



الرقم الاستدلا لي:
الرقم التسلسلي:

THC H.01/35/1



المركز الجامعي بورقلة

معهد العلوم الدقيقة

لايعان

مذكرة تخرج

لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

فرع: الحلقات المتغيرة

مقدمة من طرف :

علاوي عبد الفتاح

تحت عنوان :

**مساهمة في اصطناع بعض مشتقات 1،2- ثنائي
ثيول-3-ثيون ودراسة أثرها المثبط لتآكل الفولاذ
الكربوني**

تمت المناقشة بتاريخ : 10 / 04 / 2001

أمام اللجنة المكونة من السادة:

رئيسا	أستاذ محاضر م.ج. ورقلة	د. قمامي العانز
ممتحنا	أستاذ محاضر م.ج. ورقلة	د. بلخير دادة موسى
ممتحنا	أستاذ محاضر م.ج. الأغواط	د. جمال بن برطال
مؤطرا	أستاذ مساعد مكلف بالمحاضرات م.ج. ورقلة	د. مختار سعدي



المركز الجامعي بورقانة
معهد العلوم الدقيقة

لايعار

مساهمة في اصطناع بعض مشتقات 2،1 - ثنائي
ثيول-3-ثيون ودراسة أثرها المثبط لتآكل الفولاذ
الكربوني

أطروحة مقدمة للحصول على شهادة : الماجستير

تخصص : الكيمياء العضوية

فرع : الحلقات المتغايرة

إعداد : علاوي عبد الفتاح

تمت المناقشة في : 04/10 / 2001

كلمة شكر

بادئ ذي بدء، أتوجه بالشكر الجزيل والتحية الخاصة والخالصة إلى الأستاذ الفاضل الدكتور مختار سعيدي الذي كان له فضل كبير في إتمام هذا العمل والذي لم يدخر جهداً طوال فترة البحث بالتوجيه والنصح والمساعدة.

كما أتوجه بتحية احترام وتقدير وشكر إلى الأستاذ الدكتور تهامي العانز على قبوله ترؤس لجنة المناقشة ومشاركته في مناقشة وإثراء هذا البحث .

وإلى الدكتور جمال بن برطال أستاذ محاضر بالمركز الجامعي بالأغواط الذي شرفنا بقبوله المشاركة في مناقشة هذا البحث .

كما لا يفوتني أن أوجه تحية تقدير وعرقان وشكر إلى السيد مدير معهد العلوم الدقيقة الدكتور بلخير دادة موسى على مده يد العون والمساعدة وعلى قبوله المشاركة في مناقشة هذا البحث .

ولا أنسى أن أتوجه بالتحية والشكر الجزيل إلى جميع أساتذة وعمال المركز الجامعي بورقلة، وإلى كل من قدم لنا يد العون في سبيل إتمام هذا العمل المتواضع .

الفهرس

الفصل الأول

- 3 1-I اصطناع مركبات 1،2- ثنائي ثيول-3-ثيون
- 3 1-I-1 المشتقات المستبدلة في الموضعين 4 و 5
- 3 • 1-I - 1-1 (ا) من الهيدروكربونات الأليلية
- 4 • 1-I - 1-1 (ب) من β - كيتواستر
- 5 • 1-I - 1-1 (ج) من المركبات التي تؤدي إلى الأوليفينات كمركبات بينية
- 5 • 1-I - 1-1 (د) من الأستلينات
- 5 • 1-I - 1-1 (هـ) من مركبات عضوية أخرى
- 7 1-I-2 المشتقات ذات الحلقات المندمجة
- 9 1-I-2 تفاعلات 1،2- ثنائي ثيول-3-ثيون :
- 9 • 1-I-2-1 مع الهالوجينات
- 9 • 1-I-2-2 مع الأملاح المعدنية
- 10 • 1-I-2-3 مع هاليدات الكبريت
- 10 • 1-I-2-4 مع هاليدات الألكيل
- 12 • 1-I-2-5 المدرجة
- 12 • 1-I-2-6 تفاعلات مجموعة الثيوكربونيل
- 14 • 1-I-2-7 تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي على المجموعة العطرية المرتبطة
- 15 • 1-I-2-8 الاماهة
- 17 • 1-I-2-9 الأكسدة
- 17 • 1-I-2-10 تفاعلها مع بعض المعقدات
- 18 • 1-I-2-11 آلية (ميكانيكية) تكوين 1،2- ثنائي ثيول-3-ثيون

الفصل الثاني

19	1-II الخواص الفيزيائية
19	• II - 1-1 الخواص العامة
19	• II - 1-2 الخواص الطيفية
21	• II - 1-3 الخواص الكهروكيميائية
22	• II - 1-4 البنية البلورية
23	2-II الاستخدامات
23	• II - 2-1 في الصناعة
24	• II - 2-2 في الطب

الفصل الثالث

25	1-III التآكل
25	1-1-III تعريف
25	III - 1-2 التآكل كظاهرة كهروكيميائية
26	III - 1-3 الأشكال المختلفة للتآكل
26	• التآكل المنتظم
26	• التآكل الموضعي
27	• التآكل التصديعي
27	• التآكل الغلفاني
27	III - 1-4 أنواع التآكل المنتشرة في المنشآت البترولية
27	• التآكل بفعل ثاني أكسيد الكربون
29	• التآكل بفعل كبريتيد الهيدروجين

29	• التآكل بفعل الأوكسجين
29	• التآكل بفعل البكتيريا
30	III - 2 العوامل المؤثرة على سرعة التآكل
30	• (pH) الوسط
30	• درجة الحرارة
30	• الضغط
30	• سرعة الانسياب
31	• الأملاح الذائبة
31	• المعدن
31	III - 3 مثبطات التآكل
31	• تعريف
31	• أنواع المثبطات

الفصل الرابع

34	IV - 1 تحضير 4-فينيل-1،2-ثنائي ثيول-3-ثيون
34	• تمهيد
34	• المواد المستعملة
35	• طريقة العمل
35	• النتائج التحليلية
36	IV - 2 تحضير 4-فينيل-1،2-ثنائي ثيول-3-أون
36	• تمهيد
36	• المواد المستعملة
37	• طريقة العمل
37	• النتائج التحليلية

38	IV - 3 تحضير الملح يوديد 3-ميثيل ثيو-4-فينيل-1،2-ثنائي ثيولييوم
38	• تمهيد
38	• المواد المستعملة
39	• طريقة العمل
39	• النتائج التحليلية
40	IV-4 المناقشة والاستنتاج

الفصل الخامس

42	V - دراسة الأثر المشبط للتاكل
42	V-1 تحضير العينات
42	V-2 دراسة تغير سرعة التاكل بدلالة الزمن في غياب المشبط
43	• شروط العمل
43	• الكتلة المتاكله
43	• حساب سرعة التاكل
44	• النتائج الحاصله
46	V-3 دراسة نسبة الشبيط
46	• شروط العمل
46	• النتائج الحاصله
52	• المناقشة والاستنتاج
54	خلاصة عامة

ملحق

ملخص:

يتضمن هذا العمل الاصطناع الكيميائي لثلاث مركبات من مشتقات 2.1- ثنائي ثيون - 3- ثيون ودراسة أثرها المثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في وسط ساكن ومعرض للهواء الجوي عند درجة الحرارة العادية مكون من محلول لحمض الكبريتيك (pH=5). وقد تم تحضير المركبات التالية:

(I) 4- فينيل- 2.1- ثنائي ثيون - 3- ثيون

(II) 4- فينيل- 2.1- ثنائي ثيون - 3- أون

(III) يوديد 3- ميثيل ثيو - 4- فينيل- 2.1- ثنائي ثيوليبيوم

وأمكن الحصول عليها بمرادوات متفاوتة ومقبولة.

كما أنه تمت دراسة الأثر المثبط لتآكل هذه المركبات في شروط العمل المذكورة وباعتماد طريقة المعايرة ببرمنغنات البوتاسيوم وتم الحصول على نتائج جيدة فيما يخص المركبين (I) و (III) ، المركب (II) لم يبدي قدرة جيدة على مقاومة التآكل في شروط العمل المذكورة.

وخلاصة القول أن المركبين (I) و (III) يمكن اعتبارهما مثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني في حدود شروط العمل المذكورة . وان هذه المركبات تعد بنتائج ممتازة في هذا الميدان.

الكلمات المنأاحية:

- 2.1- ثنائي ثيون - 3- ثيون
- تآكل
- مثبطات التآكل
- الفولاذ الكربوني
- حمض الكبريتيك

Abstract:

This work consists of the synthesis of three compounds of 1,2- dithiole-3-thiones derivatives, and the study of its inhibition effect on the carbon steel corrosion in a solution of sulfuric acid (pH=5) aerated at room temperature.

Three compounds have been obtained in different and acceptable yields:

(I) 4-Phenyl-1, 2-dithiole-3-thione

(II) 4-Phenyl-1, 2-dithiole-3-one

(III) 3-methylthio- 4 -Phenyl-1, 2-dithiolylium iodide

The inhibition effect of the above compounds has been studied in the previous condition by the neutralization method, (I) and (III) shows a good results.

Finally, we can conceder (I) and (III) compounds as inhibitors of carbon steel corrosion in the limits of conditions maintained earlier, and these products show promise in this field.

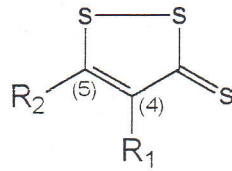
Key words:

- 1,2- dithiole-3-thione
- corrosion
- inhibitor
- carbon steel
- sulfuric acid

مقدمة

مقدمة :

2،1- ثنائي ثيول-3-ثيون هي مركبات شبه عطرية (شبه اروماتية) ،ذات حلقات متغايرة لها الصيغة الجزيئية الموضحة في الصيغة (I) وقد تم اصطناع بعض مشتقاتها الالكيلية والعطرية منذ سنة 1940 .



$R_1 = \text{Alkyl or Aryl}$; $R_2 = \text{Alkyl or Aryl}$

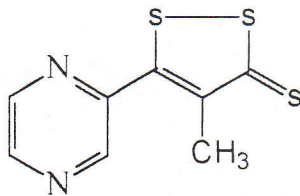
(I)

كما انه تم تصنيع هذه المركبات من طرف باحثين (المان) منذ سنة 1951 واطلقوا عليها اسم ثلاثي ثيون (Trithione) إشارة إلى الحلقة المتغايرة.[1] وعموما يمكن الحصول على هذه المركبات من تفاعل الكبريتة (Sulfuration) مع عدة أنواع مختلفة من المركبات بواسطة الكبريت، وخامس كبريتيد الفوسفور. ويجب اختيارمركب الانطلاق بناء على المستبدلات المراد الحصول عليها في الموضعين 4 و5 وهذا ما يحد من إمكانية اصطناعها،وهذا ايضا ما ادى بدوره الى العدد المحدود من مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون.

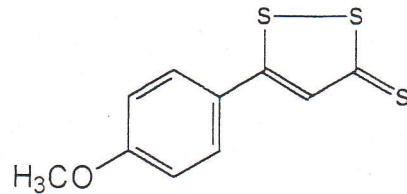
وبناء على بحث توثيقي تم التعرف فقط على خمسمائة مركب موجود بالا بحاث والمنشورات العلمية العالمية وقد حضي عدد كبير من هذه المركبات باهتمام خاص من الباحثين في شتى الميادين العلمية التطبيقية، فقد استخدمت هذه المركبات كمثبطات للتآكل، ومبيدات للفطريات النباتية.[2]

اما في ميادين الطب و الصيدلة فقد وجد أن عدد من هذه المركبات تمتاز بفعاليات بيولوجية وخصائص علاجية هامة للغاية.

من بين هذه المركبات 4-ميثيل - 5 - (2-بيرازينيل) - 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون :
 الاولتيراز-0ltipraz (1) والذي يعتبر فعال في علاج بعض الأمراض، وكذلك 5-
 (4-ميثوكسي فينيل) - 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون : السلفارلم- Sulfarlem (2) متداول
 كمنشط لإفراز الصفراء ومنبه للجهاز العصبي ، كما أن البعض من هذه المركبات استخدم في
 علاج مرض البلهارسيا (Bilharzioses) ومرض الاستسقاء (Oedeme)، كذلك بعض
 مشتقات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تمت دراسة فعاليتها في إدرار البول وتصفية الدم من
 المواد السامة وأعطت نتائج جيدة ، كما أن العديد منها معروف بفعاليتها في تنشيط إفراز
 الصفراء، المركب (2) أو ما كان يعرف باسم (Trithioanetol) له أثر جلي في تنشيط الغدد
 اللعابية مما ساعد على علاج مرض جفاف الفم (dryness of mouth). [59].
 وفي بعض الأبحاث المتقدمة وصل الباحثون إلى أن الأولتيراز له أثر كبير ومهم في تثبيط
 نشاط الفيروس المسبب لمرض فقدان المناعة المكتسبة (ايدز - AIDS). [63].
 كما أن ثبات هذه المركبات أمام الفعل المؤكسد للهواء، شجع على استخدامها كمضادات
 للتأكسد (Antioxydant) في الوقود وفي زيوت التشحيم للمحركات. [52،1].
 نشاط هذه المركبات تجاه الأسطح المعدنية والأملاح المعدنية ساعد على استعمالها في اختبارات
 الكشف عن شوارد $Hg^{+2}, Pt^{+4}, Pt^{+2}, Pd^{+2}, Sn^{+2}, Ag^{+}, Cu^{+}$. [58].
 كما أنها عامل واق لسطح الحديد من التآكل بفعل حمض الهيدروكلوريك. [52].
 نظرا لهذه الخصائص التي تتميز بها هذه المركبات ارتأينا دراسة أثرها المثبط لتآكل الفولاذ
 الكربوني للتأكد مبدئيا من نجاح هذه المركبات في تثبيط سرعة التآكل والحد من آثاره ، لكون
 ظاهرة التآكل مشكلة مطروحة بحدة في المنشآت البترولية سواء على مستوى محطات التخزين
 أو الضخ أو مصانع التكرير.



(1)



(2)

الفصل الأول

• الاصطناع

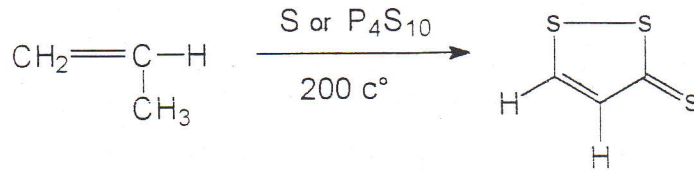
• التفاعلات

I - I اصطناع مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون:

I - I-1 المشتقات المستبدلة في الموضعين 4 و 5 :

I - I-1-1 من الهيدروكربونات الأليلية :

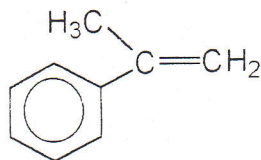
تم اصطناع مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون انطلاقا من الهيدروكربونات الأليلية التي تحتوي على مجموعة ميثيل أليلية (3) بحيث يستخدم خماسي كبريتيد الفوسفور أو الكبريت عند درجات حرارة مرتفعة نسبيا لانتراع الهيدروجين من مجموعة الميثيل الأليلية و كبريتة المركب الهيدروكربوني غير المشبع. [3، 4، 5، 7، 9]



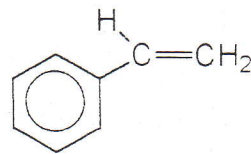
(3)

(4)

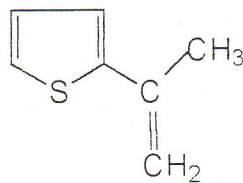
وعندما تترافق حلقة عطرية مع الرابطة الثنائية في الأوليفين ، فان الناتج يكون بنسبة عالية مثل حالة كبريتة الميثيل ستيرين (5b) و الأيزوبروبينيل ثيوفين (6) فإنها تعطي مردودات عالية نسبيا ومقاربة كميًا من 4-اريل-2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون. [10،11،12،13،14،15]



(5b)



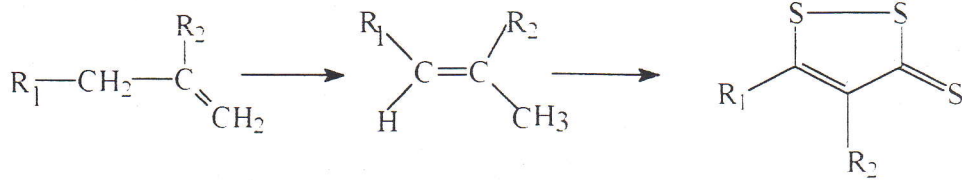
(5a)



(6)

كما أن الأوليفينات المتفرعة تعطي مردودا أعلى من أصولها أو مشتقاتها غير المتفرعة وتجدر الإشارة إلى أنه من الضروري أن يكون التحول الأيزوميري - سواء كان حراريا أو محفزا بالكبريت- لا بد أن يحدث هذا التحول قبل اندماج الكبريت بالجزء وتفاعله معه .

المخطط (1 - I). [18,17,16,9,8]

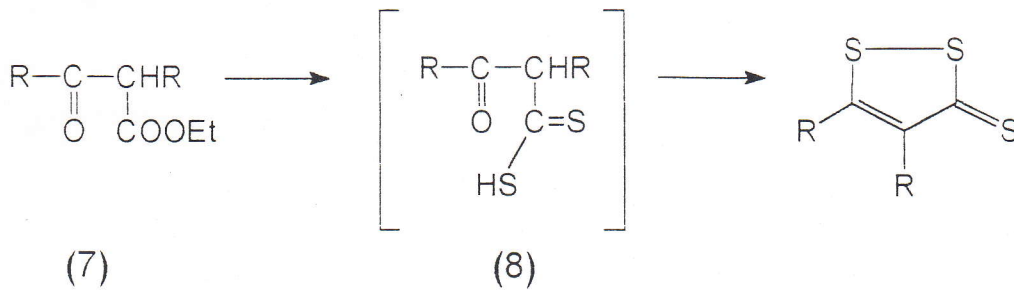


المخطط (1 - I)

1-1-1-ب من β -كيتو استر:

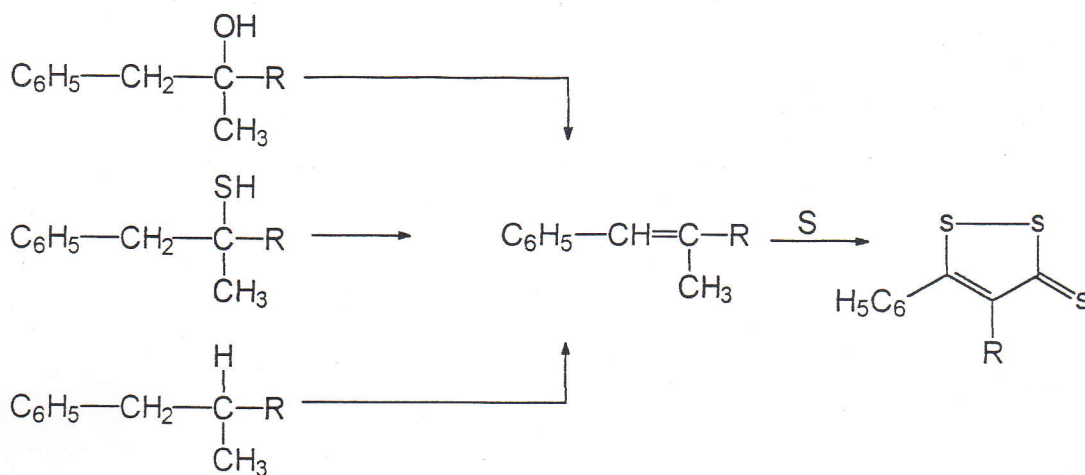
تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعا في اصطناع 2,1 - ثنائي ثيول-3-ثيون وهي تعتمد أساسا على تفاعل β -كيتو استر (7) مع خماسي كبريتيد الفوسفور، وبالرغم من أن مردود هذه الطريقة يكون ضعيفا، فإن هذا التفاعل متداول نظرا إلى أن الناتج يمكن فصله بسهولة على شكل ملح معدني، يتم بعد ذلك استحصال 2,1 - ثنائي ثيول-3-ثيون من هذا الملح.

و يعتقد بان هذا التفاعل يمر بمركب بيني (وسطي) هو الحمض الكربوكسيلي β - كيتو ثنائي ثيو (8) (β -ketodithiocarboxylic acid). [11,24,23,22,20,19]



I-1-1- ج من المركبات التي تؤدي إلى الأوليفينات كمركبات بينية :

يمكن أيضا تحضير 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون من المركبات التي يمكن أن يخرج منها جزيء هيدروجين أو جزيء ماء أو جزيء كبريتيد هيدروجين وتحويلها إلى أوليفين يحتوي على مجموعة ميثيل في الموضع (α) لتعطي هذه الأوليفينات بدورها 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون بتفاعلها مع الكبريت ، المخطط (I-2) . [15،24،25،26،27]



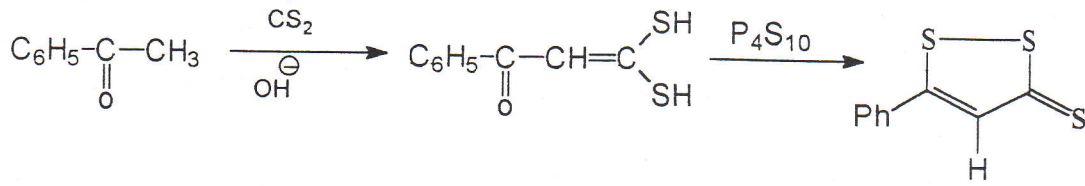
المخطط (I-2)

I-1-1- د من الأستلينات :

بتفاعل الميثيل أستلين مع الكبريت في درجة حرارة عالية يعطي نواتج مختلفة تحوي فيما بينها 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون ، فمثلا : ميثيل ، فينيل أستلين الذي يعطي 5- فينيل 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون، و الأستلين الصرف يعطي ناتج ضئيل جدا من 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون. عندما يسخن الكبريت إلى درجة (450° c) . [28،29]

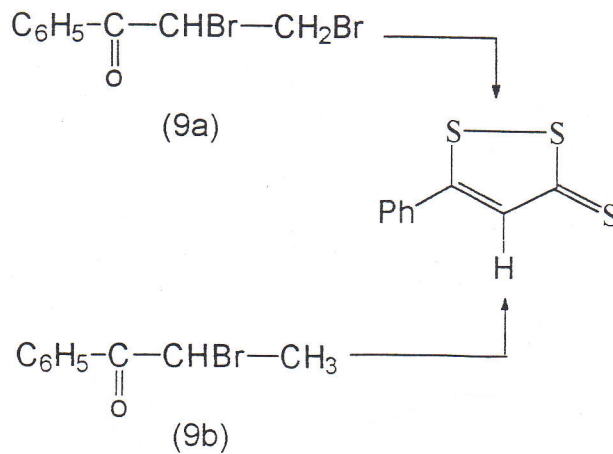
I-1-1- ه من مركبات عضوية أخرى :

في أغلب الحالات الكيتونات التي يمكن ان تتحول بسهولة إلى اينولات تحمل مجموعة ميثيل ، تعطي 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون وذلك بكبريتة الكيتون . مردود هذا التفاعل يعتبر ضعيفا فهو لا يتجاوز 5% إلا أن هذا التفاعل ذا أهمية بالغة في تحضير 5- أريل - 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون، المخطط (I-3) . [25]



المخطط (3- I)

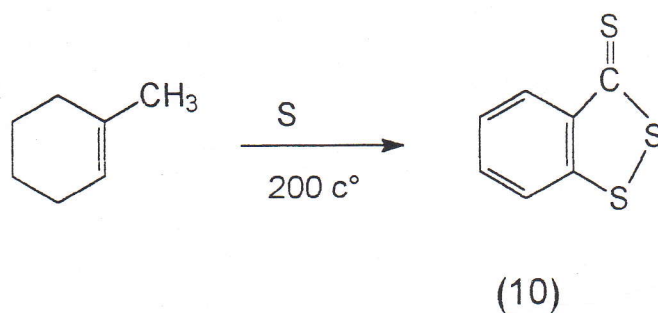
وكذلك عدد كبير من بيتا-كيتو الدهيد تتحول مباشرة الى 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون ،
بتفاعلها مع مزيج من الكبريت وخماسي كبريتيد الفوسفور في ثنائي الفينيل (biphenyl)
كوسط للتفاعل ، ومردود هذا التفاعل يتراوح من 5% إلى 44%. [30].
كما هو الحال أيضا بالنسبة لمركبات 2-هالو- ، و 2،3-ثنائي هالو- كيتون (9a)، (9b)
بتفاعلها مع الكبريت فإنها تعطي 2،1-ثنائي ثيول-3- ثيون وذلك بانتزاع جزيء هالوهيدروجين
(dehalohydrogenation) أو بانتزاع جزيء هالوجين (dehalogenation) منها
للحصول على الأليفين الذي يؤدي بدوره إلى 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون. [31]



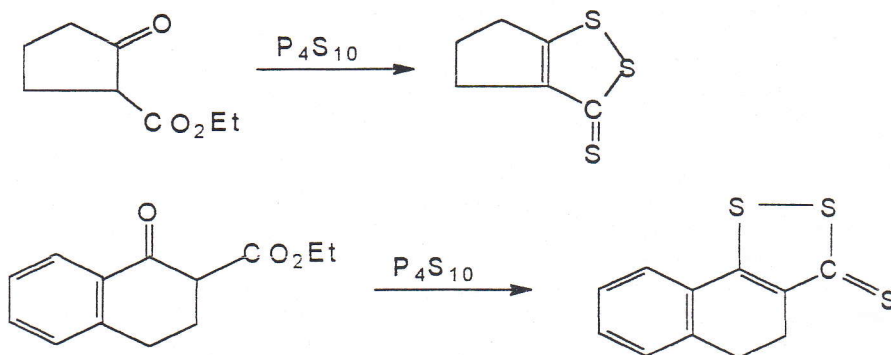
وكذلك 2،1-ثنائي مركابتوبروبان بانتزاع جزئي هيدروجين منها (dehydrogenation) ثم كبريتها تؤدي الى 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون وعموما مردود تفاعل مركبات ثنائي الميركبتان (dimercaptan) مع الكبريت عند $200^{\circ}C$ الى $350^{\circ}C$ يتراوح من 7% الى 65% ويزيد هذا المردود بزيادة الوزن الجزيئي لمركب الميركبتان. [31]

I - 1 - 2 المشتقات ذات الحلقات المندمجة:

المركبات ذات الحلقات المندمجة والتي تعتبر حلقة 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون جزء منها يتم تحضيرها بطرق مشابهة لما ذكر سلفا، فبتفاعل الكبريت مع 1-ميثيل سيكلوهكسين يتم الحصول على 4،5-بنزو-2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون (10). [10]

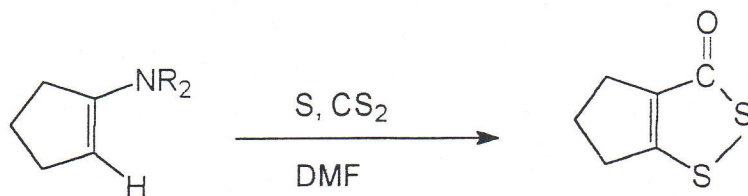


2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون المدمجة في الموضعين 4 و 5 مع حلقات أروماتية تم تحضيرها بمعالجة β -كيتواستر-المقابل بخماسي كبريتيد الفوسفور، المخطط (4- I). [21،19]



المخطط (4- I)

كما يمكن للآينامينات (Eneamines) أن تتكاثف مع ثاني كبريتيد الكربون والكبريت عند درجات حرارة منخفضة في وجود مذيب قطبي كثنائي ميثيل فورماميد (DMF) لتعطي مركبات 2،1 - ثنائي ثيول - 3 - ثيون المدمجة ، المخطط (5- I) . [33:32]



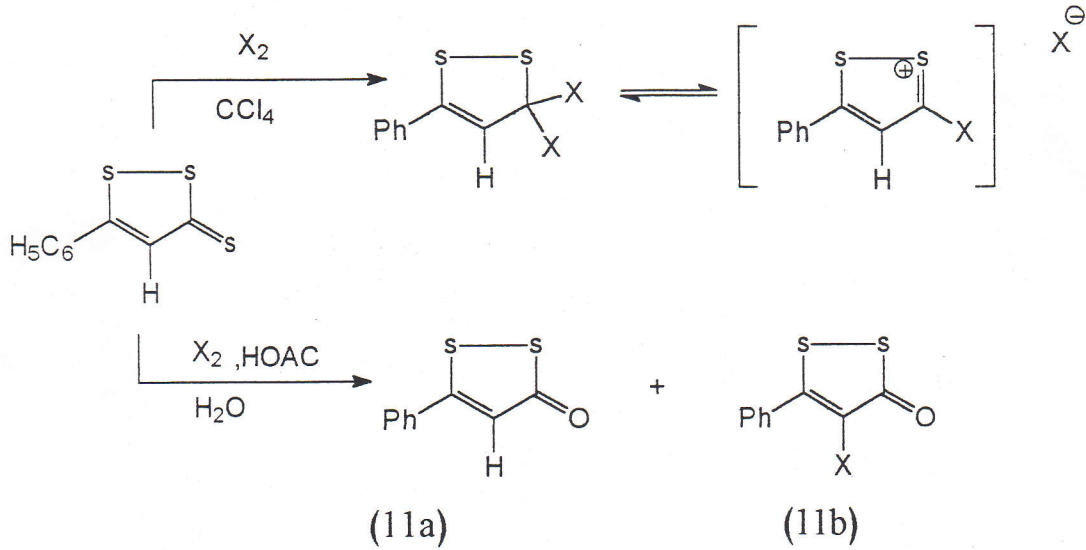
المخطط (5- I)

I - 2 تفاعلات 2،1 - ثنائي ثيول-3 - ثيون :

I - 2 - 1 مع الهالوجينات:

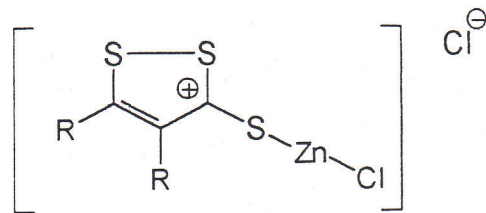
تسلك مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون نفس السلوك مثلها مثل المركبات الحلقية المتغايرة الكبريتية مع الهالوجينات وهاليدات الألكيل والأملاح المعدنية. فالكور والبروم- في وجود مذيب خامل- يحل محل ذرة الكبريت في مجموعة الثيوكربونيل (C=S) ليعطي مشتق الثنائي هالو- [34،14،8].

فتفاعل الكلور والبروم مع 5 - أريل-2،1- ثنائي ثيول-3-ثيون في وجود أنهيدريد حمض الأستيك عند درجة غليان هذا الأخير أو في وجود حمض الخل يعطي 5-أريل-2،1 - ثنائي ثيول-3-أ ون(11a) و 5-أريل-4-هالو-2،1 - ثنائي ثيول-3-أ ون(11b).



I - 2 - 2 مع الأملاح المعدنية :

تشكل الأملاح المعدنية مع مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون راسب هي عبارة عن معقدات كبريتية لها صيغ مماثلة للصيغة المبينة في المخطط (6- I)

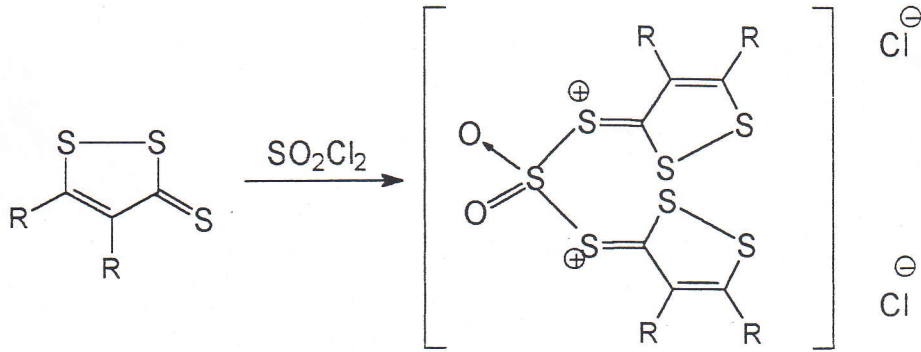


المخطط (6- I)

هذه المعقدات في الأغلب تكون صفراء اللون، وهناك بعض الحالات الأخرى المختلفة مثل $(FeCl_3)$ التي يكون فيها المعقد بلون بني، وحالة $(ZnCl_2)$ التي يكون فيها المعقد الناتج أخضر اللون. [10].

I - 2 - 3 مع هاليدات الكبريت :

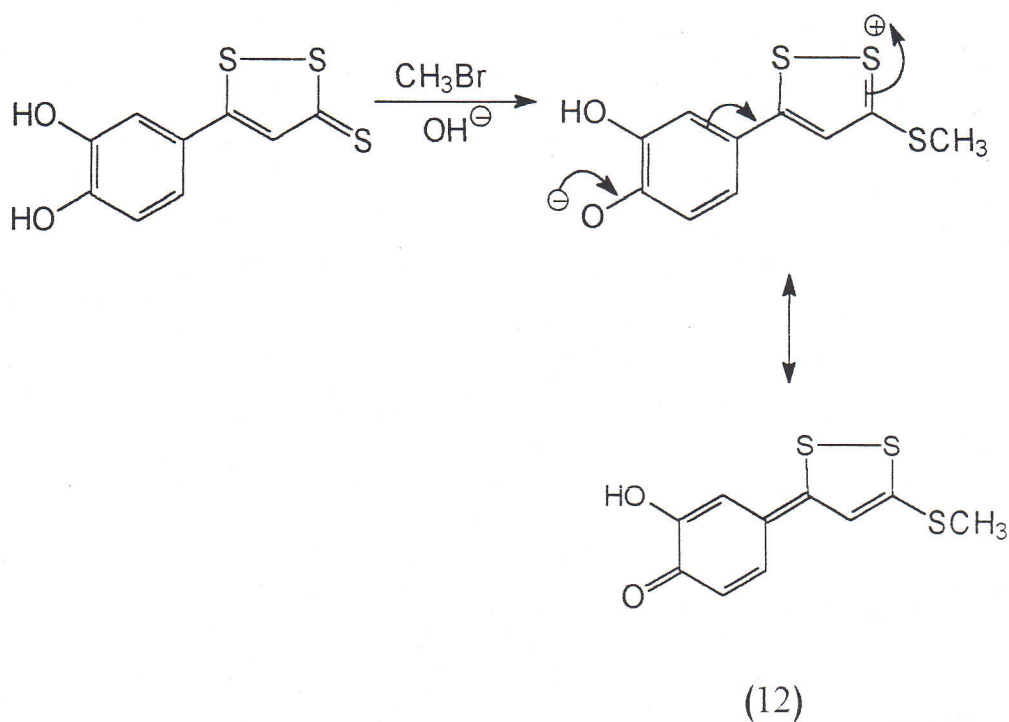
كلوريد الثيونيل (Thionyl Chloride) وكلوريد السلفونيل (Sulfonyl Chloride) تتفاعل مع 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون لتعطي مركبات شرهة للماء (hygroscopic) ، المخطط (I-7). [34].



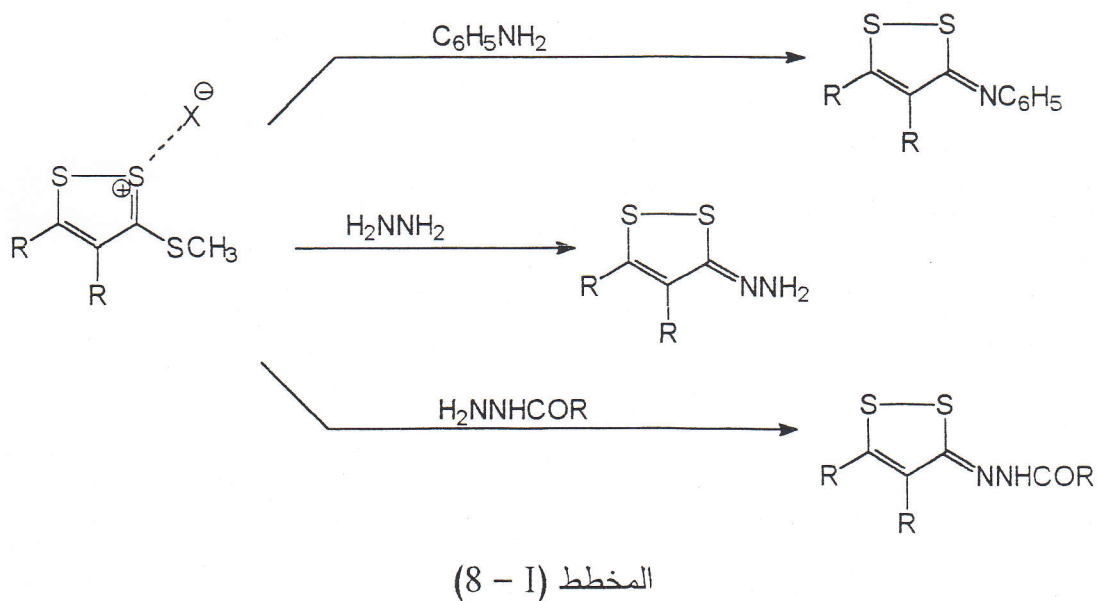
المخطط (I-7)

I - 2 - 4 مع هاليدات الألكيل :

إن كلا من هاليدات وكبريتات وفوق كلورات الالكيل تتفاعل مع 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون لتعطي أملاح ثنائي ثيوليوم (Dithiolium salts) بنفس طريقة إضافة الهالوجينات إلى 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون وفي وجود مستبدلات ملائمة على الحلقة الثيونية يمكن الحصول على مركبات ملونة لها نفس خصائص الأصباغ (12). [38،37،36].

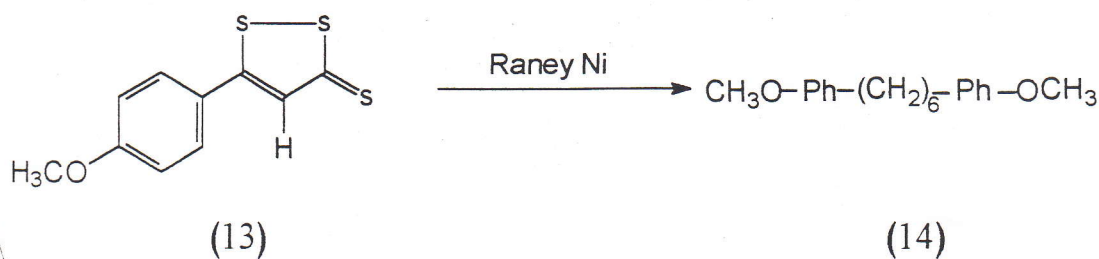


مجموعة الميثان ثيول (الميثيل ثيو) في الملح يمكن أن تستبدل وذلك بالتفاعل مع قواعد أمينية لتؤدي في الأخير إلى ثنائي ثيو - إيميد (Dithio-imide) المخطط (I - 8).



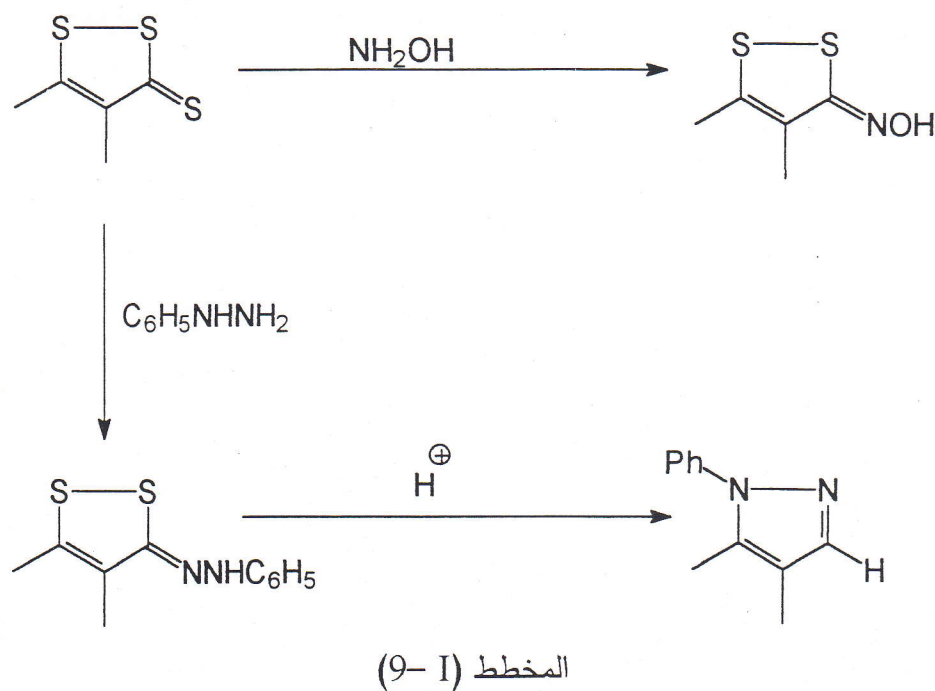
I-2-5 الهدرجة :

تتم هدرجة 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون بمعالجته بنيكيل راني (Raney nickel)
وينتج هذا التفاعل مركبات اليفاتية. فمثلا 5- (بارا-ميثوكسي فينيل) - 2،1 - ثنائي ثيول-3-
ثيون (13) ينتج عن هدرجه 6،1 - ثنائي (بارا-ميثوكسي فينيل) هكسان (14). [40،39].

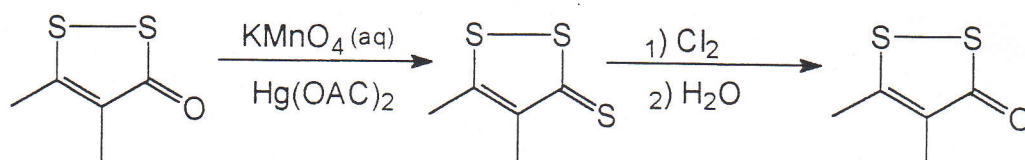


I-2-6 تفاعلات مجموعة الثيوكربونيل :

مركبات 2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون تميل في سلوكها إلى الكيتونات أكثر من
الأنهيدرات، فمجموعة الثيوكربونيل تسلك سلوكا كيميائيا مماثلا تماما لمجموعة الكربونيل في
الكيتونات، وقد امكن استحصال الأوكزيمات والفينيل هيدرازونات من 2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون،
المخطط (I-9). [41،36،35].



يمكن بسهولة تحويل مجموعة الثيوكربونيل إلى مجموعة كربونيل وذلك بالمعالجة بمحلول مائي ليرمنغنات البوتاسيوم [42،9] او محلول مائي لأستات الزئبق [43] او بالكلورة المتبوعة بالاماهة ، المخطط (10- I). [14،44،48].

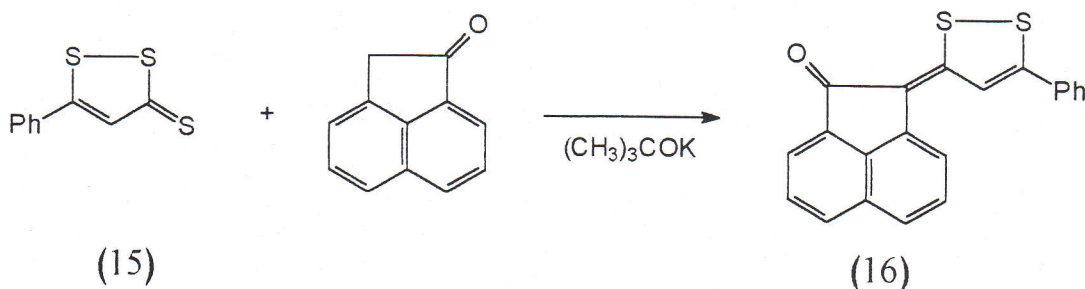


المخطط (10- I)

كذلك مجموعة الثيوكربونيل يمكن ان تحدث لها عملية استبدال وذلك بتفاعل 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون مع مركب يحتوي على مجموعة ميثيلين فعالة (نشطة) في وجود عامل حفاز. فمثلا 5-فينيل - 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون (15) يتفاعل مع مشتقات مالونيك استر لينتج 5-اريل-2،1-ثنائي ثيوليدين-3-مالونيك استر (16). [44].

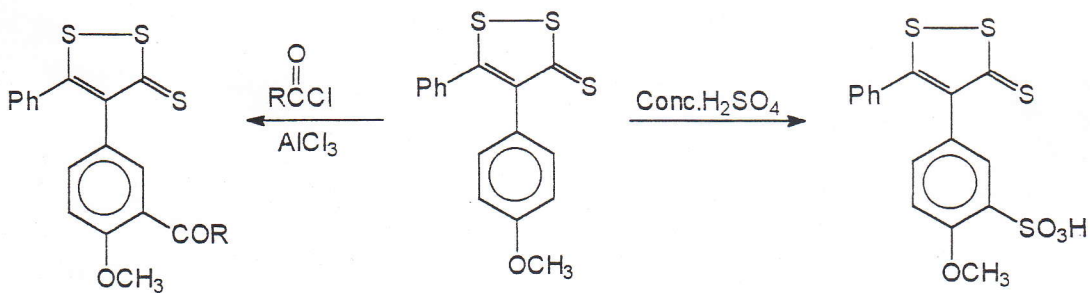
ويكون المردود عاليا اذا كان كل من الموضعين 4،5 في 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تحتوي على مستبدلات اريلية، اما اذا كانت المستبدلات مجموعات ميثيل فان المردود يكون ضعيفا.

[18]



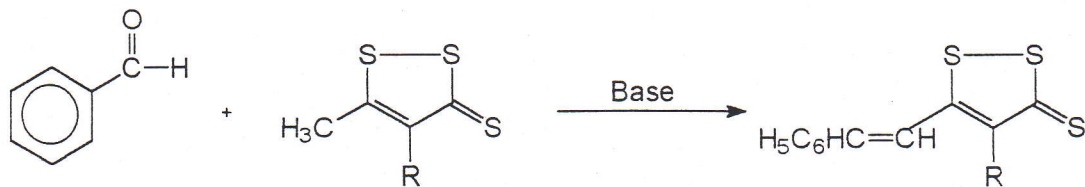
I-2-7 تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى على المجموعة العطرية المرتبطة :

إذا احتوى 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون على مستبدلات عطرية في كل من الموضعين 4 و5 فإنه نتيجة لحالة الاستقرار (الثبات) التي يتمتع بها المركب لوحظ إمكان حدوث العديد من تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى على الحلقات العطرية المرتبطة.
فمثلا: اريل-2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون أمكن سلفنته (Sulfonation) بحمض الكبريتيك المركز وكذلك أسيلته (Acylation) تحت شروط فريدل- كرافت المخطط (I - 11). [45].



المخطط (I - 11)

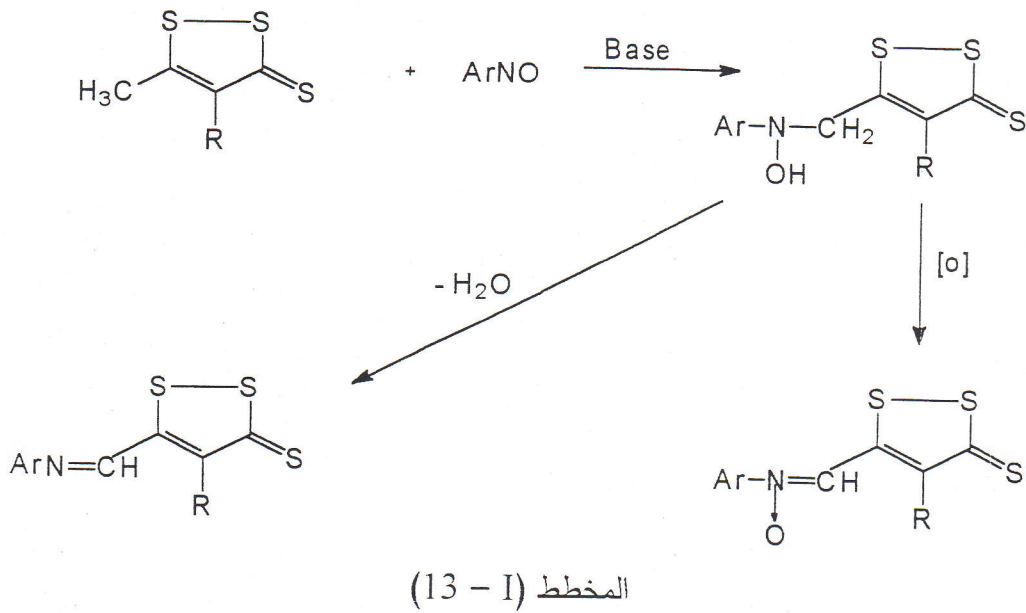
5-ميثيل-2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون يحدث له تكاثف الدول (Aldol condensation) مع البنزالدهيد في وجود البييريدين كعامل حفاز، المخطط (I-12).



المخطط (I-12)

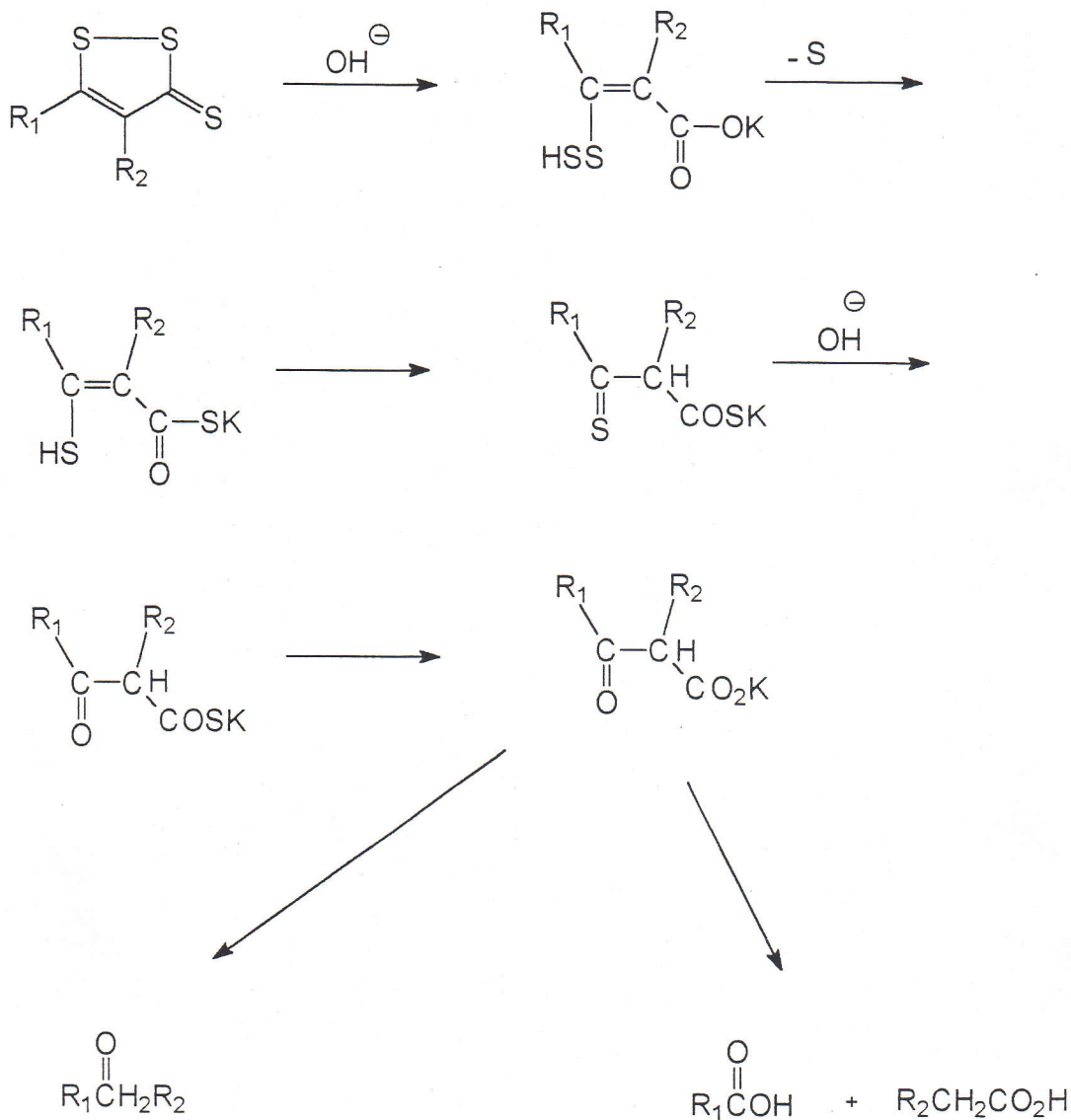
بارا- نيتروزو- N,N - ثنائي ميثيل أنيلين يتفاعل مع 5 - ميثيل-2،1- ثنائي ثيول-3- ثيون ليعطي أحد مشتقات الهيدروكسيل أمين والذي بدوره يمكن أن يتأكسد ليتحول إلى أحد مركبات النيترون (Nitrones) ، أو يفقد جزيء ماء ليتحول إلى أنيل (Anil) المخطط (I - 13).

[45]



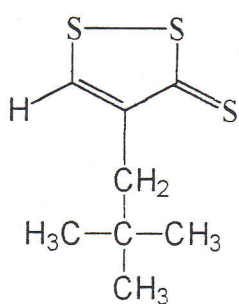
I - 2-8 الاماهة :

الاماهة القاعدية للمركب 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون تحول ذرتي الكبريت إلى كبريتيد والذرة الثالثة إلى كبريت حر، وناتج الاماهة هو مشتقات اسيتو حمض الاسيتيك (Acetoacetic.acid) التي بالاماهة بدورها يمكن أن تتحول إلى كيتون وثاني أوكسيد كربون أو إلى حمضين عضويين مختلفين ، المخطط (I - 14).

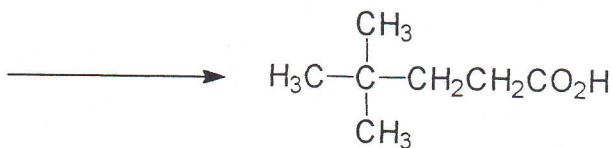


المخطط (I - 14)

وكثيرا ما يستخدم تفاعل الا ماهة هذا لتحديد تركيب 2,1 - ثنائي ثيول-3- ثيون. [44,42,8].
 كما يعتمد هذا التفاعل في تحضير بعض الاحماض العضوية مثل حمض : γ,γ -ثنائي ميثيل
 فاليريك (18) الذي يتحصل عليه بمرودود جيد انطلاقا من : 4-نيوبنتيل-2,1 - ثنائي ثيول-3-
 -ثيون (17). [48,14].



(17)

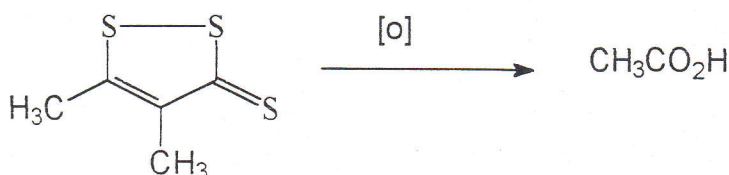


(18)

I-2-9 الأكسدة :

تتحول مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3- ثيون بفعل العوامل المؤكسدة اللاعضوية إلى أحماض كربوكسيلية، حمض النيتريك مثلا يؤكسد 5،4-ثنائي ميثيل-2،1- ثنائي ثيول-3- ثيون إلى حمض اسيتيك، المخطط (I-15) [44]، 5-بارا-ميثوكسي فينيل-2،1- ثنائي ثيول-3- ثيون يتأكسد إلى حمض أنيزيك (Anisic acid). [42] ، وفي درجات الحرارة المنخفضة نسبيا تتحول مجموعة الثيوكربونيل بفعل العوامل المؤكسدة إلى مجموعة كربونيل.

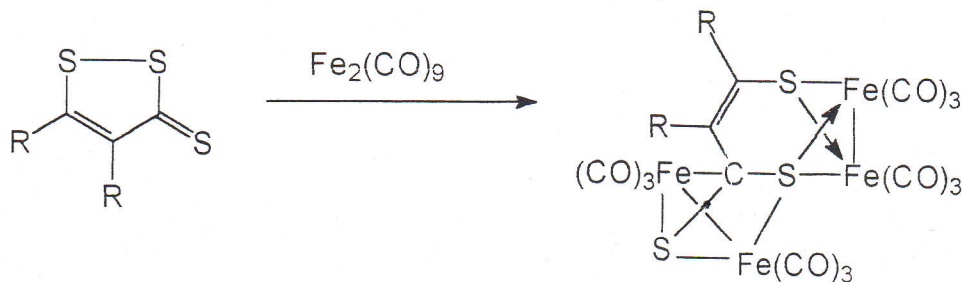
[50:49]



المخطط (I-15)

I-2-10 تفاعلها مع بعض المعقدات :

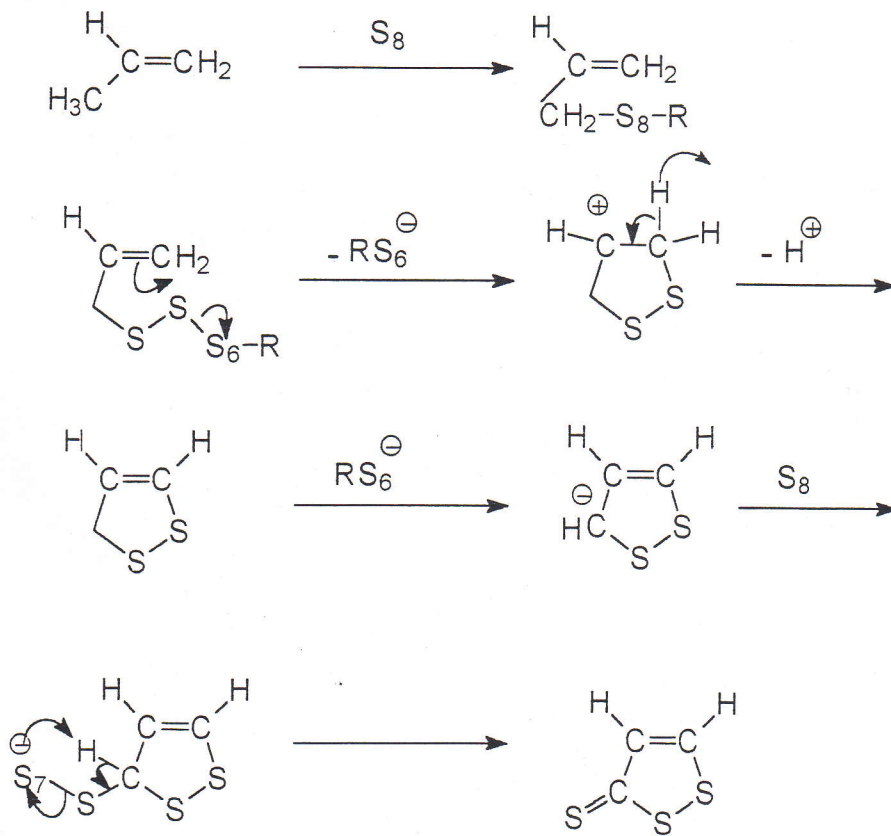
كما يمكن لمركبات الثنائي ثيولثيون أن تتفاعل مع المعقد $Fe_2(CO)_9$ لتعطي بدورها معقدات عضوية معدنية كما هو موضح في المخطط (I-16) . [65]



المخطط (I-16)

11-2- I آلية (ميكانيكية) تكوين 2،1 - ثنائي ثيول - 3- ثيون :

من المعروف أن تفاعل الكبريت مع الأوليفينات لتكوين مركبات 2،1 - ثنائي ثيول - 3- ثيون هو تفاعل محفز بواسطة قاعدة، ولم يتم هذا التفاعل تحت الأشعة فوق البنفسجية (UV)، وهذا ما يوحي إلى أن ميكانيكية التفاعل ذات طبيعة قطبية، والتي يمكن فيها لعدد من المركبات البينية أن تعزل تحت درجات حرارة منخفضة، والميكانيكية المقترحة موضحة في المخطط (I-17). [52، 1].



المخطط (I-17)

الفصل الثاني

• الخواص الفيزيائية

• الاستخدامات

II - 1 الخواص الفيزيائية :

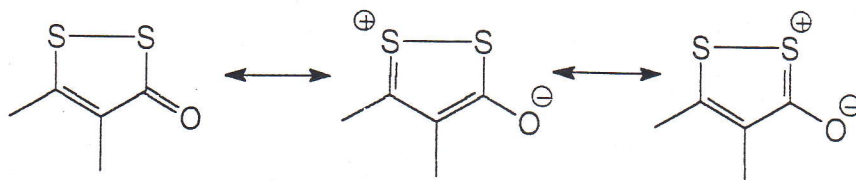
II-1-1 الخواص العامة :

عدد كبير من مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تكون على شكل بلورات ملونة، والتي تحتوي على مستبدلات أروماتية منها تمتاز بدرجات انصهار عالية نسبيا ويتراوح لونها من البرتقالي إلى الأحمر، بخلاف المشتقات ذات المستبدلات الأليفاتية التي تكون صفراء اللون ، أما ما يحتوي منها على مستبدلات الكيلية ذات وزن جزيئي عالي فإنها تكون عبارة عن زيوت، كما تمتاز هذه المركبات بثباتها الحراري مما يمكن من تقطيرها دون أن يحدث لها أي تفكك وذلك تحت الضغط الجوي العادي ، كما أن هذه المركبات عديمة الرائحة ولا تتأكسد بالهواء الجوي.

مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون عموما عديمة الذوبان في أغلب المذيبات القطبية قليلة الذوبان في المذيبات الأليفاتية، ذوابة في الهيدروكربونات الأروماتية ، كما أنها تذوب في حمض الكبريتيك المركز. [1]

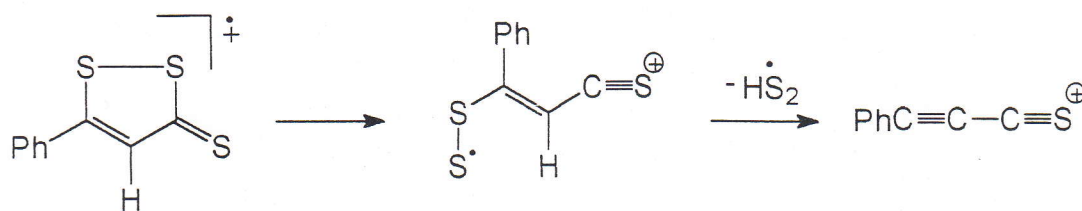
II-1-2 الخواص الطيفية :

مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تمتص في المرئي وفوق البنفسجي (UV / VIS) وتظهر لها عصابات قوية عند : 225،250،335،417 (m μ) [8،51،52،53،54] أما في مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) فقد تمت دراسة أطيايف مجموعة من مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون وتم تحديد خمس أنواع من الامتصاصات (عصابات امتصاص) ، وكذلك من نتائج هذه الأشعة تم إثبات صيغ الرنين الإلكتروني للمركب 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون ، المخطط (I-II) بناء على امتصاص مجموعة الكربونيل ، و عزم ثنائي القطب. [1]



المخطط (I-II)

تم الاعتماد على مطيافية الكتلة (MS) في تحديد بنية بعض مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون و 2،1 - ثنائي ثيول-3-أون بعد اصطناعها. وفي دراسة طيف الكتلة لمجموعة من مشتقات ميثيل- 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون و فينيل- 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تم الحصول على خط الأساس الناتج عن الجزيء المتاين ، وفي المشتق 5-فينيل 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون يظهر خط بشدة قوية موافق للشظية (M-HS₂) والتي يمكن أن تكون ناتجة عن التشظي الموضح أدناه في المخطط (2-II) :

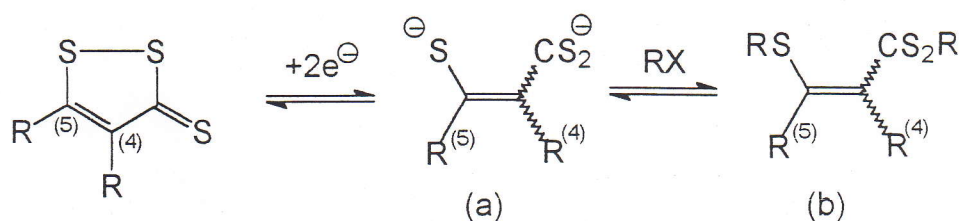


المخطط (2-II)

وهذا الأيون (M-HS₂) تم العثور عليه أيضا في طيف الكتلة للمركب: α - (3،1 - ثنائي ثيول-3-إيليدين) ثيوكيتون . لكن في المشتقات التي تحمل المجموعات الوظيفية التالية: -NH₂ , -CONH₂ , -COOC₂H₅ , -CN كاستبدلات، لم يظهر فيها الخط موافق للايون (M-HS₂) بل ظهر الخط موافق للأيون S₂ والخط موافق للأيون HS أما في مطيافية الكتلة تحت الجهد العالي فقد اتضح أن النظام الحلقي ينقص بفقدان أيونات و CS [53]. من مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني (¹H-NMR) لم يتم التمكن من إثبات عدم أروماتية مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون ، والإزاحة الكيميائية لبروتونات مجموعة الميثيل المستبدلة في حلقة المركب مماثلة للإزاحة الكيميائية لمجموعة الميثيل المستبدلة في الحلقات الأروماتية، طيف المركب 4-فينيل- 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون والمركب 5-فينيل - 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تظهر فيه أروماتية حلقة ثنائي ثيول، ففي كل من هذه المركبات (كما هو الحال في مثيلاتها من الكيتونات)، البروتونات المتصلة بحلقة الثنائي ثيول تظهر قمة في المنطقة من 6.86 الى 8.27 (ppm) بحيث يظهر البروتون الموجود في الموضع-5 إزاحة أكبر من البروتون الموجود في الموضع-4. [56]

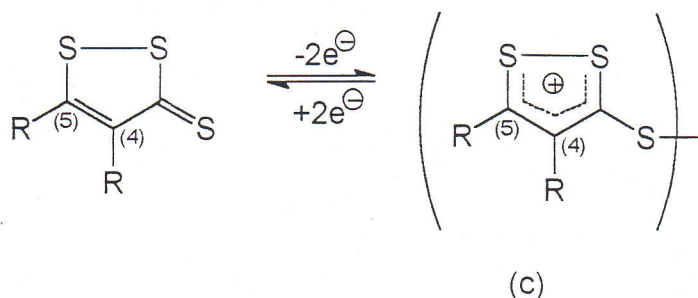
3-1-II الخواص الكهروكيميائية :

معظم الدراسات الكهروكيميائية الخاصة بمركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون أجريت على مركبات مستبدلة في الموضع 4 أو 5 أو هما معا بمجموعات غير فعالة (غير نشطة) إلكترونيا (non electroactifs)، (Alkyle ou Aryle) أظهرت النتائج أن هذه المركبات يحدث لها إرجاع عكوس بواسطة زوج من الإلكترونات معطية الشاردة السالبة الثنائية a) (dianion) الموضحة في المخطط (3-II) :



المخطط (3-II)

المركب (b) يمكن عزله والحصول عليه بعد عملية الكلة (Alkylation) للشاردة (a). [2]. كما أنه بالاعتماد على طريقة الفولتامترية الحلقية (Voltammetrie cyclique) أمكن إثبات أن أكسدة بعض مركبات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون المستبدلة في الموضع 4 أو 5 أو هما معا بمجموعات غير فعالة (غير نشطة) إلكترونيا تؤدي بطريق عكوس إلى الكاتيون الثنائي (c) (bis-dithiolium)، الموضح في المخطط (4-I I) . [2]

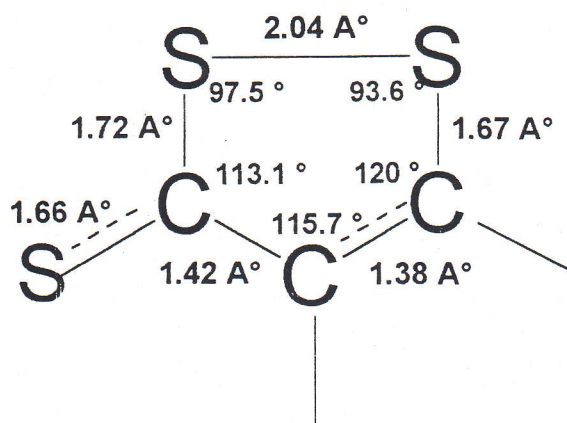
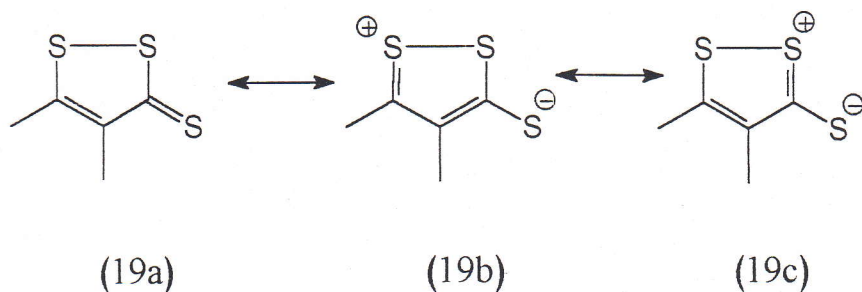


المخطط (4-I I)

4-1-II البنية البلورية :

البنية البلورية لمركب 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تمت دراستها لأول مرة من طرف كل من الباحثين زاسلوفسكي (Zaslowski) و ، كوندروشوف (Kondroshov) اللذان كانا 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 [55].

كما تمكن كل من الباحثين كيهل (Kehl) و جيفري (Jeffrey) في تحليلهما لبنية المركب 4-ميثيل-2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون من تحديد طول الرابطة في كل من المجموعات S-C, C=S, C=C الشكل (1-II) والتي تحتوي كل منها على مدارات من النوع π عمودية على مستوى الحلقة، وكذلك تمكنا من تحديد الصيغ الرنينية (19a) و (19b) و (19c) بالنسب على الترتيب. [56]. 1 : 4 : 5



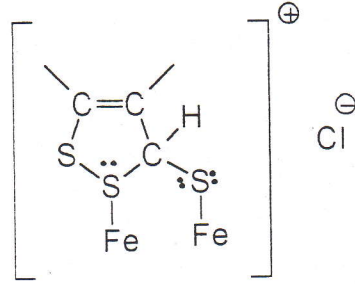
الشكل (1-II)

II - 2 الاستخدامات :

II - 2 - 1 في الصناعة :

إن ثبات هذه المركبات أمام الفعل المؤكسد للهواء، شجع على استخدامها كمضادات للتأكسد (Antioxydant) في الوقود وفي زيوت التشحيم للمحركات. [1،52] وكذلك تم استخدامها كمواد إضافية في زيوت التشحيم للمحركات التي تعمل تحت ضغط عال، وتستخدم أيضا كمثبطات للبلمرة (Polymerisation) في تفاعلات الشقوق الحرة. [57] نشاط هذه المركبات تجاه الأسطح المعدنية والأملاح المعدنية ساعد على استعمالها في اختبارات الكشف عن شوارد : $Hg^{+2}, Pt^{+4}, Pt^{+2}, Pd^{+2}, Sn^{+2}, Ag^{+}, Cu^{+}$ [58].

كما أنها عامل واق لسطح الحديد من التآكل بفعل حمض الهيدروكلوريك ، وبتركيز اقل من (200ppm) تؤدي إلى وقاية كاملة لسطح الحديد من مهاجمة حمض الهيدروكلوريك وهذا الفعل الواقي له علاقة بالأبعاد الهندسية للروابط في المجموعة (S-C=S) والرابطة (Fe-F) المخطط (5-I I). [52].



المخطط (5-II)

الرابطة S-Fe تمنع الحمض من مهاجمة سطح المعدن في الوسط المائي . كما أن هذه المركبات استخدمت في المطاط والبلاستيك لمنع نفوذ الأشعة فوق البنفسجية منها. [52].

مركبين من مشتقات 5-كلورو-4-اريل-2،1-ثنائي ثيول-3-ثيون تم استخدامها كمبيدات للفطريات النباتية. وأعطت نتائج جيدة في ميدان معالجة التربة والبذور. [13].

II - 2 - 2 في الطب :

عرفت عدة مركبات من مشتقات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تداول كبيراً في الأوساط الطبية والصيدلانية نظراً للكثير من الخصائص العلاجية التي تتميز بها، كما أن العديد منها معروف بفعاليته في تنشيط إفراز الصفراء. [59]

المركب (2) أو ما كان يعرف باسم (Trithioanet) له أثر جلي في تنشيط الغدد اللعابية مما يساعد على علاج مرض جفاف الفم (dryness of mouth). [59]

كما أن البعض من هذه المركبات استخدم في علاج مرض البلهارسيا (Bilharziosis) ومرض الاستسقاء (Oedeme) ، كذلك بعض مشتقات 2،1 - ثنائي ثيول-3-ثيون تمت دراسة فعاليتها في إدرار البول وتصفية الدم من المواد السامة وأعطت نتائج جيدة. [13]

وفي بعض الأبحاث المتقدمة تم إثبات فعالية الأولتييراز (1) في زيادة وتقوية مناعة الجسم وتنشيط نشاط الفيروس المسبب لمرض الإيدز (AIDS). [63]

الفصل الثالث

• التاكل

III-1 التآكل :

III-1-1 تعريف:

التآكل في حقيقته هو التلف الذي يحصل للمعدن بسبب تفاعل كيميائي بينه وبين الوسط المحيط به ، وللتآكل أشكال ومستويات مختلفة تتراوح بين التغير البسيط على سطح المعدن إلى فقدان الكلي للخواص الميكانيكية للمعدن. [60]

والتبعات الاقتصادية للتآكل بالغة الأهمية نظرا للقيمة المالية للعتاد والمنشآت التي يتسبب في إتلافها وقد يتعدى خطره في ميدان صناعة البترول إلى توقف الإنتاج أو تلوث المنتج وفي بعض الأحيان قد يشكل خطرا على حياة الأشخاص العاملين أنفسهم.

III-1-2 التآكل كظاهرة كهروكيميائية :

إن تآكل المعدن هو في الأصل تفاعل أكسدة إرجاعية يحدث فيه تأكسد للمعدن وإرجاع لأحد مكونات الوسط المحيط به ، وعندما يتم هذا التفاعل في وجود كهروليت كوسط للتفاعل (الماء مثلا) فإن التآكل يكون ذا طبيعة كهروكيميائية .

وفي الحالات البسيطة يمكن تقسيم تفاعل الأكسدة الإرجاعية إلى التفاعلين التاليين الذي يسمى كل منهما تفاعل نصفي :

(1) عملية أكسدة المعدن M ذي التكافؤ n :



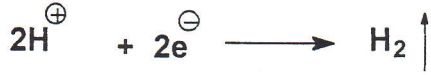
على سبيل المثال تأكسد الحديد Fe إلى شوارد حديد ثنائي Fe^{+2} :



(2) عملية إرجاع المؤكسد Ox ذي التكافؤ m على سطح المعدن :



على سبيل المثال إرجاع شوارد H^+ إلى غاز هيدروجين H_2 :



أو إرجاع الأوكسجين الذائب :



وتجدر الإشارة هنا، إلى أن الأكسدة والإرجاع عمليتان متزامنتان وأن عدد الإلكترونات المفقودة يكون مساويا لعدد الإلكترونات المكتسبة .

III-1-3 الأشكال المختلفة للتآكل :

للتآكل أشكال متعددة تختلف باختلاف الأسباب المؤدية إليها من أهمها وأكثرها انتشارا :

III-1-3-1 التآكل المنتظم :

هذا النوع من التآكل يحدث بنفس السرعة على جميع نقاط السطح المتآكل للمعدن ويشمل كافة سطح المعدن .

III-1-3-2 التآكل الموضعي (بالنقر) :

التآكل من هذا النوع يحدث في مواضع معينة من المعدن ويتسبب في نقص ضئيل في وزن المعدن ويمكنه إحداث ثقوب أو كسور في المعدن وهو الأكثر انتشارا سببه عدم تجانس في بنية المعدن أو في الوسط المحيط بالمعدن .

III-1-3-3 التآكل التصدعي :

في هذا النوع من التآكل التلف الحاصل للمعدن سببه تغلغل الهيدروجين الذري إلى داخل المعدن ويتسبب في حدوث تصدعات وشقوق في المعدن مما يفقده خصائصه الميكانيكية.

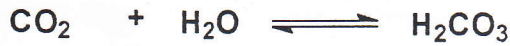
III-1-3-4 التآكل الغلفاني :

يحدث هذا النوع من التآكل بسبب وجود معدنيين مختلفين في طبيعتها في سبيكة واحدة مما يولد فرق جهد بينهما يؤدي إلى تآكل المعدن .

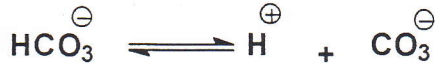
III-1-4 أنواع التآكل المنتشرة في المنشآت البترولية :

III-1-4-1 التآكل بفعل ثاني أوكسيد الكربون :

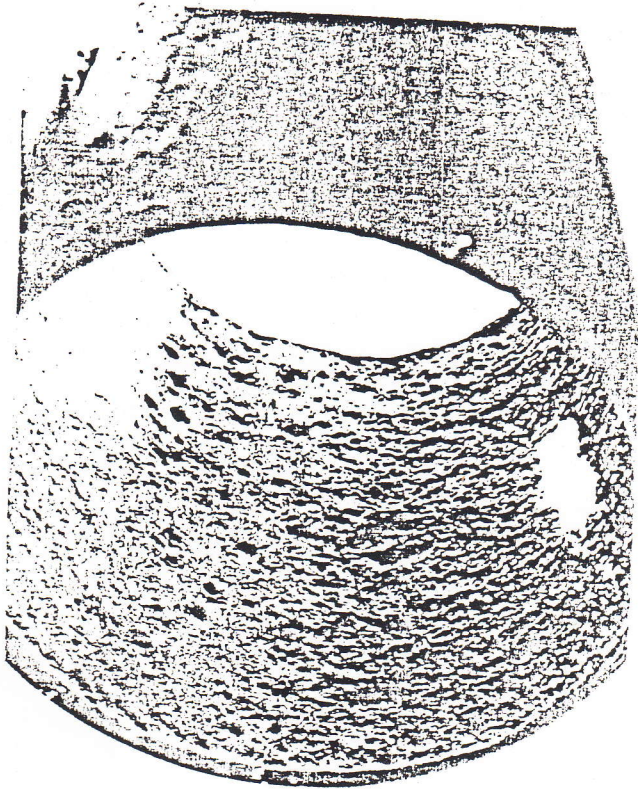
وجود ثاني أوكسيد الكربون في الوسط المائي يحوله إلى وسط حمضي أكال نظرا إلى أن CO_2 يتميه جزئيا تبعا للمعادلة التالية :



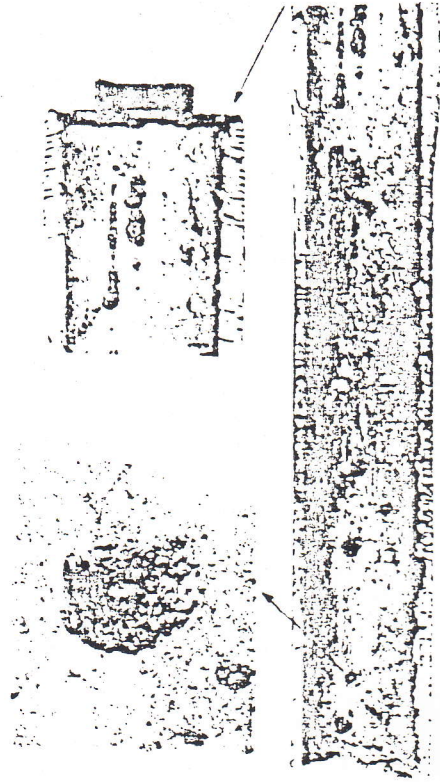
وحمض الكربونيك الناتج هو حمض ضعيف يتأين في الماء تأينا غير تام تبعا للمعادلات التالية:



وهذا ما يؤدي إلى انخفاض قيمة pH الوسط (pH الماء النقي المشبع بثاني أوكسيدالكربون تحت الشروط النظامية تساوي 3.9) . [62]



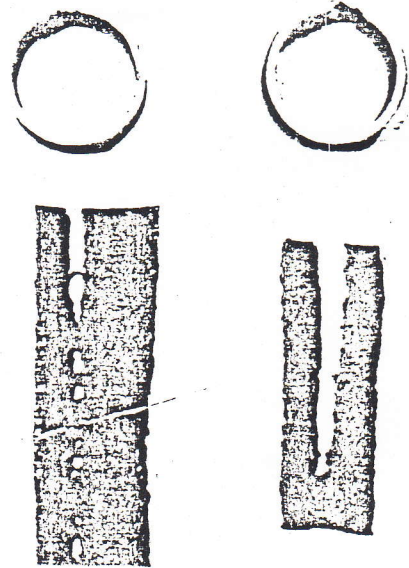
2- أنبوب متآكل بسبب CO₂



1- تآكل بسبب CO₂ بعد 5 أشهر
من الخدمة بدون مثبت



4 - أنبوب لنقل البترول
متآكل بسبب CO₂

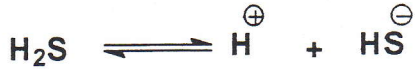


2- تآكل بسبب CO₂ بعد عام
من الخدمة بدون مثبت

الشكل (1-III): أمثلة من الواقع تبين بوضوح الآثار التي يخلفها التآكل بفعل CO₂

III-1-4-2 التآكل بفعل كبريتيد الهيدروجين :

غاز كبريتيد الهيدروجين هو غاز حمضي يتفكك جزئيا في الماء تبعا للمعادلات التالية :



وبالرغم من أن تركيز شوارد H^{\oplus} الناتجة عن هذه التأيينات ضعيف إلا انه كلما استهلكت شوارد H^{\oplus} بسبب التآكل فان الاتزان ينتج شوارد جديدة بتفكك H_2S و HS^{\ominus} . لهذا فان كبريتيد الهيدروجين يزيد من تفاقم مشكلة التآكل .

III-1-4-3 التآكل بفعل الأوكسجين :

بوجود الأوكسجين في الوسط المائي ويتوفر منبع للإلكترونات تحدث عملية إرجاع للأوكسجين تبعا للمعادلة التالية :



ومن الواضح أن يكون مصدر الإلكترونات هو المعدن المتآكل ، والتآكل تحت هذه الشروط والأسباب يكون تآكلا متموضعا .

III-1-4-4 التآكل بفعل البكتيريا :

يمكن للبكتيريا أن تؤدي بطريق غير مباشر للتآكل

- استهلاك الهيدروجين
- إفراز مواد حمضية
- ترسيبها على سطح المعدن

III-2 العوامل المؤثرة على سرعة التآكل :

III-2-1 pH الوسط :

تتوقف pH الوسط المائي على طبيعة وتركيز المواد المنحلة فيه (أحماض، أسس، أملاح، غازات...) وتأثيره على سرعة التآكل يمكن دراسته من وجهتين :

(1) ترموديناميكية :

pH المحلول عامل مؤثر على الاستقرار أو الثبات الترموديناميكي لكل مكونات المحلول، يعني ذلك أن بعض التفاعلات تكون محكومة ترموديناميكيا بقيمة pH المحلول أي لا يمكن لهذه التفاعلات أن تحدث الا في حدود معينة للـ pH، وبذلك فان معرفة جهد المعدن وقيمة pH الوسط المتصل به تمكن من معرفة حدوث أو عدم حدوث التفاعلات الداخلة في عملية التآكل، والمنحنى pH-جهد القطب (منحنيات بوربي Pourbaix) تبين من أجل معدن ووسط محددين مناطق pH التي يمكن فيها لظاهرة التآكل أن تحدث . [62]

(2) حركية (كيناتيكية) :

التفاعلات التي يتم فيها استهلاك شوارد H^+ تزيد سرعتها بانخفاض قيمة pH الوسط ولذلك عموما تزيد سرعة التآكل بانخفاض الـ pH الوسط.

III-2-2 درجة الحرارة:

درجة الحرارة تأثير بالغ الأهمية، نظرا إلى أن سرعة التآكل تزيد بضعفين إلى ثلاثة أضعاف كلما زادت درجة الحرارة ($30^{\circ}C$) آخذين بالاعتبار حدود ذوبانية الغازات الموجودة في الوسط والتي تقل ذوبانيتها بارتفاع درجة الحرارة. [60]

III-2-3 الضغط :

له أثر مباشر نظرا لتأثيره على كمية الغازات الذائبة في الوسط.

III-2-4 سرعة الانسياب :

تزيد سرعة التآكل بزيادة سرعة الانسياب عندما يكون نوع التآكل متوقفا على انتشار أحد المكونات الفعالة في الوسط (مثلا : التآكل في وسط معرض للهواء الجوي موقوف على انتشار الأوكسجين وثاني أوكسيد الكربون الذائب في الوسط).

III -2-5 الأملاح الذائبة :

إن لبعض الأملاح الذائبة في الوسط تأثيرا مباشرا حيث تزيد من سرعة التآكل في الوسط المائي (مثل أملاح الكلوريد).

III-2-6 المعدن:

عدم تجانس المعدن أو مزج بين معدنين مختلفين يشكل نقطة الابتداء لظاهرة التآكل وعدم تجانس المعدن يكون نتيجة:

- وجود شوائب
- فرق في درجة الحرارة بين منطقتين متجاورتين من المعدن
- شد ميكانيكي داخلي نتيجة المعالجة الحرارية (لحام)

III-3 مثبتات التآكل :

III-3-1 تعريف :

مثبطات التآكل هي مركبات كيميائية تضاف بمقادير ضئيلة إلى الوسط الأكال لتحد من عملية التآكل بنسبة معتبرة .

هذه المركبات يجب أن تكون ذات فعالية عالية ليتسنى استخدامها بكميات ضئيلة جدا ، ويجب أيضا أن تكون خاملة تجاه الوسط حتى لا تؤدي إلى تغير ملحوظ في خصائصه الفيزيائية والكيميائية . [62]

في أغلب الحالات المثبط يتوضع على سطح المعدن مشكلا طبقة تمنع الاتصال (معدن/ماء) .

III-3-2 أنواع المثبطات :

يمكن تصنيف المثبطات بناء على:

- 1- مجال استخدامها
- 2- أثرها على التفاعل الكهروكيميائي المؤدي إلى التآكل
- 3- آلية التفاعل المؤدية إلى التثبيط

[68، 62، 60]

1-التصنيف بناء على مجال استخدامها :

الأوساط المائية :

يمكن أن نميز في هذه الحلة نوعين من المثبطات :

-المستخدمة في الأوساط الحمضية والتي يمكنها أن تمنع عملية الهجوم الكيميائي للوسط على سطح المعدن ومنها المثبطات التي تضاف الى آبار التنقيب أثناء عملية الحفر .

-المستخدمة في الأوساط المعتدلة وهي المثبطات التي تضاف مثلا إلى أنظمة التبريد لأجل حمايتها من التآكل.

الأوساط العضوية :

وهي التي تضاف إلى زيوت تشحيم المحركات والوقود، وكذلك المثبطات التي تضاف

الى الطلاء الخاص بالاسطح المعدنية لأجل حمايتها من التآكل والصدأ.

الأوساط الغازية :

مركبات تتميز بدرجات غليان منخفضة نسبيا (مواد متطايرة)، تستخدم من أجل حماية

الأجهزة الدقيقة و الحساسة وكذلك القطع الإلكترونية أثناء نقلها أو تخزينها لحمايتها من التآكل الذي يمكن أن يسببه الهواء الجوي .

2-التصنيف بناء على أثرها على التفاعل الكهروكيميائي المؤدي إلى التآكل :

في هذه الحالة يمكن أن نميز ثلاث أنواع من المثبطات :

- المثبطات المصعدية :

هي مركبات تؤدي إلى تغطية المناطق المصعدية في المعدن (المناطق المتآكلة) وتتحد

مع شوارد الحديد الثنائي لتشكل رواسب تؤدي الى سد المنطقة المتآكلة.

ومن الضروري أن تتم تغطية كل المنطقة المصعدية وإلا فان المساحة المعرضة للتآكل تنخفض

لكن تتبعها زيادة في سرعة التآكل على المنطقة غير المحمية.

- المثبطات المهبطية :

هي مركبات كيميائية لها ميل لاكتساب الالكترونات لاحتوائها على جزء الكتروفيلي

يقوم بمهاجمة المنطقة المهبطية من المعدن (الغنية بالالكترونات) وتحدث له عملية ادمصاص

على هاته المنطقة ، و لاحتوائها أيضا على جزء هيدروكربوني غير قابل للامتزاج مع الماء (كاره

للماء hydrophobe) يشكل طبقة واقية للمنطقة المهبطية مانعة لعملية تبادل الإلكترونات مع

الوسط .

- المثبطات المختلطة :

مركبات تؤدي تثبيط سرعة كلا التفاعلين (التفاعل المصعدي و التفاعل المهبطي)

3-التصنيف بناء على آلية التفاعل المؤدي إلى التثبيط :

في هذه الحالة يمكن أن نميز الأنواع التالية :

-بالادمصاص : وهي مركبات تمنع هجوم الوسط على سطح المعدن بفعل ادمصاصها على هذا الأخير، وفي هذا النوع تتوقف قوة التثبيط (نسبة التثبيط) على طبيعة الادمصاص الحاصل على سطح المعدن.

-بالخمولية : وهي مركبات تتفاعل مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائيا تجاه الوسط الأكال.

-بالترسيب : بعض المثبطات تشكل رواسب تتوضع على سطح المعدن وتكون إما رواسب لأملاح معدنية أو معقدات عضوية شحيحة الذوبان في الوسط الأكال .

-بحدف العامل الأكال : هذا النوع من المثبطات عادة ما يستخدم في أنظمة التسخين المركزي لحمايتها من التآكل (مثلا : Na_2SO_3 , N_2H_2)

الفصل الرابع

• تحضير المركبات

1-IV تحضير 4- فينيل - 2,1- ثنائي ثيول - 3- ثيون

IV- 1- 1- تمهيد:

يتفاعل الكيمين (Cumène) مع الكبريت في وجود عامل حفاز هوثنائي-(أورثو- طوليل)غانيديين di-(o-tolyl)guanidine عند درجة حرارة 140°C ويعطي المركب 4- فينيل - 2,1- ثنائي ثيول - 3- ثيون بمرادود يصل إلى 20%. اعتمدت طريقة (E. Fields) [25] كطريقة عمل.

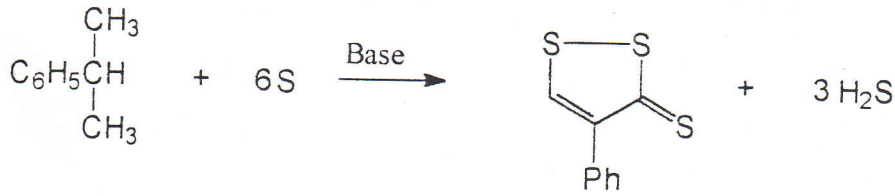
IV- 1- 2 المواد المستعملة: يوضح الجدول (1-IV) بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات المستخدمة في تحضير 4- فينيل - 2,1- ثنائي ثيول - 3- ثيون وتتقيته.

المركب	درجة النقاوة (%)	درجة الغليان أو لاصهار(°c)	الكثافة (g/ml) في 20° c
اورثو- كزيلين	99,5 %	144-143	0,88
كيمين	99,5 %	153-152	0,86
بنزين	> 99,5 %	81-80	0,88
هكسان	>99,7 %	69	0,66
كبريت	>98 %	120-117	/

الجدول (1-IV) بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات المستخدمة في تحضير 4- فينيل - 2,1- ثنائي ثيول - 3- ثيون وتتقيته.

IV-1-3 طريقة العمل:

في دورق كروي سعته (500 ml) مزود بمبرد عكوس وجهاز رج وتسخين وضعت (50 ml) كزيلين (Xylène) و (50 ml) كيمين (Cumène) و (2,5g) ثنائي-(أورثو - طوليل) غانيددين (di-(o-tolyl)guanidine) و (50g) كبريت، تم تسخينها بواسطة حمام زيتي عند درجة حرارة 140°C لمدة خمسة أيام. وبعد التأكد من اختفاء كل كمية الكبريت تم تبريد المزيج في حمام ثلجي لمدة ثلاث ساعات بعدها تم ترشيح بلورات الناتج وإعادة بلورتها باستعمال مزيج من البنزين (Benzène) والهكسان (Hexane) بنسبة 3:1 على الترتيب.



IV-1-4 النتائج التحليلية :

- بلورات بلون بني (طولوين)
- درجة الانصهار 124°C (124°C المرجع [25])
- $^1\text{H-NMR}$ ($\delta\text{ppm/TMS}$; CDCl_3) : 8,46 (s,1H);7,56 (m,5H)
- المرذود : 20% (15g)

IV - 2 تحضير 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون

IV - 2 - 1 تمهيد :

يمكن لمجموعة الثيوكربونيل أن تتحول إلى مجموعة كربونيل بمعالجة الثنائي ثيولثيون بأسيئات الزئبق، وينتج الثنائي ثيولون المقابل بمردود عال يصل إلى 92% . وقد اعتمدت طريقة (B.Bottcher) [3] كطريقة عمل.

IV - 2 - 2 المواد المستعملة:

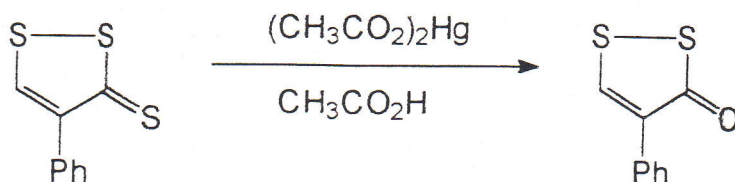
يوضح الجدول (IV-2) بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات المستخدمة في تحضير 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون وتلقيته.

المركب	درجة النقاوة %	درجة الغليان أو الانصهار ° c	الكثافة (g/ml) في 20° c
حمض الأستيك	> 99.5	118-116/ 17-15	1.05
أسيئات الزئبق	> 99	/	/
طولوين	> 99.9	111-110	0.87
ايثر بترولي	بعد التقطير	70-50	0.66

الجدول (IV-2) بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات المستخدمة في تحضير 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون وتلقيته.

IV - 2 - 3 طريقة العمل:

في دورق كروي سعته (500 ml) مزود بمرد عكوس وجهاز رج وتسخين، وضعت كمية من محلول للمركب 4- فينيل- 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون في حمض الأستيك (1 g) من المركب لكل (50 ml) من الحمض) ثم أضيف لها (2 g) من أسيتات الزئبق على فترات (0.5 g لكل 10 دقائق)، تم تسخين المزيج إلى حين اختفاء الثنائي ثيولثيون (حوالي 30 دقيقة). بعد تبريد المزيج وترشيح الراسب الأسود (كبريتيد الزئبق) أخذت الرشاحة وأجريت عملية تقطير لحمض الأستيك، أنيب الراسب الناتج بعد التقطير في كمية مناسبة من الطولين، المحلول الناتج تم غسله ثلاث مرات بالماء وبعد تقطير المذيب العضوي (طولين) أعيدت بلورة الناتج بواسطة الايثر البترولي.



IV - 2 - 4 النتائج التحليلية :

- بلورات بلون بني (ايتانول)
- المرذود : 92% (1,7g)
- درجة الانصهار 88 c° (88 c° المرجع [3])
- $^1\text{H-NMR}$ ($\delta\text{ppm/TMS}$; CDCl_3) : (m,5H) 7,4; (s,1H) 8,33
- IR (CCl_4) : $\bar{\nu}(\text{C=O})$: 1680 cm^{-1}

IV - 3 تحضير الملح اليودي 3-ميثيل ثيو-4-فينيل-1،2 - ثنائي ثيوليليوم

IV - 3-1 تمهيد :

يتم تحضير الملح ثيوليليوم بألكلة الثيولثيون المقابل بواسطة يوديد الميثيل أو كبريتات الميثيل. وقد أعتمدت طريقة (B.Bottcher) [4] كطريقة عمل.

IV - 3-2 المواد المستعملة :

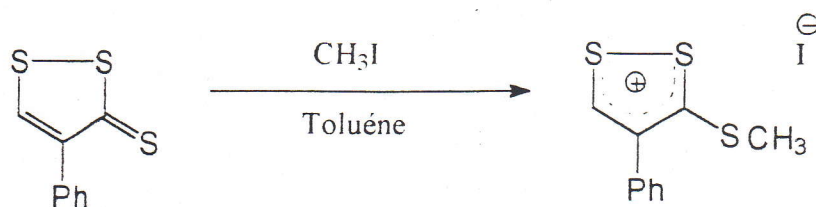
يوضح الجدول (3-IV) بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات المستخدمة في تحضير الملح اليودي 3-ميثيل ثيو-4-فينيل-1،2 - ثنائي ثيوليليوم وتتقيته.

المركب	درجة النقاوة %	درجة الغليان أو الانصهار ° c	الكثافة (g/ml) في 20° c
يوديد الميثيل	> 99.5	43-42	2.28
طولوين	> 99.9	111-110	0.87
ايثر ثنائي الايثيل	> 99.5	36-35	0.71

الجدول (3-IV) الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات المستخدمة

IV -3-3 طريقة العمل:

أذيت كمية قدرها (3 g) من 4-فينيل-1,2-ثنائي ثيول -3- ثيون في كمية مناسبة من الطولوين ثم أضيف لها يوديد الميثيل بزيادة، ثم تم تسخين المزيج بواسطة حمام مائي لمدة أربع ساعات، بعد تبريد المزيج تم تمديد المحلول بواسطة إيثر ثنائي الأيثيل، الراسب المتشكل تم ترشيحه وغسه بواسطة الإيثر ثنائي الأيثيل .



IV -3-4 النتائج التحليلية :

- بلورات صفراء
- نرجة الانصهار 224 ° c (224 ° c المرجع [4])
- المردود 95% (4,7g)
- ¹H-NMR (δppm/TMS ; D₂O) : 2,7 (s,3H . SMe) ; 9,4(s,1H) ; 7,30(m,5H)

الفصل الخامس

• دراسة الأثر المشبط للتاكل

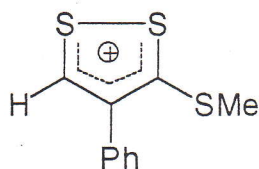
IV-4 المناقشة والاستنتاج :

يتضح جليا من خلال النتائج التحليلية المتحصل عليها أن المركبات الناتجة تتمتع بدرجة نقاوة عالية ، وذلك بمقارنة هذه النتائج بالخواص العامة لهذه الفئة من المركبات. فإذا أخذنا على سبيل المثال النتائج التحليلية لمطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) للمركبات الثلاث المحضرة نجد أن البروتون المتصل بالحلقة الثيونية في كل من هذه المركبات له إزاحة كيميائية مماثلة للإزاحة الكيميائية لبروتونات الحلقات الأروماتية. كما أننا نلاحظ أن بروتونات الحلقة العطرية (مجموعة الفينيل) المتصلة لها إزاحات كيميائية متماثلة تقريبا ، (7,56) في الثنائي ثيولثيون ، (7,4) في الثنائي ثيولون ، (7,3) في الملح اليودي وهذا الاختلاف البسيط في القيم الثلاث ناتج عن الاختلاف في المجموعات المرتبطة بالموضع-3 ، فنظرا للحجم الذري للكبريت في مجموعة (C=S) فإنها تؤدي إلى تعرية إلكترونية لبروتونات حلقة الفينيل بالفعل الفراغي وليس بالفعل الميزوميري (ليس بينها وبين الحلقة ترافق وهذا الفعل الفراغي يكون أقل في حالة (C=O) نظرا لصغر حجم الأوكسجين مقارنة بالكبريت ، أما في حالة (SMe) فإن الفعل الفراغي للكبريت على بروتونات حلقة الفينيل يعدل بالتأثير التحريضي المانح لمجموعة الميثيل المتصلة بالكبريت مما يؤدي إلى إزاحة كيميائية أقل لبروتونات مجموعة الفينيل.

أما في الملح فتظهر بوضوح الإزاحة الكيميائية (2,73) وهي تخص بروتونات مجموعة الميثيل ثيو(SMe).

كما أنه عند مقارنة قيم الإزاحة الكيميائية لبروتون الحلقة الثيونية (الموضع-5) : (8.45) ، (8.33) ، (9.41) لكل من الثنائي ثيولثيون والثنائي ثيولون والملح اليودي على الترتيب نستطيع تفسير هذه القيم بمايلي :

نظرا إلى أن الفعل الميزوميري الساحب لمجموعة الثيوكربونيل أكبر من الفعل الميزوميري الساحب لمجموعة الكربونيل والذي يؤثر بالترافق على بروتون الموضع-5 فإنه يؤدي في حالة (C=S) الى إزاحة كيميائية أكبر (8.45) من حالة (C=O) (8.33) ، أما في الملح اليودي فإنه نظرا لوجود الشحنة الموجبة غير المتموضعة على الحلقة الثيونية الشكل(IV-1) :



الشكل (1-IV)

فان عامل التعرية يكون أكبر من الحالتين السالفتين الذكر، ويظهر ذلك في إزاحة كيميائية أكبر (9.41) ومن الملاحظ بأن هذه الإزاحة مماثلة لإزاحة البروتونات الألدهيدية وهذا ما يتوافق تماما مع نتائج الدراسة الكهروكيميائية [2]، والتي تبين فيها بأن مجموعة 1، 2-ثنائي ثيول ومجموعة 3-ميثيل ثيو في الملح لها تأثير إلكتروني على الموضع-5 مكافئ تماما لتأثير مجموعة الدهيد، ويتأكد ذلك في تكاثف ألدول الذي يحدث للمركب 5-ميثيل-1، 2 - ثنائي ثيول-3-ثيون مع البنزaldehid في وسط قاعدي، المخطط (I-12).

بهذا نستطيع أن نقول بأنه اعتمادا على النتائج التحليلية لمطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) يمكن إلى حد ما التفرقة والتمييز بين فئات هذا النوع من المركبات ولا يمكننا الاعتماد على هذه النتائج للجزم على عدم أروماتية (عطرية) هذه المركبات.

V - دراسة الأثر المثبط للتآكل

لدراسة الأثر المثبط لتآكل الفولاذ الكربوني للمركبات المحضرة ،تم الاعتماد على طريقة المعايرة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) لتعيين كمية الحديد المتآكلة ثم دراسة سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب وفي وجود المثبط.

V-1 تحضير العينات:

قبل الشروع في دراسة الأثر المثبط للتآكل تم تحضير عينات من الفولاذ الكربوني من أجل تهيئة جيدة لسطح العينة.

(1) التحضير الميكانيكي:

أخذت قطعة من الفولاذ العادي (Acier ordinaire) وقسمت بدقة إلى قطع متساوية الطول ثم تم كشط هذه القطع بدقة لمجانسة السطح (مساحة القطعة = $15,3 \text{ cm}^2$).

(2) التحضير الكيميائي:

بعد التهيئة الميكانيكية للعينات تم غمرها في مزيج متساوي الحجم من المحاليل التالية ($NaOH$ (0.05M) ؛ $NaCO_3$ (0.2) ؛ $NaPO_4$ (0.06)) ثم سخن المزيج إلى حوالي 70°C لمدة ربع ساعة ثم أخذت هذه العينات وغمرت في الماء المقطر عند 70°C لمدة 10 دقائق [61]، ثم تم غسل هذه العينات بالماء المقطر في درجة الحرارة العادية ،ثم جففت وحفظت في السيليكاجيل الحبيبية .

التحضير الكيميائي للعينات يمكن من تفتية سطحها من الدسم والشوائب العالقة به .

V-2 دراسة تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب مثبط التآكل :

تمت دراسة تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن للعينات المحضرة سلفا ، باستعمال محلول

لحمض الكبريتيك H_2SO_4 (pH=5) كوسط أكال وبالاعتماد على طريقة المعايرة ببرمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) لتعيين كتلة الحديد المتآكلة .

V-2-1 شروط العمل :

تم وضع ثمان (8) عينات كل على حدة في (100 ml) من محلول H_2SO_4 (pH=5) كوسط أكال راكد (ساكن) معرض للهواء الجوي وعند درجة الحرارة العادية ، ثم تمت عملية المعايرة باستعمال محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ (0,0025 N) بعد فترات زمنية متفاوتة ابتداء من زمن وضع العينة .

V-2-2 الكتلة المتآكلة :

تبعاً لطريقة المعايرة يحصل لدينا:

$$m_{Fe}(g) = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot V_{KMnO_4} (ml) \quad (V-1)$$

حيث :

m_{Fe} كتلة الحديد المتآكلة (g)

V_{KMnO_4} حجم محلول $KMnO_4$ المقروء (ml) .

V-2-3 حساب سرعة التآكل :

تعرف سرعة التآكل على أنها كتلة المادة المتآكلة من وحدة المساحة خلال وحدة الزمن

$$V_{corr} = \Delta m / (S \cdot t) \quad (V-2)$$

حيث أن:

Δm الكتلة المتآكلة (m_{Fe} g).

S سطح العينة ($15,3 \text{ cm}^2$).

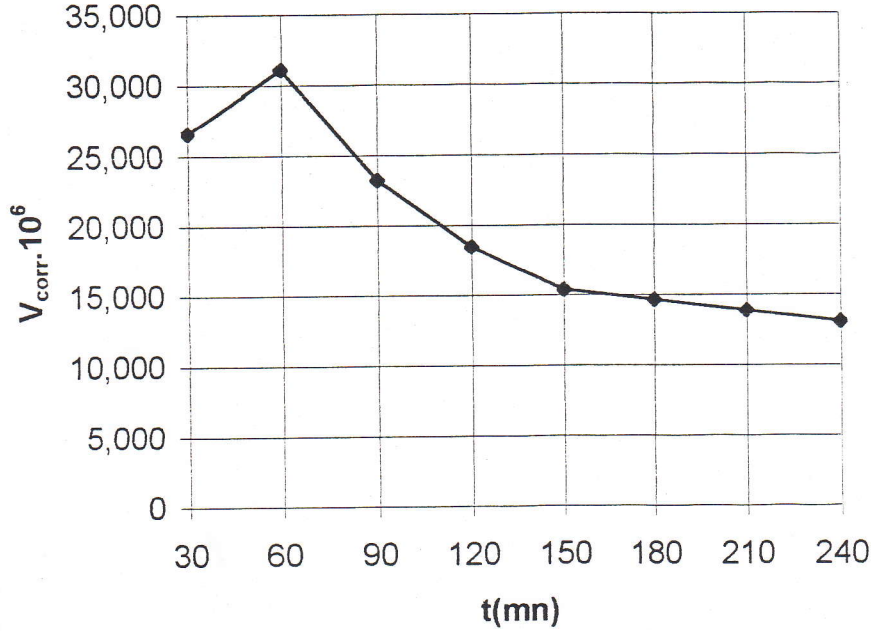
t الزمن (mn).

4-2- V النتائج الحاصلة :

يوضح الجدول (1- V) النتائج المتحصل عليها في دراسة تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن بدون وجود أي مثبت للتآكل .

N°	t (mn)	$\Delta m(g)$	$V_{corr}(g/cm^2.mn).10^6$
1	30	0,012206	26,592
2	60	0,028540	31,089
3	90	0,032026	23,257
4	120	0,033852	18,440
5	150	0,035302	15,382
6	180	0,040360	14,655
7	210	0,044535	13,861
8	240	0,048079	13,093

الجدول (1- V) النتائج المتحصل عليها في دراسة تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن.



الشكل (1- V) تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في عدم وجود أي مشبط للتآكل

الشكل (1- V) يظهر بوضوح تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في عدم وجود أي مشبط للتآكل ومن خلال المنحنى نلاحظ أنه بعد ساعة من الزمن تصل سرعة التآكل الى قيمتها القصوى ثم تأخذ بعد ذلك في الانحدار.

ويمكن تفسير ذلك بأن سطح المعدن يكون نشطا في البداية تجاه الوسط الأكال ويزداد هذا النشاط بمرور الزمن إلى أن يصل التآكل إلى سرعة قصوى ثم يأخذ بعد ذلك نشاط سطح المعدن في النقصان نتيجة لتغير الوسط بسبب التآكل ونواتجه وتغير السطح نفسه بسبب التآكل الحاصل عليه فينتبع ذلك نقصان سرعة التآكل المتعلقة بعدة عوامل والتي من أهمها سطح المعدن والوسط المحيط به.

V-3 دراسة الأثر المثبط للتآكل للمركبات المحضرة :

تمت دراسة الأثر المثبط للتآكل للمركبات المحضرة بتغيير تركيز المثبط ودراسة نسبة التثبيط (R%) تبعاً للتغير الحاصل في التركيز مع المحافظة على نفس شروط العمل المذكورة آنفاً .

$$R\% = (1 - (V_{corr} / V_{o\ corr})).100 \quad (V-3)$$

حيث: V_{corr} سرعة التآكل في وجود المثبط
 $V_{o\ corr}$ سرعة التآكل في غياب المثبط

V-3-1 شروط العمل :

تمت المحافظة على نفس شروط العمل المذكورة في البند (V-2-1) مع أخذ تراكيز مختلفة للعامل المثبط واخذ مدة زمنية واحدة لإجراء عمليات المعايرة وهي (60 دقيقة) باعتبارها المدة الزمنية المقابلة لأقصى سرعة للتآكل.

V-3-2 النتائج الحاصلة :

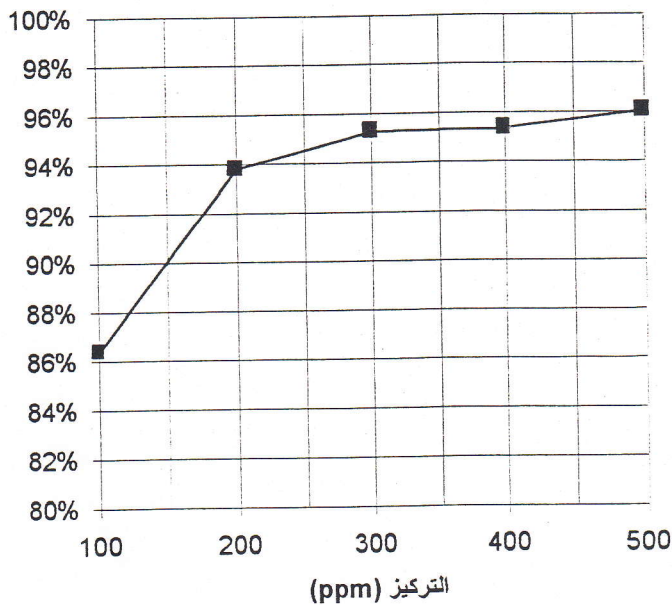
V-3-2-A نتائج المركب 4-فينيل -1،2-ثنائي ثيول -3-ثيون :

A-1) : يوضح الجدول (V-2) النتائج المتحصل في دراسة الأثر المثبط للتآكل للمركب 4-فينيل -1،2-ثنائي ثيول -3-ثيون .

N°	Conc(ppm)	$V_{corr} \cdot 10^6$	R%
1	100	4,2370	86,37
2	200	1,9275	93,80
3	300	1,4705	95,27
4	400	1,4456	95,35
5	500	1,2311	96,04

الجدول (V-2) النتائج المتحصل في دراسة الأثر المثبط للتآكل للمركب 4-فينيل -1،2-ثنائي ثيول -3-ثيون .

نسبة التثبيط بدلالة التركيز



الشكل (2- V) نسبة التثبيط بدلالة التركيز للمركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون

2- A المناقشة والاستنتاج :

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن المركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3 - ثيون يبدي فعالية جيدة في تثبيط سرعة التآكل بحيث أنه يظهر بوضوح أن سرعة التآكل تقل بالزيادة في تركيز المركب ونستطيع أن نأخذ القيمة (300ppm) كحد أدنى للتركيز يحقق نسبة تثبيط عالية نسبيا والتي تصل في هذا المركب إلى القيمة (95,27%) ، لذلك يمكننا تصنيف هذا المركب كمثبط جيد لتآكل الفولاذ الكربوني في حدود شروط العمل المذكورة سابقا بتركيز معقول ومقبول إلى حد كبير.

B-2-3-V نتائج المركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون :
 (1- B) : يوضح الجدول (3-V) النتائج المتحصل في دراسة الأثر المثبط للتآكل
 للمركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون .

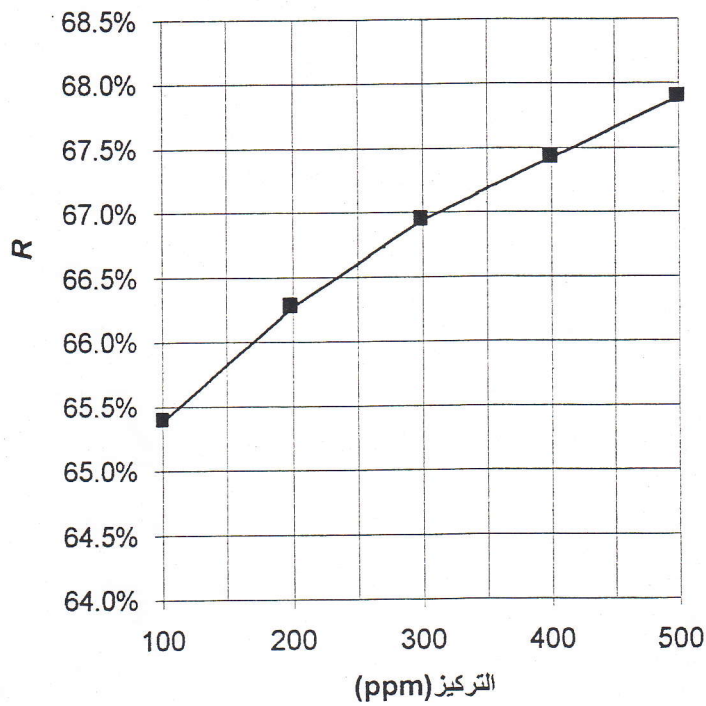
N°	Conc(ppm)	$V_{corr} \cdot 10^6$	R%
1	100	10,7630	65,38
2	200	10,4863	66,67
3	300	10,2780	66,94
4	400	10,1287	67,42
5	500	9,9826	67,89

الجدول (3-V) النتائج المتحصل في دراسة الأثر المثبط للتآكل للمركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون .

(2-B) المناقشة والاستنتاج :

نلاحظ من خلال هذه النتائج أن المركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون لم يتجاوز (70%) في نسبة تثبيطه فهو من أجل تركيز (500ppm) وصل إلى نسبة تثبيط (67,89) فإذا ما قارنا نتائج هذا المركب بنتائج المركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون نجدها دونها بكثير، فإذن والحال هاته وفي حدود شروط العمل لا نستطيع الجزم بفعالية المركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون في مقاومة تآكل الفولاذ الكربوني إلا أن هذا يبقى مرهون بشروط العمل.

نسبة التثبيط بدلالة التركيز



الشكل (3- V) نسبة التثبيط بدلالة التركيز للمركب 4- فينيل - 1، 2- ثنائي ثيول - 3- أون

V-3-2- C نتائج المركب يوديد 3 - ميثيل ثيو - 4 - فينيل - 2،1- ثنائي ثيوليبيوم :
 C (1-) يوضح الجدول (V-4) النتائج المتحصل في دراسة الأثر المثبط للتآكل للمركب
 يوديد 3 - ميثيل ثيو - 4 - فينيل - 2،1- ثنائي ثيوليبيوم .

N°	Conc(ppm)	$V_{corr} \cdot 10^6$	R%
1	100	3,2790	89,45
2	200	1,2280	96,05
3	300	0,9730	96,67
4	400	0,8331	97,32
5	500	0,5658	98,18

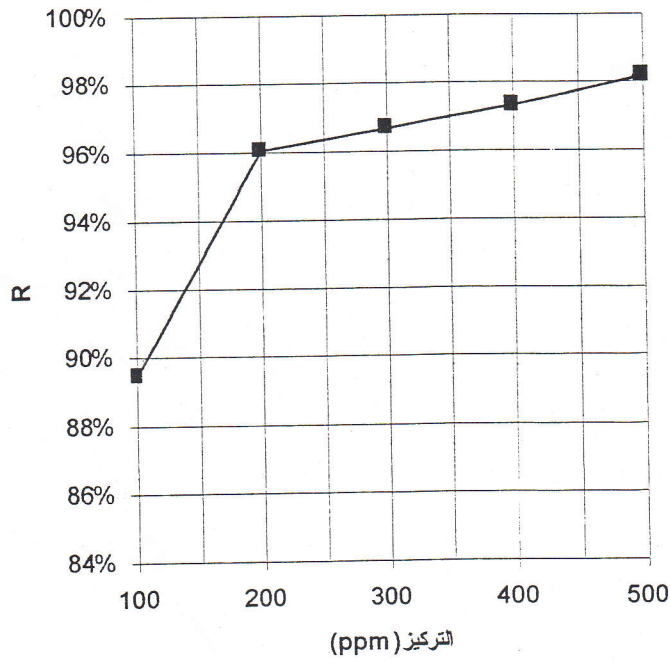
الجدول (V-4) النتائج المتحصل في دراسة الأثر المثبط للتآكل للمركب يوديد 3 - ميثيل ثيو -
 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيوليبيوم .

(2-C) المناقشة والاستنتاج :

من خلال النتائج المتحصل عليها لهذا الملح (يوديد 3 - ميثيل ثيو - 4 - فينيل - 2،1-
 ثنائي ثيوليبيوم) نلاحظ أن هذا المركب أبدى قدرة عالية في مقاومة التآكل وتثبيط سرعته ، فمن
 الملاحظ أنه وصل إلى نسبة تثبيط قدرها (98,18%) من أجل تركيز (500ppm) ، ونسبة
 تثبيط (96,67%) من أجل تركيز (300ppm) والذي يمكن أن نعتبره التركيز الأدنى للتثبيط .

فبناء على ما سبق نستطيع تصنيف هذا المركب كمثبط جيد لتآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي وفي حدود شروط العمل.

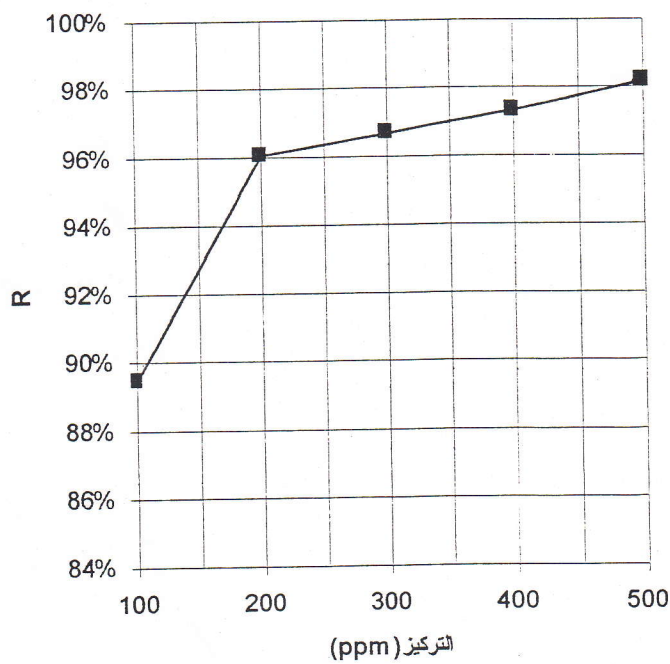
نسبة التثبيط بدلالة التركيز



الشكل (4-V) نسبة التثبيط بدلالة التركيز للملح يوديد 3-ميثيل ثيو - 4-فينيل - 2,1-ثنائي ثيوليليوم .

فبناء على ما سبق نستطيع تصنيف هذا المركب كمثبط جيد لتآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي وفي حدود شروط العمل.

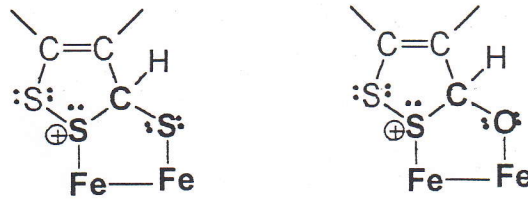
نسبة التثبيط بدلالة التركيز



الشكل (4-V) نسبة التثبيط بدلالة التركيز للملح يوديد 3-ميثيل ثيو - 4-فينيل - 2,1-ثنائي ثيوليليوم .

V - 3 - 3 المناقشة والاستنتاج :

نستطيع تفسير الاختلاف الحاصل في نتائج دراسة الأثر المثبط للتآكل الملاحظ بين المركبات الثلاث ، بالاعتماد على ثبات الحلقة الخماسية الموضحة في الشكل (V-5) .
فقدرة التثبيط لهذه المركبات تعتمد على قوة ادمصاصها على سطح المعدن وهذه الأخيرة تعتمد بدورها على ثبات الحلقة الخماسية المذكورة آنفاً، وثبات هذه الحلقة الخماسية يعتمد على الأبعاد الهندسية للروابط (S-C=S) والرابطة (Fe-Fe)

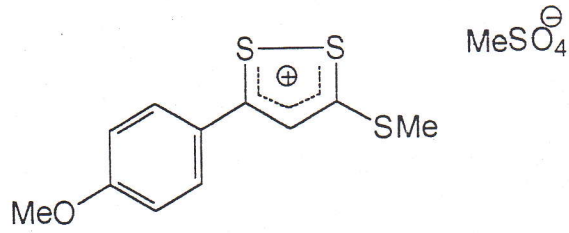


الشكل (V-5)

فمن خلال النتائج العملية يمكن القول بان الأبعاد الهندسية للروابط (S-C=S) متناسبة لاعطاء حلقة خماسية أكثر ثباتاً من حالة الروابط (S-C=O) لذلك كانت نتائج المركب 4- فينيل - 2،1 -
- ثنائي ثيول - 3- أون دون سابقه .

أما الاختلاف الكائن بين المركب 4- فينيل - 2،1 - ثنائي ثيول - 3- ثيون والملح يوديد 3-
ميثيل ثيو - 4- فينيل - 2،1 - ثنائي ثيول فيمكن تفسيره بقدرة الملح على الذوبان في المحلول المائي مما يعني قدرة انتشار أكبر في الوسط المائي مما يعني أيضاً تغطية مساحة أكبر لسطح المعدن ، لذلك كانت نتائج الملح أحسن من نتائج المركب 4- فينيل - 2،1 - ثنائي ثيول - 3-
ثيون .

وفي دراسة أجريت حول الأثر المثبط للتآكل لبعض المركبات العضوية الكبريتية والتي من بينها الملح: (3-ميثيل ثيو-5-فينيل -1،2- ثنائي ثيول فينيل، شاردة كبريتات الميثيل) ذو الصيغة التالية :



أبدى هذا الملح قدرة عالية على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي مكون من حمض الهيدروكلوريك حيث وصلت نسبة التثبيط الى 96,36 % من أجل تركيز نموذجي قدره 200 (ppm)، مما يؤكد أن هذه الفئة من الأملاح ذات قدرة عالية على تثبيط سرعة التآكل. [68]

خلاصة عامة

المحور الرئيسي لموضوع البحث هو تحضير المركبات الثلاث 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون والمركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون والملح يوديد 3- ميثيل ثيو - 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيوليليوم ، ودراسة أثرها المثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في محلول مائي لحمض الكبريتيك (pH=5) ساكن ومعرض للهواء في درجة الحرارة العادية .

بعد تحضير المركبات وتثبيتها تم تحليلها وتعيين بعض خصائصها الفيزيائية والطيفية وأظهرت النتائج التحليلية للمركبات الثلاث الى حد كبير نقاوة هذه المركبات كما أنه من خلال تفسير نتائج مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) أمكن التمييز بين هذه المركبات بناء على هذه النتائج .

أما فيما يخص دراسة الأثر المثبط للتآكل لهذه المركبات فقد أظهرت النتائج العملية اعتمادا على طريقة المعايرة البرمنغانومترية أن اثنين من المركبات الثلاث يمكن تصنيفهما وفي حدود شروط العمل المذكورة كمثبطات جيدة لتآكل الفولاذ الكربوني .

فقد أبدى الملح يوديد 3- ميثيل ثيو - 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيوليليوم قدرة عالية على مقاومة وتثبيت التآكل ووصل إلى نسبة تثبيط قدرها (98,18%) من أجل تركيز قدره (500ppm) وإلى نسبة تثبيط قدرها (96,67%) من أجل تركيز قدره (300ppm) والذي يمكن اعتباره تركيزا نموذجيا لهذا الملح في تثبيط التآكل .

أما المركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- ثيون فقد وصل إلى نسبة تثبيط (96,04%) من أجل تركيز قدره (500ppm) وإلى نسبة تثبيط (95,27%) من أجل تركيز قدره (300ppm) والذي يمكن اعتباره تركيزا نموذجيا لهذا المركب في تثبيط التآكل .

أما المركب 4- فينيل - 2،1- ثنائي ثيول - 3- أون فنتائج كانت دون سابقه فهو لم يتجاوز (67,89) من أجل تركيز أعظمي قدره (500ppm) .

فبناء على هذا كله يمكن القول بان هذا النوع من المركبات يعد بنتائج جيدة في ميدان مقاومة التآكل والحد منه .

ملحق

القياسات الفيزيائية

- درجة الانصهار للمركبات المتبلورة المتحصل عليها ، تم قياسها بواسطة جهاز لقياس نقطة الانصهار ذي خلية كهروحرارية من نوع : (Gallemkamp) .

- طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركبات الصلبة الممزوجة مع KBr مسجلة بواسطة مطياف للأشعة تحت الحمراء من نوع :
Perkin-Elmer IR-FT 16 PC ($450-4000 \text{ cm}^{-1}$)

- أطياف الرنين النووي المغناطيسي البرتوني $^1\text{H-RMN}$ مسجلة بواسطة مطياف من نوع: $^1\text{H-RMN 300 MHz BRUCKER AM 300 W 13}$
العينات مذابة في الديتيريوكلوروفورم CDCl_3 أو الماء الثقيل D_2O ، الإشارات الطيفية معينة بالـ : ppm نسبة إلى رباعي مثيل سيلان TMS كمرجع داخلي (s : أحادية ، m : متعددة) .

قائمة المخططات

4.....	المخطط (1 - I)
5.....	المخطط (2 - I)
6.....	المخطط (3 - I)
8.....	المخطط (4 - I)
8.....	المخطط (5 - I)
9.....	المخطط (6 - I)
10.....	المخطط (7 - I)
11.....	المخطط (8 - I)
12.....	المخطط (9 - I)
13.....	المخطط (10 - I)
14.....	المخطط (11 - I)
14.....	المخطط (12 - I)
15.....	المخطط (13 - I)
16.....	المخطط (14 - I)
17.....	المخطط (15 - I)
17.....	المخطط (16 - I)
18.....	المخطط (17 - I)
19.....	المخطط (1 - II)
20.....	المخطط (2 - II)
21.....	المخطط (3 - II)
21.....	المخطط (4 - II)
23.....	المخطط (5 - II)

قائمة الأشكال

22.....	الشكل (1 - II)
27.....	الشكل (1 - III)
40.....	الشكل (1 - IV)
44.....	الشكل (1 - V)
46.....	الشكل (2 - V)
48.....	الشكل (3 - V)
50.....	الشكل (4 - V)
51.....	الشكل (5 - V)

قائمة الجداول

33.....	الجدول (1 - IV)
35.....	الجدول (2 - IV)
37.....	الجدول (3 - IV)
43.....	الجدول (1 - V)
45.....	الجدول (2 - V)
47.....	الجدول (3 - V)
49.....	الجدول (4 - V)

المراجع

1. P. Landis, Chem. Rev. 65,237(1965)
2. M.Saidi Thèse de Docteur d'état de l'Université de Rennes1,n°239(1988)
3. B. Böttcher .,Ann.,537,89(1947)
4. B. Böttcher and A. Lüttringhaus, Ann., Chem.557 ,89(1947)
5. B. Böttcher and F. Bauer, Ann.,557 ,227(1950)
6. A. Broun and S. Voronkov.,Chem.20 ,276 ,765(1950)
7. W. Ebel., L .Legrande, and N.Lozach, Bull.Soc.Chim.france,161(1963)
8. P. Landis., and L. Hamilton.,J . Org. Chem,25, 1742 (1960)
9. N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,840 (1963)
- 10.N.Lozach ., and L. Legrande, Compt.rend ., 232,233(1951)
- 11.N.Lozach ., and J. Teste , Compt.rend ., 234 (1952)
- 12.J.Schmitt ., and A.Lespagnol., Compt.rend .,230,551(1960)
- 13.M.Selker., and A.Kemp.,Ind.Eng. Chem.,39,895 (1949)
- 14.R.Spindt., D. Stevens, and W.Baldwin., J.Am.Chem.Soc.,73,369(1951)
- 15.J. Teste ., and N.Lozach, Bull.Soc.Chim.france,492 (1954)
- 16.M.Voronkov., A. Broun., and G.Karpento.,J.Gen.Chem.USSR,19,1356,(1949)
- 17.B. Böttcher and P. British, Ann., Chem.50 ,71 (1974)
- 18.Y.Mollier., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,651 (1958)
- 19.L. Legrande.,Y.Mollier., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,327 (1953)
- 20.N.Lozach ., and L. Legrande, Compt.rend ., 1291(1953)
- 21.A. Lüttringhaus, H.Trefzger., and V.Schmidt., Angew Chem.67 ,274 (1955)
- 22.H. Quiniu., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.France,517 (1958)
- 23.J. Teste , Compt.rend ., 252 (1961)
- 24.A.Thuiller, and J.Vialle, Bull.soc.Chim.france,1398 (1962)
- 25.E.Fields., J .Am.Soc.,77,4255(1955)
- 26.P. Landis., and L. Hamilton.,J . Org. Chem,26, 273 (1961)
- 27.A. Lüttringhaus, H.Trefzger., and V.Schmidt., Ann., 631 ,129 (1960)
- 28.F. Challenger.,E.Mason.,E. Holdsworth., and R.Emmott.,
Chem.Ind.(London),714(1652)
- 29.N.Lozach., M. Denis.,Y.Mollier., and J. Teste., Bull.Soc.Chim.
France,1016 (1953)
- 30.L. Legrande., Bull.soc.Chim.france,1599 (1962)
- 31.L. Legrande., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,1686 (1959)
- 32.J.Fabian., K.Gewald., and R. Mayer., Angew Chem75,90 (1963)
- 33.M.Roland., W.Peter.,F.Jungen., H.Renate.,Ber.,97,654(1964)
- 34.Y.Mollier., and N.Lozach., Bull.Soc.Chim.France,651 (1960)
- 35.A. Lüttringhaus, and V.Schmidt., Chem.Ztg, 77,135 (1953)
- 36.A. Lüttringhaus, and V.Schmidt., and R. Scheuring., Ann., 630,116(1959)
- 37.V.Schmidt., A. Lüttringhaus, and F.Hubinger., Ann., 631,129 (1953)
- 38.A. Lüttringhaus, and R. Deckert., Angew Chem.67 ,274 (1955)
- 39.C. aretos., and J.Vialle.,”Symposium on rhenium,” Metallurgy Division of the
electrochemical Society, Section V ,p5,Chicago,III.,(1960)
- 40.F.Bauer., and B. Böttcher., Chem.Ztg., 75,623,647(1951).
- 41.D.D.Morrison., D.P. Thompson., D.R.Semeyn et
J.L.Bennett.,Biochem.Pharmacol.,36, 1169(1987)

المراجع

1. P. Landis, Chem. Rev. 65,237(1965)
2. M.Saidi Thèse de Docteur d'état de l'Université de Rennes1,n°239(1988)
3. B. Böttcher ,Ann.,537,89(1947)
4. B. Böttcher and A. Lüttringhaus, Ann., Chem.557 ,89(1947)
5. B. Böttcher and F. Bauer, Ann.,557 ,227(1950)
6. A. Broun and S. Voronkov.,Chem.20 ,276 ,765(1950)
7. W. Ebel., L. Legrande, and N.Lozach, Bull.Soc.Chim.france,161(1963)
8. P. Landis., and L. Hamilton.,J . Org. Chem,25, 1742 (1960)
9. N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,840 (1963)
- 10.N.Lozach. , and L. Legrande, Compt.rend ., 232,233(1951)
- 11.N.Lozach. , and J. Teste , Compt.rend ., 234 (1952)
- 12.J.Schmitt. , and A.Lespagnol., Compt.rend .,230,551(1960)
- 13.M.Selker., and A.Kemp.,Ind.Eng. Chem.,39,895 (1949)
- 14.R.Spindt., D. Stevens, and W.Baldwin., J.Am.Chem.Soc.,73,369(1951)
- 15.J. Teste. , and N.Lozach, Bull.Soc.Chim.france,492 (1954)
- 16.M.Voronkov., A. Broun., and G.Karpento.,J.Gen.Chem.USSR,19,1356,(1949)
- 17.B. Böttcher and P. British, Ann., Chem.50 ,71 (1974)
- 18.Y.Mollier., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,651 (1958)
- 19.L. Legrande.,Y.Mollier., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,327 (1953)
- 20.N.Lozach. , and L. Legrande, Compt.rend ., 1291(1953)
- 21.A. Lüttringhaus, H.Trefzger., and V.Schmidt., Angew Chem.67 ,274 (1955)
- 22.H. Quiniuo., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.France,517 (1958)
- 23.J. Teste , Compt.rend ., 252 (1961)
- 24.A.Thuiller, and J.Vialle, Bull.soc.Chim.france,1398 (1962)
- 25.E.Fields., J . Am.Soc.,77,4255(1955)
- 26.P. Landis., and L. Hamilton.,J . Org. Chem,26, 273 (1961)
- 27.A. Lüttringhaus, H.Trefzger., and V.Schmidt., Ann., 631 ,129 (1960)
- 28.F. Challenger.,E.Mason.,E. Holdsworth., and R.Emmott.,
Chem.Ind.(London),714(1652)
- 29.N.Lozach., M. Denis.,Y.Mollier., and J. Teste., Bull.Soc.Chim.
France,1016 (1953)
- 30.L. Legrande., Bull.soc.Chim.france,1599 (1962)
- 31.L. Legrande., and N.Lozach, Bull.soc.Chim.france,1686 (1959)
- 32.J.Fabian., K.Gewald., and R. Mayer., Angew Chem75,90 (1963)
- 33.M.Roland., W.Peter.,F.Jungen., H.Renate.,Ber.,97,654(1964)
- 34.Y.Mollier., and N.Lozach., Bull.Soc.Chim.France,651 (1960)
- 35.A. Lüttringhaus, and V.Schmidt., Chem.Ztg, 77,135 (1953)
- 36.A. Lüttringhaus, and V.Schmidt., and R. Scheuring., Ann., 630,116(1959)
- 37.V.Schmidt., A. Lüttringhaus, and F.Hubinger., Ann., 631,129 (1953)
- 38.A. Lüttringhaus, and R. Deckert., Angew Chem.67 ,274 (1955)
- 39.C. aretos., and J.Vialle.,”Symposium on rhenium,” Metallurgy Division of the
electrochemical Society, Section V ,p5,Chicago,III.,(1960)
- 40.F.Bauer., and B. Böttcher., Chem.Ztg., 75,623,647(1951).
- 41.D.D.Morrison., D.P. Thompson., D.R.Semeyn et
J.L.Bennett.,Biochem.Pharmacol.,36, 1169(1987)

42. G. Jacob., and C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. France*, 291 (1983)
43. M. Langeron., T. Martens., and M. B. Fleury., *Tetrahedron*, 43, 3428 (1987)
44. J. Schmitt., and M. Suquet., *Bull. Soc. Chim. France*, 84 (1984)
45. H. Quiniuo., *Bull. soc. Chim. France*, 47 (1960)
46. A. Lüttringhaus, and W. Cleve., *Ann.* 575, 112 (1951)
47. S. J. Gumbley, T. W. S. Lee., and R. Stewart., *J. Heterocyclic Chem.*, 22 (1985)
48. E. Klingsberg., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2934 (1961)
49. E. Klingsberg., and A. M. Scbrieber, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2941 (1961)
50. F. Wessely., and A. Segel., *Monatsh.*, 82, 607 (1951)
51. R. F. Rekker., and D. Mulder., *Rec. trav. Chim. France*, 108 (1961)
52. A. Lüttringhaus, and H. Goetze., *Angew Chem.* 64, 661 (1951)
53. J. L. Burgot., and J. Vialle., *Bull. Soc. Chim. France*, 1499 (1976)
54. S. Tamagaki., K. Sakaki, and S. Oae., *Heterocycles*, 2, 39 (1974)
55. A. Zaslovski., and Y. Kondroshov., *Gen. Chem. USSR*, 19, 1144 (1949)
56. W. L. Kehl., and G. A. Jeffry., *Acta Cryst.*, 11, 813 (1958)
57. D. R. Stevens., and A. C. Whitaker., (to Gulf Research and Development Co.);
Chem. Abstract., 45, 3424 (1951)
58. M. Voronkov., and F. Tsiper., *Zh. Anal. Chim.*, 6, 331 (1951)
59. W. Weiss., *Chem. Abstract.*, 35, 4622 (1951)
60. K. E. Heusler., D. Landot., and S. Trasatti., *Pure and Appl. Chem.* 61, 62 (1989)
61. د. د. قحطان خلف "التآكل أسبابه، أنواعه، طرق الحماية منه" 29، 78 جامعة بغداد (1988)
62. Y. Berger., « Corrosion et inhibition des puits et collectes », Editions Technip, 43, 44 (1988)
63. J. Thomas., and H. Howard., *Tetrahedron*, 23, 3703, 3706 (1993)
64. C. Pedesen., *Sulfur Reports*, 16, 173, 221 (1994)
65. B. Dadamoussa Thèse de Docteur d'état de l'U. de Rennes 1, n° 242 (1988)
66. M. Chollet., and J. L. Burgot., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 387, 391 (1998)
67. B. Levron., G. Burgot., and J. L. Burgot., *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Vol. 382, No. 2, 189, 194 (2000)
68. A. Gacemi Memoire de Magister C. U. Laghouat (2000)