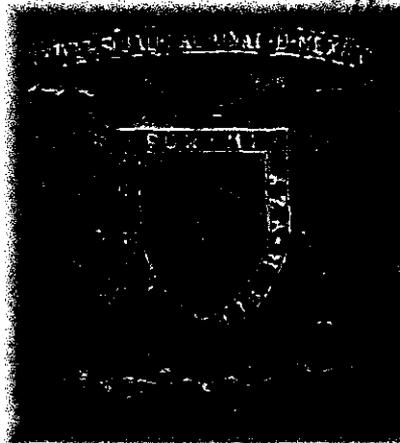


00573

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



*Síntesis y evaluación de inhibidores de corrosión derivados de la 2-
imidazolina y su relación con su estructura química.*

T E S I S

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas
(Química Orgánica)

P R E S E N T A

Q. JULIÁN CRUZ BORBOLLA

MÉXICO. D.F

276672

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado Asignado

Presidente	Dra. Gloria Pérez Cendejas
Vocal	Dr. Roberto Martínez
Secretario	Dr. Carlos Rius Alonso
Primer suplente	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
Segundo suplente	Dr. Gabriel Cuevas González Bravo

Asesor del tema:
Dr. Martha Albores Velasco

Supervisor Técnico:
Dr. Carlos Rius Alonso

Sustentante:
Julián Cruz Borbolla

Sitio donde se desarrolló el tema:
Instituto Mexicano del Petróleo

**Esta tesis se realizó en el Instituto Mexicano del
Petróleo, bajo la dirección de la Dr. Martha Albores
Velasco de la Universidad Nacional Autónoma de
México**

TESIS DEDICADA:

A Guadalupe mi esposa, por todo el amor y confianza que me ha brindado.

A Daniel y Julissa mis hijos que forman parte de mi vida y la razón de mi existencia,

A mis padres y hermanos por su apoyo otorgado.

A mis amigos que me impulsaron a salir adelante.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la Dra. Martha Albores Velasco, sus consejos y sugerencias en la dirección de este trabajo.

Un especial agradecimiento al Dr. Carlos Rius, por toda la ayuda que me brindo durante el desarrollo de mi tesis.

Quiero agradecer al Dr. Roberto Martínez, Dr. Gabriel Cuevas González Bravo, M.enC. José Manuel Méndez Stivalet y a la Dra. Gloria Pérez Cendejas, por la revisión, comentarios y sugerencias que han hecho a este trabajo gracias.

Agradezco a todo el personal del Instituto Mexicano del Petróleo y en especial a la Coordinación de Simulación Molecular por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico que me ha brindado.

Contenido

Pág.

Resumen	1
Introducción	2
Antecedentes	
Corrosión	5
Inhibidores de corrosión	9
Síntesis de 2-imidazolinas	13
Estudios teóricos del mecanismo de inhibición de la corrosión	17
Objetivo	22
Resultados y discusión	23
Parte experimental	54
Conclusiones	64
Bibliografía	65

Resumen

Se sintetizaron 8 derivados de la 2-imidazolina y se evaluó su capacidad como inhibidores de corrosión por el método gravimétrico. Se usó el método semiempírico PM3 de química cuántica y el método teoría de funcionales de la densidad (DFT) con un funcional BLYP y una base 6-31G** para calcular las propiedades electrónicas de estos derivados sintetizados.

Se estudió la correlación del porcentaje de protección de la corrosión con la Energía del Orbital Molecular mas Alto Ocupado (E_{HOMO}), la Energía del Orbital Molecular mas Bajo Desocupado (E_{LUMO}), la electronegatividad absoluta χ , la dureza η y el potencial químico μ de los derivados de la 2-imidazolina y se encontró una correlación lineal con los parámetros mencionados.

Introducción

El problema de la corrosión metálica constituye un aspecto fundamental en la sociedad actual, que descansa en el empleo de los materiales metálicos en una proporción nunca utilizada hasta ahora. De los diversos procedimientos que se emplean para evitar este deterioro metálico son los inhibidores de corrosión que constituyen uno de los métodos más eficaces y económicos para la protección de los metales frente al ataque del medio agresivo.¹

La inhibición puede aplicarse a cualquier proceso de corrosión y existe un número amplísimo de sustancias capaces de actuar como inhibidores. Inicialmente los inhibidores solían ser sustancias químicas naturales, luego comenzaron a emplearse distintos productos químicos y más recientemente al comprobar que varios grupos funcionales de la química orgánica poseían propiedades inhibidoras, se descubrió una fuente inagotable de inhibidores potenciales y dado que es frecuente que exista una relación entre la estructura y las características inhibidoras, es posible actualmente recurrir a la utilización de productos químicos sintéticos y realizar un diseño específico de inhibidores.

El arribo y la popularidad de la química computacional² como herramienta para entender reacciones y procesos químicos se ha incrementado paralelamente a la capacidad y al poder de las computadoras.

En la actualidad se ha iniciado la aplicación de la química computacional en el estudio de la corrosión y esto ha dado lugar a un terreno fértil para la investigación y desarrollo de nuevos productos y para la comprensión de los mecanismos de acción de los ya existentes.

La correlación entre la estructura molecular de los derivados de la 2-imidazolina y su actividad como inhibidores de corrosión, mediante el uso de métodos de cálculo de química cuántica, no ha sido aún estudiada, por lo cual resulta un tema de gran interés tanto por aspectos básicos como por sus aplicaciones prácticas.

Con base en lo anterior se inició este proyecto cuyo objetivo principal consistió en la síntesis de los derivados de la 2-alkil-1-(2-aminoetil)-2-imidazolina y la evaluación experimental de los inhibidores sintetizados, así como un estudio sobre la correlación entre la estructura molecular de estos compuestos orgánicos y su actividad inhibitoria de corrosión.

Antecedentes

CORROSIÓN

La corrosión es un fenómeno natural por medio del cual los materiales metálicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable, que puede definirse como la destrucción o deterioro de estos materiales a causa de su reacción con el medio corrosivo al cual están expuestos.

Los elementos necesarios para que se presente la corrosión son: el metal reactivo, el electrolito y el agente corrosivo. En la mayoría de las plantas industriales el metal reactivo es el acero, el electrolito es el agua y el agente corrosivo es el oxígeno u otra especie química tal como: ácidos, sales, bases, etc. Si uno o mas parámetros no están presentes la corrosión no se produce.⁷

En términos generales la corrosión se puede clasificar por el medio en el que ocurre:

La Corrosión química es aquella en la que el metal reacciona con otro elemento perdiendo electrones o sea oxidándose.

La Corrosión electroquímica es la que considera la participación de iones en soluciones electrolíticas. Es común designar corrosión electroquímica a la que implica un transporte de electricidad a través de un electrólito. A este importante grupo pertenece por ejemplo la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, corrosión en suelos y la corrosión en hidrocarburos, donde es común que estos se encuentren contaminados por agua entre otras cosas. Como se puede apreciar este tipo de corrosión es más común y la que causa más problemas.

En el proceso de corrosión del acero, el metal pierde electrones para formar iones:



Esta es la reacción anódica o de oxidación. La reacción de reducción se lleva a cabo con el agente corrosivo al aceptar los electrones perdidos por el hierro.⁸



Algunas evaluaciones llevadas a cabo por comités de expertos en corrosión y protección contra la corrosión fijan las pérdidas anuales causadas por la misma y principalmente por corrosión electroquímica, en países industrializados y en vías de desarrollo, en torno del 3 al 5 por ciento del producto nacional bruto.¹ Es fácil imaginarse, a partir de este dato, la muy elevada cuantía de los costos originados por la corrosión, responsable de que la tercera parte de la producción mundial de acero se dedique a la reposición de las estructuras metálicas deterioradas.¹

Estas cifras pueden considerarse todavía excesivamente conservadoras, pues, en la mayoría de los casos, incluyen sólo los costos directos ocasionados por las medidas preventivas de mantenimiento por la

sustitución de partes corroídas, pero una evaluación más real debería incluir las ramificaciones primarias, como pérdida de producción, costos de las plantas durante un paro imprevisto, coeficientes de seguridad en el diseño para prevenir los desgastes provocados por la corrosión o la disminución de la calidad en la producción como consecuencia de la contaminación por los productos de la corrosión.

La investigación en la corrosión va dejando de usar la técnica de exponer piezas de metal a la acción de diferentes medios durante años y esperar a ver qué ocurre. Para atacar el problema de la corrosión se han desarrollado herramientas como las técnicas electroquímicas que permiten estudiar este fenómeno de manera sistemática.

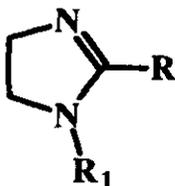
INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas inorgánicas u orgánicas que al ser agregadas al medio corrosivo en concentraciones del orden de ppm, son capaces de abatir la corrosión hasta un 80 y 90 % en el mejor de los casos,¹ sin alterar las propiedades físicas y químicas del medio. Es de suma importancia el desarrollo de inhibidores de corrosión debido a que es una de las formas más eficientes de control de la corrosión para sistemas cerrados como pueden ser tuberías de conducción de hidrocarburos, sistemas de enfriamiento etc.¹ Se ha hecho una estimación que en los Estados Unidos de América se alcanzará una cifra de 7.1 mil millones de dólares, en compra de inhibidores de la corrosión para el año 2000.⁹

Los compuestos orgánicos¹⁰⁻¹⁵ que se han usado como inhibidores de corrosión son moléculas polares conteniendo átomos de azufre, oxígeno, nitrógeno y fósforo.

Los productos comerciales contienen de 20 a 30 % de inhibidor disuelto en algún disolvente: como nafta aromática pesada, querosina, alquil bencenos o compuestos alifáticos. Esta disolución se recomienda para asegurar una dispersión en las corrientes de proceso.

Se ha descrito¹⁰⁻¹¹ que los inhibidores de corrosión generalmente forman una película protectora sobre la superficie metálica; Las estructuras moleculares típicas incluyen varias aminas primarias, diaminas, imidazolinas, amido-amidas, amino-amidas dimerizadas, aminas primarias etoxiladas, alquil piridinas y aminas cuaternarias, por esta razón se conocen como inhibidores fílmicos amínicos,¹¹ los mas comunes se muestran en la figura 1.



IMIDAZOLINA



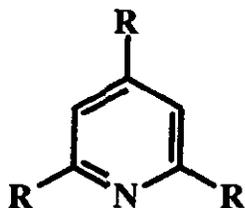
AMINA PRIMARIA



DIAMINA



ACIDOS CARBOXILICOS



DERIVADOS DE PIRIDINA

Figura 1. Inhibidores de corrosión típicos donde R es un grupo alifático

A la fecha, la elección de un inhibidor de corrosión se lleva a cabo de manera empírica; no obstante, se ha realizado un gran número de estudios que correlacionan la eficiencia de la inhibición de corrosión con las propiedades de las moléculas orgánicas, como su estructura electrónica,¹⁶ la densidad electrónica del átomo de nitrógeno del heterociclo,¹⁷ el enlace

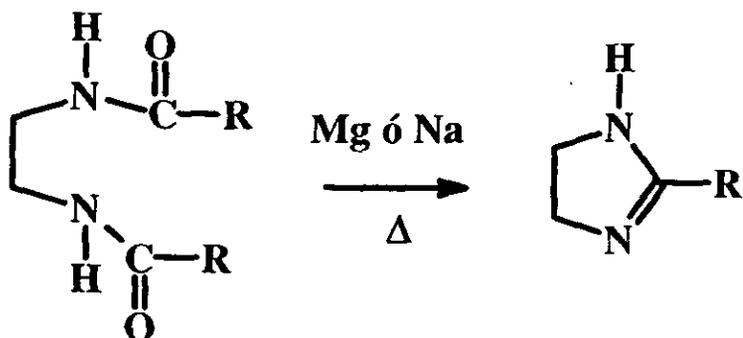
entre el heteroátomo y el ión metálico,¹⁸ el potencial de ionización y la afinidad electrónica,¹⁹ los efectos estéricos,^{20,21} los momentos dipolares y las fuerzas intramoleculares.²²

Dentro de los compuestos orgánicos con heterociclos que presentan una gran efectividad de inhibir la corrosión en las líneas de transporte de derivados del petróleo, se encuentran las imidazolin grasas,²³ éstas se han utilizado como una mezcla, (que se obtiene a partir de los ácidos grasos resultantes de la hidrólisis de grasas diversas) durante muchos años.

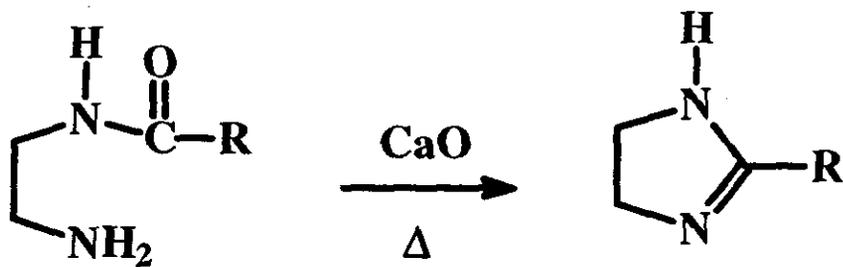
Síntesis de 2-imidazolinas

Las 2-imidazolinas son heterociclos de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno, derivados del imidazol.

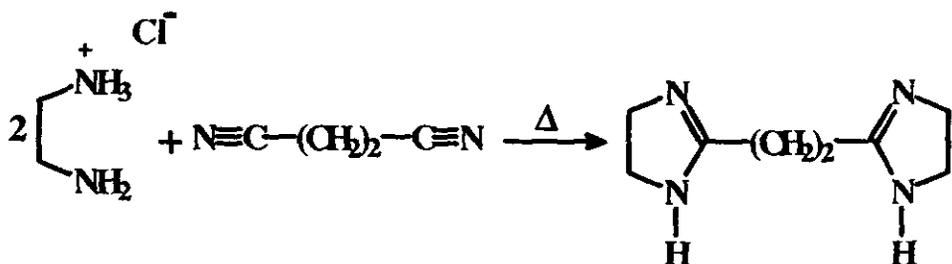
Su síntesis se lleva a cabo a partir de etilendiamina. Hofmann²⁴ describió la primera síntesis de una imidazolina en 1888; la síntesis consistió en calentar diacetiletildiamina con ácido clorhídrico para producir la 2-metilimidazolina. Se han hecho algunas modificaciones al método de Hofmann principalmente en el uso de diferentes agentes para cerrar el anillo o diferentes sustituciones en la etilendiamina, por ejemplo Chitwood²⁵ calentó diacetil etilendiamina con magnesio o sodio y obtuvo excelentes rendimientos de 2-alkil y 2-aryl-2-imidazolinas. Ladenburg²⁶ posteriormente preparó 2-metilimidazolina utilizando dos equivalentes de acetato de sodio con un equivalente de diclorohidrato de etilendiamina y otros investigadores^{27,28} prepararon imidazolinas por el procedimiento de Ladenburg.



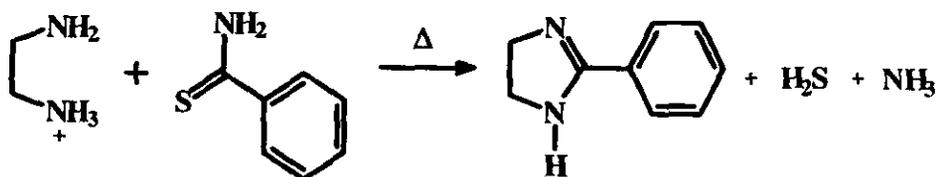
Otra ruta de síntesis de 2-alkil-2-imidazolinas es la deshidratación por calentamiento con óxido de calcio²⁹ de N-monoacetiletilendiamina que se prepara a partir de etilendiamina y ácidos carboxílicos dando excelentes rendimientos.³⁰⁻³³



También se ha tratado la sal de etilendiamina con un nitrilo, por ejemplo la síntesis de las 2,2'-bis-2-imidazolinas, se llevó a cabo con dinitrilos y dos equivalentes de la sal de etilendiamina.



Un método un tanto diferente es el de Forsse³¹ quien preparó la 2-fenil-2-imidazolina por calentamiento de tiobenzamida y etilendiamina obteniendo excelentes resultados.



Las imidazolinas grasas, que se usan en la industria del petróleo como anticorrosivas, y que tienen un sustituyente polar en el nitrógeno se obtienen a partir de un equivalente de ácido graso y un equivalente de dietilentriamina o 2-aminoetiletanolamina, dando productos con una alta actividad superficial³²⁻³³ (figura 2).

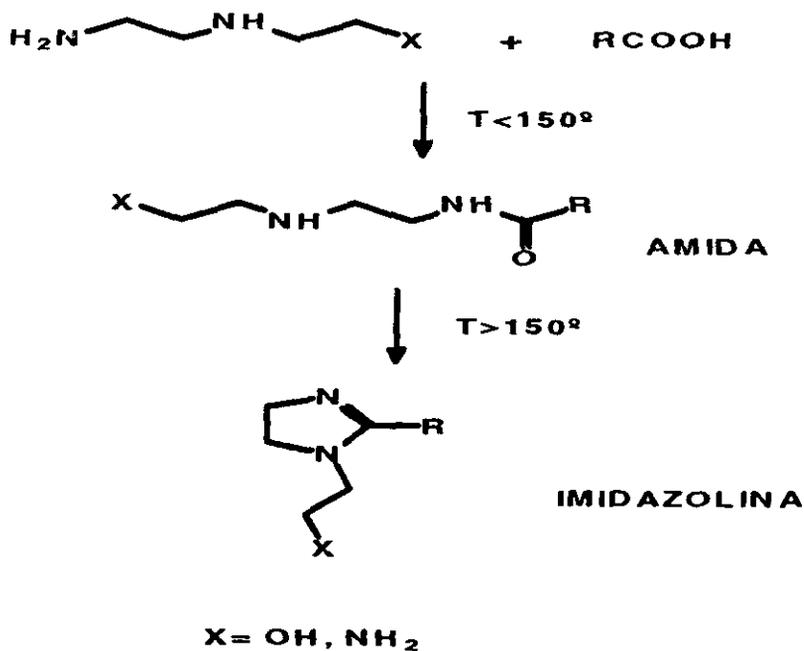


Figura 2. Formación de imidazolina grasa a partir de dietilentriamina ó aminoetiletanolamina y un ácido graso.

Estudios teóricos del mecanismo de inhibición de la corrosión

El mecanismo por el cual los compuestos químicos prevén la corrosión todavía no es muy conocido. Para tratar de entender el mecanismo de protección se han realizado cálculos de la estructura electrónica de los inhibidores de corrosión con métodos semiempíricos³⁴

Los estudios realizados por Sekigawa³⁴ en 1987 con anilinas para-sustituidas mostraron una correlación entre la basicidad y las propiedades inhibitorias de corrosión. Este investigador calculó la densidad electrónica y las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las anilinas y obtuvo una correlación entre las propiedades de inhibición y las propiedades electrónicas. Ramachandran³⁵ y colaboradores en 1996 propusieron el mecanismo de inhibición de la corrosión en hierro de la imidazolina, utilizando dinámica molecular (aplicando el modelo SAM self-assembled monolayer).⁹ Los resultados indicaron que la función de la imidazolina es formar una capa protectora sobre la superficie de óxido de hierro. Esta capa de óxido de hierro se forma debido a que el oxígeno es el elemento que más comúnmente

provoca la corrosión en medio acuoso, formando una película pasivante de óxido de hierro. La imidazolina forma una barrera protectora hidrofóbica previniendo la migración de H_2O , O_2 y electrones a la superficie de óxido de hierro (figura 3).

El cálculo de la energía cohesiva para imidazolinas, con diferente longitud de cadena alquílica en la posición 2 del anillo de imidazolina, mostró que el tamaño de la cadena es fundamental para la formación de la película.³⁶

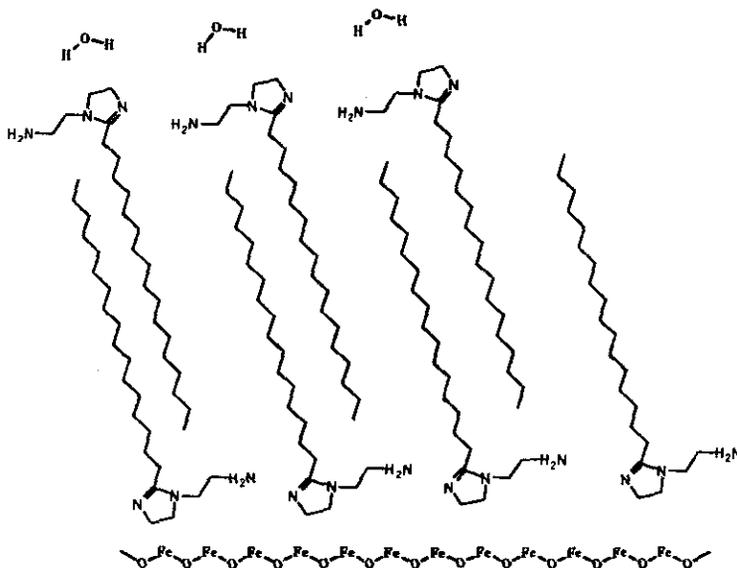


Figura 3. Mecanismo de protección de la imidazolina grasa sobre una superficie de óxido de hierro.

Para controlar la corrosión por H_2S se han usado también compuestos derivados de piridina,³⁶ observándose que cuando está trisustituida por grupos metilos protege hasta un 72 %. Sastri y Perumareddi³⁷ estudiaron estas moléculas utilizando la teoría del orbital molecular basados en métodos MNDO, encontrando una correlación regular de la inhibición de la corrosión con la energía del HOMO, la energía del LUMO, parámetros de Hammett, electronegatividad absoluta y transferencia de electrones de las piridinas estudiadas.

Estudios recientes,³⁸ para obtener una correlación entre las propiedades electrónicas obtenidas por mecánica cuántica de poliaminas inhibidoras de corrosión y su efectividad, utilizaron varios parámetros moleculares, entre ellos las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, la densidad de carga y el área superficial total. Se obtuvo una buena correlación de la eficiencia de inhibición con el área superficial total para las poliaminas neutras y protonadas.

La efectividad de un inhibidor puede variar significativamente de un proceso a otro, por lo tanto el mecanismo por el cual actúan estos compuestos todavía no es muy claro, las moléculas de cadena corta

frecuentemente proporcionan cobertura insuficiente, encontrándose que al aumentar el tamaño de la cadena la protección aumenta. Los compuestos que dan mejor resultado para inhibir la corrosión son las imidazolinas.

Al respecto, hay un estudio reciente sobre la interacción de la 1,2-dimetilimidazolina con el ión Fe^{3+} , usando el modelo de enlace valencia generalizado³⁹ (GVB). En ese trabajo se modeló la interacción del closter de Fe^{3+} , H_2O , OH^- con 1,2-dimetilimidazolina y se calcularon los campos de fuerza por simulación de dinámica molecular así como las distancias entre la imidazolina y el hierro dando un valor de 2.245 Å, esta distancia es muy similar a la que se obtuvo para el oxígeno del agua y el hierro del closter que es de 2.355 Å, por lo tanto la interacción fierro-imidazolina es mayor que la interacción fierro-agua, como se muestra en la figura 4.

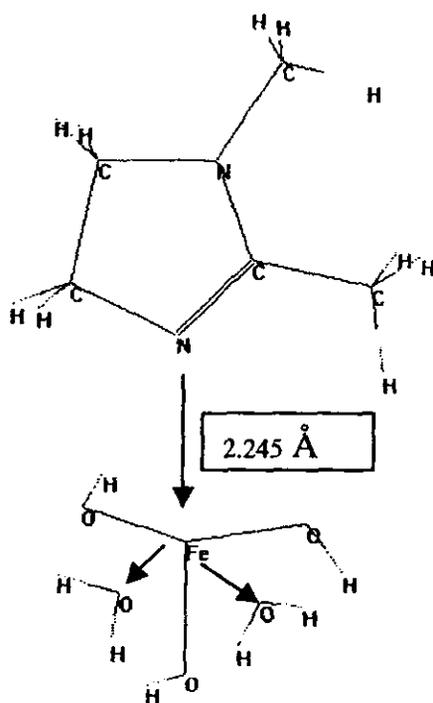


Figura 4. Clóster de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ y Imidazolina donde se observa la distancia entre el átomo de N de la imina con el hierro, la distancia está en Å

La mayoría de los cálculos de estructura electrónica que se han descrito para el estudio de inhibidores de corrosión se han realizado con modelos semiempíricos y con compuestos de 6 a 8 átomos de carbono.

Objetivo

El objetivo del presente trabajo es la síntesis de una serie de imidazolinas sustituidas con una cadena alifática con insaturaciones, la evaluación de su actividad inhibidora de la corrosión por métodos gravimétricos y el estudio de sus propiedades electrónicas por métodos de Química Cuántica Computacional para contribuir al estudio de los mecanismos posibles de inhibición de la corrosión mediante estos compuestos.

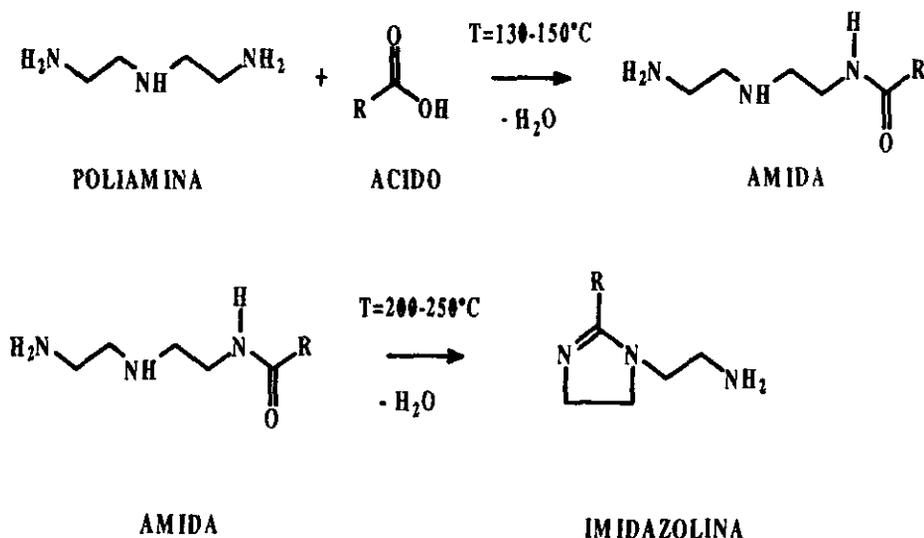
Resultados y Discusión

La forma en que los inhibidores de corrosión actúan hasta la fecha no es muy clara, pero se sabe que los compuestos orgánicos inhibidores deben tener una parte polar y una no polar, por lo cual se postula que el mecanismo de acción involucra algún fenómeno en las superficies metálicas.

El presente estudio se realizó con una serie de ocho 2-alkil-imidazolinas, debido a que estos compuestos presentan una mayor eficiencia como inhibidores de corrosión. Los compuestos sintetizados se han utilizado durante muchos años como una mezcla de ácidos grasos (Tall oil); esta mezcla está compuesta por ácido oleico, linoleico y esteárico entre otros. Para elucidar el mecanismo de la inhibición fue necesario observar como actúa cada uno de los ácidos grasos por separado, así como ver cual de los compuestos sintetizados presenta una mayor eficiencia.

Revisados los métodos descritos para la síntesis de imidazolina se decidió utilizar el método de Bistline³², este método consiste en calentar el ácido y la poliamina para formar la amida correspondiente; formada la amida,

se calienta hasta una temperatura de 250 °C para completar la formación de la imidazolina eliminando dos moléculas de agua en la reacción.



Aunque los ácidos cis-9-octadecenoico y cis,cis-9,12-octadecadienoico son productos comerciales, no siempre se consiguen fácilmente; para el desarrollo de este trabajo se hizo necesaria su purificación por cristalización fraccionada. Los ácidos se obtienen a partir de una mezcla de "Tall oil" la cual es fácilmente asequible. De esta mezcla se obtuvo 60 % de ácido oleico y 30 % de ácido linoleico.

Obtenidos los ácidos puros se procedió a la síntesis de imidazolinas.

Inicialmente se prepararon las tres imidazolinas sustituidas figura 5 con cadena alifática con diferentes insaturaciones para observar el efecto de la insaturación sobre la inhibición de corrosión.

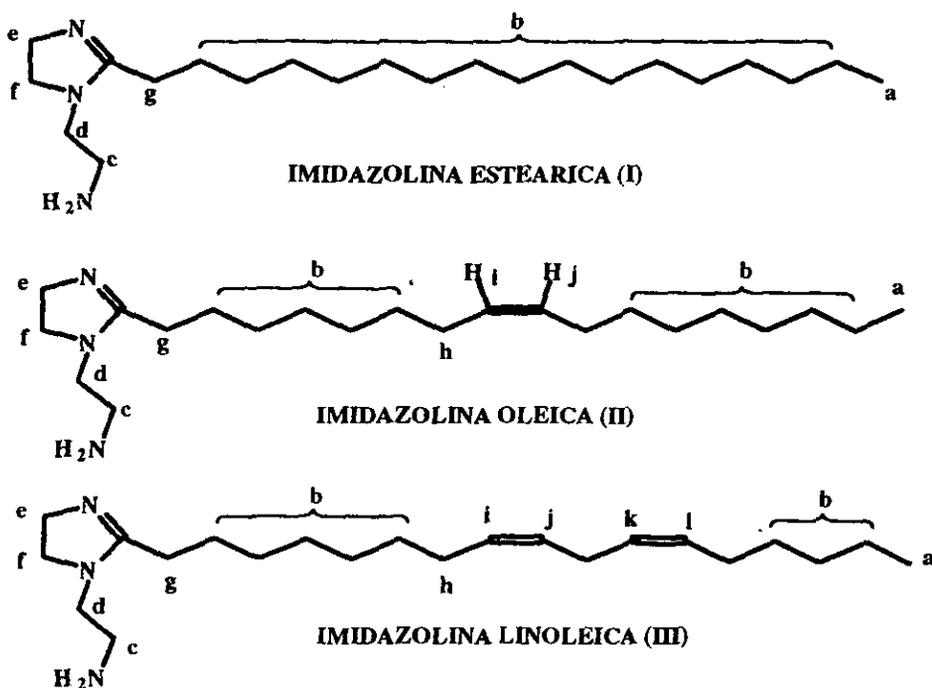


Figura 5. Imidazolinas sintetizadas con dietilentriamina y el ácido correspondiente.

La 1-(2-aminoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina (I) (figura 5, pagina 25), se formó a partir de ácido octadecanoico y la 2-aminoetiletildiamina, en un 96% de rendimiento como polvo café claro. Su espectro de IR (espectro-1) presentó bandas de absorción en 3301 y 1605 cm^{-1} que mostraron la presencia de un grupo amino así como la banda de un doble enlace C=N a 1666 cm^{-1} . El espectro de RMP (CDCl_3 , 300 MHz) mostró un triplete en 0.87 ppm que integra para 3 protones con una $J=7.5$ Hz que corresponde al metilo (a); una señal ancha en 1.25 ppm que integra para 30 protones que corresponden a los metilenos (b); un triplete en 1.60 ppm que integra para 2 protones con una $J=7.5$ Hz que corresponde al metileno vecino al doble enlace del anillo (g); un triplete en 3.21 ppm que integra para 2 protones con $J=5.7$ Hz que corresponde al metileno (d); un triplete en 3.27 ppm que integran para 2 protones con $J=9.6$ Hz que corresponden al metileno del anillo (f); un triplete en 3.66 ppm que integra para 2 protones con una $J=5.7$ Hz que corresponde al metileno vecino al grupo amino (c); un triplete en 3.68 ppm que integra para 2 protones con una $J=9.6$ Hz que corresponde al metileno del anillo (e) y un singulete en 5.88 ppm que se intercambia con agua deuterada que corresponde al NH_2 . En RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: a 14.0

ppm que corresponde al metilo (a), 37.9 ppm que corresponde al metileno (c), 46.7 ppm que corresponde al metileno (d), 50.2 ppm que corresponde al metileno (f), 52.2 ppm que corresponde al metileno (e), 167.7 ppm que corresponde al carbón de la imina. Se encontraron además 12 señales entre 22 y 36 ppm correspondientes a los metilenos de la cadena alifática.

La 1-(2-aminoetil)-2-(cis-8-heptadecen)-2-imidazolina (II) (figura 5, página 25), se preparó usando ácido cis-9-octadecenoico y la 2-aminoetiletilendiamina, obteniéndose un líquido viscoso color café. Su espectro de IR (espectro-2) presentó bandas de absorción en 3283 y 1606 cm^{-1} que mostraron la presencia de un grupo amino así como la banda de un doble enlace C=N 1656 cm^{-1} . El espectro de RMP (espectro-3) (CDCl_3 , 300 MHz) mostró un triplete en 0.88 ppm que integra para 3 protones con una $J=8$ Hz que corresponde al metilo (a); una señal ancha 1.28 ppm que integra para 22 protones que corresponden a los metilenos (b); un triplete en 1.61 ppm que integra para 2 protones con una $J=8$ Hz que corresponde al metileno vecino al doble enlace del anillo (g); una señal ancha en 2.0 ppm que integra para 4 protones que corresponden a los metilenos vecinos al doble enlace cis (h); un triplete en 3.20 ppm que integra para 2 protones con una $J=5.8$ Hz que corresponde al metileno (d);

un triplete en 3.28 ppm que integra para 2 protones con $J=9.6$ Hz que corresponde al metileno del anillo (f); un triplete en 3.37 ppm que integra para 2 protones con una $J=5.8$ Hz que corresponde al metileno vecino al grupo amino (c); un triplete en 3.66 ppm que integra para 2 protones con una $J=9.6$ Hz que corresponde al metileno del anillo (e); un multiplete en 5.33 ppm que integra para 2 protones que corresponden a los hidrógenos (i, j); un singulete que se intercambia con agua deuterada en 6.24 que corresponde al NH_2 . En RMN- ^{13}C (espectro-4) (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: a 13.9 ppm que corresponde al metilo (a), 40.5 y 46.5 ppm que corresponde a los carbonos (c y d), 50.2 y 52.1 ppm que corresponde a los carbonos (e y f), 129.5 y 129.8 ppm que corresponde a los carbonos del doble enlace, 167.4 ppm que corresponde al carbón de la imina y 10 señales entre 22 y 37 ppm que corresponde a los carbonos b.

La imidazolina con dos dobles enlaces en la cadena alifática 1-(2-aminoetil)-2-(cis,cis-8,11-heptadecadien)-2-imidazolina (III) (figura 5, pagina 25) se formó a partir de ácido cis,cis-9,12-octadecadienoico con un rendimiento del 83.6 %. Se obtuvo por destilación a presión reducida en forma de un líquido viscoso color café oscuro. Su espectro de IR

presentó bandas de absorción en 3242 y 1608 cm^{-1} que mostraron la presencia del grupo amino así como la banda de un doble enlace $\text{C}=\text{N}$ a 1653 cm^{-1} . El espectro de RMP (CDCl_3 , 300 MHz) mostró un triplete en 0.88 ppm que integra para 3 protones con una $J=7.5$ Hz que corresponde al metilo (a); una señal ancha en 1.30 ppm que integra para 16 protones que corresponden a los metilenos (b); un triplete en 1.61 ppm que integra para 2 protones con una $J=7.5$ Hz que corresponde al metileno vecino al doble enlace del anillo (g); una señal ancha en 2.10 ppm que integra para 6 protones que corresponden a los metilenos vecinos al doble enlace cis (h); un triplete en 2.84 ppm que integra para 2 protones con una $J=6$ Hz que corresponde al metileno (d); un triplete en 3.12 ppm que integra para 2 protones con una $J=6$ Hz que corresponde al metileno vecino al grupo amino (c); un triplete en 3.25 ppm que integra para 2 protones con una $J=9.6$ Hz que corresponde al metileno del anillo (f); un triplete en 3.68 ppm que integra para 2 protones con $J=9.6$ Hz que corresponden al metileno del anillo (e); un multiplete en 5.8 ppm que integra para 4 protones que corresponden a los hidrógenos (i, j, k, l); un singulete que se intercambia con agua deuterada que corresponde al NH_2 . En $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: a 13.9 ppm para el

metilo (a), 40.5 y 50.2 ppm para los carbonos (c y d), 50.2 y 52.1 ppm para los carbonos (e y f), 125.5, 127.8, 129.9 y 130.1 ppm para los cuatro carbonos del doble enlace (i, j, k y l), 167.9 ppm para el carbono de la imina y 12 señales entre 22 y 32 ppm correspondiente a los metilenos b, h y g.

Las tres imidazolinas anteriores se evaluaron como inhibidores de corrosión por el método NACE TM-ID-182.⁴⁰ Esta prueba es un proceso dinámico desarrollado para fluidos (aceite, agua y inhibidor), donde se compara la pérdida de peso de una lámina de hierro con una solución ácida sin inhibidor y la misma solución con inhibidor, como se describe en la parte experimental. El porcentaje de eficiencia obtenida se muestra en la tabla I:

Tabla 1 Resultados de eficiencia para los compuestos I al III

INHIBIDOR	% DE EFICIENCIA DE INHIBICIÓN
I	86
II	89
III	92

Es aparente que cuando se tiene un mayor número de insaturaciones la eficiencia de inhibición de la corrosión aumenta.

Para evaluar si el grupo amino tiene alguna influencia en la eficiencia de los inhibidores se sintetizaron después las imidazolininas con un grupo OH en lugar del NH₂.

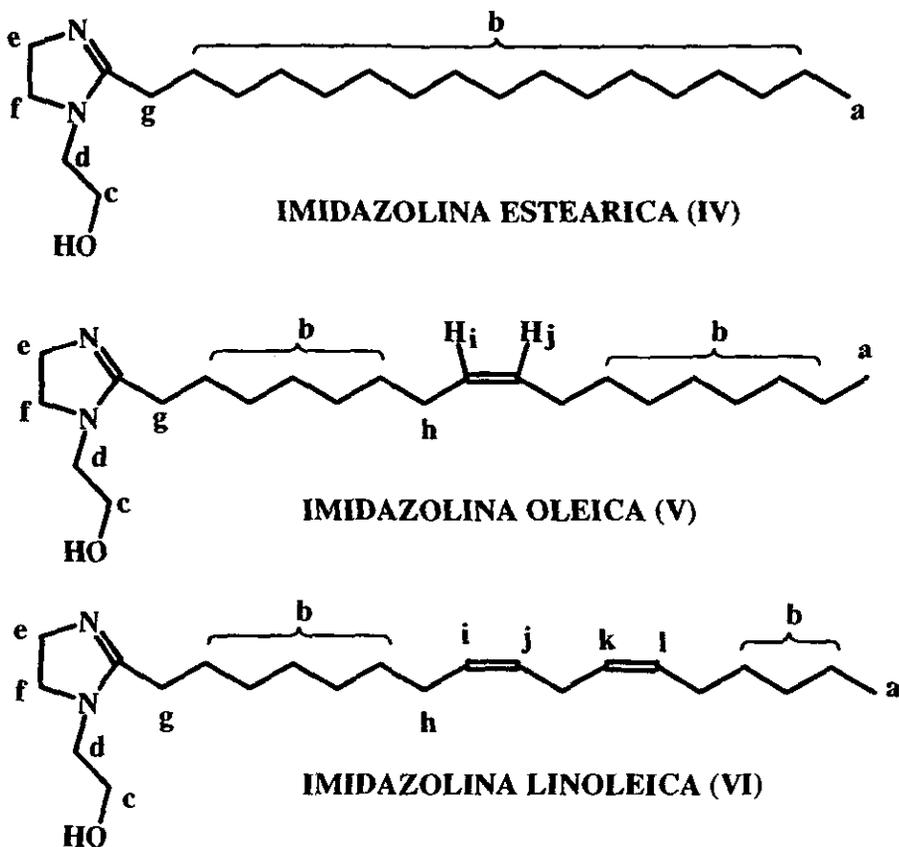


Figura 6. Imidazolininas sintetizadas con 2-aminoetiletanolamina y el ácido correspondiente.

La 2-heptadecil-1-(2-hidroxietyl)-2-imidazolina (IV) (figura 6, pagina 31), se obtiene de ácido octadecanoico y 2-aminoetiletanolamina con un 93 % de rendimiento como polvo amarillo claro. Su espectro de IR (espectro-5) presentó bandas de absorción en 3308 cm^{-1} que mostraron la presencia del grupo OH así como la banda de un doble enlace C=N a 1642 cm^{-1} . El espectro de RMP (CDCl_3 , 300 MHz) presentó un triplete en 0.87 ppm que integra para 3 protones con una $J=7.5\text{ Hz}$ que corresponde al metilo (a); una señal ancha en 1.25 ppm que integra para 30 protones que corresponde a los metilenos (b); un triplete en 1.60 ppm que integra para 2 protones con una $J=7.5\text{ Hz}$ que corresponde al metileno vecino al doble enlace del anillo (g); un triplete en 2.17 ppm que integra para 2 protones con una $J=6\text{ Hz}$ que corresponde al metileno (d); un triplete en 2.77 ppm que integra para 2 protones con una $J=6\text{ Hz}$ que corresponde al metileno vecino al OH (c); un triplete en 3.43 ppm que integra para 2 protones con una $J=9.5\text{ Hz}$ que corresponde al metileno del anillo (f); un triplete en 3.73 ppm que integra para 2 protones con una $J=9.5\text{ Hz}$ que corresponde al metileno del anillo (e); un singulete que se intercambia con agua deuterada que corresponde al OH. En RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: a 14.0 ppm señal para el metilo (a),

39.1 ppm para el metileno (g), 48.5 y 50.8 ppm para los carbonos (c y f), 59.4 y 60.9 ppm para los carbonos (d y e), 168.8 ppm señal para el carbono de imina y se encontraron además 10 señales entre 22 y 36 ppm correspondiente a los metilenos (b).

La 2-(cis-8-heptadecen)-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina (V) (figura 6, pagina 31), se formó a partir de ácido cis-9-octadecenoico y 2-aminoetiletanolamina, obteniéndose (V) en forma de líquido viscoso color café. Su espectro de IR (espectro-6) presentó bandas de absorción en 3156 cm^{-1} que mostraron la presencia del grupo OH así como la banda de un doble enlace de C=N a 1605.37 cm^{-1} . En RMP (espectro-7 y 7a donde se observan las señales de 3 a 5 ppm) (CDCl_3 , 300 MHz) se observó un triplete en 0.88 ppm que integra para 3 protones con una $J=7.5$ Hz que corresponde al metilo (a); una señal ancha en 1.28 ppm que integra para 22 protones que corresponden a los metilenos (b); un triplete en 1.60 ppm que integra para 2 protones con una $J=7.5$ Hz que corresponde al metileno vecino al doble enlace del anillo (g); una señal ancha en 2.00 ppm que integra para 4 protones que corresponde a los metilenos vecinos al doble enlace cis (h); un triplete en 3.22 ppm que integra para 2 protones con una $J=5.7$ Hz que corresponde al metileno (d);

un triplete en 3.33 ppm que integra para 2 protones con una $J=9.8$ Hz que corresponden al metileno del anillo (f); un triplete en 3.66 ppm que integra para 2 protones con una $J=9.8$ Hz que corresponde al metileno del anillo (e); un triplete en 3.68 ppm que integra para 2 protones con una $J=5.7$ Hz que corresponde al metileno (c); un multiplete en 5.33 ppm que integra para 2 protones que corresponde a los hidrógenos (i, j); un singlete que se intercambia con agua deuterada que corresponde al OH. En RMN- ^{13}C (espectros-8, 9 y 10) (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: a 14.1 ppm señal que corresponde a la señal de metilo (a), 49.3 y 50.2 ppm señales que corresponden a los metilenos (e y f), 51.8 y 59.7 ppm señales que corresponden a los metilenos (d y c), 129.6 y 129.8 ppm señales para los carbonos del doble enlace, 168.0 ppm señal para el carbono de la imina y 12 señales entre 22 y 31 ppm que corresponde a los carbonos b, h y g.

La 2-(cis,cis-8,11-heptadecadien)-1-(2-hidroxietyl)-2-imidazolina (VI) (figura 6, pagina 31), se formó a partir de ácido cis-9,cis-12-octadecadienoico y 2-aminoetiletanolamina, obteniéndose en forma de líquido viscoso color café oscuro. Su espectro de IR presentó bandas de absorción en 3185 cm^{-1} que mostraron la presencia del grupo OH así

como una banda de un doble enlace C=N a 1606 cm^{-1} . El espectro de RMP (CDCl_3 , 300 MHz) presentó un triplete en 0.88 ppm que integra para 3 protones con una $J=7\text{ Hz}$ que corresponde al metilo (a); una señal ancha en 1.30 ppm que integra para 16 protones que corresponde a los metilenos (b); un triplete en 1.61 ppm que integra para 2 protones con una $J=7\text{ Hz}$ que corresponde al metileno vecino al doble enlace del anillo (g); una señal ancha en 2.1 ppm que integra para 6 protones que corresponde a los metilenos vecinos al doble enlace cis (h); un triplete en 2.74 ppm que integra para 2 protones con una $J=6\text{ Hz}$ que corresponde al metileno unido al grupo amino del anillo (d); un triplete en 3.20 ppm que integra para 2 protones con $J=10\text{ Hz}$ que corresponde al metileno del anillo (f); un triplete en 3.28 ppm que integra para 2 protones con $J=10\text{ Hz}$ que corresponde al metileno del anillo (e); un triplete en 3.68 ppm que integra para 2 protones con $J=6\text{ Hz}$ que corresponde al metileno vecino al OH (c); un multiplete en 5.8 ppm que integra para 4 protones que corresponde a los hidrógenos (i, j, k, l); un singulete que se intercambia con agua deuterada que corresponde al OH. En RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: a 14.0 ppm señal que corresponde al metilo (a), 49.1 y 49.9 ppm señales para los carbonos (e y f), 59.2 y 60.6

ppm señales para los carbonos (c y d), 128.5, 130.2, 132.4 y 134.5 ppm señales para los carbonos del doble enlace, 168.6 ppm señal que corresponde al carbón de imina y además 9 señales entre 22 y 32 ppm que corresponden a los carbonos b, h y g.

Estos compuestos fueron evaluados como inhibidores de corrosión por el mismo método NACE TM-ID-182⁴⁰.

Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2 Resultados de eficiencia para los compuestos IV al VI

INHIBIDOR	% DE EFICIENCIA
IV	83
V	87
VI	90

Puede verse en la tabla 2 que para los inhibidores IV al VI la eficiencia aumenta cuando tiene un mayor grado de insaturación aunque la eficiencia de estos compuestos es ligeramente inferior a la eficiencia de las aminas correspondientes.

Con estos resultados se observó cual fue la influencia de las insaturaciones de la cadena alifática así como la del grupo amino con las propiedades inhibitorias de estos compuestos. Para poder correlacionarlos con su estructura electrónica se calcularon las propiedades electrónicas usando un método semiempírico PM3³⁻⁴ de química cuántica con el programa Hyperchem 5.0.² La geometría de los compuestos se optimizó completamente con un límite de convergencia de 1×10^{-5} en la matriz de Fock.

La geometría optimizada de la imidazolina oleica se presenta en la figura 7, donde se representa el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y se puede apreciar que la densidad de carga se localiza principalmente en los átomos de nitrógeno que tienen pares electrónicos no compartidos.

El orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) para la imidazolina oleica se presenta en la figura 8, donde se puede ver que la densidad de carga se encuentra localizada sobre el anillo y parte de la cadena lateral. Estos resultados permiten especular que el anillo de imidazolina es el sitio reactivo del inhibidor de corrosión.

Para las otras imidazolinas sintetizadas el contorno del orbital molecular (HOMO) y (LUMO) es muy similar.

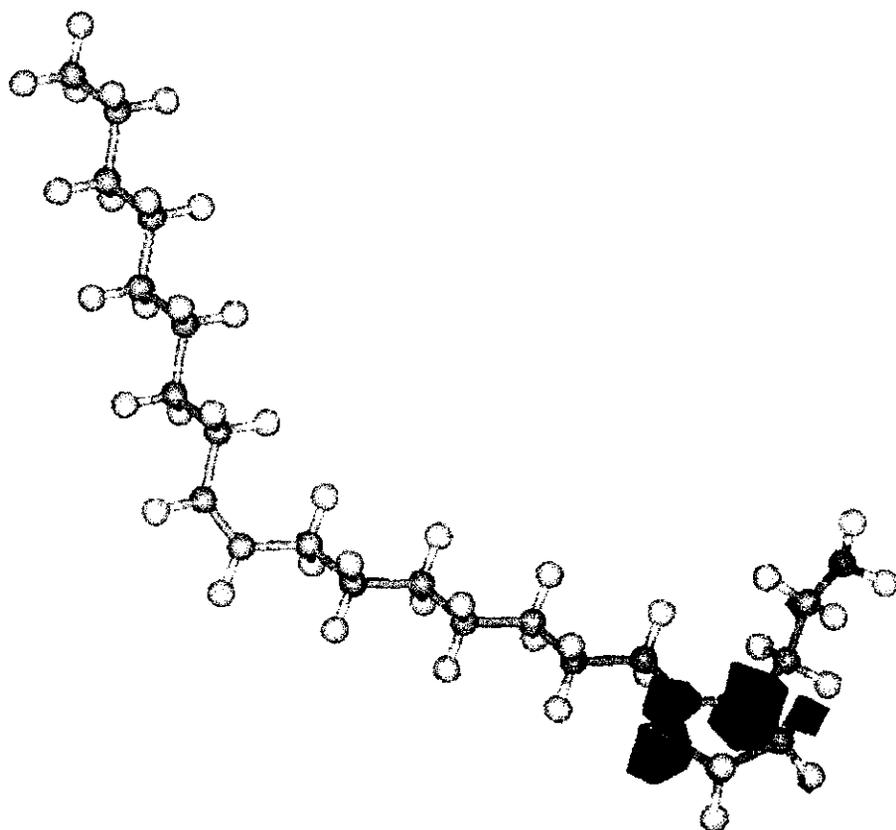


Figura 7. Estructura de la imidazolina oleica optimizada, donde se muestra el contorno del orbital molecular mas alto ocupado (HOMO).

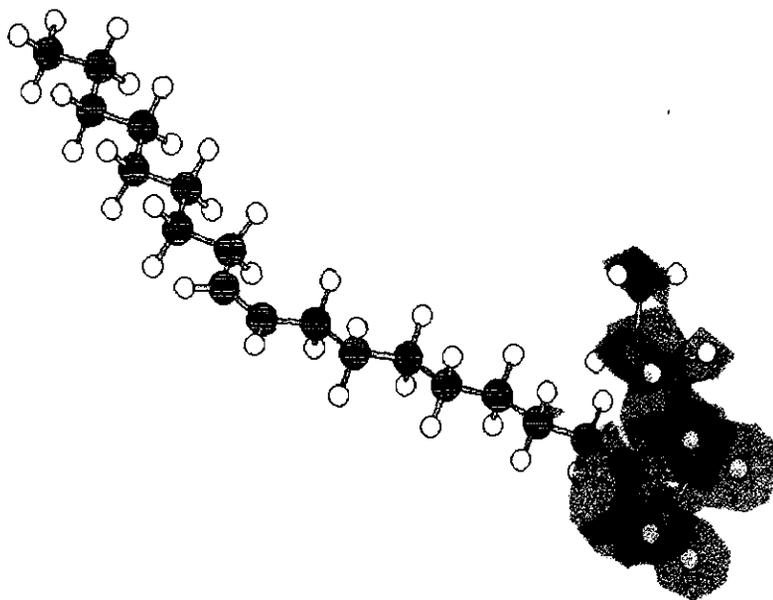


Figura 8. Estructura optimizada, donde se observa el contorno del orbital molecular mas bajo desocupado (LUMO).

Los valores de energía para los compuestos I al VI del HOMO y LUMO se presentan en la tabla 3, donde puede verse en la tabla que los valores de energía del LUMO disminuyen cuando aumentan las insaturaciones de la cadena alifática y también aumenta la eficiencia en la inhibición de la corrosión.

Tabla 3 Energías HOMO y LUMO en (eV), para los compuestos sintetizados

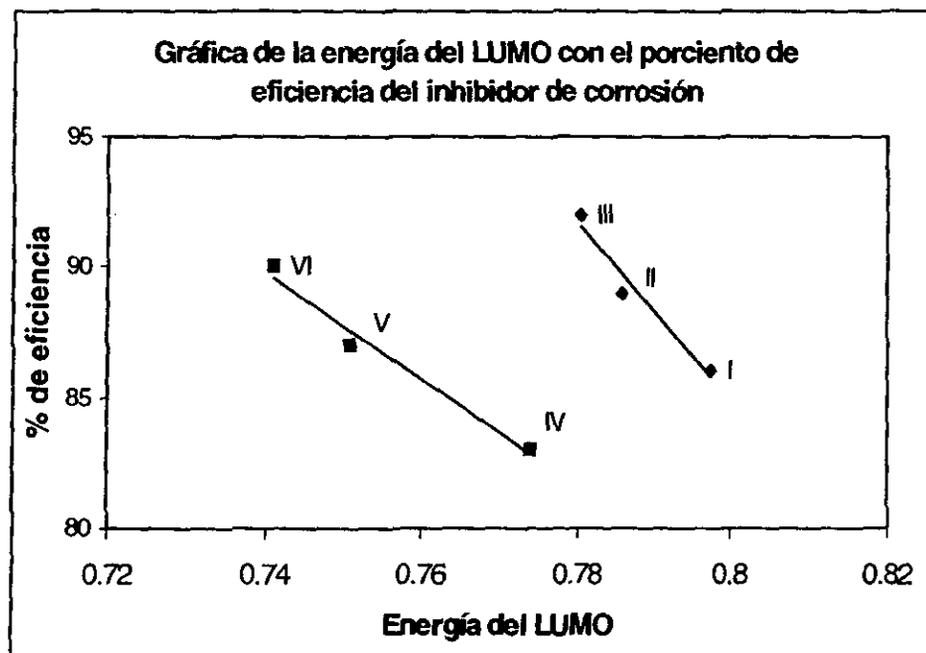
INHIBIDOR	E_{HOMO}	E_{LUMO}	% DE EFICIENCIA DE INHIBICIÓN
I	-9.060	0.797	86
II	-9.072	0.785	89
III	-9.066	0.780	92
IV	-9.081	0.773	83
V	-9.055	0.750	87
VI	-9.103	0.740	90

En la tabla 3 también se relaciona la eficiencia del inhibidor de corrosión con las energías del orbital mas alto ocupado (E_{HOMO}) y del orbital mas bajo desocupado (E_{LUMO}). Puede verse en la tabla que la energía del LUMO disminuye cuando aumenta la eficiencia de las imidazolinas por grupos.

La energía del HOMO no presenta tendencia clara. En el caso de la imidazolina con un grupo OH como sustituyente y la cadena alifática con una insaturación tienen un valor mas alto, mientras que en la imidazolina

con amina el valor mas alto es el de la imidazolina con dos insaturaciones.

Se graficó la energía del LUMO de ambos grupos de imidazolinas, y en la gráfica se puede observar que la eficiencia de los inhibidores no sólo depende de la energía del orbital mas bajo desocupado sino también de la naturaleza del sustituyente, de esta gráfica se puede ver que si se tuvieran 3 o 4 insaturaciones la eficiencia del inhibidor sería probablemente mayor, pero desde el punto de vista industrial estos inhibidores no serían económicamente redituables.



Gráfica 1

Para estimar el comportamiento de los inhibidores de corrosión cuando se modifica la estructura química del sustituyente sobre el nitrógeno se realizaron cálculos de propiedades moleculares para imidazolinias sustituidas con el grupo amino modificado (ver figura 9), donde el hidrógeno de la amina se sustituyó por un grupo acilo y por un grupo alquil amino, estos grupos fueron elegidos debido a que en la industria del petróleo¹⁵ se han utilizado como inhibidores de corrosión. Estos compuestos han sido usados como mezclas de imidazolina grasa con ácido adípico o con etilaminoetilamina.

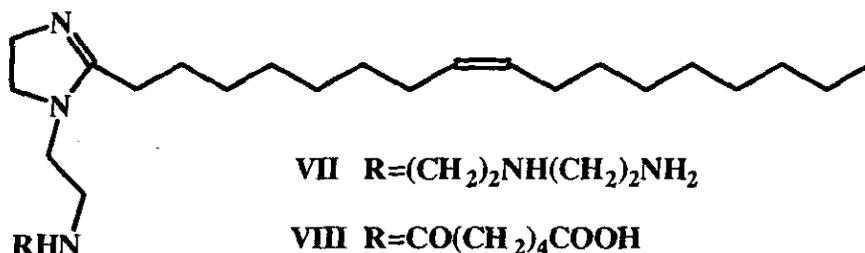


Figura 9. Estructuras sintetizadas modificando el grupo amino

Las propiedades electrónicas para VII y VIII, entre las que se obtuvieron las energías HOMO y LUMO, se compararon con las energías de las estructuras I y II, y se observó nuevamente que la energía del LUMO para la amido imidazolina es menor y por lo tanto se puede predecir que ésta

presentará una mejor eficiencia que la imidazolina VII, los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4 Valores de energía en (eV) de los compuestos sintetizados donde se puede observar que para mejorar las propiedades es deseable disminuir la separación HOMO - LUMO

INHIBIDOR	E_{HOMO}	E_{LUMO}
I	-9.060	0.797
II	-9.072	0.785
VII	-9.059	0.775
VIII	-9.176	0.661

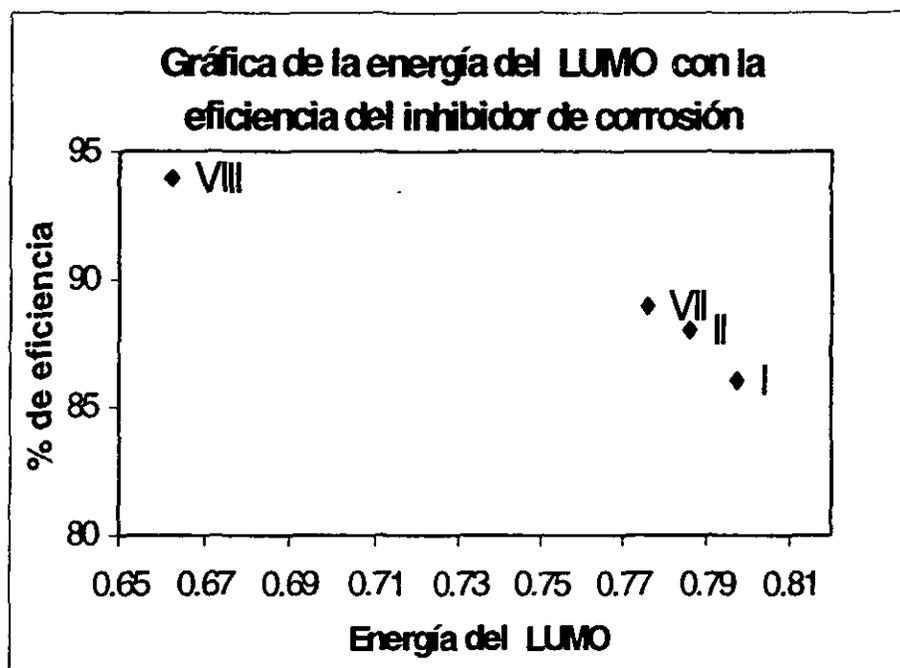
Para corroborar los datos teóricos obtenidos se procedió a sintetizar los compuestos VII y VIII por la ruta sintética de Bistline³², posteriormente fueron evaluados como inhibidores de corrosión. Los resultados se presentan en la tabla 5, donde se puede ver que la amido imidazolina presenta una eficiencia mayor que la imidazolina VII.

Tabla 5 Valores de eficiencia y de energías HOMO, LUMO en (eV).
 Donde se observa que la energía del LUMO disminuye mientras la eficiencia aumenta.

INHIBIDOR	E_{HOMO}	E_{LUMO}	% DE EFICIENCIA DE INHIBICIÓN
I	-9.060	0.797	86
II	-9.072	0.785	88
VII	-9.059	0.775	89
VIII	-9.176	0.661	94

También se graficó la energía del LUMO con el porcentaje de inhibición de la corrosión y se observó nuevamente una correlación entre la eficiencia del inhibidor y la energía del LUMO (gráfica 2).

Con estos resultados se puede decir que, conociendo las propiedades electrónicas de los inhibidores de corrosión se puede predecir el desarrollo de nuevos productos de mayor eficiencia.



Gráfica 2

La imidazolina que presentó una mayor eficiencia para este trabajo se presenta en la figura 10. Donde se observa que la energía del HOMO y LUMO se localiza sobre el anillo de imidazolina que es donde se centra la densidad de carga para reaccionar.

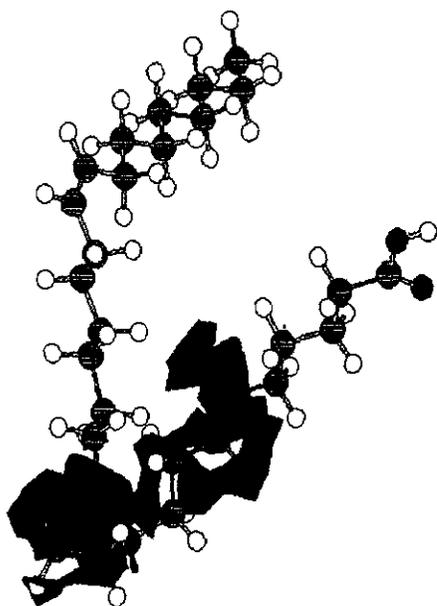


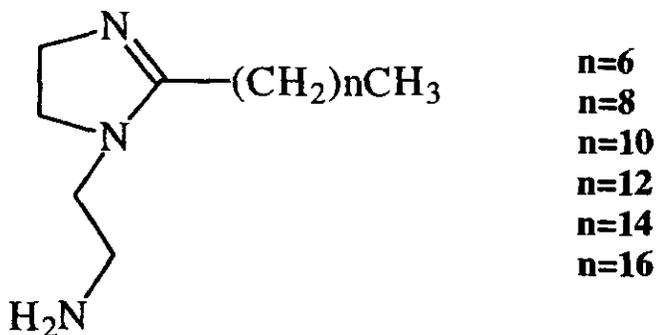
Figura 10. Estructura de la amido imidazolina optimizada, donde se observa el contorno del orbital molecular mas bajo desocupado (LUMO).

La correlación entre la estructura de los inhibidores y su capacidad para inhibir es muy importante, tanto para contribuir a los conocimientos básicos como para aplicaciones prácticas, por lo que una segunda parte del trabajo consistió en un estudio teórico para evaluar algunas propiedades que se había demostrado que son importantes para la inhibición de la corrosión³⁸. En esta parte se estudió una serie de 2-

imidazolinas saturadas con diferentes longitudes de cadena. Las propiedades a estudiar fueron la dureza absoluta, la electronegatividad absoluta y el potencial químico.

Las propiedades electrónicas fueron obtenidas con el programa Gaussian-98⁴¹ con el método DFT^{5,6} de funcionales de la densidad electrónica y un funcional de correlación B-LYP con una base 6-31G**. La geometría de los compuestos se optimizó con un límite de convergencia de 1×10^{-5} .

Las estructuras estudiadas fueron las siguientes:



Los resultados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6 Valores de potencial químico μ , dureza absoluta η y la electronegatividad χ en unidades de electrón volt, que se obtienen a partir de las energías de los orbitales frontera.

ESTRUCTURA	ΔE	μ	η	χ
N=6	4.8543	-1.6281	1.6281	1.6281
N=8	4.8564	-1.6292	1.6292	1.6292
N=10	4.85778	-1.6298	1.6298	1.6298
N=12	4.85861	-1.6303	1.6303	1.6303
N=14	4.8590	-1.6305	1.6305	1.6305
N=16	4.85924	-1.6306	1.6306	1.6306

Puede observarse que en este caso la energía del HOMO disminuye al aumentar el largo de la cadena, ΔE que es la energía del LUMO menos la energía del HOMO aumenta al aumentar la cadena.

El potencial químico (μ) y la dureza absoluta (η), se definen como

$$-\mu = (I+A) / 2 \quad \eta = (I-A) / 2$$

Donde I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. El potencial químico y la electronegatividad de Mulliken tienen el mismo valor absoluto ya que la electronegatividad de Mulliken de los átomos se calcula utilizando el teorema de Koopman's⁴²⁻⁴³, a partir de la energía de los orbitales frontera y se define como $\chi = (I+A) / 2$

$$-E_{\text{HOMO}} = I$$

$$-E_{\text{LUMO}} = A$$

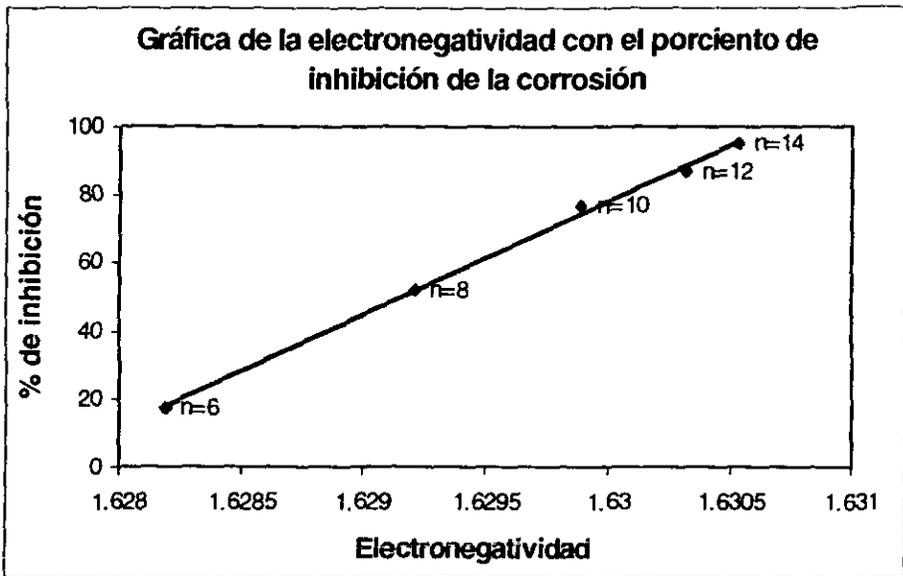
Los resultados obtenidos fueron relacionados con el % de inhibición que se reporta en la literatura⁹. De las gráficas 3 a 7 se puede observar que los diferentes parámetros se relacionan directamente con el porcentaje de inhibición de la corrosión y que la eficiencia de inhibición de la corrosión aumenta cuando el tamaño de cadena aumenta y se puede observar también que el tamaño de cadena óptimo para un inhibidor es de 14 átomos de carbono y aparentemente el tamaño de cadena es fundamental para la formación de película como se reporta en la literatura.³⁵

De este estudio se observó que la imidazolina debe tener una cadena mínima de 14 átomos de carbono con una o más insaturaciones.

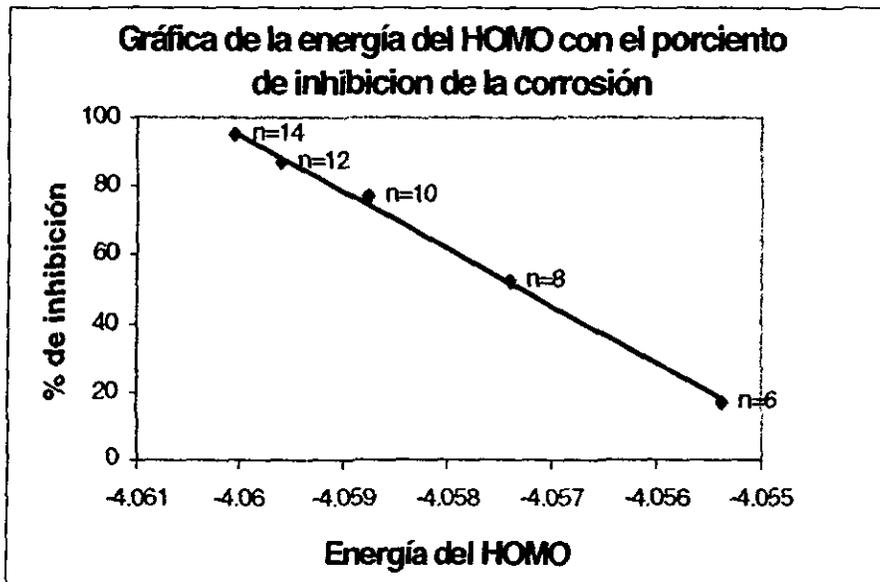
Los compuestos sin ninguna insaturación son sólidos a temperatura ambiente por lo cual no pueden ser aplicados en el ámbito industrial, los compuestos derivados del ácido linoleico tienden a ser muy inestables ya que como tiene dos insaturaciones tienden a oxidarse rápidamente con la presencia de oxígeno por lo tanto para obtener estos compuestos se requiere de su manipulación sobre atmósfera de nitrógeno y esto no sería económicamente redituable.

Por lo tanto los compuestos que no presentan ningún problema son los derivados del ácido oleico; éstos son compuestos líquidos a temperatura ambiente y no se oxidan tan fácilmente.

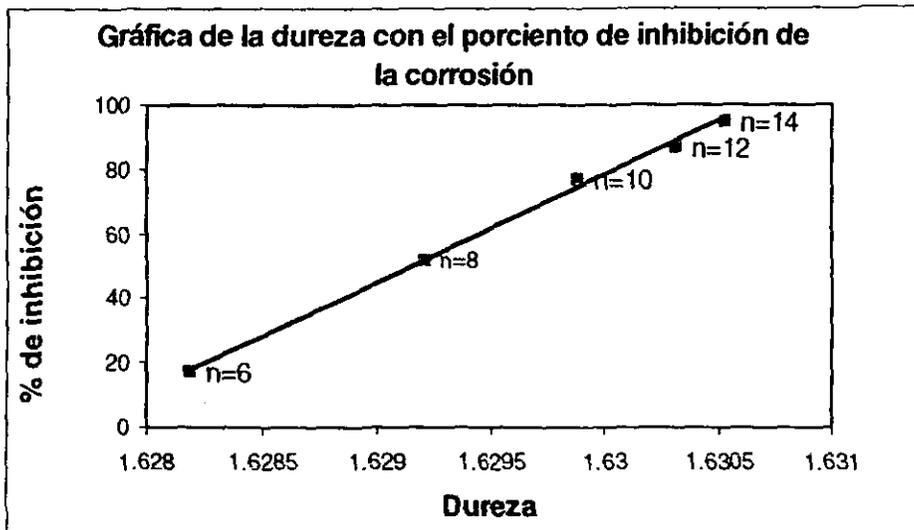
A continuación se presentan las gráficas 3 a 7:



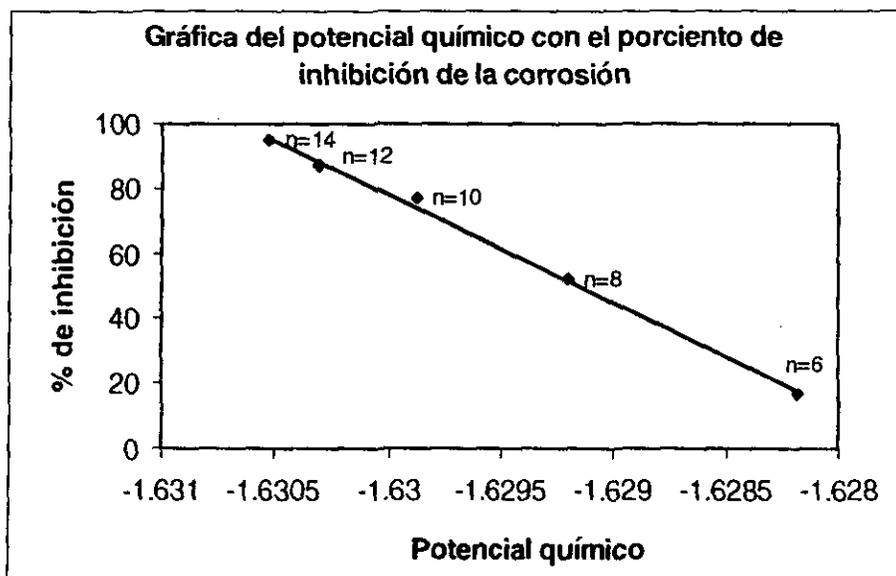
Gráfica 3



Gráfica 4

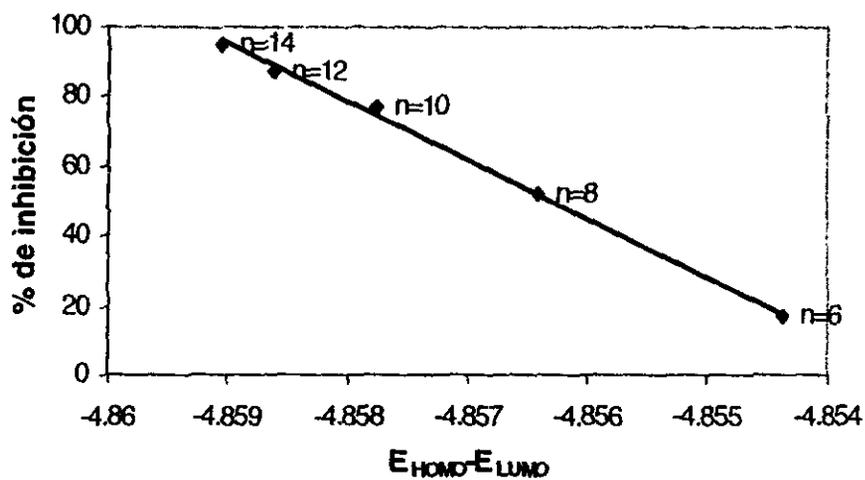


Gráfica 5



Gráfica 6

Gráfica de la energía de HOMO menos la energía del LUMO con el porcentaje de eficiencia de inhibición de la corrosión



Gráfica 7

Parte experimental

Se sintetizaron 8 derivados de la 2-aminoetil-2-imidazolina utilizando la ruta sintética propuesta por Bistline³², modificando algunas condiciones de reacción para optimizar los rendimientos.

Los productos obtenidos se caracterizaron por sus propiedades físicas así como por métodos espectroscópicos, IR, RMN-¹H, RMN-¹³C. Los puntos de fusión fueron tomados en un aparato Fisher-Johns. Los espectros de UV se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 552; Los espectros de RMN-¹H y ¹³C se obtuvieron en los espectrofotómetros Varian Gemini- 60, 200 y 300, fueron determinados a temperatura ambiente con ca. 30 mg de muestra en 0.5 ml de cloroformo deuterado usando tetrametilsilano como referencia interna.

Para seguir la evolución de las reacciones o la pureza de los compuestos, se emplearon cromatoplasas Merck 60 de sílica gel F₂₅₄. La observación de las sustancias en las placas, se hizo mediante el uso de una lámpara de ultravioleta de longitud de onda corta Mineralight UVS-11 de Ultraviolet Products Inc.

Síntesis de imidazolinas.

A una solución del ácido correspondiente en tolueno y con agitación constante se adicionó gota a gota 1 equivalente de poliamina. La mezcla resultante se calentó a una temperatura de 130-150 °C, hasta recolectar 1 equivalente de agua en una trampa Dean-Stark, para dar por terminada la formación de la amida correspondiente.

Después de evaporar el tolueno la amida se calentó a una temperatura de 220 °C a una presión reducida de 1mmHg, para la formación del ciclo de imidazolina.

La 1-(2-aminoetil)-2-heptadecil-2-imidazolina I. Se formó a partir de 4 g ácido octadecanoico y 2 ml de 2-aminoetiletildiamina, el producto se recristalizó de acetona, obteniéndose 4.74 g (96 %) en forma de polvo café claro, p.f = 71-73 °C. Su espectro en el IR presentó bandas de absorción en 3301 y 1605 cm^{-1} (NH_2), 1666 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). En RMP (CDCl_3 , 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.87 ppm (t, 3H, $J=7.5$ Hz), 1.25 ppm (señal ancha, 30H), 1.60 ppm (t, 2H, $J=7.5$ Hz), 3.21 ppm (t, 2H, $J=5.7$ Hz), 3.27 ppm (t, 2H, $J=9.6$ Hz), 3.66 ppm (t, 2H,

$J=5.7$ Hz), 3.68 ppm (t, 2H, $J=9.6$ Hz), 5.88 ppm (s, intercambiable con D₂O), En RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 14.06, 22.6, 25.7, 26.4, 27.9, 29.3, 29.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 31.8, 36.7, 37.9, 46.7, 50.1, 52.1, 167.6.

La 1-(2-aminoetil)-2-(cis-8-heptadecen)-2-imidazolina II. Se obtuvo con 10 g ácido cis-9-octadecenoico y 3.67 g de 2-aminoetiletilendiamina, el producto se destila a presión reducida a 240 °C, obteniéndose 11.7 g (95 %) de 2 en forma de líquido viscoso color café. Su espectro en el IR presentó bandas de absorción en 3283 y 1656 cm⁻¹ (NH₂), 1606 cm⁻¹ (C=N). En RMP (CDCl₃, 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.88 ppm (t, 3H, $J=8$ Hz), 1.28 ppm (señal ancha, 22H), 1.61 ppm (t, 2H, $J=8$ Hz), 2.00 ppm (señal ancha, 4H), 3.2 ppm (t, 2H $J=5.8$ Hz), 3.28 ppm (t, 2H, $J=9.6$ Hz), 3.37 ppm (t, 2H, $J=5.8$ Hz), 3.66 ppm (t, 2H, $J=9.6$ Hz), 5.35 ppm (m, 2H), 6.32 ppm (2H) intercambiable con D₂O), En RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 13.9, 22.5, 25.5, 26.3, 27.1 27.9, 29.1, 29.3, 29.6, 31.7, 36.5, 37.8, 40.5, 46.5, 50.1, 52.1, 129.5, 129.8, 167.4,

La 1-(2-aminoetil)-2-(cis,cis-8,11-heptadecadien)-2-imidazolina III. Se formó a partir de 10 g ácido cis,cis-9,12-octadecadienoico y 3.67 g de 2-aminoetiletildiamina. el producto obtenido se destila a presión reducida a una temperatura de 260 °C, obteniéndose 10.15 g (83.6 %) de 3 en forma de líquido viscoso color café oscuro. Su espectro en el IR presentó bandas de absorción en 3242 y 1653 cm^{-1} (NH_2), 1608 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). En RMP (CDCl_3 , 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.88 ppm (t, 3H, $J=7.5$ Hz), 1.30 ppm (señal ancha, 16H), 1.62 ppm (t, 2H, $J=7.5$ Hz), 2.10 ppm (señal ancha, 6H), 2.84 ppm (t, 2H, $J=6$ Hz), 3.12 ppm (t, 2H, $J=6$ Hz), 3.25 ppm (t, 2H, $J=9.6$ Hz), 3.68 ppm (t, 2H, $J=9.6$ Hz), 5.35 ppm (m, 4H), un singulete que se intercambia con D_2O , En RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 13.9, 22.4, 25.5, 26.3, 27.0, 27.9, 29.0, 29.2, 29.4, 29.5, 30.3, 31.4, 32.4, 40.5, 50.2, 50.2, 52.2, 127.8, 127.9, 129.9, 130.0, 168.

La 2-heptadecil-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina IV. Se obtiene de 4 g ácido octadecanoico y 2ml de 2-aminoetiletanolamina, el producto se recristalizó de acetona, obteniéndose 4.6 g (93 %) de 4 en forma de polvo amarillo claro, p.f = 68-71 °C. Su espectro en el IR presentó bandas de

absorción en 3308 cm^{-1} (OH), 1642 cm^{-1} (C=N). En RMP (CDCl_3 , 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.88 ppm (t, 3H, $J=7.5$ Hz), 1.25 ppm (señal ancha, 30H), 1.60 ppm (t, 2H, $J=7.5$ Hz), 2.17 ppm (t, 2H, $J=6$ Hz), 2.77 ppm (t, 2H, $J=6$ Hz), 3.43 ppm (t, 2H, $J=9.5$), 3.73 ppm (t, 2H, $J=9.5$), un singlete que se intercambia con D_2O , En RMN^{-13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 14.0, 22.6, 25.6, 26.4, 29.3, 29.4, 29.6, 31.8, 36.7, 39.1, 48.5, 50.8, 59.4, 60.9, 168.8.

La 2-(cis-8-heptadecen)-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina V. Se formó a partir de 10 g ácido cis-9-octadecenoico y 3.67 g de 2-aminoetiletanolamina, el producto obtenido se destila a presión reducida a una temperatura de $254\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose 10.9 g (93 %) de 5 en forma de líquido viscoso color café. Su espectro en el IR presentó bandas de absorción en 3276 cm^{-1} (OH), 1605 cm^{-1} (C=N). En RMP (CDCl_3 , 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.88 ppm (t, 3H, $J=7.5$ Hz), 1.28 ppm (señal ancha, 22H), 1.6 ppm (t, 2H, $J=7.5$ Hz), 2.00 ppm (señal ancha, 4H), 3.22 ppm (t, 2H, $J=5.7$ Hz), 3.33 ppm (t, 2H, $J=9.8$ Hz), 3.66 ppm (t, 2H, $J=9.8$ Hz), 3.68 ppm (t, 2H, $J=5.7$ Hz), 5.33 ppm (m, 2H), un singlete que se intercambia con D_2O , En RMN^{-13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se

observaron las siguientes señales: δ 14.0, 22.5, 26.4, 27.1, 27.8, 29.1, 29.2, 29.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 31.8, 49.3, 50.2, 51.8, 59.7, 129.6, 129.8, 168.1.

La 2-(cis,cis-8,11-heptadecadien)-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina VI. Se formo a partir de 10 g ácido cis-9,cis-12-octadecadienoico y 3.67 g de 2-hidroxietilendiamina, el producto obtenido se destila a presión reducida a una temperatura de 275 °C obteniéndose 11.29 g (93 %) de 6 en forma de líquido viscoso color café oscuro. Su espectro en el IR presentó bandas de absorción en 3185 cm^{-1} (OH) y 1606 cm^{-1} (C=N). En RMP (CDCl_3 , 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.88 ppm (t, 3H, J=7 Hz), 1.28 ppm (señal ancha, 16H), 1.61 ppm (t, 2H, J=7 Hz), 2.10 ppm (señal ancha, 6H), 2.74 ppm (t, 2H, J=6 Hz), 3.20 ppm (t, 2H, J=10 Hz), 3.28 ppm (t, 2H, J=10 Hz), 3.68 ppm (t, 2H, J=6 Hz), 5.8 ppm (m, 4H), un singlete intercambiable con D2O, En RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 14.0, 22.6, 22.4, 29.3, 29.4, 31.6, 32.5, 48.3, 49.1, 49.9, 59.2, 125.5, 128.5, 129.9, 130.2, 168.6.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Síntesis de N-(2-aminoetil) derivados de la imidazolina

La síntesis de N-[2'-(2''(2'''-aminoetil)-aminoetil)-aminoetil]-2-(cis-8-heptadecen)-2-imidazolina VII, se formó con 10 g ácido cis-9-octadecenoico y 6.69 g de tetraetilpentamina, el producto obtenido se destila a presión reducida a una temperatura de 282 °C obteniéndose 13.8 g (90%) de 7 en forma de líquido viscoso color café. Su espectro en el IR presentó bandas de absorción en 3276 y 1658 cm^{-1} (NH_2), 1613 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). En RMP (CDCl_3 , 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.88 ppm (t, 3H, J=8 Hz), 1.28 ppm (señal ancha, 22H), 1.64 ppm (t, 2H, J=8 Hz), 2.00 ppm (señal ancha, 4H), 2.17 ppm (t, 2H, J=7 Hz), 2.48 ppm (t, 2H, J=7 Hz), 2.74 ppm (m, 4H), 2.87 ppm (t, 2H, J=7 Hz), 3.19 ppm (t, 2H, J=9 Hz), 3.29 ppm (t, 2H, J=9 Hz), 3.67 ppm (t, 2H, J=7 Hz), 5.35 ppm (m, 2H), una señal que se intercambia con D_2O , En RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 14, 22.5, 26.3, 27.0, 29.0, 29.1, 29.4, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 31.7, 36.6, 41.7, 47.3, 48.2, 50.4, 52.0, 52.1, 52.4, 53.0, 53.5, 129.6, 129.8, 167.7,

La N-[2-(5-carboxipentanamida)-etilamina]-2-(cis-8-heptadecen)-2-imidazolina VIII. Se formó a partir de 10 g de 1-(2-aminoetil)-2-(cis-8-

heptadecen)-2-imidazolina y 4.18 g de ácido adipico, el producto obtenido se destila a presión reducida a una temperatura de 294 °C obteniéndose (85 %) de rendimiento en forma de líquido viscoso color verde oscuro. Su espectro de IR presentó bandas de absorción en 3293 (NH₂), 1645 (HNCO) y 1717 cm⁻¹ (C=N). En RMP (CDCl₃, 300 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 0.88 ppm (t, 3H, J=7.5 Hz), 1.28 ppm (señal ancha, 22H), 1.59 ppm (m, 6H), 2.00 ppm (señal ancha, 4H), 2.18 ppm (m, 2H), 2.30 ppm (m, 4H), 3.41 ppm (m, 6H), 5.34 ppm (señal ancha, 2H), una señal que se intercambia con D₂O, En RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) se observaron las siguientes señales: δ 14, 22.5, 26.4, 27.1, 27.8, 29.1, 29.2, 29.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 31.8, 49.3, 50.2, 51.8, 59.7, 129.6, 129.8, 168, 173.4, 177.5.

Método de evaluación

Para verificar la eficiencia de los inhibidores de corrosión se utilizó el método de pérdida de peso, esta prueba se usa rutinariamente en el IMP para la determinación de la velocidad de corrosión.

Se toma como base el método NACE TM-ID-182⁴⁶. Esta prueba es un proceso dinámico desarrollado para fluidos (aceite, agua e inhibidor), en el cual se coloca en una botella un testigo (lámina de acero al carbón 1018) y una salmuera acidificada, agitando durante 48 hrs a una temperatura constante de 70 °C y se comparan los resultados con un blanco sin inhibidor.

Para el cálculo del porcentaje de protección del inhibidor de corrosión se debe tomar en cuenta la pérdida de peso para la lámina de fierro con inhibidor y el blanco. Se recomienda que cada prueba se realice en iguales circunstancias por triplicado y tomar el promedio de las tres.

Mediante esta prueba se puede asegurar la efectividad de los inhibidores, los parámetros que se deben controlar son la temperatura, la concentración del agente corrosivo, agitación y el peso de la lámina.

Al término de la prueba se sacan las botellas y se dejan enfriar a temperatura ambiente, se recuperan las láminas y se enjuagan durante 20

segundos en cada uno de los siguientes disolventes y en el orden indicado.

1.- Benceno.

2.- Acetona.

3.- Agua destilada.

4.- Solución inhibida* al 5 %.

5.- Solución saturada de carbonato de sodio.

6.- Agua destilada.

A continuación se cepillan con agua y jabón para desprender por completo los productos de corrosión. Se enjuagan con agua de la llave y para terminar con agua destilada, se secan en la estufa a 120°C durante una hora y media, se enfrían en un desecador durante una hora y se pesan.

* Esta solución se prepara con ácido clorhídrico, trióxido de antimonio y cloruro de estaño referencia 44.

Conclusiones

1. Se encontró una buena correlación entre el LUMO calculado por métodos semiempíricos de las imidazolinas y la actividad anticorrosiva de los compuestos sintetizados.
2. Se encontró que las propiedades electrónicas calculadas con métodos DFT de las 2-alkil imidazolinas saturadas se correlacionan directamente con la energía del HOMO y el LUMO con la eficiencia.
3. Las propiedades electrónicas calculadas, dureza, potencial químico y la electronegatividad se correlacionan directamente con la actividad de las aminoetil imidazolinas.

Bibliografía

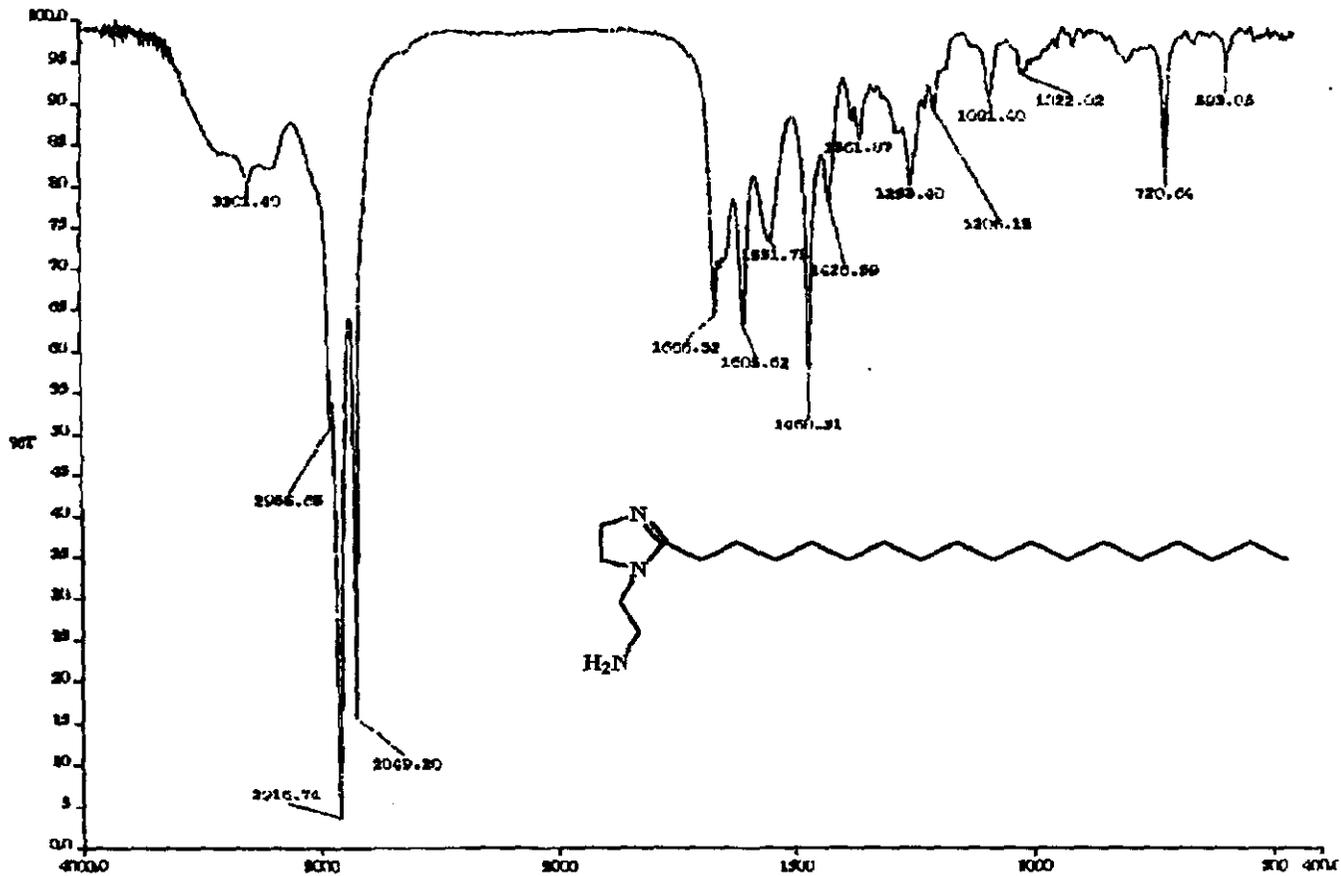
1. Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas José A. González Fernández, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 407 (1989).
2. HyperChem. Computacional Chemistry. Hypercube, Inc. (1996)
3. J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for Semiempirical Methods. I., *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989)
4. J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for Semiempirical Methods. II., *J. Comput. Chem.* **10**, 221 (1989)
5. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a Functional of the electron density., *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
6. A. D Becke, Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange., *J. Chem Phys.* **98**, 5648 (1993).
7. Más Allá de la Herrumbre J. Genesca y J. Ávila. Fondo de Cultura Económica, México 17 (1986)
8. H. Ayssar Nahlé. Electrochemical studies of corrosion inhibition of series of quaternary ammonium salts on iron in HCl solution., *Corrosion Prevention & Control*, August, 99 (1997).
9. S. Ramachandran, T. Bao-Liang, M. Blanco, H. Chen, Y. Tang and W.A. Goddard III., Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines., *Langmuir* **12**, 6419 (1996).
10. J.A. Mc. Mahon, The mechanism of action of oleic imidazoline., *Colloids and Surface.* **59**, 91 (1991).

11. J. Gutzeit, J.M. Johnson, Corrosion inhibitor for petroleum and petrochemical operations. Amco Research Center., *Corrosion* **89**, 452. (1989)
12. B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, M.Sh.Ramadan, and A. El-Gindi. Application of the Kinetic-Termodynamic Model for Inhibition of Acid Corrosion of Steel by Inhibitor Containing Sulfur and Nitrogen., *Corrosion* **52**, 671 (1996).
13. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Corrosion protection of aluminium in acidic chloride solutions with nontoxic inhibitors., *J of Applied Electrochemistry* **28**, 433 (1998)
14. M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan, Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishna Iyer , Influence of substituted benzothiazoles on corrosion in acid solution., *J. of Applied Electrochemistry* **26**, 1253 (1996)
15. E.R. Fischer and J.E. Parker III. Tall Oil Fatty Acid Anhydres as Corrosion Inhibitor Intermediates., *Corrosion* **53**,1 (1997).
16. P.G. Abdul-Ahad and S. H. F. Al-Madfal, Elucidation of Corrosion Inhibition Mechanism by Means of Calculated Electronic Indexes., *Corrosion* **45**, 978 (1989).
17. S.N. Raicheva, B. V. Aleksiev and E. I. Sokolova, The effect of the chemical structure of some nitrogen and sulfur containing organic compounds on their corrosion action., *Corrosion Science*, **34**, 343 (1993).
18. A.J. Rostron, The correlation between molecular structure and tendency to maintain or to destroy iron passivity in aqueous solution II., *Corrosion Science*, **19**, 321 (1979).

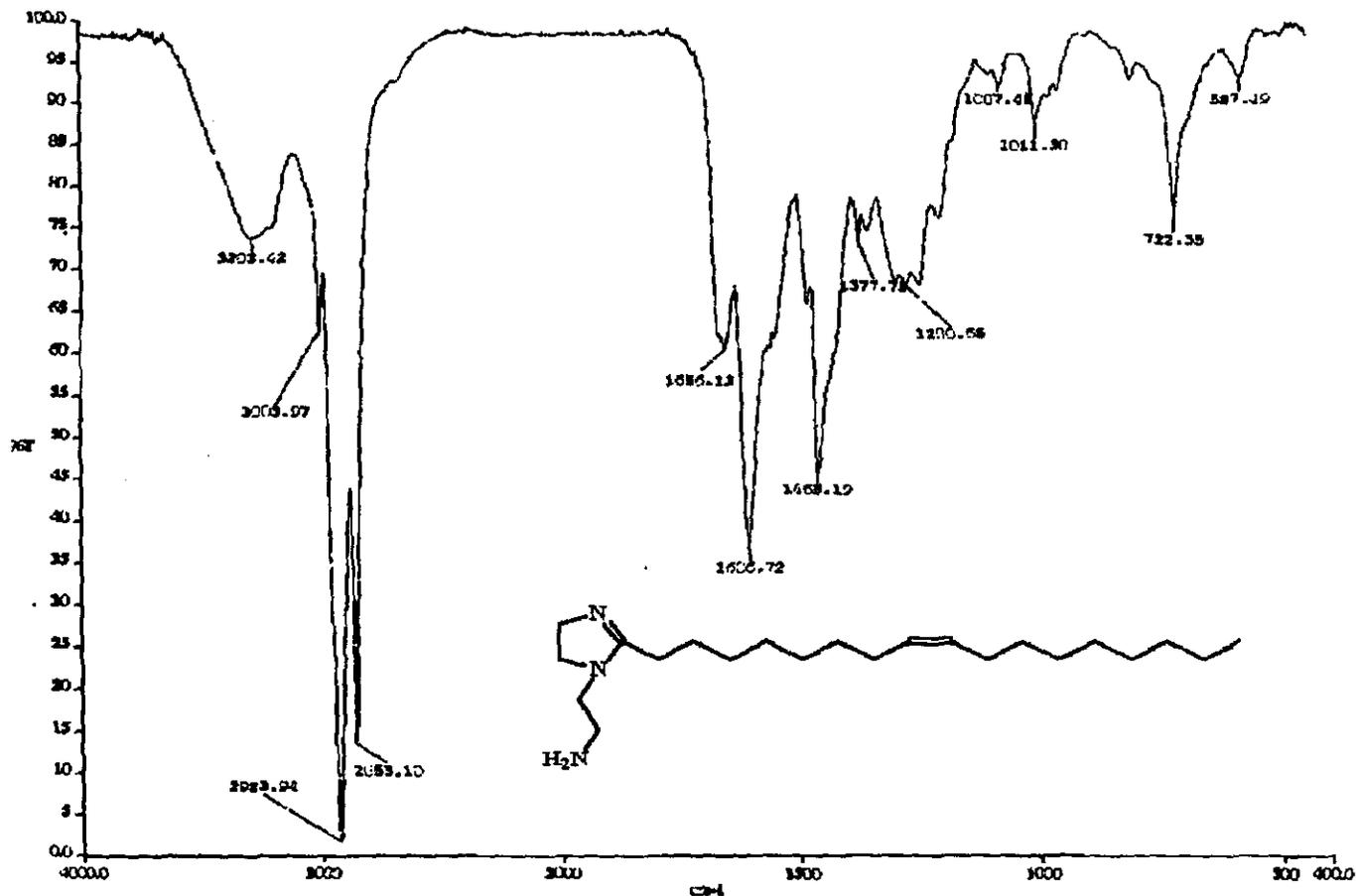
19. R.Sayós, M. González and J.M.Costa, On the use of quantum Chemical Methods as an additional tool in studying corrosion inhibitor substances., *Corrosion Science*. **26**, 927 (1986).
20. V.S. Sastri and J.R. Perumareddi, Selection of inhibitors based on theoretical considerations., *Mater. Perform*, 45 (1992).
21. E. Hege; J. Sjoblom, Langmuir Films of corrosion model inhibitors in presence of other production chemical in oil industry., *J. Dispersion Sci. Thechnol*. **15**, 487 (1994).
22. S. Trohalaki and R. Pachter, Partition coefficients of fuel system icing inhibitors: Semiempirical molecular orbital calculations., *Energy & Fuels*, **11**, 647 (1997).
23. J.B. Richardson, Industrial applications of 2-alkyl-imidazoline and their derivatives., *Chem. Journal*, **107**, 161 (1992).
24. A.W. Hofmann, Notiz über anhydrobasen der aliphatischen diamine., *Ber*. **21**, 2332 (1888).
25. H.C Chitwood and E.E Reid, Some Alkil glyoxalidines., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2424 (1935).
26. A. Ladenburg, Ueber das methylglyoxalidin oder lisidin., *Ber*. **27**, 2952 (1894).
27. Kyrides and Morrill, Substituted imidazoles and 2-imidazolines., *J. Org. Chem*. **12**, 577 (1947)
28. R. Samuel, S.R. Aspinall, The preparation and ciclization of monoacylethylendiamines I., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 822 (1939)
29. R. Samuel, S.R. Aspinall, The preparation and ciclization of monoacylethylendiamines II., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3,195 (1939).
30. J.L. Riebsomer, The Synthesis of imidazolines from 1,2-diamines and carboxylic acids., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1629 (1948).

31. G. Forssel, Ueber die einwirkung des aethylendiamins auf thioamide., *Ber.* **25**, 2132 (1892).
32. G. Raymond, JR. Bistline, W. James. Hampson and Warner M. Linfield., Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives., *JACS*, **60**, 823 (1983).
33. E.R. Fischer and J.E. ParkerIII., Tall oil fatty acid anhydrides as corrosion inhibitor intermediates., *Corrosion*, **53**, 62 (1997).
34. K. Sekigawa., A Molecular Orbital Study of the Corrosion Inhibition effect of p-Substituted Anilines., *Journal of the Faculty of Engineerin*, **35**, 1 (1987).
35. S. Ramachandran and V. Jovancicevic., Molecular Modeling of the Inhibition of Mild Steel CO₂ Corrosion by Imidazolines., *Corrosion* **98**, 17 (1998)
36. P. Chatterjee and D.D.N., H₂S Corrosion control of steel by using pyridine compounds., *Anti-Corrosion* January 4 (1991).
37. V.S. Sastri and J.R. Perumareddi., Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors., *Corrosion* **53**, 8 (1997)
38. G. H. Awad, Adel N. Assad, A. M. Abdel Gaber and S.S. Massoud., Quantum Mechanically Interpreting the Role of Polyamines in Acid Corrosion Inhibition., *Protection of Metals*, **33**, 509 (1997).
39. S. Ramachandra, B. Tsai, M. Blanco, H. Chen, Y. Tang, and William A. Goddar III. Atomistic Simulations of Oleic Imidazolines Bound to Ferric Clusters., *J. Phys. Chem. A* **101**, 83 (1997).
40. Método NACETM-ID-182, Standard test method for evaluating corrosion test specimens (Wheel test)., (1986).
41. *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).

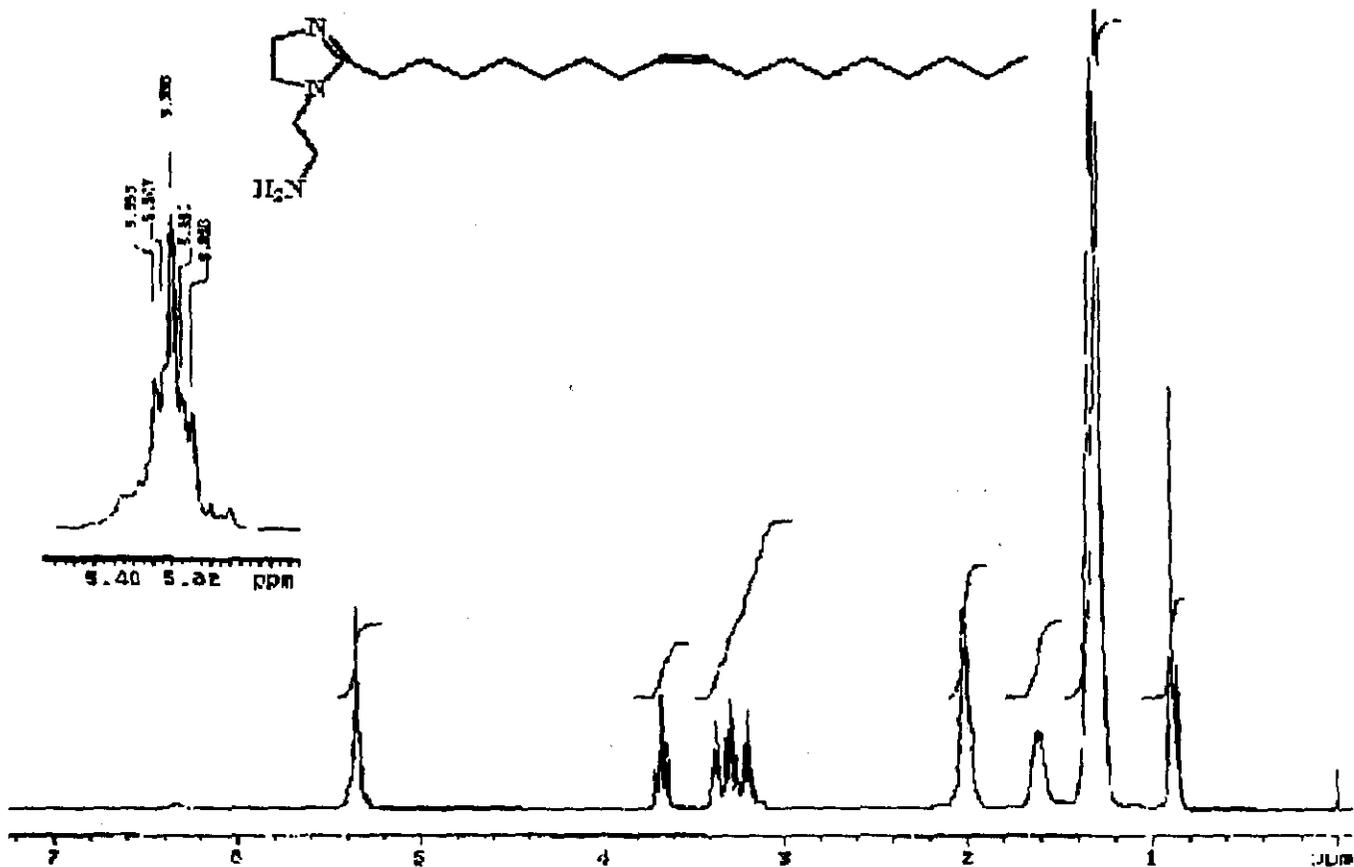
42. R.G. Pearson. Electronegativity and Hardness., *Inorg. Chem* **27**, 734 (1988)
43. M.J.S. Dewar, W.Thiel. Ground states of molecules. The MNDO method approximations and parameters., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4,899 (1977).
44. Método *ASTM G 1-88.*, Standard Practice for Preparing Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens., (1988).



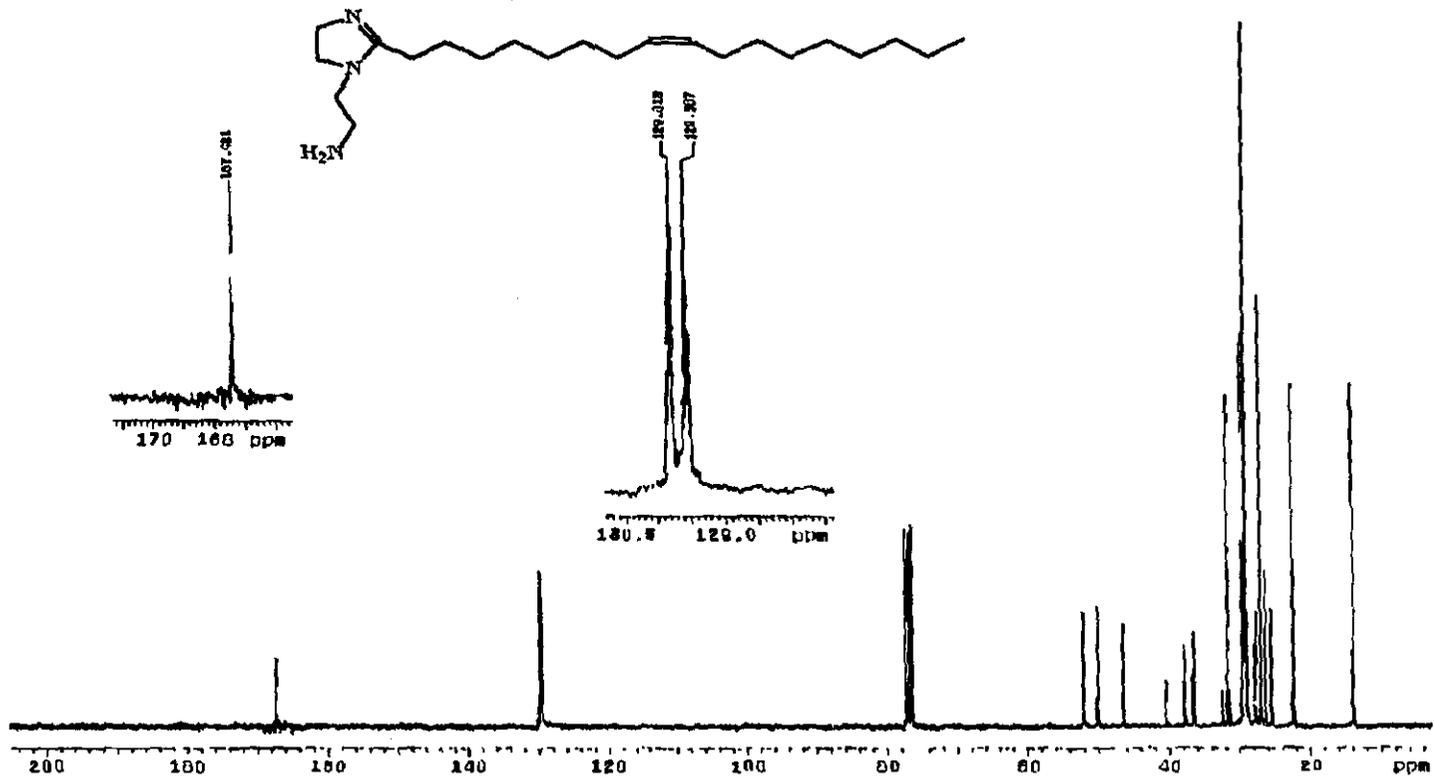
ESPECTRO 1



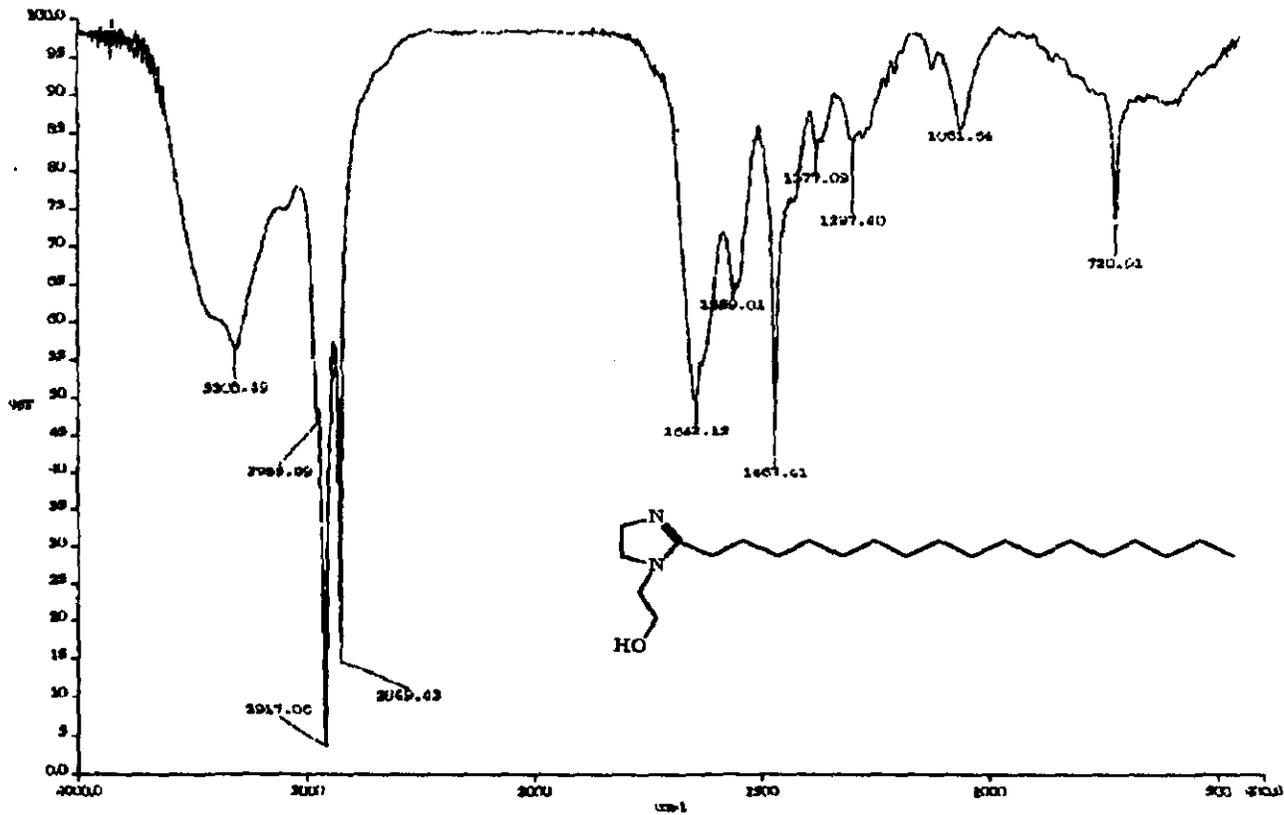
ESPECTRO 2



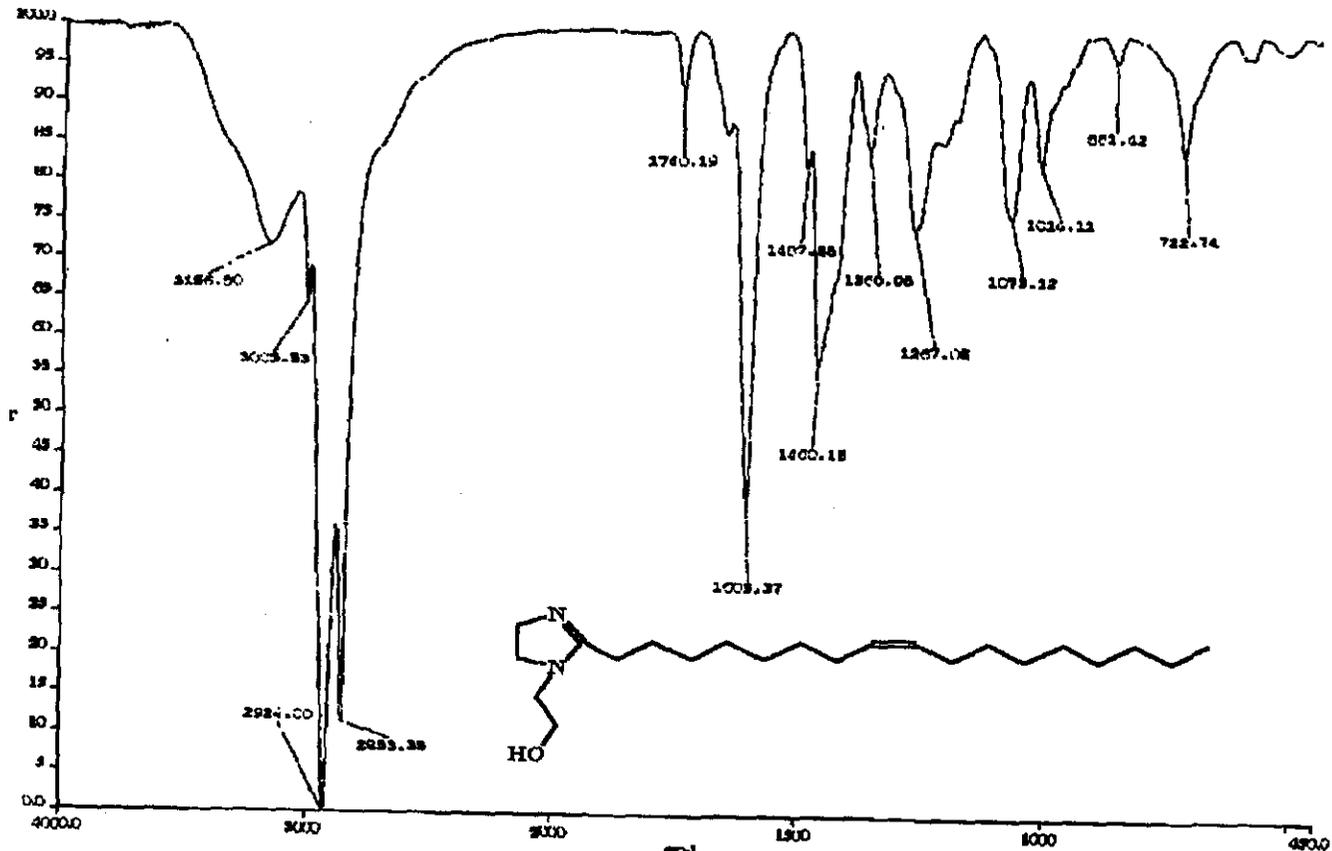
ESPECTRO 3



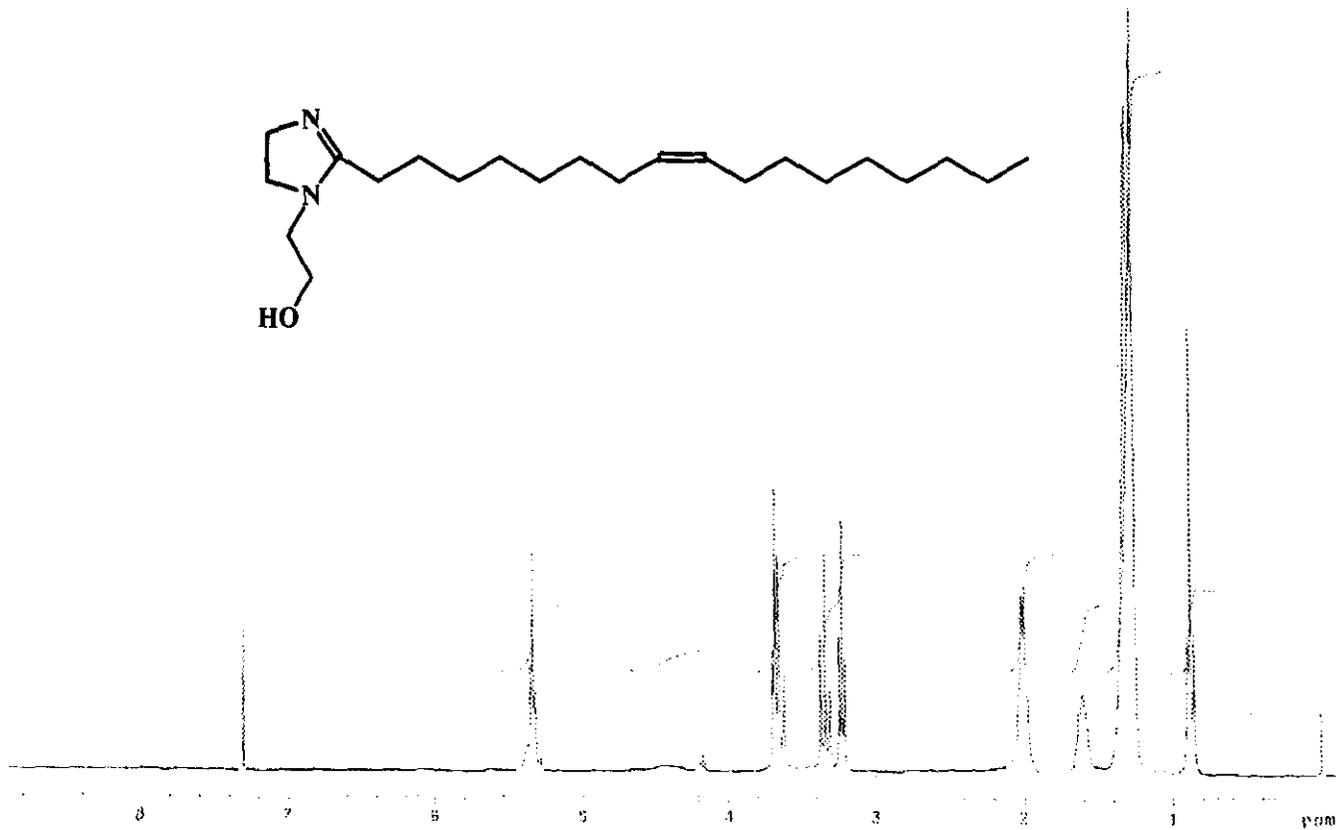
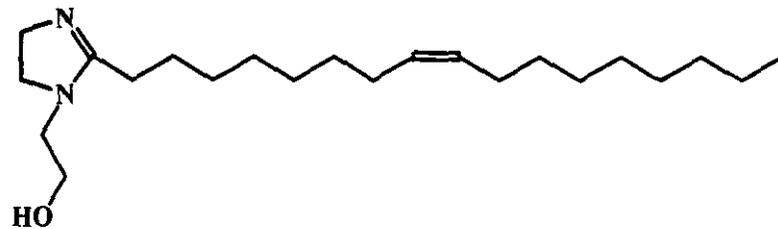
ESPECTRO 4



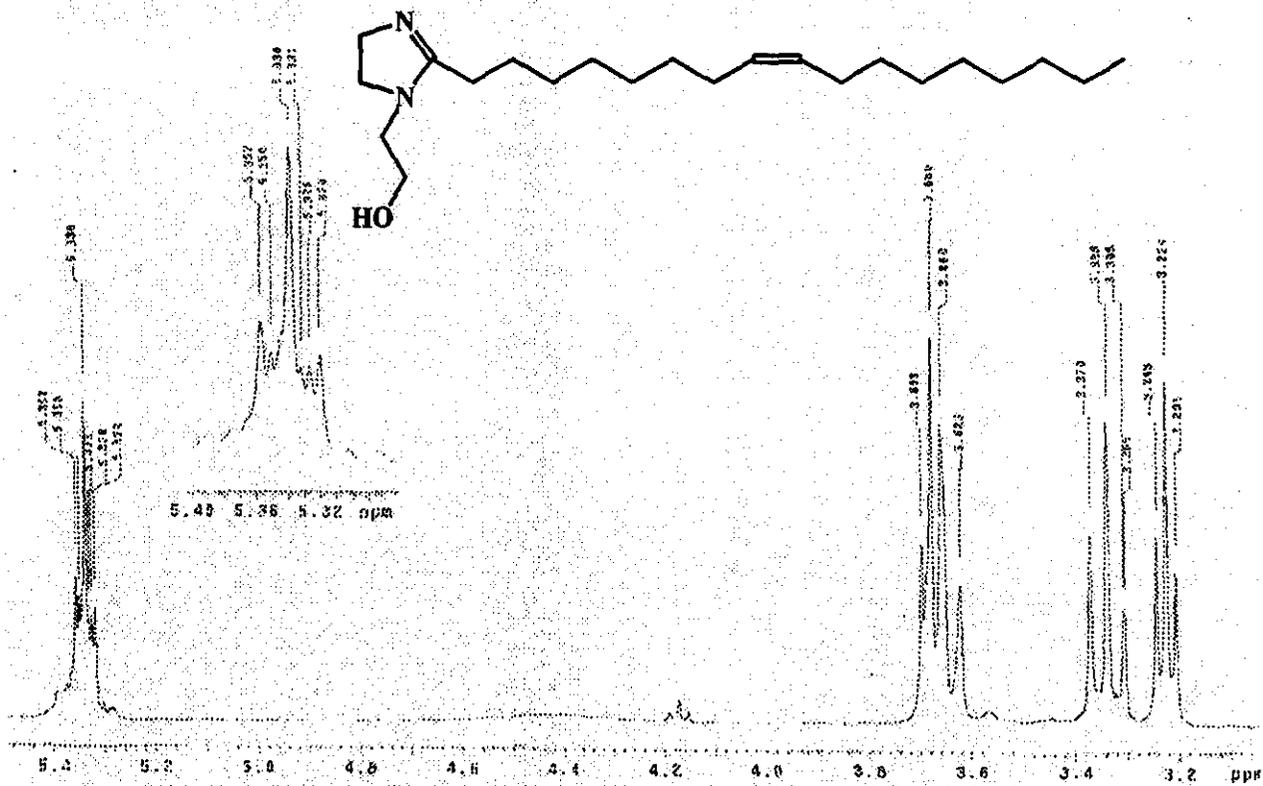
ESPECTRO 5



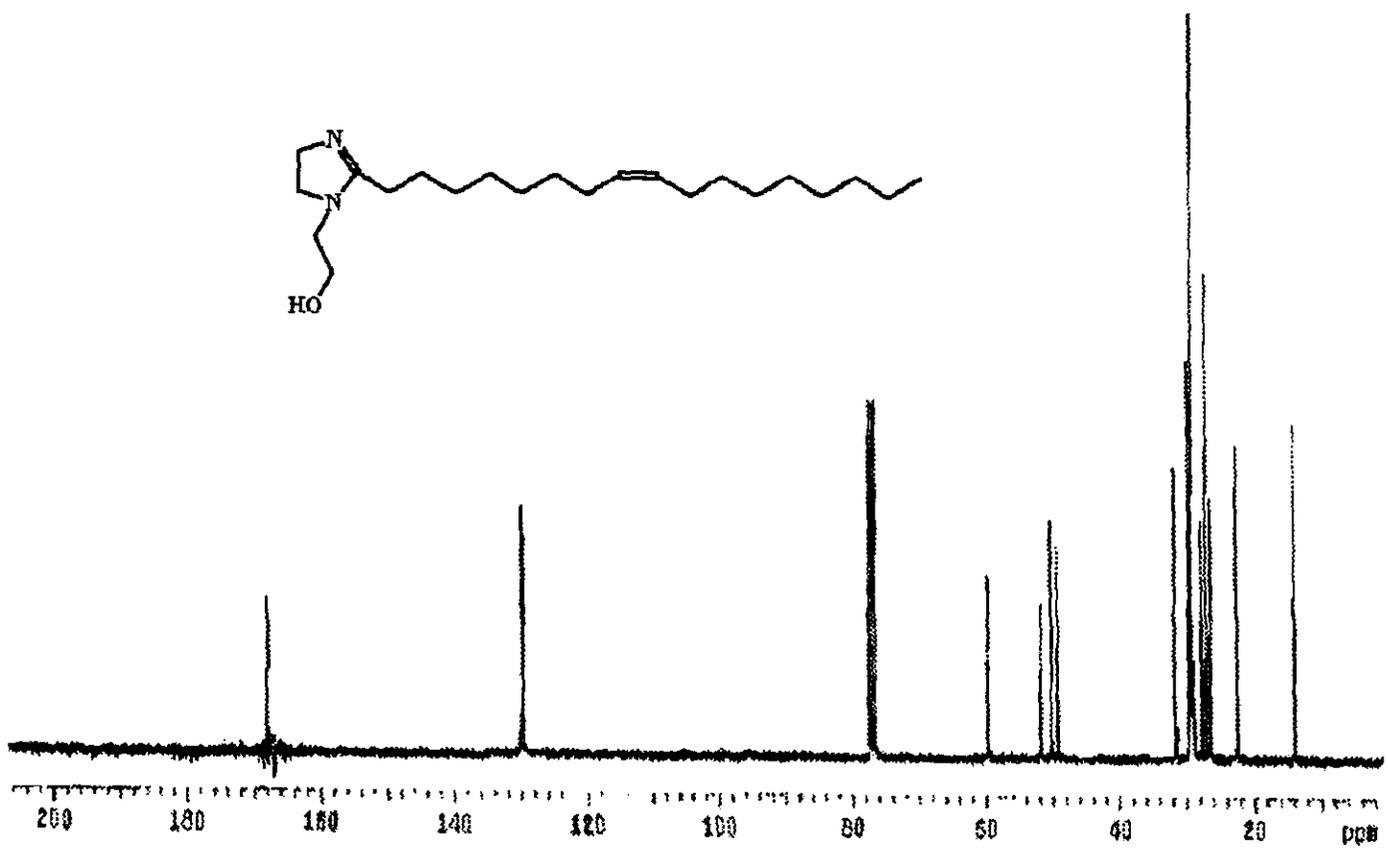
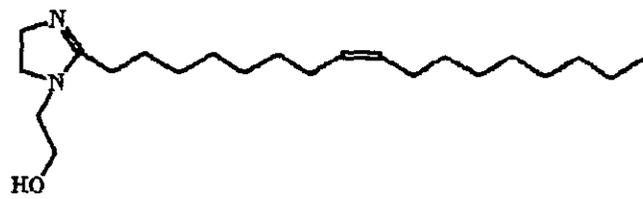
ESPECTRO 6



ESPECTRO 7



ESPECTRO 7a



ESPECTRO 8

