



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى / كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

تحضير مشتقات جديدة تحوي حلقة 1,3,4-ثيادايازول ودراسة فعاليتها كمثبطات تآكل ومثبتات ضوئية لتجزئة PVC

رسالة

رسالة مقدمة الى مجلس كلية تربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة

هبة كريم احمد

بكلوريوس علوم كيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة ديالى 2011

اشراف

أ.م.د. مصطفى كطان شنيشل

أ.م.د. غالب ادريس عطية

2020 م

1441 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ

وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)

صدق الله العظيم

المجادلة: 11

شهادة الإشراف

أشهد أن هذه الأطروحة أعدت تحت إشرافي في جامعة ديالى ، كلية التربية للعلوم الصرفة كشرط جزئي
لدرجة الماجستير في العلوم في الكيمياء

التوقيع:

اشراف د. غالب ادريس عطية

العنوان: جامعة ديالى/كلية التربية للعلوم الصرفة

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ:

التوقيع:

اشراف د. مصطفى كطان شنيشل

العنوان: جامعة ديالى/كلية التربية للعلوم الصرفة

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ:

إقرار رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المتوفرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

اشراف د. مصطفى كطان شنيشل

العنوان: جامعة ديالى/كلية التربية للعلوم الصرفة

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ:

اقرار المقوم العلمي

اشهد بأن هذه الرسالة الموسومة ب ((تحضير مشتقات جديدة تحوي على حلقة 1,3,4-ثايدايازول ودراسة فعاليتها كمثبطات تآكل ومثبتات ضوئية لتجزئة PVC)) قومت علميا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

التوقيع :

الاسم :ظافر تموين عجيل

المرتبة العلمية :الاستاذ الدكتور

التاريخ : / / 2020

اقرار المقوم اللغوي

أشهد بأن هذه الرسالة الموسومة ب ((تحضير مشتقات جديدة تحوي على حلقة 1,3,4-ثايدايازول ودراسة فعاليتها كمثبطات تآكل ومثبتات ضوئية لتجزئة PVC)) روجعت من الناحية اللغوية وصَحَّح ما ورد فيها من الأخطاء اللغوية والتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر بقدر تعلق الأمر بسلامة اللغة وصحة التعبير.

التوقيع :

الاسم : ابراهيم عبدالله مراد

المرتبة العلمية :المدرس الدكتور

التاريخ : / / 2020

الإهداء

إلى قدوتي الأولى .. إلى من كلله الله بالصيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء من دون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار..
أبي العزيز حفظه الله
إلى ملاكي في الحياة .. إلى معني الحب ومعني الحنان .. إلى التي راني قلبها قبل عينيها .. إلى التي احتضنتني أحشاؤها قبل يديها .. إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلها لأحبة..
أمي الحبيبة حفظها الله
إلى سندي .. إلى من عبدوا طريق النجاح من اجلي .. إلى من أرى فرحي وحزني بأعينهم .. إلى عوني في هذه الدنيا بـ عدا لله..
إخوتي و أخواتي أدامهم الله ذخرا لي.
إلى نبض قلبي ورفيق دربي الأبدى حبيبي زوجي (وسام) اهدي لك كل التقدير والعرفان على مساندتي للأصل إلى هذه المرحلة وإلى طفلي الصغيرة وشمعة اضاءت حياتي (لارين).....
اهدي إليكم ثمرة جهدي وعنائني عرفانا مني لجميلكم.

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلوة والسلام على اشرف الأنبياء والمرسلين محمد (صلى الله عليه وسلم)
الصادق الأمين وعلى اله وصحبه أجمعين

مع انتهائي من وضع اللمساة الأخيرة لهذه الرسالة لا يسعني إلا أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير
وامتناني إلى اساتذتي ومشرفي الأستاذ مساعد الدكتور (غالب ادريس عطية) و الأستاذ مساعد
الدكتور (مصطفى كطان شنيشل) لكل ما أبدوه من حسن رعاية ومتابعة ورعاية صدر طيلة مدة
البحث فلهما مني كل التقدير والامتنان سائلا الله العلي القدير أن يوفقهما لما فيه الخير لخدمة
العلم.

ومن الوفاء أن أقدم شكري وامتناني إلى زملائي من طلبة الدراسات العليا لاسيما زميلتي
وصديقتي وأختي (انوار منذر عبد الوهاب) لما قدموه لي من المساعدة فلهم مني كل الشكر
والامتنان.

دعمهم على عائلتي إلى وامتناني وتقديري العظيم شكري أقدم وأخيرا

لا لي دعائهما التي الحبيبة والدتي منهم أخص و المتواصل لي وتشجيعهم

كلمة وأقدم .شيء كل في هم سند وزوجي الذين أختي و إخوتي و ينقطع

من ساندني في عملي وكل شد أزري ، من كل إلى وامتنان ومحبة شكر

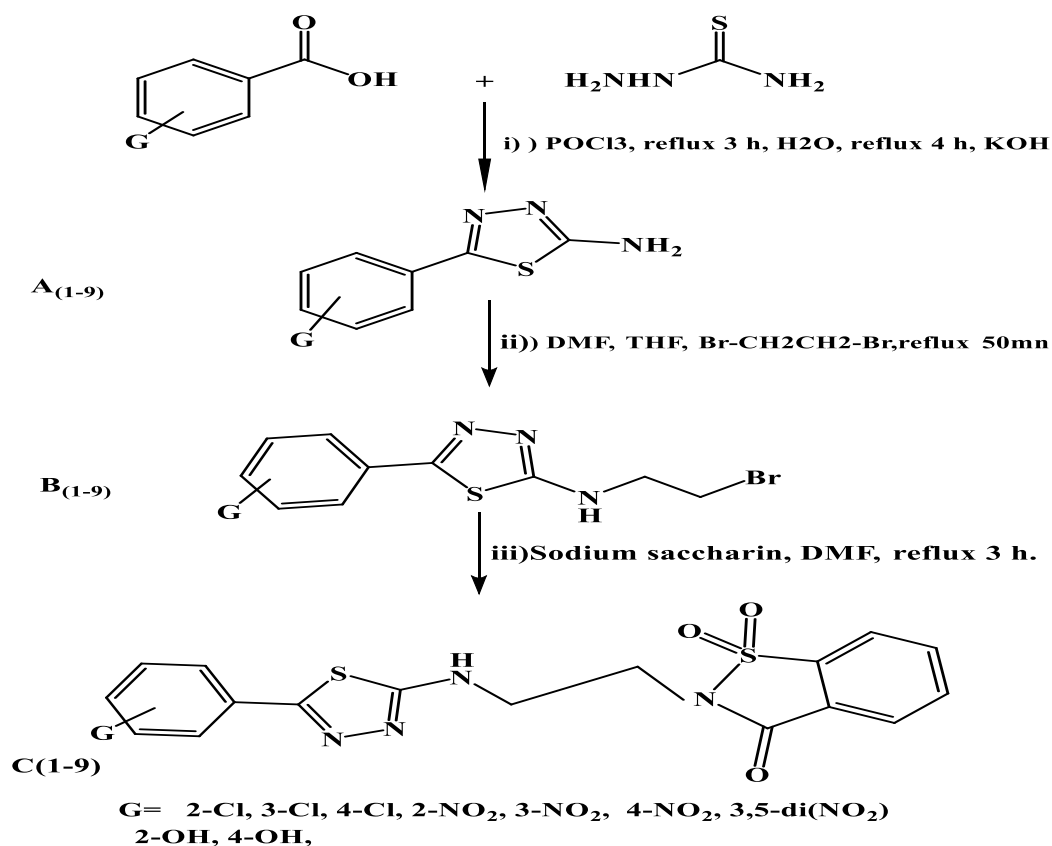
، لو بكلمة تشجيع واحدة والإصرار في تحقيق هدفي حتى القدرة واعطاني

الجزاء خير الله جزاهم ، أسمائهم ذكر فاتني وممن

الخلاصة

ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة أجزاء ؛ تُلخص خطوات كل جزء كما هو موضح أدناه

الجزء (1): تحضير المركب (2-amine-5-(substitutedphenyl)-1.3.4-thiadiazole) (A1-A9)
 تم تحضير ودراسة فعالية مضادات التآكل لمشتقات جديدة حاوية على حلقة 1.3.4-الثيايازول بدءاً من مشتقات حامض البنزويك التي تفاعلت مع ثيوسيميكاربازيد في وجود أوكسي كلوريد الفوسفور مع تبريدة ب H_2O وتشكيل 10٪ من KOH وتكوين 2 - امينو 5 (فينيل بديل) -1.3.4- ثيايازول (A1-A9). حُرِكَ هذه المركبات باستخدام 1,2- Dibromoethane في DMF مع وجود أمين ثلاثي إيثيل متبوعاً بإضافة H_2O أعطى 2-(N-ethyl amine)-5-(substituted phenyl)-1.3.4-thiadiazole المركب اعلاه هو (B1-B9) ، تفاعلت المركبات (B1-B9) مع السكرين الصوديوم في DMF مما أعطى المركبات ذات العنوان (C1-C9) جميع المركبات المحضرة (A1-A9) و (C1-C9) شُخصت على أساس (IR ، H^1NMR ، و $C^{13}NMR$) كما هو موضح في المخطط التالي:



- 1- POCl_3 3 ساعات، H_2O و 5 ساعات، KOH
- 2- 1,2- ثنائي برومو ايثان، TEA ، DMF و 50 دقيقة تحريك
- 3- سكرين الصوديوم ، DMF ، 3 ساعات

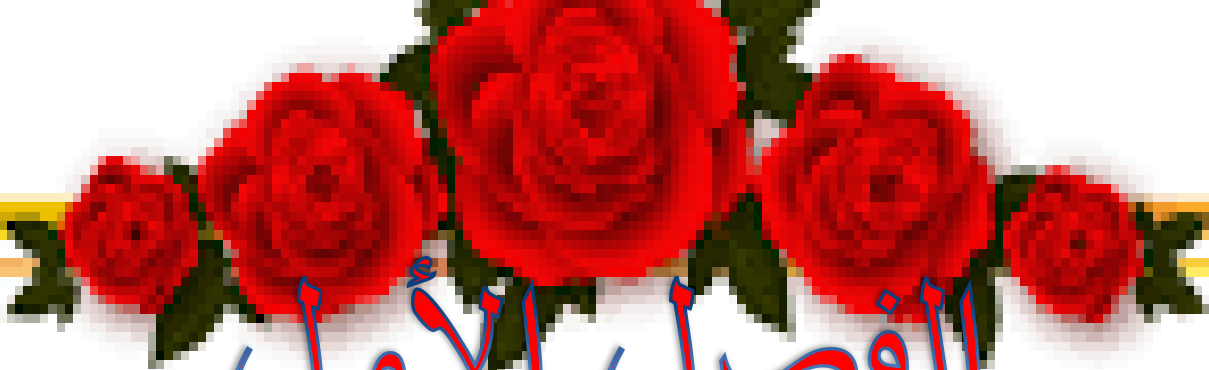
الجزء (2): مثبطات التآكل

استُعملت مثبطات (A1-A9) في عينة محددة من سبائك الحديد مع 99 % محتوى الحديد. تم إذابة المثبطات في المذيب (DMF) وتم تطبيق المحلول المخفف (HCl) بتركيز 0.5 ، تركت عينة الحديد داخل المحلول لمدة ثلاث ساعات عند 60 درجة مئوية ولوحظ انخفاض وزن العينة قبل وبعد وضعها في المحلول وتم اعادة التجربة بوضع العينة في تراكيز المثبط المختلفة لمدة 15 يوم في بيكر محكم الاغلاق ولوحظ انخفاض الوزن بشكل قليل جدا او لايتغير .

الجزء (3): دراسة التثبيط الضوئي لرقائق بولي فانييل كلورايد (PVC)

اختُبرت المركبات (C1-C9) كمثبطات ضوئية PVC عن طريق خلط (0.5 % بالوزن) من هذه المركبات مع أفلام PVC. أظهرت المركبات نشاطا كمثبطات ضوئية لـ PVC. وكانت الفعالية والتثبيط الضوئي كما مبين في ادناه :

$$(C9 > C2 > C7 > C3 > C6 > C8 > C1 > C5 > C4 > \text{PVC})$$



الفصل الأول

المقدمة

Introduction



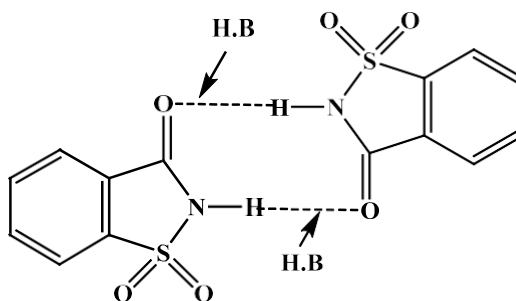
المقدمة

1-1: السكرين Saccharin :

السكرين هو من المركبات الحلقية غير متجانسة يحتوي على جزيئة بنزين الاضافة الى حلقة غير متجانسة تحتوي على ذرات كبريت ، نيتروجين ، وثلاث ذرات أوكسجين. السكرين متاح تجاريا كملح الصوديوم أو ملح الكالسيوم لأن هذا النوع من الاملاح تكون كبيرة ولها قابلية على الذوبان يمكن أن تكون قابلة للذوبان في الماء أو السكرين الحامضي [1]. وهو مسحوق ابيض بلوري طعمه حلو للغاية ، السكرين قابل للذوبان بشدة في الماء . اكتشف باحثون من جامعة جونز هوبكنز في الولايات المتحدة الأمريكية السكرين ، وهي مادة شبيهة بالسكر لديها طاقة حرارية لذلك لا تزيد من وزن الجسم وترفع نسبة السكر في الدم [2].

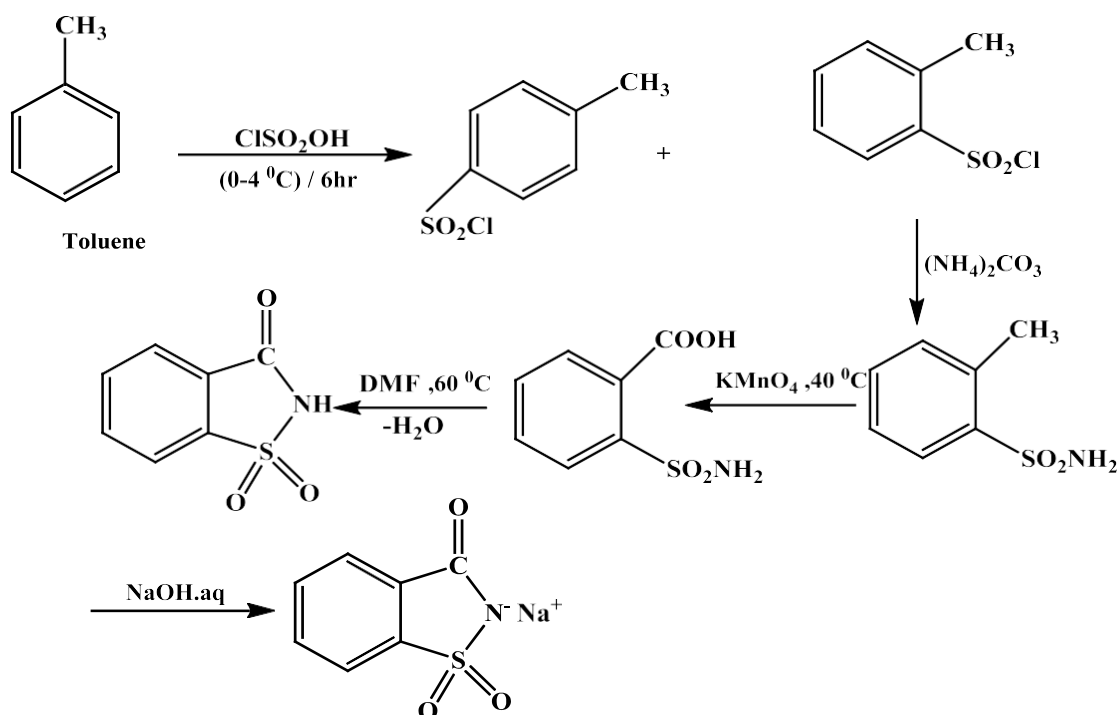
السكرين أكثر حلاوة (550) مرة من السكر العادي عندما يكون في حالته النقية والشكل التجاري له أعلى من السكر العادي الذي يضم شوائب (375) مرة [3]. عند التسخين يصبح غير مستقر لكنه لا يتفاعل مع المكونات الغذائية الأخرى. يستخدم لتوفير طعم حلو بدلاً من السكر الطبيعي حيث لا يعطي طاقة أعلى مثل السكر [4].

في عام 1879 ، اكتشف البروفيسور Iararmsen السكرين أثناء البحث عن مشتقات التولوين [5]. عند تحليل بلورات السكرين بالأشعة السينية وجد تكون اواصر هيدروجينية [6 ، 7] كما هو مبين في الشكل ادناه



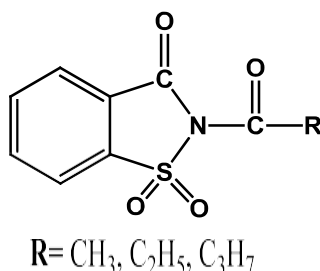
كان هناك عدد من الطرق المتاحة لتحضير السكرين لعدة سنوات وكانت العملية الأكثر شيوعاً هي تلك التي طورها مومي توليدو ، أوهايو في عام 1950 [8] تبدأ هذه الطريقة بحمض الأنثرانيليك (حمض أمينو البنزويك) ، والذي يتم معالجته على التوالي مع حمض النتريك (HNO_3) وثاني أكسيد الكبريت (SO_2) والكلور والأمونيا/

اكتُشفت طريقة (Remsen & Fahlberg (1968 [9] في عام 1968 التي تعد واحدة من أشهر الطرق لإعداد السكرين تجارياً على الرغم من تحديد العديد من العمليات لإعداد وتحسين هذا المركب ، فإن الطريقة الكلاسيكية للتحضير عبر (كلورة الكبريتية) من التولوين لم تُستبدل على الرغم من أن الكواشف المستخدمة في هذه العملية باهظة الثمن وعلاوة على ذلك فإن نسبة المنتج منخفضة 26% ، كما موضح ادناه:



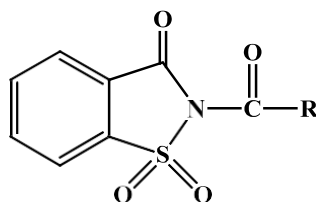
2-1 : تحضير مشتقات السكرين Synthesis of Saccharin Derivatives

يستخدم السكرين أيضًا في تفاعلات أخرى ، بما في ذلك التفاعل المستخدم في تشخيص حامض الكربوكسيل الأحادي ، حيث يتم تحويل حامض الكربوكسيل إلى كلوريد الحامض عند تسخينه مع كلوريد الثيونيل. يُسخّن هذا الكلوريد الحمضي باستخدام السكرين الصوديوم لتشكيل [N-acyl saccharin] [10] كما هو موضح أدناه :

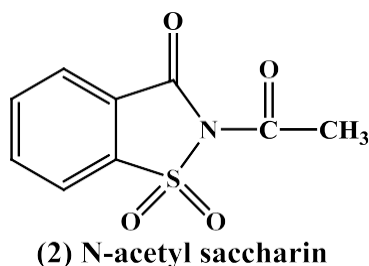


مشتقات **N-acyl** السكرين [11] تم تصنيعها باستخدام (كلوريد السكرين الزائف **PSCI**) التي تفاعلت مع أملاح حمض الكربوكسيل وتكون المركب أدناه

Re-arrangement

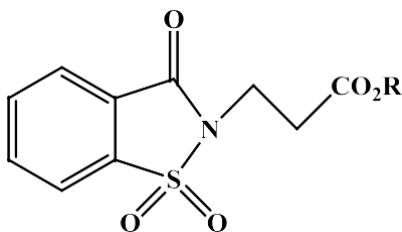


N-اسيتيل السكرين (2) له استخدامات مفيدة في القضاء على الفطريات [12 ، 13].



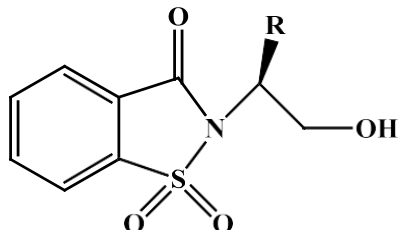
تم إعداد N-alkyl السكرين بواسطة إضافة مايكل [14] ويتميز بإعطاء منتج جيد في وقت قصير وبتكلفة منخفضة [15] كما في المركب أدناه

R= alkyl
MW (46-49%)
heat (57-60 C)



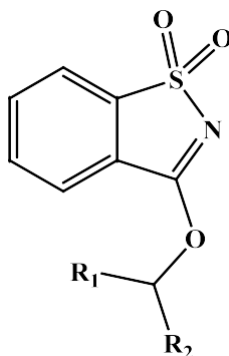
Aliyenne, et. al. تحضير السكرين مع استبدال N متناظرة [16] عن طريق اورثو لانتينات متناظرة للـ 3-N-arylsulfonyloxazolidin-2-ones ، وتكون المركب ادناه

R= Me, s-Bu



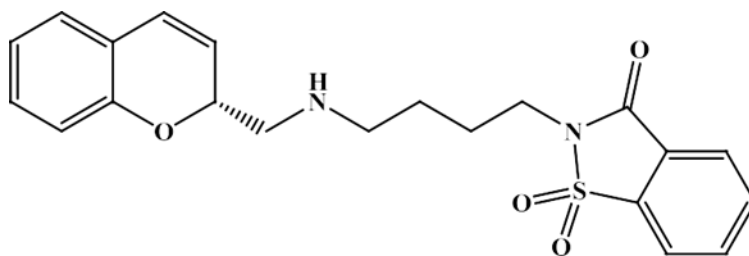
Nikolaev. et. al. حضروا بعض مركبات السكرين [17] مثالا عليه المركب ادناه

R1= COMe, COOMe, COOH, H
R2= COMe, COOMe, COOEt, H



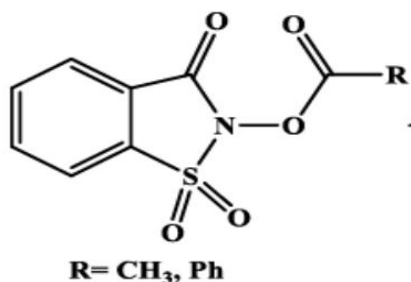
M.Cavicchioli ,et. al.

حضروا السكرين المحضّر [18] يحتوي على مركب (ريبينوتان) بطريقة انتقائية مجسمة كما هو موضح في المركب ادناه



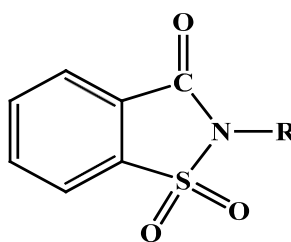
Muna S. et. al. حضروا بعض مشتقات السكرين [19 ، 20] في شكل مشتقات

O-acylated من N-hydroxysaccharin ، كما هو موضح في المركب ادناه

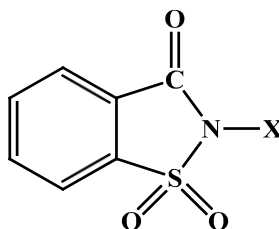


Xu ،L. et al.

السكرين المحضر من N-alkyl-O-methyl arenesulfon amide أكسدة بواسطة (CrO_3)
ووجود محفز (H_5IO_6) باستخدام CH_3CN كمذيب [21] ، وناتج المركب ادناه

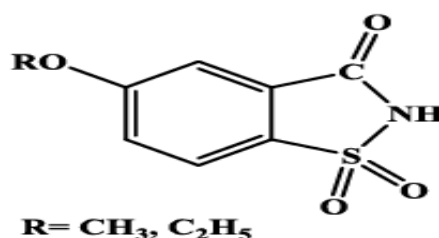


oraia P. et al حضروا (N-كلورو السكرين ، N-برومو السكرين) عن طريق تفاعل ملح الصوديوم
السكرين مع كلوريد البوتاسيوم او بروميد مع (أوكسون) في حمام مائي في درجة حرارة الغرفة لمدة 24
ساعة [22] وكان الناتج المركب ادناه.

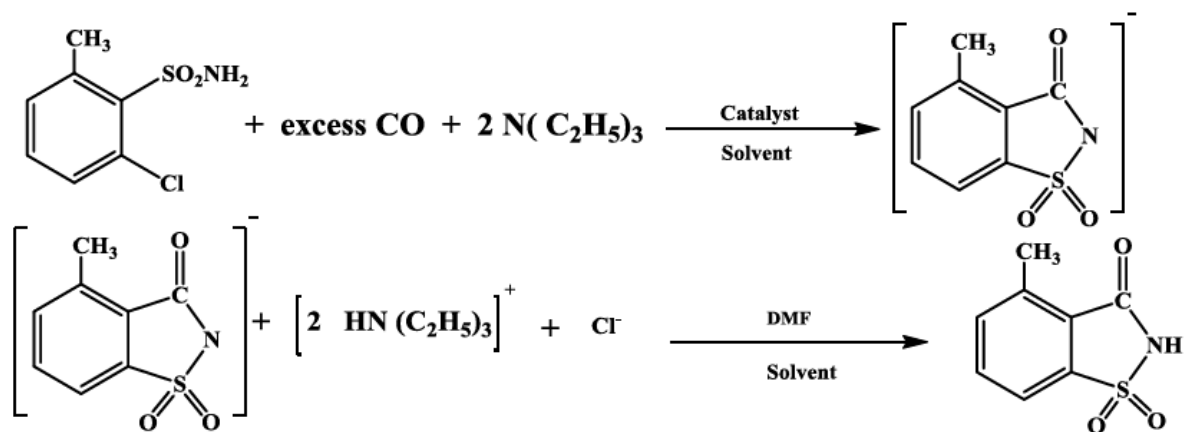


$X = Cl, Br$
N- Chloro Saccharin

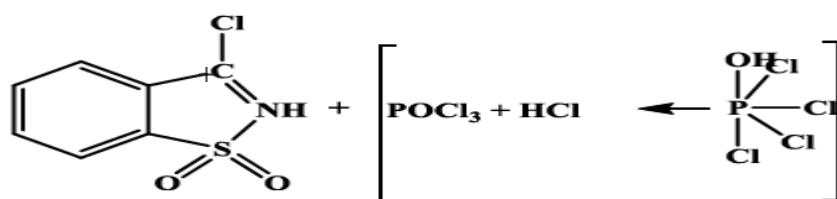
Shkulev V.A. and Mndzhoyan O.L. [23] حضروا 5- السكرين ألكوكسي بواسطة أكسدة المركب (Potassium-2-methyl-4-alkoxy Benzene sulfonates) باستخدام KMnO_4 في محلول قلوي لإعطاء (potassium salt 5- alkoxy-2- sulfonic acid) الذي يتفاعل مع كلوريد الثيونيل لإعطاء المركب (cyclic- 5-alkoxy-2-sulfo benzoic anhydride) في الخطوة الثالثة من التفاعل، مركب (5alkoxy-2sulfo benzoic methyl (methyl -5- alkoxy -2- إعطاء PCl_5 ، الذي يتم معالجته بـ PCl_5 ، لإعطاء (chloro sulfonyl benzoat) والذي يتم تحويله إلى مشتق سكرين ، وكان الناتج المركب ادناه [24]



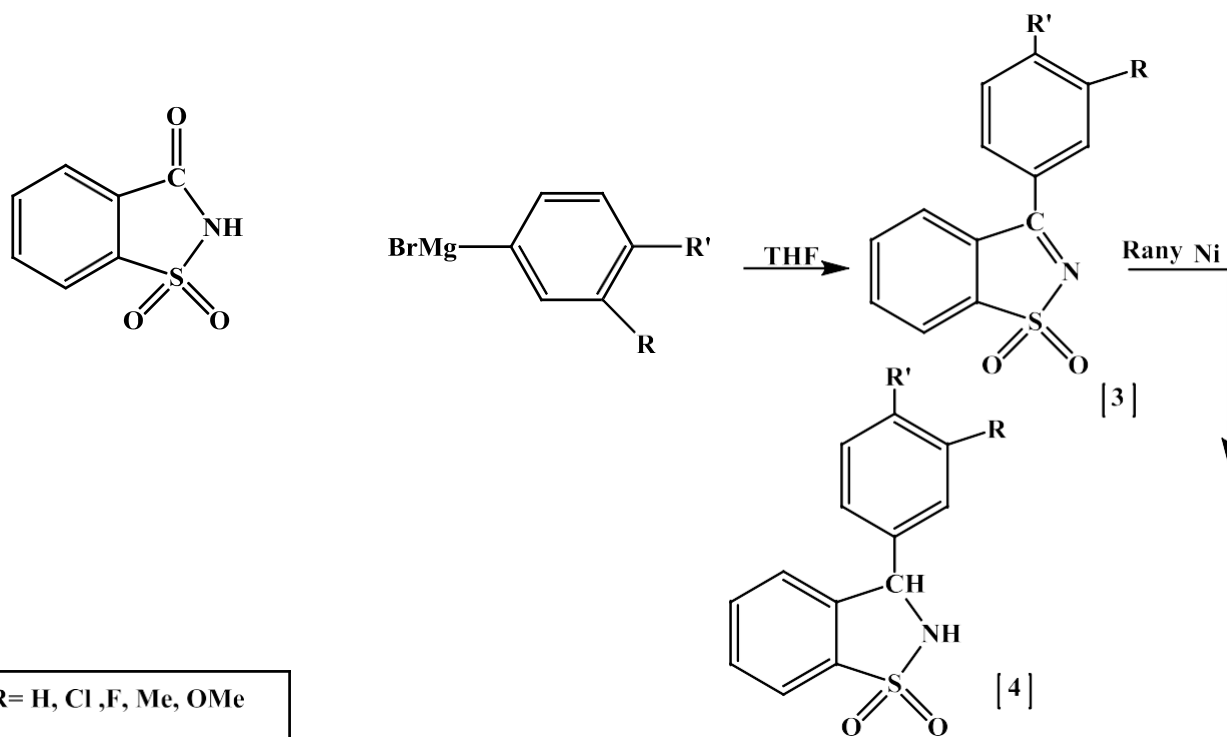
هناك استخدامات واسعة النطاق لمشتقات 5- السكريات ألكوكسي في المجال الصيدلاني وإنتاج المركبات [25] طريقة جديدة **Milstein, D.** النشطة بيولوجيا ، على سبيل المثال ، كمضادات الهيستامين. اكتشف للحصول على السكرين ومشتقاته عن طريق كربونات سلفوناميدات هالوجينو العطرية أو سلفوناتاميد أروماتية كمحفزات ، كما هو موضح 2 + pd كميذب ومع CH_3CN مع $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ و CO مع أول أكسيد الكربون في الشكل المخطط التالي ادناه:



هذه المشتقات هي مركبات وسيطة في تكوين مبيدات الأعشاب ويوريا السلفونيل [26].
وجد **Habib, M. J** أن السكرين يتفاعل مع خماسي كلوريد الفوسفوريك (PCl_5) لتشكيل كلوريد بيسودو سكارين (PSCI) كمشتق فعال للسكرين [27] ، وكان الناتج المركب ادناه .

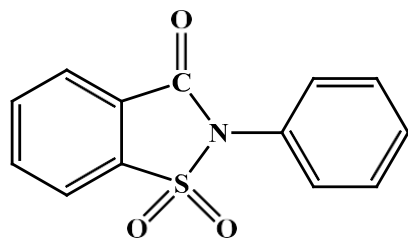


وعند تفاعل السكرين مع كاشف غرينارد في رباعي هيدروفران (THF) في درجة حرارة الغرفة لتكوين المركبات (3) و (4) [28] كما هو موضح في المخطط ادناه .

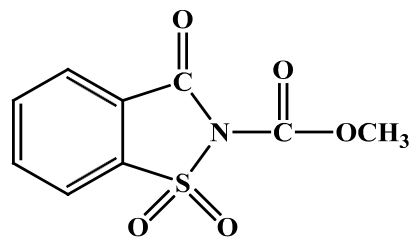


يستخدم السكرين على نطاق واسع في مجال الطب والصناعة [29] ، ولاسيما بهدف تجنب الصفات التي ترافق السكريات أثناء الاستخدام. على سبيل المثال ، من الممكن إعطاء السكرين لمرضى السكري بدلاً من السكر الطبيعي ، لأنه يسد حاجة هرمون الأنسولين. والسكرين هي مركب يمتص الرطوبة من الجو ، وهو ثابت ومستقر في ظل ظروف طبيعية ، مما يشجعه على استخدامها في تحلية الأغذية

والمشروبات والأدوية المخزنة لفترات طويلة [30]..في الصناعة ، على سبيل المثال ، إضافة (N- بنزويل السكرين) (5) [31] أو (N- ميثوكسي كاربونيل السكرين) [32] (6) يزيد من فعالية منظف بيربورات الصوديوم عند إضافته إليها بنسبة مئوية معينة



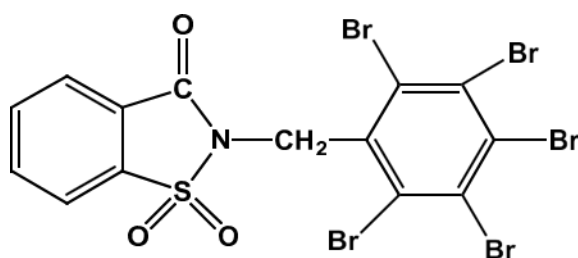
[5]



[6]

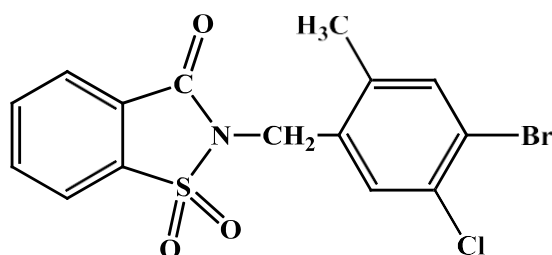
أضيف السكرين إلى بعض الأصباغ الأساسية المستخدمة في تصنيع {ألياف النايلون [6] والنايلون [66]} لتحقيق الاستقرار في الألوان وتحسين مقاومة هذه الأصباغ لأشعة الشمس

(N- (2,3,4,5,6- pentabromobenzyl)saccharin) (7) [33].



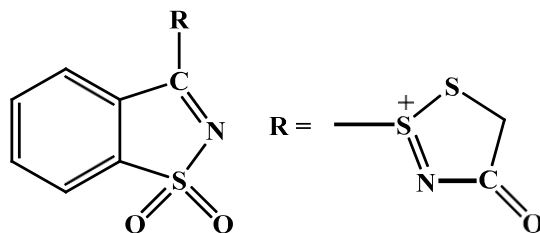
[7]

في مجال الزراعة [34] ساعدت بعض مشتقات السكرين على تحسين وتنظيم نمو البقوليات مثل (N- (4-bromo-3-chloro-o- tolyl) السكرين) (8).



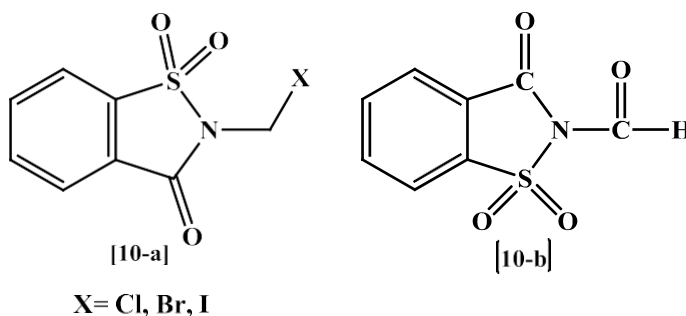
[8]

استُعمل المركب (9) كأحد مشتقات فعالة من السكرين ، الذي يستخدم للسيطرة على الفطريات التي تنمو في نباتات الأرز [35].

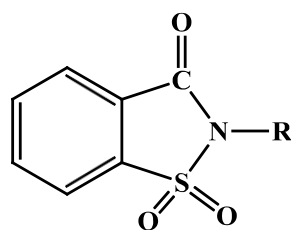


[9]

استُعملت مركبات السكرين لقتل الفطريات مثل (10-a) (N- هالو ميثيل سكرين) [36] و (N-أسيتيل سكرين) أو لإبادة البكتيريا مثل [37] (10-b) (N- فورميل السكرين).

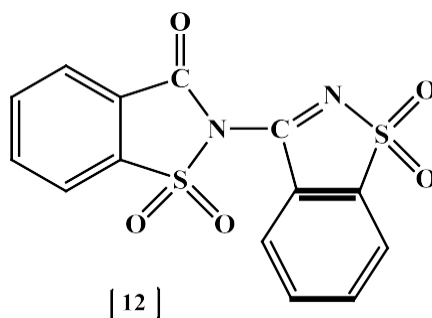


استُعملت بعض مشتقات السكرين السامة كمبيد الحشرات الضارة مثل (11) [38] (N-alkyl saccharin).

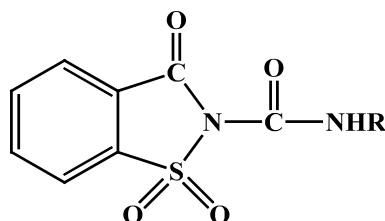


R=CH₃; n-Propyl; n- Octyl [11]

إن تفاعل (PSCI) السكرين مع بيكربونات الصوديوم لمدة خمس ساعات يعطي المركب (12) الذي يستخدم للسيطرة على الآفات الزراعية [27].

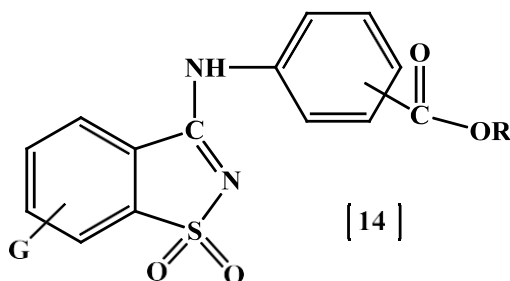


مركب (13) يستعمل على نطاق واسع في الزراعة مبيداً للآفات البكتيرية [39].



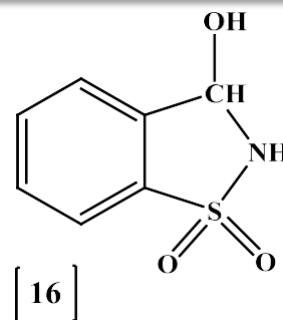
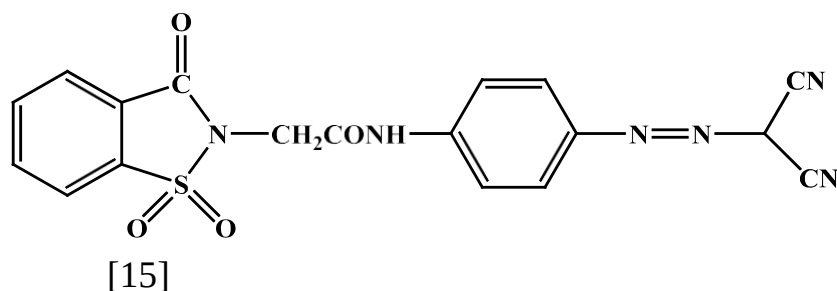
R = CH₃, C₂H₅

من وجهة النظر الطبية ، هناك عدد كبير من مشتقات السكرين المستخدمة لهذا الغرض. مشتقات البنزيسوثيازول (فينيل أمينو - بنزيسوثيازول) (14) الذي صُنِعَ في عام 1985 ، استعمل لخفض مستوى الكوليسترول ، والدهون الثلاثية في الدهون (21% و 46.2%) على التوالي عند تناوله عند 100 ملي غرام/كيلوغرام في اليوم لمدة أيام قليلة [40] (ا)

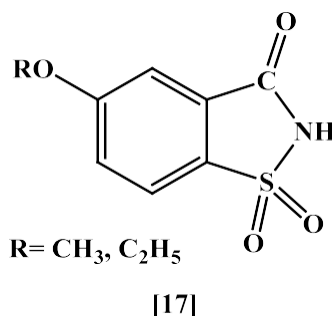


R=H, Alkali metals, earth metal
G=H, Halo

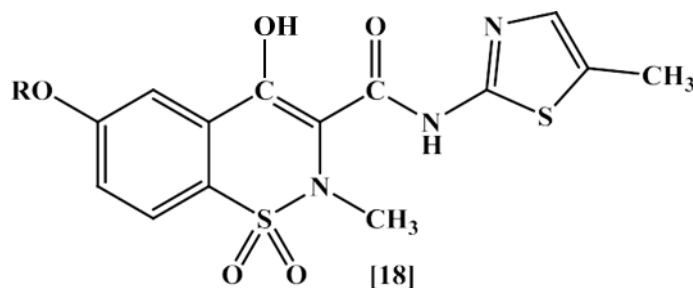
يستخدم N- (4- dicyanomethylazo) phenyl-2-saccharin-2-ylacetamide] (15) و (16) كدواء ضد البكتيريا والفطريات [40 (ب)]



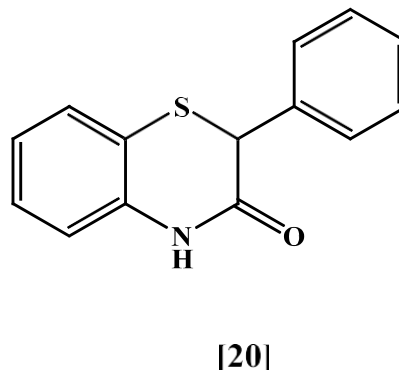
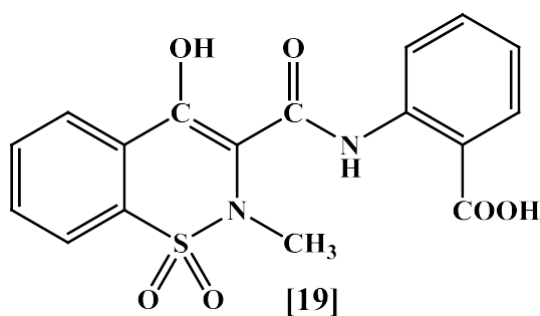
تستخدم مشتقات 5-ألكوكسي سكرين [24] ، التي تم تقديمها في عام 1977 ، استخدامات واسعة في مجال المستحضرات الصيدلانية وإنتاج المركبات النشطة بيولوجيا مثل الانستامين (17).



وجد **Defazio, S., Cini, R.** [41] أن (ميلوكسيكام) (18) له فعالية كعقار مضاد للالتهابات ، مسكن للألم [42] ، ومضاد للحرارة. كما أظهرت المركبات (19) و (20) فعاليتها بوصفها عقاراً مضاداً للحساسية [43] ، وعلاج فقدان الذاكرة والأرق [44].



R = n-butyl, n-pentyl, n-hexyl

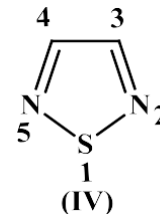
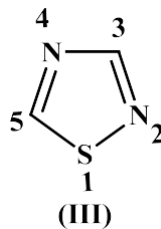
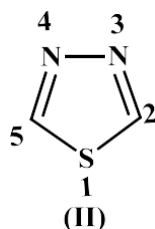
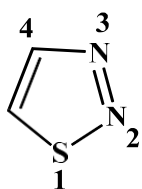


3-1 : المركبات الحلقية الغير متجانسة :

هذا هو الفرع الأكثر تعقيدا في الكيمياء العضوية. إنه مثير للاهتمام بالقدر نفسه بالنسبة لآثاره النظرية ، وتنوع إجراءاته الاصطناعية ، والأهمية الفسيولوجية والصناعية للمركبات غير المتجانسة [45]. المركبات الحلقية غير المتجانسة هي مركبات حلقية يكون فيها واحد أو أكثر من ذرات الحلقة ذرات مغايرة. ذرة مغايرة هي ذرة ما عدا الكربون. يأتي الاسم من الكلمة اليونانية **heteros** ، التي تعني "مختلفة" مجموعة متنوعة من الذرات ، مثل N و O و S و Se و P و Si و B و As يمكن دمجها في هيكل الحلقة [46].

4-1 : الثياديازول

الثياديازول هي مركبات حلقية عطرية مع ثلاث ذرات مغايرة. ذرة واحدة من الكبريت واثنان من ذرات النيتروجين. هناك أربعة isomeric أنواع الثياديازول: 3,2,1- ثياديازول (I) 1.3.4- ثياديازول (II) 4,2,1- ثياديازول (III) و 5,2,1- ثياديازول (IV) ، كما هو مبين [47]



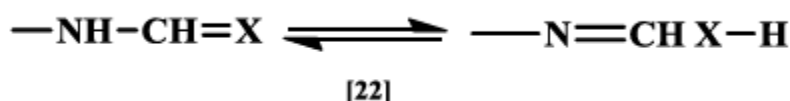
1-4-1 : 1.3.4 - الثياديازول

1,3,4 -Thiadiazoles

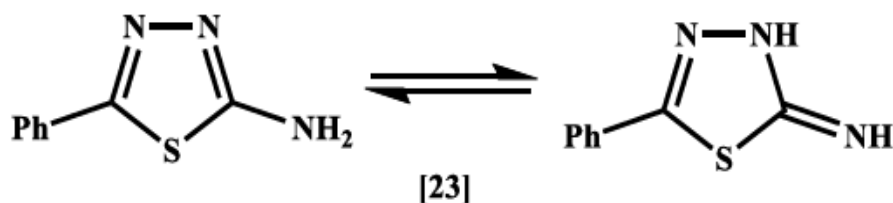
1.3.4 - ثياديازول ومشتقاته لا تزال تحظى بعناية كبيرة لعدد كبير من الباحثين بسبب أهميتها الصيدلانية والصناعية الكبيرة وان الانتاج الاصطناعي للثياديازول يتفوق على عدد تلك المتعلقة بجميع المجالات الأخرى.

1.3.4 - ثياديازول تم وصفه لأول مرة في عام 1882 بواسطة فيشر وطورها بوش وزملائه بواسطة ظهور أدوية الكبريت وأدى الاكتشاف اللاحق للمركبات الوسيطة إلى تسريع معدل التقدم في هذا المجال بشكل كبير [47].

الأيزومر الأكثر ثباتاً من الناحية الحرارية هو 1,3,4-ثياديازول ، ويُتحكم في استقراره بشكل عام عن طريق كثافة الإلكترونات في ذرات C_2 و C_5 ، والتي تعتمد إلى حد كبير على البدائل [47]. ويُعزز استقرار 1.3.4-ثياديازول بشكل خاص بواسطة بدائل الألكيل والأريل في المواضع 2 و 5 الثياديازول ، مثل جميع المركبات الأخرى التي تحتوي على شق $(NHCH = X)$ ($X=N, O, S$) وتوجد في شكلين [48] كما موضح أدناه (22)



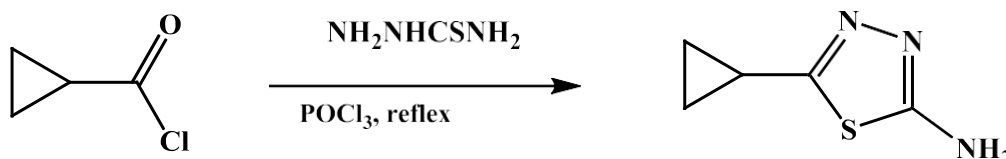
شخص بواسطة الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء والفلورة التي تحتوي على 2-أمينو - 5 - فينيل - 1.3.4 - ثياديازول في توازن شائك [49] ، كما هو موضح (23)



2-4-1 : تحضير مركبات 1.3.4 - الثياديازول

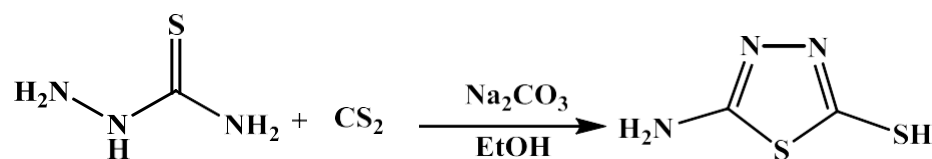
يمكن تحضير 1.3.4 - الثياديازول بشكل رئيسي من ثيوسميكاربازيد أو هيدرازين بعدة طرق شائعة أو الموجات فوق الصوتية أو الميكروويف باستخدام محفزات مثل $POCl_3$ و HCl و H_2SO_4 وحمض الفوسفوريك. تم نشر العديد من الطرق في تحضير 1.3.4 - مشتقات الثياديازول على سبيل المثال

Noolviet M.N. وآخرون أعدوا (5- cyclopropyl-1.3.4-thiadiazole-2-amino) من خلال تفاعل ثاوسيمكاربازايد وحامض الكلوريك في وجود $[\text{POCl}_3]$ ، كما هو مبين في المخطط ادناه [50]

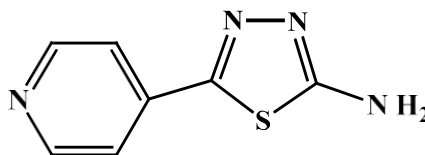


usuf, M. et al. حضر تركيب 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol باستخدام

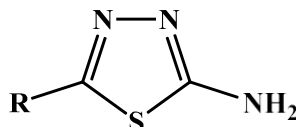
ثاوسيمكاربازايد و ثاني كبريتيد الكربون في الوسط أساسي [51] ، كما هو مبين في المخطط ادناه.



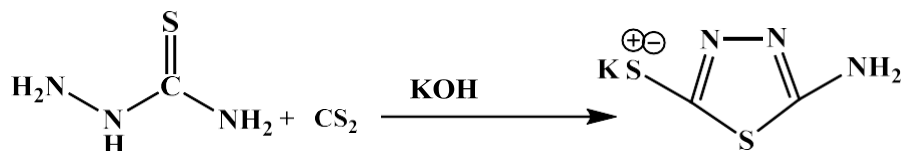
أعدت Valarmathy J. et al : 5 - (بيريدين - 4 - يل) - 1.3.4 - ثيايازول - 2 - أمينو عن طريق تفاعل ثيوسيانات البوتاسيوم مع هيدرازيد الإيزونيكوتينو في وسط حامضي قوي [52] ، كما ناتج المركب ادناه



Samel A.B. et al حضر 2-أمينو- (5-أريل / ألكيل) -1.3.4-ثياديازول من خلال تفاعل ثيوسميكربازايد وحامض كربوكسيل [53] ، وكان ناتج المركب ادناه.

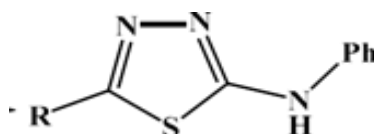


Gupta, J. K., et al تم تحضير (2-amino-5-mercapto-1.3.4-thiadiazole) من خلال تفاعل مركب من ثايوسيمكاربازايد مع ثاني أكسيد الكربون وهيدروكسيد البوتاسيوم [54] كما هو موضح في المخطط ادناه.



R= aryl , alkyl

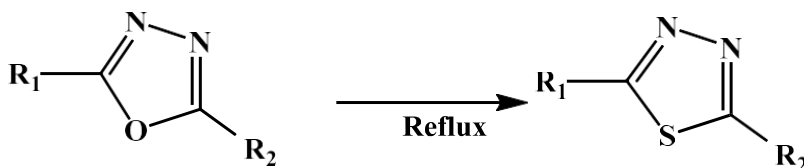
M, Amir حضر الثياديازول على القلويات طويلة السلسلة باستخدام H_3PO_4 (عامل التجفيف) [55]. ويكون المركب الناتج ادناه.



R= CH_3 , C_2H_5 , Ph

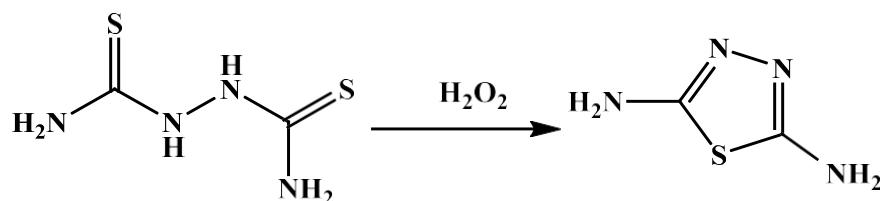
حضر Linganna ,N. ,& LokanathaRai ,KM

(2,5-diaryl-1.3.4- thiadiazole from 2,5-diaryl-1.3.4-oxadiazole) مع ثيوريا ، مع حرارة لمدة (4-3) أيام [56] ، كما هو موضح ادناه .

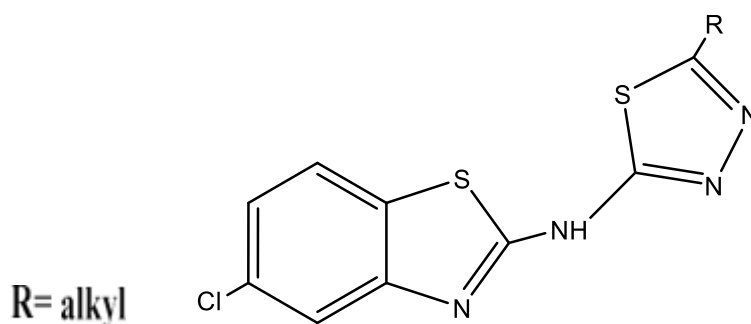


R1= alkyl , R2= CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7

Kumar, K. A., et al حضروا [57] مركب 2,5-diamino-1.3.4 thiadiazole من تفاعل هيدرازين -1 ، 2-كاربوثيوميد مع بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) ، كما هو موضح في المخطط ادناه.



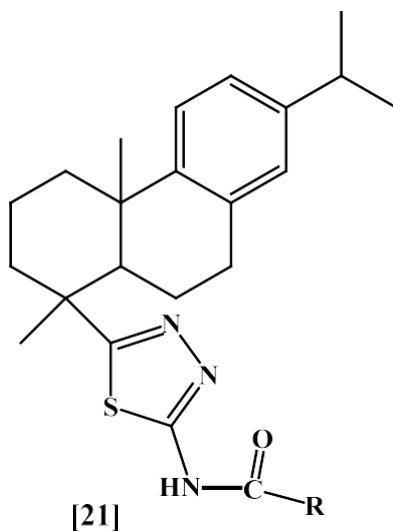
Amir, M. et al. حضرومركب 6-كلورو 2 - امينو - بنزو ثيازول [58] ، وكان الناتج المركب أدناه.



3-4-1: تطبيقات بعض مشتقات 1.3.4-ثيادايازول

هناك حلقة واحدة غيرمتجانسة تحتوي على ذرة الكبريت والنتروجين والكربون مثل الثياديازول منتشرة على نطاق واسع في الطبيعة ولها أهمية خاصة في علاج الالتهابات والطفيليات والأمراض الخبيثة، وأن لها ميول في تثبيط الإنزيمات وعمل الهرمونات والهرمونات. أدناه أمثلة على مركبات الثياديازول ذات الأهمية في مجال المستحضرات الصيدلانية كما في المركبات أدناه [59]

Cui, Y., et al. حضروا مشتقات جديدة من المركب N-(5-(7- isopropyl-1,4a-dimethyl-)



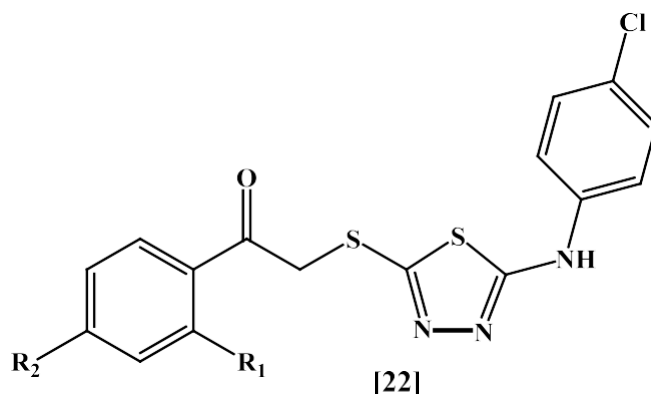
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthren-1-yl)-1,3,4-thiadiazol-2-

(yl)benzamide] (21) الذي له تأثير مضاد للجراثيم [60]

A, Karaburun ، وآخرون. حضروا مشتقات جديدة محضرة من المركب

[2-((5-((4-chlorophenyl)amino)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)tio)-1-phenylethan-1-one]

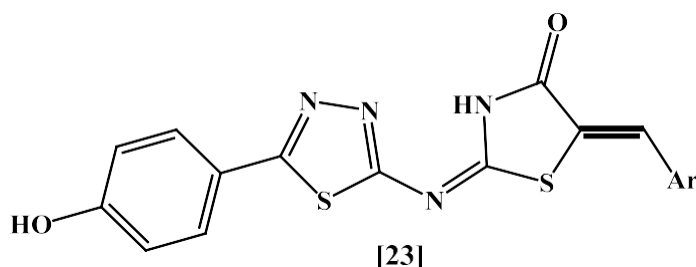
(22) ، التي أعطت فعالية ضد الفطريات [61]



Omar, Y. M., et al . مشتقات جديدة محضرة من المركب

[2-((5-(4- hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)imino)thiazolidin-4-one] (23) ، مما

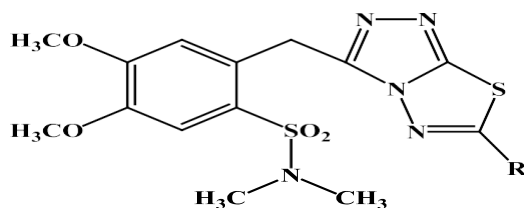
أعطى فعالية ضد الالتهاب [62]



Charitos. G., et al حضروا مشتقات جديدة اصطناعية للمركب [3،6- غير مستبدل 1،2،4-triazolo-

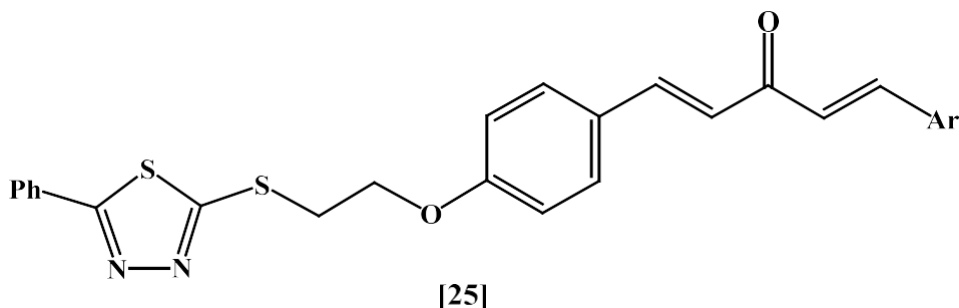
3،4-b) (24،3،4-b) (4-thiadiazole). الذي أعطى فعالية ضد مجموعة واسعة من السرطانات مثل

سرطان الدم والسرطان الرئة وغيرها [63]



Yu. L., et al. حضروا مشتقات جديدة للمركب

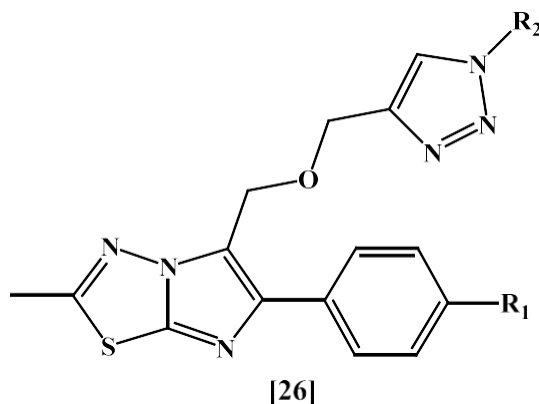
[1-phenyl-5-(4-(2-((5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thio)ethoxy)phenyl)penta-1,4-dien-3-one] (25) له نشاط مضاد للفيروسات [64]



Ramprasad. J., et al حضروا مشتقات جديدة من المركب

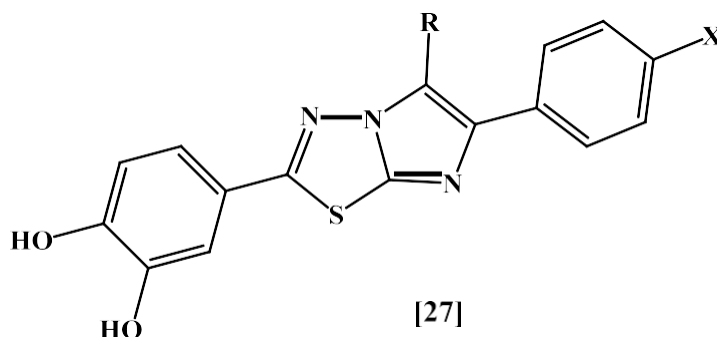
5-(((1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)methyl)-2-methyl-6-phenylimidazo[2,1-b]1,3,4-thiadiazole] (26)

لعلاج السل [65].

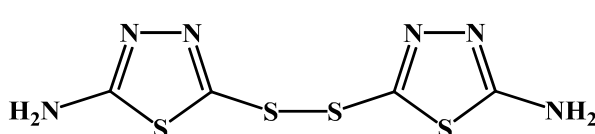


Taflan. E., et al. حضروا مشتقات جديدة من المركب (27)

[4-(6- phenylimidazo[2,1-b][1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzene-1,2-diol] إذ أعطى فعالية مضادة للأكسدة [66]

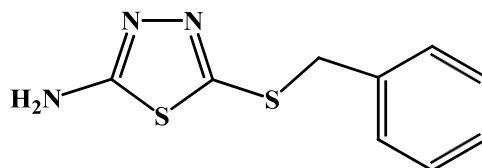


Zhang. Q. H., et al. حضروا المركبات (28 ، 29) ، حيث امتلكت فعاليتها عالية كمنشط للتآكل [67].



5,5'-disulfanediybis(1,3,4-thiadiazol-2-amine)

[28]



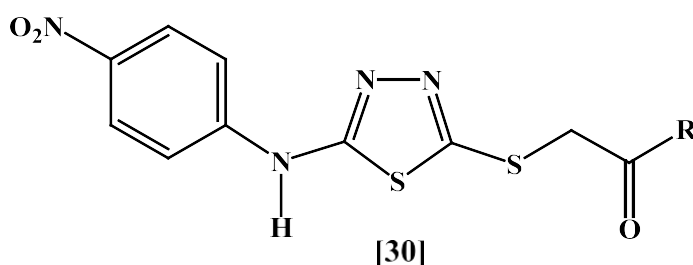
5-(benzylthio)-1,3,4-thiadiazol-2-amine

[29]

Altintop. M., et al. حضروا مشتقات جديدة محضرة من مركب

compound [2-((5-((4-nitrophenyl)amino)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thio)acetamide] (30)

والذي له عوامل مضادة للالتهاب [68]



5-1 : التآكل وحماية التآكل Corrosion and corrosion protection

التآكل هو تدهور خواص المواد بسبب التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي مع البيئات التآكل المعدني هو أحد المشاكل التي كثيراً ما تواجه في المجتمع الصناعي. وقد دُرِسَ على نطاق واسع منذ الثورة الصناعية في أواخر القرن الثامن عشر [91] دراسات حول منع التآكل قد اجتذب اهتمام الباحثين من مجموعة واسعة من القطاعات الصناعية للصلب في البيئات الحمضية والعمليات الكيميائية والإشكالية التي تنشأ ، التآكل هو مشكلة شائعة للحديد ويؤثر بشكل مباشر على تكلفته وسلامته دراسة

تنشيط التآكل هو مجال نشط جدًا يتم استخدام العديد من فئات المركبات العضوية على نطاق واسع كمنشطات للتآكل للمعادن في البيئات الحمضية. تم الإبلاغ عن العديد من الدراسات حول تنشيط التآكل باستخدام مشتقات 1.3.4- ثايدازول كمنشطات تآكل سطح المعدن الوسائل التجريبية مفيدة لشرح آلية التنشيط [92]

1-5-1 : أنواع التآكل Types of corrosion

يمكن تصنيفها بسهولة إلى الأنواع التالية من خلال الأشكال التي توجد بها على الرغم من أن جميع أنواع التآكل المختلفة مترابطة بشكل أو بآخر ، إلا أنها فريدة من نوعها في طبيعتها الخصائص والآليات والتحكم مقاييس هذه الأشكال من التآكل هي كما يأتي:

- 1- التآكل العام : وهو تآكل جميع اجزاء المعدن بنفس المعدل تقريبا.
- 2- تآكل الشقي او الصدعي: وهو تآكل موضعي شديد يظهر على سطح المعادن ويشغل مواقع اكبر من النقرة الى منطقة متأكلة واسعة تصيب الاجزاء المستترة الواقعة تحت الترسبات او الحشوات ومناطق التماس الواقعة بين مناطق سطح المعدن والمواد اللامعدنية مثل المواد البلاستيكية والمطاطية التي توضع تحت رؤوس البراغي والبراشيم او اللوالب والوصلات المسننة والثقوب.
- 3- تآكل التآكل: هو يحدث على سطح المواد التي تتلامس مع مياه البحر ومحاليل مختلفة من الاملاح ويمكن ملاحظته على شكل منخفضات بنية او نقاط بني.
- 4- تآكل الجرثومي او الميكروبي: هو التآكل الذي يتأثر بوجود او نشاط الكائنات الحية الدقيقة في الاغشية الحيوية على سطح المواد المسببة للتآكل وتكون هذه المواد اما معدنية او غير معدنية
- 5- التقصف الهيدروجيني: هو العملية التي تجعل معظم المعادن وبالاخص الحديد الصلب تصبح هشّة واكثر قابلية للتكسر بسبب تعرضها للهيدروجين حيث يتم دخول عنصر الهيدروجين بين جزيئات المادة مما يسبب التقصف الهيدروجيني
- 6- تآكل النقري: وهو يكون شكل التآكل على هيئة نقر او حفر صغيرة جدا منتشرة على سطح المعدن
- 7- تآكل الشعيري : يظهر التآكل على شكل شبكة خيطية شعيرية على سطح المعدن المطلي وتحت طبقة الطلاء
- 8- النزع الانتقائي: هو تآكل موضعي يتضمن نزع وزوال العنصر الاكثر نشاطا من مكونات السبيكة.

من أجل تقليل معدل تآكل المعادن ، تم تطبيق العديد من التقنيات, استخدام المثبطات هو واحد من أكثر الطرق العملية للحماية من التآكل في الوسائط الحمضية ، التي يمكن أن تقلل من التآكل على المواد المعدنية ، ويمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع: مثبطات الفاعل بالسطح ، والمثبطات العضوية ، والمثبطات غير العضوية. مثبطات الحلقية غير المتجانسة لها العديد من المزايا مثل كفاءة التنشيط العالية السعر المنخفض والإنتاج السهل [94]

يمكن تمييز الطرق الكهروكيميائية وغير الكهروكيميائية لحماية المعادن من التآكل وتشمل الطرق غير الكهروكيميائية أغشية واقية كثيفة تعزل المعدن ضد تأثيرات الوسط ويمكن أن تكون طلاء ، بوليمر ، قار ، مينا ، وما شابه ذلك عام قصور هذه الطلاءات أنه عندما يتضرر ميكانيكيًا ، يفقدون عملهم الوقائي، وينشأ نشاط التآكل المحلي يمكن التحكم في خاصية الاستقطاب (الكاثودية ، الأنودية) من معدن متآكل بواسطة إضافات مختلفة إلى المحلول ، تسمى مثبطات التآكل ، التي تتمز على المعدن وخفض معدلات التفاعلات الكاثودية و / أو الأنودية تستخدم في المقام الأول لمحاليل الإلكتروليت الحمضية ، وأحيانًا أيضًا للحلول المحايدة المركبات العضوية المختلفة مع -OH ، -SH ، -NH₂ ، -COOH ، وما إلى ذلك ، إذ تستخدم المجموعات الوظيفية كمثبطات وتعمل على تأخير عمليات التآكل الكهروكيميائي الكاثودي و / أو الأنودي [95].

تقليل اسباب التآكل منها:

- 1- الاختيار المناسب لمواد الانشاء والتشيد
- 2- التغطية
- 3- التصميم الهندسي
- 4- الحماية المصعدية والمحيطية (الكاثودية والانودية) باستعمال تيار خارجي مسلط
- 5- تعديل الظروف المحيطة
- 6- الحماية باستعمال المثبطات

6.1 أنواع المثبطات Inhibitors classifications

Chapter One: Introduction

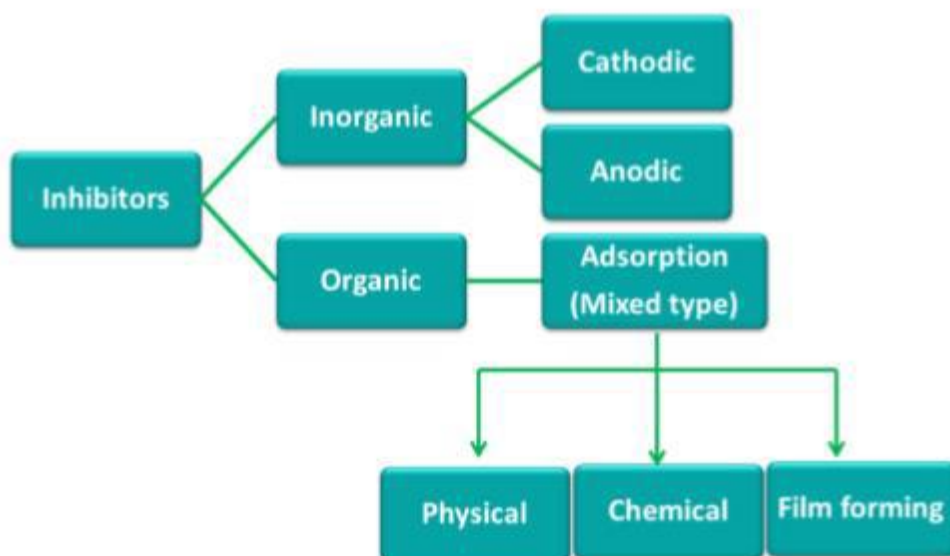
الفصل الأول: المقدمة

• الطبيعة الكيميائية كالعضوية أو غير العضوية

•آلية العمل كأنودي أو كاثودي أو مزيج أنودي وكاثودي أو بواسطة عمل الامتزاز

•كمؤكسدات أو غير مؤكسدة

بشكل عام ، يكون للمثبطات غير العضوية أفعال كاثودية أو أنودية. تحتوي مثبطات المواد العضوية على كل من الإجراءات الكاثودية والأنودية والحماية بواسطة امتزاز الفيلم كما هو موضح في الشكل (1-1) يوضح التصنيف الشائع لمثبطات التآكل [96]



مخطط (1-1) أنواع المثبطات

1-6-1. المثبطات العضوية Organic inhibitors

هنالك قاعدة عامة هي انه تؤثر المثبطات العضوية على السطح الكامل للمعدن المتآكل عند وجودها بتركيز كاف وتحمي المعدن عن طريق تشكيل طبقة كارهة للماء على سطح المعدن. نظرًا لأن تشكيل الفيلم عبارة عن عملية امتزاز ، فإن درجة الحرارة والضغط في النظام هما عاملان مهمان سيتم امتصاص المثبطات العضوية وفقًا للشحنة الأيونية للمثبط والشحنة الموجودة على السطح. المثبطات الكاتيونية ، مثل الأمينات ، أو مثبطات الأنيونية ، مثل السلفونات ، سيتم امتصاصها بشكل تفضيلي اعتمادًا على ما إذا كان المعدن مشحونًا بشكل سلبي أو إيجابي. قوة رابطة الامتزاز هي العامل المهيمن للمثبطات العضوية القابلة للذوبان لأي مثبط محدد في أي حالة وجود الوسط ، يوجد تركيز مثالي ، على سبيل المثال ، يكون تركيز 0.05٪ بنزوات الصوديوم ، أو 0.2٪ سينامات الصوديوم فعالاً في الماء

برقم هيدروجيني 7.5 ويحتوي إما على 17 جزء في المليون من كلوريد الصوديوم أو 0.5% بالوزن من إيثيل أوكتانول. يمكن التحكم في التآكل الناتج عن أنظمة مياه التبريد من الإيثيلين جلايكول عن طريق استخدام الإيثانولامين كمثبط [97].

7-1: ميكانيكية التثبيط : Mechanism of Inhibiton

تؤثر المثبطات على حركية التفاعلات الكهروكيميائية التي تشكل عملية التآكل ، وتثبط مثبطات التآكل على السطح المعدني وبالتالي تغير بنية الطبقة الكهروكيميائية المزدوجة معظم المثبطات الفعالة المستخدمة في الصناعة هي مركبات عضوية تحتوي على الأكسجين والكبريت وذرات النيتروجين مما يؤدي إلى امتزاز المركبات على سطح المعدن [98] إن مثبطات التآكل الخضراء أو الآمنة قابلة للتحلل البيولوجي ولا تحتوي على معادن ثقيلة أو مركبات سامة أخرى.

تتحكم مثبطات التآكل بشكل عام في التآكل عن طريق تشكيل أنواع مختلفة من الأغشية وبعده طرق : عن طريق الامتزاز ، وتشكيل الرواسب الضخمة أو تشكيل طبقة سلبية على السطح المعدني. معظم مثبطات العضوية تؤخر التآكل عن طريق الامتزاز [99]. تكشف البيانات الحالية أن معظم المثبطات العضوية تمتز على السطح المعدني عن طريق إزاحة جزيئات الماء على السطح وتشكيل حاجز حماية مدمج توفر عدم وجود ارتباط (زوج وحيد) و π - الإلكترونات في جزيئات المانع تسهيل نقل الإلكترون من المانع إلى المعدن يمكن إنشاء رابطة تنسيقية تتضمن نقل الإلكترونات من المانع إلى السطح المعدني.

8-1 : بولي فينيل كلوريد (PVC) Poly Vinyl Chloride (PVC)

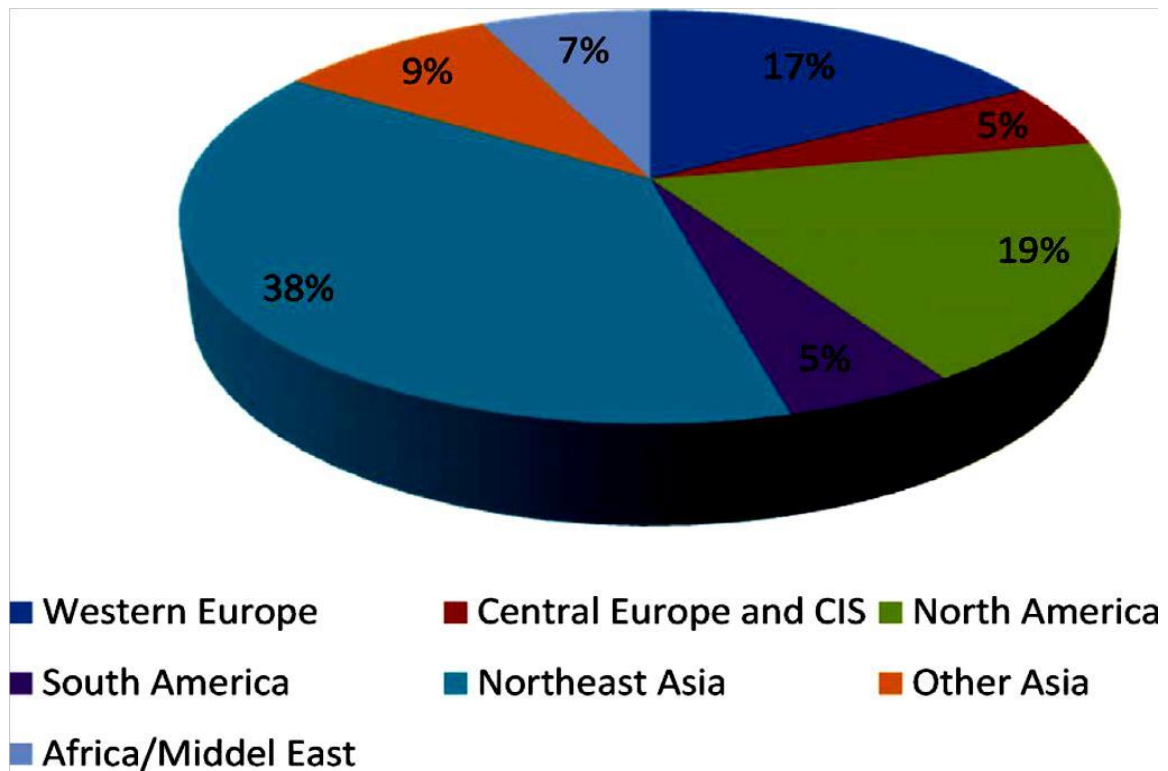
بولي فينيل كلوريد (PVC) له خواص فيزيائية وميكانيكية فريدة من نوعها ويستخدم على نطاق واسع مواداً بلاستيكية حرارية [69]. تأتي المواد البوليمرية من البولي فينيل كلورايد بجوار البولي أوليفينات من حيث الإنتاج والاستهلاك العالميين [70] ولها تطبيقات خارجية متنوعة، خاصة في مواد البناء [71 ، 72]. ومع ذلك ، يخضع PVC للتحلل الكيميائي الضوئي عند تعرضه لأشعة الشمس أو درجات الحرارة المرتفعة لفترات طويلة من الزمن [73] يمكن أن تؤدي عملية التحلل الضوئي هذه إلى تغيرات في الخواص الميكانيكية والفيزيائية لـ PVC [74] يمكن تكوين روابط مزدوجة مترافقة داخل سلاسل PVC بسبب نزع الماء من الكلور تحدث هذه العملية عادة بسبب وجود شوائب و / بقايا منتجة داخل سلاسل البوليمر أثناء التحضير [75]. يحدث أيضاً الارتباط المتقاطع وانخفاض متوسط الوزن الجزيئي داخل سلاسل PVC بسبب عمليات التحلل الضوئي [73 ، 75]. يعوق الاستقرار الضعيف للـ PVC استخدامه في التطبيقات الخارجية. لذلك ، من المهم تثبيت ضوئي لـ PVC لتمكين استخدامه في

الظروف القاسية مثل درجات الحرارة المرتفعة. يمكن استخدام المثبتات التجارية مثل الملدنات لتعزيز الثبات الضوئي لمثبطات PVC الضوئية بما في ذلك مجمعات قاعدة شيف [76 ، 77] العطريات [78,79] والمركبات غير المتجانسة [80 ، 81] في دراسات مختلفة من أجل زيادة ثبات PVC. تشمل الإضافات الأخرى الأملاح غير العضوية والمجمعات المعدنية الشائعة أيضاً في هذا التطبيق [82-85]..

1-8-1: استخدامات بولي كلوريد الفينيل

إن انخفاض تكاليف الانتاج والتنوع الكبير لبوليمرات كلوريد الفينيل هما السببان الرئيسان لحصتهما الكبيرة في سوق البلاستيك. لقد أدى الأداء الجيد لمنتجات البولي (كلوريد الفينيل) إلى زيادة استخدام هذا البوليمر في البناء ، ولا سيما في التطبيقات الخارجية ، [86] يمكن تحويل البوليمر إلى مجموعة واسعة من المنتجات المختلفة التي تتميز بخصائص كثيرة فيزيائية وكيميائية باستخدام عوامل التعديل ، مثل الملدنات والمواد المائلة والمثبتات [87]

تتواجد تركيبات PVC في مواد مثل المعادن المطاطية والخشب ومواد الطلاء والدهانات التقليدية والسيراميك والزجاج. يستخدم PVC في أمريكا الشمالية بشكل أساسي للأنابيب والجوانب ، بينما في أوروبا وآسيا ، تُستعمل معظمها للأنابيب وإطارات النوافذ. بدأ المصممون في اليابان في استخدام المزيد من نوافذ PVC ، ويرجع ذلك جزئياً إلى خصائص العزل الفائقة لتقليل التسخين والتبريد والتكاليف. ينمو الطلب على استخدام PVC بقوة في الصين لمواد البناء وكذلك السلع الاستهلاكية. يستخدم PVC المرن للأفلام والصفائح وعزل الأسلاك والكابلات وأغطية الأرضيات ومنتجات الجلود الاصطناعية والطلاء والعديد من السلع الاستهلاكية الأخرى [88]



الشكل (1-1) يوضح الاستهلاك العالمي من بولي (كلوريد الفينيل)

9-1: تحليل بولي كلوريد فينيل (PVC)

هناك اهتمام كبير في الوقت الحاضر في التحلل الضوئي للأنظمة البوليمرية وهذا ينعكس في العدد الكبير من الأوراق البحثية والمنشورات العلمية الأخرى التي تظهر كل عام في هذا المجال. سوف نتحلل جميع البوليمرات العضوية التجارية في الهواء عند تعرضها لأشعة الشمس على الرغم من وجود مجموعة واسعة جداً من حساسيات الأكسدة الضوئية وعادة ما يكون امتصاص الأطوال الموجية القريبة من الأشعة فوق البنفسجية (UV) مما يؤدي إلى تفاعلات تكسر الروابط والخسارة المصاحبة للخواص الفيزيائية المفيدة و / أو تغير اللون [89] تحت ضوء الأشعة فوق البنفسجية ، وفي وجود الأكسجين والرطوبة ، يخضع PVC لعملية إزالة هيدروكلوريد وبيروكسيد سريعة مع تكوين polyenes والتحلل يؤدي أيضاً إلى تغير حاد في الخواص الميكانيكية للبوليمر والذي يصاحبه انخفاض أو زيادة في متوسطه الوزن الجزيئي كاستجابة إما للانشقاق المتسلسل أو تشابك جزيئات البوليمر على التوالي [90].

10-1: التثبيت الضوئي للبولي (كلوريد الفينيل) للأشعة فوق البنفسجية**Photostabilization of Poly(Vinyl Chloride) to UV-Light**

لتجنب التحلل بالأشعة فوق البنفسجية في البلاستيك ، استخدام مثبتات أو حاصرات مثبتات لهذا الغرض بالنسبة للعديد من التطبيقات الخارجية ، إضافة البسيطة لأسود الكربون إلى السلسلة البوليمرية عند مستوى 2٪ تقريبًا ، ستتم حماية البنية بواسطة عملية الحجب أصباغ مثل (TiO_2) يمكن أن تكون أيضًا مركبات عضوية فعالة مثل البنزوتريازول والبنزوفينونات عبارة عن ممتصات الأشعة فوق البنفسجية النموذجية التي يمكنها امتصاص الأشعة فوق البنفسجية بشكل انتقائي وإعادة الظهور عند طول موجي أقل ضررًا بشكل أساسي كحرارة ، ولون نوع البنزوتريازول لون رديء ويمكن استخدامه بمعدلات جرعة منخفضة أقل من 0.5 ٪. الآلية الرئيسية الأخرى للحماية هي إضافة مثبتات للحفاظ على قوة البوليمر ومرونته وصلابته وحماية البنية الجزيئية الأصلية للبوليمر. أكثر المثبتات شيوعًا هو HALS (مثبت الضوء الأمين المعاقلة) الذي يمكنه امتصاص المجموعات المتحمسة ومنع التفاعل الكيميائي للجذور. [100]

1-10-1 : امتصاص الضوء للأشعة فوق البنفسجية

امتصاص الضوء للأشعة فوق البنفسجية هو نوع من مثبت الضوء الذي يعمل عن طريق الامتصاص التنافسي للطاقة الضوئية للأشعة فوق البنفسجية ، مما تسبب في التحلل الضوئي لمستحضرات البوليمر. يتنافس امتصاص الأشعة فوق البنفسجية مع جميع الكروموفورات في التركيبة ويتبدد الطاقة الممتصة كحرارة [101]

11-1 : هدف البحث

جذبت مشتقات السكرين وكذلك المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل 1.3.4- ثايدايازول اهتماماً كبيراً بسبب نطاق استخدامها الواسع في التطبيقات البيولوجية والطبية والصناعية والزراعية. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت العديد من المركبات فعالية كمضادات للتآكل ومثبطات ضوئية.

وبالتالي ، فإن الهدف من هذا العمل هو

1. دراسة تأثير التآكل في المعدن الحديد بعد طلاء سطح المعدن بالمركبات الجديدة المحضرة وحساب شدة التآكل بتراكيز مختلفه من الحوامض
2. تشخيص كل من المركبات الجديدة المحضرة بوساطة طرائق طيفية مثل (FT-IR , $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$) ..
3. دراسة التثبيت الضوئي لها باستخدام (PVC) عن طريق تعريضها للأشعة فوق البنفسجية.
4. تحضير مضادات تآكل لمركبات جديدة حاوية على حلقة 1.3.4- ثايدايازول



الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental

Part



1-2 : المواد الكيميائية

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذا العمل كانت عالية النقاوة ، كما هو موضح في الجدول (1-2).

جدول (1-2): المواد الكيميائية المستخدمة والمنشأ

الرقم	مادة كيميائية	المصدر
1	2-Chloro benzoic acid	B.D.H
2	3-Chloro benzoic acid	B.D.H
3	4-Chloro benzoic acid	B.D.H
4	1,2-Di bromoethane	Mareck
5	3,5-Dinitro benzoic acid	B.D.H
6	3- Nitro benzoic acid	Mareck
7	2-Hydroxy benzoic acid	B.D.H
8	4-Hydroxy benzoic acid	B.D.H
9	2-Nitro benzoic acid	B.D.H
10	4-Nitro benzoic acid	Mareck
11	4-Phosphoroyl Chloride (POCl ₃)	Alpha
12	Potassium Hydroxide	C.D.H
13	Poly Vinyl Chloride (PVC)	M.O.H
14	Sodium Saccharine	France
15	Tri-N-ethylamine (T.E.A)	M.O.H
16	Thiosemicarbazide	B,D.H
17	Dimethylformamide (DMF)	Merck
19	Tetrahydrofuran (THF)	B.D.H

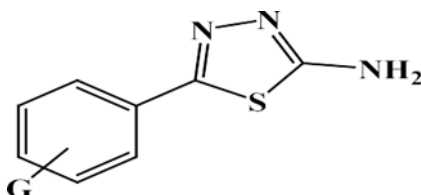
2-2 : الاجهزة المستخدمة

- 1- سُجِّلَت نقاط الانصهار بواسطة جهاز الكتروني stuart smp3 في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة ديالى.
- 2- سُجِّلَت أطياف ^1H -NMR و ^{13}C -NMR على Bruker 500 MHz في Tarbiat Mosares الجامعة / إيران) باستخدام tetramethylsilane كمرجع داخلي و DMSO-d^6 كمذيب.
- 3- أجريت كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) باستخدام ألواح الألومينا (مقاس 20×20 سم) المنتشرة باستخدام هلام السيليكا. تم تصور البقع باستخدام ضوء الأشعة فوق البنفسجية
- 4- سُجِّلَت أطياف F.T-IR على Shimadzu F.T-IR spectrophotometer في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة ، جامعة ديالى) باستخدام قرص KBr.
- 5- مقياس طقس معجل Q.U.V. اسُتعمل جهاز اختبار (Philips ، ألمانيا) لتشعيع أغشية لل PVC هذه المصابيح من النوع (UV-B 254) والتي تعطي مدى طول موجي يتراوح بين (254 إلى 360 نانومتر)

3-2- تحضير المركبات.

1-3-2 – تحضير المركبات 2-amine-5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazole

(A1-A9)

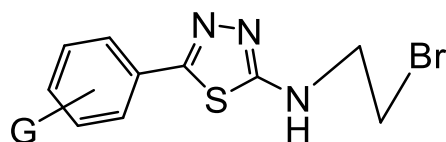
G= 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 3,5-di(NO₂), 2-OH, 4-OH

أُضيف POCl₃ (10 مل) الى خليط من حوامض كربوكسيلية معوضة (0.02 مول) وثايوسيميكاكربازايد (0.02 مول) تدريجياً بعد ذلك تم تصعيد الخليط (3 ساعة). ثم أُضيف (50 مل) ماء مقطر وصعد الخليط (5 ساعة) وبعد التبريد تم اضافة محلول مائي من KOH (10%) وتم ترشيح الخليط والراسب المتكون تم غسله بالماء المقطر عدة مرات. الخصائص الفيزيائية للمركبات الناتجة (A1-A9) مبينة في الجدول (2-2).

جدول (2-2) الخصائص الفيزيائية للمركبات (A1-A9) .

Comp. No.	G	M.p (°C)	اللون	R _f	Yield %	تسمية المركب
A1	o-NO ₂	213-215	اصفر	0.39	80	2-amine-5-(<i>o</i> -nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole Le
A2	m-NO ₂	218-219	اصفر	0.40	81	2-amine-5-(<i>m</i> -nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole
A3	p-NO ₂	226-227	اصفر	0.34	85	2-amine-5-(<i>p</i> -nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole
A4	o-Cl	241-244	بنّي غامق	0.38	81	2-amine-5-(<i>o</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazole
A5	m-Cl	244-247	بنّي غامق	0.32	92	2-amine-5-(<i>m</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazole
A6	p-Cl	242-244	بنّي غامق	0.59	93	2-amine-5-(<i>p</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazole
A7	3,5-di NO ₂	265-268	بنّي غامق	0.59	94	2-amine-5-(3,5-dinitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole
A8	p-OH	220-222	اصفر مضيئ	0.49	94	2-amine-5-(<i>p</i> -hydroxyphenyl)-1.3.4-thiadiazole
A9	o-OH	251-257	اصفر شاحب	0.45	80	2-amine-5-(<i>o</i> -hydroxyphenyl)-1.3.4-thiadiazole

2-3-2 : تحضير المركبات 2-(N-ethyl amine)-5-(substituted phenyl)-1,3,4- thiadiazole (B9-B1)



G= 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 3,5-di(NO₂), 2-OH, 4-OH

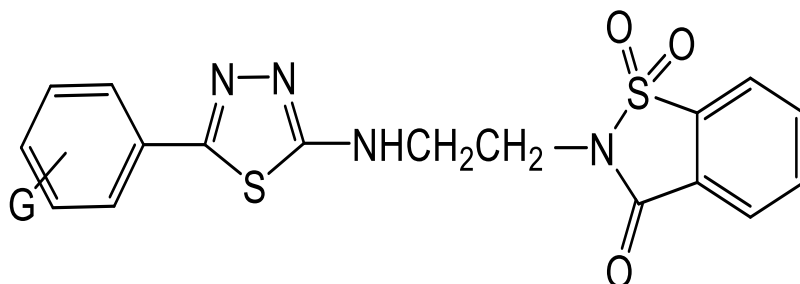
أُذيبت المركبات (0.02 مول) (A1-A9) في مذيب (30مل) DMF بعد ذلك تم إضافة 2,1- ثنائي برومو إيثان (0.02مول) إلى المحلول أعلاه وكذلك بعض القطرات من TEA وحرك المحلول لمدة (50 دقيقة) بعد ذلك تمت إضافة (50مل) من الماء المقطر حيث تكون راسب [103] تم ترشيح المحلول ليكون المركبات (B1-B9). الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة (B1-B9) مبينة في الجدول (3-2).

جدول رقم (2-3) الخصائص الفيزيائية للمركبات (B1-B9).

Co mp. No.	G	M.p (°C)	اللون	R _f	Yiel d %	تسمية المركب
B1	o-NO ₂	206-215	اصفر شاحب	0.33	88	2-(N-ethyl amine)-5-(o-nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole
B2	m-NO ₂	210-220	اصفر شاحب	0.38	83	2-(N-ethyl amine)-5-(m-nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole
B3	p-NO ₂	220-225	بني محمر	0.32	89	2-(N-ethyl amine)-5-(p -nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole
B4	o-Cl	176-210	بني غامق	0.34	87	2-(N-ethyl amine)-5-(o-chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazole
B5	m-Cl	198-210	بني غامق	0.42	90	2-(N-ethyl amine)-5-(m-chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazole
B6	p-Cl	136-177	بني غامق	0.44	89	2-(N-ethyl amine)-5-(p-chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazole
B7	3,5-di NO ₂	154-199	بني غامق	0.47	90	2-(N-ethyl amine)-5-(3,5-dinitrophenyl)-1.3.4-thiadiazole
B8	p-OH	250-280	اصفر مضيئ	0.48	91	2-(N-ethyl amine)-5-(p-hydroxyphenyl)-1.3.4-thiadiazole
B9	o-OH	201-218	اصفر شاحب	0.45	79	2-(N-ethyl amine)-5-(o-hydroxyphenyl)-1.3.4-thiadiazole

3-3-2 : تحضير المركبات :

N-(2-[(5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-)yl)amino]ethyl)-
: (C1-C9) saccharin



G= 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 3,5-di(NO₂), 2-OH, 4-OH

أذيب خليط من سكرين الصوديوم (0.02 مول) و (0.02 مول) من المركبات (B1-B9) في مذيب DMF (30 مل) ثم صعد المحلول لمدة (3 ساعة) [104] بعد التبريد تم اضافة (50مل) من الماء المقطر ثم رشح المحلول ليكون المركبات (C1-C9). الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة (C1-C9) مبينة في الجدول (4-2)

جدول (4-2) الخصائص الفيزيائية للمركبات (C1-C9)

Comp No.	M.p (°C)	اللون	R _f	Yield %	تسمية المركب
C1	229-243	اصفر مضيئ	0.43	77	N-(2-[(5-(<i>o</i> -nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C2	215-232	اصفر	0.45	79	N-(2-[(5-(<i>m</i> -nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C3	220-230	بني مائل على اصفر	0.42	73	N-(2-[(5-(<i>p</i> -nitrophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C4	180-184	اصفر	0.47	70	N-(2-[(5-(<i>o</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C5	199-205	اصفر	0.45	68	N-(2-[(5-(<i>m</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C6	180-184	اصفر	0.49	80	N-(2-[(5-(<i>p</i> -chlorophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C7	240-246	بني مائل على اسود	0.50	85	N-(2-[(5-(3,5-dinitrophenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C8	244-277	بني مائل على اصفر	0.44	65	N-(2-[(5-(<i>p</i> -hydroxyphenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
C9	120-156	بني	0.58	68	N-(2-[(5-(<i>o</i> -hydroxyphenyl)-1.3.4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin

4-2 : التآكل :

استُعملت طريقة فقدان الوزن لتقييم معدلات تآكل الحديد منخفض الكربون في محلول HCl 0.5 M والمثبت والعينات المستخدمة من الحديد تكون بأبعاد $3 \text{ سم} \times 1 \text{ سم} \times 0.1 \text{ سم}$ والتي تم استخدامها في طريقة إنقاص الوزن معالجة السطح قطع الحديد بأوراق الصنفرة مختلفه النعومة من ورق الصنفرة للحصول على اسطح نضيفة للغاية [105] ثم تم غسلها بالماء المقطر ، وإزالة الشحوم بالأسيتون ، وتجفيفها وحفظها في مجفف ، بعد الوزن الدقيق بواسطة ميزان الرقمي بحساسية ± 0.1 كانت المركبات مذاب مع القليل من مذيب DMF. ثم تم غمر العينات في محلول 250 مل يحتوي على 0.5 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيزات مختلفة من المثبطات.

يُحضر محلول قوي HCl (0.5 M) عن طريق تخفيف حمض الهيدروكلوريك المركز 37 % باستخدام الماء المقطر. يتم تحضير محلول مثبت التآكل عن طريق اذابة قدر معلوم من المادة المراد معالجه السطح بها في ال DMF تم تجفيف بعدها تغمس في محلول (0.5 M) من HCl الموجود في البيكر وتعليق عينه الحديدية. يستخدم للتآكل بواسطة خيط رفيع لا يتأثر حرارياً لمدة 3 ساعات عند درجة الحرارة المطلوبة وتركيز المانع. حدد فقدان الوزن بالغرام بعد 3 ساعات في درجه حرارة 60 درجة مئوية وايضا بعد مرور 15 يوم بالظروف الاعتيادية. في البداية تم اختبار جميع المثبطات بتركيز $M0.001$ و 60 درجة مئوية لتحديد الأفضل ، وتم تقييم المثبط عالي الكفاءة في درجات حرارة (60 درجة مئوية) وكان تركيز المثبط من 1×10^{-3} ، 2×10^{-3} ، 3×10^{-3} و 4×10^{-3} مولاري تمت إزالة العينات بعد 3 ساعات من التعرض وبدرجه 60 م ، وغسلها بالماء المقطر لإزالة أي منتجات مسببة للتآكل وغسلها في النهاية بالأسيتون ثم تم تجفيفها وإعادة وزنها [106] اعيدت التجربة على العينات الى نفس المحلول وتركت لمدة 15 يوم تحت الظروف الاعتيادية للمختبر. تمت إزالتها وغسلها بالماء المقطر وغسلها بالأسيتون وتجفيفها و تم اعيدت التجربة مرة اخرى ولنفس التركيز للتأكد من قابلية تثبيط التآكل. ومتوسط قيمة فقدان الوزن تم الإبلاغ عن فقدان الوزن يسمح لمتوسط معدل التآكل يتم حسابه في مرتين بالغرام [106,107] تم تحديد معدل تآكل المعدن المستخدم باستخدام العلاقة النسبة المئوية للمثبت الاتيه بعد مرور 3 ساعات بدرجه (60) درجة مئوية . وان النسبة المئوية للتثبيط اخذت للتساوي.

النسبة المئوية للمثبت = وزن العينة الاصلي / وزن العينة بعد 3 ساعات من وضع المثبط $\times 100$(1)

أعيدت التجربة مرة أخرى أيضاً بعد مرور 15 يوم بتأثير الظروف الاعتيادية للمختبر وتم وزن العينة وتنظيفها

جيذا وازاله ي منتجات عالقه وغسلها بالاسيتون والماء المقطر وتجفيفها جيذا ووضعها في البيكر المحكم الاغلاق بداخله المثبط بتركيز مختلفه وبعد مرور 15 يوم تم حساب معدل التاكل من خلال قياس فقدان الوزن للعينة باستخدام العلاقة الاتية:

النسبة المئوية للمثبط = وزن العينة الاصلي / وزن العينة بعد 15 يوم $\times 100$(2)

تم اختيار واختبار أفضل مثبط للتآكل بكفاءة حماية عالية بتركيز مثبط مختلف ($10^{-3} \times 1$ ، $10^{-3} \times 2$ ، $10^{-3} \times 4$) ودرجة حرارة (60 درجة مئوية) بعد اجراء تجربتين وكانت النتائج جيذا جدا وتاكل قليل جدا او لا يوجد تآكل او فقدان لوزن العينة اصلا. وادرجت في الجدول

5-2 : الجزء العملي للمركبات المحضرة كمثبتات ضوئية

1-5-2 : إعداد الأفلام

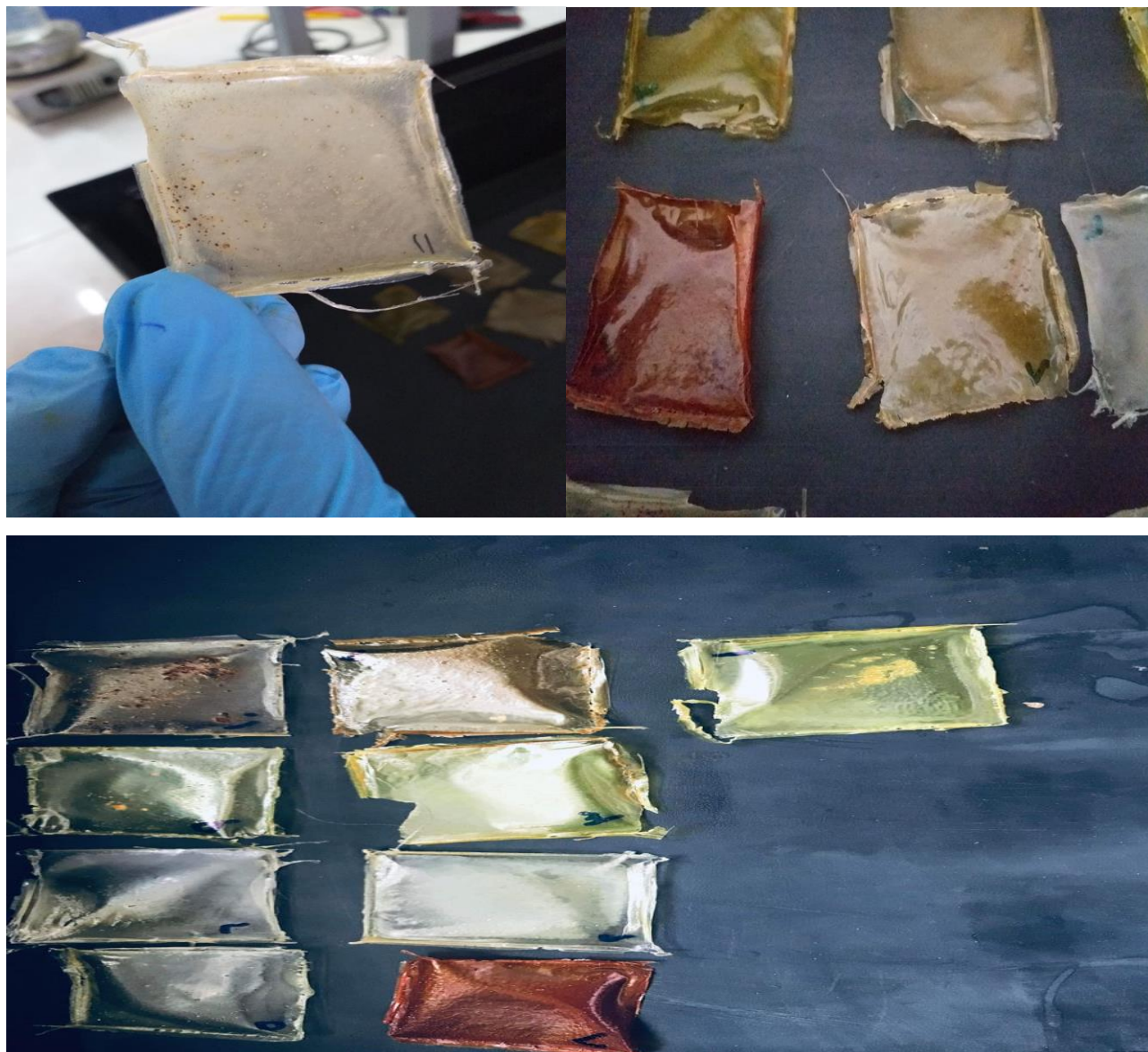
تمت اذابة (5 غم) من (PVC) في مذيب THF (100مل) بعد ذلك تم اخذ (5مل) من المحلول واضيف اليه (0.05 غم) من المركبات (C1-C9) ووضعت تحت التحريك المستمر لمدة (50 دقيقة) ثم صببت في احواض خاصة الشكل (1-2) وتركت لمدة (24 ساعة) حتى جفت عند درجة حرارة الغرفة



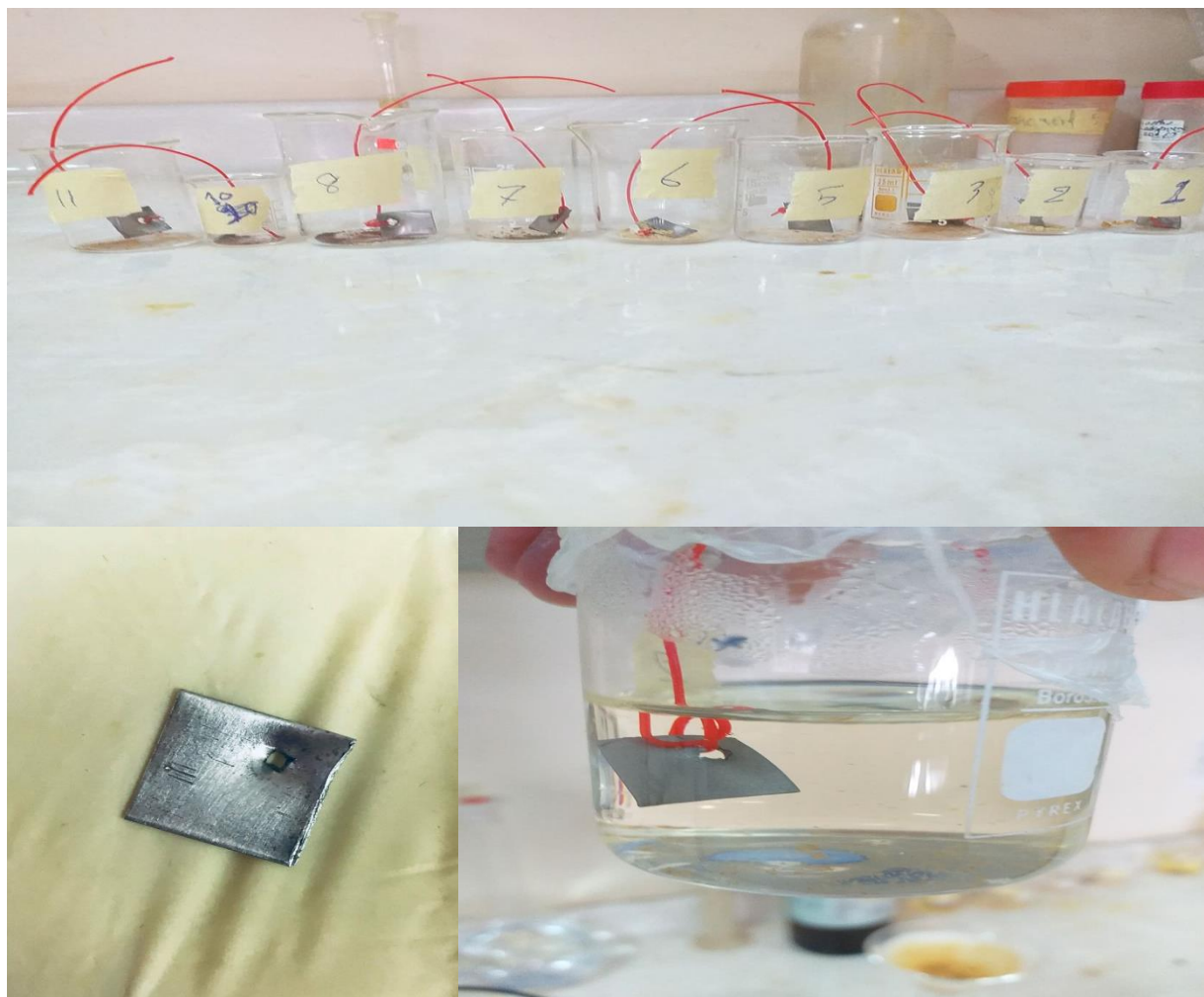
شكل (1-2) صورة احواض زجاجية

2-5-2: التشعيع باستخدام الاشعة فوق البنفسجية عند (254 نانومتر).

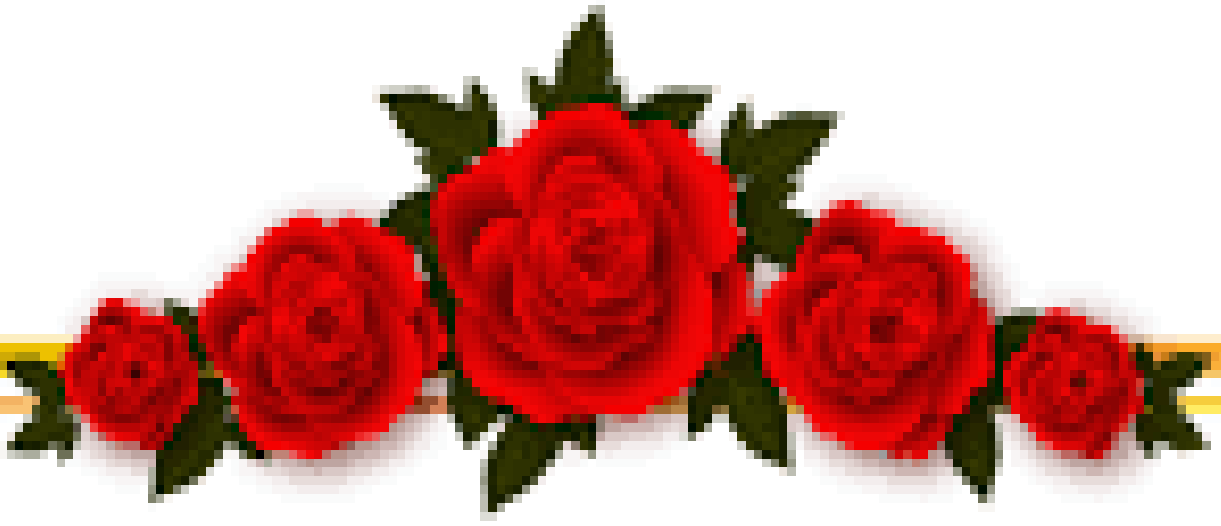
تم تشعيع الافلام المحضرة من خليط من PVC مع المركبات المحظرة باستخدام كابينة تشعيع خاصة إذ ثبتت الافلام بصورة عمودية لضمان حصول جميع الافلام على نفس كمية الضوء الساقط . إذ تم تعريض هذه الافلام لفترات زمنية الى (300 ساعة) ثم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء للافلام كل (50 ساعة) لحساب تكوين دالة (IC=C) للافلام المحضرة [108]. الشكل (2-2) يوضح شكل الافلام بعد الصب والتجفيف.



شكل (2-2): الافلام المكونة من المركبات المحضرة المضافة الى PVC بعد الصب والتجفيف



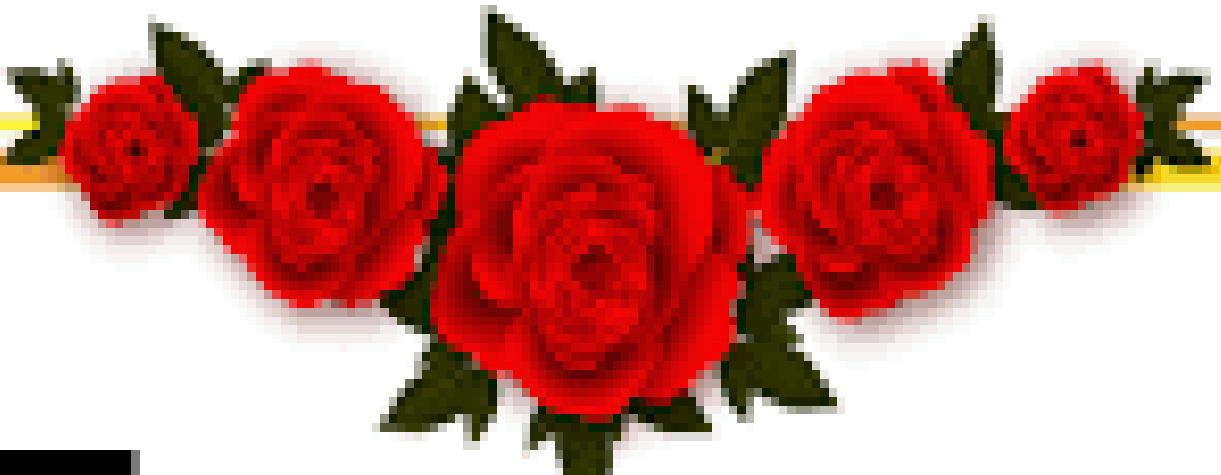
شكل (3-2) عينات الحديد الصلب المستخدمة في تجارب



الفصل الثالث

نتائج ومناقشة

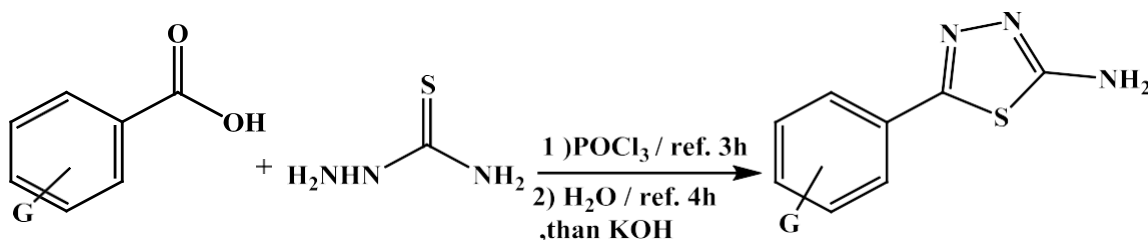
Results and Discussion



نتائج ومناقشة

1-3: تحضير وتشخيص المركبات 2-amine-5-(substituted phenyl)-1.3.4-thiadiazole (A9-A1)

تم تحضير المركبات (A9-A1) من خلال تفاعل مشتقات حامض البنزويك مع ثيوسميكاربازيد في وجود POCl_3 بعد ذلك تحلل الناتج مائيا ليكون المركبات ادناه .

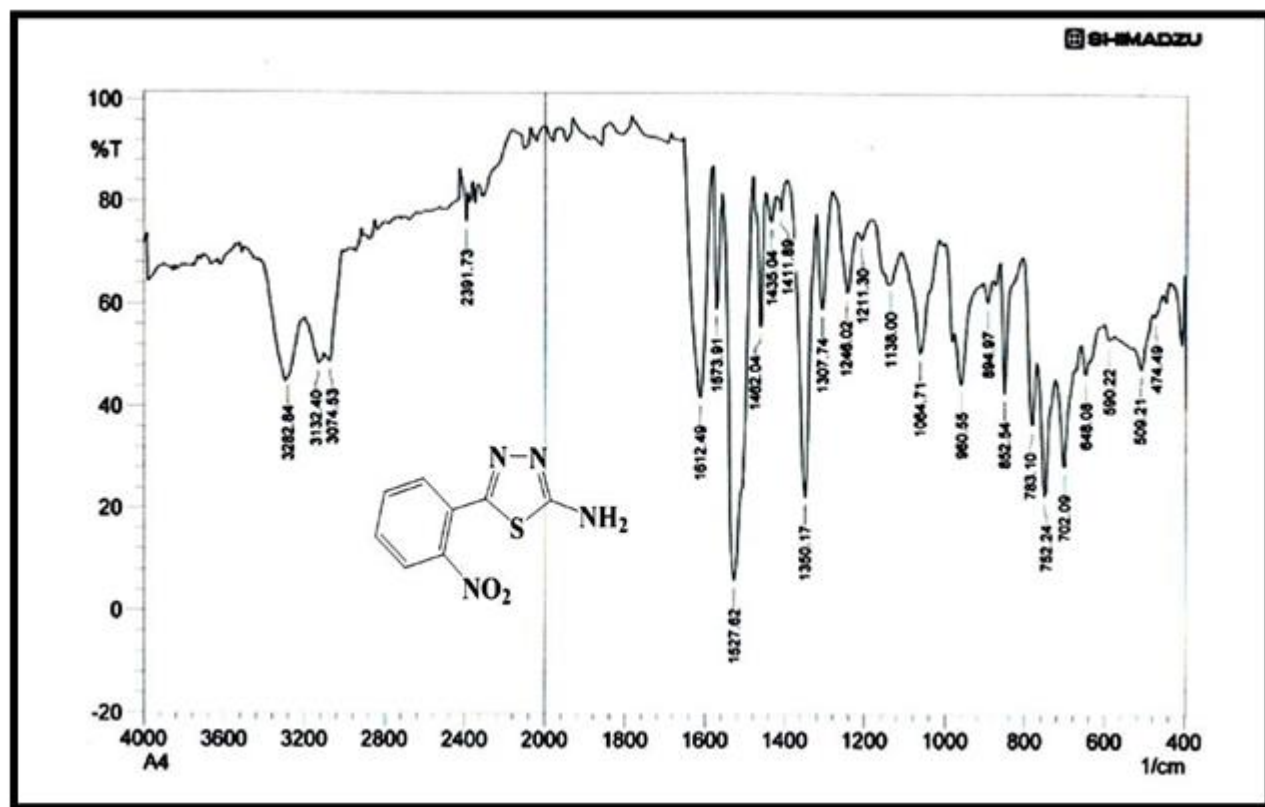


G= 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 3,5-di(NO₂), 2-OH, 4-OH

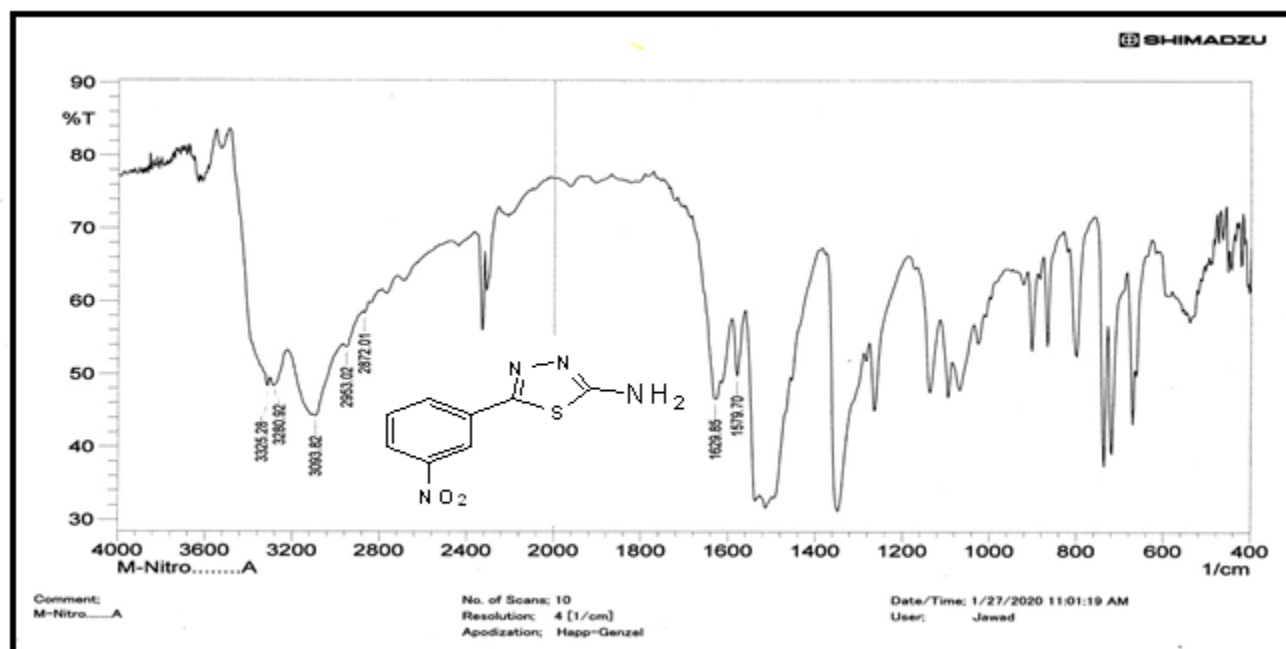
تشخص المركبات (A9-A1) باستخدام طيف الاشعه تحت الحمراء [F.T-IR] وذلك من خلال اختفاء حزمتي (OH,C=O) وظهور حزمة (NH₂) عند cm^{-1} (3089 - 3313) وكذلك ظهور حزمه مجموعه (C=N) عند cm^{-1} (1627 - 1612) وان حزم امتصاص باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة مبينة في جدول (1-3). اشكال اطياف المركبات المحضرة (A9-A1) مبينة في الاشكال (1-3) الى (9-3).

جدول (1-3): حزم الامتصاص لطيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات (A9-A1)

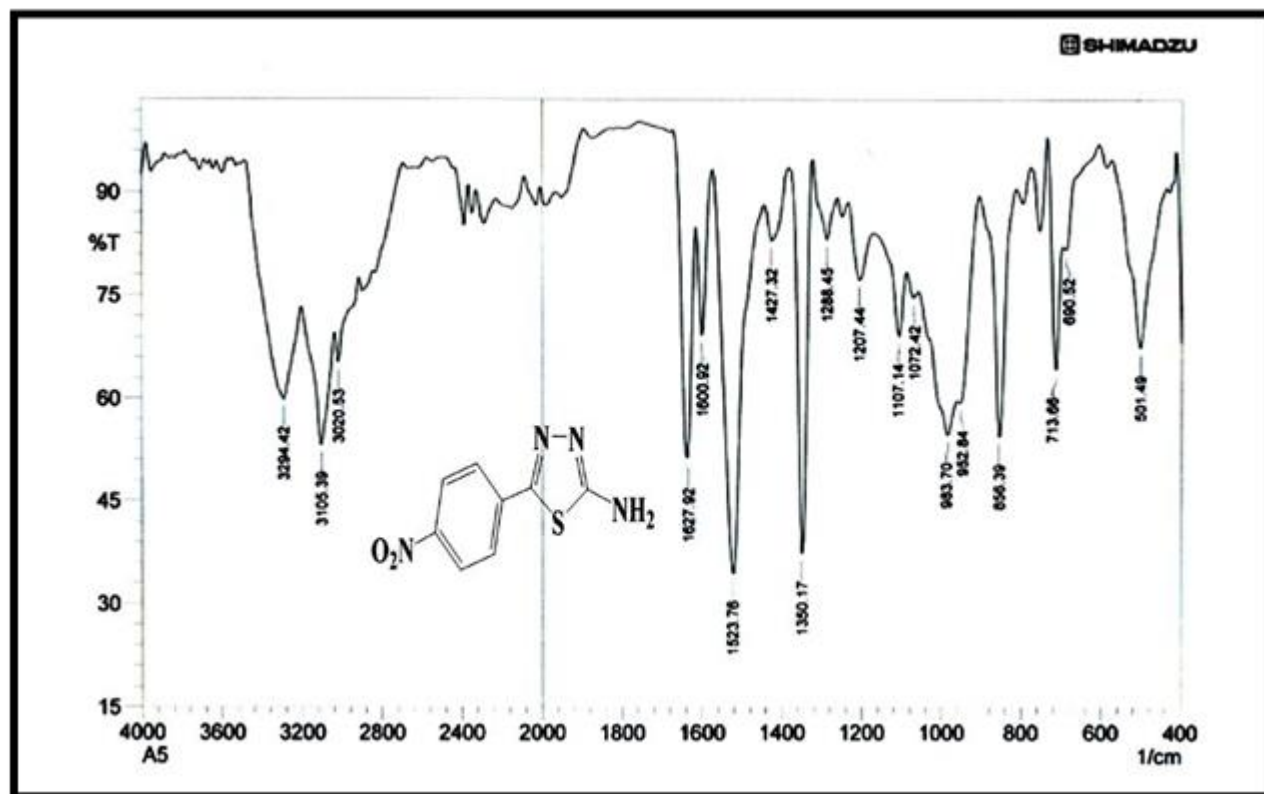
الرمز	NH ₂	C=N
A1	3282, 3132	1612
A2	3325 ,3280	1629
A3	3271, 3159	1627
A4	3282, 3136	1624
A5	3290, 3124	1624
A6	3271, 3159	1627
A7	3263, 3205	1627
A8	3313, 3136	1627
A9	3174, 3089	1627



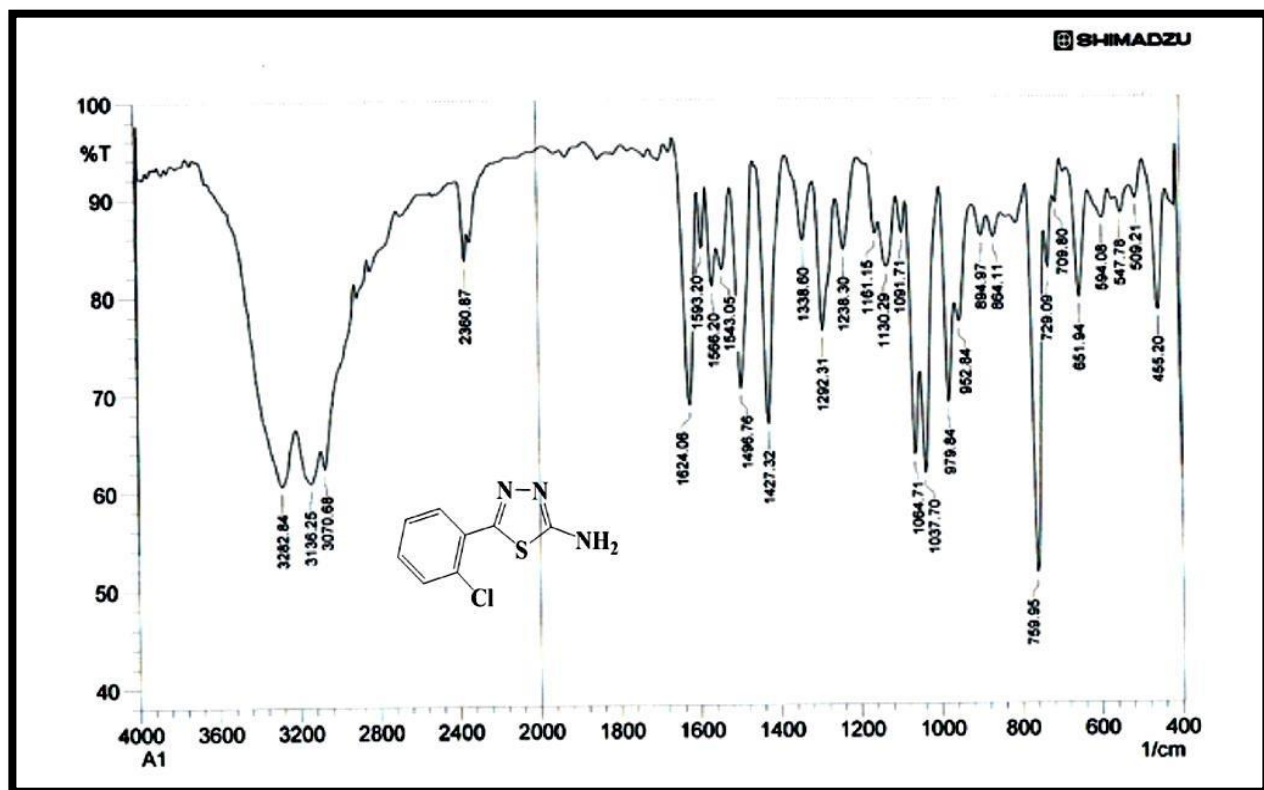
الشكل (1-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A1



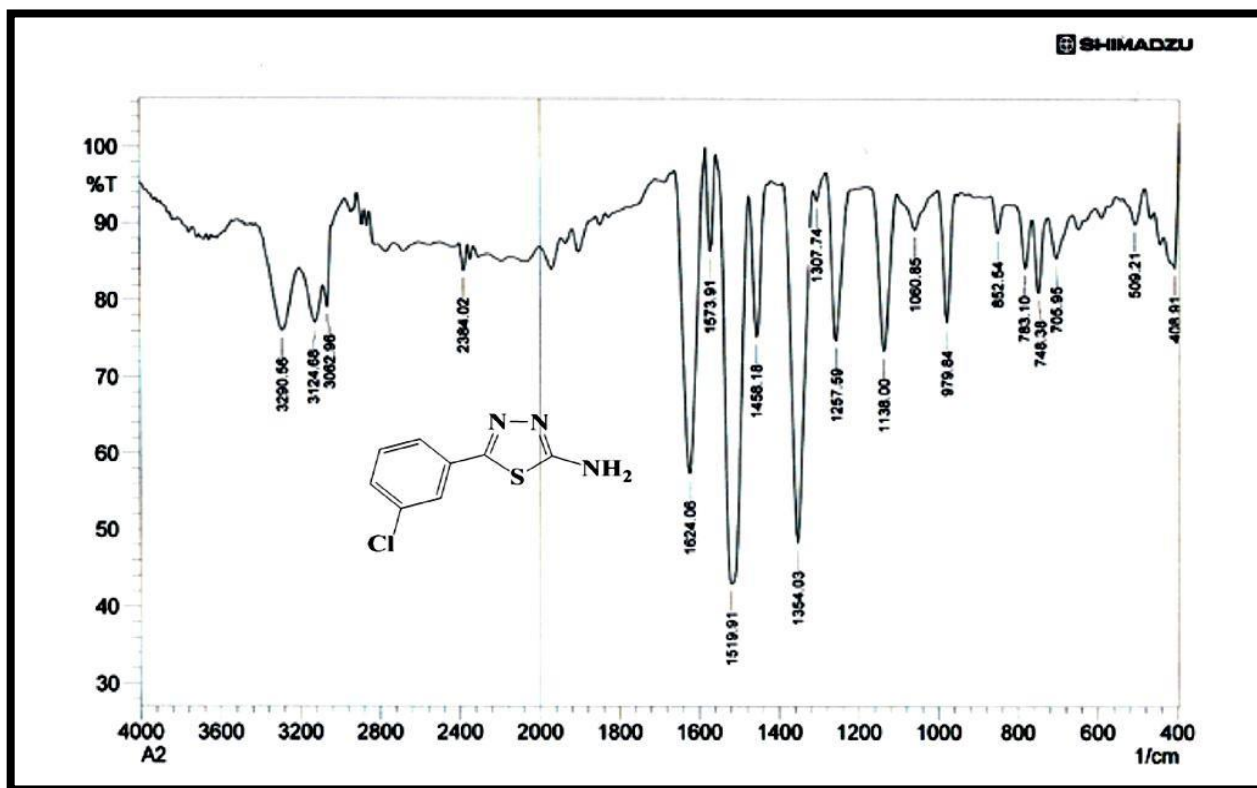
الشكل (2-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A2



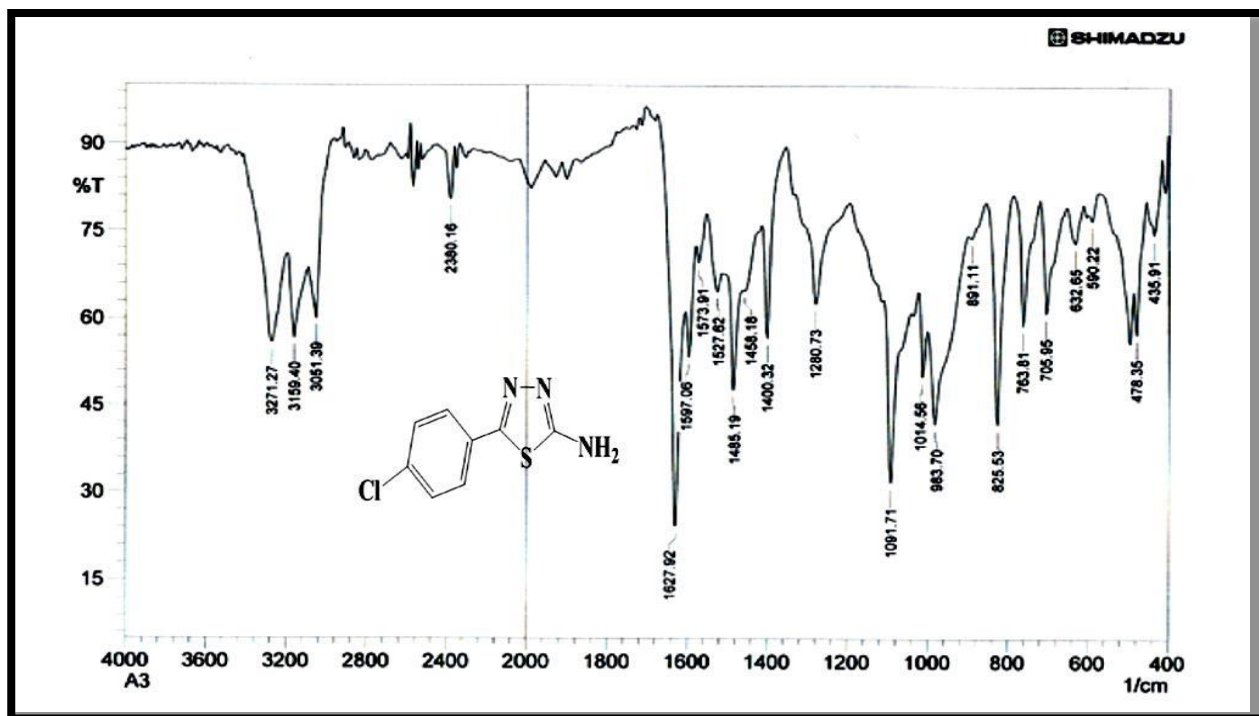
الشكل (3-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A3



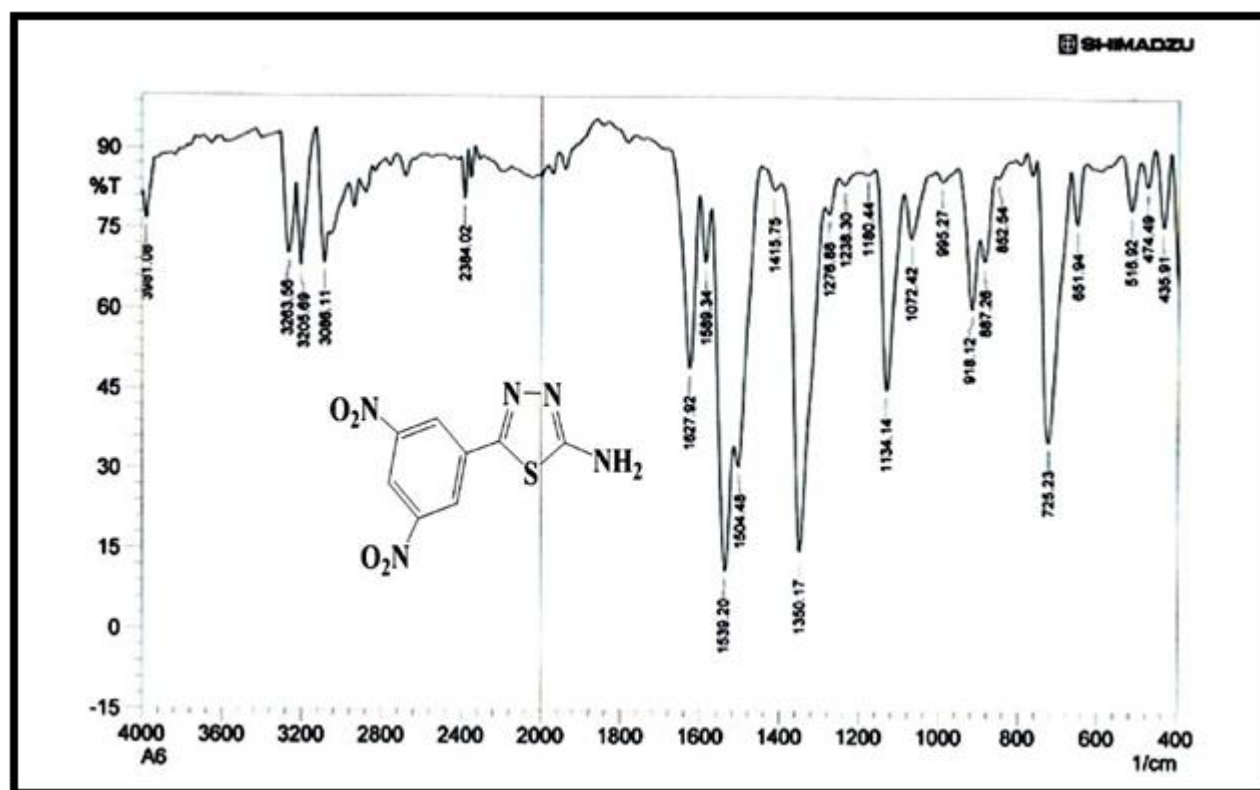
الشكل (4-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A4



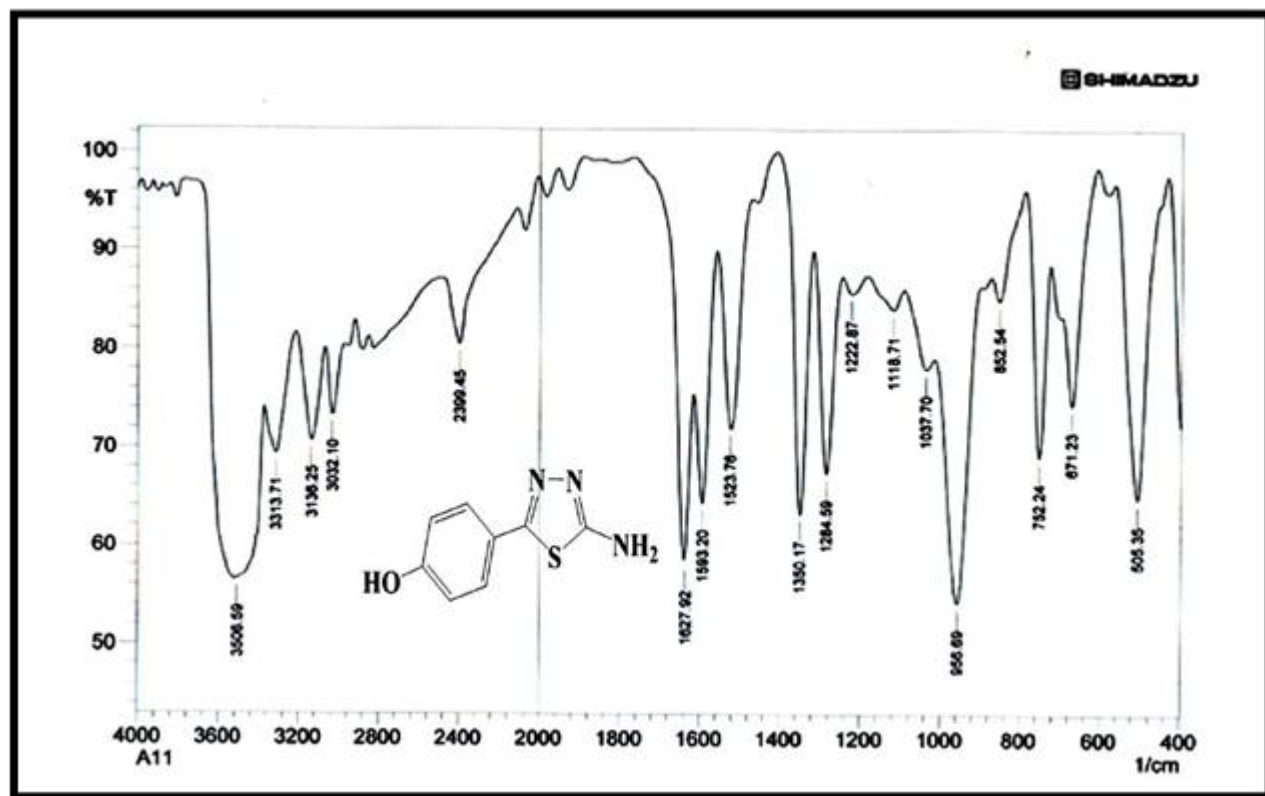
الشكل (5-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A5



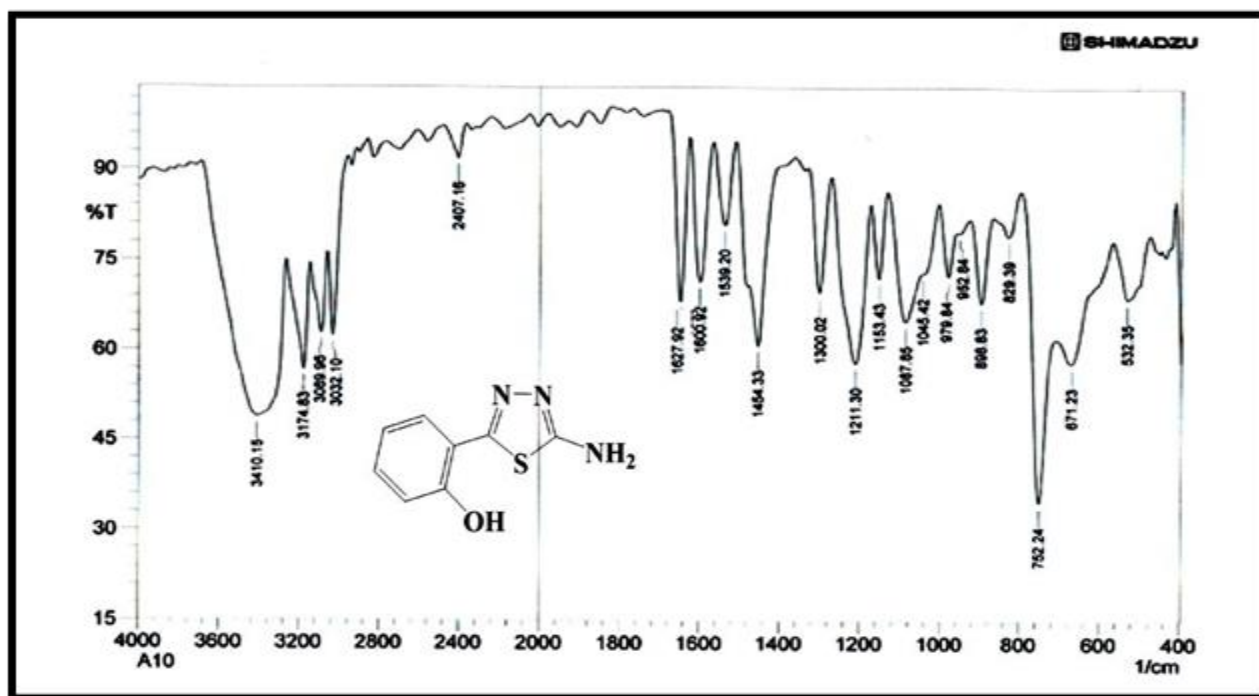
الشكل (6-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A6



الشكل (7-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A7



الشكل (8-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A8



الشكل (9-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب A9

2-3: تحضير وتشخيص المركبات 2-(N-ethyl amine)-5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazole (B1-B9).

تم تحضير المركبات من خلال تفاعل المركبات (A1-A9) مع 1-2- ثنائي برومو إيثان بوجود DMF كمذيب وبعض القطرات من TEA .

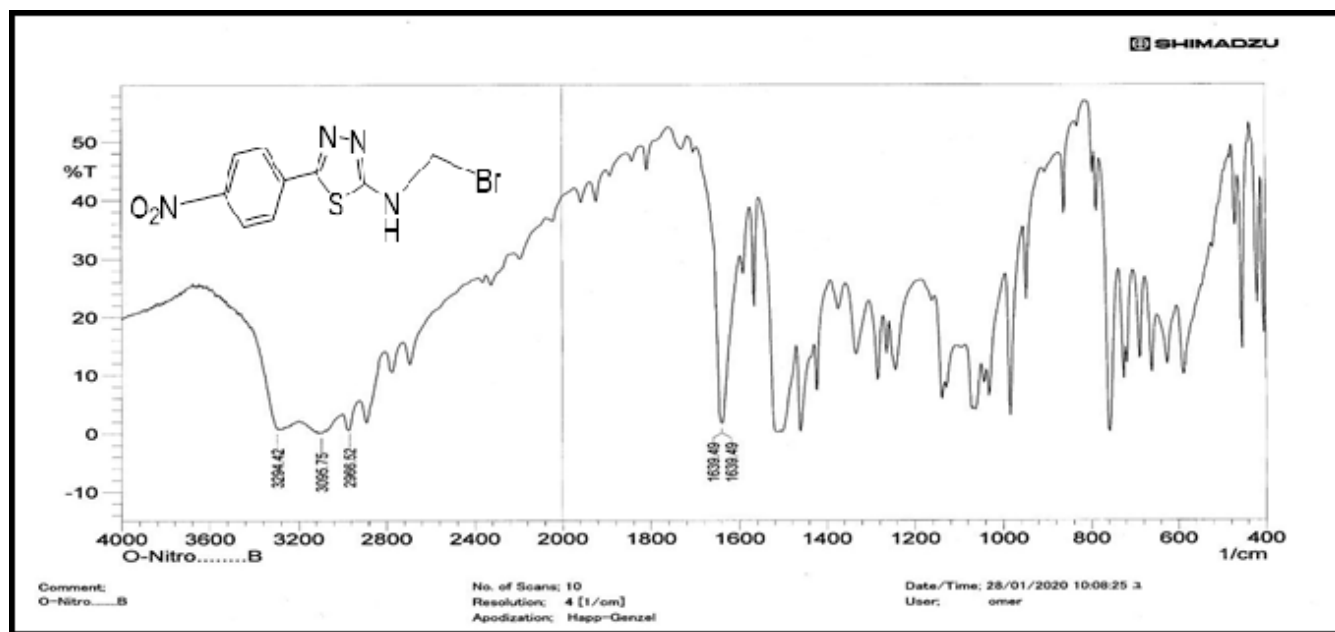


G= 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 3,5-di(NO₂), 2-OH, 4-OH

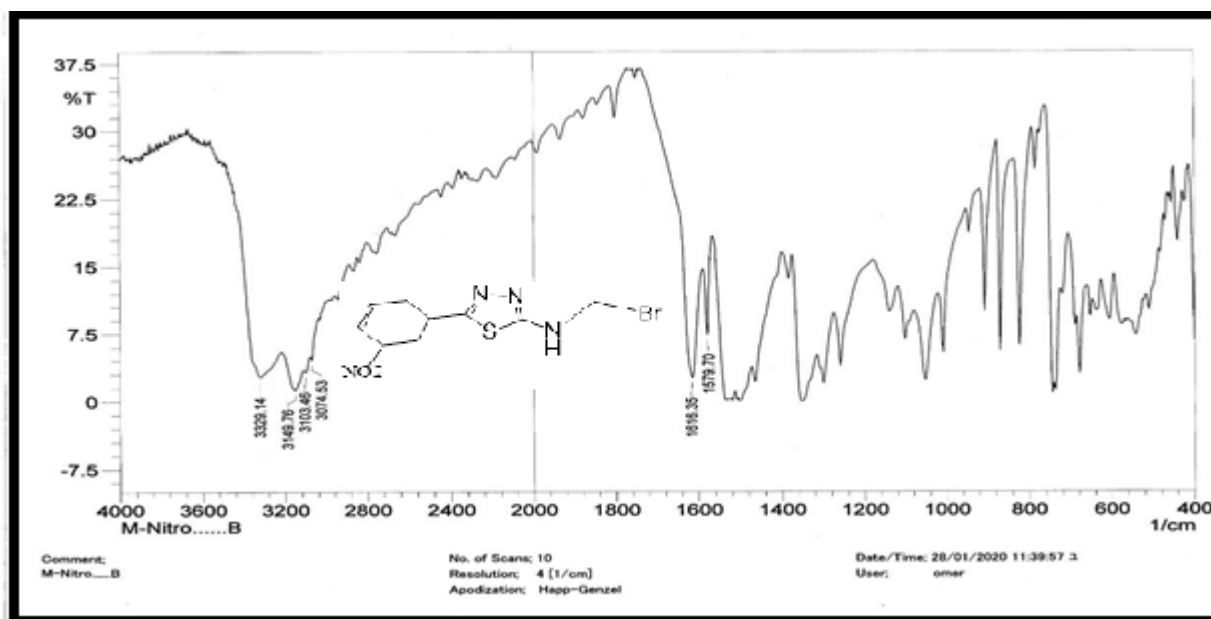
شُخصت المركبات (B1-B9) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء [F.T-IR] وذلك من خلال اختفاء مجموعة NH₂ وظهور حزمة مجموعة (NH) عند (3429 - 3282) cm⁻¹ وكذلك تم ظهور حزمة امتصاص (CH₂) عند (3103 , 2996) cm⁻¹ وأن حزم امتصاص المركبات (B1-B9) موضحة في جدول (2-3) الذي بين حزم الامتصاص باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات (B1-B9) . الاشكال (10-3) الى (18-3) تبين اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات (B1-B9) على التوالي.

جدول (2-3): حزم الامتصاص باستخدام الاشعة تحت الحمراء للمركبات (B9-B1)

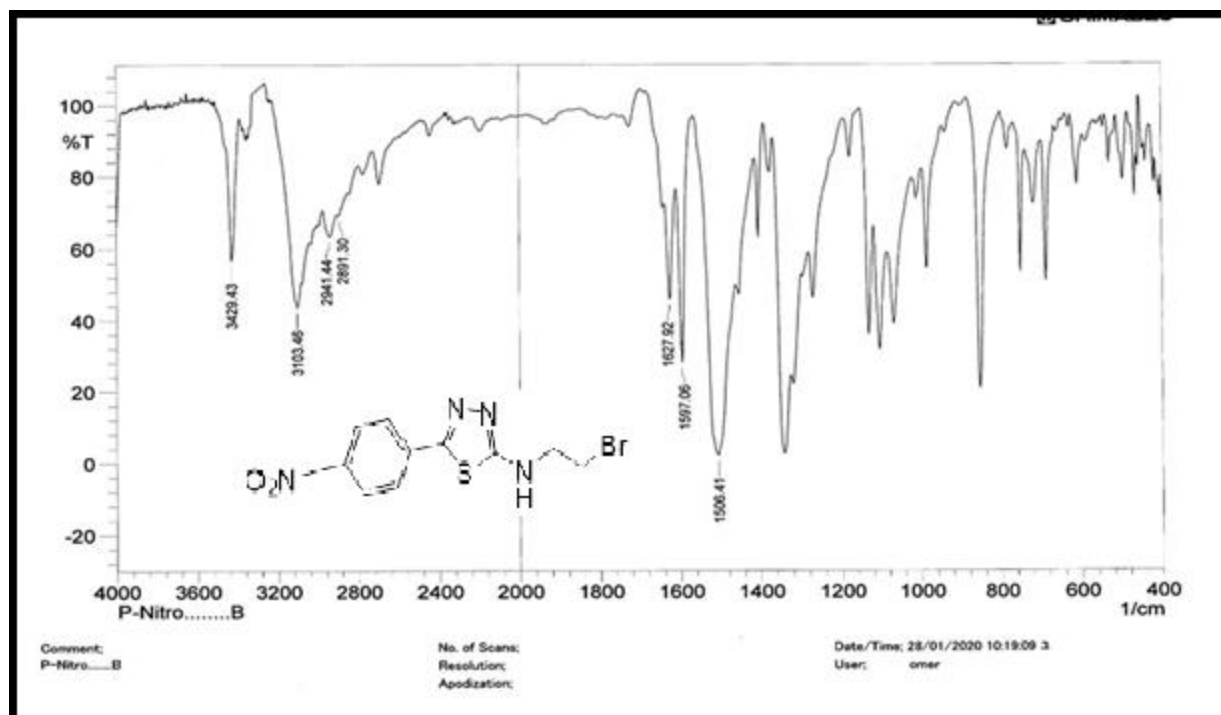
الرمز	NH	CH الاليفاتية
B1	3294	2860-2966
B2	3329	3074-3103
B3	3429	2891-2941
B4	3302	2852-2951
B5	3309	2951-2985
B6	3290	2916-2956
B7	3290	2945-2991
B8	3282	2848-2981
B9	31315	2996-2779



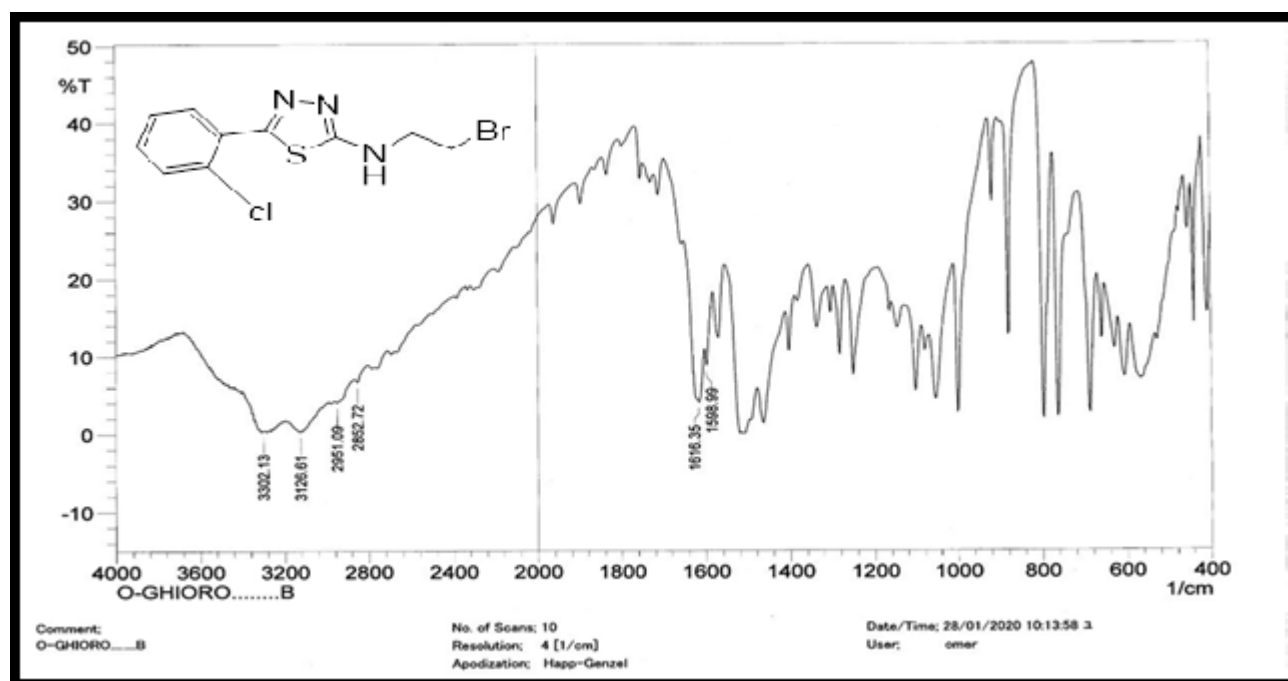
الشكل (10-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B1



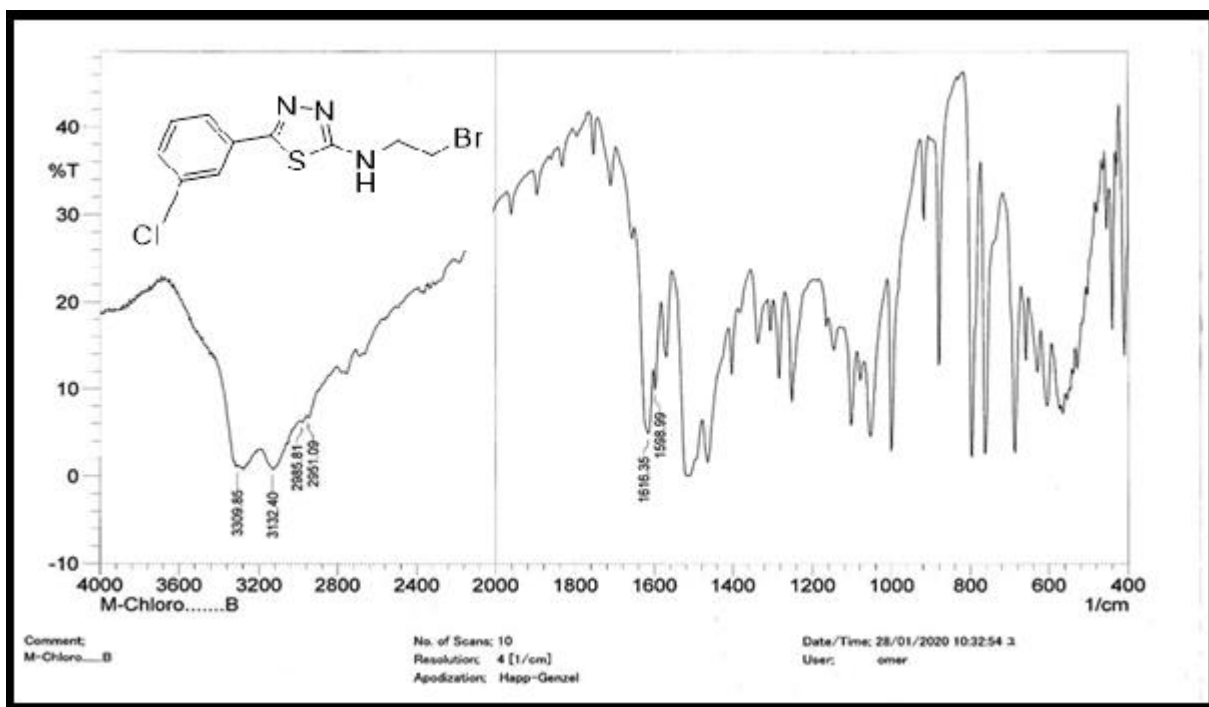
الشكل (11-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B2



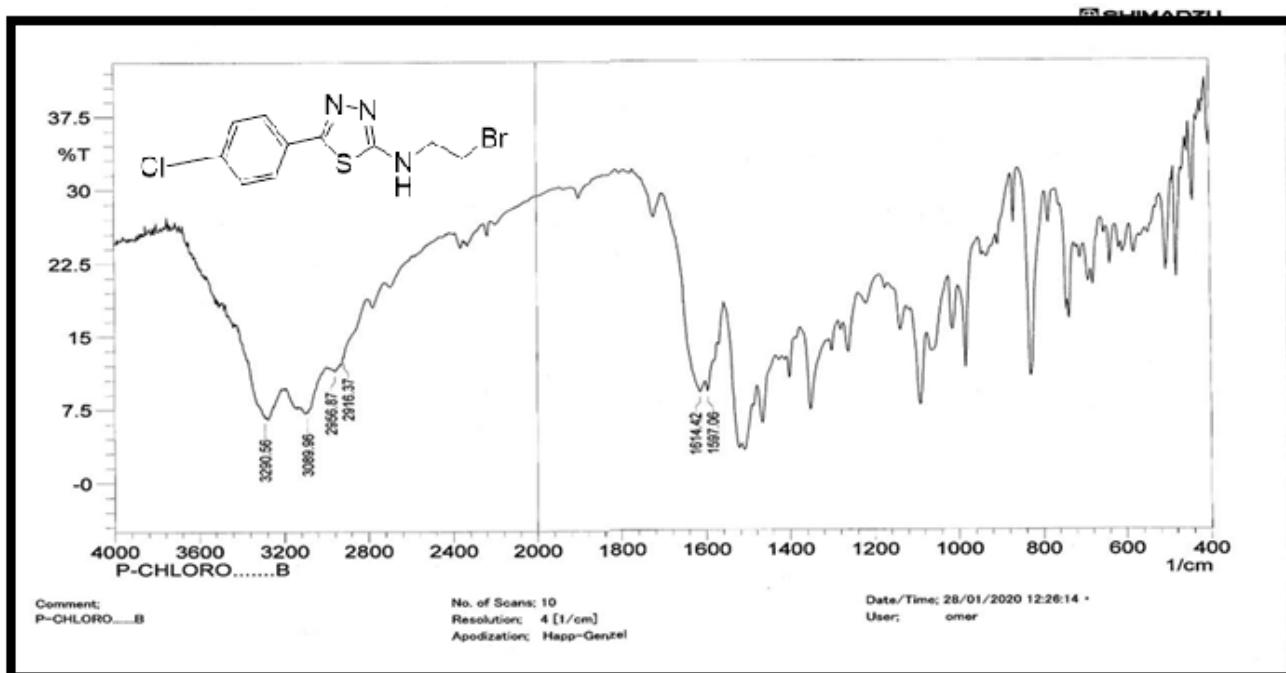
الشكل (12-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B3



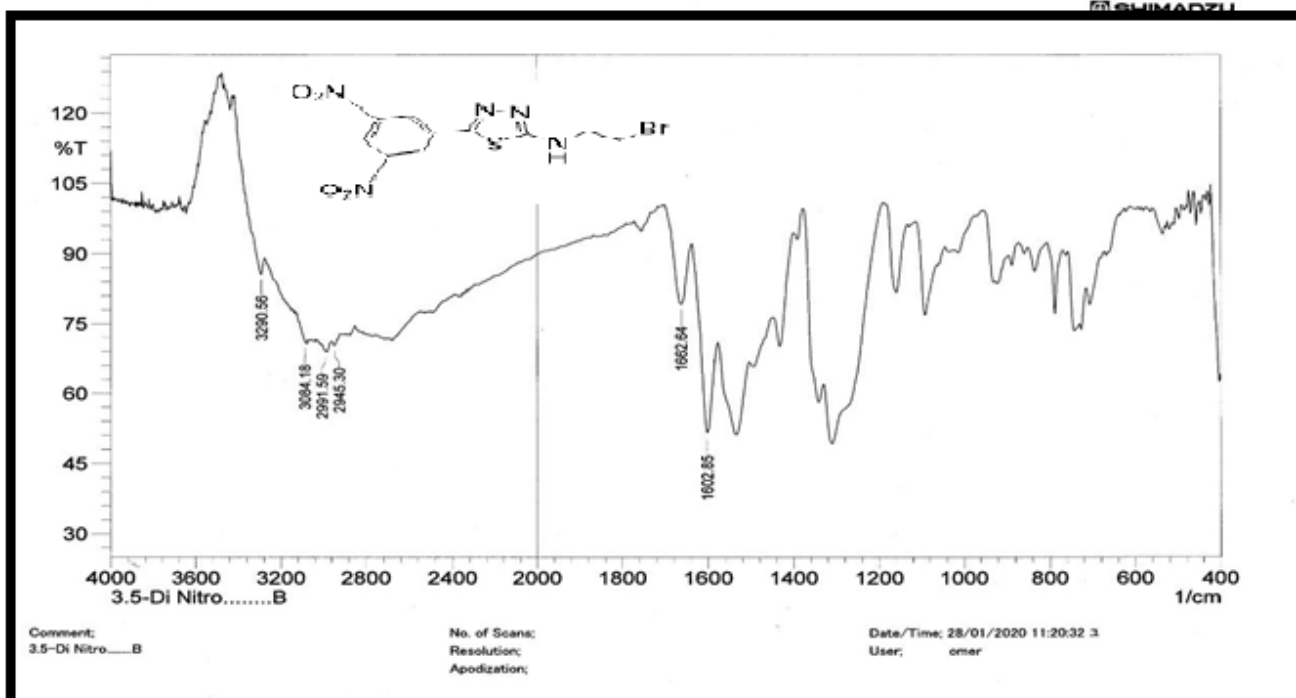
الشكل (13-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B4



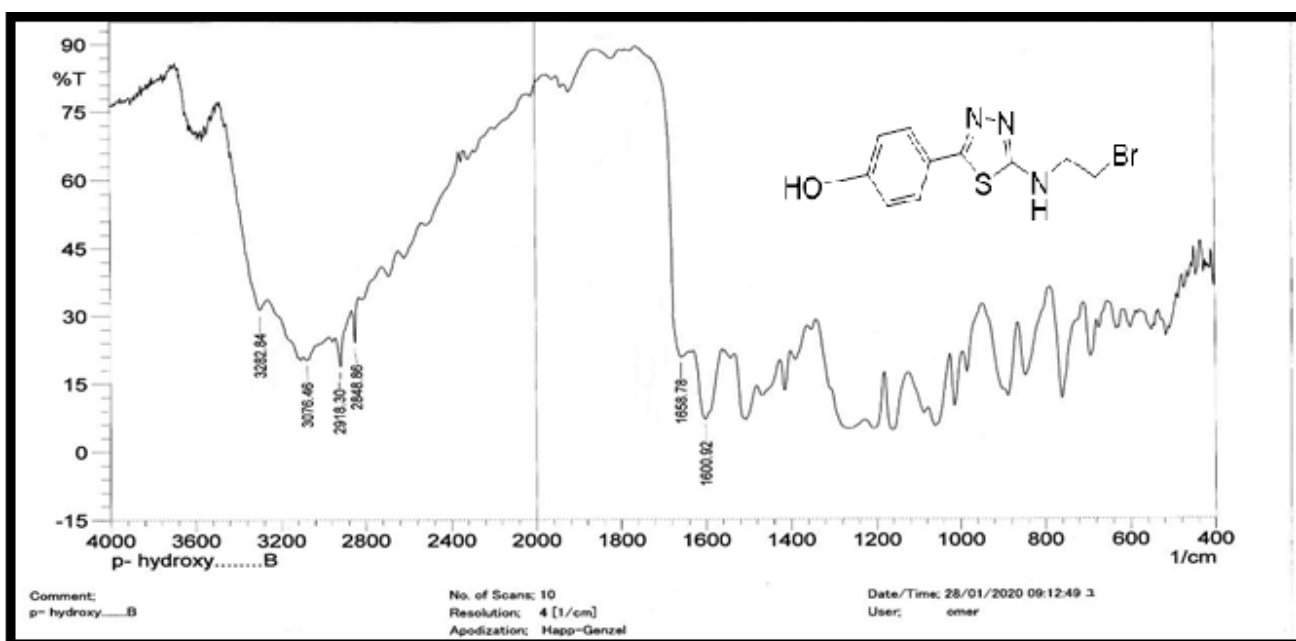
الشكل (14-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B5



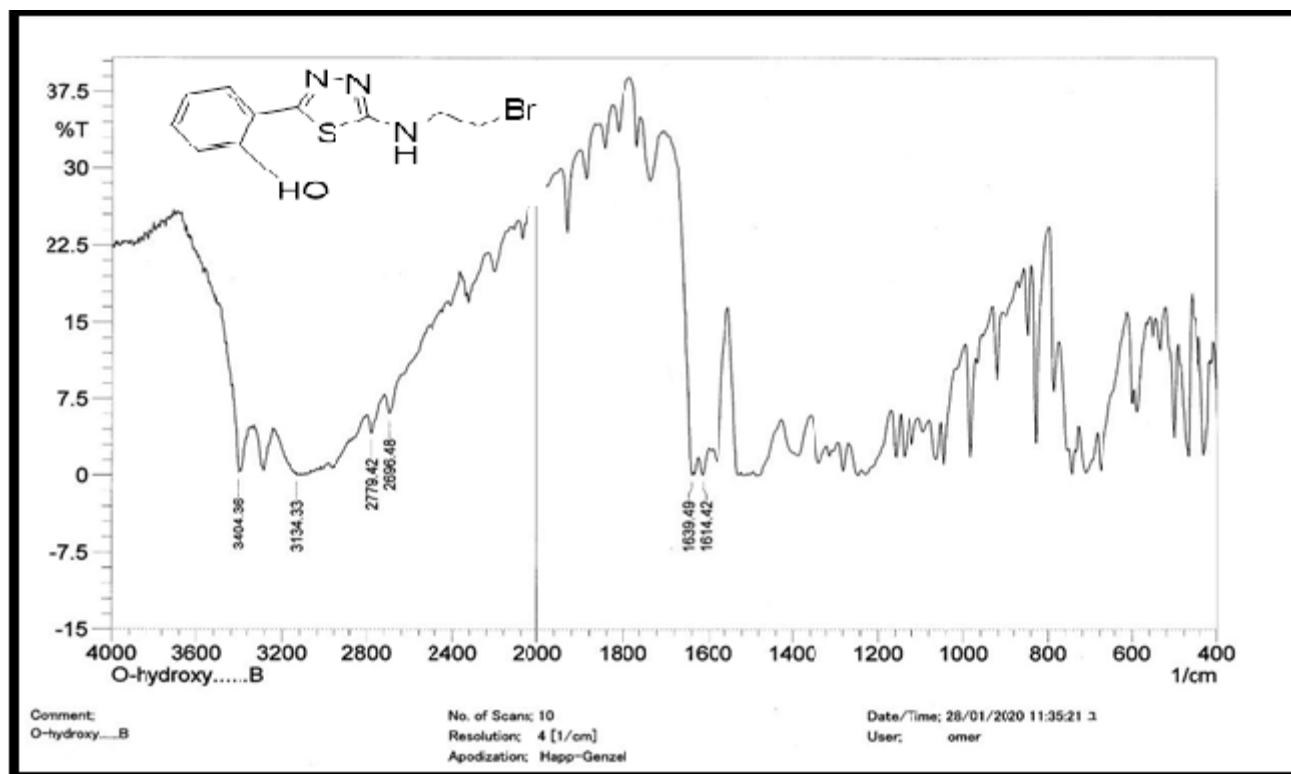
الشكل (15-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B6



الشكل (3-16) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B7



الشكل (3-17) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B8

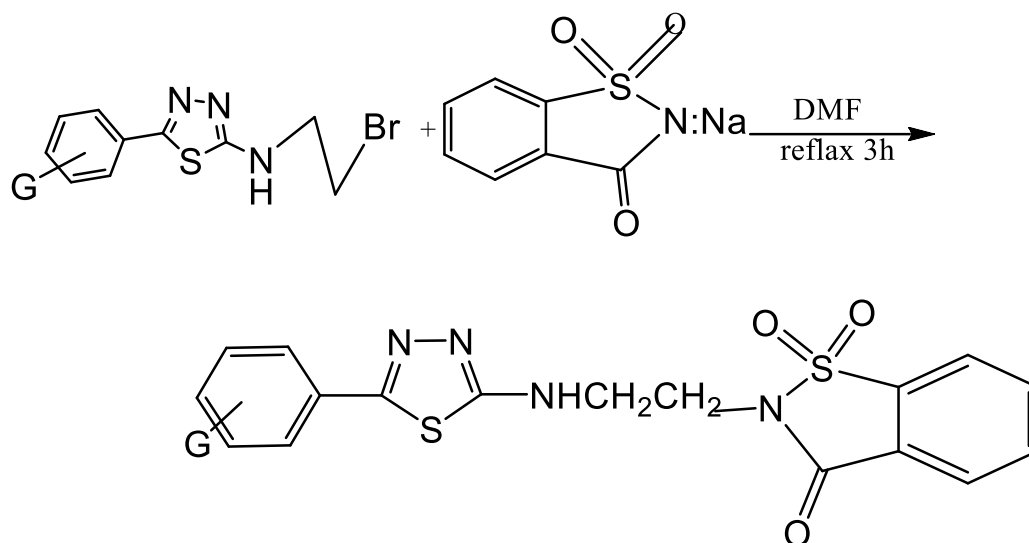


الشكل (18-3) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب B9

3-3 : تحضير وتشخيص المركبات:

N-(2-[(5-(substituted phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino]ethyl)-saccharin
(C9-C1)

حُضِرَت المركبات (C9-C1) من خلال مفاعلة المركبات (B9-B1) مع سكرين الصوديوم وكما يلي

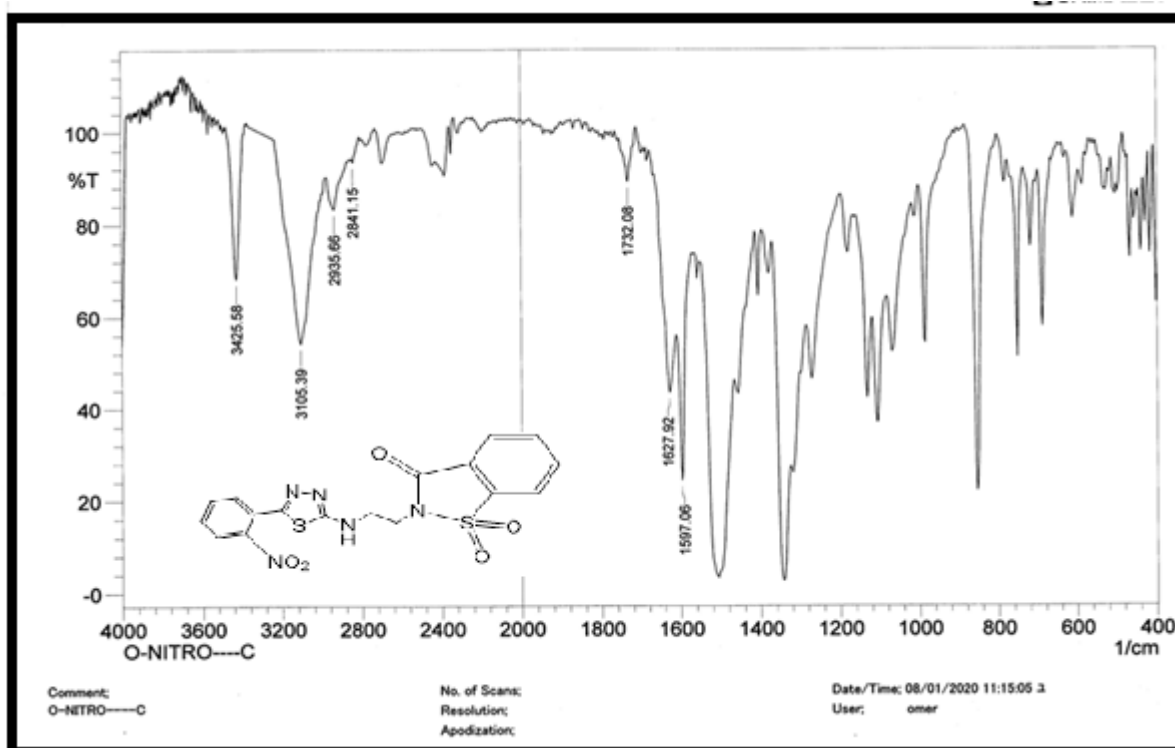


G= 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 3,5-di(NO₂), 2-OH, 4-OH

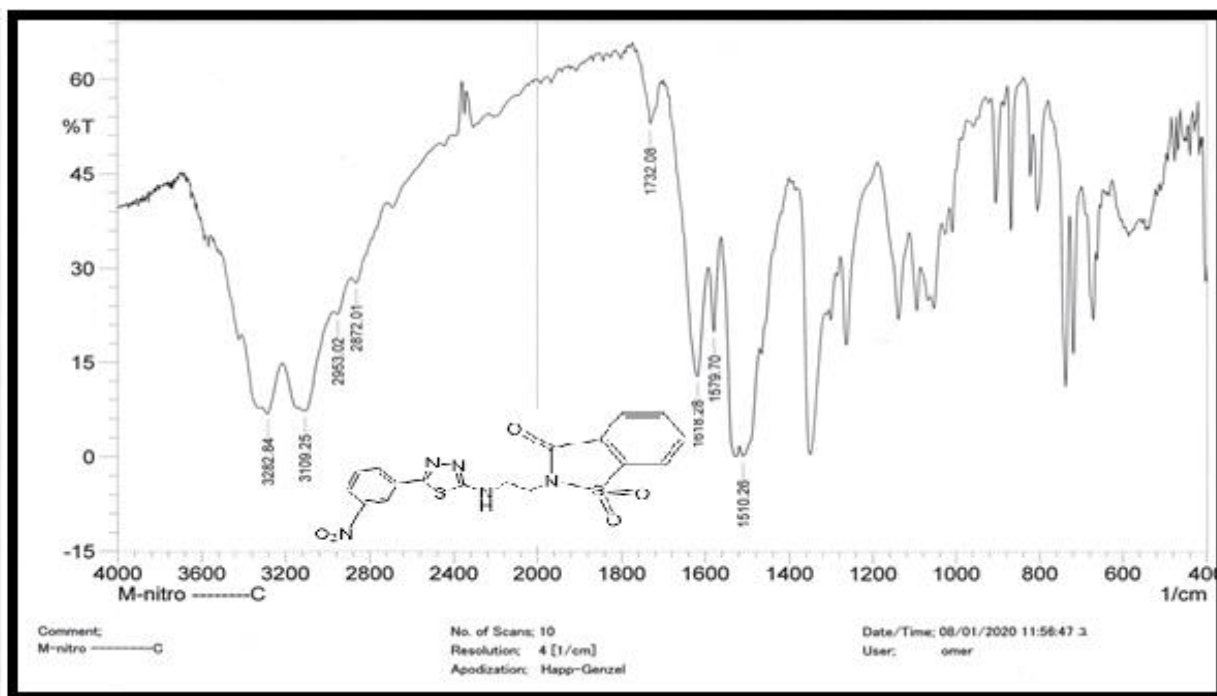
شُخِصَت المركبات باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء [F.T-IR] من خلال ظهور القمة عند (1722-1735) cm⁻¹ التي تعود الى مجموعة (C=O) لجزيئة السكرين. وهذا دلالة على ارتباط جزيئة السكرين بالمركب. الجدول (3-3) يمثل قمم الامتصاص للمركبات (C9-C1) باستخدام الاشعة تحت الحمراء. الاشكال (3- 19) الى (3- 27) تبين اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركب (C9-C1)

جدول (3-3) يمثل قيم الامتصاص للمركبات (C1-C9) باستخدام الأشعة تحت الحمراء

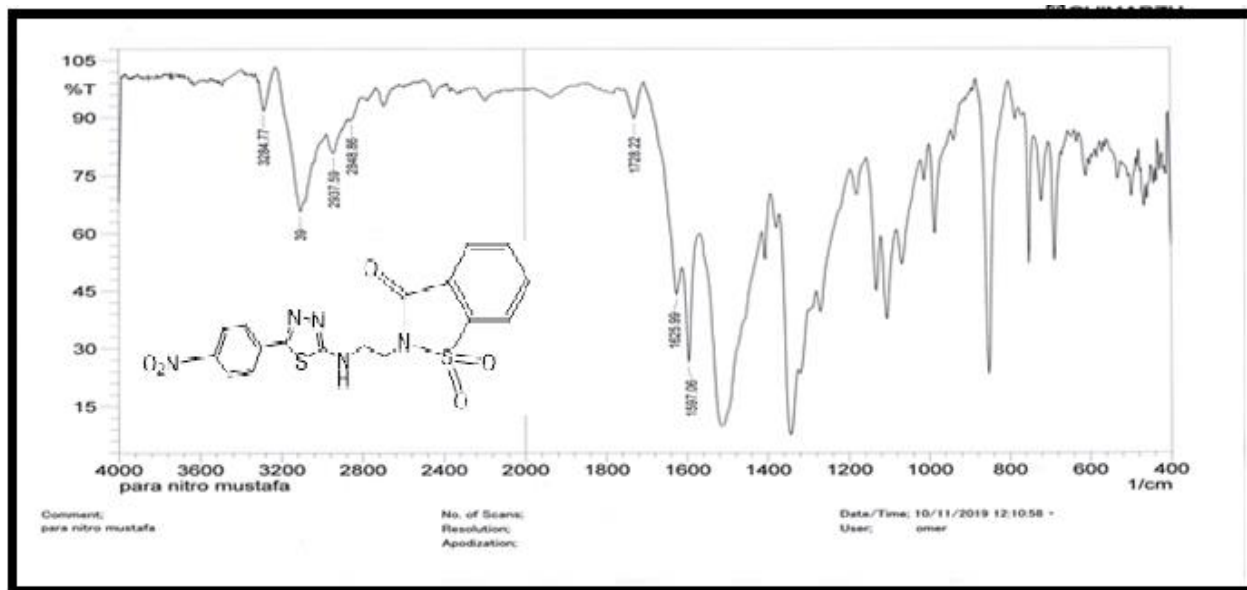
O-H	C=O	C=N	C-H aliphatic	C-H aromatic	N-H	الرمز
.....	1732	1627	2935,2841	3105	3425	C1
.....	1732	1618	2953,2872	3109	3282	C2
.....	1728	1625	2937,2848	3105	3284	C3
.....	1732	1641	2906,2914	3105	3290	C4
.....	1732	1610	2153,2879	3132	3296	C5
.....	1722	1622	2964,2858	3089	3263	C6
.....	1726	1653	2954,2905	3093	3400	C7
3480- 2850	1735	1653	2918,2919	3076	3523	C8
3400- 2800	1734	1600	2937,2883	3076	3304	C9



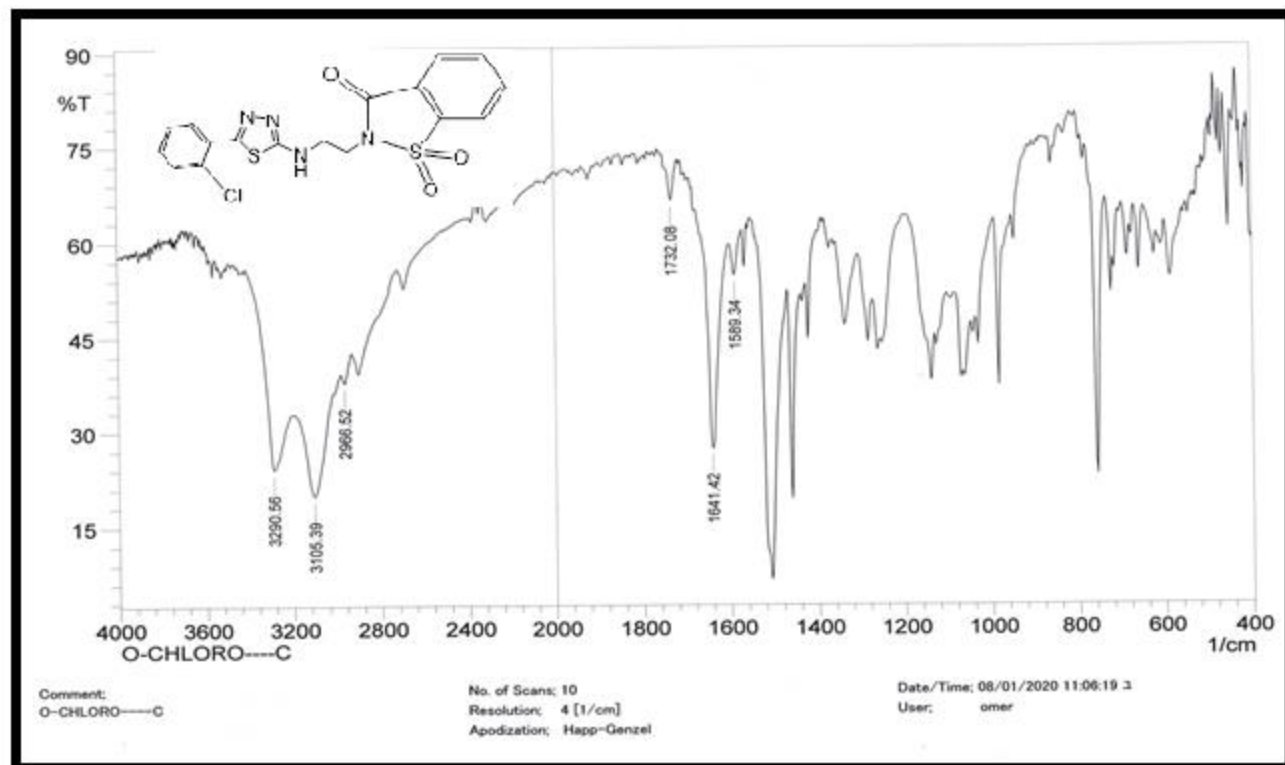
الشكل (3-19): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C1.



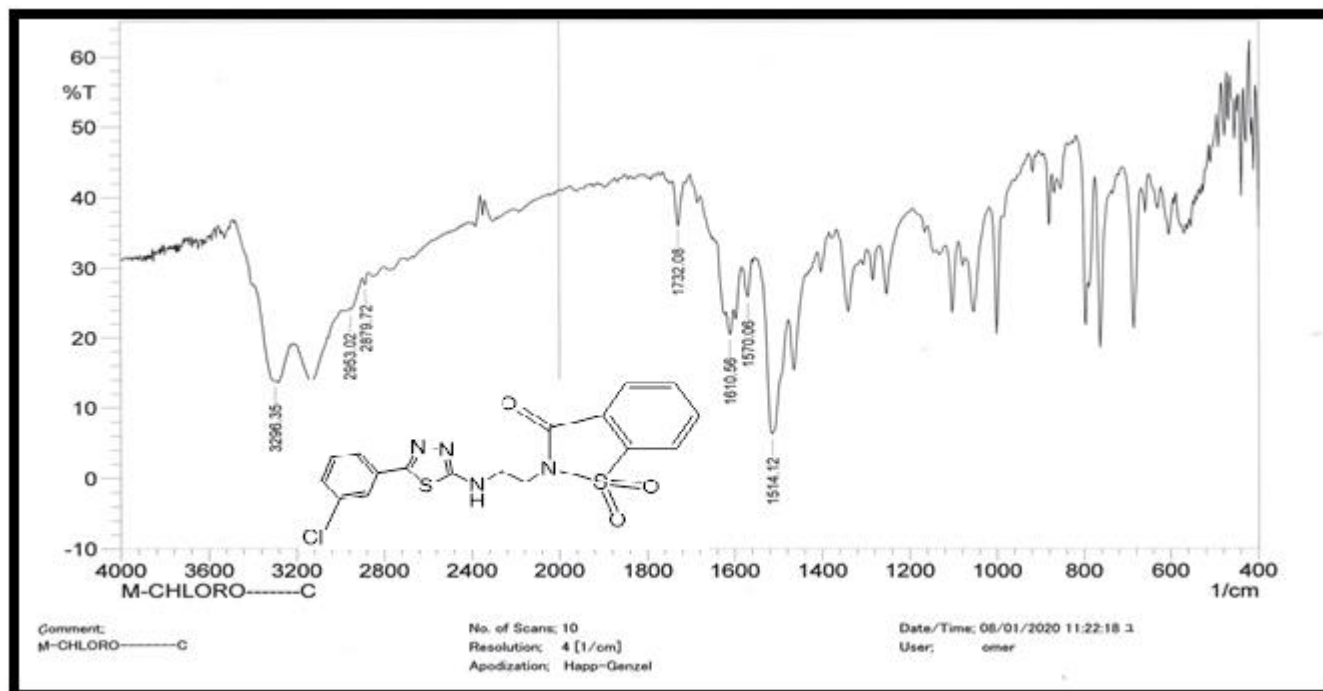
الشكل (20-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C2



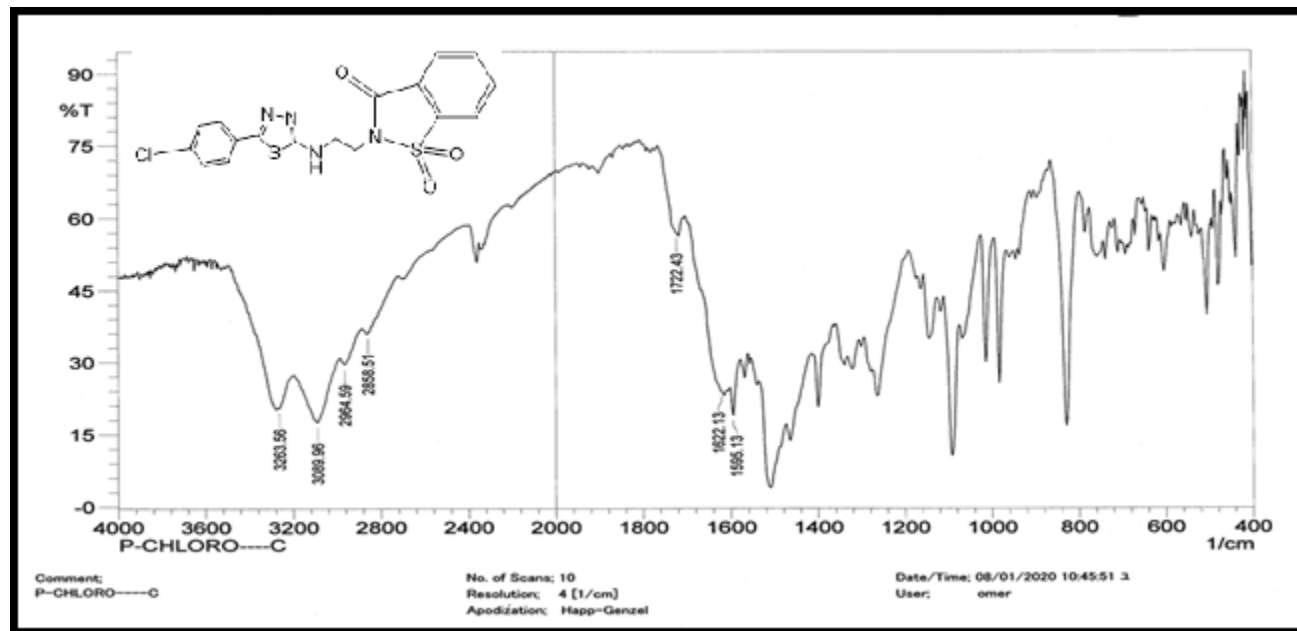
الشكل (21-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C3



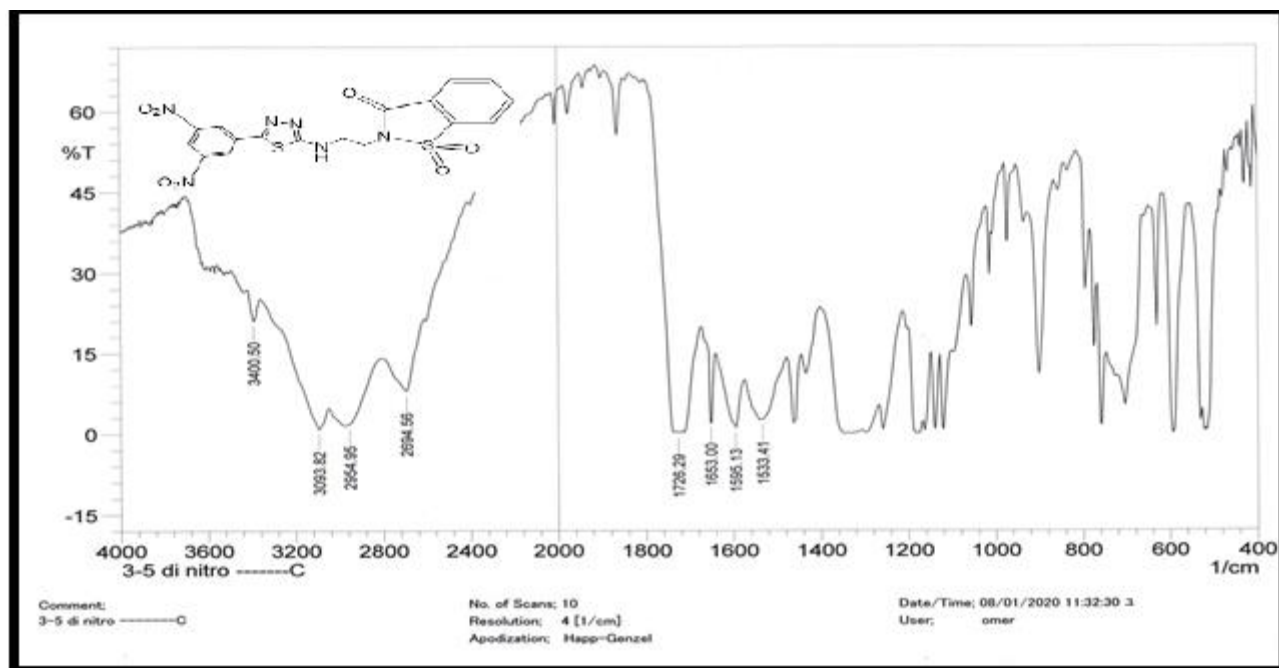
الشكل (22-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C4



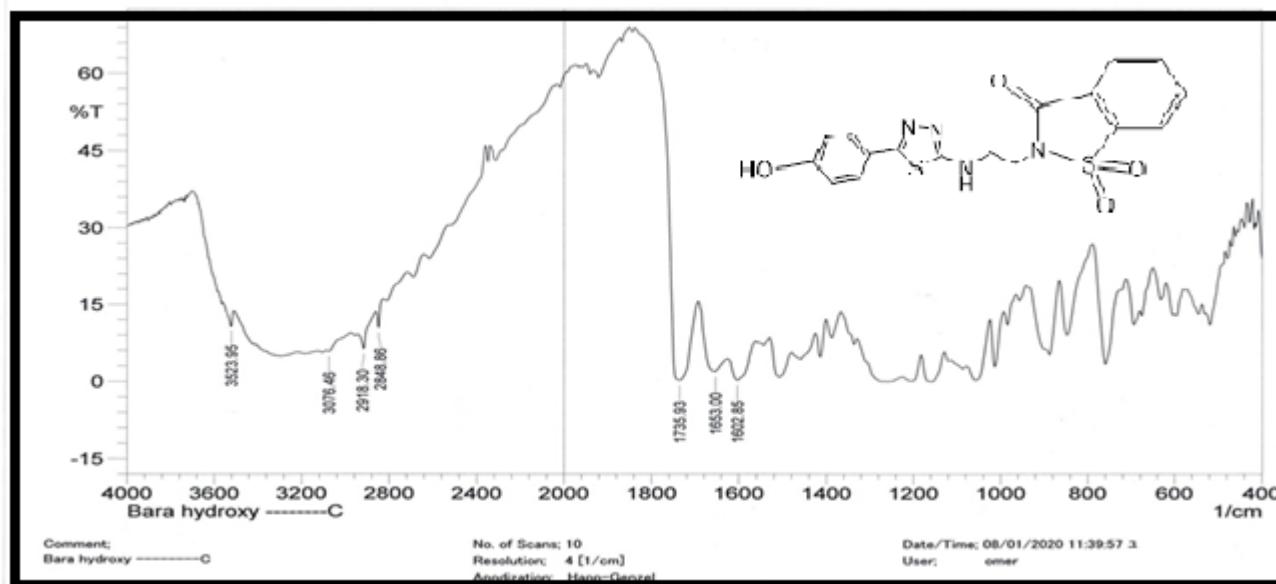
الشكل (23-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C5



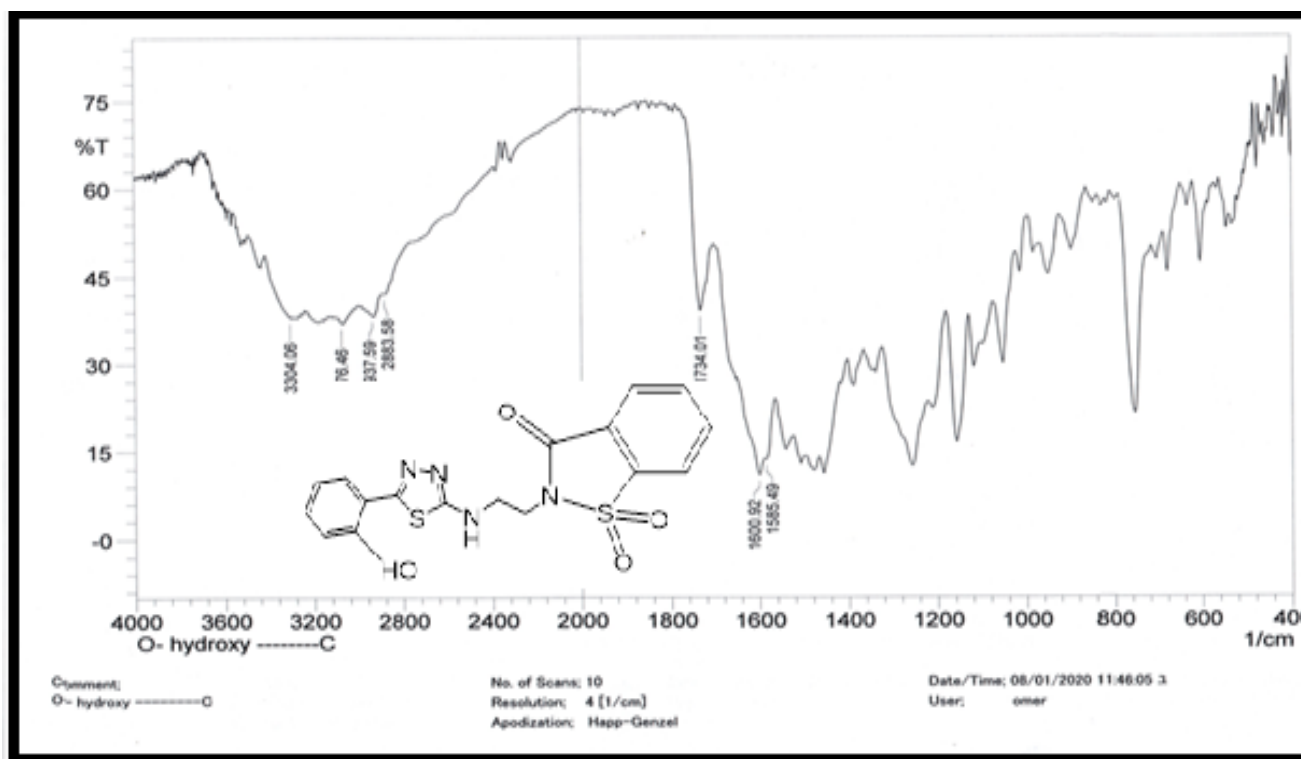
الشكل (24-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C6



الشكل (25-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C7



الشكل (26-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C8



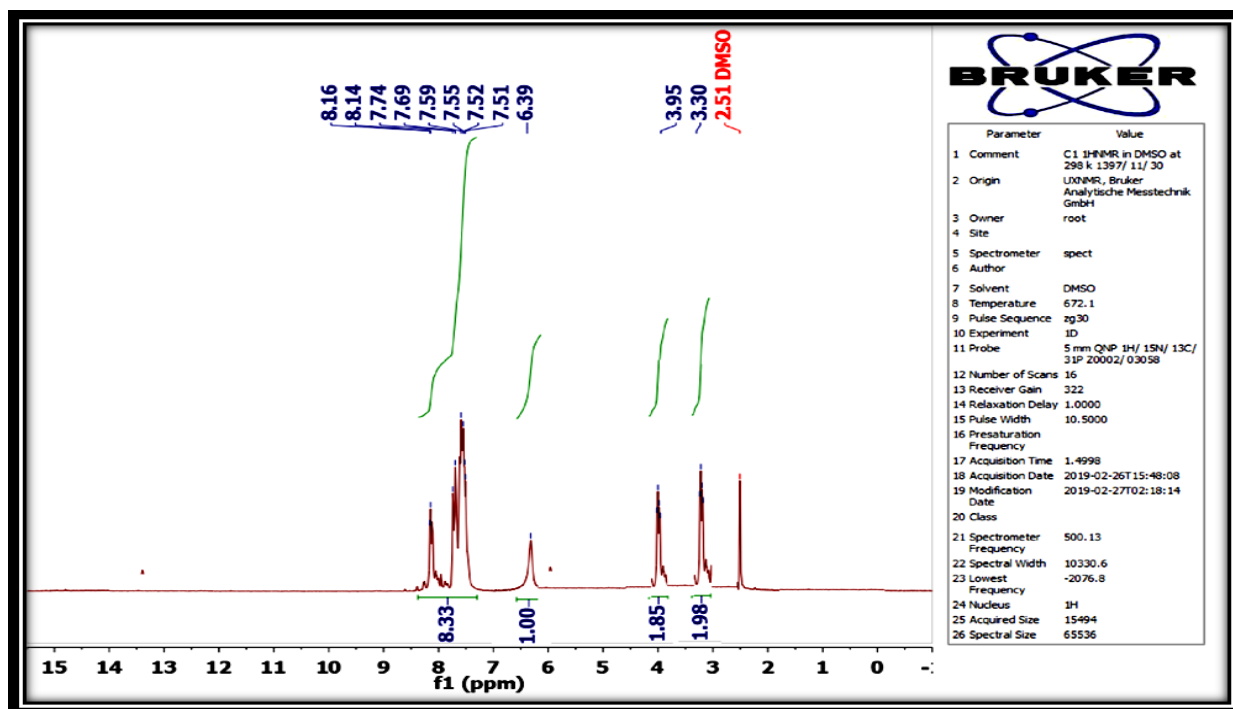
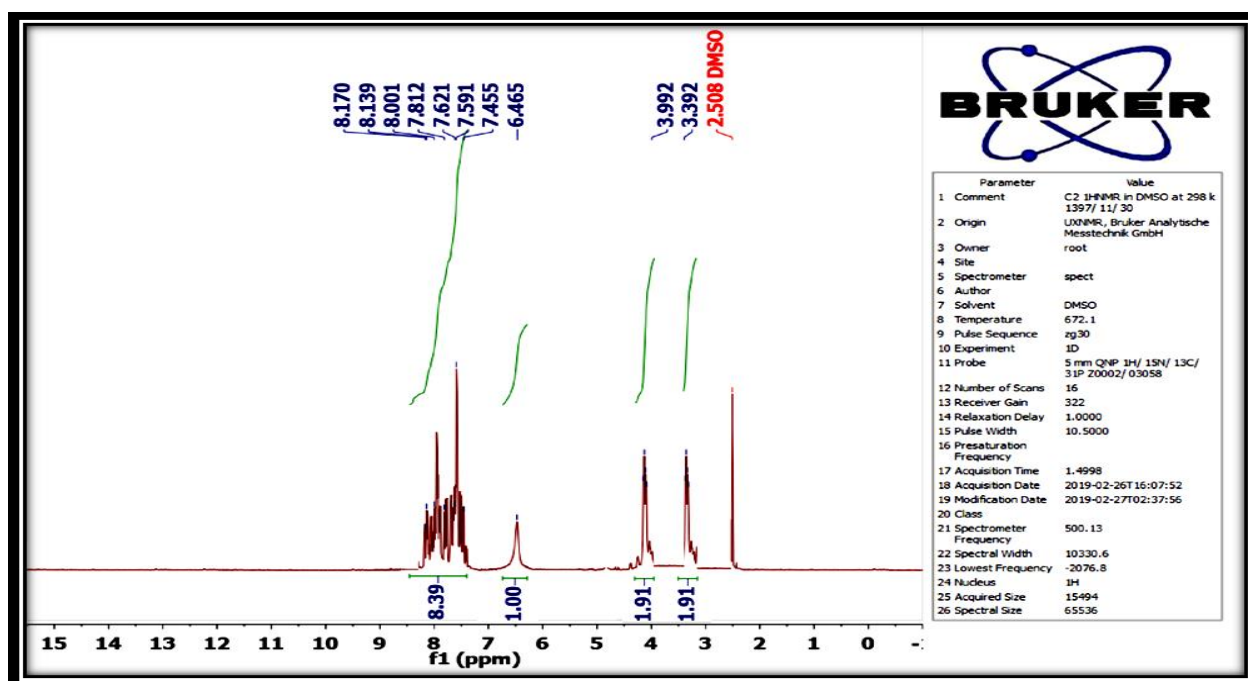
الشكل (27-3): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء F.T-IR للمركب C9

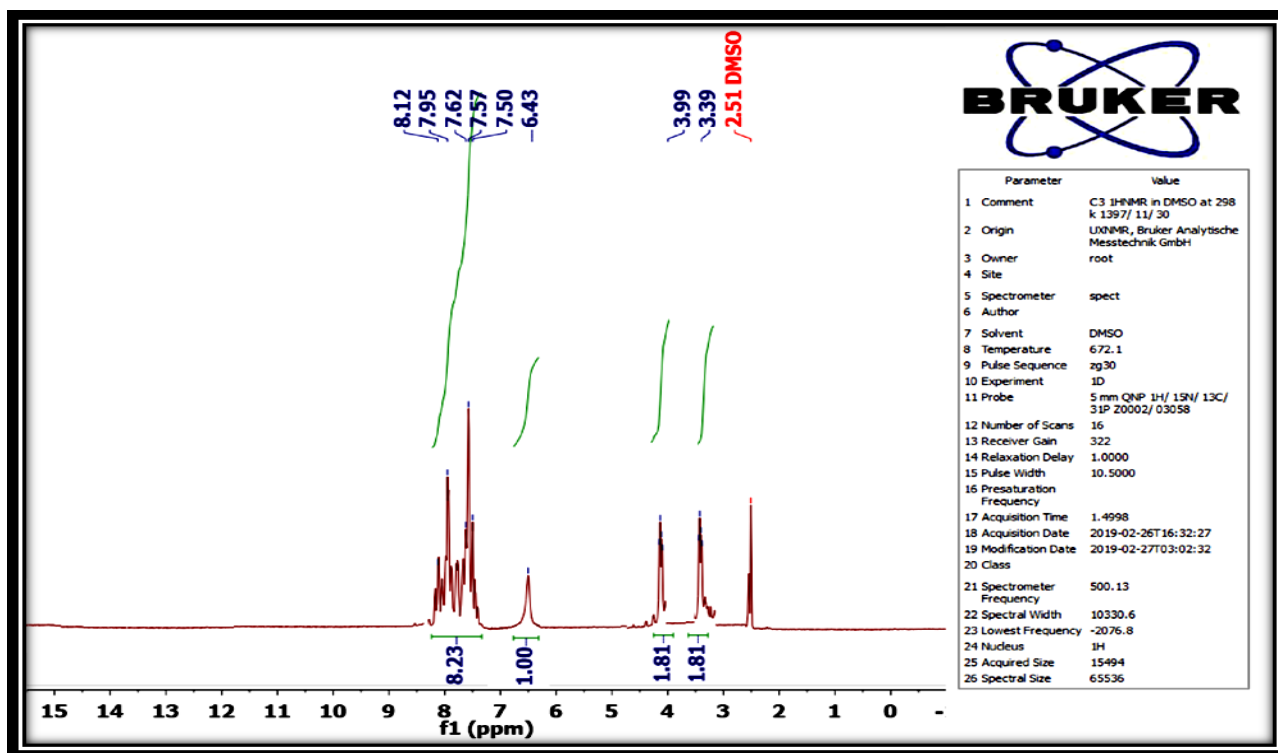
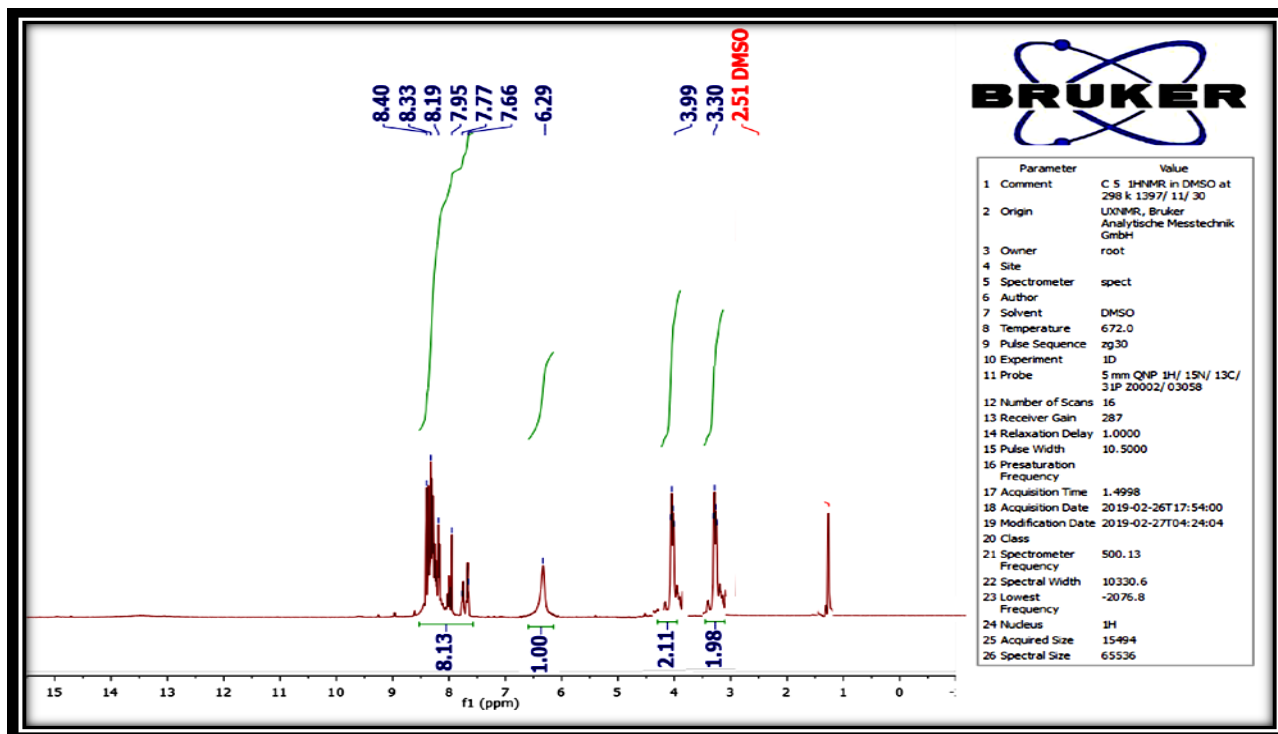
4-3 : المركبات تم تشخيصها باستخدام الطيف الرنين النووي المغناطيسي (H^1 -NMR).

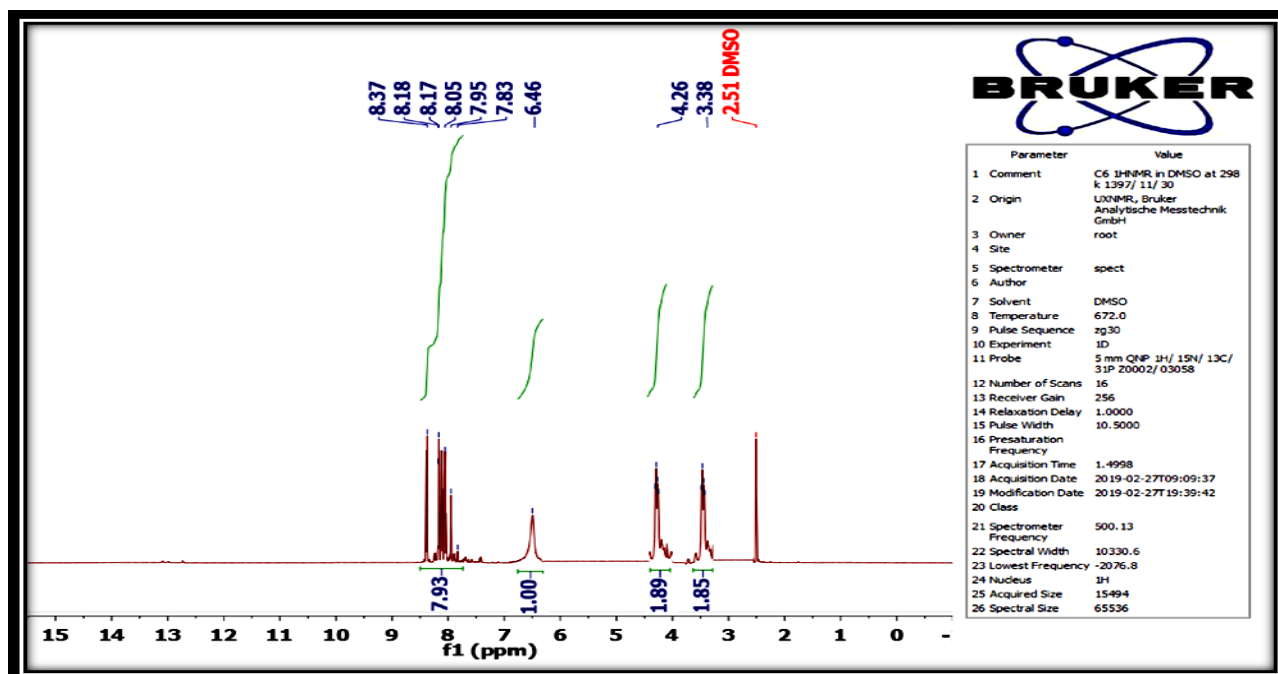
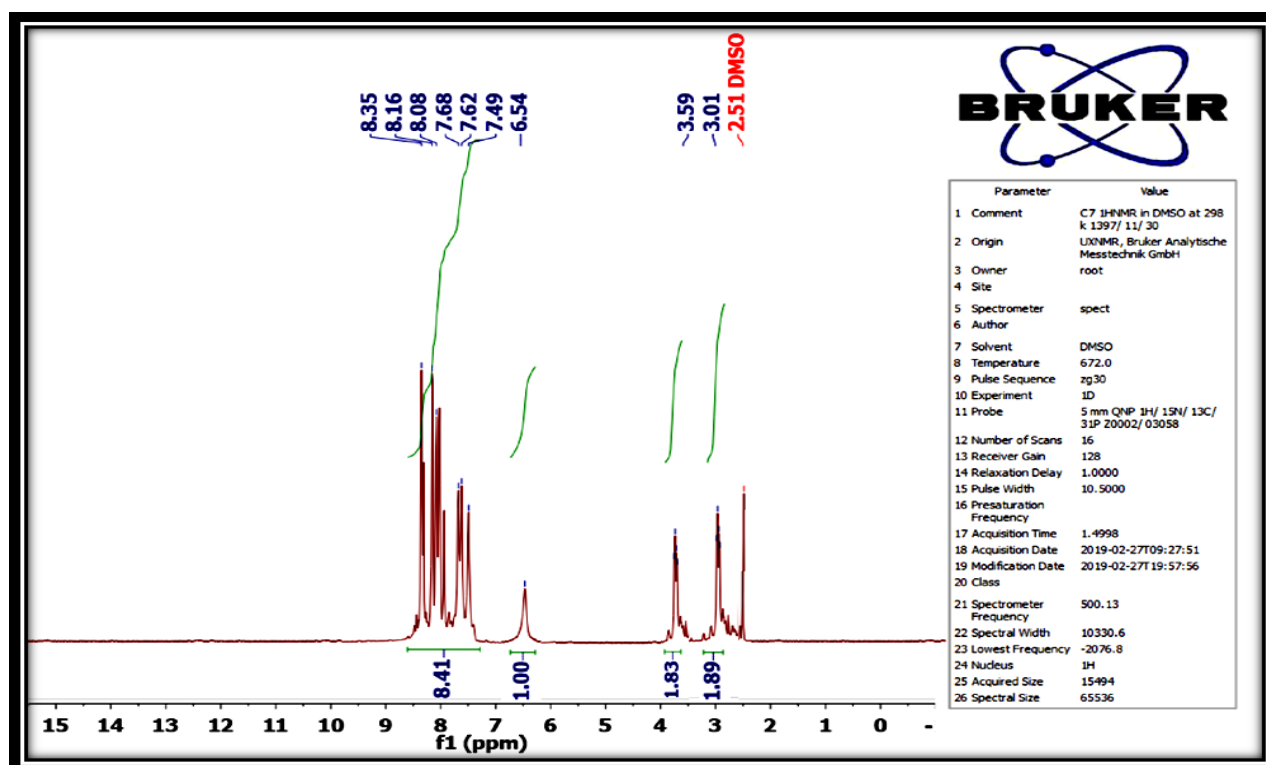
إذ أظهر طيف (H^1 -NMR) للمركبات وجود حزمة عند (2.8-3.3, 2H) ppm تعود الى مجموعة (CH_2) المرتبطة بمجموعة ($N-H$) وكذلك ظهور الحزمة عند (3.3-4.2, 2H) ppm تعود الى مجموعة (CH_2) المرتبطة بجزئية السكرين . اما مجموعة NH فظهرت عند (6.2-6.6, 1H) ppm. وظهرت بروتونات حلقات البنزين عند (7.3-8.4) ppm . الجدول (3- 4) يمثل حزم الامتصاص باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي (H^1 -NMR) للمركبات (C1-C9) الاشكال (3- 28) الى (3- 36) تبين اشكال اطياف (H^1 -NMR) للمركبات (C1-C9)

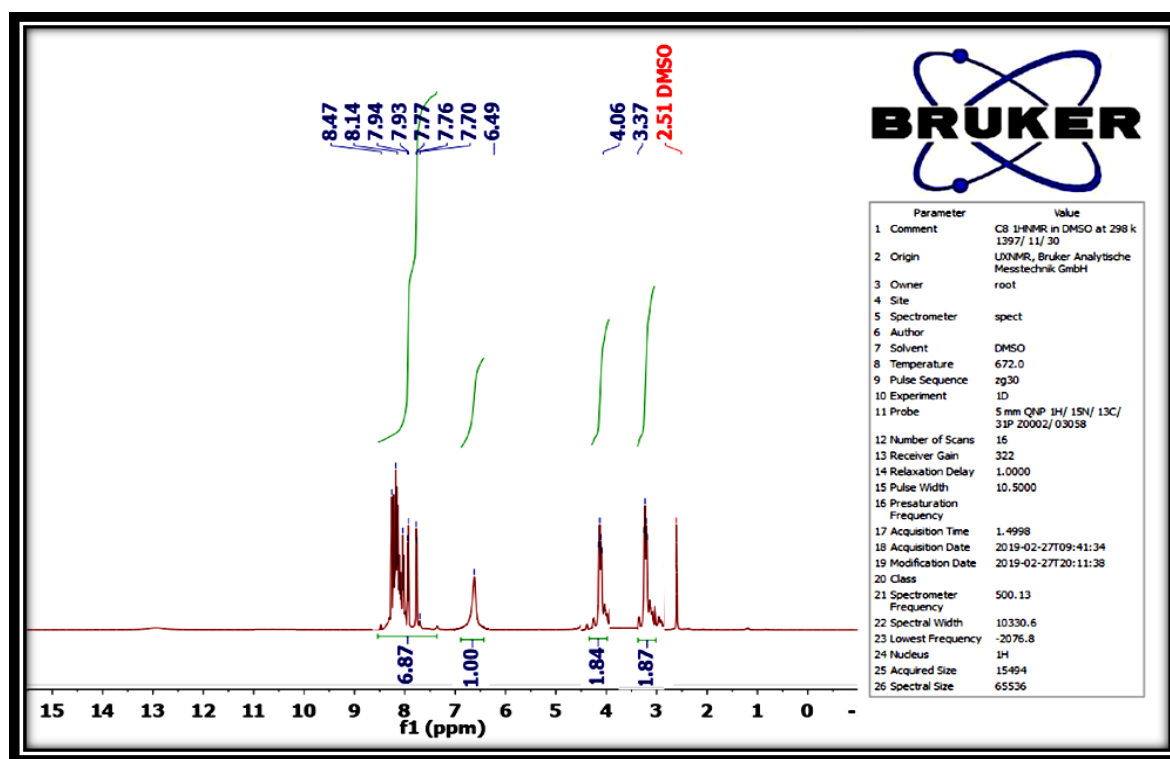
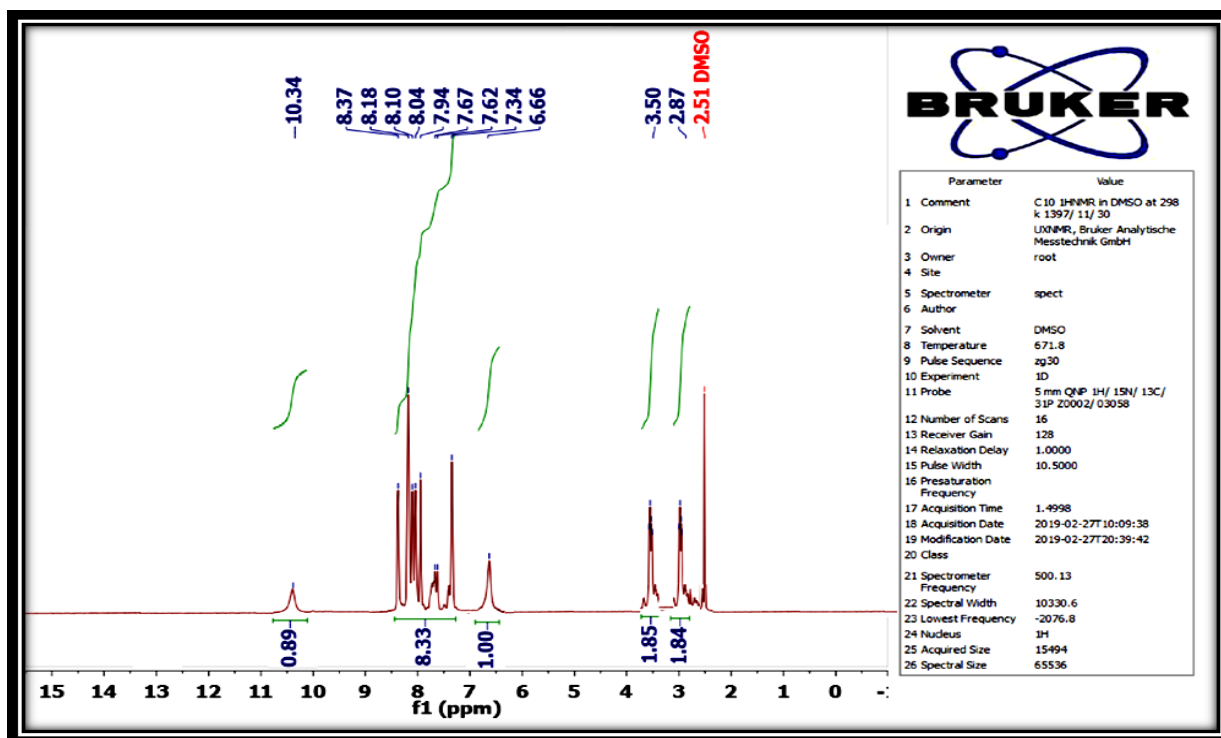
جدول (3- 4) حزم الامتصاص باستخدام (H^1 -NMR) للمركبات (C1-C9) .

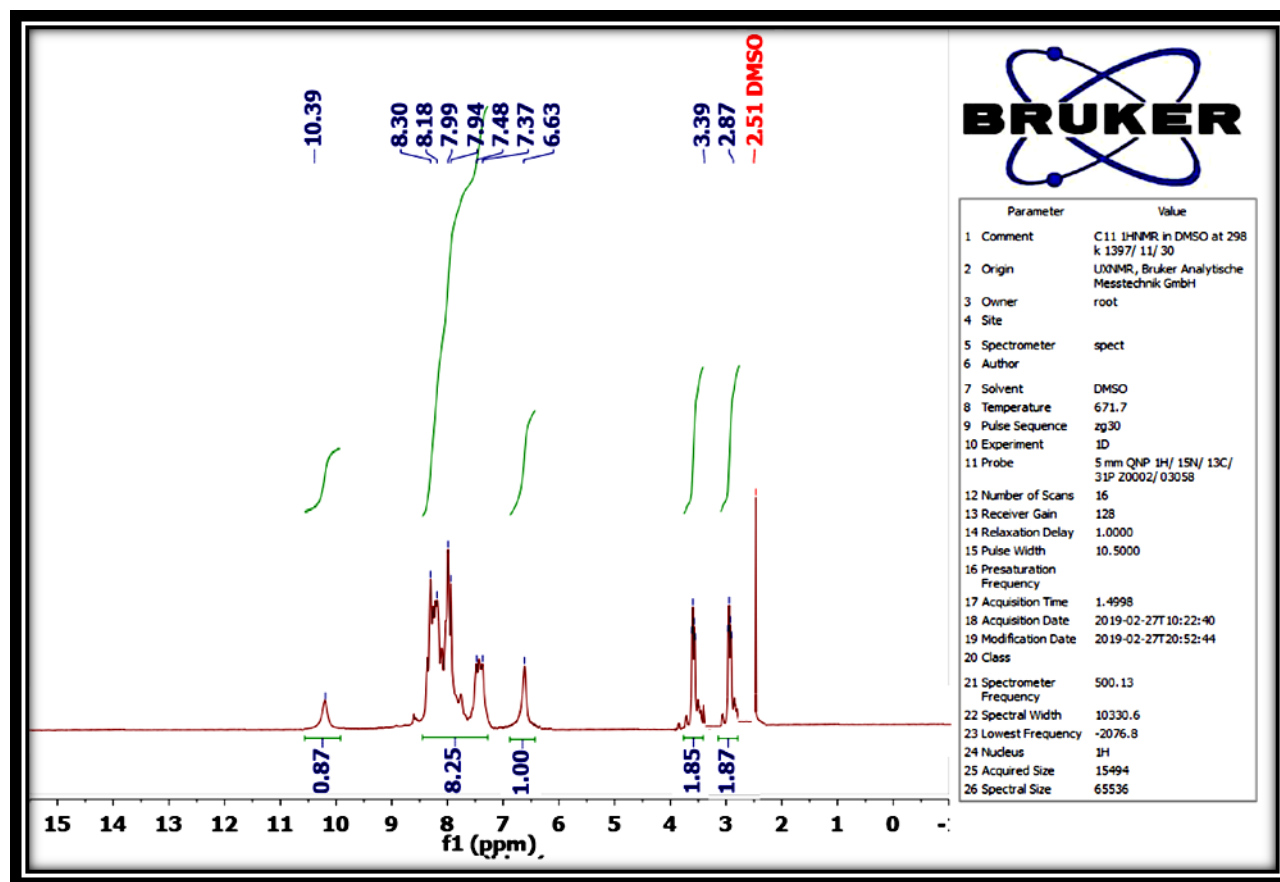
الرمز	CH_2 NH	CH_2 Sacchorin	NH	Arom Ving	OH
C1	3.3	3.9	6.4	7.4-8.1	
C2	3.3	3.9	6.4	8.1-7.4	
C3	3.3	3.9	6.4	7.5 – 8.1	
C4	3.3	3.9	6.2	7.6 – 8.4	
C5	3.3	4.2	6.4	7.8 – 8.3	
C6	3.0	3.5	6.5	7.4 – 8.3	
C7	3.3	4.0	6.4	7.7 – 8.4	
C8	2.8	3.5	6.6	7.3 – 8.3	10.3
C9	2.8	3.3	6.6	7.3 – 8.3	10.3

شكل (28-3): طيف (^1H -NMR) لـ C1.شكل (29-3): طيف (^1H -NMR) لـ C2.

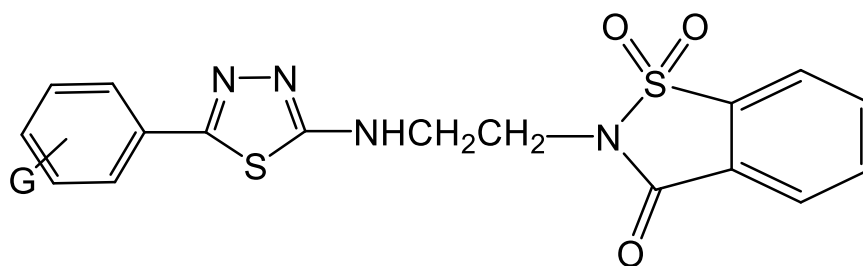
شكل (30-3): طيف (^1H NMR) لـ C3شكل (31-3): طيف (^1H NMR) لـ C4

شكل (32-3): طيف ^1H -NMR لـ C5شكل (33-3): طيف ^1H -NMR لـ C6

شكل (34-3): طيف (^1H NMR) لـ C7شكل (35-3): طيف (^1H NMR) لـ C8

شكل (3-36): طيف (^1H -NMR) لـ C9

5-3 : المركبات تم تشخيصها باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{13}C -NMR) للمركبات:



G = 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 3,5-di(NO₂), 2-OH, 4-OH

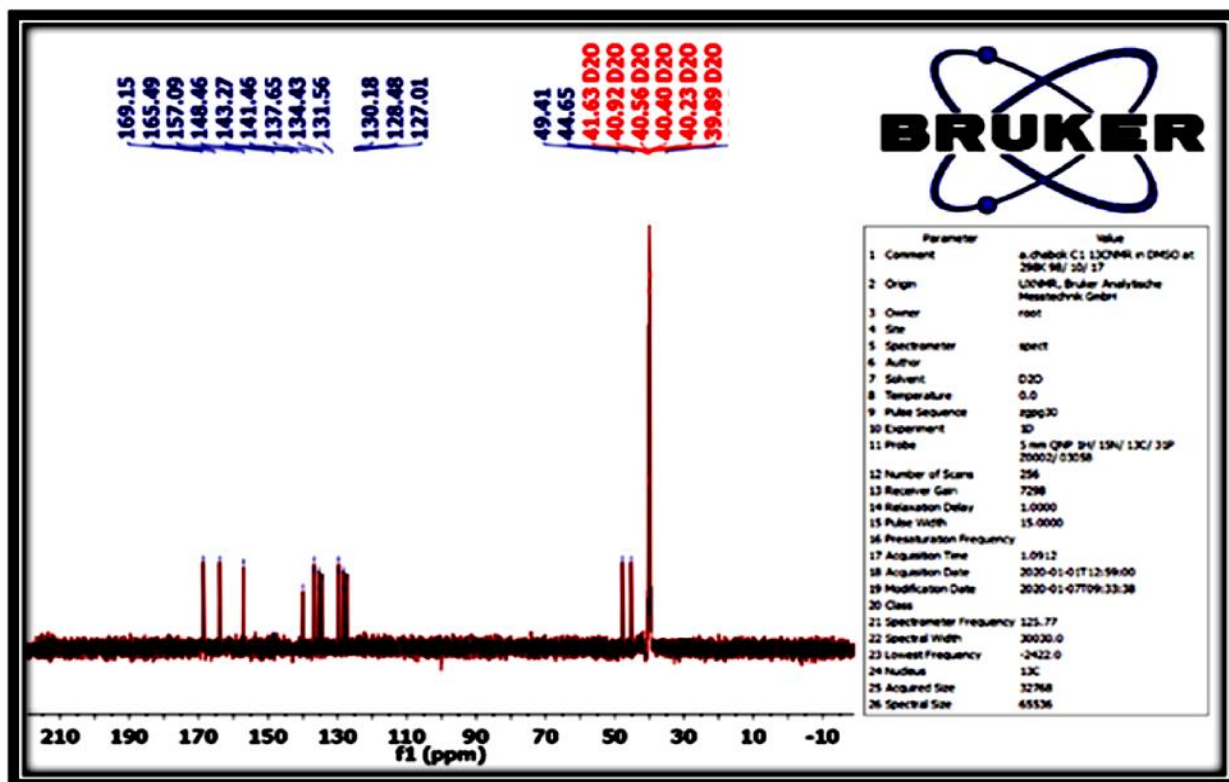
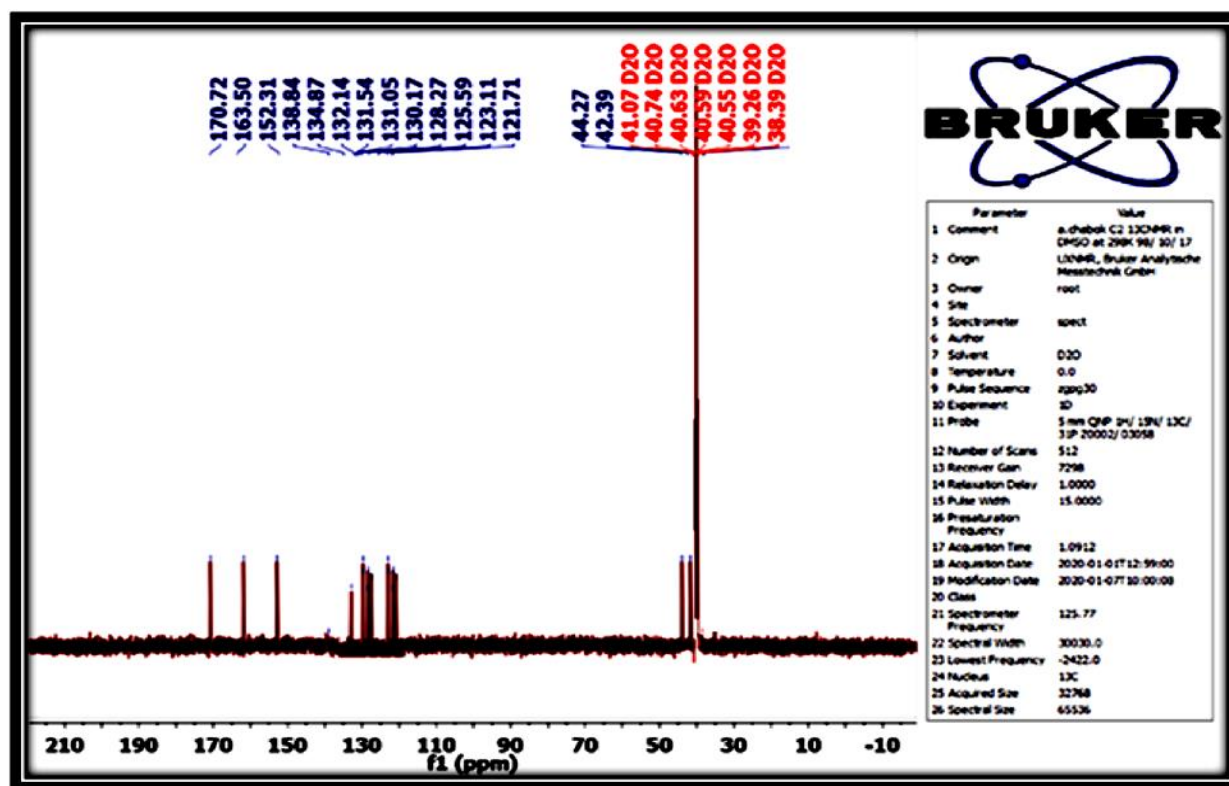
اظهرت وجود امتصاص عند (42-47) ppm تعود الى مجموعة (CH_2) المرتبطة بمجموعة (NH). وكذلك الامتصاص عند (44-50) ppm يعود الى مجموعة (CH_2) المرتبطة بحلقة السكرين . والامتصاص عند (152-165) ppm ايضاً يعود الى ذرات كاربون حلقة 1.3.4- ثايدايازول . وذرات كاربون حلقة البنزين ظهرت عند (119-147) ppm .

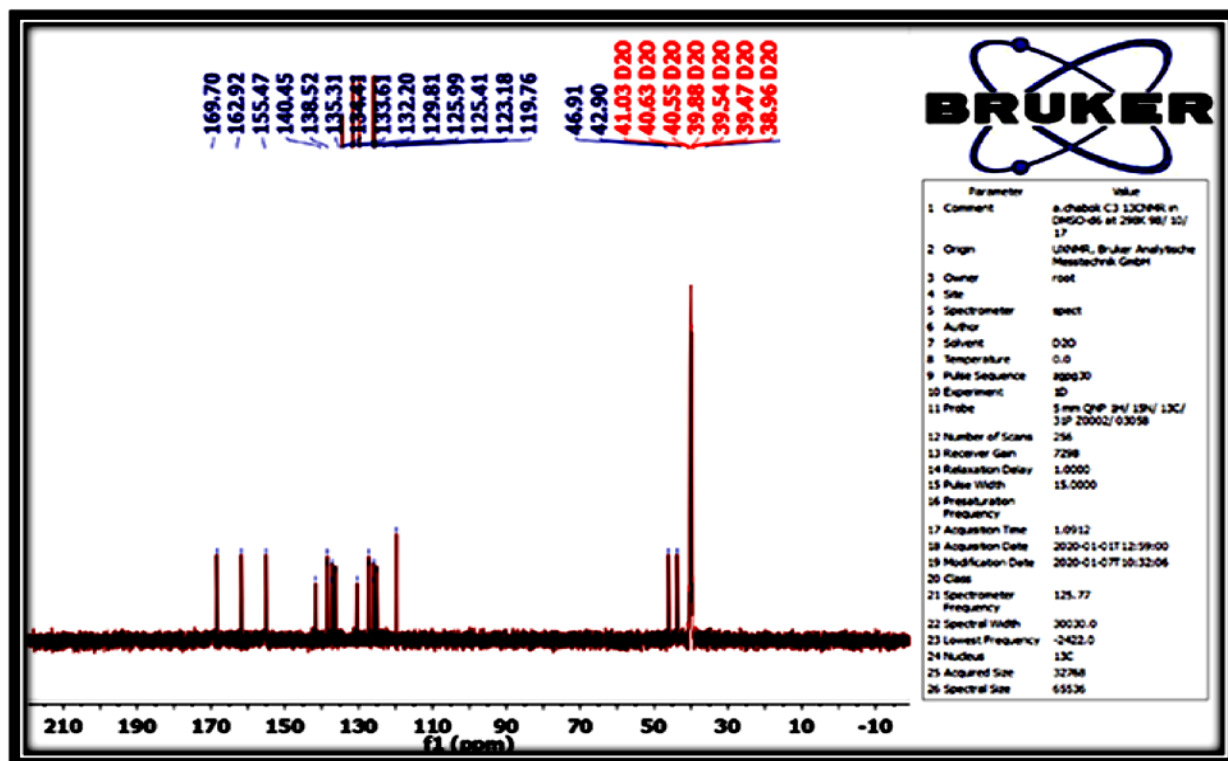
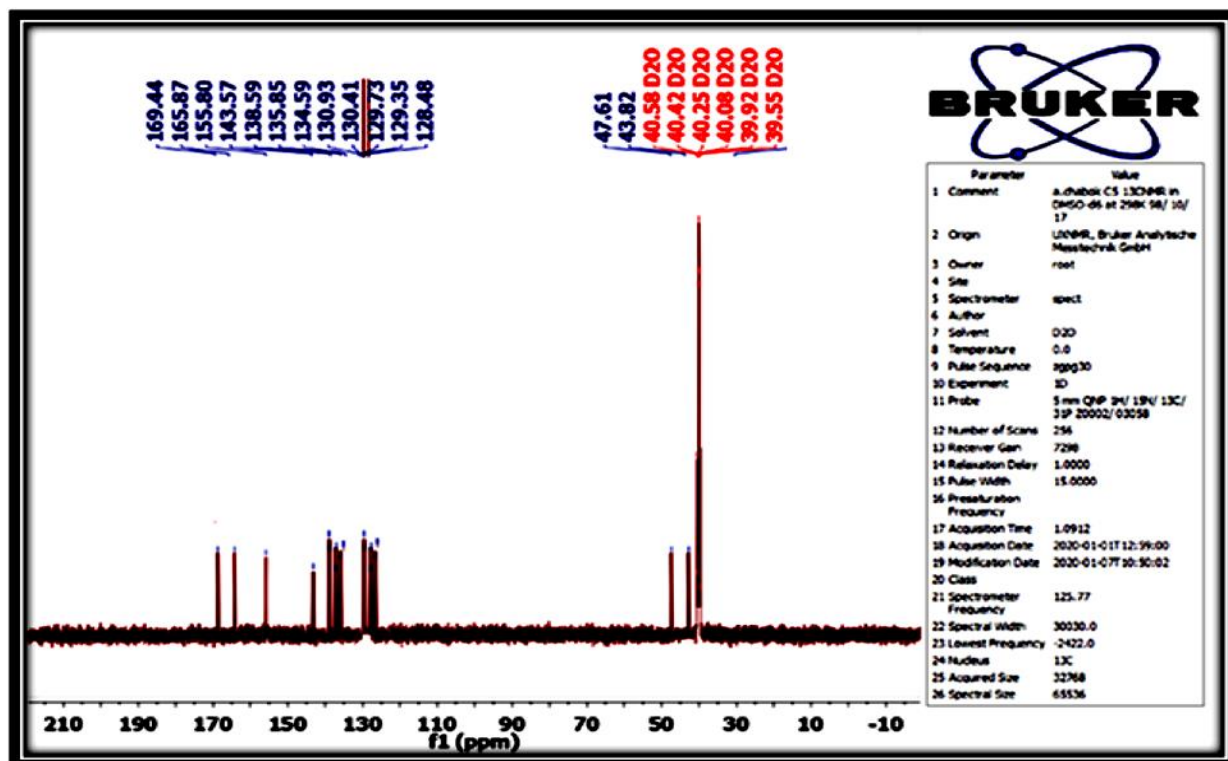
الجدول (3- 5) يبين قيم الامتصاص باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي (C^{13} -NMR) للمركبات (C1- C9).

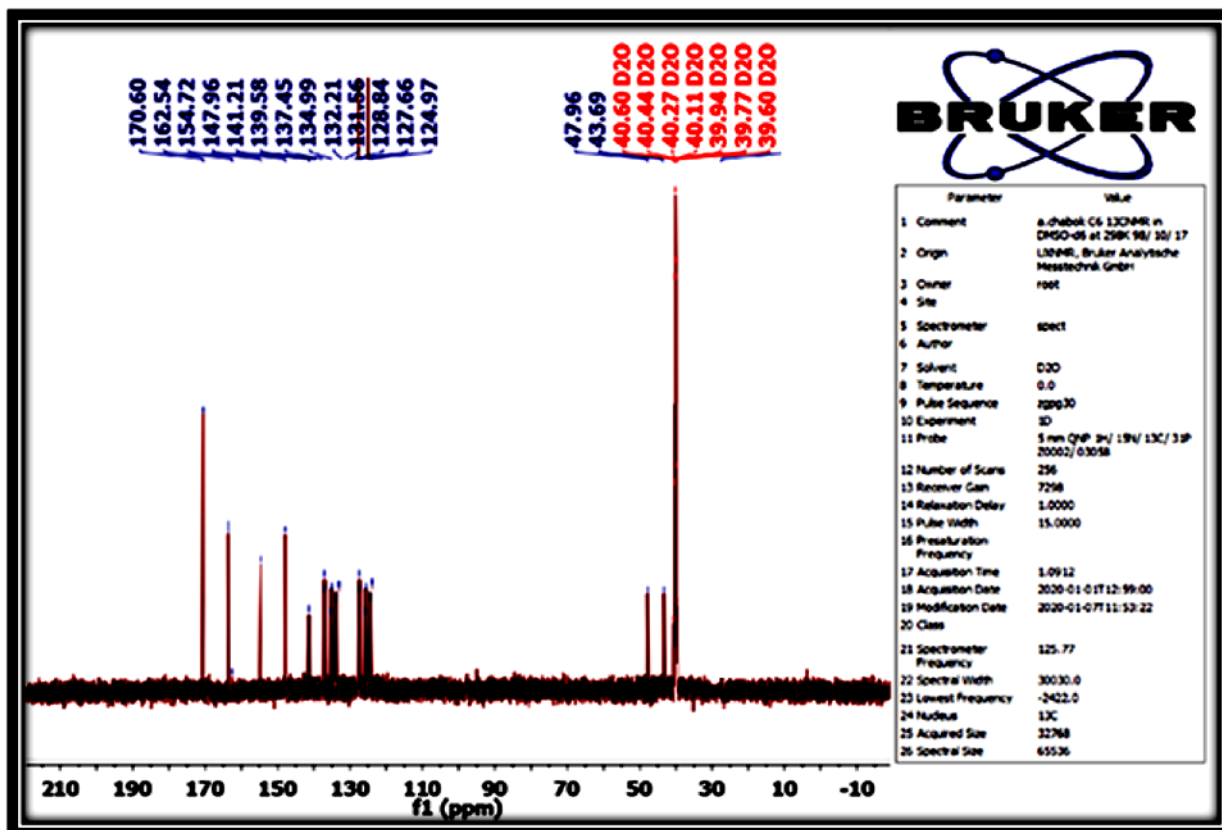
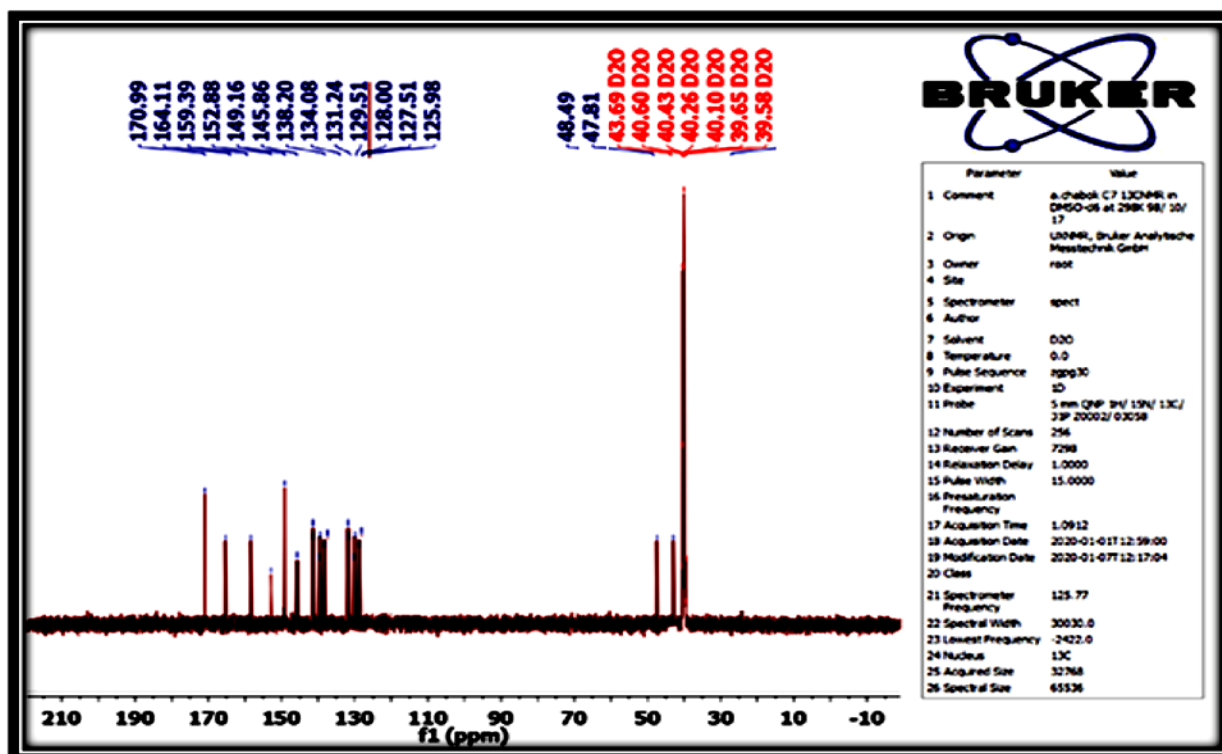
الاشكال (3- 37) الى (3- 45) تبين اطياف المركبات (C1-C9) باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي (C^{13} -NMR).

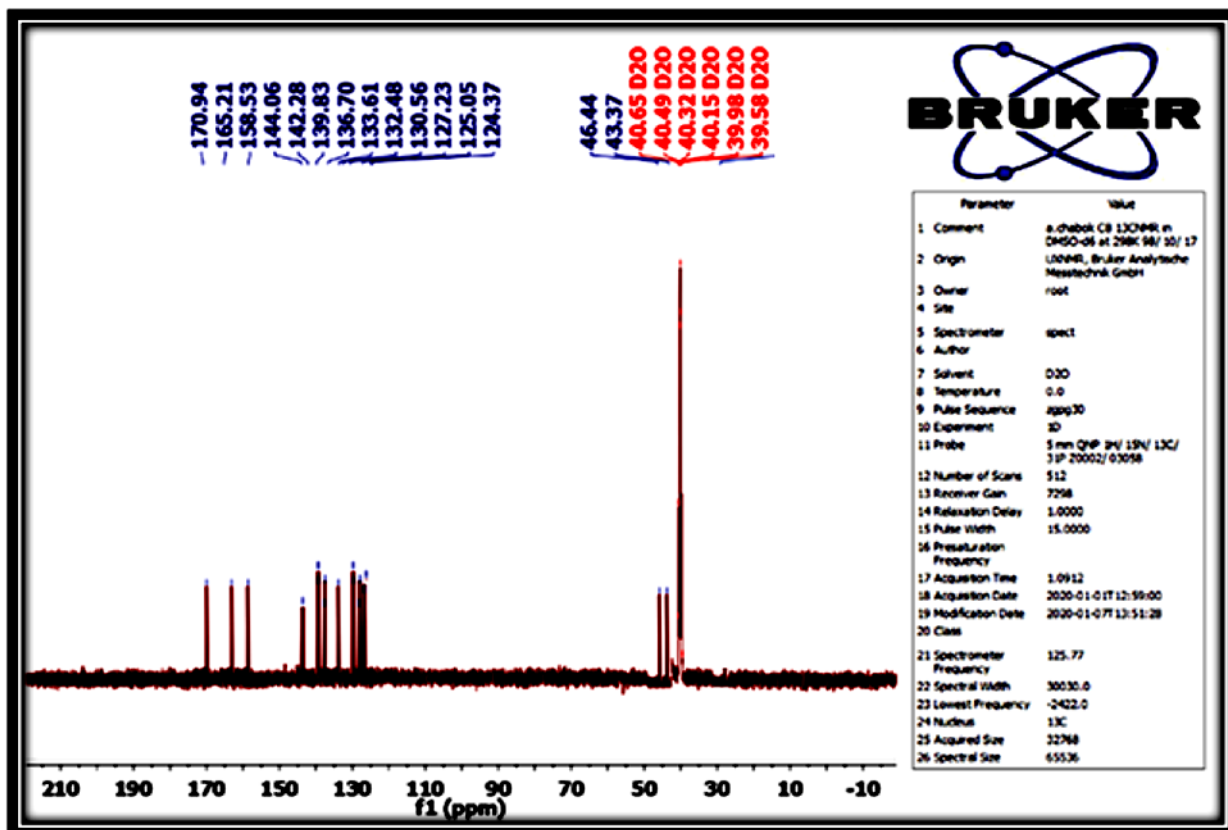
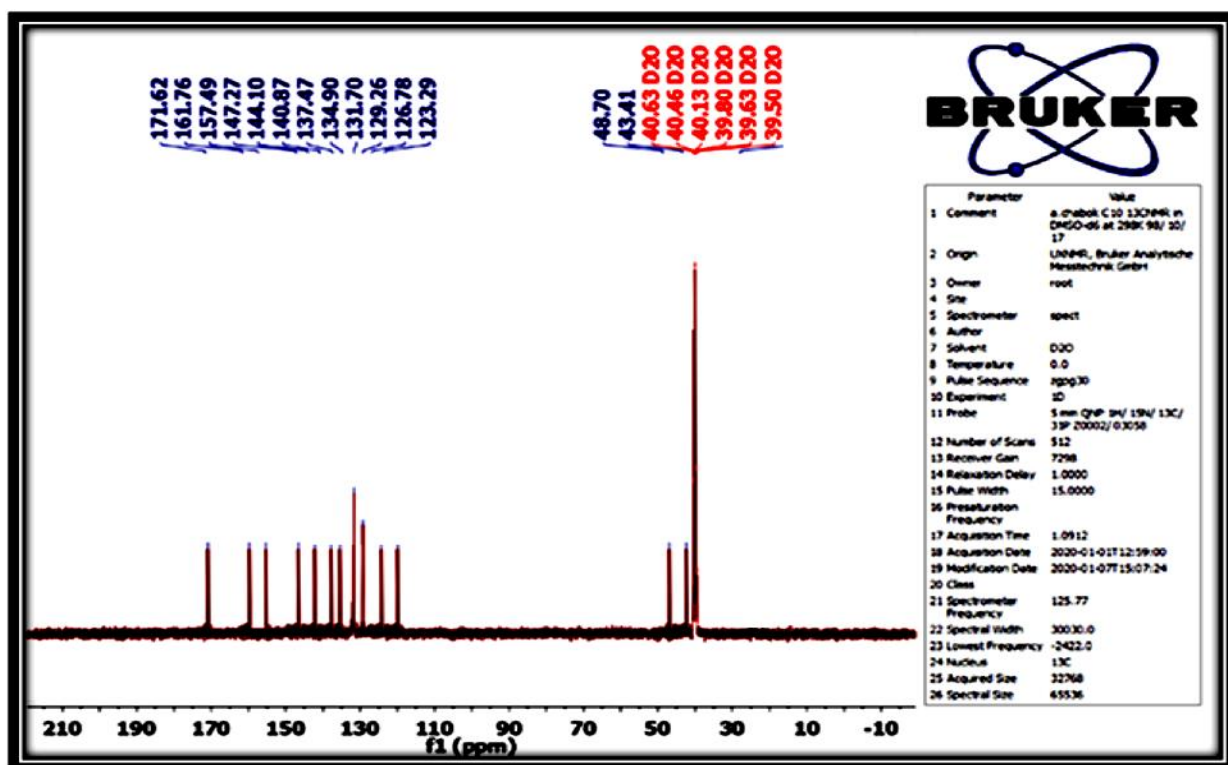
جدول (3- 5): قيم الامتصاص باستخدام طيف (C^{13} -NMR) للمركبات (C1-C9).

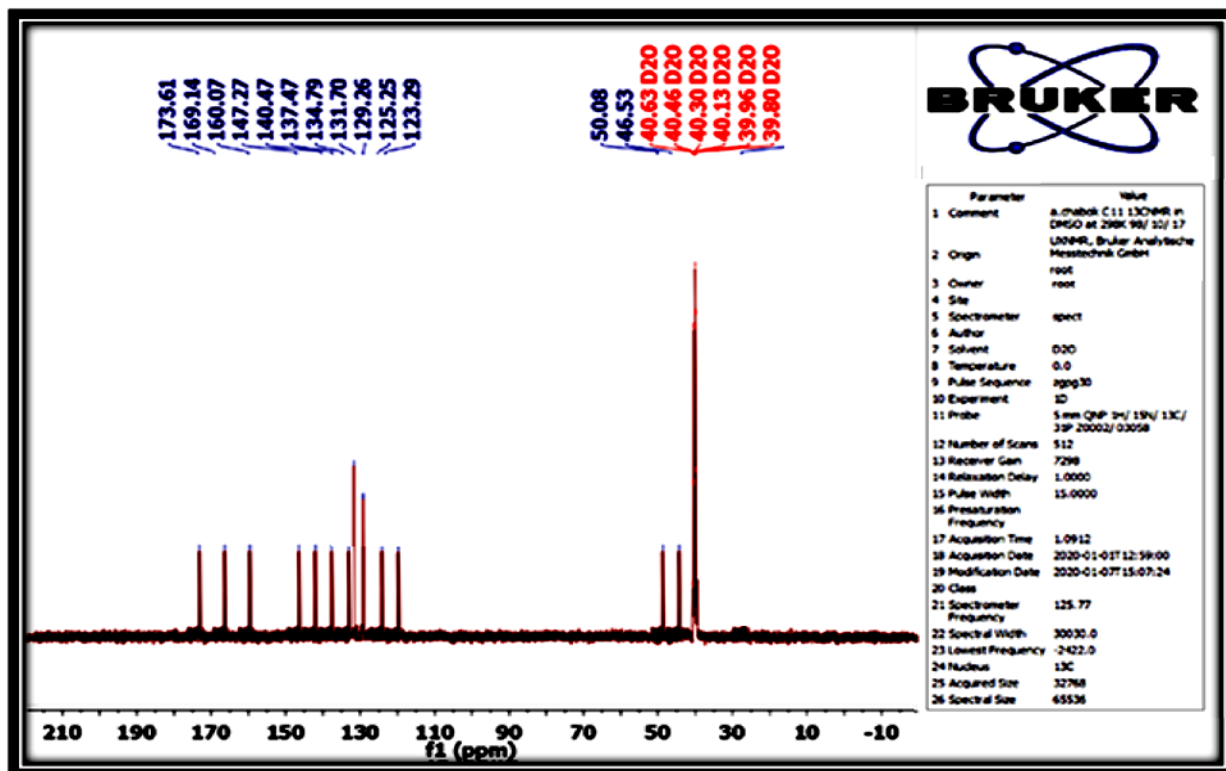
الرمز	C=O	C- aromatc	C ₂	C ₁	CH ₂ Sacchorin	NH-CH ₂
C1	169	148-127	165	157	49	44
C2	170	138-121	163	152	44	42
C3	169	140-119	162	155	46	42
C4	169	143-128	165	155	47	43
C5	170	147-124	162	154	47	43
C6	170	152-125	164	159	48	47
C7	170	144-123	165	158	46	43
C8	171	147-123	161	157	48	43
C9	173	147-123	165	160	50	46

شكل (3-37): طيف $C1-C^{13}$ -NMRشكل (3-38): طيف $C2-C^{13}$ -NMR

شكل (39-3): طيف ^{13}C -NMR لـ C3شكل (40-3): طيف ^{13}C -NMR لـ C4

شكل (3-41): طيف ^{13}C -NMR لـ C5شكل (3-42): طيف ^{13}C -NMR لـ C6

شكل (43-3): طيف ^{13}C -NMR لـ C7شكل (44-3): طيف ^{13}C -NMR لـ C8

شكل (3-45): طيف ^{13}C -NMR لـ C_9

3-6 : مضادات التآكل وطريقة اجراء حساباتها

تم دراسة تآكل سبائك الحديد منخفض الكربون في 0.5 M محلول حمض الهيدروكلوريك عند 60 درجة مئوية و 0.001 M مثبتات التركيز. تم تقييم قيم معدل التآكل من خلال حساب النسبة المئوية للمثبط لتآكل العينة من سبائك الحديد الصلب إذ حُسب الوزن التآكل في درجة حرارة 60 لمدة 3 ساعات على الوزن الكلي للعينة الاصلي وكان ناتج التآكل الحاصل بعد 3 ساعات من تعريض العينة للتركيزات المختلفة (1×10^{-3} و 2×10^{-3} و 4×10^{-3}) M حسب المعادلة (1) المذكورة سابقا .

وقد رت قيم معدل التآكل ايضاً بعد مرور 15 يوم من وضع العينة في بيكر محكم الغطاء الذي يحتوي على نسب مثبط بتركيزات مختلفة (1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 4×10^{-3}) M وبعدها تم حساب وزن العينة من معادلة (2) بضروف الاعتيادية. أن كفاءة المانع تراوحت بين (91 - 100) %. يوضح الأداء العالي من أجل الحصول على رؤية واضحة لسلوك المركبات الـ 9 درُس تأثير تركيز المانع ودرجة الحرارة. وتزداد كفاءة المانع للتآكل مع زيادة تركيز المثبط في ضروف المختبرية عند تعريضها بدرجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 3 ساعات وايضا عند تركها في الضروف الاعتيادية لمدة 15 يوم لا يحصل فقدان كبير بالوزن وبعض المثبطات لا يحصل تغير اصلا بالوزن وهذا بحد ذاته يثبت جدارة وكفاءة العالية للمثبطات بعد التجارب المختبرية.

وتم تجربة المانع التآكل على ثلاث تجارب كما موضح ادناه في الجدول (3-6) الى (3-10) للمركبات (C1-C9)

الجدول (3-6): معدل التآكل لسبائك الصلب منخفض الكربون وكفاءة المانع للتآكل المتكون في محلول حمض الهيدروكلوريك 0.5M في ظروف مختلفة وتركيز 10×10^{-3} .

رمز المانع المثبت	الصيغة الجزيئية	تركيز المثبت 1×10^{-3} g/m	وزن الاصل للعيينة	معدل تآكل العيينة في درجه حرارة 60 لمدة 3 ساعات	النسبة المئوية للمثبت بعد 3 ساعات	معدل تآكل العينة بعد مرور 15 يوم	النسبة المئوية للمثبت بعد مرور 15 يوم
C1	C7H5O5N	0.02g	0.9440	0.9411	99%	0.92	97%
C2		0.02g	1.065	1.031	96%	1.02	99%
C3		0.02g	1.424	1.330	93%	1.31	98%
C4	C7H5O2Cl	0.02g	1.170	1.144	97%	1.09	95%
C5		0.02g	1.081	1.086	100%	1.079	99%
C6		0.02g	1.08	1.06	98%	1.06	100%
C7	C7H4O7N2	0.02g	1.084	1.033	95%	1.04	100%
C8	C7H6O3	0.02g	1.12	1.10	98%	1.04	94%
C9		0.02g	1.15	1.14	99%	1.14	100%

الجدول (7-3): معدل التآكل لسبائك الصلب منخفض الكربون وكفاءة المانع للتآكل المتكون في محلول حمض الهيدروكلوريك M 0.5 في ظروف مختلفة وتركيز 2×10^{-3} .

رمز المانع	الصيغة الجزيئية	تركيز المثبط في تركيز ($g/2 \times 10^{-3} M$)	وزن الاصلي للعيينة	معدل تآكل العينة في درجة حرارة 60 لمدة 3 ساعات	النسبة المئوية للمثبط بعد 3 ساعات	معدل تآكل العينة بعد مرور 15 يوم	النسبة المئوية للمثبط بعد مرور 15 يوم
C1	$C_7H_5O_5N$	0.04g	1.034	1.031	99%	1.00	96%
C2		0.04g	1.32	1.31	99%	1.22	93%
C3		0.04g	1.071	1.065	99%	1.06	99%
C4	$C_7H_5O_2Cl$	0.04g	1.089	1.087	99%	1.07	98%
C5		0.04g	1.136	1.135	99%	1.129	99%
C6		0.04g	1.11	1.08	97%	1.10	100%
C7	$C_7H_4O_7N_2$	0.04g	0.99	0.76	96%	0.93	100%
C8	$C_7H_6O_3$	0.04g	1.01	0.96	95%	1.00	100%
C9		0.04g	1.048	1.047	99%	1.044	99%

الجدول (8-3): معدل التآكل لسبائك الصلب منخفض الكربون وكفاءة المانع للتآكل المتكون في محلول حمض الهيدروكلوريك M0.5 في ظروف مختلفة وتركيز 4×10^{-3} .

رمز المانع	الصيغة الجزيئية	تركيز المثبط في تركيز (g/ 4×10^{-3} M)	وزن الاصيلي للعينة	معدل تآكل العينة في درجة حرارة 60 لمدة 3 ساعات	النسبة المئوية للمثبط بعد 3 ساعات	معدل تآكل العينة بعد مرور 15 يوم	النسبة المئوية للمثبط بعد مرور 15 يوم
C1	C ₇ H ₅ O ₅ N	0.08g	1.14	1.04	91%	1.13	100%
C2		0.08g	0.95	0.94	98%	0.90	95%
C3		0.08g	1.021	1.019	99%	0.98	96%
C4	C ₇ H ₅ O ₂ Cl	0.08g	1.15	1.15	100%	1.14	99%
C5		0.08g	1.00	1.00	100%	0.99	99%
C6		0.08g	1.13	1.13	100%	1.12	99%
C7	C ₇ H ₄ O ₇ N ₂	0.08g	1.17	1.15	98%	1.06	92%
C8	C ₇ H ₆ O ₃	0.08g	1.04	1.04	100%	1.04	100%
C9		0.08g	1.34	1.33	99%	1.33	100%

وان النتائج التي حصلت عليها من خلال اجراء النسبة المئوية للمثبطات المستخدمه في مضادات التآكل اثبتت كفاءة عالية من خلال التجارب بتراكيز مختلفه وضُحّت في الجدول (14-3) لبيان الفرق البسيط بتآكل المعدن عند وضع التجربة في درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 3 ساعات إذ اثبتت كلما زاد تركيز المثبط يزداد كفاءة مضادات التآكل وحصول تآكل قليل جدا كما موضح ادناه في جدول (9-3):

جدول (9-3) يوضح النسبة المئوية للتثبيت بدرجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 3 ساعات

رمز المثبط	النسبة المئوية للمثبط في تركيز 10×10^{-3} مولاري	النسبة المئوية للمثبط في تركيز $10 \times 2 \times 10^{-3}$ مولاري	النسبة المئوية للمثبط في تركيز $10 \times 4 \times 10^{-3}$ مولاري
C1	99%	99%	91%
C2	96%	99%	98%
C3	93%	99%	99%
C4	97%	99%	100%
C5	100%	99%	100%
C6	98%	97%	100%
C7	95%	96%	98%
C8	98%	95%	100%
C9	99%	99%	99%

حصلنا على نتائج جيدة جداً أيضاً بعد ترك العينة المعدن في بيكر المثبط محكم الإغلاق تحت ظروف الاعتيادية للمختبر لمدة 15 يوم وقياس الوزن للعينة بواسطة الميزان الحساس لمعرفة معدل تآكل المعدن بعد هذه الفترة وتم توضيح النسبة المئوية للمثبط بعد مرور 15 يوم بتركيزات مختلفة في جدول (3-10) ووجد أيضاً بزيادة التركيز للمثبط تزداد كفاءة مضاد التآكل قد يحصل تآكل قليل جداً أو لا يحصل تآكل اصلاً. إذ يُلاحظ عدم فقدان وزن العينة بعد مرور 15 يوم من التجربة. أظهرت جميع المركبات المستخدمة كمثبط لها قابلية تثبيط جيدة جداً بتركيزات مخففة أو عند تراكيز أعلى.

جدول (10-3) يوضح النسبة المئوية للمثبط بعد مرور 15 يوم بظروف الاعتيادية

رمز المثبط	النسبة المئوية للمثبط في تركيز 10×10^{-3} مولاري	النسبة المئوية للمثبط في تركيز $10 \times 2 \times 10^{-3}$ مولاري	النسبة المئوية للمثبط في تركيز $10 \times 4 \times 10^{-3}$ مولاري
C1	97%	96%	100%
C2	99%	93%	95%
C3	98%	99%	96%
C4	95%	98%	99%
C5	99%	99%	99%
C6	100%	100%	99%
C7	100%	100%	92%
C8	94%	100%	100%
C9	100%	99%	100%

اظهرت جميع المركبات المستخدم كمثبط قابليه تثبيط عالية وتحت سواء في تراكيزها المتتدية او العالية.

7-3 :- التحلل الضوئي وتقييم كفاءة الاستقرار للبولى كلوريد الفينيل بواسطة طريقة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR).

الأشعة فوق البنفسجية له آثار ضارة على PVC التي تؤدي إلى تغيرات كيميائية داخل السلاسل البوليمرية. نتيجة لذلك، قد تفقد السلسلة البوليمرية خواصها الميكانيكية وتصبح ملونة. استعملت المركبات (C9-C1) كإضافات لتحسين قابلية الـ PVC عن طريق المزج (0.5% بالوزن) مع الـ PVC لإنتاج أفلام بوليميرية (سمك 40 ميكرون). تعرضت أفلام PVC لأشعة فوق البنفسجية ($\lambda_{max} = 254nm$) لفترات

زمنية مختلفة تصل إلى 300 ساعة التي أدت إلى تغييرات واضحة في أطيافهم (F.T-IR). تم التحقيق في نشاط التثبيت الضوئي للمركبات (C9-C1) كإضافات لأفلام PVC باستخدام مطيافية FTIR من خلال مراقبة التغيرات في مجموعات وظيفية معينة داخل أفلام PVC بسبب التشعيع.

نتج عن تشعيع أفلام PVC ظهور قمم امتصاص تعزى إلى تكوين بولييين (C=C) عند

(1629 cm^{-1}), فُورنت هذه هذه الاواصر مع القيمة القياسية (1328 cm^{-1}). يمكن استخدام معدل نمو هذه المؤشرات مع وقت التشعيع كمؤشر على تحلل البوليمرات عن طريق قياس الطيف الضوئي F.T-IR ، ودراسة كفاءة المركبات كحامل ضوئي لأفلام PVC [109].

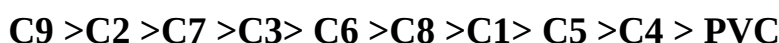
حُسبت فعالية ضد التحلل الضوئي باستخدام المعادلة ادناه:

$$I_s = \frac{A_s}{A_r} \dots\dots\dots 1$$

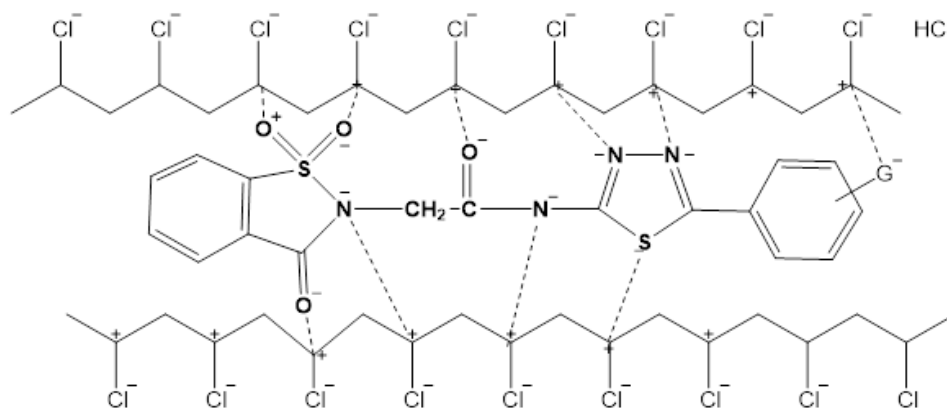
إذ إنّ (I_s) المجموعة (C=C) التي حُسبت و(A_s) امتصاصية المجموعة قيد الدراسة و(A_r) القيمة القياسية لامتناسية المجموعة التي تساوي (1328 cm^{-1}). والامتصاصية للمجموعة التي دُرست تم حسابها باستخدام المعادلة ادناه:

$$A = 2 - \log (T\%) \dots\dots\dots 2$$

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركبات لها تأثير التثبيت الأكثر فعالية ضد التحلل الضوئي للأفلام PVC بالمقارنة مع المواد المضافة الأخرى. تم العثور على كفاءة المركبات المركبة (C9-C1) كمثبتات ضوئية للـ PVC على النحو التالي:



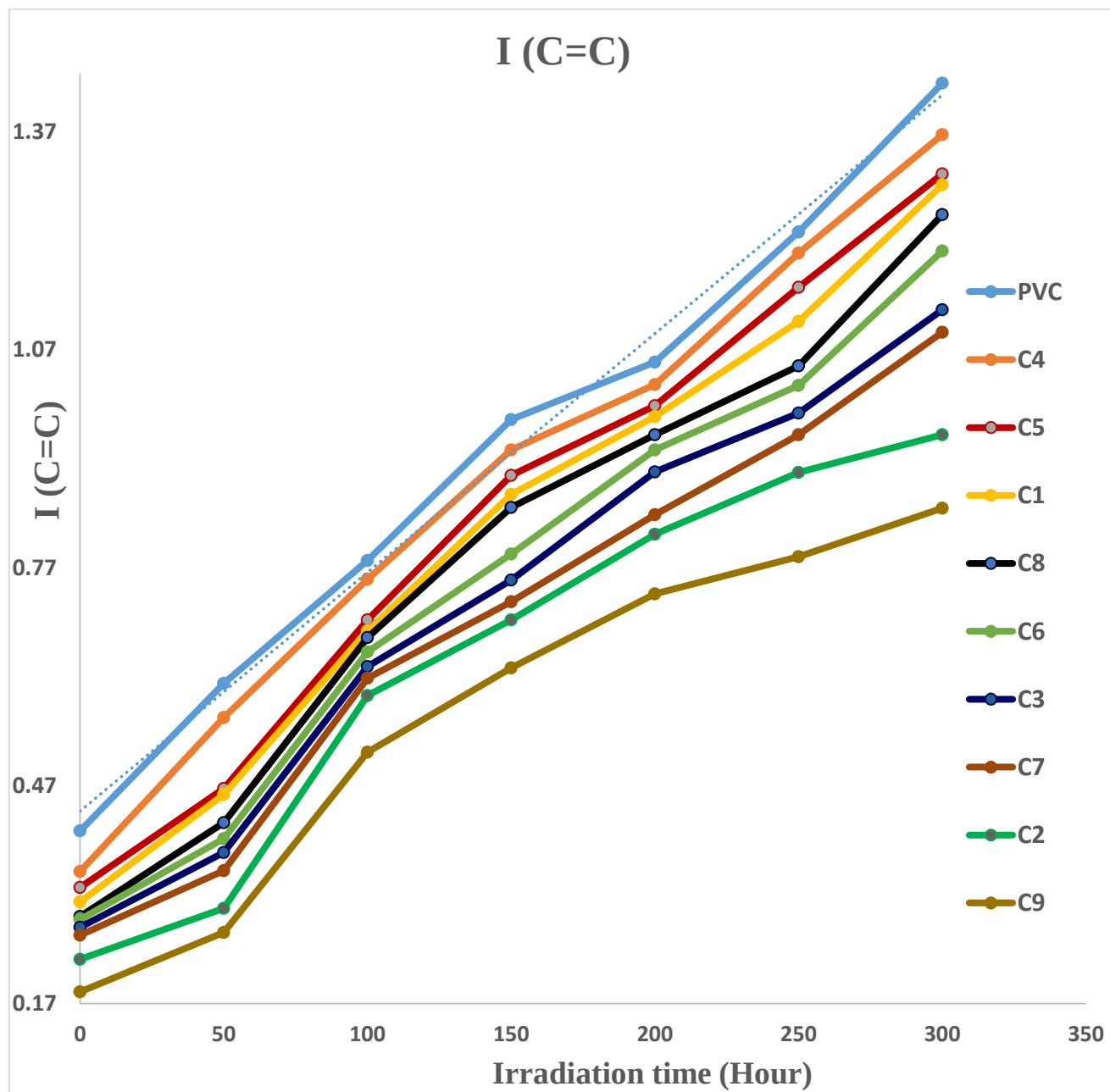
الجدول (11-3) يبين قيم التشعيع لدالة ($I_{C=C}$) باستخدام الاشعة فوق البنفسجية للمركبات (C9-C1) الممزوجة مع (PVC) مقابل الزمن. الشكل (47-3) يبين مؤشرات ($I_{C=C}$ index) للمركبات (C9-C1) التي مُزجت بكميات محسوبة مع (PVC). الشكل (46-3) يمثل الميكانيكية المقترحة لارتباط المركبات المحضرة (C9-C1) مع جزيئات (PVC)



الشكل (46-3): الميكانيكية المقترحة لارتباط المركبات المحضرة (C9-C1) مع جزيئات (PVC)

جدول (11-3): مؤشر البولين (Ic=c) مع وقت تشييع افلام PVC المحتوية على 0.5% من المركبات من (C9-C1).

الزمن (ساعة)							المركب
300	250	200	150	100	50	0	
1.437	1.232	1.053	0.974	0.78	0.611	0.408	PVC
1.297	1.109	0.978	0.871	0.683	0.458	0.31	C1
0.953	0.901	0.816	0.698	0.594	0.301	0.231	C2
1.125	0.983	0.902	0.753	0.634	0.378	0.275	C3
1.366	1.203	1.022	0.932	0.754	0.564	0.352	C4
1.312	1.156	0.993	0.897	0.698	0.466	0.33	C5
1.206	1.021	0.932	0.789	0.654	0.397	0.286	C6
1.094	0.953	0.843	0.723	0.618	0.353	0.264	C7
1.256	1.048	0.953	0.853	0.674	0.419	0.29	C8
0.852	0.785	0.734	0.632	0.516	0.268	0.186	C9



الشكل (47-3): مؤشر مجموعة (C=C) للمركبات (C9-C1) مع (PVC) مقابل الزمن (ساعة).

الخاتمة

في هذه الدراسة ، إعداد وتشخيص مشتقات جديدة من السكرين ودراسة مضادات التآكل للمركبات المحضرة ، والتثبيت الضوئي للمركبات ، يمكن تلخيص الاستنتاجات على النحو التالي:

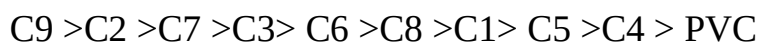
(1) تم الحصول على نسبة جيدة من الناتج للمركبات المحضرة.

(2) تم تشخيص المركبات بالأجهزة الطيفية FT-IR ، H^1 -NMR ، ^{13}C -NMR.

(1) أثبتت المركبات (C9-C1) فعاليتها في تقليل التحلل الضوئي لأغشية PVC باستخدام طرق تقييم مختلفة لكفاءتها كمثبتات ضوئية ، كما هو موضح أدناه:

• أظهرت هذه الأساليب ، مثل مراقبة نمو مجموعات وظيفية معينة (مؤشرات البوليوليين (IC = C) خلال وقت التشعيع ، والتنوع في الوزن الجزيئي للأغشية البلاستيكية مع أو بدون إضافات ، أهمية كبيرة. قيم الحد من تأثير التحلل الضوئي لأغشية PVC.

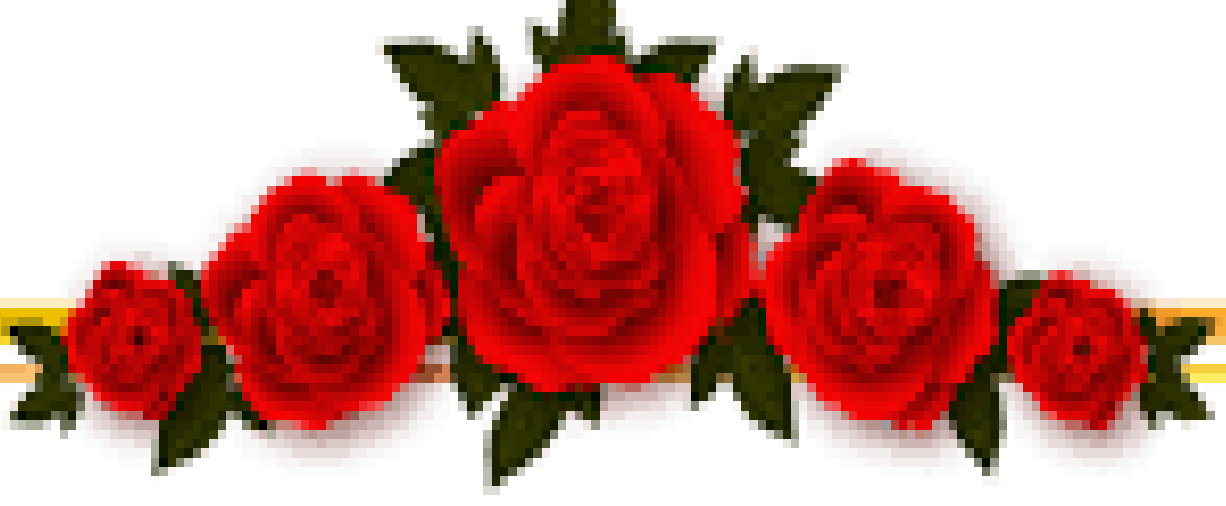
• تتخذ كفاءة التثبيت الضوئي للمركبات (C1-C9) الاتجاه التالي



• كان المركب الأكثر فاعلية كمثبت ضوئي (C9) أثناء التحلل الضوئي ، وهذا يدعم استخدام (C9) مثبت PVC تجاري. وجرى في هذه الدراسة تحضير عدد من المركبات ومشتقات جديدة ودراسة التثبيت الضوئي للآفلام الـ PVC

توصيات للعمل في المستقبل

- 1- تحضير مركبات سكرين جديدة أخرى تحتوي على معوضات غير متجانسة مختلفة.
- 2- استخدام مشتقات أحماض كربوكسيلية أخرى في تحضير مشتقات من 1.3.4- مشتقات ثياديازول.
- 3- درست فعالية المركبات كمضادات للتآكل واثبتت نتائج ممتازة في تقليل أو منع المعدن من تآكل في اشد الظروف قسوة وحوامض بتركيز مختلفة .
- 4- بما أن المركبات المحضرة قد أثبتت قابليتها كمثبتات للضوء لل PVC ، فقد تطبق أيضًا على البوليمرات الأخرى .



المراجع

References



المراجع

- [1] Moeker, J., Peat, T. S., Bornaghi, L. F., Vullo, D., Supuran, C. T., & Poulsen, S. A. (2014). "Cyclic secondary sulfonamides: unusually good inhibitors of cancer-related carbonic anhydrase enzymes". *Journal of medicinal chemistry*, 57(8), 3522-3531.
- [2] BaniHani, A., & Tahmassebi, J. F. (2019). "What Is the Cost of Soft Energy Drinks to Our Health and Economy?". In *Sports and Energy Drinks* (pp. 39-63). Woodhead Publishing.
- [3] Rangel, P. E. S. (2019). "Una nueva connotación del riesgo social: La administración como mecanismo tecnocientífico". *Entramado*, 15(1), 24-46.
- [4] Soler, O., & Barreto, J. O. M. (2019). "Community-level pharmaceutical interventions to reduce the risks of polypharmacy in the elderly: overview of systematic reviews and economic evaluations". *Frontiers in pharmacology*, 10, 302.
- [5] Luo, X., Arcot, J., Gill, T., Louie, J. C., & Rangan, A. (2019). "A review of food reformulation of baked products to reduce added sugar intake". *Trends in Food Science & Technology*.
- [6] Mazen Jalil Habib. (2015). "Preparation of some new derivatives of saccharin". *Journal of Science of Mustansiriya*, 23 (4), 43-58.
- [7] Okaya, Y. (2010). "The crystal structure of saccharin o-sulfobenzoimide, C₆H₄CO. NH. SO₂, an artificial sweetening". *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(11), 2257-2263.
- [8] Ager, D. J., Pantaleone, D. P., Henderson, S. A., Katritzky, A. R., Prakash, I., & Walters, D. E. (2014). "Commercial, synthetic nonnutritive sweeteners". *Angewandte chemie international edition*, 37(13-14), 1802-1817.

- [9] Mansourian, M., Mahnam, K., Rajabi, H. R., Roushani, M., & Doustimotlagh, A. H. (2019). "Exploring the binding mechanism of saccharin and sodium saccharin to promoter of human p53 gene by theoretical and experimental methods". *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1- 17.
- [10] Bourne-Branchu, Y., Gosmini, C., & Danoun, G. (2019). "N-Boc-Amides in Cross-Coupling Reactions". *Chemistry–A European Journal*, 25(11), 2663- 2674.
- [11] Hettler, H. (2006). "Veresterungen mit pseudosaccharinchlorid. *Tetrahedron Letters*", 7(34), 4049-4056.
- [12] Micheel, F., & Lorenz, M. (2003). "Peptidsynthesen mit gemischten Anhydriden aus Aminosäuren und Saccharin". *Tetrahedron Letters*, 4(30), 2119-2122.
- [13] Khalafi-Nezhad, A., Zarea, A., Rad, M. S., Mokhtari, B., & Parhami, A. (2015). "Microwave-assisted Michael addition of some pyrimidine and purine nucleobases with α , β -unsaturated esters: A rapid entry into carboacyclic nucleoside synthesis". *Synthesis*, 2005(03), 419-424.
- [14] Zare, A., Hasaninejad, A., Khalafi-Nezhad, A., Zare, A. M., Parhami, A., & Nejabat, G. R. (2017). "A green solventless protocol for Michael addition of phthalimide and saccharin to acrylic acid esters in the presence of zinc oxide as a heterogeneous and reusable catalyst". *Arkivoc*, 2007(1), 58-69.
- [15] Csakai A., Smith C., Davis E., Martinko A., Coulup S. and Yin H., (2014). "Cyclic secondary sulfonamides: unusually good inhibitors of cancer-related carbonic anhydrase enzymes". *J. Med. Chem.*, , 58, 2430-2460.
- [16] Aliyenne, A. O., Khiari, J. E., Kraïem, J., Kacem, Y., & Hassine, B. B. (2006). "Efficient access to chiral N-substituted saccharin analogues via the directed ortho-lithiation of 3-N-arylsulfonyloxazolidin-2-ones".

Tetrahedron letters, 47(36), 6405-6408.

- [17] Nikolaev, V., Hennig, L., Sieler, J., Rodina, L., Schulze, B., & Nikolaev, V. (2005). "Cyclic and acyclic sulfonimides in reactions with Rh (II)-ketocarbenoids: a new access to chemoselective O-functionalization of the imidic carbonyl groups". *Organic & biomolecular chemistry*, 3(22), 4108- 4116.
- [18] Cavicchioli, M., Leite, C. Q., Sato, D. N., & Massabni, A. C. (2007). "Synthesis, Characterization and Antimycobacterial Activity of Ag (I)-Aspartame, Ag (I)-Saccharin and Ag (I)-Cyclamate Complexes". *Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry*, 340(10), 538-542.
- [19] Patane, M. A., DiPardo, R. M., Price, R. P., Chang, R. S., Ransom, R. W., O'Malley, S. S., ... & Bock, M. G. (1998). "Selective α -1A adrenergic receptor antagonists. Effects of pharmacophore regio-and stereochemistry on potency and selectivity". *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 8(18), 2495-2500.
- [20] Muna. S., Huda. A., Dheefaf. F. and Rana. M., (2014), 'Synthesis of novel heterocyclic compounds via Schiff bases". *International Journal for Science and Technology*. 8- 48.
- [21] Xu, L., Shu, H., Liu, Y., Zhang, S., & Trudell, M. L. (2006). "Oxidative cyclization of N-alkyl-o-methyl-arenesulfonamides to biologically important saccharin derivatives". *Tetrahedron*, 62(33), 7902-7910.
- [22] [Soraia P. L. de Souza](#) , [Joaquim F. M. da Silva](#) and [Marcio C. S. de Mattos](#) , (2003). "A Green Preparation of N -Chloro- and N –Bromosaccharin". *Synth. Commun.*. Vol.33 , No.6 , PP.935-939.
- [23] Khazaei, A., Manesh, A. A., & Rostami, A. (2004). "A new application of N-bromosaccharin as a selective and efficient oxidative reagent for regeneration of carbonyl compounds from oximes". *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179(12), 2483-2486.
- [24] Shkulev V.A. and Mndzhoyan O.L., (2019), "Visible-Light-Driven Organic Photochemical Reactions in the Absence of External Photocatalysts, *Pharmaceutical chem*". J., Vol.11, N.10 , PP.1376 -1379

- [25] Milstein, D. (2014). "U.S. Patent No. 5,034,534. "Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office".
- [26] Shi, J., Li, Y., & Li, Y. (2017). "Aryne multifunctionalization with benzdiyne and benztriyne equivalents". *Chemical Society Reviews*, 46(6), 1707- 1719.
- [27] Habib, M. J. shaban, H. G. (2015). "Synthesis of New 1, 2-benzothiazol-3 (2H)-one 1, 1-dioxide derivatives". *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, 26(2), 47-51.
- [28] Hermann, C. K., Campbell, J. A., Greenwood, T. D., Lewis, J. A., & Wolfe, J. F. (1992). "Aromatic heteroannulation via metalation-cyclization of N-acyl-2-chlorobenzenesulfonamides and N-acylbenzenesulfonamides". *The Journal of Organic Chemistry*, 57(20), 5328-5334.
- [29] Helmut. S, (2014) Ger. Offen., 2 , 105 , 580 ,. Chem. Abst.,77, 164669r , (2014).
- [30] Jakopin, Z., & Dolenc, M. S. (2014). "Advances in the chemistry of saccharins: From synthetic novelties towards biologically active compounds". *Current medicinal chemistry*, 17(7), 651-671.
- [31] Wu, H., Liu, T., Cui, M., Li, Y., Jian, J., Wang, H., & Zeng, Z. (2017). "Rhodium-catalyzed C–H functionalization with N-acyl saccharins". *Organic & biomolecular chemistry*, 15(3), 536-540.
- [32] Schumann, G., Bonora, R., Ceriotti, F., Clerc-Renaud, P., Ferrero, C. A., Féraud, G., ... & Kanno, T. (2016). "IFCC primary reference procedures for the measurement of catalytic activity concentrations of enzymes at 37 C. Part 3. Reference procedure for the measurement of catalytic concentration of lactate dehydrogenase". *Clinical chemistry and laboratory medicine*, 40(6), 643-648.
- [33] Neilson, A. H., & Allard, A. S. (2015). "Organic chemicals in the environment". *Mechanisms of degradation and transformation*. CRC Press.
- [34] Bollinger, F. G., & D'amico, J. J. (2018). U.S. Patent No. 4,108,627. "Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office".
- [35] Ahn, K. H., Baek, H. H., Lee, S. J., & Cho, C. W. (2000). "Synthesis of chiral benzosultams: 3-functionalized 1, 2-benzisothiazoline 1, 1-dioxides". *The Journal of organic chemistry*, 65(22), 7690-7696.

- [36] Srivastava, P., George, S., Marois, J. J., Wright, D. L., & Walker, D. R. (2011). "Saccharin-induced systemic acquired resistance against rust (*Phakopsora pachyrhizi*) infection in soybean: Effects on growth and development". *Crop protection*, 30(6), 726-732.
- [37] Mandell, G. L., Sullivan, G. W., & Novick, W. J. (2015). U.S. Patent No. 5,196,429. "Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office".
- [38] Differding, E., & Lang, R. W. (1989). "New fluorinating reagents. Part II. Preparation and Synthetic Application of a Saccharin Derived N-Fluorosultam". *Helvetica Chimica Acta*, 72(6), 1248-1252.
- [39] Sadeq, T. N., & Khudair, A. S. (2013). "Job satisfaction among Al- Kadhimiya teaching Hospital's medical doctors". *Iraqi Journal of Medical Sciences*, 11(4), 353-360.
- [40] (a) Nnaji, N., Nwaji, N., Fomo, G., Mack, J., & Nyokong, T. (2019). "Inhibition of Aluminium Corrosion Using saccharin acetamide and Its Phthalocyanine Derivative". *Electrocatalysis*, 1-14.
- (b) Sharma, V., Chitranshi, N., & Agarwal, A. K. (2018). "Significance and biological importance of phenyl amino- benzisothiazole in the microbial world". *International journal of medicinal chemistry*, 2018.
- [41] Defazio, S., & Cini, R. (2003). "Synthesis, X-ray structural characterization and solution studies of metal complexes containing the anti-inflammatory drugs meloxicam and tenoxicam". *Polyhedron*, 22(10), 1355-1366.
- [42] Ahmad N. , Zia-ur-Rehman M. , Siddiqui H.L. , Fasih Ullah M. and Parvez Pakistan M., (2014). "Synthesis and antibacterial activities of some Meloxicam derivatives". *J. of Med. Chem.* .Vol.46 ,PP.2368-2377.
- [43] Ikeda, T., Kakegawa, H., Miyataka, H., Matsumoto, H., & Satoh, T. (1992). "Anti-allergic and anti-inflammatory actions of 2'-(tetrazole-5-yl)-4- hydroxy-2-methyl-2H-1,2-benzothiazine-3-carboxanilide-1,1-dioxide". *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2(7), 709-714.

- [44] Shen, X. M., & Dryhurst, G. (2001). "Influence of glutathione on the oxidation chemistry of 5-S-cysteinyl dopamine: potentially neuroprotective reactions of relevance to Parkinson's disease". *Tetrahedron*, 57(2), 393-405.
- [45] Joule, J. A., and Mills, K. (2012). "Heterocyclic chemistry at a glance". 2nd ed, John Wiley and Sons. USA, 354-357.
- [46] Mishra, G., Singh, A. K., and Jyoti, K. (2011). "Review article on 1,3,4- thiadiazole derivatives and its pharmacological activities". *International Journal of ChemTech Research*, 3(3), 1380-1393.
- [47] KAUR, G., & SINGH, R. (2014). Thiadiazole analogs as potential pharmacological agents: A brief review. *Int J Pharm Pharm Sci*, 6, 8.
- [48] Granadino-Roldan, J. M., Vukmirović, N., Fernandez-Gomez, M., & Wang, L. W. (2011). "The role of disorder on the electronic structure of conjugated polymers. The case of poly-2, 5-bis (phenylethynyl)-1, 3, 4- thiadiazole". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(32), 14500-14509.
- [49] Hu, Y., Li, C. Y., Wang, X. M., Yang, Y. H., & Zhu, H. L. (2014). "1, 3, 4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry". *Chemical reviews*, 114(10), 5572-5610.
- [50] Noolvi, M. N., Patel, H. M., Singh, N., Gadad, A. K., Cameotra, S. S., & Badiger, A. (2011). "Synthesis and anticancer evaluation of novel 2- cyclopropylimidazo [2, 1-b][1, 3, 4]-thiadiazole derivatives". *European journal of medicinal chemistry*, 46(9), 4411-4418.
- [51] Yusuf, M., Khan, R. A., & Ahmed, B. (2008). "Syntheses and anti- depressant activity of 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives". *Bioorganic & medicinal chemistry*, 16(17), 8029-8034.
- [52] Valarmathy, J., Samuel Joshua, L., Rathinavel, G., and Senthilkumar, L. (2010). "Synthesis of azetidinonyl substituted 1, 3, 4-thiadiazole-2-yl derivatives as antibacterial activity". *Der Pharma Chemica*, 2(2), 23-26.110
- [53] Samel, A. B., and Pai, N. R. (2010). "Synthesis of novel aryloxy propanoyl thiadiazoles as potential antihypertensive agents". *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57(6), 1327-1330.

- [54] Gupta, J. K., Yadav, R. K., Dudhe, R., & Sharma, P. K. (2010). "Recent Advancements in the Synthesis and Pharmacological Evaluation of Substituted 1, 3,4-Thiadiazole Derivatives". *ChemInform*, 41(50), no-no.
- [55] Amir, M., Kumar, A., Ali, I., & Khan, S. A. (2009). 'Synthesis of pharmaceutically important 1, 3, 4-thiadiazole and imidazolinone derivatives as antimicrobials".
- [56] Linganna, N., & LokanathaRai, K. M. (1998). "Transformation of 1, 3, 4- oxadi - azoles to 1,3,4-thiadiazoles using thiourea". *Synthetic. Communications*.28(24), 4611-4617.
- [57] Kumar, K. A., Kumar, G. V., & Renuka, N. (2013). "Thiadiazoles: molecules of diverse applications—a review". *Int J Chem Tech Res*, 5(1), 239- 248.
- [58] Rabail Ujan ¹, Aamer Saeed ^{2,*}, Pervaiz Ali Channar ², Fayaz Ali Larik ², Qamar Abbas ³, Mohamed F. Alajmi ⁴, Hesham R. El-Seedi ⁵, Mahboob Ali Rind ¹, Mubashir Hassan ⁶, Hussain Raza ⁶ and Sung-Yum Seo ⁶. (2019). Drug- 1,3,4-Thiadiazole Conjugates as Novel Mixed-Type Inhibitors of Acetylcholinesterase: Synthesis, Molecular Docking, Pharmacokinetics, and ADMET Evaluation, *Molecules*, 24, 860.
- [59] Sundari, V., Nagarajan, G., Gurumurthy, S., & Valliappan, R. (2009). "Synthesis, Characterization and Biological Activities of 3, 5-Diaryltetrahydro- N-[(phenylamino) methyl]-1, 4-thiazine-1, 1-dioxide". *Journal of Chemistry*, 6(1), 177-182.
- [60] Cui, Y., Rao, X., Shang, S., Song, Z., Shen, M., & Liu, H. (2017). "Synthesis, structure analysis and antibacterial activity of N-[5-dehydroabietyl- [1, 3, 4] thiadiazol-2-yl]-aromatic amide derivatives". *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S258-S263.
- [61] Karaburun, A., Acar Çevik, U., Osmaniye, D., Sağlık, B., Kaya Çavuşoğlu, B., Levent, S., ... & Kaplancıklı, Z. (2018). "Synthesis and Evaluation of New 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Potent Antifungal Agents". *Molecules*, 23(12), 3129.
- [62] Omar, Y. M., Abdu-Allah, H. H., & Abdel-Moty, S. G. (2018). "Synthesis, biological evaluation and docking study of 1, 3, 4-thiadiazole-thiazolidinone hybrids as anti-inflammatory agents with dual inhibition of COX-2 and 15- LOX". *Bioorganic chemistry*, 80, 461-471.
- [63] Charitos, G., Trafalis, D. T., Dalezis, P., Potamitis, C., Sarli, V., Zoumpoulakis, P., &

- Camoutsis, C. (2016).” Synthesis and anticancer activity of novel 3, 6-disubstituted 1, 2, 4-triazolo-[3, 4-b]-1, 3, 4-thiadiazole derivatives”. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [64] Yu, L., Gan, X., Zhou, D., He, F., Zeng, S., & Hu, D. (2017). “Synthesis and antiviral activity of novel 1, 4-pentadien-3-one derivatives containing a 1, 3, 4-thiadiazole moiety”. *Molecules*, 22(4), 658.
- [65] Ramprasad, J., Nayak, N., Dalimba, U., Yogeewari, P., & Sriram, D. (2015).” One-pot synthesis of new triazole—Imidazo [2, 1-b][1, 3, 4] thiadiazole hybrids via click chemistry and evaluation of their antitubercular activity”. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 25(19), 4169-4173.
- [66] Taflan, E., Bayrak, H., Er, M., Karaoğlu, Ş. A., & Bozdeveci, A. (2019). “Novel imidazo [2, 1-b][1, 3, 4] thiadiazole (ITD) hybrid compounds: Design, synthesis, efficient antibacterial activity and antioxidant effects”. *Bioorganic chemistry*, (89), 102998.
- [67] Zhang, Q. H., Hou, B. S., Xu, N., Liu, H. F., & Zhang, G. A. (2019). “Two novel thiadiazole derivatives as highly efficient inhibitors for the corrosion of mild steel in the CO₂-saturated oilfield produced water”. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 588-598.
- [68] Altıntop, M., Can, Ö., Demir Özkay, Ü., & Kaplancıklı, Z. (2016). “Synthesis and evaluation of new 1, 3, 4-thiadiazole derivatives as antinociceptive agents”. *Molecules*, 21(8), 1004.
- [69] Huang, Z., Ding, A., Guo, H., Lu, G., & Huang, X. (2016). “Construction of nontoxic polymeric UV-absorber with great resistance to UV- photoaging”. *Scientific reports*, 6, 25508.
- [70] Pacheco-Torgal, F. (2019). “Introduction to the use of recycled plastics in eco-efficient concrete”. In *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete* (pp. 1-8). Woodhead Publishing.
- [71] Salman, H. N., Nief, O. A., & Ahmed, A. A. (2018). “New Stabilizers for Poly (vinyl chloride) Derived from 1, 1-Bis (4-aminophenyl)-4-Phenyl Cyclohexane Compounds [II]”. *Journal of Al-Nahrain University-Science*. 21(3). 61-69.
- [72] Shrivastava, A. (2018). “Introduction to Plastics Engineering”. William Andrew.

- [73] Dias, A. M., Costa, S., Simões, P. N., & de Sousa, H. C. (2019). "Thermal stability and non-isothermal kinetic analysis of suspension poly (vinyl chloride) films formulated with phosphonium-based ionic liquids". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(19), 8525-8535.
- [74] Ramírez, J. M. C., Albillos, G. M., & Rodríguez, J. L. M. (2019). "Estudio de la degradación térmica del POLI (cloruro de Vinilo) modificado mediante reacciones de hidrogenación y cloración". *Revista Bases de la Ciencia*. e-ISSN 2588-0764,4(1), 1-18.
- [75] Khayyam, H., Jazar, R. N., Nunna, S., Golkarnarenji, G., Badii, K., Fakhrhoseini, S. M., ... & Naebe, M. (2019). "PAN Precursor Fabrication, Applications and Thermal Stabilization Process in Carbon Fiber Production: Experimental and Mathematical Modelling". *Progress in Materials Science*, 100575.
- [76] Andrady, A. L., Pandey, K. K., & Heikkilä, A. M. (2019). "Interactive effects of solar UV radiation and climate change on material damage". *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(3), 804-825.
- [77] Yousif, E., El-Hiti, G., Hussain, Z., & Altaie, A. (2015). "Viscoelastic, spectroscopic and microscopic study of the photo irradiation effect on the stability of PVC in the presence of sulfamethoxazole Schiff's bases". *Polymers*, 7(11), 2190-2204.
- [78] Hadi, A. G., Yousif, E., El-Hiti, G. A., Ahmed, D. S., Jawad, K., Alotaibi, M. H., & Hashim, H. (2019). "Long-Term Effect of Ultraviolet Irradiation on Poly (vinyl chloride) Films Containing Naproxen Diorganotin (IV) Complexes". *Molecules*, 24(13), 2396.
- [79] Wen, X., Almousa, R., Anderson, G., Na, S., & Xie, D. (2019). "Coating polyvinylchloride surface for improved antifouling property". *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 30(4), 322-336.
- [80] Yousif, E., Yusop, R. M., & Ahmed, D. S. (2019). "Photostability of PVC Films by using Safety Synthetic Biolubricant as Additives". *MALAYSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY (MJChem)*, 21(2), 36-42.
- [81] Balakit, A. A., Ahmed, A., El-Hiti, G. A., Smith, K., & Yousif, E. (2015). "Synthesis of new thiophene derivatives and their use as photostabilizers for rigid poly (vinyl

chloride)". International Journal of Polymer Science, 2015.

- [82] Dong, T., Li, D., Li, Y., Han, W., Zhang, L., Xie, G., ... & Liu, S. (2019). "Design and synthesis of polyol ester-based zinc metal alkoxides as a bi- functional thermal stabilizer for poly (vinyl chloride)". Polymer degradation and stability, 159, 125-132.
- [83] Dias, A. M., Costa, S., Simões, P. N., & de Sousa, H. C. (2019). "Thermal stability and non-isothermal kinetic analysis of suspension poly (vinyl chloride) films formulated with phosphonium-based ionic liquids". Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(19), 8525-8535.
- [84] Yousif, E., Salimon, J., Salih, N., Jawad, A., & Win, Y. F. (2016). "New stabilizers for PVC based on some diorganotin (IV) complexes with benzamidoleucine". Arabian Journal of Chemistry, 9, S1394-S1401.
- [85] Altaee, N., El-Hiti, G. A., Fahdil, A., Sudesh, K., & Yousif, E. (2016). "Biodegradation of different formulations of polyhydroxybutyrate films in soil". SpringerPlus, 5(1), 762.
- [86] Vendan, S. A., Natesh, M., Garg, A., & Gao, L. (2019). "Introduction to Polymer Science". In Confluence of Multidisciplinary Sciences for Polymer Joining (pp. 1-10). Springer, Singapore.
- [87] Zoukal, Z., Elhasri, S., Carvalho, A., Schmutz, M., Collin, D., Vakayil, P. K., ... & Guenet, J. M. (2019). "Hybrid Materials from Poly (vinyl chloride) and Organogels". ACS Applied Polymer Materials, 1(5), 1203-1208.
- [88] Moustapha, M. E., Friedrich, J. F., Farag, Z. R., Krüger, S., & Geesi, M. H. (2019)." Potentiometric studies on the influence of poly (N-vinylpyrrolidone) on the thermal degradation behavior of poly (vinyl chloride) blends". Materials Testing, 61(2), 179-184.
- [89] El-Hiti, G. A., Alotaibi, M. H., Ahmed, A. A., Hamad, B. A., Ahmed, D. S., Ahmed, A., ... & Yousif, E. (2019). "The morphology and performance of poly (vinyl chloride) containing melamine Schiff bases against ultraviolet light". Molecules, 24(4), 803.
- [90] Meften, M. J. (2016). Synthesis , Characterization and Study of a New Heterocyclic Compound as Corrosion Inhibitor in 10% HCl Solution. IJIRSET. 5(7), 13685–13696.108

- [91] Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Hammed, L. A., Al-Amiery, A. A., San, N. H., and Musa, A. Y. (2014). Inhibition of mild steel corrosion in Hydrochloric acid solution by new coumarin. *Materials (Basel)*. 7(6), 4335– 4348.
- [92]. Raju, V. B. (2015). An electrochemical study of the inhibiting action of organic compounds on the corrosion behaviour of zinc based alloys.
- [93] . Galai, M., El Gouri, M., Dagdag, O., El Kacimi, Y., Elharfi, A., and EbnTouhami, M. (2016). New hexa propylene glycol cyclotriphosphazene as efficient organic inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium. *J. Mater. Environ. Sci.* 7(5), 1562–1575.
- [94]. Abd-al-Jabbar, B. A., and Shihab, M . S. (2013). Preparation of some organic compounds contain Hetero-atoms as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media.
- [95]. Taghavikish, M., Dutta, N., and Choudhury, N. (2017). Emerging Corrosion Inhibitors for Interfacial Coating. *Coatings*. 7(12), 217.
- [96].Aziz, A. (2018). CO₂ Corrosion Inhibitor Assessment Using Various Measurement Techniques in oilfield..
- [97]. Peme ,T., Olasunkanmi, L. O., Bahadur, I., Adekunle, A. S., Kabanda, M. M. and Ebenso, E. E. (2015). Adsorption and corrosion inhibition studies of some selected dyes as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: gravimetric, electrochemical, quantum chemical studies and synergistic effect with iodide ions. *Molecules*. 20,16004-16029.
- [98] Shneshil, M. K., Razaq, W. A. A., Sattar, O. D. A., Mourad, S. H., Mohammed, M. K., & Khurshid, A. N. (2018). “Ultrasonic Synthesis and Antimicrobial activity of some Diazenyl-1,3,4-Thiadizole Derivatives”. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 11(3), 1089-1091.

- [99] Zhang, X., Cai, Y., Teng, X., Nan, B., & Xu, S. (2019). "Application of polybenzimidazole as a panchromatic ultraviolet absorber in poly (vinyl chloride) film". *Construction and Building Materials*, 194, 171-178.
- [100] Prettypaul, D. (2018). "Photophysics and skin penetration of active agents in a commercial sunscreen and insect repellent"(Doctoral dissertation, Rutgers University-Graduate School-Newark).
- [101] Shneshil, M. K. (2017). "Synthesis of some saccharin derivatives containing 1, 2, 3-triazoline ring". *karbala journal of pharmaceutical sciences*, (12), 42-48.
- [102] Barry Arthur, L. (1977). "The Antimicrobial susceptibility test, Principles and practices, Illus Lea and Febiger, Philadelphia, Pa.". USA 180 (1976). In *Bio Abstr* (Vol. 64, No. 5, p. 25183).
- [103]CLSI. (2013). "Clinical and Laboratory Standards Institute, Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing". Twenty–Third Informational Supplement. vol.33 No.1; M100-S23.
- [104]. Doner, A. Solmaz, R., Ozcan, M., and Kardas, G. (2011). Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. *Corros. Sci.* 53(9), 2902–2913.
- [105]. Khadom, A. A. (2015). Kinetics and Synergistic effect of halide ion and naphthylamin for inhibition of corrosion reaction of mild steel in hydrochloric acid, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 115, 463– 481.
- [106]. Khadom, A. A., and Yaro, A. S. (2011). Protection of Low Carbon Steel in Phosphoric Acid by Potassium Iodide, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 47, 662– 669.
- [107]. Roberge, PR. *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill (2000). <http://www.corrosiondoctor.org/Economics/introduction.htm>-10k.
- [108] Prettypaul, D. (2018). "Photophysics and skin penetration of active agents in a commercial sunscreen and insect repellent"¹⁰³(Doctoral dissertation, Rutgers University-Graduate School-Newark)

- [109] E. Yousif, A. Hasan, Ultra-violet spectra studies of photostabilization rate in PVC films by using some transition metal complexes, Arab. J. Phys. Chem. 2 (2014) 23–38.

Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Education for Pure Sciences
Department of
Chemistry



**Preparation of new derivatives containing 4,3,1-thiadiazole
ring and study of their effectiveness as corrosion inhibitors
and photostabilizers for PVC fractionation.**

A Thesis

**Submitted to the Council of College of Education for Pure
Science, University of Diyala in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science in
Chemistry**

By

Hiba Kareem Ahmed

**B.Sc. Chemistry, College of Education for Pure Science,
University of Diyala (2011)**

Supervised by

AsstProf. Dr.

AsstProf. Dr.

Ghalib Idris Attia

Mustafa Katan Shneshil

1441 A.H.

2020 A.D.

Abstract

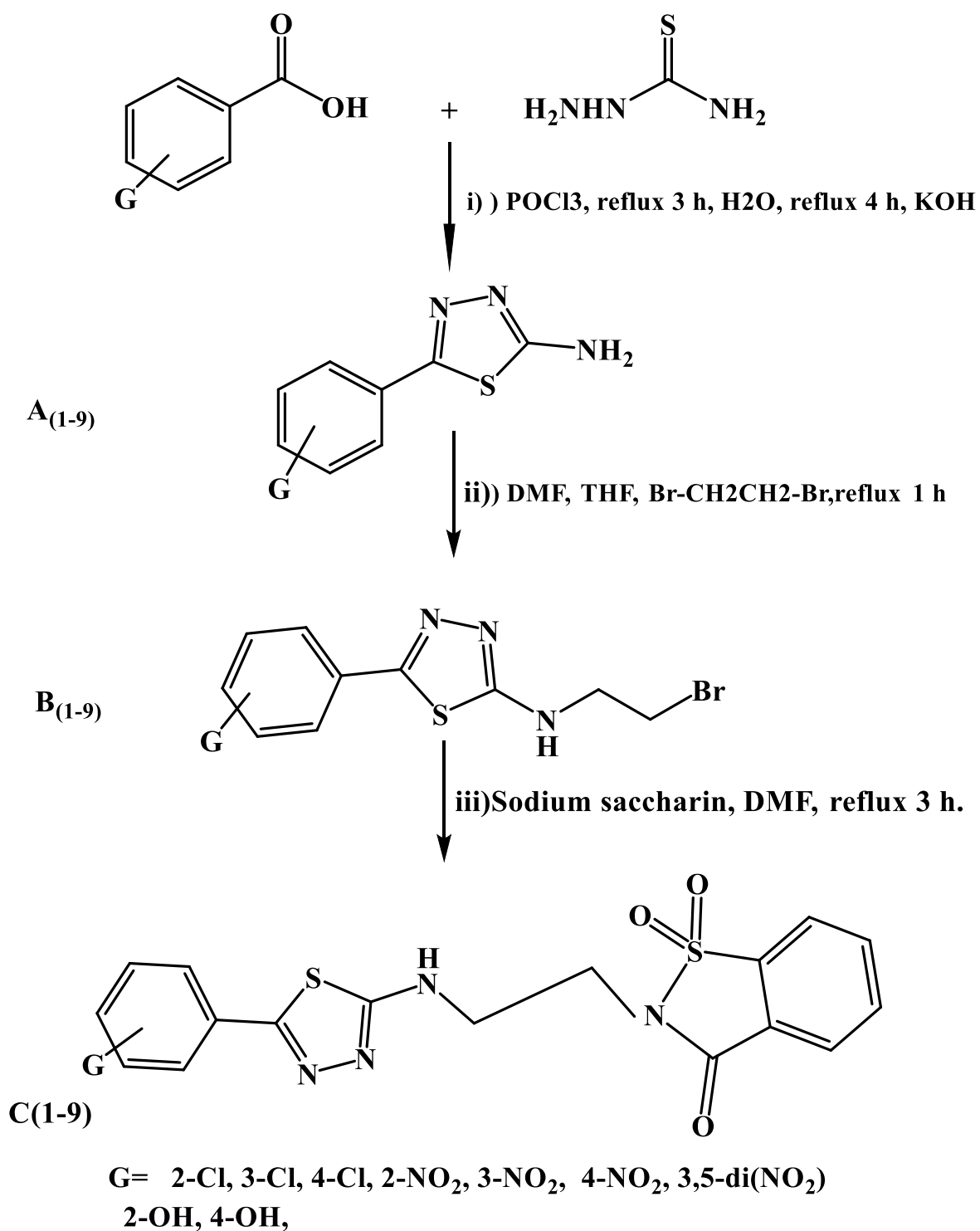
This work is divided into three parts: The steps for each part are summarized as listed below

Part (1): Preparing the compound (2-amine-5- (substituted phenyl) -4,3,1-thiadiazole)

(A1-A9) During this work, the anticorrosive efficacy of new derivatives containing -1,3,4-thiazole ring starting from benzoic acid derivatives that interacted with thiosimicarbazine were prepared and studied. In the presence of phosphorous oxychloride with cooling with H₂O and the formation of 10% of recycled KOH

2-amino5 (alternative phenyl) -1,3,4-thiazole (A1-A9) . These compounds were stirred with 1,2-Dibromoethane in DMF with a trimethyl amine followed by the addition of H₂O which gave 2-(N-ethyl amine)-5-(substituted phenyl)-4,3,1-thiadiazole

The generic name above is placed in the chapter (B1-B9) Finally, the compounds (B1-B9) reacted with sodium saccharin in DMF thus allowing the compounds with the title (C1-C9) all compounds prepared (A1-A9) and (C1-C9) on the basis of (IR, H¹NMR, and C¹³NMR) as shown in the following diagram



i) POCl₃, reflux 3 h, H₂O, reflux 5 h, KOH.

ii) 1,2-Dibromoethane, triethyl amine, DMF, stirring 50mn.

iii) Sodium saccharin, DMF, reflux 3 h.

Part (2): Anticorrosive inhibitors

Inhibitors (C1-C9) were used on a specific iron alloy sample with a 99% iron content. The inhibitors were dissolved in the solvent (DMF) and the diluted (HCl) solution was applied. At a concentration of 0.5M the iron sample inside the solution for three hours at 60 ° C and the weight of the iron were calculated

Part (3): photostabilization study for Polyvinyl chloride (PVC)

The compounds (C1-C9) were tested as PVC photostabilizers by mixing (0.5 % by weight) of these compounds with PVC films. The titled compounds showed significant activity as photostabilizers to PVC. The photostabilization efficiency of compounds (C1-C9) takes the following trend:

$$\{ C9 > C2 > C7 > C3 > C6 > C8 > C1 > C5 > C4 > PVC$$

