



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

CUAUTITLÁN



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE  
INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA MEDIOS  
ÁCIDOS, CARACTERÍSTICOS DE LA INDUSTRIA  
PETROLERA**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL  
P R E S E N T A :  
ROBERTO JAVIER GOVEA RUEDA

ASESORES:  
INTERNO: Dr. ENRIQUE ANGELES ANGUIANO  
EXTERNO: Dr. LUIS SILVESTRE ZAMUDIO



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

**ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS**

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
**PRESENTE**

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis, Caracterización y Evaluación de Inhibidores  
de Corrosión para Medios Acidos, Característicos de la  
Industria Petrolera.

que presenta el pasante: Govea Rueda Roberto Javier  
con número de cuenta: 9431712-5 para obtener el título de :  
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 24 de Noviembre de 1 2003.

PRESIDENTE Q. Elia Catalina León Arias

VOCAL Dr. Enrique Angeles Anquiano

SECRETARIO Q. Victoria Hernández Palacios

PRIMER SUPLENTE IA. Natividad Venegas Herrera

SEGUNDO SUPLENTE QFB. Salvador Zambrano Martínez

El presente trabajo se realizó en el Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo bajo la Dirección del Dr. Luis Silvestre Zamudio Rivera, la Asesoría del Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde y con el apoyo económico del proyecto D.00178 "Estudio y Desarrollo de Inhibidores de Corrosión Multifuncionales y Biodegradables derivados de  $\alpha$ -Aminoácidos,  $\beta$ -Aminoalcoholes,  $\beta$ -Aminotioles y  $\beta$ -Diaminas usando Simulación Molecular y Técnicas Electroquímicas"

*Dedicado en agradecimientos a:*

Mis padres y hermano por el apoyo y cariño incondicional que me han brindado.

La Universidad Nacional Autónoma de México por la formación académica.

Oscar Olivares T., mi amigo de la infancia, por el ese espíritu de competencia y superación.

Norma Castro de Paz., Javier Martínez O., Midory Aparicio C., Ivan Pérez N., Raquel Esquivel M., Daniel Luna G., Elizabeth García D., Rodrigo Vian C., Jenny Tapia, Omar Terrazas T., por su **amistad**, apoyo y esos momentos inolvidables durante la carrera.

Al Dr. Alberto Rojas H., por ser un excelente profesor y un ejemplo de persona.

Los profesores Marina Morales G., Felix González G., Elia C. León y Rafael García por su amistad y guía académica.

Al Dr. Enrique Angeles Anguiano por su apoyo incondicional en la elaboración de este trabajo.

Luis Silvestre Zamudio e Hiram Beltrán Conde, por sus conocimientos aportados, tiempo y consejos durante la elaboración de este trabajo. Así como su amistad y apoyo.

Los miembros del jurado por sus comentarios y tiempo en la depuración de este trabajo

Mis compañeros de laboratorio en el IMP; Octavio Olivares X., Fernando Godínez y Rocío George T.

En memoria de *Doris Delia González Castillo*

- *De vuestra vida actual ¿tenéis testigos?*
- *Si más no dejo que me impongan yugos;  
yo les llamo a los muertos mis amigos  
yo les llamo a los vivos, mis verdugos.*

*Juan de Dios Peza*

*A fin de alcanzar la verdad, es necesario, alguna vez en la vida, poner todo en duda-  
hasta donde sea posible.*

*R. DESCARTES*

*No hay nada más necesario para el hombre de ciencia que la historia de ésta y la lógica de  
la investigación... La forma de descubrir los errores, el uso de hipótesis y de la  
imaginación, el modo de someter a contraste.*

*LORD ACTON*

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE  
INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA MEDIOS ÁCIDOS,  
CARACTERÍSTICOS DE LA INDUSTRIA PETROLERA**

<b>ÍNDICE</b>	<b>1</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVO</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</b>	<b>8</b>
1.1 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN	8
1.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN	8
1.3 FORMAS DE CORROSIÓN	8
1.3.1 Corrosión uniforme o general	
1.3.2 Corrosión galvánica	
1.3.3 Corrosión por grieta	
1.3.4 Corrosión por picadura	
1.3.5 Corrosión intergranular	
1.3.6 Corrosión por erosión	
1.3.7 Corrosión por estrés	
1.3.8 Corrosión por fatiga	
1.3.9 Corrosión por contacto o fricción	
1.3.10 Corrosión microbiológica o microbiana	
1.4 INHIBIDORES DE CORROSIÓN	16
1.4.1 Clasificación de los inhibidores	
1.4.1.1 Inhibidores orgánicos	
1.4.1.2 Inhibidores inorgánicos	
1.4.2 Mecanismo de los inhibidores de corrosión	
1.5 QUÍMICA COMPUTACIONAL	18
1.6 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	20
1.6.1 Desplazamiento Químico	
1.6.2 Acoplamiento espín – espín	
1.6.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C	
1.6.4 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H	
1.6.5 Resonancia Magnética Nuclear HETCOR	
1.6.6 Resonancia Magnética Nuclear COLOC	
1.7 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	26
1.8 CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DE LOS INHIBIDORES	27
1.9 EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	28
1.9.1 Resistencia a la polarización lineal (Extrapolación de Tafel)	
1.9.2 Determinaciones gravimétricas (pérdida de peso)	



<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
2.1 CÁLCULOS TEÓRICOS	31
2.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	32
2.3 EVALUACIONES ELECTROQUÍMICAS	35
2.3.1 <i>Preparación de las soluciones</i>	
2.3.2 <i>Procedimiento de las pruebas electroquímicas</i>	
2.4. EVALUACIONES DE PÉRDIDA DE PESO	38
2.4.1 <i>Preparación de las soluciones</i>	
2.4.2 <i>Evaluación de pérdida de peso</i>	
<b>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>42</b>
3.1 SIMULACIÓN MOLECULAR	42
3.1.1 Interacción molecular del compuesto de coordinación 1 con los compuestos 2a y 3a.	
3.1.2 <i>Determinaciones de las propiedades físicoquímicas de los compuestos 4a-g y 5a-f.</i>	
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS 4b-g y 5b-f.	48
3.2.1 Síntesis y Caracterización de las <i>N</i> -[2-(2- <i>alquil</i> -4,5- <i>dihidro</i> -imidazol-1- <i>il</i> )- <i>etil</i> ]- <i>alquilamidas</i> 4b-g.	
3.2.2 Síntesis y Caracterización de los precursores <i>N</i> -[2-(2- <i>alquiloilamino</i> - <i>etilamino</i> )- <i>etil</i> ]- <i>alquilamidas</i> 5b-f.	
3.3 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA INHIBICIÓN A LA CORROSIÓN EN ÁCIDO CLORHÍDRICO 1N.	61
3.3.1 <i>Evaluación electroquímica.</i>	
3.3.2 <i>Evaluación gravimétrica.</i>	
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>68</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>70</b>

## RESUMEN

No obstante de los continuos avances en el desarrollo de materiales resistentes a la corrosión, el uso de inhibidores químicos es la práctica más efectiva y económica de prevenirla. Con base en las exigencias que actualmente deben cumplir los inhibidores de corrosión novedosos para ser utilizados en la Industria Petrolera, en este trabajo se propone un estudio sistemático de las propiedades de inhibición a la corrosión, que presentan dos tipos de compuestos heterolíneales derivados de la dietilentriamina (DETA). Desde el punto de vista teórico, se efectuó el modelado molecular de los inhibidores sintetizados, por medio del programa de química cuántica HyperChem ver. 6.02. Este estudio teórico permitió elucidar el modo de coordinación de los inhibidores en estudio, así como también definir el sitio donador más adecuado con respecto a la contraparte metálica superficial. Conjuntamente se analizaron los aspectos estructurales y electrónicos que, a través del diseño molecular, aseguren una interacción y protección óptima con la superficie metálica. Cada estructura propuesta fue sintetizada en el laboratorio y las propiedades de inhibición de corrosión fueron evaluadas por técnicas electroquímicas y gravimétricas. A través de las técnicas de evaluación empleadas se determinó que los compuestos con propiedades óptimas de inhibición son la ***N-[2-(2-nonil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-decanamida*** y la ***N-[2-(2-undecil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-dodecanamida***, confirmando los datos de predicción obtenidos a través de los modelos teóricos. Este trabajo demuestra que las capacidades predictivas de los modelos cuánticos, empleados de una manera eficiente y con conocimiento empírico, son de gran utilidad para el diseño molecular.

## INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los mayores problemas que afectan el desempeño, seguridad e integridad de los materiales. No obstante de los continuos avances en el desarrollo de materiales resistentes a la corrosión, el uso de inhibidores químicos es la práctica más efectiva y económica de prevenirla.<sup>1,2</sup> El uso de productos químicos para inhibir la corrosión de materiales metálicos y (composites) está respaldado a través de pruebas industriales, y por lo tanto se acepta su empleo para una gran variedad de condiciones de operación. Sin embargo, aunque se tienen productos efectivos para muchas aplicaciones, el desarrollo de inhibidores nuevos con propiedades mejoradas y el entendimiento del mecanismo por medio del cual evitan la corrosión son objetivos comunes a nivel mundial.<sup>3,4</sup>

Debido a las exigencias y características que deben cumplir los inhibidores, los compuestos con propiedades de inhibición a la corrosión deben ser capaces de trabajar en condiciones de operación severas, amigables con el ambiente y tener efectos sinérgicos (sinergia: es el efecto producido por la interacción entre los componentes de un sistema que hace que el todo sea más que la suma de las partes individuales, en este caso aplicado a la inhibición a la corrosión) con otras sustancias que se emplean en las formulaciones de estos productos.<sup>5,6</sup> Por ende el desarrollo de nuevos inhibidores mejorados y el estudio del mecanismo de inhibición a la corrosión, se torna una tarea multidisciplinaria.

El fenómeno de la corrosión es de interés particular para la industria del petróleo en las diferentes áreas que la conforman, en las cuales, agentes corrosivos ácidos o básicos están continuamente involucrados; como ejemplo se pueden citar las plantas de destilación atmosférica, a vacío, de hidrodesulfuración y catalíticas.<sup>7,8</sup> Por otra parte, la corrosión en ductos y equipos industriales provoca grandes pérdidas económicas a la Industria del Petróleo, debido a los continuos paros en las líneas de producción y a los elevados costos que implica el reemplazo de las partes afectadas. Esto ha motivado que el desarrollo y aplicación

de inhibidores de corrosión sea la alternativa más adecuada para mitigar los efectos ocasionados por la corrosión.<sup>9,10</sup>

Entre los inhibidores químicos más utilizados por la Industria Petrolera, durante las últimas cinco décadas, se encuentran las **imidazolinas**. Este tipo de compuestos han mostrado alta eficiencia de inhibición y rentabilidad,<sup>9,11</sup> pero existen otros compuestos orgánicos heterocíclicos, que también contienen nitrógeno, como son las tiazolininas y los triazoles, que han mostrado ser eficientes como inhibidores de corrosión en sistemas de destilación de crudos.<sup>12</sup> Sin embargo, a partir de la década de los ochentas, cuando se comenzó a utilizar la resonancia magnética nuclear de carbono-13 (RMN <sup>13</sup>C) para caracterizar los productos terminados, se encontró que lo que se utilizaba como inhibidor de corrosión era realmente una mezcla de las **imidazolininas** con sus correspondientes precursores **amídicos** en diferentes proporciones.<sup>11</sup> Debido a estos resultados experimentales no se tenía la certidumbre de cual era la contribución a la eficiencia de inhibición de los compuestos por separado (puros). Recientemente, Jovancicevic y colaboradores, encontraron que las 1-(2-aminoetil)-2-alkylimidazolininas son menos eficientes que los correspondientes precursores N[2-(2-(aminoetil)-aminoetil)]amidas en ambientes de dióxido de carbono. Posteriormente, Zamudio-Rivera y colaboradores encontraron que las 1-(2-hidroxi-etil)-alkylimidazolininas eran más eficientes que los precursores N[2-(2-hidroxi-etil-aminoetil)]amidas en ambientes de ácido sulfhídrico. Aunado a esto, para el caso de las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alkilamidas no se han realizado estudios sistemáticos y es bien conocido que pequeños cambios en la estructura de los inhibidores pueden presentar cambios significativos en las eficiencias de inhibición.<sup>11,34</sup>

Por otra parte, herramientas como la simulación molecular, permiten en la actualidad obtener propiedades termodinámicas de una vasta cantidad de compuestos orgánicos y de coordinación.<sup>13,21</sup> También permiten estudiar las interacciones intramoleculares e intermoleculares entre diferentes especies y proponer mecanismos de inhibición a la corrosión en diferentes ambientes agresivos.<sup>12</sup>

Dentro de las metodologías más comunes, que se utilizan a nivel mundial para evaluar la eficiencia de inhibición a la corrosión, de una amplia gama de compuestos orgánicos, se encuentran las mediciones de pérdida de peso y las técnicas electroquímicas. La primera técnica permite, en todos los casos, determinar velocidades de corrosión, mientras que las técnicas electroquímicas proporcionan información acerca de los procesos de inhibición y en la mayoría de los casos no se puede determinar con precisión la velocidad de corrosión.<sup>14,32</sup>

En este trabajo se realizó el estudio sistemático de las propiedades de inhibición a la corrosión en ambientes de ácido clorhídrico, de una serie de seis N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas y cinco correspondientes precursores del tipo N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas. La primera etapa consistió en el diseño de los compuestos base, a través de datos teóricos de los compuestos prototipo. Estos datos se obtuvieron por medio de un programa de química computacional. Posteriormente se desarrolló la ruta sintética de los mejores prototipos y la caracterización a través de técnicas espectroscópicas. Finalmente se evaluaron las propiedades inhibitorias de los compuestos modelo a través de estudios gravimétricos (pérdida de peso) y electroquímicos (polarización lineal).

En el capítulo 1 se mencionan los antecedentes y las bases científicas en las que se soporta el presente trabajo.

En el capítulo 2 se describe la parte teórica y experimental que se utilizó para realizar el estudio sistemático de inhibición a la corrosión.

En el capítulo 3 se realiza la discusión y análisis detallado de los resultados obtenidos del diseño, síntesis, caracterización y evaluación de los compuestos con propiedades inhibitorias de la corrosión.

## **HIPÓTESIS**

Las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas deben de ser más eficientes como inhibidores de corrosión que sus correspondientes precursores tipo N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas; y en ambas familias de compuestos, la eficiencia de inhibición debe ser función de la longitud de la cadena y de la concentración que presente en el medio.

## **OBJETIVO**

Diseñar, sintetizar, caracterizar y evaluar inhibidores de corrosión base imidazolinica, para medios ácidos característicos de la industria petrolera.

# **CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES**

## **1.1. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN**

La definición del término corrosión, puede ser general o específica. Por ejemplo, en sistemas acuosos, se dice que la corrosión es un proceso electroquímico. En términos más generales, la corrosión se define como el deterioro de un material debido a su exposición al ambiente.<sup>11,14</sup>

## **1.2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN**

Los factores más importantes<sup>14</sup> del ambiente que intervienen en el proceso de corrosión son:

1. pH del electrolito.
2. La concentración de los contaminantes agresivos (oxígeno, amoníaco, cianuro, etc.).
3. La temperatura.
4. La presión.

## **1.3. FORMAS DE CORROSIÓN**

La corrosión puede manifestarse en varias formas como son:

- Uniforme o general
- Galvánica
- Por grieta
- Por picadura
- Intergranular
- Por erosión

- Por estrés
- Por fatiga
- Por contacto o fricción
- Microbiológica o microbiana

### 1.3.1. Corrosión uniforme o general

Es la forma más común de corrosión y se caracteriza por reacciones químicas y/o electroquímicas que ocurren sobre la superficie expuesta (figura 1). El grosor de la pieza metálica disminuye, eventualmente resultan perforaciones y finalmente el proceso global se manifiesta como deterioro. Este modelo de corrosión no representa una gran amenaza desde el punto de vista técnico, porque la vida de los equipos se puede estimar usando una simple inmersión de material objetivo en un medio de interés y calcular la velocidad de corrosión. Los datos de la velocidad son generalmente empleados en el diseño del equipo, asegurando el tiempo de vida del mismo. Esta forma de corrosión se puede prevenir o reducir al elegir los materiales apropiados, por el uso de inhibidores o por protección catódica.<sup>14,15</sup>

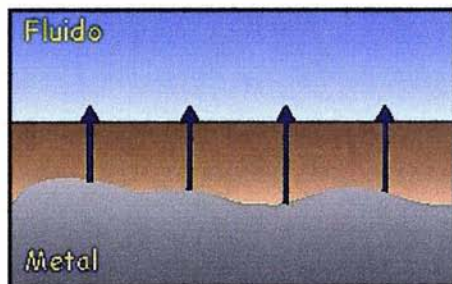


Figura 1. Corrosión uniforme.



### 1.3.2. Corrosión galvánica

Este tipo de corrosión ocurre cuando existe una diferencia de potencial entre dos metales diferentes inmersos en una solución corrosiva, que se define como el medio de contacto o cierre de circuito (figura 2). La diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre los metales. La menor resistencia de corrosión del metal comienza en el ánodo y la mayor resistencia se presenta en el cátodo. Lo que significa que uno de los metales acelera el proceso de corrosión en sí mismo, mientras que el otro metal actúa como el cátodo retardando la corrosión.<sup>14,15</sup>

Algunas de las medidas de prevención de corrosión galvánica son:

1. Selección de los metales que se encuentren más cerca uno del otro con respecto a la serie galvánica.
2. Evitando contacto físico entre ambos electrodos.
3. Aislando los dos metales que forman el par galvánico.
4. Manteniendo los metales en condiciones óptimas.
5. Usando inhibidores para reducir la agresividad de los medios corrosivos.
6. Contar con un sistema que permita el reemplazo de la parte anódica.

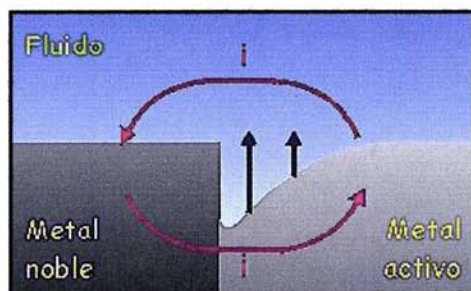


Figura 2. Corrosión galvánica.

### 1.3.3. Corrosión por grieta

Esta forma de corrosión ocurre por un ataque intenso de agentes corrosivos y que se localiza en grietas expuestas (figura 3). El proceso se asocia, normalmente al estancamiento de pequeños volúmenes de solución causados por perforaciones en juntas, remaches, cordones de soldadura, defectos superficiales o grietas bajo pernos u otros elementos de sujeción. Algunos ejemplos de depósitos en los cuales se produce la corrosión por grieta son arenas, tierra, productos de corrosión y otros sólidos.<sup>14,16</sup>

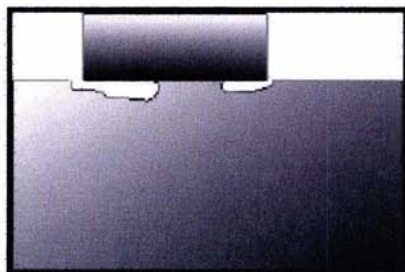


Figura 3. Corrosión por grieta.

### 1.3.4. Corrosión por picadura

Este tipo de corrosión es una forma de ataque localizado que causa la penetración de contaminantes en el metal (figura 4). Cabe mencionar que esta manifestación de corrosión es una de las más destructivas e insidiosas. La picadura causa deterioro en el equipo debido inclusive a fallas mecánicas por modificación de los puntos de esfuerzo, acompañado por un pequeño porcentaje de pérdida de peso de la estructura. Resulta difícil, por lo tanto, medir la velocidad de corrosión por picadura en pruebas de laboratorio. Esto debido a que el número

de variables aumenta, siendo una de las más difíciles de evaluar, la profundidad de la picadura en condiciones idénticas.<sup>14-16</sup>

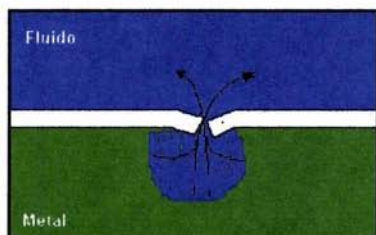


Figura 4. Corrosión por picadura

### 1.3.5. Corrosión intergranular

Es un ataque localizado a lo largo de los límites, o inmediatamente adyacente a los límites del grano, mientras que el bulto de los granos sigue siendo en gran parte inafectada (figura 5). Esta forma de corrosión se asocia generalmente a efectos químicos de segregación (las impurezas tienden a ser enriquecidas en los límites del grano) o a fases específicas precipitadas en los límites del grano.<sup>14,15</sup>

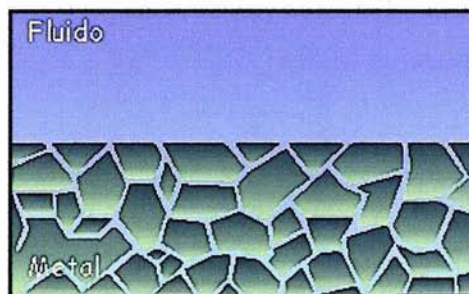


Figura 5. Corrosión intergranular.

### 1.3.6. Corrosión por erosión

Se define como el deterioro acelerado de un metal debido al movimiento relativo de un líquido corrosivo y de una superficie metálica (figura 6). Es importante mencionar que existe un desgaste por abrasión. Aquí el metal es removido de cualquier superficie en forma de iones disueltos o en forma de producto de corrosión sólido, los cuales son mecánicamente barridos de la superficie metálica.<sup>14</sup>

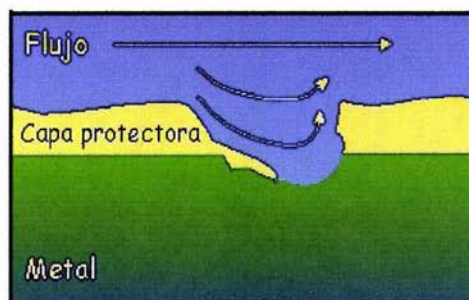


Figura 6. Corrosión por erosión.

### 1.3.7. Corrosión por estrés

Este es otro tipo de corrosión localizada y se reconoce por la presencia de fracturas en la estructura metálica (figura 7). La morfología de este tipo de corrosión es característica. En la superficie del metal se producen fisuras muy pequeñas de forma ramificada. La cantidad de ramificaciones tiene relación directa con la concentración del medio corrosivo, la temperatura y la cantidad de puntos de esfuerzo del metal, es decir, un domo carecerá de corrosión por estrés, pero un cilindro la presentará.<sup>14,15</sup>

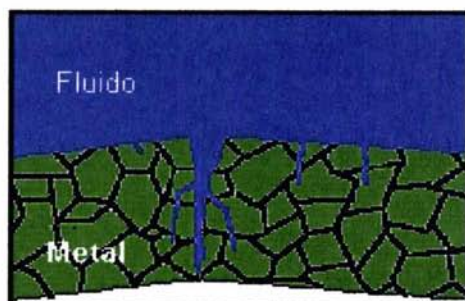


Figura 7. Corrosión por estrés

### 1.3.8. Corrosión por fatiga

Ésta ocurre debido a la acción combinada de un ambiente agresivo con un estrés mecánico (figura 8). Este efecto conjunto conduce normalmente a la ruptura de las capas pasivas que favorece a la formación y el desarrollo de grietas, como resultado el metal se fractura repentinamente después de un cierto tiempo de servicio. La corrosión por fatiga resulta sensible a la concentración de oxígeno, pH, temperatura y composición de la solución.<sup>14</sup>

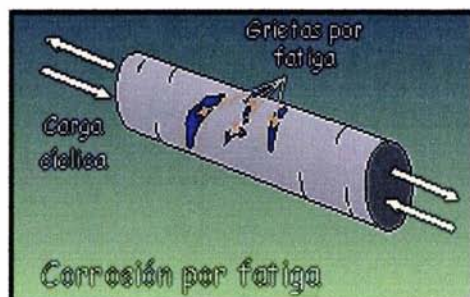


Figura 8. Corrosión por fatiga.

### 1.3.9. Corrosión por contacto o fricción

Se refiere al daño causado por la fricción de dos o más superficies. Este daño se induce bajo carga y en la presencia del movimiento superficial relativo repetido, por ejemplo por la vibración (figura 9). Los hoyos o los surcos y la presencia de óxidos caracterizan este daño, encontrado típicamente en maquinaria, ensambles y bolas empernadas o cojinetes de rodillo. Las superficies de contacto expuestas a la vibración durante el transporte se exponen al riesgo de la corrosión por fricción.<sup>14, 15</sup>

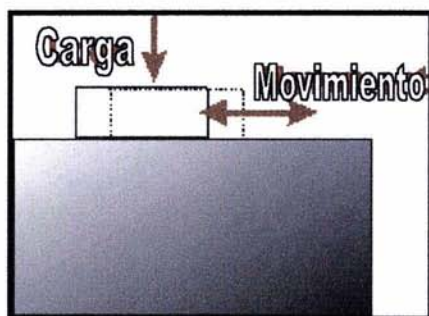


Figura 9. Corrosión por fricción

### 1.3.10. Corrosión microbiológica o microbiana

Se refiere a la corrosión por la presencia y las actividades de los microorganismos y/o de sus metabolitos. Las bacterias, los hongos y otros microorganismos pueden ser una parte importante en la influencia de corrosión. Esta influencia está llegando a ser cada vez más evidente en la mayoría de las aleaciones metálicas.<sup>17</sup>

Ciertos microorganismos prosperan bajo condiciones aerobias, mientras que otros lo hacen en condiciones anaerobias. Las condiciones anaerobias se

pueden crear en el régimen micro-ambiental, incluso si las condiciones en general son aerobias. Las condiciones del pH y la disponibilidad de alimentos también desempeñan un papel en la determinación de qué tipo de microorganismos puede prosperar en un ambiente. Los microorganismos se clasifican según el daño de corrosión como:<sup>15, 17</sup>

1. Bacterias anaerobias que producen especies altamente corrosivas como parte de su metabolismo.
2. Bacterias aerobias que producen ácidos minerales corrosivos.
3. Hongos que pueden producir corrosión por los productos de su metabolismo, tales como ácidos orgánicos.

#### **1.4. INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

Los problemas de corrosión dentro de la industria petrolera se han controlado durante más de 7 décadas mediante el uso de compuestos orgánicos, los cuales se conocen como inhibidores de corrosión.<sup>11,18,34</sup> Al nivel más simple, un inhibidor se define como cualquier sustancia que al agregarse en pequeñas concentraciones a un medio agresivo, reduce significativamente la velocidad de corrosión de un material expuesto a tal medio.<sup>11,14,18,19</sup>

##### *1.4.1. Clasificación de los inhibidores*

La literatura menciona una vasta cantidad de clasificaciones para los inhibidores de la corrosión, y cada una de ellas es dependiente del área de la ciencia que se encargue de realizarla. Un análisis detallado de estas clasificaciones permite concluir que todas ellas se encuentran mutuamente incluidas entre sí, por lo que para los fines de este trabajo se utilizará como parámetro la naturaleza química de los inhibidores y se clasificarán en orgánicos e inorgánicos.<sup>14,15,19</sup>

#### *1.4.1.1. Inhibidores orgánicos*

Son compuestos conocidos dentro de la industria del petróleo como inhibidores fílmicos. Esto se debe a que forman una película protectora sobre la superficie metálica que controla la difusión de los iones corrosivos o moléculas hacia el metal que se desea proteger. Esta clase de inhibidores consiste básicamente de una cabeza o parte polar y de una cola o cadena hidrofóbica.

Como ejemplo de este tipo de compuestos protectores se pueden mencionar a las aminas, aminoamidas, imidazolinas, sales cuaternarias de aminas, piridinas y tioles.<sup>14,19</sup>

#### *1.4.1.2. Inhibidores inorgánicos*

Son compuestos subclasificados en la industria del petróleo como inhibidores de pasivación y de precipitación.

Dentro de los inhibidores de pasivación se encuentran los cromatos y fosfatos, este tipo de compuestos inhiben las reacciones anódicas.<sup>14,19</sup>

Los inhibidores de precipitación son iones de óxidos metálicos, algunos ejemplos de éstos son los cromatos, vanadatos y sales de zinc. Estas sustancias forman sales insolubles que se depositan sobre la superficie metálica protegiéndola.<sup>14</sup>

#### *1.4.2. Mecanismo de los inhibidores de corrosión orgánicos*

El mayor impedimento para el desarrollo de nuevos inhibidores orgánicos más eficientes y económicos, es que el mecanismo por el cual este tipo de compuestos protege la superficie metálica de los agentes corrosivos no está claramente entendido.<sup>18</sup> En la literatura existen hipótesis generales que suponen la



formación de una película protectora, la cual se origina a través de la interacción de la parte polar de los inhibidores con los productos de corrosión que se forman sobre la superficie (figura 10).<sup>11,14,18,19</sup>

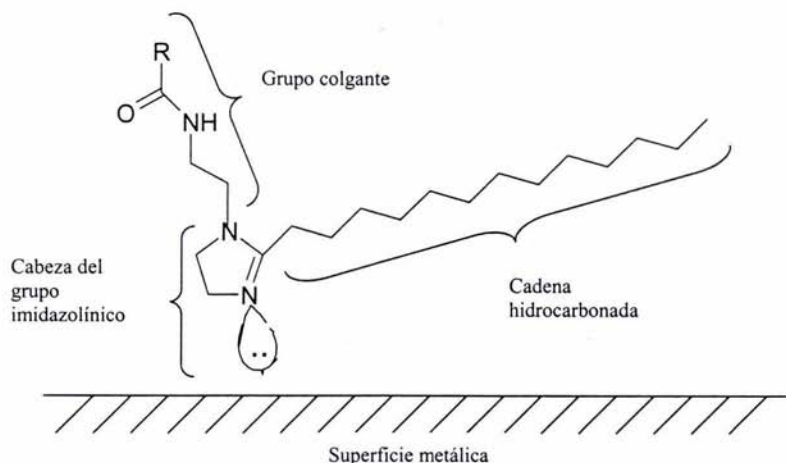


Figura 10. Mecanismo general de inhibición a la corrosión por una molécula de Imidazolina amídica sobre una superficie metálica.

Dentro de este contexto se tiene que para ambientes de ácido sulfhídrico, los principales productos de corrosión son sulfuros de hierro no estequiométricos,<sup>25,35</sup> mientras que para ambientes de ácido clorhídrico los principales productos de corrosión son óxidos y cloruros de hierro.<sup>13, 22</sup>

## 1.5. QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional es una disciplina reciente en la química y que se ha ido desarrollando en la última década; en la actualidad es usada como una herramienta de gran importancia que permite determinar propiedades termodinámicas, calcular propiedades teóricas de diversas estructuras y estimar

diferencias de energías entre diferentes estados de una gran cantidad de moléculas, con una precisión relativa a la de los resultados experimentales. La química computacional abarca un amplio rango de aproximaciones matemáticas que pueden dividirse en dos categorías:<sup>20</sup>

- 1 La mecánica molecular: aplica las leyes de la física clásica al núcleo atómico sin considerar explícitamente a los electrones, es decir trata a los átomos como esferas y a los enlaces como muelles, de manera, que utiliza la Ley de Hooke para el tratamiento matemático en el momento de describir la capacidad de los enlaces para alargarse, comprimirse, flexionarse y girarse. Los métodos de mecánica molecular predicen geometrías pero tienen la desventaja de que no pueden predecir propiedades electrónicas como lo es la formación y ruptura de enlaces químicos.
- 2 La mecánica cuántica: se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y que se subdivide a su vez en dos clases, según el tratamiento realizado: métodos semiempíricos y métodos *ab initio*.<sup>13,20-22</sup> Los métodos semiempíricos ignoran o aproximan algunas de las integrales hechas por la ecuación de Schrödinger, por lo que para compensar esta aproximación se introducen parámetros obtenidos experimentalmente; todos estos métodos se denominan NDO (**N**eglect of **D**ifferential **O**verlap) del acronismo en inglés que significa supresión de la diferencial de traslape y que reduce el tiempo de cómputo considerablemente. Por ende, este método tiene poca precisión en los datos que proporciona y sobrestima los puentes de hidrógeno. Los métodos *ab initio* (del latín, que significa a primeros principios) utilizan la aproximación del campo auto consistente de Hatree-Fock (HF-SCF **S**elf **C**onsistent **F**ield) para resolver la ecuación de Schrödinger. En estos métodos todas las integrales son resueltas y no se hace uso de ningún parámetro experimental (de allí el nombre en latín), por lo que conforme se aumenta el nivel de teoría generalmente la precisión de los datos aumenta y es muy confiable para predecir interacciones de puentes de hidrógeno, aunque es muy demandante en tiempo de cómputo.<sup>40</sup>

## 1.6. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear se lleva a cabo sobre núcleos que poseen un momento magnético (espín  $\neq 0$ ), es decir que un núcleo es activo si cuando menos el número o la masa atómicas son impares y que da como resultado la presencia de un momento magnético.<sup>23, 24</sup>

La muestra a analizar se coloca en un tubo situado entre los polos de un potente imán. Las muestras se analizan por lo general en solución, observando como resultado final un promedio de las posibles contribuciones en este estado de agregación. Alrededor de la muestra existe un oscilador de radiofrecuencia (rf) y sus anillos receptores correspondientes, los cuales mandan la señal al decodificador, el que traduce las señales por medio de un algoritmo para transformar el espectro en función del tiempo a frecuencia, por medio de la Transformada de Fourier (TF).<sup>23,25</sup>

Durante el análisis por RMN, se perturba energéticamente a los núcleos mediante una combinación del campo magnético aplicado y las radiofrecuencias. Cuando la energía que se hace incidir sobre un núcleo iguala la diferencia de energía entre los estados de espín, se alcanza la llamada condición de resonancia y se absorbe energía al mismo tiempo que el núcleo pasa de un estado de espín a otro. La absorción y subsiguiente emisión de energía correspondiente a este cambio de espín es detectado por el receptor de radiofrecuencia y se registra como una señal en el espectro de RMN.<sup>24,25</sup>

### 1.6.1. Desplazamiento químico

Se define como la frecuencia de la resonancia de los núcleos y depende de la posición de los mismos dentro de la molécula, o para ser más precisos del ambiente electrónico y magnético que rodean a los mismos. Este desplazamiento se mide con respecto a una señal de referencia, y la más comúnmente empleada

para estos fines es el Tetrametilsilano (TMS) que da lugar a una señal simple y a frecuencias más bajas que la mayoría de los compuestos químicos orgánicos.<sup>25,26</sup> Existen dos fenómenos que afectan principalmente al desplazamiento químico: estos fenómenos son llamados diamagnético y paramagnético. El efecto diamagnético es un fenómeno de protección sobre el núcleo y está relacionado con una distribución de carga simétrica, es decir, la superficie del núcleo se considera esférica. El efecto paramagnético se considera como un fenómeno de desprotección del núcleo y está relacionado con una distribución de carga no simétrica, es decir la superficie del núcleo se considera como una superficie de carga elíptica. Así entre más grande sea el número de electrones que tenga un átomo, los núcleos se alejarán más de la idealidad esférica, la contribución paramagnética aumentará y el rango de desplazamiento químico o ventana espectral del mismo será más grande. Por ejemplo, el rango de desplazamiento químico para el  $^1\text{H}$ , que tiene un solo electrón, es de aproximadamente 15 ppm para moléculas orgánicas, en cambio para  $^{13}\text{C}$ , que tiene 6 electrones, es de 240 ppm aproximadamente.

Cabe mencionar que si no existiera esta dependencia de los núcleos sobre la distribución electrónica, todos los núcleos de un mismo átomo tendrían la misma frecuencia de resonancia y la RMN no sería de utilidad para los químicos.<sup>26,27</sup>

### 1.6.2. Acoplamiento espín – espín

En los espectros de resonancia para  $^1\text{H}$  es posible observar la separación de picos de una señal múltiple debido al fenómeno conocido como acoplamiento espín-espín. Los efectos de este acoplamiento se transfieren principalmente a través de los electrones de enlace, por lo general este acoplamiento no se observa si los protones que interactúan están separados por más de tres enlaces  $\sigma$ .

La separación de la señal no se observa en protones que son químicamente equivalentes o enantiotópicos. Es decir, no ocurre separación de la señal entre protones que poseen exactamente el mismo ambiente químico.<sup>25, 26</sup>

Existe una serie de reglas para calcular el desdoblamiento de los picos de resonancia:

- 1 El acoplamiento de primer orden tiene lugar entre protones de átomos adyacentes.
- 2 El desdoblamiento tiene lugar tan sólo entre núcleos con desplazamiento químico distinto, es decir, entre núcleos magnéticamente (químicamente) no equivalentes.
- 3 El número de picos  $N$  en los que se desdobra la señal de un protón es una unidad más que el número de protones vecinos equivalentes  $n$ ; es decir,  
$$N = n + 1.$$
$$N = 2, \text{ el doblete ( d ) procede de un protón adyacente.}$$
$$N = 3, \text{ el triplete ( t ) procede de dos protones adyacentes.}$$
$$N = 4, \text{ el cuadruplete ( q ) procede de tres protones adyacentes.}$$
- 4 Las relaciones de áreas de un multiplete son:  
Doblete, 1 : 1  
Triplete, 1 : 2 : 1  
Cuadruplete, 1 : 3 : 3 : 1
- 5 El desplazamiento químico de un multiplete se encuentra en el centro del grupo de picos considerado.

La separación de los picos en unidades de frecuencia se llama constante de acoplamiento  $J_{ab}$ . Las constantes de acoplamiento son independientes de la fuerza del campo magnético, mientras que el desplazamiento químico, dado en hertz es proporcional a la fuerza del campo magnético.<sup>24</sup>

### 1.6.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

El espectro de RMN de carbono procede de la resonancia del isótopo  $^{13}\text{C}$  del carbono, ya que el isótopo  $^{12}\text{C}$  no posee momento magnético. El desarrollo de la RMN de  $^{13}\text{C}$  se vio dificultada por la relación desfavorable de señal/ruido electrónico que, se lograba con la mayoría de compuestos orgánicos (se trata de una medición del tamaño del pico en relación con el ruido electrónico), ya que la abundancia natural del isótopo  $^{13}\text{C}$  es sólo de un 1.1 % y con respecto a la sensibilidad del protón ésta es 64 veces menor. Por lo cual, una muestra que se determina en condiciones similares a las de un experimento de protón daría un espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , unas 6000 veces menos intenso.<sup>24-26</sup>

También existen técnicas electrónicas que permiten desacoplar las interacciones espín-espín entre los núcleos de  $^{13}\text{C}$  y los de  $^1\text{H}$ . Y como resultado es posible obtener dos tipos de espectros para  $^{13}\text{C}$ , el acoplado y el desacoplado, que comúnmente se indican  $^{13}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El espectro de  $^{13}\text{C}$  nos permite observar, en base a la multiplicidad de cada señal, el número de protones que están unidos directamente al carbono en estudio y en base a la constante de acoplamiento, la hibridación que presenta el mismo. El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  permite observar el tipo de carbonos que constituye la molécula y en el caso de moléculas asimétricas, el número exacto de carbonos que la forman.

Una gran ventaja de la espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ , es la amplia gama de desplazamientos químicos en la cual se absorben los núcleos. Los desplazamientos químicos para moléculas orgánicas normalmente van de 0–250 ppm referidos al TMS.<sup>25, 26</sup>

### 1.6.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

En la naturaleza existen tres tipos de átomos de hidrógeno, los cuales son  $^1\text{H}$  (protón),  $^2\text{H}$  (deuterio) y  $^3\text{H}$  (tritio). Los tres núcleos son sensibles a la RMN. De

éstos el  $^1\text{H}$  es el que se observa normalmente para determinaciones químicas en RMN, debido a que presenta un momento magnético alto y una abundancia isotópica elevada en la naturaleza (99.98%).<sup>25,26</sup>

La ventana espectral para aproximadamente el 95% de las moléculas orgánicas abarca un intervalo de 0 a 10 ppm tomando como referencia interna el TMS. El 5 % restante esta constituido por moléculas con protones ácidos como son los ácidos carboxílicos, aldehídos, algunos tipos de amidas y sales cuaternarias de aminas. Para este tipo de moléculas la ventana espectral abarca un intervalo de 0 a 15 ppm.

Del espectro de RMN  $^1\text{H}$  se puede obtener principalmente la siguiente información:

1. El desplazamiento químico de los núcleos, que nos permite tener una idea de la clase de protones que están presentes en la molécula con respecto al ambiente químico circundante.
2. Las constantes de acoplamiento homonucleares y en algunos casos también las heteronucleares (por ejemplo acoplamientos con  $^{19}\text{F}$ ), las cuales nos dan una idea de la conformación preferencial de la molécula en solución.
3. La multiplicidad de los núcleos, nos indica el número de núcleos que se encuentran acoplados al núcleo en estudio que estamos observando.
4. El número de núcleos que da origen a cada señal en el espectro de RMN, y en caso de que la molécula no sea simétrica, el número exacto de protones que conforman a ésta.

#### 1.6.5. Resonancia Magnética Nuclear HETCOR

La espectroscopía de correlación heteronuclear (Heteronuclear Correlation "HETCOR") es una técnica bidimensional que puede ser utilizada para determinar cuáles hidrógenos de una molécula están enlazados directamente con cada uno

de los otros átomos. La correlación heteronuclear más utilizada es la de  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  pero también es posible realizar correlaciones entre hidrógenos y cualquier otro núcleo activo para la RMN y cuya frecuencia de resonancia sea conocida<sup>26</sup> (figura 11).

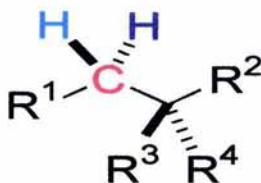


Figura 11. La molécula muestra la señal de correlación: H con C y H con C.

Para poder obtener espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR más adecuados es necesario tener una idea de los valores de las constantes de acoplamiento entre ambos núcleos acoplados. Estos valores son los que permiten modular la observación eficiente de las correlaciones que aparecen en dichos espectros. Para carbonos con hibridación  $sp^3$  la constante de acoplamiento genérica es  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})=125$  Hz; para aquellos carbonos con la misma hibridación y que se encuentran unidos a heteroátomos  $X$ - $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  ( $X=\text{N}, \text{O}, \text{S}$ , halógeno, etc.) el valor de las constantes se encuentra entre 135 y 145 Hz. Para hidrógenos con hibridación  $sp^2$  las constantes de acoplamiento usuales se encuentran en 150 Hz. Y finalmente para carbonos con hibridación  $sp$  las  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  toman valores de 165 Hz aproximadamente.

#### 1.6.6. Resonancia Magnética Nuclear COLOC

La espectroscopía de correlación vía acoplamientos a larga distancia (Correlation spectroscopy via long Coupling "COLOC"), es una técnica de correlación heteronuclear bidimensional que se usa para la asignación de carbonos cuaternarios y de heteronúcleos que no tienen hidrógenos unidos



directamente a ellos. También se utiliza para la detección indirecta de la conectividad de carbonos en una molécula y para la evaluación cualitativa de la constante de acoplamiento a más de un enlace  $^nJ(X-^1H)$ .

Este tipo de experimentos se llevan a cabo empleando una secuencia de pulsos que se define como una serie de irradiaciones que siguen una metodología lógica y ordenada, con el objetivo de obtener una respuesta determinada del fenómeno en estudio y que tiene el nombre técnico de secuencia de pulsos.<sup>26</sup>

## 1.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La absorción de energía electromagnética de diferentes longitudes de onda produce diferentes estados excitados en las moléculas. La radiación IR, corresponde a energías relacionadas con las vibraciones moleculares. Este tipo de radiación no posee energía suficiente para provocar la excitación de los electrones, pero sí ocasiona que los átomos y los grupos de átomos de los compuestos orgánicos vibren más rápido en torno a los enlaces covalentes que los conectan. Estas vibraciones están cuantizadas y los compuestos absorben energía IR en regiones específicas del espectro.<sup>24,25</sup>

Para que ocurra una vibración con la absorción de energía IR, el momento dipolo de la molécula debe cambiar cuando se presenta la vibración y entonces se propiciará un modo normal permitido en IR. Las moléculas presentan 2 tipos de vibración que son de estiramiento y flexión. La vibración por estiramiento es un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace. La vibración de flexión consiste en un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo en común (figura 12).<sup>25, 28</sup>

La frecuencia de una vibración de alargamiento y su localización en un espectro IR se relaciona con 2 factores, que son:

- Las masas de los átomos enlazados: Los átomos ligeros vibran a frecuencias más altas que los pesados.

- La rigidez del enlace: Los enlaces triples son más rígidos (vibran a frecuencias mayores) que los dobles enlaces y éstos a su vez más que los enlaces simples.



Figura 12. Las figuras a y b ilustran las vibraciones por estiramiento y por flexión, respectivamente.

## 1.8. CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DE LOS INHIBIDORES

A manera de ejemplo se interpretarán los espectros para dos compuestos tipo, químicamente relacionados con los desarrollados en este trabajo. La asignación de las señales en RMN de  $^{13}\text{C}$  en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) para la imidazolina y su correspondiente precursor amídico es la siguiente: El pico que aparece en el intervalo de 172 a 174 ppm se asigna al carbonilo de la amida, mientras que el pico que aparece en el intervalo de 167 a 169 ppm se asigna al carbono de la imina en la imidazolina (Figura 13).<sup>14, 29, 30</sup>

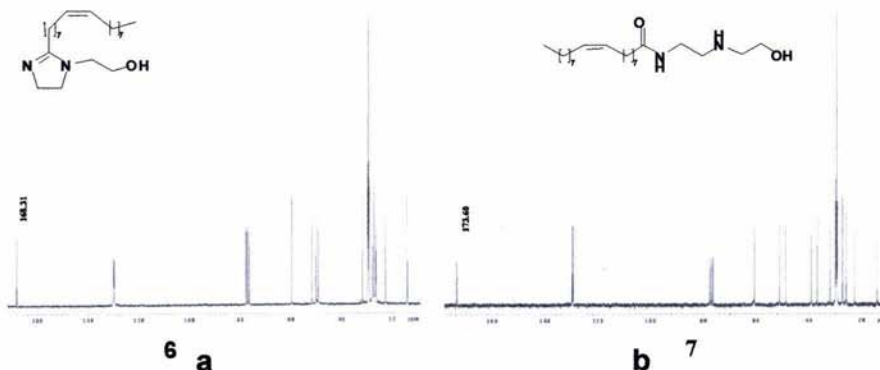


Figura 13. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos (a) imidazolina (b) precursor amídico (amida).

## 1.9. EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Debido a que el mecanismo por el que ocurre la corrosión no es totalmente entendido, el hombre sólo podía medir las consecuencias de este proceso, por lo que se aplicaron los métodos gravimétricos y analíticos que evaluaron el grado de deterioro de los materiales metálicos, determinando la cantidad de material que se transformaba y perdía por corrosión, midiendo las variaciones de peso, o determinando la cantidad de material que pasaba a forma iónica en una solución corrosiva.

Posteriormente, en 1905 Tafel descubrió una relación empírica entre un incremento de potencial ( $\Delta E$ ) y la intensidad de corriente total ( $i_t$ ), pero no fue sino hasta 1938 cuando Wagner y Traud sentaron la bases de la teoría del potencial mixto; también mostraron que bajo ciertas circunstancias, es posible calcular la velocidad de corrosión usando métodos electroquímicos y obtuvieron buenas correlaciones de velocidades de corrosión a través de curvas de polarización usando lo que ahora se llama "Extrapolación de Tafel".

Más tarde, algunos autores encontraron una relación entre la pendiente de la curva de polarización en el potencial mixto y la velocidad de corrosión. Pero no fue sino hasta 1957, cuando Stern y Geary, basados en las ecuaciones de la cinética electroquímica y en la teoría del potencial mixto, derivaron una ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización, en la velocidad del potencial de corrosión, dando origen al método de resistencia a la polarización, ampliamente usado en la actualidad para el cálculo y monitoreo de la velocidad de corrosión en casi cualquier sistema metal/electrolito.<sup>14, 32, 33</sup>

### 1.9.1. Resistencia a la polarización lineal (extrapolación de Tafel)

La velocidad de corrosión puede ser calculada directamente de las pendientes de Tafel, debido a que las gráficas que se obtienen por este método

relacionan el cambio de potencial con la densidad de corriente, proporcionando de esta forma el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), el cual involucra de manera inmediata la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

Siguiendo una relación entre la corriente aplicada y el potencial obtenido, y utilizando la ecuación de Butler-Volmer se obtiene la siguiente igualdad.

$$i_a = i_{corr} \{ \exp[2.303(E - E_{corr}) / \beta a] - \exp[-2.303(E - E_{corr}) / \beta c] \}$$

De la cual  $i_a$  es la densidad de corriente aplicada, basada en la superficie de área electroquímicamente expuesta;  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión;  $E$  es el potencial aplicado,  $E_{corr}$  es el potencial de circuito abierto (OCP), o el potencial de corrosión libre;  $\beta a$  y  $\beta c$  son los coeficientes de Tafel anódicos y catódicos, relacionados en las pendientes de las curvas de polarización en las partes anódicas y catódicas respectivamente. La corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) es calculada de la parte lineal de la curva de potencial ( $E$ ) versus el logaritmo de la corriente ( $\log(i)$ ) usando la relación de Tafel,<sup>32,33</sup> como se puede apreciar en la gráfica de la figura 14.

La  $i_{corr}$  permite relacionar la masa por la ley de Faraday, y convertir de unidades de pérdida de peso a unidades de velocidad de corrosión (por ejemplo, milípulgadas por año; mpa) con simples factores de conversión.<sup>15,30</sup>

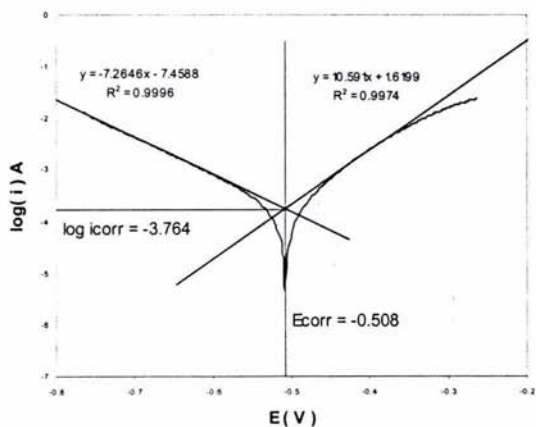


Figura 14. Extrapolación de Tafel.

### 1.9.2. Determinaciones gravimétricas (pérdida de peso)

La técnica gravimétrica utiliza la pérdida de peso de un material expuesto a un ambiente agresivo para determinar la velocidad de corrosión. De manera general, en la industria del Petróleo se emplea un espécimen de acero al carbón cuyas dimensiones son conocidas, y se varía la cantidad del compuesto inhibidor en el intervalo de 0 a 100 ppm. El método consiste en colocar en un recipiente corrosimétrico (vaso o botella) una determinada cantidad de medio agresivo, que puede variar de 180 a 250 mL, posteriormente se agrega el inhibidor de corrosión en la concentración deseada y se corre la prueba a la temperatura deseada por espacio de 5 a 46 horas, dependiendo del medio agresivo que se emplea.

Es importante mencionar que la muestra a la que no se le agrega inhibidor (concentración 0) se toma como referencia y se le conoce como blanco.

Al final de la prueba el espécimen es retirado del recipiente corrosimétrico, lavado de manera consecutiva con cloroformo, acetona, agua, una solución de ácido inhibido, una solución de bicarbonato de potasio al 5% en peso y agua, limpiado con un escobillón de alambre, enjuagado con agua y jabón, secado en la estufa a 60 °C y pesado. En función de la pérdida de peso y considerando el blanco, se calcula la eficiencia de inhibición a la corrosión. Para determinar la velocidad de corrosión reportada en milésimas de pulgadas de disminución de espesor por año (mpa) se toma en cuenta el tiempo que duró la prueba y los siguientes parámetros del testigo: a) pérdida de peso en gramos, b) área superficial en  $\text{cm}^2$  y c) densidad en  $\text{g/mL}$ .<sup>11,42</sup>

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. CÁLCULOS TEÓRICOS

Los cálculos semiempíricos (método PM3) fueron realizados con el programa Hyperchem versión 6<sup>13</sup> en una PC-PIII a 800 MHz. Para la obtención de la estructura de mínima energía de todos los compuestos (figuras 15 y 16) se realizó un análisis conformacional exhaustivo y todos los puntos estacionarios fueron clasificados como mínimos por medio de cálculos de la matriz Hessiana utilizando el mismo nivel de teoría.

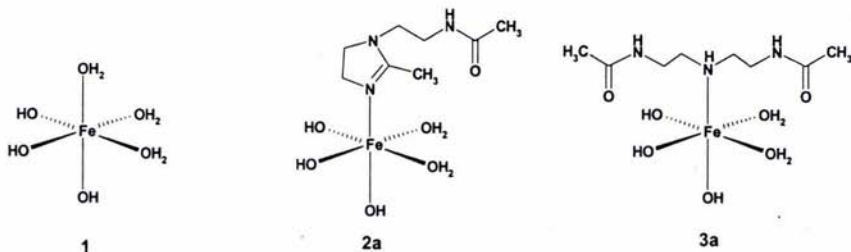


Figura 15. Compuestos de coordinación calculados por el método PM3.

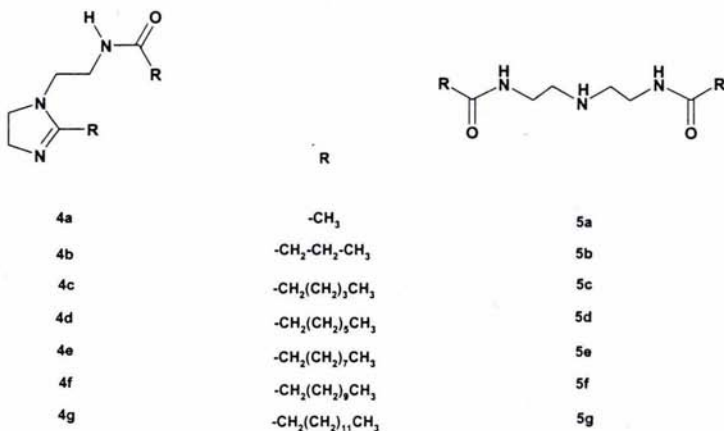


Figura 16. Compuestos orgánicos calculados.

## 2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Los espectros de RMN fueron obtenidos en un espectrómetro VARIAN modelo Mercury a 200 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) utilizando como disolvente y referencia el cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y el tetrametilsilano ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), respectivamente.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro BRUKER TENSOR 27, y en todos los casos se utilizaron los compuestos puros en estado sólido o de líquido viscoso. La técnica utilizada fue la de Reconocimiento Horizontal Automático del Compuesto Deseado (Horizontal Automatic Target Recognition).

Los puntos de fusión se midieron en tubos capilares abiertos en un equipo ELECTROTHERMAL 9300 y no se corrigieron. Los puntos de ebullición se obtuvieron durante la destilación con presión reducida de 1 mmHg. Todos los reactivos para las síntesis se adquirieron de la compañía Aldrich.

El procedimiento que se describe a continuación es general para la preparación de las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-c**. *Nota: El compuesto 4a no fue sintetizado debido a que los parámetros fisicoquímicos de los cálculos teóricos mostraron que éste compuesto presentaría poca eficiencia como inhibidor de corrosión.*

**Síntesis de N-[2-(2-Propil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-butiramida 4b.** En un matraz bola de 50 mL de dos bocas provisto con una barra magnética, un termómetro y una trampa Dean-Stark ensamblada a una llave de vidrio se mezclaron a temperatura ambiente y presión atmosférica 3.00 g (29.078 mmol) de dietilentriamina (DETA) y 5.12 g (58.156 mmol) de ácido butírico. Posteriormente se incrementó la temperatura de reacción hasta  $125 \pm 5$  °C, se redujo la presión hasta  $540 \pm 5$  mmHg y se agitó el sistema vigorosamente bajo estas condiciones por espacio de 2 horas. Al término de esta etapa se incrementó la temperatura de reacción hasta  $185 \pm 5$  °C, y se redujo la presión del sistema hasta  $40 \pm 5$  mmHg,

manteniendo estas condiciones por espacio de seis horas. Al final de la reacción se obtuvo un líquido de color café, el cual fue purificado a través de destilación en presión reducida (1 mmHg) para dar 3.86 g de **4b** como un líquido de color amarillo. El rendimiento de la reacción fue de 59 %; p.eb. (1 mmHg) 200 °C.

**N-[2-(2-pentil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-hexanamida 4c.** La reacción de 3.02 g (29.233 mmol) de DETA y 6.79 g (58.466 mmol) de ácido hexanóico dio un líquido color café, el cual fue destilado para dar 6.22 g de **4c** como un líquido de color amarillo. El rendimiento de la reacción fue de 75 %, p.eb. (1mmHg) 210 °C.

**N-[2-(2-heptil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-octanamida 4d.** La reacción de 2.03 g (19.705 mmol) de DETA y 5.68 g (39.412 mmol) de ácido octanóico dio un sólido café, el cual fue lavado con 30 mL de acetona para dar 6.22 g de **4d** como un sólido de color crema. El rendimiento de la reacción fue de 75 %, p.f. 33-35 °C.

**N-[2-(2-nonil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-decanamida 4e.** La reacción de 2.15 g (20.868 mmol) de DETA y 7.19 g (41.737 mmol) de ácido decanóico, dio un sólido café, el cual fue lavado con 30 mL de acetona para dar 7.39 g de **4e**. El rendimiento de la reacción fue de 90 %, p.f. 47-49 °C.

**N-[2-(2-undecil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-dodecanamida 4f.** La reacción de 2.02 g (19.531 mmol) de DETA y 7.83 g (39.062 mmol) de ácido láurico, dio un sólido café, el cual fue lavado con 30 mL acetona para dar 7.91 g de **4f**. El rendimiento de la reacción fue de 90 %, p.f. 63-65 °C.

**N-[2-(2-tridecil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-tetradecanamida 4g.** La reacción de 3.85 g (37.317 mmol) de DETA y 13.61 g (59.6019 mmol) de ácido mirístico, dio un sólido blanco, el cual no fue necesario lavarlo con acetona debido a la pureza presentada por este compuesto del cual se obtuvo 14.17 g de **4b**. El rendimiento de la reacción fue de 94 %, p.f. 74-75 °C.



El procedimiento que se describe a continuación es general para la preparación de los compuestos **5b–f**.

*Nota: Los compuestos **5a** y **5g** no fueron sintetizados debido a que los parámetros fisicoquímicos de los cálculos teóricos mostraron que estos compuestos presentarían poca eficiencia como inhibidores de corrosión.*

**N-[2-(2-butirilamino-etilamino)-etil]-butiramida 5b.** En un matraz bola de 250 mL provisto de una barra magnética se disolvieron 9.39 g (41.466 mmol) del compuesto **4b** en 100 mL de metanol y posteriormente se le agregaron 2.34 g (41.460 mmol) de hidróxido de potasio. El sistema se agitó vigorosamente a temperatura ambiente por espacio de 2 horas. Una vez concluida la reacción de hidrólisis se evaporó el metanol y al sólido obtenido se le agregó cloroformo en la mínima cantidad hasta disolver el producto, posteriormente se filtraron los sólidos y el filtrado se evaporó nuevamente para dar un sólido de color amarillo, el cual se lava con 150 mL de éter etílico y seca a temperatura ambiente para dar 4.52 g de **5b** como un sólido crema. El rendimiento de la reacción fue de 47 %, p.f. 83-85 °C.

**N-[2-(2-hexirilamino-etilamino)-etil]-hexanamida 5c.** La hidrólisis de 7.00g del compuesto **4c** dio 4.29 g de **5c** como un sólido blanco. El rendimiento de la reacción fue de 57 %, p.f. 88-90 °C.

**N-[2-(2-octirilamino-etilamino)-etil]-octanamida 5d.** La hidrólisis de 9.62g del compuesto **4d** dio 9.11 g de **5d** como un sólido blanco. El rendimiento de la reacción fue de 90 %, p.f. 97-99 °C.

**N-[2-(2-decarilamino-etilamino)-etil]-decanamida 5e.** La hidrólisis de 11.28 g del compuesto **4e** dio 10.85 g de **5e** como un sólido blanco. El rendimiento de la reacción fue de 92 %, p.f. 110-111 °C.

***N*-[2-(2-dodecanamino-etilamino)-etil]-dodecanamida 5f**. La hidrólisis de 1.48 g del compuesto **4f** dio 0.99 g de **5f** como un sólido blanco. El rendimiento de la reacción fue de 64 %, p.f. 110-112 °C.

### 2.3. EVALUACIONES ELECTROQUÍMICAS

Las pruebas electroquímicas para evaluar la eficiencia de los inhibidores sintetizados, se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato modular Marca AUTOLAB, modelo PGSTAT30 en el software AUTOLAB y ocupando el programa GPES (General Purpose Electrochemical System) versión. 4.9.

#### 2.3.1. Preparación de las soluciones

La preparación de la solución de ácido clorhídrico (HCl) 1N, se realizó con base en el siguiente cálculo y la estandarización se hizo según las normas ASTM E 200 - 97 sección 34 – 38<sup>41</sup>

$$2L \text{ solución HCl} \left[ \frac{1 \text{ eq}}{L} \left| \frac{36.5 \text{ g}}{1 \text{ eq}} \left| \frac{100 \text{ g R.A}}{36.5 \text{ g}} \left| \frac{mL}{1.18 \text{ g R.A}} \right. \right. \right] = 169.4915 \text{ mL de HCl}$$

De acuerdo al cálculo se procedió a tomar 170 mL del HCl con pipetas volumétricas de 100, 50 y 20 mL, aforando la solución con agua desionizada en un matraz aforado de 2 L.

De cada uno de los inhibidores se prepararon soluciones a 10, 25, 50 y 100 ppm a partir de una solución de 500 ppm en isopropanol; la preparación de estas soluciones se realizó de la siguiente forma: Primero se preparó una solución de 10000 ppm, de la cual se hizo una dilución a 1000 ppm y de ésta se preparó la solución de 500 ppm.

1. La solución de 10000 ppm se preparó pesando 0.10 g del inhibidor, el cual fue disuelto y aforado con isopropanol en un matraz aforado de 10 mL.
2. La solución de 1000 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 5 mL de la solución anterior de 10000 ppm y aforando con isopropanol en un matraz aforado de 50 mL.
3. La solución de 500 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 25 mL de la solución anterior de 1000 ppm y se aforó con isopropanol en un matraz aforado de 100 mL.

Las soluciones de 10, 25, 50 y 100 ppm se prepararon de la siguiente forma:

4. La solución de 10 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 2 mL de la solución de 500 ppm y se aforó con HCl 1N en un matraz aforado de 100 mL.
5. La solución de 25 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 5 mL de la solución de 500 ppm y se aforó con HCl 1N en un matraz aforado de 100 mL.
6. La solución de 50 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 10 mL de la solución de 500 ppm y se aforó con HCl 1N en un matraz aforado de 100 mL.
7. La solución de 100 ppm se preparó tomando con una pipeta volumétrica 20 mL de la solución de 500 ppm y se aforó con HCl 1N en un matraz aforado de 100 mL.

### *2.3.2. Procedimiento de las pruebas electroquímicas*

Las pruebas electroquímicas se realizaron con las soluciones de 10, 25, 50 y 100 ppm de cada uno de los inhibidores sintetizados, dichas pruebas se hicieron por duplicado para cada concentración con el fin de corroborar la reproducibilidad del experimento, observando un traslape de las curvas obtenidas.

Para la elaboración de cada prueba electroquímica, se empleó una celda de vidrio de 60 mL, y dos capilares de vidrio con una punta de platino, el sistema se montó como se aprecia en la figura 17. El circuito electroquímico constó de tres electrodos. El electrodo de trabajo (WE) de acero al carbón 1018 con una composición de 0.14-0.20 % C, 0.60-0.90 % Mn, 0.03 % P y 0.035 % S; como electrodo de referencia (RE) se emplea el de Calomel (RE) y un contra-electrodo de grafito. La corriente y el potencial se controlan usando un potenciostato/galvanostato por medio de una PC.

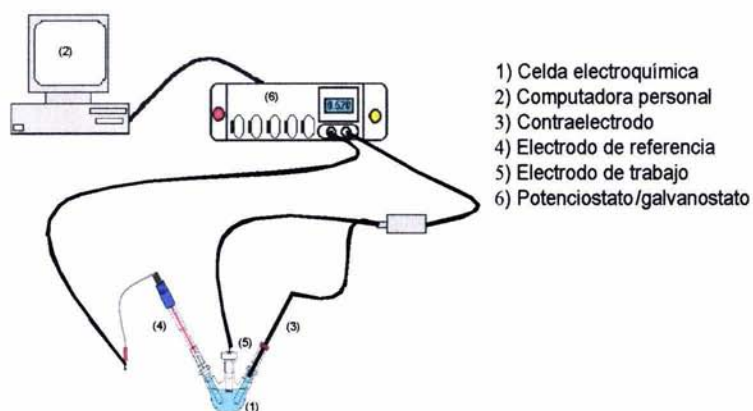


Figura 17. Diagrama del equipo de trabajo para las determinaciones electroquímicas.

El área cilíndrica del electrodo de trabajo se protege con un recubrimiento de teflón, de esta manera sólo el área transversal ( $0.5 \text{ cm}^2$ ) fue expuesta a la solución agresiva. El electrodo de trabajo fue pulido manualmente con lija de carburo de silicio de 600 grados, el pulido se realizó cada vez que se corrió la prueba procurando que la superficie del electrodo fuese lo más similar posible en cada corrida, debido a que de esta forma se asegura la reproducibilidad de los resultados (el pulido se realiza para remover los productos de corrosión adheridos a la superficie metálica); después del pulido el electrodo fue enjuagado con agua

desionizada y secado con papel absorbente evitando tocar con las manos la superficie expuesta. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

El proceso corrosivo se registra por medio de la aplicación de un potencial, obteniendo como respuesta un cambio de corriente medida por el Potenciostato/Galvanostato auxiliado del programa GPES, el cual se programó con los siguientes parámetros. Una velocidad de barrido de 5 mV/s con una amplitud de  $\pm 250$  mV a partir del potencial de circuito abierto (OCP) y un tiempo de estabilidad del OCP de 5 minutos. El barrido se efectuó de la rama catódica a la rama anódica. Estas condiciones experimentales se emplearon para el estudio de todos los inhibidores sintetizados. La corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) fue calculada de la parte lineal de la curva de potencial (E) versus el logaritmo de la corriente ( $\log ( i )$ ) usando la relación de Tafel.<sup>42,43</sup>

Una vez obtenidos la corriente y la velocidad de corrosión, la cual se calculó con ayuda del mismo programa GPES, se calcularon las eficiencias de cada concentración de inhibidor con respecto al blanco.

## 2.4. EVALUACIONES DE PÉRDIDA DE PESO

Para las pruebas de pérdida de peso se utilizó un equipo de herrumbre marca Control 5 (figura 18a) y se realizó una modificación a la norma NACE TM-0172-2001<sup>47</sup> (figuras 18b), la cual se describe a continuación:

Se utilizaron especímenes de acero al carbón 1010, cuya composición se muestra en la Tabla 1 y de las siguientes dimensiones 2.54 cm x 1.270 cm x 0.025 cm. Los especímenes no fueron pulidos, el medio agresivo utilizado fue una solución de HCl 1N, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y las concentraciones de inhibidor utilizadas fueron de 0, 10, 25, 50 y 100 ppm.

Tabla 1. Composición de los especímenes.	
Elementos	Porcentaje
C	0.07
P	0.08
Mn	0.034
Si	0.000
S	0.000
Fe	99.816

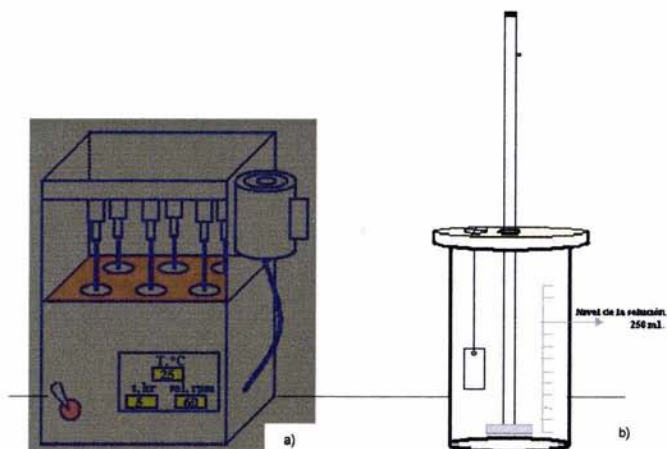


Figura 18. a) equipo de herrumbre, b) instalación de la propela y el espécimen.

#### 2.4.1. Preparación de las soluciones

La preparación de la solución de ácido clorhídrico (HCl) 1N y de las soluciones evaluadas, fue descrita anteriormente (ver Evaluaciones electroquímicas, Preparación de soluciones).

El ácido inhibido se preparó con 100 mL de HCl concentrado, 2.0 g de trióxido de antimonio y 5.0 g de cloruro estano.

#### 2.4.2. Evaluaciones de pérdida de peso

- 1 Los especímenes fueron desengrasados primeramente con cloroformo y posteriormente con hexano; una vez desengrasados su manipulación fue con pinzas evitando contacto con las manos.
- 2 Los especímenes se pesaron por duplicado, con el fin de tener un peso promedio de estos, obteniendo así una mayor precisión en la prueba conociendo la máxima variación permitida entre ambos pesos.
- 3 Los especímenes ya pesados fueron colocados dentro de un vaso corrosimétrico de 250mL (ver figura 18b), y posteriormente se le agregó la solución agresiva de HCl 1N y la cantidad determinada del inhibidor de corrosión que varió en concentración de 10, 25, 50 y 100ppm (ver inciso 2.3.1).
- 4 La prueba gravimétrica en el equipo de herrumbre se realizó por espacio de 5 horas, a temperatura ambiente y con agitación vigorosa. El tiempo de 5 horas para la prueba fue determinado monitoreando la velocidad de corrosión en los especímenes a diferentes tiempos, con el fin de obtener velocidades semejantes a las de las pruebas electroquímicas.
- 5 Las pruebas se realizaron por duplicado para cada concentración de los inhibidores, así como para los blancos de cada prueba.
- 6 Al final de la prueba, los especímenes fueron lavados por inmersión de manera consecutiva con cloroformo, acetona, agua, una solución de ácido inhibido, una solución de bicarbonato de potasio al 5 % en peso y agua, limpiado con un escobillón de alambre, enjuagado con agua y jabón, secado en una estufa a 60 °C y pesado, anotando éste como su peso final.
- 7 En función de la pérdida de peso y tomando como referencia el blanco se calculó la eficiencia de inhibición (Ecuación 1), mientras que para la evaluación de la velocidad de corrosión en milésimas de pulgadas de disminución por año (mpa) se tomó en cuenta el tiempo (en h) que duró

la prueba y los siguientes parámetros del testigo: a) pérdida de peso en gramos, b) área superficial en  $\text{cm}^2$ , c) densidad en  $\text{g} / \text{mL}$  y 3439370 que es el factor con el cual se pasa de centímetros a milésimas de pulgada y de horas a años (Ecuación 2).<sup>11</sup>

Ecuación 1: 
$$\% \text{ Eficiencia} = \left( \frac{\text{Pérdida de peso del blanco} - \text{Pérdida de peso}}{\text{Pérdida de peso del blanco}} \right) \times 100$$

Ecuación 2: 
$$\text{mpa} = \left( \frac{\text{Pérdida de peso del testigo}}{\text{Área del testigo} \times \text{Tiempo de la prueba} \times \text{Densidad del testigo}} \right) \times 3439370$$



## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1. SIMULACIÓN MOLECULAR

La simulación molecular presenta la ventaja de ofrecer un marco teórico importante para predecir propiedades fisicoquímicas y de interacción de una amplia gama de compuestos orgánicos y organometálicos.<sup>20</sup>

Con el objetivo de predecir de qué manera influyen la estructura del inhibidor y la longitud de la cadena hidrocarbonada sobre la eficiencia de inhibición a la corrosión en ambientes ácidos, siguiendo el concepto de que los compuestos orgánicos que se diseñaron en esta tesis forman una película protectora, y considerando los trabajos realizados por Ramachandran, Jovanicevich y Zamudio-Rivera<sup>11,34,35</sup> se procedió a:

- 1) Simular la interacción que puede existir entre una superficie de óxido de hierro (hematita), representada por el compuesto de coordinación  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3$  **1** y los compuestos **4a** y **5a**. Esto con el fin de determinar la manera en que influiría la estructura química del inhibidor sobre la eficiencia de inhibición.
- 2) Predecir las propiedades fisicoquímicas de los compuestos **4a-f** y **5a-f**. Esto con el fin de poder discernir como variaría la eficiencia de inhibición a la corrosión con respecto a la longitud de la cadena y tomando como referencia los compuestos 1-(2-hidroxietyl)-2-heptadecil-imidazolina y 1-(2-hidroxietyl)-2-heptadec-8-enil-imidazolina, previamente reportados en la literatura.<sup>11</sup>

### 3.1.1. Interacción molecular del compuesto de coordinación **1** con los compuestos **2a** y **3a**.

El análisis geométrico y conformacional para el compuesto de coordinación **1**, el cual representa la superficie infinita de la hematina, indicó que el isómero más estable es el que se muestra en la figura 19.

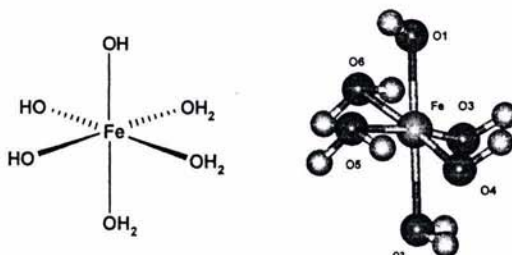


Figura 19. Modelo mononuclear propuesto a partir de datos cristalográficos de la Hematita.

La reacción teórica del compuesto **1** con los compuestos **4a** y **5a** dio origen a los compuestos **2a** y **3a**, respectivamente.

Las entalpías de reacción ( $\Delta H_R$ ) determinadas para la formación de los compuestos **2a** y **3a** fueron de  $-44.88$  y  $-56.57$  Kcal/mol, respectivamente (figura 20). Esto indica que las reacciones son termodinámicamente favorecidas y que el proceso de inhibición a la corrosión debe de llevarse a cabo de manera espontánea y a través de la formación de compuestos de coordinación en ambos casos.

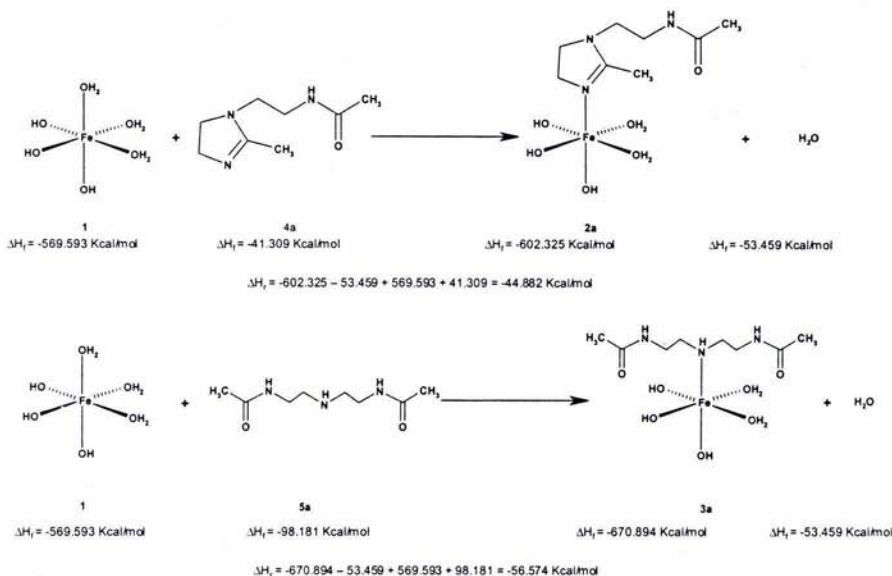


Figura 20. Reacción teórica entre los inhibidores tipo 4 y 5 con el modelo mononuclear de la superficie metálica.

La distancia de enlace N2-Fe para el compuesto de coordinación **2a** es de 1.86 Å, mientras que para el caso del compuesto de coordinación **3a** la distancia de enlace N2-Fe es de 1.91 Å (figura 21). La comparación de estas distancias de enlace permite observar que la interacción del compuesto tipo imidazolina con la superficie de hematita es más fuerte que la de su correspondiente precursor amídico, y por lo tanto, los compuestos del tipo **N-[2-(2-alkuil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas** deben ser mejores inhibidores de la corrosión que sus precursores del tipo **N-[2-(2-alkuiloilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas**.

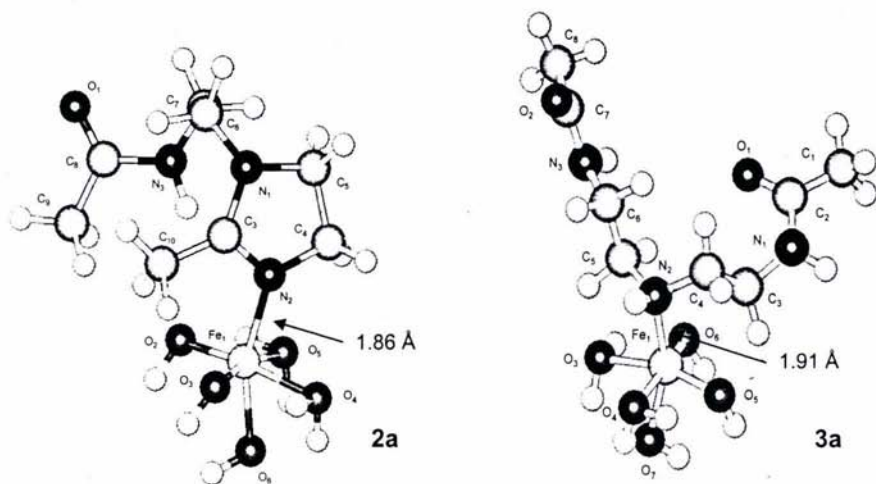


Figura 21. Distancia de enlace entre la Hematita y los compuestos **2a** y **3a**.

### 3.1.2. Determinaciones de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos **4a-g** y **5a-f**.

El grupo de Zamudio-Rivera reportó que dentro de un conjunto de compuestos tipo 1-(2-hidroxietil)-2-alkil-imidazolinas, la 1-(2-hidroxietil)-2-heptadecil-imidazolina **6** y la 1-(2-hidroxietil)-2-heptadec-8-enil-imidazolina **7** fueron las más eficientes como inhibidores de la corrosión al evaluarlas en medios ácidos a 7.5 ppm (Figura 22).

Derivado de este resultado, se determinaron a través de cálculos semiempíricos PM3, el coeficiente de partición y el volumen molecular de estos compuestos. Los resultados se muestran en la tabla 2.

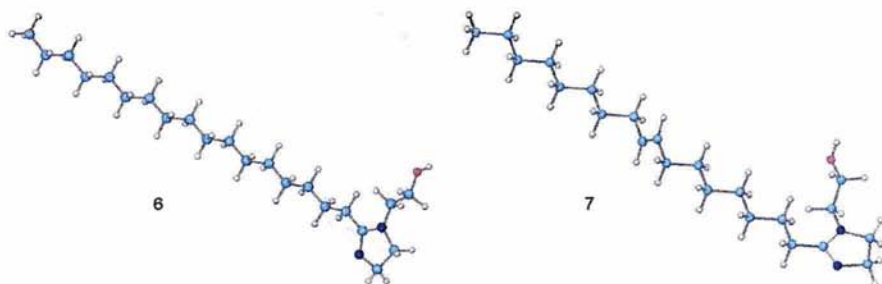


Figura 22. Compuestos de las 1-(2-hidroxietil)-2-alkil-imidazolininas, la 1-(2-hidroxietil)-2-heptadecil-imidazolinina **6** y 1-(2-hidroxietil)-2-heptadec-8-enil-imidazolinina **7**

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas teóricas de los compuestos <b>6</b> y <b>7</b>		
Compuesto	Coefficiente de partición	Volumen molecular (Å <sup>3</sup> )
<b>6</b>	<b>6.02</b>	<b>1299.74</b>
<b>7</b>	<b>6.28</b>	<b>1311.47</b>

Acorde a la tabla 2, y manteniendo la premisa de que los compuestos del tipo **N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas**, que presenten valores semejantes a estos parámetros fisicoquímicos, deben mostrar eficiencias de inhibición a la corrosión similares, se determinaron estas propiedades para los compuestos **4a-g** y los resultados se concentran en la Tabla 3.

<b>Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas teóricas de los compuestos 4a-g y 5a-g</b>		
<b>Compuesto</b>	<b>Coefficiente de partición</b>	<b>Volumen molecular (Å<sup>3</sup>)</b>
4a	-0.82	575.09
4b	1.23	753.36
4c	2.82	920.40
4d	4.40	1098.31
4e	<b>5.59</b>	<b>1271.83</b>
4f	<b>7.57</b>	<b>1447.06</b>
4g	9.16	1660.23
5a	-2.13	652.30
5b	-0.08	798.27
5c	1.50	1006.89
5d	<b>3.09</b>	<b>1177.70</b>
5e	<b>4.67</b>	<b>1331.94</b>
5f	6.26	1521.13
5g	7.84	1674.22
<b>Los cálculos fueron hechos en un nivel de teoría PM3-NDO.</b>		

El análisis de los resultados de la tabla anterior y utilizando como punto de referencia los compuestos **6** y **7**, nos indica que el compuesto más eficiente como inhibidor de la corrosión en la familia de las **N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas** deberá encontrarse entre **4e** y **4f**. Mientras que para la familia de las **N-[2-(2-alkiloilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas** se encontrara entre **5d** y **5e**.

### 3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS 4b-g y 5b-f.

Tomando como referencia los resultados obtenidos de la simulación molecular y considerando realizar un estudio sistemático, se procedió a la síntesis de las **N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas 4b-4g** y sus precursores **N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas 5b-5f**.

La síntesis de los compuestos **4a**, **5a** y **5g**, se descartó debido a que los parámetros fisicoquímicos indicaban que la probabilidad de que funcionaran como inhibidores de la corrosión era casi nula.

#### 3.2.1. Síntesis y Caracterización de las *N*-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g**.

La obtención de las *N*-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** a partir de la reacción de la dietilentriamina **8** con los ácidos carboxílicos **9b-9g** en relación molar 1 a 2 (Figura 23).

La primera etapa de la síntesis se lleva a cabo a una temperatura de  $125 \pm 5$  °C y una presión de  $540 \pm 5$  mmHg; y en ella se obtienen como productos las precursoras *N*-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **5b-f** en mezcla con las *N*-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g**. El porcentaje en el cual se encuentran presentes los compuestos **4b-g** en las mezclas de reacción varía del 40 al 70% y fueron determinados a través de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 24).

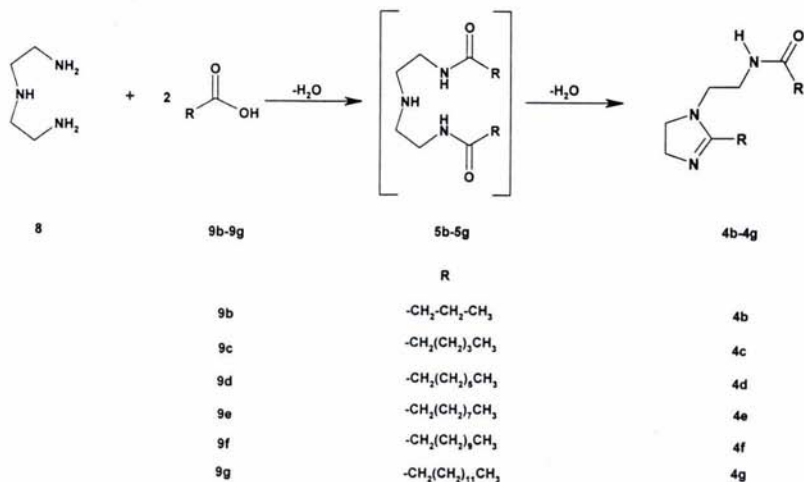


Figura 23. Ruta de síntesis de las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** y las N-[2-(2-alkilolilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas **5b-f**.

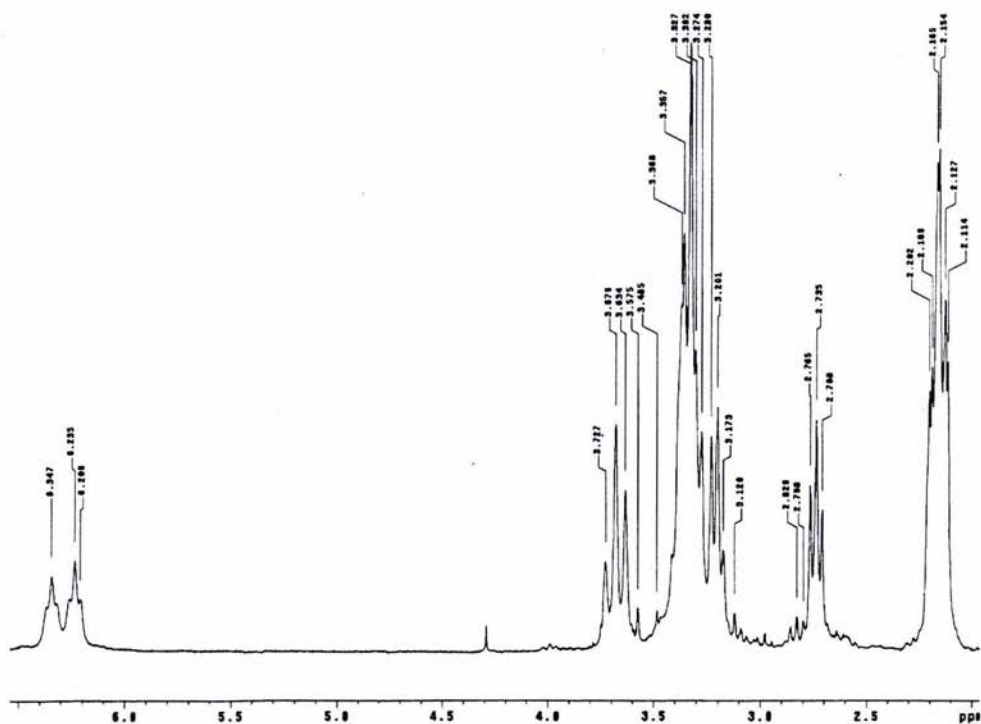


Figura 24. Espectro de RMN <sup>1</sup>H para la mezcla de reacción **4b/5b**.

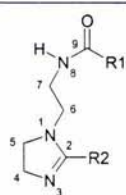


Posteriormente la temperatura de la mezcla de reacción se incrementa hasta  $185 \pm 5$  °C y la presión del sistema se reduce hasta  $40 \pm 5$  mmHg; obteniéndose como crudo de reacción las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g**, las cuales se purifican por destilación a vacío (**4b-c**) o lavados con diferentes disolventes (**4d-g**). Los rendimientos de la síntesis se muestran en la tabla 4.

Compuesto	Rendimiento (%)
<b>4b</b>	59
<b>4c</b>	75
<b>4d</b>	70
<b>4e</b>	90
<b>4f</b>	90
<b>4g</b>	94

La Tabla 5 muestra los datos de RMN de  $^1\text{H}$  para la estructura base de los compuestos **4b-g**. Estos compuestos presentan una señal triple para el protón amídico en el intervalo de 5.88-6.58 ppm, y una señal múltiple para los protones H-4 en el intervalo de 3.53-3.71 ppm. Los protones H-5, H-6 y H-7 tienen desplazamientos químicos muy semejantes y aparecen traslapados en el intervalo de 3.10-3.38 ppm. Las señales remanentes aparecen traslapadas dependiendo de la longitud de las cadenas. La cantidad de hidrógenos presentes se verificó por medio de la integral bajo la curva. La pureza de los productos fue determinada en los espectros de  $^1\text{H}$  y para todos ellos fue mayor al 98 %. La figura 25 muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4b**.

**Tabla 5. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos 4b-g  
a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .  $\delta$ = ppm, J= Hz.**



Compuesto

**4b:** R1=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

R2=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**4c:** R1=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

R2=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**4d:** R1=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

R2=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

Compuesto

**4e:** R1=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

R2=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**4f:** R1=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

R2=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**4g:** R1=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

R2=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

COMPUESTO	NH	H-4	H-5	H-6	H-7
<b>4b</b>	6.58, t, J=4.8, 1H	3.62-3.53, m, 2H	3.33-3.25, m, 2H	3.16-3.07, m, 2H	3.33-3.25, m, 2H
<b>4c</b>	6.24, t, J=5.0, 1H	3.66-3.57, m, 2H	3.37-3.27, m, 2H	3.16-3.10, m, 2H	3.37-3.27, m, 2H
<b>4d</b>	6.28, t, J=5.4, 1H	3.71-3.62, m, 2H	3.39-3.32, m, 2H	3.21-3.15, m, 2H	3.39-3.32, m, 2H
<b>4e</b>	6.13, t, J=5.4, 1H	3.69-3.60, m, 2H	3.36-3.30, m, 2H	3.20-3.13, m, 2H	3.36-3.30, m, 2H
<b>4f</b>	6.34, t, J=5.5, 1H	3.72-3.62, m, 2H	3.37-3.32, m, 2H	3.23-3.17, m, 2H	3.37-3.32, m, 2H
<b>4g</b>	5.88, t, J=5.0, 1H	3.71-3.61, m, 2H	3.38-3.32, m, 2H	3.20-3.14, m, 2H	3.38-3.32, m, 2H

**4b:** H-10, 2.08, t, J=7.4, 2H; H-11, 1.66-1.45, m, 2H; H-12, 0.85, t, J=7.2, 3H; H-13, 2.06, t, J=7.6, 2H; H-14, 1.66-1.45, m, 2H; H-15, 0.87, t, J=7.4, 3H. **4c:** H-10, 15, 2.10, m, 4H; H-11, 16, 1.56, m, 4H; H-12, 13, 17, 18, 1.38-1.18, m, 8H; H-14, 19, 0.84, t, J=6.8, 6H. **4d:** H-10, 17, 2.16, m, 4H; H-11, 18, 1.60, m, 4H; H-12, 13, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 1.40-1.19, m, 16H; H-16, 23, 0.87, t, J=5.9, 6H. **4e:** H-10, 19, 2.14, m, 4H; H-11, 20, 1.58, m, 4H; H-12, 13, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 1.38-1.15, m, 24H; H-18, 27, 0.84, t, J=6.4, 6H. **4f:** H-10, 21, 2.15, m, 4H; H-11, 22, 1.58, m, 4H; H-12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 1.38-1.13, m, 32H; H-20, 31, 0.85, t, J=6.4, 6H. **4g:** H-10, 23, 2.13, m, 4H; H-11, 24, 1.59, m, 4H; H-12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 1.40-1.10, m, 40H; H-22, 35, 0.86, t, J=6.2, 6H.

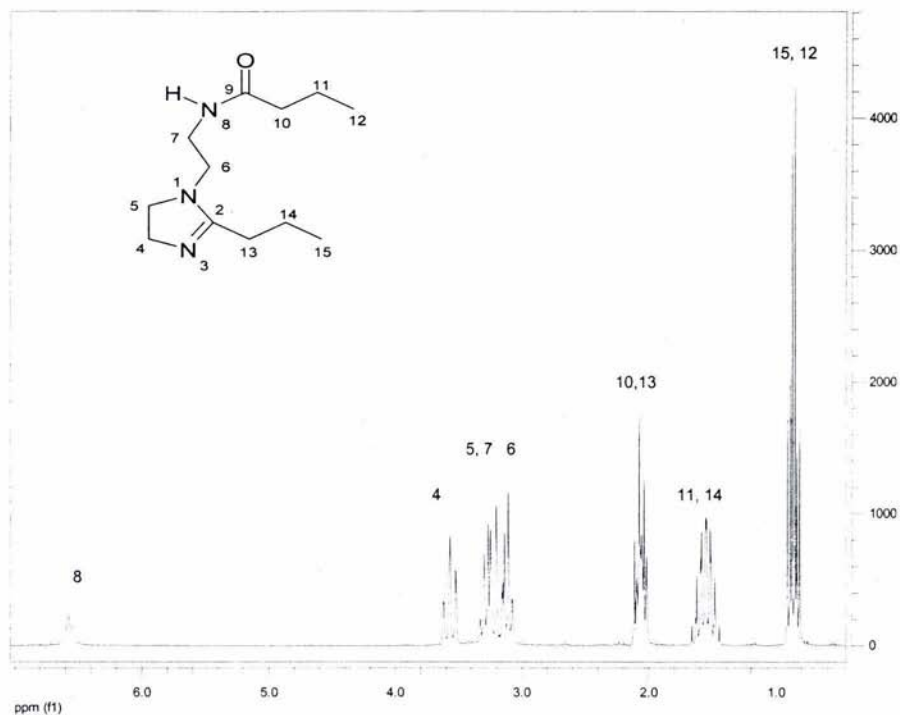
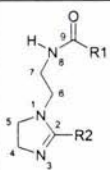


Figura 25. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 200 MHz para el compuesto **4b** en  $\text{CDCl}_3$ .

La Tabla 6 muestra los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para la estructura base de los compuestos **4b-g**. Estos compuestos presentan dos señales de carbonos  $\text{sp}^2$   $\text{C}=\text{X}$ , la más desprotegida pertenece al carbonilo amídico ( $\text{X}=\text{O}$ ) (C-9) en un intervalo entre 173.2 y 172.9 ppm, la señal más protegida pertenece al carbono imidazolinico ( $\text{X}=\text{N}$ ) (C-2) en un intervalo de 167.7 a 166.9 ppm, ambos en desplazamientos característicos para dichos grupos funcionales. Las señales correspondientes a C-4,5,6,7, aparecen de mayor a menor frecuencia en los siguientes intervalos, respectivamente, 52.2 a 50.9 ppm, 50.2 a 49.9 ppm, 46.8 a 46.4 ppm y 38.0 a 36.6 ppm. Las demás señales fueron asignadas en función de las longitudes de las cadenas, con mayor o menor detalle, ya que en algunos casos tienen desplazamientos químicos muy cercanos. La figura 26 muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **4b**.

**Tabla 6. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos 4b-g  
A 50 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .  $\delta = \text{ppm}$ .**

	Compuesto			Compuesto		
	<b>4b:</b> R1=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> R2=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>4c:</b> R1=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> R2=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>4d:</b> R1=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> R2=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	<b>4e:</b> R1=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> R2=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>4f:</b> R1=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> R2=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>4g:</b> R1=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> R2=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>				
COMPUESTO	C-2	C-4	C-5	C-6	C-7	C-9
<b>4b</b>	166.9	52.0	50.0	46.4	37.9	172.9
<b>4c</b>	167.2	52.2	50.1	46.6	36.6	173.0
<b>4d</b>	167.2	52.2	50.1	46.6	38.0	173.0
<b>4e</b>	167.3	52.0	50.1	46.7	37.9	173.0
<b>4f</b>	167.7	50.9	49.9	46.5	37.8	173.2
<b>4g</b>	167.4	52.2	50.2	46.8	38.0	173.1
<b>4b:</b> C-10, 38.4; C-11, 19.8; C-12, 14.0; C-13, 29.7; C-14, 19.1; C-15, 13.8. <b>4c:</b> C-10, 37.9; C-11, 16, 26.3, 25.5; C-12, 17, 22.5, 22.4; C-13, 18, 31.8, 31.5; C-14, 19, 14.1, 14.0; C-15, 27.9. <b>4d:</b> C-10, 36.7; C-11, 18, 26.6, 25.8; C-12, 19, 31.7, 31.7; C-13, 14, 20, 21, 29.6, 29.3, 29.2, 29.1; C-15, 22, 22.7, 22.7; C-16, 23, 14.2, 14.2; C-17, 28.0. <b>4e:</b> C-10, 36.7; C-11, 20, 26.6, 25.8; C-12, 21, 31.9, 31.9; C, 13-16, 22-25, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4; C-17, 26, 22.8, 22.8; C-18, 27, 14.2, 14.2; C-19, 28.0. <b>4f:</b> C-10, 36.7; C-11, 22, 26.6, 25.9; C-12, 23, 32.0, 32.0; C, 13-18, 24-29, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4; C-19, 30, 22.8, 22.8; C-20, 31, 14.3, 14.3; C-21, 27.6. <b>4g:</b> C-10, 36.8; C-11, 24, 26.7, 25.9; C-12, 25, 32.0, 32.0; C, 13-20, 26-33, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5; C-21, 34, 22.8, 22.8; C-22, 35, 14.3, 14.3; C-23, 28.0.						

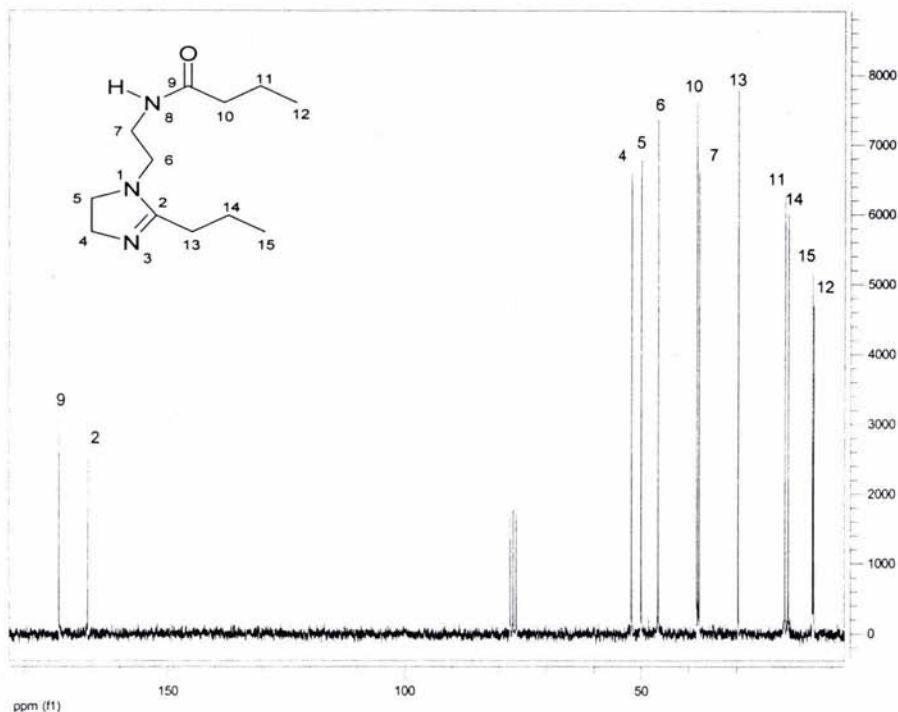


Figura 26. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  a 50.29 MHz para el compuesto **4b** en  $\text{CDCl}_3$ .

Para todos los compuestos fue necesario efectuar experimentos bidimensionales de correlación heteronuclear  $|^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})|$  (HETCOR), que facilitaron la asignación de aquellos carbonos que tienen hidrógenos vecinos. Fueron particularmente útiles para la asignación de las señales de la estructura base. Un ejemplo de asignación inequívoca para esta serie es la correspondiente a los carbonos *alfa* de C-2 y C-9. En base al análisis de este tipo de espectros se logró generalizar una tendencia, mostrando que las partes iniciales y finales en ambas cadenas son prácticamente constantes e identificables en los espectros de una dimensión, mientras que el traslapamiento se fue incrementando para la parte central de dichas cadenas. También fue necesario realizar experimentos de correlación homonuclear  $^1\text{H}-^1\text{H}$  (COSY), que facilitaron la asignación de los

hidrógenos vecinos entre sí, como para diferenciar los grupos de hidrógenos NH, H-7 y H-6 de H-4 y H-5, así como también los hidrógenos *alfa* y *beta* a C-2 y C-9. Finalmente, se realizaron experimentos de correlación heteronuclear a larga distancia  $|^nJ(^{13}C-^1H)| = 6 \text{ Hz}$  ( $n=2, 3$ ) (COLOC), que fueron de utilidad para determinar los hidrógenos *alfa* a los carbonos C-2 y C-9, así como también la diferenciación de las señales entre ambas cadenas.

La tabla 7 muestra las bandas esperadas, en los espectros de infrarrojo, para los compuestos **4b-g**. Una banda para el grupo NH en el intervalo de 3316-3192  $\text{cm}^{-1}$ , una banda para el carbonilo en el intervalo de 1660-1635  $\text{cm}^{-1}$ , una banda para el grupo amídico (HNC=O) de 1550 a 1545  $\text{cm}^{-1}$  y una banda del grupo imínico (C=N) de 1635 a 1603  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>Compuesto</b>	<b>NH</b>	<b>C=O</b>	<b>HNC=O</b>	<b>C=N</b>
<b>4b</b>	3291	1657	1546	1605
<b>4c</b>	3299	1660	1545	1605
<b>4d</b>	3296	1655	1549	1607
<b>4e</b>	3294	1653	1549	1608
<b>4f</b>	3192	1658	1550	1603
<b>4g</b>	3316	1635	1547	1635

### 3.2.2. Síntesis y Caracterización de los precursores N-[2-(2-alkiloilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas **5b-f**.

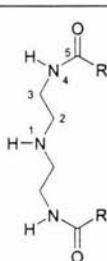
Los compuestos N-[2-(2-alkiloilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas **5b-f** se obtuvieron de la reacción de hidrólisis de las correspondientes N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-f**.

La reacción de hidrólisis se realizó en metanol e hidróxido de potasio en relación molar 1 a 1 con respecto a las N-[2-(2-alkuil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-f** y en agitación por espacio de 2 horas a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente y el sólido remanente se disolvió en cloroformo, la solución se filtró, separando la fase insoluble, posteriormente se evaporó el cloroformo y el producto fue lavado con éter etílico. Los rendimientos de la síntesis se muestran en la tabla 8.

<b>Compuesto</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>5b</b>	47
<b>5c</b>	57
<b>5d</b>	90
<b>5e</b>	92
<b>5f</b>	64

La Tabla 9 muestra los datos de RMN de  $^1\text{H}$  para la estructura base de los compuestos **5b-f**. Estos compuestos presentan una señal triple para el protón amídico (H-4) en el intervalo de 6.59-6.28 ppm, una señal doble de triples para los protones H-3 en el intervalo de 3.30-3.26 ppm, los protones H-2 presentan una señal triple en el intervalo de 2.72-2.68 ppm. Los protones H-6 también presentan una señal triple en el intervalo de 2.16-2.11 ppm. Las señales remanentes aparecen traslapadas dependiendo de la longitud de las cadenas. La cantidad de señales presentes se verificó por medio de la integral bajo la curva. La pureza de los productos fue determinada en los espectros de  $^1\text{H}$ , y para todos ellos fue mayor al 98 %. La figura 27 muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **5b**.

**Tabla 9. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos 5b-f  
a 200 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .  $\delta$ = ppm, J= Hz.**



Compuesto

5b: R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

5c: R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

5d: R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

5e: R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

5f: R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

COMPUESTO	H-1	H-2	H-3	H-4	H-6
5b	1.85, s, 1H	2.68, t, J=5.4, 4H	3.26, dt, J=5.8, 5.4, 4H	6.59, t, J=5.8, 2H	2.11, t, J=7.4, 4H
5c	---	2.72, t, J=5.6, 4H	3.30, dt, J=6.0, 5.6, 4H	6.47, t, J=6.0, 2H	2.16, t, J=7.4, 4H
5d	1.92, s, 1H	2.72, t, J=5.8, 4H	3.29, dt, J=5.8, 4.8, 4H	6.40, t, J=4.8, 2H	2.16, t, J=6.7, 4H
5e	---	2.72, t, J=5.8, 4H	3.30, dt, J=5.8, 5.1, 4H	6.28, t, J=5.1, 2H	2.16, t, J=7.4, 4H
5f	1.94, s, 1H	2.72, t, J=5.6, 4H	3.30, dt, J=5.6, 5.1, 4H	6.26, t, J=5.1, 2H	2.16, t, J=7.4, 4H

5b: H-7, 1.59, sx, J=7.4, 4H; H-8, 0.88, t, J=7.4, 6H. 5c: H-7, q, J=7.4, 4H; H-8,9, 1.27, m, 8H; H-10, 0.86, t, J=6.6, 6H. 5d: H-7, 1.59, q, J=6.7, 4H; H-8,9,10,11, 1.24, m, 16H; H-12, 0.84, t, J=6.3, 6H. 5e: H-7, 1.59, q, J=7.4, 4H; H-8,9,10,11,12,13 1.23, m, 24H; H-14, 0.85, t, J=6.4, 6H. 5f: H-7, 1.60, q, J=7.4, 4H; H-8,9,10,11,12,13,14,15 1.23, m, 32H; H-16, 0.85, t, J=6.5, 6H.



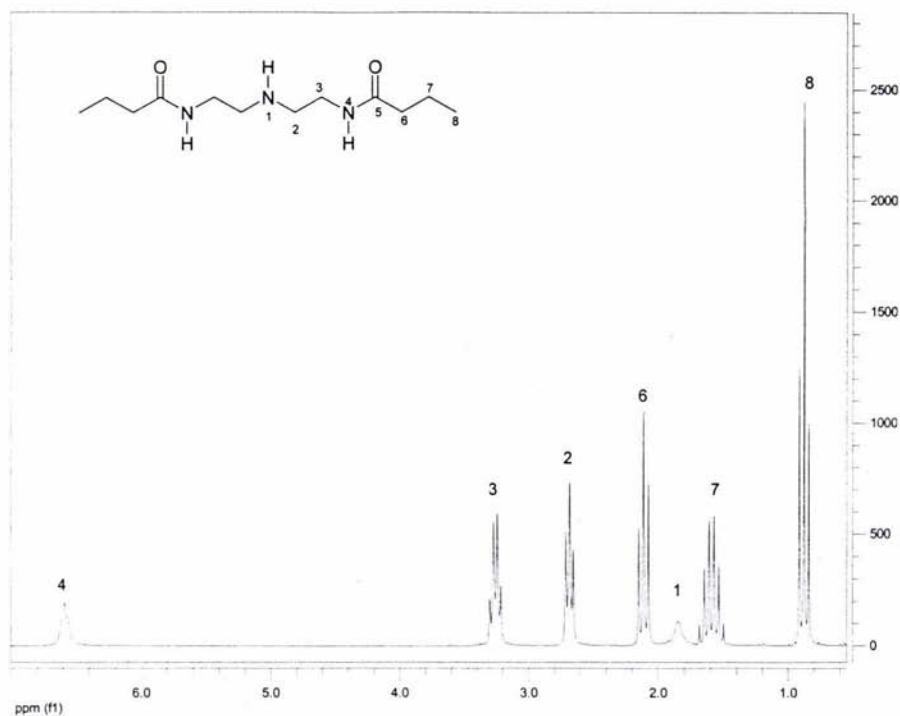
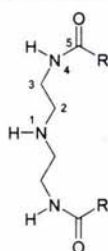


Figura 27. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 200 MHz para el compuesto **5b** en  $\text{CDCl}_3$ .

La Tabla 10 muestra los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para la estructura base de los compuestos **5b-g**. Estos compuestos presentan una señal de carbonilo que pertenece al carbono amídico (C-5), en un intervalo entre 173.4 y 173.2 ppm. Así como en el caso de los compuestos **4b-g**, este desplazamiento químico es característico para este grupo funcional. Las señales correspondientes a C-2, 3, 6 y 7 aparecen de mayor a menor frecuencia en los siguientes intervalos: 48.5 a 48.4 ppm, 39.1 a 39.0 ppm, 38.8 a 38.5 ppm y de 25.9 a 25.6 ppm, respectivamente. Las señales restantes se asignaron dependiendo de las longitudes de las cadenas, con mayor o menor detalle, ya que en algunos casos tienen desplazamientos químicos muy cercanos. En la figura 28 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  referente al compuesto **5b**.

**Tabla 10. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos 5b-f a 50 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .  $\delta = \text{ppm}$ .**



Compuesto

**5b:** R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**5c:** R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**5d:** R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**5e:** R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

**5f:** R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

COMPUESTO	C-2	C-3	C-5	C-6	C-7
<b>5b</b>	48.4	39.0	173.2	38.5	19.3
<b>5c</b>	48.4	39.0	173.4	36.7	25.6
<b>5d</b>	48.4	39.0	173.4	36.8	25.9
<b>5e</b>	48.5	39.1	173.3	36.8	25.9
<b>5f</b>	48.5	39.1	173.4	36.8	25.9

**5b:** C-8, 13.6. **5c:** C-8, 31.5; C-9, 22.5; C-10, 14.1. **5d:** C-8, 9, 29.4, 29.1; C-10, 31.8; C-11, 22.7; C-12, 14.2. **5e:** C-8, 9, 10, 11, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4; C-12, 31.9; C-13, 22.7; C-14, 14.3. **5f:** C-8, 9, 10, 11, 12, 13, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4; C-14, 32.0; C-15, 22.8; C-16, 14.3.

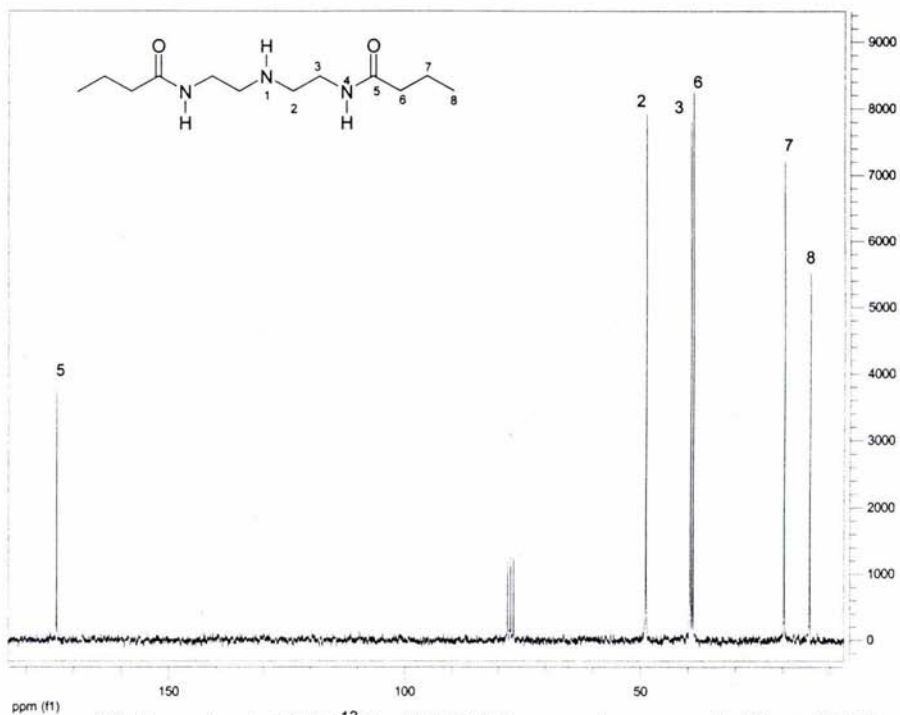


Figura 28. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  a 50.29 MHz para el compuesto **5b** en  $\text{CDCl}_3$ .

Para los compuestos **5b-f** se realizaron experimentos bidimensionales de correlación heteronuclear [ $^1\text{J}(\text{C}-\text{H})$ ] (HETCOR). Este tipo de experimentos facilitaron la asignación de los carbonos que tienen hidrógenos vecinos. Además fueron útiles para la asignación de las señales de la estructura base que se concentran en las tablas 9 y 10. El análisis de este tipo de espectros permitió observar una tendencia, mostrando que el traslapamiento se incrementa sustancialmente al incrementar la longitud de la cadena, siendo tanto los hidrógenos como los carbonos de la parte central de la misma, los que se encuentran en desplazamientos químicos más cercanos. También fue necesario realizar experimentos de correlación homonuclear  $^1\text{H}-^1\text{H}$  (COSY), que facilitaron la asignación de los hidrógenos vecinos entre sí, como para el caso de diferenciar

los grupos de hidrógenos acoplados H-2, H-3 y H-4, así como también para los hidrógenos H-6 y H-7.

La tabla 11 muestra las bandas esperadas para los compuestos **5b-f**. Una banda para el NH en el intervalo de 3285-3238  $\text{cm}^{-1}$ , una banda para el grupo amídico (HNC=O) de 1564 a 1556  $\text{cm}^{-1}$ , y la banda para el carbonilo de 1633 a 1621  $\text{cm}^{-1}$ .

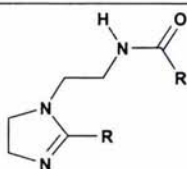
Tabla 11. Datos de infrarrojo de los compuestos <b>5b-f</b> .			
Compuesto	NH	HNC=O	C=O
<b>5b</b>	3240	1556	1623
<b>5c</b>	3240	1556	1622
<b>5d</b>	3238	1557	1621
<b>5e</b>	3285	1562	1633
<b>5f</b>	3285	1564	1633

### 3.3 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA INHIBICIÓN A LA CORROSIÓN EN ÁCIDO CLORHÍDRICO 1N.

#### 3.3.1 Evaluación electroquímica.

Las tablas 12 y 13 muestran los datos de eficiencia de inhibición a la corrosión, obtenidos a través de la técnica electroquímica de polarización lineal a concentraciones de 10, 25, 50 y 100 ppm, para las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** y sus precursores N-[2-(2-alkilolilaminoetilamino)-etil]-alquilamidas **5b-f**. Las velocidades de corrosión se calcularon siguiendo los criterios de la norma ASTM.<sup>36,39</sup>

**Tabla 12. Datos de eficiencias de inhibición a la corrosión por la técnica electroquímica de polarización lineal para los compuestos 4b-g.**

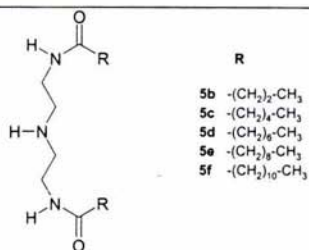


	R
<b>4b</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>4c</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>4d</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>4e</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>4f</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>4g</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -CH <sub>3</sub>

Compuesto	Concentración (ppm)	Velocidad de corrosión (mpa)	Eficiencia de inhibición (%)
<b>4b</b>	10	277.1	21.9
	25	114.1	67.9
	50	100.5	71.7
	100	102.8	71.0
<b>4c</b>	10	96.7	72.7
	25	81.3	77.1
	50	89.8	74.7
	100	54.8	84.6
<b>4d</b>	10	57.9	83.7
	25	22.3	93.7
	50	21.2	94.0
	100	5.6	98.4
<b>4e</b>	10	35.1	90.1
	25	42.1	88.2
	50	26.7	92.5
	100	10.7	97.0
<b>4f</b>	10	19.1	94.6
	25	27.1	92.4
	50	32.0	91.0
	100	18.2	94.9
<b>4g</b>	10	58.1	83.6
	25	42.1	88.2
	50	26.7	92.5
	100	10.7	97.0
<b>Blanco</b>	---	354.9	---

Las velocidades de corrosión se calcularon siguiendo los criterios de la norma ASTM.<sup>36,39</sup>

**Tabla 13. Datos de eficiencias de inhibición a la corrosión por la técnica electroquímica de polarización lineal para los compuestos 5b-f.**



Compuesto	Concentración (ppm)	Velocidad de corrosión (mpa)	Eficiencia de inhibición (%)
5b	10	447.2	-25.9
	25	228.8	35.5
	50	185.2	47.8
	100	102.7	71.1
5c	10	407.8	-14.9
	25	287.5	19.0
	50	185.5	47.7
	100	80.9	77.2
5d	10	55.7	19.8
	25	10.9	35.5
	50	23.64	50.9
	100	35.6	93.3
5e	10	265.2	25.3
	25	210.7	40.6
	50	114.9	67.6
	100	14.6	95.9
5f	10	307.3	13.4
	25	204.0	42.5
	50	64.9	81.7
	100	24.8	93.0
Blanco	---	354.9	---

Las velocidades de corrosión se calcularon siguiendo los criterios de la norma ASTM.<sup>36,39</sup>

El análisis de los resultados de estas tablas muestra que en ambas familias de compuestos, la eficiencia de inhibición aumenta conforme se incrementa la concentración del inhibidor de 10 a 100 ppm.

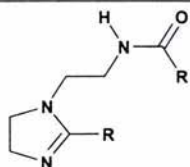
Por otra parte, la industria del Petróleo en México tiene como estándar la evaluación del desempeño de un inhibidor de corrosión a dosificaciones menores de 25 ppm. De acuerdo a este criterio y a los datos de la Tabla 1, se puede observar que la eficiencia de inhibición en las es una función de la longitud de la cadena hidrofóbica y por lo tanto del coeficiente de partición y del volumen molecular. Específicamente, a 10 ppm los compuestos más eficientes son **4e** y **4f**, tal como se había predicho a través de la simulación molecular para esta familia de compuestos.

Un análisis comparativo entre los compuestos **4b-g** y **5b-f** a concentraciones de 25 ppm o menores, muestra que las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** son mejores inhibidores de la corrosión que sus los precursores amídicos **5b-f**. Este comportamiento indica que la eficiencia depende de factores electrónicos, directamente relacionados con la estructura de los inhibidores, y concuerda con lo predicho a través de simulación molecular de que compuestos con nitrógenos imidazolinicos forman películas más resistentes al proceso de la corrosión en medios ácidos que sus correspondientes precursores amídicos.

### 3.3.2 Evaluación gravimétrica.

Debido a que en la actualidad Petróleos Mexicanos emplea técnicas gravimétricas para evaluar el desempeño de los inhibidores que utiliza para controlar los problemas de corrosión en sus instalaciones, se realizaron pruebas de pérdida de peso para determinar la eficiencia de inhibición de las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** y las N-[2-(2-alkiloilaminoetilamino)-etil]-alquilamidas **5d-f**. Las tablas 14 y 15 muestran los resultados obtenidos de la evaluación.

**Tabla 14. Datos de eficiencias de inhibición a la corrosión por la técnica de pérdida de peso para los compuestos 4d-g.**



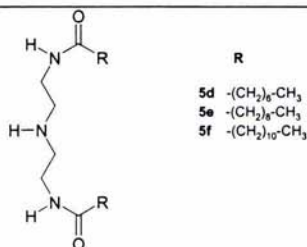
- R
- 4d**  $-(\text{CH}_2)_6\text{-CH}_3$   
**4e**  $-(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_3$   
**4f**  $-(\text{CH}_2)_{10}\text{-CH}_3$   
**4g**  $-(\text{CH}_2)_{12}\text{-CH}_3$

Compuesto	Concentración (ppm)	Velocidad de corrosión (mpa)	Eficiencia de inhibición (%)
<b>4d</b>	10	138.5	32.2
	25	82.9	59.4
	50	103.3	49.5
	100	134.3	34.3
<b>4e</b>	10	93.5	54.2
	25	75.9	62.8
	50	78.3	61.7
	100	134.2	34.3
<b>4f</b>	10	51.9	74.6
	25	43.1	78.9
	50	51.9	74.6
	100	68.5	66.5
<b>4g</b>	10	71.8	64.9
	25	63.9	68.7
	50	34.3	83.2
	100	94.0	54.0
<b>Blanco</b>	---	204.4	---

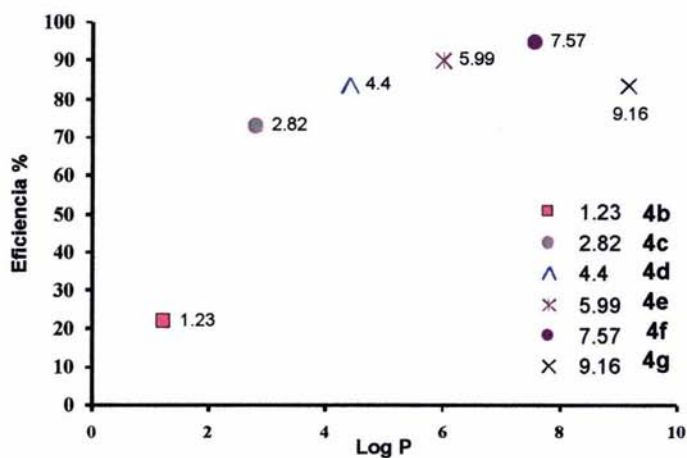


**Tabla 15. Datos de eficiencias de inhibición a la corrosión por la técnica de pérdida de peso para los compuestos 5d-f.**

Compuesto	Concentración (ppm)	Velocidad de corrosión (mpa)	Eficiencia de inhibición (%)
<b>5d</b>	10	510.4	-149.8
	25	145.9	28.6
	50	90.3	55.8
	100	112.5	44.9
<b>5e</b>	10	243.6	19.2
	25	141.3	30.9
	50	119.0	41.8
	100	124.1	39.3
<b>5f</b>	10	139.4	31.8
	25	98.6	51.7
	50	76.9	62.4
	100	72.3	64.6
<b>Blanco</b>	---	204.4	---



Por último, la gráfica 1 muestra la relación que existe entre el coeficiente de partición ( $\log P$ ) y la eficiencia encontrada para las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidroimidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** en las evaluaciones electroquímicas. Esto corrobora una vez más lo predicho en la simulación molecular, lo cual indica que los compuestos que presentarán valores semejantes en coeficiente de partición y volumen molecular serán los de mayor eficiencia.



Gráfica 1. Relación del coeficiente de partición (Log P) con la eficiencia de las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g**.

## CONCLUSIONES

1. La simulación molecular es una herramienta poderosa para diseñar compuestos nuevos base imidazolina con propiedades inhibitorias a la corrosión mejoradas.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la simulación molecular, en donde se emplearon cálculos semiempíricos mediante el método PM3, podemos concluir lo siguiente:

Las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas, al interactuar el nitrógeno imínico en la superficie del oxido de hierro, presentan un enlace más fuerte que el que forman las N-[2-(2-alkiloilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas precursoras, con el nitrógeno amínico, en la misma superficie. Esto se refleja directamente en los valores obtenidos de distancia de enlace de los respectivos nitrógenos con el átomo de hierro en los compuestos de coordinación calculados.

2. La eficiencia de la inhibición a la corrosión de las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** y de las N-[2-(2-alkiloilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas precursoras, en ambientes de ácido clorhídrico, es una función de la concentración del inhibidor. Siendo el compuesto presente en mayor concentración, el más eficiente en pruebas de desempeño.
3. Las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g** son mejores inhibidores de corrosión que las N-[2-(2-alkiloilamino-etilamino)-etil]-alquilamidas precursoras. Por lo que la eficiencia de inhibición a la corrosión depende de factores electrónicos inherentes a la estructura del inhibidor y particularmente a la nucleofilicidad del sitio donador.

4. La eficiencia de la inhibición a la corrosión para las N-[2-(2-alkil-4,5-dihidro-imidazol-1-il)-etil]-alquilamidas **4b-g**, a concentraciones de 25 ppm o menores, depende de la longitud de la cadena, y por ende, del coeficiente de partición.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## REFERENCIAS

1. <http://www.escolar.com/article.php?sid=236>
2. <http://www.procainsa.com/noticias/iberia-actualidad.html>
3. Drela, I; Falewicz, P.; Kuczowska, S.; *Wat. Res.* **1998**, 32, 3188.
4. Oppenlaender, K.; Stork, K.; Barthold, Klaus (BASF AG); US Pat. 4,388,214 (1983).
5. Amornvadee, V.; Paitoon, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 4771.
6. Schauhoff, S.; Kissel, C.L.; *Materials and Corrosion*, **2000**, 51, 141.
7. Gutzeit, J.; Johnson, JM.; *Corrosion Inhibitor Science and Technology*, **1993**, II-4-1, *NACE*.
8. Ehmke, EG.; *Materials Performance*, **1975**, No. 7, 20
9. Nesic, S.; Solvi, GT.; Skjerve, S.; *Proc. 8<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Univ. Ferrara, **1995**, Vol 2, 1135.
10. Huai-yu, Y.; Dian-Zhen, C.; *Proc. 8<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Univ. Ferrara, **1995**, Vol 2, 1259.
11. Zamudio, R.; Estrada, A.; Benavides, A.; Benítez J, L.; *Revista de la Sociedad Química de México*, **2002**, 46, 4, 335-340.
12. Shelton, K.; Bentley, R.; Savage, M.; US Pat. EP0129506, (1992).
13. HyperChem v.6, *Hypercube Inc.* 115 NW 4<sup>th</sup> Street, Gainesville FL, USA
14. Sastri, VS.; *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, John Wiley & Sons, **1998**, 10-24, 461-464, 677, 681, 772
15. <http://www.corrosion-doctors.org>
16. <http://www.tpi.cl/pdf/biblioteca/industrial/corros2.pdf>
17. Borenstein, S. W., *Microbiologically influenced corrosion handbook*, Industrial Press Inc., New York, **1994**. pp 4- 9
18. Ramachandran S.; Tsai Bao-L.; Blanco M. ; Chen H. ; Tang Y. ; Goddard W. A. ; *Langmuir*. **1996**,12, pp 6419-6428.
19. Graham H. T., *Chemical inhibitors for corrosion control*, Royal Society of Chemistry, **1990**, 4, 7,15

20. [http://www.ual.es/cursos/quimica\\_computacional/Principios%20Quimica%20Computacional%203%20Edicion.doc](http://www.ual.es/cursos/quimica_computacional/Principios%20Quimica%20Computacional%203%20Edicion.doc)
21. <http://www.in-machina.com/~reece/pubs/thesis-abstract.html>
22. <http://www.cs.rice.edu/CS/Robotics/kinematics.html>
23. Atta-ur-Rahman.; One and Two Dimensional MNR Spectroscopy.; ELSEVIERS science publishers.B.V.; Netherlands.; 1989.; 1-2.
24. Pine Stanley H.; Hendrickson James B.; Cram Donald J.; Hammond George S., Química Orgánica., McGraw –Hill., 4ta, 1890, pp.144-167.
25. Solomons Graham T.W., Química Orgánica, Limusa Wiley, 2da, México, 2000, pp.692-719.
26. Zamudio Rivera Luis Silvestre., Síntesis y Caracterización de 2-Hidroxi-N-(2'-Hidroxialquil)acetamida, Instituto Politécnico Nacional, México, 1998.
27. <http://personales.com/espana/madrid/fourier/espect>
28. R. M. Silverstein, y F. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 15-39 .
29. Martin J. A.; Valone F. W.; Corrosion-NACE, 1985, 41, 5, pp 281-287.
30. Martin J. A.; Valone F. W.; Corrosion-NACE, 1985, 41, 8, pp 465-473..
31. Borenstein. S. W., Microbiologically influenced corrosion handbook, Industrial Press Inc., New York, 1994. pp 4- 9
32. Meas V. Y.; López G. W.; Rodríguez L. P.; Avila M. J.; Genescá Ll. J.; Ingeniería Hidráulica en México; enero/abril; 1991.
33. Zheng Jian Hua., MetalLogic n. v., Bélgica, 2000
34. Jovancevic,V.; Ramachandran, S.; Price, P. Corrosion, 1999, 55,449-455.
35. Ramachandran, S.; Jovancevic,V.; Corrosion, 1999, 55, 259-267.
36. ASTM STDG3-89, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 1989, 1999 Reapproved, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
37. ASTM STD G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements 1994, 1999

- Reapproved, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
38. ASTM STD G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 1997, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
39. ASTM STD G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 1989, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
40. Zamudio Rivera Luis Silvestre, Síntesis y caracterización de compuestos polifuncionales derivados de aminas, aminoalcoholes y aminoácidos; y compuestos de estaño y boro derivados de ácidos N-Alquiliminodiacéticos.; Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.; Junio 2001, pp- 45-46.
41. ASTM E 200 - 97 sección 34 – 38, Standard Practice for Preparation, Standardization, and Storage of Standard and Reagent Solution for Chemical Analysis., 1997, C. L. Muhlstein and S. B. Brown, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
42. NACE TM-0172-2001, Standard Test Method, Determining Corrosive Properties of Cargoes in Petroleum Product Pipelines - Item No. 21204, 2001.