

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بسمه تعالی

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای سیدمحمدامین علوی رساله ۲۴ واحدی خود را با عنوان: «سنتز و شناسایی نانو چارچوب‌های فلز آلی متخلخل روی و مس: پیش ماده ای جدید جهت تهیه ی نانو اکسیدهای فازی» در تاریخ ۱۳۹۲/۱۲/۱۱ ارائه کردند. اعضای هیأت داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آن را برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	استاد	دکتر علی مرسلی	۱- استاد راهنما
	استاد	دکتر علی رضانی	۲- استاد مشاور
	استاد	دکتر علیرضا محجوب	۳- استاد ناظر داخلی
	استاد	دکتر خدایار قلیوند	۴- استاد ناظر داخلی
	استاد	دکتر مجتبی باقرزاده	۵- استاد ناظر خارجی
	دانشیار	دکتر حمیدرضا خواصی	۶- استاد ناظر خارجی
	استاد	دکتر علیرضا محجوب	۷- نماینده تحمیلات تکمیلی

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 ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان 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، 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 آئین‌نامه‌های 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 ۸/۴/۸۷ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۲۳/۴/۸۷ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۱۵/۷/۸۷ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب...محمد...امین...علوی...دانشجوی رشته...شیمی...معنوی...روندی سال تحصیلی...۱۳۸۸.....
مقطع...دکتری...تخصصی..... دانشکده...علوم...پایه..... متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم 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: ۲۷/۴/۱۳۹۳.....

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:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کلرشناسی ارشد رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی معدنی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی

سرکار خانم/جناب آقای دکتر علی مرسلی، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر علی رضائی

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، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب سید محمد امین علوی دانشجوی رشته شیمی معدنی مقطع دکتری تخصصی

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: سید محمد امین علوی

تاریخ و امضا:

۱۳۹۳/۲/۲۷



دانشکده: علوم پایه

رساله دکتری رشته: شیمی گرایش: معدنی

عنوان رساله:

سنتز و شناسایی نانوچارچوب‌های فلز-آلی متخلخل روی و مس؛ پیش ماده‌ای جدید جهت تهیه

نانواکسیدهای فلزی

نام دانشجو:

سید محمد امین علوی

استاد راهنما:

دکتر علی مرسلی

استاد مشاور

دکتر علی رضانی

اسفند ۱۳۹۲

تقدیم به،

پدر و مادرم

که هر چه دارم از نعمت وجود آنهاست و امیدوارم که نتایج این رساله بتواند ذره ای از زحماتشان را جبران کند.

تقدیم به،

همسرم

به خاطر همراهی، مهربانی و صبوریش.

تقدیم به،

برادرم

به خاطر محبت ها و تمام خوبی هایش.

تقدیم به،

خواهرم

که با دلسوزی همواره آرزومند موفقیت من بوده است.

تقدیم به،

تمام کسانی که در جهت رشد و تعالی ایران اسلامی از هیچ تلاشی دریغ نمی نمایند.

پروردگار مهربانم حمد و ثنا مخصوص توست که خدایی جز تو نیست و معبودی جز تو ندارم، تو را هزاران بار
شکر می‌گویم.

اکنون که به لطف این دوره از تحصیل را به پایان می‌برم سپاس بی‌پایان خود را تقدیم می‌دارم به:

استاد راهنمای بزرگوار " جناب آقای دکتر علی مرسلی "، که همواره از پشتیبانی و راهنمایی های ایشان
بهره مند بوده ام و مطالب بسیار ارزشمندی را در عرصه علم و زندگی به من آموختند.

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

استاد گرانقدر جناب آقای دکتر خدایار قلیوند که از تجربیات با ارزش ایشان بهره مند بودم.

اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر مجتبی باقرزاده و آقای دکتر حمیدرضا خواصی که با نهایت لطف،
زحمت مطالعه، نظارت و تصحیح رساله مرا به عهده گرفتند.

استاد گرانقدر جناب آقای دکتر علی رضانی که به عنوان مشاور من را مورد لطف و عنایت خود قرار دادند.

سرکار خانم فردین دوست، سرکار خانم فراهانی، سرکار خانم رحمانی، جناب آقای حسنی، جناب آقای آهوپای
که در طول این دوره همکاری و مساعدت بسیار خوبی با اینجانب داشتند.

دوستان و همکاران بسیار خوبم که در نهایت صمیمیت و محبت مرا در انجام این کار یاری نمودند و من همواره
خود را مدیون لطف و محبتشان می دانم. برای همه این عزیزان روزهایی پر از سلامتی، شادی و موفقیت
آرزومندم.

چکیده

چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان طبقه جدیدی از مواد کریستالی متخلخل پدیدار شده‌اند. کاهش اندازه ذرات این ترکیبات به ابعاد نانو بسیار جذاب است. یکی از تکنیک‌های مورد استفاده برای تهیه این دسته از ترکیبات در ابعاد نانو روش مدولاسیون است. در این روش از ترکیبی با گروه عاملی مشابه با یکی از اتصال دهنده‌های آلی استفاده می‌شود که در رقابت با یکدیگر ترکیب مدوله ساز اطراف سایت فعال فلزی قرار گرفته و اجازه رشد به چارچوب فلز-آلی در این جهت را نمی‌دهد. در این تحقیق با استفاده از روش مدولاسیون چهار نوع مورفولوژی با توجه به نوع لیگاند آلی و سایت فلزی تهیه شد. با تغییر لیگاند از ترفتالیک اسید به آمینوترفتالیک اسید، مورفولوژی چارچوب فلز-آلی از نانومیله و نانوساختارهای سوزنی شکل به نانوتیوب تغییر پیدا کرد. از روش سونوشیمی نیز جهت تهیه چارچوب‌های فلز-آلی در ابعاد نانو استفاده شد. با توجه به اینکه با استفاده از امواج التراسونیک فقط نانوذراتی از این ترکیبات تهیه شد، از روش مدولاسیون در کنار امواج التراسونیک جهت تهیه مورفولوژی $\{[\text{Cu}_2(\text{BDC}-\text{NH}_2)_2(\text{dabco})].2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}\}$ و $\{[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{dabco})].2\text{DMF}.2\text{H}_2\text{O}\}$ با مورفولوژی نانومیله استفاده شد. از نانوساختارهای فلز-آلی تهیه شده به عنوان پیش ماده‌ای جهت تهیه نانو اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از لیگاند ۶۲- نفتالن دی کربوکسیلیک اسید دو چارچوب فلز-آلی جدید $\{[\text{Zn}_3(2,6\text{-ndc})_3(\text{dabco})].6\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}\}$ و $\{[\text{Zn}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})].7\text{DMF}.3\text{H}_2\text{O}\}$ تهیه شد.

کلمات کلیدی: چارچوب‌های فلز-آلی، نانومیله، نانوتیوب، مدولاسیون، سونوشیمی.

فهرست مطالب

عنوان	شماره صفحه
فصل اول (مقدمه).....	۱
۱- ابرمولکول ها.....	۲
۱-۱- برهمکنش های ابرمولکول ها.....	۴
۱-۱-۱- برهم کنش های یونی و دوقطبی.....	۵
۱-۱-۲- پیوند هیدروژنی.....	۶
۱-۱-۳- برهم کنش های π	۷
۲- طراحی ابرمولکول ها و مهندسی بلور.....	۹
۳- پلی مرفیسم و ایزومری های دیگر.....	۱۱
۴- پلیمرهای کئوردیناسیونی.....	۱۲
۴-۱- انواع پیوندها در ساختار پلیمر کئوردیناسیونی.....	۱۳
۴-۲- خواص و کاربردهای پلیمرهای کئوردیناسیونی.....	۱۴
۴-۳- خاصیت تخلخل.....	۱۵
۵-۱- چارچوب های فلز-آلی (MOFs) یا پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل (PCP).....	۱۷
۶-۱- طراحی MOF ها.....	۲۱
۶-۲- انواع مختلف روش های سنتز MOF ها.....	۲۳
۶-۲-۱- تهیه MOF ها در ابعاد نانو.....	۳۲
۶-۳- فاکتورهای موثر بر روی ساختار MOF ها.....	۳۳
۶-۴- طراحی تخلخل.....	۳۳
۶-۴-۱- تخلخل انعطاف پذیر.....	۳۴
۶-۴-۲- تخلخل سخت.....	۳۹
۶-۵- تعویض حلال.....	۴۰
۶-۵-۱- تعویض مهمان انعطاف پذیر.....	۴۰
۶-۵-۲- تعویض مهمان صلب.....	۴۴
۶-۶- تعویض یون.....	۴۴
۶-۷- پتانسیل های کاربردی MOF ها.....	۴۴
۶-۷-۱- ذخیره ی گاز.....	۴۵
۶-۷-۲- مکانیسم ذخیره ی گاز در MOF ها.....	۴۵
۶-۷-۳- ذخیره ی هیدروژن در MOF ها در دمای محیط:.....	۴۷
۶-۷-۴- جذب و جداسازی کربن دی اکسید در MOF ها:.....	۴۸

۵۰.....	۷-۱- نانو ابر مولکول‌ها، پیش ماده‌ای جدید جهت تهیه‌ی نانو مواد.....
۵۳.....	فصل دوم (بخش تجربی).....
۵۴.....	۱-۲- مواد و حلال های مصرفی.....
۵۴.....	۲-۲- دستگاه های مورد استفاده.....
۵۶.....	۳-۲- روش انجام آزمایشات.....
۵۶.....	سنتر نانوچارچوب‌های فلز-آلی با روش مدولاسیون (Modulation Method).....
۵۶.....	سنتر نانوچارچوب‌های فلز-آلی با روش التراسونیک (Ultrasonic Method).....
۵۷.....	سنتر تک بلور جدید از چارچوب‌های فلز-آلی با روش ویال (Vial Method).....
۵۷.....	۱-۳-۲- سنتر نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (1) با روش مدولاسیون.....
۵۷.....	۲-۳-۲- سنتر نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC-NH_2)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (2) با روش مدولاسیون.....
۵۸.....	۳-۳-۲- سنتر نانوساختارهای $\{[Zn_2(BDC)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (3) با روش مدولاسیون.....
۵۸.....	۴-۳-۲- سنتر نانوساختارهای $\{[Zn_2(BDC-NH_2)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (4) با روش مدولاسیون.....
۵۹.....	۳-۳-۲- سنتر نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (1) با روش التراسونیک.....
۶۰.....	۴-۳-۲- سنتر نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC-NH_2)_2(DABCO)].2DMF.2H_2O\}$ (2) با روش التراسونیک.....
۶۰.....	۷-۳-۲- سنتر تک بلورهای دو ساختار جدید، $\{[Zn_3(2,6-NDC)_3(DABCO)].6DMF.3H_2O\}$ (TMU 13) و $\{[Zn_2(2,6-NDC)_2(DABCO)].7DMF.3H_2O\}$ (TMU 14) با روش ویال.....
۶۰.....	۸-۳-۲- تهیه و شناسایی نانوساختارهای CuO و Cu_2O بدست آمده از نانوساختارهای ترکیب ۱ و ۲ تهیه شده با روش مدولاسیون و التراسونیک.....
۶۱.....	۹-۳-۲- تهیه و شناسایی نانوذرات ZnO بدست آمده از نانوساختارهای ترکیب ۳ و ۴ تهیه شده با روش مدولاسیون.....
۶۲.....	فصل سوم (بحث و نتایج).....
۶۳.....	۱-۳-۱- تهیه نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (1) با روش مدولاسیون.....
۶۴.....	۱-۳-۱- شناسایی ترکیب (۱) با پراش پودری اشعه X.....
۶۷.....	۲-۱-۳- خواص حرارتی ترکیب (۱).....
۶۸.....	۳-۱-۳- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای ترکیب (۱).....
۶۹.....	۴-۱-۳- ایزوترم جذب و واجذب ترکیب (۱).....
۷۰.....	۲-۳-۲- تهیه نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC-NH_2)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (2) با روش مدولاسیون.....
۷۰.....	۱-۲-۳- شناسایی ترکیب (۲) با پراش پودری اشعه X.....
۷۳.....	۲-۲-۳- خواص حرارتی ترکیب (۲).....
۷۴.....	۳-۲-۳- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای ترکیب (۲).....
۷۷.....	۴-۲-۳- ایزوترم جذب و واجذب ترکیب (۲).....
۷۸.....	۳-۳-۳- سنتر نانوساختارهای $\{[Zn_2(BDC)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (3) با روش مدولاسیون.....
۷۸.....	۱-۳-۳- شناسایی ترکیب (۳) با پراش پودری اشعه X.....
۸۱.....	۲-۳-۳- خواص حرارتی ترکیب (۳).....
۸۲.....	۳-۳-۳- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای ترکیب (۳).....

۸۴.....	۳-۳-۴- ایزوترم جذب و واجذب ترکیب (۳).....
۸۵.....	۳-۴- سنتز نانوساختارهای $\{[Zn_2(BDC-NH_2)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (4) با روش مدولاسیون.....
۸۵.....	۳-۴-۱- شناسایی ترکیب (۴) با پراش پودری اشعه X.....
۸۷.....	۳-۴-۲- خواص حرارتی ترکیب (۴).....
۸۸.....	۳-۴-۳- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای ترکیب (۴).....
۹۲.....	۳-۵- سنتز نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (1) با روش التراسونیک.....
۹۲.....	۳-۵-۱- شناسایی ترکیب (۱) با پراش پودری اشعه X.....
۹۳.....	۳-۵-۲- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای ترکیب (۱).....
۹۳.....	۳-۵-۱-۲- تاثیر زمان التراسونیک.....
۷۸.....	۳-۳-۱- شناسایی ترکیب (۳) با پراش پودری اشعه X.....
۹۴.....	۳-۵-۲-۲- تاثیر غلظت مواد اولیه.....
۹۵.....	۳-۵-۳-۲- تاثیر هم‌زمان مدولاتور و امواج التراسونیک.....
۹۸.....	۳-۵-۴- خواص حرارتی ترکیب (۱).....
۹۹.....	۳-۵-۴- ایزوترم جذب و واجذب ترکیب (۱).....
۱۰۰.....	۳-۶- سنتز نانوساختارهای $\{[Cu_2(BDC-NH_2)_2(dabco)].2DMF.2H_2O\}$ (2) با روش التراسونیک.....
۱۰۰.....	۳-۵-۱- شناسایی ترکیب (۲) با پراش پودری اشعه X.....
۱۰۱.....	۳-۶-۲- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای ترکیب (۲).....
۱۰۱.....	۳-۶-۱-۲- تاثیر غلظت مواد اولیه.....
۱۰۲.....	۳-۶-۲-۲- تاثیر زمان التراسونیک.....
۱۰۳.....	۳-۶-۳-۲- تاثیر هم‌زمان مدولاتور و امواج التراسونیک.....
۱۰۸.....	۳-۷- سنتز تک بلورهای دو ساختار جدید، $\{[Zn_3(2,6-NDC)_3(dabco)].6DMF.3H_2O\}$ (TMU 13) و $\{[Zn_2(2,6-NDC)_2(dabco)].7DMF.3H_2O\}$ (TMU 14) با روش ویال.....
۱۰۸.....	۳-۷-۱- شناسایی تک بلور ترکیب TMU-13 و TMU-14.....
۱۱۲.....	۳-۷-۲- رفتار حرارتی TMU-13 و TMU-14.....
۱۱۶.....	۳-۷-۳- کاربرد ترکیبات TMU-13 و TMU-14 به عنوان جاذب رنگدانه‌ها.....
۱۱۸.....	۳-۸- تهیه و شناسایی نانوساختارهای CuO بدست آمده از نانوساختارهای ترکیب ۱ و ۲ تهیه شده با روش مدولاسیون.....
۱۱۸.....	۳-۸-۱- شناسایی نانوساختارهای CuO با پراش اشعه X.....
۱۱۸.....	۳-۸-۲- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای CuO با میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۱۲۰.....	۳-۹- تهیه و شناسایی نانوساختارهای Cu ₂ O و CuO بدست آمده از نانوساختارهای ترکیب ۱ و ۲ تهیه شده با روش التراسونیک.....
۱۲۰.....	۳-۹-۱- شناسایی نانوساختارهای Cu ₂ O و CuO با پراش اشعه X.....

۱۲۲	۳-۹-۲- بررسی مورفولوژی نانوساختارهای CuO و Cu ₂ O با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری.....
۱۲۵	۳-۱۰-۱- شناسایی نانوذرات ZnO بدست آمده از نانوساختارهای ترکیب ۳ تهیه شده با روش مدولاسیون.....
۱۲۵	۳-۱۰-۱- شناسایی نانوذرات ZnO با پراش اشعه-X.....
۱۲۶	۳-۱۰-۲- بررسی مورفولوژی نانوذرات ZnO با میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۱۲۷	نتایج.....
۱۲۸	مراجع.....

فهرست جداول

شماره صفحه	عنوان
۵	جدول ۱-۱- انواع برهم‌کنش‌های بین مولکولی در ابرمولکول‌ها.....
۵۷	جدول ۱-۲: شرایط تجربی برای سنتز ترکیب ۱ با روش مدولاسیون.....
۵۸	جدول ۲-۲: شرایط تجربی برای سنتز ترکیب ۲ با روش مدولاسیون.....
۵۸	جدول ۳-۲: شرایط تجربی برای سنتز ترکیب ۳ با روش مدولاسیون.....
۵۹	جدول ۴-۲: شرایط تجربی برای سنتز ترکیب ۴ با روش مدولاسیون.....
۵۹	جدول ۵-۲: شرایط تجربی برای سنتز ترکیب ۱ با روش التراسونیک.....
۶۰	جدول ۶-۲: شرایط تجربی برای سنتز ترکیب ۲ با روش التراسونیک.....
۱۱۱	جدول ۱-۳- داده‌های بلور نگاری ترکیبات TMU-13 و TMU-14.....
۱۱۲	جدول ۲-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] چارچوب فلز-آلی TMU-13.....
۱۱۲	جدول ۳-۳- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] چارچوب فلز-آلی TMU-14.....

فهرست شکل ها

شماره صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱- توسعه سیستم ابرمولکولی از واحدهای ساختاری مولکولی (مکان های پیوند با دایره مشخص شده اند) (الف) ترکیب میزبان- مهمان، (ب) شبکه، (ج) خود تجمعی بین مولکول های مکمل یکدیگر..... ۴
- شکل ۱-۲- نمونه هایی از برهم کنش های الکتروستاتیک: (الف) برهم کنش یون- یون در تترا بوتیل آمونیوم کلرید؛ (ب) برهم کنش یون- دوقطبی در کمپلکسی از سدیم؛ (ج) برهم کنش های دوقطبی- دوقطبی در استون..... ۶
- شکل ۱-۳- نمایش تشکیل پیوند هیدروژنی از طریق گروه پذیرنده کربونیل با گروه دهنده آمین (الف) و (ب). (اتم دهنده با D و اتم پذیرنده با A مشخص شده است)..... ۷
- شکل ۱-۴- پارامترهای هندسی در پیوند هیدروژنی..... ۷
- شکل ۱-۵- نمایش انواع انباشتگی بین حلقه های آروماتیک..... ۸
- شکل ۱-۶- (الف) نمای جانبی و (ب) بالا از ساختار لایه ای گرافیت که به وسیله برهم کنش های ضعیف π وجه به وجه نگه داشته شده اند..... ۹
- شکل ۱-۷- طرح شماتیکی از برهم کنش π - کاتیون..... ۹
- شکل ۱-۸- نمایش رشد اپیتاکسیال از طریق رشد بلور ترکیب (۲) بر روی بلور ایزومورف ترکیب (۱)..... ۱۱
- شکل ۱-۹- نمایش فرآیند کلی از چگونگی تشکیل پلیمرهای کئوردیناسیون..... ۱۳
- شکل ۱-۱۰- انواع برهم کنش های پیوندی بین پلیمرهای کئوردیناسیونی..... ۱۴
- شکل ۱-۱۱- طبقه بندی ترکیبات متخلخل به صورت نوع اول، دوم و سوم..... ۱۶
- شکل ۱-۱۲- طبقه بندی انواع ترکیب های متخلخل دسته سوم..... ۱۷
- شکل ۱-۱۳- نمایش مقیاس اندازه میکرو، مزو و ماکرو، خطوط ضربداری نمایش محدوده نانو متخلخل می باشد..... ۱۸
- شکل ۱-۱۴- طبقه بندی آیوپاک ایزوترم های جذب سطحی..... ۱۹
- شکل ۱-۱۵- ایزوترم های جذب سطحی مشاهده شده از چارچوب های متخلخل در طی فرایند تبدیل از غیرمتخلخل به متخلخل..... ۲۰
- شکل ۱-۱۶- مثال هایی از واحدهای سازنده ی ثانویه معدنی و آلی (SBUs). سه نوع معمول از کلاسترهای معدنی: (الف) واحدهای چرخی شکل، (ب) واحد روی (II) استات، (ج) تریمر با اکسیژن مرکزی، (د- و) نمایشی از مثال های واحدهای سازنده ی ثانویه آلی..... ۲۲
- شکل ۱-۱۷- دسته وسیعی از ترکیبات IRMOF که دارای توپولوژی شبکه ای یکسان بوده و تنها در شکل لیگاند اتصال دهنده ی آلی، طول و آروماتیسیته با هم تفاوت دارند..... ۲۳
- شکل ۱-۱۸- مروری بر روش های سنتز، دمای واکنش مناسب و محصول نهایی در تهیه MOF ها..... ۲۴
- شکل ۱-۱۹- سنتز MOF-5 به روش مایکروویو، نمایش XRD پودری به دست آمده از (الف) شیشه سازی شده از داده های بلورنگاری پرتو ایکس تک بلور، (ب) به روش سلووترمال و (ج) به روش مایکروویو..... ۲۶

- شکل ۱-۲۰- روش مدولاسیون برای تهیه نانوکریستال‌های چارچوب‌های فلز-آلی..... ۳۱
- شکل ۱-۲۱- مکانیسم رشد نانومیله‌ها در روش مدولاسیون..... ۳۲
- شکل ۱-۲۲- روش‌های معمول جهت تاثیر بر روی مورفولوژی و اندازه کریستال MOF..... ۳۲
- شکل ۱-۲۳- هفت دسته‌ی عمومی از پلیمرهای کئوردیناسیونی، مرتب شده بر اساس درجه‌ی انعطاف پذیری و سختی. این دسته-ها بر اساس ابعاد شبکه تقسیم شده‌اند..... ۳۴
- شکل ۱-۲۴- الف) یک ترکیب زنجیری یک بعدی، $[Cd(L)_2(ClO_4)_2] \cdot 11EtOH \cdot 6H_2O$ ، ب) ترکیب صفحه‌ای انباشته شده‌ی دو بعدی $[Co(NCS)_2(4-peia)_2] \cdot 4Me_2CO$ ، ج) ترکیب دو بعدی درهم افتاده‌ی $[Ni_2(4,4-bipy)_3(NO_3)_4] \cdot EtOH$ و د) ترکیب شبه سه بعدی $[Fe_2(4,4-azpy)_4(NCS)_4] \cdot (EtOH)$ ۳۶
- شکل ۱-۲۵- نمایش شماتیک موتیف لایه‌های پیلاری که در آن لایه‌ها یکسان بوده اما پیلارها از کوتاه تا بلند و عامل دار تغییر می-کنند..... ۳۷
- شکل ۱-۲۶- الف) توسعه‌ی صفحات دو بعدی $\{Zn_2(1,4-bdc)_2\}$ به یک ساختار سه بعدی با استفاده از dabco که موقعیت‌های محوری را اشغال می‌نماید، ب) نمایش در امتداد محور مرتبه چهار ساختار چارچوب فلز-آلی $[Zn_2(1,4-bdc)_2(dabco)] \cdot 4DMF \cdot 1/2H_2O$ ، یکی از لایه‌های دو بعدی $\{Zn_2(1,4-bdc)_2\}$ به رنگ نارنجی نمایش داده شده است تا نمایشگر نحوه‌ی انباشتگی لایه‌ها باشد، اتم‌های هیدروژن و مولکول‌های مهمان حذف شده‌اند، ج) نمایش فضاپرکن این چارچوب فلز-آلی که نشانگر کانال‌های مربعی شکل باز در امتداد محور مرتبه‌ی چهار می‌باشد..... ۳۸
- شکل ۱-۲۷- نمایش شماتیک شبکه سه بعدی نفوذی متخلخل انعطاف پذیر $[ZnI_2)_3(tpt)_2] \cdot 6C_6H_5NO_2$ ، این ترکیب تعدیل ساختاری را با ورود و خروج مهمان انجام می‌دهد..... ۳۸
- شکل ۱-۲۸- نمایش تغییرات دینامیک حاصل از جذب و دفع مهمان، الف) اندازه و شکل القا شده، ب) تنفس کننده و ج) تغییر شکل دهنده..... ۴۱
- شکل ۱-۲۹- ایزوترم جذب و واجذب حلال متانول در پلیمر کئوردیناسیونی لایه‌ای- پیلاری $[Cu_2(pzdc)_2(dpxg)] \cdot 8H_2O$ به صورت شکل و اندازه القایی دینامیک..... ۴۲
- شکل ۱-۳۰- ساختار MIL-53(M) در هر دو حالت تنفسی..... ۴۳
- شکل ۱-۳۱- تصاویر TEM نانو ذرات C/ZnO حاصل از تجزیه گرمایی MOF-5..... ۵۱
- شکل ۱-۳۲- تصاویر SEM، a) چارچوب فلز-آلی $[ZnF(AmTAZ)] \cdot Solvents$ ، b) ZnO تشکیل شده در اتمسفر هوا طی عمل تجزیه حرارتی، c) ZnCN₂ تشکیل شده در اتمسفر نیتروژن طی عمل تجزیه حرارتی و d) ساختار سطحی ZnO حاصل..... ۵۲
- شکل ۳-۱- الگوی XRD نانومیله‌های ترکیب ۱ و ساختار گزارش شده مشابه..... ۶۴
- شکل ۳-۲- رشد صفحات چارچوب فلز-آلی در راستای پیلار (لیگاند پیریدین) و اتصال دهنده‌ی کربوکسیلاتی..... ۶۵
- شکل ۳-۳- الگوی XRD نمونه شماره ۱، ب) نمونه شماره ۳ و ج) نمونه شماره ۲..... ۶۶
- شکل ۳-۴- طیف IR نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) ۱ اکتیو شده، ج) ۳، د) ۳ اکتیو شده و ه) ۲..... ۶۶
- شکل ۳-۵- رفتار گرمایی الف) نمونه شماره ۱ و ب) نمونه شماره ۱ پس از خروج مهمان..... ۶۷
- شکل ۳-۶- تصویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳..... ۶۸
- شکل ۳-۷- تصاویر TEM نمونه‌های شماره الف-ج) ۱ و د-و) ۲ در بزرگنمایی‌های مختلف..... ۶۹
- شکل ۳-۸- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K نمونه شماره الف) ۱ و ب) ۳..... ۷۰
- شکل ۳-۹- الگوی XRD نانولوله‌های ترکیب ۲ و ساختار گزارش شده مشابه..... ۷۱
- شکل ۳-۱۰- الگوی XRD نمونه‌های شماره الف) ۳، ب) ۱ و ج) ۲..... ۷۲

- شکل ۳-۱۱- طیف IR نمونه‌های شماره الف) ۳، ب) ۱، ج) ۱ اکتیو شده، د) ۲ و ه) ۲ اکتیو شده..... ۷۲
- شکل ۳-۱۲- رفتار گرمایی الف) نمونه شماره ۱ و ب) نمونه شماره ۱ پس از خروج مهمان..... ۷۳
- شکل ۳-۱۳- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۳، ب) ۱ و ج) ۲..... ۷۴
- شکل ۳-۱۴- تصاویر TEM نمونه‌های شماره الف) و ب) ۱، ج) و د) ۲..... ۷۵
- شکل ۳-۱۵- تصاویر TEM نمونه‌های شماره الف) ۴، ب) ۵ و ج) ۶..... ۷۶
- شکل ۳-۱۶- تصاویر HR-SEM نمونه‌های شماره الف) و ب) ۲، ج) و د) ۶ در بزرگنمایی مختلف..... ۷۷
- شکل ۳-۱۷- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K نمونه شماره الف) ۱ و ب) ۳..... ۷۸
- شکل ۳-۱۸- الگوی XRD نانوساختارهای سوزنی شکل ترکیب ۳ و ساختار گزارش شده مشابه..... ۷۹
- شکل ۳-۱۹- الگوی XRD نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳..... ۸۰
- شکل ۳-۲۰- طیف IR نمونه‌های الف) ۱، ب) ۱ اکتیو شده، ج) ۳ و د) ۳ اکتیو شده..... ۸۰
- شکل ۳-۲۱- رفتار گرمایی الف) نمونه شماره ۱ و ب) نمونه شماره ۱ پس از خروج مهمان..... ۸۱
- شکل ۳-۲۲- تصاویر SEM نمونه‌های الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳..... ۸۲
- شکل ۳-۲۳- تصاویر TEM نمونه‌های الف) و ب) ۱، ج) و د) ۲، ه) و و) ۳..... ۸۴
- شکل ۳-۲۴- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K نمونه شماره الف) ۱ و ب) ۳..... ۸۵
- شکل ۳-۲۵- الگوی XRD ترکیب ۳ و ساختار گزارش شده مشابه..... ۸۶
- شکل ۳-۲۶- الگوی XRD نمونه‌های شماره الف) ۱ و ب) ۳..... ۸۶
- شکل ۳-۲۷- طیف IR نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) ۱ اکتیو شده، ج) ۲، د) ۲ اکتیو شده و ه) ۳ اکتیو شده..... ۸۷
- شکل ۳-۲۸- رفتار گرمایی نمونه شماره ۱..... ۸۸
- شکل ۳-۲۹- تصاویر TEM نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) و ج) ۲ و د) ۳..... ۸۹
- شکل ۳-۳۰- تصاویر TEM نمونه‌های شماره الف) ۴ و د) و و) ۵..... ۹۰
- شکل ۳-۳۱- تصویر HR-SEM از نمونه‌های شماره الف) ۴ و ج) ۵..... ۹۱
- شکل ۳-۳۲- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K نمونه شماره الف) ۱ و ب) ۳..... ۹۲
- شکل ۳-۳۳- الگوی XRD نمونه‌های شماره الف) ۷، ب) ۹ و ج) ۸..... ۹۳
- شکل ۳-۳۴- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳..... ۹۴
- شکل ۳-۳۵- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۴ و ب) ۵..... ۹۵
- شکل ۳-۳۶- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۶ و ج) ۷..... ۹۶
- شکل ۳-۳۷- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۸ و ب) ۹..... ۹۶
- شکل ۳-۳۸- تصاویر TEM نمونه‌های شماره الف) ۴، ب) ۶، ج) و د) ۷..... ۹۸
- شکل ۳-۳۹- رفتار گرمایی نمونه شماره الف) ۳ و ب) ۷..... ۹۹
- شکل ۳-۴۰- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K نمونه شماره الف) ۴ و ب) ۶ و ج) ۷..... ۱۰۰
- شکل ۳-۴۱- الگوی XRD نمونه شماره الف) ۶، ب) ۳ و ج) ۷..... ۱۰۱
- شکل ۳-۴۲- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳..... ۱۰۲
- شکل ۳-۴۳- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۴، ب) ۵ و ج) ۶..... ۱۰۳
- شکل ۳-۴۴- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۷ و ب) ۸..... ۱۰۴
- شکل ۳-۴۵- تصاویر SEM نمونه‌های شماره الف) ۹ و ب) ۱۰..... ۱۰۴

- شکل ۳-۴۶- تصاویر TEM نمونه‌های شماره الف) ۳، ب) ۷ و ج) ۸ ۱۰۶
- شکل ۳-۴۷- رفتار گرمایی نمونه شماره الف) ۳ و ب) ۷ ۱۰۷
- شکل ۳-۴۸- طیف IR دو تک بلور (۵) و (۶) ۱۰۸
- شکل ۳-۴۹- الگوی XRD تک بلورهای ترکیب TMU-13 و TMU-14 ۱۰۹
- شکل ۳-۵۰- نمایش واحدهای سازنده‌ی اولیه‌ی ترکیبات TMU-13 و TMU-14 ۱۱۰
- شکل ۳-۵۱- رفتار حرارتی ترکیب TMU-13 و TMU-14 ۱۱۳
- شکل ۳-۵۲- شبکه ترکیب TMU-13 در راستای محورهای کریستالوگرافی a, b و c ۱۱۴
- شکل ۳-۵۳- شبکه ترکیب TMU-14 در راستای محورهای کریستالوگرافی a, b و c ۱۱۵
- شکل ۳-۵۴- حفره‌های ترکیب الف) TMU-13 و ب) TMU-14 ۱۱۶
- شکل ۳-۵۵- ساختار رنگدانه‌های الف) متیلن بلو و ب) متیل اورانژ ۱۱۶
- شکل ۳-۵۶- جذب رنگدانه‌های الف) و ب) متیلن بلو و متیل اورانژ با ترکیب TMU-13، ج) و د) متیلن بلو و متیل اورانژ با ترکیب TMU-14 ۱۱۷
- شکل ۳-۵۷- الگوی XRD نانوذرات CuO تهیه شده از کلسینه کردن نمونه شماره ۱ از ترکیب ۱ ۱۱۸
- شکل ۳-۵۸- تصاویر SEM الف) نمونه شماره ۱، ب) نمونه شماره ۱ فعال شده، نانوذرات اکسید مس تهیه شده از ج) نمونه شماره ۱ و د) نمونه شماره ۱ فعال شده ۱۱۹
- شکل ۳-۵۹- تصاویر SEM الف) نمونه شماره ۱، ب) نانوذرات اکسید مس تهیه شده از کلسینه کردن نمونه شماره ۱ ۱۲۰
- شکل ۳-۶۰- الگوی XRD نانو ساختارهای Cu₂O و CuO به دست آمده از کلسینه کردن نمونه‌های شماره ۴ و ۶ ۱۲۱
- شکل ۳-۶۱- الگوی XRD اکسید مس به دست آمده از کلسینه کردن نمونه شماره ۳ ۱۲۱
- شکل ۳-۶۲- تصویر SEM نمونه‌های شماره ۴ پس از کلسینه شدن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت الف) ۳۰ دقیقه، ب) ۶۰ دقیقه، ج) ۴ ساعت، نمونه شماره ۶ پس از کلسینه شدن به مدت د) ۳۰ دقیقه، ه) ۶۰ دقیقه، و) ۴ ساعت و ز) نمونه شماره ۷ پس از کلسینه شدن به مدت ۴ ساعت ۱۲۳
- شکل ۳-۶۳- تصویر SEM نانو ساختارهای CuO به دست آمده از کلسینه کردن نمونه‌های شماره الف) ۳، ب) ۷ و ج) ۸ ۱۲۴
- شکل ۳-۶۴- تصویر TEM نانوتیوب به دست آمده از کلسینه کردن نمونه شماره ۷ ۱۲۵
- شکل ۳-۶۵- الگوی XRD اکسید روی به دست آمده از کلسینه کردن ترکیب ۱ ۱۲۵
- شکل ۳-۶۶- تصویر SEM اکسید روی به دست آمده از کلسینه کردن نمونه‌های شماره الف) ۱، ب) ۲ و ج) ۳ ۱۲۶

فصل اول

مقدمه

۱- ابرمولکول ها

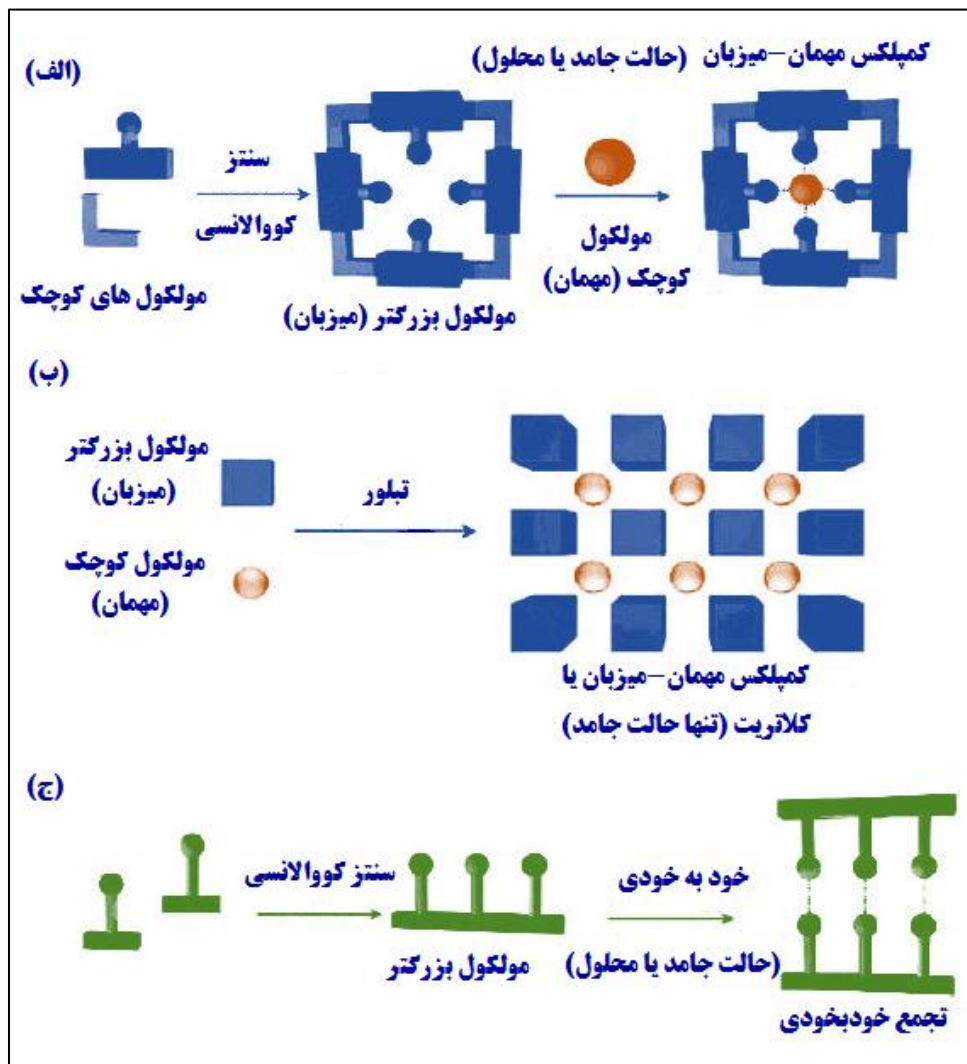
شیمی ابرمولکولی^۱، به عناوین متنوعی چون، شیمی خودتجمعی مولکولی و پیوند بین مولکولی، شیمی پیوند غیرکووالانسی یا شیمی غیرمولکولی معنی می‌شود. شیمی ابرمولکولی هم چنین به عنوان مطالعه سیستم‌هایی که شامل بیش از یک مولکول هستند، با هدف درک خواص این اجتماع‌های مولکولی، تعریف می‌شود. شیمی مولکولی، بر روی پیوندهای کووالانسی متمرکز شده در حالی که شیمی ابرمولکولی، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی برگشت‌پذیر و ضعیف‌تر را مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد. این نیروها و برهم‌کنش‌ها شامل: پیوند هیدروژنی، کئوردیناسیون فلزی، نیروهای هیدروفوبی، نیروهای واندروالس، برهم‌کنش‌های انباشتگی π - π و اثرات الکترواستاتیک است. با استفاده از شیمی ابرمولکولی، ساختار مارپیچی دوگانه DNA تشکیل شده از دو نوار جداگانه از طریق پیوندهای هیدروژنی قابل فهم است. استفاده از پیوندهای غیرکووالانسی برای تاشدگی لازم و ضروری است، زیرا اجازه می‌دهند نوارها جدا شوند و برای تشکیل نوارهای دوگانه جدید DNA استفاده شوند. سرانجام شیمی دانان توانستند این مفاهیم را برای سنتز سیستم‌ها به کار برند. به طور کلی، پیوندها و برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی، انرژی پایین دارند و اغلب برای تشکیل، انرژی فعال سازی ندارند. در واقع سیستم ابرمولکولی، یک سیستم چند جزئی از اتم‌ها، یون‌ها و مولکول‌هایی است که توسط برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی، نظیر پیوند هیدروژنی، نیروهای واندروالس، برهم‌کنش‌های π - π و اثرات الکترواستاتیک به هم متصل نگه داشته می‌شوند. شیمی ابرمولکولی به دو شاخه اصلی شیمی میزبان-مهمان^۲ و شیمی خودتجمعی^۳ تقسیم می‌شود. تفاوت بین این دو شاخه مربوط به اندازه و شکل است. مولکول بزرگ‌تر میزبان و مولکول کوچک‌تر مهمان نامیده می‌شود که به وسیله میزبان احاطه می‌شود (شکل ۱-۱ قسمت الف). همان طور که در شکل ۱-۱ الف نشان داده شده است، میزبان چهار محل پیوندی دارد که به مهمان مرکزی می‌پیوندد. در حالت جامد ترکیبات به شکل جامدات بلوری، فقط رفتار میزبان-مهمان را نشان می‌دهند چون مهمان با حفره‌ای که در شبکه میزبان تشکیل شده، پیوند برقرار می‌کند. چنین ترکیباتی به طور کلی کلاتریت نامیده می‌شوند که

¹ Supramolecular Chemistry

² Host-guest

³ Self Assembly

این اصطلاح از واژه یونانی کلاترا به معنی "اندرون گیر" مشتق شده است (شکل ۱-۱ ب). در مواردی که هیچ تفاوت قابل ملاحظه‌ای در اندازه دو جزء برهم‌کنش کننده وجود نداشته باشد، هیچ کدام به صورت میزبان برای دیگری عمل نمی‌کند که در اینجا به هم پیوستن غیر کووالانسی دو یا چند قسمت، "خود تجمعی" نامیده می‌شود (شکل ۱-۱ ج). این مرحله معمولاً خود به خود است اما ممکن است تحت تاثیر عواملی مانند اثرات حلال پوشی قرار بگیرد یا در مورد جامدها به وسیله هسته‌زایی و مراحل تشکیل بلور متأثر شود. [۱]



شکل ۱-۱- توسعه سیستم ابرمولکولی از واحدهای ساختاری مولکولی (مکان های پیوند با دایره مشخص شده اند) (الف) ترکیب میزبان- مهمان، (ب) شبکه، (ج) خود تجمعی بین مولکول های مکمل یکدیگر. [۱، ۲]