

طريقة جديدة لتحضير الفيروسين ومشتقه نورمل بيوتيل فيروسين

محمد زغير غضيب

كلية العلوم - جامعة الكوفة

الخلاصة

تم تحضير الفيروسين بطريقه جديده ومحوره بعد الاستفاده من الطرق السابقه المنشوره حيث حضر من خلال اضافه $FeCl_2$ الى مونيمر السايكلوبنتاديين في مذيب diethylamine ومزجها معا مع التحريك لمدة ثماني ساعات لضمان تفاعل المواد الاولييه. تم الحصول على نسبة (yield) 48% وهي نسبه جيده مقارنة مع مامنشور في الادبيات وباستخدام مسلك جديد في تحضير المشتق نورمال بيوتيل فيروسين يختلف عما منشور في الادبيات عن طريق الاكله غير المباشرة للفيروسين. تمتاز هاتين الطريقتين بتوفر المواد الاولييه , سهوله التحضير , توفر منظومه التحضير ورخص ثمنها اضافة الى اختزال الوقت كما امتازت هذه الطريقتين بوفرة الناتج (yield) % 80 - 90 مقارنة بالطرق المنشوره الاخرى . تم اثبات تكوين الماده ومشتقتها بواسطة طرق التشخيص الطيفي والتقليدي من خلال طيف الاشعه الحمراء وطيف الاشعه فوق البنفسجيه والمرئيه وتقنيه كروموتوغرافيا الغاز وتقنيه معامل الانكسار والامتصاص الذري لحساب نسبة الحديد في المعقد المتكون و تم مقارنته مع الماده المستورده والتي أعطت تطابقا تاما .

Abstract

A new route for synthesis of ferrocen and n-butyl ferrocen has been achieve By addition of $FeCl_2$ to cyclopentadiene in diethylamine to obtained yield of 48% while n-butyl ferrocen by indirect alkylation's of ferrocen to obtained high yield of (80-90%) .

compared with other methods. This method used available material and simple procedures.

This complex was characterized by Uv-Vis., IR , G.C , molar conductivity and refractive index method.

1- المقدمة

عرفت المركبات العضوية الفلزية (Cottes Green, 1954) منذ اكثر من قرن والتي تهتم بخواص المركبات الحاوية على الأصرة فلز - كاريون . ازداد الاهتمام بهذا الموضوع من خلال تحضير مركبات عديدة وخصوصا مركبات العناصر الانتقالية وتم دراسة خواص هذه المركبات واستخداماتها بصورة واسعة . حضر الفيروسين اول مرة (Kealy and Pauson, 1951) صدفة عندما كان العالمان يرومان تحضير مركب ثاني يدعى الفولفالين .

اكتشف الفيروسين (G.Wilkinson *et al.*, 1956) عندما حضر واكتشف التركيب البلوري له عن طريق الاشعة السينية عندما ياخذ الفيروسين الشكل المتخالف (Staggard) بينما أظهر الحيود الالكتروني أنه ياخذ الشكل المنخفض (eclipsed) في الطور البخاري .

حضر الفيروسين بطرق مختلفة من قبل علماء عديدين (Kealy and Pauson, 1951; Birmingham and Wilkinson, 1954; Philippe Massiot *et al.*, (2005) من خلال تحضير كاشف كرينيارد $RMgX$ ومفاعله مع $FeCl_2$ ($R=C_5H_6$) وكانت النسبة الناتجة (yield) تساوي 31% .

طريقة اخرى من اختزال الحديد (Miller *et al.*, 1952) بوجود عوامل مساعدة مثل (Alumina Potassium oxide and Molybdenum oxide) وتفاعله مع cyclopentadiene كانت نسبة التحول Yield قليلة جدا 2% . ومن تفاعل كلوريد الحديدوز (Fischer and Jira, 1953) مع السايكلوبنتاديينيل الصوديوم في سائل الامونيا، عن طريق استخدام مزيج من ثلاثي اثيل امين (Wilkinson and Cotton, 1954) مع السايكلوبنتاديين و اضافتهما الى كلوريد الحديدوز في جو خامل من النيتروجين كانت نسبة الناتج (yield) هي 4% . ومن تفاعل السايكلوبنتاديين (Pauson and Cotton, 1954) مع (Ferrous acetyl acetone- dipyrindine) , من تفاعل السايكلوبنتاديين مع خماسي كاربونيل الحديد (Pauson and Cotton, 1954) ومن خلال تحضير كاشف كرينيارد للصوديوم واطافة كلوريد الحديدوز اليه بعد اختزاله (Wilkinson (1954) واطافة السايكلوبنتاديين باستخدام T.H.F كذيب (tetra hydro furan =T.H.F) . الفيروسين يمتلك خواص اروماتية مشابهة لخواص البنزين ويخضع لتفاعلات الاضافة والتعويض, يدخل الفيروسين تفاعلات التعويض مثل تفاعل الكلة فريدل كرافتس. (Benkeser *et al.*, 1954; Edwin, 1960; Norman *et al.*, 1963)

حضر نورمل بيوتيل فيروسين باستخدام اكثر من طريقة في تحضير هذا المشتق (Robert *et al.*, 1954; Weinmaayr, 1954; Martin *et al.*, 1957; Norman *et al.*, 1963; Arnold *et al.*, 1975; Mucic, *et al.*, 1996; Uto *et al.*, 1997; Ihora *et al.*, 1997; Bastcin, and Grinstaff, 2000; Makayma *et al.*, 2002; Coutouli *et al.*, 2003; Navarro *et al.*, 2004; Philippe *et al.*, 2005).
يستخدم الفيروسين (Marr *et al.* (1984) كعامل مساعد في بلمرة وتصنيع الامونيا وعامل مساعد في بلمرة السليكون والمطاط ، كما يعمل على تثبيط عملية تحطم البولي ايثيلين عند تعرضه للضوء ،كمادة مضافة الى جميع انواع الزيوت الخاصة بمحركات العجلات بانواعها فيعمل على رفع نسبة الاحتراق و تقليل نسبة الدخان الناتج من الاحتراق (Marr *et al.*, 1984) ويعمل على تقليل صرفيات الطاقة حيث يضاف بنسبة 3% الى الزيوت الثقيلة و 2% الى الفحم وهذا يؤدي الى السيطرة على نسبة 30% من نسبة الدخان المتكون ونتيجة لذلك فهو يعمل على السيطرة على التلوث واطالة عمر الماكينة المستخدمة ،يستخدم كعامل مساعد للسيطرة على ثابت سرعة الاحتراق في وقود الصواريخ (Marr *et al.*, 1984).

كمادة مضافة عند صناعة الكازولين حيث يعمل بدلا من رباعي ايثيلات الرصاص كمانع للفرقة ،يستخدم كمادة اولية في صناعة المضادات الحيوية وكعامل مغذي للدم .

اما مشتق نورمل بويتيل فيروسين فهو من المواد المهمة في العملية الصناعية (Edwin, 1960; Norman *et al.*, 1963) حيث يدخل في المضافات العاملة على تحسين مواصفات الوقود لتقليل نسبة التلوث البيئي. كذلك يدخل كمادة اولية في تحضير بعض المركبات العضوية الفلزية ، ويدخل في السيطرة على بعض الخواص غير المرغوب فيها في ديمرة او بلمرة الايثيلين.

في هذا البحث تم استخدام مسلك تكنولوجي جديد في تحضير الفيروسين و مشتقه من خلال اضافة $FeCl_2$ الى السايكلو بنتاديين و اضافة diethylamine اليه ومزجهما معا مع التحريك لمدة ثماني ساعات لضمان تفاعل المواد الاولية اما مشتقه بالاستغناء عن المذيب واستخدام حامض الفسفوريك كعامل مساعد مع كلوريد الحامض ثم اختزاله للحصول على المشتق نورمل بيوتيل فيروسين ،وبحصوله عالية جدا اكبر من 90% ويمتاز المسلك الجديد ببساطة المنظومة واختزال الوقت وتوفر موادها الاولية ورخص اثمانها مع نسبة حصيله عالية قياساً بما منشور سابقاً.

الجزء العملي : Experimental

جهزت المواد الكيماوية المستخدمة من شركتي BDH و Rediel de Heing و FLUKA وبدون عمليات تنقية اضافية .

قيست اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز Pye Unicam-SP3-300 spectrophotometer وجهاز Shimadzu F.T.I.R – 8300 وباستخدام اقراص KBr. سجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام جهاز Varin 3600 X gas واستخدام جهاز Shimadzu 160A double beam spectrophotometer و جهاز Perkin Elemar A20 لقياس معامل الانكسار النوعي وجهاز قياس درجات الانصهار الكهروحراري (SMPA) . Stuart Melting point Appartus .

طرق التحضير

تحضير مونيمر السايكلوبنتاديين :-

يسخن (20ml) من الداى السايكلوبنتاديين المحتوي على مسحوق الحديد (0.05 غم) في دورق زجاجي (100ml) مربوط مع الدورق عمود تقطير تجريبي (طول 30cm ، قطر 3cm) الى درجة غليانه (40c) تهمل اول قطرات من المونيمر بعدها يجمع المونيمر في دورق مبرد في حمام ثلجي.

تحضير الفيروسين :-

1- من الداى اثيل امين كعامل مختزل ومذيب :-

في دورق ثلاثي الفتحة ، الى $FeCl_3$ اللامائي (0.032 مول) اضيف (8gm) من

(diethylamine) بصورة بطيئة مع التحريك القوي والمستمر الدورق في حمام ثلجي ، ومرر غاز النيتروجين ببضع في احدى فتحات الدورق . مزج cyclopentadien المتقطر (0006M) مع diethylamine (0014 M) ووضع في حمام ثلجي ملحي حتى يصل الى درجة حرارة (0-15°C)، اضيف المحلول المبرد الى محلول FeCl₃ المختزل مع التحريك القوي، تتم خلال فترة (3-5m) . بعد الانتهاء من عملية الاضافة ترك للرج والتحرك لمدة (3h) (عند درجة حرارة الغرفة) ، تستخلص المادة بواسطة الايثربترول الحار (60- 80 °C). رشح المحلول ويختر حتى تبدأ البلورات بالظهور . بلور الناتج بواسطة cyclohexane جفف ليعطي (402g) بنسبة(46%). درجة انصهار الناتج = 175°C

2- من الداى أثيل أمين عامل مختزل فقط :-

في دورق ثلاثي الفتحة ،اضيف (00042mol) من FeCl₃ اللامائي و (1g) من مسحوق الحديد،الى (20ml) من T.H.F وعلى شكل وجبات، سخن المزيج الى درجة غليان المذيب T.H.F. لمدة (4-5h) في جو مفرغ من الهواء (النيتروجين او الاركون) اثناء عملية التفاعل وباستمرار ، لوحظ تكون مسحوق رمادي وسائل احمر . قطر T.H.F (Tetra hydro furan) الى حد جفاف المادة تقريبا . برد الدورق في حمام ثلجي واضيف اليه مزيج من cyclopentadiene (9ml) و diethylamine (20ml) . مع التحريك القوي لمدة (8h)، وبدرجة حرارة الغرفة . تستخلص الماده بواسطة البتروليوم أثير الحار (60- 80°C) . رشح المحلول ويختر حتى تبدأ البلورات بالظهور، تعاد البلورة بواسطة cyclohexane . وزن الناتج المتكون (0014g) بنسبة % 105 .

تحضير المشتق الكربوكسيلي n-butylferrocene :-

اضيف 0.0023 مول من حامض البيوتريك الى 0.0023 مول من كلوريد الثايونيل SOCl₂ مع التحريك في حمام مائي بدرجة 60°C لمدة (30m).

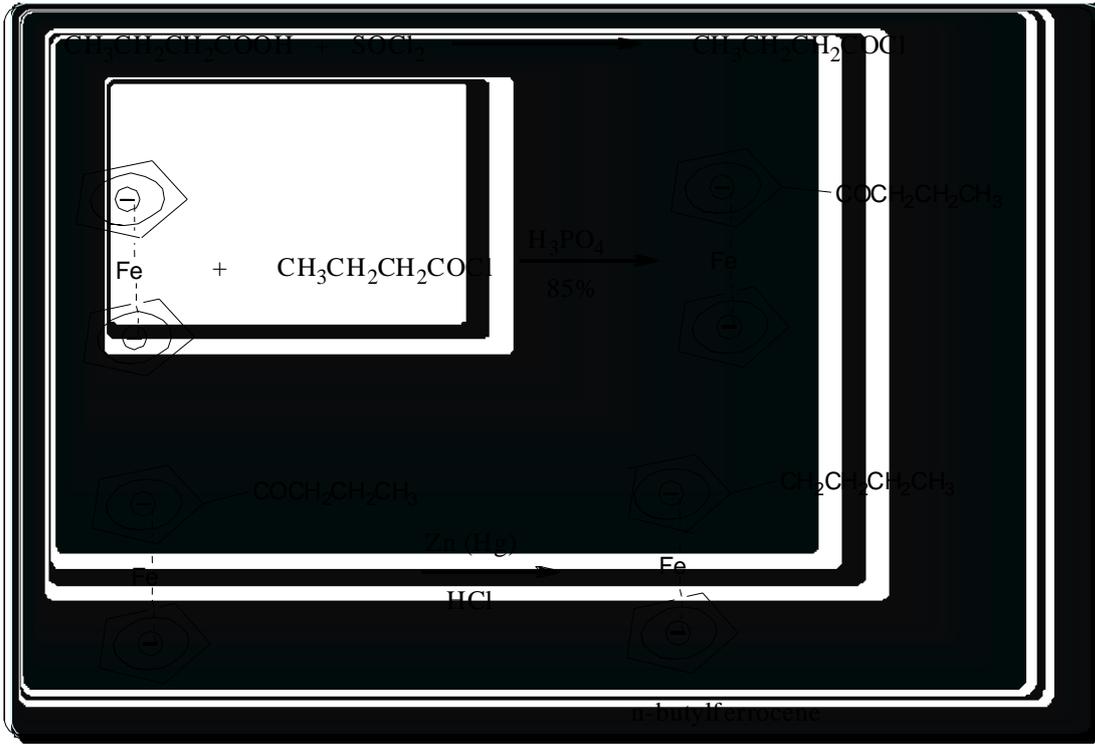
اضيف 0.0023 مول من كلوريد الحامض المتكون الى 0.0023 مول من الفيروسين و(1ml) من حامض الفسفوريك مع التحريك في حمام مائي بدرجة 60°C الى تمام ذوبان الفيروسين. نقل المحلول المتكون الى حمام ثلجي واضيف اليه الماء المقطر البارد ثم محلول هيدروكسيد الصوديوم (4M)، رشح المحلول تحت الضغط المخلخل ، غسل الراسب بالماء البارد ، جفف ليعطي g 4033 (93%).

تحضير نورمل بيوتيل الفيروسين n-butylferrocene :-

اذيب مشتق الحامض الكربوكسيلي في الايثانول المطلق واضيف اليه ملغم الزنك المذاب في 5ml في حامض الهيدروكلوريك المركز وسخن المحلول الى درجة الغليان ، ثم اضيف اليه مزيج من 10ml من الايثانول المطلق و 5ml من حامض الهيدروكلوريك المركز خلال 30m، صعد المحلول لمدة ساعتين ثم اضيف اليه 75ml من الماء المقطر استخلص بمذيب ثنائي اثيل اثير، جفف المحلول باستخدام كبريتات المغنيسيوم اللامائية ، يرشح ويختر بالمبخر الدورق للحصول على سائل احمر اللون جفف ليعطي { 8042g (92%) } .

تنقية مشتق النورمل بيوتيل فيروسين :-

في عمود طوله 20cm في نهايته حشوه من السيلكا ويملى بمادة اوكسيد الالمنيوم الخاصه بالكروموتوكرافيا بطول 5cm بعد اضافة المذيب المستخدم في الاذابه وهو الداى كلورو ميثان لتنقية المشتق بعد تحضيره . تتم اذابة نورمل بيوتيل فيروسين في الداى كلورو ميثان بأقل كميته ممكنه منه وأمراره على العمود، يتم جمع الماده من اسفل العمود ادناه مخطط تحضير المشتق نورمل بيوتيل فيروسين



النتائج والمناقشة

أجريت عدة تجارب للوصول الى أفضل الظروف في تحضير الفيروسين ورفع نسبة الناتج (yield) الى أعلى نسبة ممكنة .

استخدمت طرق عديدة لتحضير الفيروسين كما مذكور في الأدبيات . إلا أننا في بحثنا هذا تم استخدام طريقتين فقط دون غيرها من الطرق وتم المزج بين الطريقتين للحصول على أفضل النتائج والطريقتين هما:-

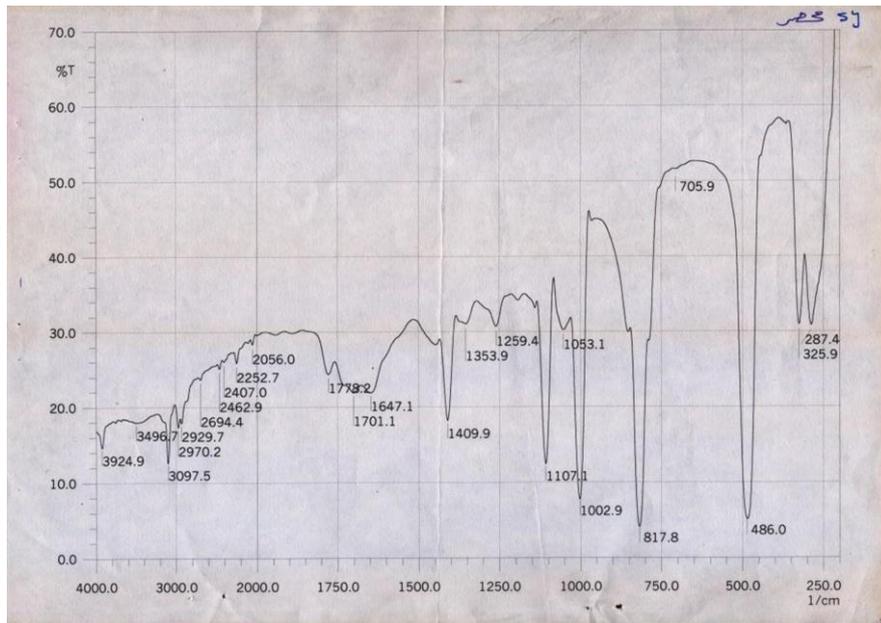
1. استخدام الداى أثيل أمين كعامل مختزل ومذيب
2. استخدام الداى أثيل أمين كعامل مختزل فقط

تم استخدام هاتين الطريقتين دون غيرها للأسباب التالية

- 1- بساطة منظومة التحضير
- 2- أختصار الزمن المستغرق
- 3- نسبة التحول (yield) أعلى مقارنة بالطرق الأخرى .

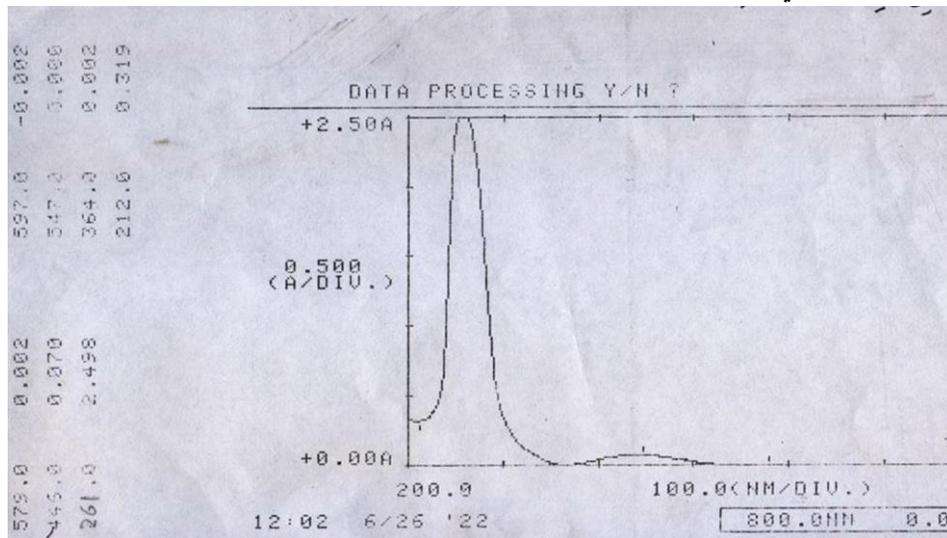
يتبين من خلال التحليل الطيفي التقليدي لمعقد الفيروسين المحضر من قبل شركة Riedel- dehaen مع معقد الفيروسين المحضر من قبلنا وجود تطابق كبير بينهما في درجات الإنصهار وطيف F.T.I.R. وطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وطيف الامتصاص الذري .

الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر الذي أظهر قمة امتصاص عند العدد الموجي (3094- 3097cm⁻¹) التي تعزى الى مط الاصرة (C-H) γ بينما قمة الامتصاص عند العدد الموجي (1109) (1107 cm⁻¹) التي تعزى الى مط الاصرة (C = C) γ و قمة الامتصاص عند العدد الموجي (486- 484 cm⁻¹) والتي تعزى الى مط الاصرة المتماثل بين الحلقة و فلز الحديد (Fe-ring) δ.



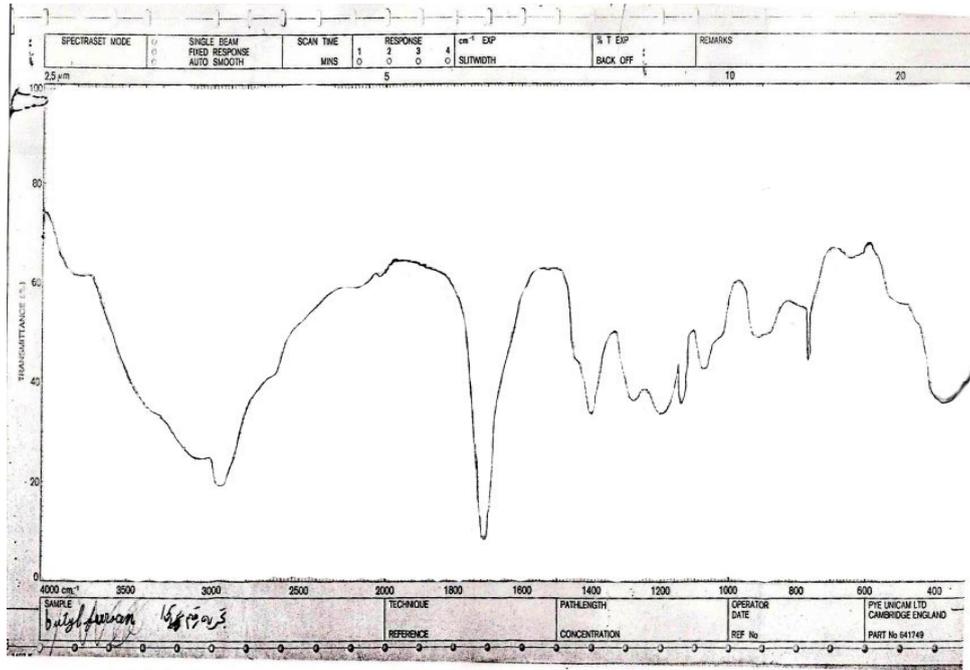
شكل رقم (1) يمثل طيف الاشعه تحت الحمراء لمعقد الفيروسين

أما النسبة المئوية للحديد في المادة المحضرة فكانت % 29.4 بينما أظهرت النسبة المئوية للنموذج المستورد 29.7 %، وهي مطابقة للنسبة المئوية العالمية المذكورة في الأدبيات .
 أما طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية شكل (2) فقد أظهر وجود قمتين مهمتين الأولى عند (446) nm والتي تعود إلى الانتقالات الإلكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة لأوربيتالات d للفلز Fe^{+2} حيث تتميز هذه الحزم بكونها عريضة أما القمة الثانية عند (330) nm فتعود إلى الانتقال الإلكتروني بين مستويات الطاقة للحلقة cyclopentadienyl والتي تمثل الانتقال الإلكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$



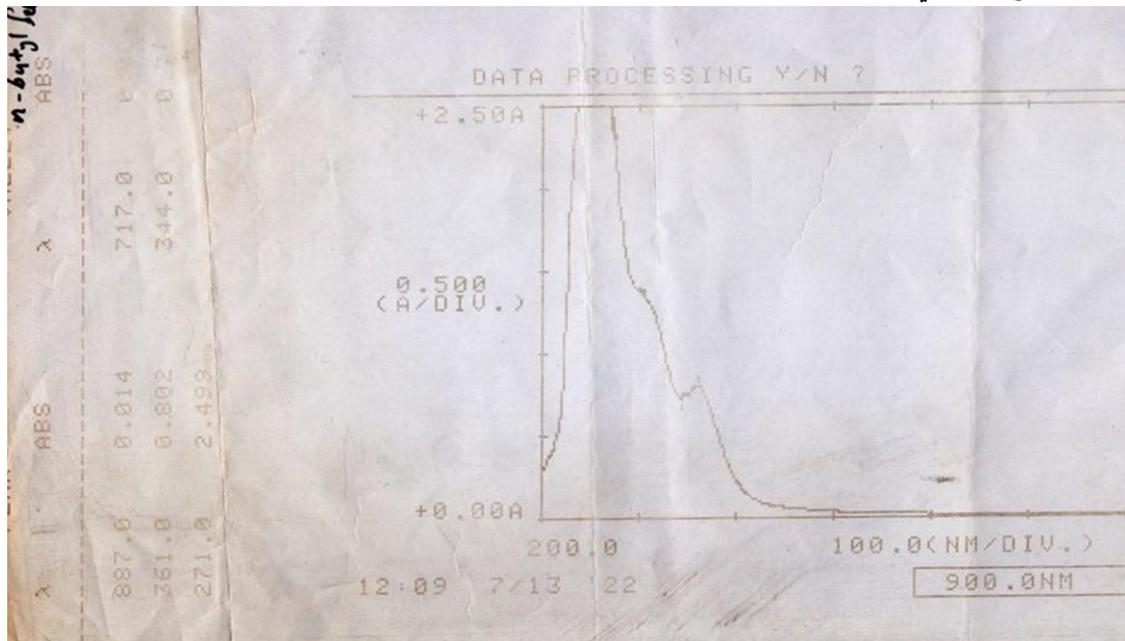
شكل رقم (2) يمثل طيف الاشعه فوق البنفسجية لمعقد الفيروسين

يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للمشتق نورمل بيوتيل فيروسين شكل (3) وجود قمة عند التردد 752 cm^{-1} والتي تعود إلى تردد انحناء الاصرة C-H الليفاتية لمجموعة المثيلين دلالة على ارتباط المجموعة الليفاتية لمجموعة نورمل بيوتيل مع حلقة السايكلوبنتادينين ، كما ظهرت قمة عند التردد 2960 cm^{-1} والتي تعود إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي غير المتناظر لاصرة C- H الليفاتية ، كذلك ظهرت قمة عند التردد 1680 cm^{-1} والتي تعود إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي لاصرة C=O (Kenneth L. et al (1962) .



شكل رقم (3) يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء للمشتق نورمل بيوتيل فيروسين

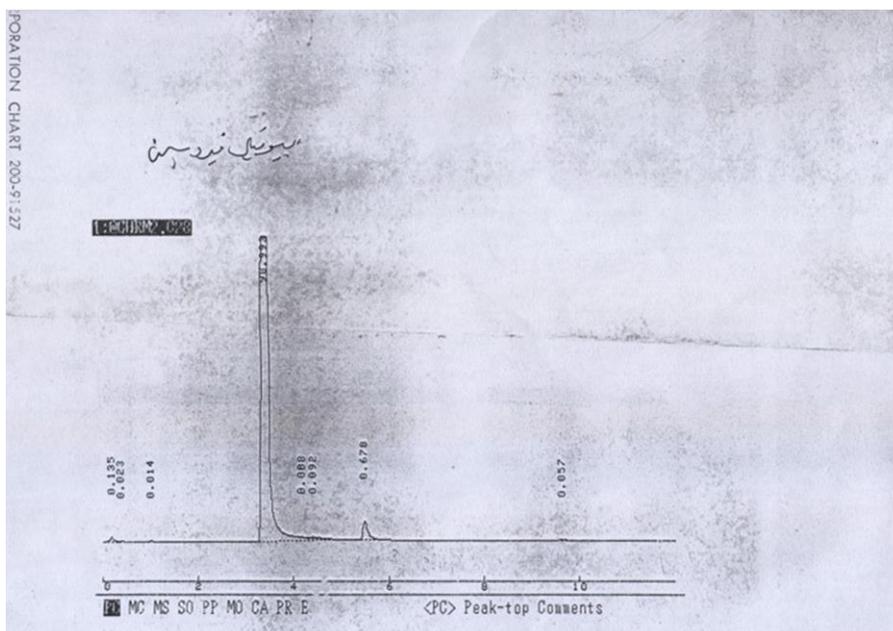
أما طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية شكل (4) فأظهر حصول ازاحة حمراء في طيف المركب نورمل بيوتيل فيروسين مقارنة بطيف الفيروسين حيث اظهر الطيف قمة عند 271nm في طيف نورمل بيوتيل فيروسين مقارنة بموقع القمة في طيف الفيروسين نفسه عند 261nm، وهذه القمة تعود الى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$



شكل رقم (4) يبين طيف الاشعة فوق البنفسجية للمشتق نورمل بيوتيل فيروسين

وسبب الازاحة هوالتاثيرات الالكترونية (تاثيرات الحث) لمجموعة النورمل بيوتيل والتي تسبب ارتفاع طاقة الكترولونات الاوريبیتال π . (Kenneth et al., 962).

اظهرت قياسات معامل الانكسار النوعي قيمة مساوية لقيمة المشتق نورمل بيوتيل فيروسين بينما طيف G.C لمشتق نورمل بيوتيل فيروسين اظهر قمة كبيرة بتركيز 98.99 دلالة على نقاوة المركب وكما في الشكل (5).



شكل رقم (5) بين طيف G.C للمشتق نورمل بيوتيل فيروسين

المصادر

- Arnold T. N., China L. , Calif U. (1975). S. Pat. 3878, 233.
- Bastcin, A. and Grinstaff, M. W., (2000). *Chem. Commun.*,509510.
- Birmingham J. M. and Wilkinson G. (1954). *J. Am .Chem. Soc.* ,76 ,4179. Kenneth Rinehdrt, L. ; Richard E. Bozak and Donald E. Bublitz (1962). *J. Am. Chem. Soc.* , 84, 3263-3269
- Cottes J.I. and H.Green, M .L. (1954). *principles of organomettalic chemistry* .
- Coutouli A.E., Tsitabani, M., Pebvrantonekis, G., Terzis, A., and Rattopoulon, C.,(2003). *Org. Bio. Med. Chem.* 1, 1382-1388.
- Edwin L.D., (1960). *Motes*, 26, 1312..
- Fischer and Jira (1953). *Z.natureforsch* .8b .
- Grossel , M.C. (1997).*J.chem. soc .Dalton Trans* . , 3471 – 77 .
- Ihora, T., Nakayama, M., Murara, M., Makano, K. and Maeda, M., (1997). *Chem. Commun.*, 1609-1610.
- Kealy. T.J . and Pauson, P.L. (1951). *Nature* ,168 ,1039 .
- Makayma, M., Ihara, T.Makano, K. and Maidu, M., *Talanta*, (2002). 56, 857-866.
- Marr, G. and Rockett B. W. (1984). *Practical inorganic chemistry* , mir publishers.
- Martin Vogel, Marvin Vausch, and Varold Rosenberg (1957), *J. Am. Chem.Soc.*,22, 1016-1017.
- Miller, S.A. ; Tebboth ,J.A. and Tremaine J.F. (1952). *J. chem. Soc.*632 .
- Mucic, R. C., Uerrlein, M. K., Mirkin, C.A. and Letsinger, RL. (1996). *Chem. Commun.*, 555-557.
- Navarro, A-E, Spindli, N., Chaix, C., Moustron, C., Mandrand, B.and Brisset, H., (2004). *Bio. Org. Med. Chem. Lett.*, 14, 2439-2441.
- Norman Albert, Ponghxcepsi and Jamel M. Caffrey, Jr., Herbert, Vermillion, V.S. (1963). *Pat.*,3, 100,216 .
- Pauson P. L. and Cotton F. A. (1954). *J. Am .Chem. Soc.* , 76 ,1970.
- Philippe Massiot, Marianne, Imperor-dere, Micheal Vober, and Rebert Deschem auxs, ,(2005). *Chem. Mater.* ,17, 1941951.
- Robert A. Benkeser, Donald Goggin and Gene Schrols, (1954). *Notes.*, 4025-4026.
- Uto, Y. , Kondo, H., Abe, M., Suzuki, T. and Takenkn, S.,(1997). *Anal. Biochem*, 250, 122-124.
- Viktor Weinmaayr , (1954) *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3012-3014.
- Wilkinson , G.; Cotton F.A. and Birmingham J.M. (1956). *J.inorg. NucL.Chem.* 2, 56.
- Wilkinson , G.Z (1954). 76, 209 .
- Wilkinson G. and Cotton F. A. (1954). *chemistry and industry* , 307.
- Wilkinson G. (1975). *J. organometal.chem.*100, 273.