

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.197.3: 661.185.1

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ИМИДАЗОЛИНА

**Н.В. Веролайн, В.Е. Петрова, С.А. Темникова, И.Ю. Егорова,
Л.И. Ворончихина**

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии ТвГУ

На основе 2-алкилимидазолинов синтезированы хлориды 2-алкил-1,3-диэтилоксикарбонилимидазолиния, 2-алкил-3-этилокси-карбонилметил-имидазолиния и 2-алкилимидазолин-3-изобутираты натрия. Изучены поверхностно-активные и антикоррозионные свойства исследуемых соединений. Показано, что отсутствует симбатность между величинами поверхностного натяжения производных 2-алкилимидазолинов и их ингибирующим действием.

Ключевые слова: *имидазолин, 2-алкилимидазолины, поверхностно-активные вещества, поверхностная активность, ингибиторы коррозии.*

Наиболее эффективным и универсальным методом защиты нефтегазопромышленного оборудования в настоящее время является применение ингибиторов коррозии, способных химически адсорбироваться на металлической поверхности и образовывать прочные защитные пленки. Такие пленки гидрофобного характера, образующиеся на внутренней поверхности нефтегазопроводов, служат барьерами между металлом и агрессивной средой [1]. Из используемых для защиты нефтяного оборудования ингибиторов коррозии наибольший интерес представляют азотосодержащие поверхностно-активные соединения, в частности четвертичные аммониевые соединения, производные пиридина, пиперидина, хинолина, пиперазина, триазина, имидазолина, вследствие их высокой эффективности и технологичности [2].

Противокоррозионная активность производных 2-имидазолина объясняется особенностями их строения. В отличие от молекулы имидазола, где р-электронная пара одного из атомов азота участвует в образовании «бензоидной» системы, молекула 2-алкилимидазолина имеет свободные р-электронные пары, которые и обеспечивают их высокую основность. Это обусловлено амино-подобным резонансом, который позволяет обоим атомам азота участвовать в делокализации заряда [3]. По атому азота в первом положении легко образуются N-алкил, арил и ацил производные. Атом азота в положении 3 является нуклеофильным центром, по которому протекает протонирование и способствует электрофильному

замещению в положении 4 и 5. С увеличением длины алкильного радикала во втором положении имидазолинов основность их уменьшается, и наоборот, введение электронодонорных заместителей в первом положении увеличивает основность имидазолинов.

В работе [4] показано, что для соединений 2-алкилимидазолина характерны высокая полярность, основность и пониженная поверхностная активность, такие характеристики должны положительно влиять на их противокоррозионные свойства. Изменяя строение производных имидазолина, можно обеспечить оптимальный баланс донорно-акцепторных центров и тем самым регулировать его физико-химические свойства, в том числе хемосорбционные свойства по отношению к поверхности металла.

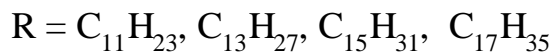
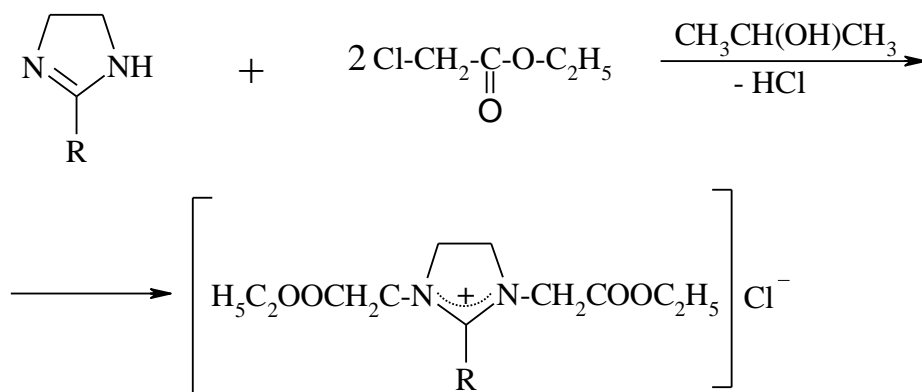
Объекты и методы исследования

Для настоящей работы 2-алкилимидазолины были получены модифицированным каталитическим низкотемпературным методом [5], очищены, идентифицированы и исследованы в отношении поверхностно-активных свойств в работе [4].

Синтезированные 2-алкилимидазолины использовались в качестве нуклеофилов для создания функционально замещенных производных имидазола. По модифицированной методике [2] реакцию вели в изопропиловом спирте при избытке этилхлорацетата по следующей схеме:

Схема синтеза хлоридов

2-алкил-1,3-диэтилоксикарбонилимидазолиния



Полученные вещества после перекристаллизации из спирта представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в воде, ацетоне, спирте и не растворимые в эфире, хлороформе, толуоле. Температуры плавления, выход и соотношение полос поглощения представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, в ИК-спектрах всех соединений наблюдаются характерные для имидазолиниевых циклов полосы

поглощения валентных колебаний связи N-H в области 3300 см^{-1} и валентных колебаний связи C=N в области $1650\text{--}1630\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1

Выход и физико-химические константы хлоридов
2-алкил-1,3-диэтилоксикарбонилимидазолиния

R	Выход, %	T _{пл} , °C	ИК- спектр	
			Частота, см ⁻¹	Отнесение
C ₁₁ H ₂₃	69	160-162	1650 3305 1754	$\nu_{\text{N-C}}$ $\nu_{\text{N-H}}$ $\nu_{\text{C=O}}$
C ₁₃ H ₂₇	77	168-170	1642 3302 1751	$\nu_{\text{N-C}}$ $\nu_{\text{N-H}}$ $\nu_{\text{C=O}}$
C ₁₅ H ₃₁	70	175-177	1651 3305 1746	$\nu_{\text{N-C}}$ $\nu_{\text{N-H}}$ $\nu_{\text{C=O}}$
C ₁₇ H ₃₅	74	185-187	1648 3303 1750	$\nu_{\text{N-C}}$ $\nu_{\text{N-H}}$ $\nu_{\text{C=O}}$

Далее проводили исследования по изменению условий протекания реакции взаимодействия 2-алкилимидазолинов с этилхлорацетатом. Использовали эквимолярное соотношение реагентов, увеличение времени с 4 до 8 часов и температуры синтеза с 50°C до 75°C . Выделенные соединения светло-желтого цвета растворимые в толуоле, хлороформе и не растворимые в спирте, ацетоне были очищены и идентифицированы. Полученные вещества отличаются по физико-химическим характеристикам (схема синтеза, табл. 2).

Схема синтеза
2-алкил-3-этилоксикарбонилметилимидазолина

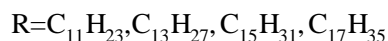
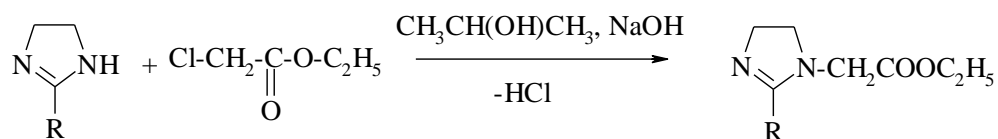


Таблица 2

Выход и физико-химические константы
2-алкил-3-этилоксикарбонилметилимидазолина

R	Выход, %	T _{пл} , °C	ИК- спектр	
			Частота, см ⁻¹	Отнесение
C ₁₁ H ₂₃	60	123-125	1650 1746 1246	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}
C ₁₃ H ₂₇	56	127-129	1643 1751 1250	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}
C ₁₅ H ₃₁	63	133-135	1653 1749 1251	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}
C ₁₇ H ₃₅	58	140-142	1647 1750 1248	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}

Для изучения влияния строения заместителей молекул алкилимидазолинов на их физико-химические свойства, провели реакцию 2-алкилимидазолинов с метиловым эфиром акриловой кислоты при pH=7 и температуре 45°C. Полученные вещества после перекристаллизации из спирта представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в воде, спирте, хлороформе и не растворимые в ацетоне, бензоле, эфире. Температуры плавления, выход и соотношение полос представлены в табл.3.

Схема синтеза 2-алкилимидазолин-3-изобутиратов натрия

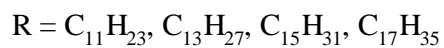
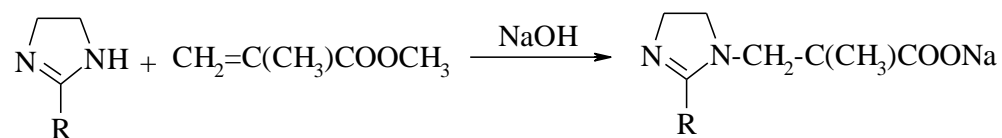


Таблица 3

Выход и физико-химические константы
2-алкилимидазолин-3-изобутиратов натрия

R	Выход, %	T _{пл} , °C	ИК- спектр	
			Частота, см ⁻¹	Отнесение
C ₁₁ H ₂₃	65	113-115	1644 1752 1248	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}
C ₁₃ H ₂₇	61	120-122	1654 1747 1250	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}
C ₁₅ H ₃₁	63	128-130	1650 1751 1248	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}
C ₁₇ H ₃₅	68	135-137	1648 1745 1250	v _{N-C} v _{C=O} v _{C-O}

Таблица 4

Коллоидно-химические и антикоррозионные свойства
хлоридов 2-алкил-1,3-дизтилоксикарбониллимидазолиния

R	ККМ · 10 ³ , моль/л	Г _м · 10 ⁶ , моль/м ²	S ₀ · 10 ⁻¹ , нм ²	W _{ав} , кДж/моль	G, мН · м ² /моль	Скорость коррозии Р г/м ² · час		Защитный эффект Z, %
						20% H ₂ SO ₄	20% H ₂ SO ₄	
C ₁₁ H ₂₃	0,691	5,15	6,75	25,35	25,98	0,285	6,715	85,11
C ₁₃ H ₂₇	0,921	5,53	6,01	29,92	24,63	0,326	5,873	82,79
C ₁₅ H ₃₁	0,921	5,48	7,03	28,88	24,02	0,217	8,809	88,74
C ₁₇ H ₃₅	0,691	6,52	10,23	32,94	21,83	0,283	6,721	85,14
Фон						1,956		

Таблица 5
Коллоидно-химические и антикоррозионные свойства 2-алкилимидазолин-3-изобутиратов натрия и 2-алкилов-3-этилоксикарбонилметилимидазолиния

R, R ₁ =R ₂	ККМ · 10 ³ моль/л	Г _м · 10 ⁶ , моль/м ²	S ₀ · 10 ⁻¹ , нм ²	W _{ас} кДж/моль	G, мН · м ² /моль	Скорость коррозии P, г/м ² · час		Ингибиторный эффект γ 20% H ₂ SO ₄	Защитный эффект Z, % 20% H ₂ SO ₄
						20% H ₂ SO ₄			
C ₁₁ H ₂₃ CH ₂ C(CH ₃)COONa	0,691	7,95	11,91	34,19	30,05	0,936	2,291	56,31	
C ₁₃ H ₂₇ CH ₂ C(CH ₃)COONa	0,921	10,31	10,94	46,02	27,88	0,892	2,146	53,42	
C ₁₅ H ₃₁ CH ₂ C(CH ₃)COONa	0,921	9,83	8,31	28,94	28,08	0,776	2,467	57,48	
C ₁₇ H ₃₅ CH ₂ C(CH ₃)COONa	0,691	6,77	8,48	30,08	29,10	0,932	2,055	51,36	
C ₁₁ H ₂₃ CH ₂ COOC ₂ H ₅	0,691	4,14	4,32	47,75	63,43	0,542	3,535	71,71	
C ₁₃ H ₂₇ CH ₂ COOC ₂ H ₅	0,921	3,07	5,10	43,14	71,18	0,453	4,221	76,33	
C ₁₅ H ₃₁ CH ₂ COOC ₂ H ₅	0,691	3,84	2,35	45,28	67,46	0,510	3,759	73,39	
C ₁₇ H ₃₅ CH ₂ COOC ₂ H ₅	0,921	2,97	3,08	47,53	73,64	0,485	3,947	74,67	
Фон						1,956			

Для водных растворов хлоридов 2-алкил-3-этилоксикарбонил-имидазолиния были изучены коллоидно-химические свойства. Опреде-

ление межфазного натяжения в системе водные растворы веществ – толуол проводили методом Ребиндера. По полученным изотермам определяли поверхностно-активные характеристики соединений по уравнениям [6]. Были определены критическая концентрация мицеллообразования, поверхностная активность (G), величина предельной адсорбции (Γ), площадь, занимаемая одной молекулой (S), результаты представлены в табл. 4. Можно наблюдать, что полученные соединения снижают поверхностное натяжение воды с 72 до 44 мН/м. Наиболее эффективным в отношении поверхностно-активных свойств оказалось соединение хлорид 2-гептадецил-3-этилоксикарбонилметилимидазолия.

2-Алкил-3-этилоксикарбонилметилимидазолия ограничено растворяются в воде, поэтому исследовали коллоидно-химические свойства хлороформных растворов. Полученные результаты представлены в табл. 5. Можно наблюдать, что соединения снижают поверхностное натяжение хлороформа с 27 до 13 мН/м. Наиболее эффективным в отношении поверхностно-активных свойств оказалось соединение 2-гептадецил-3-этилоксикарбонил-метилимидазолин.

Для 2-алкилимидазолин-3-изобутиратов натрия были изучены коллоидно-химические свойства водных растворов. Результаты представлены в табл. 5. Полученные вещества снижают поверхностное натяжение воды с 72 до 38 мН/м. По результатам измерений были сделаны расчеты поверхностного натяжения при ККМ (σ), критической концентрации мицеллообразования, поверхностной активности (G), величины предельной адсорбции (Γ), площади, занимаемой одной молекулой (S), результаты представлены в табл. 5. Наиболее эффективным в отношении поверхностно-активных свойств оказалось соединение 2-гептадецилимидазолин-3-изобутират натрия.

Заключительным этапом работы явилось исследование всех полученных в работе производных имидазолина на ингибирующую активность в отношении стали-3. В раствор 20% H_2SO_4 кислоты с образцами стали-3 помещали полученные соли. Параллельно ставили холостые опыты без ингибитора. После 720 часов испытания образцы извлекали из раствора, промывали водой, высушивали и взвешивали. Данные по ингибирующей способности замещенных имидазолинов представлены в табл. 4 и 5. Приведенные результаты исследований свидетельствуют о высокой активности исследуемых веществ в качестве ингибиторов коррозии в отношении стали-3 в кислой среде. Лучшие результаты показали соединения хлорид 2-пентадецил-3-этилоксикарбонилметилимидазолия и 2-тридецил-3-этилокси-карбонилметилимидазолин.

На основе полученных экспериментальных данных можно рекомендовать к использованию в качестве ингибиторов кислотной коррозии хлориды 2-алкил-3-этилоксикарбонилметилимидазолия.

Список литературы

1. Фролов В.И. Противокоррозионная активность ингибитора «олазол» // Тр. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2009. № 2. С. 165–175.
2. Голубев И.Ю., Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Добрынин А.Б. Синтез бисимидазолиновых соединений и их исследование в качестве ингибиторов коррозии в солянокислых водных средах // Нефтяное дело. 2010. № 2. С. 13–24.
3. Джоуль Д., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир. 2007. 721 с.
4. Веролайн Н.В., Петрова В.Е., Темникова С.А. Синтез и свойства производных 2-алкилимидазолинов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 1. С. 36–44
5. Зигидуллин Р.Н., Рахманкулов Д.Л., Рысаев У.Ш. Многоосновные амины. Синтез производных 1,2-имидазолина // Башкирский хим. журн. 2007. № 4. С. 21-38.
6. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: справочник. Л.: Химия. 1979. 376 с.

ANTICORROSIVE PROPERTIES OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON THE BASIS OF THE REPLACED IMIDAZOLINE

**N.V. Verolaynen, V.E. Petrova, S.A. Temnikova, I.U. Egorova
L.I. Voronchikhina**

Tver State University
Department of Organic Chemistry TSU

On a basis 2-alkylimidazolinov chlorides 2-alkyls-1,3-dietiloksikarbonilimidazoliniya, 2-alkyls-3-etiloksikarbonilmetilimidazo-liniya, 2-alkylimidazolin-3-izobutiraty sodium are synthesized. Colloidal and chemical and anticorrosive properties of studied connections are studied.

Keywords: *imidazoline, 2-alkylimidazoline, surface-active substances, superficial activity, corrosion inhibitors.*

Об авторах:

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, nataliverolainen@mail.ru

ТЕМНИКОВА Светлана Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, sato.mail@mail.ru

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии

ПЕТРОВА Виктория Евгеньевна – магистр химико-технологического факультета, vikysya_7811@mail.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химического факультета ТвГУ, Ekaterina2410@mail.ru