

## تأثیر توان خروجی التراسونیک و غلظت مواد اولیه روی اندازه نانوساختار بسپار کوئوردیناسیون کبالت (II) با پل ترفتالات و بررسی سطح هیرشفیلد

شیرین شکیبی راد و غلامحسین شاهوردی زاده\*

دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران

**چکیده:** بسپار کوئوردیناسیونی جدید از کبالت (II) در مقیاس نانو،  $[Co(H_2O)_2 BDC]_n$  (I)  $BDC = (C_6H_4)_2$  بنزن دی کربوکسیلات یا ترفتالات) با نسبت مولی (۱:۱) به روش سونوشیمیایی در غلظت‌های (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۱۲۵) مولار از مواد اولیه و توان‌های خروجی پروب التراسونیک (۳۰، ۶۰، ۹۰ وات) و حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات سنتز شد. نانو ساختار بسپار کوئوردیناسیونی بدست آمده با روش‌های طیف سنجی FT-IR، پراش پرتو ایکس پودری (XRD)، UV-Vis و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت. پایداری دمایی این ترکیب بوسیله آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز حرارتی سوختن (DTA) مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر غلظت‌های متفاوت مواد اولیه و قدرت تابش اولتراسونیک بر مورفولوژی و اندازه نانو ساختار ترکیب (I)، مورد مطالعه قرار گرفت. با کلسیناسیون مستقیم ترکیب فوق در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد نانو ذرات اکسید کبالت  $Co_3O_4$  تهیه شدند. این نانو ذرات بوسیله طیف سنجی XRD، FT-IR و تصاویر SEM شناسایی شدند. بررسی سطح هیرشفیلد نشان می‌دهد که برهم کنش‌های  $O...O$  (۲۵,۷٪)،  $O...H$  (۱۵,۸٪)، برهم کنش‌های  $C...O$  (۱۲,۰٪) و  $Co...O$  (۹,۰٪) نقش اصلی را در پایداری ساختار کریستالی دارند.

**واژگان کلیدی:** بسپار کوئوردیناسیون، کبالت (II)، سونوشیمیایی، نانوساختار، بررسی سطح هیرشفیلد

\*Shahverdizadeh@iaut.ac.ir

### ۱- مقدمه

مغناطیسی، دارورسانی، رسانایی، لومینسانسی و شناسایی مولکولی کاربرد دارند. بسپارهای کوئوردیناسیون پیش‌سازهای مناسبی برای تولید نانو مواد هستند. اکثر بسپارهای کوئوردیناسیون از لیگاندهای آلی بخصوص لیگاندهای پلساز نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد ساخته می‌شوند [۱-۵]. در حالت کلی، نقش لیگاند در ساختار بسپارهای کوئوردیناسیونی تأثیرگذار است. در شیمی کوئوردیناسیون، آنیون ترفتالات بعنوان یک لیگاند پلساز شناخته

بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل (CPS) که چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) نیز نامیده می‌شوند، از لیگاندهای آلی چند دندانه و فلزات تشکیل شده‌اند. این دسته از مواد هیبریدی معدنی-آلی در زمینه‌های متفاوت از جمله ذخیره گاز، کاتالیست، حسگرهای شیمیایی، فعالیت‌های نوری غیرخطی، مواد

بررسی قرار گرفته و از آنها به عنوان پیش ماده برای تهیه نانواکسید کبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$  استفاده شده است [۲۵-۲۰].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

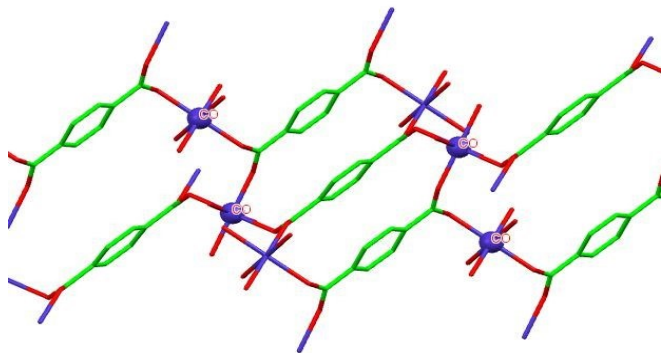
برای تهیه نانو بسیار کوئوردیناسیون  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]_n$  (۱) از کبالت کلرید شش آبه  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، لیگاند ترفتالیک اسید  $\text{H}_2\text{BDC}$ ، هیدروکسید سدیم  $\text{NaOH}$ ، اتانول، متانول و آب مقطر استفاده شد. تمام مواد استفاده شده ساخت کمپانی مرک هستند. از دستگاه مولد امواج التراسونیک ساخت شرکت USA، Sonicator 3000 برای انجام واکنش برای سنتز نانوذرات استفاده شد. مولد در فرکانس ثابت ۲۰ kHz با حداکثر توان ۶۰۰ W کار می‌کند. برای تعیین شکل ظاهری و ریخت‌شناسی و همچنین، تعیین تقریبی اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مارک هیتاچی مدل S4160 استفاده شد. گروه‌های عاملی با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR مدل 8400S تعیین شد. مطالعات پراش پرتو ایکس جهت بررسی ساختار نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دیفراکتومتر مدل Philips Xpert و با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.15418$ ) و در گستره  $2\theta$  بین ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد.

### ۲-۲- سنتز بسیار کوئوردیناسیون $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]_n$

کورمو و همکارانش، ساختار این بسیار کوئوردیناسیون را در سال ۲۰۰۱ گزارش کردند [۲۶]. در این روش ۱ میلی مول (۰/۱۶۶ گرم) از لیگاند ترفتالیک اسید و ۲ میلی مول از سود (۰/۰۸ گرم) را در یک بشر ریخته و ۵ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده و محتوی داخل بشر را به کمک حرارت حل کرده، سپس، ۱ میلی مول کبالت کلرید شش آبه (۰/۲۳۷ گرم) را در داخل ۵ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و به بشر حاوی لیگاند در مدت زمان ۱۵ دقیقه افزوده می‌شود، به محض افزایش کلرید کبالت رسوب صورتی رنگی تشکیل می‌شود. رسوب سنتز شده را صاف کرده و با آب مقطر شستشو داده و در دمای آزمایشگاه خشک شد. برخی

شده بین مراکز فلزی است. این لیگاند بدلیل ایجاد پل‌های کوتاه با کربوکسیلات انتهایی یا پل‌های طولانی از طریق حلقه بنزن در بیشتر سیستم‌های سینتیکی استفاده می‌شود [۹-۶]. از جمله این موارد میتوان به قرار گرفتن ما بین یون‌های فلزی شامل مس، منگنز، کبالت، نیکل، روی، کادمیم و نقره بوسیله لیگاند ترفتالات اشاره کرد [۱۰]. نمونه‌هایی از این موارد تهیه ترکیبات دو هسته ای و سه هسته‌ای در کمپلکس‌هایی از مس - منگنز [۸]، ایجاد ویژگی مغناطیسی در کمپلکس‌هایی از مس - نیکل [۹-۱۱]، ایجاد ویژگی فلونورسانسی در کمپلکس‌های فلزی شامل روی - کادمیم - نقره [۲]، ویژگی کاتالستی - مغناطیسی در کمپلکس‌هایی از کبالت را نام برد [۱۱-۱۳]. روش‌های گوناگونی برای سنتز بسیارهای کوئوردیناسیون وجود دارد که برخی از آن‌ها عبارت از: رسوب‌گیری، سنتز آب‌گرمایی، روش سل - ژل، ذوب در محیط بالا سرد و غیره است. در سال‌های اخیر، بسیاری از بسیارهای کوئوردیناسیون در مقیاس نانو با ریخت‌شناسی جدید و ویژگی‌های جالب باروش سونوشیمیایی سنتز شده است. تابش امواج اولتراسونیک به‌عنوان یک روش سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن، بازده و خلوص محصولات بالا و سریعتر بودن فرآیند کلی واکنش برای سنتز مواد در مقیاس نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته است. قدرت امواج اولتراسونیک از طریق انرژی که تحت عنوان کاویتاسیون نامیده می‌شود، بر واکنش شیمیایی تأثیر می‌گذارد. به عنوان مثال، از امواج اولتراسونیک برای سنتز نانو بلورها و نانو مواد با ریخت‌شناسی منظم استفاده می‌شود [۱۹-۱۴]. فلز و کمپلکس‌های کبالت از نظر پزشکی مهم هستند و تأثیر آن‌ها در مواد غذایی و دارویی از جمله: کاربرد ایزوتوپ در فناوری هسته‌ای و مسائل پزشکی حائز اهمیت است. Co-60 به‌عنوان منبع پرتو گاما در پرتو درمانی، رادیوتراپی و استرلیزه کردن غذاها به روش تابشی مورد استفاده قرار گرفته است. از فلز کبالت در تولید آلیاژها و باتری‌های قابل شارژ استفاده می‌شود. همچنین، کمپلکس‌های کبالت در صنایع شیمیایی از جمله در رنگسازی، کاتالیست، حسگرها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این کار پژوهشی، از اثر متقابل نمک‌های کبالت (II) با لیگاند ترفتالات به کمک روش سونوشیمیایی، نانو کمپلکس‌های جدیدی در غلظت و فرکانس‌های متفاوت سنتز شده و ویژگی نوری و حرارتی آنها مورد

از واکنش ترفتالیک اسید ( $H_2BDC$ ) و سدیم هیدروکسید با نمک کبالت کلرید ۶ آبه ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) با نسبت مولی (۱:۲:۱) در حلال آب بلورهای  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$  سنتز شده و بوسیله روش‌های FT-IR، UV-Vis و تجزیه عنصری مورد شناسایی قرار گرفته‌اند. شکل ۱، ساختار بسیار کوئوردیناسیونی کمپلکس  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$  (۱) را در امتداد محور b نشان می‌دهد [۲۶].



شکل ۱: ساختار بسیار کوئوردیناسیونی کمپلکس  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$ .

مقایسه طیف FT-IR کمپلکس سنتز شده با لیگاند ترفتالیک اسید در (شکل ۲) نشان می‌دهد که در طیف ماده سنتز شده بعضی از نوارهای جذبی گروه لیگاند که در کوئوردیناسیون دخالت دارند جا به جا شده‌اند، که این جابه‌جایی به علت کوئوردینه شدن بعضی از اتم‌های لیگاند به کبالت است. در طیف FT-IR این ترکیبات پیک قوی در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند هیدروکسید (OH) مولکول آب است که بدلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با اکسیژن گروه کربوکسیلات پهن‌شدگی مشاهده می‌شود. پیک‌های مشاهده شده در  $752\text{ cm}^{-1}$  و  $818\text{ cm}^{-1}$  بیانگر پیوند Co-O هستند. فرکانس کششی نامتقارن برای پیوند C=O نیز بصورت قوی در  $1620\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌گردد. در طیف FT-IR لیگاند ترفتالیک اسید نوار پهن و قوی در ناحیه  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H است که در نانو کمپلکس‌های سنتز شده این پیک به دلیل ایجاد پیوند کوئوردیناسیونی با فلز کبالت حذف شده است. فرکانس کششی پیوند C=O ترفتالیک اسید در  $1710\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود اما در کمپلکس‌ها به علت کوئوردینه شدن به یون‌های کبالت (II) در

از نوارهای انتخابی طیف FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) برابر ۵۶۰، ۱۴۰۰، ۱۵۰۴، ۱۵۴۶، ۱۶۲۰، ۳۲۵۰، ۳۳۸۴، ۳۴۶۰ است. نتایج تجزیه عنصری و جذب اتمی برای کمپلکس  $CoO_6C_8H_8$  برابر  $C=37/19$  و  $H=3/02$  و  $Co=23/12$  درصد است که همخوانی قابل قبولی با نتایج محاسبه شده  $C=37/09$ ،  $H=3/11$ ،  $Co=22/75$  و  $H=22/75$  درصد دارد. طول موج ماکزیمم از طیفهای جذبی الکترونی (UV-Vis) این ترکیب در حلال آب در ۲۴۲ نانومتر مشاهده می‌شود.

## ۲-۳- سنتز نانوذرات بسیار کوئوردیناسیون $[Co(H_2O)_2BDC]_n$ به روش سونوشیمیایی در توان‌های خروجی و غلظت‌های اولیه متفاوت

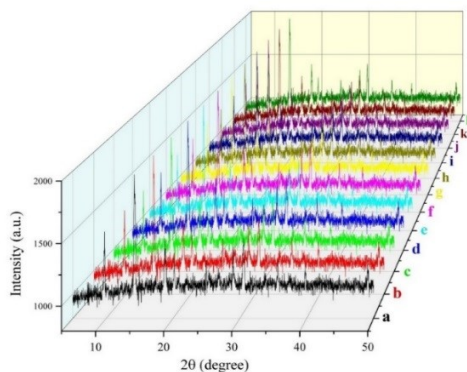
برای سنتز نانو بسیار کوئوردیناسیونی، ۵ میلی لیتر محلول ۰/۱۲۵ مولار نمک کبالت کلرید در پروب التراسونیک با فرکانس ۲۴ کیلوهرتز و توان ۹۰ وات قرار داده و به آن ۵ میلی لیتر محلول ۰/۱۲۵ مولار ترفتالیک اسید قطره قطره به مدت یک ساعت اضافه شد. رسوبات حاصل را بعد از صاف کردن، با آب شستشو داده و در دمای آزمایشگاه خشک شدند. برای مطالعه تاثیر غلظت و توان خروجی امواج التراسونیک روی اندازه نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی، این آزمایش برای غلظت‌های ۰/۵ و ۰/۲۵ مولار و توان‌های ۳۰ و ۶۰ وات نیز تکرار شد. برخی از نوارهای انتخابی طیف FT-IR برحسب  $\text{cm}^{-1}$  برابر ۵۶۱، ۱۴۰۲، ۱۵۰۴، ۱۵۴۸، ۱۶۲۳، ۳۲۵۰، ۳۳۸۵، ۳۴۶۴ است. طول موج ماکزیمم از طیفهای جذبی الکترونی (UV-Vis) نانو ذرات سنتزی در حلال آب در نواحی ۲۳۸-۲۴۲ نانومتر مشاهده می‌شود.

## ۲-۴- سنتز نانوذرات اکسید کبالت ( $Co_3O_4$ ) با استفاده از روش کلسینه کردن مستقیم نانو کمپلکس

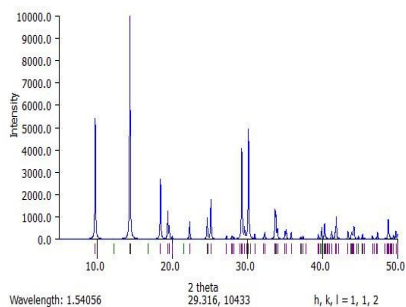
از کلسینه کردن مستقیم نانو کمپلکس  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$  در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در کوره، نانو ذرات اکسید کبالت تشکیل شده‌اند که با استفاده از طیف‌های FT-IR، XRD و تصاویر FE-SEM مورد شناسایی قرار گرفته‌اند.

## ۳- نتایج و بحث

Bragg) و  $\theta$  زاویه براگ (Full Width at Half Maximum) (angle) است [۲۸].



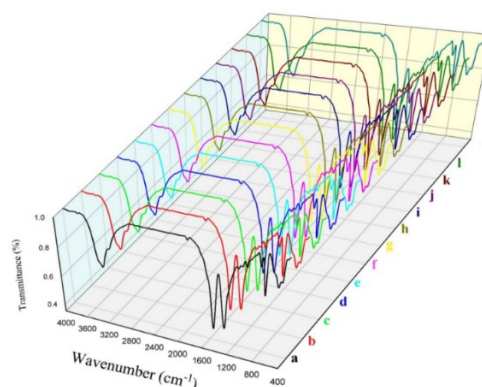
(الف)



(ب)

شکل ۳-الف) الگوی XRD نانو کمپلکس  $[Co(H_2O)_2(BDC)]_n$  در پروب آلتراسونیک (a) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (b) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (c) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (d) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (e) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (f) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (g) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (h) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (i) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز و (j، k و l) نانو کمپلکس سنتز شده در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات به ترتیب در غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات. (ب) الگوی XRD شبیه‌سازی شده از داده‌های کریستالوگرافی کمپلکس  $[Co(H_2O)_2(BDC)]_n$

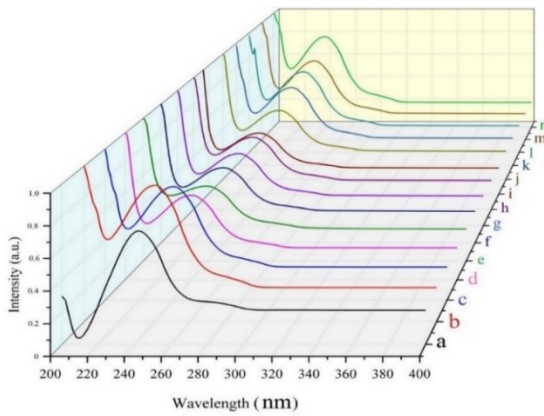
ناحیه  $1620\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در ترفتالیک اسید پیک قوی در حوالی  $1300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی متقارن پیوند C-O گروه کربونیلی متصل به حلقه بنزن را نشان می‌دهد که این ارتعاش به ناحیه  $1380\text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس و نانوکمپلکس-های سنتز شده شیفت پیدا کرده است [۲۷].



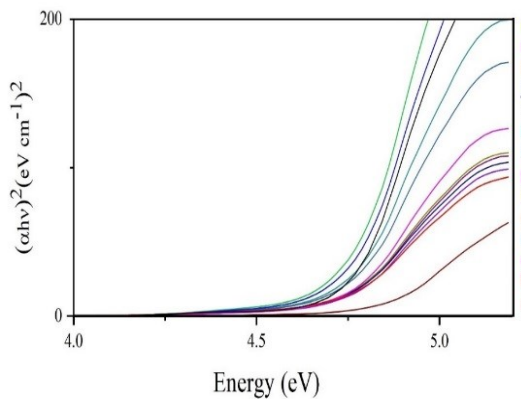
شکل ۲: طیف FT-IR نانو کمپلکس  $[Co(H_2O)_2(BDC)]_n$  در پروب آلتراسونیک (a) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (b) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (c) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (d) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (e) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (f) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (g) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (h) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (i) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز و (j، k و l) نانو کمپلکس سنتز شده در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات به ترتیب در غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات.

شکل ۳، الگوی XRD نانو کمپلکس‌های به‌دست‌آمده از دستگاه التراسونیک را به همراه الگوی XRD شبیه‌سازی شده (نمودار ۳-ب) از داده‌های پراش پرتوایکس را نشان می‌دهد. تطابق قابل قبول بین الگوهای XRD بیانگر وجود یک نوع فاز در حالت نانو ذرات و بلور در فاز جامد است و هیچ‌گونه مغایرتی مبنی بر تغییر ساختار نانو کمپلکس‌ها یا وجود ناخالصی مشاهده نمی‌شود و محصول واکنش از خلوص بالایی برخوردار است. با استفاده از معادله شرر (Scherrer's equation) ( $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ ) (اندازه متوسط نانوذرات کمپلکس‌ها محاسبه شده و در جدول (۱) جمع آوری شده است. در این معادله D اندازه ذرات به نانومتر، ثابت شرر  $K = 0.9$ ، طول موج منبع X-ray برابر با  $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ ،  $\beta$  عرض کامل در نصف ماکسیمم پیک

انتقالات الکترونی \*  $\rightarrow \pi$  حلقه بنزن ترفنالات اختصاص داشته که در همه مواد سنتز شده مشاهده شده است. با توجه به یکسان بودن طیف‌های جذبی الکترونی نانو ذرات سنتز شده با جامد بلوری میتوان نتیجه گرفت که ساختار آنها یکسان است.



(الف)



(ب)

شکل ۴-الف) طیف جذبی الکترونی نانو کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})]_n$  در پروب اولتراسونیک (a) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (b) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (c) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (d) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (e) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (f) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (g) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (h) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (i) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز و (j، k و l) نانو کمپلکس سنتز شده در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات به ترتیب در غلظت‌های ۰/۱۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات (m) لیگاند ترفنالاتیک اسید (n) کمپلکس بالک  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})]_n$  (ب) انرژی گاف نواری نانو ذرات بسپار کوئوردیناسیونی  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})]_n$ .

جدول ۲، انرژی گاف نواری طیف‌های جذبی الکترونی کمپلکس-های سنتز شده را بوسیله فرمول  $(\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n)$  که

جدول ۱: اندازه نانو ذرات کمپلکس  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})]_n$  بدست آمده از طیف‌های XRD با استفاده از رابطه شرر

نام ترکیب	متوسط اندازه نانو ذرات بدست آمده از نمودارهای XRD با استفاده از رابطه شرر
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز	۲۶/۲۷۸nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز	۱۸/۲۹۴nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز	۱۵/۹۸۷nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز	۲۷/۸۷۶nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز	۲۶/۴۷۶nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز	۱۸/۴۰۸nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز	۴۵/۱۰۸nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز	۳۴/۵۱۶nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز	۳۱/۴۱۱ nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات	۱۱۷/۵۱۶ nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات	۱۴۳/۶۱۶ nm
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات	۱۶۵/۱۲۱ nm

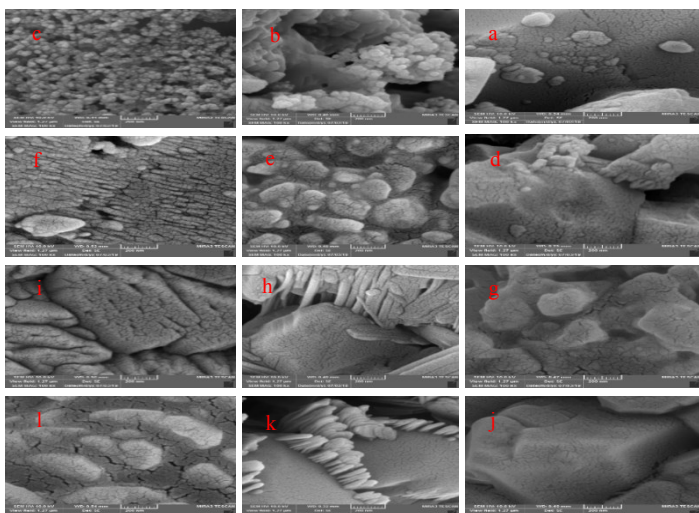
شکل (۴- الف و ب)، طیف‌های جذبی الکترونی و انرژی گاف نواری نانو ذرات به دست آمده از دستگاه التراسونیک را نشان می‌دهد. نوار جذبی مشاهده شده در گستره ۲۴۰ نانومتر به

ریخت‌شناسی، ساختار و اندازه ذرات سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ تصاویر FE-SEM نانو ذرات کمپلکس سنتز شده بوسیله روش سونوشیمیایی در پروب آلتراسونیک با توان خروجی ۳۰، ۶۰ و ۹۰ وات و در حمام اولتراسونیک با توان ۵۰ وات در غلظت‌های ۰/۵، ۰/۲۵ و ۰/۱۲۵ مولار را نشان می‌دهد. همانطور که از تصاویر مشخص است با کاهش غلظت مواد اولیه و افزایش توان آلتراسونیک، اندازه نانو ذرات سنتزی کاهش یافته و ریخت-شناسی آنها یکنواخت می‌شود [۳۳]. با بررسی تصاویر SEM مشاهده می‌شود کمپلکس‌های سنتز شده در حمام آلتراسونیک در همان غلظت‌ها، ترکیبات نانو ایجاد نشده و اندازه ذرات بیشتر از ۱۰۰nm است. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که تاثیر امواج آلتراسونیک در تشکیل نانو ذرات کمپلکس  $[Co(H_2O)_2(BDC)]_n$  بیشتر از غلظت مواد اولیه است. در این تحقیق تاثیر همزمان غلظت مواد اولیه و توان خروجی امواج آلتراسونیک بر اندازه و ریخت‌شناسی نانو ذرات بسیار کوئوردیناسیونی مورد مطالعه قرار گرفته است. اما در اکثر مقالات گزارش شده، هر کدام از این تغییرات بصورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفتند [۵، ۱۷ و ۲۸].

معروف به رابطه تاک<sup>۱</sup> بوده و با استفاده از نرم افزار OriginLab 2019b نشان می‌دهد. از مقایسه گاف نواری می‌توان به این نتیجه رسید که با کاهش اندازه ذرات گاف نواری نیز کاهش می‌یابد. در معادله‌ی فوق  $\alpha = 2.303$  (ضریب همبستگی)،  $E_g$  گاف انرژی و  $h\nu =$  انرژی فوتون هستند. در شکل (۴-ب) نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2$  نسبت به  $h\nu$  رسم شده‌اند [۲۹].

جدول ۲: انرژی گاف نواری مربوط به نمودارهای UV-Vis

نام ترکیب	$\lambda_{max}$ (nm)	$E_g$ (eV)
لیگاند ترفتالیک اسید	۲۴۲	۴/۷۲۰
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز	۲۳۹	۴/۶۱۰
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز	۲۳۹	۴/۵۰۵
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز	۲۳۸	۴/۳۹۷
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز	۲۴۰	۴/۶۹۴
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز	۲۳۹	۴/۵۹۴
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز	۲۳۹	۴/۵۰۷
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز	۲۴۱	۴/۶۸۴
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز	۲۴۰	۴/۶۵۸
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز	۲۴۰	۴/۵۴۵
۰/۱۲۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات	۲۴۱	۴/۶۹۴
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات	۲۴۱	۴/۷۳۲
نانو ذرات بدست آمده در غلظت ۰/۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات	۲۴۱	۴/۹۹۷

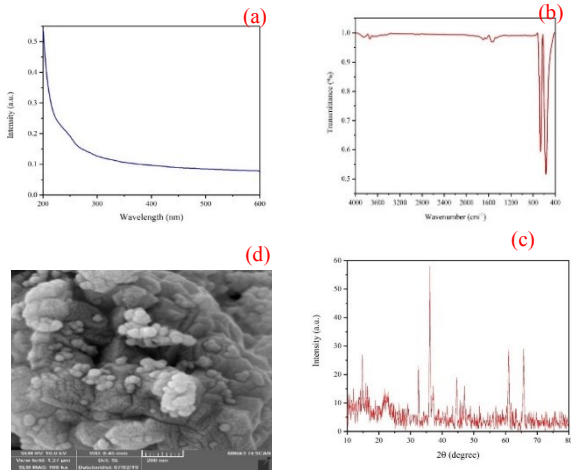


شکل ۵- تصاویر SEM نانو کمپلکس  $[Co(H_2O)_2(BDC)]_n$  در پروب آلتراسونیک (a) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (b) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (c) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (d) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (e) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (f) غلظت ۰/۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (g) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۳۰ کیلوهرتز (h) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۶۰ کیلوهرتز (i) غلظت ۰/۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز (j) غلظت ۰/۱۲۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات (k) غلظت ۰/۲۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات (l) غلظت ۰/۵ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات

<sup>1</sup> Tauc

مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز و z، k و l) نانو کمپلکس سنتز شده در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۱۲۵، ۰/۵ و ۱/۰ مولار در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات.

شکل ۶، نمودار آنالیز حرارتی Tg و DTA نانو کمپلکس  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$  را نشان می‌دهد. آنالیز Tg یکی از روش‌های آنالیز حرارتی ساده و کاربردی است که تغییرات جرم نمونه را در اثر افزایش دما اندازه‌گیری می‌کند. معمولاً این روش آنالیز برای بررسی موادی که در اثر حرارت تجزیه شده و یا با گازهای موجود در محیط واکنش می‌دهند به کار می‌رود. با توجه به آنالیز DTA پنج مرحله گرماگیر در نمودار مشاهده می‌شود. نمودار آنالیز حرارتی Tg نشان می‌دهد نانو کمپلکس در سه مرحله تجزیه شده و در نهایت به اکسید کبالت تبدیل می‌شود. در گستره دمایی ۱۳۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد دو مولکول آب از کمپلکس جدا می‌شود (محاسبه شده ۱۳/۸۴٪ و تجربی ۱۴/۱۱٪) و در ناحیه دمایی ۲۲۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد لیگاند ترفتالات در دو مرحله تجزیه شده است و جامد باقیمانده با ۱۷/۱۵٪ اکسید کبالت است.

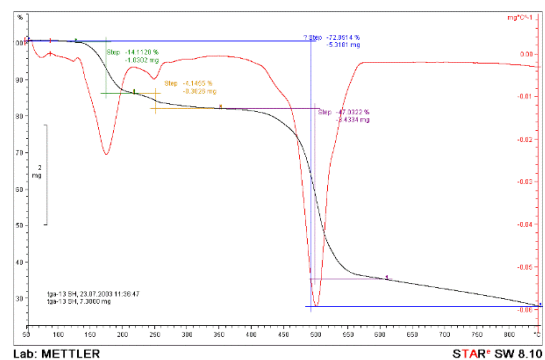


شکل ۷: (a) طیف (UV-Vis)، (b) FT-IR، (c) XRD و (d) تصویر FE-SEM نانو ذرات اکسید کبالت  $Co_3O_4$ .

شکل ۷b، طیف جذبی الکترونی نانو اکسید کبالت  $Co_3O_4$  حاصل از کلسیناسیون نانو کمپلکس سنتز شده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز را در آب نشان می‌دهد. برای بررسی طیف جذبی الکترونی، نانو اکسید کبالت را در آب به مدت ۲۰ دقیقه بوسیله دستگاه اولتراسونیک پراکنده کرده، سپس طیف جذبی الکترونی آن اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، ماده ای که در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شده، یک نوار جذبی در ناحیه ۲۴۱ نانومتر دارد که تاییدی برای سنتز  $Co_3O_4$  است.

شکل ۷c، الگوی XRD نانو اکسید کبالت  $Co_3O_4$  حاصل از کلسیناسیون نانو کمپلکس سنتز شده در غلظت ۰/۱۲۵ مولار در فرکانس ۹۰ کیلوهرتز را در ۵۵۰ نشان می‌دهد. از مقایسه الگوی XRD نانو اکسید کبالت سنتز شده با کارت استاندارد به شماره ۱۴۶۷-۴۲ و پیک‌های موجود در ۱۲/۵۰، ۳۲/۸۵، ۳۶/۰۱، ۳۷/۹۰، ۴۴/۹۸، ۴۷/۹۲، ۶۱/۱۲ و ۶۶/۲۴ درجه نشان می‌دهد که ماده سنتز شده  $Co_3O_4$  اسپینل است. با توجه به معادله شرر اندازه متوسط ذرات حدود ۲۵ نانومتر است [۲۸ و ۲۹].

شکل ۷d، تصویر FE-SEM نانو ذرات اکسید کبالت  $Co_3O_4$  حاصل از کمپلکس  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$  را تحت واکنش



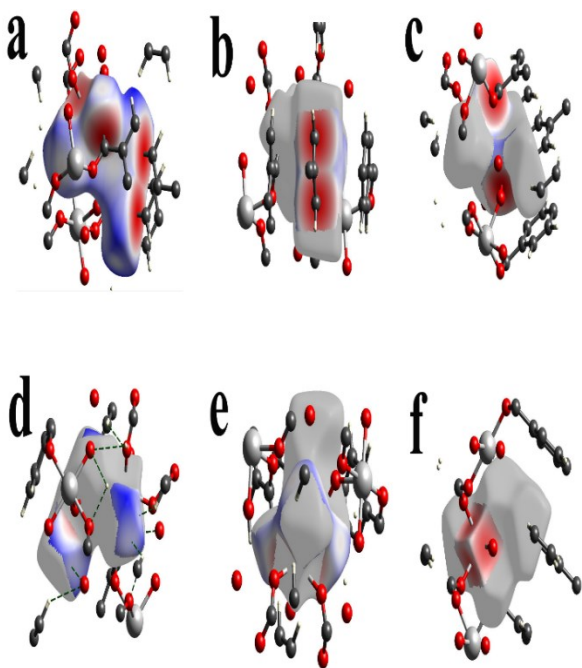
شکل ۶: نمودار Tg و DTA نانو کمپلکس  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$

شکل ۷a، طیف FT-IR نانو ذرات اکسید کبالت  $Co_3O_4$  حاصل از کلسیناسیون مستقیم کمپلکس  $[Co(H_2O)_2BDC]_n$  را در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. دو نوار ارتعاشی در ناحیه  $570\text{ cm}^{-1}$  و  $661\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانس کششی پیوند Co-O است که تاییدی برای سنتز اکسید کبالت  $Co_3O_4$  است. نوارهای ارتعاشی در نواحی  $570\text{ cm}^{-1}$  و  $661\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاشهای  $Co^{2+}-O$  و  $Co^{3+}-O$  در سایت هشت وجهی و چهار وجهی در شبکه  $Co_3O_4$  اختصاص دارد.

از این فواصل رنگ نقاط و خطوط از آبی کم رنگ به آبی پر رنگ تغییر می‌کند.

بر اساس داده‌های سطح هیرشفلد و نقشه اثر انگشت دو بعدی برهمکنش‌های O-O با ۲۵/۷ درصد بیشترین سهم را ما بین تماسها دارد. برهمکنش‌های O-H با ۱۵/۸ درصد، C-O با ۱۲/۰ درصد و Co-O با ۹/۰ درصد به ترتیب سهم‌های بعدی سطح هیرشفلد را به خود اختصاص داده‌اند. برهمکنش‌های C-H به دلیل سهم ناچیزشان که برابر ۲/۳ درصد است بیان نشده است.

مطابق شکل‌های ۸، به نظر می‌رسد شکل و نقاط تماسی در سطح چگالی الکترونی کریستال به دلیل زاویه پیچشی ۸۴/۷۵- درجه در سری چهارگانه اتم‌های C1-C4-O1-Co است.



شکل ۸: سطح هیرشفلد بلور  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})]_n$  (a) شکل کلی، (b) پیوند C-C حلقه بنزن، (c) پیوند C-O، (d) پیوند O-O، (e) پیوند O-H، (f) پیوند Co-O.

کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. با توجه به تصویر SEM اندازه نانو ذرات حدود ۲۵ نانومتر است [۲۸]. برای تهیه نانوذرات اکسید کبالت روشهای زیادی از جمله فرآیند سل-ژل، سونوشیمیایی، ترسیب و غیره در مقالات گوناگون گزارش شده است [۲۳ و ۲۰]. در این تحقیق یک روش ساده و کم هزینه برای تهیه نانوذرات اکسید کبالت ارائه شده است.

## بررسی سطح هیرشفلد ساختار بلوری ترکیب (۱)

برای بررسی برهم‌کنش‌های بین مولکولی، از سطح‌های هیرشفلد و نمودار اثر انگشت دو بعدی استفاده می‌شود. با استفاده از داده‌های بلورنگاری و برنامه کریستال اکسپلورر میتوان برهمکنش‌های بین مولکولی را مورد مطالعه قرار داد [۳۰ و ۳۱]. تجزیه و تحلیل برهمکنش‌های بین مولکولی با نقشه برداری از سطوح  $d_{\text{norm}}$  سه بعدی با فواصل تماسی di و de از سطح هیرشفلد به نزدیکترین اتم در داخل و خارج را مشخص می‌کند [۳۰]. نقشه برداری  $d_{\text{norm}}$  سطح چگالی الکترونی بلور، انواع نقاط قرمز رنگی را برجسته می‌کند که به فواصل کوتاهتر از مجموع شعاع‌های واندروالس یا تماس‌های خیلی نزدیک تأکید دارند [۳۰-۳۲]. همانطور که شکل ۸a مربوط به مولکول اخیر نشان می‌دهد، ۷ تماس نزدیک (غالب) بین مولکولی وجود دارد که تماس‌های غالب مربوط به تماس نزدیک بین مولکولی مربوط به پیوندهای C-C، O-O، C-O و Co-O واحد نامتقارن ساختار بلوری است. برهم‌کنش‌های بین زنجیره‌ای و درون زنجیره‌ای در سطح هیرشفلد مربوط به پیوند C-C حلقه بنزن (شکل ۸b)، پیوند C-O (شکل ۸c)، پیوند O-O (شکل ۸d)، پیوند O-H (شکل ۸e)، پیوند Co-O (شکل ۸f) را نشان می‌دهد.

شکل ۹، نقشه اثر انگشت دو بعدی سطح هیرشفلد را نشان می‌دهد. نقشه اثر انگشت دو بعدی کل سطح هیرشفلد مولکول مربوطه در شکل ۹a و در شکل ۹b پیوند C-C حلقه بنزن، پیوند C-O در شکل ۹c، پیوند O-O در شکل ۹d، پیوند O-H در شکل ۹e، پیوند Co-O در شکل ۹f به نمایش گذاشته شده است. در نقشه‌های اثر انگشت دو بعدی، سطح هیرشفلد مربوط به خط کشیده قرمز رنگ نشانگر تماس‌های فواصل کوتاهتر از مجموع شعاع‌های واندروالس یا تماس‌های خیلی نزدیک، و با دور شدن



گرفت که تاثیر قدرت امواج آلتراسونیک در تهیه نانوذرات این بسیار کوئوردیناسیونی بیشتر از تاثیر غلظت مواد اولیه است. با استفاده از کوره الکتریکی نانو بسیار کوئوردیناسیونی سنتز شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به نانو اکسید کبالت  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تبدیل میشود. و می توان به عنوان یک روش سنتز بدون دخالت حلال با خلوص بالا برای تهیه نانوذرات اکسید کبالت نام برد. تجزیه و تحلیل سطح هیرشفلد تماس های مهمی را در ساختار کریستالی نشان داد که منجر به تشکیل بسیار کوئوردیناسیون شده است.

## مراجع

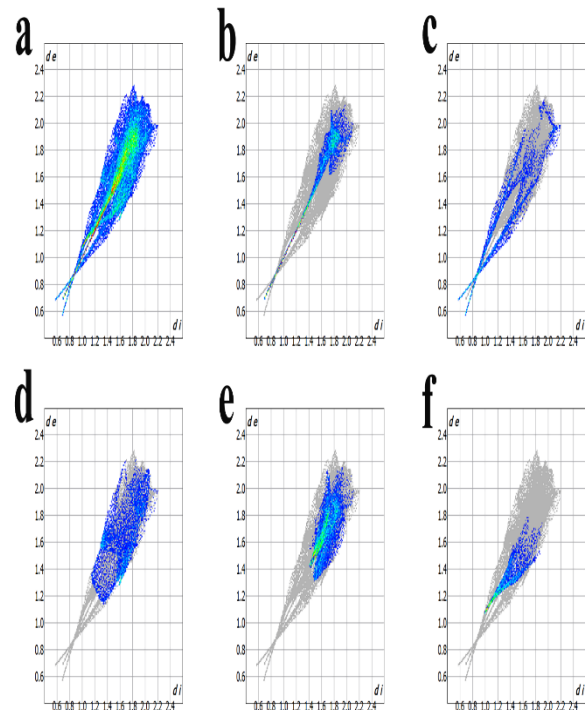
[1] Desheng. Liu, Pan. Jiang, Xiaochun. Li, Jianxi. Liu, Lincheng. Zhou, Xialong. Wang and Feng. Zhou, "3D printing of metal-organic frameworks decorated hierarchical porous ceramics for high-efficiency catalytic degradation", Chemical Engineering Journal, 125, 392 -397, 2020.

[2] Hong. BinXu, Zhong. Min Su, Kui. Zhan Shao, Ya. Hui Zhao, Yan. Xing, Yu. Cang Liang, Heng. Jun Zhang and Dong. Xia Zhu, "A novel strong fluorescent three-dimensional supramolecular coordination polymer based on bridging terephthalates", Inorganic Chemistry Communication, 7, 260,-263, 2004.

[3] Somali. Mukherjee, Sumi. Ganguly, Krishnendu. Manna, Sanchaita. Mondal, Supratim. Mahapatra and Debasis. Das, "Green Approach To Synthesize Crystalline Nanoscale Zn(II) Coordination Polymers: Cell Growth Inhibition and Immunofluorescence Study", Inorg Chem, 57, 7, 4050-4060, 2018.

[4] Paria. Panahi, Nasrin. Nouruzi, Esmail. Dostkhah, Hamed. Mohtasham, Arefeh. Ahadi, Araz Ghiasi. Moaser, Sadeg. Rostamnia, Ghodrat. Mahmoudi and Alireza. Khataee, "Zirconium based porous coordination polymer (PCP) bearing organo- catalytic ligand: A promising dual catalytic center for ultrasonic heterocycle synthesis", Ultrasonics-Sonochemistry, 58, 104653, 2019.

[5] Ali. Morsali, Akram. Panjehpour and S. Joo, "Sonochemical Synthesis of Nano-structured Lead(II) Coordination Polymer with 2-Aminonicotinic Acid: Thermal, Structural and X-



شکل ۹: نقشه اثر انگشت دو بعدی سطح هیرشفلد بلور  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})]_n$  (a) شکل کلی، (b) پیوند C-C حلقه بنزن، (c) پیوند C-O، (d) پیوند O-O، (e) پیوند O-H، (f) پیوند Co-O.

## ۴- نتیجه گیری

نانوبسپار کوئوردیناسیون  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]_n$ ، به روش سونو شیمیایی در غلظت های اولیه و توان های خروجی متفاوتی از امواج آلتراسونیک سنتز شد. به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه مواد و قدرت توان پروب اولتراسونیک بر روی مورفولوژی و اندازه نانو ذرات، نانو بسیار در سه غلظت متفاوت از مواد اولیه (۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱۲۵) مولار و توان های خروجی متفاوت (۳۰، ۶۰، ۹۰) وات و نیز در حمام اولتراسونیک با توان خروجی ۵۰ وات سنتز شد. با بررسی طیف های XRD و تصاویر SEM مشاهده شد که در غلظت اولیه ۰/۱۲۵ مولار و توان خروجی ۹۰ وات، اندازه نانوذرات حدود ۱۵/۹۸۷ نانومتر بوده و مورفولوژی منظمی از نانو بسیار را نشان می دهد. در نتیجه با کاهش غلظت مواد اولیه و افزایش توان خروجی پروب اولتراسونیک اندازه نانو ذرات کوچکتر می شود. همچنین با بررسی طیفها و تصاویر SEM مواد سنتز شده با استفاده از حمام آلتراسونیک در توان ۵۰ وات مشاهده شد که مواد حاصل بصورت بالک هستند. بنابراین، می توان نتیجه

- [13] Oscar. Fabelo, Laura. Canadillas Delgado, Jorge. Pasan, Fernando S. Delgado, Francesc. Lioret, Joan. Cano, Miguel. Julve and Catalina Ruize Perez, "Study of the Influence of the bridge on the magnetic coupling in Cobalt(II) Complexes", *Inorg.Chem*,48,11342-11351,2009.
- [14] Sepideh. Bagheri, Farzane. Pazoki and Akbar. Heydari\*, "Ultrasonic synthesis and Characterization of 2D and 3D Metal–Organic Frameworks and Their Application in the Oxidative Amidation Reaction", *ACS Omega*, 5,34, 21412-21419, 2020.
- [15] Fernanda. Reis Veregue, Cleiser. Thago Pereira da Silva, Murilo. Pereira Moises, Joziane. Gimenes Meneguim, Marcos. Rogerio Guiherme, Pedro. Augusto Arroyo, Silvia. Luciana Favaro, Eduardo. Radovanovic, Emerson. Marcelo Giroto and Andrelson. Wellington Rinaldi, "Ultrasmall Cobalt nanoparticles as a catalyst for PET glycolysis: A green protocol for pure hydroxyethyl terephthalate precipitation without water", *ACS*, 69, 12017-12024,2018.
- [16] D.N.Srivastava, N.Perkas, A.Zaban and A. Gedanken, "Sono chemistry as a tool for preparation of porous metal oxides", *Pure Appl.chem*,74, 1509-1517,2002.
- [17] Shiva. Hojaghani, Moayed. Hosseyni Sadr and Ali. Morsali, "Sonochemical Synthesis of a Cobalt (II) coordination polymer Nano-structure with azo ligand", *Journal of Nano structures*, 3, 109-114,2013.
- [18] Lin. Lu Qian, V.A. Blatov, Zh. Xiang Wang, Jianganga. Ding, Liming. Zhu, K. Li, Baolong Li and Bing. Wu, "Sonochemical synthesis and characterization of four nanostructural nickel coordination polymers and photocatalytic degradation of methylene blue", *Ultrasonics-sonochemistry.*, 56, 213–228, 2019.
- [19] Hai. Ning Chang, Suo. Xia Hou, Zeng. Chuan Hao and Guang. Hua Cui, "Ultrasound irradiation effect on morphological properties of a 3D nano zinc(II) supramolecular coordination polymer", *Ultrasonics Sonochemistry*,41, (67–74), 2018.
- ray Powder Diffraction Studies", *Inorg Organomet Polymers*, 22, 1341-1349, 2012.
- [6] Mohammed S. M. Abdelbaky, Zakariae. Amghouz, Santiago Garcia. Granda and Jose R. Garcia, "Metal Organic Framework Assembled from Y(III), Li(I), and Terephthalate: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Thermal Decomposition and Topological Studies", *Journal of Royal Society*,43, 5739-5746, 2014.
- [7] Zhang Li. Juan, Zhao Xiao. Li, Cheng. Peng, Xiu Ji. Qing, Tang.Xu, Cui Xiao. Bing, Xu. Wei and Wang Tie. Gang, "A Unique Two-Dimensional Terephthalate-Bridged Structure with Alternate Tetra-and penta-coordinate Cobalt(II) Sites", *Bull.Chem.Soc.Jpn*,76, 1179-1184,2003.
- [8] Dejan. Poleti, Jelena. Rogan, Marko.V Rodic and Lidija. Radovanovic, "Mixed-ligand Mn (II) and Cu (II) Complexes with alternating 2,2'-bipyrimidine and terephthalate bridges", *Acta Crystallography*,71,110-11,2015.
- [9] Chang. Seop hong and Young. Sin You, "Synthesis, Crystal Structures and magnetic properties of Cu(II) Componds bridged by the terephthalate Ligand and hydrogen bond", *Polyhedron*,23, 3043-3050,2004.
- [10] Juan.Cano, Giovanni. De Munno, Jose. Luis Sanz, Rafael. Ruiz, Juan. Faus, Francesc. Lioret, Miguel. Julve and Andrea. Caneschi, "Ability of terephthalate (ta) to mediate exchange coupling ta-bridged Copper (II) , nickel (II) , Cobalt (II) and manganese (II) dinuclear complexes", *J.Chem.Soc.,DaltonTrans* ,pages 1915-1923,1997.
- [11] Ghoshal. Debajyoti, Bialas. Hanna, Escuer. Albert, Font. Bardia, Merce. Maji, Tapas. Kumar, Ribas. Joan, Solans. Xavier, Vicente. Ramon and Zangrando. Ennio, "Syntheses, Structure and Magnetic Properties of the First  $M_{1,5}$ Dicyanamido-Bridged Dinuclear Componds  $[Ni(\mu_{1,5}\text{-dca})(\text{dca})(\text{dpt})]_2$  and  $[Ni(\mu_{1,5}\text{dca})(\text{dca})(\text{medpt})]_2$ ", *J.Inorganic.Chemistry*, 21, 3929-3933, 2003.
- [12] Catalin. Blegescu, Dumitru. Ganju, Sergiu. Shova and Doina. Humelnicu, " Immobilised Co(II) Homodinuclear coordinative Compound with Terephthalate and  $\alpha$ -phenanthroline as Ligands", *Croat.Chem.Acta*,90(1),59-66, 2017.

- crystals”, *Journal of Molecular Structure*, 1028,215-221,2012.
- [29] Sara. Karimi Behzad, ezzatollah. Najafi, Mostafa M. Amini and Azadeh. Tadjoradi, “Synthesis Characterization, and optical properties of lead (II) coordination polymers and nanosize lead oxide core of polymer”, *Monatch Chem*,146,35 -45,2014.
- [30] M.A. Spackman, P.R. Spackman, S.P. Thomas,” 13 Beyond Hirshfeld surface analysis: Interaction energies, energy frameworks and lattice energies with CrystalExplorer Complementary Bonding Analysis”, p. 329-352, 2021.
- [31] F. Rhoufal, A. Laachir, S. Guesmi, L. Jouffret, N. Sergent, S. Obbade, M. Akkurt, F. Bentiss,” Cobalt(II) coordination complex with 2,5-bis(pyridine-2-yl)-1,3,4-thiadiazole and thiocyanate as co-ligand: Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectroscopic and magnetic properties” *ChemistrySelect*, 4, 7773-7783, 2019.
- [32] N. Elleuch, D. Fredj, N. Chniba-Boudjada, M. Boujelbene,” On the Possibility of Tuning Molecular Edges To Direct Supramolecular Self-Assembly in Coumarin Derivatives through Cooperative Weak Forces: Crystallographic and Hirshfeld Surface Analyses” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 30, 889-898, 2020.
- [20] Donald G.Barceloux, “Cobalt”, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*,37, 201-216, 1999.
- [21] Gal. J, Hursthouse. A, Tatner. P, Stewart. F and Welton. R,“Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain : Data review and research gaps to support risk assessment”, *Environment International*,34,821-838, 2008.
- [22] Asadi. M, kianfar. A, Torabi. S and Mohammadi.Kh,“Synthesis, characterization, and thermodynamic studies of cobalt complexes with amines”, *J.Chem.Therm*,40,523-528,2008.
- [23] Jovanovic. M, Lukic. B, Miskovic. Z, Bobic. I, Cvijojic. T and Dimcic. B, “processing and some application, of Nickel, Cobalt, Titanium-based alloye”, *J. metal*,22,91-106,1950.
- [24] Johnson. Ch, Lang. B, Nguyen. J, Day. V, Borovik. S.S, Subramaniam. B and Guzman. J, “Correlation between active center structure and enhanced dioxygen binding in Co (salen) nanoparticles : characterization by in situ Infrared, Raman, and X-ray obsorption spectroscopies”, *J.Phys.Chem*,112,12272-12281,2008.
- [25] Sally. Brooker, Duncan J. De Geest, Robert J. Kelly and Paul G. Plieger,“Cobalt(II) complexes of pyridazine or triazole Containing ligands: spin-state control”,*Coor.Chem.Rev*,245,17-29,2003.
- [26] Mohamedally. Kurmoo, Hitoshi. Kumagai, Mark A. Green, Brendon.W, lowett. Stephen, J. Blundell, Arzhang. Ardavan and John. Singleton, “Two Modifications of Layered Cobaltous Terephthalate: Crystal Structures and Magnetic properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 159, 343-351,2001.
- [27] Vahid. Safarifard and Ali. Morsali, “Sono chemical synthesis of nano-sized copper (II) supramolecule as a precursor for the synthesis of Copper (II) oxide nanoparticles”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19,823-829,2012.
- [28] Akram. Hosseinian, Sahand. Jabbari, Hamid Reza. Rahimipour, Ali Reza. Mahjoub, “Synthesis and Characterization of nano-scale of a new azido Co(II) complexas single and nano-scale

# Effect of ultrasonic output power and initial reagents concentration on size Co(II) coordination polymer nanostructures with terephthalate bridge and Hirshfeld surface analysis

Sh.Shakibirad, Gh.H.Shahverdizadeh\*

Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

**Abstract:** Nano-sized of a new polymeric coordination  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}]_n$  (1), (BDC is benzene 1,4-dicarboxylate or terephthalate) (1:1), was synthesized by sonochemical method. The compound (1) was accomplished in three different concentrations of initial reagents (0.5, 0.25, 0.125M) and three different output power of ultrasonic generator (30, 60, 90W and ultrasonic bath with an output power of 50W). Nano-sized of compound (1) was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analyses. The thermal stability of nano particles is studied by thermal gravimetric (TGA) and differential thermal analyses (DTA). The influence of various concentrations of initial reagents and power of ultrasound irradiation, on the morphology and size of nano-structured of compound (1), was studied. The compound (1) is then heated to  $550^\circ\text{C}$  to obtain  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nano particles. The nanoparticles of cobalt oxide are characterized by XRD, FT-IR spectroscopy and SEM images. Hirshfeld surface analysis revealed that the interactions  $\text{O}\cdots\text{O}$  (25.7%),  $\text{O}\cdots\text{H}$  (15.8%),  $\text{C}\cdots\text{O}$  interactions (12.0%) and  $\text{Co}\cdots\text{O}$  (9.0%) play the major role in the stability of the crystal structure.

**Keywords:** Coordination polymers, Cobalt(II), Sonochemical, Nano structure, Hirshfeld surface analysis.