

سنتز، شناسایی و آنالیز حرارتی کمپلکس جدید مس (II) نیترات با لیگاند دی متیل آمینو اتیل آزید

روح الله روح زاده^۱، محمد مهدوی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، ۲- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر

(تاریخ وصول: ۹۹/۰۴/۲۲، تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۳۰)

چکیده

ترکیب ۲-آزیدو N,N -دی متیل اتان ۱-آمین معروف به DMAZ، به عنوان سوخت مایع جدید و سبز و به خاطر عملکرد بالا و درعین حال غیر سرطانزا بودن، به عنوان جایگزین مناسبی برای سوخت‌های هیدرازینی در نظر گرفته می‌شود. ولی تاکنون کمپلکس‌های پرنرژتی از این ترکیب سنتز و گزارش نشده است. در این تحقیق، کمپلکس جدیدی از مس (II) نیترات و لیگاند DMAZ با هدف افزایش چگالی این لیگاند به واسطه کوئوردینه شدن به فلز در دو مقیاس نانو و میکرو (با اندازه متوسط ذرات به ترتیب، ۵۴/۶ نانو و ۴۵/۳۳ میکرومتر) سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی NMR UV-Vis و FT-IR و فلوروسانس شناسایی و نسبت مولی لیگاند به فلز توسط روش‌های جاب و نسبت مولی به دست آمد و رفتار تجزیه حرارتی آن‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییر در اندازه ذرات منجر به تغییر رفتار حرارتی و انرژی آزاد شده از این کمپلکس‌ها (۴۸۰ ژول در گرم) گردید.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس مس، چگالی بالا، مواد پرنرژتی، پیشرانه، دی متیل آمینواتیل آزید، نانو.

Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of a Novel Complex of the Copper(II) Nitrate with Dimethylaminoethyl Azide Ligand

R. Roohzadeh, M. Mahdavi*

Malek Ashtar University of Technology, Shahin-shahr

(Received: 07/12/2020, Accepted: 10/21/2020)

Abstract

2- Azido N,N -Dimethyl Ethane-1-Amine, well-known as a DMAZ, is considered as a new green liquid fuel and a good alternative to hydrazine fuels because of its high performance while being non-carcinogenic. But no DMAZ energetic complex has been synthesized and reported yet. In this study, a new energetic complex of copper(II) nitrate and DMAZ ligand was synthesized for the purpose of increasing the density of this ligand by metal-coordinating at two nano and bulk scales (with the medium particle size, 54.6 nanometers, and 45.33 micrometers, respectively). These synthesized complexes were characterized by FT-IR, UV-Vis, and fluorescence spectroscopy methods and the molar ligand-to-metal ratio was obtained by Job and Mole fraction methods. Their thermal decomposition behaviour have also been investigated. The results showed that changes in particle size led to changes in thermal behavior and energy released from these complexes (480 J/gr).

Keywords: Copper Complex; High Density; Energetic Materials; Propellants; Dimethylaminoethyl Azide; Nano.

۱- مقدمه

مواد پراثرژی با چگالی بالا دسته‌ای از مواد پراثرژی هستند که توان تولید بالقوه بالای انرژی شیمیایی نسبت به تراکم خود را دارند؛ محققان همواره به دنبال ساخت انواع جدیدی از این مواد هستند که مقیاس حجمی هر چه کمتر آن به خاطر چگالی بالایی که دارد بتواند انرژی خیلی زیادی تولید کنند. این مواد استفاده‌های بسیار زیادی اعم از مواد منفجره با قدرت چند برابر TNT، سلاح‌های با کارایی بالاتر و یا به‌عنوان سوخت جامد می‌توانند داشته باشند [۱].

دسته وسیعی از این سوخت‌های مایع که در بسیاری کشورها به‌عنوان پیشرانده‌های مایع در صنایع موشکی و فضاپیماها مورد استفاده قرار می‌گیرند، سوخت‌های بر پایه هیدرازین هستند [۲]. این دسته از مواد علی‌رغم ویژگی‌های منحصر به فردی که دارند (مثل قابلیت اشتعال خود به خودی به محض تماس با اکسیدکننده مناسب)، دارای مشکلاتی از جمله، فشار بخار پایین، تولید بخارهای سمی و سرطان‌زا هستند. از طرف دیگر آنتالپی تشکیل ترکیبات هیدرازینی مثبت است که سبب می‌شود این ترکیبات حتی در غیاب اکسیدکننده، تجزیه شده و به دلیل تولید محصولات گازی، خطر انفجار و اشتعال را افزایش دهند [۳]. به همین دلیل تحقیقات زیادی توسط دانشمندان در سال‌های اخیر برای یافتن جایگزین‌هایی سبز، برای سوخت‌های هیدرازینی انجام شده است و در میان گزینه‌های مورد بررسی، آمین آزیدها، نتایج قابل قبولی را داشته‌اند [۴-۶].

از خانواده آمین‌های آزیدی، یکی از مناسب‌ترین سوخت‌های مایع که به‌عنوان جایگزین سوخت‌های هیدرازینی استفاده می‌شود، ترکیب ۲- آزیدو N,N - دی متیل اتان ۱ - آمین $(C_4H_{10}N_4)$ با علامت اختصاری (DMAZ) و جرم مولکول ۱۱۴ گرم بر مول و چگالی ۰/۹۹۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب است که دارای سمیت ۳۰ برابر کمتر از سوخت‌های هیدرازینی است. علاوه بر آن، محدوده وسیع‌تر دمایی از دمای انجماد تا دمای جوش در مقایسه با هیدرازین‌ها را دارد (از ۶۹ - تا ۱۳۵ درجه سلسیوس در مقایسه با هیدرازین‌ها از ۵۲/۴ - تا ۸۷/۷ درجه سلسیوس) [۷]. یکی از راه‌هایی که به‌منظور بالا بردن کارایی و بهبود عملکرد مواد پراثرژی مطرح است، بالا بردن چگالی آن‌ها از طریق اتصال به فلزات مختلف است. برای مثال، سنتز کمپلکس‌های پراثرژی شش کوئوردینه از لیگاندهای پراثرژی ایمیدازول با فلزات مس و نیکل، یکی از این تحقیقات بود که نتایج آن نشان داد انرژی‌های احتراق حاصل از این کمپلکس‌ها، حتی از RDX و HMX نیز بیشتر بود ولی در عوض، حساسیت به ضربه در کمپلکس نیکل، به‌اندازه‌ای افزایش یافت که قابلیت استفاده به‌صورت خالص را به‌عنوان ماده منفجره نداشت و

فقط می‌توانست به‌عنوان افزودنی با سایر مواد پراثرژی استفاده شود [۸]. اگرچه تحقیقاتی از این دست تاکنون بر روی بسیاری از مواد آلی پراثرژی انجام گرفته [۹-۱۲] ولی تاکنون کمپلکسی با لیگاند DMAZ گزارش نشده است. هدف اصلی این تحقیق، سنتز کمپلکس جدیدی از لیگاند مذکور با فلز مس و شناسایی و بررسی برخی خواص آن در حالت‌های نانو و میکرو است، زیرا یکی از راه‌های کم کردن حساسیت مواد پراثرژی، ریز کردن آن‌ها است [۹]. بنابراین در این مطالعه، ابتدا یک کمپلکس جدید شش کوئوردینه از نیترات مس و لیگاند پراثرژی و سبز ۲- آزیدو N,N - دی متیل اتان ۱ - آمین در دو مقیاس بالک و نانو سنتز و با استفاده از طیف‌سنجی‌های زیر قرمز، ماوراء بنفش، فلئوئورسانس و تجزیه عنصری شناسایی و رفتار حرارتی آن در دو مقیاس نانو و توده (بالک) توسط روش‌های DSC و TG-DTG مورد بررسی قرار گرفت و نسبت مولی لیگاند به فلز نیز به روش بررسی تغییرات پیوسته جاب‌آمورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی اولیه مصرفی در این پژوهش شامل مس نیترات شش آبه، ۲- کلرو N,N-دی متیل آمینو اتیل هیدروکلرید، سدیم آزید، سدیم هیدروکسید و حلال‌های مورد استفاده جهت انجام واکنش‌ها مانند متانول، دی اتیل اتر و استون از شرکت مرکا و سیگما آلدریج تهیه شدند. طیف‌های مادون قرمز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Nicolet 510P در دامنه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با قرص پتاسیم برمید ثبت شد. آنالیز عنصری با دستگاه Heraeus CHN-O-Rapid انجام شد. همچنین، طیف‌های جذبی نواحی مرئی و فرابنفش توسط دستگاه Lambda 25 UV ساخت شرکت Perkin Elmer و طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون نیز با دستگاه varian 500 ثبت شد. اندازه‌گیری‌های شدت نشر فلئوئورسانس توسط دستگاه اسپکتروفتومتری (Perkin elmer (LS 45 انجام گرفته است. برای تهیه ساختار نانو از کمپلکس مس موضوع تحقیق، از دستگاه حمام اولتراسونیک Soltec مدل Plus.1440 استفاده شد و تصاویر تهیه‌شده از کمپلکس نانو نیز توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ مدل Philips XL30 انجام شد. جهت بررسی رفتار حرارتی کمپلکس‌های سنتز شده از دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ساخت شرکت Perkin Elmer مدل Pyris Diamond و آنالیز گرماسنجی دیفرانسیلی^۸ (DSC) شرکت Perkin Elmer مدل Pyris 6 استفاده شد.

3- Job's Continuous Variation Method

4- Merck

5- Sigma-Aldrich

6- Scanning Electron Microscope (SEM)

7- Thermogravimetry Analyzer (TGA)

8- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

1- High Energy-Density Materials (HEDMs)

2- 2-Azido-N,N-Dimethylethan-1-Amine

اختلاف احتمالاً به دلیل وجود ناخالصی در ماده است. پیک‌های شاخص در طیف‌سنجی زیر قرمز در بستر قرص پتاسیم برمید، برحسب v/cm^{-1} بدین شرح هستند:

FT-IR (KBr, v/cm^{-1} : ۳۵۴۴, ۳۴۳۰ (m) (ν_{CH}), ۲۱۰۸ (w) (ν_{N_3}), ۱۴۲۳ (s) (ν_{CN}), ۱۳۴۱ (m) (ν_{NO_3}), ۱۰۴۶ (w), ۸۷۹(m), ۶۷۸ (m), ۵۱۱ (m), ۴۳۰ (m).

۲-۵- سنتز کمپلکس دی متیل آمینو اتیل آزید مس (II) نیترات به روش التراسونیک در مقیاس نانو (D2)

برای تهیه نانو کمپلکس مس نیترات، به ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار نیترات مس در متانول که در پروب التراسونیک با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز و توان ۶۰۰ وات قرار داده شده بود، ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۴ مولار DMAZ در متانول، قطره‌قطره به مدت یک ساعت اضافه شد. رسوبات حاصل با کمک سامانه خلأ صاف شد و با حلال شستشو داده شد. مقدار حاصل ۲۲/۹۹ گرم رسوب به دست آمد با توجه به جرم مولی کمپلکس که ۶۴۴/۱۶ گرم بر مول است، راندمان واکنش در حدود ۳۵/۷ درصد به دست آمد. پیک‌های شاخص طیف زیر قرمز این محصول به این ترتیب هستند:

FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): ۳۴۳۲, ۳۵۴۳ (m) (ν_{CH}), ۲۱۱۰ (s) (ν_{N_3}), ۱۷۶۲ (m), ۱۴۸۰ (s), ۱۴۶۰ (s), ۱۳۸۲ (s), ۱۳۴۹ (s) (ν_{NO_3}), ۱۰۴۶ (w), ۷۸۳ (m), ۶۷۶ (m), ۵۱۰ (m), ۴۲۶ (m).

۳- نتایج و بحث

دی متیل آمینو اتیل آزید (DMAZ) از واکنش بین ۲- دی متیل آمینو اتیل کلرید با سدیم آزید در دمای ۵۰ درجه سلسیوس بر مبنای روش گزارش شده توسط گروه تحقیقاتی دکتر قنبری [۱۳] تهیه شد. از واکنش دی متیل آمینو اتیل آزید با مس (II) نیترات شش آب کمپلکس $[\text{Cu}(\text{DMAZ})_4](\text{NO}_3)_2$ در دو مقیاس اندازه ذرات میکرو و نانومتر ساخته سنتز و مورد شناسایی قرار گرفتند.

۳-۱- بررسی طیف IR

شکل (۱)، طیف‌های زیر قرمز به دست آمده از نیترات مس، لیگاند، کمپلکس میکرو و کمپلکس نانو را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در طیف FT-IR لیگاند دی متیل آمینو اتیل آزید، فرکانس ارتعاش کششی گروه عاملی C-N در ناحیه 1385 cm^{-1} ، در کمپلکس مس تهیه شده در مقیاس میکرومتر در ناحیه 1381 cm^{-1} و در مورد همین کمپلکس که در مقیاس نانومتر تهیه شده، در ناحیه 1382 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. فرکانس ارتعاشات کششی مربوط به گروه آزید برای لیگاند DMAZ 2114 cm^{-1} و در کمپلکس مس (II) در مقیاس میکرومتر در ناحیه 2108 cm^{-1} و در مقیاس نانومتر در ناحیه 2110 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۱۴]. از سوی دیگر، دو پیک مشخصه یون نیترات، در نیترات مس، یکی در ناحیه ۸۰۰ تا ۸۶۰ و دیگری در ناحیه

۲-۲- بررسی مورفولوژی سطح نمونه به روش میکروسکوپ روبشی الکترونی^۱

برای تصویربرداری از نانو کمپلکس Cu-DMAZ از میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) مدل VEGA استفاده شد. هدف از این تصویربرداری، بررسی یکنواختی سطح نمونه‌ها و ارزیابی کیفیت توزیع ذرات بود. برای این منظور پس از پوشش دهی با طلا از سطح نمونه‌ها در بزرگنمایی‌های مختلف تصویربرداری شد.

۲-۳- آنالیز حرارتی به روش کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC)

کالریمتری روبشی تفاضلی یکی از انواع روش‌های تجزیه و بررسی رفتار حرارتی مواد است که برای تعیین آنتالپی، گرمای مخصوص، انرژی فعال‌سازی و تعیین دماهای انتقال فازی مانند نقطه ذوب، شروع انجماد، شروع تبلور مجدد و دمای تبخیر استفاده می‌شود. در ضمن، این روش برای محاسبه میزان گرمایی که نمونه می‌گیرد یا آزاد می‌کند نیز کاربرد دارد. در این بررسی، مقدار ۴ تا ۷ میلی‌گرم از نمونه‌های نانو و میکرو از کمپلکس مس حاصل از DMAZ با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای ۵۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس مورد آزمون TG-DSC قرار گرفت. این آزمون تحت اتمسفر گاز آرگون با دبی ۷۰ ml/min انجام شد. علاوه بر این تغییرات جرم نمونه با افزایش دما به روش TG بررسی شد.

۲-۴- سنتز کمپلکس دی متیل آمینو اتیل آزید مس (II) نیترات در مقیاس میکرو (D1)

۴ میلی‌مول از لیگاند DMAZ حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر متانول، به آرامی به محلول ۱ میلی‌مول مس نیترات شش آب در متانول، اضافه شد. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن در دمای اتاق محلول سبزرنگ ایجاد شد. رسوبات حاصله پس از صاف کردن، با دی اتیل اتر شسته شد. پس از خشک کردن کمپلکس $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4)_4](\text{NO}_3)_2$ به روش‌های مختلف طیف بینی و آنالیز عنصری مورد بررسی و شناسایی کیفی و کمی قرار گرفت. مقدار ۱۹/۹۶ گرم رسوب به دست آمد با توجه به جرم مولی کمپلکس که ۶۴۴/۱۶ گرم بر مول است، راندمان واکنش در حدود ۳۰/۹ درصد است. نتایج تجزیه عنصری تجربی و محاسبه‌ای (مقادیر داخل پرانتزها) و طیف‌سنجی زیر قرمز به قرار زیر است:

نتایج آنالیز عنصری تجربی و (محاسبه‌ای): برای کمپلکس $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{CuN}_{18}\text{O}_6$ (با وزن مولکولی محاسبه‌ای ۶۴۴/۱۶ گرم بر مول)، عبارت است از: کربن ۲۸/۸۳ (۲۹/۸۳) درصد، هیدروژن ۶/۱۵ (۶/۲۶) درصد، نیتروژن ۳۸/۲۶ (۳۹/۱۴) درصد، اکسیژن ۱۳/۷۲ (۱۴/۹۰) درصد، (مس ۹/۸۶ درصد) همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقادیر عملی با مقادیر محاسبه‌ای دارای همخوانی قابل قبولی هستند و مقادیر

1- Scanning Electron Microscope (SEM)
2- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

جدول ۱- جابه‌جایی‌های شیمیایی پروتون مربوط به لیگاند و کمپلکس‌های مس آن‌ها (مقدار تغییرات برای هر کمپلکس نسبت به لیگاند، داخل پرانتز).

جابه‌جایی شیمیایی (δ)			
۳	۲	۱	
لیگاند	۲/۳۲ سه‌تایی	۲/۱۷ یکتایی	۲/۴۴ سه‌تایی
کمپلکس نانو	۳/۵۳ سه‌تایی (۰/۲۱)	۲/۳۹ یکتایی (۰/۲۲)	۲/۶۵ سه‌تایی (۰/۲۱)
کمپلکس میکرو	۳/۴۹ سه‌تایی (۰/۱۷)	۲/۳۹ یکتایی (۰/۲۲)	۲/۶۶ سه‌تایی (۰/۲۲)

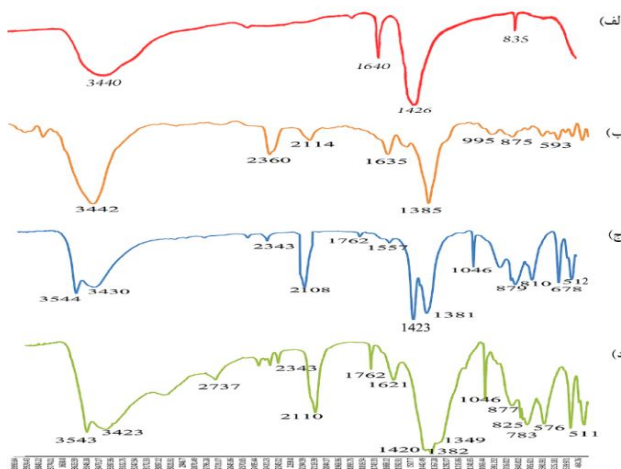
۳-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Cu(C_4H_{10}N_4)_4](NO_3)_2$ در حلال اتانول در دو مقیاس میکرومتر و نانومتر

طیف‌های جذبی الکترونی می‌توانند در بررسی و سنجش نتایج به‌دست‌آمده از روش‌های ساختاری مفید باشند. در شکل (۲) طیف جذب UV-Vis کمپلکس $[Cu(C_4H_{10}N_4)_4](NO_3)_2$ در دو مقیاس میکرومتر، نانومتر و نشان داده شده است. ترکیب DMAZ تنها در طول موج ۲۸۳ nm نانومتر یک پیک جذب دارد که به خاطر وجود گروه آزیدی در ساختار است. در اثر کوئوردینه شدن DMAZ به مس (II) در الگوی طیف UV-Vis این لیگاند تغییراتی به وجود می‌آید که به کمک آن تشکیل کمپلکس $[Cu(C_4H_{10}N_4)_4](NO_3)_2$ را تأیید می‌کند. در طیف الکترونی نانو کمپلکس $[Cu(C_4H_{10}N_4)_4](NO_3)_2$ در مقایسه با DMAZ یک پیک جدید کم شدت در ۳۸۵ nm مشاهده می‌شود این پیک کمتر از پیک مربوط به میکرو کمپلکس مس (II) در ۴۳۵nm است. پیک‌های جذبی در اثر کاهش اندازه می‌توانند انتقال پیدا کنند [۱۶]، انتقال کم شدت مشاهده‌شده مربوط به انتقال d-d لاپورت غیرمجاز است.

۳-۳-۱- تعیین نسبت استوکیومتری بین لیگاند و فلز

نسبت استوکیومتری لیگاند و فلز در ترکیب کمپلکس‌های ساخته‌شده با استفاده از روش‌های تغییرات پیوسته جاب و کسر (نسبت) مولی در بیشینه جذب‌هایشان (λ_{max}) به‌دست آمد [۱۷ و ۱۸]؛ برای این کار در روش جاب، ابتدا دو محلول با غلظت‌های یکسان 10^{-4} مولار از لیگاند و فلز در حلال اتانول تهیه و جذب آن‌ها خوانده شده، سپس مخلوط‌هایی با نسبت‌های ۱:۹ تا ۹:۱ از فلز و لیگاند به‌طوری که حجم کلی ۱۰۰۰ میکرولیتر باشد تهیه و پس از اندازه‌گیری میزان جذب، نمودار جذب تصحیح‌شده آن‌ها برحسب کسر مولی فلز رسم گردید (شکل (۳)). همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقدار هر دو کمپلکس نانو و میکرو تغییرات جذب شبیه هم دارند و در هر دو منحنی، کسر مولی متناظر با نقطه بیشینه نمودار، یعنی ۲/۱ فلز مس به‌دست آمد که بسیار نزدیک به نسبت استوکیومتری ۱ به ۴ است. روشی که معمولاً به‌عنوان مکمل روش جاب استفاده می‌شود، روش کسر مولی است؛ در این روش ۵۰۰ میکرولیتر از محلول مس نیترات با غلظت 10^{-4} مولار را تهیه می‌شود

۱۳۸۰ تا ۱۴۲۵ ظاهر می‌شوند [۱۵]. در طیف الف، پیک‌های ۸۳۵ و ۱۴۲۶ در نیترات مس، در کمپلکس‌ها به ترتیب در نواحی ۸۱۰ و ۱۴۲۳ در کمپلکس میکرو و ۸۲۵ و ۱۴۲۰ در کمپلکس نانو ظاهر شده‌اند. حضور این نوارهای جذبی در فرکانس‌های پایین‌تر از نمک و لیگاند آزاد در طیف IR کمپلکس در هر دو مقیاس نشان دهنده کوئوردینه شدن مس به DMAZ (به دلیل اتصال به فلز و پخش شدن ابر الکترونی و در نتیجه، انتقال به فرکانس‌های پایین‌تر در اثر تشکیل پیوند) از دلایل تشکیل کمپلکس مربوطه است [۱۴] (شکل (۱)).

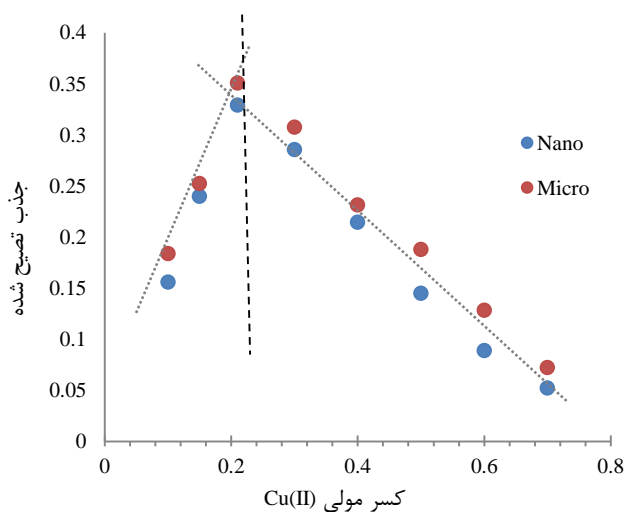


شکل ۱- طیف IR الف) نمک $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، ب) DMAZ، ج) کمپلکس $[Cu(C_4H_{10}N_4)_4](NO_3)_2$ در مقیاس میکرومتر و د) کمپلکس $[Cu(C_4H_{10}N_4)_4](NO_3)_2$ در مقیاس نانومتر.

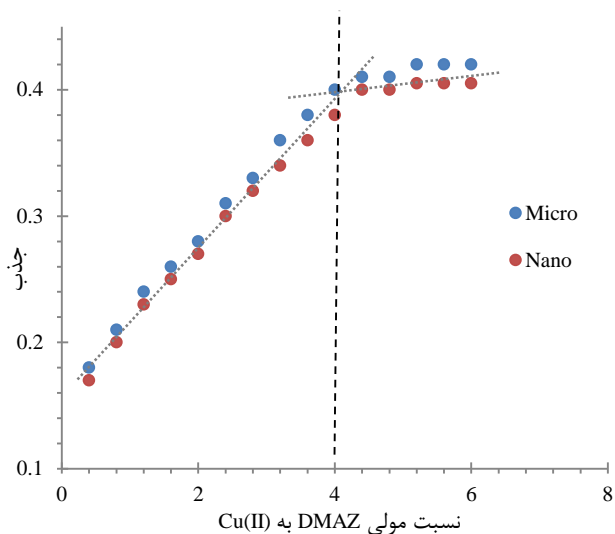
۳-۳-۲- بررسی طیف 1H NMR لیگاند DMAZ و کمپلکس $[Cu(C_4H_{10}N_4)_4](NO_3)_2$ در حلال اتانول در دو مقیاس میکرومتر و نانومتر

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون برای لیگاند DMAZ و کمپلکس‌های مس مورد بحث در حلال dmsO-d6 گرفته شد. در لیگاند، سه دسته پروتون وجود دارند که به ترتیب، پیک یکتایی قوی در ۲/۱۷ مربوط به پروتون‌های شماره ۱ (۶ هیدروژن دو گروه متیل متصل به نیتروژن) و دو دسته پیک سه‌تایی مربوط به گروه‌های CH_2 شماره‌های ۲ (مجاور نیتروژن آمینی) و ۳ (مجاور گروه آزیدی) به ترتیب در حوالی جابه‌جایی شیمیایی ۲/۴۴ و ۳/۳۲ رؤیت می‌شوند که در کمپلکس‌های مس نیترات این ترکیب در مقیاس نانو و میکرو نیز با توجه به عدم تغییر در انواع هیدروژن‌ها، همین سیگنال‌ها با کمی جابه‌جایی ظهور یافته‌اند که در جدول (۱) به‌طور خلاصه جمع‌بندی شده‌اند. در ضمن پیک مربوط به حلال dmsO نیز در هر سه طیف در ناحیه ۲/۵ ppm دیده می‌شود. در مجموع، تعداد پروتون‌ها در ساختار لیگاند و کمپلکس تغییر نداشته ولی شدت آن‌ها در کمپلکس‌ها بیشتر شده و جابه‌جایی نیز داشته‌اند که می‌تواند ناشی از تأثیر کوئوردینه شدن به فلز مرکزی باشد.

سپس در هر مرحله به اندازه ۲۰ میکرولیتر از محلول لیگاند با غلظت ۰/۰۰۱ مولار به داخل محلول اولیه تزریق شده و میزان جذب خوانده می‌شود. در تمامی مراحل افزایش لیگاند به محلول، غلظت فلز، ثابت ولی غلظت مقدار لیگاند در حال افزایش است. در این روش، نمودار جذب اندازه‌گیری شده، برحسب نسبت مولی لیگاند به یون مرکزی می‌تواند نسبت استوکیومتری را نشان دهد. این نمودار در شکل (۴) رسم شده است و همان‌طور که مشهود است، نقطه شکست نمودار که از آن نقطه به بعد تقریباً میزان جذب بدون تغییر می‌ماند عدد ۴ است. به‌طور کلی، نتایج به‌دست‌آمده از نمودارهای شکل‌های (۳) و (۴) حاکی است، نتایج به‌دست‌آمده، با نسبت مولی یک‌به‌چهار فلز به لیگاند منطبق هستند.



شکل ۳- نمودار نسبت مولی برای فلز به لیگاند برای کمپلکس‌های نانو و میکرو $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4)_4](\text{NO}_3)_2$ در حلال اتانول.

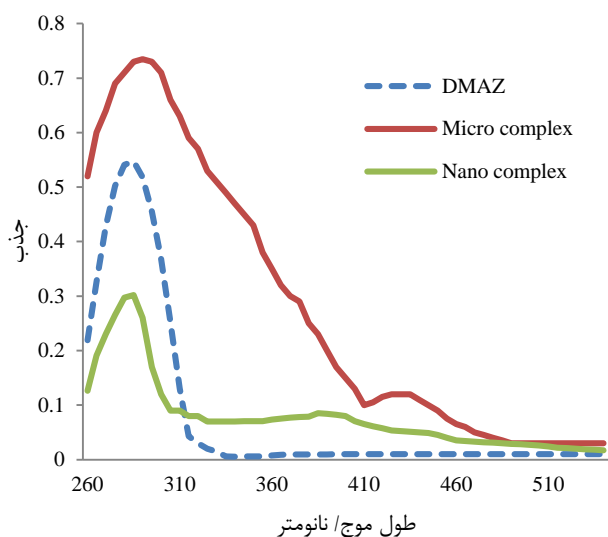


شکل ۴- نمودار جاب برای تعیین نسبت فلز به لیگاند برای کمپلکس‌های نانو و میکرو $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4)_4](\text{NO}_3)_2$ در حلال اتانول.

۳-۵- بررسی تجزیه عنصری

نتایج آنالیز عنصری کمپلکس برحسب درصد به‌صورت تجربی و محاسباتی با توجه به فرمول بسته محاسباتی $(\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{CuN}_{18}\text{O}_6)$ و وزن مولکولی ۶۴۴/۱۶ گرم بر مول در جدول (۲) آورده شده است. اطلاعات حاصل از تجزیه عنصری نشان می‌دهد که به ازای یک مول مس نیترات، چهار مول از لیگاند دی متیل آمینو اتیل آزید در مولکول وجود دارد.

شکل ۲- طیف UV-Vis رسم شده به‌صورت خط چین آبی DMAZ و به رنگ قرمز کمپلکس مس در مقیاس میکرومتر و به رنگ سبز کمپلکس مس در مقیاس نانومتر - در حلال اتانول و غلظت ۰/۰۰۰۱ مول بر لیتر.



شکل ۳- بررسی طیف نشر فلئورسانس کمپلکس $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4)_4](\text{NO}_3)_2$ در دو مقیاس میکرومتر و نانومتر

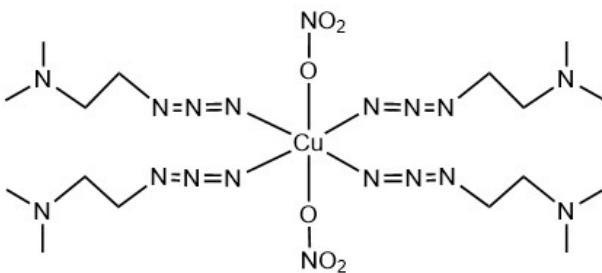
۳-۴- بررسی طیف نشر فلئورسانس کمپلکس $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4)_4](\text{NO}_3)_2$ در دو مقیاس میکرومتر و نانومتر

استفاده از طیف‌سنجی فلئورسانس برای تأیید تشکیل کمپلکس با لیگاند بسیار مفید است. شدت نشر فلئورسانس لیگاند می‌تواند بر اثر برهمکنش با فلز تغییر یابد و میزان کاهش شدت نشر، در این مطالعه می‌تواند بیانی از برهمکنش لیگاند با فلز باشند [۱۹].

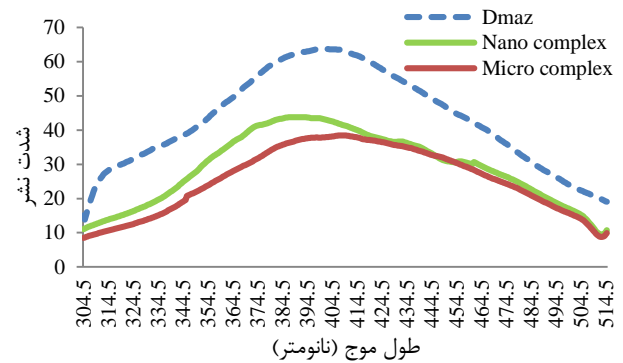
در این آزمایش ابتدا شدت نشر DMAZ با غلظت ۲ میکرومولار ثبت شد که به‌صورت خط‌چین در شکل (۵) نشان داده شده است. سپس در هر دو مقیاس میکرومتر و نانومتر کمپلکس در دمای محیط و هم غلظت با DMAZ در طول موج ۲۶۰ نانومتر برانگیخته و مورد بررسی قرار گرفت و نشر فلئورسانس در محدوده ۸۰۰-۳۰۰ nm ثبت گردید. نشر DMAZ در طول موج ۳۹۶ nm مشاهده شد که مربوط به انتقالات

۳-۶- مورفولوژی سطح نمونه‌ها

برای پی بردن به اندازه ذرات، مورفولوژی و ساختار نانو و میکرو ذرات کمپلکس مس تهیه شده، از تصاویر و اندازه‌گیری‌های انجام شده توسط میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) بهره گرفته شد (شکل (۷)). بر اساس تصاویر، میکرو ذرات با مورفولوژی چندوجهی (۱۰۰-۱۵ میکرومتر) و نانوذرات با مورفولوژی تقریباً کروی (۸۸-۴۲ نانومتر) تشکیل شده‌اند. این ریز شدگی تقریباً یکنواخت نسبت به حالت میکرو، باعث بروز تغییراتی در رفتار ماده می‌گردد که هم در خروجی طیف‌ها مشاهده گردید و هم در رفتار حرارتی مؤثر خواهند بود و در بخش بعد بررسی می‌گردند. همان‌طور که در نمودارهای توزیع اندازه ذرات در شکل (۵) مشاهده می‌شود، میانگین اندازه ذرات میکرو، ۴۵/۳۳ میکرومتر و میانگین اندازه ذرات نانو، ۵۴/۶ نانومتر هستند.



شکل ۶- ساختار پیشنهادی $[Cu(NO_3)_2(C_4H_{10}N_4)_4]$ با جرم مولی ۶۴۴/۱۶ گرم بر مول.

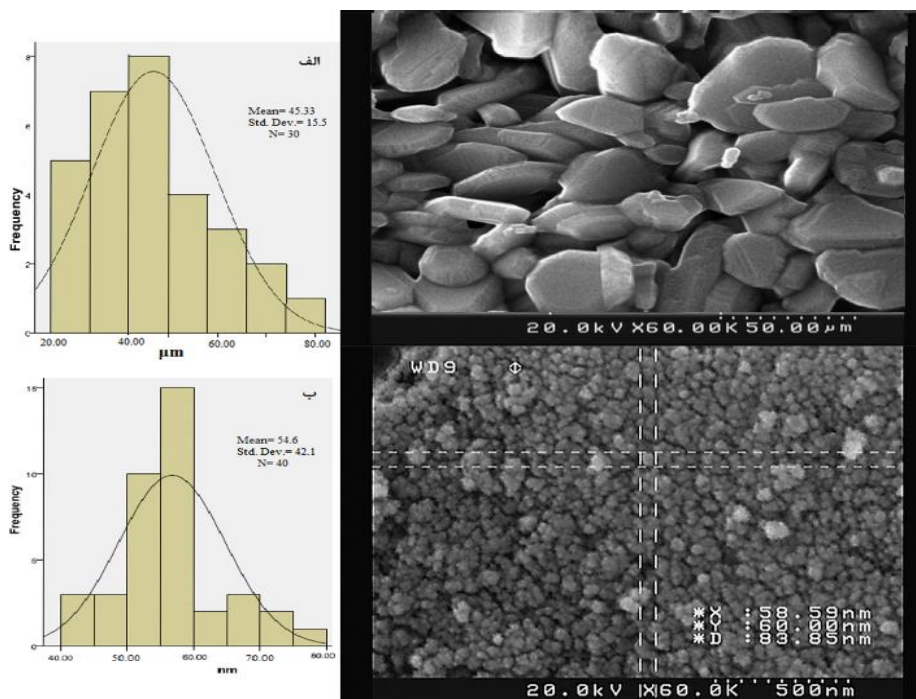


شکل ۵- طیف فلورسانس رسم شده به صورت خط چین آبی DMAZ و به رنگ قرمز کمپلکس در مقیاس میکرومتر و به رنگ سبز کمپلکس در مقیاس نانومتر.

جدول ۲- درصد تجزیه عنصری کمپلکس $[Cu(NO_3)_2(C_4H_{10}N_4)_4]$.

مس	اکسیژن	نیتروژن	هیدروژن	کربن	
---	۱۳/۷۲	۳۸/۲۶	۶/۱۵	۲۸/۸۳	تجربی
۹/۸۶	۱۴/۹۰	۳۹/۱۴	۶/۲۶	۲۹/۸۳	محاسبه‌ای

با جمع‌بندی نتایج به‌دست آمده از طیف‌بینی‌های زیر قرمز، ماوراءبنفش، فلورسانس و نتایج روش‌هایی که برای به‌دست آوردن نسبت لیگاند به فلز استفاده شد (جاب و نسبت مولی) و آنالیز عنصری، که حاکی از نسبت ۴ به ۱ لیگاند به فلز است، ساختاری که در شکل (۶) رسم شده برای کمپلکس‌های سنتز شده پیشنهاد می‌گردد.

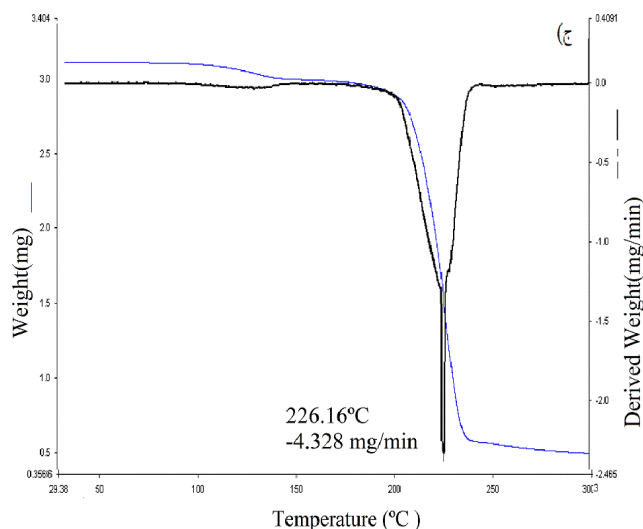
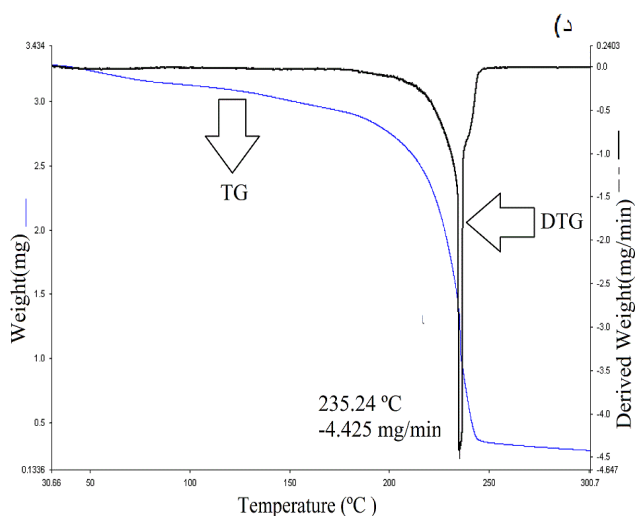
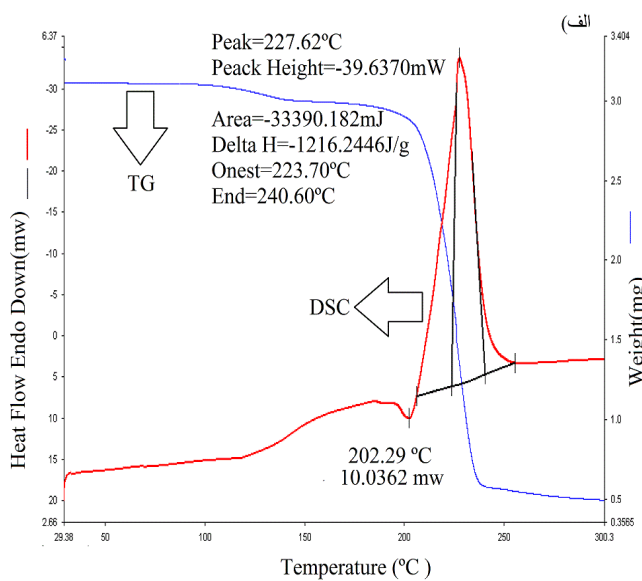
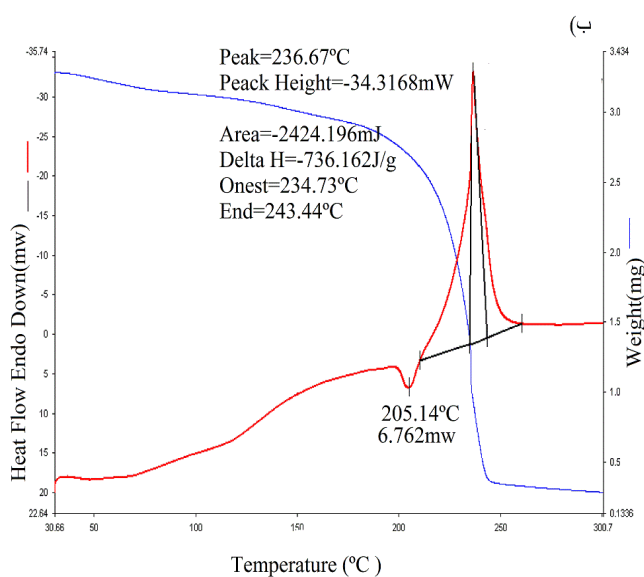


شکل ۷- تصاویر SEM کمپلکس $[Cu(NO_3)_2(C_4H_{10}N_4)_4]$ در مقیاس میکرو (الف) و نانو (ب) به همراه نمودارهای توزیع اندازه ذرات مربوطه.

۳-۷- بررسی رفتار حرارتی کمپلکس مس سنتز شده

رفتار حرارتی نانو ذرات کمپلکس $[Cu(NO_3)_2(C_4H_{10}N_4)_4]$ با نوع میکرومتری آن در این بخش مقایسه شده است. تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA) نشان داد که بلورهای نانومتری در دمای $226^\circ C$ شروع به کاهش وزن می‌نمایند که این دما، $90^\circ C$ درجه کمتر از دمای کاهش وزن در مورد ذرات با اندازه بزرگ‌تر ذرات کمپلکس است (شکل ۸-الف و ب). همچنین، منحنی‌های گرماسنجی تفاضلی (DSC) نشان داد که نانوذرات کمپلکس دارای یک پیک گرم‌گیر در دمای حدود $202^\circ C$ درجه سلسیوس است در حالی که این پیک برای میکروذرات کمپلکس در دمای حدود $205^\circ C$ مشاهده شد و مربوط به تغییر فاز است. پیک گرمازا در نانوذرات کمپلکس در دمای $227/62^\circ C$ ظاهر شده است که

مربوط به تجزیه حرارتی ترکیب پرانرژی بوده و به میزان $1216 J/g$ انرژی آزاد شده است. درحالی‌که برای ذرات میکرومتری کمپلکس، این پیک در دمای $236/67^\circ C$ ظاهر شده و مقدار انرژی آزاد شده ناشی از آن $736 J/g$ است (شکل ۸-ج و د). نکته قابل توجه این است که تجزیه حرارتی نانو ذرات کمپلکس در دمای پایین‌تر و با شدت بیشتری نسبت به ذرات میکرومتری آن اتفاق افتاده است. این تفاوت در دمای تجزیه حرارتی و انرژی حاصل از این تجزیه را با توجه به یکسان بودن ماهیت هر دو نوع از ذرات، می‌توان به افزایش سطح تماس نانوذرات و افزایش نقص‌های ساختاری و در نتیجه افزایش سرعت تجزیه شیمیایی در اثر ریز شدن به ذرات کوچک‌تر نسبت داد [۲۲].



شکل ۸- منحنی‌های الف) و ج) تجزیه حرارتی کمپلکس در مقیاس نانو و منحنی‌های ب) و د) مربوط به تجزیه حرارتی در مقیاس توده‌ای (بالک).

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه یک کمپلکس پراثری جدید از یون مس و لیگاند DMAZ در دو مقیاس میکرومتر و نانومتر سنتز شد و با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه، فرابنفش- مرئی، فلوروسانس UV-Vis و آنالیز عنصری شناسایی شد. رفتار حرارتی این کمپلکس در دو مقیاس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزهای DSC و TG نشان داد که تجزیه حرارتی نانوذرات کمپلکس در دمای پایین‌تر و با شدت بیشتری نسبت به ذرات در مقیاس میکرومتری اتفاق می‌افتد. در واقع یکی از روش‌هایی که می‌تواند منجر به تنظیم حساسیت و انرژی حاصل از تخریب ساختار مواد پراثری شود ریز کردن آن‌ها است. چراکه این مواد در مقیاس نانو سطح تماس بیشتری با محیط اطراف پیدا می‌کنند و می‌تواند حداکثر توان خود را رهایش انرژی نشان دهد. به‌طور کلی نتایج این مطالعه می‌تواند به طراحی مواد پراثری با عملکرد بالاتر و حساسیت متفاوت از مواد اولیه کمک کند و مقدمه‌ای برای گسترش کلاس جدیدی از مواد پراثری باشد و با انجام تحقیقات مشابه و انجام آزمون‌های تکمیلی و میدانی بیشتر، سیر تکاملی خود را طی کرده و در محصولات نظامی به‌کار گرفته شود.

مراجع

- [1] قنبری شهرام؛ سبحانی ستار؛ کهساری ایرج "بررسی سینتیک واکنش سنتز سوخت مایع دی متیل آمینو اتیل آزید (DMAZ)"؛ مجله علمی پژوهشی مواد پراثری، سال ۵، شماره ۱، صفحه ۴۵، ۱۳۸۹.
- [14] Smith, C. J.; Nikzad, N.; Steven, L.; Heiko, L.; Ian, R. B. "A Fully Automated, Multistep Flow Synthesis of 5-Amino-4-Cyano-1, 2, 3-Triazoles"; *Org. Biomol. Chem.* 2011, 9, 1938-1947.
- [15] Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry"; John Wiley & Sons, Inc; Hoboken, 2009.
- [16] Li, L. H.; Deng, J. C.; Deng, H. R.; Liu, Z. L.; Xin, L. "Synthesis and Characterization of Chitosan/ZnO Nanoparticle Composite Membranes"; *Carbohydrate Res.* 2010, 345, 994-998.
- [17] Khan S.; Dashora R.; Goswami A. K.; Purohit D. N. "Review of Spectrophotometric Methods for Determination of Iron"; *Rev. Anal. Chem.* 2004, 23, 1, 1-74.
- [18] Veranitisagul, C.; Kaewvilai, A.; Sangngern, S.; Wattanathana, W.; Suramitr, S.; Koonsaeng, N.; Laobuthee, A. "Novel Recovery of Nano-Structured Ceria (CeO₂) from Ce (III)-Benzoxazine Dimer Complexes Via Thermal Decomposition"; *Int. J. Mol. Sci.* 2011, 12, 7, 4365-4377.
- [19] Skoog, D. A. F.; James, H.; Stanley, R. C. "Principles of instrumental analysis"; Cengage Learning, 2017.
- [20] Gao, Y. F.; Zhuang, G. L.; Bai, J. Q.; Zhong, X.; Wang, J. G. "Temperature-Dependent Conductivity, Luminescence and Theoretical Calculations of a Novel Zn(II)-Based Metal-Organic Framework"; *Acta Physico-Chimica Sinica* 2017, 33, 242-248.
- [21] Mandal, S.; Modak, R.; Goswami, S. "Synthesis and Characterization of a Copper (II) Complex of a ONN Donor Schiff Base Ligand Derived from Pyridoxal and 2-(Pyrid-2-yl) Ethylamine-A Novel Pyridoxal Based Fluorescent Probe"; *J. Mol. Struct.* 2013, 10, 352-360.
- [22] ملکی علی؛ شعبانی وحید؛ رحیمی جمال "مروری بر آزمون‌های تعیین حساسیت در استانداردسازی مواد منفجره نانومقیاس"؛ فصلنامه مدیریت استاندارد و کیفیت، سال ۷، شماره ۲، صفحه ۱۸، ۱۳۹۶.
- [9] Myers, T. W.; Brown, K. E.; Chavez, D. E.; Scharff, R. J.; Veauthier, J. M. "Correlating the Structural, Electronic, and Explosive Sensitivity Properties of Cu(II) Tetrazine Complexes"; *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 19, 3178-3183.
- [10] Szimhardt, N.; Wurzenberger, M. H.; Zeisel, L.; Gruhne, M. S.; Lommel, M.; Stierstorfer, J. "Maximization of the Energy Capability Level in Transition Metal Complexes Through Application of 1-Amino-and 2-Amino-5 H-Tetrazole Ligands"; *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 16257-16272.
- [11] Wurzenberger, M. H.; Szimhardt, N.; Stierstorfer, J. "Nitrogen-Rich Copper (II) Bromate Complexes: an Exotic Class of Primary Explosives"; *Inorg. Chem.* 2018, 57, 7940-7949.
- [12] Szimhardt, N.; Gruhne, M. S.; Lommel, M.; Hess, A.; Wurzenberger, M. H.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. "2,2-Bis (5-tetrazolyl) Propane as Ligand in Energetic 3D Transition Metal Complexes"; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2019, 645, 354-361.
- [1] نسیمی، اکبر؛ دهنوی، محمدعلی؛ مجذوبی، محمدتقی "مطالعه خواص و عملکرد مواد منفجره با چگالی انرژی بالا (HEDMs)"؛ مجله علمی پژوهشی مواد پراثری، جلد ۱۲، شماره ۲، صفحه ۳، ۱۳۹۵.
- [2] Palmer, R. K.; Rusek, J. J. "Low Toxicity Reactive Hypergolic Fuels for Use with Hydrogen Peroxide"; *Proc. Int. Conf. Green Propellants for Space Propulsion, Italy*, 2004.
- [3] Klapötke, T. M.; Holl, G. "The Greening of Explosives and Propellants Using High-Energy Nitrogen Chemistry"; *Green Chem.* 2001, 3, 75-77.
- [4] Kokan, T. S.; Olds, J. R.; Seitzman, J. M.; Ludovice, P. J. "Characterizing High-Energy-Density Propellants for Space Propulsion Applications"; *J. Thermophys. Heat. Trans.* 2008, 22, 727-740.
- [5] McQuaid, M. J.; Sun, H.; Rigby, D. "Development and Validation of COMPASS Force Field Parameters for Molecules with Aliphatic Azide Chains"; *J. Comput. Chem.* 2004, 25, 61-71.
- [6] Sengupta, D.; Raman, S. "Theoretical Investigation of Some High-Performance Novel Amine Azide Propellants"; *Propellant, Explos., Pyrotech.* 2007, 32, 338-347.
- [7] Zhang, D.; Yu, D.; Zhang, P.; Yuan, Y.; Yue, L.; Zhang, T.; Fan, X. "Hypergolic Ignition Modulated by Head-on Collision, Intermixing and Convective Cooling of Binary Droplets with Varying Sizes"; *Int. J. Heat Mass Tran.* 2019, 139, 475-481.
- [8] Wu, B. D.; Wang, S. W.; Yang, L.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Zhou, Z. N.; Yu, K. B. "Preparation, Crystal Structures, Thermal Decomposition and Explosive Properties of Two Novel Energetic Compounds M(IMD)₄(N₃)₂ (M=Cu(II) and Ni(II), IMI = Imidazole): The New High-Nitrogen Materials (N = 46%)"; *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 10, 2616-2623