

УДК 620.197.3

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.098>

## Синтез похідних імідазоліну – активної основи антикорозійних засобів

Ігор М. Картун<sup>1</sup>, Богдан Ф. Кочірко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України  
вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна, e-mail: ik.chemic@gmail.com

<sup>2</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
просп. Берестейський, 37, Київ, 03056, Україна, e-mail: kochirko@gmail.com

В роботі описано методику синтезу активної основи твердого інгібітору корозії удля захисту підземного обладнання газоконденсатних та нафтових свердловин – 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну та етилен-біс-2-гідрокси-стеарил-імідазоліну. Похідні імідазоліну одержано конденсацією триетилтетраміну з 12-гідроксистеариновою кислотою за різних температур. Наведено результати аналізу продуктів реакції методами <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії з підтвердженням утворення цільових продуктів на кожній стадії синтезу. Встановлено, що при проведенні реакції за температури 280 °C утворюється значна кількість етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну. Показано перспективність застосування технічної суміші 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну та етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну для антикорозійного захисту нафтопроводів.

**Ключові слова:** антикорозійний захист, тверді інгібітори корозії, похідні імідазолінів

### Вступ

На нафтогазовидобувних підприємствах проблему захисту свердловинного обладнання від корозійних руйнувань вирішують, зазвичай, хімічним методом – застосуванням інгібіторів корозії. Розповсюдженими інгібіторами корозії чорних металів є нітрогенвмісні поверхневоактивні сполуки, зокрема 2-заміщені та 1,2-дизаміщені імідазоліни, що пояснюється їхньою високою ефективністю [1, 2, 3].

Перспективними методами синтезу 2-заміщених імідазолінів є реакції конденсації поліамінів з вищими карбоновими кислотами або їхніми естерами за температури 220-250 ° та часу проходження реакції 12-20 годин. Дослідженню реакції конденсації етилендіаміну з карбоновими кислотами присвячені роботи [4, 5, 6].

З метою підвищення захисту від корозії та зменшенню затрат на реагенти постійно проводяться дослідження із розроблення нових форм інгібіторів, які б характеризувались високою ефективністю за низької концентрації введення.

Дана робота присвячена вивченню реакції конденсації 12-гідроксистеаринової кислоти татриетилтетраміну при 240 °C та 280 °C і аналізу продуктів реакції: проміжної суміші ізомерних діамідів, зокрема діамідогідроксистеарат-триетилтетрааміну, 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполуки I), етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполуки II) методами <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії.

### Експериментальна частина

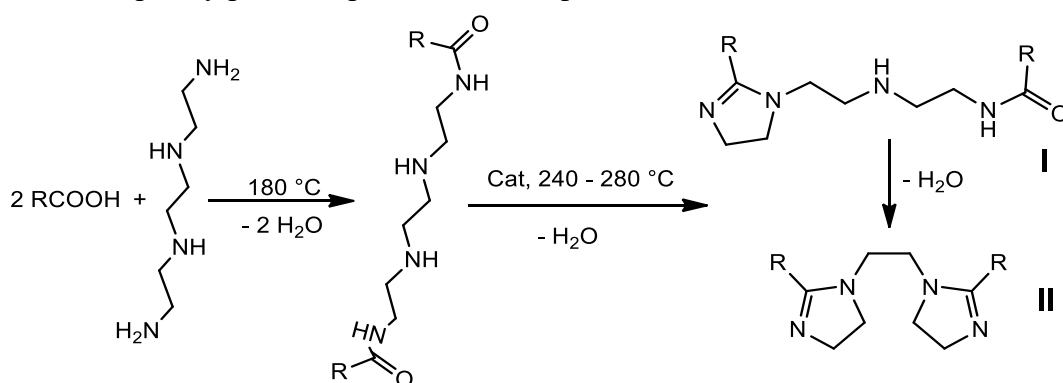
Вихідними реагентами для проведення реакції конденсації були:

– 12-гідроксистеаринова кислота (ГСК), (Індія) – насичена жирна кислота, одержана гідруванням рицинової олії з наступними фізико-хімічними показниками: кислотне число

180 мг КОН/г; йодне число 2.4 г/100г; число омилення 190 мг КОН/г; температура плавлення 75.5 °.

– триетилтетраамін (ТЕТА) для синтезів компанії Merck (з чистотою 95 мас. %).

У чотирьохгорлу скляну колбу, оснащену термометром, мішалкою, капіляром для подачі азоту та прямим холодильником завантажували ГСК та ТЕТА в мольному співвідношенні 2 : 1. В якості каталізатора додавали 0.1 % пара-толуолсульфокислоти. Синтез проводили в потоці азоту з постійним перемішуванням за атмосферного тиску. В залежності від умов перебігу реакції, на першій стадії, тривалістю 5 год, за температури 170-180 °С утворюється суміш проміжних ізомерних діамінів, у тому числі діамідогідроксистеарат-триетилтетраамін, який в подальшому, на другій стадії, при підвищенні температури до 240-280 ° циклізується в цільові продукти – сполуки I та II з виділенням води. Перебіг реакції контролювали за кількістю відігнаної реакційної води з незначним вмістом низькомолекулярних сполук. При припиненні виділення води, реакцію зупиняли. Схема перебігу реакції представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема реакції утворення 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполука I) та етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну (сполука II).

R – вуглеводневий залишок 12-гідроксистеаринової кислоти

На спектрометрі Bruker AVANCED RX-500 знімали ПМР спектри продуктів реакції, використовуючи розчинник дейтерохлороформ (стандарт TMS). Хромато-мас-спектри записували на спектрометрі LC-MS – HPLC Agilent 1100 з діодним детектором Agilent LC/MSD SL. Параметри LC-MS аналізу: колонка Zorbax SB-C18 (1.8  $\mu$ m, 4.6-15 мм, PN 821975-932), розчинник вода : ацетонітрил (95 : 5), 0.1 % водний розчин трифтороцтової кислоти; витрата елюенту 3 мл/хв; об'єм впорскування 1 л; УФ-детектор при 215, 254, 265 нм; хімічна іонізація при атмосферному тиску (APCI), діапазон сканування m/z 80-1000.

### Результати та їх обговорення

Проходження відповідних хімічних перетворень з одержанням сполук I підтверджено відповідними ІЧ-спектрами. Показано, що паралельно зі сполукою I утворюється певна кількість сполуки II [7].

Методом ЯМР спектроскопії на ядрах  $^1\text{H}$  підтверджується утворення сполуки I та сполуки II. Віднесення сигналів у спектрах проводили згідно з описом спектрів подібних сполук, наведених у роботі [8]. Однак, інтерпретація спектрів була ускладнена через близькість хімічних зсувів різних протонів, що входять до складу цих речовин та наявністю речовин різної природи у кожному з досліджуваних зразків. Спектр продукту першої стадії реакції (при 180 °С) та віднесення сигналів у цьому спектрі наведено на рис. 2.

Сигнали, що спостерігаються у цьому спектрі, підтверджують те, що основним компонентом отриманої за цих умов суміші є саме діамід. Найбільш інтенсивні з цих сигналів (e–h) знаходяться в області 0.8-1.7 м.ч. і відповідають протонам гідроксистеарильного замісника. Сигнали при 2.05 м.ч. відноситься до домішки води у суміші, а сигнали у більш слабкому полі (a–дв області 2.1-3.7 м.ч) – до протонів на атомах вуглецю, що зв'язані з гетероатомами (N або O), або близькі до них. Внаслідок достатньо високої молекулярної маси отриманої сполуки, а отже – малої рухливості її молекул, сигнали у спектрі уширені, а їх розщеплення, зумовлене спіновою взаємодією, не спостерігається.

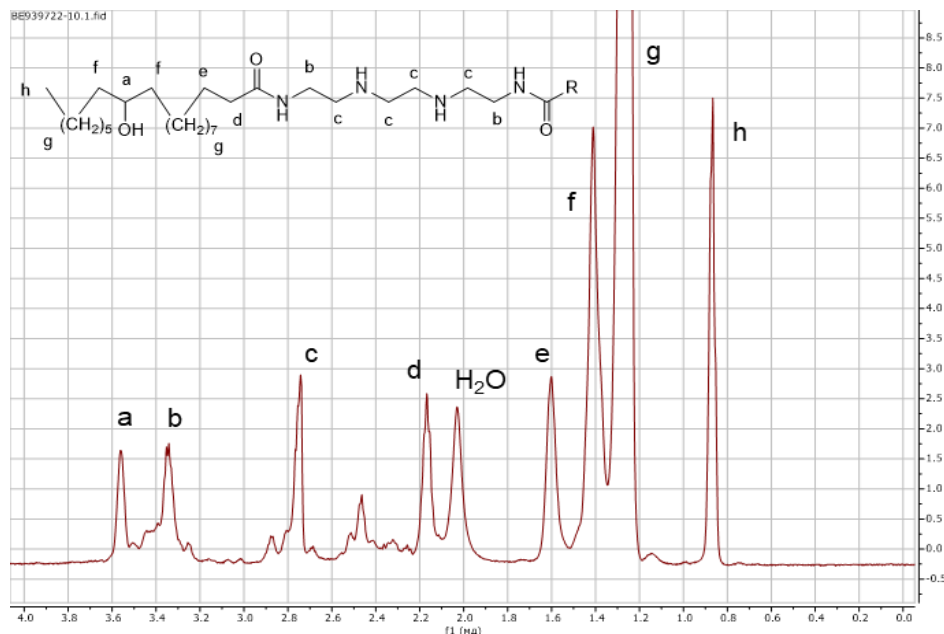


Рис. 2. <sup>1</sup>H ЯМР спектр продукту першої стадії реакції (180 °С) з віднесенням сигналів

Спектр реакційної суміші, отриманої при 240 °С наведено на рис. 3.

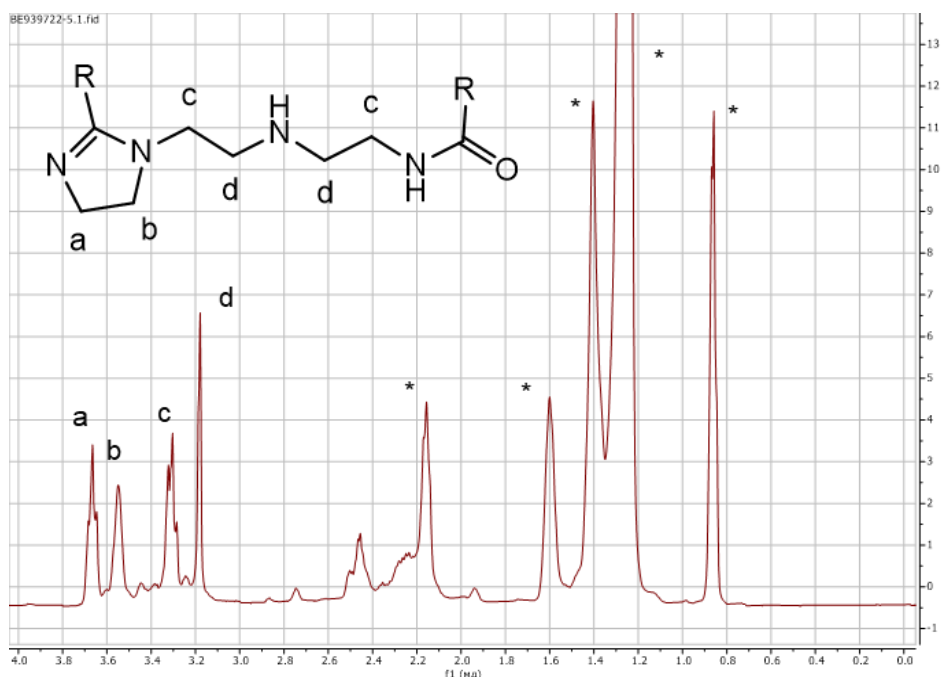


Рис. 3. <sup>1</sup>H-ЯМР спектр продукту другої стадії реакції (240 °С) з віднесенням сигналів

Найбільш інтенсивними сигналами в цьому спектрі є сигнали протонів гідроксистеарильних замісників, позначені (\*), віднесення яких повністю аналогічне до того, що наведене на рис. 2. Сигнали в діапазоні 3.5-3.8 м.ч. відносяться до протонів імідазолінового циклу (а та b), таким чином, їх поява підтверджує утворення відповідної сполуки I, а сигнали в області 3.1-3.4 м.ч. відносяться до протонів поліаміноетиленового ланцюжку (с та d).

Спектр реакційної суміші, одержаної при 280 °С представлено на рис. 4.

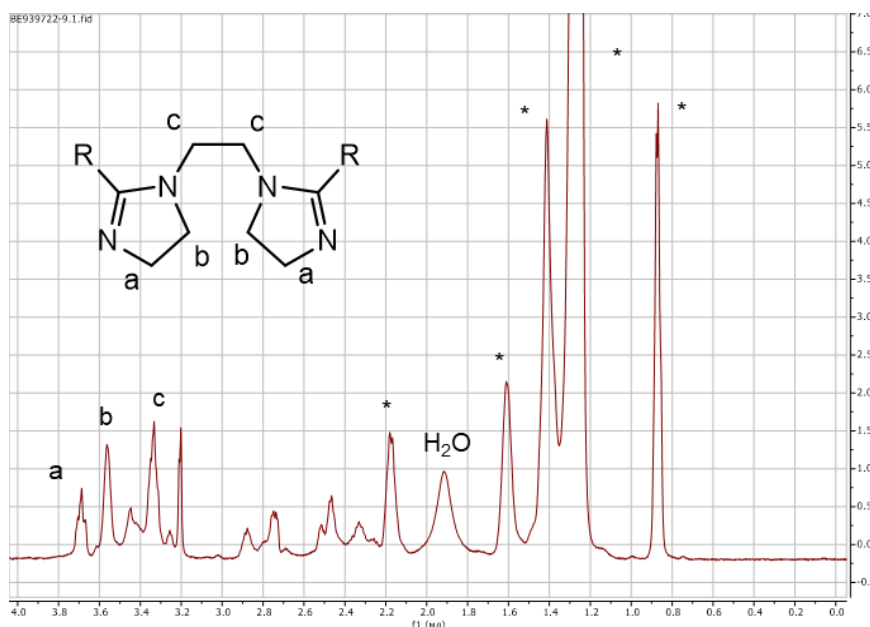


Рис. 4.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр продукту другої стадії реакції (280 °С) з віднесенням сигналів

Аналогічно до двох попередніх спектрів, найінтенсивнішими у даному спектрі є сигнали гідроксистеарильних замісників, позначені (\*). Сигнали в області 3.3-3.4 м.ч. відносяться до протонів імідазоліну та етиленової групи, що поєднує імідазолінові групи у сполуці II, в той же час інтенсивність сигналів протонів поліаміноетиленового ланцюжку, що відноситься до сполуки I, порівняно невисока. Звертає на себе увагу зростання інтенсивності сигналів в області 2.2-3 м.ч., які можуть відноситися до домішок продуктів розкладу та, можливо, окиснення, цільової сполуки, що утворилися внаслідок високої температури синтезу. В спектрах зразків, одержаних за нижчих температурах, інтенсивність цих сигналів суттєво менша.

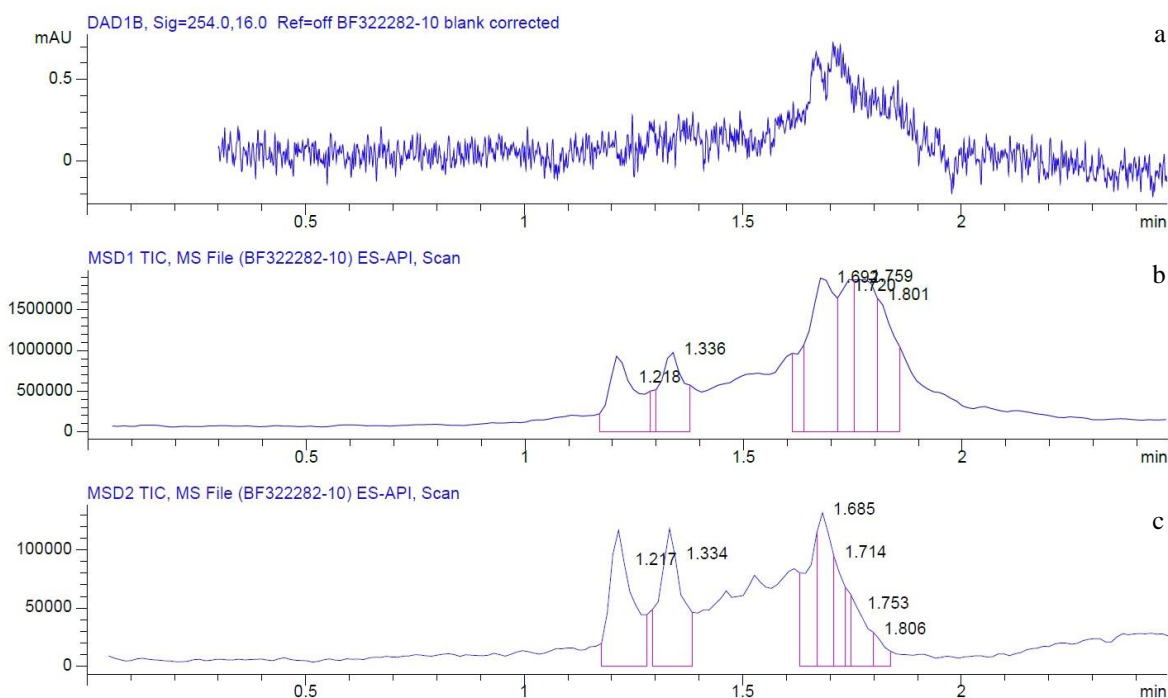
Точне підтвердження утворення цільових сполук на кожній із стадій синтезу стало можливим при використанні методу рідинної хроматографії із діодно-матричним ( $\lambda = 254$  нм) та мас-спектрометричним (іонізація – електроспрей у режимі позитивних та негативних іонів) детекторами. Інтерпретацію спектральних даних проводили на основі загальновідомого підручника [9]. Для зручності аналізу мас-спектрометричних даних, брутто-формули та точні моноізотопні маси сполук, що можуть утворитися у результаті проходження реакції конденсації ГСК з ТЕТА, наведені у таблиці.

Таблиця. Брутто-формули та моноізотопні маси синтезованих сполук

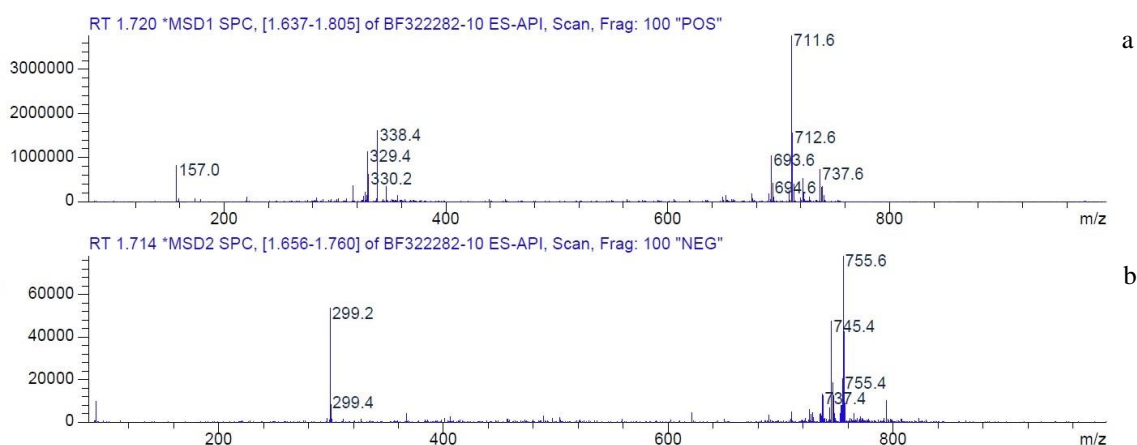
№	Назва сполуки	Формула	М, у.о.
1	Діамідогідроксистеарат-триетилентетраамін	$\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_4$	710,66491
2	1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазолін	$\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_3$	692,65434
3	Етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазолін	$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_2$	674,64378

На рис. 5 приведена хроматограма з діодно-матричним детектором та мас-хроматограми повного іонного струму для реакційної суміші, отриманої за 180 °С, а на рис. 6 – мас-спектри у режимах детектування позитивних та негативних іонів (ESI+ та ESI- відповідно).

Видно, що при використанні діодно-матричного детектора основний пік на хроматограмі спостерігається в діапазоні 1.5-2 хв і складається із декількох компонентів. На обох мас-хроматограмах спостерігається 2 додаткові піки при 1.22 та 1.33 хв. Одержані в межах основного піку (1.5-2 хв) мас-спектри виявилися подібними між собою, вигляд типових спектрів ESI+ та ESI- представлено на рис. 6.



**Рис. 5.** Хроматограма з діодно-матричним детектором (а) та мас-хроматограми у режимі позитивних (б) та негативних (с) іонів продукту першої стадії реакції (180 °С)



**Рис. 6.** Мас-спектри продуктів першої стадії реакції (180 °С), що мають час утримання 1.72 хв у режимах позитивних (а) та негативних (б) іонів

У спектрі ESI+ найінтенсивніший пік з  $m/z = 711.6$  можна однозначно віднести до протонованого молекулярного іону  $[MH]^+$  цільового продукту цієї стадії – діамідогідроксистеарат-триетилтетрааміну, а пік при  $m/z = 338.4$  відноситься до дипротонованого двозарядного

молекулярного іону  $[\text{MH}_2]^{2+}$  сполуки II (біс-імідазоліну). Іон з  $m/z = 755.6$  в спектрі ESI- відповідає негативно-зарядженому адукту діамідогідроксистеарат-триетилентетрааміну з форміат-аніоном  $[\text{M}(\text{HCO}_2)]^-$ . Отже, основним продуктом реакції за  $180^\circ\text{C}$  є ізомерні діаміди, зокрема діамідогідроксистеарат-триетилентетраамін, однак, як і було підтверджено нами задомомогометоду ІЧ-спектроскопії та описано в роботі [7], похідні імідазолінів починають уже утворюватися і за цієї, порівняно низької температури. Окремо слід звернути увагу на широку та багатокомпонентну форму хроматографічного піку в діапазоні 1.5-2 хв, при цьому іон  $m/z = 711.6$  є найінтенсивнішим для всіх спектрів ESI+. Причиною цього може бути утворення суміші ізомерних діамідів (рис. 7), всі з яких, крім ізомеру (b), здатні утворювати імідазоліни, зокрема, сполуку II, при подальшій циклізації.

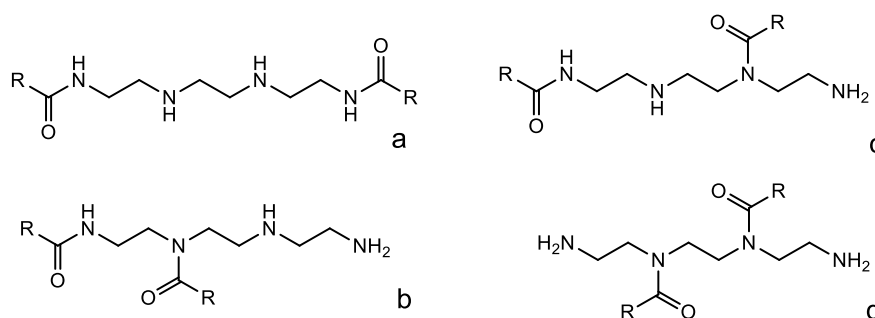


Рис. 7. Ізомерні діаміди – можливі продукти реакції на першій стадії

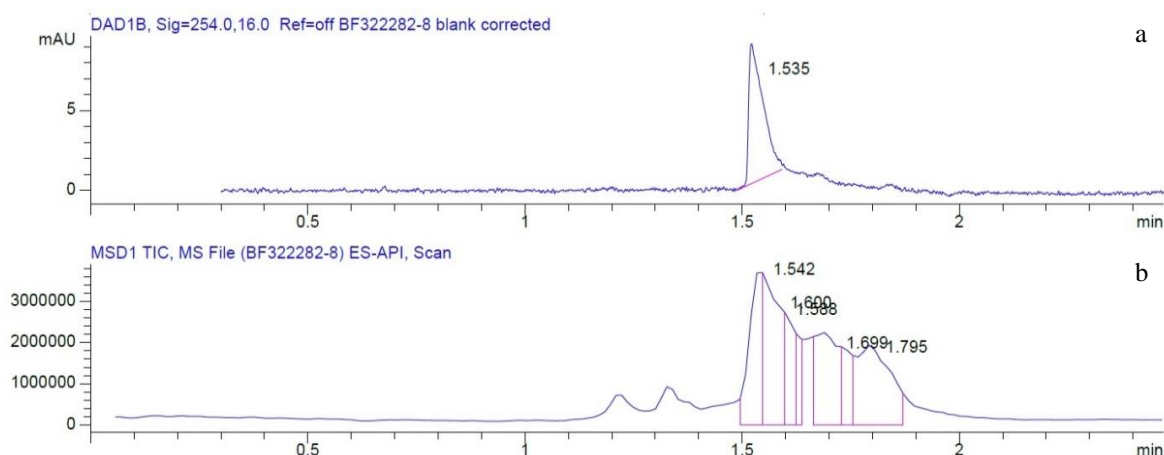
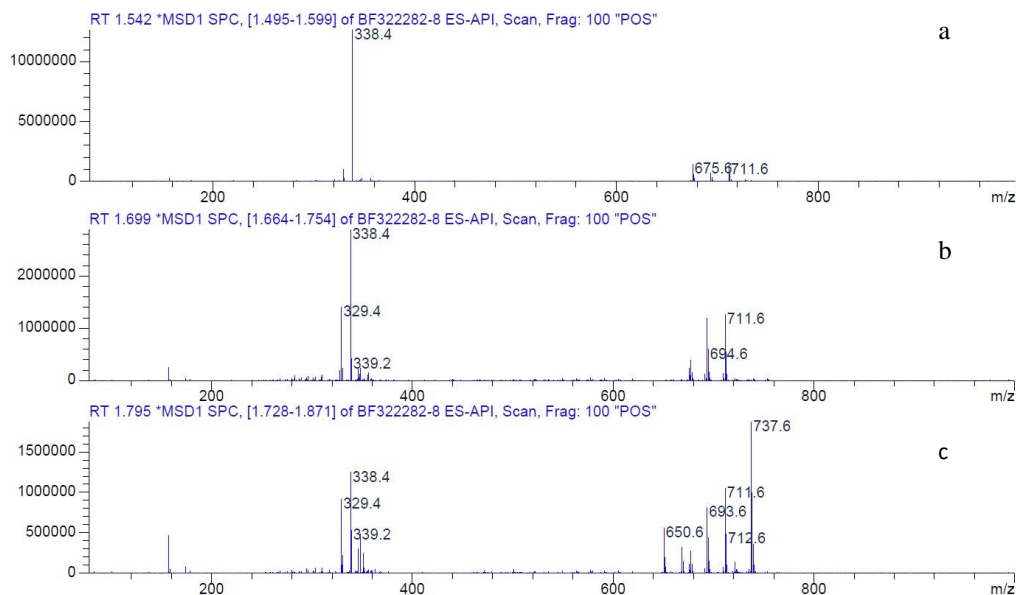


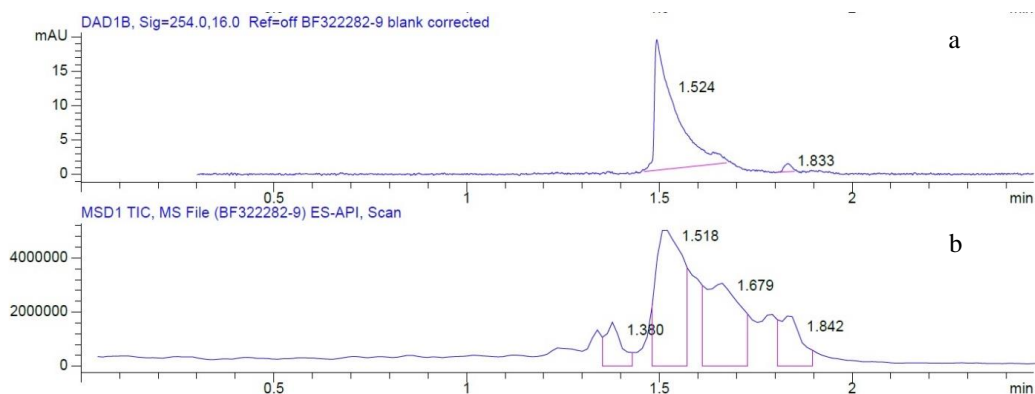
Рис. 8. Хроматограма з діодно-матричним детектором (a) та мас-хроматограма у режимі позитивних іонів (b) продукту другої стадії реакції ( $240^\circ\text{C}$ )

Хроматограма з діодно-матричним детектором та мас-хроматограма ESI+ для продукту другої стадії реакції за  $240^\circ\text{C}$  наведена на рис. 8. На хроматограмі з діодно-матричним детектором можна бачити 1 пік при 1.535 хв, а на мас-хроматограмі основний пік при 1.54 хв та два мінорні піки при 1.7 та 1.8 хв. Мас-спектри ESI+, що відповідають цим пікам, наведені на рис. 9.

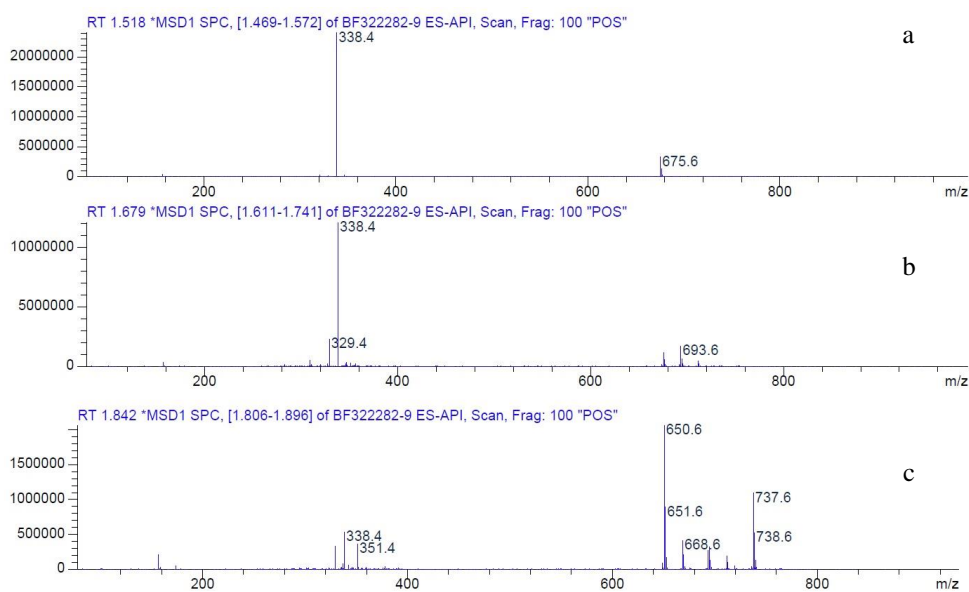
Найінтенсивніший пік у спектрах на 1.54 та 1.7 хв має  $m/z = 338.4$  і відноситься до дипротонованого двозарядного молекулярного іону  $[\text{MH}_2]^{2+}$  сполуки II. При 1.7 та 1.8 хв спостерігаються піки з  $m/z = 693.6$  та  $711.6$  – протоновані молекулярні іони сполуки I та діаміду відповідно. У спектрі при 1.8 хв є піки з  $m/z = 650.6$  та  $737.6$ , які можна віднести до утворення тих чи інших побічних продуктів реакції. Отже, одержаний при  $240^\circ\text{C}$  продукт реакції містить значну кількість сполуки II, а також сполуку I, діамід та побічні неідентифіковані продукти.



**Рис. 9.** Мас-спектри продуктів другої стадії реакції (240 °C), що мають часи утримання 1.54 (а), 1.7 (b) та 1.8 хв (с) у режимі ESI+



**Рис. 10.** Хроматограма з діодно-матричним детектором (а) та мас-хроматограма у режимі позитивних іонів (b) продукту другої стадії реакції (280 °C)



**Рис. 11.** Мас-спектри продуктів другої стадії реакції (280 °C), що мають часи утримання 1.52 (а), 1.68 (b) та 1.84 хв (с) у режимі ESI+

Порівняння хроматограм (рис. 10) та мас-спектрів (рис. 11) продуктів реакції, одержаних при 280 °С та 240 °С дозволяють сказати, що продукт, одержаний при 280 °С містить цільову сполуку II та незначні домішки.

Складність ідентифікації одержаних продуктів синтезу полягає в тому, що вони являють собою технічну суміш діамідів, імідазолінів та біс-імідазолінів. Однак, вищенаведений аналіз синтезованих зразків підтверджує циклізацію ГСК і ТЕТА в суміш похідних імідазоліну – сполуку I та сполуку II. Така суміш характеризується високими антикорозійними властивостями, як це показано нами в [7], і не потребує розділення на окремі сполуки та проведення додаткової очистки від побічних продуктів реакції.

### Висновки

В лабораторних умовах з використанням 12-гідроксистеаринової кислоти та триетилтетраміну синтезовано технічну суміш 1-амідо-гідроксистеарат-диетилендіамін-2-гідроксистеарил-імідазоліну та етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазоліну за температур 240 °С та 280 °С.

Проходження відповідних хімічних перетворень підтверджено методами <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії. Встановлено, що при проведенні реакції при 280 °С в основному утворюється етилен-біс-2-гідроксистеарил-імідазолін.

### Література

1. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corros. Sci.*, 2014, **86**, 17–40.
2. Вишневський Р.М., Литвин Б.Л., Федорів А.С. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2009, **2**, 332–346.
3. Романчук І.М., Топільницький П.І., Кхань Чан Куок. Дослідження антикорозійних властивостей потенційних інгібіторів корозії, призначених для нафтопереробної промисловості. *Технології та обладнання виробництва. Вісник НТУ «ХПІ»*, 2017, **44**, 104–109.
4. Divya Bajrai, Tyagi V.K. Fatty Imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Applications. *J. Oleo Sci.*, 2006, **55**(7), 319–329.
5. Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Ivanenko O., Khomenko A. Devising a corrosion inhibitor for steel ST37-2 in a water-oil mixture. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **2**(6(104)), 28–33.
6. Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Hlushko O. Synthesis of high-effective steel corrosion inhibitors in water-oil mixtures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **1**(6(103)), 6–11.
7. Картун І.М., Кочірко Б.Ф. Активні речовини твердого інгібітору корозії для нафтогазовидобувної промисловості. *Питання хім. та хім. технол.*, 2024, **1**, 21–28.
8. Mohammed W.S. Jawich, Oweimreen G.A., Shaikh A. Ali. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corros. Sci.*, 2012, **65**, 104–112.
9. Greaves J., Roboz J. Mass Spectrometry for the Novice. 1st Ed. – Taylor and Francis group, 2014. – 309 p.

### References

1. Finsgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corros. Sci.*, 2014, **86**, 17–40.
2. Vyshnevskiy R.M., Lytvyn B.L., Fedoriv A.S. Tsyklichni ta atsyklichni aminy, yak potentsiini inhibitory korozii metaliv. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, 2009, **2**, 332–346. [in Ukrainian].



- Romanchuk I.M., Topilnytskyi P.I., Kkhan Chan Kuok. Doslidzhennia antykoroziiinykh vlastyvostei potentsiinykh inhibitoriv korozii, pryznachenykh dlia naftererobnoi promyslovosti. *Tekhnolohii ta obladnannia vyrobnytstva. Visnyk NTU «KhPI»*, 2017, **44**, 104–109. [in Ukrainian].
- DivyaBajpai, Tyagi V.K. Fatty Imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Applications. *J. Oleo Sci.*, 2006, **55**(7), 319–329.
- Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Ivanenko O., Khomenko A. Devising a corrosion inhibitor for steel ST37-2 in a water-oil mixture. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **2**(6(104)), 28–33.
- Gomelya N., Trus I., Stepova O., Kyryliuk O., Hlushko O. Synthesis of high-effective steel corrosion inhibitors in water-oil mixtures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, **1**(6(103)), 6–11.
- Kartun I.M., Kochirko B.F. Aktyvni rechovyny tverdoho inhibitoru korozii dlia naftohazovydobuvnoi promyslovosti. *Pytannia khim. ta khim. tekhnol.*, 2024, **1**, 21–28. [in Ukrainian].
- Mohammed W.S. Jawich, Oweimreen G.A., Shaikh A. Ali. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corros. Sci.*, 2012, **65**, 104–112.
- Greaves J., Roboz J. Mass Spectrometry for the Novice. 1st Ed. – Taylor and Francis group, 2014. – 309 p.

Надійшла до редакції 23.10.2024

## Synthesis of imidazoline derivatives – the active basis of anticorrosion agents

Igor M. Kartun <sup>1</sup>, Bogdan F. Kochirko <sup>2</sup>

<sup>1</sup> V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, e-mail: ik.chemic@gmail.com

<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine “Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”  
37 Beresteyskyi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: kochirko@gmail.com

Synthesis of the active base of a solid corrosion inhibitor for the protection of underground equipment of gas condensate and oil wells, namely, 1-amido-hydroxystearate-diethylenediamine-2-hydroxystearyl-imidazoline and ethylene-bis-2-hydroxystearyl-imidazoline is described. Imidazoline derivatives have been obtained by condensation of triethyltetramine with 12-hydroxystearic acid at different temperatures. Analysis of the reaction products by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry is presented, with confirmation of the formation of target products at each stage of synthesis. It was found that when the reaction is carried out at 280 °C, a significant amount of ethylene-bis-2-hydroxystearyl-imidazoline is formed. The perspective of using a technical mixture of 1-amido-hydroxystearate-diethylenediamine-2-hydroxystearyl-imidazoline and ethylene-bis-2-hydroxystearyl-imidazoline for anti-corrosion protection of oil pipelines is demonstrated.

**Keywords:** anti-corrosion protection, solid corrosion inhibitor, imidazoline derivatives