

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ СТАЛИ 1-(2-НЕОНОНИЛАМИДОЭТИЛ)-2-НЕОНОНИЛ-2-ИМИДАЗОЛИНА

© С. О. Бондарева, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69
E-mail: bondarevaso@anrb.ru

Поступила в Редакцию 28 декабря 2021 г.
После доработки 14 февраля 2022 г.
Принята к публикации 22 февраля 2022 г.

В одну стадию из диэтилентриамина и неodeкановой кислоты с выходом 55–60% синтезирован 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин, его строение подтверждено данными газожидкостной хроматографии, масс-спектрометрии, УФ-, ИК- и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Методом УФ-спектроскопии показана устойчивость синтезированного имидазолина к кислотному гидролизу и изучена кинетика его щелочного гидролиза в 50%-ном водном изопропиловом спирте при температуре 25–75°C, pH 12.5. Гравиметрическим методом изучено ингибирующее действие 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина на коррозию низкоуглеродистой стали Ст3 в 2.0 М серной кислоте, 1.0 и 4.8 М соляной кислоте, степень защиты составляет 90–94%.

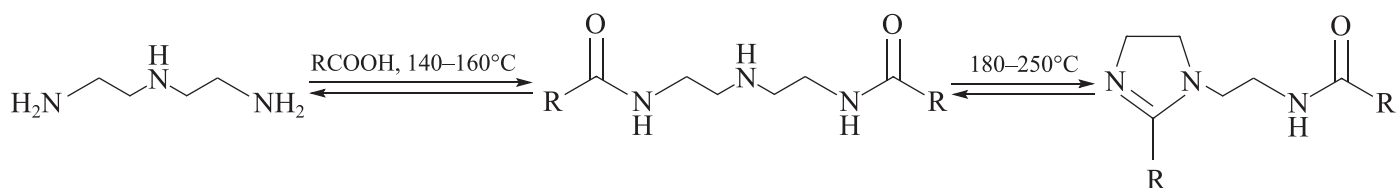
Ключевые слова: неodeкановая кислота; 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин; щелочной гидролиз; ингибитор кислотной коррозии

DOI: 10.31857/S0044461822020037, EDN: DDUEWF

1,2-Дизамещенные имидазолины применяют для получения катионоактивных и амфолитных поверхностно-активных веществ [1], а также в качестве ингибиторов коррозии в процессах добычи, транспорта и переработки нефти [2–4]. В кислых растворах имидазолины относительно устойчивы, но в водно-основных средах легко гидролизуются [5–7]. Изменение характеристик ингибитора при хранении вследствие щелочного гидролиза является существенным недостатком ингибиторов имидазолинового класса [8, 9]. Ранее [10] мы показали, что введение разветвленного заместителя в α -положение к реакционному центру затрудняет присоединение гидроксид-иона и, как следствие, замедляет скорость щелочного гидролиза имидазолинов. В настоящее время наиболее доступной для синтеза имидазолинов с α, α' -разветвленными алкильными заместителями является неodeкановая кислота, которую в промышленных объемах произ-

водят в Европе, США и Китае. Неodeкановая кислота представляет собой смесь 10–15 изомерных α, α' -, α, α', β - и $\alpha, \alpha', \delta, \delta'$ -разветвленных карбоновых кислот общей формулы $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CCOOH}$. Можно ожидать, что 1,2-дизамещенные имидазолины на основе неodeкановой кислоты будут значительно устойчивее к гидролизу, чем имидазолины на основе жирных неразветвленных карбоновых кислот, обычно применяемые в качестве ингибиторов коррозии [11, 12].

Несмотря на большое число препаративных методов синтеза 1,2-дизамещенных имидазолинов [1, 13], в промышленности для производства этих соединений используется метод термической конденсации жирных карбоновых кислот или их эфиров с аминокислотными компонентами [14–16]. Реакцию проводят в две стадии, циклизацию моно- или диамида в соответствующий имидазолин часто осуществляют при пониженном давлении:



Очевидно, что по сравнению с линейными кислотами пространственно-затрудненная неодакановая кислота будет вступать в реакцию конденсации с диэтилентриамином в более жестких условиях. Так, ацилирование диэтилентриамин неодакановой кислотой с заметной скоростью протекает в интервале температур 200–240°C с умеренным выходом целевого N,N' -(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодаканамид)а, но введение избытка неодакановой кислоты позволило снизить температуру реакции до 180–210°C [17].

Цель работы — синтез 1, 2-дизамещенного имидазолина методом термической конденсации диэтилентриамин с неодакановой кислотой в условиях избытка неодакановой кислоты, оценка его гидролитической устойчивости в водно-основных и кислых растворах, изучение его защитного действия по отношению к низкоуглеродистой стали в кислых растворах.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты и растворители. В работе использовали диэтилентриамин (техн., ОАО «Каустик»); неодакановую кислоту (техн., ExxonMobil Chemical); толуол (ч.д.а.), хлороформ (ч.д.а.), изопропиловый спирт (х.ч.), серную кислоту (х.ч.) и соляную кислоту (х.ч.) (все — ЗАО «Экос-1»); гидроксид натрия (х.ч.) и хлорид натрия (х.ч.) (ООО «ХлоренХима»); *n*-деканол (ООО «АО РЕАХИМ», ч.), очищенный перегонкой при 102–104°C (10 мм рт. ст.).

Приборы и оборудование. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III (Bruker), рабочие частоты 500.13 (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C), растворитель — CDCl_3 , внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК-спектр записан на ИК-Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) в пленке в области 4000–700 см^{-1} , УФ-спектры — на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss Jena) в области 49 000–32 000 см^{-1} . Масс-спектр зарегистрирован на жидкостном квадрупольном хроматомасс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе GC-2014 (Shimadzu)

с капиллярной колонкой SE-30, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм при 200–320°C. Величину pH контролировали с помощью pH-метра ОР-211/1 (Radelkis) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10601/7.

1-(2-Неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин синтезировали в атмосфере азота (ос.ч. первый сорт, АО «Линде Уралтехгаз») методом термической конденсации предварительно перегнанного при 59–60°C (2 мм рт. ст.) диэтилентриамин с неодакановой кислотой. Синтез осуществляли при мольных соотношениях диэтилентриамин:неодакановая кислота 1:2 и 1:3, температуру варьировали в интервале 210–260°C, масса исходной реакционной смеси во всех экспериментах составляла 6 ± 0.2 г. Реакционную смесь перемешивали при 80–100°C в течение 0.5 ч, затем в течение 1 ч нагревали до $255 \pm 5^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 3–3.5 ч с отводом паров воды, выделяющейся в процессе реакции. Ход реакции контролировали с помощью УФ-спектроскопии и газожидкостной хроматографии. После охлаждения очищали от примесей: 1.5 г продукта растворяли в 10 мл толуола и промывали 10 мл 5 М раствора соляной кислоты — имидазолин переходил в солевую форму и выделялся на границе раздела фаз в виде жидкого масла темно-вишневого цвета. Удалив органическую и водную фазы, растворяли целевой продукт в 5–10 мл хлороформа, последовательно промывали 10 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия и 5 мл насыщенного раствора хлорида натрия. После удаления хлороформа получали 0.90 г 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (60%), вязкой жидкости желтого цвета, представляющей собой высококипящую смесь изомеров. Содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в синтезированном реагенте, по данным ГЖХ и УФ-спектроскопии, составляло не менее 95%. УФ-спектр (*i*-PrOH), λ_{max} , нм (lgε): 233 (3.80). ИК-спектр (пленка), ν , см^{-1} : 3346 ср (NH), 1634 с (C=O), 1582 с (C=N), 1538 с [$\delta(\text{NH})$], 1001 ср (C—N кольца). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.75–1.68 м (38 H, C_9H_{19}), 3.27 уш.с (2H, $\text{CH}_2\text{—N}$ кольца), 3.32 уш.с (4H, $\text{CH}_2\text{—NHCO}$, $\text{CH}_2\text{—N}$), 3.56 уш.с (2H, $\text{CH}_2\text{—N=C}$), 6.15, 6.21 уш.с (1H, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 8.79, 22.52, 25.30 (C_9H_{19}); 38.22, 38.32 ($\text{CH}_2\text{—NHCO}$); 48.01–48.16 ($\text{CH}_2\text{—N}$); 41.79, 41.96, 45.71, 45.77 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 50.72,

50.91 (CH₂—N=C); 51.42 (CH₂—N< кольца), 170.75, 171.88 (C=N), 177.47, 178.22 (C=O). Масс-спектр (ХИАД), m/z , %: 394.4 [M + H]⁺ (100), 392.4 [M - H]⁻ (100). C₂₄H₄₇N₃O. $M_{\text{выч}}$ 393.3719.

Гидролиз имидазолина. Щелочной гидролиз проводили в термостатируемом реакторе, оснащенный обратным холодильником, по методике [10] в 50%-ном водном изопропиловом спирте в интервале температур 25–75°C, pH 12.5 ± 0.1. Из температурной зависимости $\lg k_{\text{эф}} = f(1/T)$ по тангенсу угла наклона прямой (tgα) рассчитывали значение энергии активации (E_a) по формуле

$$E_a = R(-\text{tg}\alpha), \quad (1)$$

где $R = 8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — универсальная газовая постоянная.

Для оценки устойчивости синтезированного имидазолина к кислотному гидролизу в термостатируемый реактор (80.0 ± 0.1°C) помещали 5 мл 0.05 М раствора имидазолина в *n*-деканоле, добавляли 5 мл 40%-ной серной кислоты и перемешивали на магнитной мешалке в течение 8 ч. Содержание имидазолина в растворах определяли методом УФ-спектроскопии по интенсивной π→π*-полосе поглощения в области 232–234 нм, отвечающей переходу связи C=N в гетероцикле.

Определение защитного действия. Скорость коррозии углеродистой стали Ст3 определяли гравиметрическим методом в колбах и термостатируемых ячейках объемом 50 мл, используя стальные пластинки прямоугольной формы размером 14.0 × 30.7 × 0.9 мм, в которых для крепления были высверлены отверстия диаметром 3.5 мм. Пластинки обезжиривали изопропанолом, промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и взвешивали. Противокоррозионные свойства синтезированного имидазолина оценивали в 1.0 и 4.8 М растворах соляной кислоты при температурах 25 ± 0.5 и 40 ± 0.1°C соответственно и в 2.0 М растворах серной кислоты при температурах 25 ± 0.5 и 50 ± 0.1°C. Концентрация имидазолина составляла 0.025–0.8 г·л⁻¹ (0.058–1.865 ммоль·л⁻¹). После испытаний пластинки промывали дистиллированной водой, высушивали и повторно взвешивали.

Скорость коррозии (v) рассчитывали по формуле

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S\tau}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — соответственно масса образца до и после испытаний (г); S — площадь образца (м²); τ — время испытаний (ч).

Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения (γ) и степенью защиты (Z), которые вычисляли по формулам

$$\gamma = \frac{v_0}{v_t}, \quad (3)$$

$$Z = \frac{v_0 - v_t}{v_0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где v_0 и v_t — соответственно скорости коррозии образца при травлении без ингибитора и с ингибитором.

Данные, приведенные в работе, получены усреднением результатов трех измерений.

Обсуждение результатов

При использовании в качестве ацилирующего агента неодакановой кислоты, представляющей собой смесь изомеров, различающихся по реакционной способности, разделение реакции на стадии синтеза диамида и циклизации его в имидазолин (см. схему) проблематично и весьма условно: фактически при постепенном повышении температуры синтез имидазолина проходит в одну стадию. Был проведен ряд экспериментов, в которых варьировали мольное соотношение исходных диэтилтриамина и неодакановой кислоты, температуру и время проведения реакции (табл. 1). Образование 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина с заметной скоростью протекало при температуре 250–260°C, но часть наименее реакционноспособных изомеров неодакановой кислоты и в этих условиях не вступала в реакцию. Дальнейшее увеличение времени синтеза приводило к осмолению продуктов. Стехиометрическое соотношение реагентов достигалось лишь при увеличении доли реакционноспособных изомеров неодакановой кислоты, в нашем случае при мольном соотношении диэтилтриамина и неодакановой кислоты, равном 1:3. При данном соотношении исходных реагентов реакция протекала быстрее (по сравнению с мольным соотношением диэтилтриамина и неодакановой кислоты, равным 1:2), время синтеза сократилось на 2 ч, а выход 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина вырос до 85–90% (в пересчете на исходный диэтилтриамин). Однако из-за избытка неодакановой кислоты фактическое содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в реакционной смеси составило 55–60%.

В водно-основных растворах расходование имидазолинов описывается уравнением псевдопервого порядка [5, 18]. С уменьшением pH равновесие в растворе смещается в сторону образования прото-

Таблица 1

Содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в реакционной смеси в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов, температуры и времени проведения реакции

Температура, °С	Время, ч	Содержание имидазолина, %, при мольном соотношении [диэтилетриамин]:[неодекановая кислота]	
		1:2	1:3
210–220	2	0	8–10
230–240	2	13 ± 5	25 ± 5
250–260	2	45 ± 5	50 ± 5
250–260	3	54 ± 5	57* ± 5
250–260	4	57 ± 5	—
250–260	5	65 ± 5	—

* 90% в пересчете на исходный диэтилетриамин.

нированной формы имидазолина. При значениях водной фазы рН 5–6 1,2-дизамещенные имидазолины полностью переходят в протонированную форму, и скорость их гидролиза резко замедляется. Но и в этом случае имидазолины на основе неразветвленных жирных карбоновых кислот недостаточно устойчивы. Так, при $T = 70^\circ\text{C}$ период полураспада 1,2-дизамещенного имидазолина на основе таллового масла в растворах, моделирующих углекислую коррозионную среду (3 мас% NaCl, 1 атм CO_2), составил 25.1 ч для рН исходного раствора 4.1 и 7.4 ч для рН исходного раствора 6.0 [6].

Сравнение эффективных констант скорости щелочного гидролиза 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (I), 1-(2-этилпентиламидоэтил)-2-(1-этилпентил)-2-имидазолина (II), 1-(2-аминоэтил)-2-гептил-2-имидазолина (III) и 1-оксиэтил-2-нонил-2-имидазолина (IV) показало, что скорость гидролиза синтезированного нами имидазолина (I) уменьшилась в 20–30 раз даже по сравнению с имидазолином (II), имеющим α -разветвленный алкильный заместитель во втором положении имидазолинового кольца (табл. 2). По сравнению с

имидазолинами (III) и (IV) с линейными алкильными заместителями в положении 2 имидазолинового кольца устойчивость 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина к гидролизу в водно-основных растворах увеличилась весьма существенно. Для имидазолинов с разветвленными алкильными заместителями (I) и (II) были получены близкие по значению энергии активации.

Как правило, при травлении в стационарных ваннах для удаления окалина используют 15–20%-ные растворы соляной кислоты, из-за ее высокой летучести температура травления обычно не превышает $30\text{--}40^\circ\text{C}$, или 8–18%-ные растворы серной кислоты при температуре $20\text{--}70^\circ\text{C}$ [19, 20]. Исследования показали, что 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин устойчив к кислотному гидролизу и не деградирует даже в достаточно жестких условиях (40% H_2SO_4 , 80°C , 8 ч).

Имидазолины являются ингибиторами хемосорбционного действия. В настоящее время механизм их защитного действия уточняется, но принято считать, что молекулы имидазолина адсорбируются на поверхности металла за счет sp^3 - и sp^2 -гибридизован-

Таблица 2

Эффективные константы и энергии активации гидролиза 1,2-дизамещенных имидазолинов в водно-изопропанольной среде, рН 12.5 ± 0.1

Имидазолин	Константа $k_{эф} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$					Энергия активации E_a , кДж·моль ⁻¹
	25°C	35°C	50°C	60°C	75°C	
(I)*	0.20 ± 0.03	0.50 ± 0.05	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	6.0 ± 0.5	56.2
(II) [10]	6.7 ± 0.2		72 ± 1		150 ± 15	54.6
(III) [10]	200 ± 23					44.6
(IV) [18]			310			39.2

* Данная работа.

ных атомов азота плоского имидазолинового кольца, образуя самособирающийся монослой [2, 12, 21], на гидрофобной части которого происходит адсорбция последующего рыхлого мицеллярного слоя молекул имидазолина. Наличие близкорасположенной амидной группы в положении 1 имидазолинового кольца положительно сказывается на ингибирующей способности, так как p -орбиталь $C=O$ -связи амидной группы может взаимодействовать с вакантной d -орбиталью металла, образуя на его поверхности более прочную защитную пленку [22]. Устойчивые слои формируются, если длина гидрофобной алкильной цепи в молекуле имидазолина превышает 7–8 атомов углерода [23]. В растворах кислот sp^3 -гибридизованные атомы азота имидазолинового кольца протонированы, и гидрофобные алкильные заместители экранируют положительно заряженные атомы азота и снижают кулоновское отталкивание соседних зарядов, способствуя образованию более плотной упаковки монослоя [12]. На основании данного механизма можно предполагать, что имидазолин, в молекуле которого присутствует пendantsкая амидная группа и два гидрофобных α, α' -разветвленных алкильных заместителя с 9 атомами углерода, обладает хорошим защитным действием при коррозии стали.

В растворе 1 М соляной кислоты 1-(2-неононил-амидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин эффективно ингибирует коррозию стали при достаточно низких концентрациях (табл. 3), и в интервале концентраций $0.025\text{--}0.3\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ его защитный эффект почти не зависит от концентрации. Мы также оценили возможность применения 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в качестве ингибитора коррозии при травлении стали соляной кислотой (4.8 М HCl, 40°C). В этих условиях защитное действие имидазолина снижается, но при увеличении концентрации до $0.15\text{--}0.20\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ он обеспечивает 90%-ную степень

защиты. Как и при комнатной температуре, линейной зависимости коэффициентов торможения от концентрации имидазолина не наблюдается.

В растворах 2 М серной кислоты степень защиты увеличивается с ростом концентрации имидазолина (табл. 4): зависимости коэффициентов торможения от концентрации ингибитора и при 25, и при 50°C линеаризуются в координатах $\lg\gamma\text{--}\lg c$. Следует отметить, что при малых концентрациях ($0.025\text{--}0.05\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин не только показал низкие значения коэффициентов торможения коррозии, но и привел к изъязвлению краев стальных пластинок. Высокий защитный эффект достигался при концентрации имидазолина свыше $0.10\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. По сравнению с солянокислыми растворами увеличение температуры привело к более существенному снижению ингибиторной эффективности имидазолина — заметный защитный эффект наблюдался только при концентрациях имидазолина $0.50\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и выше.

В целом 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин показал лучшее защитное действие в растворах соляной кислоты, поскольку при травлении металла и его перетравливания получается менее качественная поверхность, чем в соляной кислоте. На поверхности защищаемого металла может оседать труднорастворимый моногидрат $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, препятствуя образованию равномерной защитной пленки ингибитора и увеличивая его расход.

Эффективность ингибиторов в том числе определяется их скоростью адсорбции на поверхности защищаемого металла. В растворах 4.8 М соляной или 2.0 М серной кислоты степень защиты не менее 90% достигается через 3–4 ч и сохраняется как минимум в течение 2 сут (табл. 5). Очевидно, что при кратковременных процессах травления (1–5 мин) для

Таблица 3

Результаты исследования защитной способности 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в растворах соляной кислоты

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация ингибитора, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Коэффициент торможения коррозии γ	Степень защиты Z , %
1.0 М HCl, $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 72 ч	0.025	14.50	93.10
	0.05	15.26	93.45
	0.10	15.26	93.45
	0.20	19.33	94.83
	0.30	18.13	94.48
4.8 М HCl, $T = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.08	3.95	74.69
	0.16	13.62	92.65
	0.32	10.86	90.79

Таблица 4
Результаты исследования защитной способности 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в растворах 2.0 М серной кислоты

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Коэффициент торможения коррозии γ	Степень защиты Z, %
$T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 48 ч	0.025	1.22	17.94
	0.05	1.75	42.92
	0.10	12.57	92.05
	0.20	51.69	96.07
$T = 50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.08	1.98	49.59
	0.16	3.30	69.67
	0.40	8.30	87.95
	0.80	9.63	89.61

существенной защиты стали потребуются высокие концентрации 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина. По этой причине его применение в качестве ингибитора кислотной коррозии целесообразно при более длительной экспозиции.

Поскольку выделение целевого имидазолина из реакционной массы экономически невыгодно, в качестве потенциального ингибитора коррозии испы-

тывали не только 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин, но и продукт его синтеза (молярное соотношение диэтилентриамин:неодекановая кислота = 1:3, $T = 250\text{--}260^\circ\text{C}$, 3.5 ч), представляющий собой смесь 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (59%), побочного 1-(2-аминоэтил)-2-неононил-имидазолина (1%), предшественника N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неононанамид)

Таблица 5
Изменение защитной способности 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в зависимости от времени экспозиции пластинки в растворах 4.8 М соляной или 2.0 М серной кислоты
Концентрация ингибитора 0.1 г·л⁻¹, температура $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Время, ч	Степень защиты Z, %, 4.8 М HCl	Время, ч	Степень защиты Z, %, 2.0 М H ₂ SO ₄
2	87.90	3	90.70
4	91.75	6.5	92.70
8	93.10	16	93.50
24	95.40	24	94.45
48	93.0	48	92.05

Таблица 6
Результаты исследования защитной способности образца неочищенного имидазолинового продукта

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Степень защиты Z, %
1.0 М HCl, $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 72 ч	0.01	89.30
	0.03	93.80
	0.06	93.40
	0.12	93.50
	0.24	92.20
4.8 М HCl, $T = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.32	91.85
2.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 48 ч	0.20	92.45
	0.30	94.80
2.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.80	88.20

а (4%) и непрореагировавшей неодакановой кислоты (36%). В настоящее время хорошо известны эффективные ингибирующие композиции на основе нетоксичных солей синтетических карбоновых кислот [24], ведется поиск дешевых ингибиторов на основе высших ненасыщенных кислот растительных масел [25, 26]. Однако подобные ингибиторы применяют для защиты стали в сероводородных и углекислотных средах и ингибирования атмосферной коррозии (рН 3–7). В условиях нашего эксперимента неодакановая кислота находится в неионизированной форме, поэтому маловероятно, что ее присутствие усилит ингибирующее действие синтезированного имидазолина. Из приведенных в табл. 6 результатов гравиметрических испытаний следует, что в пересчете на содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина неочищенный имидазолиновый продукт обладает аналогичным защитным действием, при концентрации ингибитора 0.2 г·л⁻¹ и выше наблюдалась заметная опалесценция ингибированных растворов. Как и ожидалось, высокое содержание неодакановой кислоты в образце неочищенного имидазолинового продукта не повлияло на его защитную способность.

Выводы

Предложен простой одностадийный способ синтеза 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина из доступных промышленных реагентов: диэтиленetriамина и неодакановой кислоты.

Введение разветвленного неононильного заместителя в α -положение к реакционному центру существенно замедлило скорость гидролиза 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в щелочной среде (рН 12.5): эффективные константы гидролиза при 25 и 75°C равны $(0.20 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$ и $(6.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ соответственно. 1-(2-Неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин устойчив к кислотному гидролизу, не деградируя в достаточно жестких условиях (40% H₂SO₄, 80°C, 8 ч).

Синтезированный имидазолин показал хорошее ингибирующее действие по отношению к низкоуглеродистой стали Ст3 в 2 М серной кислоте и 1–5 М соляной кислоте. При комнатной температуре степень защиты не менее 90% достигается через 3–4 ч и сохраняется в течение 2 сут. С ростом температуры 90%-ную степень защиты в растворах соляной кислоты обеспечивает концентрация имидазолина свыше 0.10 г·л⁻¹, в растворах серной кислоты заметный защитный эффект наблюдается при концентрациях имидазолина 0.50 г·л⁻¹ и выше. Неочищенный ими-

дазолиновый продукт является практически готовым ингибитором коррозии.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера-азотоорганических соединений с ионами металлов и фармаконами».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Бондарева Светлана Олеговна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8545-4092>
Муринов Юрий Ильич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8199-1912>

Список литературы

- [1] Tyagi R., Tyagi V.K., Pandey S.K. Imidazoline and its derivatives: An overview // *J. Oleo Sci.* 2007. V. 56. N 5. P. 211–222. <https://doi.org/10.5650/jos.56.211>
- [2] Jevremovic' I., Singer M., Nešic' S., Miškovic'-Stankovic' V. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide // *Corros. Sci.* 2013. V. 77. P. 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.012>
- [3] Фролов В. И. Противокоррозионная активность ингибитора «олазол» // *Тр. Рос. гос. ун-та нефти и газа им. И. М. Губкина.* 2009. № 2. С. 165–175.
- [4] Abbasov V. M., Mammadova T. A., Veliyev K. R., Kasamanli K. H. Hydroxy- and aminoethyl imidazolines of cottonseed oil fatty acids as additives for diesel fuels // *Open J. Synth. Theory Appl.* 2015. V. 4. N 2. P. 33–39. <https://doi.org/10.4236/ojsta.2015.42004>
- [5] Watt M. M. Imidazoline hydrolysis in alkaline and acidic media — A review // *JAOCs.* 1990. V. 67. N 12. P. 993–995. <https://doi.org/10.1007/BF02541864>
- [6] Shamsa A., Barmatov E., Hughes T. L., Hua Y., Neville A., Barker R. Hydrolysis of imidazoline based corrosion inhibitor and effects on inhibition

- performance of X65 steel in CO₂ saturated brine // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 208. Part B. P. 109235. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109235>
- [7] *Wu Y., Herrington Ph. R.* Thermal reactions of fatty acids with diethylene triamine // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997. V. 74. N 1. P. 61–64. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0120-2>
- [8] *Martin J. A., Valone F. W.* The existence of imidazoline corrosion inhibitors // *Corrosion.* 1985. V. 41. N 5. P. 281–287. <https://doi.org/10.5006/1.3582003>
- [9] *Алцыбеева А. И., Бурлов В. В., Кузинова Т. М., Палатик Г. Ф., Решетников С. М.* Особенности поведения амидоимидазолиновых ингибиторов коррозии в водно-углеводородных средах // *Коррозия: материалы, защита.* 2006. № 1. С. 25–31.
- [10] *Бондарева С. О., Лисицкий В. В., Яковцева Н. И., Муринов Ю. И.* Гидролиз 1,2-дизамещенных имидазолинов в водной среде // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 4. С. 767–771 [*Bondareva S. O., Lisitskii V. V., Yakovtseva N. I., Murinov Yu. I.* Hydrolysis of 1,2-disubstituted imidazolines in aqueous media // *Russ. Chem. Bull.* 2004. V. 53. N 4. P. 803–807. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000037846.18796.e8>].
- [11] *Muktiarti N., Ditama I., Soegijonoa B.* Characterization of imidazoline derivates synthesized from soybean oil fatty acids as corrosion inhibitors on mild steel // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2242. N 1. P. 020023-1–020023-6. <https://doi.org/10.1063/5.0007980>
- [12] *Yoo S. H., Kim Y. W., Chung K., Baik S. Y., Kim J. S.* Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil // *Corros. Sci.* 2012. V. 59. P. 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.011>
- [13] *Tripathy D., Mishra A.* Convenient synthesis, characterization and surface active properties of novel cationic gemini surfactants with carbonate linkage based on C12-C18 sat./unsat. fatty acids // *J. Appl. Res. Technol.* 2017. V. 15. N 2. P. 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.12.004>
- [14] Пат. RU 2641148 C2 (опубл. 2018). Ингибитор коррозии для защиты оборудования для добычи сырой нефти, трубопроводов и резервуаров для сырой нефти, а также способ его получения.
- [15] Пат. CN 102964306A (publ. 2012). Preparation method of imidazoline corrosion inhibitor.
- [16] *Wang S. F., Furuno T., Cheng Z.* Synthesis of 1-hydroxyethyl-2-alkyl-2-imidazoline and its derivative sulfonate amphoteric surfactant from tall oil fatty acid // *J. Wood Sci.* 2003. V. 49. P. 371–376. <https://doi.org/10.1007/s10086-002-0476-8>
- [17] *Бондарева С. О., Нугуманов Т. Р., Назаров И. С., Муринов Ю. И.* Синтез экстрагента на основе неодакановой кислоты для концентрирования и разделения редкоземельных металлов // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 11. С. 1435–1440 [*Bondareva S. O., Nugumanov T. R., Nazarov I. S., Murinov Yu. I.* Synthesis of an extractant based on neodecanoic acid for rare earth metal preconcentration and separation // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 11. P. 1531–1536. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110107>].
- [18] *Коломиец Б. С., Герман В. К., Сучков В. В.* Кинетика и механизм щелочного гидролиза 1-оксиэтил-2-алкил-2-имидазолинов в водной среде // *ЖПХ.* 1978. Т. 51. № 5. С. 1141–1145.
- [19] *Иванов Е. С.* Ингибиторы коррозии в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. С. 98–101.
- [20] *Verma C., Quraishi M. A., Ebenso E. E.* Corrosive electrolytes // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2020. V. 9. N 4. P. 1261–1276. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5>
- [21] *Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P.* Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors // *Corrosion.* 1999. V. 55. N 5. P. 449–455. <https://doi.org/10.5006/1.3284006>
- [22] *Rodriguez-Valdez L. M., Villamizar W., Casales M., González-Rodríguez J. G., Martínez-Villafañe A., Martínez L., Glossman-Mitnik D.* Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors // *Corros. Sci.* 2006. V. 48. N 12. P. 4053–4064. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.036>
- [23] *Gouron A., Le Mapihan K., Camperos S., Al Farra A., Lair V., Ringuedé A., Cassir M., Diawara B.* New insights in self-assembled monolayer of imidazolines on iron oxide investigated by DFT // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 456. P. 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.119>
- [24] *Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П., Агафонкина М. О.* О совместной адсорбции на пассивном железе из водных растворов 1,2,3-бензотриазола и фенилундеканоата натрия // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 5. С. 593–598 [*Kuznetsov Y. I., Andreeva N. P., Agafonkina M. O.* On co-adsorption on passive iron from aqueous 1,2,3-benzotriazole and sodium phenylundecanoate // *Russ. J. Electrochem.* 2010. V. 46. N 5. P. 560–564. <https://doi.org/10.1134/S1023193510050101>].
- [25] *Swathi P. N., Rasheeda K., Samshuddin S., Alva V. D.* Fatty acids and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel // *J. Asian Sci. Res.* 2017. V. 7. N 8. P. 301–308. <https://doi.org/10.18488/journal.2.2017.78.301.308>
- [26] *Rehioui M., About S., Benzidia B., Hammouch H., Erramli H., Daoud N. A., Badrane N., Hajjaji N.* Corrosion inhibiting effect of a green formulation based on *Opuntia Dillenii* seed oil for iron in acid rain solution // *Heliyon.* 2021. V. 7. N 4. e06674. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06674>