

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح - ورقلة  
كلية العلوم التطبيقية  
قسم هندسة الطرائق



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم وتكنولوجيا

فرع: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطالبة: شارف فريدة - غول مبروكة

بعنوان:

## تنبؤ الفاعلية التثبيطية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها ضد التآكل

نوقشت بتاريخ: 2022/06/13

أمام أعضاء لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. سلوم جمال
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ محاضر (ب)	د. باعمر لطفي
مشرفا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذة محاضرة (أ)	د. مقدم خضرة
مساعد	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذة تعليم عالي	د. غياية زينب

الموسم الجامعي: 2021/2022



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح \_ ورقلة  
كلية العلوم التطبيقية  
قسم هندسة الطرائق



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم وتكنولوجيا

فرع: هندسة الطرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطالبة: شارف فريدة \_ غول مبروكة

بعنوان:

## تنبؤ الفاعلية التثبيطية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها ضد التآكل

نوقشت بتاريخ: 2022/06/13

أمام أعضاء لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. سلوم جمال
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ محاضر (ب)	د. باعمر لطفي
مشرفا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذة محاضرة (أ)	د. مقدم خضرة
مساعد	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذة تعليم عالي	د. غياية زينب

الموسم الجامعي: 2021/2022



## الإهداء

الحمد والشكر لله عز وجل الذي وقرني وأعاني على إتمام هذا العمل أولاً وآخرها، مراجعة من المولى أن يجعل هذا العمل فيه نفعاً للعباد وخالصاً لوجه الله وأن يفر لنا نزلاتنا فيه ويعلمنا ويكتبنا مع طلبة العلم .

كان حلماً ليصبح حقيقة بين مسارات الحياة، ومن هنا أرفع قبعتي لـ **"أمي" و"أبي"** .

إلى أعز ما أملك في الوجود، إلى من منحني الحنان والحب والقوة بدعواتها، إلى جوهر حياتي ومومر بصيرتي، إلى من تربت حياتي بضياء البدر وشموع الفرح والابتسامة، إلى من تكبدت عناء الحياة وسبيلي إلى الجنة الملكة **"أمي"** الغالية .

إلى نعم المجلس وخير الأئیس، إلى من تشقت يدها في سبيل رعايتي، إلى وسيم القلب والروح الطيبة، إلى من كان قدوتي وسندي **"أبي"** الصبور .

إلى وحيدتي وكبيرتي، سندي الجوهر في الحياة، إلى من تعبت معي في نجاحي وتألقي وتبعت خطاها المميزه، إلى من مهدت لي طريق العبور وسبيل الدراسة أختي نور عيني **"شهيانر"** .

إلى من تربتني منذ صغري ودعمتني في خطى الحياة أمي الثانية **"سعاد"** وإلى نزوجها وأولادها، إلى من ترعرعت معهم وإلى من هم مثابة إخوتي خالاتي "جمعة" و"صليحة"، إلى من قدموا لنا العون أخوالي ونزوجاتهم وأولادهم .

إلى عائلتي التي هي نهر الفرح الأعماي، "عماتي" أنزوجه وأولادهم، إلى عائلة **"مريفي"** و**"شارف"** كل باسمه .

إلى من تقاسمت معهم ذكرياتي، أفراحي وأحزاني في بنيتهم إخوتي **"بجربة"** و**"معتز"**، إلى من كانا نعم السند والإخوة **"إلياس"** و**"عبد الحكيم"** .

إلى زميلتاي الوحيدتان منذ الصغر **"إخلاص"** و**"سلسبيل"**، إلى من تحملوا معي مشقة الدراسة وتعب الحياة، اللواتي وقفوا معي عند مطبات الحياة **"فطور"**، **"صفاء"** و**"خولة"** .

إلى صديقتي ورفيقتي التي لم تدخر جهداً في هذا البحث **"مبروكة"**، إلى من اقت السطور لذكرهم فوسعهم القلب، أصدقائي وأحبابي **"هانية"**، **"مروة"**، **"وجدان"**، **"حياة"**، **"حسنا"**، **"فاطمة"** .

إلى من لقتني وعلمني حروف العلم معلمي **"فريد بوخشبة"**، إلى معلماتي وأساتذتي الأفاضل،

إلى مروح أستاذي العزيز الطاهرة **"محمد الأخضر صخري"** أذعو الله أن يتغمده ويسكنه فسيح الجنان .

إلى كل من نصحتني ودعمني مادياً ومعنوياً حتى بابتسامة، إلى من سهرت ليالٍ وشقت بدعمها وصبرها

وعطائها **"مشرفتي الغالية"**، إلى كل من كانوا معي على طريق النجاح وكل من ساعدني من قريب أو بعيد .

إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي .

شارف  
فريدة



## الإهداء

أهدي هذا العمل:

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفيه حقها

إلى من لا يمكن للأرقام أن تخصي فضائلهما

إلى من مرتبتي وأنا مرت درربي وأعانتني بالصلوات والدعوات، إلى أغلى إنسان في هذا الوجود **أمي الغالية**

إلى من عمل بكدي في سبيلي وعلمني معنى الكفاح وأوصلني إلى ما أنا عليه **أبي الغالي** - رحمه الله - وأسكنه فسيح جناته

إلى ابن خالتي (نروح أختي) العزیز **ذیب عبد الرزاق** الذي لم يخل عليا ماديا ومعنويا لإتمام هذا العمل

إلى أفراد أسرتي، سندي في الدنيا ولا أحصي لهم فضلا

إلى كل الأصدقاء والأحباب من دون إستثناء

إلى أساتذتي الكرام ومرفقاتي في الدراسة (**إكرام، أماني، مروة، سماح، لندی، سامرة، عفاف، خديجة، نور،**

**نزهة**...)

إلى كل من سقط قلبي سهوا

وفي الأخير أرجو من الله تعالى أن يجعل عملي هذا نفعاً يستفيد منه جميع الطلبة المقبلين على التخرج

غول  
مبروكة





## الشكر و عرفان

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة لإنجاز هذا العمل وأداء هذا الواجب ووقفنا وأعاننا عليه  
توجه بجزيل الشكر والإحترام والإمتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا العمل  
وفي تذليل ما واجهناه من صعوبات، ونخص بالذكر الأستاذة المشرفة التي سهرت الليالي من أجلنا  
ولم تبخل بتوجيهاتها ونصائحها القيمة التي كانت عوناً لنا في إتمام هذا البحث (د. **مقدم خضرة**)  
وكذا الأستاذة المساعدة (د. **غيابة زرينب**)  
كما تتقدم بشكر المرسل إلى اللجنة المناقشة كل من د. **سلوم جمال ود** . **با عمر لطفي**)  
على قبولهم مناقشة وتأمين هذه المذكرة .  
ولا يفوتنا أن نشكر كل أساتذتنا الكرام في جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
(**القطب الجامعي رقم 3**)،

كما تتوجه بالشكر الممتن إلى عيادة متعددة الخدمات تقرت (با علوش)، ونخص بالذكر مسؤولة المخبر  
" **مرحانة لقبيشي** " التي لم تبخل بإعانتنا وكذا زملائها في العمل  
" **سميحة** "، " **آسيا** "، " **سمح** "، " **صبرينة** " ومسؤولة العيادة " **خديجة** " .





## الملخص:

يهدف هذا العمل إلى إعطاء نموذج رياضي لتنبؤ وتقدير النسبة التثبيطية للتآكل لمركبات ثنائي ثيول ثيون وأملحها، كما تم إقتراح طريقة للنمذجة وتطويرها بإستعمال مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) (Group-interaction contribution) على نهج ماريو-موريخون وبارديلو-فونتيڤيلا (Marrero-Morejón and Pardillo Fontdevila 1999)، ولتفادي تعقيد تقدير النسبة التثبيطية التي يمكن أن تنشأ عن طريق هذا النهج من الدرجة الأولى والذي يرتبط بمساهمة المجموعات المتداخلة، فتم تحضير قاعدة بيانات تحتوى على 125 قيمة بيانية من بينها 13 مركب عضوي من نوع ثنائي ثيول ثيون أو أملاحها إعتقاداً على الشروط التجريبية (التركيز، درجة الحرارة، الوسط)، فأظهرت النتائج معاملات إحصائية منها الخطأ النسبي والذي قدر بـ (AARD) 2.008 % ومعامل إرتباط  $(R^2)$  0.891 للنمذجة الخطية وخطأ نسبي (AARD) 1.846 % ومعامل إرتباط  $(R^2)$  0.897 للنمذجة غير الخطية. الكلمات المفتاحية: النسبة التثبيطية، مساهمة المجموعات المتداخلة، ثنائي ثيول ثيون، التآكل.

## Abstract:

This work aims to give a mathematical model for predicting and estimating the corrosion inhibitory ratio of dimethylthione and its salts. It was also proposed to model and develop it using the contribution of overlapping groups: group interaction contribution (GIC) on the path of Mario-Morrijón and Bardillo-Fontavilla

In order to avoid the complexity of estimating the inhibitory ratio that can be generated by this first-order approach, which is related to the contribution of the overlapping groups. A database was prepared containing 125 graphical explanations, including 13 organic compounds of type Dithiolthion or their salts, depending on the experimental conditions (concentration, temperature, medium).

The results showed statistical coefficients, including the relative error, which was estimated at 2.008% (AARD), the correlation coefficient of 0.891 ( $R^2$ ) for linear modeling, and the relative error of 1.846% (AARD) and the correlation coefficient of 0.897 ( $R^2$ ) for non-linear modeling.

**Key words:** The contribution of the nested groups; Inhibitory ratio; Dithiolthione; Corrosion.

## Résumé :

Ce travail vise à donner un modèle mathématique pour prédire et estimer le rapport inhibiteur de corrosion de la diméthylthione et de ses sels. Il a également été proposé de le modéliser et de le développer en utilisant la contribution des groupes imbriqués : interaction de groupe (GIC) sur le chemin de Mario-Morrijón et Bardillo-Fontavilla

Afin d'éviter la complexité de l'estimation du rapport inhibiteur qui peut être généré par cette approche de premier ordre, qui est liée à la contribution des groupes qui se chevauchent. Une base de données a été préparée contenant 125 explications graphiques, dont 13 composés organiques du type Dithiolthion ou leur sels, en fonction des conditions expérimentales (concentration, température, milieu).

Les résultats ont montré des coefficients statistiques, y compris l'erreur relative, qui a été estimée à 2.008 % (AARD), le coefficient de corrélation de 0,891 ( $R^2$ ) pour la modélisation linéaire, et l'erreur relative de 1,846 % (AARD) et le coefficient de corrélation de 0,897 ( $R^2$ ) pour la modélisation non linéaire.

**Mots clés:** La contribution des groupes imbriqués, rapport inhibiteur, Dithiolthione, Corrosion.

# الفهرس

الصفحة	العنوان
I	الإهداء
III	الشكروعرفان
IV	الفهرس
IX	قائمة الأشكال
X	قائمة الجداول
X	قائمة المصطلحات
XI	قائمة الرموز
1	مقدمة عامة

## الفصل الأول: دراسة وثائقية حول التآكل

5	1.1. مقدمة
5	2.1. تعريف التآكل (Corrosion)
5	3.1. آلية التآكل (Corrosion Mechanism)
5	4.1. أنواع التآكل (Types Of Erosion)
6	1.4.1. التآكل الكيميائي (الجاف)
6	2.4.1. التآكل الكهرو كيميائي (الالكتر و كيميائي -الرطب)
6	3.4.1. التآكل البيولوجي
6	5.1. أشكال التآكل (Forms Of Erosion)
6	1.5.1. التآكل المنتظم (العام)(Generl Wear)
7	2.5.1. التآكل الموضعي (بالنقر) (Local Erosion)
7	3.5.1. التآكل تحت الإجهاد (الإجهادي) (Eating Under Stress)
8	4.5.1. التآكل الغلفاني (Galvanic Corrosion)
8	5.5.1. التآكل بين الحبيبات (Corrosion Between The Particles)
9	6.5.1. التآكل الشقي (Naughty Erosion)
9	7.5.1. التآكل بالتعرية (Erosion By Stripping)
10	6.1. العوامل المؤثرة على التآكل (Factors Affecting Erosion)
10	7.1. الحماية من التآكل (Corrosion Protection)
10	1.7.1. الحماية باختيار المعدن أو السبيكة
10	2.7.1. الحماية بالتغطية
11	3.7.1. تغيير الوسط الأكال
11	4.7.1. التحكم في التآكل بالتصميم
11	5.7.1. الحماية الكهرو كيميائية
11	1.5.7.1. الحماية الكاثودية
11	2.5.7.1. الحماية الأنودية



11	6.7.I الحماية باستعمال مثبتات التآكل
11	1.6.7.I تعريف المثبط
12	2.6.7.I تصنيف المثبطات
12	1.2.6.7.I حسب وسط استعمالها
12	1.1.2.6.7.I مثبتات تعمل في الأوساط السائلة
12	2.1.2.6.7.I مثبتات تعمل في الأوساط الغازية
12	2.2.6.7.I حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية
12	1.2.2.6.7.I المثبطات المصعدية (الأنودية)
13	2.2.2.6.7.I المثبطات المهبطية (الكاثودية)
13	3.2.2.6.7.I المثبطات المختلطة
14	3.2.6.7.I حسب آلية التفاعل (التثبيط)
14	1.3.2.6.7.I بالامتزاز
14	2.3.2.6.7.I بالترسيب
14	3.3.2.6.7.I الخمولية
14	4.3.2.6.7.I بإزالة العنصر الأكال
14	4.2.6.7.I حسب طبيعتها
14	1.4.2.6.7.I المثبطات العضوية
14	2.4.2.6.7.I المثبطات غير العضوية
15	3.6.7.I الخصائص الأساسية للمثبطات
15	4.6.7.I طريقة تثبيط التآكل
15	5.6.7.I ايزوتارم الامتزاز
16	8.I الدراسة التيرموديناميكية والحركية للتآكل
16	1.8.I الدراسة التيرموديناميكية
17	1.1.8.I الكمون النظامي لمسرى
17	2.1.8.I كمون الحماية لمسرى
17	3.1.8.I معادلة نرنست (Nernst)
18	4.1.8.I منحني بوربي
19	2.8.I الدراسة الحركية
19	1.2.8.I الاستقطاب
20	2.2.8.I منحنيات الاستقطاب
20	1.2.2.8.I منحني $i=f(E)$
20	2.2.2.8.I منحني $E = f(i)$
21	3.2.2.8.I Droit de Tafel مستقيمات تافل
22	9.I طرق قياس سرعة التآكل
22	1.9.I طريقة فقدان الوزن (المس أو الضياع في الكتلة)
23	1.1.9.I حساب سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن

23	2.1.9.I حساب مردود التثبيط R
23	3.1.9.I حساب نسبة تغطية السطح
23	2.9.I الطريقة الكهروكيميائية
24	3.9.I طريقة الممانعة الإلكترونية كيميائية
25	10.I بعض الدراسات السابقة لتقدير الخاصية التثبيطية للتآكل
27	المراجع بالعربية
27	المراجع باللاتينية

## الفصل الثاني: عموميات حول مركبات ثنائي ثيول ثيون ومشتقاته

30	1.II مقدمة
30	2.II تعريف مركبات ثنائي ثيول ثيون
31	3.II مصدرها
31	4.II الخواص الفيزيائية لثنائي ثيول ثيون
31	1.4.II الخواص العامة
31	2.4.II الخواص الطيفية
31	1.2.4.II طيف UV/VIS طيف المرئي فوق البنفسجي
31	2.2.4.II طيف الأشعة تحت الحمراء
32	3.2.4.II مطيافية الكتلة
32	4.2.4.II مطيافية الرنين النووي المغناطيسي
33	3.4.II الدراسة التحليلية
33	4.4.II الناقلية
33	5.4.II الخواص الكهروكيميائية
34	6.4.II فعالية dithiole –thione
34	7.4.II الذوبانية
35	8.4.II دراسة البنية البلورية
35	9.4.II خاصية المنح الإلكتروني وعلاقته بالجهد
36	10.4.II طبيعة الحامضية والقاعدية -1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيون و -1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيول
	أون
36	5.II استعمالاتها
36	1.5.II علميا
36	2.5.II صناعيا
38	3.5.II طبيا
39	6.II مشتقاتها
39	1.6.II من $\beta$ - كيتو أستر
40	2.6.II من الأحماض ومشتقات الأحماض
41	3.6.II من الهيدروكربونات

41	4.6.II. من الكيتونات والألدهيدات
43	المراجع بالعربية

### الفصل الثالث: وصف آلية التقدير والطريقة المستعملة

45	1.III. تعريف المثبطات
45	2.III. الطريقة المستعملة
45	1.2.III. تعريف النمذجة
45	1.1.2.III. تعريف النمذجة الرياضية
45	2.1.2.III. أهداف النمذجة الرياضية
46	2.2.III. وصف الطريقة المستعملة (مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) Group-Interaction (Contribution)
46	1.2.2.III. مبدأ الطريقة
46	2.2.2.III. أهمية الطريقة
47	3.III. قاعدة المعطيات المستعملة
47	1.3.III. جمع وتحضير قاعدة المعطيات
49	2.3. III. أساس اختيار المركبات
50	3.3.III. المعدن المدروس
50	4.3.III. الوسط المدروس
50	4.III. تحديد آلية تقدير الخوارزمية
53	5.III. التحسين والتفاؤلية (Optimization)
53	6.III. الدقة (Precision)
53	7.III. اختبار التحقق من صحة النماذج (Form validation Test)
54	8.III. خلاصة
55	المراجع بالعربية
55	المراجع باللاتينية

### الفصل الرابع: النتائج ومناقشتها

57	1.IV. النتائج
58	2.IV. مناقشة النتائج
61	3.IV. أمثلة
62	4.IV. الخلاصة
63	المراجع بالعربية
65	الخلاصة العامة
-	الملاحق
-	الملخص

## قائمة الأشكال:

الصفحة	العنوان	الرقم
7	التآكل المنتظم (العام)	الشكل (1.I)
7	التآكل بالنقر	الشكل (2.I)
8	التآكل تحت الاجهاد (الاجهادي)	الشكل (3.I)
8	التآكل الغلفاني	الشكل (4.I)
9	التآكل بين الحبيبات	الشكل (5.I)
9	التآكل الشقي	الشكل (6.I)
9	التآكل بالتعرية	الشكل (7.I)
12	منحنى السلوك الكهروكيميائي بوجود المثبط الأنودي ودون وجوده a و b على التوالي	الشكل (8.I)
13	منحنى السلوك الكهروكيميائي للمعدن بوجود المثبط ودون وجوده a و b على التوالي	الشكل (9.I)
13	منحنى السلوك الكهروكيميائي للمعدن بوجود المثبط العضوي ودون وجوده a و b على التوالي	الشكل (10.I)
13	شكل طبقات حاجزة كاثودية وأنودية من التفاعلات الكهروكيميائية في الوسط الحامضي	الشكل (11.I)
19	منحنى بوربي للحديد في الوسط المائي عند درجة حرارة 25C°	الشكل (12.I)
20	منحنى $i = f(E)$	الشكل (13.I)
20	منحنى $E = f(i)$	الشكل (14.I)
22	مستقيمات تافل	الشكل (15.I)
24	منحنى Nyquist	الشكل (16.I)
30	1، 2، ثنائي ثيول-3-ثيون	الشكل (1.II)
48	المركبات المستعملة في قاعدة المعطيات.	الشكل (1.III)
48	دائرة نسبية توضح نسب الفئات المستعملة في قاعدة البيانات.	الشكل (2.III)
52	خوارزمية من أجل حساب أي خاصية ابتداء من الخاصية الجزيئية باستعمال (GIC) مع طريقة تقسيم المركبات.	الشكل (3.III)
58	مقارنة بين النتائج التجريبية والمحسوبة للخاصية التثبيطية (%IE) للنموذج الخطية وغير الخطية للخاصية التثبيطية	الشكل (1.IV)
60	النتائج التفصيلية للفئات المستعملة والخطأ النسبي بطريقة (GIC) للنسبة التثبيطية.	الشكل (2.IV)

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
10	عوامل التآكل	الجدول (1.I)
26	بعض الدراسات السابقة لتقدير النسبة التثبيطية لبعض المركبات العضوية	الجدول (2.I)
35	قيم $\log p$ لبعض مركبات ثنائي ثيول	الجدول (1.II)
36	قيم $PKa$ لبعض مركبات ثنائي ثيول	الجدول (2.II)
38	الفوائد الطبية لبعض مشتقات 1،2-ثنائي ثيول-3-ثيون	الجدول (3.II)
47	المقارنة بين مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC)، ومساهمة المجموعة (GC).	الجدول (1.III)
48	مجموعة الفئات المستعملة ونسبتها في قاعدة البيانات	الجدول (2.III)
49	دراسة إحصائية لمحتوى قاعدة المعطيات	الجدول (3.III)
50	مكونات معدن APIX52	الجدول (4.III)
57	مساهمة المجموعات المتداخلة	الجدول (1.IV)
59	النتائج الإحصائية للنماذج المقترحة بطريقة (GIC) للخاصية التثبيطية.	الجدول (2.IV)
59	توزيع الخطأ النسبي وعدد المركبات.	الجدول (3.IV)
60	النتائج الإحصائية المقترحة بطريقة (GIC) للخاصية التثبيطية.	الجدول (4.IV)
61	بعض الأمثلة لحساب النسبة التثبيطية (%IE) لمركبات ثنائي ثيول ثيون الناتجة.	الجدول (5.IV)

## قائمة المصطلحات

المصطلح	شرحه
التآكل	Corrosion
تشققات داخل الحبيبات	Intra granulaires
تشققات خارج الحبيبات	Inter granulaires
القطب الموجب	Anode
القطب السالب	Cathode

## قائمة الرموز

الرمز	الشرح	الوحدة
C	تركيز المثبط	(mol/l)
K <sub>ad</sub>	ثابت التوازن	-
$\theta$	نسبة تغطية السطح	-
R	مردود التنشيط	(%)
$\Delta G$	التغير في الأنطالبي الحر	(Joul)
$\Delta G^\circ$	التغير في الأنطالبي الحر القياسي	(Joul)
R	ثابت الغازات المثالية R=8.31	(J/mol.K)
T	درجة الحرارة	(K)
E	القوة المحركة الكهربائية	(kj/mol)
E <sup>0</sup>	القوة المحركة الكهربائية القياسية	(kj/mol)
R <sub>ct</sub>	مقاومة انتقال الشحنة	()
b <sub>a</sub>	مقدار الميل لمنحنى المصعد	-
b <sub>c</sub>	ثابت تافل للمهبط	-
$\alpha$	معامل الانتقال الشحني	-
$\Delta m$	التغير في الوزن قبل وبعد الغمس	(g)
S	مساحة العينة	(Cm <sup>2</sup> )
t	زمن الغمس	(min)
K	ثابت 673846.1538	-
V <sub>0</sub>	سرعة التآكل في غياب المثبط	mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>
R%	معدل الفاعلية التنشيطية	-
m	مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في وجود المثبط	(g)
m <sub>0</sub>	مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في غياب المثبط	(g)
\Delta E	سعة التغير	-
Z	عدد الالكترونات	-
F	عدد فراداي 96500	(Colon)
n	عدد الالكترونات المتبادلة	-
V <sub>corr</sub>	سرعة التآكل	mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>
I	كثافة التآكل	(A.Cm <sup>-2</sup> )
Ox	مؤكسد	-
Red	مرجع	-
UV-VIS	الأشعة فوق البنفسجية- المرئية	-



-	مطيافية الرنين النووي المغناطيسي	<b>RNM-H<sup>1</sup></b>
-	طيف الأشعة تحت الحمراء	<b>IR</b>
-	الإمتصاصية الضوئية	<b>Abs</b>
-	الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء	<b>HPLC</b>
-	الحمض النووي الريبوزي منقوص الأكسجين	<b>DNA</b>
-	الحامض النووي الكبدى	<b>RNA</b>
-	الأشعة السينية	<b>RX</b>
-	مرض الإيدز (Human Immunodeficiency Virus)	<b>HIV</b>
-	العلاقة الكمية بين الخاصية والفعالية	<b>QSAR</b>
-	العلاقة بين البنية والخاصية التثبيطية	<b>QSPR</b>
-	مذيب	<b>DMF</b>
-	نسبة الحموضة	<b>PH</b>
-	ثابت الحموضة	<b>PKa</b>
-	معامل التقسيم	<b>Logp</b>
	كمون المركب الغير مستبدل	<b>EH<sup>0</sup></b>
	كمون المركب المستبدل	<b>EX<sup>0</sup></b>
	معيار إلكتروني المستبدل	<b>σ (x)</b>
(m/v)	الكثافة	<b>ρ</b>
-	معدن الفولاذ	<b>APIX52</b>
-	مساهمة المجموعات المتداخلة	<b>GIC</b>
( )	النسبة التثبيطية	<b>IE</b>
-	عدد مساهمة المجموعات المتداخلة	<b>n<sub>j</sub></b>
(°C)	درجة الحرارة	<b>T</b>
(mol/l)	التركيز بوحدة	<b>C</b>
-	معامل الارتباط	<b>R<sup>2</sup></b>
(%)	الخطأ النسبي	<b>AARD</b>
(%)	الخطأ المطلق	<b>AAD</b>
-	مساهمة المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى	<b>ΔG<sub>j</sub></b>
(%)	المتغير الأصغر لنسبة التثبيطية	<b>ΔIE<sub>mim</sub></b>
(%)	المتغير الأكبر لنسبة التثبيطية	<b>ΔIE<sub>max</sub></b>
-	معامل تصحيح المتماكبات الهندسية	<b>f<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>, f<sub>HCL</sub></b>

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

يعد النفط والغاز الشريان الرئيسي للاقتصاد العالمي، فالصناعة النفطية قامت بطرح العديد من المشاكل الناتجة عن ضخ الأنابيب وذلك من عملية الإنتاج، النقل ومعالجة النفط الخام، وبالرغم من طرح بعض الحلول إلا أن بعضها لا يزال يحتاج إلى دراسة، ومن بين هذه المشاكل التآكل الحادث على مستوى معادن الأنابيب المستعملة لنقل النفط وغيره من المشتقات البترولية [1].

فالتآكل يعرف على أنه تلف المعدن بسبب تفاعله كهروكيميائيا أو كيميائيا مع الوسط المحيط به، وعرفه العلماء بأنه ظاهرة معقدة تمت دراستها علميا سنة 1830، في جميع المجالات منها الفيزيائية والالكتروكيميائية، وتعتمد هذه الدراسة على الخصائص الميكانيكية للمعدن [2].

اكتسبت هذه الظاهرة أهمية بارزة اليوم، بالنظر إلى الاستخدام الكثير والمتزايد للمعادن في الحياة العصرية، رغم تميز المعادن عن المواد الأخرى بخصائص مميزة مثل: قوة شد عالية، ليونة جيدة وموصلية كهربائية وغير ذلك، إلا أنها تحتوي على عيوب كعدم ثباتها عند ملامستها للهواء والماء مما ينقص من مقاومتها للتآكل، ولكن لأداء عملها بشكل جيد يتم استخدام تقنيات الحماية المناسبة ضد التآكل.

رغم تعدد الأبحاث حول دراسة الفاعلية التثبيطية للمركبات العضوية منها وغير العضوية وذلك في أوساط أكالة مختلفة، لا تزال هذه الأبحاث مستمرة من أجل البحث عن مثبطات اقتصادية وآمنة بيئيا، ولهذا ارتأينا دراسة مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها، التي لها أهمية كبيرة في العلاج الكيميائي لكونها تتميز بخواص كيميائية وفيزيائية وفعاليتها اتجاه الأمراض والفيروسات، هذه المركبات (2،1 ثنائي ثيول-3-ثيون) هي عبارة عن مركبات عضوية خماسية الحلقة، تحتوي على ثلاث ذرات من الكبريت وهي من المركبات شبه عطرية، تم اكتشافها واصطناعها سنة 1884 على يد العالم الكيميائي الإيطالي G.A.Barbagla، توجد البعض منها بكميات قليلة في بعض النباتات [2]، وقد حضيت هذه المركبات باهتمام كبير سنة 1980 في العديد من المجالات منها الطبية والصناعية، العلمية،... [3].

هناك العديد من الطرق لحساب النسبة التثبيطية للتآكل على أساس نماذج رياضية من بينها: كيمياء الكم (Quantum Chemical) [4]، والعلاقة الكمية بين البنية والخاصية (Quantitative (QSPR) Structure Propert Relationship) [5]، فرغم المحاولات والجهود المبذولة من أجل الحصول على هاته

النماذج إلا أنها غير كافية، وهذا راجع لقلّة البيانات التجريبية وصعوبة تحضير قاعدة المعطيات لاختلاف الشروط التجريبية.

إن الطريقة المستعملة في هذه الدراسة هي طريقة مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC-Group Interaction Contribution)، والتي تهدف إلى إعطاء وتطوير نموذج لحساب وتنبؤ النسبة التثبيطية للتآكل (%IE) بدقة عالية، مع أخذ كل الشروط التجريبية من طبيعة الوسط وتأثير الحرارة، مقارنة بالنتائج التجريبية والنماذج المتحصل عليها في السنوات الماضية [6-7]، وبهذا تعكس هذه النمذجة الفوائد التالية:

- التنبؤ بالنسبة التثبيطية للتآكل لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون أو أملاحها، اعتماداً على صيغة المركب.
- التنبؤ بالنسبة التثبيطية للتآكل لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون أو أملاحها، اعتماداً على صيغة المركبات التي لا تنتمي إلى قاعدة المعطيات المستعملة دون اللجوء إلى إجراء أي تجارب أو اختبار.
- التقليل من تكلفة عملية قياس النسبة التثبيطية للتآكل (%IE).

تشمل هذه المذكرة على أربع فصول:

الفصل الأول: يتناول دراسة وثائقية حول التآكل وطرق الحماية منه، كما ركزنا فيه على الدراسة الحركية التيرموديناميكية للتآكل والمثبطات.

الفصل الثاني: يتضمن عموميات حول مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها: تعريفها، خصائصها، استعمالاتها.

الفصل الثالث: وهو صلب الموضوع إذ يتضمن تعريف المثبطات، تحديد ووصف الطريقة المستعملة في الخاصية التثبيطية، بالإضافة إلى جمع واختيار قاعدة البيانات للخاصية وأخيراً الدقة والتحقق من صحة النماذج.

الفصل الرابع: يتضمن النتائج ومناقشتها.

مراجع:

المراجع بالعربية:

[1]: عنقا نورمان، طحان زهير، دراسة التآكل في خطوط النفط الخام، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية، المجلد 25، العدد 1، 2009.

[2]: دقموش مسعودة، تحضير وتحديد الخصائص الفيز وكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، قاصدي مرياح - ورقلة، 2014.

[3]: غيابة زينب، المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4-أريل-2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون و4-أريل-2،1 ثنائي ثيول -3- وان ودراسة فعالية تثبيطها بتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، جامعة قاصدي مرياح - ورقلة، 2004.

[6]: مقدم خضرة، Approche multi-échelles de la conception des liquides: application aux problèmes industriels، مذكرة دكتوراه، جامعة قاصدي مرياح - ورقلة، 2017.

المراجع باللاتينية:

[4] : Berket.G , Hur.E , Ogretir.C, Quantum Chemical Studies On Some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium, Journal of Molecular Structure (Theochem) 578(2002) 79-88. www.elsevier.com/locate/theochem.

[5]: Mokadem.K, Korichi.M, Tumba.K, A new group-interaction contribution method topredict the thermal decomposition temperature of ionic liquids, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 157, 189-195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab..08.001>, (2016).

[7]: Marrero-Morej\_on J., Pardillo-Fontdevila E., Estimation of pure compound propertiesusing group-interaction contributions, AIChE J. 45 ,615-621(1999).

# الفصل الأول

دراسة وثائقية حول التآكل



## 1.I. مقدمة:

يعتبر التآكل علم من العلوم التكنولوجية التي يهتم بدراسة المادة ومحيطها الخارجي، فهو من المشاكل الاقتصادية الكبرى التي تواجه التطور، وهذا ما يؤدي إلى إتلاف كميات كبيرة من المنشآت والمعادن ولذلك تبذل جهود كبيرة بهدف الوقاية من التآكل، من خلال استخدام عدة طرق للحماية منه، مع أن القضاء على هذا المشكل صعب إلا أن بعض العلماء توصلوا إلى إمكانية الحد من مخاطره وأضراره، وهذا باستعمال مثبطات التآكل حيث شهد استخدام المثبطات تطورا سريعا في السنوات الأخيرة وفي مختلف المجالات [1].

## 2.I. تعريف التآكل (Corrosion):

هو التلف التدريجي للمادة نتيجة التفاعل الكيميائي أو كهرو كيميائي مع الوسط المحيط به، وكذلك يعرف بأنه عملية طبيعية تلقائية بحيث يتم فيها إرجاع المعدن إلى حالته الطبيعية المستقرة الثابتة التي كان عليها في الطبيعة قبل استخلاصه، وهو تفاعل غير عكوس [2،3]. كما أن بعض العلماء عرف التآكل بأنه حدوث انهيار للفلزات بسبب تفاعلها مع الجو المحيط، فالتآكل فشل يصيب سطح المعدن نتيجة عوامل كيميائية أو ميكانيكية أحيانا الموجودة في الوسط الذي يعمل فيه المعدن [3].

## 3.I. آلية التآكل (Corrosion Mechanism):

إن عدم وجود ثبات أو استقرار للمعدن هو السبب الذي يؤدي إلى عملية التآكل، ينتج التآكل بسبب التفاعل الذي يحدث بين المعدن ومحيطه، فتحدث أكسدة للمعدن أي انتقال للشحنات الموجبة من المعدن إلى المحلول ويمكن تمثيلها حسب التفاعل التالي:



A : معدن

في حين تتم عملية إرجاع المؤكسد على حسب نوعه ووسطه [4].

## 4.I. أنواع التآكل (Types Of Erosion):

يندرج تحت هذا الاسم ثلاث أنواع وهي على النحو التالي:

**1.4.I. التآكل الكيميائي (الجاف):**

هو المهاجمة المباشرة للمعدن من طرف الوسط المحيط به، فهو تفاعل كيميائي مثل أكسدة الفولاذ العادي عند درجات حرارة مرتفعة بواسطة الأكسجين [5].

إن التآكل الكيميائي لا ينطوي على مرور تيار كهربائي ويتوقف التدفق الإلكتروني لأن تبادل الإلكترونات بين المتفاعلات يحدث مباشرة، ويميز هذا النوع بأن الأكسدة والإرجاع يحصلان في نفس المكان، فهو يشمل جميع أنواع التآكل التي يلاحظ فيها انسياب التيار [1].

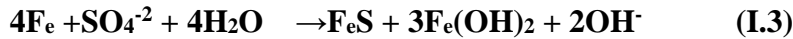
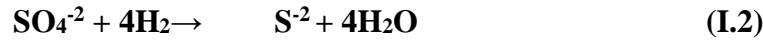
**2.4.I. التآكل الكهروكيميائي (الالكتروكيميائي - الرطب):**

هو ظاهرة مألوفة في الطبيعة، يحدث فيها دوران للتيار الكهربائي بين الأنودات والكاثودات في المادة المتفاعلة وتتعرض المناطق التي تشكل الأنودات للهجوم، ويصحب هذا النوع من التآكل الطريقة الإلكترونية كيميائية [3].

**3.4.I. التآكل البيولوجي:**

يتم حدوث التآكل البيولوجي نتيجة النشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة في وسط خالي من O<sub>2</sub> التي تستعمل المعدن كوسط مغذي.

بيو تآكل هي عادة متبوعة بتآكل إلكتروكيميائي لبكتيريا ديسلفارلام (Desulfarlam) المرجعة للسلفات التي تلغي استقطابية التفاعل الكاثودي وترجع أيونات السلفات إلى أيونات، سلفر تبعا للتفاعلين التاليين [5]:

**5.I. أشكال التآكل (Forms Of Erosion):**

اعتمد هذا التصنيف من التآكل على مظهر المعدن المتآكل، الخصائص البصرية والطريقة المحتملة للتلف أو الهجوم، ومن بين هاته الأشكال نجد:

**1.5.I. التآكل المنتظم (العام) (Generl Wear) :**

هو عبارة عن التلف الذي يتعرض له السطح الظاهر للمعدن فيصبح هذا الأخير رقيق [6].

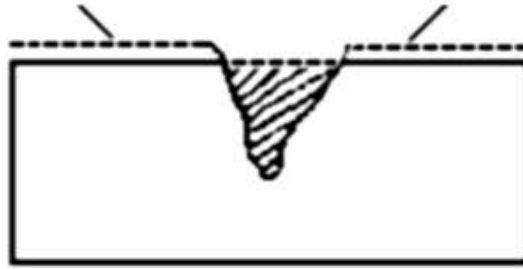
هذا الشكل من التآكل هو الأكثر شيوعاً من الأنواع الأخرى، حيث يحدث تفاعل إلكتروكيميائي أو كيميائي على سطح المعدن كاملاً بانتظام، الذي يكون في تماس مع الوسط الأكال على كل نقطة من نقاطه وبشكل منتظم. حيث أن سرعة تآكل المعدن تكون ثابتة عبر جميع نقاط السطح [7].



الشكل (1.1): التآكل المنتظم (العام).

### 2.5.I. التآكل الموضعي (بالنقر) (Local Erosion):

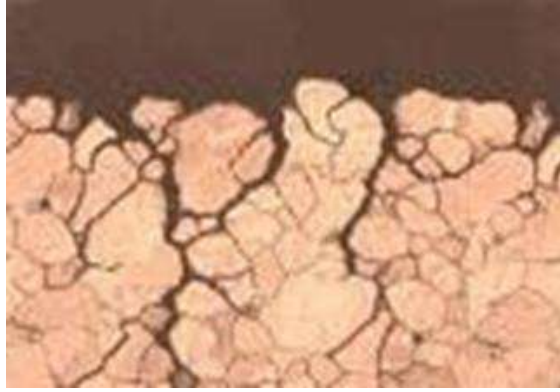
يعتبر التآكل الموضعي تآكل غير منتظم، ينتج عنه حفر صغيرة على مستوى سطح المعدن، قد تكون هذه الحفر قريبة من بعضها أو معزولة وهذا ما يجعل السطح شبه مسامي. يحدث هذا النوع من التآكل بكثرة للعديد من المعادن في أوساط المياه المالحة، وغالباً للمعادن التي لا تصدأ مثل فولاذ (8/18) ويتطلب حدوثه توفر أيون الكلوريد في بيئة التآكل [1].



الشكل (2.1): التآكل بالنقر.

### 3.5.I. التآكل تحت الإجهاد (الإجهادي) (Eating Under Stress) :

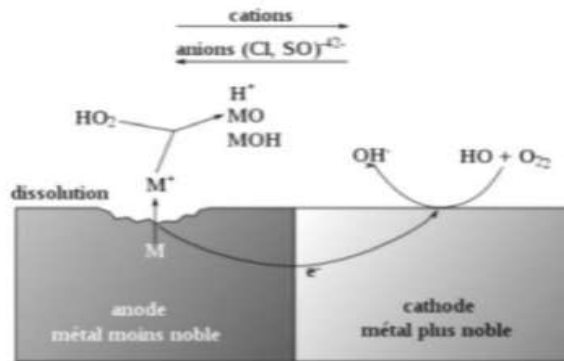
يظهر هذا الشكل من التآكل على شكل تشققات داخل الحبيبات (Inter granulaires) وخارج الحبيبات (Trans granulaires)، حيث يكون الأول قريب من حدود الحبيبات أما الثاني فيكون منتشر حول حدود الحبيبات، يشبب هذا الشكل تلف في المعادن العالية المقاومة، نتيجة الفعل المصاحب للإجهاد الميكانيكي الستاتيكي والسطح التآكلي [6].



الشكل (3.I): التآكل تحت الإجهاد (الإجهادي).

#### 4.5.I. التآكل الغلفاني (Galvanic Corrosion) :

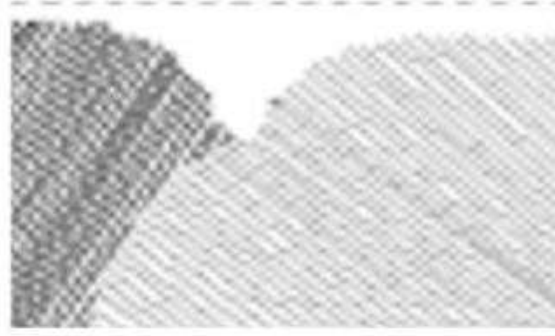
عند تلامس معدنين مختلفين من حيث النشاط الكهروكيميائي في وسط رطب ناقل أو في محلول مائي يحدث التآكل الغلفاني، فيؤدي ذلك إلى إتلاف المعدن ذو مقاومة أقل [7]. حيث أن المعدن المتأكسد والأقل مقاومة يسمى بالقطب الموجب (Anode)، ويسمى الآخر بالقطب السالب (Cathode)، أما عملية الإرجاع لغاز  $O_2$  المنحل أو للبروتونات فتحدث على سطح المعدن الأكثر مقاومة، ويسمى هذا النوع أيضا بالتآكل بين معدنين [4].



الشكل (4.I): التآكل الغلفاني.

#### 5.5.I. التآكل بين الحبيبات (Corrosion Between The Particles) :

يحدث هذا النوع من التآكل بين المعادن والسبائك التي تكون فيها الحدود الحبيبية نشطة جدا، وهذا بسبب تركيز الشوائب بها أو بسبب زيادة أو نقص تركيز أحد إضافات السبك [5].



الشكل (5.I): التآكل بين الحبيبات.

### 6.5.I. التآكل الشقي (Naughty Erosion) :

ينتج عن وجود شق واسع بحيث يسمح بدخول السائل، وآخر ضيق بقدر كاف للحصول على منطقة ساكنة تكون بداية لعملية التآكل، هذا الأخير يظهر في التصميمات خاصة في المناطق التي يتلامس فيها جسم غريب مع المعدن [7].



الشكل (6.I): التآكل الشقي.

### 7.5.I. التآكل بالتعرية (Erosion By Stripping) :

يحدث هذا النوع بسبب الحركة السريعة لوسط التآكل على المعدن، وهذا ما يؤدي إلى نزع بعض الأجزاء من طبقة الأوكسيد الواقية أو من السطح، ويتميز هذا الشكل بظهور التموجات [5].



الشكل (7.I): التآكل بالتعرية.

## 6.I. العوامل المؤثرة على التآكل (Factors Affecting Erosion):

ترتبط العوامل المؤدية إلى التآكل بالوسط المحيط وطبيعة المعدن، ومن أهم العوامل المؤثرة على التآكل نجد [5]:

## الجدول (1.I): جدول يوضح عوامل التآكل.

ظروف الاستعمال	عوامل التآكل الوسط	طبيعة المعدن
1- شكل العينة.	1- طبيعة الوسط.	1- التركيب الكيميائي.
2- حالة السطح.	2- تركيبة الوسط الغازي أو السائل.	2- طريقة التحضير.
3- درجة الحرارة.	3- الشروط التيرموديناميكية.	3- المعالجة الحرارية.
4- الإجهاد الميكانيكي.	4- إضافة المثبط.	4- المعالجة الميكانيكية.

## 7.I. الحماية من التآكل (Corrosion Protection):

هناك العديد من الطرق التي تساهم في حماية المعادن من التآكل ومنها مايلي:

## 1.7.I. الحماية باختيار المعدن أو السبيكة:

ويتمثل ذلك في وجود المعادن النقية التي تتميز بمقاومتها للتآكل مقارنة بالمعادن غير النقية، ولكنها باهضة الثمن باعتبار الخصائص الميكانيكية كالصلادة ومن أثر هاته المعادن نجد (الذهب، الالمنيوم والبلاتين ... الخ).

بالنسبة للسبائك المعدنية فإنها متجانسة والتي تحوي طور واحد، بحيث تكون أكثر مقاومة للتآكل نظرا لتلك السبائك التي تحتوي على أكثر من طور واحد [5].

## 2.7.I. الحماية بالتغطية:

وهذه الطريقة الأكثر شيوعا للتصدي لعملية تآكل المعادن، فيتم إعداد الأسطح ومن ثم تغطيتها بطبقة واقية ضد التآكل من معدن مقاوم أو مادة غير معدنية، ومن الأساليب المتبعة للتغطية نجد [8]:

- التغطية بالغمر في المحاليل المعدنية.
- التغطية بالمعادن المنصهرة.
- التغطية بترسيب معدن في الطور الغازي.
- التغطية بطبقة من الطور المعدني الجامد.



**3.7.I. تغيير الوسط الأكال:**

من أجل المحافظة على عملية التآكل يتم تغيير خصائص الوسط ومن بينها نجد:

- التحكم في درجة الحرارة.
- سرعة الجريان.
- إزالة الأوكسجين أو العوامل المؤكسدة [5].

**4.7.I. التحكم في التآكل بالتصميم:**

ونجده في تصميم الخزانات والحاويات بأخذ عين الاعتبار حالة تدفق الوسط وعدم تواجد منخفضات وشقوق وأركان مغلقة [5].

**5.7.I. الحماية الكهرو كيميائية:**

تستخدم بشكل واسع في حماية المعادن ضد التآكل في التربة وفي الأوساط المائية، وذلك بإزاحة جهد القطب في الاتجاه الموجب أو السالب.

ويمكن تحقيق الحماية الكهرو كيميائية من التآكل إما بالحماية الكاثودية أو الحماية الأنودية وهي من الأساليب ذات أهمية بالغة [5].

**1.5.7.I. الحماية الكاثودية:** يستخدم هذا النوع من الحماية لمنع والحد من التآكل داخل الوسط الإلكتروني، فتعمل الطريقة على تحويل الأقطاب المهبطية إلى الأقطاب المصعدية، فيرجع المعدن إلى منطقة المناعة ضد التآكل ويكون التآكل مستحيل [5].

**2.5.7.I. الحماية الأنودية:** ونجدها في بعض المعادن مثل الفولاذ المقاوم للصدأ، يجرى عليه الحماية يجعلها أقطاب موجبة، وذلك بإزاحة الجهد السالب إلى الجهود الموجبة، ويستعمل هذا النوع من الحماية في حالة حمض الكبريتيك [5].

**6.7.I. الحماية باستعمال مثبطات التآكل:**

لحماية المنشآت الصناعية الاقتصادية من الأخطار التي يسببها التآكل، ولتصدي هذه الخسائر فقد لجأ الباحثون لطرق عديدة من بينها استعمال المركبات التي تسمى بالمثبطات تضاف للوسط الأكال لحماية المعدن خاصة في المحاليل المائية.

**1.6.7.I. تعريف المثبط:**

هو عبارة عن مواد كيميائية تضاف إلى الوسط الأكال بغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط، وهذا دون إحداث تغيير في خصائص المعدن أو الوسط [3].

## 2.6.7.I. تصنيف المثبطات:

تصنف المثبطات إلى العناصر التالية:

- وسط استعمالها.
- تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية.
- آلية التفاعل (التثبيط).
- طبيعتها.

## 1.2.6.7.I. حسب وسط استعمالها:

## 1.1.2.6.7.I. مثبطات تعمل في الأوساط السائلة:

- الأوساط المائية : هناك مثبطات تستعمل في الأوساط المعتدلة وأخرى تستعمل في الأوساط الحمضية، هذه الأخيرة تستعمل لوقاية المعدن من الهجوم الكيميائي [5].
- الأوساط العضوية : يتم استعمال كميات نسبية معتبرة من مثبطات التآكل في الوقود وزيوت تشحيم المحركات لحمايتها من التآكل والصدأ [5].

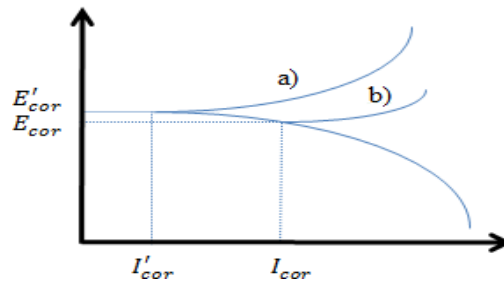
## 2.1.2.6.7.I. مثبطات تعمل في الأوساط الغازية:

هذه المثبطات تعمل على حماية الأجهزة الحساسة والدقيقة وأيضا القطع الالكترونية أثناء نقلها أو تخزينها بصدد حمايتها من التآكل [5].

## 2.2.6.7.I. حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية:

## 1.2.2.6.7.I. المثبطات المصعدية (الأنودية) :

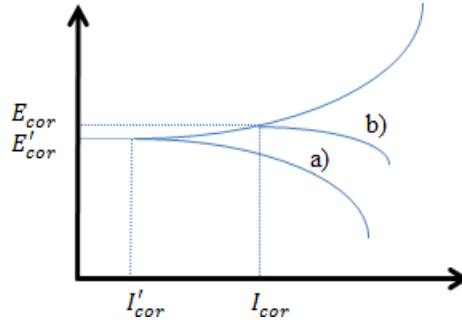
وهي مركبات عضوية تؤدي إلى تغطية المناطق الأنودية في المعدن، وهذا باتحادها مع شوارد الحديد الثنائي  $Fe^{+2}$  مشكلة بذلك رواسب تؤدي إلى غلق المناطق المتآكلة. تعمل هذه المثبطات على خفض شدة التيار الجزئي المصعدي وإزاحة كمون التآكل نحو الاتجاه الموجب [8].



الشكل (8.I): منحني السلوك الكهروكيميائي بوجود المثبط الأنودي ودون وجوده a و b على التوالي.

## 2.2.2.6.7.I. المثبطات المهبطية (الكاثودية):

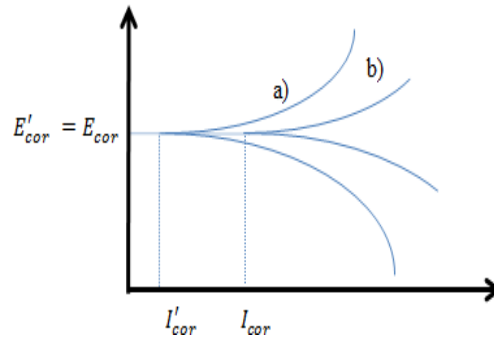
هي مثبطات عضوية تعيق التفاعل الكاثودي وهذا بخفض كثافة التيار الجزئي المهبطي فيتناقص وإزاحة كمون التآكل نحو الاتجاه السالب، ومن بين هذه المركبات نجد: فوسفات الكالسيوم وبيكربونات الكالسيوم... [8]



الشكل (9.I): منحنى السلوك الكهروكيميائي للمعدن بوجود المثبط ودون وجوده a و b على التوالي.

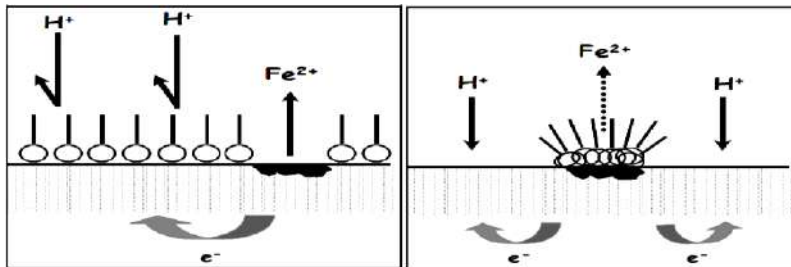
## 3.2.2.6.7.I. المثبطات المختلطة:

هي مثبطات عضوية مصعدية ومهبطية في نفس الوقت، تعمل على خفض كثافة التيار للتفاعلين الأنودي والكاثودي معا، مع تغيير طفيف في كمون التآكل [3، 8].



الشكل (10.I): منحنى السلوك الكهروكيميائي للمعدن بوجود المثبط العضوي ودون وجوده a و b على

التوالي.



إعاقة المواقع الكاثودية

إعاقة المواقع الانودية

الشكل (11.I): شكل طبقات حاجزة كاثودية وأنودية من التفاعلات الكهروكيميائية في الوسط

الحمضي.

**3.2.6.7.I. حسب آلية التفاعل (التثبيط):**

ونميز التثبيط في هذه الحالة بما يلي:

**1.3.2.6.7.I. بالامتزاز:**

تكون المثبطات عبارة عن مركبات عضوية تضاف إلى الوسط التآكلي، فيحدث لها بما يسمى الامتزاز على مستوى سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من التفاعل مع الوسط المحيط به.

تستخدم مثبطات الامتزاز في الأوساط الحامضية عادة، وهناك نوعان من الامتزاز: الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي [1، 6].

**2.3.2.6.7.I. بالترسيب:**

في هذه الحالة يتم تشكيل رواسب تتوضع على سطح المعدن تكون إما رواسب لأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال مما يقلل من سرعة التآكل [5، 8].

**3.3.2.6.7.I. الخمولية:**

إن تفاعل المثبطات بالخمولية مع سطح المعدن يسبب تشكيل رواسب خاملة كيميائياً تجاه الوسط الأكال، وهذا ما يؤدي إلى حدوث خمولية للمعدن وتناقص في سرعة التآكل، فالمثبطات من هذا النوع تتأثر ب PH الوسط مثل: الكرومات والنترات [5].

**4.3.2.6.7.I. بإزالة العنصر الأكال:**

تتفاعل المثبطات في هذه الحالة مع العنصر المساعد على التآكل كيميائياً، وهذا ما يؤدي إلى إزالته من الوسط، وبهذا تل سرعة التآكل مثل المثبطات من نوع كبريتيد الصوديوم [5].

**4.2.6.7.I. حسب طبيعتها:****1.4.2.6.7.I. المثبطات العضوية:**

عادة ما تكون على شكل سلاسل كربونية تظم مراكز فعالة مثل: O، N و S تمتز على سطح المعدن فتشكل طبقة حماية له ضد التآكل، تقوم فعالية هذا النوع على أساس قوة امتزازها على سطح المعدن، ونميز بالذكر نوعين من هاته المثبطات: مثبطات عضوية أنودية ومثبطات عضوية كاتودية، ويختلف تأثيرها على حسب نوع التآكل والمواقع الفعالة التي تضمها [5].

**2.4.2.6.7.I. المثبطات غير العضوية:**

هي مركبات من مصادر معدنية، لا تحتوي على الكربون في بنائها، البما تكون عبارة عن أملاح بلورية مثل: كرومات الصوديوم.

تستعمل هذه المثبطات بشكل كبير خاصة في الأوساط القاعدية، أما في الأوساط الحامضية فأغلبها استعمالا هي تلك التي تحمل أيون اليود ( $I^-$ ) [5].

### 3.6.7.I. الخصائص الأساسية للمثبطات [3،1]:

1- ابطاء سرعة تآكل المعدن مع الاحتفاظ بخصائصه الفيزيائية والكيميائية.

2- أن لا يكون مكلفا اقتصاديا.

3- يجب أن يكون مستقرا أو ثابتا في وجود درجة حرارة الوسط.

4- أن يكون غير سام وتتم إضافته بكميات قليلة.

5- أن يكون فعالا عند تراكيز منخفضة.

6- يمكن استخدامه للحماية الدائمة.

7- أن يكون متوفقا مع مقاييس اللا تسمم.

### 4.6.7.I. طريقة تثبيط التآكل:

تمر عملية التثبيط عبر الخطوات التالية:

1- وضع حاجز بين المعدن والوسط الأكال: وهذا يحدث في الأوساط الحامضية، بحيث تتم عملية الامتزاز على مستوى سطح المعدن.

2- وضع شبه حاجز على سطح المعدن: وهذا من خلال تشكل الأكسيد والهيدروكسيد خاصة في الأوساط المعتدلة والقاعدية.

3- وضع حاجز عن طريق التفاعل مع أحد مكونات الوسط: وخاصة في الأوساط المعتدلة والقاعدية وهذا ما يبين أن آلية التثبيط لكل مركب تعتمد على عدة جوانب ومعاملات مورفولوجية وخصائص كيميائية وفيزيائية [3].

4- حجز المراكز غير الفعالة للسطح: في هذه الحالة يعتبر المثبط مجرد وسيلة لتقليص التفاعلات الجزئية المصعدية والمهبطية علة السطح بدون أي تأثير على طاقة التنشيط.

### 5.6.7.I. ايزوتارم الامتزاز [3]:

يتميز كل معدن بعدد معين من المراكز الفعالة والذي ينتج عنه المقدار  $\theta$  الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزئيات عن طريق الامتزاز الكيميائي.

$$0 \leq \theta \leq 1$$

(I.4)

حيث:

$\theta$ : نسبة التغطية من طرف المثبط.

يرتبط هذا المقدار بمختلف تراكيز المثبط، وقد اقترح الباحثون عدة نماذج نظرية للربط بين كمية المثبط وتركيزها في الوسط المحيط، وقد كان نموذج لانغمير أكثر استعمالاً حيث يندرج ايزوتارم لانغمير وفق العلاقة التالية:

$$K_{ad} = C = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (I.5)$$

C: تركيز المثبط

$K_{ad}$ : ثابت التوازن

$\theta$ : نسبة تغطية السطح حيث:

$$\theta = \frac{R}{100} \quad (I.6)$$

R: مردود التثبيط.

8.I. الدراسة التيرموديناميكية والحركية للتآكل

1.8.I. الدراسة التيرموديناميكية:

إن تآكل المعادن في الأوساط المائية يعد ظاهرة كهروكيميائية (أي  $A^{+n}$  يعطي  $A$ )، ولحدوث هذا التفاعل يجب أن يكون أقل من الصفر لدينا [5]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (I.7)$$

$\Delta G$ : التغير في الطاقة الحرة بالجول.

$\Delta G^0$ : التغير في الطاقة الحرة القياسية بالجول.

R: ثابت الغازات المثالية  $R=8.31$  (جول/مول.كلفن).

T: درجة الحرارة بالكلفن.

\* عندما يكون التفاعل في حالة اتزان كيميائي تكون الطاقة الحرة مساوية للصفر.

أي أن الطاقة الحرة القياسية تساوي:

$$\Delta G^0 = -R \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (I.8)$$

ومنه الطاقة الحرة الكهربية لخلية التآكل تساوي:

$$\Delta G = -EZF \quad (I.9)$$

والطاقة الحرة الكهربائية في الحالة القياسية لخلية التآكل تساوي:

$$\Delta G^0 = -E^0 ZF \quad (I. 10)$$

حيث:

$E$ : القوة الدافعة الكهربائية.

$E^0$ : القوة الدافعة الكهربائية القياسية.

$Z$ : عدد الإلكترونات.

$F$ : عدد فراداي 96500 كولون.

### 1.1.8.I. الكمون النظامي لمسرى:

يعتبر كل ناقل معدني في تماس مع الكتروليت مسرى، أما إلكتروكيميائياً فالمسرى هو تفاعل الأكسدة أو الإرجاع (انتقال الشحنات)، حيث أنه لا نستطيع قياس المسرى إلا بوجود مسرى آخر نعتبره كمرجع للقياس.

عند حدوث التوازن يسمى كمون المسرى في هذه الحالة بالكمون العكوس  $E_{rev}$ ، وهو يمثل فرق الكمون بين المعدن والمحلل [8].

### 2.1.8.I. كمون الحماية لمسرى:

لحدوث التآكل لمسرى لابد أن يحقق كموه  $E$  العلاقة  $(E \geq E_{rev})$ ، وبالتالي نقول إنه حدث استقطاب للمسرى [8].

### 3.1.8.I. معادلة نرنست (Nernst):

يطلق كمون الاتزان التيرموديناميكي على الكمون الناتج عن غمس معدن A في محلول يحتوي على أيونات هذا المعدن  $A^{+n}$  ويعطى هذا الكمون حسب علاقة Nernst [5].

تطبق العلاقة على مسرى في حالة توازن، حيث، يعطى كموه العكوس بالعلاقة التالية:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (I. 11)$$

$E^0$ : الكمون النظامي للثنائية Ox/Red المكونة للمسرى.

$R$ : ثابت الغازات المثالية.

$T$ : درجة الحرارة المطلقة.

$F$ : عدد فراداي 96500 كولون.

$n$ : عدد الإلكترونات المتبادلة.

[OX]، [Red]: تركيز المؤكسد والمرجع على التوالي.

ومن أبرز العوامل التي تؤثر على الكمون التيرموديناميكي نجد: PH الوسط ومنحنى بوربي الذي اقترح رسم منحنيات متعلقة بكل معدن، انطلاقاً من معادلة نرنست.

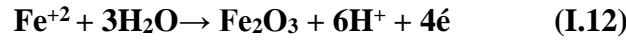
#### 4.1.8.I. منحنى بوربي:

تبين منحنيات Pourbaix الحدود الترموديناميكية لاستقرار المعدن استناداً إلى قيم PH والجهد، وقد تمت هذه المنحنيات عند درجة حرارة 25°C، اعتماداً على حساب قيم طاقات التشكل الحرة القياسية لمختلف نواتج التفاعل، وتساعدنا مثل هذه المنحنيات في تحديد الشروط التي تتوقع أن يحدث فيها تآكل للمعدن [5].

فمثال ذلك في منحنى بوربي لمعدن الحديد نلاحظ ثلاث مناطق: منطقة التآكل، منطقة الخمولية ومنطقة الحصانة أو المناعة.

-منطقة التآكل: يتم فيها تفكك المعدن، فعندما يتصل الحديد بمحلول موصل تتشكل مركبات قابلة للذوبان في المحلول الألكتروليتي، فيتأكسد الحديد في الوسط الأكال إلى شوارد  $Fe^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  [5].

-منطقة الخمولية: في هذا المجال يكون التآكل غير ممكن بالنسبة للحديد، وهذا لاحتوائها على أيونات  $Fe^{+2}$  بتركيز عال، وهذا يستوجب التفاعل التالي:



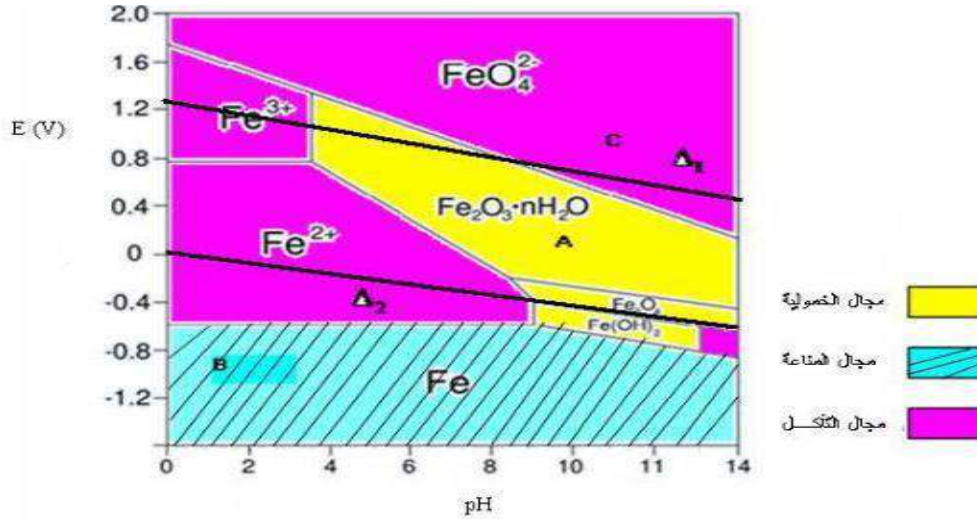
في هذه المنطقة يغطي المعدن بطبقة من المركبات الصلبة مثل:  $Fe_2O_3$  ثم نقوم بحمايته من التآكل [1].

-منطقة الامتناع: وهي مجال يكون فيه المعدن غير قابل للتآكل، وهذا لوجود طبقة واقية غير قابلة لأي تحول كيميائي مع الوسط، بحيث أنه في هذه الحالة تكون حماية كاثودية للمعدن [5].

\*بتطبيق علاقة Nernst على معدن الحديد في الوسط المائي نجد:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (I.13)$$





الشكل ( 12.I): منحنى بوربي للحديد في الوسط المائي عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$ .

### 2.8.I. الدراسة الحركية:

إن الهدف من هذه الدراسة هو دراسة سرعة التآكل  $V_{\text{corr}}$ ، هذه الأخيرة هي كثافة التيار  $i$  بدلالة المعاملات المتبقية، ومن بين هذه العوامل نجد: كمون الإلكترود [5].  
يتم حساب سرعة التآكل عادة من مقدار الوزن الذي يفقده الفلز المتآكل، الذي يكون بسبب تفاعله مع المحيط المسبب للتآكل بالنسبة لوحدة المساحة من سطحه في وحدة الزمن، إذ يمكننا قياس سرعة التآكل بدلالة العمق

الذي يتغلغل فيه التآكل في وحدة الزمن، زمن وحدات سرعة التآكل المشهورة بدلالة عمق التغلغل هي:  
"mm/an"

- عندما تكون سرعة التآكل ( $<0.15 \text{ mm/an}$ ) فإن مقاومة المعدن للتآكل تكون جيدة.
- عندما تتراوح سرعة التآكل ( $0.15-1.5 \text{ mm/an}$ ) فإن مقاومة المعدن للتآكل تكون معتدلة.
- عندما تكون سرعة التآكل ( $>0.15 \text{ mm/an}$ ) فإن مقاومة المعدن للتآكل تكون ضعيفة.

### 1.2.8.I. الاستقطاب:

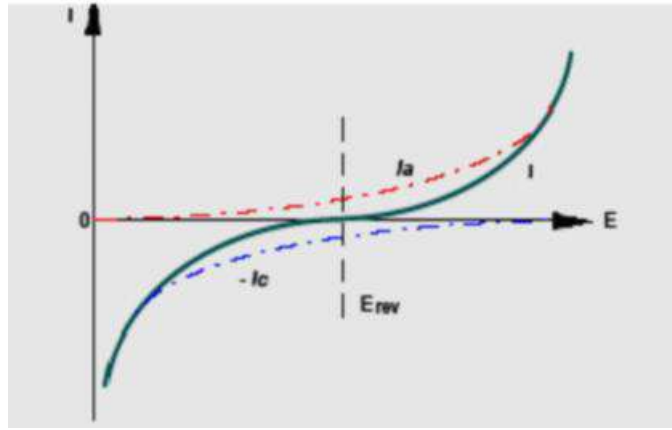
ظاهرة الاستقطاب أو ما تسمى بالفرق في الجهد بين القطبين الموجب والسالب في أي خلية، هي القوة الدافعة الكهربائية للخلية، بعد وقت زمني من مرور التيار الكهربائي يلاحظ أن الفرق في الجهد بين القطبين يكون في تناقص ويستمر هذا التناقص إلى أن يصل فرق الجهد إلى الصفر [6].

## 2.2.8.I. منحنيات الاستقطاب:

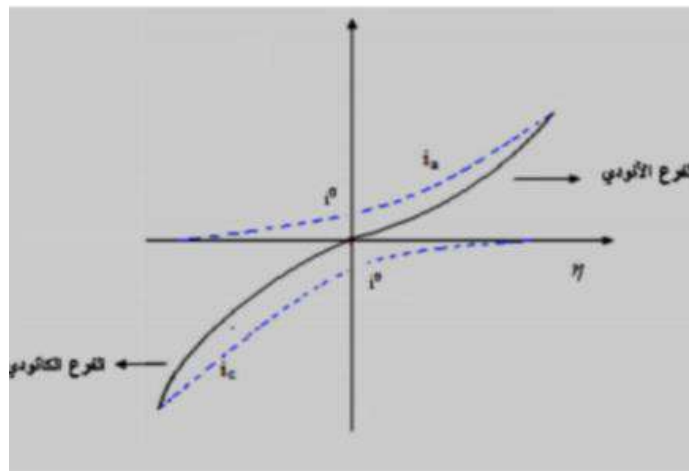
تعتمد سرعة التفاعلات عند المسرى  $i$  على الاستقطاب (الكمون المفروض) والمعبر عنه بكثافة التيار الذي يتعرض له، ولأخذ فكرة مفصلة على حركية التفاعلات عند المسرى نقوم برسم منحنى الاستقطاب وهو نوعان [1]:

1.2.2.8.I. منحنى  $i=f(E)$ :

نقوم بتغيير قيمة الكمون المفروض بين مسرى العمل والمسرى المرجعي باستعمال جهاز Potentionstat ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [1].

الشكل (13.I): منحنى  $i = f(E)$ 2.2.2.8.I. منحنى  $E = f(i)$ :

في هذه الحالة نقوم بإجراء عملية Galvanstat للمنحنى أي تغيير لقيمة التيار باستعمال جهاز Potentionstat 40، ثم نقوم في كل مرة بقياس الكمون الموافق للمسرى، غالبا ما يكون الجهازان ضمن جهاز واحد ويقوم بالعملتين معا [1].

الشكل (14.I): منحنى  $E = f(i)$

## 3.2.2.8.I. مستقيمات تافل Droit de Tafel

في حالة الاتزان تكون كثافة التيار متساوية في الاتجاهين المصعدي والمهبطي، وتكون متساوية لكثافة انطلاق الهيدروجين ( $i_0$ ) [5،1].

\*كثافة تيار المصعد:

$$i_a = i_0 \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} \quad (\text{I. 14})$$

\*كثافة تيار المهبط:

$$i_c = i_0 \exp \frac{[(1 - \alpha) z F \eta]}{RT} \quad (\text{I. 15})$$

حيث أن تيار التآكل يساوي الفرق بين الاتجاهين:

$$i = \vec{i}_a - \vec{i}_c \quad (\text{I.16})$$

ومنه التيار الكلي ممكن أن نعبر عنه بمعادلة بوتلر فولمر:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (\text{I.17})$$

وبإدخال اللوغاريتم على الطرفين نجد:

$$(\eta > 50mV) \quad \log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha z F \eta}{2.3 \cdot 3RT} \quad (\text{I. 18})$$

$$(\eta > -50mV) \quad \log i_c = \log i_0 - \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{2.303RT} \quad (\text{I. 19})$$

\*عندما يكون فرط الجهد صغير فإن معامل قيمة انتقال الشحنة في الاتجاهين المصعدي والمهبطي تقريبا متساوية ( $\alpha = 1 - \alpha = 0.5$ )، ومنه نجد أن تيار التفاعل المستمر عند تحكم النشاط كما في المعادلتين يساوي:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (\text{I. 20})$$

وبهذا يمكننا الحصول على المقاومة لانتقال الشحنة ( $R_{ct}$ ) كالتالي:

$$R_{ct} = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{zF i_0} \quad (\text{I. 21})$$

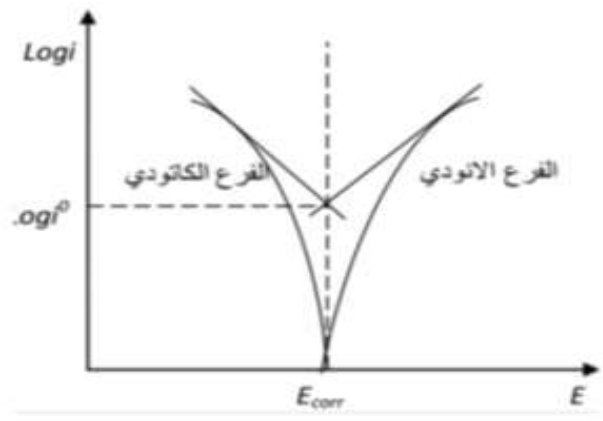
وباستعمال ثوابت تافل المصعدية والمهبطية، فإن تيار التآكل المعبر عن معدل التآكل يمكن أن نقدره بالمعادلة التي تسمى بمعادلة جيرري وستيرن.

$$i = \frac{b_a b_c}{2.3 R_{ct} (b_a + b_c)} \quad (\text{I. 22})$$

$$b_a = \frac{2.3 RT}{\alpha z F_0} \quad (\text{I. 23})$$

$$b_c = \frac{2.3 RT}{2.3 RT (1 - \alpha) z F} \quad (\text{I. 24})$$

- i: كثافة تيار التآكل.  
 $R_{ct}$ : مقاومة انتقال الشحنة.  
 $ba$ : مقدار الميل لمنحنى المصعد (ثابت تافل للمصعد).  
 $bc$ : ثابت تافل للمهبط.  
 $\alpha$ : معامل الانتقال الشحني.  
 والشكل التالي يبين منحنى الاستقطاب لثوابت تافل.



الشكل (15.I): مستقيمات تافل.

### 9.I. طرق قياس سرعة التآكل:

تم تطوير عدة طرق في معامل الأبحاث والمنشآت الصناعية لقياس معدل سرعة التآكل الحاصل، منها ماهو كلاسيكي ومنها ماهو حديث، فاستعمالها يختلف مع اختلاف نوع التآكل والوسط المعرض له المعدن [7].

الهدف من هذه الدراسة أو الطريقة هو معرفة ظاهرة التآكل، آلية التثبيط، قياس سرعة التآكل ونسبة التثبيط وعدد الالكترونات المتبادلة خلال الظاهرة المدروسة [3].

ومن بين هذه الطرق:

- 1- طريقة ضياع الوزن.
- 2- الطرق الكهروكيميائية.
- 3- طريقة الممانعة الإلكترود كيميائية.

#### 1.9.I. طريقة فقدان الوزن (المس أو الضياع في الكتلة):

طريقة الغمس أو ما تسمى أيضا بطريقة الضياع في الكتلة أو فقدان الوزن، والتي تعتبر الطريقة التقليدية لتعيين معدل التآكل للمعادن.

بالرغم من أن هذه الطريقة كلاسيكية إلا أنها تزال تستعمل، وهذا لتمييزها بالبساطة، سهولة التنفيذ ولا تتطلب معدات كثيرة، ويعتمد مبدأها أساساً على قياس الفرق في الوزن ( $\Delta m$ ) المفقود من العينة ذات المساحة  $S$  خلال زمن معين  $t$  لغمس العينة في محلول التآكل [7].

**1.1.9.I. حساب سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن [5]:**

لحساب سرعة التآكل لدينا العلاقة التالية:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{st} \quad (\text{I.25})$$

$V_{\text{corr}}$ : سرعة التآكل.

$\Delta m$ : التغير في الوزن قبل وبعد الغمس بالغرام (g).

$S$ : مساحة العينة سم (cm).

$t$ : زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (min) أو الساعة (h) أو السنة (ans).

$$V(\text{mm/ans}) = KV(\text{g/cm}^2.\text{min}) \quad (\text{I.26})$$

$K$ : ثابت 673846,1538.

**2.1.9.I. حساب مردود التثبيط  $R$ :**

ويحسب بالعلاقة التالية:

$$R = \left( \frac{V_0 - V_{\text{corr}}}{V_0} \right) * 100 \quad (\text{I.27})$$

$V_0$ : سرعة التآكل في غياب المثبط.

$V_{\text{corr}}$ : سرعة التآكل في وجود المثبط.

$R\%$ : معدل الفاعلية التثبيطية.

**3.1.9.I. حساب نسبة تغطية السطح:**

$$\theta = 1 - \frac{m}{m_0} \quad (\text{I.28})$$

$m$ : هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في وجود المثبط.

$m_0$ : هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في غياب المثبط.

**2.9.I. الطريقة الكهروكيميائية:**

هذه الطريقة تعتبر متطورة وحديثة مقارنة بالطريقة السابقة، حيث تعتبر اقتصادية نوعاً ما من حيث عينة المعدن المستعملة وكذلك الزمن المستغرق أثناء التجربة.

تعتمد هذه الطريقة على استخدام قانون فراداي والذي يستخدم معدل انتقال الالكترونات لقياس معدل التآكل [9].

### 3.9.I. طريقة الممانعة الإلكتروليتية [7]:

طريقة الممانعة أو ما تسمى بمطيافية الممانعة، تتمثل هذه الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبى في كموه (أي التغيير في قيمة التواتر  $f$ ))، والذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi f t \quad (\text{I. 29})$$

$|\Delta E|$ : سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10mv .

هذا التغيير يتم على مستوى كموه المسرى الابتدائي  $E_i$  سواء كان مصعداً أو مهبطاً في خلية تحليل كهربائي، واستجابة المسرى للتغيير في الكموه يكون على شكل تغيير جيبى في التيار الذي تكتب عبارته على الشكل التالي:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi f t \phi) \quad (\text{I. 30})$$

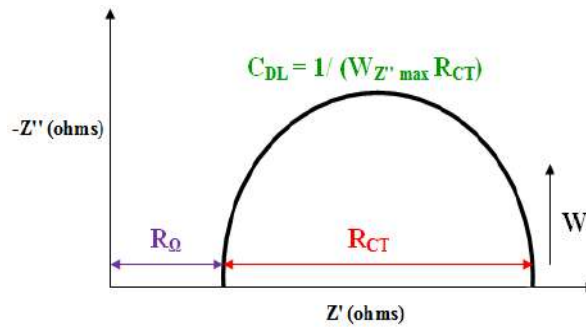
نتيجة لهذا تنشأ داخل الجملة ممانعة  $Z$  تعطى بالعلاقة التالية:

$$Z = \Delta E / \Delta I \quad (\text{I. 31})$$

وبالتغيير في قيم التواتر  $f$  بواسطة مولد الإشارات نتحصل في كل مرة على قيمة للممانعة  $Z$  والتي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي  $Z_{Re}$  والتخيلي  $Z_{Im}$  على النحو التالي:

$$Z = Z_{Re} + iZ_{Im} \quad (\text{I. 32})$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب، ويسمى المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست (Nyquist) كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (16.I): منحنى Nyquist

## 10.I. بعض الدراسات السابقة لتقدير الخاصية التثبيطية للتآكل:

من بين أول النماذج لتقدير النسبة التثبيطية للتآكل لبعض المركبات العضوية، النماذج التي قدمت من طرف بيركات (Berket) وزملائه (Berket et al.) سنة (2002) [10].

كما استطاع تشانغ وزملائه (Zhang et al.) في (2005) [11]، بإدلاء أول دراسة تقوم بالاعتماد على النمذجة الخطية لتقدير النسبة التثبيطية (IE) بطريقة مساهمة المجموعات الهيكلية (QSPR) وتقنية كيمياء الكم (Quantum Chemical) ل 34 مركب عضوي بمعدل ارتباط  $R^2$  (0.81) وخطأ نسبي (9.40-7.44) حسب الطريقتين على التوالي، في حين تمت الدراسة من طرف أشاسي-سرخابي وزملائه (Ashassi-Sorkhabbi) [12] للخاصية (IE) في نفس السنة ل 3 مركبات عضوية، إذ تم الحصول على معامل ارتباط  $R^2$  (0.98-1) على الترتيب.

في 2007 قام ليبريني وزملائه (Lebrini et al.) [13]، بتقدير الخاصية التثبيطية للتآكل لبعض المركبات العضوية حيث قدر عددها ب 5 مركبات فتم الحصول على معامل ارتباط  $R^2$  بقيمة 0.90، وهذا باستعمال الطريقتين (QSPR) و (Quantum Chemical).

كما استطاع نبوك وزملائه (Nabuk et al.) سنة 2010 [14]، تقدير الخاصية التثبيطية ل 34 مركب بمعامل ارتباط  $R^2$  (0.83-0.94).

في 2016، قام كيشافاري وزملائه (Keshavary et al.) [16] بتقدير الخاصية التثبيطية (IE) ل 34 مركب من فئة (Imidazole and benzindazole derivatives)، فتحصل على معامل ارتباط  $R^2$  0.69 وخطأ نسبي AARD % 4.58.

يلاحظ من خلال المراجع أن الدراسة الوحيدة التي درست طريقة (Mont Carlo) كانت ل أولازيون كانمي وزملائه (Olasunknmi et al.) [17]، ودرست أيضا طريقة (QSPR) ل 6 مركبات عضوية من فئة (Hydantoinderivatives)، بمعامل ارتباط  $R^2$  (0.92-0.95).

والجدول (2.I) يعطي تفاصيل أكثر على بعض الدراسات السابقة والمحاولات لتقدير الخاصية التثبيطية لبعض المركبات العضوية.

الجدول (2.I): بعض الدراسات السابقة لتقدير النسبة التثبيطية لبعض المركبات العضوية.

Mode-basis	References	The middle	Metal	Molecules Evaluated	Theoretical Calculation	Mathematical Model	R <sup>2</sup>	No.	% AARD
Quantum chemical	Bereket Et al.(2002) [10]	1M HCl	steel	Imidazole derivatives	Restricted Hartree-Focklevel (RHF) using MINDO/3,MNDO, PM3 and AM1 semi-empirical SCF-MO methods	IEexp(%) = 1174.95 + 214.612E <sub>HOMO</sub> - 16.793E <sub>LUMO</sub> Gas phase( series1)	0.90	11	-
						IEexp(%) = 517.7 + 53.8E <sub>HOMO</sub> - 1.97E <sub>LUMO</sub> Aqueous phase (seriesn1)	0.82		
						IEexp(%) = 2420.86 + 295.67E <sub>HOMO</sub> - 30.08E <sub>LUMO</sub> Gas phase( series2)	0.97		
						IEexp(%) = 601.53+ 63.07EHOMO - 1.405ELUMO Aqueous phase (seriesn2)	0.99		
QSPR	Zhang Et al.(2005) [11]	HCl 5%	steel	Imidazole and benzimidazole derivatives	DFT:PBE/6-311++G**	IE=140.02454+462.3744E <sub>homo</sub> +6.4262Dipole+4.9455f <sup>1N</sup> <sub>homo</sub> +0.4609f <sup>1N</sup> <sub>homo</sub> +9.2514 <sup>2</sup> X <sup>v#</sup>	0.81	34	7.44
Quantum chemical					IE=151.0746+530.52286E <sub>homo</sub> + 6.7669Dipole - 4.4722Don <sup>1N</sup> + 2.3781Acc <sup>1N</sup> +1.3329polar	0.81	9.40		
Quantum chemical	Ashassi-Sorkhabi Et al.(2005) [12]	1M HCl	steel	Schiff base	AM1 semi-empirical method	IE <sub>exp</sub> = 2.084E <sub>HOMO</sub> - 3.041E <sub>LUMO</sub> + 115.772	1.00	3	-
Quantum chemical QSAR -						IE <sub>Theor</sub> = $\frac{(-604.90E_{HOMO} + 5864.86E_{LUMO} + 1190.06\mu D - 64.67)C}{[1 + (-604.90E_{HOMO} + 5864.86E_{LUMO} + 1190.06\mu D - 64.67)C]}$	0.98		
Quantum chemical - QSPR	Lebrini Et al.(2007) [13]	1M HCl	steel	Indole derivatives (macrocylic compounds)	DFT,B3LYP functional and 6-31G(2d,2p)basis	R <sub>t</sub> = 5+(2.710 <sup>7</sup> E <sub>HOMO</sub> - 7.610 <sup>7</sup> E <sub>LUMO</sub> + 3.910 <sup>6</sup> μ)C <sub>inh</sub>	0.90	5	-
QSAR	Nnabuk Et al.(2011) [14]	HCl.0.1 M	steel	Carbozones	AM1,PM6,PM3,MNDO and RM1 Hamiltonians .Correlation MP2, basis STO-3G	IE <sub>exp</sub> (%) = -14.686E <sub>HOMO</sub> - 48.966 (1.0176E <sub>HOMO</sub> + 0.9743E <sub>LUMO</sub> + 1.0351ΔE+ CosA + CosV+ 428.6731)C	0.94	34	-
						IE <sub>Theor</sub> = $\frac{(1.0176E_{HOMO} + 0.9743E_{LUMO} + 1.0351\Delta E + \text{CosA} + \text{CosV} + 428.6731)C}{[1 + (1.0176E_{HOMO} + 0.9743E_{LUMO} + 1.0351\Delta E + \text{CosA} + \text{CosV} + 428.6731)C]}$	0.83		
QSAR-Quantum chemical	Gholami Et.al (2013) [15]	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Steel (API 5L X52)	2-Mercaptobenzo thiazole	DFT:B3LYP/6-31+G*	IE <sub>Theor</sub> = $\frac{(2.23E_{HOMO} - 8.37E_{LUMO} + 5.47\Delta E + 1.76\Delta N + 6.47\mu + 119.87V + 2.07)C}{[1 + (2.23E_{HOMO} - 8.37E_{LUMO} + 5.47\Delta E + 1.76\Delta N + 6.47\mu + 119.87V + 2.07)C]} \times 100$	0.96	6	-
QSAR-Quantum chemical	Keshavarz Et al.(2016) [16]	HCl 5%	steel	Imidazole and benzimidazole derivatives	DFT:PBE/6-311++G**	IE <sub>exp</sub> (%) = 5130.95 - 32.03x + 533.4bq <sup>ISO</sup> + 0.37V + 1433.78q <sub>Ni</sub>	0.96	34	4.58
Mont Carlo	Olasunkanmi Et al.(2018) [17]	0.5 HCl	steel	Hydantoin derivatives	DFT: B3LYP/6-311+G(d,P)	IE <sub>Theor</sub> = 129.054 - 0.181M <sub>cut</sub> - 6.550ΔE - 174.884ΔN + 0.484BE	0.95	6	-
QSAR						IE <sub>Theor</sub> = $\frac{(9.1 \times 10^{13} M_{cut} + 4.9 \times 10^{14} \Delta N + 9.7 \times 10^{13} \Delta E + 2.4 \times 10^{13} BE - 5.9 \times 10^{13})}{(1 + 1.8 \times 10^{13} M_{cut} + 1.8 \times 10^{16} \Delta N + 8.1 \times 10^{14} \Delta E - 1.2 \times 10^{13} BE - 7.2 \times 10^{15})}$	0.92		



## المراجع بالعربية:

- [1]: صياد عائشة، تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح-ورقلة، 2012.
- [2]: أحلام جلال الجوجة، دراسة تآكل الحديد وكيفية حمايته باستخدام طرائق كيميائية وكهروكيميائية، مذكرة ماجستير، جامعة البعث-سوريا.
- [3]: دقموش مسعودة، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، قاصدي مرياح - ورقلة، 2014.
- [5]: مقدم خضرة، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة ألكيل، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح -ورقلة، 2005.
- [6]: غيابة زينب، المساهمة في تحضير بعض المشتقات 4-أريل - 1، 2-ثنائي - 3- ثيون و 4-أريل - 1، 2-ثنائي ثيول - 3- ون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح -ورقلة، 2004.
- [7]: بلغار آسيا، دراسة القدرة المضادة للأكسدة وللبيكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات ( Dur ) Limonistrum Guyonianum، رسالة الدكتوراه ل.م.د، جامعة قاصدي مرياح - ورقلة، 2018 .
- [8]: بكوشة عز الدين، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والأزوتية، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح-ورقلة، 2009.
- [9]: كتاب علم المواد التطبيقي والتآكل، الوحدة الثالثة طرق تقدير معدلات التآكل، 161 هـ، الطبعة 1429هـ.

## المراجع باللاتينية:

- [10]: Berekat. G, Hur.E, Ogretir.C, Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhiittors for iron in acidic medium, Jornal of Molecular structure(Theochem), 578, 79 \_88, 2002.
- [11]: Zhang.S.G, Lei.W, Xia.M.Z, Wang.F.Y, QSPR Study on N-corrosion inhibitors : Quantum chemical approach assisted by topological index, Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, 173\_182, 2005.
- [12]:Ashassi\_Sorkhabi.H, Shaaani.B, Seifzadeh.D, Corrosion inhibition of milde steel b some Schiff base compounds in hydrochlotic acid.Appl. Surf. Sci, 239, 154\_164, 2005.

[13]: Lebrini.M, Lagrenée.M, Vezin.H, Traisnel.M, Bentiss.F, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, Corrosion Science, 49, 2254\_2269, 2007.

[14]: Nnabuk-Eddy.O, Ita.B, QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl, J.Mol Model, 17 :359-376,2011.

[15]: Gholami.M, Danaee.L, Maddahy.M.H, RashvandAvei.M, Correlated ab Initio and Electroanalytical Study on Inhibition Behavior of 2\_Mercaptobenzothiazole and Its Thiol\_Thione Tautomerism Effect for the Corrosion of Steel(API 5L X52) in Sulphuric Acid Solution, Ind.Eng.Chem.Res, 52, 14875\_14889, 2013.

[16]: Keshavarz.MH, Esmcilpour.K, Golikand.A.N, Shirazi.Z, Simple Approach to predict Corrosion Inhibition Efficiency of Imidazole and Benzimidazole Derivatives as Well as Linear Organic Compounds Containing Several Polar Functional Groups, Article in Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie, 643, 906\_913, 2016.

[17]: Olasunkanmi.L.O, Moloto.B.P, Obot.I.B, Ebenso.E.E, Anticorrosion studies of some hydantion derivatives for mild steel in 0.5M HCl solution: Experimental, quantum chemical, Monte Carlo simulations and QSPR studies, Journal of Molecular liquids 252, 2018.

# الفصل الثاني:

عموميات حول مركبات ثنائي ثيول

ثيون ومشتقاتها

## 1.II. مقدمة:

2،1 ثنائي ثيول -3- ثيون هي مركبات كبريتية لها حلقة خماسية متغايرة تسمح بإستبدالها في الوضعيتين 4 و5 فقط، مما جعلها محدودة العدد في تواجدها في الطبيعة [1]. منذ سنة 1980، زاد إهتمام الباحثين أكثر لهذه المركبات خاصة في المجال الصيدلاني فهي ذات فائدة عقاقيرية هامة، لما لها من تأثير جيد مثل لوتبراز (Oltipraz) (4- مثل 5- (2-بييرازينييل) -2،1 - ثنائي ثيول -3- ثيون) إذ له فاعلية ضد البلهارسيا (Bilharzioses)، وهو مرض ينتشر في الدول الإستوائية الناتج عن الدودة الإستوائية، كما يستعمل 5،4 - ثنائي كلورو -2،1 - ثنائي ثيول -3- ثيون كمبيد للجراثيم [2].

لقد تم إصطناع هذه المركبات لأول مرة من طرف العالم الكيميائي الإيطالي G.A.Barbagli سنة 1884 لكنه لم يتعرف على المركب الناتج إلا عن طريق درجة الإنصهار [1] وفي الفترة ما بين 1940-1950 ظهر تطور وازدهار في تحضير هذا النوع من المركبات 1.2 dithiole 3-thione خاصة في فرنسا [1].

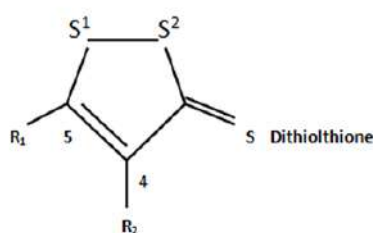
وفي سنة 1951 تم تصنيع هذه المركبات من قبل باحثين ألمان وأطلقوا عليها إسم ثلاثي ثيون (Trithione) إشارة إلى الحلقة المتغايرة [3].

إن تواجدها في بعض مركبات ثيول ثيون في الطبيعة ضئيل في بعض النباتات من فصيلة Crucifères وبالخصوص Brassica هذا النوع من أهم أنواعها، حيث تتبعه أصناف ذات أهمية إقتصادية فائقة مثل: الملفوف والقرنبيط الأخضر [1].

عموما يمكن الحصول على هذه المركبات بتفاعلات كبريتية في وجود الكبريت S وخامس كبريتيد الفسفور [3].

## 2.II. تعريف مركبات ثنائي ثيول ثيون:

هي مركبات عضوية ذات حلقة خماسية تحتوي على ثلاث ذرات كبريت وهي شبه عطرية ( شبه أروماتية ) ذات حلقات متغايرة، عرفت تنوع واسع للمشتقات الألكلية والأريلية [3]، لها الصيغة الكيميائية العامة الموضحة في الشكل الآتي [4]:



الشكل (1.II): 2،1 - ثنائي ثيول -3- ثيون

## 3.II. مصدرها:

توجد مركبات ثنائي ثيول ثيون بكميات قليلة في بعض النباتات، لكن يمكن تحضيرها مخبرياً عن طريق تفاعل كبريتة الهيدروكربونات مثل السمان والكيماح حسب طريقة Field التي كان أولها في سنة 1954، أو الكبريتة مع  $P_4S_{10}$  أو مع الكبريت بوجود محفز في ظروف معينة [4].

## 4.II. الخواص الفيزيائية لثنائي ثيول ثيون:

## 1.4.II. الخواص العامة [3]:

- مركبات بلورية ملونة.
- تمتاز بدرجة إنصهار عالية.
- تحتوي على مستبدلات أروماتية ذات لون برتقالي إلى أحمر.
- تحتوي على مستبدلات أليفاتية ذات لون أصفر.
- تحتوي على مستبدلات ألكيلية وهي عبارة عن زيوت ذات وزن جزئي عالي.
- عديمة الرائحة.
- ثابتة حرارياً، مما يسمح بتقطيرها دون أن تتفكك تحت ضغط جوي عادي.
- لا تتأكسد بالهواء الجوي.
- عديمة الذوبان في المذيبات القطبية، وقليلة الذوبان في المذيبات الأليفاتية.
- شديدة الذوبان في الهيدروكربونات الأروماتية، كما أنها تذوب في حمض الكبريتيك المركز.

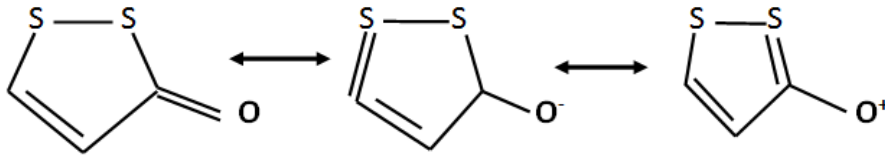
## 2.4.II. الخواص الطيفية:

## 1.2.4.II. طيف UV/VIS طيف المرئي فوق البنفسجي:

- تظهر لها عصابات قوية عند 250.335.417.225 (mm) [1].
- مركبات 1,2 dithiole 3-thione تمتص في المرئي وفوق البنفسجي [1].

## 2.2.4.II. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR):

- لها خمس أنواع من الإمتصاصات [2].
- تعد من أهم الطرق لتحديد صيغة المركبات العضوية [2].
- إثبات صيغ الرنين الإلكتروني المركب 1، 2 ثنائي ثيول - 3 - ون بناء على إمتصاص مجموعة الكربونية وعزم ثنائي القطب في الشكل التالي [2]:



### المخطط 1.II

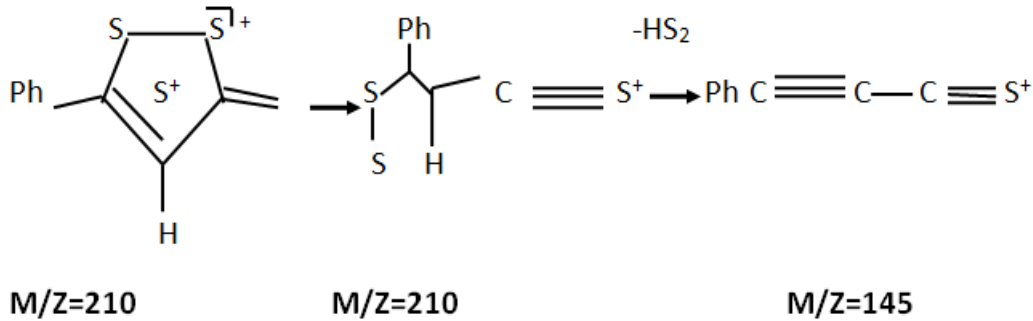
○ مجال الإمتصاصات للروابط الأساسية (mm 250.335.417.225) [1]:

- C=S تظهر ما بين  $1050-1200\text{ cm}^{-1}$ .
- S-S تظهر في المجال ما بين  $500-540\text{ cm}^{-1}$  وهي ضعيفة.

### 3.2.4.II. مطيافية الكتلة:

○ تعطى المعلومات الطيفية الكتلية كأدلة بنيوية بصدد إصطناع المركبات 1، 2 ثنائي ثيول -3- ثيون و 1، 2 ثنائي ثيول -3- ون [3].

○ ظهور قيمة شديدة موافقة إلى  $M-HS_2$  لطيف الكتلة للمركبات الأحادية المستبدلة في الموضع الخامس مثل -5- فنيل - 1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيون، والتي يمكن أن تكون ناتجة عن التفتك التالي [3]:



### المخطط 2.II

○ عند دراسة الأطياف الكتلية الخاصة بالمركبات التي تحمل المجموعات الوظيفية التالي :

-CN ، -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ، -NH<sub>2</sub> ، -CONH  
القمم الموافقة إلى  $M-S_2$  و  $M-HS$  [3].

### 4.2.4.II. مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (RNM-H<sup>1</sup>):

○ تكون الإزاحة الكيميائية لبروتونات مجموعة الميثيل المستبدلة في 1، 2 ثنائي ثيول مماثلة للإزاحة الكيميائية لمجموعة الميثيل المستبدلة في النظام الأروماتي [3].

- المركب 2،1 ثنائي ثيول -3- ثيون لا يتضمن أية معلومة حول الخاصية الشبه الأروماتية للنظام 2،1 ثنائي ثيول عند الطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني [3].
- عدم إثبات أروماتية هذه المركبات بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي [3].
- تظهر الإزاحة الكيميائية للبروتونات المتصلة بالحلقة 2،1 ثنائي ثيول في المنطقة من 6.86 إلى 8.27 [3].
- تكون الإزاحة الكيميائية للبروتون في الموضع 5 أكبر من الإزاحة الكيميائية في الموضع 4 [3].

### 3.4.II. الدراسة التحليلية:

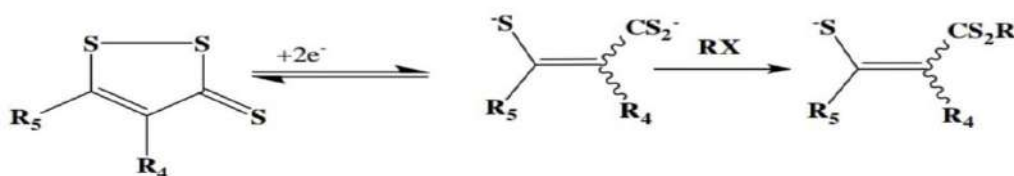
- تعيين وفصل مركبات 2،1 ثنائي ثيول -3- ثيون بواسطة الطرق الكروماتوغرافية المتعددة، نجم عنه إكتشاف ستة عشر مركبا من سلاسل 2،1 ثنائي ثيول -3- ثيون عن طريق تقنية HPLC [3].
- إستعمال تقنية HPLC في التحقق من هوية المركب Oltipraz وتحديد تركيزه في المصل الدموي والبول [3].

### 4.4.II. الناقلية:

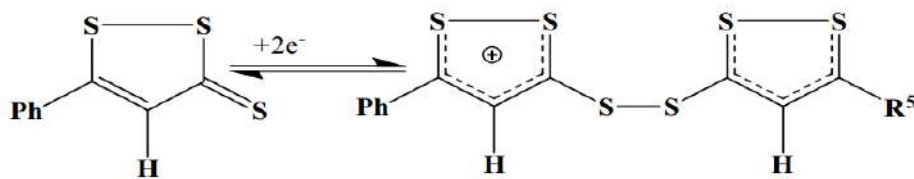
- بعد قياس الباحث H.F.Eicke وزملائه عام 1968 لناقلية محاليل مختلطة من مركبات الثيون ومركبات الأكسجين الموافقة لها وجدو أن ناقلية جميع المحاليل من الرتبة  $10^{-14}$  أوم (ohm) وهذا بالإعتماد على إنتقال شحنة جزيء مذاب [3].
- وفي عام 1969 قام نفس الفريق بقياس ناقلية المركبات 2،1 ثنائي ثيول -3- ثيون في الحالة السائلة والصلبة فوجدو أن الناقلية تتراوح ما بين  $10^{-14}$  و  $10^{-15}$  أوم (ohm) [3].

### 5.4.II. الخواص الكهروكيميائية:

- أجريت معظم الدراسات الإلكتروليتية الخاصة بالمركبات 1.2 dithiole 3-thione على مركبات مستبدلة في الموضع 4 أو 5 أو هما معا بمجموعات غير فعالة إلكترونيا (أريل - ألكيل) فبينت النتائج أن هذه المركبات يحدث لها أكسدة تؤدي إلى تفاعل كيميائي عكوس وتشكل Dication الموضحة كمايلي [1]:

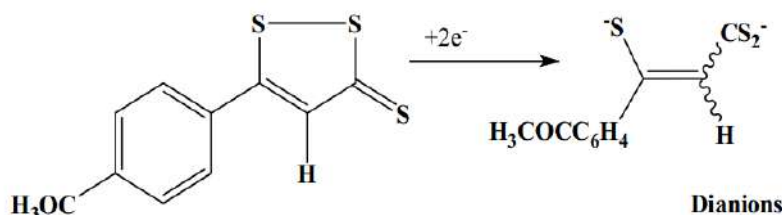


### 1.II التفاعل



### 2.II التفاعل

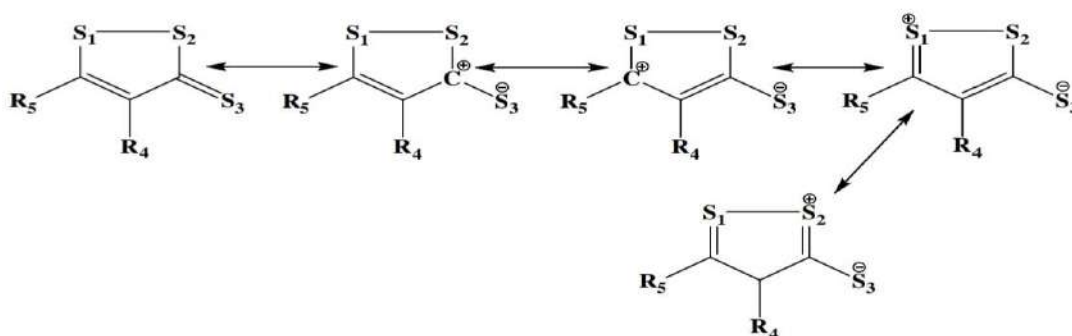
كما أن إرجاع 1,2 dithiole 3-thione بالإلكترونين تؤدي إلى dianion:



### 3.II التفاعل

#### 6.4.II. فعالية dithiole -thione:

1,2 dithiole 3-thione هي عبارة عن حلقة خماسية (ثلاث ذرات كربون وذرتين كبريت)، البعد بعد الذرتين S(1) و S(2) يشكل طول رابطة  $2.047^\circ$  يقارب الطول  $2.08^\circ$  A المقترح من طرف كما يلاحظ بالنسبة للأطوال S(2)-S(1)  $(2.08^\circ)$  A C (3) -S(2)  $(1.73^\circ)$  A C (5) -S(1) أنها أقل من الرابطة البسيطة C-S  $(1.83^\circ)$  A وهذا ما يميز ويؤكد أن الحلقة أروماتية وتحبذ رنين لمختلف الشحنات كمايلي [1].



### 3.II المخطط

#### 7.4.II. الذوبانية:

تمتاز هذي المركبات بأنها شحيحة الذوبانية في أغلب المذيبات القطبية، قليلة الذوبان في المذيبات الألفاتية، ذوابة في الهيدروكربونات الأروماتية كما أنها تذوب في حمض الكبريتيك المركز، ولأهمية إستعمالاتها تمت دراسة ثبات التوزيع (logp) بالنسبة لهذه المركبات بين الماء ذو PH المعتدل



و n - أو كتانول، الذي هو مذيب غير قطني، وذلك بعدة طرق من أهمها: HPLC، VU-Vib ... وغيرها. والجدول التالي يعطي قيم Log p لبعض هذه المركبات [2].

الجدول (1.II): قيم log p لبعض مركبات ثنائي ثيول.

Log p	صيغة المركب
3.73	4- بارا طوليل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون
2.18	4- مثيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون
1.85	5- مثيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون
2.45	5،4- مثيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون (1a)
2.75	4- إيزوبرونيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون
2.83	5- برونيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون
4.17	هكسا هيدرو - 8،7،6،5،4 - سيكلو أوكتا - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون
5.8	هكسا هيدرو - 8،7،6،5،4،10،9،8،11،12،13 - سيكلودوكا - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون

#### 8.4.II. دراسة البنية البلورية:

- للمركب 2،1 ثنائي ثيول -3- ثيون بنية بلورية قام لأول مرة بدراستها الباحثين A.Zaslovki و Zasloufski و Kondroshov سنة 1949، فكان يجريان دراستهما على المشتق 4- ميثيل -5- فينيل -2،1 ثنائي ثيول -3- ثيون، وتمكنا من إثبات أن أربع جزيئات بأبعادها توافق وحدة خلية، وهذا ما وافق بعد ذلك نتائج الأشعة السينية RX [2].
- كما تمكن كل من الباحثين كيهل W.L.Kehl و جيفيري G.A.Jeffry سنة 1958 في تحليلهما لبنية المركب 4- ميثيل -5- فينيل -1، 2 ثنائي ثيول -3- ثيون من تحديد طول الرابطة في كل المجموعات c-s، c=c، c=s [3].

#### 9.4.II. خاصية المنح الإلكتروني وعلاقته بالجهد:

من أجل دراسة الحلقة المتغايرة ثنائي ثيول ثيون وخاصة عند وجود مجموعة عطرية في الوضعية 5 وتأثير الإزاحة الكيميائية لبروتون الحلقة العطرية، وهذا ماجاء به Darang و al، وهي مجموعة مانحة إلكترونية حيث تم تطبيق علاقة Hamett التي تم فيها المطابقة بين بارا نتروفيل -1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيون و نتروبران وإعطاء العلاقة الخطية التالية [2]:

$$E_x^0 = E_H^0 + \rho\sigma_x \quad (II.1)$$

حيث  $E_H^0$  و  $E_{X_0}$  هو الجهدين القياسين للمركبات المستبدلة والغير المستبدلة.

10.4.II. طبيعة الحامضية والقاعدية -1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيون و -1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيول أون:

الـ  $pka$  هو من أهم مقاييس الحامضية أو القاعدية إذ تتغير قيمته لثنائي ثيول ثيون حسب المستبدلات، ففي حالة الهيدروجين فإن المركب ذو طبيعة حامضية  $pka < 0$ ، هذا لا يمنع من وجود مركبات قاعدية، و من أهم طرق تحديد  $pka$  استعمال uv-vis والجدول التالي يعطي بعض قيم الـ  $pka$  لهذه المركبات [2]:

الجدول ( 2.II ): قيم Pka لبعض مركبات ثنائي ثيول.

Pka	المركب
2.31	5- (بارا- أميونوفنيل)-1، 2- ثنائي ثيول-3-ثيون
3.25	5- (ميثا-أميونوفنيل)-1، 2- ثنائي ثيول-3-ثيون
8.91	5- (بارا-هيدروكسي فنيل)-1، 2- ثنائي ثيول-3-أون
9.58	4- (ميثا-هيدروكسي فنيل) -1، 2- ثنائي ثيول-3-أون

5.II. إستعمالاتها:

1.5.II. علميا:

استعملت هذه المركبات في عدة دراسات الكتروكيميائية الهدف منها :

○ تحديد الفعل الإلكتروني لبعض مستبدلات 1,2-dithiole-3-thione عن طريق الفولطا متري الحلقية.

○ في  $electrodéposition$  الأنيلين في وسط حامضي ( $H_2O/CH_3CN$ ) [1].

○ تحديد علاقة الارتباط (QSAR) بين أحد خصائص المركب وهو  $LogP$  وبنية المركب لتحديد فعاليته ووجد أن 1,2-dithiole-3-thione جد فعال [1].

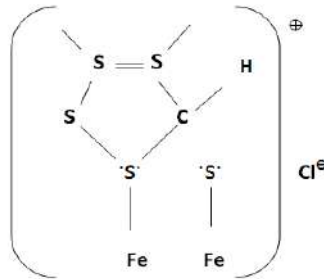
2.5.II. صناعيا:

تستعمل المركبات 1، 2- ثنائي ثيول -3- ثيون بسبب ثباتها أمام الأوكسدة بالهواء كـ :

○ مضادات للأوكسدة، حيث تضاف إلى الوقود، وزيوت التشحيم للمركبات، ولمنع نفوذ الأشعة فوق البنفسجية في المطاط والبلاستيك [3].

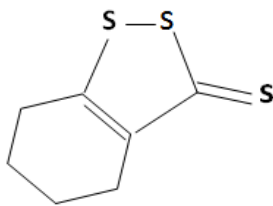
○ مثبطات لتاكل ثاني أكسيد الكربون في المنشآت البترولية [3].

- مثبطات للبلمرة في تفاعلات الشقوق الحرة [3].
- جرب كمادة لصنع قطب كهربائي في البطاريات [3].
- إستعملت المركبات 1، 2 ثنائي ثيول-3-ثيون كمبيدات للحشرات وكمنظفات، وكذلك ضد العديد من الفطريات [3].
- نظرا لنشاطها إتجاه الأسطح المعدنية ساعد على إستعمالها في إختبارات الكشف عن الشوارد التالية  $Hg^{+}$ ،  $Ag^{+}$   $Pt^{+}$   $Pt^{+4}$ ،  $Cu^{+}$  وقد تم إستخدامها في صناعة المطاط والبلاستيك لمنع نفوذ الأشعة فوق البنفسجية [3].
- كما يمكن استعمالها كعامل واق لسطح الحديد من التآكل بفعل حمض كلور الماء ويؤدي تراكيز أقل 200ppm إلى الوقاية الكاملة لسطح الحديد من مهاجمة حمض كلور الماء هذا الفعل الوقائي له علاقة بالأبعاد الهندسية للروابط (S-C=S) والروابط Fe-Fe (1) كما في الصيغة التالية [3].

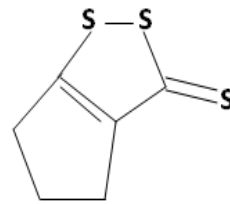


1

- جرب كمادة لصنع قطب كهربائي في بطاريات نتيجة للإدماج المركب {2,1} ثنائي ثيولو -C { 4,3} 2,1 ثنائي ثيول - 6,3 - ثنائي ثيون مع مجموعة من المركبات 1,2 ثنائي ثيول - 3 - ثيون [3].
- كما قام G.Matolcsy في عام 1972 بدراسة فعالية المركبين 5,4-ثنائي هيدرو - 6H - خماسي الحلقة - (d) - 2,1 - ثنائي ثيول - 3 - ثيون (2) وسداسي الحلقة المماثلة (3) ضد الفطريين *Alternaria tenuis* و *Botrytis allii* أثناء إنتاش البذرة ومرحلة نموها [3].



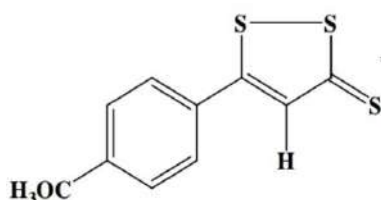
3



2

3.5.II. طبيا:

إن أول مركب أكتشف من 1،2 ثنائي ثيول - 3 - ثيون الذي له دور مهم في الأوساط الطبية والصيدلانية ذو خصائص عقاقيرية مثيرة ومهمة هو 5- بارا- ميثوكسي فنيل-1، 2- ثنائي ثيول-3- ثيون والذي يدعى بسلفلام (4) Suflarlem [3].



4

الجدول (3.II): الفوائد الطبية لبعض مشتقات 1،2 - ثنائي ثيول - 3 - ثيون [1].

المركب	الخصائص العلاجية
Oltipraz	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ نشاط ضد مرض دودة الإستوائية، البلهارسيا (Bilharziosis) ويدعى بمرض البقيري وهو مرض تسببه دودة البقيري (Schistosoma masoni) عند دخولها جسم الإنسان فيصاب بتبول دموي.</li> <li>○ تخميل (inactivation) المركبات السامة وخاصة السرطانية منها مثل السرطان الجلد، الرئة.</li> <li>○ يساهم في زيادة الغلوتاثيون الكبدي (Hepatic glutathione) ، وإلى إنقاص تلف الحامض النووي الكبدي RNA.</li> <li>○ إبطاء عمليات الجذور الحرة.</li> <li>○ فعالية هذا المركب في زيادة و تقوية مناعة الجسم و تثبيط نشاط الفيروس المسبب لمرض الإيدز HIV عن طريق تثبيط النسخ العكسي.</li> </ul>
Sulfarlem Anétholetrithione	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ كمنشط لإفراز الصفراء.</li> <li>○ ينشط الغدد اللعابية مما ساعد على علاج مرض جفاف الفم.</li> <li>○ استعمل ضد أمراض الغدة الدرقية.</li> <li>○ إبطاء عمليات الجذور الحرة.</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>○ حماية للخلايا العصبية.</li> <li>○ الحماية من المكروبات.</li> <li>○ تخميل (inactivation) المركبات السامة وخاصة السرطانية منها.</li> </ul>	<b>Dithiolethione</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ مضاد للإلتهابات والأوجاع.</li> </ul>	<b>S-Diclofenac</b>

○ إنتاج الجذر الأكسجيني من الألتبراز الذي يمنع تقسيم الحامض النووي DNA له علاقة بالوظيفة الثيولية، وبالإضافة إلى الخاصية الإلكتروليفية لهذه المركبات، الذي ربما يلعب دورا في إستقرار الطبقة الثانية للإنزيمات في الجسم [3].

○ إختبار فاعلية المركبين 4-كلورو-2،1-ثنائي ثيول-3-ون و 5-أمينو-2،1-ثنائي ثيول-3-ون على داء الروماتيزم [3].

○ كما إستعملت سلاسل 2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون و 1،2-ثنائي ثيول-3-ون كعقاقير تعمل على إدرار البول من الجسم، وهذا يؤدي إلى التخفيف من أعراض بعض الأمراض مثل مرض ضعف القلب، مرض الإستسقاء، وبعض أمراض الكلى، وإرتفاع ضغط الدم [3].

## 6.II مشتقاتها:

### 1.6.II من $\beta$ - كيتو أستر:

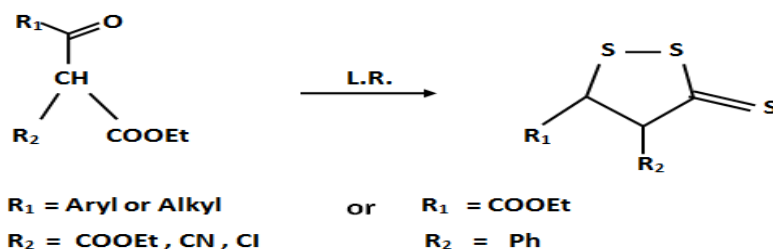
يعطي تفاعل  $\beta$  - كيتو أستر مع خماسي كبريت فسفور أو مع أي عامل للكبريتة (Lawesson's reagent) مباشرة المركبات 5-مستبدل-2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون.

بحيث يمكن إشتقاق 5-فينيل-2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون وفق الطريقة التالية [3]:



## 4.II المخطط

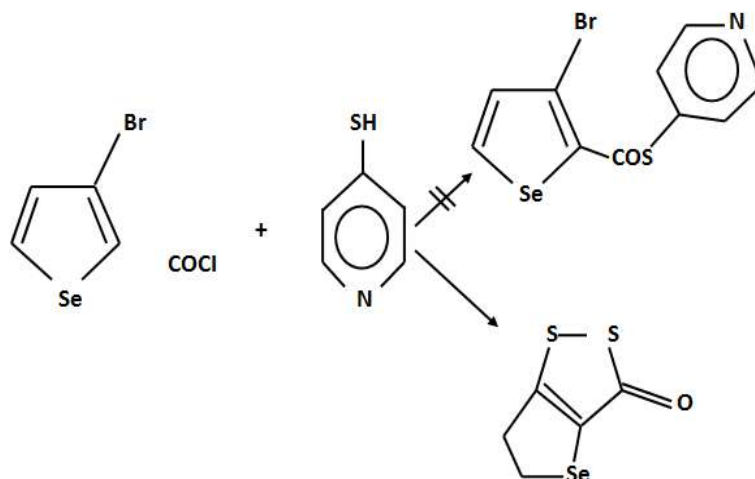
وبهذه الطريقة يمكن تحضير عدة مستبدلات في الموضع الرابع للمركب-2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون مثل: الكلور، سيانو، الأستر. كما يمكن أيضا تحضير مستبدل 5-أستر-2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون حسب المخطط التالي [3]:



### المخطط 5.II

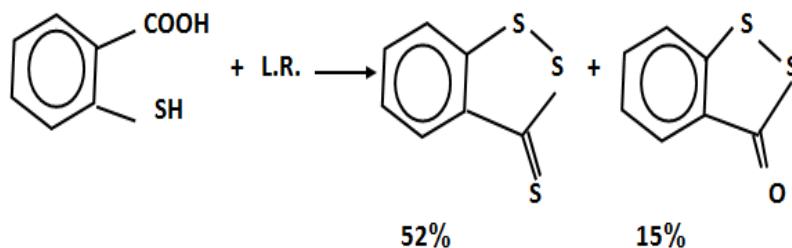
#### 2.6.II. من الأحماض ومشتقات الأحماض:

لقد أدى تفاعل المركبين (3-bromoselenophene-2-carboxylic acid chloride) و 4-بيريدين ثيول إلى عدم تشكيل حمض 5-أستر كربوكسيليك، لكن تكثف 1،2-ثنائي ثيول 3-ون حسب المخطط التالي [3]:



### المخطط 6.II

إن تفاعل حمض 2-مركابتو بنزويك (2-mercaptobenzoic acid) مع العوامل التالية (Lawesson reagen) نحصل على 52% من بنزو 1،2-ثنائي ثيول 3-ون و 15% من بنزو 1،2-ثنائي ثيول 3-ون وفق المخطط التالي [3]:

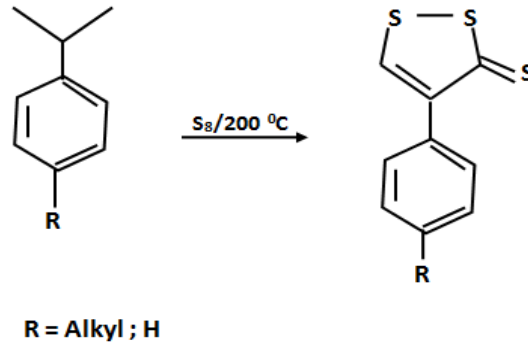


### المخطط 7.II

- إذا تكاثف 2- مركابتوبنزويك مع حمض ثيوأسيتيك فإنه يتشكل بنزو-1،2- ثنائي ثيول -3- ون [1].

### 3.6.II. من الهيدروكربونات:

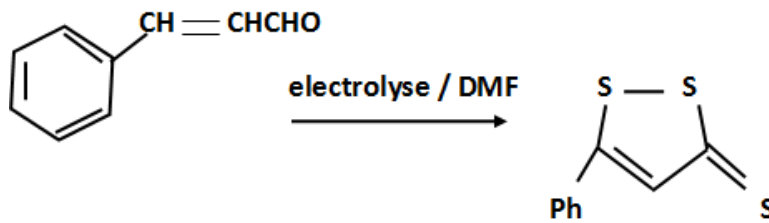
- يصطنع من تفاعل إزوبروبيل أو إزوبروبيل بنزين مع الكبريت المركبات 4 - مستبدل 2،1- ثنائي ثيول -3- ثيون، وقد يستعمل الهيدروكربون أو مسيتيلان (mesitylene) كمذيب للتفاعل [3].
- كما قد تفشل الطريقة إذا كانت هناك مجموعات وظيفية على الحلقة البنزينية. فتبين أنه عند إضافة الهيدروكربون إلى الكبريت عند درجة حرارة 200° يتحسن المردود. وفي حالة وجود المجموعة الوظيفية المتصلة بالهيدروكربون يمكننا إستعمال هذه الطريقة، حسب المخطط التالي [3].



### المخطط 8.II

### 4.6.II. من الكيتونات والألدهيدات:

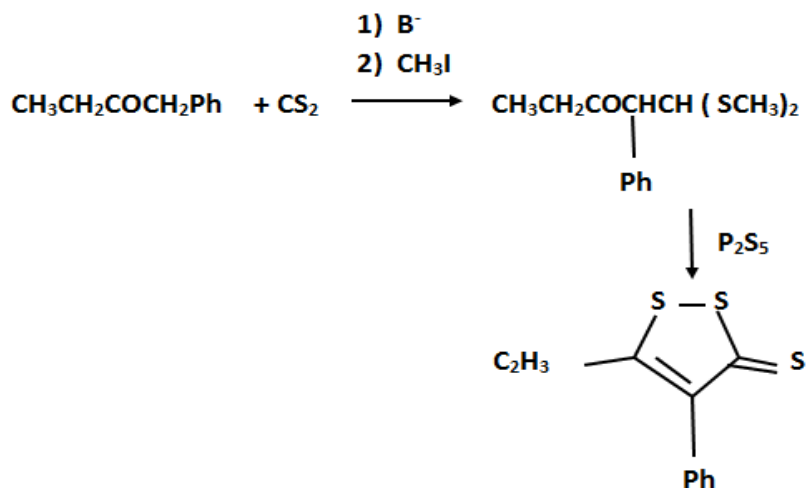
- الإلكترود كبريت - كربون فهو يعتبر كقطب كاتودي ومصدر جيد للكبريت النيكليوفيلي، وهذا الأخير يعتبر كعامل جيد للكبرتة. فعند القيام بالتحليل الكهربائي للمركب Cinnamaldehyde في المذيب DMF مع الإلكترود كربون - كريت نحصل على المركب 5- فنيل - 2،1- ثنائي ثيول -3- ثيون بمردود 36% حسب المخطط التالي [3]:



### المخطط 9.II

تتفاعل المركبات  $\alpha$ -ميثيل أو  $\alpha$ -ميثيلين كيتون مع ثنائي كبريت الكربون بوجود قاعدة ثم إضافة اليوديد الميثيل، وبعد ذلك يتفاعل الناتج مع خماسي كبريت ثنائي فسفور معطيا المركب 1،2-ثنائي ثيول -3-ثيون.

تم تحضير المركب 4-فينيل -5-إيثيل -1،2-ثنائي ثيول -3-ثيون وفق هذه الطريقة [3]:



### المخطط\_10.II



## المراجع:

- [1]: دقموش مسعودة، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، مذكرة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2014.
- [2]: مقدم خضرة، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة ألكيل، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2005.
- [3]: غياية زينب، المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4-أريل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون و 4-أريل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2004.
- [4]: صياد عائشة، تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2012.

# الفصل الثالث

وصف آلية التقدير والطريقة المستخدمة

في هذا الفصل سلط الضوء على فكرة مفصلة حول مساهمة المجموعات المتداخلة لبعض المركبات، بدءاً من إعطاء تعريف المثبطات ووصف الطريقة المستعملة وشرح مفصل لقاعدة المعطيات المستعملة من حيث جمعها، اختيارها، فرزها والتحقق من صحة النماذج.

### 1.III. تعريف المثبطات:

هي مواد كيميائية يتم اضافتها إلى نظام التآكل بتركيز مختار لفعاليتها، لغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي للوسط، دون تعديل كبير في تركيز أي عامل تآكل موجود في الوسط الأكال [1].

### 2.III. الطريقة المستعملة:

#### 1.2.III. تعريف النمذجة:

هي نشاط علمي، يتشكل من تجمع لمعلومات حول النظام أو الخاصية لغرض دراستها، تهدف النمذجة إلى جعل الخاصية سهلة التعريف، التصور والقياس، وتتطلب النمذجة تحديد وتعريف جوانب متعلقة بحالة في الواقع، ثم استخدام أنماط مختلفة من النماذج منها الفيزيائية (المادية) والرياضية (التحليلية أو التجريدية).

#### 1.1.2.III. تعريف النمذجة الرياضية:

إن النمذجة عبارة عن خطوات متتالية لبناء نموذج يتناول الواقع، والتي تستخدم لبنائها علاقات رياضية (معادلات، دوال، جداول، رسومات،... إلخ)، تربط بينها علاقات معينة، كما يرى الباحث الأمريكي راسل راي (Rassyl Ray) أن النمذجة تتراوح بين النمذجة التركيبية والنمذجة التحليلية، هذه الأخيرة يتم فيها الحصول على النماذج الجزئية من النموذج الكلي، أما النمذجة التركيبية هي الوصول للنموذج الكلي عن طريق استخدام العديد من النماذج الجزئية، فالهدف الحقيقي من النمذجة هو تجريد تبسيطي للواقع بحيث يساهم في حل مشكلة معينة.

#### 2.1.2.III. أهداف النمذجة الرياضية:

للنمذجة الرياضية أهداف متعددة نذكر منها:

- التعرف على الخاصية.
- بناء نماذج رياضية تبسط الخاصية.
- توفير الجهد والوقت.
- التنفيذ ودقة الأداء.
- التقليل من التكاليف.

2.2.III. وصف الطريقة المستعملة (مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) Group-Interaction Contribution):

هناك طرق عديدة لتقدير وتنبؤ الخصائص اعتمادا على صيغة المركبات من بينها طريقة مساهمة المجموعات المتداخلة ((GIC) Group-Interaction Contribution)، ويمكن حساب هذه الخصائص عن طريق جمع عدد مرات كل تفاعل المجموعات الموجودة في الجزيء، كونها تتميز بتقدير بعض الخصائص للمركبات المتماكبة.

### 1.2.2.III. مبدأ الطريقة:

تم اقتراح طريقة مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) (Group-Interaction Contribution)، من طرف بارديلو وغونزاليز - روبيو (Pardillo and González-Rubio) سنة 1998 [2]، وماريو - موريوخون وبارديلو - فونتيڤيلا (Marrero-Morejon and Pardillo-Fontdevila) سنة 1999 [3]، ومقدم وزملائها (Mokadem et al.) سنة 2016 [4]، معتمدين على مساهمة المجموعات المتداخلة سواء كانت جزيئا أو ذرة، بدلا من مساهمة المجموعة الهيكلية التي تطرح الطريقة الكلاسيكية لمساهمة المجموعة ((GC) (Group Contribution).

في هذه الدراسة تم تقسيم التركيب الجزيئي للمركب الى مستويين: مساهمة من الدرجة الأولى ومعاملات تصحيح التي تعتبر مساهمات من الدرجة الثانية، ولتحديد مساهمة المجموعات المتداخلة يتم الاعتماد على:




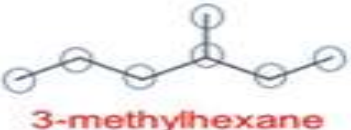
- **خاصية تتعلق بمعاملات بنيوية للمركب،** نحدد تكرار مساهمة مجموعات المتداخلة بالاعتماد على المبدأ المستعمل في الدراسات السابقة كمساهمات بسيطة حيث تكون المجموعات المتداخلة بشكل بسيط مثل (-CH<sub>2</sub>-&-CH<sub>3</sub>) وما تم إضافته كمجموعات بسيطة مثل المساهمات بين الكاتيون والأيون (-I & dithiolium).
- **مجموعة معاملات التصحيح:** يتم ادخال معامل التصحيح والتي لها علاقة بالشروط التجريبية من وسط ودرجة حرارة وتركيز، فالهدف من ادخال هذه المعاملات هو اعطاء التأثير الحقيقي للشروط التجريبية على النسبة التنشيطية.

### 2.2.2.III. أهمية الطريقة:

يلاحظ في مساهمة المجموعات ((GC) أن لتموضع المجموعة أهمية وبذلك يختلف عدد ونوع مجموعات المساهمة في الخاصية، بعكس مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) التي تعطي نفس عدد

المجموعات، وبناء على هذا النهج تم وضع الدراسة التي تتضمن مقارنة بين الطريقة الكلاسيكية التي هي مساهمة المجموعات ((Group Contribution(GC))، والطريقة المطورة مساهمة المجموعات المتداخلة ((Group-Interaction Contribution(GIC))، إذ أن النتائج التي أظهرتها جد جيدة لتقدير الميزوميرات (المتماكبات) الهندسية (Marrero-Morejon and Pardillo-Fontdevila)، سنة 1999 [3].

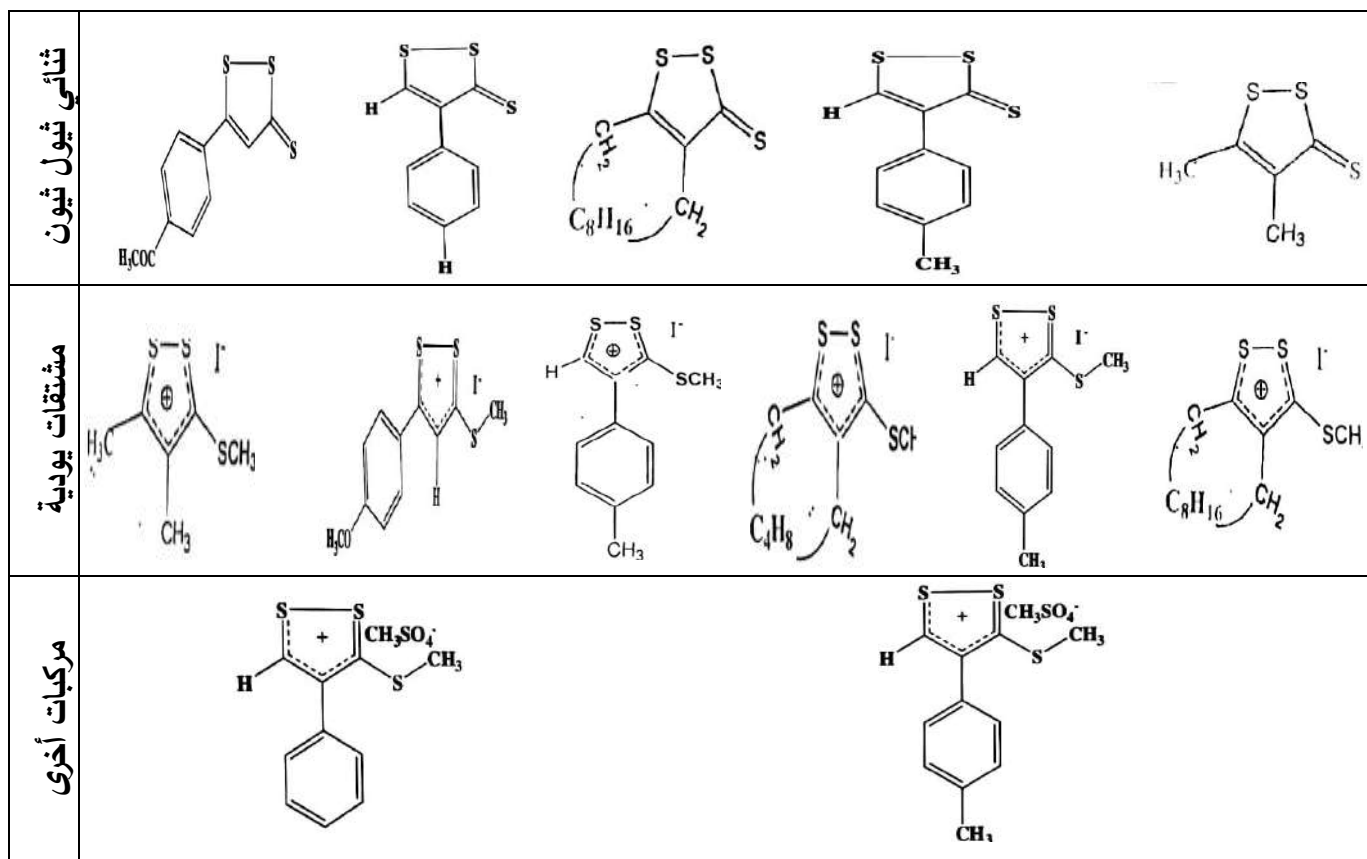
الجدول (1.III): المقارنة بين مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC)، ومساهمة المجموعة (GC).

مجموعات مساهمات	الصيغة التفصيلية	نوع الطريقة
$\text{CH}_3 - \& -\text{CH}_2 -$ 2 $-\text{CH}_2 - \& -\text{CH}_2 -$ 1 $-\text{CH}_2 - \& >\text{CH}-$ 2 $\text{CH}_3 - \& >\text{CH} -$ 1	 3-methylhexane	مساهمات المجموعات المتداخلة (GIC) (group-interaction contribution)
$\text{CH}_3 - \& -\text{CH}_2 -$ 1 $-\text{CH}_2 - \& -\text{CH}_2 -$ 2 $-\text{CH}_2 - \& >\text{CH}-$ 1 $\text{CH}_3 - \& >\text{CH} -$ 2	 2-methylhexane	
$-\text{CH}_3$ 3 $-\text{CH}_2 -$ 3 $>\text{CH} -$ 1	 2-methylhexane  3-methylhexane	مساهمة المجموعة ((GC)Group contribution)

3.III. قاعدة المعطيات المستعملة:

1.3.III. جمع وتحضير قاعدة المعطيات:

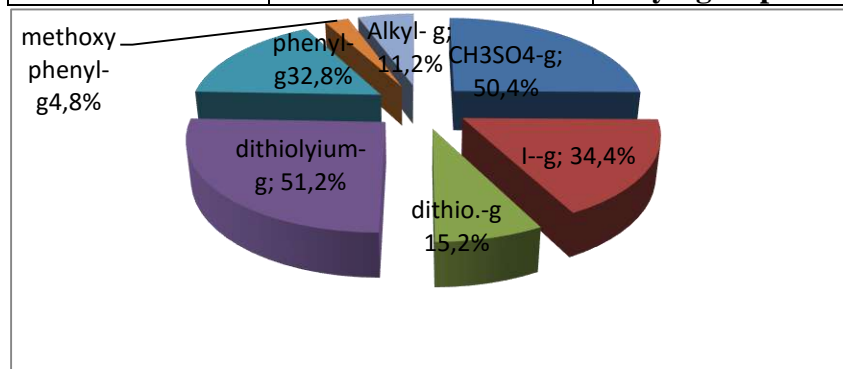
تم تحضير 182 مركب لهذه الخاصية لقاعدة معطيات تشمل بعض مركبات ثنائي ثيول ثيون بمختلف أنواعها، بعد ما تم الفرز والتأكد من المركبات تحصلنا على 125 مركب، حيث تم اقتراح قاعدة البيانات هذه من طرف: [5-9]، لاحظنا في دراستنا هذه من خلال قاعدة المعطيات عدد معتبر من المركبات حيث قدر عددها بـ 13 مركب [10].



الشكل (1.III): يوضح المركبات المستعملة في قاعدة المعطيات.

الجدول (2.III): يوضح مجموعة الفئات المستعملة ونسبتها في قاعدة البيانات.

%Compound	number compounds	Group
50.4	63	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> -group
34.4	43	I—group
15.2	19	dithio.-group
51.2	64	dithiolyium-group
32.8	41	phenyl-group
4.8	6	methoxyphenyl-group
11.2	14	Alkyl- group



الشكل (2.III) دائرة نسبية توضح نسب الفئات المستعملة في قاعدة البيانات.

الجدول (3.III): يوضح دراسة إحصائية لمحتوى قاعدة المعطيات.

Compound Name	Chemical Formula	N	Mass Molair	Media	T	IE%
3-méthylthio-5-p-methoxy phenyl-1.2-dithiolioum (I-)	$C_{11}H_{14}S_3OI$	2	385.19	$H_2SO_4$	25-40	94.34-96.61
4-Phenyl-1.2-dithiol-3-thione-	$C_9H_6S_3$	17	210.27	$H_2SO_4$	20-50	93.22-98.55
5-p- méthoxy phenyl-1.2-dithiol-3-thione	$C_{11}H_7S_3O$	6	253.29	$H_2SO_4$	20-50	81.15-98.38
3-Methyl thio-4-phenyl-1.2-dithiolioum ( $CH_3SO_4^-$ )	$C_{11}S_4H_{12}O_4$	19	336.35	$H_2SO_4$ $HCl$	20-50	91.56-99.9
3-Methyl thio-4-phenyl-1.2-dithiolioum (I-)	$C_{10}H_9S_3I$	21	353.18	$H_2SO_4$ $HCl$	20-50	93.35-97.57
3-methyl-4-tolyl-1.2-dithiolioum(I <sup>-</sup> )	$C_{11}H_{11}S_3I$	8	366.19	$H_2SO_4$ $HCl$	20-50	90.80-98.98
3-methyl-4-tolyl-1.2-dithiolioum ( $CH_3SO_4^-$ )	$C_{12}H_{14}S_4O_4$	52	350.36	$H_2SO_4$ $HCl$	20-50	89.3-99.9
4.5-Dimethyl-1.2-dithiol-3-thione	$C_5H_6S_3$	4	162.23	$H_2SO_4$	25	97.50-99.32
Nona hydro-1.2.3.4.5.6.7.8 9.10.11.12.13-cyclo docan-1.2-dithiol-3-thione	$C_{13}H_{20}S_3$	1	272.31	$H_2SO_4$	25	25.54
3-méthylthio-4.5-dimytil-1.2-di-3-thiolioum (I-)-	$C_6H_9S_3I$	4	304.14	$H_2SO_4$	25	98.36-98.51
3-méthylthio nona hydro-4.5.6.7.8.9.10.11.12.13-cyclo docan-1.2-di-3-thiolioum (I-)	$C_{14}H_{23}S_3I$	4	414.22	$H_2SO_4$	25	98.48-99.34
3-méthylthio hixa hydro-4.5.6.7.8.9-cyclo octa-1.2-dithiol-di-3-thiolioum (I)	$C_{10}H_{15}S_3I$	4	231.28	$HCl$	25	99.79-99.81
3-méthylthio-4-para-tolyl-1.2-dithiolioum (I-)-	$C_{11}H_{12}S_3I$	4	367.19	$HCl$	25	95.61-99.28

## III. 2.3. أساس اختيار المركبات:

اعتمد في اختيار مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها على أساس:

- وجود مجموعة قطبية Hydrophil، وهي عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ثلاث ذرات من الكبريت، علما أن هذه الأخيرة لها قوة امتزاز أفضل من الأكسجين والأزوت حسب الترتيب

[12،11].



- زيادة الكثافة الالكترونية حول الحلقة، وهذا لوجود مجموعتين مانحتين في الوضعية 4 و5 [11].
- زيادة طول السلسلة في الوضعية 4 و5، وذلك لزيادة مساحة التغطية على سطح المعدن الفعال (زيادة الجزء اللاقطي (Hdrophobe) [11].
- تحويل بعض المركبات إلى أملاح وهذا راجع إلى زيادة ذوبانيتها [11].

### 3.3.III. المعدن المدروس:

إن المعدن المدروس هو معدن APIX52 والذي يتكون من العناصر الموضحة في الجدول الموالي، يستعمل هذا المعدن في نقل البترول من شركة سوناطراك، ولتقادي تغيير بنية المعدن تم القطع في ظروف باردة لما لها من تأثير على سرعة التثبيط [10].

#### الجدول (4.III): يوضح مكونات معدن APIX52.

العناصر الكيميائية	الأقصى (%)
C	0.30
Mn	1.35
P	0.03
S	0.03
Fe	المتبقي

### 4.3.III. الوسط المدروس:

تم اختيار حمض الكبريت كمحلول إلكترو ليأتي الذي يتكون من حمض الكلور أو حمض الكبريت، وما راجع إلى [10].

- الذوبانية الجيدة لهذه المركبات في هذه الأوساط.
- التآكل الناتج هو التآكل المعمم الذي هو أبسط حالات التآكل.
- يخزن حمض الكبريتيك المركز في الفولاذ الكربوني الصلب.
- المسؤول على التآكل هو البروتون  $H^+$  فقط والأيون المقابل ليس له أي تأثير

### 4.III. تحديد آلية تقدير الخوازمية:

من خلال دراستنا هذه حاولنا تطوير وإبراز طريقة لتنبؤ وتقدير قيمة النسبة التثبيطية للتآكل (IE%)، اعتماداً على صيغة مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها والمرور بعدة مواد كالاتي:

المادة الأولى: نحسب الخاصية (P) بدلالة الواصفات المتعلقة بالصيغة وتعطى العلاقة (III.1):

$$P_{\text{property}} = F_{\text{(structure)}} \quad \text{(III.1)}$$

المادة الثانية: لربط مساهمة المجموعات المتداخلة للخاصية (P) تستخدم المعادلة (III.2) وهي نمذجة خطية.



$$P_{Linear} = A + \sum_j n_j \Delta G_j \quad (III.2)$$

حيث:

$n_j$  ، تمثل عدد مساهمة المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى.  
 $\Delta G_j$  وهي مساهمات المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى.  
 A: هو ثابت.

المادة الثالثة: تعطى علاقة النمذجة غير الخطية بالمعادلة (III.3).

$$P = f\left(A + \sum_j n_j \Delta G_j\right) \quad (III.3)$$

المادة الرابعة: يمكننا إدراج الشروط التجريبية (التركيز، درجة الحرارة والوسط) كمعاملات التصحيح يستوجب إدخال معامل يسمى ( $f_{HCl\ ou\ H_2SO_4}$ ) وبالتالي تصبح المعادلة المصححة كما يلي:

$$P = f\left(A + \sum_j n_j \Delta m_k + f_{HCl\ or\ H_2SO_4} + f_c C + f_T T\right) \quad (III.4)$$

المادة الخامسة: يتم تحديد الثوابت وقيم مساهمة المجموعات المتداخلة لنموذج حسب الخوارزمية المقترحة في الشكل (3.III) حيث نجد:

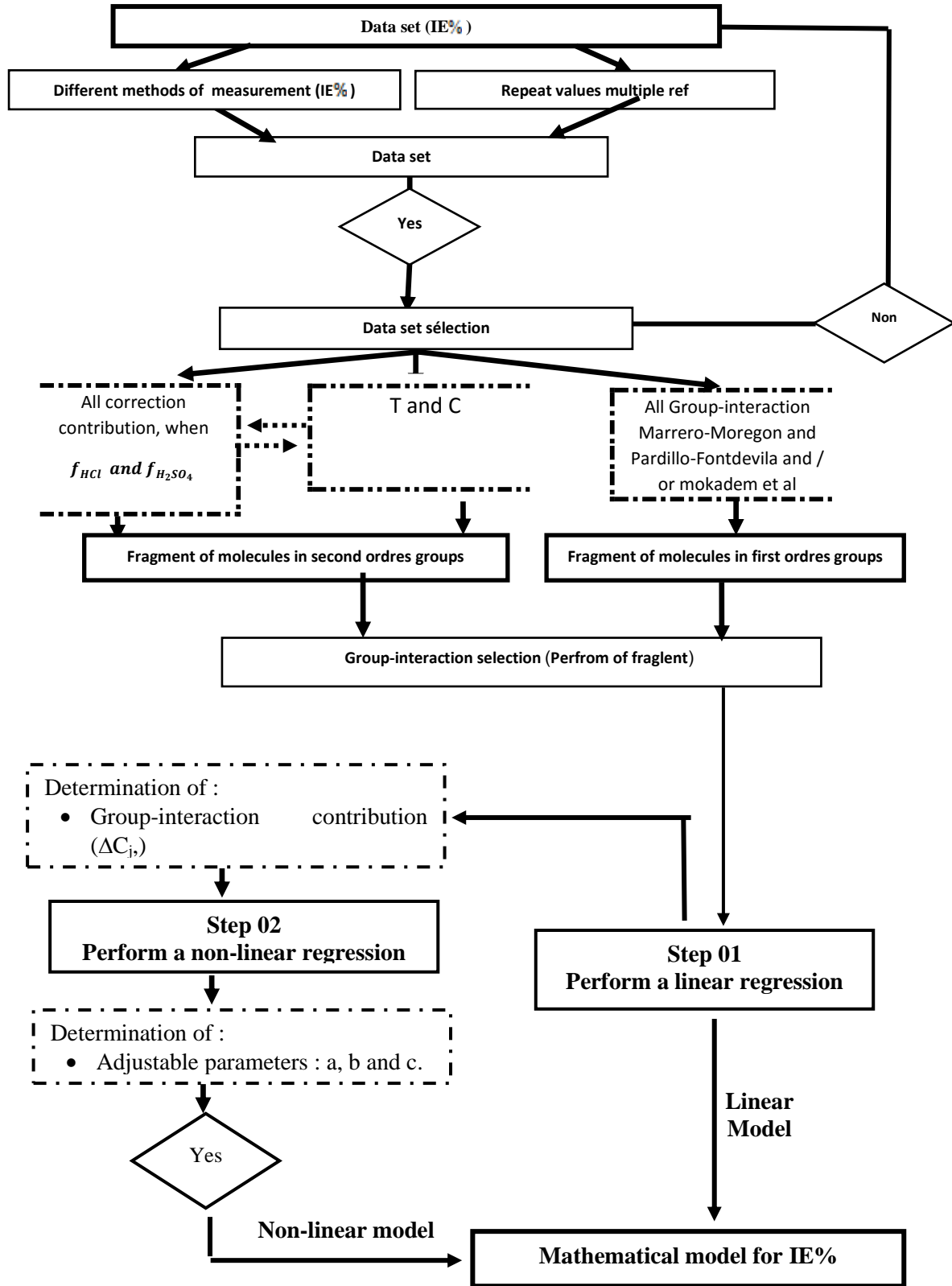
- من خلال النمذجة الخطية يمكن تحديد كل من مساهمة المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى، بالإضافة إلى الثوابت  $A$ ،  $f_{HCl\ ou\ H_2SO_4}$ ،  $C$ ،  $T$ .
- تحديد الثوابت  $a$ ،  $b$  و  $c$  من خلال النمذجة غير الخطية مع إبقاء نفس الثوابت التي تم تحديدها في طريقة النمذجة الخطية.

المادة السادسة: الدالة الموضوعية (Objective function) المستعملة لهذه الدراسة تعطى بالعلاقة التالية:

$$F = \sum_{i=1}^n (P_i^{Exp} - P_i^{Cal})^2 \quad (III.5)$$

حيث:

$P_i^{Cal}$  و  $P_i^{Exp}$  هي قيم الخاصية التجريبية والمحسوبة على التوالي.  
 i: تمثل المركب المدروس.



الشكل (3.III): يوضح خوارزمية من أجل حساب أي خاصية ابتداء من الخاصية الجزيئية باستعمال (GIC) مع طريقة تقسيم المركبات.

## 5.III. التحسين والتفاضلية (Optimization):

للحصول على أفضل نموذج وتحسين الخوارزمية، يجب الاعتماد على عاملين هما كالتالي:

- معامل الارتباط غير الخطي أكبر أو يساوي معامل الارتباط الخطي.
- الفرق بين الخطأ النسبي للنمذجتين الخطية وغير الخطية يكون أقل من 0.25.

## 6.III. الدقة (Precision):

وهي أدوات تعطي فكرة على مصداقية النموذج المتطور، منها: متوسط الانحراف المطلق (AAD)، متوسط الانحراف النسبي (AARD%) ومعامل الارتباط ( $R^2$ )، ويتم حسابها حسب المعادلات التالية على التوالي:

$$AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n |IE_i^{exp} - IE_i^{cal}| \quad (III.1)$$

$$\%AARD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{IE_i^{exp}}{IE_i^{cal}} - 1 \right| \quad (III.2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{IE_i^{cal}}{IE_i^{ext}} - P_i^{exp} \right|^2}{\sum_{i=1}^n \left| \frac{IE_i^{cal}}{(IE_i^{exp} - \text{average}(IE_i^{exp}))} \right|^2} \quad (III.3)$$

## 7.III. اختبار التحقق من صحة النماذج (Form validation Test):

اختبار التحقق من صحة النماذج هو الطريقة المستخدمة لتقدير الأداء الحقيقي للنموذج، وتعتمد أساساً على النقاط التالية:

- معظم المجموعات مشاركة في الاختبار.
- اختيار المركبات لاختبار التحقق من الصحة، حيث نختار مركب يكون بشكل عشوائي.
- أعلى نسبة عدد النقاط المعنية بهذا الاختبار تقدر ب 20% مع توافق  $R^2$ .

## خلاصة:

في هذا الفصل تم التطرق إلى مايلي:

- وصف قاعدة المعطيات مكونة من 182 قيمة بيانية للمركبات، حيث أبرزنا من خلال الفرز والاختيار 125 مركب من نوع ثنائي ثيول ثيون أو أملاحها تحويها 13 مركب معني بهذه الدراسة.
- استعمال طريقة مساهمة المجموعات المتداخلة ((GIC) Group-Interaction Contribution) اعتمادا على الخوارزمية من أجل حساب الخاصية التثبيطية (IE) مع تحديد الدقة والتحقق من صحة النتائج.

## المراجع بالعربية:

- [5]: مقدم خضرة، Approche multi-échelles de la conception des liquides: application aux problèmes industriels، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مباح-ورقلة، 2017.
- [6]: غيابة زينب، المساهمة في تحضير بعض المشتقات 4-أريل - 1، 2-ثنائي - 3-ثيون و 4-أريل - 1، 2-ثنائي ثيول - 3-ون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مباح -ورقلة، 2004.
- [7]: شربي رقية، دراسة مقارنة للفعل التثبيطي لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون الحلقي وثلاثي مثل فيروسنيل مثل امونيوم اليودي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مباح-ورقلة، 2005.
- [9]: دقموش مسعودة، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مباح-ورقلة، 2014.
- [10]: مقدم خضرة، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة ألكيل، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مباح -ورقلة، 2005.

## المراجع باللاتينية:

- [1]: Dob. K, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, Thés Doctorat, Université 20 Aout 1955- Skikda, 2018.
- [2]: Pardillo – Fontdevila.R, González – Rubio, A group-interaction contribution, approach A new strategg for the estimation of physico-chemical properties of branched isomers, chem Eng-commun 163(1998),245-254.
- [3]: Marrero-Morejon.J, Pardillo-Fontdevila, Estimation of pure compound propeties using Group-Interaction Contribution, Aich Journale.45(1999), 615-621.
- [4]: Mokadem.K, Korichi.M, Tumba.K, An Enhanced group-interaction contribution, Method for prediction of glass transition temperature of ionic liquids, Original Research Article, Fluid phase Equilibria 2016,425, 259-268.
- [8]: Maddoura.N, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques hétérocycles soufrés et azotés, Thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2020.
- [11] : Sastri. V.S, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, John Wiley and Sons Ltd., 2001, pp. 637–75.

# الفصل الرابع

النتائج ومناقشتها

يعد نهج مساهمة المجموعات المتداخلة (Group-Interaction Contribution (GIC)) الطريقة الأنسب للتنبؤ بالنسبة التثبيطية (IE%) لمركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها، في هذا الفصل سنتطرق إلى أهم النتائج المتحصل عليها ومناقشتها ومقارنتها، عن طريق إعطاء نماذج رياضية خطية وغير خطية اعتمادا على طريقة ماريو-موريخون وبارديلو فونتيفيلا (Pardillo-Fontdevila and Marrero-Morejon) (1999) [1].

#### 1.IV. النتائج:

تتأثر النسبة التثبيطية للتآكل بالمجموعات الوظيفية والعلاقات بينها وبين عددها وطبيعتها، فهي من أهم العوامل لقياس فاعلية المركبات كمتبطات ضد التآكل للمعادن، وتزداد نسبة التثبيط باحتوائها على ذرات متغايرة، لهذا حاولنا إعطاء نمذجة حسب تقنية (GIC) بطريقة خطية وغير خطية حسب المعادلة التالية [1]:

$$IE(\%) = 100.755 + \sum_j n_j \Delta C_j \quad (1. IV)$$

$$IE(\%) = 100.755 + \sum_j n_j \Delta C_j - 4.1527 \times f_{H_2SO_4} - 3.1493 \times f_{HCl} - 0.0229 \times T - 5940.2972 \times C \quad (2.IV)$$

$$IE\% = -1.49416 + 1.07234 \cdot \left( 100.755 + \sum_j n_j \Delta C_j - 4.1527 \times f_{H_2SO_4} - 3.1493 \times f_{HCl} - 0.0229 \times T - 5940.2972 \times C \right) - 0.00060$$

$$\cdot \left( 100.755 + \sum_j n_j \Delta C_j - 4.1527 \times f_{H_2SO_4} - 3.1493 \times f_{H_2SO_4} - 0.0229 \times T - 5940.2972 \times C \right)^2 \quad (3. IV)$$

حيث:

$\Delta G_j$ : هي مساهمة المجموعات المتداخلة من الدرجة الأولى.

$n_j$ : هو عدد مساهمة المجموعات المتداخلة من نوع  $j$  (الدرجة الأولى) في الجزيء.

$f_{H_2SO_4}, f_{HCl}$ : تمثل معامل تصحيح المتماكبات الهندسية HCL,  $H_2SO_4$  على التوالي.

T: تمثل درجة الحرارة بالوحدة المئوية.

C: تمثل تركيز المثبط بوحدة mol/l.

في الجدول (1.IV) تعطى المجموعات البنيوية ومساهمة المجموعات المتداخلة لتقدير الخاصية التثبيطية (IE) الناتجة عن 125 قيمة بيانية، والخطأ النسبي (AARD) 1.846% لنمذجة الغير خطية ل 13 مركب.

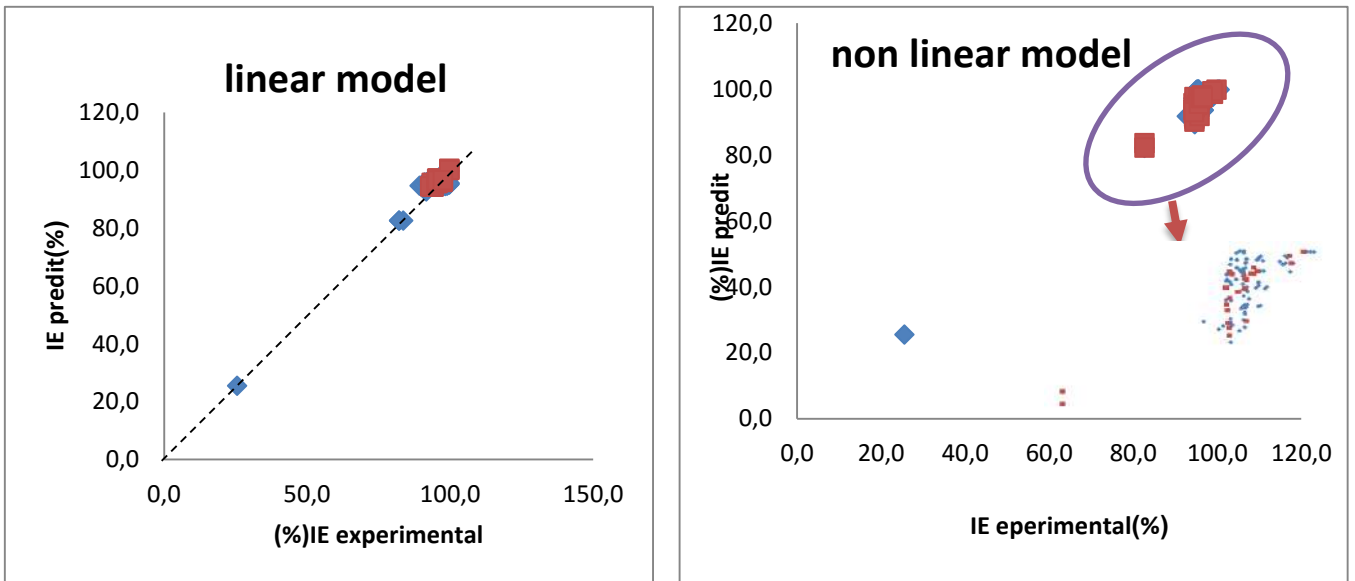
الجدول (1.IV): مساهمة المجموعات المتداخلة.

No	Interactions	AGj
1	CH <sub>3</sub> &-CH <sub>2</sub>	95.8267
2	CH <sub>3</sub> & -O-	0.5211
3	Bz et & -O-	0.0000
4	CH <sub>3</sub> & Bz	0.0517
5	CH <sub>2</sub> & -CH <sub>2</sub> -	-0.1501
6	dithio & -CH <sub>3</sub> -	1.2860
7	dithio & -CH <sub>2</sub> -	-34.7167

No	Interactions	AGj
8	dithio & Bz	0.3956
9	dithiolium & CH <sub>3</sub>	1.5444
10	dithiolium & -CH <sub>2</sub> -	2.2774
11	dithiolium & Bz	0.0000
12	dithiolium & CH <sub>3</sub> - SO <sub>4</sub>	-1.0329
13	Dithiolium & I <sup>-</sup>	0.0000

## 2.IV. مناقشة النتائج:

للمقارنة بين القيم المحسوبة والقيم التجريبية يعطى الشكل (1.IV). والذي يمثل العلاقة بين القيم المحسوبة والتجريبية للنمذجة الخطية وغير الخطية للخاصية التثبيطية، وكنظرة أولية على هاته المنحنيات يلاحظ تقارب نقاط القيم المحسوبة والتجريبية في منتصف المنحنى، وهذا ما يدل على التماسك بين البيانات المحسوبة والبيانات التجريبية باستعمال النموذج المعطى، وبالإضافة إلى عدم وجود اختلافات كبيرة في تقدير هذه الخاصية لمركبات ثنائي ثول ثيون واملحها.



الشكل (1.IV): مقارنة بين النتائج التجريبية والمحسوبة للخاصية التثبيطية (IE%) للنمذجة الخطية وغير الخطية للخاصية التثبيطية.

(■) القيمة المستعملة من أجل الحصول على النموذج.

(◆) القيمة المستعملة من أجل التأكد من صحة النموذج.

من أجل التحليل المعمق لهذه الخاصية يعطى الجدول (2.IV) الذي يبين المعاملات الاحصائية لكل مرحلة من مراحل النمذجة.



الجدول (2.IV): النتائج الإحصائية للنماذج المقترحة بطريقة (GIC) للخاصية التثبيطية.

النمذجة غير الخطية	النمذجة الخطية		
0.897	0,891	$R^2$	المعاملات الإحصائية لمرحلة النمذجة
2.219	2,008	% AARD	
2.0874	2,267	AAD	
100		No	
0.811	0,751	$R^2$	المعاملات الإحصائية لمرحلة التأكد من صحة النموذج
1.099	0,757	% AARD	
0.957	0.691	AAD	
25		No	
0.897	0.891	$R^2$	المعاملات الإحصائية لمرحلة النمذجة الكلية
1.846	2.008	% AARD	
1.778	1.778	AAD	
125		No	

من خلال الفحص الدقيق للنموذجين المتحصل عليه وكمقارنة بسيطة يمكن إعطاء الملاحظات التالية:

- (1) يُظهر نموذج المجموعات المتداخلة تقارب لقيمة معامل الارتباط بالنسبة لمرحلة النمذجة ومرحلة النمذجة الكلية، أما في مرحلة التأكد تكون متباعدة نوعا ما.
- (2) قيمة الخطأ المطلق متباعدة بالنسبة للمرحلتين النمذجة والتأكد في حين مرحلة النمذجة الكلية تكون متساوية بالنسبة للنمذجتين الخطية وغير الخطية.
- (3) يكون الخطأ النسبي متباعد للنمذجتين الخطية وغير الخطية، حيث قدرت قيمته في المرحلة الكلية للنمذجة الخطية ب 2.008 والنمذجة غير الخطية ب 1.846 وبهذا يكون الخطأ النسبي أحسن بالنسبة للنمذجة غير الخطية من النمذجة الخطية، أي بقاعدة بيانات تقدر ب 125 قيمة بيانية وهذا ما أعطى أهمية بالغة لهذه الدراسة.

الجدول (3.IV) توزيع الخطأ النسبي وعدد المركبات.

النمذجة غير الخطية	النمذجة الخطية	نوع النمذجة
13		عدد المركبات
1.846	2.0079	AARD (%)
-3.70	-5.983	$\Delta IE \min$ (%)
5.97	4.666	$\Delta IE \max$ (%)
120		$\Delta IE$ (%) < 5
5		$\Delta IE$ (%) > 5

من أجل نظرة تفصيلية أكثر لهذه النمذجة، يمكن إعطاء الشكل (2.IV) الذي يمثل الخطأ النسبي لمختلف الفئات التي تحويها قاعدة المعطيات المدروسة في هذه الخاصية، إذ يلاحظ أن الخطأ النسبي

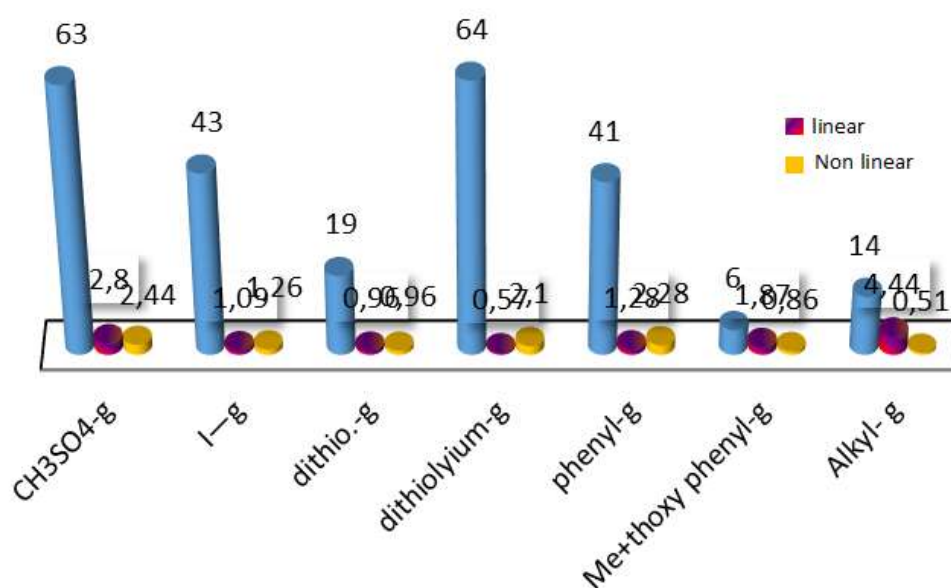
متقارب بالرغم من اختلاف عدد المركبات وتفاوت في العدد. في حين تم إجراء إستبعاد البيانات التجريبية المشكوك فيها، إذ نجد أن:

- 5 قيم بيانية بنسبة أكبر من 5 % أي بنسبة 4 % من العدد الكلي لقاعدة المعطيات لكل من النمذجة الخطية و الغير خطية.

من خلال الجدول (4.IV) وحسب النموذجين المدروسين يمكننا القول أن أعلى نسبة لفئة الخاصية التثبيطية هي الخاصية ذات القاعدة 125 قيمة بيانية وهي تحتوي على خطأ نسبي أقل من الخطأ النسبي الكلي للنمذجة، وهذا ما يدل على أن الزيادة في الخطأ النسبي راجع إلى الفئات الشاذة في قاعدة البيانات.

الجدول (4.IV): النتائج الإحصائية المقترحة بطريقة (GIC) للخاصية التثبيطية.

% AARD		Group Abbrevition	
Nonlinear	Linear		
2.449	2.808	63	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> -groups
1.266	1.099	43	I—groups
0.963	0.962	19	dithio.-groups
2.100	0.571	64	dithiolium-groups
2.288	1.281	41	phenyl-groups
0.866	1.871	6	Methoxy phenyl-groups
0.515	4.44	14	Alkyl- groups

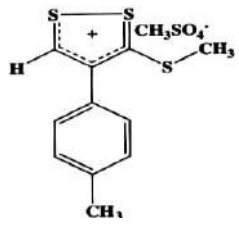
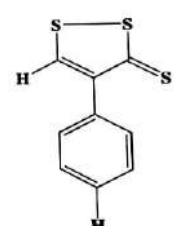


الشكل (2.IV): النتائج التفصيلية للفئات المستعملة والخطأ النسبي بطريقة (GIC) للنسبة التثبيطية.

## 3.IV. أمثلة:

في الجدول التالي تعطى بعض الأمثلة لتقدير النسبة التثبيطية لمركبات ثنائي ثيول ثيون وأملحها الناتجة من قاعدة البيانات، والتي قدر عددها بـ 13 مركب.

الجدول (5.IV): بعض الأمثلة لحساب النسبة التثبيطية (%IE) لمركبات ثنائي ثيول ثيون الناتجة.

الحل	مثال
<p>حسب الجدول (1.IV) والصيغة التفصيلية فان مساهمة المجموعات المتداخلة تكون كما يلي:</p> <p><math>\text{CH}_3</math> &amp; BZ , dithiolyum &amp; BZ , dithiolyum &amp; <math>\text{CH}_3\text{-SO}_4</math></p> <p>تعطي القيمة الحقيقية لنسبة التثبيطية هي 95.73، التركيز <math>6.83 \times 10^{-5}</math>، الوسط %HCl10. وقيمة نسبة التثبيط بدون معاملات التصحيح حسب المعادلة (1.IV) هي 99.77 أي بخطأ نسبي 4.22، حسب الصيغة التفصيلية يمكن ادخال معامل تصحيح لتقدير قيمة نسبة التثبيط حسب العلاقة الخطية (2.IV)، وتصبح القيمة لنسبة التثبيط المحسوبة هي 95.76 أي بخطأ نسبي 0.032 وباستعمال العلاقة غير الخطية (3.IV) تصبح القيمة لنسبة التثبيط المحسوبة هي 95.72 أي بخطأ نسبي 0.032.</p>	<p>3-méthylthio-4-p, tolyl-1,2dithiolyium (<math>\text{CH}_3\text{SO}_4^-</math>)</p> 
<p>حسب الجدول (1.IV) والصيغة التفصيلية فان مساهمة المجموعات المتداخلة تكون كما يلي:</p> <p>1-Dithio &amp; Bz</p> <p>تعطي القيمة الحقيقية لنسبة التثبيط هي 95.16، وبتركيز يقدر بـ <math>1.19 \times 10^{-4}</math>، الوسط %H2SO420، وقيمة نسبة التثبيط بدون معاملات التصحيح حسب المعادلة (1.IV) هي 101.15 أي بخطأ نسبي 6.29، حسب الصيغة التفصيلية يمكن ادخال معامل تصحيح لتقدير قيمة نسبة التثبيط حسب العلاقة (2.IV)، وتصبح القيمة لنسبة التثبيط المحسوبة هي 95.14 أي بخطأ النسبي 0.013، وباستعمال العلاقة غير الخطية (3.IV) تصبح القيمة لنسبة التثبيط المحسوبة هي 95.13 أي بخطأ نسبي 0.013.</p>	<p>Phenyl-1,2-dithiole-3-thione</p> 

<p>حسب الجدول (1.IV) والصيغة التفصيلية فان مساهمة المجموعات المتداخلة تكون كما يلي :</p> <p>9-CH<sub>2</sub>-&amp;-CH<sub>2</sub>, 2-dithiolium &amp; CH<sub>2</sub>- , dithiolium &amp; I<sup>-</sup></p> <p>تعطي القيمة الحقيقية لنسبة التثبيط هي 98.55 وبتركيز مولي 4.83*10<sup>-5</sup>، الوسط 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> وقيمة نسبة التثبيط بدون معاملات التصحيح حسب المعادلة (1.IV) هي 103.95 أي بخطأ نسبي 5.47، حسب الصيغة التفصيلية يمكن ادخال معامل تصحيح لتقدير قيمة نسبة التثبيط حسب العلاقة (2.IV)، وتصبح القيمة لنسبة التثبيط المحسوبة هي 98.94 أي بخطأ النسبي 0.40، وباستعمال العلاقة غير الخطية (3.IV) تصبح القيمة لنسبة التثبيط المحسوبة هي 98.76 أي بخطأ نسبي 0.21.</p>	<p>3-methyl thio nona hydro- 4.5.6.7.8.9.10.11.12.13-cyclo docan-1.2-di-3-thiolium(I-)</p> 
---	--

#### 4.IV. الخلاصة:

رغم اختلاف الطرق التقليدية لتقدير الخاصية التثبيطية للتآكل لمركبات العضوية مثل كيمياء الكم (Quantum Chemical)، العلاقة بين البنية والفعالية Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) وغياب الدراسات السابقة لهذه الخاصية، إلا أنه لا يزال إعطاء نموذج جيد لها هو الدراسة والبحث الذي شغل الباحثين في هذا المجال، لذى حاولنا العمل على تطوير النمذجة باستخدام تقنية مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) وتطبيقها على الخاصية التثبيطية لمركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها فكانت محاولة جد ناجحة لهذه الخاصية، فتحصلنا على نمذجة خطية بمعامل ارتباط (R<sup>2</sup>) 0.891 وخطأ نسبي (AARD) % 2.008 ونمذجة غير خطية بمعامل ارتباط (R<sup>2</sup>) 0.897 وخطأ نسبي (AARD) % 1.846.

## المراجع:

- [1]:مقدم خضرة، دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة ألكيل، مذكرة ماجيستير، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، 2005 .

# الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة:

الهدف من هذه الدراسة هو إيجاد نماذج رياضية نظرية تسمح بتنبؤ الخاصية التثبيطية لمركبات من نوع ثنائي ثيول ثيون وأملاحها، لما لها من أهمية وذلك باستعمالها كمركبات بديلة في عدة مجالات الطبية منها والصناعية والعلمية ... إلخ.

على الرغم من وجود طرق تقليدية إلا أن طريقة النمذجة باستعمال مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) (Group-Interaction Contribution) تعد الأنجع لتقدير الخاصية التثبيطية (IE) لقدرتها على إدراج العلاقة بين الكاتيون والأنيون وهذا ما لا نجده في الطرق الكلاسيكية الواردة في الدراسات السابقة، حيث تعد هذه الطريقة بديل ممتاز لها، لهذا ارتأينا هذه التقنية اعتمادا على قاعدة معطيات مكونة من 182 قيمة بيانية، بعد الفرز واختيار المركبات تحصلنا على 125 قيمة بيانية تحوي على 13 مركب من نوع ثنائي ثيول ثيون أو أملاحها.

من خلال هذه الدراسة تحصلنا على النتائج التالية:

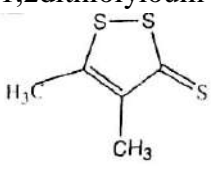
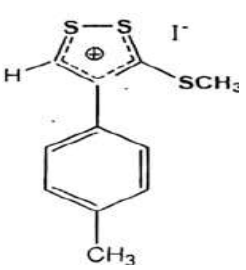
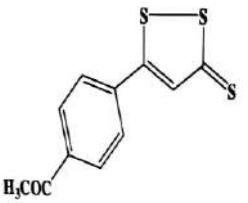
- امكانية النمذجة باستعمال مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) بطريقة سهلة.
- على الرغم من أن الخاصية التثبيطية (IE) لم يكن لها أي دراسات سابقة إلا أنها أعطت نتيجة جيدة إذ تم الحصول على معامل ارتباط ( $R^2$ ) يساوي 0.891 وخطأ نسبي AARD % يقدر بـ 2.008% للنمذجة الخطية، و ( $R^2$ ) معامل ارتباط يساوي 0.97 وخطأ نسبي AARD % قدر بـ 1.846% للنمذجة غير خطية، وهذا ما أعطى قيمة بارزة لهذه الدراسة.

من الآفاق المستقبلية لهذه الدراسة هو استغلال تطبيق طريقة لتقدير وتنبؤ أكبر عدد من المركبات واختيار واختبار النموذج الأفضل، مع أخذ بعين الاعتبار أكبر عدد من الفئات وإعادة نمذجة الخاصية بإعطاء أكبر كم من النماذج القابلة للتطبيق.

الملاحق



الجدول (1): بعض الأمثلة لتقدير النسبة التثبيطية (%IE) لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون.

Compounds	IE <sup>EXP</sup> %	Interactions	Frequency	Contribution
3méthylthio-4-p,tolyl-1,2dithiolioum 	99.32	Dithio-&-CH <sub>3</sub>	2	2.572
		HCl 10%; C=3.10 <sup>-2</sup> mol/l; T=25C°; IE Linear%=98.50; AARD%=0.81 IE Non Linear %=98.34; AARD%=0.81		
4-phenyl-1,2 dithiol-3-thione 	94.34	CH <sub>3</sub> -&-O Bz-&-O Dithiolylium-&-Bz Dithiolylium-&-I <sup>-</sup>	1 1 1 1	0.5211 0 0 0
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%; C= 6.49.10 <sup>-5</sup> mol/l; T= 35C° IE Linear%= 95.93; AARD%= 1.69 IE Non Linear%= 95.88; AARD%= 1.69		
3méthylthio-4-phényl-1,2-dithiolylium 	82.16	CH <sub>3</sub> -&-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -&-O Dithio-&-CH <sub>2</sub>	1 1 1	95.8267 0.5211 1.2860
		HCL10% ; C= 7.52.10 <sup>-5</sup> mol/l T= 25C° IE Linear% = 82.63; AARD% = 0.57 IE Non Linear % = 83.037; AARD% = 0.57		

## المخلص:

يهدف هذا العمل إلى إعطاء نموذج رياضي لتنبؤ وتقدير النسبة التثبيطية للتآكل لمركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها، كما تم إقتراح طريقة للنمذجة وتطويرها بإستعمال مساهمة المجموعات المتداخلة (GIC) (Group–interaction contribution) على نهج ماريو-موريخون وبارديلو-فونتييفيلا (Marrero–Morejon and Pardillo Fontdevila 1999)، ولتفادي تعقيد تقدير النسبة التثبيطية التي يمكن أن تنشأ عن طريق هذا النهج من الدرجة الأولى والذي يرتبط بمساهمة المجموعات المتداخلة، فتم تحضير قاعدة بيانات تحتوي على 125 قيمة بيانية من بينها 13 مركب عضوي من موع ثنائي ثيول ثيون أو أملاحها إعتقادا على الشروط التجريبية (التركيز، درجة الحرارة، الوسط)، فأظهرت النتائج معاملات إحصائية منها الخطأ النسبي والذي قدر بـ (AARD) 2.008 % ومعامل إرتباط  $0.891(R^2)$  للنمذجة الخطية وخطأ نسبي (AARD) 1.846 % ومعامل إرتباط  $0.897(R^2)$  للنمذجة غير الخطية. الكلمات المفتاحية: النسبة التثبيطية، مساهمة المجموعات المتداخلة، ثنائي ثيول ثيون، التآكل.

## Abstract:

This work aims to give a mathematical model for predicting and estimating the corrosion inhibitory ratio of dimethylthione and its salts. It was also proposed to model and develop it using the contribution of overlapping groups: group interaction contribution (GIC) on the path of Mario-Morrijon and Bardillo-Fontavilla

In order to avoid the complexity of estimating the inhibitory ratio that can be generated by this first-order approach, which is related to the contribution of the overlapping groups. A database was prepared containing 125 graphical explanations, including 13 organic compounds of type Dithioltheon or their salts, depending on the experimental conditions (concentration, temperature, medium).

The results showed statistical coefficients, including the relative error, which was estimated at 2.008% (AARD), the correlation coefficient of 0.891 ( $R^2$ ) for linear modeling, and the relative error of 1.846% (AARD) and the correlation coefficient of 0.897 ( $R^2$ ) for non-linear modeling.

**Key words:** The contribution of the nested groups; Inhibitory ratio; Dithiolthione; Corrosion.

## Résumé :

Ce travail vise à donner un modèle mathématique pour prédire et estimer le rapport inhibiteur de corrosion de la diméthylthione et de ses sels. Il a également été proposé de le modéliser et de le développer en utilisant la contribution des groupes imbriqués : interaction de groupe (GIC) sur le chemin de Mario-Morrijon et Bardillo-Fontavilla

Afin d'éviter la complexité de l'estimation du rapport inhibiteur qui peut être généré par cette approche de premier ordre, qui est liée à la contribution des groupes qui se chevauchent. Une base de données a été préparée contenant 125 explications graphiques, dont 13 composés organiques du type Dithiolthéon ou leur sels, en fonction des conditions expérimentales (concentration, température, milieu).

Les résultats ont montré des coefficients statistiques, y compris l'erreur relative, qui a été estimée à 2.008 % (AARD), le coefficient de corrélation de 0,891 ( $R^2$ ) pour la modélisation linéaire, et l'erreur relative de 1,846 % (AARD) et le coefficient de corrélation de 0,897 ( $R^2$ ) pour la modélisation non linéaire.

**Mots clés:** La contribution des groupes imbriqués, rapport inhibiteur, Dithiolthione, Corrosion.