

سورة الفاتحة

دانشگاه شهید چمران اهواز
دانشکده علوم
گروه شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی
(شیمی معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی کمپلکس های آلی فلزی قلع و سیلسیم با لیگاند "پپرازین"

نگارنده:

نجمه جراح

استاد راهنما:

دکتر عباس ترسلی

استاد مشاور:

دکتر محمد کوتی

تیرماه ۱۳۹۰

تقدیم به پدر و مادرم
دو فرشته‌ای که بال ندارند، اما قلبشان تبلیگاه خداست
آن‌ها که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر
توان‌شان رفت تا به توانایی رسم، موی‌شان سپیدی گرفت تا روی سپید بمانم
و خواهر عزیزو مهربانم
که وجودش برایم سرشار از محبت و دوست داشتن است.

سپاسگزاری

سپاس و ستایش سزوار پروردگاری است که زیباست و خالق و مبد زیبایی‌ها، فدایی که جهان و جهانیان را زیبا آفرید و انسان را سر دسته‌ی زیباییان قرار داد. سپاس بیکران، او را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمون‌مان کرد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود. او را سپاسگزارم که توفیق گذراندن مقطع دیگری از تحصیل و زندگی را به من عطا فرمود.

به بهانه‌ی این پژوهش بر خود لازم میدانم تا صمیمانه‌ترین تعابیر، تقدیر و سپاسم را تقدیم عزیزانی نمایم که در طی مدت انجام این پژوهش دستم را گرفتند، یاری‌ام کردند، راهنمایم بودند و راهنمایی‌هایشان همچون نورشیدی درخشان شب بهالتم را روشنایی بخشید.

اینجانب ضمن تشکر و قدردانی از تمام اساتید محترم بخش شیمی دانشگاه شهیدچمران، از استاد عزیزم جناب آقای دکتر عباس ترسلی، که از ابتدا تا انتهای این پژوهش مرا از راهنمایی‌های مدبرانه و ارزشمندشان بهره‌مند نمودند و در سایه‌ی مساعدت‌های ایشان پیمودن این راه برای من امکان‌پذیر گردید، کمال تشکر و امتنان را دارم. ایشان علاوه بر این که استاد راهنمای من در این رساله بودند استاد راهنمای من در زندگی نیز بودند و همواره از راهنمایی‌ها، نصایح و دلسوزی‌های پدران‌شان در انتصاب مسیر بهتری برای ادامه‌ی زندگی بهره‌مند شده‌ام. همچنین از جناب آقای دکتر محمد کوتی که به عنوان استاد مشاور تجربیات علمی ارزشمند خود را سخاوتمندانه در اختیار بنده قرار دادند، بسیار سپاسگزارم.

از اساتید محترم سرکارخانم دکتر طاهره صداقت و جناب آقای دکتر عزیزاله بهشتی که افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام بی‌نهایت سپاس‌گزاری می‌کنم و آرزوی سلامتی و سعادت‌مندیشان را دارم.

از تمام اعضای خانواده‌ام نیز تشکر می‌کنم که لطف‌شان همیشه بر سرم بوده و بدون محبت‌های بی‌پایان‌شان نه در این پایان نامه توفیق می‌یافتم و نه در هیچ کار دیگر. از پدرم که معنای تلاش را به من آموخت و با تشویق‌هایش از ابتدا تا به امروز مرا به آموختن و تحصیل دانش ترغیب نموده است تشکر می‌کنم. از مادرم که سروش هستی را در جانم سروده و با دعاهایش آینده‌ام را روشنایی بخشیده است بی‌نهایت سپاسگزارم. همچنین از خواهر عزیزم که وجودش امید بخش حیاتم بوده است و بردباریش آرام بخش جانم، متشکرم.

و سرانجام آنچه تحمل سرمای روزگار را برایم امکان‌پذیر می‌کرد گرمای وجود یاران، همدلی و همراهی دوستانم بود که از آن‌ها صمیمانه سپاسگزارم.

و در نهایت از تمام کارکنان بخش شیمی و دانشکده علوم که همواره با رویی‌گشاده پذیرای زحمات من بودند، تشکر می‌نمایم.

با سپاس فراوان

چکیده‌ی پایان‌نامه

نام خانوادگی: جراح	نام: نجمه
عنوان پایان‌نامه: سنتز و شناسایی کمپلکس‌های آلی فلزی قلع و سیلیسیوم با لیگاند "پپرازین"	
استاد راهنما: دکتر عباس ترسلی	
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز	دانشکده: علوم
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰/۴/۸	تعداد صفحات: ۱۱۲
واژه‌های کلیدی: ترکیبات آلی قلع (IV)، ترکیبات آلی سیلیسیوم، پپرازین، $^{29}\text{SiNMR}$ ، $^{119}\text{SnNMR}$.	
چکیده:	
<p>ترکیبات آلی قلع (IV)، به ویژه ترکیبات دارای پیوندهای Sn-N، به علت کاربردهای بیولوژیکی شامل فعالیت‌های ضدباکتری، ضدقارچ و ضدسرطان مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. در این پروژه تحقیقاتی، واکنش لیگاند پپرازین ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$) با R_2SnCl_2 (R=Me, Bu, Ph) در یک اتمسفر بی‌اثر و در شرایط آزمایشگاهی مناسب مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. از "پپرازین" به عنوان یک حدواسط در تولید مواد دارویی، پلیمرها، آنزیم‌ها و نیز به عنوان بازدارنده‌ی خوردگی و زنگ زدگی استفاده می‌شود. در این واکنش‌ها، پیوندهای Sn-N ایجاد شده و واکنش‌ها منجر به تولید محصولات جدیدی از قلع (IV) با فرمول‌های (۱) $[\text{SnPh}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)]_2$، (۲) $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$ و (۳) $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$ شده است. این ترکیبات جدید، توسط طیف‌سنجی‌های IR، $^1\text{HNMR}$، $^{13}\text{CNMR}$، $^{119}\text{SnNMR}$، UV-Vis، طیف‌سنجی جرمی و آنالیز عنصری مطالعه و شناسایی شده‌اند.</p> <p>هم‌چنین واکنش ترکیب دی‌متیل‌دی‌کلرید سیلیسیم (Me_2SiCl_2) با لیگاند پپرازین در یک شرایط مشابه انجام شده و محصول جدیدی از ترکیبات آلی سیلیسیم با فرمول $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$ به دست آمده است. این ترکیب جدید نیز توسط طیف‌سنجی‌های IR، $^1\text{HNMR}$، $^{13}\text{CNMR}$، $^{29}\text{SiNMR}$، طیف‌سنجی جرمی و آنالیز عنصری مطالعه و شناسایی شده است. نتایج طیفی، نسبت استوکیومتری ۱:۲ لیگاند به فلز در این کمپلکس را تأیید می‌کند.</p>	

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مباحث تئوری	
۱-۱- خصوصیات کلی لیگاند پپرازین.....	۲
۱-۱-۱- ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری.....	۲
۱-۱-۲- کاربرد لیگاند پپرازین.....	۲
۱-۱-۳- بررسی طیف IR لیگاند پپرازین.....	۳
۱-۱-۴- بررسی مقادیر pKa های برخی از پپرازین‌ها در دماهای متفاوت.....	۴
۱-۲- بررسی اثر حلالهای مختلف در واکنش بین پپرازین و بنزیل برمید.....	۶
۱-۳- بررسی منحنی رفتار دمایی ترکیب $[H_2(C_4H_{10}N_2)_2]_2(H_2PO_4)_4$	۸
۱-۴- استفاده از پپرازین و ۲- متیل پپرازین به عنوان قالب در سولفات‌های فلزات واسطه	۱۰
۱-۵- واکنش‌های لیگاند پپرازین با فلزات واسطه.....	۱۳
۱-۵-۱- واکنش لیگاند پپرازین با نمک Co(II) در حضور واسطه‌های اسیدی آلی.....	۱۳
۱-۵-۲- واکنش لیگاند پپرازین با کربونیل‌های فلزی گروه VIB.....	۱۵
۱-۵-۳- واکنش لیگاند پپرازین با فلز Cd(II) و ایجاد ساختار پلیمری.....	۱۵
۱-۶- واکنش‌های لیگاندهای شامل حلقه پپرازین با فلزات واسطه.....	۱۷
۱-۶-۱- سنتز کمپلکس‌های درشت حلقه باز شیف شامل حلقه پپرازین و فلزات Cd(II) و Zn(II).....	۱۷

- ۱-۶-۲- استفاده از لیگاند خطی پیرازین-پیریدین در
 سنتز کمپلکس‌های پلیمری Hg(II)..... ۱۹
- ۱-۶-۳- سنتز کمپلکس‌های Pt(II) با لیگاندهای شامل حلقه‌های
 پیرازین یا هوموپیرازین:..... ۲۰
- ۱-۶-۴- سنتز کمپلکس‌های Pt(II) با لیگاند سیروفلوکساسین..... ۲۲
- ۱-۷-۷- ترکیبات آلی قلع..... ۲۳
- ۱-۷-۱- تاریخچه..... ۲۳
- ۱-۷-۲- کاربرد ترکیبات آلی قلع..... ۲۴
- ۱-۸-۸- هالیدهای آلی قلع..... ۲۵
- ۱-۸-۱- روشهای سنتز هالیدهای آلی قلع..... ۲۵
- ۱-۸-۲- خواص فیزیکی و ساختار هالیدهای آلی قلع..... ۲۵
- ۱-۹-۹- ترکیبات آلی قلع با پیوندهای Sn-N..... ۲۸
- ۱-۹-۱- ترکیبات آمینوی قلع..... ۲۸
- ۱-۹-۱-۱- روشهای تهیه..... ۲۸
- ۱-۹-۲- ساختارهای ترکیبات آمین دار قلع..... ۲۹
- ۱-۱۰-۱- ترکیبات آلی قلع با لیگاندهای حاوی گروههای کربوکسیلات و
 اتمهای دهنده O- و N-..... ۳۰
- ۱-۱۱-۱- ترکیبات آلی قلع با لیگاندهای دی تیوکربومات..... ۳۲
- ۱-۱۱-۱- کمپلکس‌های آلی قلع با لیگاند ایندولیل دی تیوکربومات..... ۳۲
- ۱-۱۱-۲- کمپلکس‌های آلی قلع با لیگاند ۴- متیل ۱- پیریدین کربودی تیویک اسید..... ۳۳
(4-MePCDTA)
- ۱-۱۱-۳- کمپلکس‌های آلی قلع با لیگاندهای دی تیوکربومات شامل حلقه پیرازین..... ۳۵

۱-۱۱-۳-۱- کمپلکس‌های آلی قلع با لیگاند دی‌پتاسیم‌بیس	
۲'و۲- دی تیوپپیرازینتو- ۲'و۲- دی آمینودی اتیل آمین (K_2L).....	۳۵
۱-۱۱-۳-۲- ترکیبات آلی قلع (IV) با لیگاند N' , N'' - پیپرازینیل دی‌تیوکربامات.....	۳۶
۱-۱۲-۱- ترکیبات آلی قلع با بازهای حلقوی.....	۳۸
۱-۱۲-۱- کمپلکس‌های کلرید قلع (IV) با بازهای حلقوی.....	۳۸
۱-۱۲-۲- کمپلکس‌های برمیدقلع (IV) با بازهای حلقوی.....	۳۹
۱-۱۳-۱- ترکیبات آلی سیلسیم.....	۴۰
۱-۱۳-۱- ماهیت پیوندهای سیلسیم.....	۴۰
۱-۱۳-۲- تشکیل و شکست پیوندهای سیلسیم.....	۴۲
۱-۱۳-۲-۱- فرآیند روخو.....	۴۲
۱-۱۳-۲-۲- واکنش‌های پخش مجدد.....	۴۲
۱-۱۳-۳- تکنیک‌های اسپکتروسکوپی و ساختاری.....	۴۳
۱-۱۳-۴- کمپلکس‌های آلی سیلسیم با لیگاندهای دهنده نیتروژن.....	۴۴

فصل دوم: فعالیت‌های آزمایشگاهی

۱-۲- نکات کلی.....	۴۷
۲-۲- دستگاه‌های طیف‌سنجی مورد استفاده:.....	۴۷
۳-۲- روشهای تقطیر و خشک کردن حلال‌های استفاده شده.....	۴۸
۲-۳-۱- تقطیر و خشک کردن حلال دی‌کلرو متان.....	۴۸
۲-۳-۲- تقطیر و خشک کردن حلال نرمال هگزان.....	۴۸
۳-۳-۲- تقطیر و خشک کردن حلال تولوئن.....	۴۹
۴-۲- سنتز کمپلکس‌های آلی قلع (IV) با لیگاند پیپرازین:.....	۴۹
۲-۴-۱- سنتز کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)_2]$:.....	۴۹

۵۰.....	۲-۴-۲- سنتز کمپلکس $[SnMe_2(C_4H_9N_2)_2]$
۵۱.....	۳-۴-۲- سنتز کمپلکس $[SnBu_2(C_4H_9N_2)_2]$:
۵۲.....	۵-۲- سنتز کمپلکس آلی سیلیسیم (IV) با لیگاند پیرازین:
۵۲.....	۲-۵-۱- سنتز کمپلکس $[SiMe_2(C_4H_9N_2)_2]$:

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۵۴.....	۳-۱- بررسی لیگاند پیرازین.....
۵۴.....	۳-۱-۱- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند پیرازین.....
۵۵.....	۳-۱-۲- بررسی طیف 1H NMR لیگاند پیرازین.....
۵۶.....	۳-۱-۳- بررسی طیف ^{13}C NMR لیگاند پیرازین.....
۵۶.....	۳-۱-۴- بررسی طیف UV-Vis لیگاند پیرازین.....
۵۷.....	۳-۲- بررسی کمپلکس های قلع (IV) سنتز شده با لیگاند پیرازین.....
۵۷.....	۳-۲-۱- بررسی کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۵۷.....	۳-۲-۲- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۵۸.....	۳-۲-۳- بررسی طیف 1H NMR کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۵۹.....	۳-۲-۴- بررسی طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۶۰.....	۳-۲-۵- بررسی طیف ^{119}Sn NMR کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۶۰.....	۳-۲-۶- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۶۱.....	۳-۲-۷- بررسی تست کلر برای کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۶۳.....	۳-۲-۸- بررسی ساختار کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۶۳.....	۳-۲-۹- بررسی ساختار کمپلکس $[SnPh_2(C_4H_8N_2)]_2$
۶۴.....	۳-۳- بررسی کمپلکس $[SnMe_2(C_4H_9N_2)_2]$
۶۴.....	۳-۳-۱- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[SnMe_2(C_4H_9N_2)_2]$

۶۵.....	۲-۳-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۶۶.....	۳-۳-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۶۷.....	۴-۳-۳- بررسی طیف $^{119}\text{SnNMR}$ کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۶۷.....	۵-۳-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۶۸.....	۶-۳-۳- بررسی تست کلر برای کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۶۸.....	۷-۳-۳- بررسی ساختار کمپلکس $[\text{SnMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۶۹.....	۴-۳- بررسی کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۶۹.....	۱-۴-۳- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۰.....	۲-۴-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۱.....	۳-۴-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۲.....	۴-۴-۳- بررسی طیف $^{119}\text{SnNMR}$ کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۳.....	۵-۴-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۳.....	۶-۴-۳- بررسی تست کلر برای کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۳.....	۷-۴-۳- بررسی ساختار کمپلکس $[\text{SnBu}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۴.....	۵-۳- بررسی کمپلکس آلی سیلسیم (IV) سنتز شده با لیگاند پیرازین
۷۴.....	۱-۵-۳- بررسی کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$:
۷۴.....	۲-۵-۳- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۵.....	۳-۵-۳- بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۶.....	۴-۵-۳- بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۷.....	۵-۵-۳- بررسی تست کلر برای کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$
۷۷.....	۶-۵-۳- بررسی طیف $^{29}\text{SiNMR}$ کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$

۳-۵-۷- بررسی ساختار کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$ ۸۰

۳-۵-۸- بررسی ساختار کمپلکس $[\text{SiMe}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2)_2]$ ۸۰

فصل چهارم : طیف‌های ضمیمه

طیف‌های ضمیمه ۸۳

منابع و مأخذ ۱۰۱

واژه نامه ۱۰۸

۱-۱- خصوصیات کلی لیگاند پپرازین^۱

۱-۱-۱- ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری

پپرازین یک آمین نوع دوم حلقوی آلیفاتیک با دو گروه -NH است که به راحتی در آب و اتیلن گلیکول حل می‌شود ولی در دی‌اتیل‌اتر نامحلول است. این ترکیب یک باز ضعیف با $K_a/4 = 1.9 \times 10^{-4}$ است که به سرعت آب و دی‌اکسیدکربن موجود در محیط را جذب می‌کند [۱]. پپرازین دارای دو نوع ساختار قایق و صندلی است. این ترکیب و مشتقات جانشین شده N و N' آلکیل آن به طور کلی در فرم صندلی می‌مانند که این به علت پایداری ترمودینامیکی بزرگ‌تر در حدود $(17/2 \text{ kJ mol}^{-1})$ این فرم نسبت به فرم قایق است (شکل ۱-۱) [۲].



شکل (۱-۱) فرم‌های صندلی (A) و قایق (B) لیگاند پپرازین

۱-۲- کاربرد لیگاند پپرازین

از انواع متفاوت هتروسیکل‌های آلیفاتیک شامل اتم نیتروژن، پپرازین به علت توانایی پیوند هیدروژنی‌اش دارای یک جایگاه مهم است که نقش آن را برای ایجاد ساختارهای مهم درشت مولکولی بسیار ویژه می‌کند [۳]. همچنین این آمین به عنوان یک حد واسط برای یک دامنه وسیعی از مواد دارویی، پلیمرها، رنگ‌ها، آنزیم‌ها و نیز بازدارنده خوردگی و زنگ‌زدگی استفاده می‌شود [۱]. از پپرازین به همراه فوماریک‌اسید به عنوان لیگاندهای دودندانه برای سنتز کمپلکس $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)_{0.5}$ استفاده شده است که این کمپلکس به عنوان یک کاتالیست غیر-

¹Piperazine

همگن برای کربونیل دار کردن اکسایشی فنول به دی فنیل کربنات (DPC) استفاده می شود. این کاتالیست کمپلکس غیرهمگن می تواند به راحتی جدا شود و دوباره به صورت مؤثر استفاده شود [۴].

۱-۱-۳- بررسی طیف IR لیگاند پیرازین

مطالعات کمی در مورد طیف ارتعاشی پیرازین و نیز پیرازین کوئوردینه شده در کمپلکس های فلزی گزارش شده است. هاسل^۱ و پدرس^۲ استنتاج کردند که پیرازین دارای مرکز تقارن است و ساختار صندلی دارد [۵]. رامسی^۳ توانست طیف مادون قرمز این لیگاند با نسبت ۱:۲ با کمپلکس $C_2H_4PtCl_2$ را مطالعه کند. آن ها نشان دادند که این کمپلکس یک مولکول پیرازین با ساختار صندلی را در برمی گیرد که این مولکول به مولکول های پذیرنده پل شده است [۶]. طول موج های مهم و مشخص مولکول پیرازین محلول در CCl_4 و در فاز جامد در جدول (۱-۱) آمده است. داده های طیفی برای پیرازین در کمپلکس ها و کلاترات ها خصوصیات لیگاند کوئوردینه شده را نشان می دهد (جدول ۱-۱). چنانچه دیده شده، در کوئوردیناسیون، فرکانس های کششی N-H کاهش می یابند و فرکانس های کششی پیوندهای C-H به علت اثرات القایی متوالی افزایش می یابند. به عبارتی در کوئوردیناسیون، پیوندهای N-C و N-H باید ضعیف تر و پیوندهای C-H باید قوی تر شوند [۷].

¹Hassel

²Pedersen

³Ramsey

جدول (۱-۱): طول موج‌های مهم مولکول پپیرازین در محلول و در فاز جامد و در کمپلکس‌ها و

کلاترات‌ها

نوع پیوند	پپیرازین در (CCl ₄)	پپیرازین (جامد)	Cd-Pipz- Cd	Cd-Pipz-Hg	Cd-Pipz-Hg- Bz
N-H str.	۳۲۷۶(s)	۳۲۲۵S	۳۱۹۴S	۳۱۸۸VS	۳۲۶۱VS
CH ₂ asymmetric str	-	۳۲۲۵S	-	-	-
CH ₂ wagging	-	۱۳۹۳W	-	-	-
CH ₂ twist	-	۱۳۹۷VS	-	-	-
CH ₂ scissor	-	۱۴۵۵m	-	-	-
Ring str.	-	۱۱۲۳m	-	-	-
CH ₂ rock	-	۱۱۰۹VS	-	-	-
CH ₂ rock .	-	۸۶۶VS	-	-	-
Ring band .	-	۴۸۱W	-	-	-
Ring band	-	۴۰۴۷W	-	-	-

با مقایسه داده‌های طیفی این جدول، نتیجه‌گیری شده است که مولکول‌های پپیرازین کوئوردینه شده در این کمپلکس‌ها به فرم صندلی پل شده وجود دارند. این نتیجه‌گیری بر پایه ظهور و غیاب هر پیوند غیرفعال در طیف رامان و زیرقرمز مولکول پپیرازین در ترکیبات کلاترات است [۸].

۱-۱-۴- بررسی مقادیر pK_a های برخی از پپیرازین‌ها در دماهای متفاوت

اخیراً محلول‌های آبی از دی‌آمین‌هایی مانند پپیرازین‌ها، به علت سرعت بالای واکنش با CO₂ مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند. دی‌آمین‌هایی مانند پپیرازین، نسبت به مونوآمین‌ها ظرفیت بیشتری برای جذب CO₂ دارند و در فشارهای جزئی بالای CO₂، هر مول پپیرازین می‌تواند بیشتر از ۳ مول CO₂ جذب کند، قدرت بازی حلال که به وسیله pK_a اسید مشترک آن اندازه‌گیری می‌شود، یک فاکتور کلیدی برای سرعت واکنش و ظرفیت جذب حلال در فرآیندهاست. pK_a ویژگی اصلی هر الکترولیت است و رفتار شیمیایی و بیولوژیکی آن را تعریف می‌کند [۹]. یک رابطه خطی بین pK_a اسید یا باز با اثر کاتالیتیکی آن روی سرعت به وسیله برونستد^۱ گزارش شده است [۱۰]. مقادیر pK_a یک سری از پپیرازین‌های شش‌تایی (دی‌آمین‌ها) در دماهای متفاوت اندازه‌گیری شده است که به طور خلاصه در جدول (۱-۲) آورده شده است [۱۱].

¹Bronsted

جدول (۲-۱): مقادیر اولین و دومین pK_a آمین‌ها در دماهای متفاوت

مقادیر اولین pK_a آمین‌ها در دماهای متفاوت					مقادیر دومین pK_a آمین‌ها در دماهای متفاوت			
آمین‌ها	T/K				T/K			
	۲۹۸	۳۰۳	۳۱۳	۳۲۳	۲۹۸	۳۰۳	۳۱۳	۳۲۳
پپرازین	۹/۷۳	۹/۶۶	۹/۳۹	۹/۱۷	۵/۳۵	۵/۲۷	۵/۰۲	۴/۹۳
۲-متیل پپرازین	۹/۵۷	۹/۴۶	۹/۱۶	۸/۹۷	۵/۲۴	۵/۱۹	۴/۹۲	۴/۸۴
۱-متیل پپرازین	۹/۱۴	۸/۹۹	۸/۷۹	۸/۶۵	۴/۶۳	۴/۴۰	۴/۳۱	۴/۱۸
۱-اتیل پپیزازین	۹/۲۰	۹/۰۸	۸/۹۳	۸/۷۲	۴/۷۶	۴/۵۸	۴/۴۸	۴/۳۱
۱-۲-هیدروکسی	۹/۰۹	۸/۹۵	۸/۷۵	۸/۶۳	۳/۹۲	۳/۸۹	۳/۷۴	۳/۶۰
اتیل(پپرازین								
۱و۴-دی متیل	۸/۳۸	۸/۲۷	۸/۰۶	۷/۸۴	۳/۸۱	۳/۷۰	۳/۶۴	۳/۴۵
پپرازین								

اولین و دومین ثابت‌های تفکیک پپرازین در آب به وسیله هتزر^۱، پاگانو^۲ و انه^۳ اندازه‌گیری شدند، همچنین هامبورگ^۴ و ورستگ^۵ داده‌های pK_a جدیدی را برای پپرازین و سایر آمین‌ها منتشر کردند [۱۲].

در بین آمین‌های مطالعه شده، پپرازین و ۲-متیل پپرازین، بیشترین مقادیر pK_a را دارند و ۱و۴-دی‌متیل پپرازین کمترین مقدار را دارد. به طور کلی آمین‌های نوع دوم، در مقایسه با نوع سوم بازهای قوی‌تری هستند. بنابراین ۱و۴-دی‌متیل پپرازین با دو گروه آمین نوع سوم ضعیف-ترین باز است و پپرازین و ۲-متیل پپرازین با دو گروه آمین نوع دوم قوی‌ترین بازهای آمین هستند، که البته به علت اثرات فضایی، ۲-متیل پپرازین از پپرازین باز ضعیف‌تری است (شکل (۲-۱) [۱۱]).

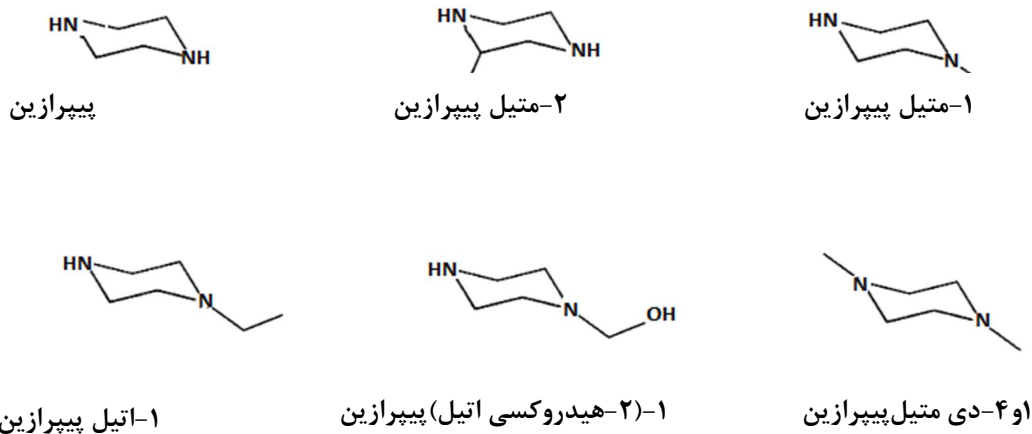
¹Hetzer

²Pagano

³Enea

⁴Hamborg

⁵Versteeg



شکل (۱-۲) : ساختار آمین‌های مطالعه شده

۱-۲- بررسی اثر حلال‌های مختلف در واکنش بین پپرازین و بنزیل‌برمید

بررسی اثرات حلال یکی از مفیدترین روش‌ها برای به دست‌آوردن اطلاعاتی درباره مکانیسم واکنش‌های آلی است. یک حلال نه تنها باید زمینه را برای انجام واکنش فراهم کند، بلکه باید با حل کردن واکنش دهنده‌ها و حدواسط، آن‌ها را پایدار کند. حلالیت، به علت برهم‌کنش‌های بین حلال و حل‌شونده اتفاق می‌افتد که در طول این فرآیند، حلال می‌تواند به عنوان یک نوکلئوفیل یا یک الکتروفیل، از طریق دادن یا پذیرفتن جفت الکترون‌های حل‌شونده عمل کند [۱].

اثر حلال‌های مختلف در واکنش بین پپرازین و بنزیل‌برمید بررسی شده است. واکنش بین این آمین نوع دوم و بنزیل‌برمید در ۱۲ حلال پروتیک و آپروتیک بررسی شده است و ثابت‌های سرعت مرتبه دوم (k_{II}) این واکنش‌ها در جدول (۱-۳) آمده است [۱].

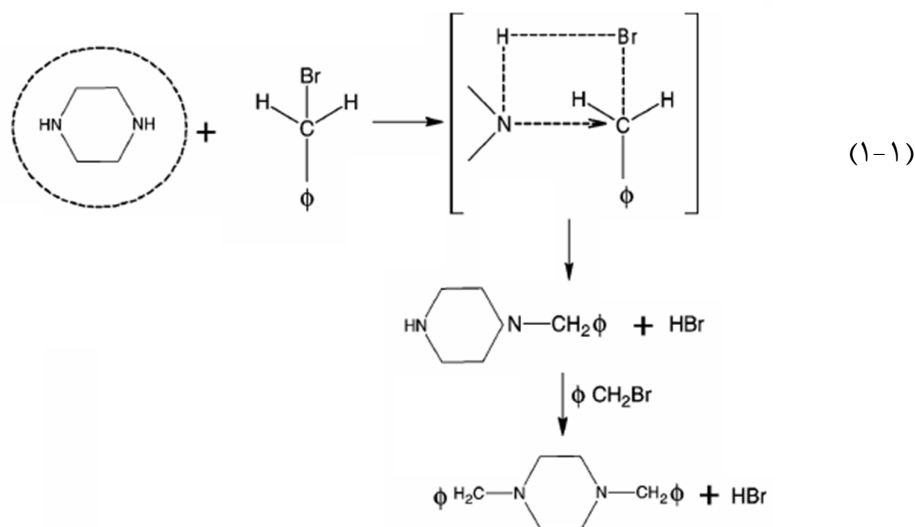
جدول (۳-۱) : ثابت های سرعت مرتبه دوم و پارامترهای ترمودینامیکی

سیستم بنزیل برمید - پیپرازین

حلال	$K \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at temp./K					E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
	۲۹۸	۳۰۳	۳۰۸	۳۱۳	۳۱۸				
متانول	۲۳/۳۳	۳۶/۶۶	-	-	-	۷۶/۵۵	۷۴/۰۳	-۲۸	۸۲/۵۸
اتانول	-	۸۷/۵۰	۱۲۵	۱۷۹/۱۶	۲۶۶/۶۶	۶۳/۷۵	۶۱/۲۴	-۶۳	۸۰/۳۹
n-پروپانول	-	۲۰/۸۳	۲۷/۷۷	۳۷/۰۳	۴۱/۶۶	۳۱/۹۱	۲۹/۳۹	-۱۸۰	۸۳/۴۰
n-بوتانول	-	۲۰/۸۳	۳۳/۳۳	۴۱/۶۶	۶۲/۵۰	۵۴/۷۰	۵۲/۱۸	-۱۰۵	۸۴
دی متیل فرمامید	-	۹۱/۶۶	۱۲۵	۱۴۱/۶۶	۱۶۶/۶۶	۲۶/۱۰	۲۳/۵۹	-۱۸۷	۸۰/۲۶
دی متیل سولفوکسید	-	۲۷/۵۰	۳۱/۶۶	۴۶/۶۶	۷۱/۶۶	۶۷/۰۱	۶۴/۴۹	-۴۳	۷۷/۵۱
بنزیل الکل	-	۳۸/۸۸	۴۱/۶۶	۵۲/۰۸	۶۱/۱۱	۲۳/۹۳	۲۱/۴۱	-۲۰۱	۸۲/۴۲
فرمامید	-	۲۵	۶۹/۱۶	۸۳/۳۳	۹۳/۳۳	۲۶/۶۰	۲۴/۰۷	-۱۹۶	۸۳/۵۴

*در دمای ۳۰۰K

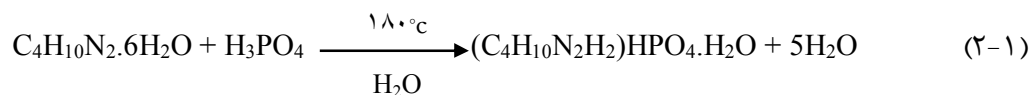
پارامترهای ترمودینامیکی به طور محسوسی به ماهیت حلال بستگی دارند. به طور کلی مقادیر ΔS^\ddagger همان طور که انتظار می رود منفی هستند، زیرا حالت گذار شامل جدا شدن بارهای مثبت و منفی است و حلالیت کلی حالت گذار بیشتر به مواد اولیه شبیه است. این تفاوت حلالیت، مقیاسی از میزان تفاوت در پایداری حالت گذار است، وقتی که سیستم واکنش، از متانول به سایر حلال ها تغییر می کند. این مقادیر نشان می دهد که وقتی که حلال از متانول به اتانول، دی متیل فرمامید و دی متیل سولفوکسید تغییر می کند حالت گذار بیشتر پایدار می شود (معادله ۱-۱).



در طیف IR این محصول در محدوده 3300 cm^{-1} هیچ نوار جذبی دیده نمی‌شود که این نشانه حذف گروه N-H است و در محدوده 2800 cm^{-1} یک جذب نشان می‌دهد که به خاطر حضور گروه N-CH₂ است. در طیف جرمی این محصول یک پیک یونی مولکولی در m/z ۲۶۷ مشاهده می‌شود. این نشان می‌دهد که محصول $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ است و پیشنهاد می‌کند که هر دو هیدروژن گروه N-H از حلقه پپرازین به وسیله گروه‌های بنزیل جایگزین شده‌اند [۱].

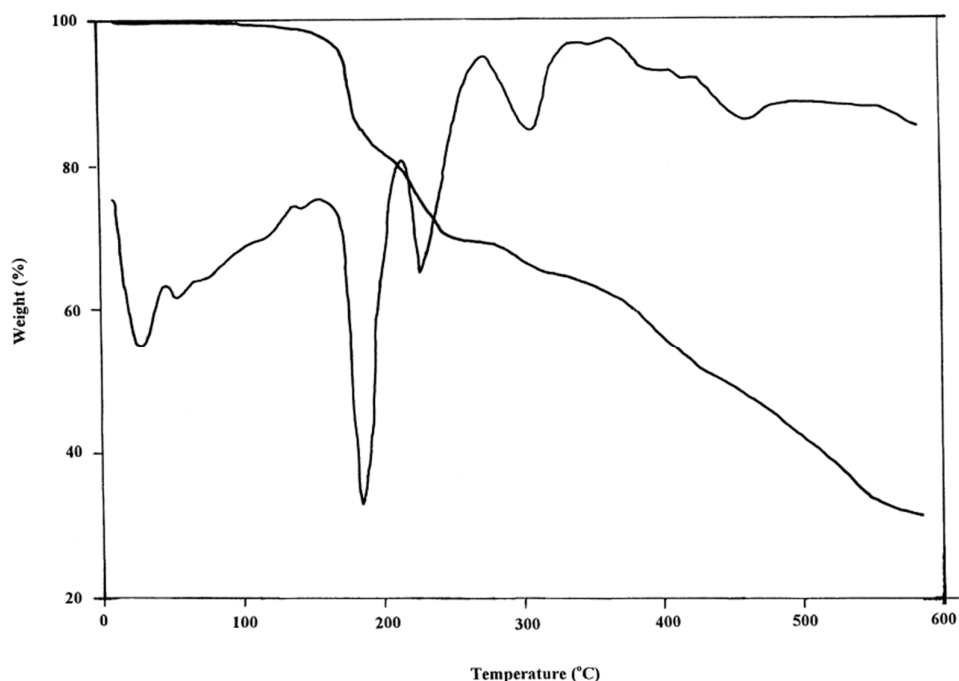
۳-۱- بررسی منحنی رفتار دمایی ترکیب $[\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)_2](\text{H}_2\text{PO}_4)_4$

در یک مخلوط آبی از پپرازین ۶ آبه و H_3PO_4 با نسبت مولی ۱:۱ در دمای 180°C درجه سانتیگراد یک ترکیب کریستالی مناسب برای اندازه‌گیری‌های X-ray به دست می‌آید. معادله سنتز این ترکیب می‌تواند مطابق معادله (۲-۱) بیان شود [۱۳].



ترکیب مولکولی محصول شامل سه قسمت است: کاتیون $(C_4H_{10}N_2H_2)^{2+}$ ، آنیون $(HPO_4)^{2-}$ و مولکول خنثی H_2O . بنابراین فرمول آن می‌تواند به این صورت بیان شود:

$[H_2(C_4H_{10}N_2)_2]_2(H_2PO_4)_4$ بسیار جالب است که مولکول‌های آب هیچ پیوند هیدروژنی با گروه‌های کاتیونی $(C_4H_{10}N_2H_2)^{2+}$ ندارند. این گروه‌های کاتیونی در حلقه‌ها محاصره شده‌اند و تنها برهم‌کنشی که دارند پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های $(HPO_4)^{2-}$ است. رفتار دمایی این کمپلکس درشت مولکولی با افزایش دما بسیار پیچیده است. یک کاهش شدید جرم در ناحیه حدود $100-200^\circ C$ اتفاق می‌افتد که می‌توان آن را به تبخیر مولکول‌های آب پیوند شده و مولکول‌های پیپرازین جزیی متصل شده به کمپلکس نسبت داد (پیپرازین: دمای جوش $= 140^\circ C$ و دمای ذوب $= 104^\circ C$). یک پیک بزرگ در دمای $180^\circ C$ در منحنی رفتار دمایی مشاهده شده است که مربوط به انرژی شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی در ترکیبات درشت مولکولی و انرژی لازم برای تبخیر پیوند آب و پیپرازین است (شکل ۱-۳) [۱۳].

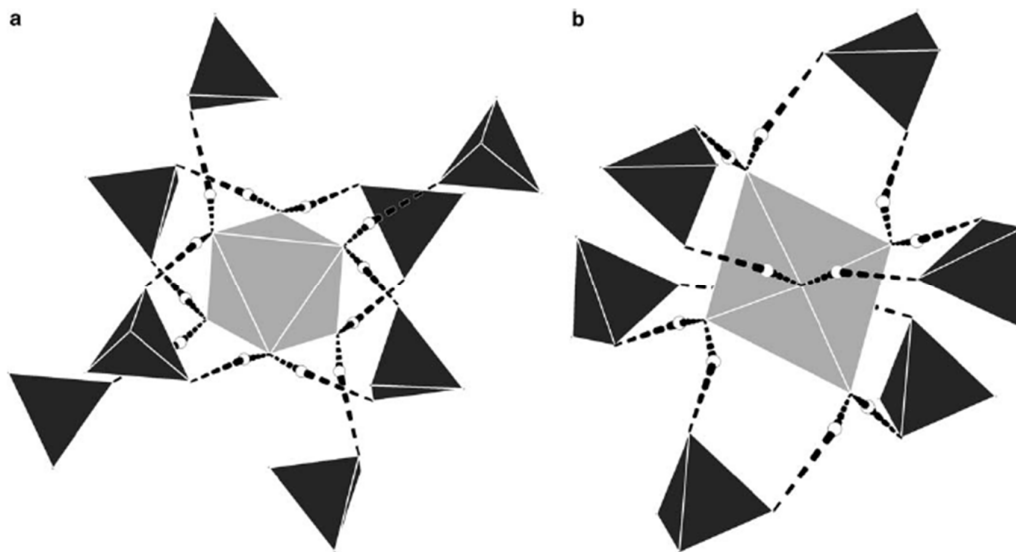


شکل (۱-۳): منحنی رفتار دمایی ترکیب $[H_2(C_4H_{10}N_2)_2]_2(H_2PO_4)_4$

۴-۱- استفاده از پپرازین و ۲- متیل پپرازین به عنوان قالب در سولفات‌های فلزات واسطه

به منظور توسعه شیمی سولفات‌های فلزی قالب شده، کمپلکس‌های جدیدی از فلزات واسطه سنتز شده که در آن‌ها از پپرازین و ۲- متیل پپرازین به عنوان قالب استفاده شده است. همه سولفات‌های فلزات واسطه که در آن‌ها از آمین‌ها به عنوان قالب استفاده شده، ساختارهای مشابهی دارند. اگرچه، نحوه قرار گرفتن مولکول‌های آلی در آن‌ها اندکی متفاوت است.

ساختارهایی با فرمول $(C_4H_{12}N_2)[M^{II}(H_2O)_6](SO_4)_2$ با $M^{II} = Mn, Ni, Fe, Cu$ سنتز شده- اند که همه این ساختارها در سیستم مونوکلنیک متبلور می‌شوند. شبکه‌های ساختار سه بعدی این ترکیبات شامل: کاتیون‌های فلز واسطه که به صورت هشت‌وجهی با شش مولکول آب کوئوردینه شده‌اند $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ، آنیون‌های مجزای سولفات SO_4^{2-} و کاتیون‌های پپرازین $(C_4H_{12}N_2)^{2+}$ است که پیوستگی این اجزا فقط از طریق پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کاتیونی و اتم‌های اکسیژن سولفات است (شکل ۴-۱) [۱۴].



شکل (۴-۱): پیوندهای هیدروژنی بین SO_4^{2-} و $(a)[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ، $(b)[Cu(H_2O)_6]^{2+}$