بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

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

اعضای هیأت داوران نسخه نهایی پایان نامه **خانم سارا کربلایی خانی** رشته **شیمی معدنی** تحت عنوان **"سنتز و شناسایی چارچوب های فلز- آلی نانو متخلخل بر پایه ی مخلوط لیگاند های ۴۰۱- بنزن دی تترازول و بنزن کربوکسیلات ها"** را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آن را برای اخذ درجه کارشناسی ارشد و برگزاری جلسه دفاعیه در تاریخ **۱۳۹۱/۱۱/۸** مورد تأیید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبهٔ علمی	امضاء
۱ – استاد راهنما	دکتر علی مرسلی	استاد	
۲ – استاد ناظر داخلی	دکتر خدایار قلیوند	استاد	
۳ – استاد ناظر داخلی	دکتر علیرضا محجوب	استاد	
۴ – استاد ناظر خارجی	دکتر حمیدرضا خواصی	استاد	
۵ – نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر خدایار قلیوند	استاد	

آيين‌نامه حق مالكيت مادي و معنوي در مورد نتايج پژوهشهاي علمي دانشگاه تربيت مدرس

مقدمه: با عنايت به سياست‌هاي پژوهشي و فناوري دانشگاه در راستاي تحقق عدالت و كرامت انسانها كه لازمه شكوفايي علمي و فني است و رعايت حقوق مادي و معنوي دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضاي هيأت علمي، دانشجويان، دانش‌آموختگان و ديگر همكاران طرح، در مورد نتايج پژوهشهاي علمي كه تحت عناوين پايان‌نامه، رساله و طرحهاي تحقيقاتي با هماهنگي دانشگاه انجام شده است، موارد زير را رعايت نمايند:

ماده ۱- حق نشر و تكثير پايان نامه/ رساله و درآمدهاي حاصل از آنها متعلق به دانشگاه مي باشد ولي حقوق معنوي پديد آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله يا مقالات مستخرج از پايان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشريات علمي و يا ارائه در مجامع علمي بايد به نام دانشگاه بوده و با تاييد استاد راهنماي اصلي، يكي از اساتيد راهنما، مشاور و يا دانشجو مسئول مكاتبات مقاله باشد. ولي مسئوليت علمي مقاله مستخرج از پايان نامه و رساله به عهده اساتيد راهنما و دانشجو مي باشد.

تبصره: در مقالاتي كه پس از دانش‌آموختگي بصورت تركيبي از اطلاعات جديد و نتايج حاصل از پايان‌نامه/ رساله نيز منتشر مي‌شود نيز بايد نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار كتاب، نرم افزار و يا آثار ويژه (اثري هنري مانند فيلم، عكس، نقاشي و نمايشنامه) حاصل از نتايج پايان‌نامه/ رساله و تمامي طرحهاي تحقيقاتي كليه واحدهاي دانشگاه اعم از دانشكده ها، مراكز تحقيقاتي، پژوهشكده ها، پارك علم و فناوري و ديگر واحدها بايد با مجوز كتبي صادره از معاونت پژوهشي دانشگاه و براساس آئين نامه هاي مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوين دانش فني و يا ارائه يافته ها در جشنواره‌هاي ملي، منطقه‌اي و بين‌المللي كه حاصل نتايج مستخرج از پايان‌نامه/ رساله و تمامي طرح‌هاي تحقيقاتي دانشگاه بايد با هماهنگي استاد راهنما يا مجري طرح از طريق معاونت پژوهشي دانشگاه انجام گيرد.

ماده ٥- اين آيين‌نامه در ٥ ماده و يك تبصره در تاريخ۸۷/٤/۱ در شوراي پژوهشي و در تاريخ ۸۷/٤/۲۳ در هيأت رئيسه دانشگاه به تاييد

رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شوراي دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شوراي دانشگاه لازم الاجرا است.

«اینجانب ..... سارا کریمیان جانکی ..... دانشجوي رشته ..... بهداشتی محیط ..... ورودي سال تحصیلي ..... ۱۳۸۹ ..... مقطع ..... کارشناسی ارشد ..... دانشکده ..... علوم پایه ..... متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادي و معنوي در مورد نتایج پژوهش هاي علمي دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته هاي علمي مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلي خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگي می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوري ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا: .....

سارا کریمیان جانکی

تاریخ: ۱۳۹۲/۱/۱

.....

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

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

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

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

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی معدنی است که در سال ۱۳۹۱ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر علی مرسلی ، 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 هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

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

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

ماده ۶: اینجانب سارا کریمی حاتمی دانشجوی رشته شیمی معدنی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: سارا کریمی حاتمی

تاریخ و امضا: ۱۳۹۲/۲/۱

دانشگاه تربیت مدرّس
دانشکده علوم پایه

پایان‌نامه دوره کارشناسی‌ارشد شیمی(معدنی)

عنوان پایان‌نامه:

سنتز و شناسایی چارچوب های فلز-آلی نانو متخلخل بر پایه ی مخلوط لیگند های ۴،۱- بنزن دی تترازول و بنزن کربوکسیلات ها

نگارش:

سارا کربلایی خانی

استاد راهنما:

دکتر علی مرسلی

بهمن ۱۳۹۱

تقدیم به،

پدر فداکار،

مادر مهربان،

برادر

و

خواهران عزیزم...

تقدیر و تشکر

خدای مهربانم حضور با عظمت تو را هزاران بار شکر می‌گویم، اکنون که به لطفت این دوره از تحصیل را به پایان می‌برم سپاس بی‌پایان خود را تقدیم می‌دارم به:

استاد گرانقدر و فرزانه ام،" **جناب آقای دکترعلی مرسلی"**، کـه همـواره از پشـتیبانی و راهنمـایی های ایشان بهره مند بوده ام.

استاد گرانقدر **جناب آقای دکتر علیرضا محجوب** که همواره من را مورد لطف و عنایت خـود قـرار دادند.

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

استاد گرانقدر **جناب آقای دکتر حمید رضا خواصی** که با نهایت لطف، زحمـت مطالعـه، نظـارت و تصحیح رساله مرا به عهده گرفتند.

سرکار خانم رحمانی، سرکار خانم فردین دوست، جناب آقای مهندس رضایی کـه در طـول ایـن دوره همکاری و مساعدت بسیار خوبی با اینجانب داشتند.

دوستان و همکاران بسیار خوبم در آزمایشگاه که در نهایت صـمیمیت مـرا در انجـام ایـن کـار یـاری نمودند.

ودر نهایت از خانواده عزیزم که همیشه زحمات من به دوش آنها بود تقدیر وتشکر می کنم.

چکیده

در یک مطالعه ی بسیار جاالب ما موفق به تهیه ی چارچوب فلز-آلی آنیونی (KMTI-1) {[Dimethylammonium]$_2$[Zn_3(Benzenedicarboxylate)$_4$]. 8Dimethylformamide} با حفراتی بزرگ شدیم. این ترکیب متشکل از لیگند آلی بنزن دی کربوکسیلیک اسید و نمک فلزی روی نیترات است که داخل حفرات آن مولکول های حلال دی متیل فرم آمید و کاتیون های دی متیل آمونیوم قرار دارند. حضور کاتیون های دی متیل آمونیوم که در اثر هیدرولیز دی متیل فرم آمید بوجود آمده اند، به ما این امکان را داد که روی این چارچوب فلز-آلی واکنش های پساسنتزی تعویض کاتیون را با تعدادی از کاتیون های فلزی از جمله Li^+، Cu^{2+}و Na^+ انجام دهیم. تعویض این کاتیون ها با کاتیون دی متیل آمونیوم موجود در حفرات KMTI-1 به کمک آنالیز های ICP، CHN، ^{1}HNMR و TGA اثبات شده است. در نهایت، مساحت سطح چارچوب های بدست آمده را اندازه گیری کرده و با مساحت سطح KMTI-1 مقایسه نمودیم. در اثر تعویض کاتیون دی متیل آمونیوم با یون های Li^+ مساحت سطح چارچوب از$m^2.g^{-1}$ ۲۴۶/۵۵ به$m^2.g^{-1}$ ۲۷۱ افزایش یافته و همچنین نوع ایزوترم جذب گار نیتروژن از نوع V در چارچوب KMTI-1 به نوع I، که مربوط به ترکیبات میکرومتخلخل می باشد، در ترکیب KMTI-1Li تبدیل شده است. علاوه بر چارچوب KMTI-1، طی آزمایشات انجام شده ما موفق به سنتز و تهیه ی تک کریستال از یک چارچوب فلز-آلی متخلخل جدید، {[Zn (Naphthalenedicarboxylate)(Benzeneditetrazolate)].xDimethylformamide} (KMTI-2)، که متشکل از مخلوط لیگند های ۱،۴- بنزن دی تترازول و ۶،۱- نفتالن دی کربوکسیلیک اسید و نمک فلزی روی نیترات است، شدیم. این ترکیب تحت آنالیز X-ray single crystal diffraction قرار دارد.

کلمات کلیدی: چارچوب فلز-آلی، واکنش پساسنتزی، تعویض کاتیون، مساحت سطح.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱- چارچوب های فلز-آلی (MOFs) یا پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل(PCP) ۱
۱-۱-۱- طراحی ساختارMOF ها ۵
۱-۱-۲- فاکتورهای موثر بر روی ساختار MOFها ۷
۱-۱-۳- خصوصیات چارچوب‌های فلز-آلی ۸
۱-۱-۴- تعویض مهمان ۱۰
۱-۲- انواع MOF ها ۱۲
۱-۲-۱- چارچوب هاب فلز-آلی آنیونی ۱۲
۱-۳- انواع مختلف روش های سنتز MOF ها ۱۸
۱-۴- پتانسیل های کاربردی MOF ها ۲۲
۱-۴-۱- ذخیره سازی هیدروژن و متان در چارچوب های فلز-آلی ۲۲
۱-۴-۲- مکانیسم ذخیرۀ گاز در MOFها ۲۳
۱-۴-۳- اهمیت ذخیره سازی H_2 ..... ۲۴
۱-۴-۴- ذخیره سازی هیدروژن در ساختارهای MOF ۲۵
۱-۴-۵- ذخیره‌ی گاز متان ۲۵
۱-۴-۶- جذب کربن‌دی‌اکسید ۲۶
۱-۴-۷- ذخیره‌ی گاز استیلن ۲۶
۱-۴-۸- جداسازی ترکیبات ۲۶
۱-۴-۹- استفاده به عنوان کاتالیزور ۲۷
۱-۴-۱۰- استفاده از خاصیت لومینسانس ۲۷
۱-۴-۱۱- استفاده به عنوان حسگر ۲۷
۱-۴-۱۲- استفاده در سیستم های آزادسازی دارو ۲۸
۱-۴-۱۳- تعویض یون ۲۸

فصل دوم : بخش تجربی ۳۰

۲-۱- مواد و حلال های مصرفی ۳۰
۲-۲- دستگاه های مورد استفاده ۳۰
۲-۳- روش انجام آزمایشات ۳۱
۲-۳-۱- سنتز چارچوب فلز-آلی (KMTI-1) (۱) $\{[HDMA]_2[Zn_3(BDC)_4 .8DMF\}$ ۳۱

۲-۳-۲- سنتز چارچوب فلز-آلی (KMTI-2) (۲) {[Zn(BDT)(NDC)].nDMF} ۳۲
۲-۳-۳- سنتز نانو مکعب های چارچوب فلز-آلی KMTI-1 با استفاده از روش هیدروترمال ۳۲
۲-۳-۴- فرایند پساسنتزی تعویض کاتیون چارچوب فلز-آلی KMTI-1 با یون های Cu^{2+}، Li^{+}و Na^{+}..... ۳۳

فصل سوم : نتایج و بحث ۳۶

۳-۱- سنتز و تهیه ی بلورهای چارچوب فلز-آلی آنیونی (KMTI-1) $[HDMA]_2[Zn_3(BDC)_4].8DMF$ ۳۶
۳-۱-۱- فرایند پساسنتزی تعویض کاتیون چارچوب فلز-آلی KMTI-1 با یون های Cu^{2+}، Li^{+}و Na^{+} ۳۶
۳-۱-۲- ساختار بلوری چارچوب فلز-آلی KMTI-1 ..... ۴۱
۳-۱-۳- خواص حرارتی چارچوب فلز-آلی KMTI-1 ..... ۴۲
۳-۱-۴- چگونگی فعال نمودن ترکیب KMTI-1 و خارج نمودن مولکول های مهمان DMF از حفرات این چارچوب فلز-آلی ۴۳
۳-۱-۵- تعویض کاتیون آلی $HDMA^{+}$ با یون های Cu^{2+} ۴۶
۳-۱-۵-۱- بررسی فرایند تعویض کاتیون ترکیب KMTI-1 با Cu^{2+} ۴۷
۳-۱-۶- بررسی فرایند تعویض کاتیون آلی $HDMA^{+}$ در ترکیب KMTI-1 با Li^{+}و Na^{+} ۵۰
۳-۱-۶-۱- فرایند تعویض کاتیون چارچوب فلز-آلی KMTI-1 با Li^{+} ۵۰
۳-۱-۶-۲- فرایند تعویض کاتیون چارچوب فلز-آلی KMTI-1 با Na^{+} ۵۵
۳-۱-۷- فعال نمودن ترکیبات KMTI-1Cu، KMTI-1Li، KMTI-1Na و تهیه ی چارچوب های فلز-آلی فعال آنها ۵۷
۳-۱-۸- بررسی مساحت سطح در ترکیب های KMTI-1، KMTI-1Cu، KMTI-1Liو KMTI-1Na ۵۷
۳-۱-۹- بررسی رابطه ی بین مساحت سطح چارچوب فلز-آلی KMTI-1Liو KMTI-1Na با شعاع واندروالس یون های فلزی ۶۰
۳-۱-۱۰- سنتز نانو مکعب های چارچوب فلز-آلی KMTI-1 ..... ۶۱
۳-۲- سنتز و تهیه ی بلورهای چارچوب فلز-آلی(KMTI-2){[Zn(BDT)(BDC)].xDMF} ۶۴
۳-۳- نتیجه گیری ۶۷
مراجع ۶۷

فهرست شکل ها

عنوان ..... **صفحه**

شکل۱-۱- نمایش مقیاس اندازه میکرو، مزو و ماکرو، خطوط ضربدری نمایش محدودهٔ نانو متخلخل می باشد ۲

شکل۱-۲- طبقه بندی آیوپاک ایزوترم های جذب سطحی ۳

شکل۱-۳- ایزوترم های جذب سطحی مشاهده شدهٔ چارچوب های متخلخل در طی فرایند تبدیل از غیر متخلخل به متخلخل ۴

شکل۱-۴- قسمت‌های سازنده‌ی چارچوب‌های فلز-آلی ۶

شکل۱-۵- نمایش انواع واحدهای سازنده‌ی آلی ۷

شکل۱-۶- تصویری از ساختار چارچوب فلز-آلی آنیونی $2[NH_2(CH_3)_2]$+.9DMA $[Mn_3(L)_2]^{2-}$ بعد از تعویض کاتیون با یون فلزی Ni^{2+} ۱۳

شکل۱-۷- نمایش شماتیک جایگیری کاتیون های رنگساز پیریدینیوم همی سیانین در حفرات چارچوب فلز-آلی $(Me_2NH_2)_3^+[In_3(BTB)_4].12DMF.22H_2O$ ۱۴

شکل۱-۸- نمایش سه بعدی چارچوب $K_5[Tb_5(IDC)_4(ox)_4].20H_2O$ که در آن یون های K^+ موجود در حفرات با رنگ آبی و حفرات هشت وجهی با رنگ زرد نشان داده شده اند ۱۵

شکل۱-۹- نمایشی از اتصال دهنده های کربوکسیلاتی و MOF های بدست آمده این لیگند ها ۱۶

شکل۱-۱۰- نمایش شماتیک از چارچوب فلز-آلی مدوله شده توسط کاتیون های مختلف ۱۷

شکل۱-۱۱- روش های مختلف سنتز چارچوب‌های فلز-آلی الف) هیدروترمال یا سولووترمال، ب) نفوذ ج) تبخیر تدریجی د) مایکروویو ه) اختلاط فیزیکی و) اولتراسونیک ی) ویال شیشه ای ۱۹

شکل۲-۱- طیف های a IR) رسوب زردرنگ چارچوب فلز-آلی b KMTI-1Na) رسوب سفید رنگ چارچوب فلز-آلی KMTI-1Li و c) رسوب آبی رنگ چارچوب فلز-آلی KMTI-1Cu (قرص KBr) ۳۵

شکل ۳-۱-۱- های IR (a)رسوب زردرنگ بدست آمده تحت شرایط رفلاکس، (b) بلورهای مناسب ترکیب KMTI-1 جهت تعیین ساختار با بلورنگاری پرتوایکس ۳۹

شکل ۳-۱-۲- الگوهای XRD (a) شبیه سازی شده از داده های بلورنگاری پرتو ایکس ترکیب KMTI-1، (b) بلورهای مناسب ترکیب KMTI-1 جهت تعیین ساختار با بلورنگاری پرتو ایکس، (c) بلورهای ترکیب KMTI-1 بدست آمده در روش سنتز دیگر با مقیاس بالا، (d)رسوب زردرنگ بدست آمده تحت شرایط رفلاکس، (e) بلورهای ترکیب KMTI-1 بعد از قرار در معرض اتمسفر هوا به مدت سه هفته ۴۰

شکل ۳-۱-۳- طیف های a IR) رسوب زردرنگ چارچوب فلز-آلی KMTI-1Na، b) رسوب سفید رنگ چارچوب فلز-آلی KMTI-1Li و c) رسوب آبی رنگ چارچوب فلز-آلی KMTI-1Cu (قرص KBr) ۴۰

شکل ۳-۱-۴- نمایش حضور کانال های دو بعدی در امتداد محور b کریستالوگرافی در MOF آنیونی نانو متخلخل KMTI-1، مولکول های مهمان DMF و کاتیون آلی $HDMA^+$ برای وضوح بیشتر حذف شده اند ۴۱

شکل ۳-۱-۵- نمایش فضای کئوردیناسیون اطراف یون ZnII در ترکیب KMTI-1، (Zn = بنفش، O = قرمز، C =خاکستری و H = سفید) ۴۱

شکل۳-۱-۶- رفتار گرمایی تک بلورهای ترکیب1- KMTI ۴۳

شکل۳-۱-۷- الگو های XRD (a) شبیه سازی شده بر مبنای داده های تک بلور ترکیب KMTI-1، (b) ترکیب KMTI-1 بعد از تعویض حلال با MeCN و (c) نمونه ی بدست آمده از حرارت دادن ترکیب KMTI-1 در ۱۰۰ °C به مدت ۸ ساعت بعد از تعویض DMF با MeCN ۴۵

شکل ۳-۱-۸- طیف های ^{1}H-NMR ترکیب KMTI-1 بعد از افزودن ۵ mg آمونیوم استات ۴۶

شکل ۳-۱-۹- طیف ^{1}H-NMR ترکیب KMTI-1Cu بعد از افزودن ۵ mg آمونیوم است ۴۹

شکل۳-۱-۱۰- الگو های XRD (a) بلور های ترکیب KMTI-1، (b) ترکیب KMTI-1Cu بعد از تعویض کاتیون با Cu^{2+}، (c) ترکیب KMTI-1Li بعد از از تعویض کاتیون با Li^+و (d) ترکیب KMTI-1Na بعد از تعویض کاتیون با Na^+ ۵۱

شکل ۳-۱-۱۱- طیف های ^{1}H-NMR ترکیبات (a) KMTI-1Naو (b) KMTI-1Li بعد از افزودن ۵ mg آمونیوم استات ۵۲

شکل ۳-۱-۱۲- منحنی های TGA ترکیبات متخلخل a) KMTI-1Cu، b) KMTI-1Li و c) KMTI-1Na در اتمسفر نیتروژن
.....

شکل۳-۱-۱۳- ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن چارچوب های فلز-آلی آنیونی a) KMTI-1، b) KMTI-1Li ۵۹

شکل ۳-۱-۱۴- تصویر SEM بالک ترکیب KMTI-1 ..... ۶۲

شکل ۳-۱-۱۵- تصویر SEM ترکیب KMTI-1 در مقیاس نانو پس از انجام واکنش سولوترمال ۶۲

شکل ۳-۱-۱۶-.طیف های a IR) ترکیب بالک KMTI-1و b) ترکیب KMTI-1 در مقیاس نانو پس از انجام واکنش سولوترمال .....
۶۳

شکل ۳-۱-۱۷- طیف های a XRD) ترکیب بالک KMTI-1و b) ترکیب KMTI-1 در مقیاس نانو پس از انجامواکنش سولوترمال ۶۳

شکل ۳-۲-۱- طیف های IR بلورهای مناسب ترکیب KMTI-2 جهت تعیین ساختار با بلورنگاری پرتو ایک ۶۴
شکل ۳-۲-۲-الگوهای XRD بلورهای مناسب ترکیب KMTI-2 جهت تعیین ساختار با بلورنگاری پرتو ایکس ۶۵
شکل ۳-۲-۳- رفتار گرمایی تک بلورهای ترکیب KMTI-2 ..... ۶۵
شکل ۳-۲-۴- نمایش فضای کئوردیناسیون اطراف یون ZnII در ترکیب KMTI-2، (Zn = بنفش، O = قرمز، C = خاکستری ، H = سفید و N= آبی) ۶۵

فهرست جدول ها

عنوان.....صفحه

جدول ۲-۱- نتایج حاصل از آنالیز ICP بدست آمده برای چارچوب های فلز-آلی KMTI-1Cu، KMTI-1Liو KMTI-1Na ۳۴
جدول ۲-۲- نتایج آنالیز عنصری بدست آمده برای چارچوب های فلز-آلیKMTI-1، KMTI-1Cu، KMTI-1Liو KMTI-1Na ۳۴
جدول۳-۱-۱- نتایج حاصل از آنالیز ICP بدست آمده برای چارچوب های فلز-آلی KMTI-1Cu، KMTI-1Liو KMTI-1Na ۳۸
جدول ۳-۱-۲ نتایج آنالیز عنصری بدست آمده برای چارچوب های فلز-آلیKMTI-1، KMTI-1Cu، KMTI-1Liو KMTI-1Na ۳۸
جدول ۳-۱-۳- نتایج آنالیز BET بدست آمده برای چارچوب های فلز-آلیKMTI-1، KMTI-1Cu، KMTI-1Liو KMTI-1Na ۵۹
جدول ۳-۱-۴- داده های بلور نگاری چارچوب فلز-آلیKMTI-1 ..... ۶۰
جدول ۳-۱-۵- طول پیوندهای انتخابی [Å] و زوایای [°] چارچوب فلز-آلی KMTI-1 ..... ۶۱

فصل اول

مقدمه

۱-۱- چارچوب های فلز-آلی (MOFs) یا پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل (PCP)

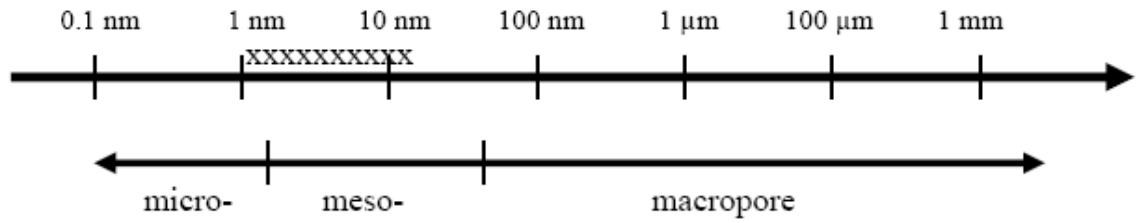
جامدات بلورین با فضاهایی در ابعاد مولکولی، به دلیل خواص جذب سطحی بی‌نظیر، تبادل یون و خواص کاتالیزوری، توجه شیمی‌دانان را به خود جلب کرده‌اند. این جامدات می‌توانند از لحاظ نوع پیوندهای شیمیایی که اسکلت آن ها را تشکیل می‌دهند، به سه دسته تقسیم شوند:

۱- زئولیت‌های معدنی (پیوندهای کووالانسی)

۲- ترکیبات لایه‌دار و بلورهای یونی (پیوندهای هیدروژنی و یا پیوندهای یونی)

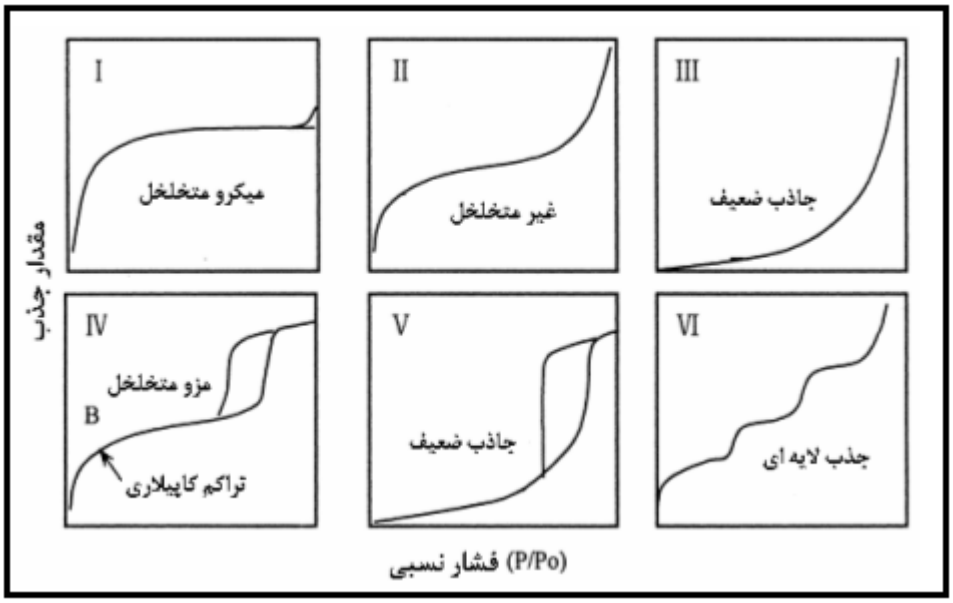
۳- چارچوب های فلز-آلی (MOF) یا پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل (پیوندهای کئوردیناسیونی)

در زمینه پلیمرهای کئوردیناسیونی، تخلخل یکی از خواص منحصر بفردی است که مطالعه گسترده ای را به خود اختصاص داده است. عدم وجود یک تعریف مشخص در مورد واژه تخلخل سبب شده است که تعداد زیادی از پلیمرهای کئوردیناسیونی که حفره های خالی آن ها توسط حلال یا یون های مخالف پر شده است، نیز متخلخل گزارش شوند، گرچه مشاهده عینی حفره ها دلیل بر تخلخل ترکیب نمی باشد و خاصیت تخلخل آن را اثبات نمی نماید. حفره ها به صورت فضاهای بازی تعریف می شوند که سیالات یا گازها می توانند از آن ها عبور نمایند [۱]. بنابراین برای اینکه ماده ای ترکیب متخلخل نامیده شود، علاوه بر مشاهده ساختاری باید خاصیت تخلخل آن از طریق مطالعات ایزوترم جذب-واجذب گاز به اثبات برسد. حفره هایی که در ترکیبات شبکه ای وجود دارند، دارای یک اندازه و توزیع شکل مشخص در مقایسه با دیگر ترکیبات متخلخل می باشند و بنابراین می توانند به دسته هایی بر اساس اندازه حفره تقسیم شوند [۲]. ترکیبات ماکرو متخلخل دارای قطر حفره بیشتر از ۵۰ نانومتر، ترکیبات مزومتخلخل دارای قطری بین ۲ تا ۵۰ نانومتر و ترکیبات میکرومتخلخل قطری کمتر از ۲ نانومتر دارند. اکثر پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل در محدوده اندازه حفره ی مزومتخلخل و میکرومتخلخل قرار می گیرند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱- نمایش مقیاس اندازه میکرو، مزو و ماکرو، خطوط ضربدری نمایش محدودهٔ نانو متخلخل می باشد.

جذب مولکول های مهمان در سطح جامد نقش مهمی در تعیین خواص ترکیبات متخلخل ایفا می کند. این جذب نه تنها از طریق برهم کنش مولکول های مهمان با سطوح، بلکه از طریق شکل و اندازه حفره ها کنترل می شود. حفره ها بر اساس اندازه شان طبقه بندی می شوند. تفاوت اساسی بین جذب به وسیلهٔ میکروحفره ها و جذب به وسیله ی یک سطح واحد وجود ندارد و هر دو به خوبی با معادلهٔ BET بیان می شوند. جذب توسط مزوحفره ها (۲-۵۰ nm) با تراکم کاپیلاری کنترل شده مسئول یک جذب سطحی زیاد در ناحیهٔ محدوده فشار میانی می باشد. این اثر مربوط به بر هم کنش های جامد-مولکول نبوده و به شرایط هندسی بستگی دارد که توسط رابطهٔ کلوین نشان داده می شود. جذب سطحی به وسیلهٔ میکروحفره ها (۰/۵-۲ nm) به صورت جذب مولکول ها بر روی سطح جامد نبوده و حاصل پر شدن فضاهای میکرو اندازه موجود، توسط مولکول ها می باشد که خود نتیجهٔ میدان پتانسیل قوی ای است که از همپوشانی پتانسیل همهٔ دیواره ها به دست می آید [۳]. در این مورد ایزوترم جذب سطحی یک افزایش با شیب تند را در محدودهٔ فشارهای نسبی کوچک نشان داده و خطی صاف را در حالت اشباع ایجاد می نماید. شش نوع ایزوترم جذب سطحی وجود دارد که نمایشگر رابطهٔ بین ساختار ترکیب متخلخل و نوع جذب هستند [۵-۴]. این طبقه بندی آیوپاک ایزوترم های جذب سطحی در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.

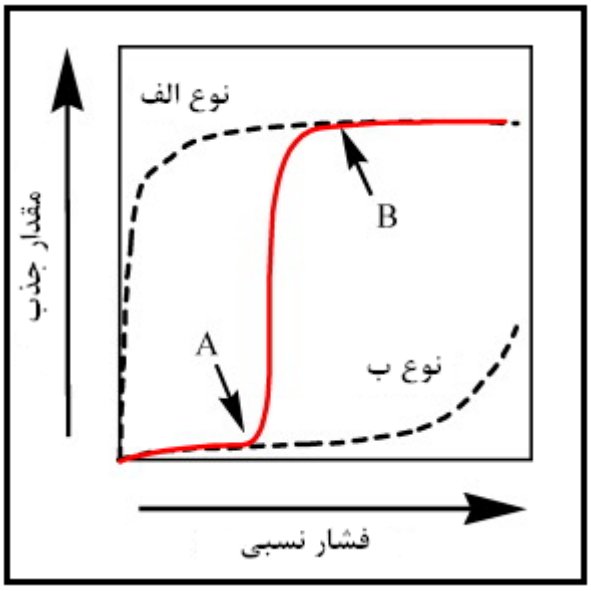


شکل ۱-۲- طبقه بندی آیوپاک ایزوترم های جذب سطحی.

این ایزوترم های جذب سطحی مشخصهٔ جاذب هایی میکروحفره (نوع I)، غیر متخلخل (نوع II)، جاذب ضعیف (نوع III و V)، و مزوحفره (نوع IV) و ماکروحفره (نوع VI) می باشند. ایزوترم های جذب سطحی جدیدی برای پلیمرهای کئوردیناسیونی میکروحفره بدست آمده که مشخصهٔ طبیعت میکروحفره های یکنواخت آن ها می باشد. برای مثال، وقتی یک تبدیل ساختاری از غیر متخلخل به میکروحفره در طی فرایند جذب رخ می دهد (که این یکی از ویژگی های پلیمرهای کئوردیناسیونی می باشد) ایزوترم جذب سطحی می تواند ترکیبی از انواع I و II یا I و III باشد. در شکل ۱-۳، ایزوترم جذب سطحی در فشارهای پایین از ایزوترم نوع II تبعیت نموده که در واقع مربوط به فرم غیر متخلخل می باشد. بعد از نقطه مشخص A، ایزوترم با یک افزایش ناگهانی به نوع I نزدیک می شود. در نقطهٔ B تبدیل ساختار از غیر متخلخل به متخلخل کامل می شود. اگر تعداد زیادی تبدیل ساختار رخ دهد، ایزوترم جذب سطحی چند مرحله ای دیده خواهد شد. انعطاف پذیری ساختاری همراه با تبدیلات ساختاری، در ترکیبات متخلخل معدنی هم می تواند رخ دهد. مثال هایی از شبکه های معدنی انعطاف پذیر مشاهده شده است [۱۲-۶]. تغییر ساختاری در شبکه های معدنی در هر حال به اندازهٔ پلیمرهای کئوردیناسیونی مهم نمی باشد، چرا که در ترکیبات متخلخل معدنی، چارچوب ها بسیار تنومند می باشند که خود حاصل از پیوندهای قوی

ای مثل پیوندهای Si/Al-O می باشد.

مساحت سطح ویژه جزء مهمترین فاکتورهای ارزیابی میزان ظرفیت حفره است و با تعداد مولکول هایی که تماس مستقیم دارند در ارتباط می باشد. در سال های اخیر مساحت سطح ویژه ی قابل دسترس از مقدار m^2/g ۵۰۰ که مربوط به زئولیت ها می باشد، به مقادیر بزرگ m^2/g ۴۵۰۰-۵۹۰۰ در پلیمرهای کئوردیناسیونی افزایش یافته است [۱۴-۱۳]. این مقادیر خیلی بزرگ تر از مقادیر ایده آل مربوط به ترکیبات کربنی می باشند (m^2/g ۲۶۳۰). در اصل باریک شدن دیواره های حفره، مساحت سطح بالاتری فراهم می نماید. در مورد زئولیت های معدنی دیواره های حفره از تعداد زیادی از اتم های Si، O و Al ساخته شده، در حالی که پلیمرهای کئوردیناسیونی دارای دیواره های باریکی هستند. برای مثال وقتی که دیواره از ۴،۴'-بی پیریدین تشکیل شده باشد ضخامت دیواره تنها مربوط به یک اتم کربن می باشد و این نشان دهندهٔ این موضوع است که همهٔ اتم های سازندهٔ دیواره می توانند به عنوان سطح جاذب مولکول ها مورد استفاده باشند.



شکل ۱-۳- ایزوترم های جذب سطحی مشاهده شدهٔ چارچوب های متخلخل در طی فرایند تبدیل از غیر متخلخل به متخلخل.