

Anna TURLEJ, Marta SKOLNIAK, Jacek NOWOSIELSKI
Air Force Institute of Technology (Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych)

THE SYNTHESIS OF GEMINI IONIC SALT IN THE FORM OF A (TETRA)FLUOROBORATE OF 1,4-BIS-((1-DECYLOIMIDAZOL-3-YL)METHYL)BENZENE

Synteza geminalnej soli jonowej w postaci tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo)benzenu

Abstract: *Ionic liquids as anticorrosion agents have a wide spectrum of unique properties, which make them less harmful than the majority of typical organic corrosion inhibitors in antifreeze. The synthesis of ionic liquids enables them to be provided with the desired physicochemical and thermodynamical properties by the appropriate selection of cations, anions, and alkyl substituents on the cations. The aim of this paper is the synthesis of the gemini ionic salt (ionic liquid) made up of two imidazole rings with a linear alkyl substituent with 10 carbon atoms, bonded by a 1,4-dimethylphenyl moiety. Such compounds are studied in view of steel protection against oxidizing and corrosive effects. The compound was obtained in a satisfactory yield.*

Keywords: gemini ionic salts, ionic liquids, synthesis of gemini ionic salts, ILs corrosion inhibitors, ILs anticorrosive additives

Streszczenie: *Ciecze jonowe jako środki przeciwkorozyjne posiadają szereg unikalnych właściwości, które czynią je potencjalnie mniej szkodliwymi niż większość typowych organicznych inhibitorów korozji w płynach niskokrzepnących. Synteza cieczy jonowych daje możliwość nadawania im pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi i termodynamicznymi poprzez odpowiedni dobór kationów, anionów i alkilowych podstawników przy kationach. Celem niniejszej pracy była synteza geminalnej soli jonowej (cieczy jonowej), zbudowanej z dwóch pierścieni imidazoliowych z prostolańcuchowym podstawnikiem alkilowym o 10 atomach węgla, połączonych ugrupowaniem 1,4-dimetylofenylowym. Związki tego typu są badane pod kątem ochrony stali przed działaniem utleniającym i korozyjnym. Związek otrzymano z zadowalającą wydajnością.*

Słowa kluczowe: geminalne sole jonowe, ciecze jonowe, synteza geminalnych soli jonowych, inhibitory korozji typu ILs, dodatki przeciwkorozyjne typu ILs

1. Introduction and aim of the article

In HVAC systems (heating, ventilation, and cooling), glycol-based antifreeze is a typical thermodynamic factor that mediates heat exchange. Antifreeze dedicated to HVAC systems is usually aqueous glycol solution with a concentration slightly higher than 33% (m/m). Under natural conditions, most structural metals will corrode strongly under the impact of the aggressive action of the mixture of water and glycol. For this reason, the fluid basic mixture for the production of the fluid is supplemented with a package of improvers, mainly corrosion and oxidation inhibitors, but also buffering substances and antifoam agents [10].

Glycol-based antifreeze is classified on the basis of its production technology; more precisely, it is classified on the basis of the character of chemical compounds used in the production process as improvers, especially as corrosion inhibitors. Packages of anticorrosion additives for glycol-based antifreeze can be composed of inorganic or organic compounds or may contain the so-called mixed package. Today, HVAC is developing rapidly and along with it, the popularity of antifreeze-containing organic compounds is also on the increase.

In liquids for HVAC systems, organic compounds that contain, e.g., nitrogen, sulfur, or phosphorus atoms are used as corrosion inhibitors. Typical organic compounds that inhibit corrosion processes are heterocyclic compounds, e.g., triazoles that, in aqueous solutions, show anticorrosive activity against a wide group of metals. Nowadays, there is a tendency to reduce the usage of this type of substances as corrosion inhibitors in liquids dedicated for HVAC systems due to numerous complaints concerning its harmful effect on health and the environment. Substances that are in line with the assumptions of 'green chemistry' and can be designed to achieve the desired anticorrosion properties are ionic liquids [11].

The physicochemical and thermodynamical properties of ionic liquids can be modified in a controlled manner, e.g., by changing the length of the substituent or the introduction of functional groups. In this way, it is possible to synthesize ionic liquids in view of particular applications.

In the last decade, the design of ionic liquids with different performance properties has been the subject of numerous scientific papers [1, 3, 4, 5, 7, 12, 13]. Gemini ionic liquids contain two cation groups bonded by rigid or flexible bonds. They are characterized by high thermal stability and high surface activity compared to traditional monocation salts. It is claimed that derivatives of imidazole have anticorrosion properties on steel. It is frequently attributed to the properties of chemical structures, e.g., electrophilic (hydrophilic) and hydrophobic groups. An imidazole ring is a hydrophilic element, and an alkyl group is treated as a hydrophobic group. Generally, it is adopted that a free electron pair on the nitrogen atom creates strong bonds with the free orbital of the iron atom [8, 9], while the alkyl group is directed outwards. In this way, a protective layer is formed that prevents the surface from contact with the aggressive environment. The influence of the structure of rings as a place of direct adsorption on steel and the interaction between steel and inhibitor

molecules may affect the efficiency of corrosion inhibition. Ionic liquids based on imidazole cations containing steric hindrance in the form of phenol and benzotriazole groups were investigated, i.e., by M. Cai. et al.[2].

The aim of this paper is the synthesis of the gemini ionic salt (ionic liquid) made up of two imidazole rings with a linear alkyl substituent on 10 carbon atoms, linked by a 1,4-dimethylphenyl moiety. Compounds with such complex molecule structures aren't commonly available on the market. Compounds with similar structure were examined in view of steel protection against oxidizing and corrosive effects [2, 3]. The compound obtained will be applied in further research on the corrosive effect of antifreeze on elements of HVAC systems in industry and construction.

2. Methodology

The pathway for the synthesis of ionic salts was developed in two main steps on the basis of the literature that describes the synthesis of compounds with similar structure. In the first stage, 1-decyloimidazole (Lewis base) was obtained from imidazole and 1-bromodecane.

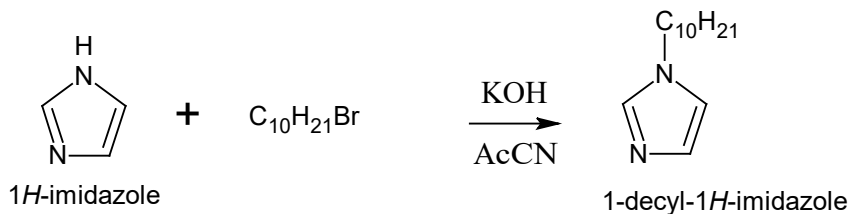


Fig. 1. Diagram of the synthesis of 1-decyloimidazole

The obtained compound was isolated and purified with the column chromatography method to use it as a starting material in the next step of the process. The isolation and purification method of the obtained substance was developed by the authors of this paper. Then, quaternization of nitrogen atoms using 1,4-(dibromomethyl)benzene and ion exchange reaction using sodium tetrafluoroborate were carried out. The expected final product was 1,4-bis - ((1-decylimidazol-3-yl) methyl) benzene tetrafluoroborate.

In practice, the synthesis process was conducted in one step according to the following scheme:

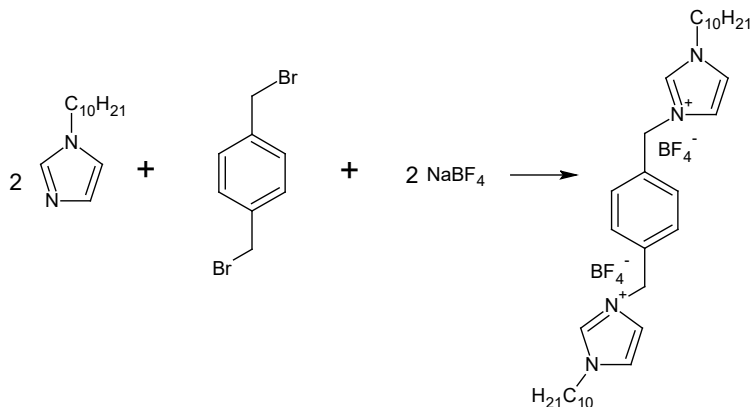


Fig. 2. The scheme for the preparation of 1,4-bis-((1-decyloimidazol-3-yl)methyl)benzene tetrafluoroborate. Scheme for the single-stage synthesis of $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ with 1-decyloimidazole and 1,4-dibromo-p-xylene

3. Synthesis process

In a three-neck flask with a capacity of 100 cm³, 0,01 M of imidazole (Sigma Aldrich, $\geq 99,5\%$), 0,01 M KOH (CHEMPUR, cz.d.a.) was placed in acetonitrile (POCH, cz.d.a.). It was stirred for 30 minutes in a reflux condenser. Then, 0,01 M, ($d = 1,07 \text{ g/cm}^3$) 1-bromodecane (Sigma Aldrich, 98%) was slowly added dropwise. The reaction was carried out for 3 hours.

The reaction progress was controlled using thin-layer chromatography (TLC). The precipitate of potassium bromide (KBr) formed in the reaction flask was filtered, and then the solvent was evaporated.

The obtained product was purified using a chromatography column. Silica gel (Sigma Aldrich, high-purity, 60 Å) was used as a stationary phase. Chloroform (CHEMPUR, cz.d.the.) was used as a mobile phase.

Then 0.005 M of 1,4-dibromoparaxylene (Sigma Aldrich, 98.0%) and 0.01 M of sodium tetrafluoroborate (Alfa Aesar, 97%) were placed in a three-neck flask. Reaction was carried out without solvent in an inert gas shield. 0,01 M of 1-decyloimidazole obtained in the first step of synthesis was added and heated for 6 hours. The NaBr precipitate formed during the reaction was filtered.

4. Identification of the structure

The infrared spectrum was recorded on the Thermo Scientific NICOLET iS10 FT-IR spectrometer allowing analysis in the range of 4000 – 400 cm⁻¹.

NMR spectra were obtained on a Bruker AVANCE III HD 500 MHz spectrometer. The samples were dissolved in deuterated chloroform (CDCl_3). Measurements were made at 25°C .

Measurements with high-resolution mass spectrometry (HRMS) were conducted on a Synapt G2-Si (Waters) mass spectrometer fitted with an ESI source and a quadrupole time of flight (TOF) analyzer. Mass spectrometer operated in positive ion mode.

5. Results

The structure of 1-decyloimidazole obtained in the first step of the synthesis was confirmed by instrumental methods: FT-IR, MS, and NMR.

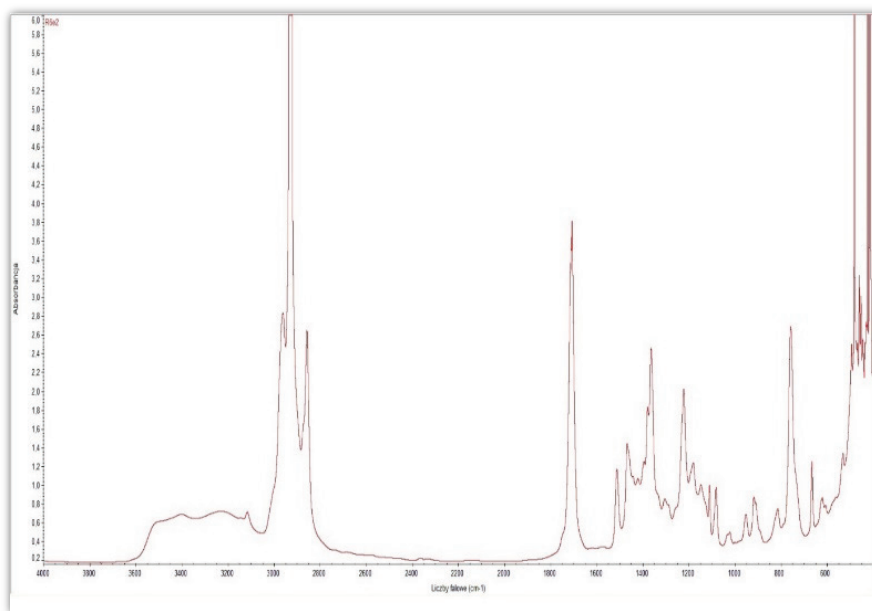


Fig. 3. The 1-decyloimidazole spectrum was performed on a Thermo Scientific NICOLET iS10 FT IR spectrometer

The IR spectrum obtained for 1-decyloimidazole was compared with the reference spectrum of 1-decyloimidazole available also in Wiley's Spectral Libraries [6]. Functional groups, which characterize chemical compounds, absorb infrared radiation within a certain range, and it occurs very rarely that two substances have identical spectra over the entire range. As a result, in practice, unambiguous identification is possible.

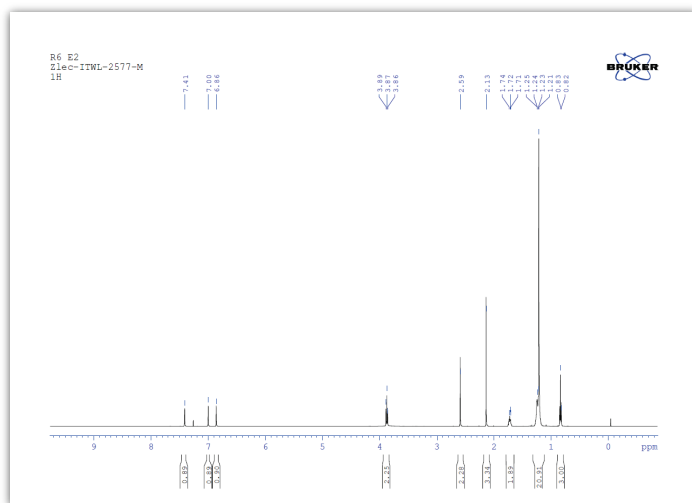


Fig. 4. 1-decyloimidazole spectrum performed using ^1H Neutron Magnetic Resonance (^1H -NMR) [ppm]: 7,41 (s, 1H) – imidazole proton, 7,00 (s,1H) – imidazole proton, 6,86 (s, 1H) – imidazole proton, 3,87 (t, 2H) – CH_2 group protons bonded with imidazole, 1,72 (p, 2H) – CH_2 group protons of the alkyl chain, 1,2 (m) – CH_2 group protons of the alkyl group, 0,83 (t, 3H) – CH_3 group protons of the alkyl group

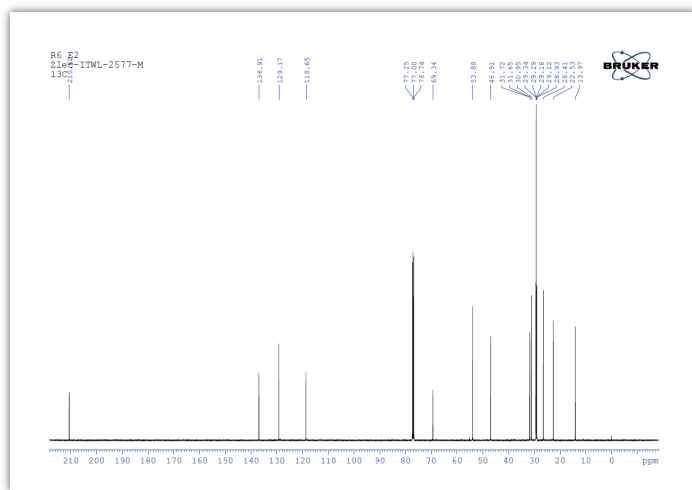


Fig. 5. Spectrum for 1-decyloimidazole was performed using ^{13}C -NMR [ppm] technique: 136,91 – carbon of imidazole, 129,17 – carbon of imidazole, 118,65 – carbon of imidazole, 46,91 – carbon of the CH_2 group bonded with imidazole, 29,34 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chain, 29,29 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chain, 28,93 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chain, 26,41 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chain, 22,53 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chain, 13,97 – carbon of CH_3 group of the alkyl chain

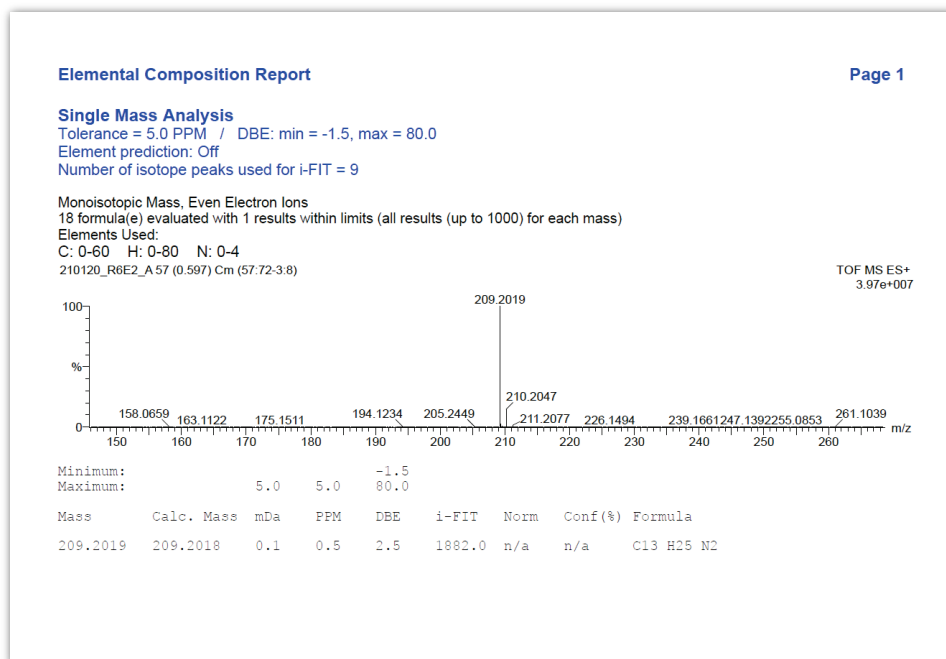


Fig. 6. Spectrum for 1-decyloimidazole performed with the MS technique

The presence of an ion with m/z 209,2019 $[M+H]^+$ clearly indicates the structure of 1-decyloimidazole.

The yield of the process was calculated from the following formula:

$$W = \frac{m_{DecIm}}{M_{DecIm}} * \frac{M_{Im}}{m_{Im}} * 100 \quad (1)$$

where:

W – reaction yield [%]

m_{DecIm} – mass of 1-decyloimidazole [g]

M_{DecIm} – molar mass of decyloimidazole [g/mol]

m_{Im} – mass of imidazole used in the reaction [g]

M_{DecIm} – molar mass of imidazole [g/mol]

1-decyloimidazole was obtained in a pitch of 91,2%.

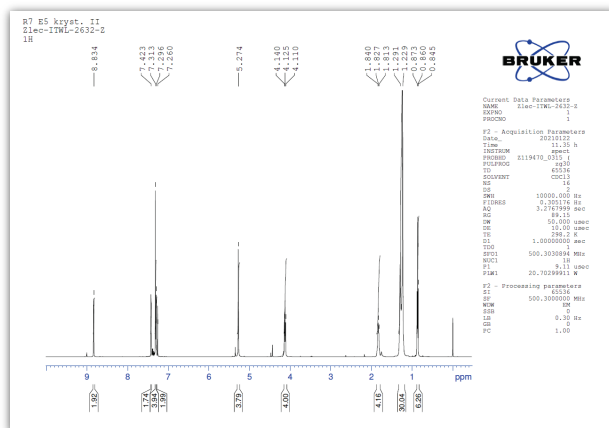


Fig. 7. ^1H -NMR spectrum for $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_4(\text{BF}_4)_2$ (tetrafluoroborate 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl)methyl)benzene) [ppm]: 8,83 (s, 2H) – imidazole protons, 7,42 (s, 2H) – imidazole ring protons, 7,31 (s, 4H) – benzene ring protons, 7,30 (s, 2H) – imidazole proton, 5,27 (s, 4H) – benzyl protons CH_2 , 4,12 (t, 4H) – protons of the CH_2 group bonded with imidazole, 1,83 (m, 4H) - protons of the CH_2 group of alkyl chains, 1,2 (bs) and 1,3 (m) (14H) – protons of the CH_2 group of alkyl chains, 0,86 (t, 6H) – protons of the CH_3 group of the alkyl chains.

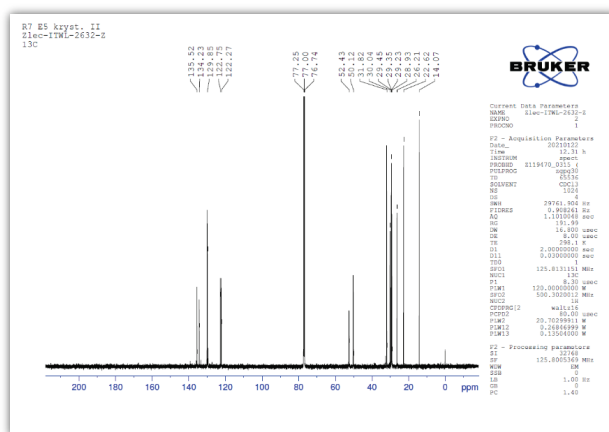


Fig. 8. ^{13}C -NMR spectra for $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_4(\text{BF}_4)_2$ (tetrafluoroborate 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl) methyl)benzene) [ppm]: 135,52 – imidazole carbons, 134,23 – carbons of benzene ring, 129,85 – carbons of the CH group of the benzene ring, 122,75 – imidazole carbons, 122,27 – imidazole carbons, 52,43 – CH_2 benzyl carbons, 50,12 – carbons of the CH_2 group of the alkyl chains, 31,82 – carbons of the CH_2 group of the alkyl chains, 30,04 – carbons of the CH_2 groups of the alkyl chains, 29,45 – carbons of the CH_2 group of the alkyl chains, 29,35 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chains, 29,23 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chains, 28,93 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chains, 26,21 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chains, 22,62 – carbon of the CH_2 group of the alkyl chains, 14,07 – carbon of the CH_3 group of the alkyl chain

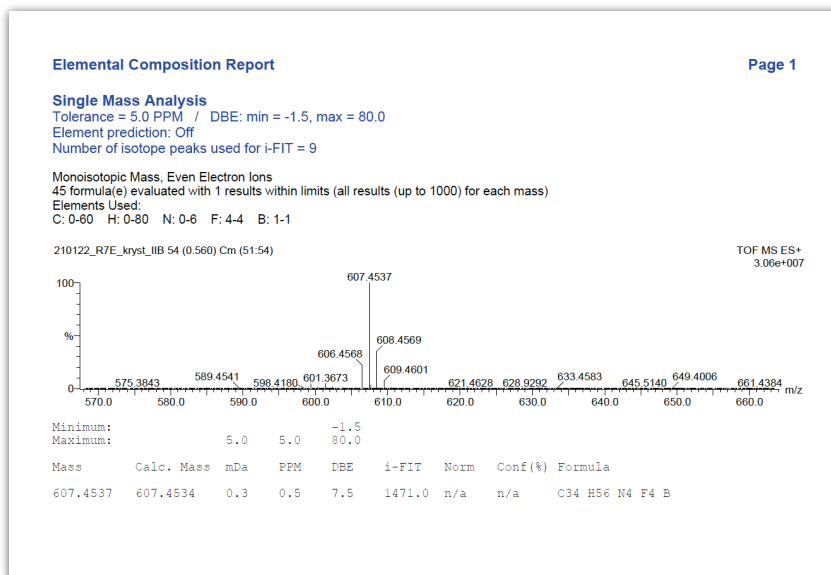


Fig. 9. MS spectrum for $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ (tetrafluoroborate 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl)methyl) benzene) – the presence of the 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl)methyl)benzene) structure was observed in the sample

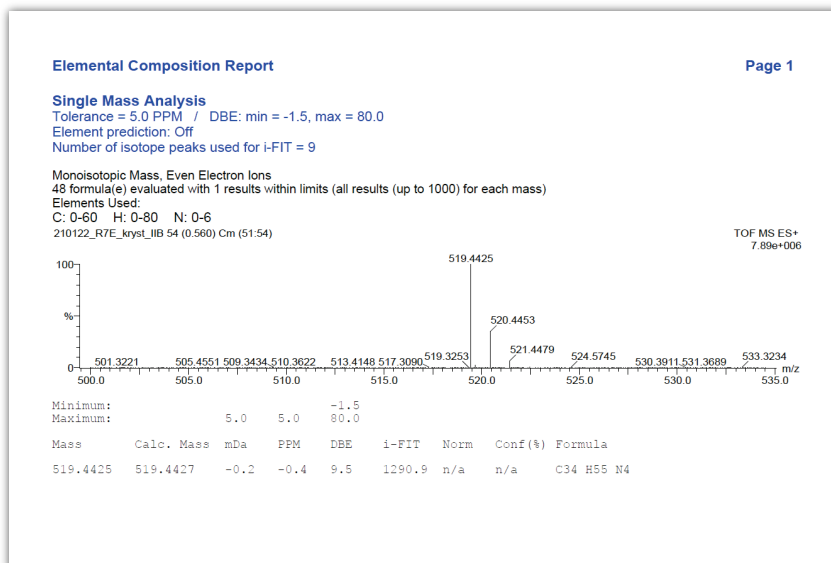


Fig. 10. MS spectrum for $C_{34}H_{55}N_4(BF_4)_2$ (tetrafluoroborate 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl)methyl) benzene)

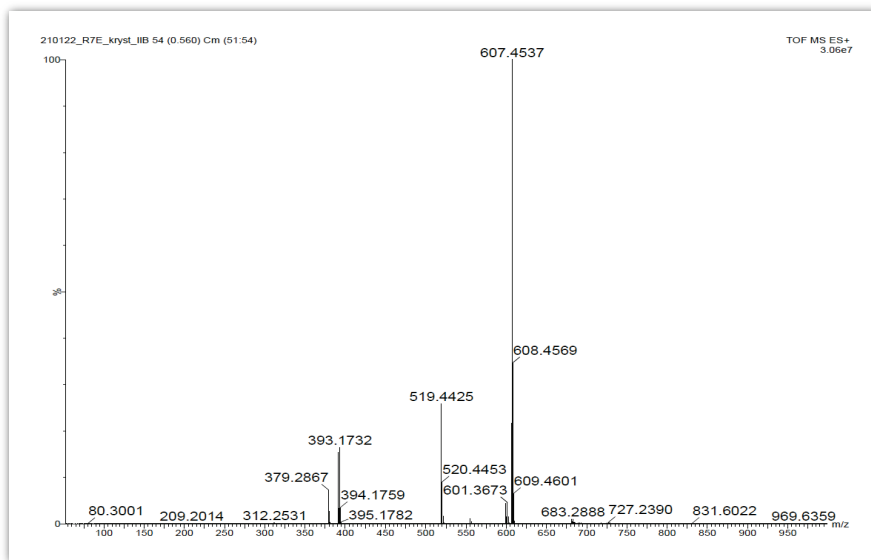


Fig. 11. MS spectrum for $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ (tetrafluoroborate 1,4-bis-((1-decyloimidazol-3-yl)methyl) benzene)

The peaks of m/z 509 observed in the spectra correspond to the proton structure of 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl)methyl)benzene. The mass calculated for such an ion is 519.4427, but the experimental value is 519.4410, which indicates an ion with the composition of $C_{34}H_{55}N_4$. The next peak, observed in the positive ion mode, is a peak corresponding to the ion of 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl)methyl)benzene with one counterion BF_4^- . The measured mass of this ion is 607.4537, and the calculated mass is 607.4537.

NMR analyzes confirm the expected compound structure $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$. The size of the integrals obtained indicates a symmetrical compound structure with one benzene ring substituted in the para position - by the CH_2 group with two decyloimidazole groups.

6. Conclusions

The aim of this paper was to conduct a multiple-phase synthesis of a substance with the potential anti-corrosive effect. This resulted in obtaining the expected product in satisfactory yield.

To receive the tetrafluoroborate of 1,4-bis-((1-decyl-imidazol-3-yl)methyl)benzene ($C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$) two chemical reactions were performed.

In the first reaction, 1-decyloimidazole (Lewis base) was obtained from imidazole and 1-bromodecane in a yield of 91,2%. The obtained structure of 1-decylimidazole was

confirmed by IR method by comparison with a reference spectrum, by the MS technique (mass spectrometry), and by ¹H and ¹³C NMR techniques.

In the second process of quaternizing nitrogen atoms with 1,4-(dibromomethyl) benzene and simultaneous ion exchange reaction with sodium tetrafluoroborate, the compound C₃₄H₅₆N₄ (BF₄) **2** was obtained in a yield of 80.2%. The structure of the salt C₃₄H₅₆N₄ (BF₄) **2** was confirmed by instrumental techniques: MS, ¹H, ¹³C NMR. The compound was obtained in satisfactory yield.

Ionic liquids are a valuable research material. Because of the possibility of designing their structures towards unique properties, they can be used in many industries.

7. References

1. Al-Rashed O.A., Nazeer A.A.: Ionic liquids with superior protection for mild steel in acidic media: Effects of anion, cation, and alkyl chain length. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 288, 15 August 2019, 111015.
2. Cai M., Liang Y., Zhou F., Liu W.: A novel imidazolium salt with dual antioxidant and anticorrosion functionalities as an additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts. *Wear*, Vol. 306, Iss. 1–2, 30 August 2013.
3. Dong R., Yu Q., Bai Y., Wu Y., Ma Z., Zhang J., Zhang C., Yu B., Zhou F., Liu W., Cai M.: Toward superior lubricity and anticorrosion performances of proton-type ionic liquid additives for water-based lubricating fluids. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 383, 1 March 2020, 123201.
4. El-Hajjaji IF., Ech-chihbi E., Rezki N., Benhiba F., Taleb M, Chauhan D.S., Quraishi M.A.: Electrochemical and theoretical insights on the adsorption and corrosion inhibition of novel pyridinium-derived ionic liquids for mild steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 314, 15 September 2020, 113737.
5. Henriques R.R., Soares B.G.: Sepiolite modified with phosphonium ionic liquids as anticorrosive pigment for epoxy coatings. *Applied Clay Science*, Vol. 200, January 2021, 105890.
6. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Decyl-1H-imidazole#section=Spectral-Information> dostępne w dniu 26.11.2020
7. Likhanova N.V., Arellanes-Lozada P., Olivares-Xometl O., Hernández-Cocoletzi H., Lijanová I.V., Arriola-Morales J., Castellanos-Aguila J.E.: Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 279, 1 April 2019.
8. Liu H.W., Gu T.Y., Zhang G.A., Wang W., Shuang D., Cheng Y.F., Liu H.F.: Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors. *Corrosion Sci.*, 105 (2016).
9. Nam N.D., Somers A., Mathesh M., Seter M., Hinton B., Forsyth M., Tan M.Y.J.: The behaviour of praseodymium 4-hydroxycinnamate as an inhibitor for carbon dioxide corrosion and oxygen corrosion of steel in NaCl solutions. *Corrosion Sci.*, 80 (2014).

10. Opis patentowy PL 168326 - Płyn niskokrzepnący do zamkniętych układów wymiany ciepła, a zwłaszcza do układów chłodzenia silników spalinowych.
11. Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K.: O cieczech jonowych w pigułce (historia, właściwości i rozwój). *Chemik* 2016, 70, 9.
12. Verma C., Obotc I.B., Bahadura I., Sherifd El-Sayed M., Ebenso E.E.: Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steelsurface in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, surfacemorphology, DFT and Monte Carlo simulation studies. *Applied Surface Science*, Vol. 457, 1 November 2018.
13. Zheng D., Zhao Q., Ju C., Wang X.: The interaction of two anticorrosive ionic liquid additives on the friction properties of water lubricants. *Tribology International*, Vol. 141, January 2020, 105948.

SYNTEZA GEMINALNEJ SOLI JONOWEJ W POSTACI TETRAFLUOROBORANU 1,4-BIS- -((1-DECYLOIMIDAZOLIO-3-YL)METYLO)BENZENU

1. Wprowadzenie i cel pracy

W systemach grzania i chłodzenia typowym czynnikiem termodynamicznym pośredniczącym w wymianie ciepła są płyny niskokrzepnące na bazie glikoli. Płyny niskokrzepnące dedykowane do infrastrukturalnych systemów grzania i chłodzenia to zwykle wodne roztwory glikolu o stężeniu nieco wyższym niż 33% (m/m). W warunkach naturalnych większość metali konstrukcyjnych ulegałaby silnej korozji pod wpływem agresywnego działania mieszaniny wody i glikolu. Z tego względu bazowa mieszanina do produkcji płynu uzupełniana jest pakietem dodatków uszlachetniających, głównie inhibitorów korozji i utleniania, ale również substancji buforujących oraz środków zapobiegających powstawaniu piany [10].

Rodzaje płynów niskokrzepnących na bazie glikoli klasyfikuje się na podstawie technologii ich wytwarzania, a ściślej na podstawie charakteru związków chemicznych użytych w procesie produkcji jako dodatki uszlachetniające, w szczególności jako inhibitory korozji. Pakiety dodatków przeciwkorozyjnych do płynów niskokrzepnących na bazie glikoli mogą składać się ze związków nieorganicznych lub organicznych lub mogą zawierać tzw. pakiet mieszany. Obecnie branża HVAC rozwija się intensywnie, a wraz z jej ekspansją rośnie popularność płynów niskokrzepnących zawierających dodatki organiczne.

Jako inhibitory korozji w płynach do infrastrukturalnych układów grzania i chłodzenia wykorzystuje się często związki organiczne, które zawierają m.in. atomy azotu, siarki lub fosforu. Typowymi organicznymi związkami hamującymi procesy korozji są związki heterocykliczne, np. triazole, które w roztworach wodnych wykazują działanie przeciwkorozyjne dla szerokiej grupy metali. Obecnie istnieje jednak tendencja do ograniczania stosowania tego typu substancji jako inhibitorów korozji w płynach dedykowanych do infrastrukturalnych systemów grzania i chłodzenia ze względu na liczne doniesienia o ich szkodliwym działaniu dla zdrowia i środowiska. Substancjami, które wpisują się w założenia „zielonej chemii” i można je projektować w kierunku pożądanych właściwości przeciwkorozyjnych są ciecze jonowe [11].

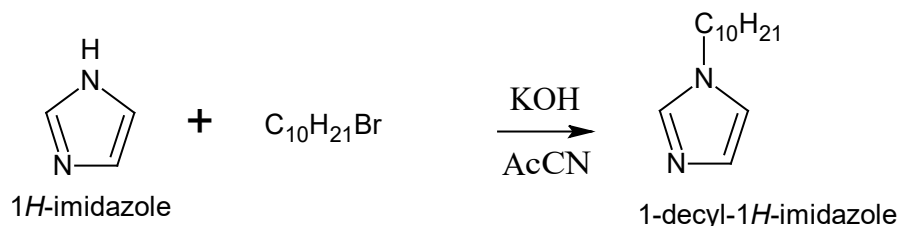
Właściwości fizykochemiczne i termodynamiczne cieczy jonowych można modyfikować w kontrolowany sposób, np. przez zmianę długości podstawnika lub wprowadzenie grup funkcyjnych. W ten sposób możliwe jest syntezowanie cieczy jonowych pod kątem określonych zastosowań.

Projektowanie cieczy jonowych o różnych właściwościach użytkowych było przedmiotem licznych prac badawczych w ciągu ostatniej dekady [1, 3, 4, 5, 7, 12, 13]. Geminalne ciecze jonowe zawierają dwie grupy kationowe połączone sztywnym lub elastycznym łącznikiem. Charakteryzuje je wysoka stabilność termiczna i wysoka aktywność powierzchniowa w porównaniu z tradycyjnymi solami monokationowymi. Uważa się, że pochodne imidazolu posiadają właściwości przeciwkorozyjne względem stali. Ich działanie często przypisuje się właściwościom struktury chemicznej, tj. grupom elektrofilowym (hydrofilowym) i grupom hydrofobowym. Pierścień imidazolowy stanowi element hydrofilowy, natomiast grupa alkilowa jest uważana za grupę hydrofobową. Ogólnie przyjmuje się, że wolna para elektronowa na atomie azotu tworzy silne wiązania z wolnym orbitalem w atomie żelaza [8, 9], podczas gdy grupa alkilowa jest skierowana na zewnątrz. W ten sposób tworzy się warstwa ochronna zapobiegająca kontaktowi podłoża z agresywnym środowiskiem. Wpływ budowy pierścieni jako miejsc bezpośredniej adsorpcji na stalach i siła oddziaływania pomiędzy stalą i cząsteczką inhibitora mogą determinować skuteczność hamowania korozji. Ciecze jonowe na bazie kationu imidazoliowego zawierające zawadę przestrzenną w postaci grup fenolowych i benzotriazolowych syntezowała i badała m.in. M. Cai i in.[2].

Celem niniejszej pracy była synteza geminalnej soli jonowej (cieczy jonowej), zbudowanej z dwóch pierścieni imidazoliowych z prostoańcuchowym podstawnikiem alkilowym o 10 atomach węgla, połączonych za pomocą ugrupowania 1,4-dimetylofenyloвого. Związki o tak rozbudowanych strukturach cząsteczkowych nie są powszechnie dostępne na rynku. Związki o podobnej budowie były badane pod kątem ochrony stali przed działaniem utleniającym i korozyjnym [2, 3]. Otrzymany związek będzie wykorzystywany w dalszych badaniach nad korozyjnym wpływem płynów niskokrzepnących na elementy infrastrukturalnych systemów grzewczych i chłodzących w przemyśle i budownictwie.

2. Metodyka

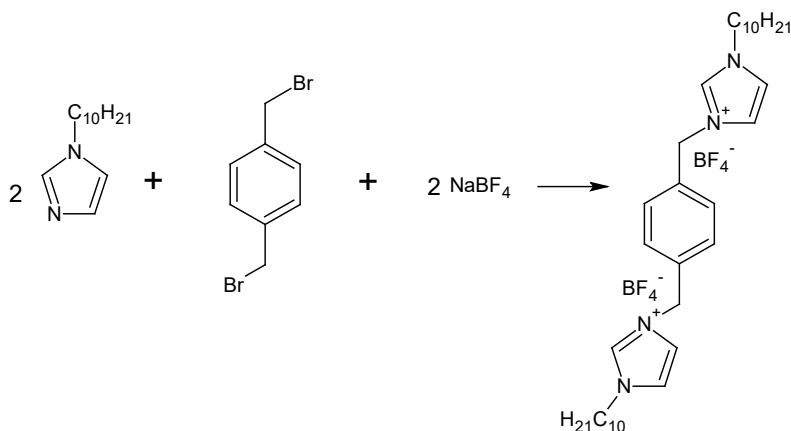
Ścieżkę syntezy soli jonowej opracowano w dwóch głównych krokach na podstawie literatury opisującej syntezę związków o zbliżonej strukturze. W pierwszym etapie otrzymano 1-decyloimidazol (zasadę Lewisa) z imidazolu i 1-bromodekanu.



Rys. 1. Schemat syntezy 1-decyloimidazolu

Otrzymany związek wydzielono i oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej w celu użycia jako substrat w kolejnym etapie procesu. Sposób wydzielania i oczyszczania otrzymanej substancji został samodzielnie opracowany przez autorów niniejszej pracy. Następnie przeprowadzono proces czwartorzędowania atomów azotu za pomocą 1,4-(dibromometylo)benzenu oraz reakcję wymiany jonowej z użyciem tetrafluoroboranu sodu. Oczekiwany produktem finalnym był tetrafluoroboran 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo)benzenu.

W praktyce proces syntezy przeprowadzono jednoetapowo według następującego schematu:



Rys. 2. Schemat otrzymywania tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo)benzenu. Schemat jednoetapowej syntezy $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ z 1-decyloimidazolu i 1,4-dibromo-p-ksylenu

3. Przebieg syntezy

W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 cm³ umieszczono 0,01 M imidazolu (Sigma Aldrich, $\geq 99,5\%$) 0,01 M KOH (CHEMPUR, cz.d.a.) w acetonitrylu (POCH, cz.d.a.). Mieszano przez ok. 30 min pod chłodnicą zwrotną. Następnie powoli wkraplono 0,01 M, ($d = 1,07 \text{ g/cm}^3$) 1-bromodekanu (Sigma Aldrich, 98%). Reakcję prowadzono przez 3 h.

Kontrolę postępu reakcji realizowano metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC. Osad bromku potasu (KBr), który powstał w kolbie reakcyjnej, odsączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik.

Uzyskany produkt oczyszczono przy użyciu kolumny chromatograficznej. Jako fazę stacjonarną wykorzystano żel krzemionkowy (Sigma Aldrich, high-purity, 60 Å). Jako fazę ruchomą użyto chloroform (CHEMPUR, cz.d.a.).

Następnie w kolbie trójszyjnej umieszczono 0,005 M 1,4-dibromoparaksylenu (Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$) i 0,01 M tetrafluoroboranu sodu (Alfa Aesar, 97%). Reakcję prowadzono

bez rozpuszczalnika w osłonie gazu obojętnego. Dodano 0,01 M 1-decyloimidazolu otrzymanego w pierwszym etapie syntezy i ogrzewano przez 6 h. Powstały podczas reakcji osad NaBr odsączono.

4. Identyfikacja struktury

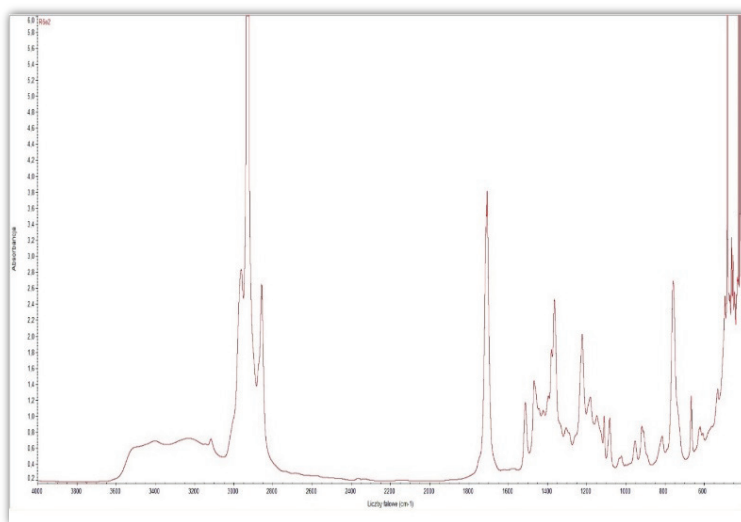
Widma w podczerwieni wykonano aparatem FT-IR Thermo Scientific, NICOLET iS10 firmy Spectro-Lab umożliwiającym analizę w zakresie $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Widma NMR wykonano na spektrometrze Bruker AVANCE III HD 500 MHz. Próbki rozpuszczono w deuterowanym chloroformie (CDCl_3). Pomiaru wykonano w temperaturze 25°C .

Pomiary metodą spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości (HRMS) przeprowadzono przy użyciu spektrometru masowego Synapt G2-Si (Waters) wyposażonego w źródło ESI i kwadrupolowy analizator czasu przelotu. Spektrometr mas pracował w trybie detekcji jonów dodatnich.

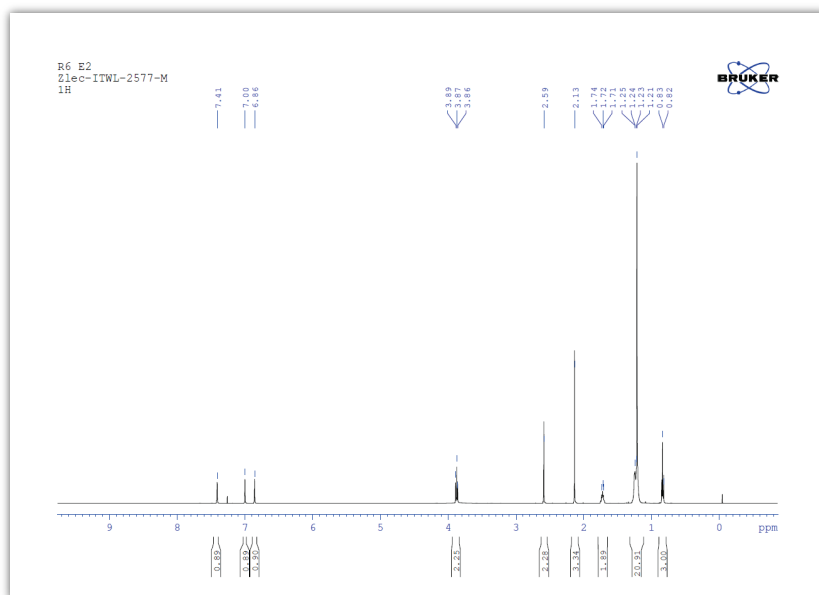
5. Wyniki

Strukturę 1-decyloimidazolu otrzymanego w pierwszym etapie syntezy potwierdzono metodami instrumentalnymi: FT-IR, MS, NMR.

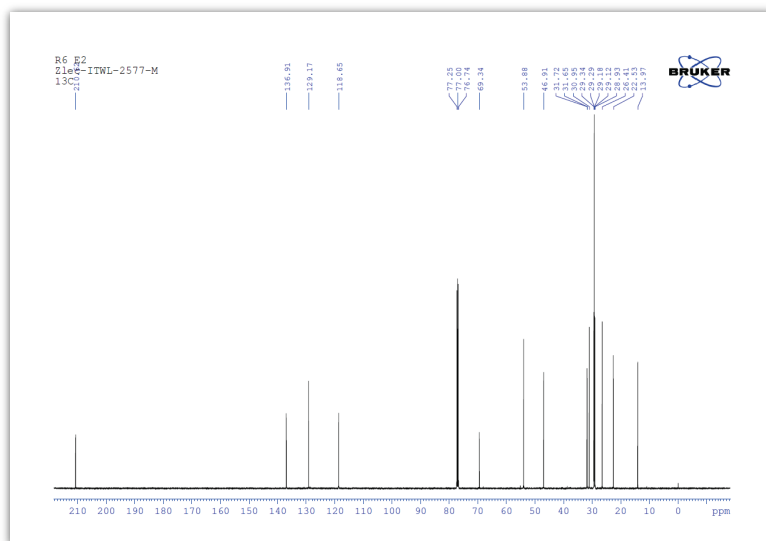


Rys. 3. Widmo 1-decyloimidazolu wykonane techniką FT-IR Thermo Scientific, NICOLET iS10

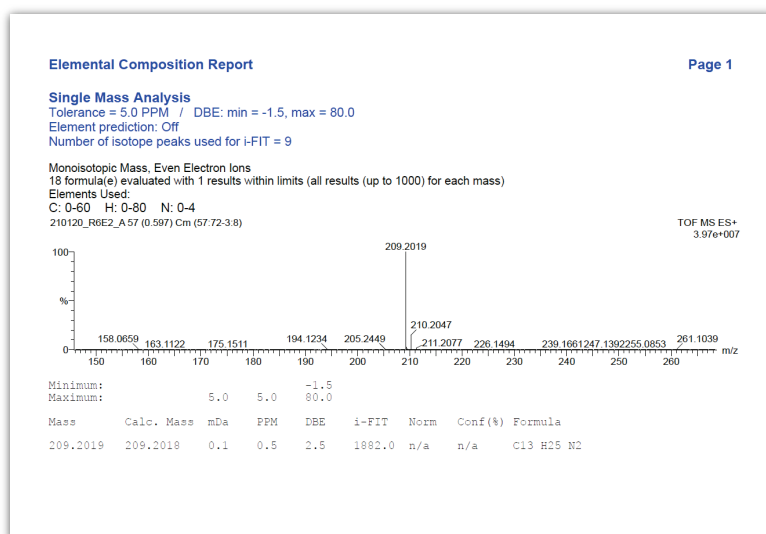
Widmo IR uzyskane dla 1-decyloimidazolu porównano z widmem wzorcowym 1-decyloimidazolu dostępnym w bibliotece widm Wiley [6]. Grupy funkcyjne charakteryzujące związki chemiczne absorbują promieniowanie podczerwone w określonym zakresie i bardzo rzadko zdarza się, aby dwie substancje posiadały identyczne widma w całym zakresie. Dzięki temu w praktyce możliwa jest jednoznaczna identyfikacja.



Rys. 4. Widmo 1-decyloimidazolu wykonane techniką $^1\text{H-NMR}$ [ppm]: 7,41 (s, 1H) – proton imidazolu, 7,00 (s, 1H) – proton imidazolu, 6,86 (s, 1H) – proton imidazolu, 3,87 (t, 2H) – protony grupy CH₂ połączonej z imidazolem, 1,72 (p, 2H) – protony grupy CH₂ łańcucha alkilowego, 1,2 (m) – protony grup CH₂ łańcucha alkilowego, 0,83 (t, 3H) – protony grupy CH₃ łańcucha alkilowego



Rys. 5. Widmo 1-decyloimidazolu wykonane techniką ^{13}C -NMR [ppm]: 136,91 – węgiel imidazolu, 129,17 – węgiel imidazolu, 118,65 – węgiel imidazolu, 46,91 – węgiel grupy CH₂ połączonej z imidazolem, 29,34 – węgiel grupy CH₂ łańcucha alkilowego, 29,29 – węgiel grupy CH₂ łańcucha alkilowego, 28,93 – węgiel grupy CH₂ łańcucha alkilowego, 26,41 – węgiel grupy CH₂ łańcucha alkilowego, 22,53 – węgiel grupy CH₂ łańcucha alkilowego, 13,97 – węgiel grupy CH₃ łańcucha alkilowego



Rys. 6. Widmo 1-decyloimidazolu wykonane techniką MS

Obecność jonu o m/z 209,2019 [M+H]⁺ jednoznacznie wskazuje na strukturę 1-decyloimidazolu.

Wydajność procesu obliczono ze wzoru:

$$W = \frac{m_{DecIm}}{M_{DecIm}} * \frac{M_{Im}}{m_{Im}} * 100 \quad (1)$$

gdzie:

W – wydajność reakcji [%],

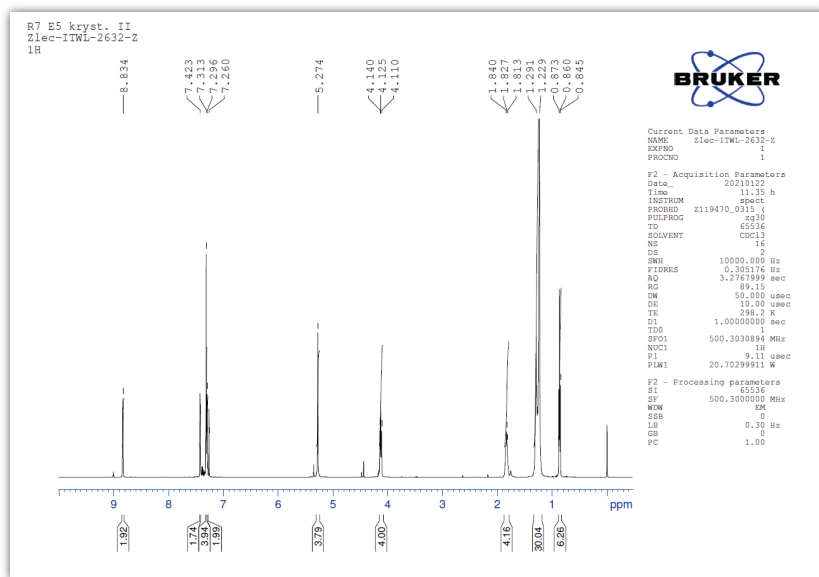
m_{DecIm} – masa 1-decyloimidazolu [g],

M_{DecIm} – masa molowa decyloimidazolu [g/mol],

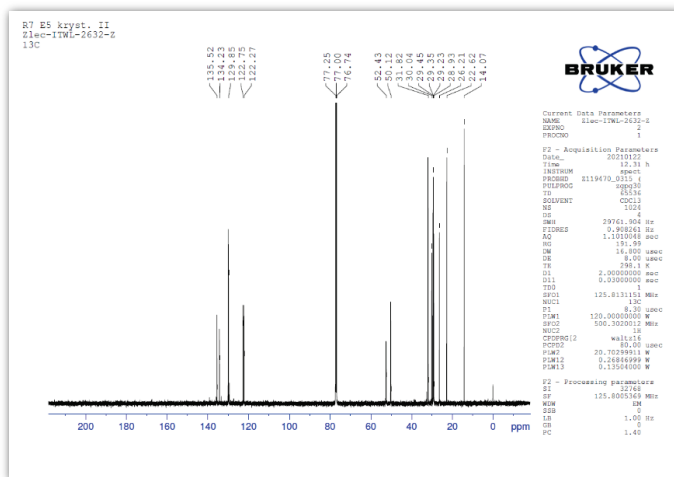
m_{Im} – masa imidazolu użytego w reakcji [g],

M_{Im} – masa molowa imidazolu [g/mol].

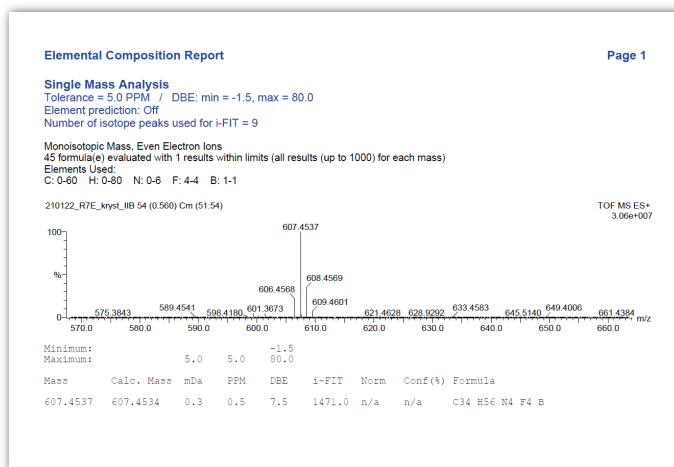
1-decyloimidazol uzyskano z wydajnością 91,2%.



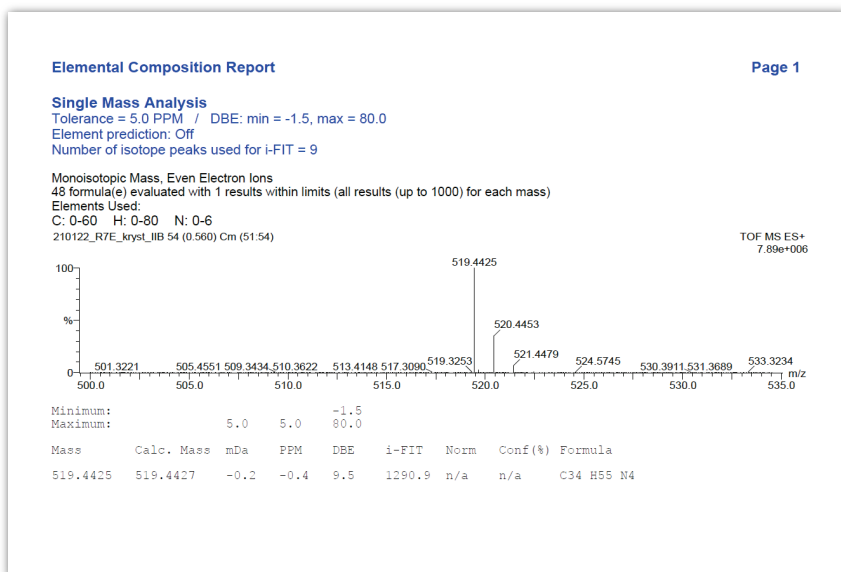
Rys. 7. Widmo ¹H NMR C₃₄H₅₆N₄(BF₄)₂ (tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo)benzenu) [ppm]: 8,83 (s, 2H) – protony imidazoli, 7,42 (s, 2H) – protony imidazoli, 7,31 (s, 4H) – protony pierścienia benzenowego, 7,30 (s, 2H) – proton imidazoli, 5,27 (s, 4H) – protony benzytowe CH₂, 4,12 (t, 4H) – protony grup CH₂ połączonych z imidazolem, 1,83 (m, 4H) – protony grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 1,2 (bs) i 1,3 (m) (14H) – protony grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 0,86 (t, 6H) – protony grup CH₃ łańcuchów alkilowych



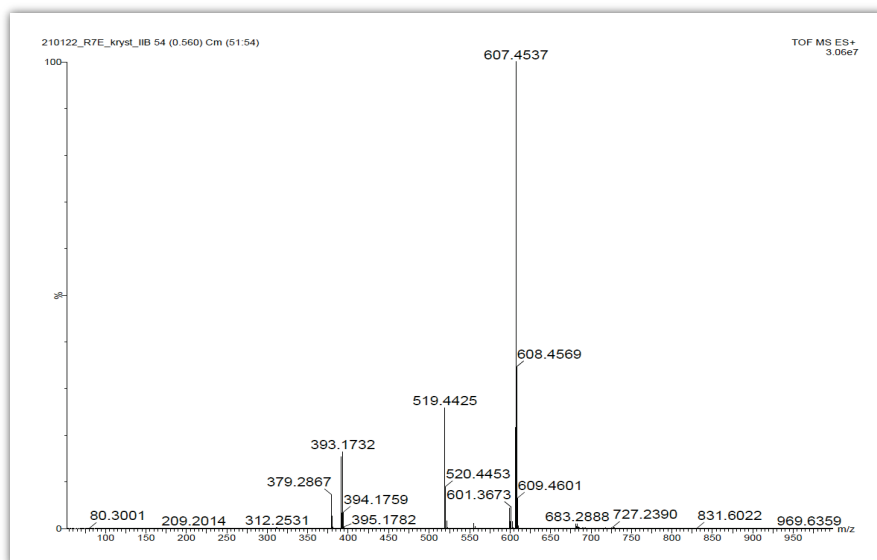
Rys. 8. Widmo ^{13}C -NMR $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_4(\text{BF}_4)_2$ (tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl) metylo)benzenu) [ppm]: 135,52 – węgle imidazoli, 134,23 – węgle C pierścienia benzenowego, 129,85 – węgle CH pierścienia benzenowego, 122,75 – węgle imidazoli, 122,27 – węgle imidazoli, 52,43 – węgle benzytowe CH₂, 50,12 – węgle grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 31,82 – węgle grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 29,45 – węgle grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 29,35 – węgiel grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 29,23 – węgiel grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 28,93 – węgiel grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 26,21 – węgiel grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 22,62 – węgiel grup CH₂ łańcuchów alkilowych, 14,07 – węgiel grupy CH₃ łańcuchów alkilowych



Rys. 9. Widmo MS $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_4(\text{BF}_4)_2$ (tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo) benzenu) – wykazano obecność struktury 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo) benzenu) w próbce



Rys. 10. Widmo MS $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ (tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo) benzenu)



Rys. 11. Widmo MS $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ (tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo) benzenu)

Widoczne w widmach piki o m/z 509 odpowiadają uprotonowanej strukturze 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo)benzenu. Masa obliczona dla takiego jonu wynosi 519,4427, zaś wartość eksperymentalna 519,4410, co wskazuje na jon o składzie $C_{34}H_{55}N_4$. Kolejny pik, który obserwujemy w trybie jonów dodatnich, to pik odpowiadający jonowi 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo)benzenu z jednym przeciwjonem BF_4^- . Masa zmierzona takiego jonu to 607,4537, masa obliczona wynosi 607,4537.

Analizy NMR potwierdzają oczekiwaną strukturę związku $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$. Wielkości całek otrzymanych sygnałów wskazują na symetryczną budowę związku z jednym pierścieniem benzenowym podstawionym w pozycji para- poprzez grupy CH_2 z dwiema grupami decyloimidazoliowymi.

6. Wnioski

Celem pracy było przeprowadzenie kilkietapowej syntezy substancji o potencjalnym działaniu antykorozyjnym. Oczekiwanym efektem było uzyskanie spodziewanego produktu z zadowalającą wydajnością.

W celu otrzymania tetrafluoroboranu 1,4-bis-((1-decyloimidazolio-3-yl)metylo)benzenu ($C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$) przeprowadzono dwie reakcje chemiczne.

W pierwszej reakcji otrzymano 1-decyloimidazol (zasadę Lewisa) z imidazolu i 1-bromodekanu z wydajnością 91,2%. Otrzymaną strukturę 1-decyloimidazolu potwierdzono metodą IR przez porównanie z widmem wzorcowym, techniką MS (spektrometria mas) oraz technikami 1H i ^{13}C NMR.

W drugim procesie czwartorzędowania atomów azotu za pomocą 1,4-(dibromometylo)benzenu i równoczesnej reakcji wymiany jonowej z użyciem tetrafluoroboranu sodu otrzymano $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ z wydajnością 80,2%. Strukturę otrzymanej soli $C_{34}H_{56}N_4(BF_4)_2$ potwierdzono technikami instrumentalnymi: MS, 1H , ^{13}C NMR. Otrzymano związek z zadowalającą wydajnością.

Ciecze jonowe stanowią cenny materiał badawczy. Dzięki możliwości projektowania ich w kierunku unikalnych własności, mogą znajdować praktyczne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

7. Literatura

1. Al-Rashed O.A., Nazeer A.A.: Ionic liquids with superior protection for mild steel in acidic media: Effects of anion, cation, and alkyl chain length. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 288, 15 August 2019, 111015.
2. Cai M., Liang Y., Zhou F., Liu W.: A novel imidazolium salt with dual antioxidant and anticorrosion functionalities as an additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts. *Wear*, Vol. 306, Iss. 1–2, 30 August 2013.

3. Dong R., Yu Q., Bai Y., Wu Y., Ma Z., Zhang J., Zhang C., Yu B., Zhou F., Liu W., Cai M.: Toward superior lubricity and anticorrosion performances of proton-type ionic liquid additives for water-based lubricating fluids. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 383, 1 March 2020, 123201.
4. El-Hajjaji IF., Ech-chihbi E., Rezki N., Benhiba F., Taleb M., Chauhan D.S., Quraishi M.A.: Electrochemical and theoretical insights on the adsorption and corrosion inhibition of novel pyridinium-derived ionic liquids for mild steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 314, 15 September 2020, 113737.
5. Henriques R.R., Soares B.G.: Sepiolite modified with phosphonium ionic liquids as anticorrosive pigment for epoxy coatings. *Applied Clay Science*, Vol. 200, January 2021, 105890.
6. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Decyl-1H-midazole#section=Spectral-Information> dostępne w dniu 26.11.2020
7. Likhanova N.V., Arellanes-Lozada P., Olivares-Xometl O., Hernández-Cocoletzi H., Lijanova I.V., Arriola-Morales J., Castellanos-Aguila J.E.: Effect of organic anions on ionic liquids as corrosion inhibitors of steel in sulfuric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 279, 1 April 2019.
8. Liu H.W., Gu T.Y., Zhang G.A., Wang W., Shuang D., Cheng Y.F., Liu H.F.: Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors. *Corrosion Sci.*, 105 (2016).
9. Nam N.D., Somers A., Mathesh M., Seter M., Hinton B., Forsyth M., Tan M.Y.J.: The behaviour of praseodymium 4-hydroxycinnamate as an inhibitor for carbon dioxide corrosion and oxygen corrosion of steel in NaCl solutions. *Corrosion Sci.*, 80 (2014).
10. Opis patentowy PL 168326 - Płyn niskokrzepnący do zamkniętych układów wymiany ciepła, a zwłaszcza do układów chłodzenia silników spalinowych.
11. Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K.: O cieczach jonowych w pigułce (historia, właściwości i rozwój). *Chemicz* 2016, 70, 9.
12. Verma C., Obotc I.B., Bahadura I., Sherifd El-Sayed M., Ebenso E.E.: Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steels surface in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, surfacemorphology, DFT and Monte Carlo simulation studies. *Applied Surface Science*, Vol. 457, 1 November 2018.
13. Zheng D., Zhao Q., Ju C., Wang X.: The interaction of two anticorrosive ionic liquid additives on the friction properties of water lubricants. *Tribology International*, Vol. 141, January 2020, 105948.

