

تأثیر حلال و غلظت مواد اولیه در سنتز سونوشیمیایی نانو ساختار بسیار کوئوردیناسیونی مس (II) و تجزیه سطح هیرشفیلد

محمدحسن سعادتیان، غلامحسین شاهوردی زاده*، میرزا آقا بابازاده، لادن اجاللی و موسی اسحقی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران

چکیده: نانوسپار کوئوردیناسیونی از مس (II) به فرمول $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$ (1) بوسیله روش سونوشیمیایی سنتز شده است. برای مطالعه تأثیر حلال و غلظت مواد اولیه بر روی اندازه نانوسپار کوئوردیناسیونی آزمایش خاصی طراحی شد و شش نمونه از ترکیب به وسیله روش سونوشیمیایی تهیه شدند. حلال قطبی تر منجر به کوچکتر شدن و یکنواخت تر شدن ریخت شناسی نانوذرات می شود. از نانوسپارهای کوئوردیناسیونی سنتزی به عنوان پیش ماده برای تهیه نانوذرات مس (II) اکسید به روش کلیسنة کردن استفاده شد. ساختار و ریخت شناسی نانوذرات بسیار کوئوردیناسیونی با استفاده از تصاویر SEM، XRD و طیف سنجی FT-IR مورد مطالعه قرار گرفتند. پایداری حرارتی نانوذرات بوسیله (TGA) و (DTA) مورد بررسی قرار گرفتند. رفتار نوری بسیار کوئوردیناسیونی به صورت نانوذره و توده، با استفاده از طیف جذبی UV-Vis و فوتولومینسانس بررسی شد. نتایج نشان داد توافق خوبی بین طول موج و اندازه نانوذرات وجود دارد. تجزیه سطح هیرشفیلد و نقشه های دو بعدی اثر انگشت برای تجزیه برهم کنش های بین مولکولی مورد استفاده قرار گرفت و نشان داد که برهم کنشهای H...H با ۱۴/۶ درصد، C...C با ۶/۵ درصد و N...O با ۳/۹ درصد و N...H با ۳/۸ درصد بیشترین سهم را در ساختار بلوری به خود اختصاص داده اند.

واژگان کلیدی: بسیار کوئوردیناسیون، سونوشیمیایی، نانوساختار، تجزیه سطح هیرشفیلد

۱- مقدمه

رسوب یا بلورگیری از مخلوطی از محلول سنتز می شوند [۹-۱۵]. در دهه های اخیر سنتز سونوشیمیایی به عنوان یکی از روش های مفید در تهیه نانو مواد بکار گرفته شده است. این فن به علت پدیده فیزیکی کاویتاسیون و متلاشی شدن حباب که منجر به نقطه داغ با فشار و درجه حرارت بسیار بالا در محیط واکنش می شود مورد توجه شیمی دانان قرار گرفته است [۲۰-۱۶].

در دهه های گذشته، محققان بسیارهای کوئوردیناسیونی زیادی را از کاتیون فلزی Cu(II) سنتز کردند [۳-۸]. برای سنتز این نوع ترکیبات از روش های معمول مختلفی مانند تکنیک تبلور، سنتز آب گرمایی، روش تابش اولتراسونیک و غیره استفاده شده است [۲۲-۱۳]. به خاطر کاربردهای گسترده این کمپلکس ها از جمله خواص نوری، کاتالیستی، الکتریکی، پایداری حرارتی و غیره

بسیارهای کوئوردیناسیونی از واحدهای تکرار شونده بی شماری متشکل از یون فلزی- لیگاند آلی تشکیل یافته اند که به وسیله پیوندهای کووالانسی- کوئوردیناسیونی یا اتصالات شیمیایی ضعیف با یکدیگر متصل هستند. این ترکیبات هیبریدی آلی- فلزی استفاده وسیع و کاربرد گسترده ای در زمینه های مختلف مانند فعالیت نوری غیرخطی، شناسائی مولکولی، ذخیره گاز، کاتالیست و غیره دارند. در شیمی کوئوردیناسیونی، لیگاندهای آلی نه تنها در ساختن سیستم های فلزی- آلی استفاده می شوند بلکه در ساختن معماری های ابرمولکولی انعطاف پذیر هم مورد استفاده قرار می گیرند [۱-۸]. بسیارهای کوئوردیناسیونی با روش های مختلفی از جمله هیدروترمال، ذوب در محیط فراسرد، سل- ژل و

کمپانی هیتاچی مدل S4160 تعیین شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی از طیف‌سنجی FT-IR مدل B400S استفاده شد. ساختار

نمونه‌های تهیه شده به وسیله دیفراکتومتر مدل Philips Xpert و با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$) و در فاصله بین ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد.

۲-۲- سنتز بسیار کوئوردیناسیون $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$

به ۰/۲۵ میلی‌مول (گرم ۰/۰۹۳) از محلول اتانولی لیگاند H_2L مقدار ۰/۷۵ میلی‌مول (گرم ۰/۱۸۱) مس (II) نیترات افزوده شده و برای مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده می‌شود. محلول سبز رنگ بدست آمده صاف شده و بلورهای سبز رنگ پس از ۳ روز صاف و با اتانول شستشو داده شدند. بعضی از نوارهای انتخابی طیف FT-IR برحسب cm^{-1} عبارتند از:

۱۵۵۲، ۱۲۷۳، ۱۶۱۸، ۱۹۵۰، ۱۳۷۲، ۱۴۶۹/۱۵۳۰، ۳۱۰۰-۳۳۰۰
۳۵۰۰-۳۳۰۰

نتایج تجزیه عنصری محاسبه شده برای کمپلکس ۱ برای کربن ۲۵/۲۸، هیدروژن ۲/۴۰ و نیتروژن ۱۷/۴۷ درصد است که مطابقت قابل قبولی با مقادیر تجربی برای کربن ۲۵/۴۶، هیدروژن ۲/۴۵ و نیتروژن ۱۷/۴۳ درصد دارد.

۲-۳- سنتز نانو ذرات بسیار کوئوردیناسیونی $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ به روش سونوشیمی در غلظت‌ها و حلال‌های متفاوت

نانوبسپار کوئوردیناسیونی ۱ از افزایش قطره قطره ۵ میلی‌لیتر از محلول متانولی ۰/۰۳ مولار لیگاند H_2L به ۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۹ مولار نمک مس نیترات در پروب التراسونیک با فرکانس ۲۴ KHz و توان ۹۰ وات سنتز شد. رسوب حاصله صاف و با حلال متانول شستشو و خشک شد. به منظور مطالعه تأثیر تغییر حلال و غلظت روی اندازه و ریخت‌شناسی نانوذرات ترکیب ۱ آزمایشاتی در سری نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ انجام شد. آزمایش‌های (۱-۱)، (۱-۲)، (۱-۳) و (۲-۱) در حلال اتانول و آزمایش‌های (۲-۱)، (۲-۲) و (۲-۳) در حلال متانول بترتیب در غلظت‌های ۰/۰۱،

در سال‌های اخیر محققان زیادی نانوکمپلکس‌های گوناگونی از کاتیون‌های مس (II) را با انواع لیگاندها سنتز کردند [۱۲-۳]. نانو ذرات CuO در تهیه نیم‌رسانا نوع p، حسگرهای گاز، نانوسیال‌ها، آشکارسازهای نوری، مواد پراثرژی، ابرخازن‌ها، فوتوکاتالیست، مواد ضد باکتری و غیره کاربرد دارند. طی چند سال گذشته، روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات CuO از جمله اکسایش حرارتی مس در هوا، سل-ژل، تابش مایکروویو، آب‌گرمایی و سونوشیمیایی استفاده شده است [۳، ۸، ۱۹، ۲۱].

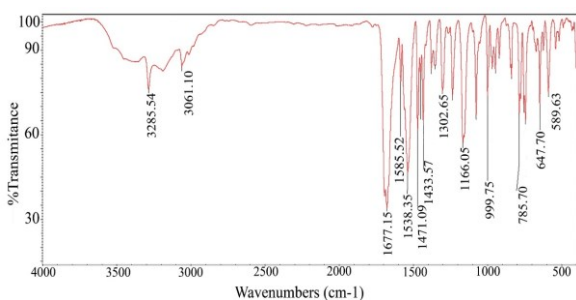
در پژوهش ارائه شده، نانوکمپلکس‌های جدید از واکنش بین نمک مس (II) با لیگاند دهنده N و O با استفاده از روش سونوشیمی در حلال‌ها و غلظت‌های مختلف تهیه شده، خواص نوری و حرارتی آنها مورد بررسی قرار گرفته و به عنوان پیش ماده در تهیه نانوذرات مس اکسید مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سپس با استفاده از برنامه CrystalExplorer تجزیه سطح هیرشفلد و نقشه‌های دو بعدی اثر انگشت در حالت بلوری ترکیب ۱ برای تجزیه برهم‌کنش‌های بین مولکولی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

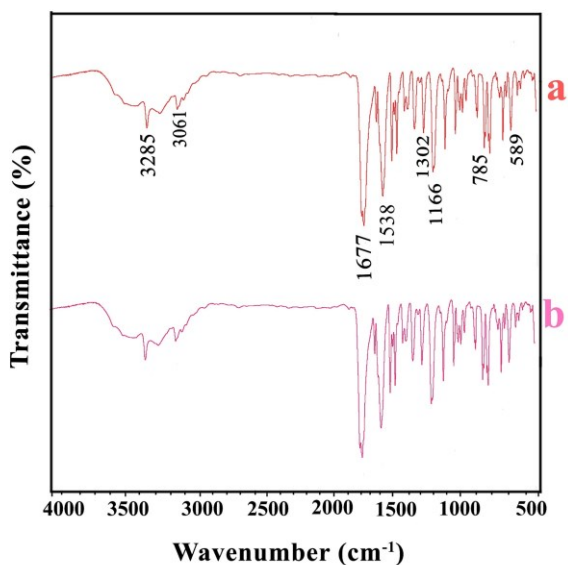
۲-۱- مواد و تجهیزات

در تهیه نانوبسپار کوئوردیناسیون (۱)، $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ از نیترات مس ۳ آبه $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، لیگاند H_2L با نام شیمیایی $N^2, N^6 -$ بیس [E] - پیریدین - ۲- ایل متیلن] پیریدین - ۲ و ۶- دی کربوهیدرازید که این لیگاند از واکنش تراکمی ۲، ۶- دی کربوهیدرازید با ۲- پیریدین کربالدئید سنتز شده و در تهیه کمپلکس بلوری حلال‌های اتانول و آب مقطر استفاده شد [۲۱]. مواد مورد استفاده ساخت کمپانی مرک هستند. دستگاه Sonicator 3000 محصول شرکت USA به‌عنوان مولد امواج التراسونیک در فرکانس $20 = \text{KHz}$ و حداکثر توان خروجی ۶۰۰ وات کار می‌کند. ریخت‌شناسی و شکل ظاهری و همینطور اندازه تقریبی ذره‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

شده در 1675 cm^{-1} به ارتعاش کششی $\text{C} = \text{O}$ نسبت داده می‌شود. اما در طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ در حالت بالک و نانو (شکل 3a,b)، نوار ارتعاشی مربوط به $\text{C} = \text{O}$ با نوارهای جدیدی در 1618 cm^{-1} و 1273 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی و خمشی $\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C}$ جایگزین می‌شوند. در کمپلکس و نانو کمپلکس‌ها نوار تیز در ناحیه 1372 cm^{-1} مربوط به کوئوردیناسیون یونهای نیترات است. نوارهای پهن در ناحیه $3300 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ و $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ کششی متقارن و نامتقارن گروه $\text{O} - \text{H}$ و $\text{N} - \text{H}$ نسبت داده می‌شود [24]. لازم به ذکر است به دلیل مشابهت طیفهای FT-IR نانو ذرات سنتز شده در غلظتها و حلالهای متفاوت در شکل 3، فقط یکی از طیفها نشان داده شده است.



شکل (2): طیف FT-IR ترکیب $[\text{H}_2\text{L}]$ در قرص KBr



شکل (3): طیف FT-IR ترکیب سنتز شده به صورت (a) بالک (b) نانوترکیب

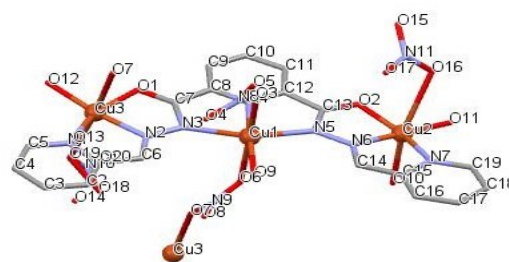
0.03 و 0.05 مولار از لیگاند H_2L و نمک مس نیترات انجام شد. بعضی از نوارهای انتخابی FT-IR (cm^{-1}) عبارتند از: 589 ، 785 ، 1166 ، 1302 ، 1538 ، 1677 ، 3061 ، 3285

2-4- سنتز نانو ذرات مس (II) اکسید با استفاده از روش کلسینه کردن مستقیم

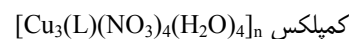
کمپلکس $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ در کوره با دمای 500 درجه سانتی گراد در اتمسفر هوا به مدت 1 ساعت کلسینه شده و نانو ذرات مس (II) اکسید بدست می‌آید. طیفهای FT-IR و XRD و تصاویر FE-SEM بدست آمده مورد مطالعه قرار گرفته شده است.

3- نتایج و بحث

در اثر واکنش H_2L با نمک مس (II) نیترات سه آبه $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ در نسبت مولی (2:1) در حلال اتانول بلورهای سبز رنگ $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ سنتز شد و با روشهای UV-Vis، FT-IR و تجزیه عنصری شناسائی شده‌اند. محیط کوئوردیناسیونی اتمهای مس (II) در بسیار کوئوردیناسیون کمپلکس $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ در (شکل 1) نشان داده می‌شود [23].



شکل (1) محیط کوئوردیناسیونی اتمهای مس (II) در بسیار کوئوردیناسیونی

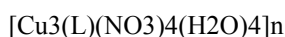


طیف FT-IR لیگاند H_2L (شکل 2)، نوار ارتعاش کششی مشخصه $\text{C} = \text{N}$ را در 1538 cm^{-1} نشان می‌دهد. جایجائی مناسب فرکانس کششی $\text{C} = \text{N}$ ، 1552 cm^{-1} در کمپلکس $[\text{Cu}_3(\text{L})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ دلیلی بر کوئوردیناسیون اتم نیتروژن واحد آزومتین با یون فلزی است. نوار ارتعاشی مشاهده

کوچک حاصل می‌شود. انتخاب بهترین حلال برای التراسونیک بستگی به ویژگی‌های فیزیکی (به عنوان مثال کشش سطحی، ویسکوزیته و فشار بخار) دارد چون این ویژگی‌ها روی شدت حفره‌زائی در فاز مایع تأثیر دارد. شدت حفره‌زائی برای حلال‌هایی با فشار بخار پایین، گرانبوی بالا و کشش سطحی زیاد افزایش می‌یابد همچنین نیروهای بین مولکولی در مایع در تشکیل حباب نقش بسزائی دارند. پس، حلال‌هایی با دانسیته زیاد، کشش سطحی و ویسکوزیته بالا عموماً آستانه بالائی برای حفره‌زائی دارند [۱۱].

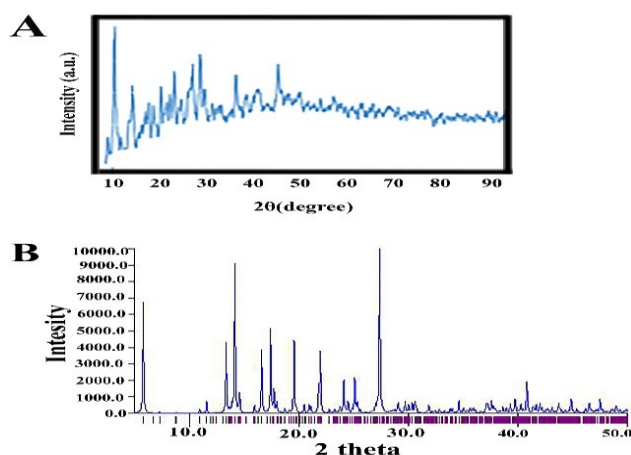
قطبیت حلال دو جزئی (آب، متانول) و (آب، اتانول) به ترتیب مقادیر ۸/۴ و ۷،۷ محاسبه میشود. قطبیت محلول دو جزئی (آب، متانول) در مقایسه با محلول دو جزئی (آب، اتانول) بیشتر است. مشاهده می‌شود که با افزایش قطبیت محلول دو جزئی آب/متانول اندازه نانوذرات به علت کم شدن چرخش‌های درون مولکولی کاهش می‌یابد [۱۷].

جدول (۱): اثر غلظت و حلال روی اندازه نانو ذرات بسیار کوئوردیناسیونی



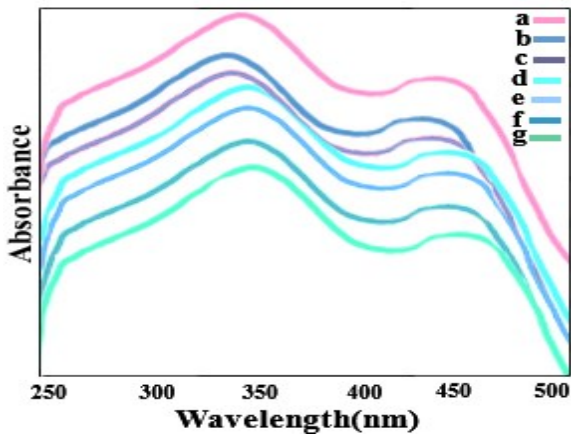
| Sample | [H ₂ L] | Solvent | Particles size (nm) | |
|----------|--------------------|--------------|---------------------|------|
| Series 1 | 1-1 | 5 ml/ 0.01 m | Ethanol | 14.4 |
| | 1-2 | 5 ml/ 0.01 m | Methanol | 10.5 |
| Series 2 | 2-1 | 5 ml/ 0.03 m | Ethanol | 17.3 |
| | 2-2 | 5 ml/ 0.03 m | Methanol | 12.1 |
| Series 3 | 3-1 | 5 ml/ 0.05 m | Ethanol | 20.8 |
| | 3-2 | 5 ml/ 0.05 m | Methanol | 14.6 |

در شکل (A, B)، الگوی XRD شبیه‌سازی شده از داده‌های پراش پرتو X تک بلور ترکیب ۱ و نانو بسپارهای کوئوردیناسیون تهیه شده به وسیله روش سونوشیمیایی نشان داده شده است. تطابق قابل قبولی با اختلاف جزئی در 2θ بین الگوهای پراش XRD شبیه‌سازی شده و تجربی وجود دارد. این مسئله نشان می‌دهد که نانوبسپارهای کوئوردیناسیون سنتز شده با فاز تک بلور یکسان هستند. با استفاده از فرمول شرر $D = 0.891\lambda / \beta \cos\theta$ که D اندازه متوسط، λ طول موج پرتو X (0.1540 nm)، θ و β که به ترتیب زاویه پراش و عرض پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع است اندازه نانو ذرات مورد محاسبه قرار گرفتند و در جدول ۱ آورده شده‌اند. با توجه به جدول ۱ در غلظت 0.01 مولار و حلال متانول اندازه متوسط نانوذرات برابر 10.5 نانومتر بوده که بهترین شرایط برای نانوذرات این بسپار کوئوردیناسیونی است. اندازه متوسط نانوذرات که در توافق با اندازه مشاهده شده به وسیله میکروسکوپ روبشی الکترونی در (شکل ۵) است.



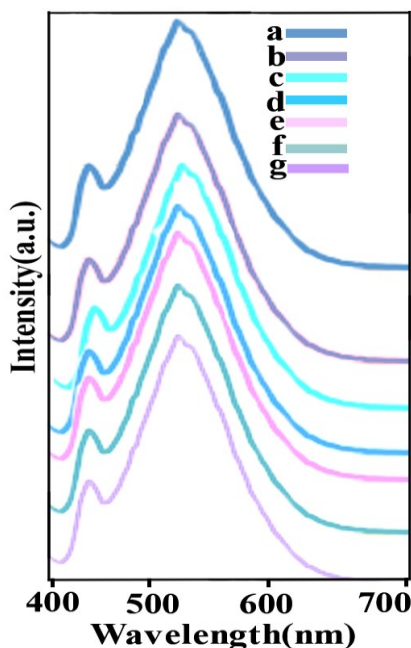
شکل (۴): الگوهای XRD (A) نانوذرات سنتز شده و (B) شبیه‌سازی شده از تک بلور ترکیب ۱

به منظور مطالعه تأثیر تغییر حلال روی اندازه و مورفولوژی نانوذرات ترکیب ۱ آزمایش‌هایی در سری نمونه ۱، ۲ و ۳ (۱-۲، ۱-۱، ۲-۱، ۲-۲، ۳-۱، ۳-۲) و (۲-۱، ۳-۱، ۳-۲) با حلال‌های متفاوت لیگاند H₂L انجام شد. مشاهدات نشان می‌دهد که نمونه‌های ۱-۱، ۲-۱، ۳-۱ و ۲-۱، ۳-۱، ۳-۲) در مقایسه با نمونه‌های (۱-۲، ۲-۲، ۳-۲) دارند. نتایج بیان می‌کند که با تغییر حلال از اتانول به متانول به هم پیوستگی ذرات کاهش یافته و در نتیجه ذراتی با اندازه



شکل (۶) طیف جذبی الکترونی نانوذرات ترکیب ۱ (a) ۱-۱ (b) ۱-۲ (c) ۲-۱ (d) ۲-۲ (e) ۳-۱ (f) ۳-۲ (g) بالک

شکل ۷، طیف فتولومینسانس کمپلکس سنتزی و نانو ساختارها را نشان می‌دهد ماکزیمم پیک انتشار مشخص می‌کند که ارتباط خوبی بین اندازه ذرات و طول موج انتشار وجود دارد ترکیب سنتز شده بصورت نانو شیفت آبی حدود ۸ نانومتر را در مقایسه با کمپلکس بلوری نشان می‌دهد.

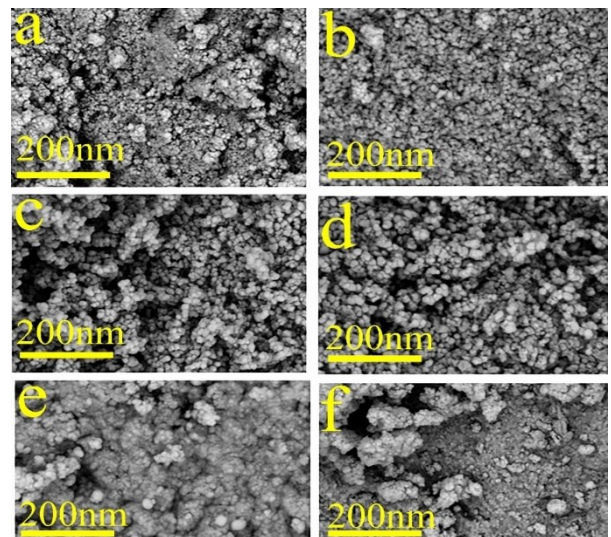


شکل (۷) طیف فتولومینسانس نانوذرات ترکیب ۱ (a) ۱-۱ (b) ۱-۲ (c) ۲-۱ (d) ۲-۲ (e) ۳-۱ (f) ۳-۲ (g) بالک

شکل ۸، نمودار آنالیز حرارتی Tg و DTA نانو ذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. نانوذرات ترکیب ۱ تا دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد

همچنین، اندازه نانوذرات به غلظت مواد اولیه نیز بستگی دارد. بنابراین، کاهش غلظت واکنش دهنده‌ها باعث کاهش در به هم پیوستگی شده و ذراتی در اندازه‌های کوچکتر تشکیل می‌شوند. پس نمونه (۱-۱) در مقایسه با نمونه‌های (۲-۱) و (۳-۱) و نمونه (۲-۲) از نمونه‌های (۲-۲) و (۳-۲) کوچکتر هستند.

شکل ۵، اندازه و ریخت‌شناسی نانوساختارها را به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که کوچکترین اندازه ذرات مربوط به غلظت ۰/۰۱ مولار لیگاند و حلال متانول است.

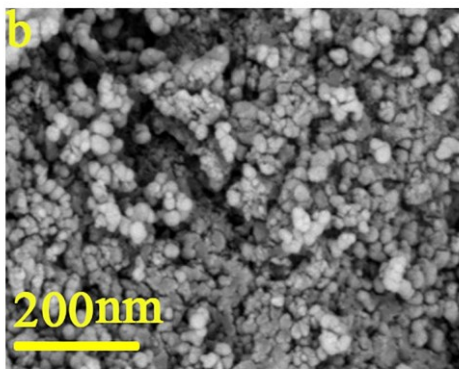
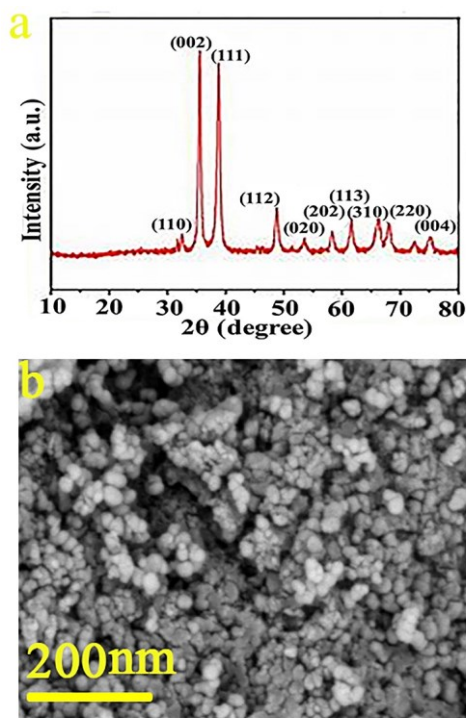


شکل (۵): تصاویر SEM نانوذرات ترکیب ۱ (a) ۱-۱ (b) ۱-۲ (c) ۲-۱ (d) ۲-۲ (e) ۳-۱ (f) ۳-۲

شکل ۶، طیفهای جذبی الکترونی نانو ذرات به دست آمده از دستگاه تراسونیک را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی مشاهده شده در گستره ۴۳۵ و ۴۵۲ نانومتر مربوط به انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ حلقه بنزن لیگاند H_2L اختصاص داشته که در همه مواد سنتز شده مشاهده می‌شود. با توجه به یکسان بودن طیفهای جذبی الکترونی نانوذرات سنتز شده با جامد بلوری میتوان نتیجه گرفت که ساختار آنها یکسان است.

ذرات CuO سنتزی در ساختار مونوکلینیک هستند. همچنین، با استفاده از معادله شرر اندازه متوسط نانوذرات CuO برابر ۲۳ نانومتر است [۲۷].

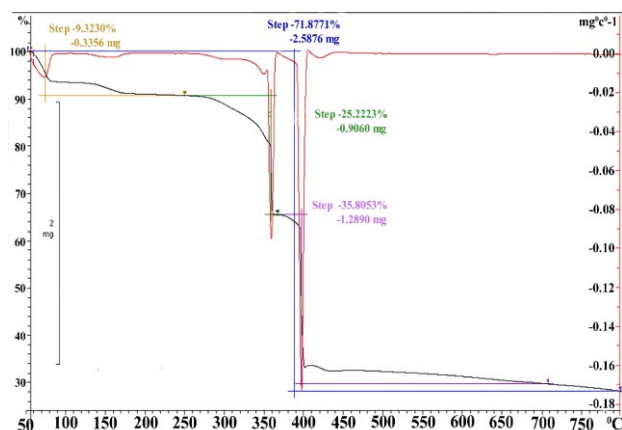
شکل ۹b، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات CuO بدست آمده از کلسیناسیون نانوکمپلکس $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. تصویر SEM نشان دهنده نانوذرات CuO به شکل کره‌ای و متوسط اندازه‌های در حدود ۳۰ نانومتر است که توافق خوبی با نتایج الگوی XRD دارد. [۲۸]



شکل ۹: (a) الگوی XRD (b) تصویر SEM نانوذرات اکسید مس تهیه شده به روش کلسیناسیون ترکیب ۱

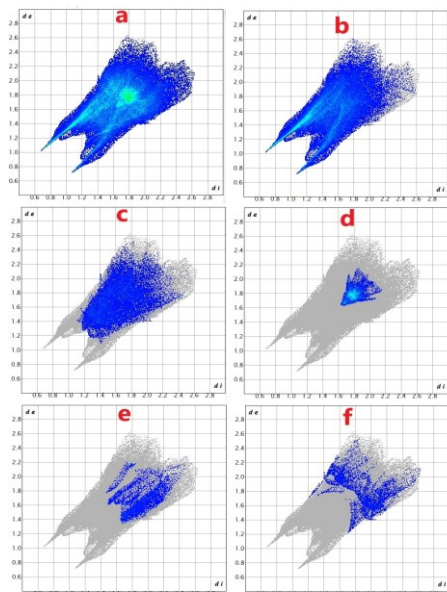
بررسی هیرشفلد از ترکیب ۱ با استفاده از برنامه CrystalExplorer انجام شد. سطح d_{norm} سه بعدی ابزار مفیدی برای تجزیه و تحلیل و تجسم برهمکنش‌های بین مولکولی است و از تابع فاصله‌های نرمال شده d_e و d_i استفاده می‌کند، که در آن d_e و d_i به ترتیب فواصل یک نقطه معین

پایدار بوده و تجزیه حرارتی بین ۷۰ درجه سانتی‌گراد تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد با کاهش جرم ۷۱/۸۷٪ (محاسبه شده ۷۲/۸۱٪) انجام می‌شود. مراحل تفکیک شامل سه مرحله هست که اولین و دومین مرحله (۳۶/۲٪ محاسبه شده، ۳۱/۵٪ تجربی) در محدوده ۷۰ درجه سانتی‌گراد تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تا ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد به حذف مولکول آب کئوردینه شده و گروه نیترات نسبت داده می‌شود. سومین مرحله تجزیه (تجربی ۴۱/۵۴٪، محاسبه شده ۴۲/۳٪) در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف ترکیب L است. آنالیز DTA به منظور بدست آوردن اطلاعات دقیق درباره مراحل تجزیه حرارتی ترکیب ۱ انجام شد. اثر اندوترمیک در دماهای ۷۰، ۳۴۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در منحنی DTA مشخص است و این نتایج در توافق خوبی با آنالیز TGA هستند. سرانجام، از تجزیه کامل حرارتی نانوذرات ترکیب ۱ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به تهیه نانوذرات خالص مس اکسید CuO شد. براساس الگوی XRD و محاسبات کاهش جرم نانوذرات CuO مشخص شده‌اند.



شکل ۸: (۸) دیاگرام‌های TGA و DTA نانوذرات ترکیب ۱

شکل ۹a، الگوی XRD نانوذرات CuO بدست آمده از کلسیناسیون نانوکمپلکس $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$ را در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص XRD مشاهده شده در 2θ های (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۱۱۳)، (۲۰۲)، (۰۲۰)، (۱۱۲)، (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۰) هماهنگی خوبی با (JCPDS card به شماره 48-1548) دارند. با توجه به نتایج XRD

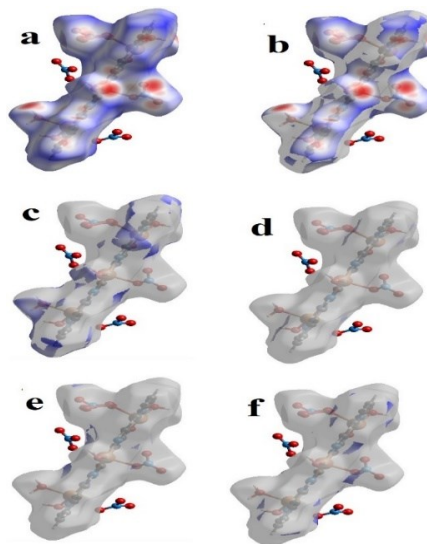


شکل ۱۱: نقشه اثر انگشت دو بعدی سطح هیرشفلد بلور $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$:
 (a) شکل کلی، (b) پیوند H-O، (c) پیوند H-H، (d) پیوند C-C، (e) پیوند N-O، (f) پیوند N-H

۴- نتیجه‌گیری

از واکنش بین نمک مس (II) نیترات با لیگاند H_2L در حلال اتانول کمپلکس $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$ بصورت بالک سنتز می‌شود. در حالیکه نانوذرات کمپلکس بالا بوسیله تکنیک سونوشیمیایی سنتز شدند. نقش حلال و غلظت واکنش دهنده‌ها روی اندازه و مورفولوژی نانوذرات بسیار کتوردیناسیونی مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه نشان داد که کاهش غلظت مواد واکنش دهنده و افزایش قطبیت حلال منجر به کاهش اندازه نانوذرات ترکیب ۱ می‌شود. بهترین غلظت و حلال برای کاهش اندازه نانوذرات بسیار کتوردیناسیونی کمپلکس $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$ غلظت ۰/۰۱ مولار لیگاند در حلال متانول است. این نتایج می‌تواند باعث گسترش دیدگاه در استفاده از روش التراسونیک و نیز غلظت مواد واکنش دهنده و نقش حلال در سنتز ترکیبات بسیار کتوردیناسیون شود. بنابراین، انتخاب درست پارامترهای واکنش، منجر به تهیه نانوذراتی با اندازه و ریخت‌شناسی پیش‌بینی شده خواهد شد. نانوذرات CuO به وسیله روش کلسیناسیون نانوکمپلکس ترکیب ۱ تهیه شد. با

روی سطح تا نزدیک ترین اتم بیرون و داخل هستند. طبق قرارداد، به ترتیب رنگ آبی، سفید و قرمز مورد استفاده برای سطوح هیرشفلد $dnorm$ نشان دهنده تماس های بین اتمی طولانی تر، برابر یا کوتاه تر از فواصل واندروالس است [۳۰-۳۲]. لکه‌های قرمز روشن در نزدیکی اتم های اکسیژن و هیدروژن بیانگر دهنده ها و پذیرنده های یک برهمکنش بالقوه $O-H \dots O$ است. شکل ۱۰، تماس‌های غالب مربوط به تماس نزدیک بین مولکولی مربوط به پیوندهای $H \dots O$ ، $H \dots H$ ، $C \dots C$ ، $N \dots O$ و $N \dots H$ را نشان می‌دهد. همانطور که از نمودارهای اثر انگشت دوبعدی (شکل ۱۱) مشاهده می‌شود. برهم کنش غالب در ترکیب ۱ از تماس‌های $O \dots H/H \dots O$ نشأت می‌گیرد که ۳۱/۷٪ به کل سطح هیرشفلد را به خود اختصاص داده است. برهم‌کنشهای $H \dots H$ با ۱۴/۶ درصد، $C \dots C$ با ۶/۵ درصد و $N \dots O$ با ۳/۹ درصد و $N \dots H$ با ۳/۸ درصد به ترتیب سهم‌های بعدی سطح هیرشفلد را به خود اختصاص داده‌اند. در حالی که به احتمال زیاد نقاط تماس قابل شناسایی دیگری وجود دارد که می‌توان آن‌ها را در کریستال برجسته کرد، اما این موارد ممکن است اهمیت محدودی داشته باشند و نیازی به بحث و تصویر دقیق ندارند.



شکل ۱۰: سطح هیرشفلد بلور $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$: (a) شکل کلی، (b) پیوند H-O، (c) پیوند H-H، (d) پیوند C-C، (e) پیوند N-O، (f) پیوند N-H

crystals via solid-state process. *Inorganica Chimica Acta*. 2018; 483:516-526.

[6] Tianle Zh, Kaili W, Changpeng J, Xianggao M. Linear coordination polymers Assembled from Dinuclear Cu (I) units: Interchain $\pi - \pi$ and CH - π Interactions in controlling Alignments of polymeric Chains in solid state. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2014; 24: 865-873.

[7] Mina A, Mohammad H, Keyvan M, Vaclav E, Michal D. Synthesis, characterization and thermal studies of a nanosized 1D l-arginine/copper (II) coordination polymer by sonochemical method: a new precursor for preparation of copper (II) oxide nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020; 30:2907-2915.

[8] Farshid D, Janet S, Faezeh M, Seyed Dariush T, Janczak J. A new stable and reusable nanoscale Cu (II) coordination polymer as an efficient dye adsorbent. *Inorganica Chimica Acta*. 2020; 509:119716.

[9] Moreno-Gomez L, sanchez-Ferez F, Calvet T, Font-Bardia M, Pons J. Zn (II) and Cd (II) monomer, dimer and polymer compounds coordinated by benzoic acid and 4- acetyl pyridine: Synthesis and crystal structures. *Inorganica Chimica Acta*. 2020; 506:119561.

[10] Gholam Hossein SH, Fateme H, Babak M. Synthesis and structural characterization of new lead (II) discrete and infinite cage-like framework: a precursor to produce pure phase nano-sized lead (II) oxide. *Journal of inorganic and organometallic polymer*. 2022; 22:903-909.

استفاده از الگوی XRD و تصاویر SEM اندازه متوسط نانوذرات اکسید مس تهیه شده ۳۰ نانومتر است. با استفاده از تجزیه و تحلیل سطح هیرشفیلد تماس های مهم در ساختار بلوری ترکیب مورد بررسی قرار گرفت و برهم کنش غالب، تماس های O...H/H...O با ۳۱/۷٪ است.

مراجع

[1] Mohammad Hasan S, Gholam Hossein SH, Mirzaagha B, Ladan E, Moosa E. The effect of ultrasonic irradiation power and initial concentration on the particle size of nano copper(II) coordination polymer: Precursors for preparation of CuO nanostructures. *Journal of Polymer Research*. 2022; 29:57.

[2] Mohammad Jaffar S, Payam H, Azita F, Janczak J. Ultrasonic synthesis of two new zinc (II) bipyridine coordination nano-particles polymers: New Precursors for preparation of zinc (II) oxide nano-particles. *Ultrasonics sonochemistry*. 2017; 35: 502-513.

[3] Sahar U, Kamran A, White J. Sonochemical synthesis, structural characterizations and antibacterial activities of biocompatible Copper (II) coordination polymer nanostructures. *Journal of Solid-State Chemistry*. 2019; 276: 61-67.

[4] Wang R, Hong M, Weng J. A one-dimensional coordination polymer containing tetragonal boxes with solvent guests, *Inorganic chemistry communication*. 2000; 3:480-488.

[5] Bagher S, Payam H, Ali Reza R, Janczak J. The effects of modifying reaction conditions in green sonochemical synthesis of a copper (II) coordination polymer as well as in achieving to different morphologies of copper (II) oxide micro

- [17] Jingsheng H, Yun CH, Pengxiang ZH, Yunlong Y, Shiyong ZH, Zhongwei G. Co-solvent polarity controlled self-assembly of tetraphenylethylene-buried amphiphile for size-regulated tumor accumulation. *Regenerative Biomaterials*. 2018; 5:275–282.
- [18] Elham GH, Gholam Hossein SH, Javad MT, Babak M. Ultrasonic- assisted synthesis of nano lead (II) coordination Thermal, optical properties and XRD studies. *Ultrason sonochem*. 2018; 42:155-161.
- [19] Huang B, De-Jun C, Man-Man ZH, Fang Y, Xun ZH, Liu-Chan Y, Ying R. Sonochemical synthesis and anti-gastric cancer activity of a Cu (II) coordination polymer. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2021;1512-1518.
- [20] Hoan HN, Christina EH, Greg H. Guest Inclusion of pyridine molecules into a copper (II) Bilayer Hydrogen- Bonded Metal-organic Framework. *Journal of Chemical Crystallography*. 2021; 51:82-87.
- [21] Samira S, Parvaneh I, Hadi AR, Leyla S. Sonochemical synthesis of a new nano-scale 1D copper organic coordination polymer; thermal and spectroscopic characterizations. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2016; 53.4:227-236.
- [22] Lu JJ, Liu Y, Li HY, Cui ZW, Liu QQ, Wang XL. Metal and bis (Pyridyl)-bis (amide) ligand-tuned three new nickel (II) / Copper (II) coordination polymers: syntheses, structures and properties. *Polyhedron*. 2022; 216:115699.
- [23] Chisca D, Croitor D, B. Coropeeanu E, S. Fonari M. Four Cu (II) coordination polymers with biocompatible isonicotinamide and picolinate
- [11] Bayat Y, Shirazinia SR, Marandi R. Ultrasonic Assisted preparation of Nano HMX. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010; 6:210-215
- [12] Faezeh M, Janet S. Sonochemical synthesis of a new nano-sized barium coordination polymer and its application as a heterogeneous catalyst towards sono- synthesis of biodiesel. *Ultrasonic Sonochemistry*. 2018; 42:193-200.
- [13] Saeideh S, Kamran A, S. Morteza FF, Jonathan MW. Sonochemical synthesis and crystal structure of copper (II)-based biodegradable antibacterial scaffold. *Journal of Molecular Structure*. 2022; 1267:133521.
- [14] Ayca T, Öztürk F, Demir S, Özdemir N, Paşaoğlu H. Cobalt(III) complex of substituted nalidixic acid: Synthesis, characterization (IR, UV, EPR), single crystal X-ray, antimicrobial activity, Hirshfeld surface analysis and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*. 2021; 1225:129043.
- [15] Saha S, Sasmal A, Choudhury CR, Pilet G, Antonio B, Antonio F, Sharmila Ch, Samiran M. Synthesis, crystal structure, antimicrobial screening and density functional theory calculation of nickel(II), cobalt(II) and zinc(II) mononuclear Schiff base complexes. *Inorganica Chim Acta*. 2015; 425:211-220.
- [16] Cho H, Joon Jung M, Jeon J, Lee H, Nayab S. Synthesis, structural characterization and MMA polymerization studies of dimeric 5-coordinate copper (II), cadmium (II), and monomeric 4-coordinate zinc (II) complexes supported by N-methyl-N-[(pyridine-2-yl)methyl]benzeneamine. *Inorganica Chimica Acta*. 2019; 487:221-227.

- [31] Zoufalý P, Kliuikov A, Čížmár E, Císařová I, Herchel R. Cis and Trans Isomers of Fe(II) and Co(II) Complexes with Oxadiazole Derivatives - Structural and Magnetic Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;12: 1190-1199.
- [32] Elleuch N, Fredj D, Chniba-Boudjada N, Boujelbene M. Synthesis of a New Chloro Antimony Complex with Pyridinium Derivative: Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis, Vibrational, and Optical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020; 30:889-898.
- ligands in interplay with anionic and neutral linkers. *Inorganic Chemistry Communications*. 2021;132: 108864.
- [24] Navid H, K. Bhardwaj V. The Influence of Different coordination Environment in one-Dimensional Cu (II) coordination polymers on photo-degradation of organic Dyes" *Dalton Transactions*. 2016; 45:7697-7707.
- [25] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds. John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- [26] Azadeh T, Omid A, Keyvan B. Photo catalytic activity of CuO nanoparticles incorporated in mesoporous structure prepared from bis (2-aminonic altinatol Copper (II) microflakes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015; 25:3634-3642.
- [27] Wang H, Jin-Zhong X, Zhu JJ Chen H. Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*. 2002; 244:88-94.
- [28] Huang C-Y, Chatterjee A, Liu S. B. Photoluminescence properties of a single tapered CuOnanowive. *Applied surface science*. 2010; 256:3688-3692.
- [29] Sawsan D, Yousef H, Ahmad IA, Nacir T. Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles. *Journal of luminescence*. 2014; 151:149-154.
- [30] Banerjee A, Chattopadhyay SH. Synthesis and characterization of mixed valence cobalt(III)/cobalt(II) complexes with N,O-donor Schiff base ligands. *Polyhedron*. 2019; 159:1-11.



Effect of solvent and initial reagents concentration in sonochemical synthesis Cu(II) coordination polymer nanostructures and Hirshfeld surface analysis

M.H. Saadatian, Gh.Shahverdizadeh*, M.Babazadeh, L.Ejlali, M.Eshagi

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

Abstract: Nano-sized of a copper (II) coordination polymer $[Cu_3(L)(NO_3)_4(H_2O)_4]_n$ (1) {H₂L=[2,6-bis(pyridine-2-ylmethylidene) hydrazinocarbonyl] pyridine} compound was synthesized by sonochemistry method. To study the influence of solvent and concentrations of initial reagents on the nano-sized compound (1) certain test was designed and six samples of 1 were prepared through the sonochemical irradiation process. Polar solvent led to smaller and uniform nanostructure particle morphology. To prepare copper (II) oxide nano-sized by calcination specimen of 1 was used as a precursor. The structure and morphology of nanoparticles are characterized by using scanning electron microscopy (SEM), x-ray powder diffraction (XRD) and IR spectroscopy. The thermal stability of nano compound 1 was studied by thermal gravimetric (TGA) and differential thermal analyses (DTA). In order to study the optical behavior of the prepared compound 1 as nanoparticle and bulk form the UV-Vis absorption spectral along with photoluminescence was carried. Hirshfeld surface analysis and two-dimensional fingerprint plots were used to analyze the intermolecular interactions, indicating that the most important contributions for the crystal packing are from O...H/H...O (31.7%), H...H (14.6%), C...C (6.5%), N...O (3.8%) and N...H/H...N (3.8%).

Keywords: Coordination polymers, Sonochemical, Nanostructure, Hirshfeld surface analysis.