



دانشکده‌ی علوم
بخش شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته شیمی معدنی

عنوان :

تهیه‌ی ترکیب‌های ترموکرومیسم نیکل (II) و
مس (II) با آمین‌های زنجیری اشباع در حالت جامد

استاد راهنما :

دکتر سید ابوالقاسم کاهانی

بوسیله :

محمد شهابی محمدآبادی

تیر ماه ۱۳۸۸

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- ویژگی‌های اصلی برخی از انواع مواد هوشمند.....	۶۳
جدول ۱-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (۲- آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلرات (II).....	۶۷
جدول ۲-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (۲- آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II).....	۶۹
جدول ۳-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (۲- آمینو-۵- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلرات (II).....	۷۰
جدول ۴-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (۲- آمینو-۵- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II).....	۷۱
جدول ۵-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (۲- آمینو-۶- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلرات (II).....	۷۳
جدول ۶-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (۲- آمینو-۶- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II).....	۷۵
جدول ۷-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (پروپیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات (II).....	۷۶
جدول ۸-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (پروپیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات (II).....	۷۸
جدول ۹-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (بوتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات (II).....	۸۰
جدول ۱۰-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (بوتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات (II).....	۸۲
جدول ۱۱-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (پنتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات (II).....	۸۴
جدول ۱۲-۲- داده‌های XRD ترکیب بیس (پنتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات (II).....	۸۶
جدول ۱۳-۲- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس (۲- آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلرات (II).....	۸۹

- جدول ۲-۱۴- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(۲-آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II) ۹۰
- جدول ۲-۱۵- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(۲-آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II) ۹۱
- جدول ۲-۱۶- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(۲-آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II) ۹۲
- جدول ۲-۱۷- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(۲-آمینو-۶- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلانات (II) ۹۳
- جدول ۲-۱۸- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(۲-آمینو-۶- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II) ۹۴
- جدول ۲-۱۹- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(پروپیل آمونیوم) تتراکلرونیکلانات (II) ۹۵
- جدول ۲-۲۰- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(پروپیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات(II) ۹۶
- جدول ۲-۲۱- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(بوتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلانات(II) ۹۸
- جدول ۲-۲۲- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(بوتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات(II) ۹۹
- جدول ۲-۲۳- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(پنتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلانات(II) حالت پایه‌ی سبز رنگ..... ۱۰۱
- جدول ۲-۲۴- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(پنتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلانات(II) حالت پایه‌ی گل بهی رنگ..... ۱۰۲
- جدول ۲-۲۵- وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه‌ی ترکیب بیس(پنتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات(II)..... ۱۰۴
- جدول ۳-۱- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس(۲- آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلانات(II)..... ۱۱۶

- جدول ۳-۲- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۱۶
- جدول ۳-۳- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلرات (II)..... ۱۱۸
- جدول ۳-۴- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۱۹
- جدول ۳-۵- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۶-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلرات (II)..... ۱۲۱
- جدول ۳-۶- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۶-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۲۲
- جدول ۳-۷- روش‌های تجزیه‌ی گرمایی..... ۱۲۳
- جدول ۳-۸- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (پروپیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات (II)..... ۱۴۵
- جدول ۳-۹- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (پروپیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۴۶
- جدول ۳-۱۰- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (بوتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات (II)..... ۱۴۷
- جدول ۳-۱۱- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (بوتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۴۹
- جدول ۳-۱۲- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (پنتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات (II)..... ۱۵۰
- جدول ۳-۱۳- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (پنتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات (II)..... ۱۵۲
- جدول ۳-۱۴- تغییرات انرژی فعال سازی در محدوده‌ی تغییر رنگ ترکیب بیس (پنتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۵۳

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- ساختار ۲،۶- دی فنیل-۴-(۲،۴،۶- تری فنیل-۱-پیریدین فنوکسید).....	۱۱
شکل ۱-۲- سامانه‌های چهار رنگی یونوکرومیسم همراه با فوتوکرومیسم.....	۱۱
شکل ۱-۳- مثالی از ترکیب‌های اسیدوکرومیسم.....	۱۲
شکل ۱-۴- ساختار الف- اسپروپیران بی‌رنگ، ب- گونه رنگی آن.....	۱۷
شکل ۱-۵- ساختارهای الف- آنیل ب- فرم رنگی آن.....	۱۸
شکل ۱-۶- ساختار لیگاند qnqn.....	۲۱
شکل ۱-۷- ساختار بلوری دایمر زرد رنگ $Ni(qnqn)Cl_2$	۲۲
شکل ۱-۸- ساختار بلوری مونومر $Co(qnqn)Cl_2$	۲۲
شکل ۱-۹- DSC و پیشینه جذب الکترونی در (الف) نمک‌های $Cu(dieten)_2X_2$ و (ب) نمک‌های $Ni(dieten)_2X_2$	۲۷
شکل ۱-۱۰- ساختار بلوری $Cu(dieten)_2(ClO_4)_2$ الف- گونه‌ی قرمز رنگ (دمای اتاق)، ب- گونه‌ی آبی رنگ (دمای بالا).....	۲۸
شکل ۱-۱۱- گونه‌ی سبز رنگ (دمای پایین، شکل بالا) و گونه‌ی زرد رنگ (دمای بالا، شکل پایین) در $CuCl_4(nmph)_2$	۳۵
شکل ۱-۱۲- نمایش دو نوار $CuCl_4^{2-}$ در $(IPA)_2CuCl_4$	۳۸
شکل ۱-۱۳- زنجیر دایمری دمای اتاق گونه $(IPA)CuCl_2$	۴۱
شکل ۱-۱۴- زنجیر خطی سه پله دمای بالا در $(IPA)CuCl_2$	۴۲
شکل ۱-۱۵- ساختار بلوری دمای اتاق $(DEA)_2CuCl_4$	۴۵
شکل ۱-۱۶- ساختارهای گونه‌های دمای پایین (I) و دمای بالا (II) از (N- بنزیل-L-والیناتو)(N- بنزیل-D-والیناتو)مس (II) دی‌هیدرات.....	۵۳

- شکل ۱-۱۷- شیشه الکتروکرومیک..... ۵۹
- شکل ۱-۱۸- تصویری از یک وسیله‌ی الکتروکرومیک با ساختار پنج لایه..... ۵۹
- شکل ۱-۱۹- انتقال تغییر فاز..... ۶۱
- شکل ۱-۲- ساختار طراحی شده برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی گونه‌های ترموکروم الف- نما از بالا و ب- نما از روبرو..... ۸۷
- شکل ۱-۳- ۱- طریقه‌ی پروتونه‌شدن ۲- آمینو پیریدین و مشتقات آن..... ۱۰۷
- شکل ۲-۳- نمایش‌های ممکن از پیوندهای هیدروژنی الف) درون یونی ب) بین یونی شامل CI..... ۱۱۰
- شکل ۳-۳- نمایش شماتیک از پیوند هیدروژنی در نمک‌های تتراکلروکوپرات..... ۱۱۰
- شکل ۳-۴- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلایات (II)..... ۱۱۵
- شکل ۳-۵- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۱۷
- شکل ۳-۶- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلایات (II)..... ۱۱۸
- شکل ۳-۷- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۱۹
- شکل ۳-۸- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۶-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلایات (II)..... ۱۲۰
- شکل ۳-۹- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس (۲-آمینو-۶-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۲۱
- شکل ۳-۱۰- نمودار TGA و DSC بیس ۲- آمینو-۴- متیل پیریدینیوم تتراکلرونیکلایات (II)..... ۱۲۴
- شکل ۳-۱۱- الگوی پراش XRD دمای اتاق بیس (۲-آمینو-۴- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلایات (II)..... ۱۲۵

- شکل ۳-۱۲- نمودار TGA و DSC بیس ۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۲۶
- شکل ۳-۱۳- الگوی پراش XRD دمای اتاق بیس ۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم تتراکلروکوپرات (II) ۱۲۶
- شکل ۳-۱۴- مقایسه‌ی الگوهای XRD نیکل (II) کلرید ۶آبه، ۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم کلرید و بیس (۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکل (II)..... ۱۲۷
- شکل ۳-۱۵- مقایسه‌ی الگوهای XRD مس (II) کلرید ۲آبه، ۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم کلرید و بیس (۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۲۸
- شکل ۳-۱۶- مقایسه‌ی الگوهای XRD نیکل (II) کلرید ۶آبه، ۲- آمینو-۵-متیل پیریدینیوم کلرید و بیس (۲- آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکل (II)..... ۱۲۹
- شکل ۳-۱۷- مقایسه‌ی الگوهای XRD مس (II) کلرید ۲آبه، ۲- آمینو-۵-متیل پیریدینیوم کلرید و بیس (۲- آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۳۰
- شکل ۳-۱۸- مقایسه‌ی الگوهای XRD نیکل (II) کلرید ۶آبه، ۲- آمینو-۶-متیل پیریدینیوم کلرید و بیس (۲- آمینو-۶-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکل (II)..... ۱۳۱
- شکل ۳-۱۹- مقایسه‌ی الگوهای XRD مس (II) کلرید ۲آبه، ۲- آمینو-۶-متیل پیریدینیوم کلرید و بیس (۲- آمینو-۶-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II) ۱۳۲
- شکل ۳-۲۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مواد اولیه الف-۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم کلرید و ب- نیکل (II) کلرید شش آبه..... ۱۳۴
- شکل ۳-۲۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب بیس (۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکل (II) ۱۳۴
- شکل ۳-۲۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف- مس (II) کلرید دو آبه، ب- بیس (۲- آمینو-۴-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۳۵
- شکل ۳-۲۳- الف- ۲- آمینو-۵-متیل پیریدینیوم کلرید ، ب- بیس (۲- آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکل (II)..... ۱۳۶
- شکل ۳-۲۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب بیس (۲- آمینو-۵-متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات (II)..... ۱۳۷

- شکل ۳-۲۵- الف- ۲- آمینو- ۶- متیل پیریدینیوم کلرید ، ب- بیس(۲- آمینو-۶- متیل پیریدینیوم) تتراکلرونیکلرات(II) ۱۳۸
- شکل ۳-۲۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب بیس(۲- آمینو- ۶- متیل پیریدینیوم) تتراکلروکوپرات(II) ۱۳۹
- شکل ۳-۲۷- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس(پروپیل آمونیوم)تتراکلرونیکلرات(II)..... ۱۴۴
- شکل ۳-۲۸- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس(پروپیل آمونیوم)تتراکلروکوپرات(II)..... ۱۴۶
- شکل ۳-۲۹- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس(بوتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات(II)..... ۱۴۷
- شکل ۳-۳۰- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس(بوتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات(II)..... ۱۴۸
- شکل ۳-۳۱- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس(پنتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات(II)..... ۱۵۰
- شکل ۳-۳۲- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس(پنتیل آمونیوم) تتراکلرونیکلرات(II)..... ۱۵۱
- شکل ۳-۳۳- نمودار وابستگی دمایی رسانایی الکتریکی ویژه و تغییر رنگ ترکیب بیس(پنتیل آمونیوم) تتراکلروکوپرات(II)..... ۱۵۳
- شکل ۳-۳۴- مقایسه‌ی الگوهای XRD نیکل(II) کلرید ۶آبه، پروپیل آمونیوم کلرید و بیس (پروپیل آمونیوم کلرید) تتراکلرونیکلرات(II) ۱۵۴
- شکل ۳-۳۵- مقایسه‌ی الگوهای XRD مس(II) کلرید ۲آبه، پروپیل آمونیوم کلرید و بیس (پروپیل آمونیوم کلرید) تتراکلروکوپرات(II) ۱۵۵
- شکل ۳-۳۶- مقایسه‌ی الگوهای XRD نیکل(II) کلرید ۶آبه، بوتیل آمونیوم کلرید و بیس (بوتیل آمونیوم کلرید)تتراکلرونیکلرات(II) ۱۵۶
- شکل ۳-۳۷- مقایسه‌ی الگوهای XRD مس(II) کلرید ۲آبه،بوتیل آمونیوم کلرید و بیس (بوتیل آمونیوم کلرید)تتراکلروکوپرات(II) ۱۵۷

- شکل ۳-۳۸- مقایسه‌ی الگوهای XRD نیکل (II) کلرید ۶آبه، پنتیل آمونیوم کلرید و بیس (پنتیل آمونیوم کلرید) تتراکلرونیکل (II) ۱۵۸
- شکل ۳-۳۹- مقایسه‌ی الگوهای XRD مس (II) کلرید ۲آبه، پنتیل آمونیوم کلرید و بیس (پنتیل آمونیوم کلرید) تتراکلروکوپرات (II) ۱۵۹
- شکل ۳-۴۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مواد اولیه و محصول الف- پروپیل آمونیوم کلرید، ب- نیکل (II) کلرید شش آبه و ج- بیس (پروپیل آمونیوم) تتراکلرونیکل (II) ۱۶۱
- شکل ۳-۴۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف- مس (II) کلرید دو آبه، ب- ترکیب بیس (پروپیل آمونیوم کلرید) تتراکلروکوپرات (II) ۱۶۲
- شکل ۳-۴۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف- بوتیل آمونیوم کلرید، ب- ترکیب بیس (بوتیل آمونیوم کلرید) تتراکلرونیکل (II) ۱۶۳
- شکل ۳-۴۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب بیس (بوتیل آمونیوم کلرید) تتراکلروکوپرات (II) ۱۶۴
- شکل ۳-۴۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب پنتیل آمونیوم کلرید ۱۶۵
- شکل ۳-۴۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب بیس (پنتیل آمونیوم کلرید) تتراکلرونیکل (II) الف- حالت پایه‌ی سبز رنگ ، ب- حالت پایه‌ی گل‌بهی رنگ ۱۶۶
- شکل ۳-۴۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب بیس (پنتیل آمونیوم کلرید) تتراکلروکوپرات (II) ۱۶۷

مقدمه

۱-۱- واکنش‌های فاز جامد

در سال‌های اخیر مطالعه‌هایی در زمینه‌ی چگونگی انجام واکنش‌ها در فاز جامد صورت گرفته است که به مبحث مکانوشیمی^۱ و زیر مجموعه‌ی آن، تریبوشیمی^۲ یا شیمی مالشی مربوط می‌شود. مقوله‌ی مکانوشیمی، استفاده از انرژی مکانیکی برای انجام یک واکنش شیمیایی در فاز جامد می‌باشد که می‌تواند به صورت سایش، خردکردن، آسیاب کردن و غیره باشد. بنابراین، انرژی مکانیکی می‌تواند در انجام واکنش‌های شیمیایی موثر باشد [۱]. در ابتدا، گمان می‌شد که انجام واکنش‌های سایشی توسط گرمایی که در اثر ایجاد سطح تماس زیاد بین ذرات جامد تولید می‌شود، انجام می‌گیرد تا اینکه در اواخر قرن نوزدهم، کری‌لی^۳ نشان داد که فرآیندهای مکانوشیمی متفاوت از فرآیندهای حرارتی^۴ می‌باشند. در واقع ابتدایی‌ترین آزمایش‌های مکانوشیمی برپایه‌ی پژوهش‌های او روی هالیدهای نقره و جیوه در اثر ساییدن در یک هاون انجام شد. وی نشان داد که حرارت دادن AgCl و HgCl منجر به مخلوط شدن آن‌ها می‌گردد. در حالی‌که، سایش آن‌ها، باعث تجزیه‌ی ترکیب‌ها و تولید گاز Cl_2 و فلز می‌شود [۲]. در ابتدای قرن بیستم، نرنست^۵، واکنش‌های شیمی را با در نظر گرفتن منابع انرژی مورد استفاده در آن به چند دسته تقسیم کرد: ترموشیمی، الکتروشیمی، فتوشیمی و غیره که البته به تازگی اصطلاح مکانوشیمی نیز برای مبحثی که در آن از انرژی مکانیکی برای انجام واکنش‌های شیمیایی و تهیه‌ی ترکیب‌های مختلف استفاده می‌گردد، به این تقسیم‌بندی اضافه شده است.

-
1. Mechanochemistry
 2. Tribochemistry.
 3. Carey lee
 4. Thermal Processes
 5. Nernst

به هر حال، مکانوشیمی در دو دهه‌ی اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته و کنکاش روی آن هم‌چنان ادامه دارد. مراحل انجام یک واکنش مکانوشیمی به ترتیب عبارتست از:

(الف) خرد شدن ذرات به اندازه‌های خیلی ریز.

(ب) ایجاد سطوح جدید بین ذرات در اثر سایش.

(ج) تشکیل جابه‌جا شدگی و نقص نقطه‌ای در ساختار بلوری.

(د) تغییر شکل‌های فاز در موارد چند شکلی بلوری^۶.

(ه) انجام واکنش‌های شیمیایی: مانند تجزیه شدن، تبادل یون، اکسایش-کاهش، تشکیل کمپلکس جدید و غیره [۲].

به طور کلی، سایش دو ذره‌ی جامد، یک سری از ترکیب‌های جدید را ایجاد می‌کند که در نتیجه‌ی تغییر ساختار بلوری بر اثر اعمال انرژی مکانیکی می‌باشد. این تغییرات با وسیله‌ی ایجاد شکاف بین ذرات و تشکیل سطوح جدید بوجود می‌آیند. با تشکیل سطوح جدید، جابه‌جایی‌هایی در ترتیب قرار گرفتن ذرات بلور ایجاد می‌گردد که منتهی به شکستن پیوند می‌شود که این مرحله را فاز پلازما^۷ می‌نامند. پس از این قسمت، مرحله‌ی تشکیل ترکیب‌های جدید با تغییر شکل بلورها و انجام یک سری از واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد. یکی از مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی انجام شده در فاز جامد، واکنش تشکیل کمپلکس می‌باشد.

مطالعه‌ی مواد تهیه شده در فاز جامد توسط ابزارهای معمول شناسایی مانند

روش‌های میکروسکوپ الکترونی، اسپرکتومی فرسرخ^۸ و پراش پرتوی ایکس^۹ انجام می‌شود. از

6. Polymorphic

7. Plasma Phase

8. Infra Red (IR)

9. X-Ray Diffraction (XRD)

طرفی دیگر، در مورد واکنش‌های فاز جامد، طیف بینی موزباور^{۱۰} نیز می‌تواند ارزشمند باشد. مکانوشیمی شاخه‌ای از علوم می‌باشد که تغییرات در ساختار و خواص شیمیایی جامدها را بر اثر اعمال فشار و تغییر مکان مولکول‌ها در سه محور مورد بررسی قرار می‌دهد. در مکانوشیمی، حالت‌های ویژه‌ای که بر اثر تنش و ایجاد فشار روی مجموعه ذرات بر اثر تراشیدن و آسیاب کردن رخ می‌دهد، مورد کنکاش قرار می‌گیرد. مکانوشیمی به عنوان شاخه‌ای از شیمی به بررسی تغییر شیمیایی و شیمی فیزیکی مواد در حالت‌های متراکم و جامد می‌پردازد. تاثیرات مکانیکی نقش مهم و ویژه‌ای در واکنش‌های شیمیایی شامل حداقل یک ماده جامد ایفا می‌کنند. مکانوشیمی حالت جامد، به مطالعه‌ی ویژگی‌های واکنش‌های شیمیایی که تحت تاثیر نیروهای مکانیکی انجام می‌شوند و نیز به مطالعه‌ی واکنش‌های شامل جامدات، می‌پردازد. آزمایش‌هایی که در اوایل دهه‌ی ۱۹۴۰ توسط کلارک^{۱۱} و رون^{۱۲} انجام شد، نقش مهمی در مکانوشیمی جامدات معدنی ایفا نمود. پژوهش‌های آن‌ها درباره‌ی تغییر فاز تحریک شده مکانیکی بر اثر سایش در ترکیبات معدنی می‌باشد. برخی از اهداف پژوهش‌ها در زمینه‌ی مکانوشیمی، عبارتند از: توسعه‌ی روش‌های جدید فرآوری مواد معدنی خام، تهیه‌ی مصالح ساختمانی جدید، بسط روش‌های جدید جهت تولید کودهای شیمیایی معدنی و تهیه‌ی سرامیک‌ها. مکانوشیمی، ابزاری مهم و قدرتمند برای ساخت آلیاژها و ترکیب‌هایی است که تهیه‌ی آن‌ها با روش‌های ریخته‌گری یا روش‌های ذوب، مشکل و یا غیرممکن می‌باشد [۳]. اثر عوامل مکانیکی روی یک جامد ترکیبی از فشار و انتقال مکان و تغییر جهت ذرات می‌باشد. اغلب پژوهش‌های انجام شده، در مورد تغییرات شیمیایی است که تحت فشار در سه محور رخ می‌دهند و نیز به بررسی اثر فشار روی واکنش‌های شیمیایی که تحت اثر عوامل مکانیکی در سامانه اتفاق می‌افتند، می‌پردازد. پژوهش‌هایی که روی تغییرات

10. Mossbauer
11. Clark
12. Roven

ساختاری که تحت عمل و اثر فشار روی می‌دهند، منجر به نتایج مهمی درباره‌ی رفتار پیوندهای هیدروژنی در مسیر تغییرات فازی در جامدهای مولکولی شده است. به عنوان مثال، طی پژوهشی که روی تغییر ساختار مونوکلینیک ترکیب بی-هیدروکسی استانیلید^{۱۳} تحت اثر فشار انجام شده، نشان میدهد که همراه با فشرده شدن پیوندهای هیدروژنی NHO و OHO، تغییر در زاویه پیچش مولکول نیز اتفاق می‌افتد. جهت‌گیری مهم دیگر پژوهش‌ها، در مورد اثر فشار هیدرواستاتیک روی واکنش‌های شیمیایی در جامدها می‌باشد. خلاصه‌ی این مطالعه‌ها، پژوهش در مورد تاثیر تغییر روی بلور مجاور و همسایه‌ی مولکول می‌باشد که تحت اثر فشار اتفاق می‌افتد. هم چنین در مورد سرعت‌ها و سازوکارها، دگرگونی‌هایی که بر اثر گرما نور و پرتو یونیزه کننده اتفاق می‌افتند، بحث شده است. مثال مهمی که در این زمینه وجود دارد بررسی اثر فشار روی ایزومریزاسیون پیوند نیترو-نیتريتو در نمک‌های نیتروپنتاآمینو کبالت با آنیون‌های مختلف می‌باشد. برای هر دو ایزومر نیترو و نیتريتو در نمک‌های با آنیون‌های مختلف به جز ید، افزایش فشار همراه با تغییرات فاز نمی‌باشد اما سبب فشردگی ناهمسانگرد (آنیزوتروپیک) در ساختار بلوری می‌شود. در نتیجه اثر فشار، ایزومریزاسیون نیترو-نیتريتو شتاب پیدا می‌کند. تحت اثر فشار، حجم آزاد مربوط به نوع انباشتگی بلور کاهش می‌یابد و شرایط برای حرکت‌های چرخشی و ارتعاشی لیگاندها تغییر می‌کند و برهم کنش بین گروه ONO و ملکول همسایه منجر به تشکیل ایزومر نیترو می‌شود. این تغییرات با استفاده از طیف‌های IR به خوبی قابل مشاهده است. درک هامر^{۱۴} با کمک همکاران خود پژوهش‌هایی را انجام دادند که هدف از این پژوهش‌ها، کسب اطلاعات در مورد ساختار بلورهای مولکولی و نیز حرکت و جنبش اجزای تشکیل دهنده آن‌ها بود. ایشان با استفاده از این واقعیت که فشار بر میزان تحول فیزیکی و شیمیایی حاصل از تغییرهای ایجاد شده در بلورهای

13. Bi_hydroxyacetanilide

14. Drickhamer

مولکولی تاثیر گذار است، این پژوهش‌ها را انجام دادند. فعالیت مکانیکی بر روی جامدها علاوه بر فشار وارده از سه محور، شامل مولفه جابجایی نیز می باشد [۴]. بریچمن^{۱۵} روش‌هایی را ارائه نموده که در آن عملکرد فشار و جابجایی بر جامدها به طور هم‌زمان صورت می‌گیرد. در این روش، کنترل و تغییر هر کدام از پارامترهای اصلی که عبارتند از نیروی فشار و جابجایی، مقیاس و میزان تغییر شکل و نیز دما به طور مستقل صورت می‌گیرد. کاربرد روش‌های مکانوشیمی در ترکیب منومرهای جامد با موفقیت همراه بوده است. تغییر شکل حاصل از نیروی جابجایی منجر به تسریع فرآیند پلیمر شدن می‌گردد. دو احتمال به عنوان پایه و اساس این سازوکار وجود دارد:

- ۱- تغییر شکل حاصل از نیروی جابجایی منجر به شکل‌گیری ملکول‌های ناپایدار می‌شود و واکنش‌هایی که این ملکول‌ها در آن شرکت دارند نیازمند به انرژی فعال‌سازی کمتری نیاز دارند.
- ۲- در صورت کاهش فشار بر سطوح ارتعاشی و لغزنده پیوند‌های یگانه، انرژی حاصل از تغییر شکل یک مولکول بی‌شکل و تحت فشار، کاهش می‌یابد و در نتیجه واکنش سریع‌تر انجام می‌شود [۵]. پلیتاو^{۱۶} و همکارانش با استفاده از روش نیروی فشار و جابجایی، پدیده‌ی جالب دیم‌شدن آنتراسیت را در آزمایشگاه مشاهده کردند. این پدیده به طور معمول در شرایط فتوشیمیایی و در محلول صورت می‌گیرد. این آزمایش‌ها نشان دادند که بر اثر فشار و جابجایی، مولکول‌های آنتراسیت به فاصله کمی از یکدیگر قرار گرفته و پیوند تشکیل می‌شود. تخریب یک پلیمر که بر اثر اعمال هم‌زمان فشار و جابجایی است، باعث تخریب انفجاری یک پلیمر جامد می‌شود. زمانی که تغییر شکل ایجاد می‌شود بلور دارای بیشترین سطح است و این پدیده منجر به شکل‌گیری نواقص ریزی^{۱۷} می‌شود که این نواقص منجر به تجزیه پلیمر به

15. Bridgeman

16. Politov

17. Microdefects

بخش های کوچک می گردد. هنگامی که یک سطح جسم جامد بر روی سطح دیگر حرکت می کند، ماده ای که واکنش دهنده است بر روی سطح دوم قرار می گیرد و نیروی جابجایی حاصل از آن، نیروی مکانیکی را ایجاد می کند. این نیروی مکانیکی منجر به ایجاد یک میدان ناحیه ی کششی می شود. میدان کششی بر اثر جابجایی اتم ها از نقطه ثابت تعادلی و یا تغییرات طولی و زاویه ای پیوندها و در بعضی موارد تحریک الکترون بوجود می آید که تمام این حالت ها، ناپایدار می باشند. تجمع انرژی در قسمت هایی از یک بلور که فشار و نیرو در آن جا متمرکز شده است، با فشرده شدن بلور منجر به تخریب آن و در نتیجه سطح جدیدی را تشکیل می دهد. هرچه فشردگی بلور بیشتر شود، اندازه بلور تا حد قابل توجهی کاهش می یابد. تامین انرژی بیشتر برای بلورهایی که اندازه آن ها یافته منجر به افزایش تغییر شکل بلور و تجمع انرژی به صورت توده ای و یا در سطح بلور می شود و در نهایت پدیده بی شکل شدن رخ می دهد. در بعضی موارد به جای این پدیده، نواقصی تشکیل می شود و حالت چند شکلی ناپایدار و بی ثبات اتفاق می افتد. فرآیندهای فوق منجر به واکنش ماده جامد شده و در نهایت فعال سازی مکانیکی حاصل می گردد. فعال سازی مکانیکی در نتیجه ی بی نظمی ساختار بلور و نیز تشکیل نقص مولکولی به وجود می آید. این بی نظمی نه تنها منجر به تجمع مکان نقص به صورت خطی یا ذره ای می شود بلکه تغییر شکل ساختاری را نیز در بردارد [۶]. سازوکار واکنش های شیمیایی مواد جامد که توسط نیروی مکانیکی صورت می گیرد، به عنوان یک واکنش گرمایی تلقی می شود که از جمله این واکنش ها می توان به اشتعال مواد آتش زا و یا ذوب تماسی اشاره نمود. ترکیب مولکول ها در فرآیندهای مکانوشیمیایی نسبت به تهیه ی معمولی فاز جامد در دمای پایین تری صورت می گیرد. بعد از این مرحله، ترکیب همانند آنچه که در تهیه ی عادی فاز جامد اتفاق می افتد، یک ترکیب واسطه به وجود می آید. این ترکیب واسطه، بر اثر تجزیه و یا تغییر شکل، به محصول جامد تبدیل می شود. همانند واکنش های

مرحله جامد، تشابه ساختاری میان ماده‌ی اولیه و محصول واکنش از اهمیت زیادی برخوردار است. لازم به ذکر است که به‌طور معمول واکنش‌های جامد - جامد گرمازا می‌باشند. از مهم‌ترین مزیت‌های روش‌های مکانوشیمیایی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- کاهش تعداد مراحل فناوری

۲- تسهیل فرآیندها

۳- حذف عملیات‌هایی مانند استفاده از حلال‌ها و یا ترکیب‌های واسطه که منجر به

داشتن محیط زیست پاکیزه می‌شود [۷].

۱-۲- کرومیسم و انواع آن

یکی از پدیده‌های جذاب شیمی به ویژه شیمی کوئوردیناسیون، دامنه‌ی وسیع رنگ‌هایی است که این ترکیبات می‌توانند از خود نشان دهند. تغییررنگ می‌تواند در نتیجه‌ی واکنش‌های شیمیایی و یا تغییر در پارامترهای فیزیکی محیط صورت گیرد. به‌طوری‌که اکثر مواد تغییرات برگشت‌پذیر رنگ را تحت شرایط فیزیکی و یا شیمیایی گوناگون همچون فشار، گرما، نور و حلال از خود نشان می‌دهند. چنین تغییرات برگشت‌پذیر رنگ را در مجموع کروموتروپیسم^{۱۸} می‌نامند. ترکیبات کروموتروپیسم زیادی شناخته شده است که می‌توان به ترکیبات آلی [۸، ۹]، معدنی [۱۷-۱۰]، پلیمرهای هادی [۲۰-۱۸]، ترکیبات آلی-فلزی [۲۱، ۲۲] اشاره کرد. این مواد را می‌توان بر اساس عامل تغییررنگ به انواع مختلفی تقسیم کرد از جمله فوتوکرومیسم، هالوکرومیسم، پیزوکرومیسم، یونوکرومیسم، سولواتوکرومیسم، الکتروکرومیسم و ترموکرومیسم. درابتدا به معرفی مختصر انواع کرومیسم پرداخته و در نهایت مبحث اصلی یعنی ترموکرومیسم مطرح خواهد شد.

18. Chromotropism

۱-۲-۱- فوتوکرومیسم^{۱۹}

فوتوکرومیسم نوعی تغییر رنگ برگشت پذیر در مواد است که با قرار گرفتن در معرض تابش الکترومغناطیس، در آنها مشاهده می شود. این پدیده اولین بار توسط میر^{۲۰} گزارش شد. او نشان داد که نمک پتاسیم دی نیترومتان در معرض تابش محرک به طور برگشت پذیر تغییر رنگ می دهد. پژوهش ها در مورد این پدیده به تدریج تا دهه ی ۱۹۴۰ گسترش یافت و پس از این دهه به کمیت و کیفیت آن نیز پرداخته شد. فوتوکرومیسم را می توان به عنوان تغییر رنگ در گونه های شیمیایی ساده بین دو حالتی که دارای طیف جذبی قابل تشخیص باشند، تعریف نمود. انواع زیادی از مواد شیمیایی پدیده ی فوتوکرومیسم را از خود نشان می دهند که شامل ترکیب های آلی و معدنی می شوند [۲۵]. از جمله ترکیب های آلی می توان به آنیل ها، دی سولفوکسیدها، هیدرازون ها، اسازون ها، سمی کربازون ها، مشتقات استیلن، مشتقات کامفور، سوکسینیک انیدریدها، مشتقات اورتو- نیتروبنزیل، ترکیبات اسپرو و سیندرون ها اشاره نمود. نمونه هایی از ترکیب های فوتوکروم معدنی نیز وجود دارند که اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزات قلیایی خاکی، ترکیب های تیتانیوم، ترکیب های جیوه، ترکیب های مس و ترکیب های فلزات واسطه دیگر را می توان جزء این دسته به حساب آورد. اکثر مواد فوتوکروم آلی تحت تابش فرابنفش در محدوده ی ۴۰۰-۲۰۰ nm و برخی به وسیله ی نور با طول موج بیشتر از ۴۳۰ nm فعال می شوند. اکثر این مواد بر اثر سازوکارهای مختلف از جمله ایزومری شدن سیس- ترانس، توتومری شدن، شکست غیریکنواخت و یکنواخت، تغییر رنگ داده که همگی بر اثر تابش الکترومغناطیس ایجاد می گردند. در زیر به طور مختصر شکست غیریکنواخت و یکنواخت را توضیح خواهیم داد. در شکست غیریکنواخت، بر اثر تابش، یک پیوند ساده شکسته خواهد شد و در نتیجه گونه های باردار به وجود می آیند. این گونه ها از پایداری کمی برخوردار

19. Photochromism

20. Meer

بوده و به سرعت به حالت اولیه خود باز می‌گردند. اسپروپیران‌ها، تری آریل متان‌ها، پلی‌متین‌ها از جمله نمونه‌هایی هستند که شکست یکنواخت تغییر رنگ می‌دهند. شکست یکنواخت بسیار شبیه شکست غیریکنواخت است، به جز اینکه یک جفت رادیکال تولید می‌شود. این گونه‌ها نیز از پایداری کمی برخوردار هستند و به سرعت به حالت اولیه خود برمی‌گردند. نمونه‌هایی از ترکیب‌هایی که این سازوکار را نشان می‌دهند شامل پیرول‌ها، هیدرازین‌ها، دی‌سولفیدها و دیمرها نیتروزو می‌باشند. در بسیاری از مواد معدنی، فوتوکرومیسم یک پدیده‌ی حساس ساختاری شامل نقص ساختاری، ناخالصی یا جابه‌جایی می‌باشد [۲۶-۲۵].

۱-۲-۲-هالوکرومیسم^{۲۱}

هالوکرومیسم نوعی تغییر رنگ برگشت‌پذیر است که به pH محلول بستگی دارد. از جمله ترکیب‌های هالوکروم می‌توان به فنل فتالین و تیتانیم‌دی‌اکسید اشاره کرد. این ترکیبات اسید و باز ضعیف هستند و در واکنش‌های اسید و باز شرکت می‌کنند. تغییر در pH باعث تغییر در نسبت حالت‌های یونیزه شده و یونیزه نشده گردیده و از آنجایی که این دو حالت دارای رنگ‌های متفاوتی هستند، رنگ محلول نیز تغییر می‌یابد. از تغییر رنگ حاصل می‌توان در تیتراسیون‌های اسید-باز استفاده نمود با این شرط که تغییر رنگ هالوکروم بر نقطه‌ی پایانی واکنش منطبق باشد [۲۹-۲۷].

۱-۲-۳-پیزوکرومیسم و تریبوکرومیسم^{۲۲}

پیزوکرومیسم نوعی تغییر رنگ برگشت‌پذیر است که بر اثر سایش مکانیکی (فشار زیاد) حاصل می‌شود. ماده‌رنگی حاصل، اگر برای مدتی در تاریکی رها و یا در یک حلال آلی مناسب

21. Halochromism

22. Piezochromism & Tribochromism

حل شود می‌تواند به رنگ اصلی خود بازگردد. دی فنیل متبلور و بی‌رنگ مثالی از این نوع است [۳۰]. تریوکرومیسم، شبیه پیزوکرومیسم است با این تفاوت که ترکیب‌های دارای این خصلت اگر برای مدتی در تاریکی رها و یا در یک حلال آلی مناسب حل شوند، دوباره به رنگ اولیه‌ی خود تبدیل نمی‌شوند [۳۱].

۱-۲-۴- سولواتوکرومیسم^{۲۳}

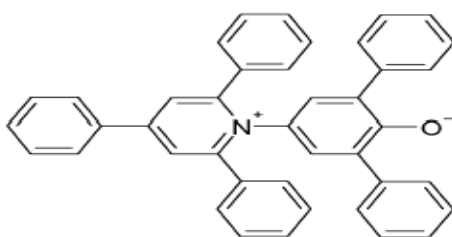
سولواتوکرومیسم نوعی تغییر رنگ برگشت پذیر است که بر اثر تفاوت موجود در قطبیت حلال‌های مختلف حاصل می‌شود. تاثیرات سازوکارهای انتقال بار در این ترکیب‌ها، تغییرهای رنگ را به وجود می‌آورد. پلی (۳- آلکیل تیوفن) به عنوان یک ماده سولواتوکروم شناخته شده است. تغییر رنگ این پلیمر به قطبیت حلال بستگی دارد. بسته به میزان قطبیت حلال و برهمکنش آن با زنجیرهای آلکیل، تغییر رنگ در ماده حاصل می‌شود. برای مثال، رنگ پلی (۳- هگزیل تیوفن) با افزایش یک حلال با قطبیت کم مانند کلروفرم از قرمز به نارنجی تغییر خواهد کرد [۳۲].

۱-۲-۵- هالوسولواتوکرومیسم^{۲۴}

هالوسولواتوکرومیسم نمونه‌ای از تغییر رنگ برگشت پذیر است که بر اثر تغییر در قدرت یونی محلول بدون تغییر در ساختار کروموفور (عامل رنگ‌ساز مولکول) ایجاد می‌شود. ۲و۶- دی فنیل-۴- (۲و۴و۶- تری فنیل-۱- پیریدینو) فنوکسید یک ترکیب هالوسولواتوکروم می‌باشد (شکل ۱-۱). در این ترکیب با افزایش نمک‌هایی همچون KI و $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ ، چگالی بار کاتیون افزایش یافته و در نتیجه با تغییر در طیف جذبی محلول تغییر رنگ خواهد کرد [۳۳].

23. Solvatochromism

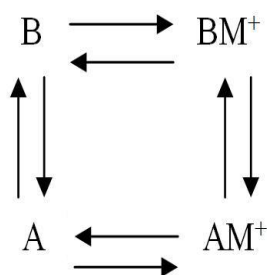
24. Halosolvatochromism



شکل ۱-۱- ساختار ۲,۶-دی فنیل-۴-(۲,۴,۶-تری فنیل-۱-پیریدین فنوکسید)

۱-۲-۶- یونوکرومیسم و اسیدوکرومیسم^{۲۵}

یونوکرومیسم نوعی تغییر رنگ برگشت پذیر است که بر اثر افزایش یون‌ها به وجود می‌آید. یونوکرومیسم می‌تواند با فوتوکرومیسم همراه باشد، در این صورت هر دو حالت برانگیخته و پایه می‌توانند یونوکرومیسم باشند. به عبارتی در واکنش فوتوکرومیسم $A \rightarrow B$ ، گونه A با گونه M^+ واکنش داده و AM^+ تشکیل می‌شود و B نیز با M^+ تولید BM^+ می‌کند که هر چهار تای این ترکیبات می‌توانند رنگ‌های متفاوتی داشته باشند و در نتیجه یک سامانه چهار رنگی تشکیل دهند. (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- سامانه‌های چهار رنگی یونوکرومیسم همراه با فوتوکرومیسم

اسیدوکرومیسم نوعی یونوکرومیسم است اگر $M^+ = H^+$ باشد. بعضی فنول‌ها و آمین‌های آروماتیک می‌توانند این پدیده را از خود نشان دهند. یک کاربرد از پدیده اسیدوکرومیسم در