطبی ۴۷
۱-۴-۳-معرفی چند لیگاند تترازولی ۴۷
۱-۴-۳-۱- لیگاند ۱،۳،۵-تریس(۲H-تترازول-۵-یل)بنزن ۴۷
۱-۴-۳-۲- لیگاند ۳،۲-دی-۱H-تترازول-۵-یل‌پیرازین ۴۹
۱-۴-۳-۳-لیگاند ۱،۳،۵-تری-p-(تترازول-۵-یل)فنیل‌بنزن و ۲،۴،۶-تری-p-(تترازول-۵-یل)فنیل sتری‌آزین ۵۰

۱-۴-۴-لیگاند ۵،′۵-(۱،۴-فنیلن)بیس(H۱-تترازول) ۵۲
۱-۴-۴-۱-ترکیبات فلز منگنز با BDT^{2-} ۵۲
۱-۴-۴-۱-ترکیب فلز روی با BDT^{2-} ۵۴
۱-۴-۴-۲-ترکیب فلز کادمیم با BDT^{2-} ۵۵
۱-۴-۴-۳-ترکیب فلز کبالت با BDT^{2-} ۵۶
۱-۴-۴-۴-ترکیب فلز مس با BDT^{2-} ۵۶
۱-۵-نانو مواد ۵۷
۱-۵-۱-روش‌های کلی ساخت نانو مواد ۵۷
۱-۵-۲-تأثیر اندازه‌ی ذرات بر خواص آن‌ها ۵۷
۱-۵-۳-سنتز نانوذرات با روش‌های حالت مایع ۵۹
۱-۵-۴-تجزیه و تحلیل نانو مواد و دستگاهوری ۶۰
۱-۵-۴-۱-تجزیه و تحلیل به‌وسیله‌ی پراش پرتو X ۶۰
۱-۵-۴-۲-میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۱
۱-۵-۴-۳-میکروسکوپ الکترونی عبوری ۶۱
۱-۵-۴-۴-آنالیز حرارتی ۶۱
۱-۶-نانوپلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۶۲
۱-۶-۱-معرفی نانوپلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۶۲
۱-۶-۲-خواص و کاربردهای نانو پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۶۲
۱-۶-۲-۱-سنتز نانو پلی‌مر کوئوردیناسیونی جدید و کاربرد آن به عنوان کاتالیزور ۶۲
۱-۶-۲-۲-کاربرد نانو پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی به عنوان جاذب‌های شیمیایی ۶۲
۱-۶-۳-روش‌های تهیه‌ی نانو پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۶۳
۱-۶-۳-۱-استفاده از سونوشیمی در سنتز نانو پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۶۳
۱-۶-۳-۲-سنتز نانو پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی با استفاده از مدولاتورها ۶۳
۱-۶-۴-سنتز نانو اکسیدهای فلزی ازپیش‌ماده‌های پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۶۴
هدف ۶۵
فصل ۲ : نتایج تجربی ۶۶

۲-۱-مواد به‌کار رفته..... ۶۷
۲-۲-دستگاه‌های استفاده شده..... ۶۸
۲-۳-سنتز لیگاندهای مورد استفاده:..... ۶۹
۲-۳-۱-روش سنتز لیگاند ′۴-(۴-پیریدیل)-۲،′۲:′۶،″۲-ترپیریدین ۶۹
۲-۳-۲-روش سنتز لیگاند BDT..... ۷۰
۲-۴-سنتز کمپلکس‌های معدنی و پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۷۱
۲-۴-۱-سنتز $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ (**۱**) ۷۱
۲-۴-۲- سنتز نانوذرات ترکیب $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ (**۱**) در مخلوط حلال‌های دی‌کلرومتان و متانول با استفاده از اولتراسونیک..... ۷۲
۲-۴-۳- سنتز نانوذرات ترکیب $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ (**۱**) در مخلوط حلال‌های متانول و کلروفرم با استفاده از اولتراسونیک..... ۷۲
۲-۴-۴-سنتز نانوذرات ترکیب $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ (**۱**) به روش هیدروترمال ۷۳
۲-۴-۵- سنتز منگنز (IV) اکسید از پیش‌ماده $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ (**۱**) با استفاده از سورفکتانت اولئیک اسید..... ۷۳
۲-۴-۶-سنتز $[Mn(pyterpy)(H_2O)(N_3)(NO_3)]$ (**۲**)..... ۷۴
۲-۴-۷-سنتز نانوذرات ترکیب $[Mn(pyterpy)(H_2O)(N_3)(NO_3)]$ (**۲**) با استفاده از اولتراسونیک..... ۷۴
۲-۴-۸- سنتز منگنز (II,III) اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی $[Mn(pyterpy)(H_2O)(N_3)(NO_3)]$ (**۲**) با استفاده از سورفکتانت اولئیک اسید..... ۷۵
۲-۴-۹-سنتز $[Fe(pyterpy)_2](SCN)_2.MeOH$ (**۳**)..... ۷۵
۲-۴-۱۰- سنتز آهن (III) اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی $[Fe(pyterpy)_2](SCN)_2.MeOH$ (**۳**) با استفاده از سورفکتانت اولئیک اسید..... ۷۶
۲-۴-۱۱-سنتز $[Zn(pyterpy)(OAc)](ClO_4)$ (**۴**)..... ۷۶
۲-۴-۱۲-سنتز نانوذرات ترکیب $[Zn(pyterpy)(OAc)](ClO_4)$ (**۴**) با استفاده از اولتراسونیک..... ۷۷
۲-۴-۱۳-سنتز روی اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی $ClO_4.[Zn(pyterpy)(OAc)]$ (**۴**) به روش کلسینه کردن مستقیم..... ۷۷

۲-۴-۱۴-سنتز $[Zn(pyterpy)I_2]$ (**۵**) ۷۸
۲-۴-۱۵-سنتز نانوذرات ترکیب $[Zn(pyterpy)I_2]$ (**۵**) با استفاده از اولتراسونیک ۷۸
۲-۴-۱۶-سنتز روی اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی $[Zn(pyterpy)I_2]$ (**۵**) به روش کلسینه کردن مستقیم ۷۹
۲-۴-۱۷-سنتز $[Zn(pyterpy)_2](ClO_4)_2.(H_2O)_{2.9}$ (**۶**) ۷۹
۲-۴-۱۸- سنتز روی اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی $[Zn(pyterpy)_2](ClO_4)_2.(H_2O)_{2.9}$ (**۶**) به روش کلسینه کردن مستقیم ۸۰
۲-۴-۱۹-سنتز $[Hg(pyterpy)_2](ClO_4)_2$ (**۷**) ۸۰
۲-۴-۲۰-سنتز نانوذرات ترکیب $[Hg(pyterpy)_2](ClO_4)_2$ (**۷**) با استفاده از اولتراسونیک ۸۰
۲-۴-۲۱-سنتز $[Cd(pyterpy)_2](ClO_4)_2.H_2O$ (**۸**) ۸۱
۲-۴-۲۲-سنتز نانوذرات ترکیب $[Cd(pyterpy)_2](ClO_4)_2.H_2O$ (**۸**) به روش هیدروترمال ۸۱
۲-۴-۲۳-سنتز کادمیم اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی $[Cd(pyterpy)_2](ClO_4)_2.H_2O$ (**۸**) به روش کلسینه کردن مستقیم ۸۲
۲-۴-۲۴-سنتز $Cu(BDT)(DMF).CH_3OH.0.25DMF$ (**۹**) ۸۲
۲-۴-۲۵-سنتز نانوذرات ترکیب $Cu(BDT)(DMF).CH_3OH.0.25DMF$ (**۹**) با استفاده از اولتراسونیک ۸۳
۲-۴-۲۶-سنتز مس (II) اکسید از پیش‌ماده‌ی چارچوب فلز-آلی $Cu(BDT)(DMF).CH_3OH.0.25DMF$ (**۹**) به روش کلسینه کردن مستقیم ۸۳
۲-۴-۲۷-سنتز $[Cd_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2].(DMF)_4(H_2O)_4$ (**۱۰**) ۸۳
۲-۴-۲۸-سنتز نانو ذرات ترکیب $[Cd_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2].(DMF)_4(H_2O)_4$ (**۱۰**) با استفاده از اولتراسونیک ۸۴
۲-۴-۲۹- سنتز کادمیم اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی متخلخل $[Cd_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2].(DMF)_4(MeOH)_4$ (**۱۰**) به روش کلسینه کردن مستقیم ۸۴
۲-۴-۳۰- سنتز کادمیم اکسید از پیش ماده‌ی پلی‌مر کوئوردیناسیونی متخلخل $[Cd_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2].(DMF)_4(MeOH)_4$ (**۱۰**) با استفاده از سورفکتانت اولئیک اسید ۸۵

۲-۴-۳۱-سنتز $Zn_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2.3.5CH_3OH$ (**۱۱**) ۸۵

۲-۴-۳۲-سنتز روی اکسید از پیش ماده‌ی چارچوب فلز-آلی $Zn_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2.3.5CH_3OH$ (**۱۱**) به روش کلسینه کردن مستقیم ۸۶

۲-۵-طیف های IR کمپلکس ها و نانوساختارهای تهیه شده ۸۷

فصل ۳: نتایج و بحث ۱۰۰

۳-۱-بررسی خواص طیفی لیگاند PYTERPY ۱۰۱

۳-۲-بررسی کمپلکس‌ها و پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی از لیگاند PYTERPY ۱۰۳

۳-۲-۱-بررسی کمپلکس $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ (**۱**) ۱۰۳

۳-۲-۱-۱-خواص طیفی کمپلکس **۱** ۱۰۴

۳-۲-۱-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات پلی‌مر کوئوردیناسیونی ترکیب **۱** ۱۰۵

۳-۲-۱-۳-مطالعات ساختاری و تعیین فاز نانوذرات منگنز (IV) اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۱** ۱۰۸

۳-۲-۲-بررسی کمپلکس $[Mn(pyterpy)(H_2O)(N_3)(NO_3)]$ (**۲**) ۱۱۰

۳-۲-۲-۱-خواص طیفی کمپلکس **۲** ۱۱۰

۳-۲-۲-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ترکیب **۲** ۱۱۱

۳-۲-۲-۳-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات منگنز (II,III) اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۲** ۱۱۴

۳-۲-۳-بررسی کمپلکس $[Fe(pyterpy)_2](SCN)_2.MeOH$ (**۳**) ۱۱۶

۳-۲-۳-۱-خواص طیفی کمپلکس **۳** ۱۱۶

۳-۲-۳-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات آهن (III) اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۳** ۱۱۷

۳-۲-۴-بررسی کمپلکس $[Zn(pyterpy)(OAc)](ClO_4)$ (**۴**) ۱۱۹

۳-۲-۴-۱-خواص طیفی و ساختار بلوری کمپلکس **۴** ۱۱۹

۳-۲-۴-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات پلی‌مر کوئوردیناسیونی ترکیب **۴** ۱۲۲

۳-۲-۴-۳-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات روی اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۴** ۱۲۴

۳-۲-۵-بررسی کمپلکس $[Zn(pyterpy)I_2]$ (**۵**) ۱۲۵

۳-۲-۵-۱-خواص طیفی و ساختار بلوری کمپلکس **۵** ۱۲۵

۳-۲-۵-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات پلی‌مر کوئوردیناسیونی ترکیب **۵** ۱۲۹

۳-۲-۵-۳-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات روی اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۵** ۱۳۰
۳-۲-۶-بررسی کمپلکس $[Zn(pyterpy)_2](ClO_4)_2.(H_2O)_{2.9}$ (**۶**) ۱۳۲
۳-۲-۶-۱-خواص طیفی و ساختار بلوری کمپلکس **۶** ۱۳۲
۳-۲-۶-۲-بررسی رفتار حرارتی ترکیب **۶** ۱۳۶
۳-۲-۶-۳-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات روی اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۶** ۱۳۸
۳-۲-۷-بررسی کمپلکس $[Hg(pyterpy)_2].(ClO_4)_2$ (**۷**) ۱۴۰
۳-۲-۷-۱-خواص طیفی و ساختار بلوری کمپلکس **۷** ۱۴۰
۳-۲-۷-۲-بررسی رفتار حرارتی ترکیب **۷** ۱۴۳
۳-۲-۷-۳-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات پلی‌مر کوئوردیناسیونی ترکیب**۷** ۱۴۵
۳-۲-۸-بررسی کمپلکس $[Cd(pyterpy)_2].(ClO_4)_2.H_2O$ (**۸**) ۱۴۶
۳-۲-۸-۱-خواص طیفی و ساختار بلوری کمپلکس **۸** ۱۴۶
۳-۲-۹-بررسی رفتار حرارتی ترکیب **۸** ۱۴۹
۳-۲-۹-۱-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات پلی‌مر کوئوردیناسیونی ترکیب **۸** ۱۵۱
۳-۲-۹-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات کادمیم اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۸** ۱۵۲
۳-۳-بررسی خواص طیفی لیگاند BDT ۱۵۴
۳-۴-بررسی کمپلکس‌ها و چارچوب‌های فلز-آلی از لیگاند BDT ۱۵۶
۳-۴-۱-بررسی کمپلکس $Cu(BDT)(DMF).CH_3OH.0.25DMF$ (**۹**) ۱۵۶
۳-۴-۱-۱-خواص طیفی کمپلکس ۱۵۶
۳-۴-۱-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ترکیب **۹** ۱۵۸
۳-۴-۱-۳-مطالعات ساختاری نانوذرات مس (II) اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۹** ۱۶۱
۳-۴-۲-بررسی کمپلکس $[Cd_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2].(DMF)_4(H_2O)_4$ (**۱۰**) ۱۶۲
۳-۴-۲-۱-خواص طیفی کمپلکس **۱۰** ۱۶۳
۳-۴-۲-۲-مطالعات ساختاری و مورفولوژی نانوذرات چارچوب فلز-آلی ترکیب **۱۰** ۱۶۴
۳-۴-۲-۳-مطالعات ساختاری نانوذرات کادمیم اکسید به‌دست آمده از ترکیب **۱۰** ۱۶۶
۳-۴-۱-بررسی کمپلکس $Zn_3(BDT)_3(DMF)_4(H_2O)_2.3.5CH_3OH$ (**۱۱**) ۱۷۰
۳-۴-۱-۱-خواص طیفی کمپلکس ۱۷۰

۳-۴-۱-۲-مطالعات ساختاری نانوذرات روی اکسید به‌دست آمده از ترکیب **11** ۱۷۱
نتیجه‌گیری ۱۷۳
فهرست مراجع ۱۷۴

فهرست جدول‌ها

عنوان صفحه

جدول ۳-۱- طول پیوندهای انتخابی [Å] در ترکیب ۴ ۱۲۰

جدول ۳-۲- زوایای انتخابی [°] ترکیب۴ ۱۲۰

جدول ۳-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] در ترکیب ۵. ۱۲۷

جدول ۳-۴- زوایای انتخابی [°] ترکیب ۵ ۱۲۷

جدول ۳-۵- طول پیوندهای انتخابی [Å] در ترکیب ۶. ۱۳۳

جدول ۳-۶- زوایای انتخابی [°] ترکیب۶ ۱۳۴

جدول ۳-۷- داده‌های بلورنگاری ترکیب‌های $[Zn(pyterpy)(OAc)].ClO_4$ (**1**)، $[Zn(pyterpy)I_2]$ (**2**) و $[Zn(pyterpy)_2](ClO_4)_2.(H_2O)_{2.9}$ (**3**) ۱۳۷

جدول ۳-۸- طول پیوندهای انتخابی [Å] ترکیب ۷ ۱۴۱

جدول ۳-۹- زوایای انتخابی [°] ترکیب۷ ۱۴۱

جدول ۳-۱۰- داده‌های بلورنگاری ترکیب $[Hg(pyterpy)_2].(ClO_4)$ (**4**) ۱۴۴

جدول ۳-۱۱- طول پیوندهای انتخابی [Å] ترکیب ۸ ۱۴۷

جدول ۳-۱۲- زوایای انتخابی [°] ترکیب ۸ ۱۴۷

جدول ۳-۱۳- داده‌های بلورنگاری ترکیب $[Cd(pyterpy)_2].(ClO_4).H_2O$ (**5**) ۱۵۰

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۱-۱- انواع لیگاندها به عنوان اتصال‌دهنده در پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۳

شکل ۱-۲- نمایش انواع بر هم کنش های π-π ۲۰

شکل ۱-۳- نمایش شبکه‌های یک، دو و سه بعدی از واحدهای سازنده‌ی اولیه‌ی فلز و لیگاند ۲۰

شکل ۱-۴- تبخیر تدریجی، روشی جهت تهیه‌ی بلور از پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی ۲۱

شکل ۱-۵ – مخزن فلزی و تویی تفلون که برای تهیه‌ی بلور از پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی به روش سرد کردن تدریجی محلول به‌کار می‌روند. ۷

شکل ۱-۶ – بلورگیری به روش نفوذ حلال الف) محلول اشباع ب) قرار گرفتن محلول اشباع در حلالی با حلالیت کمتر ج)نفوذ آهسته‌ی حلال دوم در حلال اول و تشکیل بلور ۸

شکل ۱-۷- بلورگیری به روش نفوذ حلال الف) نفوذ سه لایه ب) نفوذ در تیوب H شکل ۸

شکل ۱-۸-شمای کلی سیستم کریستال‌گیری به روش شاخه جانبی ۹

شکل ۱-۹- تقسیم‌بندی مواد متخلخل از لحاظ ماهیت ۱۱

شکل ۱-۱۰ - طبقه بندی ترکیبات متخلخل به عنوان نوع اول، دوم و سوم ۱۲

شکل ۱-۱۱- مواد متخلخل در دنیای نانو ۱۳

شکل ۱-۱۲- مقیاس اندازه‌ی میکرو، مزو و ماکروحفره‌ها. محدوده‌ی نشان داده شده با × بیانگر محدوده‌ی مواد نانومتخلخل می‌باشد ۱۴

شکل ۱-۱۳- نحوه‌ی تغییر ساختار چارچوب‌های فلز-آلی a) چرخش لیگاند پل زننده b) پاسخ متناسب به مولکول مهمان c) به هم متصل شدن و در هم رفتن چارچوب‌ها ۱۶

شکل ۱-۱۴- انعطاف‌پذیری در ساختار چارچوب‌های فلز-آلی a) تغییر شکل القایی حفره‌ها b) دمیدن c) تغییر شکل در اثر تعویض مهمان d) نوآرایی ۱۷

شکل ۱-۱۵- انواع فضاهای متخلخل ۱۸

شکل ۱-۱۶- چارچوب فلز-آلی ایندیم با کانال‌های یک بعدی ۱۸

شکل ۱-۱۷- مثالی از حفرات بین لایه‌ای ۱۹

شکل ۱-۱۸- انواع حفره‌ها الف) نقطه‌ای ب) کانالی ج) لایه‌ای د) کانال‌های متقاطع ۱۹
شکل ۱-۱۹- اجزای اصلی سازنده‌ی چارچوب‌های فلز-آلی ۲۰
شکل ۱-۲۰- قسمت‌های سازنده‌ی چارچوب‌های فلز-آلی ۲۱
شکل ۱-۲۱- سه نوع معمول از کلاسترهای معدنی: a) واحد چرخی شکل، b) واحد روی استاتی، c) کلاستر سه‌تایی با مرکز اکسیژنی ۲۱
شکل ۱-۲۲- نمایش انواع واحدهای سازنده‌ی آلی ۲۲
شکل ۱-۲۳- روش‌های مختلف سنتز چارچوب‌های فلز-آلی الف) هیدروترمال یا سولووترمال، ب) نفوذ ج) تبخیر تدریجی د) مایکروویو ه) اختلاط فیزیکی و) اولتراسونیک ۲۳
شکل ۱-۲۴- تعدادی از چارچوب‌های فلز-آلی هم‌شبکه ۲۴
شکل ۱-۲۵- شکل شماتیک جذب شیمیایی و فیزیکی ۲۶
شکل ۱-۲۶- محدودهٔ هدف برای ذخیره‌ی مؤثر هیدروژن بین ۱۰ تا ۵۰ کیلو ژول بر مول می باشد ۲۷
شکل ۱-۲۷- مثال شماتیکی از گزینش‌پذیری در فرایند کاتالیزوری ۲۹
شکل ۱-۲۸- لیگاند '۴-(۴-پیریدیل)-۲،۲':۶'،۲"-ترپیریدین دارای یک سر سه دندانه‌ی ترپیریدینی و یک سر یک دندانه‌ی پیریدیلی ۳۲
شکل ۱-۲۹- شیوه‌های ممکن اتصال لیگاند pyterpy به فلز ۳۴
شکل ۱-۳۰- لیگاندهای ′۴-(n-پیریدیل)-۲،۲′:۶′،۲″-ترپیریدین ۳۴
شکل ۱-۳۱- شیوه‌های اتصال متفاوت لیگاند حاوی گروه پیریدیلی و ترپیریدینی به فلز ۳۵
شکل ۱-۳۲- شیوه‌ی اتصال دو لیگاند pyterpy به صورت سه دندانه به فلز M ۳۶
شکل ۱-۳۳- نمایش ORTEP ترکیب $[Hg(Hpyterpy)(SCN)_2]_2(MeSO_4)_2$ ۳۸
شکل ۱-۳۴- نمایش ORTEP ترکیب $[Cd(pyterpy)(H_2O)(NO_3)_2]$ ۳۹
شکل ۱-۳۵- نمایش ORTEP کاتیون $[Ru(pyterpy)_2]^{2+}$ الف) در $[Ru(pyterpy)_2][PF_6][NO_3]$ ب) در $[Ru(pyterpy)_2][PF_6]_2$ ۳۹
شکل ۱-۳۶- نمایش ORTEP ترکیب $[Mn(pyterpy)(MeOH)_2(OAc)](ClO_4)$ ب) نمایش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در این ترکیب ۴۰
شکل ۱-۳۷- الف) نمایش ORTEP ترکیب $[Fe(pyterpy)](SCN)_2.MeOH$ ب) نمایش برهم‌کنش‌های