

تشبيد بعض مشتقات الكوركيومين الجديدة وتطبيقاتها كمثبطات للتآكل

تهدف الرسالة إلى اكتشاف و استحداث طرق جديدة لتشبيد مركبات عضوية ذات خاصية

مقاومة التآكل.

الجزء الاول:

يستعرض هذا الجزء الكيمياء الخاصة بمركبات الاريل ازو كوركيومين مستعرضا طرق

التحضير ، الخواص الكيميائية و التطبيقات.

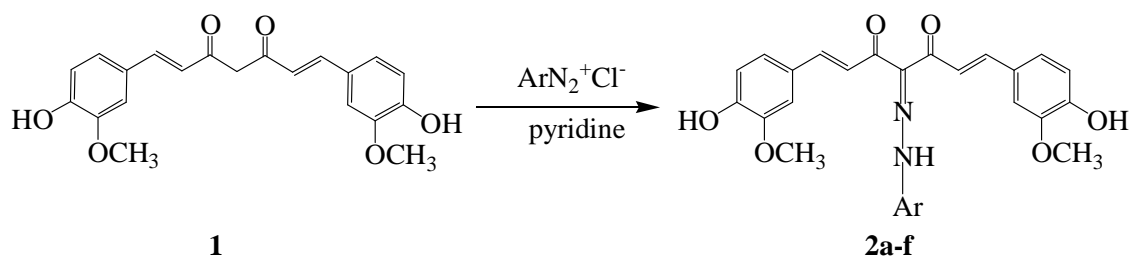
الجزء الثاني:

تم التركيز في هذا الجزء على نظرية التآكل و أسبابه وأشكاله و طرق معالجته بالاضافة

الى أستعراض الابحاث المنشورة على تآكل الالفابراس.

الجزء الاول:

يلقى هذا الجزء الضوء على تشبيد مشتقات جديدة من الاريل ازو كوركيومين و استخدامها



2a , Ar = C₆H₄- OCH₃-p

2b , Ar = C₆H₄- CH₃-p

2c , Ar = C₆H₅

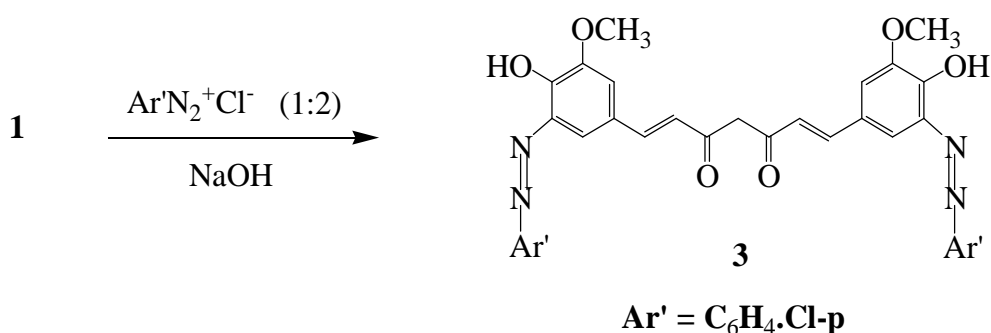
2d , Ar = C₆H₄- Cl-p

2e , Ar = C₆H₄- NO₂-p

2f , Ar = C₆H₄ -N=N-Ph-p

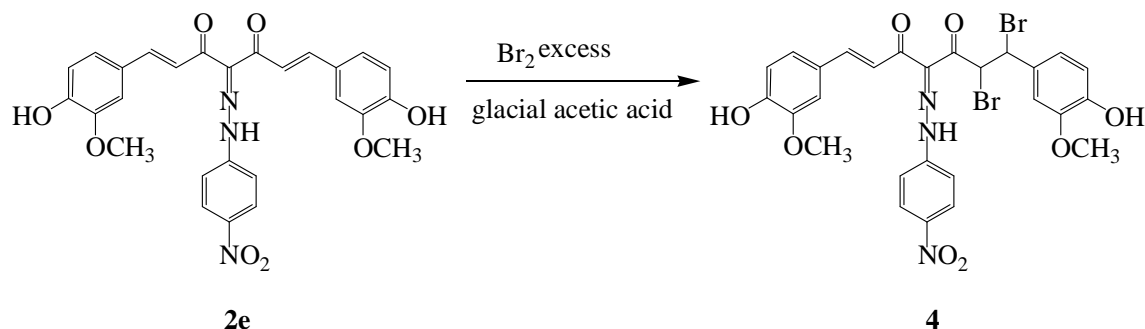
لتشبيد مركبات حلقية غير متجانسة. وذلك بداية من كوركيومين.

على الجهة الأخرى, لقد تم اختبار نشاطية مجموعة المثليين للمركب (1) تجاه تزاوجه مع أملاح الديازونيوم بنسبة (١:٢) بالنتابع لتعطى المشتقات المقابلة للمركب (3) في وسط من هيدروكسيد الصوديوم (١٠%).



تفاعل المركب (2e) مع البروم في وجود حامض الخليك الثلجي يعطى مشتقات ثنائي

البروميد (4).



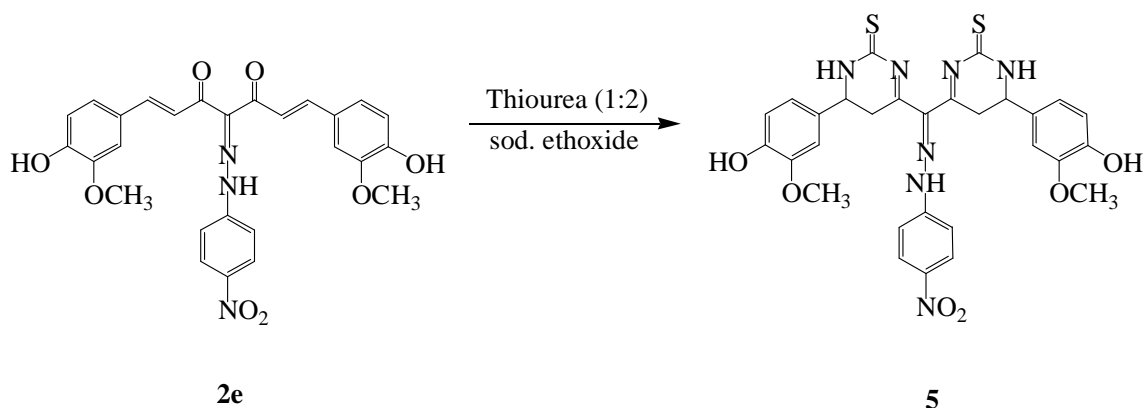
المركب (2e) يقدم مادة اولية تفتح المجالات لمقدمة المركبات الحلقية غير المتجانسة في

مواضع ٣- و ٥- و كذلك لتخليق مركبات حلقية غير متجانسة جديدة و التي لها نشاط

بيولوجي في مختلف المجالات في الكيمياء الطبية.

تفاعل التكاثف للمركب (2e) مع الثيوبوريا بنسبة (١:٢) بالتتابع. في وجود إيثوكسيد

الصوديوم الكحلي المغلي ليعطي مشتقات الثيوبيريدين (5).

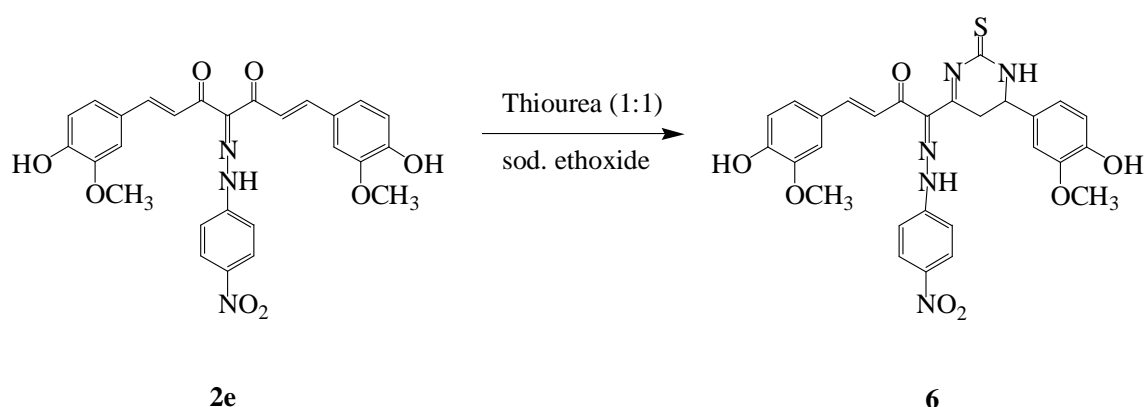


و في إطار اهتمامنا بتحضير مركبات حلقية غير متجانسة لها نشاط بيولوجي.

تفاعل التكاثف الحلقى باستخدام المركب (2e) كطريق لتخليق مشتقات الثيوبيريدين

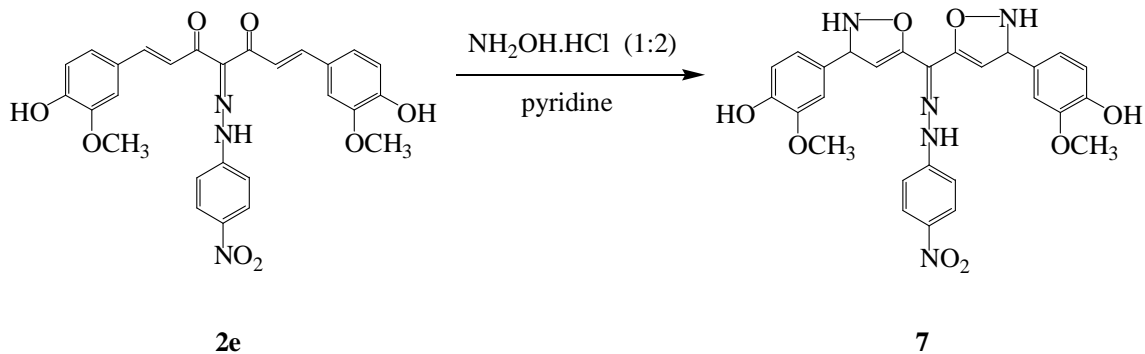
الحلقية غير المتجانسة. تم تحضير المركب (6) بتفاعل المركب (2e) مع الثيوبوريا بنسبة

(١:١) في وجود إيثوكسيد الصوديوم الكحلي المغلي.



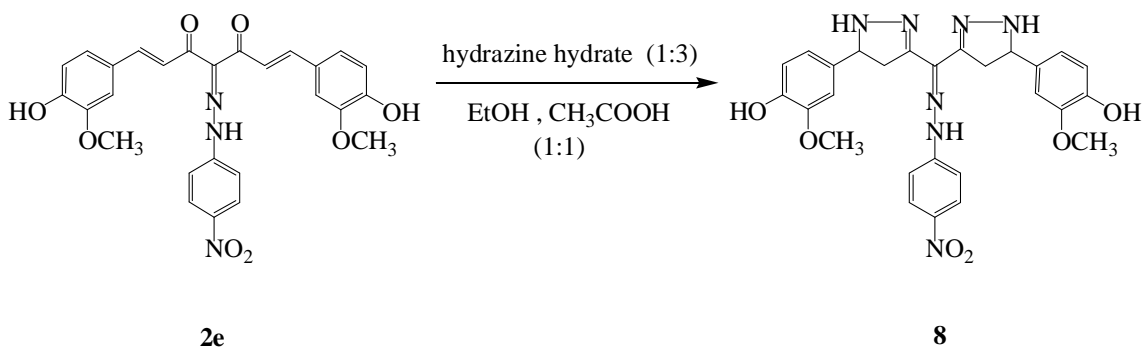
بالمثل, في وجود وسط قاعدي يتفاعل المركب (2e) مع هيدروكلوريد الهيدروكسيل

أمين في وجود البيريدين ليعطي مشتقات الاوكسازول المتماثلة (7).



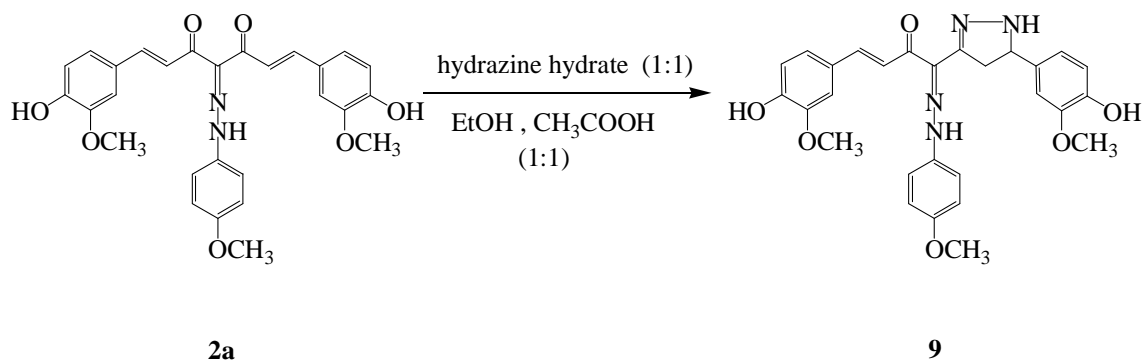
و بعد ذلك, تفاعل المركب (2e) مع هيدرات الهيدرازين بنسبة (١:٣) بالتتابع. في وجود

خليط من الكحول الايثيلي و حمض الخليك الثلجي ليعطي مشتقات البيرازول المتماثلة (8).

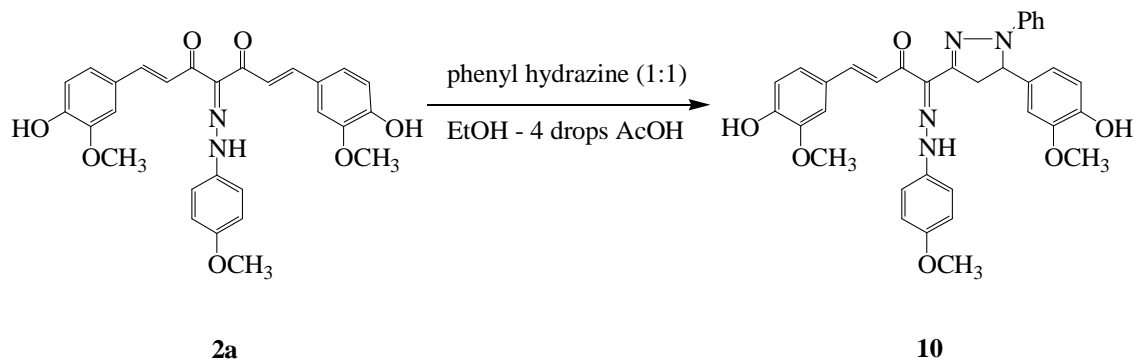


علي الجانب الآخر, وجد أن المركب (2a) يتفاعل مع هيدرات الهيدرازين بنسبة (١:١)

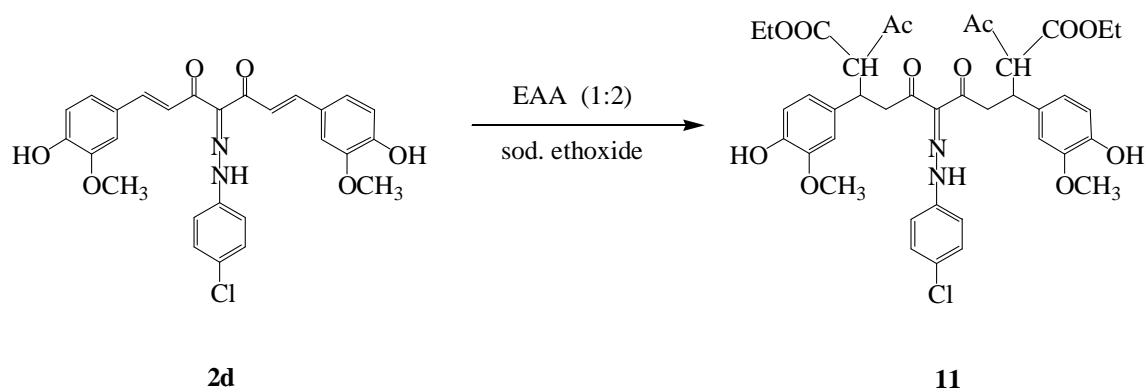
في وجود مخلوط من الكحول الايثيلي و حمض الخليك الثلجي بنسبة (١:١) ليعطي المركب (9).



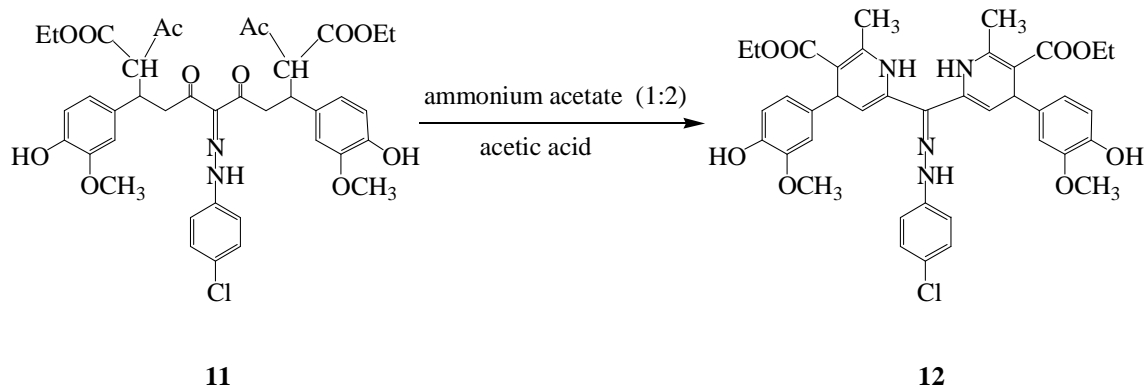
و بالمثل, تفاعل المركب (2a) مع الفينيل هيدرازين بنسبة (١:١) في كحول ايثيلي يغلي مع إضافة قطرات محفزة من حامض الخليك الثلجي ليعطي مشتقات البيرازول (10).



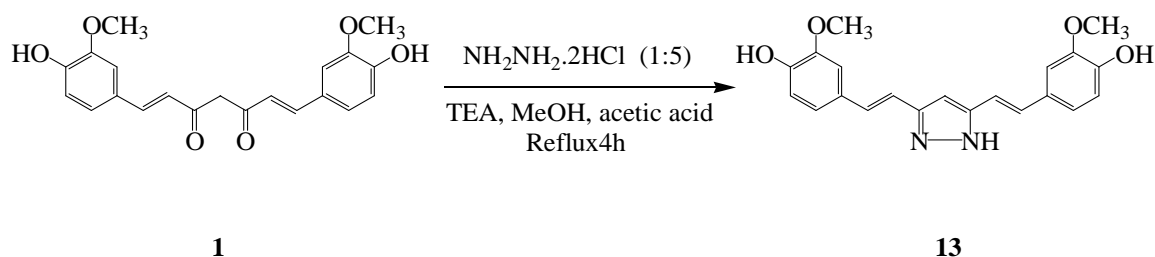
يتفاعل المركب (2d) مع الايثيل اسيتو اسيتيت بنسبة (١:٢), بالتتابع. في وجود ايثوكسيد الصوديوم الكحلي المغلي ليعطي ناتج مايكل (11).



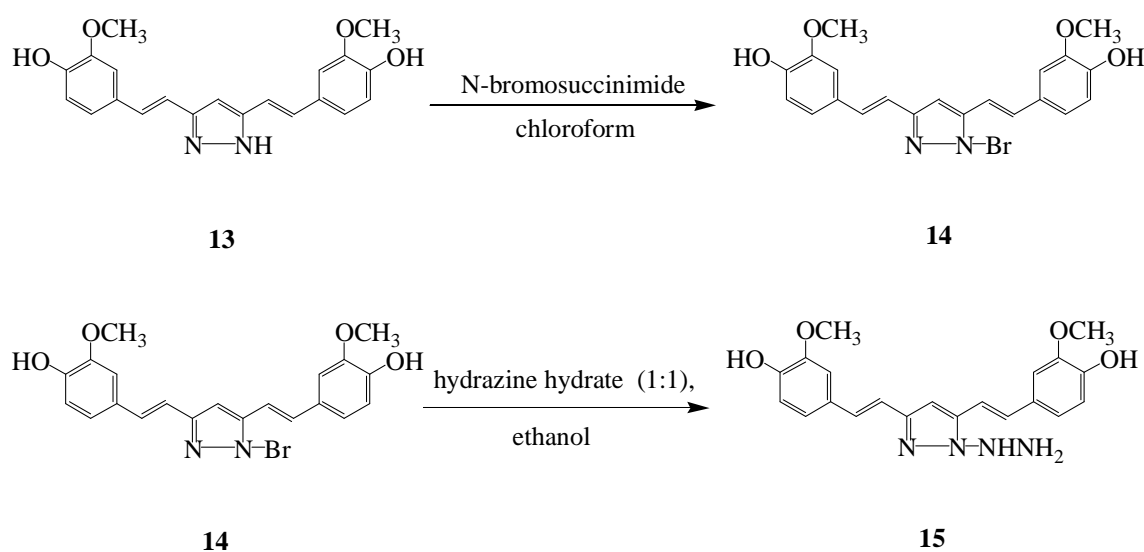
يتفاعل ناتج مايكل (11) مع اسيتات الامونيا في وجود حامض الخليك الثلجي المغلي ليعطي مشتقات البيريدين (12).



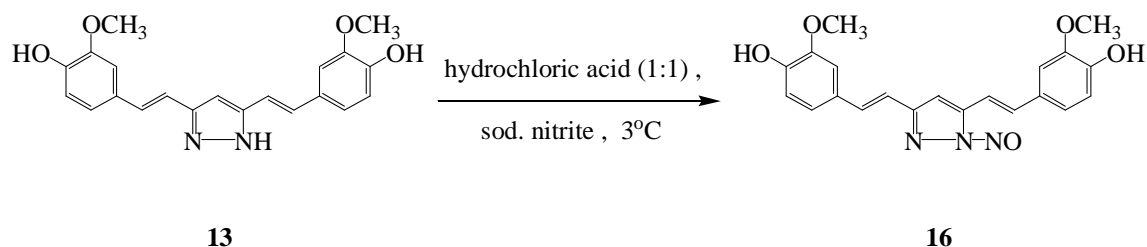
تم عمل تفاعل علي مجموعتي الكربونيل في الكوركيومين مع هيدرات الهيدرازين في وجود حامض الخليك الثلجي في وجود ثنائي كلورو الهيدرازين ليعطي المركب (13).



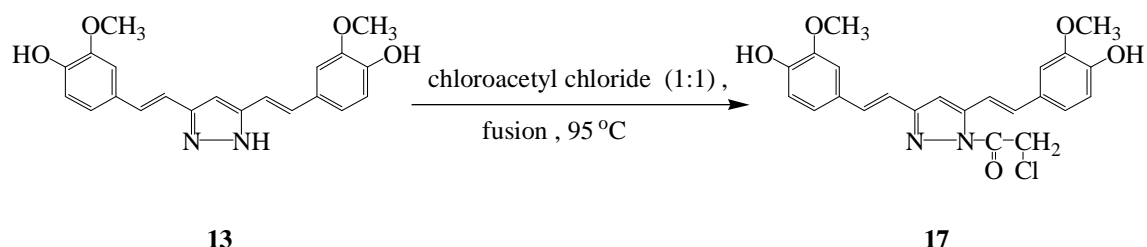
و باستخدام المركب (13) لتشبيد سلسلة جديدة من مشتقات الكوركيومين. تفاعل المركب (13) مع *N*-برومو سكسيناميد في الكلوروفورم ليعطي مشتقات بروميد البيرازول (14) عبارة عن مادة صمغية. و التي تتحول مباشرة إلي المركب (15) في وجود هيدرات الهيدرازين.



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

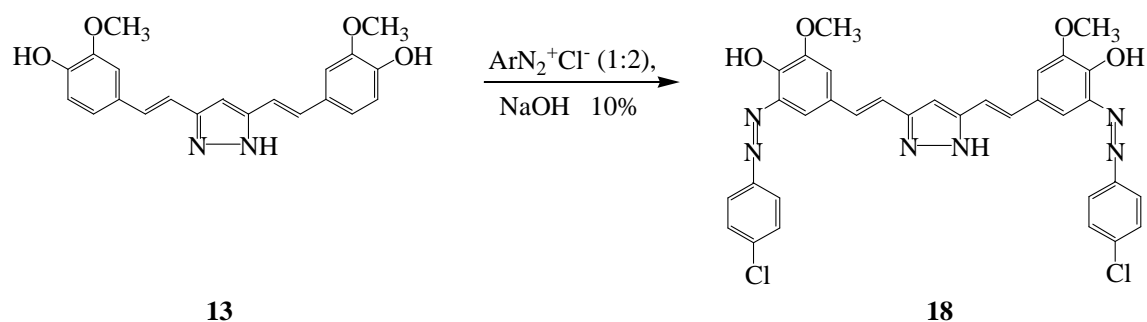


و أكثر من ذلك, وجد أن تفاعل الانصهار للمركب (13) مع كلورو استيل الكلوريد عند درجة حرارة ٩٥ م° لمدة ساعتين ليعطي المركب (17).

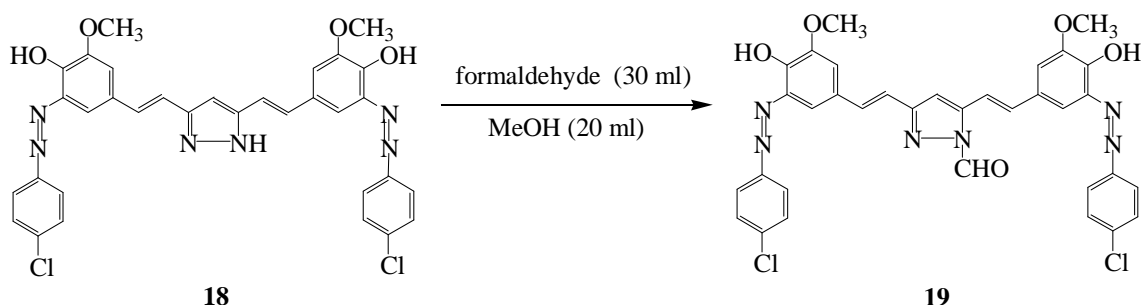


علي الجانب الآخر, كثير من مشتقات مركبات الاريل ازو تعطي نشاط مضاد للبكتيريا و الفطريات.

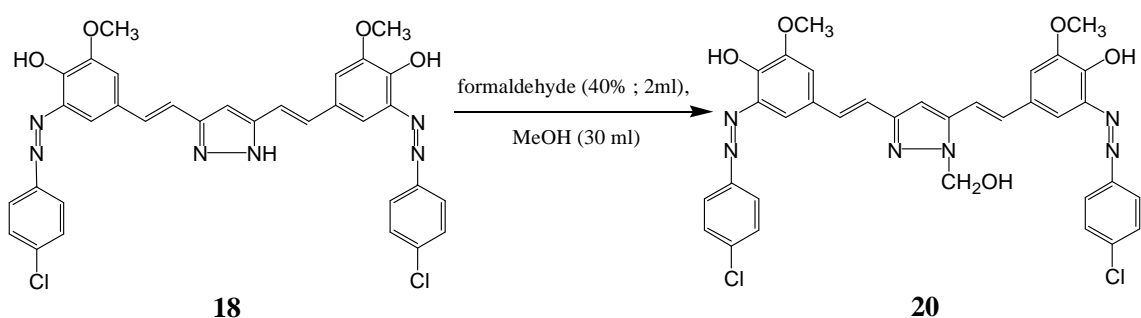
لقد تم اختبار نشاطية مجموعة الميثيلين لحلقة البنزين للمركب (13) تجاه تزواجه مع أملاح الديازونيوم بنسبة (١:٢) بالتتابع لتعطى المشتقات المقابلة للمركب (18) في وسط من هيدروكسيد الصوديوم (١٠%).



تفاعل المركب (18) مع الفورماميد في الكحول الميثيلي ليعطي المركب (19).



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



الجزء الثاني:

يرمى هذا الجزء الى دراسة المركبات (2a-e) كمثبطات للتآكل و لقد تمت هذه الدراسة

بطريقتين:

الاولى: هي الطريقة الكيميائية (فقد الوزن):

توضح هذه الطريقة ان مقدار كفاءة التثبيط للاضافات المختلفة تزداد بزيادة تركيز تلك

الاضافات في وسط التآكل، حيث ان مساحة السطح المغطى بتلك الاضافات يقلل من تآكل

الالفابراس. و لقد اوضحت هذه الطريقة أن ترتيب هذه المركبات من حيث كفاءة التثبيط

كانتالى:.

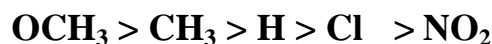


و لقد اظهرت العلاقة بين درجة تغطية السطح (θ) و لوغاريتم التركيز ($\log C$) لهذه المركبات (2a-e) امتزاز فيزيائي يتم من خلال المراكز الغنية بالالكترونات فى هذه المركبات، وأن عملية الامتزاز تتبع أيزوثرم فروممكن.

و لقد تم أيضا دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة التنشيط فى نطاق حرارى من ٣٠م إلى ٥٠م، و لقد لوحظ ان معدل تآكل الالفابراس يزداد بزيادة درجة الحرارة مما يدل على انه امتزاز فيزيائي لتلك المشتقات على سطح المعدن.

و كذلك تمت دراسة التأثير التعاونى لأيون السيانيد على كفاءة التنشيط لهذه المركبات والتي اظهرت ان كفاءة التنشيط لهذه المركبات تزداد فى وجود أيون السيانيد.

أيضا تم دراسة تأثير مجموعات [OCH_3 , CH_3 , H , Cl , NO_2] والتي تم زرعها فى وضع البار لحلقة البنزين و التى اوضحت تلك الترتيب من حيث كفاءة التنشيط



الثانية هى طريقة الاستقطاب الجالفانوستاتيكي:

و لقد كشفت هذه الطريقة عن ان كثافة تيار التآكل تقل بزيادة تركيز مركبات الاريل ازو كوركيومين و الذى يوضح ان وجود تلك المركبات يقلل تآكل الالفابراس من ثم تم ترتيب هذه المركبات طبقا لزيادة كفاءة التنشيط كالاتى:



و من خلال العلاقة بين درجة تغطية السطح (θ) و لوغاريتم التركيز ($\log C$) لهذه المركبات (2a-e) تبين ان عملية الامتزاز تتبع أيزوثرم فروممكن و التى تتوافق مع النتائج التى تم الحصول عليها من طريقة فقد الوزن.

وتم مناقشة تأثير كل من التركيب الكيميائي وعدد مواضع الامتزاز لتلك المركبات على كفاءة التنشيط 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 تنشيط التآكل يعتمد علي ترتيبهم من خلال قوة سحبهم للالكترونات.

مما يودى إلى الترتيب الاتي:

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