



دانشگاه شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

رساله

برای دریافت درجه دکتری در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز، شناسایی و بررسی پلی مورفیسیم پلیمرهای کئوردیناسیونی فلز-آلی با لیگندهای

مختلط بر پایه مهندسی کریستال با لیگندهای دی کربوکسیلات

استاد راهنما

دکتر علی اکبر خاندان

استاد مشاور

دکتر علی رضا محبوب

پژوهشگر

اکبر بختیاری

دی ماه ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به همسر عزیزم

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس خداوند یکتا را که هر چه هست از لطف اوست. حال که با فضل و عنایت خداوند، انجام این پژوهش به اتمام رسید، بر خود واجب میدانم مراتب قدردانی و تشکر صمیمانه خود را از تمام کسانی که بی‌شک بدون کمک و مساعدتشان انجام این کار از عهده ام خارج بود، ابراز دارم.

بر دستان پدر و مادر عزیزم بوسه میزنم و نهایت سپاسگزاری را به ایشان ابراز میدارم.

از همسر عزیزم که در طول این مدت صبورانه یاریم نمودند، سپاسگزارم.

از خانواده ام که همواره در هر شرایطی پشتیبان و مشوق من در پیشرفت و نیل به اهدافم بوده اند سپاسگزارم.

از خانواده همسرم که مشوق بنده در امر تحصیل بوده اند سپاسگزارم.

از استاد راهنمای گرانقدر و بزرگوارم جناب آقای دکتر خاندانار سپاسگزارم که درس علم و زندگی را از ایشان آموختم و خود را مدیون ایشان می دانم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر محجوب که زحمت مشاوره این پایاننامه را بر عهده داشتند و در طی این دوره با صبر و حوصله بهطور مستمر یاریم نمودند سپاسگزارم.

از Prof. Dr. Axel Klein و Prof. Dr. Gerd Meyer که در طول دوره فرصت مطالعاتی در دانشگاه Köln آلمان همواره از راهنماییها و الطاف ایشان برخوردار بودم سپاسگزارم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر حسینی یزدی که زحمت داوری این پایاننامه را تقبل نمودند کمال تشکر را دارم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر خواصی که زحمت داوری این پایاننامه را تقبل نمودند کمال تشکر را دارم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر مرسلی که زحمت داوری این پایاننامه را تقبل نمودند کمال تشکر را دارم.

همچنین از زحمات اساتید عزیزم جناب آقای دکتر عالمی، جناب آقای دکتر شعبانی و سرکار خانم دکتر خاتمیان کمال تشکر را دارم.

از همه دوستان و هم آزمایشگاهیهای عزیزم که به نحوی مرا در پیشبرد این کار پژوهشی یاری نمودند سپاسگزارم.

با تشکر ویژه از حمایت های تشویقی ستاد فناوری نانو

نام خانوادگی دانشجو: بختیاری نام: اکبر

عنوان رساله: سنتز، شناسایی و بررسی پلی مورفیسیم پلیمرهای کئوردیناسیونی فلز-آلی با لیگندهای مختلط بر پایه مهندسی کریستال با لیگندهای دی کربوکسیلات

استاد راهنما: آقای دکتر علی اکبر خاندان

استاد مشاور: آقای دکتر علیرضا محجوب

مقطع تحصیلی: دکتری رشته: شیمی گرایش: معدنی دانشگاه: تبریز
دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۹

کلید واژه ها: نانو ساختار، مهندسی کریستال، پلیمر کئوردیناسیونی، شبکه کئوردیناسیونی، هتروفلزی، پلی مورف، ایزومورف، ساختار کریستالی، محاسبات مکانیک کوانتوم

چکیده:

بطور کلی، مطالعه بنیادی پدیده هایی که در ساختارهای دارای ابعاد $1-100\text{ nm}$ اتفاق می افتد، بصورت زمینه جدیدی از پژوهش در آمده است که علم نانو نامیده می شود. شیمی سوپرامولکولی جایگزین قدرتمندی برای روشهای ساخت نانو می باشد. از طرفی مهندسی کریستال در شیمی مدرن زمینه پژوهشی جدیدی است که از همپوشانی شیمی سوپرامولکولی و شیمی مواد حاصل شده است و می تواند بصورت مدل سازی، ساخت پایین به بالا و نیز برنامه ریزی خواص شیمیایی و فیزیکی مواد کریستالی، تعریف شود. با توجه به مطالب مذکور، سنتز و مهندسی کریستال پلیمرها و شبکه های کئوردیناسیونی نانو ساختار با یونهای فلزات واسطه حائز اهمیت است. بر این اساس، در پروژه حاضر، بعنوان دو ساختار پلی مورف تری کلینیک آداکت پیریدین دار ترکیب (۱) سنتز و ساختار کریستالی آنها با دیفراکسیون اشعه X از بلورهای دوقلو تعیین شدند. همچنین، بلورهای پلیمر کئوردیناسیونی $\{Na_2[Cu(mal)_2](H_2O)_2\}_n$ (۴) و نیز یک پلی مورف جدید از شبکه کئوردیناسیونی $\{[Cu(H_2O)_4]_2[Cu(mal)_2(H_2O)]\}[Cu(mal)_2(H_2O)_2]\{[Cu(H_2O)_4][Cu(mal)_2(H_2O)_2]\}$ (۵) در طی روشهای متفاوت سنتز (۱) جداسازی و با استفاده از تعیین ساختار تک کریستال با اشعه X شناسایی شدند. بعلاوه، پلیمرهای کئوردیناسیونی $\{Cu[Hg(SCN)_2(SeCN)_2]\}_n$ (۶) و $\{Co[Hg(SCN)_4]\}_n$ (۷) نیز سنتز و ساختار کریستالی (۷) با استفاده از تعیین ساختار تک کریستال با اشعه X شناسایی شدند. علاوه بر آن، $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_4\}_n$ تری کلینیک (۸) و $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_3(SCN)\}_n$ منوکلینیک (۹) بعنوان ساختارهای پلی مورف پلیمر

کئوردیناسیونی $\{CuHg(en)(NCS)_4\}_n$ سنتز و ساختار کریستالی آنها با استفاده از تعیین ساختار تک کریستال با اشعه X شناسایی شدند. بعلاوه، پلیمرهای کئوردیناسیونی $Ni = M \{MHg(en)(NCS)_4\}_n$ (۱۰)، Co (۱۱) و (۱۲) نیز سنتز و شناسایی شدند. بعلاوه، در تلاش برای سنتز ترکیبهای مشابه Zn با لیگند اتیلن دی آمین، ترکیب $\{Zn[Hg(SCN)_4]\}_n$ (۱۳) بدست آمد و با استفاده از دیگرام اشعه X پودر شناسایی شد. همچنین، سه شبکه کئوردیناسیونی $[Cu(en)_3][Hg(SCN)_4]$ (۱۴) ، $[Ni(en)_3][Hg(SCN)_4]$ (۱۵) و $[Co(en)_3][Hg(SCN)_4]$ (۱۶) سنتز و ساختار کریستالی $[Ni(en)_3][Hg(SCN)_4]$ با استفاده از تعیین ساختار تک کریستال با اشعه X شناسایی شد. همچنین، مواد سنتز شده با استفاده از آنالیز عنصری (C, H, N, S) شناسایی شده و با استفاده از اسپکتروسکوپی FT-IR ، far-IR ، RAMAN ، EPR و نیز فتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفته اند. علاوه بر آن، در برخی از مواردی که ساختار کریستالی مواد تعیین شده است و با توجه به ظرفیت و توانایی کامپیوتر مورد استفاده، ساختار الکترونی و خواص نوری با استفاده از روشهای مکانیک کوانتومی بررسی شده است.

فهرست مطالب

فصل اول

۱-۱-۱-۱	مقدمه	۱
۱-۱-۱-۱	نانوفناوری	۱
۲-۱	نانو شیمی	۵
۱-۲-۱-۱	نانو سیستمها، نانو مواد مولکولی و سوپرا مولکولی	۷
۲-۲-۱	علم سوپرامولکولی و علم نانو	۹
۳-۱	مهندسی کریستال معدنی	۱۵
۱-۳-۱-۱	پلی مورفیسیم، ایزومریزاسیون کریستالی، و تغییر فاز	۱۹
۲-۳-۱	طراحی کریستال، مهندسی کریستال و پلی مورفیسیم	۲۰
۳-۳-۱	پلی مورفیسیم در ترکیبات حاوی فلز	۲۳
۴-۱	پلیمرهای کئوردیناسیونی	۲۴
۱-۴-۱-۱	شبکه های کئوردیناسیونی با استفاده از پیوند هیدروژنی	۳۶
۲-۴-۱-۱	شبکه های کئوردیناسیونی مغناطیسی و شبکه های کئوردیناسیونی بر پایه مالونات	۳۹
۳-۴-۱-۱	پلیمرهای کئوردیناسیونی بر پایه لیگندهای شبه هالید	۴۵
۴-۴-۱-۱	کاربرد پلیمر های کئوردیناسیونی	۴۶
۵-۱	ضرورت و هدف	۴۸

فصل دوم

۱-۲	مواد شیمیایی استفاده شده	۵۱
۲-۲	دستگاهها و نرم افزارهای استفاده شده	۵۱
۳-۲	روشهای سنتز	۵۳
۱-۳-۲	سنتز $\{Cu[Hg(SCN)_4]\}_n$ (۱)	۵۳
۲-۳-۲	سنتز $\{Cu_3[Hg(SCN)_4]_3(py)_6\}_n$ (۲)	۵۴
۳-۳-۲	سنتز $\{Cu_5[Hg(SCN)_4]_5(py)_{10}\}_n$ (۳)	۵۵
۴-۳-۲	سنتز $\{Na_2[Cu(mal)_2](H_2O)_2\}_n$ (۴)	۵۶
۵-۳-۲	سنتز	
۵۶	$\{[Cu(H_2O)_4]_2[Cu(mal)_2(H_2O)]\}[Cu(mal)_2(H_2O)_2]\{[Cu(H_2O)_4][Cu(mal)_2(H_2O)_2]\}$ (۵)	۵۶
۶-۳-۲	سنتز $\{Cu[Hg(SCN)_2(SeCN)_2]\}_n$ (۶)	۵۶

۵۷ (۷) {Co[Hg(SCN) ₄]} _n سنتز ۷-۳-۲
۵۸ (۸) {CuHg(en)(μ-NCS-N,S) ₄ } _n سنتز ۸-۳-۲
۵۸ (۹) {CuHg(en)(μ-NCS-N,S) ₃ (SCN)} _n سنتز ۹-۳-۲
۵۹ (۱۰) {NiHg(en)(NCS) ₄ } _n سنتز ۱۰-۳-۲
۶۰ (۱۱) α-{CoHg(en)(NCS) ₄ } _n سنتز ۱۱-۳-۲
۶۱ (۱۲) β-{CoHg(en)(NCS) ₄ } _n سنتز ۱۲-۳-۲
۶۲ (۱۳) {Zn[Hg(SCN) ₄]} _n سنتز ۱۳-۳-۲
۶۲ (۱۴) [Cu(en) ₃][Hg(SCN) ₄] سنتز ۱۴-۳-۲
۶۳ (۱۵) [Ni(en) ₃][Hg(SCN) ₄] سنتز ۱۵-۳-۲
۶۴ (۱۶) [Co(en) ₃][Hg(SCN) ₄] سنتز ۱۶-۳-۲

فصل سوم

۱-۳	پلیمرهای کئوردیناسیونی {Cu[Hg(SCN) ₄]} _n (۱) ، {Cu ₃ [Hg(SCN) ₄] ₃ (py) ₆ } _n (۲) و
۶۵ (۳) {Cu ₅ [Hg(SCN) ₄] ₅ (py) ₁₀ } _n
۶۵ (۱) سنتز و رشد بلور {Cu[Hg(SCN) ₄]} _n منوکلینیک
۶۶ (۲) {Cu ₃ [Hg(SCN) ₄] ₃ (py) ₆ } _n و (۳) {Cu ₅ [Hg(SCN) ₄] ₅ (py) ₁₀ } _n سنتز و رشد بلور
۶۷ (۱) و (۲) و (۳) جمع آوری داده های پراش اشعه X و تعیین ساختار
۶۸ (۱) {Cu[Hg(SCN) ₄]} _n ساختار کریستالی
۷۶ (۲) {Cu ₃ [Hg(SCN) ₄] ₃ (py) ₆ } _n ساختار کریستالی
۸۹ (۳) {Cu ₅ [Hg(SCN) ₄] ₅ (py) ₁₀ } _n ساختار کریستالی
۱-۳	طیفهای ارتعاشی {Cu[Hg(SCN) ₄]} _n (۱) ، {Cu ₃ [Hg(SCN) ₄] ₃ (py) ₆ } _n (۲) و
۱۰۱ (۳) {Cu ₅ [Hg(SCN) ₄] ₅ (py) ₁₀ } _n
۱۰۹ (۱) {Cu[Hg(SCN) ₄]} _n طیف لومینسانس و دانسیته سطوح
۱۱۶ (۲) {Cu ₃ [Hg(SCN) ₄] ₃ (py) ₆ } _n و (۳) {Cu ₅ [Hg(SCN) ₄] ₅ (py) ₁₀ } _n طیف لومینسانس
۱-۳	طیف رزونانس پارامغناطیسی الکترون {Cu[Hg(SCN) ₄]} _n (۱) ، {Cu ₃ [Hg(SCN) ₄] ₃ (py) ₆ } _n و
۱۱۸ (۲) و (۳) {Cu ₅ [Hg(SCN) ₄] ₅ (py) ₁₀ } _n
۲-۳	پلیمر کئوردیناسیونی {Na ₂ [Cu(mal) ₂](H ₂ O) ₂]} _n (۴) و شبکه کئوردیناسیونی
۱۲۰ (۵) {[Cu(H ₂ O) ₄] ₂ [Cu(mal) ₂ (H ₂ O)]}[Cu(mal) ₂ (H ₂ O) ₂][Cu(H ₂ O) ₄][Cu(mal) ₂ (H ₂ O) ₂]

- ۱-۲-۳- رشد بلورهای $\{Na_2[Cu(mal)_2](H_2O)_2\}_n$ (۴) و
- ۱۲۰... (۵) $\{[Cu(H_2O)_4]_2[Cu(mal)_2(H_2O)]\}[Cu(mal)_2(H_2O)_2]\{[Cu(H_2O)_4][Cu(mal)_2(H_2O)_2]\}$
- ۱۲۰..... (۴) $\{Na_2[Cu(mal)_2](H_2O)_2\}_n$ ساختار X و تعیین ساختار
- ۱۲۱..... (۴) $\{Na_2[Cu(mal)_2](H_2O)_2\}_n$ ساختار کریستالی
- ۱۲۸... (۵) $\{[Cu(H_2O)_4]_2[Cu(mal)_2(H_2O)]\}[Cu(mal)_2(H_2O)_2]\{[Cu(H_2O)_4][Cu(mal)_2(H_2O)_2]\}$
- ۱۲۸.. (۵) $\{[Cu(H_2O)_4]_2[Cu(mal)_2(H_2O)_2]\}[Cu(mal)_2(H_2O)_2]\{[Cu(H_2O)_4][Cu(mal)_2(H_2O)_2]\}$
- ۱۴۱..... (۶) $\{Cu[Hg(SCN)_2(SeCN)_2]\}_n$ پلیمر کئوردیناسیونی
- ۱۴۱..... (۶) $\{Cu[Hg(SCN)_2(SeCN)_2]\}_n$ سنتز پلیمر کئوردیناسیونی
- ۱۴۲..... (۶) $\{Cu[Hg(SCN)_2(SeCN)_2]\}_n$ طیفهای ارتعاشی
- ۱۴۴..... (۶) $\{Cu[Hg(SCN)_2(SeCN)_2]\}_n$ طیف لومینسانس
- ۱۴۵..... (۷) $\{Co[Hg(SCN)_4]\}_n$ پلیمر کئوردیناسیونی
- ۱۴۵..... (۷) $\{Co[Hg(SCN)_4]\}_n$ سنتز
- ۱۴۵..... ۷ و تعیین ساختار ترکیب X و تعیین ساختار ترکیب ۷
- ۱۴۶..... (۷) $\{Co[Hg(SCN)_4]\}_n$ ساختار کریستالی
- ۱۵۲..... (۷) $\{Co[Hg(SCN)_4]\}_n$ طیفهای ارتعاشی
- ۱۵۳-۵- پلیمرهای کئوردیناسیونی $\{MHg(en)(NCS)_4\}_n$ (۸) Cu = M و (۹) Ni، (۱۰) Co، (۱۱) و
- ۱۵۴..... (۱۲)
- ۱۵۳-۱-۵- سنتز $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_4\}_n$ تری کلینیک (۸) و $\{CuHg(en)(\mu-NCS-$
- ۱۵۴..... (۹) $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_3(SCN)\}_n$ منوکلینیک (۹)
- ۱۵۳-۲-۵- جمع آوری داده های پراش اشعه X و تعیین ساختار $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_4\}_n$ تری کلینیک (۸) و $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_3(SCN)\}_n$ منوکلینیک (۹)
- ۱۵۴..... (۹) $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_3(SCN)\}_n$ منوکلینیک (۹)
- ۱۵۵..... (۸) $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_4\}_n$ ساختار کریستالی
- ۱۶۳..... (۹) $\{CuHg(en)(\mu-NCS-N,S)_3(SCN)\}_n$ ساختار کریستالی
- ۱۷۰... (۱۲) و (۱۱) Co، (۱۰) Ni = M $\{MHg(en)(NCS)_4\}_n$ سنتز پلیمرهای کئوردیناسیونی
- ۱۷۰-۵-۳- سنتز پلیمرهای کئوردیناسیونی $\{MHg(en)(NCS)_4\}_n$ (۸) Cu = M و (۹) Ni
- ۱۷۲..... (۱۲) و (۱۱) Co، (۱۰)

۱۸۲	(۹) $\{ \text{CuHg(en)}(\mu\text{-NCS-N,S})_3(\text{SCN}) \}_n$
۱۹۲	(۹) $\{ \text{CuHg(en)}(\mu\text{-NCS-N,S})_3(\text{SCN}) \}_n$ طیف لومینسانس
۱۹۳	(۹) $\{ \text{CuHg(en)}(\mu\text{-NCS-N,S})_3(\text{SCN}) \}_n$ و (۸) $\{ \text{CuHg(en)}(\mu\text{-NCS-N,S})_4 \}_n$ EPR ترکیبهای
۱۹۵	$\{ \text{NiHg(en)}(\mu\text{-NCS-N,S})_4 \}_n$ و $\{ \text{ZnHg(en)}(\mu\text{-NCS-N,S})_4 \}_n$ محاسبه ساختار بانندی و دانسیته سطوح
۲۰۳	(۱۲) و (۱۱) Co، (۱۰) Ni = M $\{ \text{MHg(en)}(\text{NCS})_4 \}_n$ طیف لومینسانس
۲۰۵	(۱۳) $\{ \text{ZnHg}(\text{NCS})_4 \}_n$ پلیمر کئوردیناسیونی
۲۰۵	(۱۳) $\{ \text{ZnHg}(\text{NCS})_4 \}_n$ سنتز
۲۰۶	(۱۳) $\{ \text{ZnHg}(\text{NCS})_4 \}_n$ طیفهای ارتعاشی
۲۰۷	(۱۳) $\{ \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \}_n$ طیف لومینسانس
۲۰۸	(۱۶) Co و (۱۵) Ni، (۱۴) Cu = M $[\text{M(en)}_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ شبکه های سوپرامولکولی
۲۰۸	(۱۶) Co و (۱۵) Ni، (۱۴) Cu = M $[\text{M(en)}_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ سنتز
۲۰۹	(۱۵) $[\text{Ni(en)}_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ جمع آوری داده های پراش اشعه X و تعیین ساختار
۲۱۰	(۱۵) $[\text{Ni(en)}_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ساختار کریستالی
۲۲۱	(۱۶) Co و (۱۵) Ni، (۱۴) Cu = M $[\text{M(en)}_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ طیفهای ارتعاشی
۲۲۳	(۱۶) Co و (۱۵) Ni، (۱۴) Cu = M $[\text{M(en)}_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ طیفهای لومینسانس
۲۲۶	نتیجه گیری
۲۳۰	پیشنهادات
۲۳۱	منابع
۲۴۹	ضمیمه

فهرست جداول

- جدول ۱-۲- مواد مورد استفاده..... ۵۱
- جدول ۱-۳- برخی از داده های کریستالوگرافی ترکیبات $\{\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\}_n$ (۱) ،
 $\{\text{Cu}_3[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_3(\text{py})_6\}_n$ (۲) و $\{\text{Cu}_5[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_5(\text{py})_{10}\}_n$ (۳)..... ۶۸
- جدول ۲-۳- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب $\{\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\}_n$ (۱)..... ۶۹
- جدول ۳-۳- برخی برهمکنشهای ضعیف و زوایای مربوطه در ساختار کریستالی $\{\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\}_n$ (۱)..... ۷۴
- جدول ۳-۴- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب $\{\text{Cu}_3[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_3(\text{py})_6\}_n$ (۲)..... ۷۶
- جدول ۳-۵- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب $\{\text{Cu}_5[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_5(\text{py})_{10}\}_n$ (۳)..... ۹۱
- جدول ۳-۶- برخی از داده های کریستالوگرافی ترکیب $\{\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (۴)..... ۱۲۱
- جدول ۳-۷- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب $\{\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (۴)..... ۱۲۲
- جدول ۳-۸- پیوندهای هیدروژنی در ساختار کریستالی ترکیب $\{\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (۴)..... ۱۲۶
- جدول ۳-۹- برخی از داده های کریستالوگرافی ترکیب
 $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}$ (۵)..... ۱۲۹
- جدول ۳-۱۰- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب
 $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}$ (۵)..... ۱۳۰
- جدول ۳-۱۱- پیوندهای هیدروژنی (Å) اطراف واحدهای تک هسته ای $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ در ترکیب
 $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}$ (۵)..... ۱۳۷
- جدول ۳-۱۲- پیوندهای هیدروژنی (Å) اطراف واحدهای دو هسته ای
 $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}$ در ترکیب
 $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}$ (۵)..... ۱۳۷

جدول ۳-۱۳- پیوندهای هیدروژنی	(Å) اطراف واحدهای سه هسته ای
$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}^{2+}$ در ترکیب	
۱۳۸.....(۵)	$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]\}[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$
جدول ۳-۱۴- برخی از داده های کریستالوگرافی ترکیبات	$\{\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\}_n$ (۷)
جدول ۳-۱۵- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب	$\{\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\}_n$
۱۴۷.....(۷)	
جدول ۳-۱۶- برخی از داده های کریستالوگرافی ترکیبات	$\{\text{CuHg}(\text{en})(\mu\text{-NCS-}N,S)_4\}_n$ تری کلینیک
۱۵۵.....(۹)	$\{\text{CuHg}(\text{en})(\mu\text{-NCS-}N,S)_3(\text{SCN})\}_n$ و (۸) منوکلینیک
جدول ۳-۱۷- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب	$\{\text{CuHg}(\text{en})(\mu\text{-NCS-}N,S)_4\}_n$ تری کلینیک (۸)
۱۵۶.....(۸)	
جدول ۳-۱۸- برهمکنشهای ضعیف و پیوند هیدروژنی در ساختار کریستالی ترکیب	$\{\text{CuHg}(\text{en})(\mu\text{-NCS-}N,S)_4\}_n$ تری کلینیک (۸)
۱۵۸.....(۸)	
جدول ۳-۱۹- طول (Å) و زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب	$\{\text{CuHg}(\text{en})(\mu\text{-NCS-}N,S)_3(\text{SCN})\}_n$ منوکلینیک (۹)
۱۶۵.....(۹)	
جدول ۳-۲۰- برهمکنشهای ضعیف و پیوند هیدروژنی در ساختار کریستالی ترکیب	$\{\text{CuHg}(\text{en})(\mu\text{-NCS-}N,S)_3(\text{SCN})\}_n$ منو کلینیک (۹)
۱۶۸.....(۹)	
جدول ۳-۲۱- برخی از داده های کریستالوگرافی ترکیب	$[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (۱۵)
۲۰۹.....(۱۵)	
جدول ۳-۲۲- طولهای پیوندی (Å) در ساختار کریستالی ترکیب	$[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
۲۱۰.....(۱۵)	
جدول ۳-۲۳- زوایای پیوندی (°) در ساختار کریستالی ترکیب	$[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
۲۱۱.....(۱۵)	
جدول ۳-۲۴. برهمکنشهای ضعیف و پیوندهای هیدروژنی در ساختار کریستالی ترکیب	$[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (۱۵)
۲۱۹.....(۱۵)	

فصل اول:

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

۱-۱-۱- نانوفناوری

نانوتکنولوژی، مطالعه و کنترل ماده در مقیاس اتمی و ملکولی است. بطور عمومی،

نانوتکنولوژی با ساختارهایی سروکار دارد که حداقل در یک بعد اندازه $1-100 \text{ nm}$ دارد و درگیر توسعه

مواد یا ابزارهایی در این اندازه می باشد. نانوتکنولوژی حوزه بسیار وسیعی بوده و از فیزیک ابزارهای

مرسوم موجود تا روشهای کاملا جدید بر پایه خوداجتماعی ملکولی و نیز توسعه مواد جدید با ابعاد در

مقیاس نانو تا پژوهش در جهت چگونگی کنترل مستقیم ماده در مقیاس اتمی را در بر می گیرد.

نانو تکنولوژی یکی از هیجان انگیزترین جبهه های پژوهشی علم و مهندسی را به نمایش

میگذارد و زمینه ای است که بخشهای زیادی از دانش را به خود مربوط میکند. همچنانکه از عبارت

فراگیر و با مسمای آن بر می آید، نانو تکنولوژی علم بکارگیری عناصر با ابعاد بین 100 نانومتر و چند

دهم نانومتر میباشد. این بدان معناست که ابعاد این عناصر تنها چند مولکول یا اتم میباشد و اندازه آنها

برای مقاصد کاربردی نهایی بسیار مهم است. بنابراین ساخت ساختارها و ابزارهای در مقیاس نانو باید

یکی از مهمترین چالشهای روبروی پژوهشگران و مهندسين حوزه نانوتکنولوژی باشد [۱].

زمانی که ماده واقعا کوچک میشود، چنانکه ابعاد آن چند ده یا چند صد اتم باشد (ابعادی که

قابل مقایسه با ابعاد مربوط به فرایندهای بنیادی فیزیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی میشود) رفتار آن متفاوت

با رفتار مشاهده شده برای حالت حجیم (bulk) است [۲]. برخی از مثالهای بسیار جالب نظیر حرکت

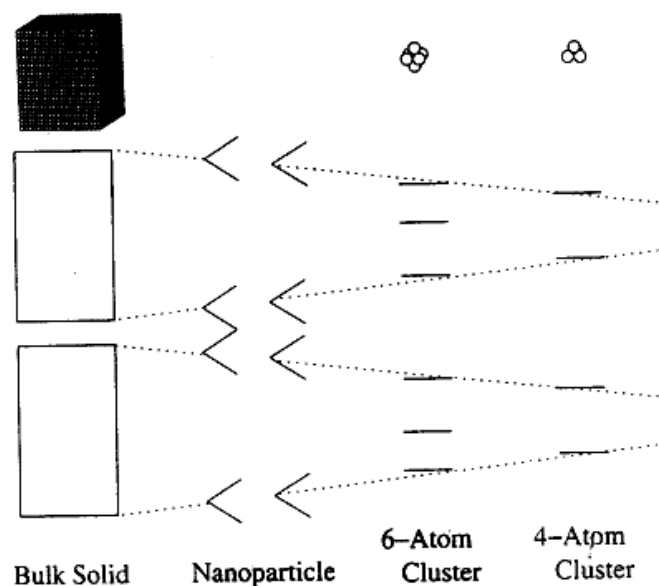
بالستیکی الکترون در یک نیمه هادی، نفوذ یک گونه فعال در نزدیکی یک الکتروود، تهییج یک رزونانس

جمعی توسط نور، اتصال یا جدا شدن یک سلول یوکاریوتیک، تنها در ساختارهایی با ابعاد بزرگتر از

ماکرومولکولها ($20-200 \text{ nm}$) اما کوچکتر یا مساوی سلولهای یوکاریوتیک ($500 \mu\text{m}$) دیده میشود.

ساختارهایی با این ابعاد (سیستمهای مزو) جهان مولکولی و ماکروسکوپی را به هم مربوط میکنند و بخش فعالی از پژوهش در فیزیک، علم مواد، شیمی و بیولوژی را تشکیل میدهند [۲]. همچنین، تهییجهای کوانتیزه، محاصره کولمبی، تونل زنی تک الکترونی (SET)، انتقالات فلز-عایق و خواص غیر معمول اپتیکی، مغناطیسی و الکترونی، خواص منحصر بفردی هستند که در سیستمهای نانو مشاهده میشوند [۲].

مقیاس نانو در حد فاصل بین زمینه مرسوم مورد علاقه فیزیکدانهای ماده چگال (برای مثال یک مول از اتمهای مس حجم $10^{21} \times 7/1 \text{ nm}^3$ دارد) و شیمیدانها (مولکولها با طول پیوند چند دهم نانومتر) قرار دارد [۳,۴]. این امر، کلید درک آنست که چرا خواص نانو مواد از خواص مواد ماکروسکوپی مشابه آنها متفاوت است. سطوح الکترونی اتمهای منفرد شارپ است. دانسیته و سطوح انرژی اربیتالهای مولکولی یا اربیتالهای کریستالی به تعداد اربیتالهای اتمی شرکت کننده وابسته است. اختلاف بین سطوح انرژی در هر دو نوع اربیتال با افزایش در تعداد اربیتالهای اتمی شرکت کننده کاهش مییابد. بنابراین در یک جامد ماکروسکوپی که در حدود 10^{23} اتم دارد، اربیتالهای اتمی در یک باند انرژی شرکت خواهند کرد. این در حالی است که در یک مولکول یا کلاستر سطوح انرژی مشخص و جدا از هم وجود دارد. حال چنانکه تصور کنیم که یک جامد به واحدهای کوچکتر و کوچکتر تقسیم شود، به جایی میرسیم که سطوح انرژی از حالت باند انرژی که نوعاً مختص ماده حجیم است به سطوح شارپ مشابه حالت سطوح انرژی اتمها تبدیل میشود و این امر در مقیاس نانو اتفاق می افتد (شکل ۱-۱). ابعادی که تغییرات رفتاری ماده آشکار میشود، به پدیده مورد پژوهش وابسته است. در مورد اثرات اپتیکی رفتار غیر کلاسیکی هنگامی ظاهر میشود که جسمی که نور به آن میتابد با طول موج نور هم اندازه باشد (m^{-7}). برای ذراتی نظیر الکترونها این مقیاس با اصل عدم قطعیت هایزنبرگ مشخص میشود که در حدود $m^{-8} \times 10^3$ میباشد.



شکل ۱-۱. ساختار الکترونی مواد نانو در حدفاصل مواد ماکروسکوپی و مزوسکوپی قرار می گیرد.

بطور کلی، مطالعه بنیادی پدیده هایی که در ساختارهای دارای ابعاد $1-100 \text{ nm}$ اتفاق می افتد، بصورت زمینه جدیدی از پژوهش در آمده است که علم نانو نامیده میشود [۵-۲] و هدف نانو تکنولوژی آنست که با بکارگیری این پدیده ها ساختارها، سیستمها و ابزارهای جدید خلق کند.

ریچارد فاینمن که در ۱۹۵۶ به دلیل نقش او در توسعه الکترو دینامیک کوانتومی برنده جایزه نوبل فیزیک شد بصورت تئوری در ۱۹۵۶ نانو تکنولوژی را پیش بینی کرد [۶]. او در سخنرانی مشهور خود "There's plenty of room at the bottom" عنوان کرد که "اصول فیزیک بر علیه امکان ساخت مواد در مقیاس اتمی چیزی نگفته است ... و این توسعه ای است که به نظر من غیر قابل اجتناب است" [۶,۴]. اما این امر تا زمانی که میکروسکوپی تونل زنی روبشی اختراع شد و دانشمندان واقعا قادر به

مشاهده مقیاس نانو شدند، محقق نگردید [۷]. اختراع روشهای میکروسکوپی روبشی نظیر میکروسکوپ تونل زنی روبشی، میکروسکوپی روبشی نوری زمینه نزدیک و ... در دهه ۱۹۸۰ زمینه های جدید مشاهده و امکان تاثیر موضعی بر ماده در مقیاس اتمهای بزرگ، مولکولهای منفرد و کلاسترهای اتمی را گشود. کشف فولرنها در ۱۹۸۰ که با میکروسکوپی الکترونی با وضوح بالا مشاهده شدند و به دنبال آن

کشف نانو تیوبها توسط amijiI در ۱۹۹۱ که توسط میکروسکوپی الکترونی با وضوح بالا انجام شد، زمینه جدیدی از علم را ایجاد کرد که علم نانو نامیده میشود و مسیرهای جدیدی را در هر زمینه ای از علم نوید میدهد [۸]. نوریوتانیگوجی پرفسور دانشگاه علوم توکیو اولین کسی است که اصطلاح نانو تکنولوژی را استفاده کرده است.

علم نانو از بخشهای مهم و ناشناخته علم است. در نتیجه بسیاری از اصول عملگر جدید که در جهان نانو نقش دارند، هنوز بطور کامل شناخته نشدند و قابل اندازه گیری یا شبیه سازی نیستند [۹]. چنانکه ما قادر باشیم این بخش از علم را درک کرده و پدیده های آنرا شبیه سازی کنیم، بطور بالقوه قادر خواهیم بود تا ساختارها و ابزارهایی خلق کنیم که خواص دقیقا تعریف شده دارند و به نتایجی برسیم که با هیچ روش دیگری امکان پذیر نیست. کاربردهای فراوانی در الکترونیک، پزشکی و سلامت، انرژی، ... وجود دارد و یا وجود خواهد داشت [۱]. بواسطه در دسترس بودن ابزارها، پیشرفت بسیار سریعی طی دهه اخیر بوجود آمده است و ما انتظار داریم که این سرعت پیشرفت ادامه یافته و تسریع شود. حوزه های مختلف علم نانو گرچه در جزئیات پژوهشی متفاوت هستند اما روشهای پژوهشی در آنها تقریبا یکسان است.

خواص فیزیکی نانو مواد نه به اتمها یا مولکولهای آزاد سازنده آنها و نه به خواص جامد حجیم با ترکیب شیمیایی یکسان شبیه نیست. جالب است که بسیاری از پدیده های مربوطه در مقیاس نانو بواسطه اندازه کوچک ساختار منظم شده و با برهمکنشهای موجود در حدفاصل بین ذرات ایجاد میشود. به دلیل این خواص نافع، نانو مواد برای محدوده وسیعی از کاربردهای موجود و نیز کاربردهایی که تقریبا همه روزه کشف میشوند در نظر گرفته میشوند.

۱-۲- نانو شیمی

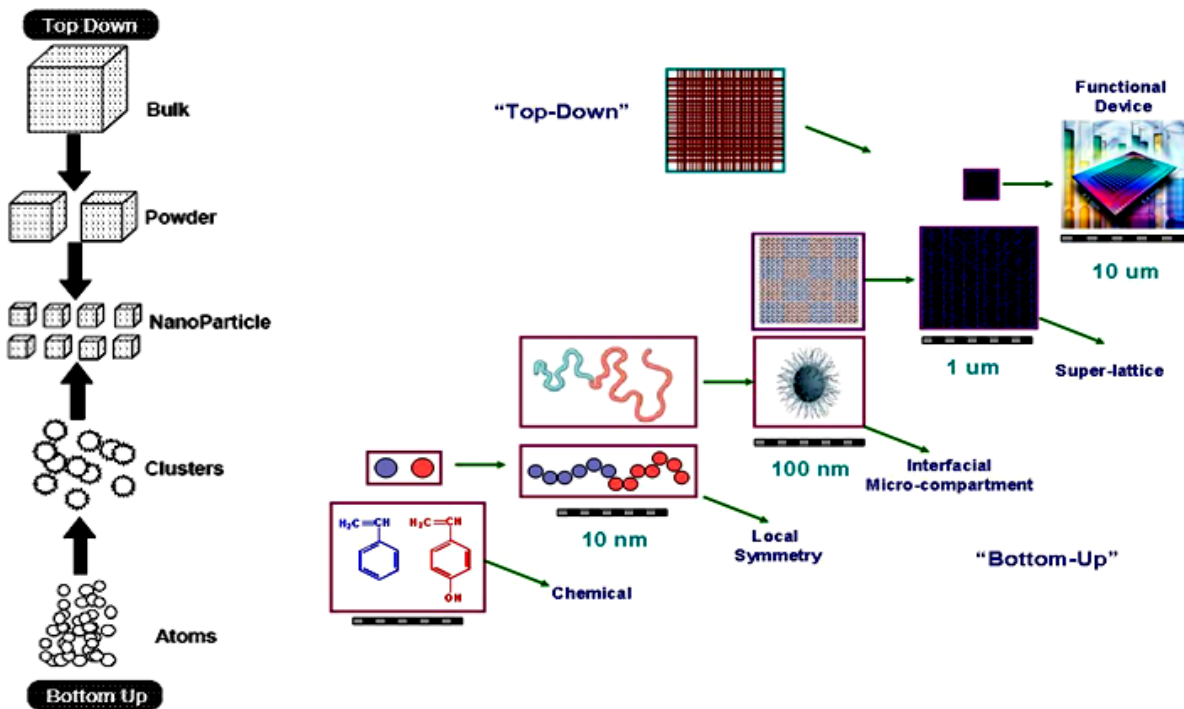
شیمی به عنوان یک علم به کنترل ترکیب مواد در تمام مقیاسها مربوط میشود [۱۰]. مولکولها اشیاء در مقیاس نانو هستند اما این بدان معنا نیست که همه شیمی نانو شیمی باشد. فرایندهای کلاسیکی شیمی و فیزیک با نمونه های ماکروسکوپی سرو کار دارند که شامل 10^{11} تا 10^{18} اتم یا مولکول مشابه هستند. دستاوردهای فیزیک بطور مستمری به سمت کوچکتر شدن، میکرو الکترونیک و سپس کوانتوم کامپیوتینگ میرود. در علوم بیولوژیکی نیز تمرکز بر کوچکتر کردن اندازه از سلولها به سمت ژنها است. در گذشته بیشترین تلاش شیمی بر کنترل آرایش اتمها در مولکولها بود. در حال حاضر اندازه و پیچیدگی مولکولهایی که ما قادر به طراحی و سنتز آنها هستیم در حال افزایش حتی به هزاران اتم است. اما تا چندی پیش شکافی در کنترل ترکیب ماده در مقیاس نانو وجود داشت [۱۰]. در مقایسه با علوم فیزیک و بیولوژی، دستاوردهای علم شیمی از پایین به سمت محدوده نانو متری گسترده شده و از مولکولها تا شیمی سوپرا مولکولار پیش رفته است. گرچه روشهای کلاسیکی نیز بر پایه مدلهای اتمی و مولکولی قرار دارد، اما با روشهای جدید علم نانو، نانو شیمی شناسایی فضایی و موضعی، تصحیحات و تغییرات ساختاری در سیستمها و اجتماعات مولکولهای منفرد و مستقر میباشد که شامل تعداد اندکی از واحدهای ابتدایی در یک محیط ویژه میباشد [۱۱]. در اینجا هدف نهایی آنست که اشیای اتمی یا مولکولی را بصورت انفرادی تعقیب کنند. در نقطه مقابل، میانگین گیری فضایی و موضعی بسیاری از روشهای مرسوم تجزیه ای و سنتزی است که در مورد نمونه های ماکروسکوپی استفاده میشود. به منظور دستیابی به بالاترین انتخابگری ممکن در یک مکان و زمان خاص روشهای نمونه گیری روبشی (نظیر میکروسکوپ تونل زنی روبشی، میکروسکوپی روبشی نوری زمینه نزدیک و ...) برای علوم نانو و بمنظور مشاهده تغییرات شیمیایی و نیز تصحیحات هدفمند واکنش پذیری شیمیایی اهمیت فراوان دارد.

شیمی با رابطه نزدیکی که با علم مواد دارد، بر مقیاس اتمی یا مولکولی متمرکز است. علم مواد با خواص ماکروسکوپی سروکار دارد. اما این دو در کنار هم، درک صحیح چگونگی ارتباط ترکیب شیمیایی، ساختار و پیوند با خواص مواد را فراهم میکنند. نانو شیمی بر خواص منحصر به فرد مواد کاملاً تعریف شده در مقیاس $1-100\text{ nm}$ متمرکز است. تمام خواص فیزیکی، شیمیایی، مغناطیسی، نوری و الکتریکی این مواد بطور معنی داری از خواص اجزای سازنده مجزا (اتمها یا مولکولهای منفرد) و نیز از خواص مواد حجیم مشابه متفاوت است. کاربردها و خواص جدید بیشتر نتیجه طراحی ماده و آرایش اجزای سازنده توسط برهمکنشهای شیمیایی میباشد. از این دیدگاه نانو تکنولوژی بیشتر نو سازی علوم قدیمی است و تاثیر آن بصورت پیشرونده است تا انقلابی باشد. اما نانو تکنولوژی تنها منجر به بهبود آنچه که هست نخواهد بود بلکه محصولات جدیدی نیز خواهد داشت. هنگامی که شیمیدانها قادر به کنترل اندازه و شکل ذرات باشند، افزایش خواص مواد و عملکرد ابزارها مطمئناً ممکن خواهد بود. هر تغییری در هر کدام از ترکیب یا اندازه مواد صورت بگیرد، میتواند منجر به خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت شده و تعداد زیادی از مواد جدید را بوجود خواهد آورد.

نانو شیمی یک زمینه چند جانبه است که پلی بین نانو تکنولوژی و بیو تکنولوژی ایجاد کرده و علوم فیزیکی و علوم زیستی را به هم مربوط میکند. این روش چند جانبه نانو شیمی میتواند تکنیکهای سنتزی حجیم، مدلسازی مولکولی محاسباتی، روشهای میکروسکوپی پیشرفته و همچنین سنتز مولکولهای جدید طراحی شده برای اجتماع و حصول معماریهای سوپرامولکولی با پیچیدگی بیشتر را شامل شود. اما مهمترین چالش هنوز توسعه استراتژیهای جدید برای سنتز نانو مواد است. سنتز موادی با توزیع یکنواخت و شکل کاملاً تعریف شده که دارای ابعاد نانو متری هستند و همچنین قرار دادن آنها در آرایشهای منظم و مقتضی چالشی در شیمی است که میتواند با استفاده از تکنیکهای لیتوگرافی [۱۲]، تکنیکهای نشاندن [۱۳] و یاروشهای تمپلت کردن و فرایندهای اجتماع مولکولی و سوپرا مولکولی

[۱۴، ۱۵] انجام شوند. اما روشهای تمپلت کردن میتواند ارجحترین روش بمنظور خود اجتماعی مستقیم در نظر گرفته شود.

۱-۲-۱- نانو سیستمها، نانو مواد مولکولی و سوپرا مولکولی



شکل ۱-۲. روشهای کوچک سازی و پایین به بالا در ساخت مواد نانو ساختار.

در علم فیزیک، تاکید بر مینیاتور سازی ابزارهای موجود هست که روش بالا به پایین نامیده میشود. اما کوچک سازی مواد میکروسکوپی که در حال حاضر با استفاده از تکنیکهای فتولیتوگرافی و خراش دهی انجام میشود به دلیل محدودیت روش به حد مرز تئوری خود رسیده است [۱۶، ۱۷]. در جستجوی طرحهای جدید برای ابزارهای پیشرفته علاقه مندی فزاینده ای در زمینه مواد مولکولی بوجود آمده است. این علاقه مندی نه تنها از تواناییهای آنها در تکنولوژیهای آینده بلکه بمنظور تصحیح روشهای موجود در حال حاضر نشأت میگیرد. در اینجا ابزارها از اجزای سازنده مولکولی یا از اجتماعات مولکولی ساخته میشود. استفاده از اجزای سازنده مولکولی بمنظور ساخت ابزارهای کارآمد