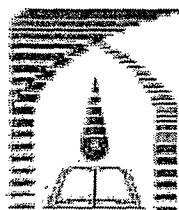


492x



1.5.552



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی (معدنی)

عنوان پایان نامه
سنتز، شناسایی، مطالعات ساختاری و آنالیز حرارتی پلیمرهای
کوئوردیناسیونی جدید از بیسموت (III)
در مقیاس نانو

نگارش
نیلوفر سلطان زاده

استاد راهنما
دکتر علی مرسلی

۱ / ۴ / ۱۳۸۸

بهمن ۱۳۸۷

تیم اطلاع‌رسانی مرکز علمی پژوهش
تهیه مدارک

۱۱۴۷۴۴



دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

بسمه تعالی

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

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم نیلوفر سلطانزاده رشته شیمی (معدنی) تحت عنوان: «استتز، شناسایی، مطالعات ساختاری و آنالیز حرارتی پلیمرهای کنوردینانسیونی جدید از بیسموت (III) در مقیاس نانو» از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مورد تأیید قرار دادند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر علی مرسلی	دانشیار	
۲- استاد ناظر داخلی	دکتر علیرضا محبوب	استاد	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر خدایار قلیوند	استاد	
۴- استاد ناظر خارجی	دکتر مجتبی باقرزاده	دانشیار	
۵- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر علیرضا محبوب	استاد	



بسمه تعالی

آیین نامه چاپ پایان نامه (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 می شوند:

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

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
و کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی معدنی است که در سال ۱۳۸۷ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر علی رسولی، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ از آن دفاع شده است.

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

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

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

ماده ۶ اینجانب سلطان سلیمان زاده دانشجوی رشته شیمی معدنی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: سلطان سلیمان زاده

تاریخ و امضا:


۲۹، ۱۱، ۸۷

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 هیأت‌علمی، 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 ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدیدآورندگان محفوظ خواهد بود.

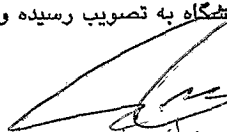
ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

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 ۳- انتشار کتاب و یا نرم‌افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آیین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها 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 ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۲ در هیأت‌رئیس دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.


سلطان‌زاد

تقدیم به

مادر و پدر و همسر
که تمام زندگییم هستند

بر خود لازم می دانم تشکر کنم از:

استاد راهنمای بزرگوار، دلسوز و متواضعم جناب آقای دکتر علی مرسلی که به من خیلی کمک کردند و هیچگاه زحمات فراوانی را که برای من متقبل شدند فراموش نخواهم کرد و از خداوند بلندمرتبه برای ایشان سلامتی، بهروزی و موفقیت روز افزون را مسئلت دارم.

جناب آقای دکتر علیرضا محبوب که همواره من را مورد لطف و عنایت خود قرار دادند.

جناب آقای دکتر خدایار قلیوند که از تجربیاتشان بهره بردم.

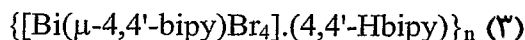
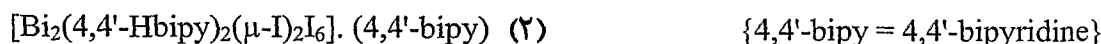
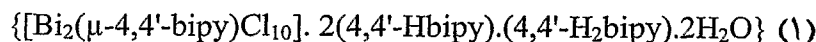
جناب آقای دکتر مجتبی باقرزاده که قبول زحمت فرمودند و با وجود مشغله فراوان پایان نامه من را مطالعه و تصحیح نمودند.

سرکار خانم فرزین دوست، خانم رحمانی، جناب آقای مهندس رضایی، آقای آهوپای و جناب آقای بیژن زاده که همکاری بسیار خوبی با اینجانب داشتند.

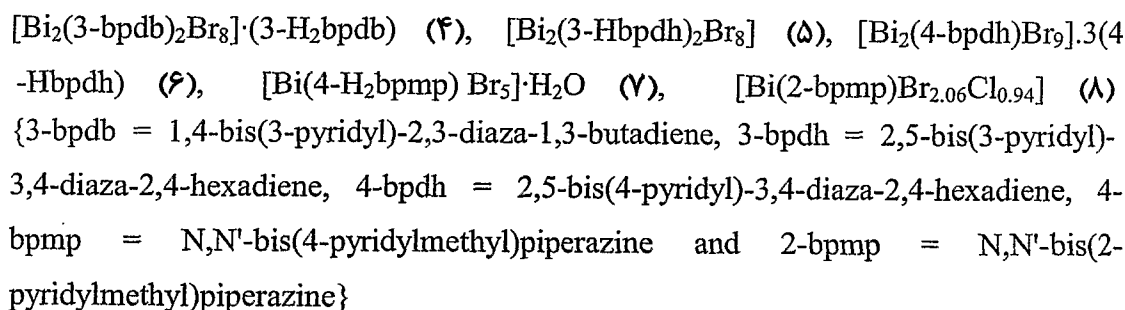
دوستان عزیزم در آزمایشگاه دکتر مرسلی که با نهایت صداقت و صمیمیت کمک کردند.

چکیده

۳ ترکیب ابرمولکولی نانوساختاری جدید از بیسموت(III)، با روش سونوشیمی سنتز شد که عبارتند از:



این ۳ کمپلکس با تکنیک های SEM، XRD پودری و طیف سنجی IR بررسی شدند. بلورهای این سه ترکیب نیز در ابعاد توده با روش گرادیان حرارتی در شاخه جانبی تهیه شده و با روش بلورنگاری پرتو X تعیین ساختار شدند. پایداری حرارتی ترکیبات ۲ و ۳ در هر دو بعد توده و نانو با روش های گرماسنجی وزنی (TG) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ و BiCl_3 ، نانوميله های $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ و نانوسیم های BiI_3 ، نانوذرات $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ و نانوپودرهای $\alpha\text{-BiBr}_3$ با کلسینه کردن نانوذرات کمپلکس های ۱ و ۲ و ۳ بطور جداگانه در مجاورت هوا و در حضور گاز آرگون، حاصل شدند. ۵ کمپلکس ابرمولکولی جدید از نمک بیسموت(III) کلرید با ۵ لیگاند آلی نیتروژن دهنده در حضور نمک سدیم برمید با روش گرادیان حرارتی در شاخه جانبی تهیه شده و با روش بلورنگاری پرتو X تعیین ساختار شدند که عبارتند از:



پایداری حرارتی این ۵ ترکیب نیز با روش های گرماسنجی وزنی (TG) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) مورد بررسی قرار گرفت.

جالب اینکه در اکثر این کمپلکس ها لیگاند های آلی پروتونه شده اند که این مورد در ساختار کمپلکس دیگر فلزات به ندرت دیده شده است.

کلمات کلیدی: پلیمر کوئوردیناسیونی، نانوساختار، ترکیب ابرمولکولی، ساختار بلوری، بیسموت(III).

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول (مقدمه).....
۲	۱-۱ معرفی بیسموت.....
۲	۱-۱-۱- معرفی عمومی.....
۳	۲-۱-۱- خواص فیزیکی.....
۳	۳-۱-۱- خواص شیمیایی.....
۵	۴-۱-۱- شناسایی بیسموت.....
۶	۵-۱-۱- سمیت.....
۶	۶-۱-۱- کاربردها و خواص بیولوژیکی.....
۷	۲-۱- بلور و بلورشناسی.....
۸	۱-۲-۱- تشکیل بلور ها.....
۹	۲-۲-۱- روشهای مختلف تهیه بلور از پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۱۳	۳-۲-۱- ساختار داخلی بلور ها و شبکه های بلوری.....
۱۶	۳-۱- پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۱۶	۱-۳-۱- معرفی پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۱۷	۲-۳-۱- انواع پیوندها در ساختار پلیمر کوئوردیناسیونی.....
۱۹	۳-۳-۱- انواع شبکه های کوئوردیناسیونی.....
۲۶	۴-۳-۱- پلی مرفیسم و ایزومری های دیگر.....
۲۸	۵-۳-۱- خواص پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....
۳۴	۶-۳-۱- مثالهایی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی بیسموت(III).....
۴۰	۴-۱- روش های شناسایی.....
۴۰	۱-۴-۱- روش های پرتو ایکس.....
۴۱	۲-۴-۱- آنالیز حرارتی.....
۴۳	۵-۱- نانومواد، خواص و روش های سنتز.....
۴۸	۶-۱- مشخصه یابی مواد نانو.....
۴۹	۱-۶-۱- مشخصه یابی بوسیله پراش پرتو ایکس.....
۵۰	۲-۶-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی تفکیک انرژی.....
۵۲	۷-۱- مثال هایی از بیسموت و بیسموت اکسید در ابعاد نانو.....

۵۶	فصل دوم (بخش تجربی).....
۵۷	۱-۲- مواد و حلال های مصرفی.....
۵۷	۲-۲- دستگاه های مورد استفاده.....
۵۸	۳-۲- روش تهیه لیگاندها.....
۵۸	۱-۳-۲- روش سنتز لیگاند 3-bpdb.....
۵۸	۲-۳-۲- روش سنتز لیگاند 3-bpdh.....
۵۹	۳-۳-۲- روش سنتز لیگاند 4-bpdh.....
۵۹	۴-۳-۲- روش سنتز لیگاند 4-bpmp.....
۵۹	۵-۳-۲- روش سنتز لیگاند 2-bpmp.....
۶۰	۴-۲- روش انجام آزمایشات.....
۶۱	۱-۴-۲- تهیه کمپلکس $\{ [Bi_2(\mu-4,4'-bipy)Cl_{10}]. 2(4,4'-Hbipy).(4,4'-H_2bipy).2H_2O \}$ (۱).....
۶۱	۱-۱-۴-۲- کلسینه کردن نانوذرات کمپلکس ۱ در مجاورت هوا و نیز در حضور گاز آرگون.....
۶۲	۲-۴-۲- تهیه کمپلکس $[Bi_2(4,4'-Hbipy)_2(\mu-I)_2I_6]. (4,4'-bipy)$ (۲).....
۶۲	۱-۲-۴-۲- کلسینه کردن نانوذرات کمپلکس ۲ در مجاورت هوا و نیز در حضور گاز آرگون.....
۶۳	۳-۴-۲- تهیه کمپلکس $\{ [Bi(\mu-4,4'-bipy)Br_4]. (4,4'-Hbipy) \}_n$ (۳).....
۶۳	۱-۳-۴-۲- کلسینه کردن نانوذرات کمپلکس ۳ در مجاورت هوا و نیز در حضور گاز آرگون.....
۶۴	۴-۴-۲- تهیه کمپلکس $[Bi_2(3-bpdb)_2Br_8]. (3-H_2bpdb)$ (۴).....
۶۴	۵-۴-۲- تهیه کمپلکس $[Bi_2(3-Hbpdh)_2Br_8]$ (۵).....
۶۵	۶-۴-۲- تهیه کمپلکس $[Bi_2(4-bpdh)Br_9]. 3(4-Hbpdh)$ (۶).....
۶۵	۷-۴-۲- تهیه کمپلکس $[Bi(4-H_2bpmp)Br_5]. H_2O$ (۷).....
۶۶	۸-۴-۲- تهیه کمپلکس $[Bi(2-bpmp)Br_{2.06}Cl_{0.94}]$ (۸).....
۶۷	۴-۲- طیف های IR، 1H NMR و ^{13}C NMR کمپلکس های تهیه شده.....

۷۶ فصل سوم (نتایج و بحث).....

۷۷	۱-۳- کمپلکس $\{ [Bi_2(\mu-4,4'-bipy)Cl_{10}]. 2(4,4'-Hbipy).(4,4'-H_2bipy).2H_2O \}$ (۱).....
۷۷	۱-۱-۳- خواص طیفی کمپلکس در ابعاد توده و نانو.....
۷۷	۲-۱-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۱.....
۷۹	۳-۱-۳- مقایسه الگوی پراش پرتو X کمپلکس در ابعاد توده و نانو.....
۸۰	۴-۱-۳- کلسینه کردن نانوذرات کمپلکس ۱ در مجاورت هوا و نیز در حضور گاز آرگون.....
۸۵	۲-۳- کمپلکس $[Bi_2(4,4'-Hbipy)_2(\mu-I)_2I_6]. (4,4'-bipy)$ (۲).....
۸۵	۱-۲-۳- خواص طیفی کمپلکس در ابعاد توده و نانو.....
۸۵	۲-۲-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۲.....
۸۶	۳-۲-۳- مقایسه الگوی پراش پرتو X کمپلکس در ابعاد توده و نانو.....
۸۸	۴-۲-۳- خواص گرمایی کمپلکس ۲ در ابعاد توده و نانو.....
۸۹	۵-۲-۳- کلسینه کردن نانوذرات کمپلکس ۲ در مجاورت هوا و نیز در حضور گاز آرگون.....

- ۹۲..... ۳-۳- کمپلکس $\{[\text{Bi}(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})\text{Br}_4] \cdot (4,4'\text{-Hbipy})\}_n$ (۳).....
- ۹۲..... ۱-۳-۳- خواص طیفی کمپلکس در ابعاد توده و نانو.....
- ۹۳..... ۲-۳-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۳.....
- ۹۴..... ۳-۳-۳- مقایسه الگوی پراش پرتو X کمپلکس در ابعاد توده و نانو.....
- ۹۵..... ۴-۳-۳- خواص گرمایی کمپلکس ۳ در ابعاد توده و نانو.....
- ۹۶..... ۵-۳-۳- کلسینه کردن نانوذرات کمپلکس ۳ در مجاورت هوا و نیز در حضور گاز آرگون.....
- ۴-۳- کمپلکس های $[\text{Bi}_2(3\text{-bpdh})_2\text{Br}_8] \cdot (3\text{-H}_2\text{bpdh})$ (۴)، $[\text{Bi}_2(3\text{-Hbpdh})_2\text{Br}_8]$ (۵) و.....
- ۹۹..... $[\text{Bi}_2(4\text{-bpdh})\text{Br}_9] \cdot 3(4\text{-Hbpdh})$ (۶).....
- ۱۰۰..... ۱-۴-۳- خواص طیفی کمپلکس های ۴ و ۵ و ۶.....
- ۱۰۱..... ۲-۴-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۴.....
- ۱۰۲..... ۳-۴-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۵.....
- ۱۰۳..... ۴-۴-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۶.....
- ۱۰۵..... ۵-۴-۳- خواص گرمایی کمپلکس های ۴ و ۵ و ۶.....
- ۵-۳- کمپلکس های $[\text{Bi}(4\text{-H}_2\text{bpmp})\text{Br}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۷) و $[\text{Bi}(2\text{-bpmp})\text{Br}_{2.06}\text{Cl}_{0.94}]$ (۸).....
- ۱۰۹..... ۱-۵-۳- خواص طیفی کمپلکس های ۷ و ۸.....
- ۱۱۰..... ۲-۵-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۷.....
- ۱۱۱..... ۳-۵-۳- ساختار بلوری کمپلکس ۸.....
- ۱۱۲..... ۴-۵-۳- خواص گرمایی کمپلکس های ۷ و ۸.....
- ۱۱۷..... ۴- نتایج.....
- ۱۱۸..... ۵- مراجع.....

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- فازهای مختلف بیسموت اکسید و دمای تبدیل آن ها به هم.....	۴.....
شکل ۱-۲- انواع برهمکنش های پیوندی بین پلیمرهای کوئوردیناسیونی.....	۱۹.....
شکل ۱-۳- انواعی از شبکه های تک بعدی.....	۲۰.....
شکل ۱-۴- نمونه ای از یک ساختار خطی تک بعدی.....	۲۰.....
شکل ۱-۵- دو موقعیت دهندگی متفاوت برای نیتروژن در حلقه.....	۲۰.....
شکل ۱-۶- نمونه ای از یک ساختار تک بعدی زیگزاگی.....	۲۱.....
شکل ۱-۷- تصویری از یک ساختار تک بعدی دوتایی.....	۲۱.....
شکل ۱-۸- ساختار تک بعدی نردبانی.....	۲۱.....
شکل ۱-۹- نمایی از یک ساختار پیچ خورده تک بعدی.....	۲۲.....
شکل ۱-۱۰- نمایی از یک ساختار پیچ خورده تک بعدی دیگر.....	۲۲.....
شکل ۱-۱۱- شبکه دو بعدی مربعی.....	۲۳.....
شکل ۱-۱۲- چند مثال از شبکه های دوبعدی T-شکل.....	۲۳.....
شکل ۱-۱۳- دو مثال از شبکه های دولایه ای T-شکل.....	۲۳.....
شکل ۱-۱۴- نمایشی از شبکه های سه بعدی الماسی و اکتا هدرال.....	۲۴.....
شکل ۱-۱۵- شبکه پلیمری با گره های الماسی از Cd و دارای حفره هایی جهت رسوخ.....	۲۴.....
شکل ۱-۱۶- شبکه های پلیمری با گره های الماسی و رسوخ شبکه ای در حفره ها.....	۲۵.....
شکل ۱-۱۷- شبکه سه بعدی با گره های اکتا هدرال.....	۲۵.....
شکل ۱-۱۸- انواعی از نامگذاری های شبکه های سه بعدی.....	۲۶.....
شکل ۱-۱۹- ایزومری درشت مولکولی ساختاری.....	۲۷.....
شکل ۱-۲۰- دو ایزومر ساختاری از کبالت.....	۲۷.....
شکل ۱-۲۱- طبقه بندی ساختارهای متخلخل براساس ابعاد فضایی.....	۲۹.....
شکل ۱-۲۲- طبقه بندی ترکیبات متخلخل به عنوان نوع اول، دوم و سوم.....	۳۰.....
شکل ۱-۲۳- طبقه بندی انواع ترکیبات متخلخل نوع سوم.....	۳۱.....
شکل ۱-۲۴- پلیمری از زیرکونیوم در نقش کاتالیزور.....	۳۳.....
شکل ۱-۲۵- دو واحد تکرار شونده مربوط به ساختار گسترده ترکیب $\text{Bi}_2\{\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{SMe})_3\}_2\text{Cl}_6$	۳۵.....
شکل ۱-۲۶- تصویری از فضای کوئوردیناسیونی اطراف Bi در ترکیب $(\text{C}_5\text{NH}_6)_2[\text{Bi}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۱).....	۳۶.....
شکل ۱-۲۷- شمایی از شبکه پروس ترکیب ۱ با حفراتی با ابعاد $6.6 \times 8.0 \text{ \AA}^2$	۳۷.....
شکل ۱-۲۸- تصویری از فضای کوئوردیناسیونی اطراف Bi در ترکیب (۲) $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	۳۸.....
شکل ۱-۲۹- شمایی از شبکه پروس ترکیب ۲.....	۳۸.....
شکل ۱-۳۰- شمایی از فضای کوئوردیناسیونی اطراف Bi در کمپلکس $\text{Bi}(\text{Hida})(\text{ida})$	۳۹.....

- شکل ۱-۳۱- نانوساختارهای متنوعی از بیسموت..... ۵۲
- شکل ۱-۳۲- طرح SEM مربوط به نانوسیم های β - Bi_2O_3 ۵۴
- شکل ۱-۳۳- طرح SEM مربوط به نانونوارهای β - Bi_2O_3 ۵۴
- شکل ۲-۱- طیف IR کمپلکس $\{\text{Bi}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})\text{Cl}_{10}\}\cdot 2(4,4'\text{-Hbipy})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۱)..... ۶۷
- شکل ۲-۲- طیف IR کمپلکس ۱ در ابعاد نانو (قرص KBr)..... ۶۷
- شکل ۲-۳- طیف IR کمپلکس $[\text{Bi}_2(4,4'\text{-Hbipy})_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_6]$. (4,4'-bipy) (۲) (قرص KBr)..... ۶۸
- شکل ۲-۴- طیف IR کمپلکس ۲ در ابعاد نانو (قرص KBr)..... ۶۸
- شکل ۲-۵- طیف IR کمپلکس $\{\text{Bi}(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})\text{Br}_4\}_n$. (4,4'-Hbipy) (۳) (قرص KBr)..... ۶۹
- شکل ۲-۶- طیف IR کمپلکس ۳ در ابعاد نانو (قرص KBr)..... ۶۹
- شکل ۲-۷- طیف IR کمپلکس $[(\text{Bi}_2(3\text{-bpdh})_2\text{Br}_8)]_n$. (3-H₂bpdh) (۴) (قرص KBr)..... ۷۰
- شکل ۲-۸- طیف ¹H NMR کمپلکس ۴ (حلال DMSO)..... ۷۰
- شکل ۲-۹- طیف ¹³C NMR کمپلکس ۴ (حلال DMSO)..... ۷۱
- شکل ۲-۱۰- طیف IR کمپلکس $[\text{Bi}_2(3\text{-Hbpdh})_2\text{Br}_8]$ (۵) (قرص KBr)..... ۷۱
- شکل ۲-۱۱- طیف ¹H NMR کمپلکس ۵ (حلال DMSO)..... ۷۲
- شکل ۲-۱۲- طیف ¹³C NMR کمپلکس ۵ (حلال DMSO)..... ۷۲
- شکل ۲-۱۳- طیف IR کمپلکس $[(\text{Bi}_2(4\text{-bpdh})\text{Br}_9)]_n$. 3(4-Hbpdh) (۶) (قرص KBr)..... ۷۳
- شکل ۲-۱۴- طیف ¹H NMR کمپلکس ۶ (حلال DMSO)..... ۷۳
- شکل ۲-۱۵- طیف ¹³C NMR کمپلکس ۶ (حلال DMSO)..... ۷۴
- شکل ۲-۱۶- طیف IR کمپلکس $[\text{Bi}(4\text{-H}_2\text{bpmp})\text{Br}_5]$. H₂O (۷) (قرص KBr)..... ۷۴
- شکل ۲-۱۷- طیف IR کمپلکس $[\text{Bi}(2\text{-bpmp})\text{Br}_{2.06}\text{Cl}_{0.94}]$ (۸) (قرص KBr)..... ۷۵
- شکل ۳-۱- ساختار بلوری کمپلکس ۱..... ۷۸
- شکل ۳-۲- نمایش پیوند های هیدروژنی در ساختار ابرمولکولی کمپلکس ۱..... ۷۹
- شکل ۳-۳- الگوی پراش پرتو X کمپلکس (a) در فرم شبیه سازی شده (b) در ابعاد توده (c) در ابعاد نانو..... ۷۹
- شکل ۳-۴- تصویر SEM نانوذرات کمپلکس ۱..... ۸۰
- شکل ۳-۵- تصویر SEM نانوذرات α - Bi_2O_3 ۸۰
- شکل ۳-۶- طیف سنجی تفکیک انرژی برای اثبات وجود بیسموت اکسید..... ۸۱
- شکل ۳-۷- تصویر SEM مخلوطی از نانوذرات α - Bi_2O_3 و BiCl_3 ۸۱
- شکل ۳-۸- (a) طرح XRD بیسموت اکسید در فاز مونوکلینیک (b) طرح XRD بیسموت کلرید در فاز ارتورومبیک و بیسموت اکسید در فاز مونوکلینیک..... ۸۲
- شکل ۳-۹- ساختار بلوری کمپلکس ۲..... ۸۵
- شکل ۳-۱۰- نمایش ساختار ابرمولکولی یک بعدی از کمپلکس ۲..... ۸۶
- شکل ۳-۱۱- الگوی پراش پرتو X کمپلکس (a) در فرم شبیه سازی شده (b) در ابعاد توده (c) در ابعاد نانو..... ۸۷
- شکل ۳-۱۲- تصویر SEM نانوذرات کمپلکس ۲..... ۸۷
- شکل ۳-۱۳- نمودار آنالیز حرارتی کمپلکس (a) در ابعاد توده (b) در ابعاد نانو..... ۸۸
- شکل ۳-۱۴- تصویر SEM نانوميله های β - Bi_2O_3 ۸۹
- شکل ۳-۱۵- تصویر SEM نانوسیم های BiI_3 ۸۹

- شکل ۳-۱۶- (a) طرح XRD بیسموت اکسید در فاز تتراگونال (b) طرح XRD بیسموت یدید در فاز رومبوهدرال
 ۹۰.....
- شکل ۳-۱۷- نمایش دو زنجیر یک بعدی کاتیونی و آنیونی $[4,4'-bipyH]_n^{n+}[Bi(4,4'-bipy)Br_4]_n^{n-}$ ۹۳
- شکل ۳-۱۸- الگوی پراش پرتو X کمپلکس (a) در فرم شبیه سازی شده (b) در ابعاد توده (c) در ابعاد نانو..... ۹۴
- شکل ۳-۱۹- تصویر SEM نانوذرات کمپلکس ۳..... ۹۵
- شکل ۳-۲۰- نمودار آنالیز حرارتی کمپلکس (a) در ابعاد توده (b) در ابعاد نانو..... ۹۵
- شکل ۳-۲۱- تصویر SEM نانوذرات $\alpha-Bi_2O_3$ ۹۶
- شکل ۳-۲۲- تصویر SEM نانوپودرهای $\alpha-BiBr_3$ ۹۷
- شکل ۳-۲۳- (a) طرح XRD بیسموت اکسید در فاز مونوکلینیک (b) طرح XRD بیسموت برمید در فاز
 مونوکلینیک ۹۷
- شکل ۳-۲۴- ساختار لیگاندهای مورد استفاده در سنتز کمپلکس های ۴ و ۵ و ۶..... ۹۹
- شکل ۳-۲۵- ساختار بلوری کمپلکس ۴..... ۱۰۱
- شکل ۳-۲۶- نمایش ساختار ابرمولکولی دو بعدی از کمپلکس ۴..... ۱۰۲
- شکل ۳-۲۷- ساختار بلوری کمپلکس ۵..... ۱۰۲
- شکل ۳-۲۸- نمایش ساختار ابرمولکولی دو بعدی از کمپلکس ۵..... ۱۰۳
- شکل ۳-۲۹- ساختار بلوری کمپلکس ۶..... ۱۰۴
- شکل ۳-۳۰- نمایش دو زنجیر یک بعدی کاتیونی و آنیونی عمود بر هم در کمپلکس ۶..... ۱۰۴
- شکل ۳-۳۱- نمایش برهمکنش های $\pi-\pi$ stacking در کمپلکس ۶..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۲- رفتار گرمایی کمپلکس ۴..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۳- رفتار گرمایی کمپلکس ۵..... ۱۰۶
- شکل ۳-۳۴- رفتار گرمایی کمپلکس ۶..... ۱۰۷
- شکل ۳-۳۵- ساختار لیگاندهای مورد استفاده در سنتز کمپلکس های ۷ و ۸..... ۱۰۹
- شکل ۳-۳۶- ساختار بلوری کمپلکس ۷..... ۱۱۰
- شکل ۳-۳۷- نمایش ساختار ابرمولکولی دو بعدی از کمپلکس ۷..... ۱۱۱
- شکل ۳-۳۸- ساختار بلوری کمپلکس ۸..... ۱۱۱
- شکل ۳-۳۹- نمایش پیوند های هیدروژنی ضعیف و برهمکنش های $\pi-\pi$ stacking در کمپلکس ۸..... ۱۱۲
- شکل ۳-۴۰- نمایش ساختار ابرمولکولی سه بعدی از کمپلکس ۸..... ۱۱۲
- شکل ۳-۴۱- رفتار گرمایی کمپلکس ۷..... ۱۱۳
- شکل ۳-۴۲- رفتار گرمایی کمپلکس ۸..... ۱۱۴

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۱۵	جدول ۱-۱- مشخصات هفت سیستم تبلور.....
۸۳	جدول ۱-۳- داده های بلور نگاری و پالایش کمپلکس ۱.....
۸۴	جدول ۲-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] کمپلکس ۱.....
۹۱	جدول ۳-۳- داده های بلور نگاری و پالایش کمپلکس ۲.....
۹۲	جدول ۴-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] کمپلکس ۲.....
۹۸	جدول ۵-۳- داده های بلور نگاری و پالایش کمپلکس ۳.....
۹۹	جدول ۶-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] کمپلکس ۳.....
۱۰۷	جدول ۷-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] کمپلکس های ۴ و ۵ و ۶.....
۱۰۸	جدول ۸-۳- داده های بلور نگاری و پالایش کمپلکس های ۴ و ۵ و ۶.....
۱۰۹	جدول ۹-۳- طول و زوایای پیوندهای هیدروژنی در ساختار کمپلکس های ۴ و ۵ و ۶.....
۱۱۵	جدول ۱۰-۳- داده های بلور نگاری و پالایش کمپلکس های ۷ و ۸.....
۱۱۶	جدول ۱۱-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] کمپلکس های ۷ و ۸.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- معرفی بیسموت

۱-۱-۱- معرفی عمومی

اولین بار در سال ۱۴۵۰ باسیل والنترین عنصری را با نام "ویسموت" به عنوان یک فلز مورد بررسی قرار داد. حدود ۳۰۰ سال بعد تورین الاف برگمن مشخصات این فلز را با نام لاتین "بیسموت" به طور دقیق توصیف کرد و واکنش های آن را بررسی نمود.

عنصر شیمیایی بیسموت با نماد Bi با عدد اتمی ۸۳ و جرم اتمی ۲۰۸/۹۸۰۳۸ دارای آرایش الکترونی $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ واقع در گروه ۱۵ و دوره ۶ جدول تناوبی است. ^{209}Bi فراوان ترین ایزوتوپ بیسموت با نیمه عمر 10^{19} (±۰/۲) سال است که این نیمه عمر طولانی نشاندهنده پایداری و رادیو اکتیو نبودن این ایزوتوپ است. ^{207}Bi و ^{208}Bi دو ایزوتوپ دیگر این عنصر هستند که به ترتیب نیمه عمر ۳۶۸۰۰۰ و ۳۱/۵۵ سال دارند.

در پوسته زمین از نظر فراوانی بیسموت دو برابر طلا است و به عنوان محصول جانبی از استخراج سنگ های معدنی شامل سرب، تنگستن و دیگر فلزات بدست می آید. مهم ترین سنگ معدن های بیسموت، بیسموتینیت و بیسمیت هستند. در سال ۲۰۰۵ چینی ها بیشترین تولید کنندگان بیسموت بوده اند [۱].

۱-۱-۲- خواص فیزیکی

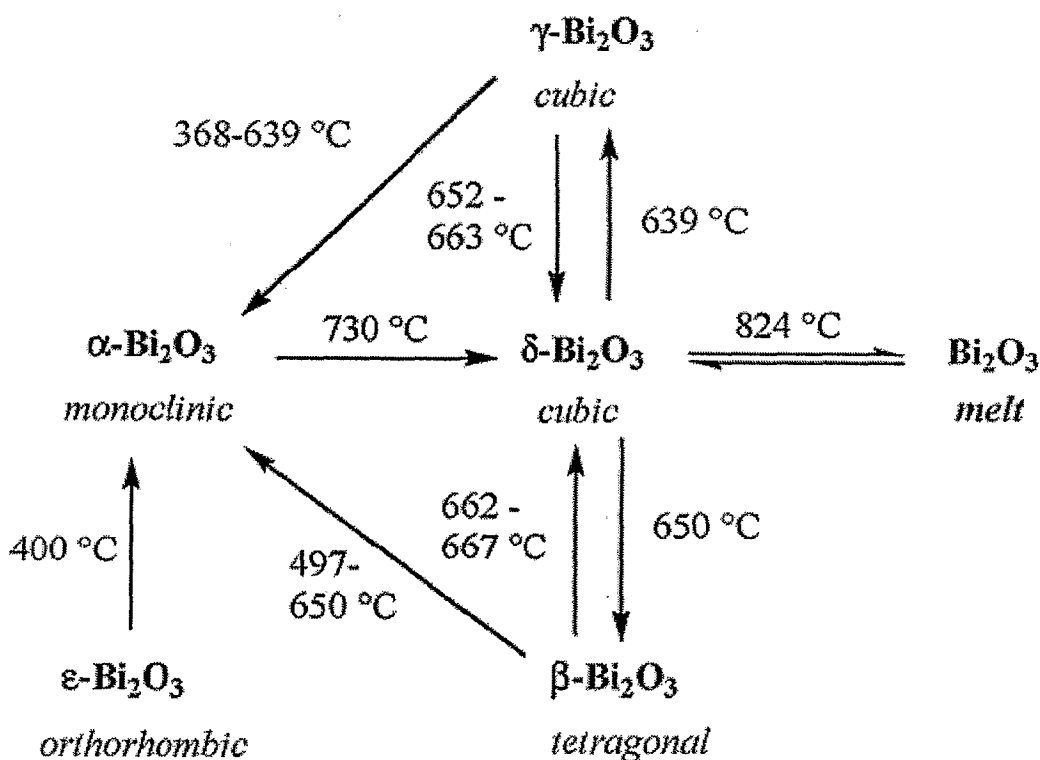
بیسموت یک فلز ضعیف و شکننده با ساختار کریستالی رومبو هدرال، سفید رنگ با رگه های ارغوانی است. این فلز دیامغناطیس است و هدایت گرمایی آن از تمام فلزات به جز جیوه پایین تر است و مقاومت الکتریکی بالایی دارد، وقتی به صورت یک لایه نازک روی سطح سوپسترا قرار می گیرد به صورت نیمه هادی عمل می کند. نقطه ذوب آن $271/5^{\circ}\text{C}$ و نقطه جوشش 1564°C می باشد. چگالی آن $9/78 \text{ g.Cm}^{-3}$ است. در اثر انجماد منبسط می شود زیرا چگالی آن در حالت مایع بیشتر از حالت جامد است [۱].

۱-۱-۳- خواص شیمیایی

بیسموت چندین نوع اکسید تشکیل می دهد که از همه مهم تر Bi_2O_3 است که در طبیعت به همین فرم وجود دارد، اما به طور مصنوعی هم قابل سنتز است، به این صورت که با حرارت دادن فلز در معرض اکسیژن یا با حرارت دادن ترکیبات کربنات، نیترات یا هیدرات آن قابل تهیه است، به صورت پودر زرد رنگی می باشد که در اسید های معدنی حل می شود [۲].

Bi_2O_3 دارای چند فاز متفاوت است، که عبارتند از: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ، $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ، $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ و $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ و اخیراً $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ هم شناخته شده است [۳]. همچنین تشکیل فاز دیگری از بیسموت اکسید تحت عنوان $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ نیز روی سوپسترای BeO در دمای 800°C گزارش شده است، اما ساختار آن با پراش پرتو X مشخص نشده است [۴].

شکل ۱-۱ فازهای مختلف Bi_2O_3 و دمای تبدیل آن ها را به یکدیگر نشان می دهد.



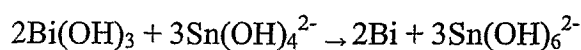
شکل ۱-۱- فازهای مختلف Bi_2O_3 و دمای تبدیل آن ها به یکدیگر

جالب اینکه این فازها تفاوت های بارزی از نظر ویژگی های نوری و الکتریکی دارند. در دمای بالا فاز مکعبی شکل $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ یکی از موثرترین هدایت کننده های یونی است، این ساختار تا 730°C پایدار است و نقطه ذوب آن 824°C می باشد. فازی که در دمای پایین تر وجود دارد، $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ است که یک نیمه هادی نوع P است و در 730°C ، $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ تبدیل می شود. با سرد کردن Bi_2O_3 مذاب تا دمای تقریبی 650°C - 639°C ابتدا $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ تشکیل می شود که سپس ممکن است به دو فرم نیمه پایدار مکعبی با مرکزیت داخل حجمی (b.c.c) ، $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ یا تتراگونال $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ تبدیل شود که بستگی به شرایط واکنش دارد. مراحل کنترل در شکل گیری فازی مشخص از Bi_2O_3 مشکل است و حضور جزئی ناخالصی از دیگر فلزات تاثیرگذار است. معمولاً در

دمای پایین فرم $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ به لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است. تبدیل فاز از $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ با سرد کردن آن تا دمای حدود $639 - 368^\circ\text{C}$ صورت می‌گیرد. بیسموت حالت های اکسایش مختلفی دارد که متداول ترین آن ها ۳+ و ۵+ است. بیسموت سه ظرفیتی فرم پایدار این فلز است، Bi(V) یک اکسندۀ توانمند در محلول های آبی است. عدد کثوردیناسیونی تا ۱۰ برای این فلز شناخته شده و ۵ الکترون لایه ظرفیت اتم این فلز معمولاً به صورت های مختلفی در پیوند با دیگر عناصر درگیر می شوند [۵].

۱-۱-۴- شناسایی بیسموت

با افزودن آمونیاک به محلولی که شامل یون های Bi^{3+} و Cd^{2+} و Cu^{2+} است ابتدا رسوب هیدروکسید هر سه فلز تشکیل می شود، هیدروکسید های مس و کادمیم در زیادی آمونیاک حل می شوند در حالیکه هیدروکسید بیسموت حل نمی شود، اگر به رسوب شسته شده ۳ قطره سود ۸ مولار و ۲ قطره محلول ۰/۲ مولار SnCl_2 اضافه کنیم و به هم بزنیم تشکیل رسوب سیاه وجود بیسموت را اثبات می کند [۶].



روش دیگر برای تعیین کمی بیسموت این است که محلول بیسموت سرد که با نیتریک اسید اندکی اسیدی شده با پتاسیم یدید اضافی ترکیب کنند که در این صورت BiI_3 و کمی $\text{K[BiI}_4]$ تشکیل می شود.

