

دانشگاه پیام نور

دانشکده: علوم

نام مرکز: مشهد

رساله

برای دریافت مدرک دکتری تخصصی (Ph.D.)

رشته: شیمی

گروه: معدنی

سنتز و شناسایی نانوپلیمرهای کوئوردیناسیونی سرب (II) به وسیله لیگاندهای

هتروآروماتیک کربوکسیلاتی و مطالعه تبدیل آنها به نانوساختارهای

سرب (II)

اکرم پنجه پور

استاد راهنما:

دکتر علی مرسلی

استاد مشاور اول:

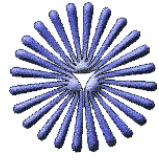
دکتر محمود دلاور

استاد مشاور دوم:

دکتر محمود پایه قدر

تیر ۱۳۹۱





دانشگاه پیام نور

دانشکده: علوم

نام مرکز: مشهد

رساله

برای دریافت مدرک دکتری تخصصی (Ph.D.)

رشته: شیمی

گروه: معدنی

**سنتز و شناسایی نانوپلیمرهای کوئوردیناسیونی سرب (II) به وسیله لیگاندهای
هتروآروماتیک کربوکسیلاتی و مطالعه تبدیل آنها به نانوساختارهای**

سرب (II)

اکرم پنجه پور

استاد راهنما:

دکتر علی مرسلی

استاد مشاور اول:

دکتر محمود دلاور

استاد مشاور دوم:

دکتر محمود پایه قدر

تیر ۱۳۹۱

گواهی اصالت، نشر و حقوق مادی و معنوی اثر

اینجانب. دانشجوی ورودی سال..... مقطع دکتری
تخصصی رشته‌ی..... گواهی می‌نمایم چنانچه در رساله‌ی خود از فکر،
ایده و نوشته‌ی دیگری بهره گرفته‌ام، با نقل قول مستقیم یا غیرمستقیم منبع و مأخذ آن را نیز در جای
مناسب ذکر کرده‌ام. بدیهی است مسؤلیت همه‌ی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد، بر عهده‌ی
خویش می‌دانم و جواب‌گوی آن خواهم بود.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

اینجانب. دانشجوی ورودی سال..... مقطع دکتری تخصصی
رشته‌ی..... گواهی می‌نمایم چنانچه بر اساس مطالب رساله خود اقدام به انتشار
مقاله، کتاب، و..... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب، و.
.... و به‌صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این رساله
متعلق به دانشگاه پیام‌نور است.

ماه و سال

تقدیم به:

همسر مهربانم

و

پدر و مادر فداکارم

تقدیر و تشکر:

پروردگار متعال را سپاسگزارم، برای الطاف بی‌دریغی که در حقم روا داشته و نعمت‌های بیکرانی که به من ارزانی کرده. هرکجا به موفقیتی برسیم همه از لطف و اراده اوست. امیدوارم بتوانم به شکرانه‌ی این همه مهر و توجه، دانش به‌دست آورده را در مسیر خیرخواهانه به‌کار گیرم.

از زحمات تمام عزیزانی که در این راه مرا یاری نمودند به‌ویژه استاد ارجمند جناب آقای دکتر علی مرسلی که با دانش و تجربه‌ی ارزشمند خود راهنمای من بودند، کمال سپاس و قدردانی را دارم.

جناب آقای دکتر حکیمی که از تجربیات با ارزش ایشان بهره‌مند بودم.

جناب آقای دکتر دلاور و جناب آقای دکتر پایه‌قدر که همواره مرا مورد لطف و عنایت خود قرار داده‌اند.

چکیده

سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی جدید از لیگاندهای ۲-آمینو نیکوتینیک اسید، ۲-کینولین کربوکسیلیک اسید، ۲-پیرازین کربوکسیلیک اسید در ابعاد توده، با روش گرایان دمایی و با استفاده از شاخه‌ی جانبی انجام شده است، این پلیمرها توسط روش طیف‌سنجی IR شناسایی و پایداری گرمایی آن‌ها توسط تجزیه‌های وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و تجزیه‌ی گرمایی تفاضلی (DTA) بررسی شده است. در ادامه، ساختار این ترکیبات توسط بلورنگاری پرتو-X تعیین شدند. سنتز پلیمرهای فوق در اندازه‌ی نانو با استفاده از دستگاه آلتراسونیک و شکل ظاهری و مطالعات ساختاری آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس پودری انجام شده است، ترکیبات سنتز شده در این پژوهش به شرح زیر است.

[Pb(NO₂)(2-quc)]_n (1), Nano -Particles of [Pb(NO₂)(2-quc)]_n (1),

[Pb(2-quc)₂]_n (2), Nano -Particles of [Pb(2-quc)₂]_n (2),

[Pb₂(2-pyr)₄(MeOH)]_n (3), Nano -Particles of [Pb₂(2-Pyr)₄(MeOH)]_n (3),

[Pb(2-anc)₂(NO₃)]_n (4), Nano -Particles of [Pb(2-anc)₂(NO₃)]_n (4),

2-Hquc=2-quinoline carboxylic acid

2-Hanc=2-amino nicotinic acid

2-Hpyr=2-pyrazine carboxylic acid

به‌علاوه، با تجزیه‌ی حرارتی نانوذرات فوق، فاز خالص نانوذرات سرب(II) اکسید تولید شده است.

واژگان کلیدی: پلیمر کوئوردیناسیونی، سرب(II)، نانو ساختار.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مباحث نظری
۲	۱-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۲	۲-۱ انواع پیوندها در ساختار پلیمر کوئوردیناسیونی.....
۴	۳-۱ انواع شبکه‌های کوئوردیناسیونی.....
۵	۱-۳-۱ شبکه‌های تک بعدی.....
۵	۲-۳-۱ شبکه‌های دو بعدی.....
۷	۳-۳-۱ شبکه‌های سه بعدی.....
۷	۴-۱ خواص پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۱۳	۵-۱ روش‌های شناسایی پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۱۳	۱-۵-۱ روش‌های پرتو ایکس.....
۱۴	۲-۵-۱ آنالیز حرارتی.....
۱۴	۶-۱ روش‌های مختلف تهیه بلور از پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۱۷	۷-۱ نانو مواد، خواص و روش‌های سنتز آن.....
۱۷	۱-۷-۱ مواد و ذرات نانو.....
۱۸	۲-۷-۱ مواد نانو و برخی از خواص ویژه آن‌ها.....
۱۹	۳-۷-۱ روش‌های ساخت نانو مواد.....
۲۱	۴-۷-۱ استفاده از سونوشیمی در تولید نانو ذرات.....
۲۱	۱-۴-۷-۱ صوت، فراصوت و حفره‌زایی.....
۲۲	۲-۴-۷-۱ نقطه‌ی داغ سونوشیمی.....
۲۳	۳-۴-۷-۱ عوامل مؤثر در سونوشیمی.....
۲۵	۵-۷-۱ مشخصه‌یابی به وسیله پراش پرتو X.....
۲۶	۶-۷-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۲۷	۸-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی سرب (II).....
۳۳	۹-۱ اکسید سرب در مقیاس نانو.....
۳۵	۱۰-۱ اهداف تحقیق.....

فصل دوم: مواد، تجهیزات و روش های کار

- ۳۷ ۱-۲ مواد و دستگاه های مورد استفاده
- ۳۸ ۲-۲ روش های تهیهی ترکیبات سنتزی
- ۳۸ ۱-۲-۲ سنتز تک بلورهای (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۳۹ ۲-۲-۲ سنتز نانوساختار ترکیب (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۳۹ ۳-۲-۲ سنتز نانوذرات PbO به وسیلهی تجزیهی گرمایی نانوذرات (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۳۹ ۴-۲-۲ سنتز تک بلورهای (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$
- ۴۰ ۵-۲-۲ سنتز نانوساختار ترکیب (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$
- ۴۰ ۶-۲-۲ سنتز نانوذرات PbO به وسیلهی تجزیهی گرمایی نانوذرات (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$
- ۴۰ ۷-۲-۲ سنتز تک بلورها (3) $[Pb_2(2-Pyr)_4(MeOH)]_n$
- ۴۱ ۸-۲-۲ سنتز نانوساختار ترکیب (3) $[Pb_2(2-Pyr)_4(MeOH)]_n$
- ۴۱ ۹-۲-۲ سنتز نانوذرات PbO به وسیلهی تجزیهی گرمایی نانوذرات (3) $[Pb_2(2-Pyr)_4(MeOH)]_n$
- ۴۱ ۱۰-۲-۲ سنتز تک بلورهای (4) $[Pb(2-anc)_2(NO_3)]_n$
- ۴۲ ۱۱-۲-۲ سنتز نانوساختار ترکیب (4) $[Pb(2-anc)_2(NO_3)]_n$
- ۴۲ ۱۲-۲-۲ سنتز نانوذرات PbO از ترکیب (4) $[Pb(2-anc)_2(NO_3)]_n$ به روش تجزیه گرمایی در دمای کم با استفاده از سورفکتانت اولئیک اسید
- ۴۳ ۱۳-۲-۲ سنتز نانوذرات PbO از ترکیب (4) $[Pb(2-anc)_2(NO_3)]_n$ به روش تجزیهی گرمایی در دمای زیاد

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۵ ۱-۳ تفسیر داده های به دست آمده از ترکیب (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۴۵ ۱-۱-۳ خواص طیفی کمپلکس (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۴۶ ۲-۱-۳ ساختار بلوری کمپلکس (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۵۱ ۳-۱-۳ خواص حرارتی کمپلکس (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۵۳ ۴-۱-۳ بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات ترکیب (1) $[Pb(NO_2)(2-quc)]_n$
- ۵۶ ۲-۳ تفسیر داده های به دست آمده از ترکیب (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$
- ۵۶ ۱-۲-۳ خواص طیفی کمپلکس (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$
- ۵۷ ۲-۲-۳ ساختار بلوری کمپلکس (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$
- ۶۰ ۳-۲-۳ خواص حرارتی کمپلکس (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$
- ۶۲ ۴-۲-۳ بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات ترکیب (2) $[Pb(2-quc)_2]_n$

۶۴[Pb ₂ (2-Pyr) ₄ (MeOH)] _n (3)	تفسیر داده‌های به‌دست آمده از ترکیب	۳-۳
۶۴[Pb ₂ (2-Pyr) ₄ (MeOH)] _n (3)	خواص طیفی کمپلکس	۳-۳-۱
۶۶[Pb ₂ (2-Pyr) ₄ (MeOH)] _n (3)	ساختار بلوری کمپلکس	۳-۳-۲
۷۱[Pb ₂ (2-Pyr) ₄ (MeOH)] _n (3)	خواص حرارتی کمپلکس	۳-۳-۳
۷۳[Pb ₂ (2-Pyr) ₄ (MeOH)] _n (3)	بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات ترکیب	۳-۳-۴
۷۵[Pb(2-anc) ₂ (NO ₃) ₂] _n (4)	تفسیر داده‌های به‌دست آمده از ترکیب	۳-۴
۷۵[Pb(2-anc) ₂ (NO ₃) ₂] _n (4)	خواص طیفی کمپلکس	۳-۴-۱
۷۶[Pb(2-anc) ₂ (NO ₃) ₂] _n (4)	ساختار بلوری کمپلکس	۳-۴-۲
۸۱[Pb(2-anc) ₂ (NO ₃) ₂] _n (4)	خواص حرارتی کمپلکس	۳-۴-۳
۸۳[Pb(2-anc) ₂ (NO ₃) ₂] _n (4)	بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات ترکیب	۳-۴-۴
۱۵۱	مراجع	

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ تجمع برگشت‌پذیر از بلوک‌های ساختاری که به سمت پلیمر کوئوردیناسیونی می‌رود.....	۳
شکل ۲-۱ نمایش انواع برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$	۴
شکل ۳-۱ انواعی از شبکه‌های تک بعدی.....	۵
شکل ۴-۱ شبکه‌ی دو بعدی مربعی.....	۵
شکل ۵-۱ چند مثال از شبکه‌های دو بعدی T- شکل.....	۶
شکل ۶-۱ دو مثال از شبکه‌های دو لایه ای T- شکل.....	۶
شکل ۷-۱ نمایشی از شبکه‌های سه بعدی الماسی و اکتا هدرال.....	۷
شکل ۸-۱ طبقه‌بندی ترکیبات متخلخل به‌عنوان نوع اول، دوم و سوم.....	۸
شکل ۹-۱ طبقه‌بندی انواع ترکیبات متخلخل نوع سوم.....	۹
شکل ۱۰-۱ مکانیسم کاتالیستی $\{\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{bdc})_{1.5}\}_n$	۱۱
شکل ۱۱-۱ سه شبکه‌ی مشابه درهم پیچیده از ساختار الماسی $\text{Zn}(4\text{-pyridinecarboxylate})_2$	۱۲
شکل ۱۲-۱ شمایی از روش بالا به پایین و پایین به بالا.....	۲۰
شکل ۱۳-۱ نمایی از دستگاه اولتراسونیک.....	۲۵
شکل ۱۴-۱ خواص شیمی فضایی جفت‌الکترون غیرپیوندی.....	۲۶
شکل ۱۵-۱ تنوع شیوه‌های کوئوردیناسیونی با لیگاند کربوکسیلات.....	۲۹
شکل ۱۶-۱ تشکیل یک زنجیره‌ی یک بعدی از طریق پیوند هیدروژنی یک پلیمر کوئوردیناسیونی سرب (II) با لیگاند کربوکسیلات‌دار.....	۳۰
شکل ۱۷-۱ زنجیره‌ی یک بعدی زیگزاکی یک پلیمر کوئوردیناسیونی سرب (II).....	۳۰
شکل ۱۸-۱ شبکه‌ی دو بعدی از پلیمر سرب (II).....	۳۱
شکل ۱۹-۱ ساختار سه بعدی از پلیمر کوئوردیناسیونی سرب (II).....	۳۱
شکل ۱-۳ طیف IR ترکیب $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$; (a) در حالت توده (b) نانوذرات تهیه شده به روش سونوشیمی.....	۴۵
شکل ۲-۳ نمایشی از واحدهای دimer ترکیب $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ (1).....	۴۸
شکل ۳-۳ نمایش محیط اطراف سرب (II) در ترکیب $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ (1).....	۴۸
شکل ۴-۳ شیوه‌ی کوئوردیناسیون گروه کربوکسیلات در ترکیب $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ (1).....	۴۹
شکل ۵-۳ نمایش ساختار دو بعدی کمپلکس $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ (1).....	۴۹

- شکل ۳-۶ نمودار TGA ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ (a) تک بلور (b) نانوساختار. ۵۱
- شکل ۳-۷ نمودار DTA ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ (a) تک بلور (b) نانوساختار. ۵۲
- شکل ۳-۸ تصویر SEM نانوساختار ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ تهیه شده از روش سونوشیمی. ۵۳
- شکل ۳-۹ الگوی پراش پرتو X ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ (a) الگو شبیه‌سازی شده از نمونه‌ی بلوری، (b) نانوذرات ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$. ۵۴
- شکل ۳-۱۰ الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی PbO تهیه شده از طریق کلسینه کردن نانوذرات ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$. ۵۵
- شکل ۳-۱۱ تصویر SEM نانوذرات PbO تهیه شده از طریق کلسینه کردن ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$ نانوساختار. ۵۵
- شکل ۳-۱۲ طیف IR ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$ (a) در حالت توده، (b) نانوذرات تهیه شده به روش سونوشیمی. ۵۶
- شکل ۳-۱۳ نمایش محیط اطراف سرب (II) در ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$. ۵۹
- شکل ۳-۱۴ شیوه‌ی کوئوردیناسیون گروه کربوکسیلات در ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$. ۵۹
- شکل ۳-۱۵ نمایش ساختار دو بعدی کمپلکس (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$. ۶۰
- شکل ۳-۱۶ نمودار TGA ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$ (a) تک بلور، (b) نانوساختار. ۶۱
- شکل ۳-۱۷ نمودار DTA ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$ (a) تک بلور، (b) نانوساختار. ۶۱
- شکل ۳-۱۸ تصویر SEM نانوساختار ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$ تهیه شده از روش سونوشیمی. ۶۲
- شکل ۳-۱۹ الگوی پراش پرتو X ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$ (a) الگو شبیه‌سازی شده از نمونه‌ی بلوری، (b) نانوذرات ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$. ۶۳
- شکل ۳-۲۰ الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی PbO تهیه شده از طریق کلسینه کردن نانوذرات ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$. ۶۴
- شکل ۳-۲۱ تصویر SEM نانوذرات PbO، تهیه شده از طریق کلسینه کردن ترکیب نانوساختار (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$. ۶۴
- شکل ۳-۲۲ طیف IR ترکیب (3) $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n$ (a) در حالت توده (b) نانوذرات تهیه شده به روش سونوشیمی. ۶۵
- شکل ۳-۲۳ محیط کوئوردیناسیون اطراف سرب در ترکیب (3) $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n$. ۶۷
- شکل ۳-۲۴ شیوه‌های کوئوردیناسیونی گروه کربوکسیلات در ترکیب (3) $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n$. ۶۸
- شکل ۳-۲۵ نمایش پیوند هیدروژنی در ترکیب (3) $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n$. ۶۹

- شکل ۳-۲۶ نمایش ساختار دو بعدی کمپلکس $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ ۷۰
- شکل ۳-۲۷ نمودار TGA ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ (a) تک بلور، (b) نانوساختار ۷۲
- شکل ۳-۲۸ نمودار DTA ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ (a) تک بلور، (b) نانوساختار ۷۲
- شکل ۳-۲۹ تصویر SEM نانوساختار ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ تهیه شده از روش سونوشیمی ۷۳
- شکل ۳-۳۰ الگوی پراش پرتو X ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ (a) الگو شبیه سازی شده از نمونه ی بلوری، (b) نانوذرات ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ ۷۴
- شکل ۳-۳۱ الگوی پراش پرتو X نمونه ی PbO تهیه شده از طریق کلسینه کردن نانوذرات ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ ۷۴
- شکل ۳-۳۲ تصویر SEM نانوذرات PbO، تهیه شده از طریق کلسینه کردن ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-pyr})_4(\text{MeOH})]_n(3)$ ۷۴
- شکل ۳-۳۳ طیف IR ترکیب $[\text{Pb}_2(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ ؛ (a) در حالت توده (b) نانو ذرات تهیه شده به روش سونوشیمی ۸۶
- شکل ۳-۳۴ محیط کوئودیناسیون اطراف سرب در ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ ۷۸
- شکل ۳-۳۵ نمایش پیوند هیدروژنی در ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ ۸۰
- شکل ۳-۳۶ نمایش ساختار ۲ بعدی ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ ۸۱
- شکل ۳-۳۷ نمودار TGA ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ (a) تک بلور (b) نانو ساختار ۸۲
- شکل ۳-۳۸ نمودار DTA ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ (a) تک بلور (b) نانو ساختار ۸۲
- شکل ۳-۳۹ تصویر SEM نانو ساختار ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ تهیه شده از روش سونوشیمی ۸۳
- شکل ۳-۴۰ الگوی پراش پرتو X ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ (a) الگو شبیه سازی شده از نمونه ی بلوری، (b) نانو ذرات ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ ۸۴
- شکل ۳-۴۱ الگوی پراش پرتو X نمونه ی PbO تهیه شده از طریق کلسینه کردن نانو ذرات ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ (در دمای کم). ۸۵
- شکل ۳-۴۲ الگوی پراش پرتو X نمونه ی PbO تهیه شده از طریق کلسینه کردن نانو ذرات ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ (در دمای کم). ۸۵
- شکل ۳-۴۳ تصویر SEM نانوذرات PbO تهیه شده از طریق کلسینه کردن ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ نانوساختار ۸۶
- شکل ۳-۴۴ تصویر SEM نانوذرات PbO تهیه شده از طریق تجزیه ی حرارتی ترکیب $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n(4)$ نانوساختار در دمای پایین با استفاده از سورفکتانت ۸۶

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ کاربردهای نانوذرات.....	۱۸
جدول ۱-۲ نوع مواد مورد استفاده به همراه نام شرکت سازنده.....	۳۸
جدول ۱-۳ داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$	۴۷
جدول ۲-۳ طول پیوند (A°) و زوایای پیوندی ($^\circ$) ترکیب (1) $[\text{Pb}(\text{NO}_2)(2\text{-quc})]_n$	۵۱
جدول ۳-۳ داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$	۵۸
جدول ۴-۳ طول پیوند (A°) و زوایای پیوندی ($^\circ$) ترکیب (2) $[\text{Pb}(2\text{-quc})_2]_n$	۶۰
جدول ۵-۳ داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس (3) $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n$	۶۶
جدول ۶-۳ طول پیوند هیدروژنی (A°) در ترکیب (3) $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n$	۶۹
جدول ۷-۳ طول پیوند (A°) و زوایای پیوندی ($^\circ$) ترکیب (3) $[\text{Pb}_2(2\text{-Pyr})_4(\text{MeOH})]_n$	۷۱
جدول ۸-۳ داده‌های بلورنگاری و پالایش کمپلکس (4) $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n$	۷۷
جدول ۹-۳ طول پیوند (A°) و زوایای پیوندی ($^\circ$) ترکیب (4) $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n$	۷۹
جدول ۱۰-۳ طول پیوند هیدروژنی (A°) در ترکیب (4) $[\text{Pb}(2\text{-anc})_2(\text{NO}_3)]_n$	۸۰

فصل اول

مباحث نظری

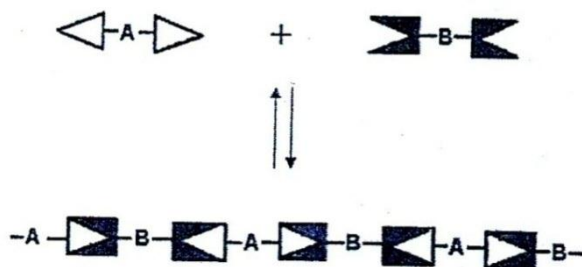
۱-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی

واژه‌ی پلیمر کوئوردیناسیونی اولین بار توسط جی. سی. بایلار^۱ در سال ۱۹۶۷ وقتی که پلیمرهای آلی را با ترکیبات معدنی شامل یون‌های فلزی مقایسه می‌کرد، مورد استفاده قرار گرفت. این دانشمند تعداد زیادی از این گونه ترکیبات را طراحی، سنتز و مورد بررسی قرار داد [۱]. تحقیق درباره‌ی پلیمرهای کوئوردیناسیونی و شبکه‌هایی که به وسیله‌ی خودتجمعی لیگاندهای پلی‌دندانه و یون‌های فلزات واسطه ایجاد می‌شود، به سرعت رو به رشد است [۲-۱۲].

پلیمرها مولکول‌هایی با وزن مولکولی زیاد است که از تکرار و اتصال واحدهای مونومری به وسیله‌ی پیوند کووالانسی به هم تشکیل شده است. پلیمرهای کوئوردیناسیونی، سیستم‌های نامحدودی هستند که از واحدهای سازنده‌ی اولیه، شامل لیگاندهای آلی و یون‌های فلزی ساخته شده است. این واحدهای اولیه خود به وسیله‌ی پیوندهای کوئوردیناسیونی و سایر پیوندهای ضعیف شیمیایی به هم متصل شده است. این پلیمرها را در متون علمی شبکه‌های کوئوردیناسیونی آلی-فلزی و یا چهارچوب‌های آلی-فلزی نامیده‌اند [۱۳].

۱-۲ انواع پیوندها در ساختار پلیمر کوئوردیناسیونی

خودتجمعی، شامل برهم‌کنش‌های تکمیل‌کننده بین واحدهای ساختاری اولیه است و رشد نهایی پلیمرها در دو جهت و گاهی در سه جهت نتیجه‌ی همین برهم‌کنش‌ها است [۱۴]. در پلیمرهای کوئوردیناسیونی، واحدهای ساختمانی در طول برهم‌کنش‌های کوئوردیناسیونی و نیروهای ضعیفی مثل پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های $\pi - \pi$ ، پیوندهای واندروالسی تولید و سپس در اثر مراحل خودتجمعی باعث رشد پلیمر در ابعاد بیشتر خواهند شد [۱۵]. در متون علمی-تخصصی مختلف یون‌های فلزی را با عنوان گره^۲ و لیگاندهای آلی ارتباط دهنده را با عنوان اتصال دهنده^۳ معرفی می‌کنند [۱۶].



شکل ۱-۱ تجمع برگشت‌پذیر از بلوک‌های ساختاری که به سمت پلیمر کوئوردیناسیونی می‌رود [۱۷]

¹ - J.C.Bailar

² - Node

³ - Linker

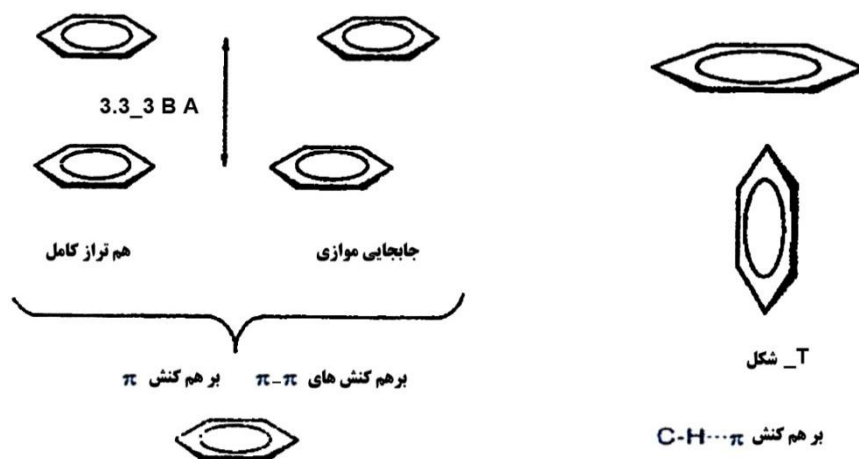
بسته به فلز و عدد اکسایش آن عدد کوئوردیناسیونی از دو تا هفت تغییر می‌کند و شکل‌های هندسی مختلفی مثل ساختارهای T-شکل، تتراهدرال، مربع مسطح، هرم مربعی و دو هرمی مثلث‌القاعده و شکل‌های انحراف یافته‌ی آنها تشکیل می‌شود. هالیدها (I, Br, Cl, F)، کوچک‌ترین و ساده‌ترین اتصال‌دهنده‌ها هستند. یون‌های CN^- و SCN^- نیز دارای توانایی پل‌دهندگی مشابه هالیدها است.

پیوند ایجاد شده بین فلز و لیگاند شامل کووالانسی کوئوردینانسی (داتیو) است که نتیجه‌ی الکترون‌دهندگی زوج‌الکترون آزاد لیگاند در نقش باز لوئیس به کاتیون فلزی به‌عنوان اسید لوئیس و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین فلز مرکزی با بار مثبت و لیگاند قطبیده با بار منفی است [۱۸]. علاوه بر این پیوندها، پیوندهای ضعیف دیگری مانند پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ ، برهم‌کنش‌های فلز-فلز، برهم‌کنش‌های آروماتیک-فلز و برهم‌کنش‌های آگوستیک نیز در ساختمان پلیمرها دیده می‌شود. پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش‌هایی است، به‌صورت $A \dots DH$ که در آنها DH به عنوان یک پروتون دهنده به A عمل می‌کند.

برهم‌کنش‌های آروماتیک-آروماتیک به‌صورت صفحه به صفحه ($\pi-\pi$) و یا به‌صورت پهلو به صفحه ($CH \dots \pi$) قرار گرفته است. نحوه‌ی قرار گرفتن حلقه‌ها در حالتی که پیوند صفحه به صفحه ($\pi-\pi$) است، به‌گونه‌ای خواهد بود که بیشترین برهم‌کنش و کمترین دافعه ایجاد شود. در این سری از برهم‌کنش‌ها فاصله‌ی بین دو مرکز حلقه‌ها را محاسبه می‌کنند، که در بیشتر مواقع بین $3/8 - 3/4$ $^{\circ} A$ متغیر است. در این حالت حلقه‌ها خواهان کمترین انحراف است و تمایل به هم‌راستا بودن با هم دارند. مقدار زاویه‌ی انحراف از 16° تا 40° مشاهده شده است و انرژی یک چنین برهم‌کنش‌هایی $1-5$ kJ/mol تخمین زده شده است. برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ را به‌صورت زیر می‌توان دسته‌بندی کرد:

۱- صفحه به صفحه که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. برای برهم‌کنش صفحه به صفحه دو احتمال وجود دارد؛ ۱- سر به سر و ۲- سر به دم، که می‌تواند همراه و یا بدون انحراف زاویه‌ای باشد [۱۹].

۲- صفحه به پهلو که به‌صورت T-شکل است (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲ نمایش انواع برهم کنش های $\pi-\pi$

برهم کنش های فلز-فلز در مواقعی دیده می شود که کاتیون به صورت d^{10} است. برهم کنش های فلز-آروماتیک در مواقعی رخ می دهد که کاتیون فلزی، از مولکول های آلی اشباع نشده، الکترون دریافت کند.

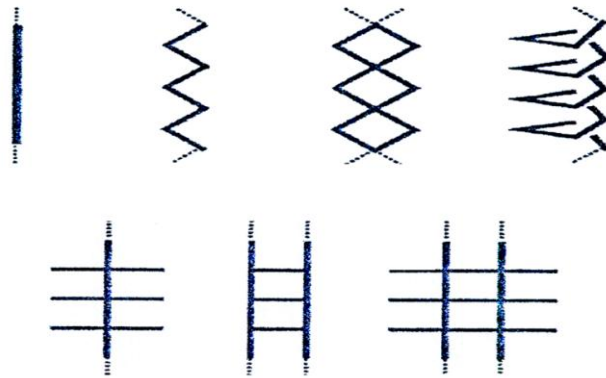
نوع دیگری از برهم کنش ها تحت عنوان برهم کنش های آگوستیک شناخته شده است. این برهم کنش ها بین پیوندهای C-H گروه آلیفاتیک و یک فلز واسطه ایجاد می شوند که نه تنها C-H آلیفاتیک بلکه C-H های آروماتیک هم می توانند در پیوندهای آگوستیک با فلز شرکت کنند [۲۰].

۱-۳ انواع شبکه های کوئوردیناسیونی

واحدهای بنیادی پیچیده نیستند و از تعدادی ساختارهای تک، دو و سه بعدی تشکیل شده است.

۱-۳-۱ شبکه های تک بعدی

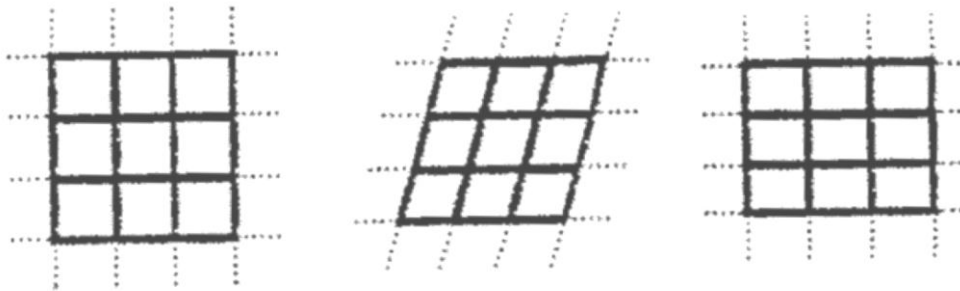
در این شبکه ها اغلب فلز به عنوان عامل اصلی در تعیین ساختار است و یک زنجیر خطی شامل تکرار پشت سر هم فلز و لیگاند است. مثل دانه کردن بند، که در اثر تکرار شدن، رشته را تولید می کند. انواع شبکه های تک بعدی شامل: زنجیره های خطی، زیگزاگی، دوتایی، نردبانی، مارپیچی و... است، که انواعی از آنها در شکل ۱-۳ نشان داده شده است [۲۱].



شکل ۳-۱ انواعی از شبکه‌های تک بعدی

۲-۳-۱ شبکه‌های دو بعدی

در ساختارهای دو بعدی، که شبکه‌هایی با اشکال مربعی است، نسبت فلز:لیگاند ۲:۱ است (شکل ۴-۱). مراکز فلزی به چهار مولکول آلی مختلف در چهار جهت متصل است و همین عاملی است که موجب رشد بلور در دو بعد می‌شود [۲۲].



شکل ۴-۱ شبکه دو بعدی مربعی

اگر به فلز مرکزی سه لیگاند متصل شود، در اطراف فلز مرکزی طرز قرار گرفتن لیگاندها به صورت T- شکل خواهد بود (شکل ۵-۱) که انواع مختلف آن شامل: دیوار آجری، کف پارکتی و کندو مانند و غیره است [۲۳].