

Студ. Е.М. Осипёнок

Науч. рук. зав. кафедрой А.И. Юсевич  
(кафедра нефтегазопереработки и нефтехимии)

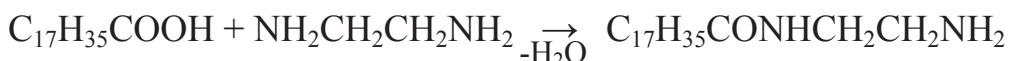
## СИНТЕЗ 2-ГЕПТАДЕЦИЛ-2-ИМИДАЗОЛИНА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Имидазолиновые поверхностно-активные вещества используются в качестве присадок к маслам, эмульгаторов для получения битумных эмульсий, ингибиторов коррозии нефтепромыслового и нефтехимического оборудования. Их широкое применение обусловлено высокой поверхностной активностью, хорошей смачиваемостью, биоразлагаемостью [1].

Представлено большое количество работ, в которых получают имидазолины на основе жирных кислот и полиэтиленполиаминов [2,3]. В это же время синтез и свойства 2-алкинимидазолинов, незамещенных в первом положении, описаны мало.

В представленной работе синтезировали 2-гептадецил-2-имидазолин из стеариновой кислоты и этилендиамина в две стадии.

Первая стадия – это реакция амидирования, которая протекает в температурном интервале 120–160 °C с выделением воды:



На второй стадии протекает реакция циклизации при температурах 180–225 °C.



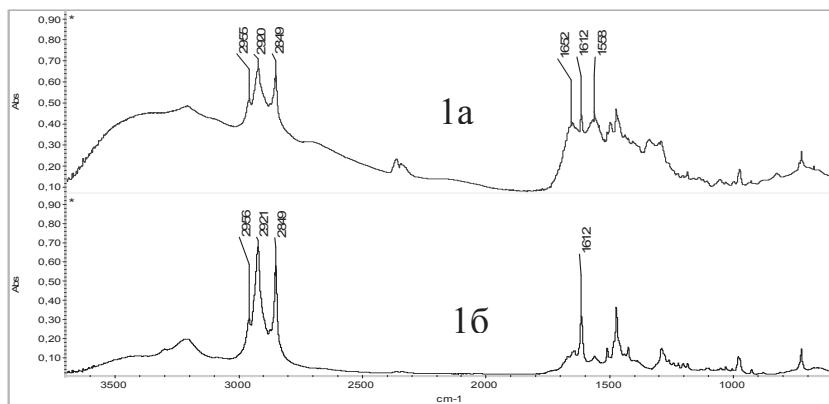
Этилендиамин брали с 3-х кратным избытком относительно стеариновой кислоты и проводили синтез в среде высококипящего растворителя тетрадекана для подавления побочной реакции образования этилен бис-стеарамида (диамида).

По окончании синтеза с помощью ИК-Фурье спектрометра ФСМ 1202 был снят инфракрасный спектр реакционной смеси, который представлен на рисунке 1а.

На спектре присутствует полоса в области 1612  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к C=N связи имидазолинового кольца. Также присутствуют полосы в области 1662  $\text{cm}^{-1}$  и 1558  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к связям C=O и N-H амидной группы и принадлежащие диамиду. Было установлено, что при использовании этилендиамина в качестве амидирующего

агента избежать побочного образования диамида не удается, можно лишь минимизировать его выход описанными выше приемами.

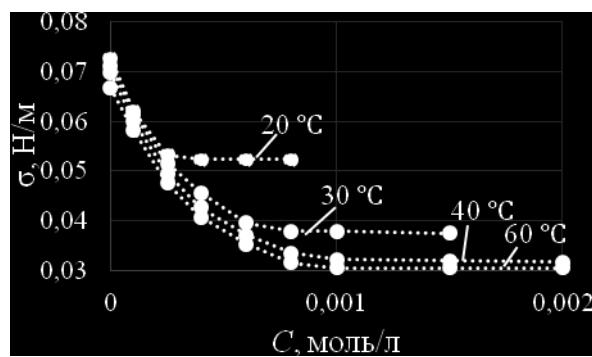
Поэтому была разработана методика выделения 2-гептадецил-2-имиазолина из реакционной смеси экстракцией хлороформом и перекристаллизацией из гексана. ИК-спектр полученного продукта показан на рисунке 1б.



**Рисунок 1 – ИК-спектр реакционной смеси (а)  
и 2-гептадецил-2-имиазолина (б)**

На ИК-спектре явно выражена полоса имидазолинового кольца в области 1612  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как интенсивность амидных полос низка, что доказывает эффективность разработанной нами методики выделения.

Синтезированный 2-гептадецил-2-имиазолин не растворяется в воде, поэтому для изучения его поверхностной активности необходимо было перевести его в форму гидрохлорида. Поверхностное натяжение водных растворов гидрохлорида 2-гептадецил-2-имиазолина определяли статиометрическим методом в области температур 20–60 °C. Изотермы поверхностного натяжения представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Изотермы поверхностного натяжения**

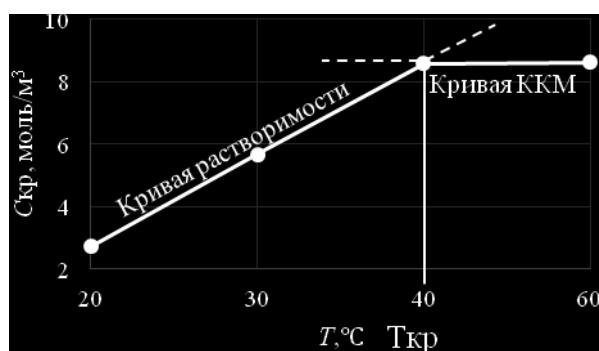
По изотермам были определены критические значения концентрации и поверхностного натяжения, которые представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Поверхностное натяжение водных растворов 2-гептадецил-2-имидазолина в области критической концентрации**

T, °C	$C_{kp}$ , моль/л	$\sigma_{kp}$ , Н/м
20	$2,726 \cdot 10^{-4}$	0,0524
30	$5,679 \cdot 10^{-4}$	0,0379
40	$8,584 \cdot 10^{-4}$	0,0324
60	$8,627 \cdot 10^{-4}$	0,0306

Нелинейное изменение поверхностного натяжения в зависимости от температуры в области насыщения изотерм объясняется эффектом Крафта [4]. Этот эффект отражает влияние ограниченной растворимости ПАВ в фазе растворителя на процесс мицеллообразования. Температура, при которой начинается образование мицелл, называется точкой Крафта. По данным из таблицы 1 была построена фазовая диаграмма на рисунке 3.

Изотермы, построенные при температурах до 40 °C, показывают предел растворимости ПАВ в воде, когда мицеллы не образуются и поверхностный слой не заполнен, а «лишние» молекулы ПАВ выделяются в новую фазу. При температурах 40 °C и 60 °C критическая концентрация изменяется слабо, что свидетельствует о достижении значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) при достаточной растворимости ПАВ в воде.



**Рисунок 3 – Фазовая диаграмма 2-гептадецил-2-имидазолина в воде**

Используя полученные изотермы поверхностного натяжения при 40 и 60 °C рассчитали предельную адсорбцию Гиббса, посадочную площадку для молекулы и термодинамические характеристики процесса мицеллообразования. Данные сведены в таблицу 2.

**Таблица 2 – Параметры адсорбции и мицеллообразования**

T, °C	$\Gamma_\infty$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_m$ , м <sup>2</sup>	$\Delta G$ , Дж/моль	$\Delta H_M$ , Дж/моль	$\Delta S_M$ , Дж/моль·К
40	$1,449 \cdot 10^{-5}$	$1,146 \cdot 10^{-6}$	-28807,26		
60	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,221 \cdot 10^{-6}$	-30634,14	-26,057	91,93

По полученным данным видно, что с увеличением температуры адсорбция Гиббса уменьшается. Причиной этому является тепловое движение молекул, которое препятствует адсорбции на межфазной поверхности. Посадочная площадка молекулы увеличивается с ростом температуры также из-за теплового движения частиц, так как молекулы на межфазной поверхности расталкивают соседние молекулы, увеличивая свою площадку. Процесс мицеллообразования носит энтропийный характер, так как изменение энтропии вносит больший вклад в уменьшении свободной энергии системы, чем изменение энталпии.

По полученным результатам можно сделать вывод, что 2-гептадецил-2-имидазолин уменьшает поверхностное натяжение приблизительно в два раза, но применение данного ПАВ ограничено из-за плохой растворимости при низких температурах. Увеличению растворимости будет способствовать введение полярных заместителей в имидазолиновое кольцо в 1 и 3 положение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белов, П.С. Новые поверхностно-активные вещества на основе замещенных имидазолинов. Тематические обзоры / П.С. Белов, В.И Фролов, Б.Е Чистяков – Москва, 1975. – 54 с.
2. Бадикова, А.Д. Разработка технологии получения имидазолинов – ингибиторов коррозии / А. Д.Бадикова [и др.] – Нефтехимия,2016. – Т.56, №4. – с.419-424.
3. Загидуллин Р.Н., Рахманкулов Д.Л., Рысаев У.Ш., Рысаев Д.У, Козырева Ю.П., Мазитова И.Ш. Многоосновные амины. Сообщение V. Синтез производных 1,2-имидазолина // Баш. хим. ж.-2007.- Т.14, №4, С.21
4. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528с.