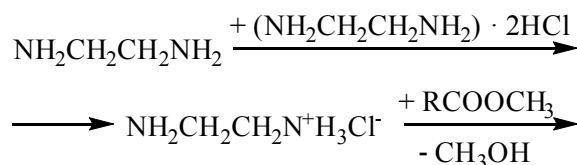


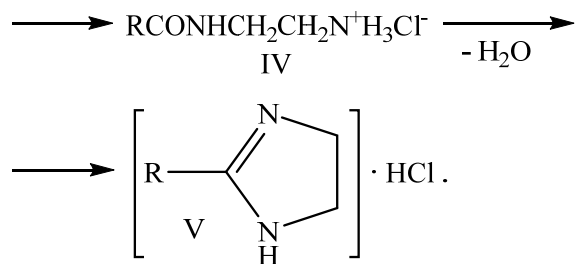
Рис. 1. Инфракрасные спектры:  
*a–e* – реакционных смесей (пояснения см. в тексте);  
*ж* – гидрохлорида 2-гептадеценимидазолина;  
*и* – свободного 2-гептадеценимидазолина

Для подавления побочной реакции (\*) без увеличения давления было решено использовать в качестве амидирующего агента смесь этилендиамина и его дигидрохлорида.

Последний в условиях синтеза должен способствовать образованию гидрохлорида аминоамида (IV), не активного в амидировании, но

дающего при циклизации имидазолин в солянокислой форме (V):





7,2 г (0,12 моль) этилендиамина и 8,0 г (0,06 моль) дигидрохлорида этилендиамина перемешивали в трехгорлой колбе при 80–90°C в течение 30 мин, затем к смеси добавляли через капельную воронку 18 г (~0,06 моль) МЭЖК, нагревали до 115–117°C и выдерживали в течение 3 ч, как и в предыдущем синтезе. Однако по прошествии указанного времени содержание сложноэфирных групп в реакционной смеси было все еще велико (рис. 1, д), т. е. в присутствии хлористого водорода амидирование существенно тормозится даже при стехиометрическом избытке свободных аминогрупп.

Для ускорения реакции температуру в колбе подняли до 160°C, предварительно отогнав избыточный этилендиамин. Спустя 2 ч в ловушке собралось заметное количество метанола и воды, при этом на спектре реакционной смеси наряду с амидными пиками была зафиксирована полоса C=N имидазолина, а интенсивность полосы C=O МЭЖК значительно уменьшилась (рис. 1, е). Поэтому далее температуру постепенно повышали, отгоняя летучие побочные продукты. Через 4 ч при достижении 290°C остаток в колбе, судя по ИК-спектру (рис. 1, ж), состоял преимущественно из целевого имидазолина в солянокислой форме (V). После охлаждения продукт представлял собой темно-коричневое мазеподобное вещество, хорошо растворимое в воде. В таком виде его использовали для изучения поверхностно-активных и противокоррозионных свойств. Свободный имидазолин (II) получали в виде твердого молочно-белого вещества путем подщелачивания водного раствора продукта реакции, фильтрация и сушки выделившегося осадка. Выход имидазолина составил 79,1%. Его инфракрасный спектр (рис. 1, и) показал хорошее совпадение с библиотечным спектром 2-гептадецил-2-имидазолина [5].

Учитывая сложный состав и преимущественно ненасыщенный характер исходных МЭЖК (табл. 1), полученный продукт, фактически представляющий собой смесь веществ, условно назвали 2-гептадецилимидазолином.

Поверхностно-активные свойства солянокислого 2-гептадецилимидазолина изучали путем построения изотерм поверхностного натяжения его водных растворов при температурах 20, 40 и 60°C (рис. 2). Поверхностное натя-

жение измеряли сталагмометрическим методом [6]. Конструкция сталагмометра, герметично соединенного с емкостью для испытуемого раствора, позволяла проводить измерения в водяном термостате, в котором поддерживалась заданная температура с точностью ±0,01°C. Плотности водных растворов ПАВ, необходимые для расчета поверхностного натяжения, измеряли пикнометрически.

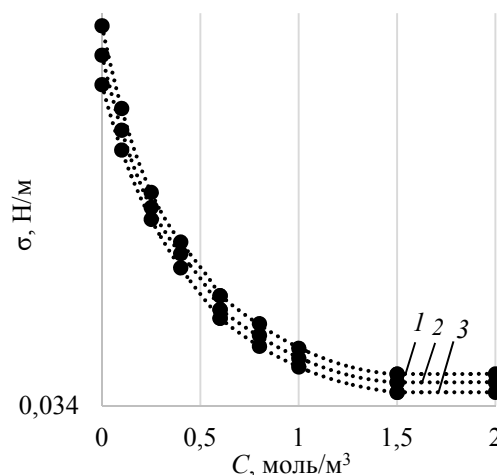


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов 2-гептадецилимидазолина: 1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C.

Как видно из графиков, приведенных на рис. 2, синтезированное ПАВ позволяет снизить поверхностное натяжение воды в ~1,9 раза. При этом поверхностное натяжение растворов мало и практически линейно зависит от температуры во всем диапазоне концентраций ПАВ. Отсюда следует, что выбранный для измерений температурный интервал лежит выше точки Крафта, и выход изотерм на плато с ростом концентрации ПАВ обусловлен образованием мицелл в растворе. Это позволило рассчитать характеристики мицеллообразования: критические концентрации (ККМ), значения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_M$ ), средние энтальпию ( $\Delta H_M$ ) и энтропию ( $\Delta S_M$ ) в исследованном диапазоне температур (табл. 2) по методикам, описанным в [6].

Как следует из данных, представленных в табл. 2, ККМ и энергия Гиббса слабо зависят от температуры. При этом образование мицелл сопровождается выделением тепла и ростом энтропии системы, т. е. оба термодинамических фактора действуют одинаково и обуславливают отрицательное изменение свободной энергии. Однако основным фактором, приводящим к стабилизации мицелл, являются гидрофобные взаимодействия, которые имеют энтропийную природу.

Таблица 2

**Параметры мицеллообразования  
2-гептадеценилимидазолина гидрохлорида  
в водных растворах**

$t, ^\circ\text{C}$	ККМ, моль/м <sup>3</sup>	$\Delta G_M,$ кДж/моль	$\Delta H_M,$ Дж/моль	$\Delta S_M,$ Дж/моль·К
20	1,29	-26,0	-121,9	88,3
40	1,30	-27,7		
60	1,31	-29,5		

На основе полученных экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от концентрации ПАВ были рассчитаны изотермы адсорбции (рис. 3) по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

где  $\Gamma$  – поверхностная концентрация ПАВ, моль/м<sup>2</sup>;  $C$  – концентрация ПАВ в объеме фазы, моль/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Начальные участки изотерм адсорбции были аппроксимированы уравнением Лэнгмюра:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_m} + \frac{C}{\Gamma_m},$$

где  $\Gamma_m$  – предельная адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;  $\alpha$  – постоянная, физический смысл которой – равновесная концентрация ПАВ в объеме фазы в момент заполнения монослоя на межфазной поверхности, моль/м<sup>3</sup>. Параметры уравнения приведены в табл. 3. Они позволили рассчитать константы адсорбционного равновесия ( $K$ ):

$$K = \frac{\Gamma_m}{\delta\alpha},$$

а также посадочные площадки молекул ПАВ на поверхности раздела вода – воздух ( $S_m$ ):

$$S_m = \frac{1}{\Gamma_m N_A},$$

где  $\delta$  – толщина поверхностного слоя, м ( $\delta = 1$  нм [6]);  $N_A$  – число Авогадро.

По найденным константам равновесия были рассчитаны значения работы адсорбции ( $W$ ):

$$W = RT \ln(K).$$

Энтальпию ( $\Delta H$ ) и энтропию ( $\Delta S$ ) адсорбции вычислили путем аппроксимации температурной зависимости работы адсорбции уравнением

$$W = T\Delta S - \Delta H.$$

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, влияние температуры на равновесные параметры адсорбции 2-гептадеценилимидазолина относительно невелико. Однако интересно, что при уменьшающейся константе адсорбционного равновесия с ростом температуры увеличивается работа адсорбции. Объяснить это можно одновременным влиянием энтальпийного и энтропийного фактора. Адсорбция – процесс экзотермический и обратимый, поэтому увеличение температуры приводит к смещению равновесия в сторону десорбции и уменьшению константы равновесия. В то же время в системе вода – воздух работа адсорбции обусловлена преимущественно разностью энергий алифатической цепи ПАВ в воде и поверхностном слое, т. е. определяется гидрофобными взаимодействиями, как и в случае мицеллообразования. При перемещении молекулы ПАВ из объема раствора на поверхность энтропия системы увеличивается ( $\Delta S > 0$ ), поэтому растет работа адсорбции (уменьшается свободная поверхностная энергия) с увеличением температуры.

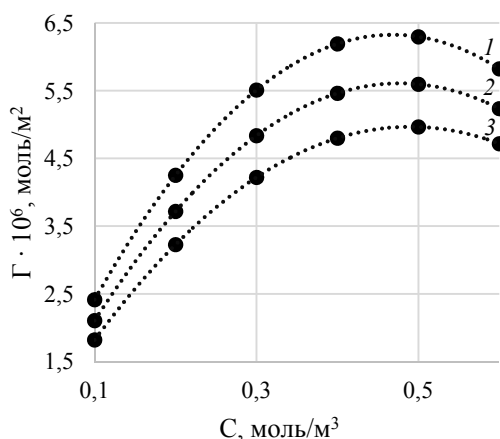


Рис. 3. Изотермы адсорбции 2-гептадеценилимидазолина в системе вода – воздух:  
1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C.

Таблица 3

**Параметры адсорбции 2-гептадеценилимидазолина в системе вода – воздух**

$t, ^\circ\text{C}$	$\Gamma_m \cdot 10^5,$ моль/м <sup>2</sup>	$\alpha,$ моль/м <sup>3</sup>	$K$	$S_m \cdot 10^{18},$ м <sup>2</sup>	$W,$ кДж/моль	$W_C^*,$ кДж/моль	$\Delta H,$ Дж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль·К
20	1,54	0,53	28 886,6	0,11	25,0	1,47	-6002,8	65,0
40	1,38	0,55	25 053,6	0,12	26,4	1,55		
60	1,24	0,58	21 499,0	0,13	27,6	1,62		

Примечание. \*Работа адсорбции в расчете на один атом углерода алифатической цепи молекулы ПАВ.

На работу адсорбции влияет в некоторой степени и взаимодействие полярной группы молекулы ПАВ с молекулами воды. Согласно Лэнгмюру, при низких концентрациях (на начальном участке изотермы) работа адсорбции, приходящаяся на одну метиленовую группу гидрофобной части молекулы, составляет 3 кДж/моль. Однако в случае коллоидных ПАВ, обладающих сильно полярной группой, не вся алифатическая цепь переходит из водной фазы в поверхностный слой, составленный из углеводородных цепей. Часть цепи втянута в водную фазу, из-за чего работа адсорбции понижается. Именно по этой причине 2-гептадецилимидазолин имеет на ~50% более низкие значения  $W_c$  (табл. 3). При этом с ростом температуры работа адсорбции увеличивается, т. к. ослабевают водородные связи и ориентационные взаимодействия между молекулами воды и полярными группами ПАВ.

Противокоррозионное действие 2-гептадецилимидазолина по отношению к стали Ст3 в водно-солевых средах (табл. 4) изучали гравиметрическим методом по ГОСТ 9.502-82. Раствор 2 дополнительно насыщали сероводородом. Испытуемый ингибитор коррозии вводили в растворы в количестве 0,3 моль/м<sup>3</sup>. Время выдержки стальных образцов в коррозионной среде составляло 16 ч. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 4

Составы модельных растворов для испытания ингибитора коррозии

Компонент	Концентрация, мг/л	
	Раствор 1 (ГОСТ 9.506-87)	Раствор 2 (ГОСТ 9.502-82)
CaCl <sub>2</sub>	17200	237
MgCl <sub>2</sub>	8000	–
NaCl	163 000	914
Ca(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	120	–
MgSO <sub>4</sub>	–	250
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	1924
NaHCO <sub>3</sub>	–	361
H <sub>2</sub> S	–	+

### Литература

1. Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants / Xiangjun Kong [et al.] // Journal of molecular structure. 2018. No. 1156. P. 164–171.
2. Разработка технологии получения имидазолинов – ингибиторов коррозии / А. Д. Бадикова [и др.] // Нефтехимия. 2016. № 4(56). С. 419–424.
3. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологическую коррозию / В. М. Аббасов [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. 2018. № 1(87). С. 17–23.
4. Метиловые эфиры жирных кислот ОАО «Гродно Азот» // Портал информационной поддержки экспорта Export.by [Электронный ресурс]. URL: <https://export.by/product/25186> (дата обращения: 11.04.2019).
5. 2-n-Heptadecyl-2-imidazoline // Guidechem [Электронный ресурс]. URL: <http://imgen1.guidechem.com/img/tupu/new/1495512266871094.png> (дата обращения: 11.04.2019).
6. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988. 200 с.

Таблица 5

Результаты испытания ингибитора коррозии

Коррозионная среда	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)		Защитный эффект, %
	Без ингибитора	С ингибитором	
Раствор 1	0,638	0,083	86,9
Раствор 2	0,583	0,083	85,7

Как видно из табл. 5, 2-гептадецилимидазолин обеспечивает достаточно высокую степень коррозионной защиты углеродистой стали в концентрированных и разбавленных водно-солевых растворах, а также в присутствии сероводорода.

**Заключение.** Синтез 2-замещенных имидазолинов из метиловых эфиров жирных кислот и этилендиамина осложнен побочной реакцией образования этилендиамида карбоновых кислот на стадии циклизации промежуточного продукта – аминоксамида. Подавить побочную реакцию можно, заменив часть этилендиамина его дигидрохлоридом.

При этом несколько снижается скорость первой стадии – амидирования сложных эфиров, однако достигается высокий выход целевого продукта, который получается сразу в солянокислой форме, пригодной для дальнейшего использования без дополнительного выделения и очистки.

Синтезированный из метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла 2-гептадецилимидазолин в форме гидрохлорида хорошо растворим в воде, проявляет высокую поверхностную активность в водных растворах и относится к коллоидным катионным ПАВ. Он может применяться в качестве ингибитора коррозии углеродистых сталей, а также служить исходным веществом для синтеза N-замещенных имидазолиновых ПАВ разнообразного применения.

### References

1. Xiangjun Kong, Chengduo Qian, Weiyu Fan, Zupei Liang Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants. *Journal of molecular structure*, 2018, no. 1156, pp. 164–171.
2. Badikova A., Galyautdinova A., Kashaeva S., Kudasheva F., Zadkin M., Mortikov E. Development of technology for imidazolines – corrosion inhibitors. *Neftekhimiya* [Petroleum chemistry], 2016, vol. 56, no. 4, pp. 419–424. DOI: 10.7868/S0028242116040031 (In Russian).
3. Abbasov V., Mamedbeyli E., Agamaliev D., Efendiyeva L., Mamedova N., Agazade E., Agamaliev Z. Synthesis of imidazoline derivatives based on synthetic petroleum acid and their effect on microbiological corrosion. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity* [Practice corrosion protection], 2018, no. 1, pp. 17–23 (In Russian).
4. *Metilovyye efiry zhirnykh kislot OAO "Grodno Azot"* [Fatty acid methyl ester of JSC "Grodno Azot"]. Available at: <https://export.by/product/25186> (accessed 11.04.2019).
5. Guidechem [2-n-Heptadecyl-2-imidazoline]. Available at: <http://imgen1.guidechem.com/img/tupu/new/1495512266871094.png> (accessed 11.04.2019).
6. Abramzon A., Zajchenko L., Fajngold S. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva. Sintez, analiz, svoystva, primeneniye* [Surfactants. Synthesis, analysis, properties, application.]. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 200 p.

### Информация об авторах

**Юсевич Андрей Иосифович** – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yusevich@belstu.by, usevich@mail.ru

**Осипенок Екатерина Михайловна** – инженер кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

**Трусов Кирилл Игоревич** – аспирант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com

### Information about the authors

**Usevich Andrew Iosifovich** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yusevich@belstu.by, usevich@mail.ru

**Asipionak Katsiaryna Mihajlovna** – Engineer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

**Trusau Kiryl Igorevich** – Post-graduate student, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com

Поступила 11.04.2019