

تشپید بعض مشتقات الکورکیومین الجدیدة

وتطبيقاتها كمثبات للتأكل

هدف الرسالة إلى اكتشاف و استحداث طرق جديدة لتشيد مركبات عضوية ذات خاصية

مقاومة التآكل.

الجزء الاول:

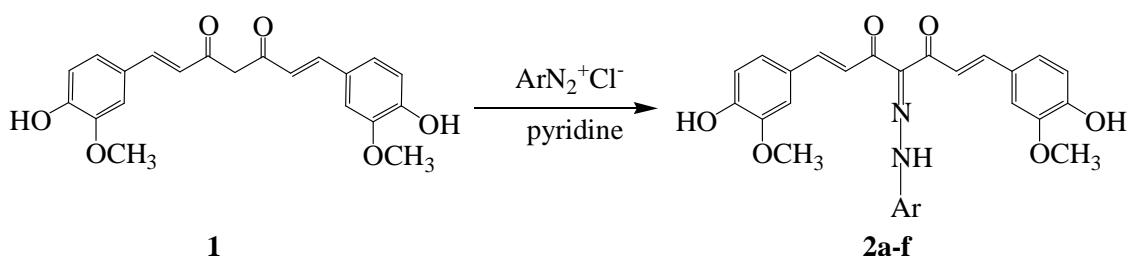
يُستعرض هذا الجزء الكيمياء الخاصة بمركبات الاريل ازو كوركيومين مستعرضا طرق التحضير ، الخواص ، الکیمائیة و التطبيقات.

الجزء الثاني:

تم التركيز في هذا الجزء على نظرية التأكل وأسبابه وأشكاله وطرق معاجنته بالإضافة إلى استعراض الابحاث المنشورة على تأكل الالفibras.

الجزء الاول:

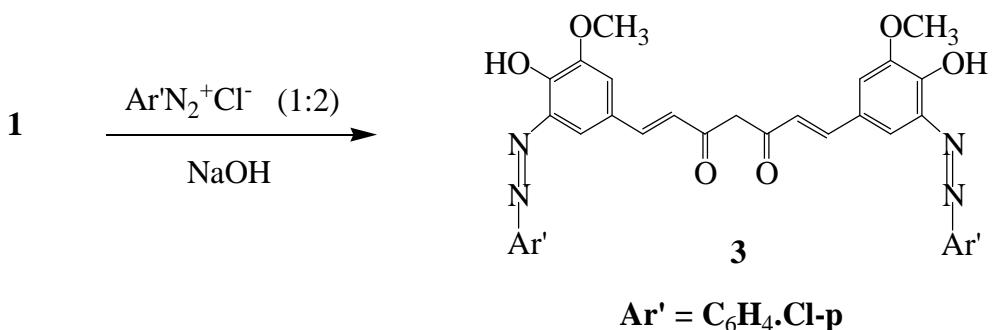
يُلْقِي هَذَا الْجَزْءُ الضَّوِئُ عَلَى تَشْبِيدِ مُشْتَقَاتِ جَدِيدَةٍ مِنَ الْأَرِيلِ اَزُو كُوركِيُومِينَ وَ اسْتِخْدَامِهَا



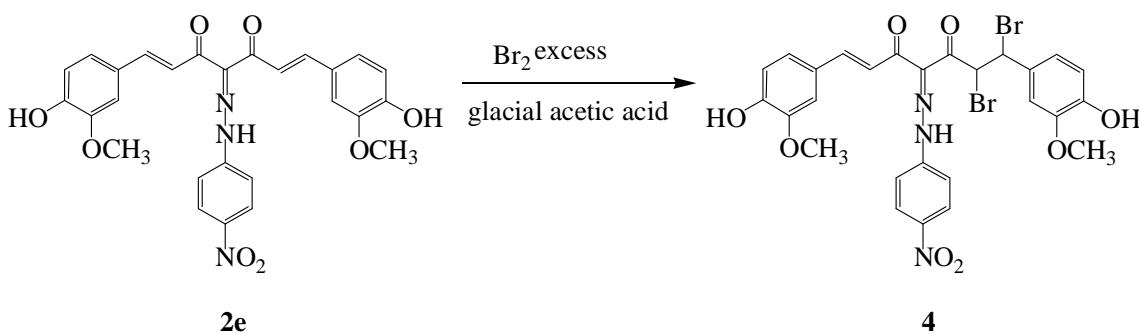
- 2a** , Ar = C₆H₄-OCH₃-p
2b , Ar = C₆H₄-CH₃-p
2c , Ar = C₆H₅
2d , Ar = C₆H₄-Cl-p
2e , Ar = C₆H₄-NO₂-p
2f , Ar = C₆H₄-N=N-Ph-p

لتشييد مركبات حلقية غير متجانسة. وذلك بداية من كوركيومين.

على الجهة الأخرى، لقد تم اختبار نشاطية مجموعة المثيلين للمركب (1) تجاه تراووجه مع أملاح الديازونيوم بنسبة (1:2) بالتتابع لتعطى المشتقات المقابلة للمركب (3) في وسط من هيدروكسيد الصوديوم (%) ١٠.

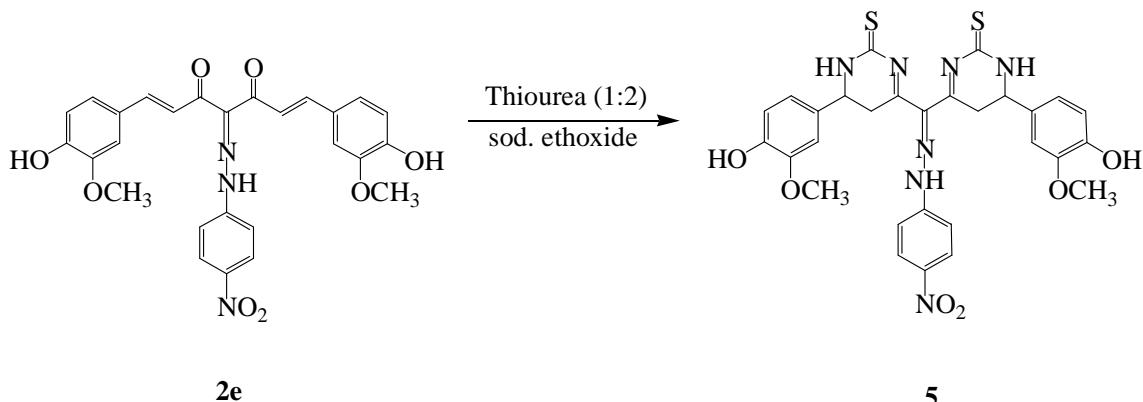


تفاعل المركب (2e) مع البروم في وجود حامض الخليك التاجي يعطى مشتقات ثنائية البروميد (4).



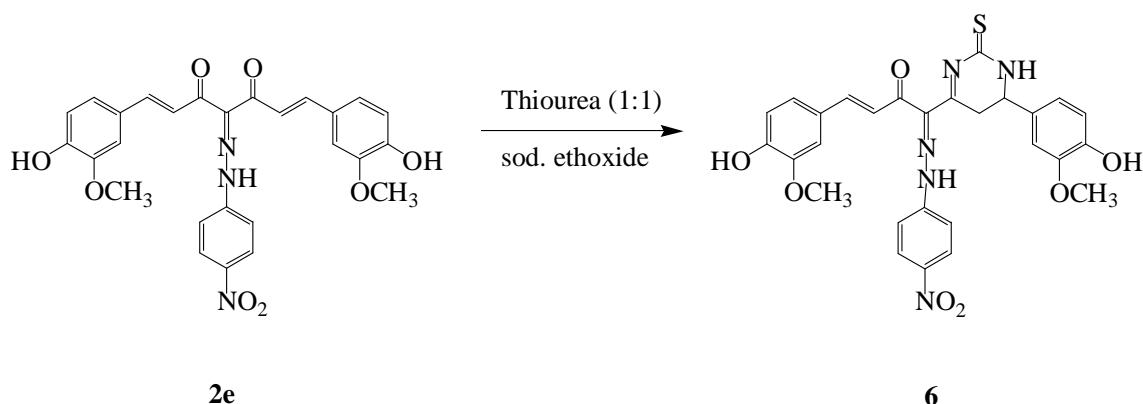
المركب (2e) يقدم مادة أولية تفتح المجالات لمقدمة المركبات الحلقية غير المتجانسة في مواضع ٣ - ٥ - و كذلك لتخليق مركبات حلقية غير متجانسة جديدة و التي لها نشاط بيولوجي في مختلف المجالات في الكيمياء الطبية.

تفاعل التكافُف للمركب (2e) مع الثيوبيوريا بنسبة (١:٢) بالتتابع. في وجود ايثوكسيد الصوديوم الكحلي المغلي ليعطي مشتقات الثيوبيريميدين (5).

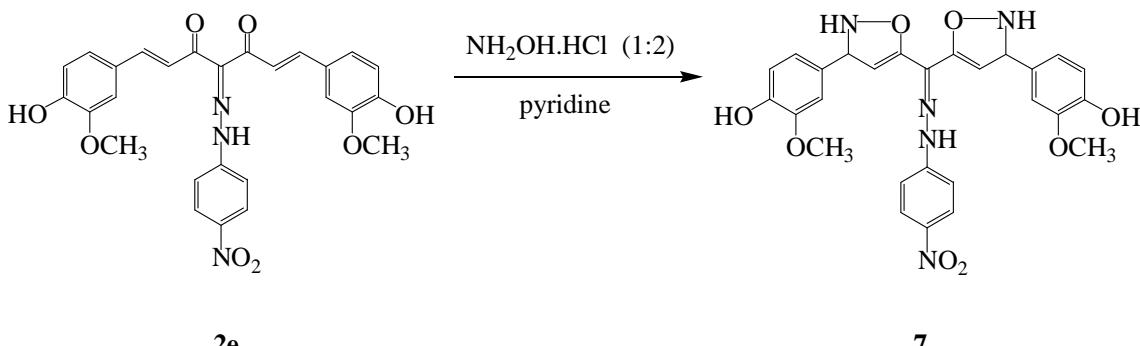


و في إطار اهتمامنا بتحضير مركبات حلقية غير متجانسة لها نشاط بيولوجي.

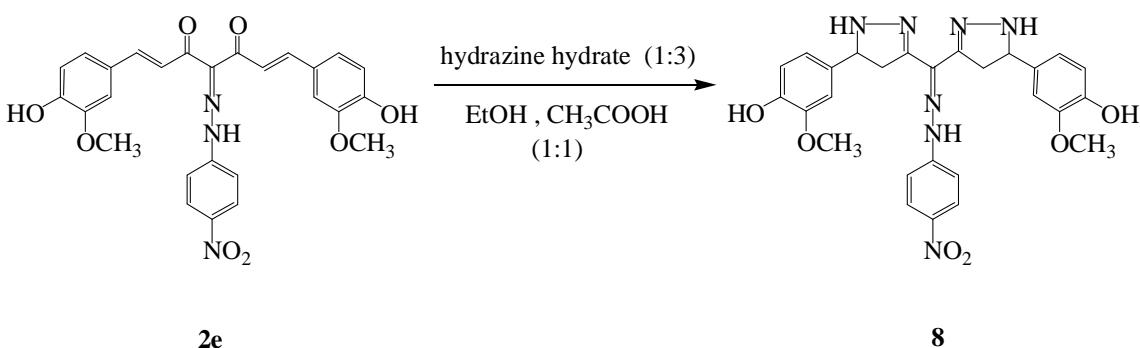
تفاعل التكافُف الحلقي باستخدام المركب (2e) كطريق لتخليق مشتقات الثيوبيريميدين الحلقية غير المتجانسة. تم تحضير المركب (6) بتفاعل المركب (2e) مع الثيوبيوريا بنسبة (١:١) في وجود ايثوكسيد الصوديوم الكحلي المغلي.



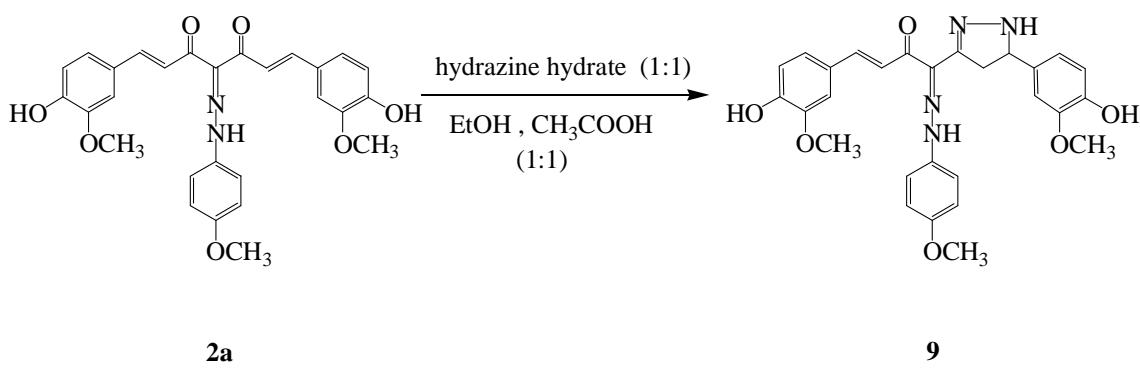
بالمثل، في وجود وسط قاعدي يتفاعل المركب (2e) مع هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين في وجود البيريدين ليعطي مشتقات الاوكسازول المتماثلة (7).



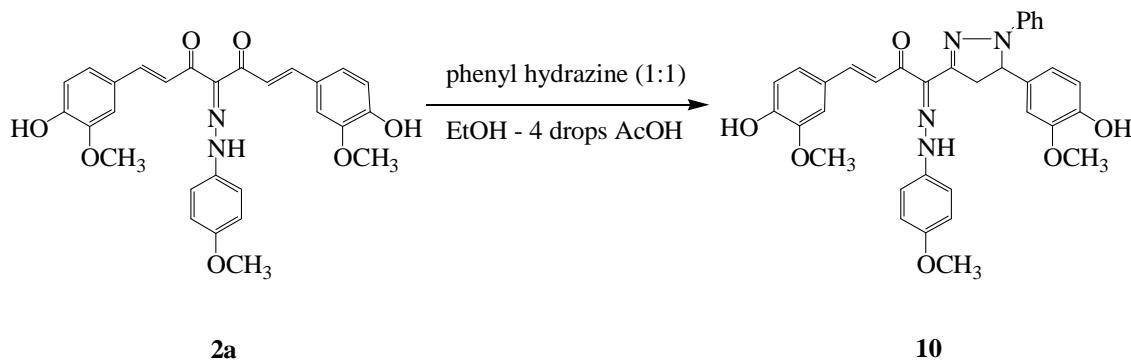
و بعد ذلك، تفاعل المركب (2e) مع هيدرات الهيدرازين بنسبة (٣:١) بالتتابع. في وجود خليط من الكحول الإيثيلي و حمض الخليك الثالجي ليعطي مشتقات البيرازول المتماثلة (8).



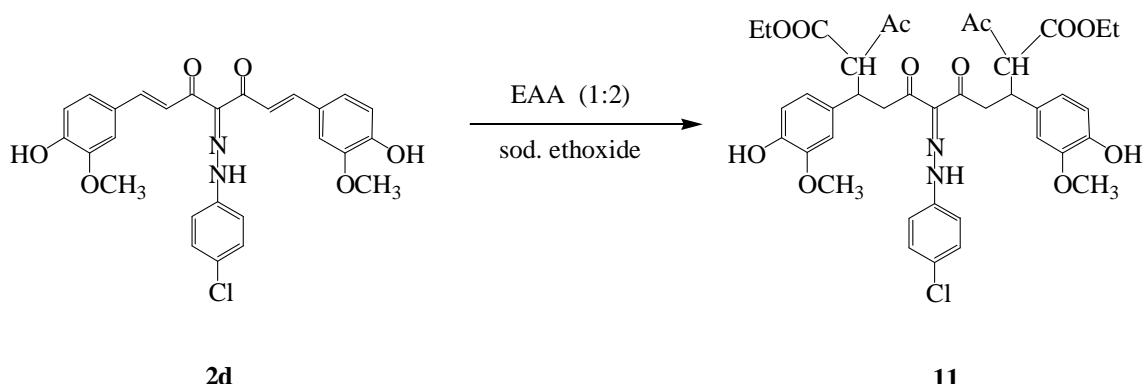
على الجانب الآخر، وجد أن المركب (2a) يتفاعل مع هيدرات الهيدرازين بنسبة (١:١) في وجود مخلوط من الكحول الإيثيلي و حمض الخليك الثالجي بنسبة (١:١) ليعطي المركب (9).



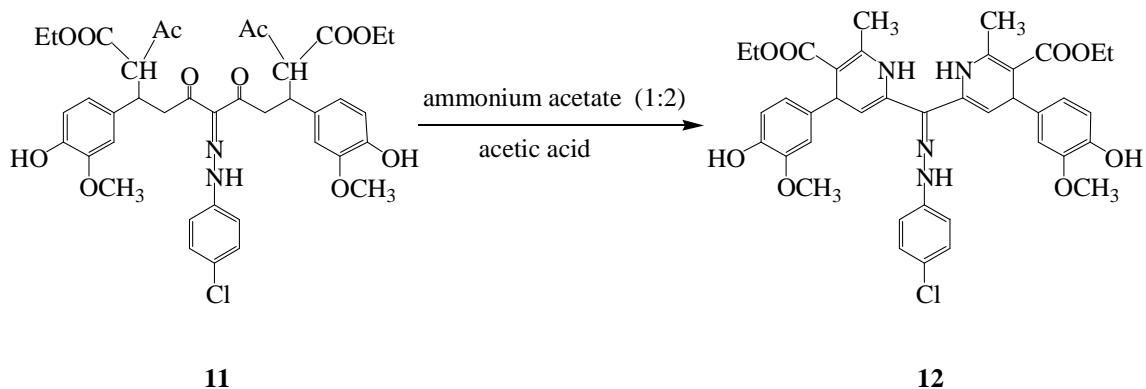
و بالمثل، تفاعل المركب (2a) مع الفينيل هيدرازين بنسبة (1:1) في كحول ايثيلي يغلي مع إضافة قطرات محفزة من حامض الخليك الثلجي ليعطى مشتقات البيرازول (10).



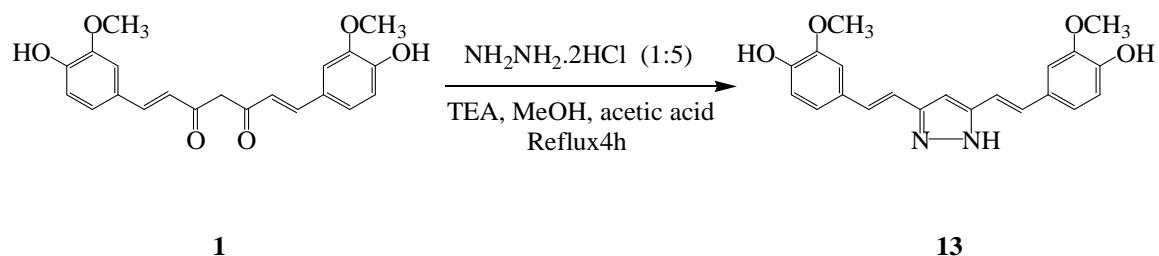
يتفاعل المركب (2d) مع الايثيل اسيتو اسيتات بنسبة (٢:١)، بالتتابع. في وجود ايثوكسيد الصوديوم الكحلي المغلى ليعطى ناتج مایكل (11).



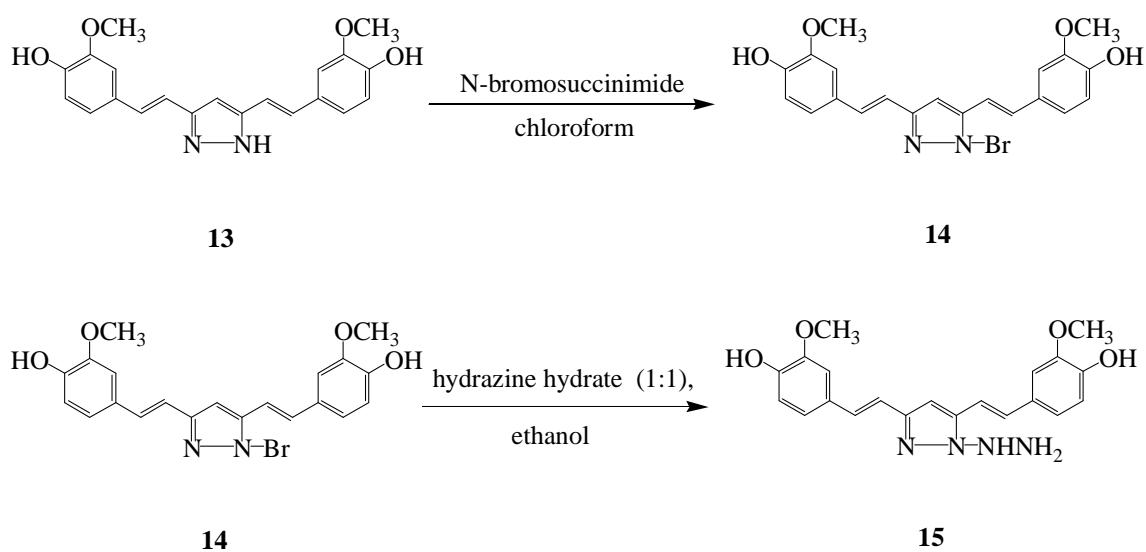
يتفاعل ناتج مايكل (11) مع اسيتات الامونيا في وجود حامض الخليك الثلجي المغلي ليعطي مشتقات البيريدين (12).



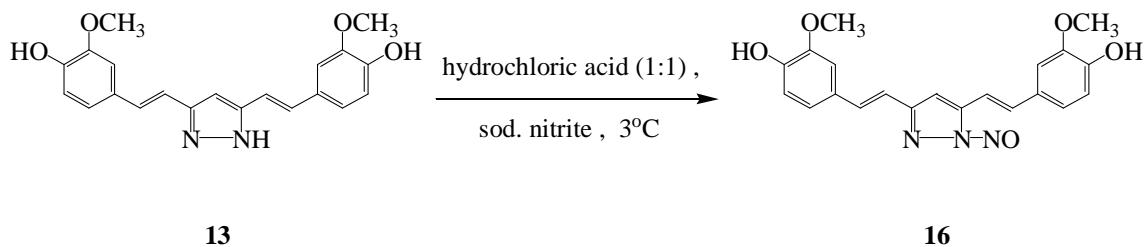
تم عمل تفاعل على مجموعتي الكربونيل في الكوركيومين مع هيدرات الهيدرازين في وجود حامض الخليك الثلجي في وجود ثانئي كلورو الهيدرازين ليعطى المركب (13).



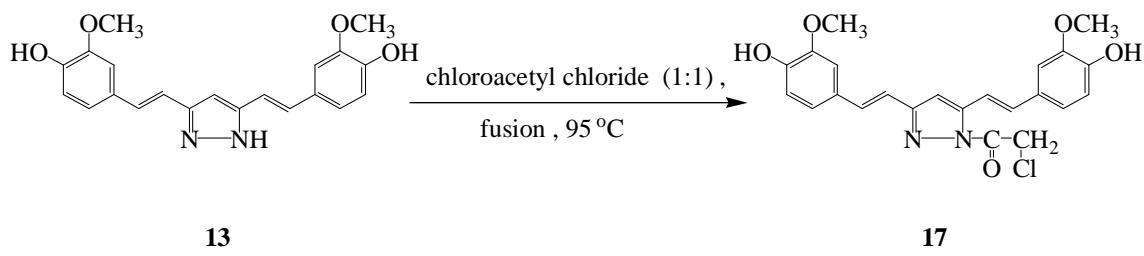
و باستخدام المركب (13) لتشييد سلسلة جديدة من مشتقات الكوركيومين. تفاعل المركب (13) مع N -برومو سكسيناميد في الكلوروفورم ليعطي مشتقات بروميد البيرازول (14) عبارة عن مادة صمعية. والتي تتحول مباشرة إلى المركب (15) في وجود هيدرات الهيدرازين.



تم تحضير المركب (16) بتفاعل المركب (13) مع نيتريت الصوديوم و حامض الهيدروكلوريك.



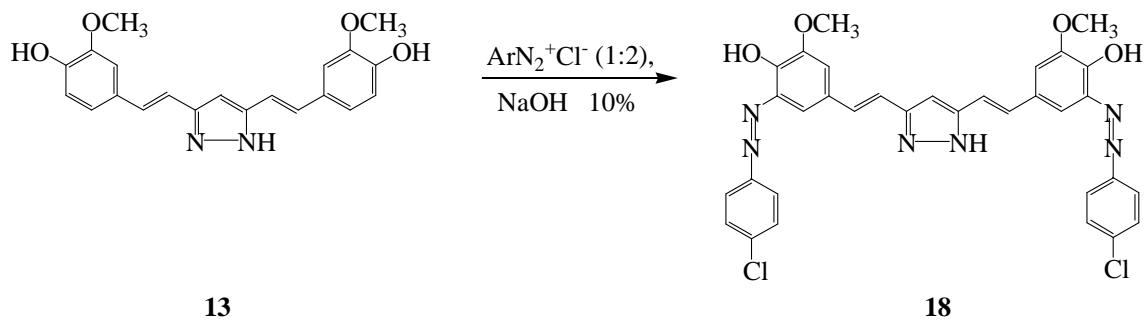
و أكثر من ذلك، وجد أن تفاعل الانصهار للمركب (13) مع كلورو استيل الكلوريد عند درجة حرارة ٩٥ م° لمدة ساعتين ليعطي المركب (17).



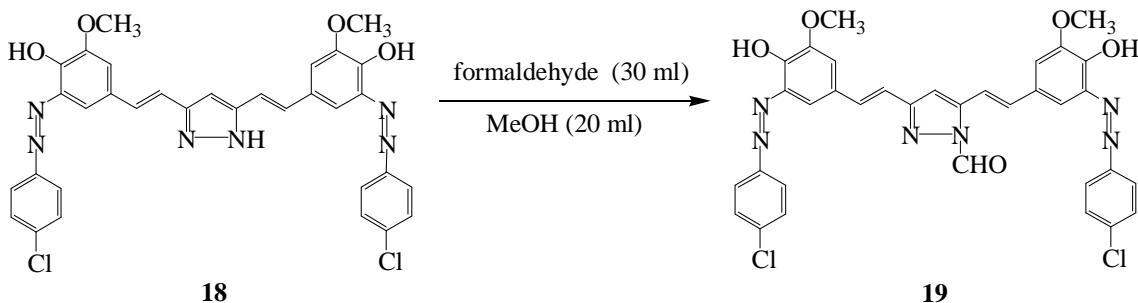
على الجانب الآخر، كثير من مشتقات مركبات الاريل ازو تعطي نشاط مضاد للبكتيريا و الفطريات.

أملاح الديازونيوم بنسبة (١٢:١) بالتتابع لتعطى المشتقات المقابلة للمركب (١٨) في وسط من هيدروكسيد الصوديوم (١٠%).

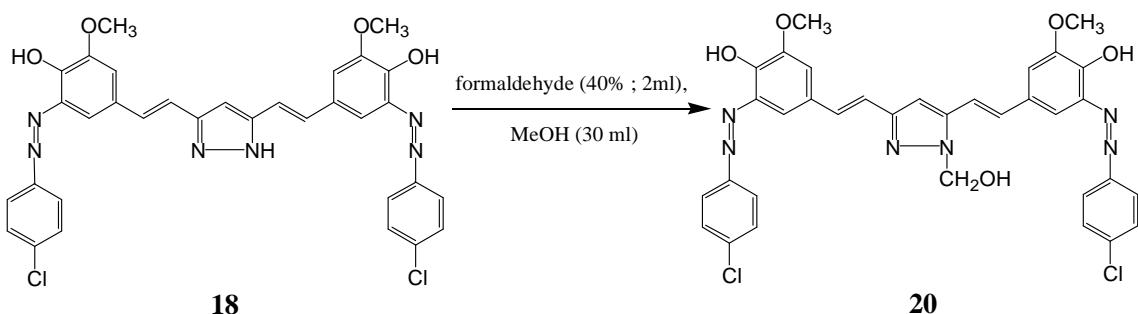
لقد تم اختبار نشاطية مجموعة الميثيلين لحلقة البنزين للمركب (١٣) تجاه تراوّجه مع



تفاعل المركب (18) مع الفوراميد في الكحول الميثيلي ليعطى المركب (19).



كذلك، تفاعل المركب (18) مع الفورمالدهيد في الكحول الميثيلي ليعطي المركب (20).



الجزء الثاني:

يرمي هذا الجزء الى دراسة المركبات (2a-e) كمثبتات للتأكل و لقد تمت هذه الدراسة

بطریقتین:

الاولى: هي الطريقة الكيميائية (فقد الوزن):

توضح هذه الطريقة ان مقدار كفاءة التثبيط للاضافات المختلفة تزداد بزيادة تركيز تلك الاضافات في وسط التأكل، حيث ان مساحة السطح المغطى بتلك الاضافات يقل من تأكال الالفابراس. وقد اوضحت هذه الطريقة أن ترتيب هذه المركبات من حيث كفاءة التثبيط كالتالي:

$$2a > 2b > 2c > 2d > 2e$$

و لقد اظهرت العلاقة بين درجة تغطية السطح(θ) و لوغاریتم التركيز (log C) لهذه المركبات (2a-e) امترار فیزیائی يتم من خلال المراكز الغنية بالاكترونات في هذه المركبات، وأن عملية الامترار تتبع أیزوثرم فرومکن.

و لقد تم أيضا دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط في نطاق حراري من 30°م إلى 50°م ، و لقد لوحظ ان معدل تآكل الالافبراس يزداد بزيادة درجة الحرارة مما يدل على انه امترار فیزیائی لتلك المشتقفات على سطح المعدن.

و كذلك تمت دراسة التأثير التعاوني لأيون السيانيد على كفاءة التثبيط لهذه المركبات والتي اظهرت ان كفاءة التثبيط لهذه المركبات تزداد في وجود أيون السيانيد.

أيضا تم دراسة تأثير مجموعات $\text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ [] والتي تم زراعتها في وضع البار لحلقة البنزين و التي اوضحت تلك الترتيب من حيث كفاءة التثبيط

$$\text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$$

الثانية هي طريقة الاستقطاب الجالفانوستاتيكي:

و لقد كشفت هذه الطريقة عن ان كثافة تيار التآكل تقل بزيادة تركيز مركبات الاريل ازو كورکیومین و الذي يوضح ان وجود تلك المركبات يقل تآكل الالافبراس من ثم تم ترتيب هذه المركبات طبقا لزيادة كفاءة التثبيط كالاتى:



و من خلال العلاقة بين درجة تغطية السطح(θ) و لوغاریتم التركيز (log C) لهذه المركبات (2a-e) تبين ان عملية الامترار تتبع أیزوثرم فرومکن و التي تتوافق مع النتائج التي تم الحصول عليها من طريقة فقد الوزن.

وتم مناقشة تأثير كل من التركيب الكيميائي وعدد مواضع الامتراز ل تلك المركبات على كفاءة التثبيط و التي اثمرت بان مجموعة المثوكسى لها خاصية منح اعلى بكثير من تلك التي تمتلكها مجموعة الميثيل لوجود ازواج الالكترونات المنفردة على ذرة الاكسجين و قد تبين ايضا ان ذرة الهيدروجين في الوضع بارا لحلقة البنزين ليس لها تأثير علي الكثافة الالكترونية . وأن ذرة الكلور و مجموعة النيترو مجموعات ساحبة للالكترونات و ترتيبها في عملية تثبيط التآكل يعتمد علي ترتيبهم من خلال قوة سحبهم للالكترونات .

مما يودى إلى الترتيب الآتى :

$$2a > 2b > 2c > 2d > 2e$$