

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية العلوم والتكنولوجيا وعلوم المادة
قسم علوم المادة

مذكرة تخرج لنيل شهادة

أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء مطبقة

من إعداد: عيبة سمية

الموضوع

تصنيع و تنقية بعض المركبات الأمينية الفيروسيينية

يوم : 20 / 06 / 2013

أمام اللجنة المكونة من :

رئيس
مناقشة
مؤطر
مساعدة مؤطر

أستاذ محاضر (أ)
أستاذة مساعدة (أ)
أستاذ محاضر (ب)
أستاذة مساعدة (أ)

تركي بلقاسم
بن عبد السلام سلاف
ذوادي علي
رحيم أم الخير

الموسم الجامعي: 2012- 2013



قبل كل شيء, احمد الله عز و جل الذي أنعمني بنعمة العلم و وفقني إلى بلوغ هذه الدرجة و أقول.
"اللهم لك الحمد حتى ترضى, ولك الحمد إذا رضيت و لك الحمد بعد الرضا".

بجزيل الشكر و العرفان الى استاذي الفاضل الدكتور دوادي علي على قبوله الاشراف على هذه
المذكرة اولا, وعلى دعمه و مساعدته العلمية و المعنوية ثانيا.

كما اتقدم باسمى عبارات التقدير و الاحترام لاستاذتي رحيم ام الخير المشرفة المساعدة التي لم تبخل
عليا بتوجيهاتها القيمة و ارشاداتها الصائبة التي انارت درب دراستي الى كل ما بذلته من اجل اتمام هذا
العمل.

كما أتقدم بالشكر الى كل اعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة المذكرة على راسهم الأستاذ تركي
بلقاسم و الأستاذة بن عبد السلام سلاف.

كما أتقدم بالشكر و الامتنان و التقدير و المحبة إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياةإلى
الذين مهدوا لنا طريق العلم و المعرفة إلى جميع اساتذتنا الافاضل.

كما أتوجه بالشكر إلى كل من ساعدني في انجاز هذا العمل و بالأخص :صمد ، حياة، زعوط
رمضان .

كما لا تفوتني الفرصة أن اتقدم بجزيل الشكر إلى جميع صديقاتي و اصدقائي الذين رافقوني في
مشوار الدراسة: عائشة ، زينب ، نور الهدى ، امينة ، لطيفة ، خضرة ، رحمة ، سارة ، سعاد ، عفاف

،صالحة، سايح، دلال و كل طلبة دفعتي {كمياء مطبقة}.

إلى كل طلاب العلم عامة و طلاب جامعة ورقلة خاصة.

| المحتوى | الصفحة |
|---------|--------|
|---------|--------|

الفصل الأول: عموميات حول الفيروسان

| | |
|------------------------------------|----------|
| مقدمة | 01..... |
| 1- اكتشاف الفيروسان | 02 |
| 2 - طرق تحضير الفيروسان | 02..... |
| 3- البنية | 04 |
| 4- الثبات | 05 |
| 5- الكيمياء العضوية للفيروسان | 07..... |
| 5 - 1 الخواص الأروماتية للفيروسان | 07..... |
| 5- 2 التأثير الإلكتروني | 07 |
| 5- 3 المواقع النسبية وقدرة تفاعلها | 08 |
| 5- 4 دور ذرة الحديد | 09..... |
| 6 - استعمالات الفيروسان و مشتقاته | 09..... |
| 6- 1 تطبيقاته في إنتاج المواد | 10..... |
| 6- 2 التطبيقات البيوكيميائية | 10..... |

الفصل الثاني: تصنيع المشتقات الفيروسنية المدروسة

- 11 1- II شروط العمل
- 11 1-1-II المواد المستعملة
- 11 2-1-II الأجهزة المستعملة
- 12 1- II 3 جو التفاعل
- 12 4-1-II تقنيات التحليل
- 13 2- II العمل التجريبي
- 1-2-II تحضير المركب N-(ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline و
N,N-bis- (ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline
و Iodure bis (ferrocényl méthyl)-4-isopropylaniline ammonium 13
- 2-2-II تحضير المركب Iodure و N-(ferrocénylméthyl)-2-isopropylaniline و
bis(ferrocényl méthyl)-2-isopropylaniline ammonium 16.....

الفصل الثالث: النتائج و مناقشتها

- 19..... Rf₂ [N-(ferrocénylméthyl)- 4-isopropylaniline] Rf₁: تحضير المركب 1-III
- 20 1-1-III طي قرينة الإنكسار
- 20..... أ - IR للمركب 44Rf₁ و 44Rf₂ و الملح
- 24..... ب - تفسير نتائج UV-VIS
- 27..... 2 - III تحضير المركب N-(ferrocénylméthyl)-2-isopropylaniline و الملح
- 27..... 1-2-III دراسة الأطياف و قرينة الإنكسار
- 27 أ - IR للمركب 42Rf₁ و الملح

فهرس المحتويات

| | |
|---------|-----------------------|
| 30..... | ب- تفسير نتائج UV-VIS |
| 34..... | الخلاصة |

قائمة الأشكال و الجداول و الرموز

قائمة الأشكال و الجداول و الرموز

- قائمة الأشكال:

| الصفحة | العنوان |
|--------|--|
| 02 | الشكل (1-I): الصيغة السندويتشية لـ Fischer و Wilkinson (1952) |
| 05 | الشكل (2-I): التمثيل الموشوري للفيروسان |
| 08 | الشكل (3-I): المواقع النسبية وقدرة تفاعلها |
| 12 | الشكل (1- II): ترقيم البروتونات وذرات الكربون في جزيء الفيروسان أحادي الإستبدال |
| 13 | الشكل (2- II): مخطط تحضير: N-(ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline و N,N-bis- (ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline و Iodure bis (ferrocényl méthyl)-4-isopropylaniline ammonium |
| 16 | الشكل (3 – II) : مخطط تحضير N-(ferrocénylméthyl)-2-isopropylaniline Iodure و bis(ferrocényl méthyl)-2-isopropylaniline ammonium |
| 19 | الشكل (1-III): المخطط العام لتحضير N-ferrocénylméthyl-2,4-isopropylaniline |

- قائمة الجداول:

| الصفحة | العنوان |
|--------|--|
| 3 | الجدول (1-I): بعض الطرق لتصنيع الفيروسان انطلاقا من البنثادايين الحلقي |
| 6 | الجدول (2- I): بعض الخواص الفيزيائية للميتالوسينات |
| 8 | الجدول (3-I): السرعة النسبية للفيروسان ومركبات حلقي بنتادينيل اتجاه الكواشف الالكتروفيلية |
| 33 | الجدول (1-III): قرينة الإنكسار |

-الرموز:

المركب 44 : N-ferrocénylméthyl- 4-isopropylaniline

44Rf₁ : N-ferrocénylméthyl- 4-isopropylaniline

44RF₂ : bis-N-ferrocénylméthyl- 4-isopropylaniline

الملح 44 Iodure bis (ferrocényl méthyl)-4-isopropylaniline ammonium

المركب 42 و Rf_1 : N-ferrocénylméthyl-2-isopropylaniline:

الملح 42 Iodure bis(ferrocényl méthyl)-2-isopropylaniline ammonium

الفيروسان : Fc

مقدمة

تم اكتشاف الفيروسان عن طريق Kealy و Pauson في عام 1951 م و صحح بنية السنديوتش كل من Woodward و Wilkinson تاركين ثورة كبيرة في مجال الكيمياء العضوية و العضومعدنية . خلال هذه السنوات الأخيرة تطبيقات الفيروسان و استعمالاته أصبحت جد واسعة في مجال الصناعة و الباحثين المهتمين بتصنيعه و دراسة خصائصه.

فقد أدى اصطناع الأمينات الفيروسينية إلى تطوير نظريات و فرضيات ذات قيمة كبيرة في الوقت الحاضر، كما أن تطور الأجهزة أدى إلى التعرف بشكل أفضل على الخواص المختلفة لهذه المركبات.

هذا الموضوع الذي نحن بصدد انجازه بهدف إلى دراسة تحضير مفاكين N-ferrocényl méthyl-2,4-isopropylaniline موضعين و هذا انطلاقا من الفيروسان، و هذا العمل يشمل ثلاثة فصول.

الفصل الأول:

- خصص لعموميات حول الفيروسان.

الفصل الثاني:

- تصنيع المشتقات الفيروسينية المدروسة

الفصل الثالث:

- مناقشة النتائج و تفسيرها

- الدراسة الطيفية

و في الأخير، خاتمة تشمل مختلف النتائج المتحصل عليها.



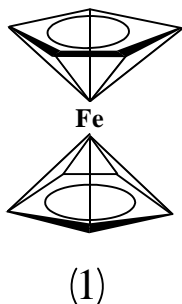
عموميات حول الفيروسات

I عموميات حول الفيروسان:

I-1 اكتشاف الفيروسان:

شهد القرن العشرون اهتماما واسعا بالكيمياء العضو المعدنية [1] و خاصة بعد اكتشاف الفيروسان سنة 1951 م من طرف باوزن و كيلى (P. L. Pauson و T. J. Kealy). [2] وبينما كان الأخيران يحاولان تحضير dihydrofulvalène وذلك بتفاعل أكسدة لمركب Grignard والمتمثل في C_5H_5MgBr مع كلوريد الحديد الثنائي في وجود الإيثر و تحصلا على مركب جديد برتقالي اللون مستقر كيميائيا له رائحة تشبه الكافور [1] واقترح Pauson صيغة رنينية لهذا المركب الجديد يرتبط الحديد فيها مع حلقتي البنتادينيل برابطة أيونية.

لعب الكيميائي الإنجليزي Wilkinson Geoffery والفيزيائي الألماني Ernest Fischer دورا مهما في تصحيح الصيغة المقترحة من طرف Pauson و Kealy وإعطاء طبيعة الرابطة بين الحديد و الكربون في مركب ثنائي (حلقي بنتادينيل) الحديد الذي أطلقا عليه اسم الفيروسان [3] وتوصلا إلى أن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد بواسطة روابط تكافئية من نوع σ . و نأخذ حلقتا البنتادينيل و ذرة الحديد بينهما فأطلقا هذا الاسم على مثل هذا النوع من معقدات π ، وذلك لأن حلقتا البنتادينيل الموضوعتان بالتوازي إحداها على الأخرى يكونان سحابة إلكترونية تغلق مدارات ذرة الحديد على شكل سندويتش [5] [4].

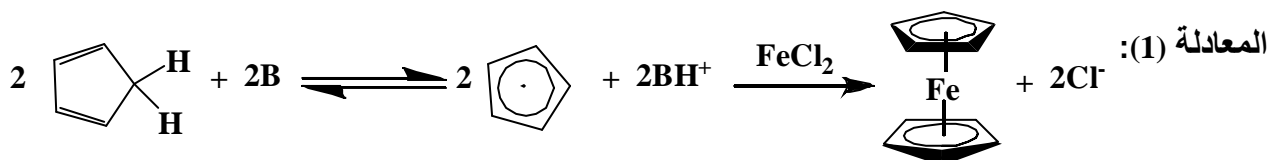


الشكل (I-1)

الشكل (I-1) الصيغة السندويتشية لـ Fischer و Wilkinson (1952)

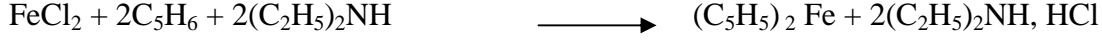
I-2 طرق تحضير الفيروسان:

منذ أن اكتشف الفيروسان ظهرت عدة طرق لتصنيعه، نذكر منها الطريقتين أكثر استعمالا: الطريقة الأولى: تستعمل في التحضير المخبري [6] تعتمد على معالجة البنتادايين الحلقي بواسطة قاعدة لتعطي أنيون حلقي البنتادايين، المستقر بفعل الرنين، الذي يتفاعل مع ملح لا مائي معطيا الفيروسان. هذه الطريقة وفق المعادلتين 1 و 2.



القواعد مترتبة حسب القوة، بداية من القاعدة الضعيفة ثنائي إيثيل أمين [7] إلى الصوديوم المعدني [8] وكذا كواشف Grignard [9]

المعادلة (2):

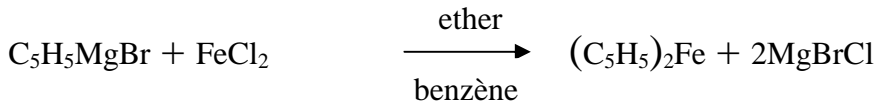


الجدول (1-I): طرق تصنيع الفيروسان انطلاقا من البنتاديين الحلقي

| المردود | المذيب | القاعدة | مصدر الحديد |
|---------|--|--|-------------------|
| 90 -85 | THF أو (CH ₃ CH ₂) ₂ O | Na | FeCl ₂ |
| 90 -50 | C ₂ H ₅ OH أو CH ₃ OH | Na | FeCl ₂ |
| 90 | C ₂ H ₅ OH , THF | Na | FeCl ₂ |
| 88 -73 | أمين (بوفرة) | (C ₂ H ₅) ₂ NH | FeCl ₂ |
| 90 -80 | ايثر البترول | (C ₂ H ₅) ₂ NH | FeCl ₂ |
| 38 | PhOCH ₃ | EtMgBr | FeCl ₂ |
| 51 | THF | C ₅ H ₅ MgBr | FeCl ₂ |

و يعتبر كلي و باوزن أول من حضر الفيروسان باستعمال كاشف Grignard [2] كما هو موضح بالمعادلة (3).

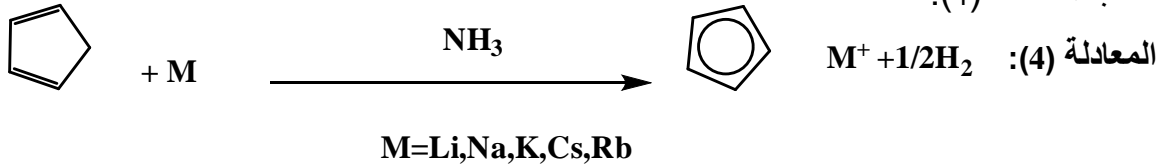
المعادلة (3):



انطلاقا من أنيون حلقي البنتادينيل المتشكل حسب الطريقة السابقة، كما يتم تصنيع الفيروسان الفيروسان باستعمال أملاح الأمونيوم.

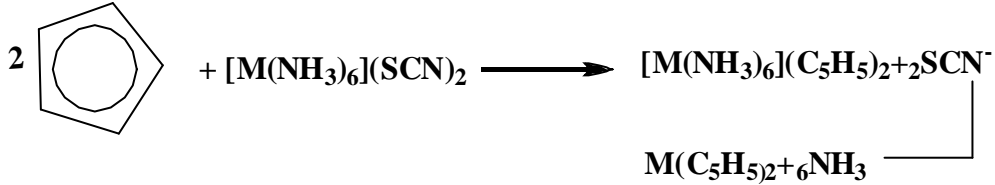
قام Ficher و Coll [10] بتصنيع الفيروسان وكذا معقدات حلقي البينتادينيل للكوبالت [11]، النيكل [12]، الكروم [11،13] والمنغنيز [11] وذلك بتبني نفس الطريقة.

هذه الطريقة معتمدة على تحول حلقي البنتاديين وذلك بمعالجته بمعدن قلوي داخل الأمونياك السائل حسب المعادلة (4).



إن إضافة نترات معدن انتقالي لا مائي أو أملاح الثيوسينات $M(SCN)$ تؤدي إلى المعقد المعدني ذو مخالب (ليكاندات) أمين و أنيون حلقي البننادينيل الذي يسمح بالوصول إلى الميتالوسان الموافق وذلك بالتسخين كما هو موضح بالمعادلة (5).

المعادلة (5):

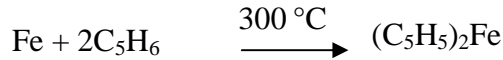


M= Nickel, Lantanide, Lanthanides

الطريقة الثانية:

وفيها يستعمل حلقي البنناديين والحديد على شكل مسحوق وأكاسيد الحديد تتطلب درجة مرتفعة كما هو موضح بالمعادلة (6)

المعادلة (6):



اقتُرحت هذه الطريقة من طرف Tremaine و Tebboth، Miller سنة 1952م [14] وجدت تطبيقها على المستوى الصناعي، وقد استعملت هذه الطرق في تصنيع المعقدات العضو المعدنية للمعادن الانتقالية الأخرى، مثل: Osmocène و Ruthenocène. [15].

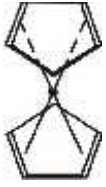
إن فريقين من العلماء سجلا الثبات الكبير غير المتوقع لهذه الميتالوسينات اتجاه الحرارة والهواء [16].

3-I البنية:

في معقدات حلقي البننادينيل، الحلقات C_5H_5 مستوية وكل الروابط (C-C) متساوية، شكلها المستوي يحفظ في كل معقدات المعادن الانتقالية بحيث كل ذرات الكربون الحلقية تساهم في الرابطة مع المعدن الانتقالي.

تبين أعمال البحث الخاصة ببنية (سندويتش Sandwich) الفيروسينية [16,17] إن ذرة الحديد مستقر داخل السحابة الالكترونية لمخالب الذي يغطي مدارات ذرات الحديد المسؤولة عن استقرار الفيروسان وتبين وجود تمثيلين لـ (Sandwich) المشوري (prismatique) وضد المشوري

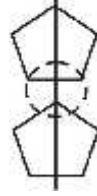
(anti prismatique). بين انحراف أشعة x ن الفيروسان يملك تمثيل متباعد (anti prismatique) الشكل (2) في الحالة البلورية كما يوضح الانحراف الالكتروني بأن لديه تمثيل متراص في الطور البخاري (موشوري) النموذج (3) أنظر الشكل (2-I):



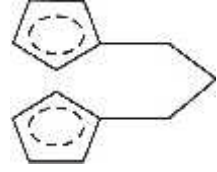
(1)
فيروسان



(2)
ضد موشوري
متباعد



(3)
موشوري
متراص



(4)

الشكل (2-I): التمثيل الموشوري للفيروسان

التمثيل ضد الموشوري يوجد في كل مشتقات الفيروسان المدروسة والحلقات البنناديائية بإمكانها أن تدور إحداهما بالنسبة للأخرى، عدا الفيروسان الجسري النموذج (4)، فبالرغم من أن حاجز الدوران للحلقتين مهمل [18] فإن متانة الجسر تجبر الجزيء بأن يكون لديه تمثيل موشوري [19]. من وجهة النظر البلورية يعتبر جزيء الفيروسان دايا مغناطيسي ويتبلور وفق نظام معين ويملك شكل نهائي تساهمي وشاردي [17].

I-4 الثبات:

إن وصف ثبات مركب له أبعاد واسعة، فهو بإمكانه أن يتمثل في الثبات الحراري أو عدم تفاعله عند المهاجمة بعناصر كيميائية، خاصة عند الأكسدة أو الإماهة. كل مظاهر الثبات هذه تتعلق في آن واحد بالعوامل الترموديناميكية والحركية. كثير من المركبات غير ثابتة ترموديناميكيا وانحلالها يمكن أن يراقب حركيا، الثبات الحركي للمركبات العضو معدنية بإمكانه أن يرفق بوجود طبقة إلكترونية كاملة حول ذرة المعدن، يتزايد احتمال تفكك الرابطة عندما تملك الذرة المعدنية مدارات فارغة ذات طاقة منخفضة. تتميز ذرات المعادن الانتقالية بكثافة إلكترونية ضعيفة وهذا النقص يجب أن يكمل عندما نريد تشكيل مركبات عضو معدنية ثابتة حراريا.

عموميات حول الفيروسان

لكن في حالة الميتالوسان من نوع [cp2M]، المجموعة (cp) هي عضو رئيسي من عائلة المخالب الأروماتية المستوية مثل البنزن تمنح للجزئي ثبات كبير وكذا الرابطة π حلقة بنتادينيل - معدن التي تملك ثبات حركي كبير اتجاه الانحلال الحراري.

ولهذا السبب فإننا نعرف تنوع كبير من المركبات التي تحوي هذه الرابطة. المركبات «سندويتش» (حلقة بنتادينيل) هي مستقرة حراريا اذ ينصهر الكثير منها قبل أن يبدأ بالتفكك الحراري عند 173°C .

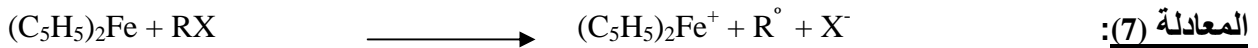
الجدول (I-2): بعض الخواص الفيزيائية للميتالوسينات [20]

| المركب | درجة الإنصهار $^\circ\text{C}$ | درجة الغليان $^\circ\text{C}$ | درجة التفكك $^\circ\text{C}$ | اللون |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------|
| Ferrocène الفيروسان | 174 | 249 | 470 | برتقالي |
| Ruthenocène ريثانوسان | 199 | 278 | 610 | أصفر شاحب |
| Osmocène أوزموسان | 229 | 311 | 540 | عديم اللون |

ما تكون عادة المركبات العضو المعدنية غير ثابتة ترموديناميكيا عند الأكسدة، والبعض منها غير ثابت حركيا عند درجة الحرارة العادية.

إن الثبات اتجاه الأكسدة يتغير بقوة حسب طبيعة المعدن، عند درجة الحرارة العادية الفيروسان لا يتفاعل مع الأوكسجين، غير أن الكروموسان (معقد يملك تشكيل ذو 16 إلكترون) يشتعل في الهواء. أغلب المشتقات العضوية المعتدلة للمعادن الانتقالية ثابتة اتجاه الإماهة وتقاوم الهدرجة الوسطية، ويقاوم الفيروسان الهدرجة أفضل من البنزن، وهو ثابت اتجاه التحطيم بالتفاعل الشاردي.

وقد أنجزت محاولات للنترجة والهلجنة المباشرة (بواسطة حمض النتريك أو البروم) أدت فقط إلى الأكسدة العكوسة لنواة الحديد إلى حديد ثلاثي (Fe) الذي يحمل فيه شحنة موجبة ويقاوم الهجمات الالكتروفيلية كما هو موضح بالمعادلة (7)



كاتيون Ferrocenium (رمادي - أزرق)

• طيف IR للفيروسان:

مطيافية تحت الحمراء للفيروسان بسيطة نسبيا و ذلك بسبب بنيته التناظرية، لديه عصابة امتصاص عند 3075 cm^{-1} و تخص امتطاط الرابطة C-H الأروماتية. يوجد فقط 4 عصابات ظاهرة: عابتيين عند 811 cm^{-1} و 1002 cm^{-1} و تخصان اهتزاز لثنائي للرابطة C-H وعصابة عند 1108 cm^{-1} تتميز الاهتزاز غير المتناظر لحلقة البننادينيل. عصابة امتصاص عند 1411 cm^{-1} ؛ مميزة للاهتزاز غير المتناظر للرابطة C-C الخاصة بحلقي البننادينيل غير المستبدل [21].

I-5 الكيمياء العضوية للفيروسان:

إن الخواص الكيميائية لمعدقات (f حلقي البننادينيل- معدن انتقالي) حددت بالكثرونها التكافؤية المتواجدة بشكل واسع على المعدن.

I-5-1 الخواص الأروماتية للفيروسان:

حسب Woodward ومساعديه [22]، لا يخضع الفيروسان لتفاعل Diels Alder الذي يميز المركبات التي تحوي روابط ثنائية مترافقة، وهو لا يهدرج كذلك في الشروط العادية، غير أنه يخضع لأسيلة Friedel-Craft مما يكشف عن الخواص الأروماتية للحلقة f بننادينيل. لوحظ كذلك هذا السلوك الأروماتي بالنسبة للميتالوسينات الأخرى، غ أن بعض المعقدات لا يمكنها أن تخضع لتفاعل أكسدة تؤدي إلى نوع كاتيوني بإمكانه أن تكبح الهجوم الالكتروفيلي). و بينت دراسة انجزها Rauch، Fisher و Grubert [23, 24] أن قدرة تفاعل الأسيلة على الميتالوسينات ذات مجموعة الحديد تتناقص في الترتيب الآتي: فيروسان، ريثانوسان، أوزموسان.

I-5-2 التأثير الالكتروني:

دراسة بنية جزيء الفيروسان تدل على وجود كثافة إلكترونية مرتفعة على الحلقة π بننادينيل مقارنة بالبنزن [25] الشيء الذي يبين قدرة التفاعل الخاصة للفيروسان والمركبات الأخرى اتجاه الكواشف الالكتروفيلية.

و أعطت دراسة مقارنة للكثافات الالكترونية ولرتبة قدرة تفاعلات الأسيلة Friedel-Craft [26] على مستوى الحلقات في المعقدات أعطت التثبيت التسلسلي الآتي : $C_5H_5 > \text{benzène } f - C_4H_4 > \pi$

الجدول (3-I): السرعة النسبية للفيروسان ومركبات حلقي البنتادينيل اتجاه الكواشف الالكتروفيلية

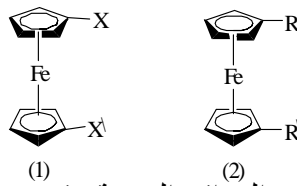
| السرعة النسبية | المركب |
|---------------------|----------------|
| 1.0 | البنزن |
| $2^{10} \times 1.9$ | أستيل فيروسان |
| $3^{10} \times 2.9$ | ميزيتلين |
| $4^{10} \times 1.3$ | بنتاميثيل بنزن |
| $6^{10} \times 3.3$ | فيروسان |

3-5-I المواقع النسبية وقدرة تفاعلها:

بالفيروسينات المستبدلة، يغير المستبدل من قدرة تفاعل حلقة البنتادينيل. إن قدرة التفاعل النسبية للحلقتين تمثل قدرة تفاعل الجزئ ككل.

وقد أظهر مشتق الفيروسان الموضح بـ النموذج (1) قدرة تفاعل عالية عندما يكون المستبدل (x) مانح للإلكترونات، وتختزل هذه القدرة من طرف المستبدلات ذات الفعل التحريضي الساحب (-I).

بينت بعض تجارب الأسيلة أنه في حالة ثنائي المستبدل المركب الرئيسي هو المشتق الموضح بـ النموذج (2)، هذا يدل على أن المستبدلات (-I) تعرقل الحلقة المستبدلة.



الشكل (3-I): المواقع النسبية وقدرة تفاعلها

عند أخذ كمية قليلة معزولة من نواتج ثنائية الأسيلة على نفس الحلقة، تتواجد المستبدلات الأسيلية على حلقة بنتادينيل في الوضعية 1-2 أفضل من الوضعية 1-3. وهكذا الوضعية (3) في الحلقة الأحادية الاستبدال الأسيلي تكون أقل كفاءة مقارنة بالوضعية (2).

يجب أن ندقق بأن الفيروسانات أحادية المستبدل تحوي وضعيتين حلقتين متجانستين مختلفتين (2-5) و (3-4) تأثيراتها الالكترونية غير مفصولة دائما بالعوامل الفراغية وغيرها.

إن دراسة أربعة أصناف من المستبدلات [27,28] أدى إلى خلاصة بأن تأثيرات الرنين تظهر مباشرة وبشكل رئيسي في الوضعيتين (3 و 4) في حين أن التأثيرات التحريضية تكون بشكل أساسي متواجدة في الوضعيتين (2 و 5).

4-5-I دور ذرة الحديد:

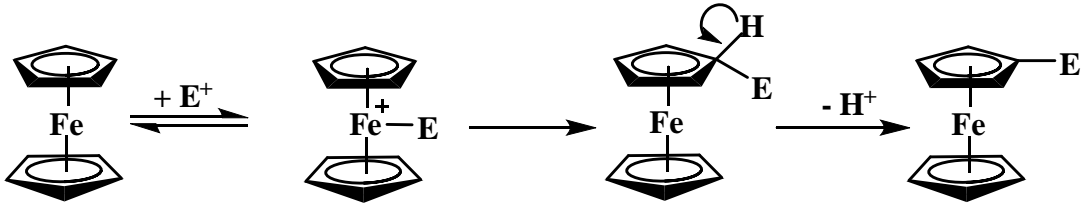
بالإضافة إلى دوره التنسيقي والتثبتي لجذور حلقة البننادينيل، فإن ذرة الحديد لها تأثير مباشر في الخواص الكيميائية للفيروسان وعلى آلية الاستبدال.

آلية تفاعلات الاستبدال الإلكتروني:

هناك العديد من تفاعلات الاستبدال للفيروسينات مشابهة لتفاعلات الاستبدال في الفحوم

الهيدروجينية الأروماتية. في آلية الاستبدال الإلكتروني للميتالوسان، بين Richar [29] دور الذرة لمعدنية بهجوم ابتدائي للمعدن متبوعا بإعادة ترتيب للكاتيون الوسطي الذي يحوي رابطة (E - معدن) في المعدن حلقة البننادينيل حيث E ترمز وضعية (endo) التي تفقد بروتون معطية الفيروسان المستبدل وفق المعادلة (8).

المعادلة (8):



إن تأثير الرابطة (معدن حلقة) في الميتالوسينات بإمكانه أن يكشف بشكل واسع السحابة الإلكترونية للحلقات في الوضعية (endo).

الشيء الذي يفسر هجوم إلكترون في الوضعية (endo) بدلا من الوضعية (exo).

6-I استعمالات الفيروسان و مشتقاته:

للفيروسان عدة استخدامات منذ أن تم اكتشافه وهذا في كثير من المجالات نلخص

بعضها فيما يلي :

• إن إدماج بعض الفيروسينات سرع تحطيم متعدد الايثيلين وأنتج مواد (إذا كانت هذه

المواد على شكل شرائح رقيقة) تقدم فوائد زراعية خاصة في المحاصيل الزراعية

والبطاطا، لأنه يرفع من درجة حرارة التربة [30].

- الفيروسان يستعمل كمادة تضاف إلى الوقود في المحركات النفاثة، حيث تسمح خواصه المؤكسدة بالرفع من طاقة التفاعل الحرارية مما يعطي المحركات النفاثة قدرة إضافية على الدفع تقدر بـ 40%، كما أنه يضاف في مختلف أنواع الاحتراق حيث يلعب دور معتبر في تخفيض الدخان ومراقبة التلوث ويمدد عمر المحركات [31].
- يمكن أن يستعمل كعامل حماية ويلعب دور مثبط للشيخوخة في متعدد الإيثيلين [32].
- يستعمل الفيروسان في تحسين الاستقرار الحراري للبلاستيك والمطاط.
- يستعمل الفيروسان في معالجة الغلوكوز في الدم ودواء مضاد للأورام وهو علاج لفقر التغذية.
- إن إضافة بعض الفيروسينات ولو بكميات قليلة إلى بعض البوليميرات مثل السيليلوز، ينتج ألياف تقدم مقاومة جيدة للضوء والحرارة والتلف [33].

I - 6 - 1 تطبيقات في إنتاج المواد:

الفيروسان ومشتقاته مستعملة بشكل واسع في الأنظمة الجزئية، في الوحدات البنوية للمركبات أو كعناصر مشكلة لبعض المواد المستعملة في اللواقط الإلكترونية وكذا في تغيير الإلكترونيات لأن السطوح المتغيرة للإلكتروليدات لمشتقات خماسي ميثيل الفيروسان بإمكانها أن تستعمل كخلايا كرومية (cytochrome) [34]

من جهة أخرى الشرائح الرقيقة للبوليمير من مشتقات الفيروسان تستعمل لحماية الإلكترونيات الفوتوالكتروكيميائية [35] ، من ناحية أخرى استعمال معقدات الفيروسان وثنائي ثيولان المعدني في الأجهزة الكهربائية بإمكانه أن يغير ناقليتها الكهربائية وكذا خواصها المغناطيسية والضوئية لمعقدات ثنائي ثيولان المعدن [36].

I - 6 - 2 التطبيقات البيوكيميائية:

عدد كبير من الفيروسينات تستعمل لتجميع الطاقات لمكافحة الحشرات (بيدات) [37]، ومنها يستعمل في الأيض (métabolisme) البيوكيميائي، نذكر على سبيل المثال الفيروسين كولين ويوديد الميثيل فيروسينيل ثلاثي ميثيل أمونيوم الذي يكبح إمامة البيوتيل كولين بواسطة إنزيم مصل الحصان (butyesterase) [38]، شاردة الفيرونيوم وشاردة 1،1- ثنائي ميثيل الفيرونيوم تستعملان في تصنيع إنزيم غليكوز أكسيداز المستعمل في تقدير نسبة الغليكوز في الدم وذلك لمراقبة الداء السكري.



الجانب التجريبي

II - 1 شروط العمل:

II-1-1 المواد المستعملة:

المذيبات:

استعملت كل المذيبات العضوية التجارية بدون أي معالجة.
الهكسان (C_6H_{14})، الأسيتون (C_3H_6O) نسبة النقاوة 99,78 % ، الميثانول (CH_4O) النقاوة 99% ،
ايثر البترول : مجال التبخر $40-65^{\circ}C$ ، حلقي الهكسان (C_6H_{12}) النقاوة 99% ، الطولين (C_7H_8)
النقاوة 99% الشركة Biochem، الكلوروفورم ($CHCl_3$)، ثنائي ايثيل ايثر ($C_4H_{10}O$) Rectapur،
ثنائي كلوروميثان النقاوة 99% الشركة Acros organics.

المواد الكيميائية:

كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4)، هلام السيليس : ابعاد الحبيبية (0,063-0,200 mm)
المح $FC-CH_2-N^+(CH_3)_3I^-$ تم تصنيعه في مخبر VPRS في اطار التحضير لنيل شهادة الدكتوراه
للأستاذة رحيم ام الخير.

الخواص:

المميزات العامة للمح:

الخواص الفيزيائية : لونه برتقالي داكن، درجة الغليان $218^{\circ}C$.

الخواص الكيميائية:

نظرا لفاعلية العالية في التفاعلات النيكولوفيلية خاصة مع الأمينات لذا تم اختياره كمركب اساسي في
تفاعلاتنا.

II-1-2 الأجهزة المستعملة :

جهاز التبخير الدوار لاسترجاع المذيبات العضوية يحمل علامة Heidolph laborata4002، جهاز
قياس درجة الانصهار يحمل علامة Gallenkamp مزود بمحرار زيتيقي من 0 إلى $350^{\circ}C$ جهاز
قياس قرينة الانكسار يحمل علامة ABBE.

II - 1- 3 جو التفاعل:

كل عمليات التصنيع المحتوية على مشتقات الفيروسيية أنجزت في نظام مغلق حامل من الأزوت لذا تفاعلات التي أجريناها تستدعي عدم وجود الأكسجين.

II-1-4 تقنيات التحليل:

1 - الكروماتوغرافيا:

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM أنجزت على صفيحة من الألمنيوم مغطاة بطبقة رقيقة من هلام السيليس كطور ثابت، يكشف عن تطور البقع بجهاز UV بمجاله ثم بابخرة اليود. كروماتوغرافيا العمود استعملت فيها حبيبات تحمل المواصفات التالية (Merck 230-400 mesh).

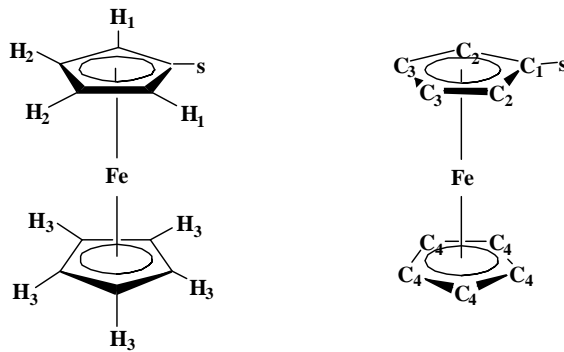
2- طيف الأشعة تحت الحمراء (IR):

الأطياف تحت الحمراء سجلت بجهاز تحويل Fourier (FTIR 830, SHIMADZU) المركبات الصلبة تمزج مع مسحوق ال KBr ثم تحول الى أقراص بالضغط و يتم تحليلها.

3- طيف الرنين النووي المغناطيسي (RMN):

أطياف ال ^1H RMN و ^{13}C سجلة على أجهزة Bruker A M 300. ال ^1H RMN تردد 300MHz و ^{13}C تردد 75 MHz والإزاحات الكيميائية تعطى بالجزء من المليون (ppm). أخذنا CDCl_3 كمرجع داخلي بقيمة 7.26 ppm بالنسبة لـ ^1H و 77.16 ppm بالنسبة لـ ^{13}C و استعملنا لتفسير الأطياف المختصرات الآتية:

(s) singlet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (dd) doublet de doublets, (m) multiplet, (bs) singlet élargi.



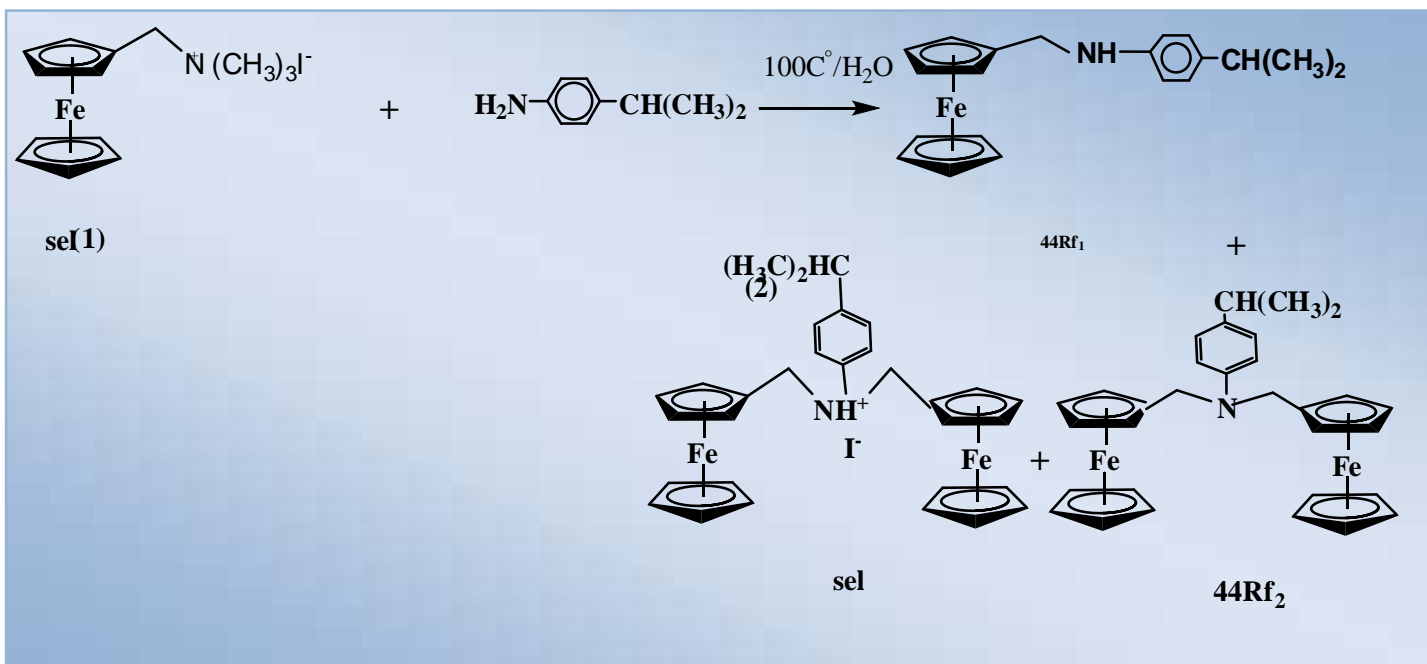
الشكل (II-1): ترقيم البروتونات وذرات الكربون في جزيء الفيروسان أحادي الإستبدال

II-2 العمل التجريبي:

II-2-1 تحضير المركب: N-(ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline

N,N-bis (ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline

Iodure bis (ferrocényl méthyl)-4-isopropylaniline ammonium



II-2): مخطط تحضير: N-(ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline و

N,N-bis- (ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline

Iodure bis (ferrocényl méthyl)-4-isopropylaniline ammonium

نضع في دورق ثلاثي العنق سعته 250 ملل مزود بمكثف ارتدادي و محرك مغناطيسي في نظام مغلق (0.05 7.022) من 4-isopropyl aniline و (0.025 10) من الملح iodure de ferrocényl méthyl triméthyl ammonium و 120 ملل من الماء المقطر يسخن المزيج في حمام زيتي مع التحريك القوي لمدة 5 ساعات مراقب بـكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة حيث الطور المتحرك الطولوين اظهرت لنا ثلاثة مركبات $R_{f1}=0.75$, $R_{f2}=0.35$, $R_{f3}=0$ في نهاية التفاعل نتحصل على محلول ذو لون بني ال $pH=6.32$ نقوم باستخلاص الناتج بواسطة كمية من الأيثر و الكلوروفورم ال $pH=3.24$ ثم نترك الرشاحة تترسب و المحلول العضوي المحصل عليه يجفف

بواسطة كبريتات الصوديوم ثم نضع به 15 غ من هلام السيليس و بعد تبخير المذيب نحصل على مسحوق بني و كتلته (7.4354 غ). اما الطور المائي فييخر منه الماء لنحصل على مادة ملحية حيث

$$Rf_3 = 0$$

صور توضح تصنيع المركبات:



عند تجفيف المركب



قبل الإستخلاص

- فصل المزيغ الناتج من الطور العضوي بكروماتوغرافيا العمود:
و قمنا بفصل المزيغ بتقنية العمود الكروماتوغرافي حيث وضعنا هلام السيليس مع المذيب حلقي الهكسان والعينة معها قليل من حلقي الهكسان و الطور المتحرك مزيغ من حلقي الهكسان و كلوروفورم و ايثر البترول بنسب متساوية ثم نترك العمود قليلا ثم نقوم بفتح الصنبور ثم نفصل المركب و نحصل على عينات نقية CCM Rf_1 هي 3.2324 غ ، Rf_2 هي 3 غ.



الفصل بالعمود

- المزيغ الناتج من الطور العضوي كروماتوغرافيا التحضيرية:
هرت لنا مركبين Rf_1 Rf_2 بمذيب الطولين فتشكلت لنا مركبين Rf_1 Rf_2
 Rf_2 % 34.79 و رشاحة المركب 44 بعد ايام ترسبة و قمنا بإعادة بلورته 1ملل من الميثانول و 4ملل ماء أعطي بلورات دقيقة شبه راسب و كتلة هذا الراسب النقي بعد إعادة بلورته (2,1151 غ).

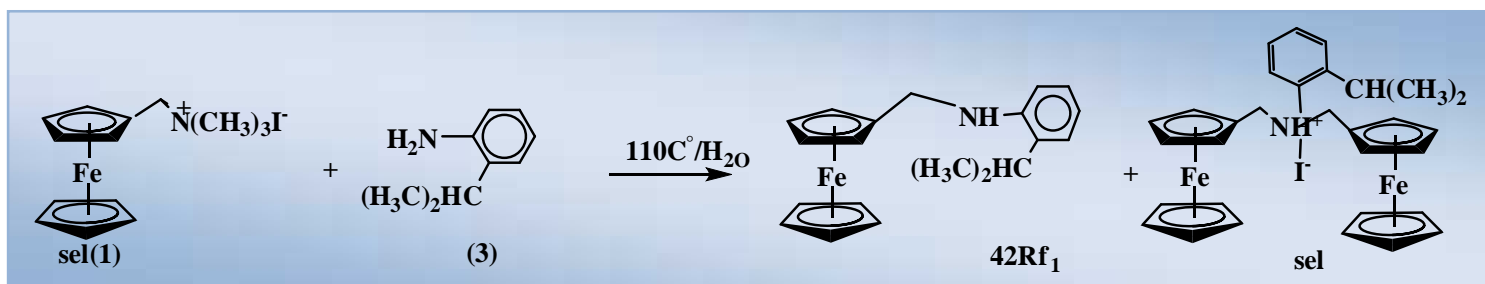
- الكتلة المولية للمركب هي 658.90 g/mol.

طيف IR: ❖

الفيروسان (810.1051CH₃); 1456.1473CH₃; 2507NH⁺
;2860.2918.2956CH₃; 3419NH₃cm⁻¹.

II-2-2 تحضير المركب: Iodure و N-(ferrocénylméthyl)-2-isopropylaniline

bis N,N(ferrocényl méthyl)-2-isopropylaniline ammonium



II (3 -): المخطط تحضير Iodure N-(ferrocénylméthyl)-2-isopropylaniline

bisN,N(ferrocényl méthyl)-2-isopropylaniline ammonium

نضع في دورق ثلاثي العنق سعته 250 ملل مزود بمكثف ارتدادي و محرك مغناطيسي في نظام مغلق (0.051 7.022) من 2-isopropyl aniline و (0.025 10) من الملح iodure de (ferrocényl méthyl) triméthyl ammonium و 120ملل من الماء المقطر يسخن المزيج في حمام زيتي مع التحريك القوي لمدة 6 ساعات مراقب بـكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة حيث الطور المتحرك الطولوين اظهرت لنا مركبين $R_{f1}=0.64$, $R_{f2}=0$ في نهاية التفاعل نتحصل على محلول ذو لون بني الـ 5.1 pH نقوم باستخلاص الناتج بواسطة كمية من الأيثر و الكلوروفورم الـ 2.76 pH ثم نترك الرشاحة تترسب و المحلول العضوي المحصل عليه يجفف بواسطة كبريتات الصوديوم ثم نضع به 15 غ من هلام السيليس و بعد تبخير المذيب نحصل على مسحوق بني و كتلته (7.4213 غ) اما الطور المائي فيبخر منه الماء لنحصل على مادة ملحية حيث $R_{f2}=0$

- فصل المزيج الناتج من الطور العضوي بـكروماتوغرافيا العمود:

و قمنا بفصل المزيج بتقنية العمود الكروماتوغرافي حيث وضعنا هلام السيليس مع المذيب حلقي الهكسان والعينة معها قليل من حلقي الهكسان و الطور المتحرك مزيج من حلقي الهكسان و كلوروفورم و ايثر البترول بنسب متساوية ثم نترك العمود قليلا ثم نقوم بفتح الصنبور و نفصل المزيج و نحصل على عينات نقية بمراقبة CCM R_{f1} هي 5.4213 غ
 • المزيج بكروماتوغرافيا التحضيرية.



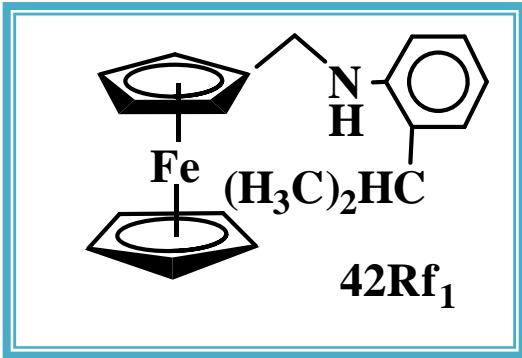
فصل ب CCM التحضيرية

هزت لنا مركب R_{f1} بمذيب الطولين
 و رشاحة المركب 42 بعد ايام ترسبت و قمنا بإعادة بلورة الراسب، (12 ي 1ميثانول)
 برؤية و كتلة هذا الراسب النقي بعد إعادة بلورته 1,3342 غ.

- المركب R_{f1} 42:

- الكتلة المولية هي: 333 g/mol .

- المرود 58.35%.



N-(ferrocénylméthyl)-2-isopropylaniline

❖ طيف IR:

1037. ; الفيروسان 1001.817 CH (أقراص KBr) : $42R_{f1}$ (744.817 C-H ortho aromatic; 1105 C-N; 1456 CH ; 2866.2925.2958CH; 3093CH للفيروسان ; 3419NH) cm^{-1} .

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) :

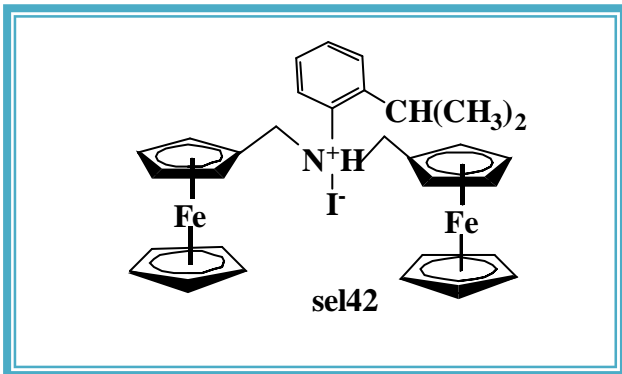
1.18-1.22 (m, 2 CH_3), 2.55 (m, CH), 3.9-4.2 (m, Fc et CH_2), 7.09-7.17 (m, Ph et N)

- المركب الملح Rf_2 :

- الكتلة المولية هي: 658.90 g/mol.

❖ طيف IR :

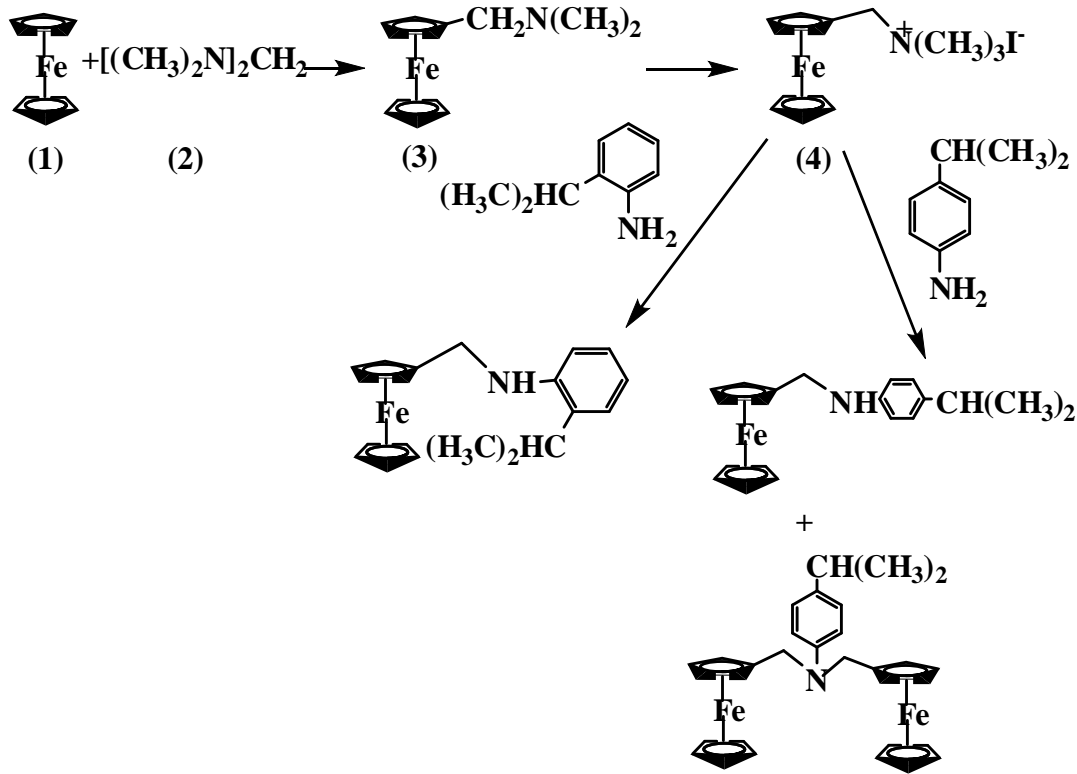
❖ (810CH₂ للفيروسان; 1389.1415.1456.1471CH; 2507NH⁺ ; 2734.2860.2918.2950CH ; 3417NH)cm⁻¹.



Iodure bisN,N(ferrocényl méthyl)-2-isopropylaniline ammonium.

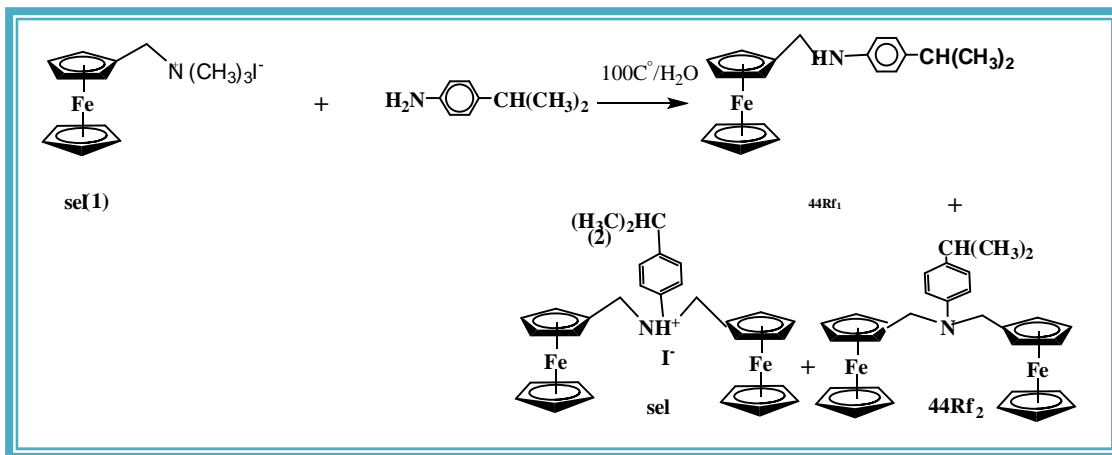
و مناقشتها

المركبات المحضرة في هذه المذكرة تمّ تصنيعها بمخبر " الكيمياء التحليلية بجامعة قاصدي
 مرباح ورقلة" وهي عبارة عن مماكبين موضعيين لمشتق فيروسيني وهو N-(ferrocényl méthyl)-2,4-
 isopropylaniline ويمكن توضيح طريقة التحضير بالمخطط التالي:



الشكل (III-1): المخطط العام لتحضير N-(ferrocénylméthyl)-2,4-isopropylaniline

Rf2 [N-(ferrocénylméthyl)- 4-isopropylaniline] **Rf1:** تحضير المركب



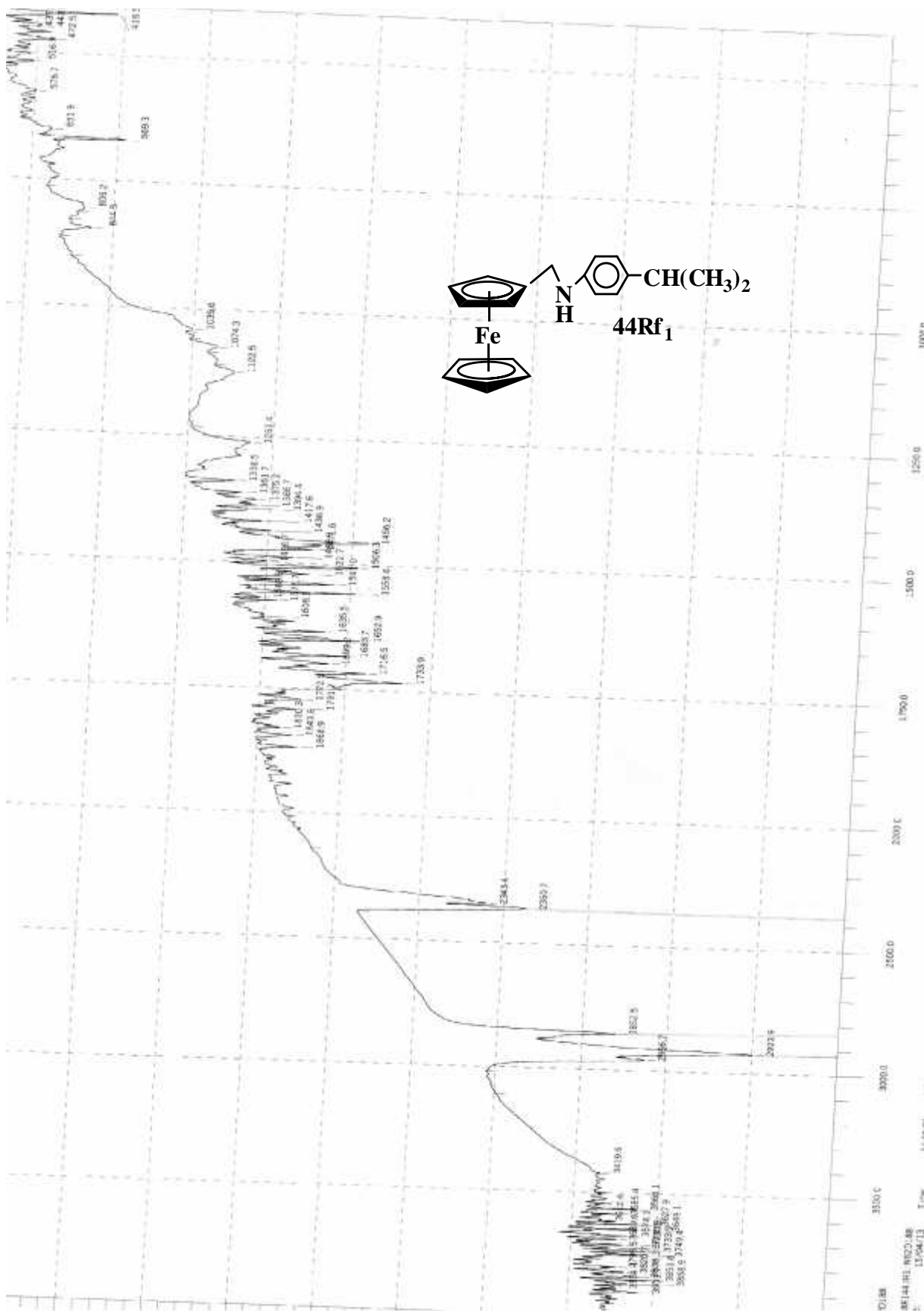
Rf2 [N-(ferrocénylméthyl)- 4-isopropylaniline] **Rf1:** مخطط تحضير

بألية استبدال نيكولوفيلي للمجموعة N-Triméthylamine في الملح الرباعي (1) بمركب 4-isopropylaniline يتم تحضير N-(ferrocényl méthyl)- 4-isopropylaniline، حيث يحدث التفاعل في درجة حرارة 100 °C وباستخدام الماء كمذيب. يستمر التفاعل لمدة خمس ساعات ومراقبته تكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة والتي أظهرت بوضوح تشكل ثلاث بقع N-(ferrocénylméthyl)- 4-isopropylaniline عند $Rf_1 = 0.75$ و N-bis(ferrocényl méthyl)- 4-isopropylaniline ذلك عند $Rf_2 = 0.35$ و الملح عند $Rf_{3=0}$ في الطور المتحرك الطولوين.

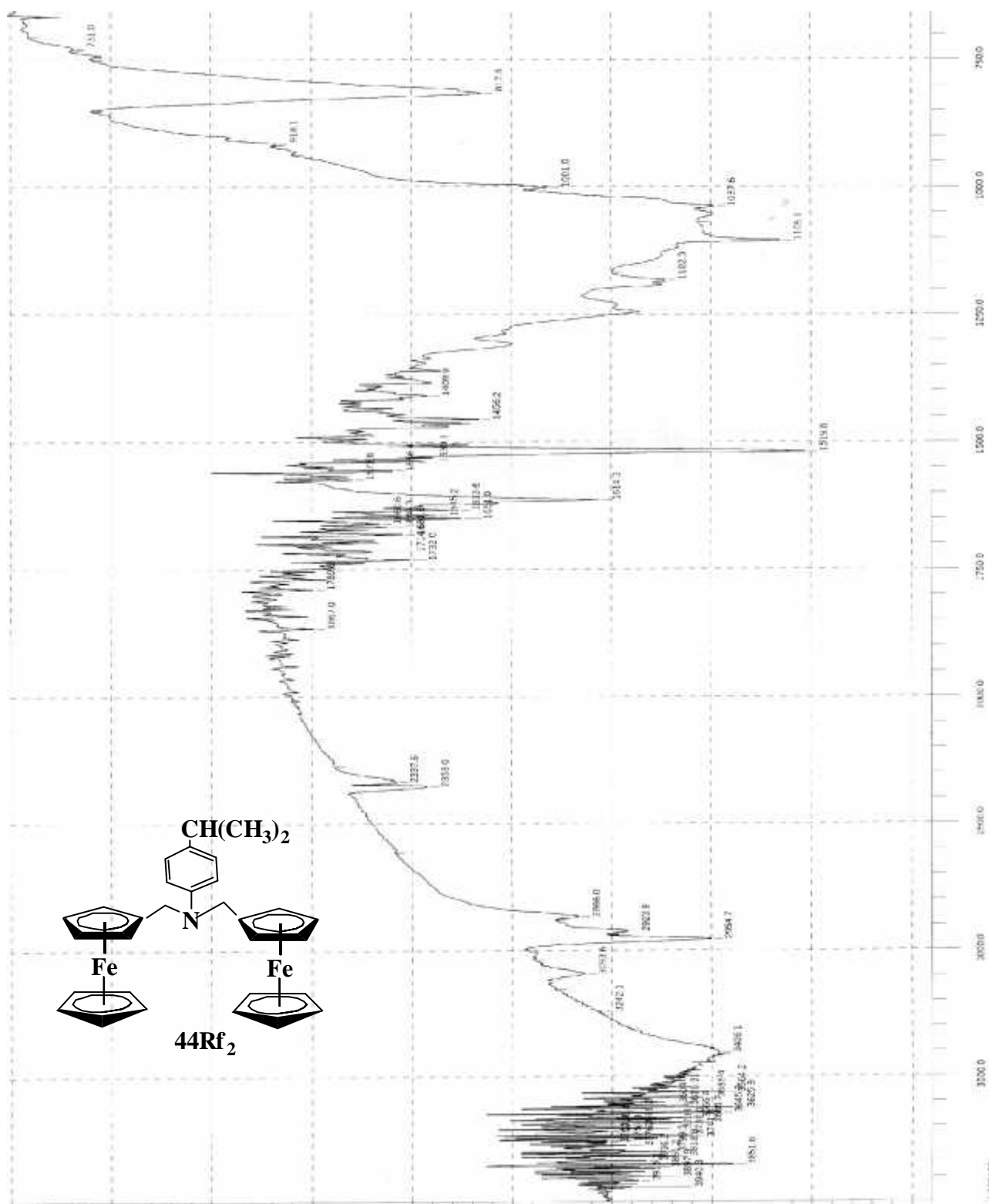
قمنا بفصل المركب بتقنية الفصل بعمود الكروماتوغرافيا بإستعمال هلام السيليس في العمود مع العينة مذابة في حلقي الهكسان و بإستعمال الطور المتحرك مكون من مزيج من حلقي الهكسان و الكلوروفورم و ايثر البترول بنسب متساوية ثم نترك العمود قليلا ثم نقوم بفتح الصنبور ثم نبدأ بعملية الفصل المركب و نحصل على عينات نقية CCM.

III-1-1 دراسة الأطياف قرينة الإنكسار:

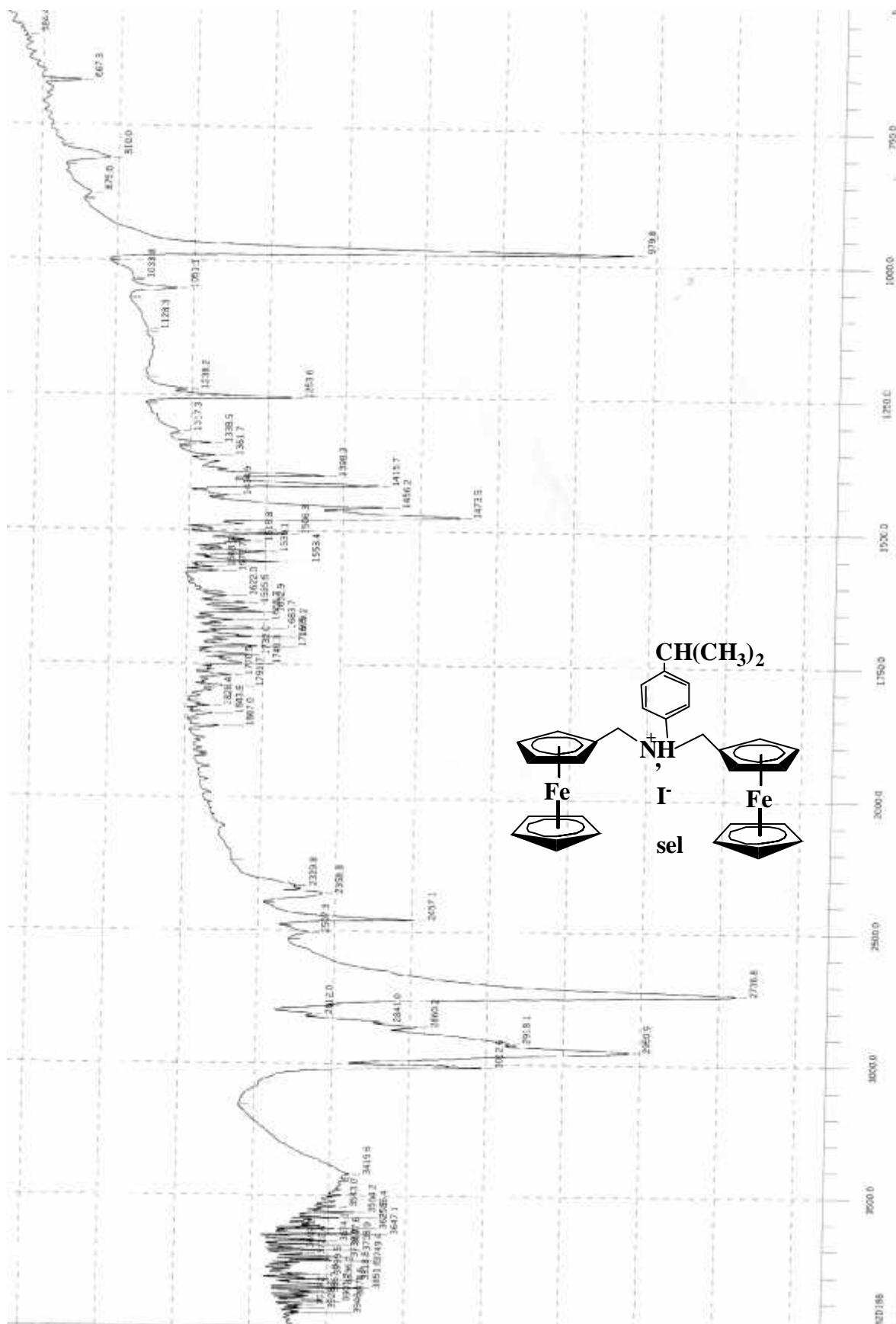
IR- $44R_{f1}$ $44R_{f2}$:



IR(KBr) : 44Rf₁(669cm⁻¹ HC=CH ; 844.806cm⁻¹CH الفيروسان ; 1122cm⁻¹C-N ; 1456cm⁻¹CH₃ ; 1560 cm⁻¹ N-H ; 2852cm⁻¹ CH ; 2956 .2923cm⁻¹ CH ; 3419cm⁻¹NH)

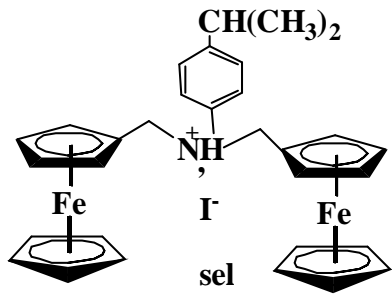


الفيروسان للإمتطاط CH₃3093; الفيروسان CH₃1001.817; الفيروسان N-1105C; N-817CH₂44Rf₂; أروماتيك C=1614; NH₂3406; CH₂2923.2866; CH₃2954.



3419NH ; $2860.2918.2956\text{CH}$ للامتطاط; 2507NH^+ ; 1456.1473CH لثني; الفيروسان (810.1051CH)الملح

ب- تفسير نتائج uv_vis .المجال المرئي (185-800 nm) و 44(Rf_{1,2}) والملح :



ملح 44 مذاب في الماء مشبع n-octanol :

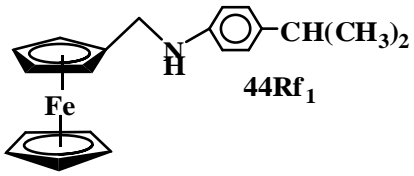
$\lambda_{max}=225\text{nm}$

الانتقالات الإلكترونية للملح يوجد $n-\pi^*$ ($\lambda_{max}=275\text{nm}$)

* - : ($\lambda_{max}=225\text{nm}$) ..

Iodure bis(ferrocényl méthyl)-2-isopropylaniline ammonium





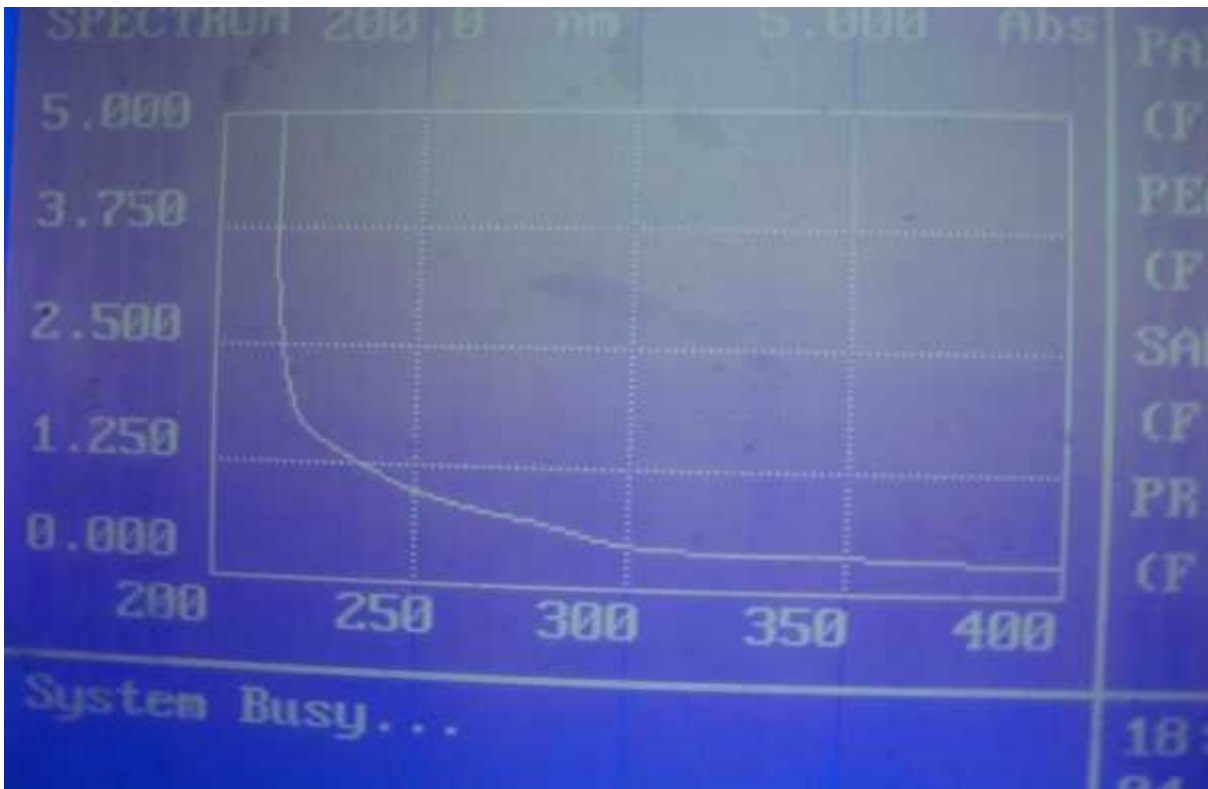
n_octanol مذاب في الماء مشبع Rf_1 44

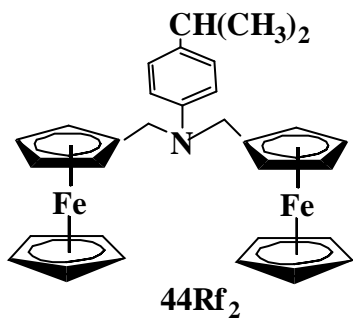
$\lambda_{max}=270nm$

N-(ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl aniline

الانتقالات الإلكترونية يوجد $n-\pi^*$ ($\lambda_{max}=300nm$)

, $\pi-\pi^*$ ($\lambda_{max}=270nm$): - *





n_octanol مذاب في الماء مشبع 44Rf_2

$\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$

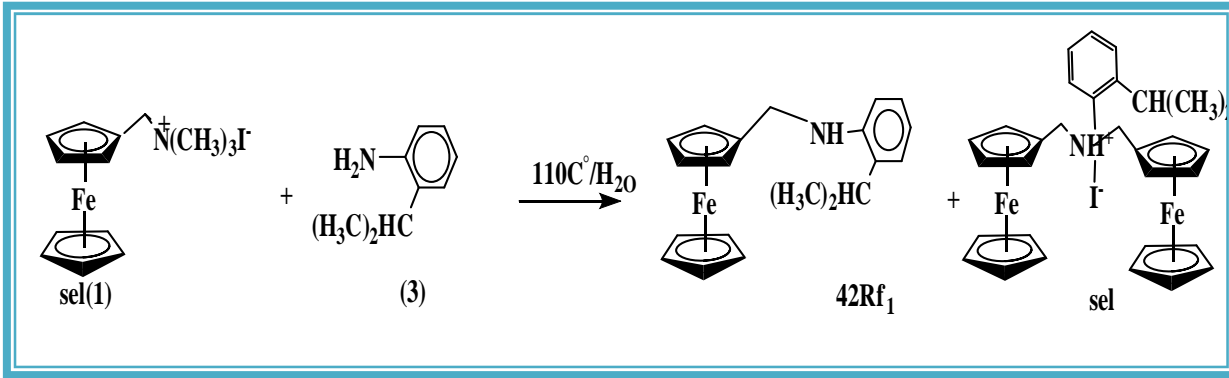
الانتقالات الإلكترونية يوجد $n-\pi^*$ ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$)

N- bis(ferrocényl méthyl)- 4-isopropyl

$-\pi^*$ ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$)



III - 2 تحضير المركب N-(ferrocénylméthyl)-2-isopropylaniline و الملح



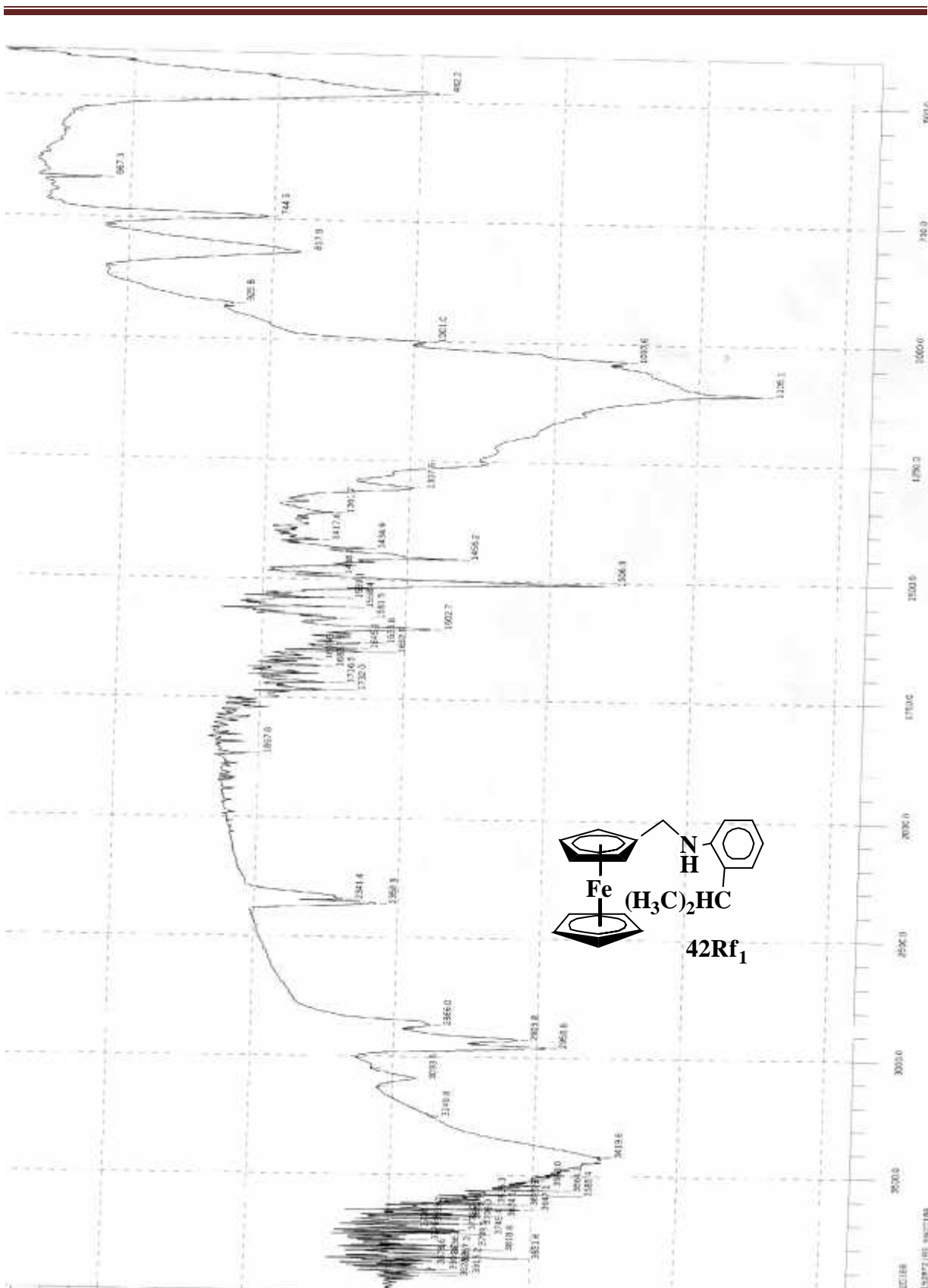
مخطط تحضير N-(ferrocényl méthyl)- 2-isopropyl aniline و الملح

بالية استبدال نيكولوفيل للمجموعة N-Triméthylamine في الملح الرباعي (1) بمركب 2-isopropyl aniline يتم تحضير N-(ferrocénylméthyl)- 2-isopropylaniline ، حيث يحدث التفاعل في درجة حرارة 110 °C وباستخدام الماء كمذيب. يستمر التفاعل لمدة ست ساعات ومراقبته تكون بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة التي أظهرت بوضوح مركبين عند R_{f1}=0.64 و الملح عند R_{f2}=0 في الطور المتحرك الطولوين.

قمنا بفصل المركب بتقنية الفصل بعمود الكروماتوغرافيا بإستعمال هلام السيليس في العمود مع العينة مذابة في حلقي الهكسان و بإستعمال الطور المتحرك مكون من مزيج من حلقي الهكسان و الكلوروفورم و ايثر البترول بنسب متساوية ثم نترك العمود قليلا ثم نقوم بفتح الصنبور ثم نبدأ بعملية الفصل المركب و نحصل على عينات نقية .CCM

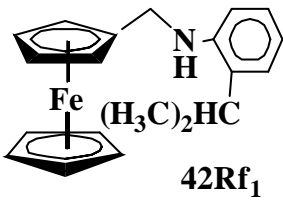
III-2-1 دراسة الأطياف و قرينة الإنكسار:

IR - للمركب 42R_{f1} و الملح:



IR(KBr اقراص) : 42Rf₁ (744.817 C-H ortho aromatic; 817.1001CH الفيروسان ; 1037. 1105 C-N; 1456 CH ;2866 .2925.2958CH ; 3093CH للفيروسان ;3419NH)cm⁻¹

ب - تفسير نتائج VIS-UV : المجال المرئي (185- 800 nm) و $42Rf_1$ و الملح:



: n_{octanol} مذاب في الماء مشبع

. $\lambda_{\text{max}}=225\text{nm}$

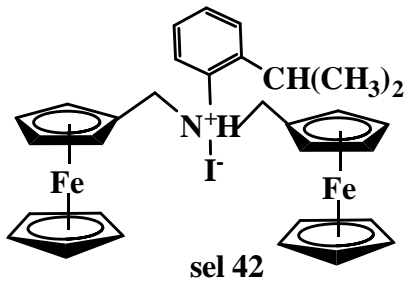
N-(ferrocénylméthyl)- 2-isopropyllaniline

الانتقالات الإلكترونية يوجد $n-\pi^*$ ($\lambda_{\text{max}}=270\text{nm}$)

, $\pi-\pi^*$ ($\lambda_{\text{max}}=225\text{nm}$).



ملح 42 مذاب في الماء مشبع octanol - n :

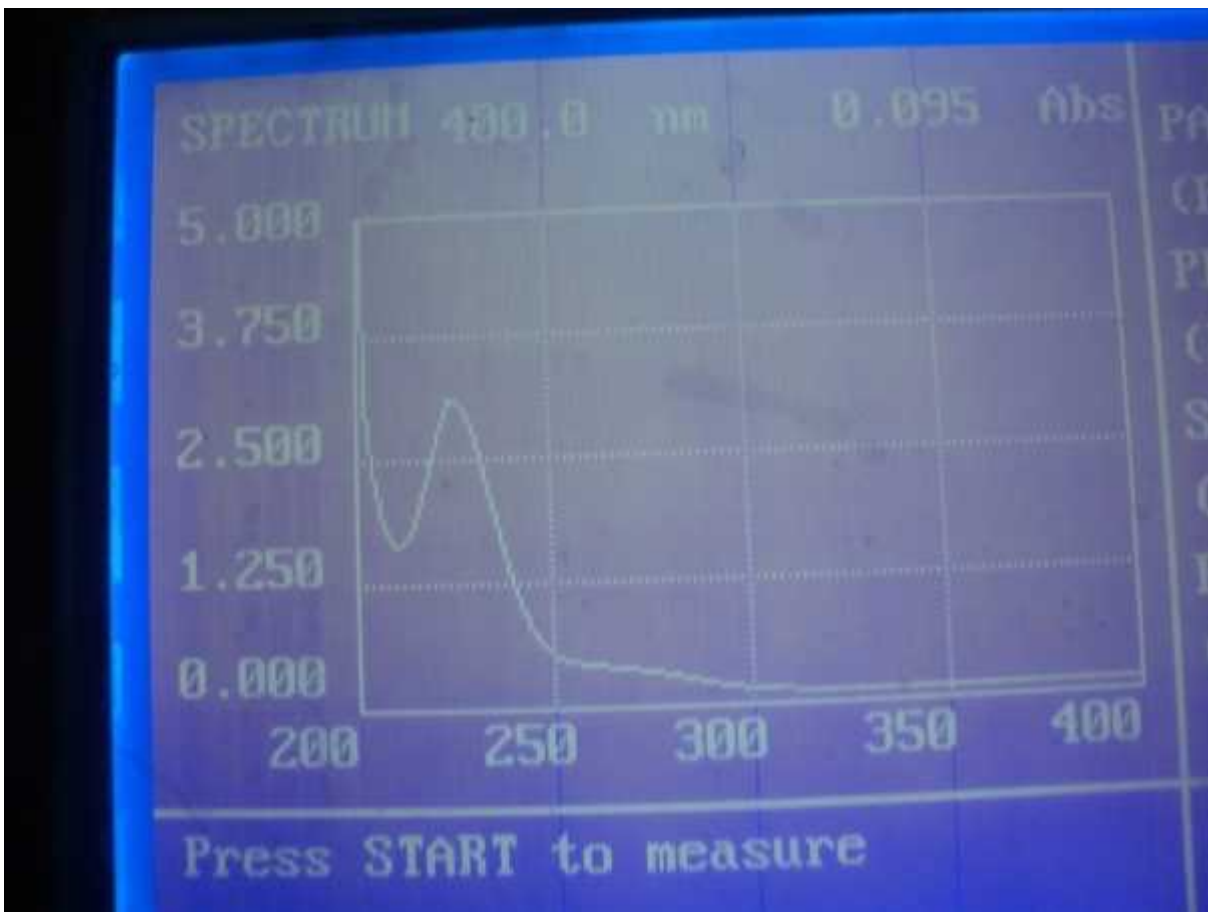


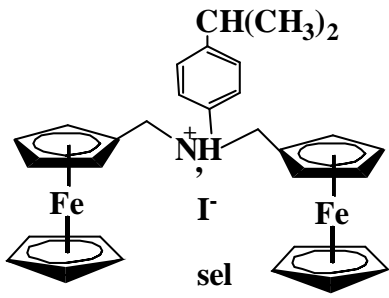
$\lambda_{max}=225\text{nm}$

الانتقالات الإلكترونية للملح يوجد * - ($\lambda_{max}=225\text{nm}$)

لا يوجد * $n-\pi$ و هذا دلالة على انه يوجد ملح.

Iodure bis(ferrocényl méthyl)-4-isopropylaniline ammonium





ملح 44 مذاب في n-octanol :

$\lambda_{max}=225\text{nm}$

الانتقالات الإلكترونية للملح يوجد $n-\pi^*$ ($\lambda_{max}=350\text{nm}$)

, $\pi-\pi^*$ ($\lambda_{max}=275\text{nm}$).

و هذا راجع الى تغير المذيب حيث $(n\text{-octanol}/\text{H}_2\text{O})=+75\text{nm}$ مع نقصان في الشدة. الإزاحة

الباتوكرومية للعصابة $n-\pi^*$ بعد اضافة n-octanol.



(1-III) : جدول قرينة الإنكسار :

| قرينة الانكسار | العينات المذابة في n-octanol | قرينة الانكسار | العينات المذابة في الماء المشبع n-octanol |
|----------------|---------------------------------|----------------|---|
| 1,4164 | n-octanol | 1,3328 | الماء المقط |
| 1,4226 | مشبع بالماء n-octanol | 1,3331 | n-octanol الماء المشبع |
| 1,4237 | 44 | 1,3340 | الملح 44 |
| 1,4236 | 44Rf ₁ | 1,3337 | 44Rf ₁ |
| 1,4232 | 44Rf ₂ | 1,3335 | 44Rf ₂ |
| 1,4250 | 42Rf ₁ | 1,3327 | 42Rf ₁ |
| 1,4190 | الملح 42 | 1,3334 | الملح 42 |

• نقطة الانصهار لبعض المركبات :

الملح 44 = 146.6 °C.

الملح 42 = 146.2 °C.

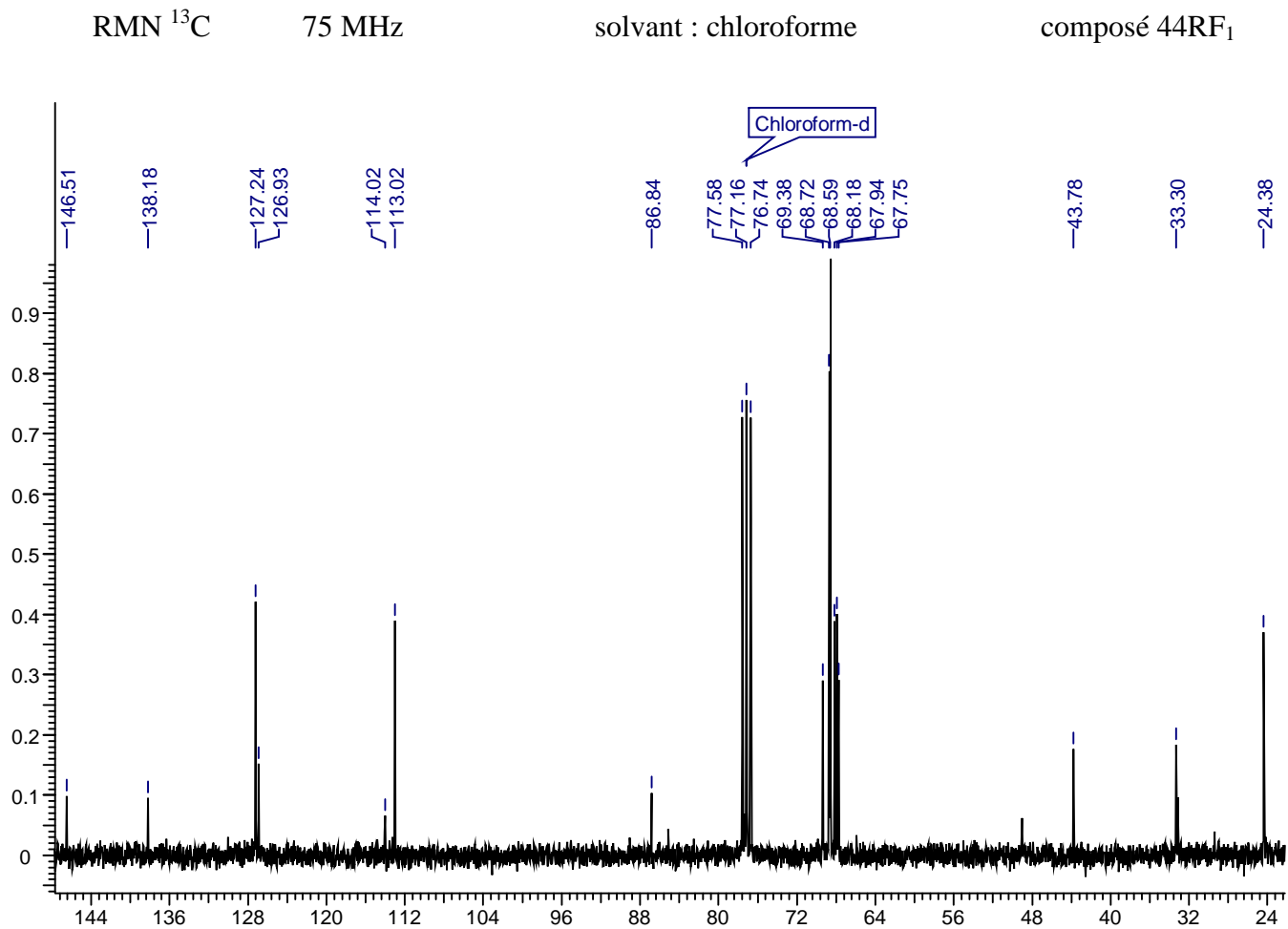
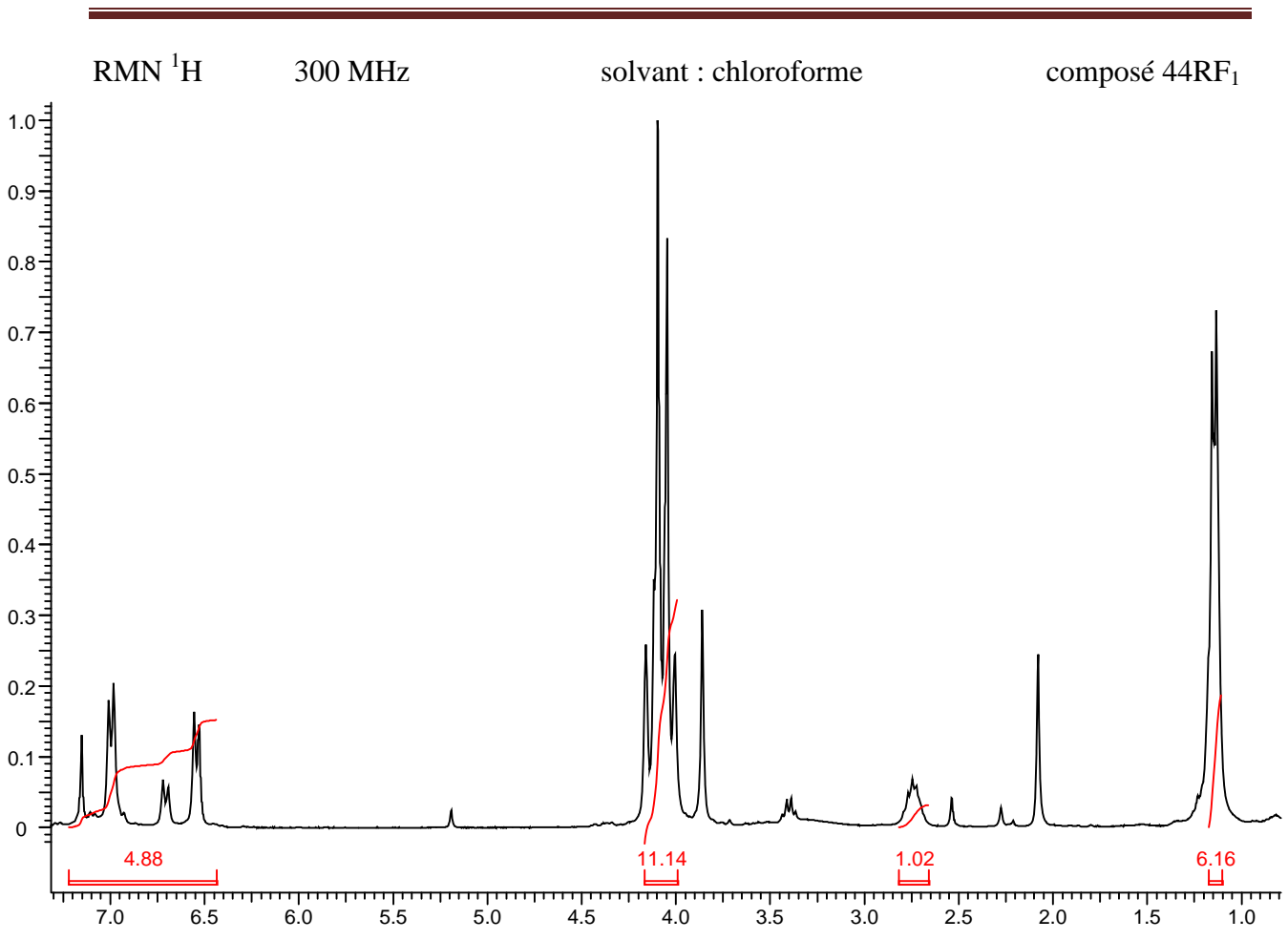
44R₁₂ = 124 °C.

خلاصة عامة :

من خلال هذا العمل :

1. بنجاح تم تصنيع أمينيين فيرونيسييين وثلاثة مركبات غير مرغوب فيها.
2. في ظل الشروط التجريبية المطبقة، لم يتم التحصل على ناتج وحيد.
3. إنخفاض مردود التفاعل مرده إلى ظهور مركبات ثانوية غير مرغوب فيها.
4. تم إثبات هوية المركبات المصنعة بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي و مطيافية تحت الحمراء.
5. كآفاق لهذا العمل نقترح دراسة كهروكيميائية للمركبات المصنعة لمعرفة مدى فعاليتها ضد التآكل.



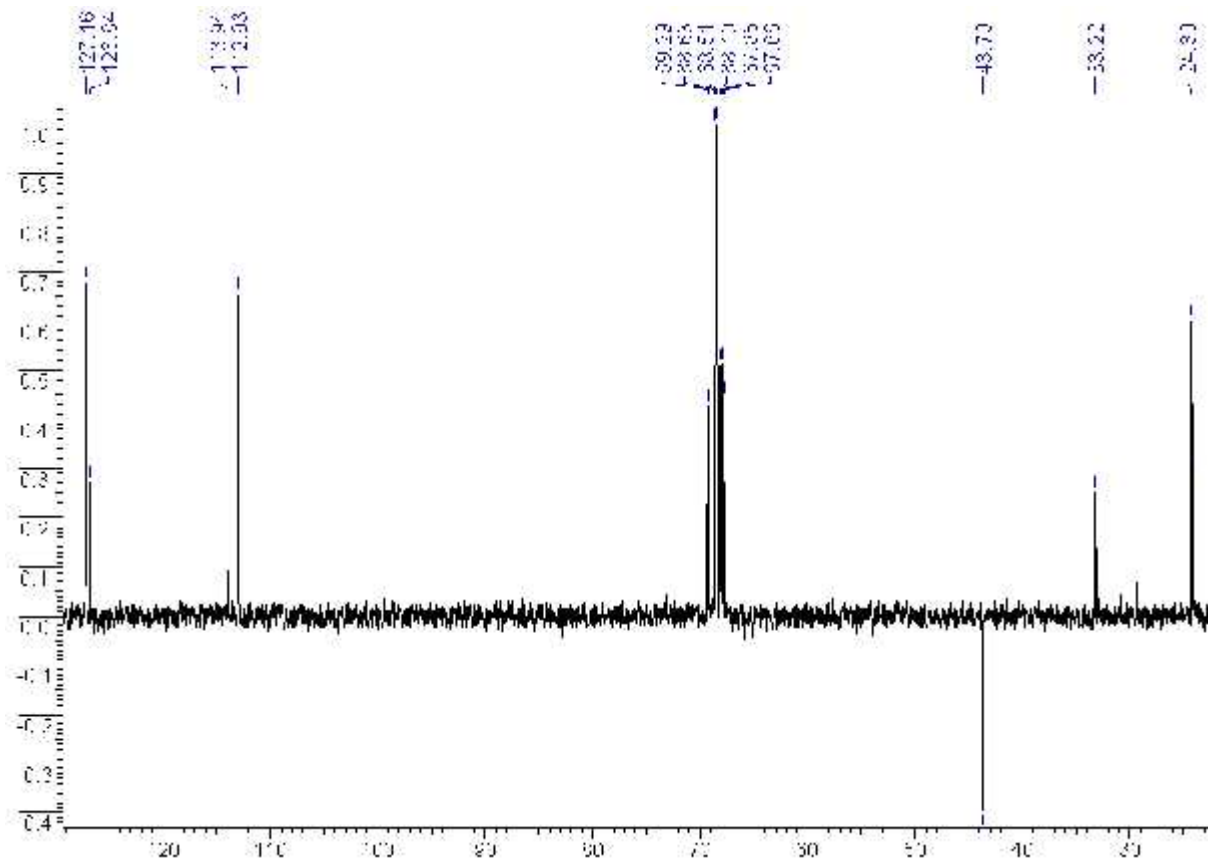


DEPT

75 MHz

solvant : chloroforme

composé 44RF₁

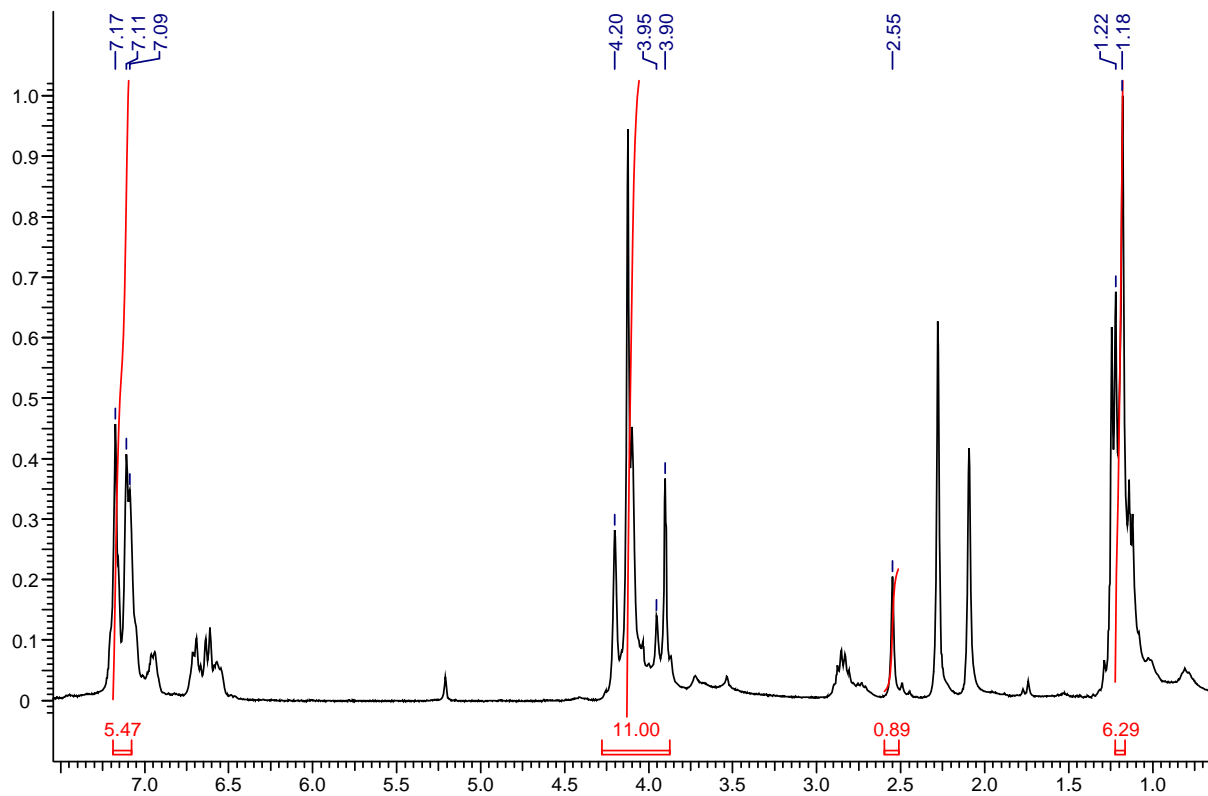


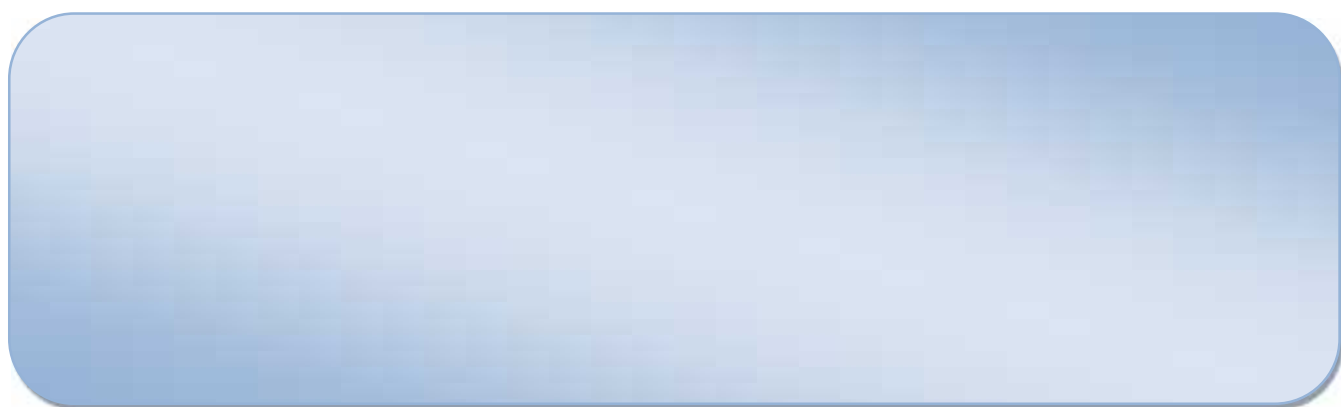
RMN ¹H

300 MHz

solvant : chloroforme

composé 42RF₁





قائمة المراجع

- [1] J. Marck, Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 4^{ème} édition, (1991).
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, Nature, (1951), **168**, 1039.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., (1952), **74**, 2125.
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, Naturforsch., (1952), **7**, 377.
- [5] J. D. Dunitz, Origins Life and Evolution of the Biosphere (1997), **27**, 421. See also "Forty Years of ferrocene": J. D. Dunitz in Origin Chemistry: Its Language and its State of the Art (Ed: M. V. Kisakurek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel (1993), 9.
- [6] Pruett, R. L., Advance. Chem. Ser., (1958), **23**, 268.
- [7] Wilkinson, G., Org. Syn., (1956), **36**, 34.
- [8] Wilkinson, G., Org. Syn., (1956), **36**, 31.
- [9] Solokova, E. B., Shebanova, M. P., Zhichkina, V. A., Obshch, Zh., Khim., (1960), **30**, 30.
- [10] Fischer, E. O., Fritz, H. P., Advance. Inorg. Chem. and Radiochemistry, Academic press, New York, (1959) vol. I, 55.
- [11] Fischer, E. O., Zira, R., Z. Naturforsch., (1953), **8b**, 327.
- [12] Fischer, E. O., Zira, R., Z. Naturforsch., (1953), **8b**, 217.
- [13] Fischer, E. O., Hafner, W., Z. Naturforsch., (1953), **8b**, 444.
- [14] Miller, S. A., Tebboth, G. A., Tremaine, J. F.; J. Chem. Soc., (1960), 632.
- [15] Rausch, M. D., Fischer, E. O., Grubert, H., J. Am. Chem. Soc., (1960), **82**, 76.
- [16] Seibold, E. A., Sulton, L. E., J. Chem. Phys., (1955), **27**, 1967.
- [17] Fischer, E. O., Pfab, W., Naturforsch., (1952), **76**, 337.
- [18] Struchkov, J. T., J. Gen. Chem., (1957), **27**, 2093.
- [19] Rinehart, K. L., et al., J. Am. Chem. Soc., (1960), **82**, 4111.
- [20] Fischer, E. O., Grubert, H., Ber., (1959), **92**, 2302.
- [21] R. W. Fish, M. Rosenblum, J. Org. Chem., (1965), **30**, 1253.
- [22] Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C., Woodward, R. B., J. Am. Chem. Soc., (1952), **74**, 2115.
- [23] Rausch, M. D., Fischer, E. O., Grubert, H., Chem. And Ind. (London), (1958), 756.
- [24] Rausch, M. D., Fischer, E. O., Grubert, H., J. Am. Chem. Soc., (1960), **82**, 76.
- [25] Nesmeyanov, A. N., Perevalova, A. N., Perevalova, E. G., et al., Dokl. Akad. Nauk. SSSR., (1960), **102**, 535.
- [26] Kozikowski, J., Maginn, Klove, M. S., J. Am. Chem. Soc., (1963), **81**, 299925.

- [27] Vignollet, V., Maire, J., Witakowsky, M., Chem. Comm., (1968), 1187.
- [28] Slocum, D. W., Ernst, C. R., Organometal. Chem. Rev. Sect. A., (1971), **6**, 337.
- [29] Rinehart, H., Abstracts of the 135th Meeting of the Am. Chem. Soc, April, (1959), 86.
- [30] Zeienkova, T. N. Pashenko, T. E., Past massy., (1978), 57.
- [31] Zelnkova, T. N, Pashenko, T. E. Past massy (1978), 5720
- [32] Pannell, K. H. Roezll, J. M, Macromolecules (1988), **21**, 276
- [33] Polishachuk, B. O., Volf, L. A., USSER. Pat., (1980), **76**, 3386.
- [34] Chaofeng, Z., Wrighton; M. S., J. Am. Chem. Soc., (1990), **112**, 7578.
- [35] Fischer, A. B., Kinney, J. B., Staley, R. H., Wrighton, M. S., J. Am. Soc., (1990), **101**, 6501.
- [36] Mueller-Westerhoff, U. T., Vance, B., Comp. Coord. Chem. Rev. 2, (1987), **16**, 595.
- [37] Mues, V., Behring, W., Ger. Pat., (1978), **27**, 11546.
- [38] Plesske, K., Angew. Chem. Int. Edn., (1962), **1**, 312.

ملخص:

هدفنا من هذا العمل هو تصنيع الأمينات الفيروسيونية و ذلك بتفاعل الملح iodure de ferrocényl méthyl مع triméthyl ammonium مع 4-isopropylaniline و 2-isopropylaniline وباستعمال الفيروسان كمركب انطلاق. خصصت المرحلة الأولى لتحضير الأمينات الفيروسيونية و دراستها بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون و الكربون، الأشعة فوق البنفسجية المرئية و الأشعة تحت الحمراء. من خلال تحليلنا للنتائج و مقارنتها فيما بينها لاحظنا مدى تأثير هذه المجموعات المستبدلة على جزيء الفيروسان و ذلك بحدوث انزياح لبعض الأمتصاصات و اختفاء أخرى عند الانتقال من مركب لآخر كما مكنتنا هذه الدراسة من تحديد بنية هذه المركبات.

الكلمات الدالة : تصنيع، الملح الرباعي، الامينات الفيروسيونية.

Résumé :

L'objectif de notre présent travail est la synthèse des amines ferrocéniques, pour y parvenir nous avons combiné le sel quaternaire ; l'iodure de ferrocényl methyltriméthylammonium avec 2-isopropylaniline et 4-isopropylaniline, par l'utilisation du ferrocène comme produit de départ. Les produits synthétisés ont été analysés par RMN ¹H, RMN ¹³C, IR et UV.

Au terme de la présente étude, nous sommes parvenus à identifier la structure et la nature des produits formés.

Mots clés : synthèse, sel quaternaire, amines ferrocéniques.