

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي
في الكيمياء.
التخصص: كيمياء تطبيقية
من إعداد: عبد الجواد عز الدين

بـعـنـوان

تحضير وتوصيف بنيوي لمشتق إيميدازولين من زيت الصويا:
مرشح محتمل كمثبط تآكل صديق للبيئة

نوقشت علنا يوم: 14 جوان 2026

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	ا.د. بلفار محمد الاخضر
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	ا.د. زنخري لويزة
مشرفا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	ا.د. مخلفي طارق
مساعد المشرف	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	ا.د. زاوي منال
مدعو	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	ا.د. هادف الدراجي

السنة الجامعية: 2025 / 2026

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Kasdi Merbah Ouargla

Faculty of Mathematics and Materials Sciences

Department of Chemistry



**A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements
for obtaining an academic master's degree in chemistry.**

Specialization: Applied Chemistry
Prepared by: Abdeldjeouad Azzedine
Titled

**Preparation and structural characterization of an
imidazoline derivative from soybean oil: a potential
candidate as an environmentally friendly corrosion
inhibitor**

It was discussed publicly on: June 14, 2026

Before the defense committee

Pr. BELFAR Med. Lakhdar	KASDI Merbah University - Ouargla	President
Pr. ZENKHRI Louiza	KASDI Merbah University - Ouargla	Examiner
Pr. MEKHELFI Tarak	KASDI Merbah University - Ouargla	Supervisor
Pr. ZAOUI Manel	KASDI Merbah University - Ouargla	Co-Supervisor
Pr. DERRADJI HadeF	KASDI Merbah University - Ouargla	Invited member

Academic year: 2025/2026

الاهداء

إلى من كان لهما الفضل الأول في كل خطوة خطوتها،
إلى من غرسا في حب العلم والعمل،
إلى من سهر الليالي ليمنحاني نور الطريق...
إلى والديّ العزيزين،

أهدي هذا العمل المتواضع، عربون حب ووفاء، وتقديرًا لكل ما قدماه لي من
تضحيات لا تُحصى، ودعم لا ينقطع، وصبر لا يُقدَّر بثمن. لقد كنتم دائمًا السند
والقوة، والنور الذي أثار دربي في أحلك اللحظات. فمهما كتبت من كلمات، لن
توفيكما حقكما، ولن تعبر عن مدى امتناني واعتزازي بكما.

إلى أمي الحبيبة،
يا منبع الحنان، ويا سرّ العطاء الذي لا ينضب، شكرًا لصبرك ودعائك الذي كان
دائمًا يرافقني ويمنحني القوة للاستمرار.

إلى أبي الغالي،
يا رمز التضحية والعمل، شكرًا لكل ما قدمته من أجل أن أصل إلى هذه اللحظة،
فأنت قدوتي ومصدر فخري واعتزازي.

وإلى إخوتي وعائلي الكريمة،
الذين كانوا دائمًا بجانبني، يشجعونني ويدعمونني في كل خطوة، أهديكم هذا الإنجاز
الذي هو ثمرة محبتكم.

وإلى أصدقائي الأعزاء،
رفقاء الدرب الذين شاركوني لحظات التعب والنجاح، والذين كانوا مصدر طاقة
إيجابية ودعم معنوي لا يُقدَّر بثمن، أشكركم من أعماق قلبي على وقوفكم إلى
جانبي، وعلى كل لحظة صادقة جمعتنا.

أهديكم جميعًا هذا العمل، راجيًا أن يكون خطوة نحو مستقبل أفضل، وأن أكون
عند حسن ظنكم دائمًا.

شكر وعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، والذي وفقني لإتمام هذا العمل.

أتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذي المشرف **مخلفي طارق**، على ما قدّمه لي من توجيهات قيّمة، ونصائح سديدة، ومتابعة مستمرة طوال فترة إنجاز هذه المذكرة. لقد كان لدعمه العلمي ومنهجيته الرصينة الأثر الكبير في إتمام هذا العمل، فله مني أسمى عبارات الشكر والتقدير.

كما أتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذة المساعدة **حي صفية**، على مساعدتها القيّمة، وتوجيهاتها البناءة، ودعمها المتواصل، والذي كان له دور مهم في تطوير هذا العمل وإخراجه في أحسن صورة.

وأتقدم كذلك بخالص الشكر والعرفان إلى الأستاذة الدكتورة **زاوي منال**، على مساعدتها القيّمة، وتعاونها الكريم، وما قدّمته من توجيهات وملاحظات ساهمت في إثراء هذا العمل وتحسينه، فجزاها الله خير الجزاء.

كما يشرفني أن أتوجه بالشكر الجزيل إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقّرين: الأستاذة الدكتورة **زنخري لويّزة**، الأستاذ الدكتور **هادف الدراجي**، و الأستاذ الدكتور **بلغار محمد الأخضر**، على قبولهم مناقشة هذا العمل وتقييمه، وعلى ما سيقدمونه من ملاحظات علمية قيّمة من شأنها أن تساهم في تطويره وإثرائه.

شكر وعرفان

ولا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى كافة الأساتذة الكرام الذين أشرفوا على تكويني طيلة مسيرتي الدراسية، والذين لم يخلوا علينا بعلمهم ومعرفتهم، فكانوا خير منارة نهتدي بها في طريق العلم.

كما أعبر عن امتناني لكل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل، سواء بالدعم المعنوي أو العلمي، فجزاهم الله عني خير الجزاء.

وفي الختام، أسأل الله أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن ينفع به.

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	الدلالة
ATR	Attenuated Total Reflectance
C°	درجة مئوية
C=O	مجموعة الكربونيل
cm⁻¹	عدد موجي
CO₂	ثاني أكسيد الكربون
DETA	Diethylenetriamine
E01	عينة مرجعية رقم 1
E02	عينة مرجعية رقم 2
E03	عينة مرجعية رقم 3
EDA	Ethylenediamine
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	غرام
N=C	رابطة إيمين مميزة لحلقة الإيميدازولين
NH	مجموعة أمينية
TETA	Triethylenetetramine
TEPA	Tetraethylenepentamine
Tm01	العينة التجريبية المحضرة في هذا العمل
TOFA	Tall Oil Fatty Acids

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
الجدول 1	مقارنة بين زيت الصويا و TOFA.	24
الجدول 2	المواد الكيميائية المستعملة.	28
الجدول 3	الأجهزة المستعملة.	29
الجدول 4	ملخص ظروف التفاعل.	33
الجدول 5	مقارنة الحزم الاهتزازية الرئيسية واستنتاجاتها الهيكلية.	45
الجدول 6	تركيبية أولية ووظيفة كل مادة	49
الجدول 7	الصياغة الأولية لمتببط تآكل جاهز للاستعمال	49

قائمة الاشكال

الرقم	الشكل	الصفحة
الشكل 1	آلية التآكل الكهروكيميائي للفلوآذ	16
الشكل 2	تصنيف مثبطات التآكل حسب آلية العمل	17
الشكل 3	البنية الكيميائية العامة لمركبات الإيميدازولين	18
الشكل 4	آلية امتزاز الإيميدازولين على سطح المعدن	20
الشكل 5	مسار التخليق الحيوي للإيميدازولين انطلاقاً من الأحماض الدهنية و DETA.	23
الشكل 6	زيت الصويا المستعمل في الدراسة.	28
الشكل 7	ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)	28
الشكل 8	جهاز التسخين بالارتداد المستعمل في عملية التخليق	30
الشكل 9	مرحلة تكوين الأמיד.	32
الشكل 10	المنتج النهائي المتحصل عليه.	32
الشكل 11	جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR	33
الشكل 12	طيف FTIR للعينة Tm01	40
الشكل 13	طيف FTIR للعينة المرجعية E01	40
الشكل 14	طيف FTIR للعينة المرجعية E02	41
الشكل 15	طيف FTIR للعينة المرجعية E03	41

الفهرس

المحتوى	الصفحة
الإهداء	03
شكر وعرفان	04
قائمة الرموز	06
قائمة الجداول	07
قائمة الأشكال	08
الفهرس	09
المقدمة العامة (الهدف والاشكالية)	12
المراجع	14
الفصل الأول عموميات ودراسات سابقة	
1. عموميات حول التآكل (Generalities about corrosion)	16
1.1. التآكل (Corrosion)	16
2.1. مثبطات التآكل (Corrosion inhibitors)	17
2. الإيميدازولين (Imidazoline)	20
1.2. التعريف و البنية (Definition and structure)	20
2.2. الخواص السطحية لمركبات الإيميدازولين (Surface properties of imidazoline compounds)	21
3.2. الإيميدازولين كمثبطات للتآكل (Imidazoline as corrosion inhibitors)	21
3. تحضير الإيميدازولين (Preparation of imidazoline)	23
4. الزيوت النباتية كمصدر أخضر (Vegetable oils as a green source)	24
1.4. تركيب زيت الصويا (Soybean oil composition)	24
2.4. مقارنة بين الأحماض الدهنية لزيت الصويا وزيت التال (TOFA)	24
المراجع	25
الفصل الثاني المواد والطرق التجريبية	

الفهرس

27	1. المقدمة (Introduction)
28	2. المواد والأجهزة المستعملة (Materials and equipment used)
28	1.2. المواد الكيميائية المستعملة (Chemicals used)
29	2.2. الأجهزة المستعملة (Equipment Used)
31	3. طريقة تخليق الإيميدازولين (Method of synthesizing imidazoline)
31	1.3. مبدأ التخليق (Principle of synthesis)
31	2.3. المنهجية التجريبية (Experimental methodology)
34	المراجع

الفصل الثالث النتائج ومناقشتها

37	1. المقدمة (Introduction)
38	2. التخليق الكيميائي وميكانيكية التفاعل (Chemical Synthesis and Mechanism)
38	1.2. المرحلة الأولى: الهجوم النيوكليوفيلي وتشكل مركب الأמיד الوسيط (Amidation Stage)
38	2.2. المرحلة الثانية: التكاثف الداخلي، التجفيف، وغلط الحلقة (Cyclization / Dehydration Stage)
39	3.2. الأهمية الهيكلية للمركب التجريبي الناتج (Tm 01)
40	3. التوصيف الطيفي بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR Spectroscopy)
42	4. التحليل الطيفي المفصل للمركب التجريبي الجديد (Tm 01)
42	1.4. منطقة امتطاط الروابط النيتروجينية والهيدروكسيلية ($3200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
42	2.4. منطقة الامتطاط الأليفاتية للسلاسل الدهنية ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$)
42	3.4. منطقة المجموعات الكربونيلية والروابط المزدوجة ($1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$)
43	4.4. منطقة البصمة الاهتزازية والانحناءات الهيكلية ($1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$)
44	5. دراسة مقارنة تباينية بين المركب التجريبي والأطياف المرجعية السابقة (A comparative study)
44	1.5. تقييم التوافق الطيفي وثبات التفاعل مع العينات (E1) و (E2)
44	2.5. التفسير الكيميائي للاختلاف البنوي مع العينة (E3)
44	3.5. جدول مقارنة الحزم الاهتزازية الرئيسية واستنتاجاتها الهيكلية (cm^{-1})
45	4.5. الاستنتاج الهيكل العام للتحليل الطيفي المقارن (General Structural Conclusion)

الفهرس

6.	تطوير صياغة صناعية لمثبط تآكل قائم على الإيميدازولين المحضر من زيت الصويا والموجه لتطبيقات النفط والغاز
47	الجزائرية (Development of a Ready-to-Use Imidazoline-Based Corrosion Inhibitor) (Formulation for Algerian Oil and Gas Applications)
47	1.6. محدودية استخدام الإيميدازولين الخام في حقول النفط والغاز الجزائرية
47	2.6. متطلبات مثبطات التآكل في حقول النفط والغاز الجزائرية
48	3.6. اختيار المواد المساعدة المتوفرة محلياً
49	4.6. اقتراح صياغة أولية لمثبط تآكل جاهز للاستعمال
50	5.6. آلية عمل التركيبة المقترحة
52	المراجع
53	آفاق مستقبلية (Future prospects)
54	الملخص (Abstract)

المقدمة العامة

على الرغم من التقدم التكنولوجي الكبير الذي شهده العالم في العصر الحديث، لا تزال ظاهرة التآكل تمثل تحدياً رئيسياً يترتب عليه خسائر اقتصادية وبشرية معتبرة. إذ تُقدَّر التكلفة العالمية للتآكل بحوالي 2.5 تريليون دولار أمريكي وفقاً لإحصائيات سنة 2013، وهو ما يعادل تقريباً 3-4% من الناتج المحلي الإجمالي العالمي. ويعكس هذا الرقم حجم التأثير الكبير لهذه الظاهرة على الاقتصاد العالمي.

فعلى سبيل المثال، يُستخدم ما يقارب 20% من إنتاج الحديد في الولايات المتحدة الأمريكية لتعويض المواد المعدنية التي تضررت أو فُقدت نتيجة التآكل. ولا تقتصر آثار التآكل على الخسائر المادية فقط، بل تمتد لتشمل انخفاض الإنتاجية وارتفاع تكاليف الصيانة والإصلاح. إضافة إلى ذلك، قد يؤدي التآكل إلى حوادث خطيرة مثل الانفجارات أو تسرب المواد السامة من الأنابيب المدفونة، مما يشكل خطراً على البيئة من خلال تلويث التربة والمياه الجوفية، وكذلك تهديد صحة الإنسان والنباتات. [1]

من بين الحلول الأكثر استخداماً للحد من التآكل، تُعد مثبطات التآكل (Corrosion Inhibitors) وسيلة فعالة واقتصادية، حيث تُضاف بكميات صغيرة لتقليل معدل التآكل بشكل ملحوظ. وتعتمد فعالية هذه المركبات على قدرتها على الامتزاز على سطح المعدن وتكوين طبقة واقية تمنع وصول العوامل المسببة للتآكل مثل الماء والأكسجين والأيونات العدوانية [2]. ومن بين هذه المثبطات، حظيت مركبات الإيميدازولين (Imidazolines) باهتمام كبير نظراً لفعاليتها العالية، خاصة في البيئات الحمضية وبيئات CO_2 ، حيث تعمل كمثبطات مختلطة تؤثر على كل من التفاعلات الأنودية والكاثودية. [3]

تتميز مركبات الإيميدازولين ببنية كيميائية فريدة تجمع بين جزء قطبي يحتوي على ذرات نيتروجين قادرة على التفاعل مع سطح المعدن، وجزء غير قطبي مكون من سلسلة هيدروكربونية طويلة، مما يتيح لها تكوين طبقة كارهة للماء تعزل السطح المعدني عن الوسط التآكلي. ويتم تحضير هذه المركبات عادةً من خلال تفاعل الأحماض الدهنية مع الأمينات متعددة الوظائف مثل ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)، مروراً بمرحلة تكوين الأמיד ثم الغلق الحلقي (Cyclisation) لتشكيل حلقة الإيميدازولين. [3]

بناءً على ما سبق، يهدف هذا العمل إلى تحضير مشتق من الإيميدازولين انطلاقاً من زيت الصويا، وتوصيف المركب المحضر باستعمال تقنية FTIR، مع مناقشة إمكاناته المحتملة كمركب مرشح للاستخدام مستقبلاً كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في أوساط تحاكي ظروف التآكل المرتبطة ببيئات ثاني أكسيد الكربون. كما يسعى هذا البحث إلى ربط البنية الكيميائية للمركب المحضر بإمكاناته التطبيقية، مع إبراز إمكانية الاستفادة من الموارد الطبيعية المتجددة كمصدر أولي لتطوير مركبات ذات قيمة مضافة، بما قد يساهم مستقبلاً في تطوير بدائل أكثر استدامة للمواد التقليدية المستخدمة في مجال مكافحة التآكل.

- [1] NACE International. IMPACT: International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. Houston (TX): NACE International; 2016.
- [2] Roberge PR. Corrosion engineering: principles and practice. New York: McGraw-Hill; 2008.
- [3] Sriplai N, Sombatmankhong K. Corrosion inhibition by imidazoline and imidazoline derivatives: a review. Corros Rev. 2023;41(3):237-262. doi:10.1515/correv-2022-0092.

الفصل الأول

عموميات ودراسات سابقة

1. عموميات حول التآكل (Generalities about corrosion)

1.1. التآكل (Corrosion)

• تعريف التآكل

يُعرّف التآكل (Corrosion) بأنه تدهور في خصائص المواد نتيجة تفاعلها مع الوسط المحيط. وعلى الرغم من ارتباط هذا المفهوم غالبًا بالمعادن، إلا أن جميع أنواع المواد، بما في ذلك البوليمرات والسيراميك، عرضة لعمليات التدهور. فعلى سبيل المثال، يمكن أن تتعرض الطلاءات البوليمرية العازلة في الأسلاك الكهربائية للتلف مع مرور الزمن، كما يمكن للسيراميك أن يخضع لعمليات انحلال انتقائي في بعض الظروف.

ويُعد التآكل ظاهرة حتمية من الناحية الترموديناميكية، إذ إن القوة الدافعة الأساسية له تتمثل في سعي النظام إلى خفض طاقته الحرة (Gibbs Free Energy). وخلال عمليات استخراج المعادن وتصنيعها، يتم تزويد النظام بطاقة إضافية، مما يجعل المعادن في حالة غير مستقرة نسبيًا. لذلك، تميل هذه المعادن بشكل طبيعي إلى العودة إلى حالتها الأكثر استقرارًا، والتي غالبًا ما تكون في شكل أكاسيد معدنية منخفضة الطاقة.

ويمثل هذا الرجوع إلى الحالة الطبيعية المستقرة ما يُعرف بعملية التآكل. وعلى الرغم من أن هذه العملية لا يمكن منعها كليًا، إلا أنه يمكن التحكم في سرعتها باستخدام وسائل مختلفة للحماية من التآكل. وبالتالي، فإن العامل الأكثر أهمية في التطبيقات الهندسية ليس حدوث التآكل بحد ذاته، بل معدل حدوثه، والذي يتأثر بطبيعة سطح المعدن وخصائص الوسط المحيط، بالإضافة إلى التغيرات التي تطرأ عليهما مع الزمن. [1]

يُعدّ التآكل من المشكلات العالمية الكبرى التي تؤثر بشكل مباشر على كلّ من البيئة الطبيعية والأنظمة الصناعية. ومن المتفق عليه حاليًا أن التآكل والتلوث

عمليتان مترابطتان بشكل وثيق، حيث تساهم العديد من الملوثات في تسريع عمليات التآكل، في حين يمكن لمنتجات التآكل، مثل الصدأ، أن تساهم بدورها في تلوث الموارد المائية. وبالتالي، فإن هاتين الظاهرتين تمثلان عمليات ضارة تؤثر سلبيًا على جودة البيئة، وكفاءة الأنظمة الصناعية، وعمر البنى التحتية.

إضافة إلى ذلك، ترتبط ظاهرة التآكل بقضايا بيئية معاصرة أخرى مثل التغير المناخي والاحتباس الحراري وانبعاثات الغازات الدفيئة، وهي جميعها ظواهر متداخلة تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر على استدامة المنشآت الصناعية. لذلك، أصبح من الضروري تطوير وتطبيق تقنيات فعالة في هندسة التآكل تهدف إلى التحكم في هذه الظاهرة والحد من أثارها، من خلال اعتماد استراتيجيات الحماية والوقاية المناسبة. [2]



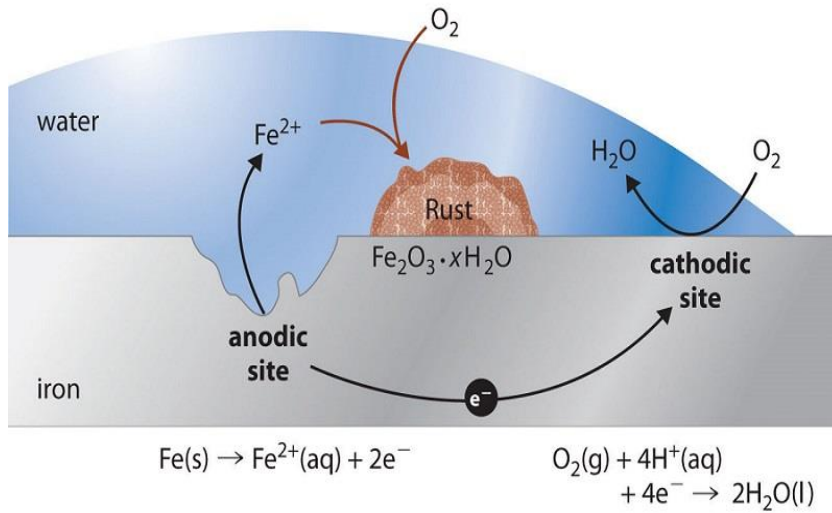
الشكل 1: تآكل أنبوب من الفولاذ الكربوني تحت العزل. [12]

• التآكل الكهروكيميائي

في الخلايا الكهروكيميائية، تمثل الأقطاب الكهربائية عناصر أساسية في حدوث تفاعلات الأكسدة والاختزال. يُعرف الأنود (Anode) بأنه القطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، أي فقدان الإلكترونات، حيث تنتقل الإلكترونات من هذا القطب نحو الدائرة الخارجية. أما الكاثود (Cathode) فهو القطب الذي يحدث عنده الاختزال، أي اكتساب الإلكترونات القادمة من الدائرة الخارجية.

وبشكل عام، تتحرك الإلكترونات دائماً من الأنود نحو الكاثود عبر الدائرة الكهربائية، بينما تتحرك الأيونات داخل المحلول لتعويض الشحنات وتحقيق التوازن الكهربائي داخل الخلية.

في الخلايا الجلفانية (Galvanic cells)، يكون الأنود هو القطب السالب لأنه يفقد الإلكترونات، بينما يكون الكاثود موجباً لأنه يستقبل الإلكترونات. أما في الخلايا التحليلية (Electrolytic cells)، فقد تنعكس الشحنات بسبب وجود مصدر خارجي للطاقة، لكن تبقى القاعدة ثابتة: الأكسدة تحدث دائماً عند الأنود والاختزال عند الكاثود. [3]



الشكل 2: رسم تخطيطي لخلايا التآكل على الحديد. [13]

2.1. مثبطات التآكل (Corrosion inhibitors)

• تعريف مثبطات التآكل

تُعرّف مثبطات التآكل بأنها مواد كيميائية تُستخدم للحد من تآكل الأسطح المعدنية أو تقليل معدلها في البيئات العدوانية. ويمكن تصنيف هذه المثبطات بشكل عام إلى نوعين رئيسيين: مثبطات طبيعية ومثبطات اصطناعية. تُستخلص المثبطات الطبيعية من مصادر نباتية أو معدنية، وتتميز بكونها صديقة للبيئة، قابلة للتحلل الحيوي، ومنخفضة السمية، ومن أمثلتها الزيوت النباتية، والتانينات، وحمض الساليسيليك.

ورغم هذه المزايا، قد تكون فعالية المثبطات الطبيعية محدودة في بعض البيئات شديدة التآكل، كما قد تكون تكلفتها أعلى نسبياً مقارنة ببعض المثبطات الاصطناعية. ومع ذلك، فقد ازداد الاهتمام بها في السنوات الأخيرة باعتبارها بدائل مستدامة وصديقة للبيئة، خاصة في ظل التوجه نحو تطبيق مبادئ الكيمياء الخضراء.

وتُستخدم هذه المثبطات في مجالات متعددة، مثل صناعة النفط والغاز، وكذلك في حماية المواد التراثية. كما أن خصائصها المتمثلة في كونها متجددة، وقابلة للتحلل، وأمنة نسبياً على صحة الإنسان، تجعلها مناسبة للاستخدام في صناعات حساسة مثل الصناعات الغذائية والدوائية. [5]

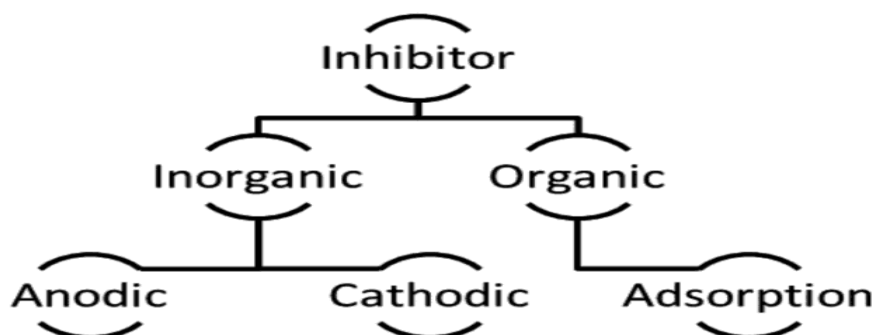
• تصنيف مثبطات التآكل

يمكن تصنيف مثبطات التآكل وفقاً لآلية عملها وتأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية إلى ثلاثة أنواع رئيسية: مثبطات أنودية، ومثبطات كاثودية، ومثبطات مختلطة.

تعمل المثبطات الأنودية على تقليل معدل التفاعل الأنودي من خلال تعزيز تكوين طبقة أكسيد واقية على سطح المعدن، مما يحد من ذوبانه. وغالباً ما تعتمد هذه المثبطات على تثبيط عملية الأكسدة، إلا أن استخدامها يتطلب حذراً، إذ قد يؤدي انخفاض تركيزها إلى حدوث تآكل موضعي شديد.

أما المثبطات الكاثودية، فتركز على إبطاء التفاعلات الكاثودية، مثل اختزال الأكسجين أو أيونات الهيدروجين، وذلك من خلال تقليل سرعة هذه التفاعلات أو عزل السطح المعدني عن الوسط التفاعلي. وتُعد هذه المثبطات أقل خطورة من حيث التسبب في التآكل الموضعي مقارنة بالمثبطات الأنودية.

في المقابل، تؤثر المثبطات المختلطة على كلٍ من التفاعلين الأنودي والكاثودي في آن واحد، حيث تعمل على تكوين طبقة متمزة على سطح المعدن تمنع انتقال الشحنات وتقلل من التفاعلات الكهروكيميائية. وتُعد هذه الفئة الأكثر استخداماً في التطبيقات الصناعية، خاصة المركبات العضوية التي تحتوي على ذرات غير متجانسة مثل النيتروجين والأكسجين، نظراً لقدرتها العالية على الامتزاز وتكوين طبقة واقية فعالة. [6]



الشكل 3: تصنيف مثبطات التآكل [14]

• آلية عمل مثبطات التآكل

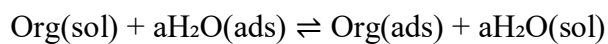
تعتمد فعالية مثبطات التآكل العضوية بشكل أساسي على قدرتها على الامتزاز على سطح المعدن، حيث يمكن التمييز بين نوعين رئيسيين من آليات الامتزاز: الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي، بالإضافة إلى آلية مختلطة تجمع بينهما. ويحدد نوع الآلية المسيطرة وفقاً لطبيعة التفاعلات بين سطح المعدن وجزيئات المثبط، خاصة فيما يتعلق بوجود الذرات غير المتجانسة (مثل النيتروجين والأكسجين) والإلكترونات π في بنية المثبط.

في حالة الامتزاز الفيزيائي، يحدث ارتباط بين الجزيئات العضوية وسطح المعدن نتيجة قوى تجاذب كهروستاتيكية بين الشحنات الموجودة على الجزيئات وسطح المعدن المشحون. أما الامتزاز الكيميائي، فينتج عن تفاعل كيميائي حقيقي يتمثل في تبرع الأزواج الإلكترونية الحرة (lone pairs) الموجودة على الذرات غير المتجانسة إلى المدارات الفارغة (d-orbitals) لسطح المعدن، مما يؤدي إلى تكوين روابط تناسقية قوية.

وتتأثر كفاءة التثبيط بعدة عوامل، من أهمها البنية الكيميائية للمثبط وتوزيع الشحنة فيه، بالإضافة إلى طبيعة سطح المعدن وشحنته. كما أن وجود مجموعات وظيفية مثل الألدهيد، والكاربوكسيل، والأمين، أو النيترووسيل ضمن البنية الحلقية للمركب العضوي يعزز من كثافة الإلكترونات، وبالتالي يزيد من قدرة الجزيء على الامتزاز وتحسين كفاءة التثبيط.

ومن جهة أخرى، تؤدي عملية الامتزاز إلى إحداث تغييرات في الكثافة الإلكترونية على سطح المعدن عند نقاط الارتباط، مما يساهم في إبطاء كل من التفاعلات الأنودية والكاثودية. وفي الدراسات التطبيقية، يتم تقييم فعالية المثبطات عادةً من خلال قياس فقدان الكتلة للمعدن بعد تعريضه لوسط تآكلي لفترة زمنية محددة، حيث يؤدي وجود المثبط العضوي إلى تقليل فقدان الكتلة وبالتالي خفض معدل التآكل.

ويُفسر ذلك وفق أحد النماذج المعتمدة على أن جزيئات المثبط تحل محل جزيئات الماء الممتزة على سطح المعدن، مما يؤدي إلى تكوين طبقة واقية تقلل من تفاعل المعدن مع الوسط المحيط، ويمكن التعبير عن هذه العملية بالعلاقة التالية:



حيث تمثل هذه المعادلة توازن الامتزاز بين جزيئات المثبط في المحلول وسطح المعدن، وهو ما يُعد الأساس في آلية تثبيط التآكل. [7]

2. الإيميدازولين (Imidazoline)

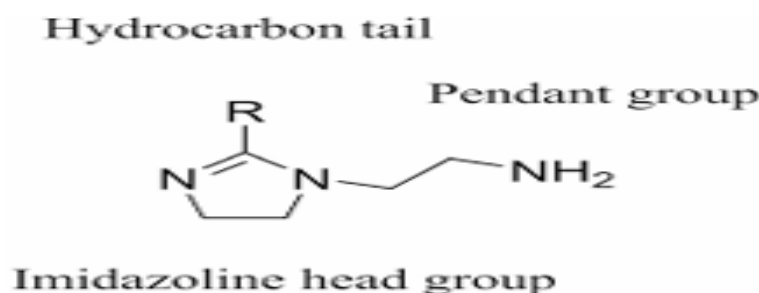
1.2. التعريف و البنية (Definition and structure)

تُعد مركبات الإيميدازولين (Imidazolines) من المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة، وتتميز ببنية جزيئية فريدة تجعلها فعالة في تطبيقات متعددة، خاصة كمثبطات للتآكل. تتكون هذه المركبات بشكل عام من ثلاث وحدات رئيسية: مجموعة رأسية (Head group) تمثل الحلقة الإيميدازولينية، وسلسلة جانبية (Pendant group)، بالإضافة إلى ذيل هيدروكربوني طويل (Hydrocarbon tail).

تمثل الحلقة الإيميدازولينية البنية الأساسية للجزيء، وهي عبارة عن حلقة خماسية غير متجانسة تحتوي على ذرتي نيتروجين وصيغتها العامة $(C_3H_6N_2)$. وتلعب هذه الحلقة دورًا أساسيًا في عملية الامتزاز على سطح المعدن بفضل احتوائها على أزواج إلكترونات حرة قادرة على التفاعل مع سطح المعدن.

ويمكن تصنيف مركبات الإيميدازولين إلى عدة أشكال إيزوميرية، أهمها: 2-إيميدازولين (4,5-ديهيدروإيميدازول)، و3-إيميدازولين (2,5-ديهيدروإيميدازول)، و4-إيميدازولين (2,3-ديهيدروإيميدازول). وتتميز الإيزوميرات الأولى والثانية بوجود مركز إيمين $(C=N)$ ، في حين يحتوي الشكل الثالث على رابطة مزدوجة $(C=C)$. ويُعد الشكل 2-إيميدازولين الأكثر شيوعًا في التطبيقات الصناعية والمنتجات الطبيعية.

أما السلسلة الجانبية (Pendant group)، فتؤثر بشكل مباشر على استقرار الجزيء وقدرته على الامتزاز، حيث تعمل كمرساة تساعد على تثبيت الجزيء على سطح المعدن. وتعتمد طبيعة هذه السلسلة على نوع الأمين المستخدم في عملية التحضير.



الشكل 4: التركيب الجزيئي للإيميدازولين باستخدام ثنائي إيثيلين تريامين

والأحماض الدهنية كموا أولية. [8]

يتم تحضير مركبات الإيميدازولين عادةً من خلال تفاعل الأحماض الدهنية مع أمينات متعددة الوظائف مثل ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)، وثلاثي

إيثيلين رباعي الأمين (TETA)، ورباعي إيثيلين خماسي الأمين (TEPA)، إضافة إلى مركبات أخرى مثل الإيثيلين ثنائي الأمين (EDA). وتؤثر كل من ذوبانية المركب ووجود مواقع امتزاز متعددة (Polycentric adsorption sites) بشكل كبير على كفاءة التثبيت.

وتُعزى فعالية هذه المركبات كمثبطات للتآكل إلى بنيتها التي تجمع بين جزء قطبي (الحلقة المحتوية على النيتروجين) قادر على التفاعل مع سطح المعدن، وجزء غير قطبي (السلسلة الهيدروكربونية) يوفر طبقة كارهة للماء تعزل السطح المعدني عن الوسط التآكلي. [8]

2.2. الخواص السطحية لمركبات الإيميدازولين (Surface properties of imidazoline compounds)

تُعد مركبات الألكيل-إيميدازولين (Alkyl imidazolines) من المواد الفعالة سطحياً (Surface-active agents)، حيث تمتلك بنية جزيئية تجمع بين جزء

قطبي وجزء غير قطبي، مما يمنحها قدرة عالية على التفاعل مع الأسطح المختلفة. وقد أدى ذلك إلى استخدامها على نطاق واسع في العديد من المجالات الصناعية، مثل صناعة المنظفات المنزلية، والعطور، وصناعة النفط والغاز، بالإضافة إلى قطاع البناء.

وتتميز هذه المركبات بقدرتها على التفاعل مع الأحماض، مما يعزز من قابليتها للامتزاز على الأسطح ذات الشحنة الموجبة، مثل الزجاج، والألياف، والمعادن، والصخور. وتُعزى هذه الخاصية إلى وجود ذرات النيتروجين في الحلقة الإيميدازولينية، والتي تمكن الجزيء من تكوين روابط مع سطح المادة.

وتتنوع مركبات الإيميدازولين من حيث بنيتها الكيميائية، خاصة فيما يتعلق بطول السلسلة الألكيلية وطبيعة المجموعات المستبدلة القريبة من ذرة النيتروجين، وهو ما يؤثر بشكل مباشر على خواصها السطحية وكفاءتها في التطبيقات المختلفة، بما في ذلك استخدامها كمثبطات للتآكل. [9]

وتُعد هذه الخصائص السطحية من العوامل الأساسية التي تفسر فعالية مركبات الإيميدازولين كمثبطات للتآكل، حيث تمكنها من تكوين طبقة متمزة واقية على سطح المعدن.

3.2. الإيميدازولين كمثبطات للتآكل (Imidazoline as corrosion inhibitors)

تم اقتراح العديد من النماذج لتفسير آلية تثبيط التآكل بواسطة مركبات الإيميدازولين ومشتقاتها، وذلك بالاعتماد على النتائج الكهروكيميائية وتقنيات تحليل سطح المعدن. ومع ذلك، يصعب تحديد آلية عامة وموحدة تنطبق على جميع الحالات، نظراً لتأثر سلوك هذه المركبات بعدة عوامل مرتبطة بظروف التجربة.

في الواقع، يمكن أن تختلف الآلية المسيطرة لتثبيط التآكل باختلاف مجموعة من المعايير، من بينها طبيعة الوسط التآكلي، ونوع المعدن المستخدم، وتركيز المثبط، ودرجة الحرارة، إضافة إلى الخصائص البنوية للمركب نفسه. وبالتالي، فإن آلية التثبيط لمركبات الإيميدازولين قد تكون في بعض الحالات فيزيائية، أو كيميائية، أو مزيجاً من الاثنين، تبعاً لظروف التطبيق.

وتُظهر الدراسات المختلفة تبايناً في طرق تحضير هذه المركبات، وأساليب تقييم كفاءتها، والبيئات المستخدمة لاختبارها، مما ينعكس على اختلاف نتائج كفاءة التثبيط. لذلك، فإن تحليل هذه العوامل بشكل شامل يُعد ضرورياً لفهم سلوك مثبطات الإيميدازولين وتحديد أفضل شروط استخدامها في التطبيقات الصناعية. [8]

تم اقتراح عدة آليات لتفسير سلوك مركبات الإيميدازولين ومشتقاتها كمثبطات للتآكل، حيث تعتمد هذه الآليات أساساً على ظاهرتي الامتزاز الفيزيائي (physisorption) والامتزاز الكيميائي (chemisorption) على سطح المعدن. ويُلاحظ أن طبيعة سطح الفولاذ الكربوني تلعب دوراً مهماً في تحديد آلية التثبيط، إذ يمكن أن يوجد السطح في حالته المعدنية العادية أو في حالة مميهة تحتوي على أيونات الكلوريد وشحنة سالبة زائدة.

تحتوي جزيئات الإيميدازولين على عدة مراكز فعالة للامتزاز، أبرزها ذرات النيتروجين والأكسجين، بالإضافة إلى الحلقة الإيميدازولينية. ففي الوسط الحمضي، يمكن أن تتعرض هذه الذرات للبروتنة، مما يسمح بحدوث امتزاز فيزيائي عبر قوى تجاذب كهروستاتيكية بين الجزيئات المشحونة وسطح المعدن المشحون سالباً، خاصة في وجود أيونات الكلوريد.

من جهة أخرى، يمكن أن يحدث الامتزاز الكيميائي من خلال تبرع الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة على ذرات النيتروجين إلى المدارات الفارغة (d-orbitals) لذرات الحديد، مما يؤدي إلى تكوين روابط تناسقية قوية بين المثبط وسطح المعدن. ويساهم ذلك في تكوين طبقة أحادية متمزة ذات طابع كيميائي.

وفي البيئات المحتوية على أيونات الكلوريد، تمتاز هذه الأيونات أولاً على سطح الفولاذ، مما يؤدي إلى زيادة الشحنة السالبة عليه، وبالتالي تعزيز انجذاب جزيئات الإيميدازولين البروتونية (N-onium ions) نحو السطح المعدني. ونتيجة لذلك، تتشكل طبقة واقية على الواجهة بين الطور الصلب والمواد.

إضافة إلى ذلك، يلعب الذيل الألكيلي الطويل في جزيء الإيميدازولين دوراً مهماً في تكوين طبقة كارهة للماء (hydrophobic layer) على سطح المعدن، مما يعيق وصول الأنواع التآكلية مثل أيونات الكلوريد والجزيئات النشطة إلى السطح المعدني. وبالتالي، فإن تكوين طبقة متمزة متماسكة وكثيفة يُعد العامل الحاسم في تحقيق كفاءة عالية في تثبيط التآكل.

وبشكل عام، فإن فعالية الإيميدازولين كمثبط للتآكل تعتمد على تآزر آليتي الامتزاز الفيزيائي والكيميائي، بالإضافة إلى قدرة الجزيء على تكوين طبقة واقية مستقرة تعزل سطح المعدن عن الوسط التآكلي. [8]

تشكيل الفيلم الواقية الكاره للماء: بمجرد التماس والرابطة بين الرأس القطبي والمعدن، تترتب السلاسل الهيدروكربونية الطويلة (Alkyl chains) الممتدة من الحلقة نحو الخارج بشكل عمودي أو مائل على السطح. تتداخل هذه السلاسل فيما بينها عبر قوى "فان دير فالس" (Van der Waals forces) لتشكل طبقة كثيفة مترابطة كارهة للماء (Hydrophobic Barrier). هذا الفيلم يمنع وصول الجزيئات الأكالة المتواجدة في المجرى المائي (مثل أيونات H^+ ، وجزيئات الماء H_2O ، والغازات الذائبة CO_2 و H_2S) إلى سطح الحديد، مما يوقف تفاعلات الأكسدة والاختزال المسببة للتآكل.

3. تحضير الإيميدازولين (Preparation of imidazoline)

يعود أول تحضير لمركبات الإيميدازولين إلى سنة 1888، حيث قام هوفمان (Hofmann) بتخليق مركب 2-ميثيل إيميدازولين من خلال تسخين N,N'-ثنائي أسيتيل إيثيلين ثنائي الأمين في وسط من حمض الهيدروكلوريك الجاف. ومنذ ذلك الحين، تم تطوير العديد من الطرق الاصطناعية لإنتاج هذه المركبات انطلاقاً من مواد أولية مختلفة.

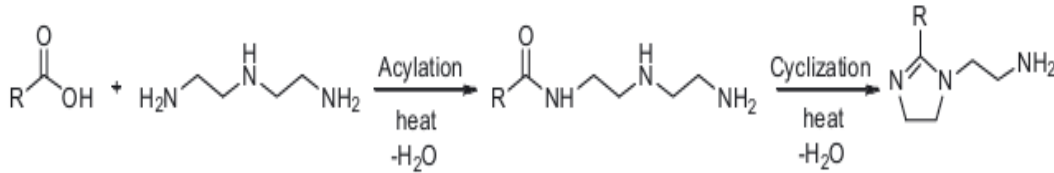
ويمكن تصنيف طرق التحضير وفقاً للمجموعات الوظيفية المتدخلة في التفاعل، مثل الإيزوسيانات، والأميدينات، والإيمين، والسيانيد، والأميدات، وغيرها. غير أن معظم الدراسات التطبيقية، خاصة في مجال مثبطات التآكل، تركز على الطرق البسيطة والفعالة التي تعتمد على تفاعل الأحماض الدهنية مع الأمينات متعددة الوظائف.

وبشكل عام، تتم عملية تحضير الإيميدازولين تحت ظروف بسيطة نسبياً، غالباً في غياب المذيبات، من خلال تفاعل الأحماض الدهنية مع مركبات الأمينات المتعددة. ومن بين الأحماض الدهنية الشائعة المستخدمة في هذا السياق: حمض الستريك، وحمض البالمتيك، وحمض اللوريك، وحمض الأوليك، إضافة إلى الأحماض الدهنية المستخلصة من الزيوت النباتية. أما الأمينات المستخدمة فتشمل الإيثيلين ثنائي الأمين (EDA)، وثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)، وثلاثي إيثيلين رباعي الأمين (TETA)، ورباعي إيثيلين خماسي الأمين (TEPA)، بالإضافة إلى مركبات أخرى مثل الأمينوإيثيل إيثانول أمين.

وتُعد الأحماض الدهنية المستخرجة من زيت التال (Tall Oil Fatty Acids, TOFA) من بين المواد الأولية منخفضة التكلفة، حيث يتم الحصول عليها كناتج ثانوية من صناعة لبّ الخشب، مما يجعلها خياراً اقتصادياً شائعاً في تحضير مثبطات الإيميدازولين. وتشير التقديرات إلى أن تكلفة هذه المركبات تبقى

منخفضة نسبياً، الأمر الذي يعزز من إمكانية استخدامها على نطاق صناعي واسع.

وفي هذا الإطار، تُعد الزيوت النباتية، مثل زيت الصويا، بديلاً واعداً وصديقاً للبيئة كمصدر للأحماض الدهنية، مما ينسجم مع التوجهات الحديثة نحو تطوير مثبطات تآكل مستدامة.



الشكل 5: مسار التخليق الحيوي للإيميدازولين بدءاً من ثنائي إيثيلين تريامين والأحماض الدهنية [8]

4. الزيوت النباتية كمصدر أخضر (Vegetable oils as a green source)

1.4. تركيب زيت الصويا (Soybean oil composition)

يُعد زيت الصويا من الزيوت النباتية الغنية بالأحماض الدهنية غير المشبعة، ويستعمل على نطاق واسع كمادة أولية في تحضير المركبات العضوية ذات التطبيقات الصناعية المختلفة، ومن بينها مركبات الإيميدازولين المستعملة كمثبطات للتآكل. يتكون زيت الصويا أساسًا من ثلاثي الغليسريدات الحاوية على أحماض دهنية طويلة السلسلة، أهمها حمض اللينوليك (Linoleic acid)، وحمض الأوليك (Oleic acid)، إضافة إلى نسب أقل من حمض البالميستيك وحمض الستيريك. [10].

وتتميز الأحماض الدهنية الموجودة في زيت الصويا بنسبة مرتفعة من الروابط المزدوجة، وهو ما يمنح المركبات الناتجة قابلية جيدة للامتزاز على الأسطح المعدنية عند تحويلها إلى مشتقات إيميدازولينية. [10,11]

2.4. مقارنة بين الأحماض الدهنية لزيت الصويا وزيت التال (TOFA)

تُعد الأحماض الدهنية المستخلصة من زيت التال (Tall Oil Fatty Acids, TOFA) من المواد الأولية الشائعة في تحضير مركبات الإيميدازولين، نظرًا لتكلفتها المنخفضة وتوفرها كناتج ثانوية لصناعة لبّ الخشب. إلا أن التوجهات الحديثة في مجال الكيمياء الخضراء دفعت إلى البحث عن بدائل متجددة وصديقة للبيئة، من بينها الزيوت النباتية مثل زيت الصويا.

يتميز زيت الصويا بتركيب غني بالأحماض الدهنية غير المشبعة، خاصة حمض الأوليك وحمض اللينوليك، مما يجعله مناسبًا لتخليق مركبات ذات سلاسل هيدروكربونية طويلة تُحسن من خصائص الامتزاز وتكوين طبقة واقية على سطح المعدن. في المقابل، يحتوي TOFA على مزيج من الأحماض الدهنية والأحماض الراتنجية، مما قد يؤثر على نقاوة المنتج النهائي.

من الناحية البيئية، يُعتبر زيت الصويا مصدرًا متجددًا وقابلًا للتحلل الحيوي، في حين أن TOFA مرتبط بالصناعات الخشبية وقد يحتوي على شوائب صناعية. أما من حيث الأداء، فكلًا المصدرين قادران على إنتاج مركبات إيميدازولين فعالة كمثبطات للتآكل، إلا أن الاختلاف في البنية الكيميائية للأحماض الدهنية قد يؤثر على كفاءة التثبيط وخواص الذوبانية.

بناءً على ذلك، يمثل استخدام زيت الصويا خيارًا واعدًا لتحضير مثبطات تآكل صديقة للبيئة، مع الحفاظ على كفاءة مقبولة مقارنة بالمواد التقليدية.

جدول 1: مقارنة زيت الصويا مع TOFA

الخاصية	TOFA	زيت الصويا
المصدر	ناتج ثانوي من صناعة عجينة الورق والخشب	زيت نباتي مستخلص من بذور فول الصويا
التركيب	خليط من الأحماض الدهنية الحرة، خاصة الأوليك واللينوليك	يتكون أساسًا من ثلاثي الغليسريدات الغنية بـ حمض اللينوليك والأوليك
التكلفة	أعلى تكلفة بسبب عمليات الفصل والتقطير الصناعي	منخفضة نسبيًا ومتوفرة تجاريًا
التأثير البيئي	أقل استدامة نسبيًا لارتباطه بالصناعات الخشبية والكيميائية	مادة متجددة وصديقة للبيئة وقابلة للتحلل الحيوي
نقاوة المنتج	قد يحتوي على شوائب وجليسريدات غير متفاعلة	يعطي نواتج أكثر تجانسًا بسبب احتوائه على أحماض دهنية حرة
الفعالية كمثبط	فعالية مرتفعة وشائعة الاستعمال صناعيًا في مثبطات التآكل	جيدة بسبب وجود سلاسل دهنية طويلة وروابط غير مشبعة
التوفر	أقل توفرًا ويحتاج إلى مورد صناعي متخصص	متوفر بسهولة في الأسواق المحلية

وبناءً على هذه المقارنة، تم اختيار زيت الصويا في هذا العمل كمصدر للأحماض الدهنية نظرًا لتوفره وطابعه الصديق للبيئة.

المراجع

- [1] Shaw BA, Kelly RG. What is corrosion? *Electrochem Soc Interface*. 2006;15(1):24-26. doi:10.1149/2.f06061if.
- [2] Valdez Salas B, Schorr M, Zlatev R, Carrillo M, Stoytcheva M, Alvarez L, Rosas N. Corrosion control in industry. In: Aliofkhazraei M, editor. *Environmental and industrial corrosion: practical and theoretical aspects*. Rijeka: InTech; 2012. doi:10.5772/51987.
- [3] Couch JF. The terms anode and cathode. *Science*. 1924;59(1520):163. doi:10.1126/science.59.1520.163.
- [4] Lower S. Chem1 Virtual Textbook [Internet]. LibreTexts; 2025 [cited 2026 jun 01].
- [5] Al-Amiery AA, Wan Isahak WNR, Al-Azzawi WK. Corrosion inhibitors: natural and synthetic organic inhibitors. *Lubricants*. 2023;11(4):174. doi:10.3390/lubricants11040174.
- [6] Aliofkhazraei M, editor. *Developments in corrosion protection*. Rijeka: InTech; 2014.
- [7] Kadhim A, Betti N, Al-Bahrani HA, Al-Ghezi MKS, Gaaz TS, Kadhum AAH, Alamiery A. A mini review on corrosion, inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment. *Int J Corros Scale Inhib*. 2021;10(3):861-884. doi:10.17675/2305-6894-2021-10-3-2.
- [8] Sriplai N, Sombatmankhong K. Corrosion inhibition by imidazoline and imidazoline derivatives: a review. *Corros Rev*. 2023;41(3):237-262. doi:10.1515/correv-2022-0092.
- [9] Melnyk A, Malik S, Kramarev S, Matvieieva T, Papchenko V. Investigations of several surface-active properties of alkylimidazoline salts. *East Eur J Enterp Technol*. 2013;5/6(65):36-39.
- [10] Nill K. Soy beans: properties and analysis. In: *Encyclopedia of food and health*. 2016. p.54-55. doi:10.1016/B978-0-12-384947-2.00642-5.
- [11] Muktiarti N, Ditama I, Soegijono B. Characterization of imidazoline derivates synthesized from soybean oil fatty acids as corrosion inhibitors on mild steel. *AIP Conf Proc*. 2020;2242:020023. doi:10.1063/5.0007980.
- [12] Valdez Salas B, Schorr M, Zlatev R, Carrillo M, Stoytcheva M, Alvarez L, et al. Corrosion control in industry [Internet]. In: *Environmental and industrial corrosion: practical and theoretical aspects*. Rijeka: InTech; 2012. doi:10.5772/51987.
- [13] DeMello N. 4.4: Corrosion [Internet]. Chemistry LibreTexts; 2025 Jan 13 [cited 2026 jun 01]. Available from: https://chem.libretexts.org/Courses/Stanford_Online_High_School/TEN2B-Voltage/04%3A_Current/4.04%3A_Corrosion
- [14] Dariva CG, Galio AF. Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. In: Aliofkhazraei M, editor. *Developments in corrosion protection*. Rijeka: InTech; 2014. p.365-379. doi:10.5772/57255.

الفصل الثاني

الطرق والأدوات

1. المقدمة (Introduction)

تعتمد فعالية مركبات الإيميدازولين أساسًا على بنيتها الكيميائية الغنية بذرات النيتروجين والأزواج الحرة للإلكترونات، إضافة إلى السلاسل الهيدروكربونية الطويلة التي تُساهم في تكوين غشاء كاره للماء فوق سطح المعدن. وقد أدى ذلك إلى تزايد الاهتمام بطرق تحضير هذه المركبات انطلاقًا من مصادر دهنية مختلفة، مع التركيز على تطوير طرائق تخليق بسيطة، اقتصادية وصديقة للبيئة.

في هذا العمل تم اعتماد بروتوكول تحضير مستوحى من دراسة حديثة اعتمدت على التخليق المباشر للإيميدازولين انطلاقًا من زيت TOFA دون المرور بمرحلة التكتيف أو تحضير الأميد بشكل منفصل، وذلك بهدف تبسيط خطوات التحضير وتقليل مدة التفاعل واستهلاك المذيبات. تعتمد هذه الطريقة على تفاعل الأحماض الدهنية الموجودة في الزيت مع متعدد الأمينات تحت شروط حرارية مناسبة تؤدي إلى حدوث تفاعل الأميدة متبوعًا بتشكيل الحلقة الإيميدازولينية.

بعد عملية التخليق، تم توصيف المركب المحصل عليه باستعمال تقنية الأشعة تحت الحمراء FTIR، وذلك بهدف التأكد من تشكل حلقة الإيميدازولين والتعرف على أهم الزمر الوظيفية المميزة للبنية الكيميائية للمركب المحضر.

يتناول هذا الفصل إذن المواد والأجهزة المستعملة، ثم مختلف مراحل التخليق المتبعة للحصول على مركب الإيميدازولين، إضافة إلى تقنية التوصيف المعتمدة وتحليل النتائج الأولية المتحصل عليها.

تم اعتماد بروتوكول التخليق في هذا العمل استنادًا إلى دراسة حديثة منشورة في مجلة Langmuir، والتي تناولت تحضير مركبات الإيميدازولين انطلاقًا من زيوت نباتية باستعمال ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)، مع إجراء بعض التعديلات التي تتناسب مع ظروف العمل المخبري المتاحة. [1]

2. المواد والأجهزة المستعملة (Materials and equipment used)

1.2. المواد الكيميائية المستعملة (Chemicals used)

استُعملت في عملية تخليق مركب الإيميدازولين مادتان أساسيتان هما زيت الصويا وثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)، حيث استُخدمت هذه المواد كما هي دون إجراء عمليات تنقية مسبقة.

ويبين الجدول التالي المواد الكيميائية المستعملة في هذا العمل:

جدول 2: المواد الكيميائية المستعملة

المادة الكيميائية	الصيغة الكيميائية	الدور
زيت الصويا	—	المصدر الدهني لتوفير الأحماض الدهنية
ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)	C ₄ H ₁₃ N ₃	العامل الأميني المسؤول عن تكوين حلقة الإيميدازولين



الشكل 7: DETA

الشكل 6: زيت الصويا

2.2. الأجهزة المستعملة (Equipment Used):

استعملت مجموعة من الأجهزة والوسائل المخبرية من أجل إجراء عملية التخليق العضوي لمركب الإيميدازولين ومتابعة ظروف التفاعل، إضافة إلى توصيف المركب المحصل عليه باستعمال تقنية الأشعة تحت الحمراء. ويوضح الجدول التالي أهم الأجهزة المستعملة في هذا العمل:

جدول 3: الأجهزة المستعملة

الاستعمال	الجهاز
إجراء تفاعل التخليق	دورق كروي (Ballon)
تسخين الوسط التفاعلي	مسخن دورق (Chauffe-ballon)
مراقبة درجة حرارة التفاعل	محرار
تكثيف بخار الماء الناتج أثناء التفاعل	مكثف زجاجي
قياس كتل المواد الكيميائية بدقة	ميزان إلكتروني
تحضير ونقل المواد الكيميائية	بيشر زجاجي
نقل كميات صغيرة من السوائل	ماصة باستور (Pipette de Pasteur)
توصيف المركب المحضر وتحديد الزمر الوظيفية	جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR)



الشكل 8: جهاز التسخين بالارتداد (reflux heating device)

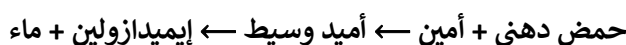
تم إجراء عملية تخليق الإيميدازولين باستعمال جهاز التسخين بالارتداد (reflux setup)، والمكوّن أساسًا من دورق كروي موضوع فوق مسخن دورق، ومثبت بمكثف زجاجي لتكثيف الأبخرة وإرجاعها إلى الوسط التفاعلي، إضافة إلى محرار لمراقبة درجة الحرارة أثناء التفاعل.

3. طريقة تخليق الإيميدازولين (Method of synthesizing imidazoline)

1.3. مبدأ التخليق (Principle of synthesis)

يعتمد تخليق مركبات الإيميدازولين على تفاعل الأحماض الدهنية الموجودة في زيت الصويا مع متعدد الأمينات، والمتمثل في هذا العمل في ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA)، تحت تأثير التسخين. تتم عملية التخليق على مرحلتين أساسيتين، حيث يحدث أولاً تفاعل الأميدة (Amidation) بين المجموعة الكربوكسيلية للأحماض الدهنية والمجموعات الأمينية، مما يؤدي إلى تشكل مركب أميدي متوسط، ثم يتبع ذلك تفاعل غلق الحلقة (Cyclization) نتيجة استمرار التسخين ونزع جزيئة ماء، لتتشكل حلقة الإيميدازولين.

يمكن تمثيل مبدأ التفاعل كما يلي:



وتُعد درجة الحرارة عاملاً أساسياً في نجاح عملية الغلق الحلقي، إذ تساعد على تسريع تفاعل نزع الماء وتكوين الحلقة غير المتجانسة المحتوية على ذرتي نيتروجين.

يمتاز مركب الإيميدازولين الناتج بوجود ذرات نيتروجين وأزواج إلكترونات حرة، إضافة إلى سلسلة هيدروكربونية طويلة، وهي خصائص يُتوقع أن تمنحه قابلية للامتزاز على الأسطح المعدنية، استناداً إلى ما هو معروف عن مشتقات الإيميدازولين في الأدبيات، مما يجعله من المركبات الواعدة في مجال تثبيط التآكل.

2.3. المنهجية التجريبية (Experimental methodology)

• المواد الكيميائية والتحضير الأولي للجهاز

تم إجراء التفاعل في وسط خاضع للتحكم الحراري باستخدام جهاز تفاعل مكوّن من دورق زجاجي ثلاثي العنق مزوّد بمحرك تحريك مغناطيسي، ميزان حرارة دقيق، وقمع تنقيط لإضافة الكاشف بشكل متدرج.

قبل بدء التفاعل، تم وزن الكواشف بدقة عالية باستعمال ميزان تحليلي (دقة 0.1 mg)، حيث استُخدمت الكميات التالية:

- زيت الصويا: 28.2 g
- ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA): 10.8 g

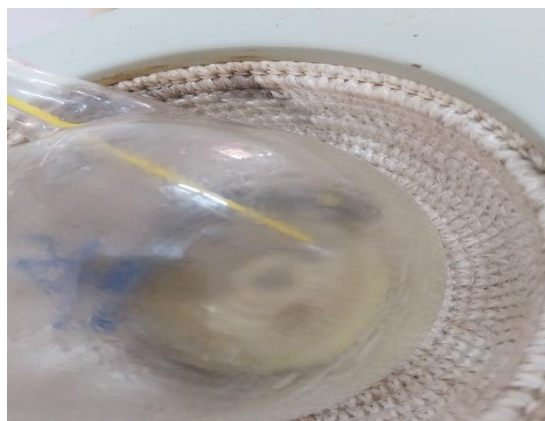
تم التأكد من تجانس الوسط التفاعلي وإحكام نظام التبريد والانعكاس الحراري لتفادي فقدان المواد المتطايرة أثناء التسخين.

• مرحلة تكوين الأميد (Amidation Step)

وُضع زيت الصويا في دورق التفاعل، ثم بدأ التسخين تدريجياً مع التحريك المستمر حتى الوصول إلى درجة حرارة تتراوح بين 150–160 °C، حيث تم تثبيت هذه الدرجة لضمان استقرار الوسط التفاعلي.

بعد استقرار درجة الحرارة، تم إدخال DETA بشكل تدريجي على شكل قطرات عبر قمع التنقيط، مع الحفاظ على تحريك مستمر وسرعة إضافة منخفضة للتحكم في التفاعل الطارد للحرارة وتجنب حدوث فوران أو تكوّن رغوة مفرطة.

بعد اكتمال إضافة الكمية الكلية من DETA، استمر التحريك عند نفس درجة الحرارة لمدة 3 ساعات. خلال هذه المرحلة، يحدث تفاعل تكاثف بين المجموعات الكربوكسيلية (أو الإستيرية بعد تفعيل حراري) وزمر الأمين في DETA، مما يؤدي إلى تكوين وسيط الأميد (amidoamine intermediate) مع تحرير جزيئات الماء.



الشكل 9: مرحلة تكوين الأמיד

• مرحلة التحلق وتشكيل الإيميدازولين (Cyclization Step):

بعد انتهاء مرحلة تكوين الأמיד، رُفعت درجة حرارة الوسط التفاعلي تدريجيًا إلى 220°C ، وتم تثبيتها لمدة 1.5 ساعة مع استمرار التحريك.

خلال هذه المرحلة، يخضع الوسيط الأميدي إلى تفاعل تحلق داخلي (intramolecular cyclization)، يتم فيه تكوين الحلقة الخماسية للإيميدازولين عبر تفاعل بين ذرة النيتروجين الثانوية ومجموعة الكربونيل، مصحوبًا بانبعاث إضافي لجزيئات الماء.

يُعد الوصول إلى درجة الحرارة المرتفعة عاملًا حاسمًا لتجاوز حاجز الطاقة التنشيطية للتفاعل وضمان اكتمال عملية التحلق وتشكيل البنية الحلقية المستقرة.

• التبريد واسترجاع المنتج (cooling and product recovery):

بعد انتهاء زمن التفاعل المحدد (1.5 ساعة عند 220°C)، تم إيقاف التسخين وترك المزيج التفاعلي ليبرد تدريجيًا تحت التحريك المستمر حتى درجة حرارة أقل من 60°C .

لوحظ خلال هذه المرحلة تحول الوسط من سائل زيتي إلى مادة أكثر لزوجة ذات لون يتراوح بين الأصفر والبني الفاتح، مما يشير إلى تكوّن المنتج النهائي.

تم الحصول على الإيميدازولين الدهني الناتج على سائل عالي اللزوجة

بعد ذلك، تم حفظ المنتج في وعاء زجاجي محكم الإغلاق، في ظروف جافة ومحمية من الضوء والرطوبة، إلى حين إجراء التحاليل الفيزيائية والطرائق الطيفية اللازمة.



الشكل 10: المنتج النهائي

جدول 4: ملخص ظروف التفاعل

المرحلة	المدة	درجة الحرارة (C°)	الهدف
التسخين الأولي	—	160–150	تهيئة الوسط التفاعلي
إضافة DETA	—	160–150	تكوين خليط متجانس
تكوين الأميد	3 ساعات	160–150	تكوين amidoamine
التحلق	ساعة و نصف	220	تكوين حلقة الإيميدازولين
التبريد	—	50	استرجاع المنتج

• ملاحظات تقنية (Technical notes):

نسبة الكواشف: تم اختيار النسبة الوزنية (g 28.2 زيت صويا / g DETA 10.8) لتحقيق تفاعل شبه كامل بين الوظائف الكربوكسيلية والأمينية، استُخدمت هذه النسبة الوزنية وفق ظروف التحضير المعتمدة في هذا العمل.

التحكم الحراري: يعد الحفاظ على درجة حرارة ضمن 160–150 C° خلال مرحلة الأميدة أمرًا حاسمًا لتجنب التفاعلات الجانبية أو التبكير غير المرغوب فيه لمرحلة التحلق.

إضافة DETA: تُعد عملية الإضافة التدريجية ضرورية للتحكم في التفاعل الطارد للحرارة وللمنع تكون رغوة قد تؤثر على سلامة الوسط التفاعلي.

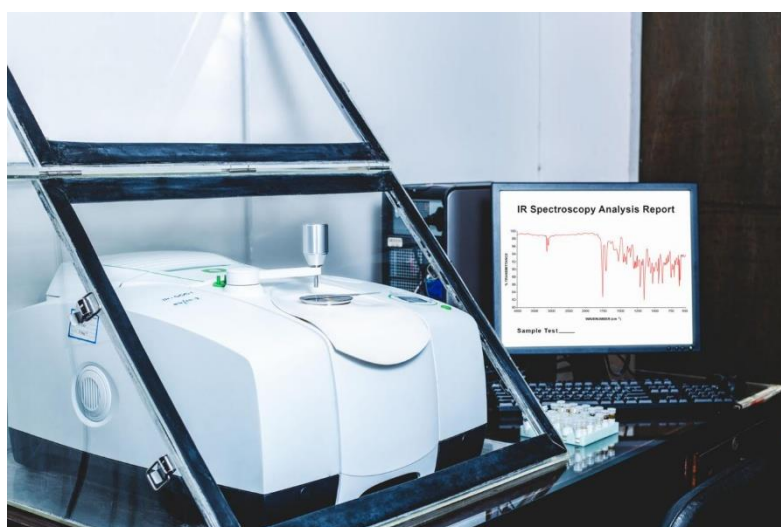
متابعة التفاعل: يمكن تقدير تقدم التفاعل بشكل غير مباشر من خلال كمية الماء المتحررة أو من خلال خسارة الكتلة الكلية للوسط التفاعلي.

• توصيف المركب المحضر بواسطة تقنية FTIR:

تم توصيف المركب المحضر باستعمال تقنية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)، وذلك بهدف التعرف على الزمر الوظيفية الموجودة في البنية الكيميائية للمركب والتأكد من تشكل حلقة الإيميدازولين الناتجة عن تفاعل الأحماض الدهنية لزيت الصويا مع ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين (DETA).

تعتمد هذه التقنية على قياس امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء عند أعداد موجية مختلفة، حيث تمتص كل زمرة وظيفية مجالًا مميزًا من الإشعاع، مما يسمح بتحديد الروابط الكيميائية الموجودة داخل المركب.

أُجري التحليل باستعمال جهاز FTIR ضمن مجال عددي موجي مناسب لدراسة المركبات العضوية، وتم تسجيل الطيف الخاص بالعينة المحضرة من أجل استغلاله لاحقًا في تفسير البنية الكيميائية ومناقشة أهم الحزم المميزة للمركب المحصل عليه.



الشكل 11: جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).

المراجع

[1] Yotapan N, Sriplai N, Ruengsangtongkul S, Sombatmankhong K. Imidazoline as a volatile corrosion inhibitor for mitigation of top- and bottom-of-the-line CO₂ corrosion in carbon steel pipelines. *Langmuir*. 2024;40(23):11888-11902. doi:10.1021/acs.langmuir.3c03827.

الفصل الثالث

النتائج ومناقشتها

1. المقدمة

يهدف هذا الفصل إلى عرض النتائج المتحصل عليها من تخليق مركب الإيميدازولين انطلاقاً من زيت الصويا، ومناقشتها اعتماداً على المعطيات النظرية والنتائج التجريبية. كما يتضمن تفسير آلية التفاعل وتحليل أطياف FTIR للمركب المحضر ومقارنتها بأطياف مرجعية منشورة أو متحصل عليها سابقاً، من أجل تقييم مدى نجاح عملية التخليق والتأكد من تشكل البنية المستهدفة.

ينقسم هذا الفصل منهجياً إلى ثلاثة محاور تكاملية رئيسية؛ يركز المحور الأول على التععيد النظري لآلية تشكل المركب المستهدف، من خلال استعراض الميكانيكية الجزيئية التفصيلية التي تحكم تفاعلات الأميدة والتحلل الحراري (Amidation and Cyclization) تحت الظروف التجريبية المعتمدة.

بينما يشتمل المحور الثاني دراسة البنية الهيكلية للمركب الناتجة عن التخليق، وذلك بالاعتماد على مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوربييه وتكنولوجيا الانعكاس الكلي المخمد (ATR-FT-IR). ولا تقتصر الدراسة هنا على التحليل الساكن لطيف العينة الجديدة فحسب، بل تمتد لتشمل دراسة مقارنة تباينية موسعة (Comparative Spectral Analysis) مع ثلاثة أطياف مرجعية سابقة معتمدة في المخبر ولها ارتباط بنيوي مباشر بالمركب المستهدف وهي: (E1، E2، E3)، وذلك بغرض تقييم مدى تكرارية التفاعل، ودراسة الكثافة الاهتزازية، ومقارنة الخصائص الطيفية للعينة المحضرة مع عينات مرجعية من أجل تقييم درجة التشابه البنيوي بينها.

أما المحور الثالث والأخير، فيربط بين الخصائص البنيوية والفيزوكيميائية المحققة طيفياً وبين إمكانية استخدام المركب كمثبط تآكل اعتماداً على خصائصه البنيوية المعروفة في الأدبيات العلمية، حيث يتم مناقشة ميكانيكية امتزاز جزيئات الإيميدازولين على الأسطح الحديدية، تمهيداً لدراسة إمكانية استخدامه كمثبط تآكل (Corrosion Inhibitor) عالي الكفاءة لحماية الفولاذ الكربوني في الأوساط التآكلية الحامضية في أعمال مستقبلية.

2. التخليق الكيميائي وميكانيكية التفاعل (Chemical Synthesis and Mechanism)

يعد فهم المسار الحركي والميكانيكي لتخليق مشتقات الإيميدازولين خطوة أساسية لتفسير طبيعة الروابط المتشكلة وكفاءة التحول الكيميائي. في هذا العمل، تم الاعتماد على مبدأ التثمين الكيميائي لزيت الصويا (Soybean Oil) باعتباره مصدراً مستداماً وغنياً بالأحماض الدهنية طويلة السلسلة (مثل حامض الأوليك واللينوليك)، وتفاعلها مع أمين متعدد يحتوي على ذرات نيتروجين بترجيبة ومناسبة حركياً لإحداث عملية التحلق (Cyclization).

يُمِر التفاعل الكيميائي لتشكيل مركب الإيميدازولين التجريبي (Tm 01) عبر مسارين حراريين متتابعين ومتميزين كيميائياً:

1.2 المرحلة الأولى: الهجوم النيوكليوفيلي وتشكل مركب الأميد الوسيط (Amidation Stage):

تبدأ الخطوة الأولى للتفاعل تحت تأثير التنشيط الحراري الأولي، حيث تسلك مجموعات الأمين الأولية (NH_2) المتواجدة في الأمين المتعدد (مثل ثنائي إيثيلين ثلاثي الأمين DETA) سلوك نيوكليوفيل قوي (Strong Nucleophile) نظراً لامتلاك ذرة النيتروجين زوجاً إلكترونياً حراً غير رابط.

الهجوم النيوكليوفيلي: يوجه الأمين الأول هجوماً نيوكليوفيلياً مباشراً نحو مركز الكربونيل المستقطب موجباً ($\text{C}=\text{O}$) التابع لروابط الإستر في ثلاثي غليسريد زيت الصويا، أو كربونيل الأحماض الدهنية الحرة في حالة التحضير المباشر.

الحالة الانتقالية وتشكل الأميد: يؤدي هذا الهجوم إلى انفتاح الرابطة المزدوجة للكربونيل مؤقتاً وتشكل معقد وسيط رباعي الأوجه (Tetrahedral Intermediate)، يليه انتقال بروتوني داخلي مستقر يؤدي في النهاية إلى خروج جزيء الغليسيرول (أو خروج جزيء ماء في حالة الأحماض الحرة) كمجموعة مغادرة.

الناتج الوسيط: تتشكل رابطة أميدية خطية مستقرة ديناميكياً تُعرف بـ الأميد الوسيط (Amide-I). يمتلك هذا المركب الوسيط بنية خطية مفتوحة تحتوي على مجموعة أميد حرة ومجموعة أمين ثانوية مجاورة على مسافة كربونية مثالية تسمح بالانتقال إلى الخطوة التالية.

2.2 المرحلة الثانية: التكاثر الداخلي، التجفيف، وغلق الحلقة (Cyclization / Dehydration Stage)

تعتبر هذه المرحلة هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل الإجمالية (Rate-determining step)، وتتطلب تزويد النظام التفاعلي بطاقة تنشيط (Activation Energy) أعلى يتم تأمينها برفع درجة الحرارة (غالباً ما بين 160°C إلى 200°C) مع استمرار التسخين عند درجة الحرارة المعتمدة في هذه الدراسة.

الهجوم النيوكليوفيلي الداخلي (Intramolecular Attack): تحت تأثير الحرارة العالية، تزداد حركية السلسلة البوليمرية للأميد الوسيط، مما يسمح لذرة النيتروجين الثانوية المجاورة (المتواجدة في الموضع β بالنسبة للمجموعة الأميدية) بالاقتراب الفراغي من كربون كربونيل الأميد المتشكل في المرحلة الأولى، مهاجمة إياه نيوكليوفيلياً في تفاعل تحلق داخلي (Intramolecular Cyclization).

التجفيف وسحب الماء (Dehydration): ينتج عن هذا الهجوم الحلقي معقد وسيط غير مستقر يحتوي على مجموعتي نيتروجين مرتبطتين بنفس ذرة الكربون المحلقة. لإعادة استقرار النظام الجزيئي خفضاً للطاقة الحرة، تحدث عملية تجفيف وفقدان جزيء ماء (H_2O) من الهيكل الجزيئي.

غلق الحلقة النهائي: يؤدي خروج جزيء الماء إلى إعادة تهجين ذرة الكربون المستهدفة من التوزيع رباعي الأوجه (SP^2) إلى التوزيع المستوي الفراغي (SP^3)، مما يثمر عن تشكل الرابطة المزدوجة كربون-نيتروجين الحلقية ($\text{C}=\text{N}$) والتي تمثل الهيكل الأساسي لحلقة الإيميدازولين الخماسية المغلقة (Imidazoline Ring).

3.2. الأهمية الهيكلية للمركب التجريبي الناتج (Tm 01)

ينتج عن نجاح هذا المسار الميكانيكي المتكامل جزئي إيميدازولين ذو بنية البروفال ثنائي الوظيفة (Amphiphilic Structure)، وهو ما يمنحه خصائص بنيوية قد تكون ذات أهمية تطبيقية:

الرأس القطبي المحلق (Polar Head): يتمثل الرأس القطبي في حلقة الإيميدازولين الخماسية المغلقة غير المتجانسة (Heterocyclic ring). وتكتسب هذه الحلقة أهمية بنيوية بالغة نتيجة للعوامل التالية:

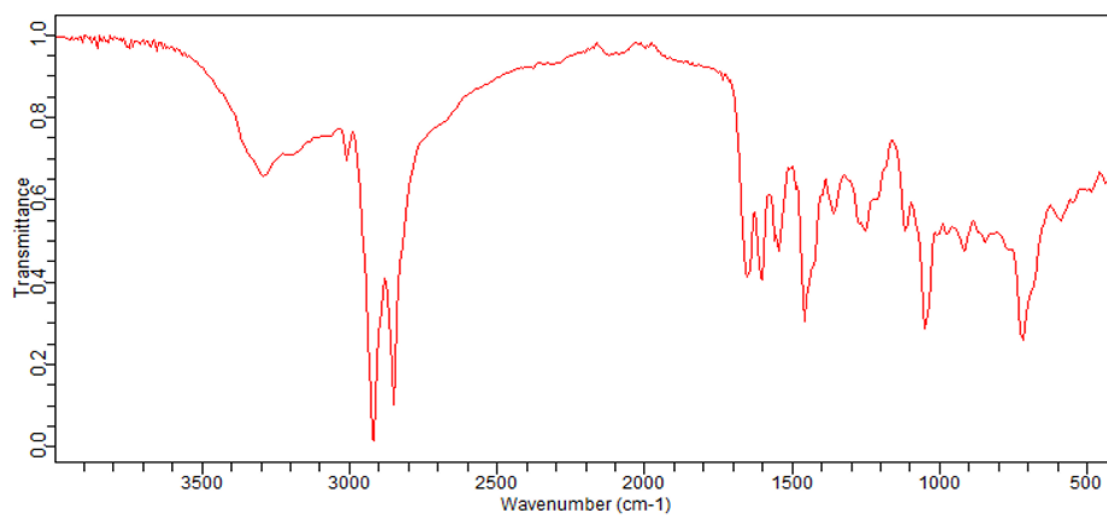
- الكثافة الإلكترونية العالية: تحتوي الحلقة على رابطة مزدوجة (C=N) غنية بالإلكترونات باي (π electrons)، بالإضافة إلى امتلاك ذرتي النيتروجين (النيتروجين الإيميني (N=) والنيتروجين الأميني (N-)) لأزواج إلكترونية حرة غير رابطة (Lone pairs).
- آلية الامتزاز (Adsorption Mechanism): تعمل هذه السحابة الإلكترونية الكثيفة كمراكز مانحة للإلكترونات (Lewis Base). عند تطبيق المركب في وسط التآكل، تتوجه حلقة الإيميدازولين فراغياً لتتخذ وضعية مسطحة أو مائلة على سطح الفولاذ الكربوني، حيث تقوم بتقديم هذه الإلكترونات إلى المدارات الشاغرة لذرات الحديد ($d - orbital$ of Fe)، مشكلةً روابط تناسقية قوية تؤدي إلى امتزاز كيميائي مستقر (Chemisorption).
- المراكز الأمينية الطرفية: تساهم بقايا مجموعات الأمين الثانوية أو الأولية المتواجدة في السلسلة الجانبية المرتبطة بالحلقة في تعزيز هذا الامتزاز عبر تشكيل روابط فيزيائية (Physisorption) نتيجة للتجاذب الإلكترونيستاتيكي مع السطح المعدني المشحون.

الذيل الكاره للماء (Non-polar Tail): يتمثل هذا الجزء في السلسلة الهيدروكربونية الطويلة المستقيمة والمستقرة ديناميكياً، والمستمدة مباشرة من الأحماض الدهنية لزيت الصويا (مثل سلاسل حمض الأوليك واللينوليك الكربونية التي تمتد من 16 إلى 18 ذرة كربون). تكمن الأهمية التطبيقية لهذا الذيل في السلوكيات الهيكلية التالية:

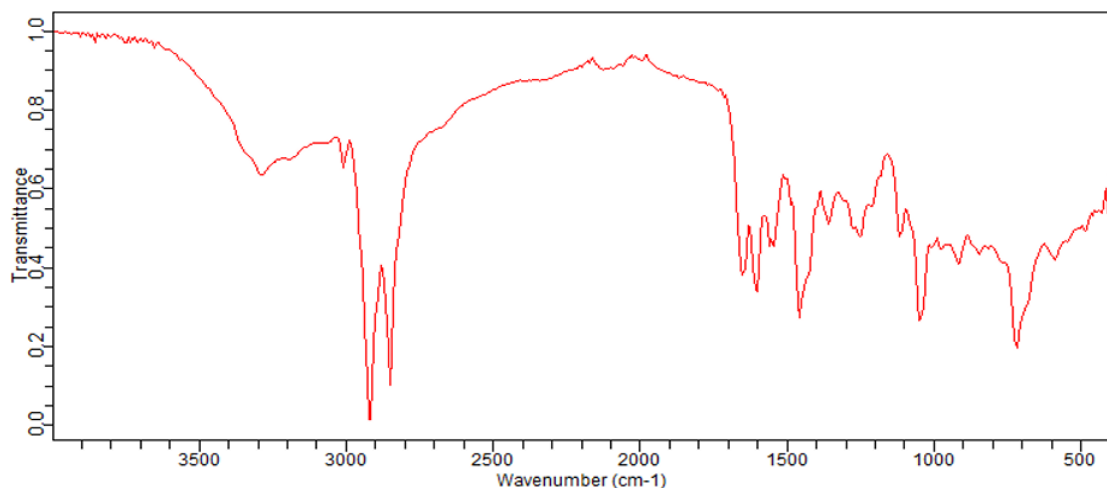
- تأثير الحجب الفراغي (Steric Hindrance Effect): بمجرد امتزاز الرؤوس القطبية للحلقات على معدن الفولاذ، تترتب هذه السلاسل الدهنية الطويلة بشكل عمودي أو شبه مائل متراص فوق بعضها البعض بفعل قوى فان دير فالس البينية.
- تكوين الطبقة العازلة (Hydrophobic Film): نظراً للطبيعة الكارهة للماء الشديدة لهذه السلاسل، فإنها تشكل طبقة مونو جزيئية متراسة (Self-Assembled Monolayer - SAM) تعمل كحاجز فيزيائي منيع يمنع وصول الجزيئات الأكالة المتواجدة في الوسط الحامضي (مثل أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ ، وأيونات الكلوريد Cl^- ، والأكسجين المذاب) إلى سطح المعدن، مما يؤدي إلى خفض معدل التآكل بشكل حاد.

3. التوصيف الطيفي بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) (Spectroscopy)

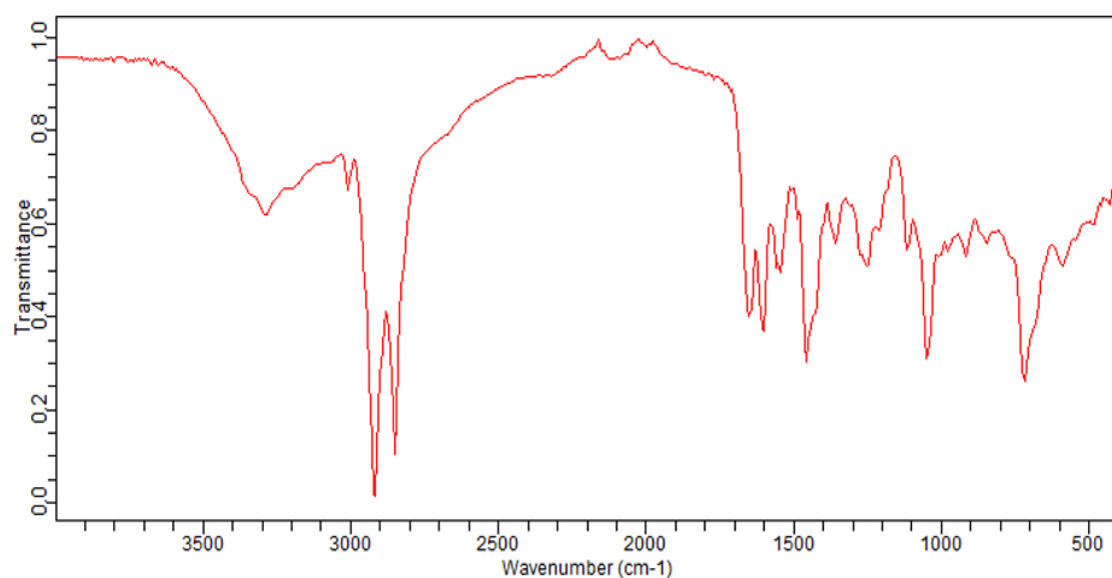
تُعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FT-IR) من أهم التقنيات التحليلية الفيزيوكيميائية المستخدمة في الكيمياء العضوية والتطبيقية لإثبات نجاح التفاعلات وتحديد المجموعات الوظيفية المتشكلة. في هذا المحور، تم التوصيف الهيكلي لمركب الإيميدازولين المخلق تجريبياً والمدون تحت الرمز (Tm 01)، وإجراء دراسة تبائية مقارنة مع ثلاثة أطيف مرجعية سابقة تم تسجيلها تحت نفس الظروف التجريبية وهي: (E1, E2, E3)، وذلك ضمن المدى الموجي الممتد من 4000 cm^{-1} إلى 400 cm^{-1} وبدقة تمييز مقدارها 4 cm^{-1} باستخدام تقنية الانعكاس الكلي المخمد (ATR).



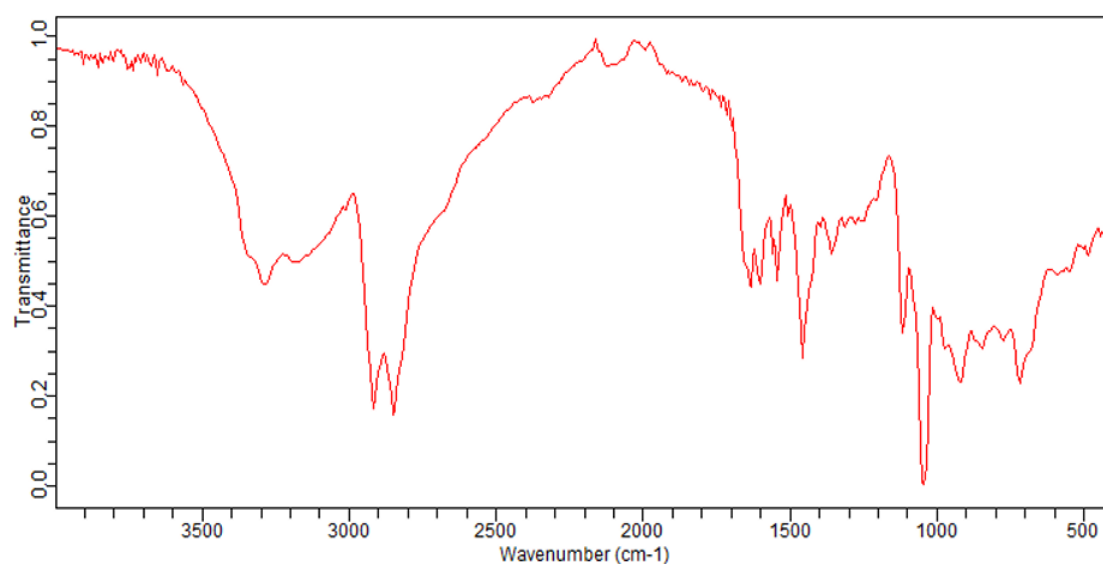
الشكل 12: طيف FTIR للعينة Tm01.



الشكل 13: طيف FTIR للعينة المرجعية E01.



الشكل 14: طيف FTIR للعينة المرجعية E02.



الشكل 15: طيف FTIR للعينة المرجعية E03.

4. التحليل الطيفي المفصل للمركب التجريبي الجديد (Tm 01)

يُظهر الطيف الاهتزازي لعينة البحث التجريبية Tm 01 بروفائلاً طيفياً غنياً بالإشارات التي تؤكد حدوث التحولات الهيكلية المستهدفة. ويمكن تقسيم وتفسير الحزم الاهتزازية الرئيسية للمركب وفقاً للمناطق الطيفية التالية:

1.4. منطقة امتطاط الروابط النيتروجينية والهيدروكسيلية ($4000-3200\text{ cm}^{-1}$)

تتميز هذه المنطقة بظهور حزمة امتصاص عريضة ومتوسطة الشدة (Broad Band) متمحورة عند حوالي 3000 cm^{-1} . يُعزى هذا السلوك طيفياً إلى اهتزاز الامتطاط (Stretching Vibration) للروابط (N-H) التابعة لمجموعات الأمين (الأولية أو الثانوية) المتبقية في الهيكل الطرفي لجزيء الإيميدازولين، وتتداخل هذه الحزمة جزئياً مع اهتزازات روابط الهيدروكسيل (O-H) الناتجة عن رطوبة العينة الناتجة أثناء تفاعل التجفيف. يعكس المظهر المتسع لهذه الحزمة القوية وجود شبكة ديناميكية من الروابط الهيدروجينية البينية والخارجية (Inter- and Intra-molecular Hydrogen Bonds).

2.4. منطقة الامتطاط الأليفاتية للسلاسل الدهنية ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$)

يُلاحظ في هذه المنطقة ظهور قمتين حادتين وشديديتين جداً (Very Strong and Sharp Peaks) عند الترددات الحركية الدقيقة التالية:

الحزمة الأولى عند (2922 cm^{-1}): وتُعزى لاهتزاز الامتطاط غير المتماثل (ν_{as}) للرابطة كربون-هيدروجين في مجموعات الميثيلين ($-\text{CH}_2-$).

الحزمة الثانية عند (2853 cm^{-1}): وتُعزى لاهتزاز الامتطاط المتماثل (ν_s) لنفس الرابطة أليفاتية الكربون ($C-H$).

إن الوضوح البنيوي العالي والشدة البارزة لهاتين القمتين يمثلان برهاناً قاطعاً على انتقال السلاسل الهيدروكربونية الأليفاتية الطويلة (Long-chain aliphatic tails) المميزة للأحماض الدسمة المكونة لزيت الصويا إلى جزيء المركب النهائي، مما يضمن احتفاظ المركب بخاصيته الكارهة للماء (Hydrophobic character).

3.4. منطقة المجموعات الكربونيلية والروابط المزدوجة ($1700-1500\text{ cm}^{-1}$)

تُمثل هذه المنطقة المركز التحليلي الأهم للحكم اليقيني على كفاءة آلية غلق الحلقة (Cyclization Action)، حيث تظهر فيها الحزم التنافسية الهيكلية التالية:

الحزمة الحركية عند (1608 cm^{-1}): يعود ظهور هذه القمة الحادة مباشرة إلى اهتزاز الامتطاط للرابطة المزدوجة كربون-نيتروجين ($\nu_{C=N}$) المتواجدة حصرياً داخل حلقة الإيميدازولين الخماسية غير المتجانسة. إن رصد هذه القمة بالتحديد هو حجر الزاوية والدليل التجريبي على نجاح تفاعل التحلق وتشكل الهيكل الحلقي المستهدف.

الحزمة عند (1650 cm^{-1}): تُعزى هذه القمة لامتطاط مجموعة الكربونيل التابعة لروابط الأמיד الخطية وبسيطة التشكل ($\nu_{C=O}$, Amide I). ويشير بقاء هذه القمة بشدة متوسطة إلى طبيعة التفاعل المتوازن ديناميكياً، حيث يحتوي المزيج التفاعلي النهائي على نواتج أميدية وبسيطة لم تكتمل عملية غلق حلقتها بعد، وهو سلوك بنيوي نموذجي في التخليق التطبيقي للإيميدازولينات المستخلصة من الزيوت الطبيعية.

4.4. منطقة البصمة الاهتزازية والانحناءات الهيكلية ($500 - 400 \text{ cm}^{-1}$)

تضم هذه المنطقة انحناءات هيكلية هامة مكملية للبصمة الجزيئية:

القمة عند 1455 cm^{-1} : وتعود للاهتزاز الانحنائي المقصي (Scissoring Bending Vibration) للروابط ($C - H$) في مجموعات الميثيلين المتكررة.

القمة الحادة عند 1055 cm^{-1} : وتُعزى لاهتزاز الامتطاط للروابط الأحادية كربون-نيتروجين ($\nu C - N$)، والتي تربط ذرات النيتروجين بالكربون المشبع داخل الهيكل الخماسي وخارجه.

5. دراسة مقارنة تباينية بين المركب التجريبي والأطياف المرجعية السابقة (A) (comparative study)

بهدف تقييم مدى تكرارية التفاعل (Reproducibility) وفهم التغيرات الهيكلية الدقيقة الناتجة عن ظروف التخليق، أُجريت دراسة تباينية مقارنة بين منحنى العينة التجريبية (Tm 01) والمنحنيات المرجعية الثلاثة المعتمدة مخبرياً (E1، E2، E3):

1.5. تقييم التطابق الطيفي وثبات التفاعل مع العينات (E1) و (E2)

من خلال الفحص الطيفي الشامل والأفقي الموضح في مخطط المجموعات، يتضح أن طيف المركب التجريبي Tm 01 يبيدي تطابقاً بروفابلياً كلياً وشبه تام من حيث مواضع الترددات الاهتزازية والشدة النسبية للحزم مع العينات المرجعية السابقة E1 و E2. نلاحظ توافقاً هندسياً مطلقاً في قمة تشكل الحلقة عند 1608 cm^{-1} وقمم الامتصاص الأليفاتية الشديدة عند 2922 cm^{-1} .

يقدم هذا التطابق الطيفي المتماثل براهين علمية قوية على:

- استقرار وثبات ظروف التخليق الكيميائي الحراري المتبعة داخل المختبر.
- تكرارية التفاعل العالية جداً (High Reproducibility)، مما يمنح المنهجية التجريبية المستعملة موثوقية أكاديمية لإنتاج مركبات الإيميدازولين بنفس الجودة والموصفات الهيكلية في كل دورة تخليق.

2.5. التفسير الكيميائي للاختلاف البنوي مع العينة (E3)

عند مقارنة مركب البحث بالعينة المرجعية E3، يلاحظ تشابه في البروفال العام للقمم، لكن يبرز اختلاف تبايني جوهري يتمثل في ظهور قمة حادة وعميقة جداً (Very Strong Peak) متمحورة حول التردد موجي 1040 cm^{-1} في طيف E3، والتي تبدو أقل شدة وأكثر اعتدالاً في مركب التجريبي Tm 01.

من الناحية الكيميائية والفيزيائية التطبيقية، يُعزى هذا السلوك إلى ارتفاع حاد في الكثافة الاهتزازية لروابط الكربون-نيتروجين الأحادية ($C - N$). ويُفسر هذا الاختلاف في آلية التخليق بـ:

- استخدام نسبة مولية أعلى من الأمينات متعددة الإيثيلين أثناء تحضير العينة المرجعية E3، مما أدى إلى وفرة مكثفة في مجموعات الأمين الحرة غير المحلقة والروابط الطرفية.
- حدوث درجة تشابك وتفرع هيكلي أعلى (Higher degree of branching) في بنية E3، مقارنة بالبنية الخطية الأكثر استقراراً وانتظاماً التي تم تحقيقها في المركب التجريبي الجديد Tm 01.

3.5. جدول مقارنة الحزم الاهتزازية الرئيسية واستنتاجاتها الهيكلية (cm^{-1})

لتلخيص هذه الدراسة المقارنة وتقديمها بشكل تنظيمي دقيق يسهل على لجنة المناقشة تقييمه، تم وضع القمم التنافسية للأطياف الأربعة في الجدول التالي:

جدول 5: مقارنة الحزم الاهتزازية الرئيسية واستنتاجاتها الهيكلية.

الحالة الاهتزازية والمظهر الهيكلي المستنتج	المركب التجريبي (Tm 01)	E3	E2	E1	الحزمة الوظيفية المستهدفة
روابط هيدروجينية متداخلة مع بقايا مجموعات أمينية طرفية.	3300 (عريضة ومتوسطة)	3300 (عريضة)	3300 (عريضة)	3300 (عريضة)	$\nu(O-H)/(N-H)$
امتطاط السلاسل الكربونية الطويلة العائدة لزيت الصويا.	2853, 2922 (قوي وحاد)	2853, 2922	2853, 2922	2853, 2922	$\nu_{as, s} (C-H)$ aliphatic
امتطاط كربونيل الأميد الخطي الوسيط (تأكيد آلية التحول).	1650	1654	1650	1650	$\nu(C=O)$ Amide I
الدليل الطيفي الداعم لغلق الحلقة وتأكيد تشكّل الإيميدازولين.	1608	1605	1608	1608	$\nu(C=N)$ Imidazoline
امتطاط الروابط أحادية النيتروجين المكونة لهيكل الحلقة الخماسية.	1055	1040 (قوية جداً)	1055	1055	$\nu(C-N)$

4.5. الاستنتاج الهيكلي العام للتحليل الطيفي المقارن (General Structural Conclusion)

تُمثل الدراسة الطيفية التباينية والمقارنة لأطياف الأشعة تحت الحمراء وتحويل فورييه (FT-IR) بين المركب التجريبي المستهدف (Tm 01) والعينات المرجعية الثلاث (E1، E2، E3) أداة طيفية داعمة لتقييم نجاح التخليق والبنية المستهدفة. ويمكن صياغة الاستنتاج الهيكلي العام الشامل لهذا المحور التحليلي في النقاط البنوية والتطبيقية التالية:

- **تأكيد البصمة الجزيئية وهيكل الإيميدازولين:** أثبتت المطابقة الطيفية الدقيقة ظهور الحزمة الاهتزازية الحرجة عند التردد 1608 cm^{-1} في عينة البحث التجريبية، والتي تعود لامتطاط الرابطة المزدوجة كربون-نيتروجين ($\nu C=N$) الحلقية، بالتزامن مع الحزمة الأميدية عند 1650 cm^{-1} . هذا البروفيل الطيفي يدعم في حدود البيانات الطيفية المتاحة، تكوّن البنية الحلقية المستهدفة و حدوث تفاعل التحلق الكيميائي (Cyclization) بنجاح، مما يضمن تشكّل النواة الأساسية الخماسية للإيميدازولين المشتق من الأحماض الدهنية لزيت الصويا، وخروج النظام الجزيئي من حالته الخطية المفتوحة (الأميد الوسيط) إلى حالته الحلقية المستهدفة.
- **ثبات وموثوقية بروتوكول التخليق المخبري:** أظهرت المقارنة الأفقية بين المنحنيات توافقاً هندسياً وتطابقاً شبه مطلق في مواقع القمم والشدة النسبية للحزم الاهتزازية بين المركب التجريبي (Tm 01) وكل من العينات المرجعية (E1) و (E2). من الناحية الحركية والصناعية، يُعد هذا السلوك دليلاً طيفياً قاطعاً على استقرار ظروف التفاعل

- المحققة داخل المختبر (مثل التحكم في درجات الحرارة، والضغط المنخفض، والنسب المولية للمتفاعلات)، مما يعزز من تكرارية التخليق (High Reproducibility) وموثوقية الطريقة المتبعة لإنتاج مركب ذي جودة بنيوية ثابتة.
- **التباين الكثافي و دعم التفسير البنيوي ضمن حدود تقنية FTIR:** سمحت المقارنة مع العينة المرجعية (E3) بتحديد الاختلافات البنيوية الدقيقة الناتجة عن توازن المتفاعلات؛ حيث أظهرت عينة E3 قمة حادة وعميقة جداً عند 1040 cm^{-1} تعود لروابط $(C - N)$ الأحادية الناتجة عن زيادة التفرع والأمينات الحرة غير المحلقة. في المقابل، أظهر مركب البحث (Tm 01) اعتدالاً ووضوحاً نموذجياً في هذه المنطقة عند 1055 cm^{-1} مما يدعم، في حدود تقنية FTIR، تشكل البنية المستهدفة في مركب Tm01، مع ضرورة الاستعانة بتقنيات تحليل إضافية لتأكيد درجة نقاوة والبنية الجزيئية بصورة أكثر دقة، مع الحد من التفاعلات الجانبية أو التشابكات العشوائية (Cross-linking).
 - **العلاقة بين البنية الهندسية والوظيفة التطبيقية:** من منظور الكيمياء التطبيقية وحماية المواد، فإن هذا الاستنتاج الطيفي يضع الأساس النظري لتفسير كفاءة المركب (Tm 01) كمثبط محتمل للتآكل (Corrosion Inhibitor) لحماية الفولاذ الكربوني في الأوساط الحامضية الأكالة، وذلك بفضل المظهر الهندسي البرمائي (Amphiphilic Design) المتشكل:

- (a) مراكز الامتزاز النشطة (Active Adsorption Centers): تتركز في الرأس القطبي المحلق (حلقة الإيميدازولين الخماسية)، حيث تساهم الكثافة الإلكترونية للرابطة $(C = N)$ والأزواج الإلكترونية الحرة لذرات النيتروجين في إحداث امتزاز كيميائي قوي (Chemisorption) عبر تشكيل روابط تناسقية مع المدارات الفارغة لذرات الحديد ($d - orbitalsof Fe$) على سطح المعدن.
- (b) الحاجز الميكانيكي الكاره للماء (Hydrophobic Barrier): يتمثل في الوضوح والشدة البارزة لقمم الامتصاص الأليفاتية الحادة ($\nu_{as,s} C-H$) المتواجدة عند الترددات 2922 cm^{-1} و 2853 cm^{-1} ، والتي تثبت انتقال السلاسل الكربونية الدهنية الطويلة لزيت الصويا بشكل سليم إلى الجزيء النهائي. تعمل هذه السلاسل المتراسة ميكانيكياً كغشاء جزيئي عازل (Self-Assembled Layer) يمنع وصول الجزيئات والأيونات الأكالة المتواجدة في الوسط المائي (مثل H_3O^+ و Cl^-) إلى سطح الفولاذ الكربوني.

6. تطوير صياغة صناعية لمثبط تآكل قائم على الإيميدازولين المحضر من زيت الصويا والموجه لتطبيقات النفط والغاز الجزائرية (Development of a Ready-to-Use Imidazoline-Based Corrosion Inhibitor Formulation for Algerian (Oil and Gas Applications

تطوير صياغة صناعية للمركب المحضر (Industrial Formulation Development)

1.6. محدودية استخدام الإيميدازولين الخام في حقول النفط والغاز الجزائرية

يُعد الإيميدازولين من أكثر مثبطات التآكل العضوية استخداماً في صناعة النفط والغاز بفضل قدرته على الامتزاز على سطح الفولاذ الكربوني وتكوين طبقة واقية تحد من تأثير العوامل المسببة للتآكل. غير أن استخدامه في صورته الخام لا يحقق الحماية المطلوبة في الظروف التشغيلية الحقيقية السائدة في حقول النفط والغاز الجزائرية، حيث تتواجد المياه المالحة وثاني أكسيد الكربون (CO_2) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S) مع النفط والغاز ضمن نظام معقد متعدد الأطوار [1].

في هذه الظروف، لا تكفي فعالية المادة الفعالة وحدها لضمان الحماية من التآكل، بل يجب أن تكون قادرة على الانتقال بسرعة نحو السطح المعدني والانتشار بصورة متجانسة داخل الوسط. ويظهر الإيميدازولين الخام محدودية في الذوبان والتشتت داخل المخاليط النفطية والمائية، مما قد يؤدي إلى انخفاض كمية الجزيئات الممتزة على سطح المعدن وبالتالي تراجع كفاءة الحماية [2].

كما أن خطوط الإنتاج والأنابيب النفطية في الحقول الجزائرية تتعرض لسرعات جريان مرتفعة وتغيرات مستمرة في نسبة الماء المنتج، وهو ما قد يؤدي إلى إزالة جزء من الطبقة الواقية المتكونة على السطح المعدني. لذلك تُستخدم في الصناعة النفطية مواد مساعدة تسمح بتكوين غشاء أكثر استقراراً وقدرة على مقاومة ظروف التشغيل القاسية [3].

ولهذا السبب لا يُحقن الإيميدازولين تجارياً بصورته النقية، وإنما يُحضّر على شكل تركيبة صناعية (Formulation) تضم مذيبات هيدروكربونية وكحولات ومواد خافضة للتوتر السطحي. وتساعد هذه المكونات على تحسين الذوبان، وتسهيل الانتشار داخل الوسط، وتعزيز امتزاز المادة الفعالة على سطح الفولاذ الكربوني، مما يرفع من كفاءة التثبيط ويزيد من عمر الطبقة الواقية [1, 4].

وانطلاقاً من هذه المعطيات، فإن المركب المحضر في هذا العمل يمثل المادة الفعالة الأساسية فقط، بينما يتطلب تطبيقه الميداني في قطاع النفط والغاز الجزائري تطوير صياغة صناعية مناسبة تعتمد على مذيبات ومواد مساعدة متوفرة محلياً، مثل الكيروسين والإيثانول وبعض المواد الخافضة للتوتر السطحي، بهدف الحصول على مثبط تآكل جاهز للحقن وقادر على العمل بكفاءة في الأوساط الحاوية على H_2S و CO_2 .

2.6. متطلبات مثبطات التآكل في حقول النفط والغاز الجزائرية

تتميز المنشآت النفطية والغازية الجزائرية بظروف تشغيلية معقدة تجعل التحكم في ظاهرة التآكل تحدياً تقنياً واقتصادياً مهماً. فخلال عمليات الإنتاج والنقل والمعالجة، تتعرض الأنابيب والخزانات والمبادلات الحرارية إلى أوساط تحتوي على نسب متفاوتة من الماء المنتج والأملاح الذائبة والغازات الحمضية، خاصة ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S)، وهي عوامل معروفة بتسريع تآكل الفولاذ الكربوني المستعمل على نطاق واسع في الصناعة البترولية. ولذلك يجب أن تتوفر في مثبطات التآكل المستخدمة مجموعة من الخصائص التي تسمح لها بالعمل بكفاءة تحت هذه الظروف التشغيلية القاسية [3].

يُعد التآكل الناتج عن ثاني أكسيد الكربون (Sweet Corrosion) من أكثر أشكال التآكل انتشاراً في صناعة النفط والغاز. فعند ذوبان CO_2 في الماء المنتج يتشكل حمض الكربونيك (H_2CO_3)، الذي يهاجم السطح المعدني ويزيد من معدل انحلال الحديد. ولهذا يجب أن يكون المثبط قادراً على تكوين طبقة متمزة قوية ومستقرة تمنع وصول الوسط الحمضي إلى سطح الفولاذ وتحد من التفاعلات الكهروكيميائية المسؤولة عن التآكل. كما ينبغي أن تحافظ هذه الطبقة على فعاليتها حتى في حالة تغير درجة الحرارة أو سرعة الجريان داخل خطوط الإنتاج [2].

إلى جانب ذلك، تحتوي بعض الحقول الغازية والنفطية على تراكيز متفاوتة من كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، وهو غاز شديد الخطورة من الناحية التشغيلية والتآكلية. وتؤدي التفاعلات بين H_2S والسطح المعدني إلى تكوين نواتج تآكل كبريتيدية قد تسبب هشاشة المعدن وتزيد من احتمال حدوث التشققات والتلف الموضعي. لذلك يتعين أن يمتلك المثبط قدرة عالية على الامتزاز الكيميائي على السطح المعدني وأن يشكل غشاءً واقياً متماسكاً يقاوم تأثير المركبات الكبريتية ويحد من نفاذها نحو المعدن [1].

كما تشكل الملوحة المرتفعة للمياه المنتجة عاملاً إضافياً يجب أخذه بعين الاعتبار عند تصميم مثبطات التآكل. إذ تحتوي المياه المصاحبة للنفط والغاز غالباً على تراكيز معتبرة من أيونات الكلوريد والكالسيوم والمغنيسيوم، والتي تساهم في زيادة موصلية الوسط وتسريع التفاعلات التآكلية. وعليه يجب أن يتمتع المثبط باستقرار جيد في المحاليل الملحية وأن يحتفظ بقدرته على الامتزاز والانتشار دون أن يفقد فعاليته نتيجة تأثير الأملاح أو ترسبها على السطح المعدني [5].

ومن المتطلبات الأساسية كذلك قدرة المثبط على العمل في الأوساط متعددة الأطوار، حيث يتواجد النفط والماء والغاز في الوقت نفسه داخل الأنابيب ووحدات المعالجة. ففي مثل هذه الأنظمة لا يكفي أن يكون المركب فعالاً من الناحية الكيميائية، بل يجب أن يمتلك قابلية مناسبة للانتقال بين الأطوار المختلفة حتى يصل إلى المناطق المعرضة للتآكل. ولهذا تعتمد الصناعة النفطية على تركيبات تحتوي على مذيبات ومواد خافضة للتوتر السطحي لتحسين توزيع المادة الفعالة وضمان انتشارها بصورة متجانسة داخل الوسط التشغيلي [4].

ومن الناحية الاقتصادية والتشغيلية، ينبغي أن يتمتع المثبط بثبات حراري وكيميائي يسمح له بالاحتفاظ بخواصه خلال فترات التخزين والنقل والحقن المستمر. كما يجب ألا يؤدي استعماله إلى ظهور مشاكل تشغيلية ثانوية مثل تكوين الرغوة أو المستحلبات المستقرة أو الرواسب الصلبة التي قد تؤثر على كفاءة الإنتاج أو تعيق عمليات المعالجة اللاحقة. وتعد هذه الخصائص من المعايير الأساسية المعتمدة في تقييم مثبطات التآكل المخصصة لقطاع النفط والغاز [3،4].

وبناءً على هذه المتطلبات، يمكن اعتبار أن المثبط المثالي لحقول النفط والغاز الجزائرية هو ذلك القادر على مقاومة تأثير CO_2 و H_2S ، والعمل بكفاءة في المياه المالحة، وتكوين غشاء واقٍ ثابت على الفولاذ الكربوني، مع امتلاكه قابلية جيدة للانتشار داخل الأوساط متعددة الأطوار. وانطلاقاً من هذه الأسس، تمثل مشتقات الإيميدازولين خياراً واعداً بفضل احتوائها على مراكز امتزاز فعالة وسلاسل هيدروكربونية طويلة تسمح بتكوين طبقة واقية ذات خصائص كارهة للماء، الأمر الذي يفسر استخدامها الواسع في صناعة النفط والغاز الحديثة [1،2].

3.6. اختيار المواد المساعدة المتوفرة محلياً

بعد إثبات نجاح تخليق مركب الإيميدازولين انطلاقاً من زيت الصويا بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، تبرز أهمية الانتقال من مرحلة الحصول على المادة الفعالة إلى مرحلة تطوير صياغة صناعية (Industrial Formulation) تسمح باستعمال هذا المركب في ظروف التشغيل الحقيقية لحقول النفط والغاز. فكما تمت الإشارة إليه سابقاً، فإن الإيميدازولين الخام لا يُحقن عادةً بصورة مباشرة داخل الأنابيب والمنشآت النفطية، وإنما يُدمج مع مجموعة من المواد المساعدة التي تعمل على تحسين الذوبان والانتشار والاستقرار وكفاءة الامتزاز على السطح المعدني [2].

وفي إطار البحث عن تركيبة أولية قابلة للتطبيق، تم الاعتماد على مبدأ اختيار مواد متوفرة محلياً أو سهلة التوفير في السوق الوطنية، مع مراعاة توافرها الكيميائي مع طبيعة المركب المحضر والظروف التشغيلية السائدة في قطاع المحروقات الجزائري. ويهدف هذا التوجه إلى تقديم تصور عملي يمكن أن يشكل أساساً لأعمال مستقبلية تتعلق بتطوير مثبط تآكل جاهز للاستعمال انطلاقاً من الإيميدازولين المحضر في هذا العمل [3].

يُعد الكيروسين (Kerosene) من أهم المذيبات المقترحة في هذه الصياغة، نظراً لتوفره الواسع في قطاع المحروقات وقدرته على إذابة المركبات العضوية طويلة السلسلة. كما يساعد على نقل المادة الفعالة داخل الطور النفطي وتحسين توزيعها على طول خطوط الإنتاج والأنابيب. إضافة إلى ذلك، يتميز الكيروسين بانخفاض تكلفته مقارنة بعدد من المذيبات العطرية المستعملة في بعض التركيبات التجارية، مما يجعله خياراً مناسباً من الناحية الاقتصادية [1].

أما الإيثانول (Ethanol)، فيُستخدم كمذيب مساعد (Co-solvent) نظراً لقدرته على تحسين التجانس بين المكونات المختلفة للتركيبة. ويساهم وجوده في خفض اللزوجة وتحسين قابلية انتشار المادة الفعالة داخل الأوساط متعددة الأطوار التي تحتوي على النفط والماء في آن واحد. كما يساعد على تسهيل عمليات التحضير والحقن ويمنع حدوث الانفصال الطوري أثناء التخزين [4].

ولتحسين انتقال المثبط نحو السطح المعدني، يمكن الاستعانة بمادة خافضة للتوتر السطحي غير أيونية مثل Tween 80. وتتمثل وظيفة هذه المادة في زيادة قابلية انتشار جزيئات الإيميدازولين داخل الوسط التآكلي وتحسين تلامسها مع السطح المعدني، مما يرفع من كفاءة الامتزاز ويساعد على تكوين طبقة واقية أكثر تجانساً واستقراراً [6].

كما يمكن إضافة كمية محدودة من حمض الخل (Acetic Acid) بهدف تحسين قابلية تشتت الإيميدازولين داخل الوسط وتقوية استقرار التركيبة. وتُستخدم هذه الإضافات بكميات صغيرة لتجنب التأثير على الخواص التشغيلية للمثبط، مع الاستفادة من دورها في تسهيل توزيع المادة الفعالة داخل الوسط التآكلي [1].

وبناءً على ما سبق، يمكن اقتراح تركيبة أولية تعتمد على الإيميدازولين المحضر من زيت الصويا كمادة فعالة رئيسية، مدعوماً بالكيروسين والإيثانول و Tween 80 وحمض الخل كمواد مساعدة. وتمثل هذه الصياغة تصوراً أولياً مستنداً إلى المعطيات العلمية الخاصة بمثبطات التآكل المعتمدة على الإيميدازولين، كما تشكل امتداداً تطبيقياً للنتائج المتحصل عليها في هذا العمل، ويمكن أن تكون موضوعاً لدراسات مستقبلية تهدف إلى تقييم الأداء الفعلي للمثبط في الأوساط المشابهة لظروف حقول النفط والغاز الجزائرية [2،3].

جدول 6: تركيبة أولية و وظيفة كل مادة

المادة	الوظيفة داخل التركيبة
Imidazoline المحضر من زيت الصويا	المادة الفعالة المثبطة للتآكل
Kerosene	مذيب هيدروكربوني وناقل للمادة الفعالة
Ethanol	مذيب مساعد وتحسين التجانس
Tween 80	تحسين الانتشار والامتزاز
Acetic Acid	تحسين التشتت واستقرار التركيبة

4.6. اقتراح صياغة أولية لمثبط تآكل جاهز للاستعمال

استناداً إلى النتائج المتحصل عليها من عملية تخليق الإيميدازولين انطلاقاً من زيت الصويا، وإلى الخصائص المطلوبة لمثبطات التآكل المستعملة في قطاع النفط والغاز، يمكن اقتراح صياغة أولية لمثبط تآكل جاهز للاستعمال (Ready-to-use Corrosion Inhibitor) تعتمد على المركب المحضر كمادة فعالة رئيسية، مدعماً بمجموعة من المواد المساعدة التي تهدف إلى تحسين الذوبان والانتشار والاستقرار داخل الوسط التشغيلي [3].

يرتكز هذا الاقتراح على المبادئ المعتمدة في صناعة مثبطات التآكل الحديثة، حيث لا تُستخدم المادة الفعالة منفردة، وإنما تُدمج ضمن تركيبة متكاملة تسمح بنقلها بكفاءة نحو السطح المعدني وتسهيل تكوين طبقة واقية مستقرة قادرة على مقاومة تأثير العوامل التآكلية المختلفة، خاصة في الأوساط الحاوية على ثاني أكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين [2].

وبالاعتماد على توفر المواد الأولية محلياً وإمكانية استخدامها في التطبيقات النفطية، يمكن اقتراح التركيبة المبينة في الجدول التالي:

جدول 7: الصياغة الأولية لمثبت تآكل جاهز للاستعمال

المكون	النسبة المئوية (%)	الوظيفة
الإيميدازولين المحضر من زيت الصويا	35	المادة الفعالة المثبطة للتآكل
الكيروسين (Kerosene)	35	مذيب هيدروكربوني وناقل للمادة الفعالة
الإيثانول (Ethanol)	15	مذيب مساعد وتحسين التجانس
Tween 80	10	تحسين الانتشار والامتزاز
حمض الخل (Acetic Acid)	2	تحسين التشتت واستقرار التركيبة
ماء مقطر	3	استكمال التركيبة وضبط الخواص الفيزيائية

تم اختيار نسبة الإيميدازولين لتكون مرتفعة نسبياً باعتباره المكون المسؤول مباشرة عن تكوين الطبقة الواقية على سطح الفولاذ الكربوني. أما الكيروسين فقد اختير كمذيب رئيسي لقدرته على إذابة المركبات العضوية طويلة السلسلة وتحسين انتقال المادة الفعالة داخل الطور النفطي. ويساهم الإيثانول في تحسين التجانس بين المكونات المختلفة وخفض لزوجة التركيبة، في حين يعمل Tween 80 على تعزيز انتشار المثبط داخل الوسط وتحسين تلامسه مع السطح المعدني. كما أضيفت كمية محدودة من حمض الخل للمساعدة على استقرار التركيبة وتحسين قابلية التشتت [6،1].

ومن المتوقع أن تسمح هذه الصياغة بتحسين توزيع المادة الفعالة داخل الأنابيب والمنشآت النفطية مقارنة بالإيميدازولين الخام، كما يُنتظر أن تساهم في تكوين طبقة واقية أكثر تجانساً واستقراراً على سطح الفولاذ الكربوني. غير أن تأكيد الأداء الفعلي لهذه التركيبة يتطلب إجراء اختبارات إضافية تشمل قياس معدل التآكل واختبارات الاستقطاب الكهروكيميائي ودراسة الثبات الحراري والتوافق مع الموائع النفطية المستعملة في ظروف التشغيل الحقيقية [4،3].

وعليه، يمكن اعتبار هذه الصياغة المقترحة خطوة أولية نحو تثمين المركب المحضر في هذا العمل وتحويله من مادة فعالة مخبرية إلى منتج صناعي محتمل قابل للتطوير والتقييم في تطبيقات مكافحة التآكل بقطاع النفط والغاز الجزائري.

5.6. آلية عمل التركيبة المقترحة

تعتمد فعالية التركيبة المقترحة على التأزر بين الإيميدازولين المحضر والمواد المساعدة المضافة إلى الصياغة. فبينما يمثل الإيميدازولين المادة الفعالة المسؤولة عن تثبيط التآكل، تؤدي المذيبات والمواد الخافضة للتوتر السطحي دوراً أساسياً في ضمان انتقاله نحو السطح المعدني وتوزعه بصورة متجانسة داخل الوسط التشغيلي. وتكتسب هذه الآلية أهمية خاصة في المنشآت النفطية والغازية التي تتميز بوجود النفط والماء والغاز في آن واحد، بالإضافة إلى احتوائها على غازات تآكلية مثل ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S) [3].

عند حقن التركيبة داخل خط الإنتاج أو الأنبوب، يعمل الكيروسين والإيثانول كوسط ناقل يساعد على توزيع جزيئات الإيميدازولين داخل المزيج النفطي والمائي. ويساهم وجود المادة الخافضة للتوتر السطحي (Tween 80) في تقليل التوتر البيني بين الأطوار المختلفة، مما يسمح بانتشار أفضل للمادة الفعالة ويزيد من احتمال وصولها إلى المناطق المعرضة للتآكل على سطح الفولاذ الكربوني [6].

وبمجرد وصول جزيئات الإيميدازولين إلى السطح المعدني تبدأ عملية الامتزاز (Adsorption)، حيث تتفاعل ذرات النيتروجين الموجودة في الحلقة غير المتجانسة مع المواقع النشطة على سطح الحديد. وتؤدي الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة على ذرات النيتروجين إلى تكوين روابط تناسقية مع المدارات الفارغة لذرات الحديد السطحية، مما يسمح بتثبيت جزيئات الإيميدازولين على المعدن وتكوين طبقة أولية متمزة ذات استقرار جيد [2].

في الوقت نفسه، تتجه السلاسل الهيدروكربونية الطويلة المشتقة من الأحماض الدهنية لزيت الصويا نحو الوسط الخارجي بعيداً عن سطح المعدن. ونتيجة لذلك تتشكل طبقة عضوية كارهة للماء (Hydrophobic Film) تغطي السطح المعدني وتعمل كحاجز فيزيائي يمنع وصول العوامل التآكلية إلى الفولاذ الكربوني. وتعد هذه الخطوة جوهر آلية التثبيط، لأنها تؤدي إلى عزل السطح المعدني عن الوسط المحيط وتقليل مساحة التلامس بين المعدن والعوامل المسببة للتآكل [4].

يساهم هذا الغشاء الواقعي في الحد من نفاذ أيونات الكلوريد (Cl^-) الموجودة في المياه المالحة، كما يعيق وصول جزيئات حمض الكربونيك المتكونة نتيجة ذوبان ثاني أكسيد الكربون في الماء المنتج. بالإضافة إلى ذلك، يحد الغشاء من تأثير كبريتيد الهيدروجين الذي يعد من أخطر العوامل المسببة للتآكل في المنشآت النفطية والغازية. وبذلك تنخفض سرعة التفاعلات الكهروكيميائية المسؤولة عن انحلال الحديد وتتشكل بيئة أكثر استقراراً على سطح المعدن [1].

ومن المتوقع أن تؤدي إضافة المواد المساعدة إلى تحسين كفاءة هذه الآلية مقارنة باستعمال الإيميدازولين الخام فقط. فالمذيبات تضمن نقل المادة الفعالة إلى مناطق التآكل المختلفة، بينما تساعد المواد الخافضة للتوتر السطحي على تحقيق توزيع متجانس للمثبط داخل الوسط. وينعكس ذلك على زيادة تغطية السطح المعدني وتحسين استقرار الطبقة الواقية، وهو ما قد يؤدي إلى رفع كفاءة التثبيط وإطالة عمر المنشآت النفطية المعرضة للأوساط التآكلية [3،6].

وبناءً على هذه الآلية، يمكن اعتبار أن التركيبة المقترحة لا تعتمد فقط على النشاط الكيميائي للإيميدازولين، بل تستفيد أيضاً من الدور التكاملي للمذيبات والمواد المساعدة في تعزيز انتقال المادة الفعالة وتثبيتها على السطح المعدني. ولذلك تمثل هذه الصياغة تصوراً أولياً واعداً لتطوير مثبط تآكل قابل للتطبيق في ظروف التشغيل المشابهة للبيئات النفطية والغازية الجزائرية، مع ضرورة إجراء اختبارات مخبرية وميدانية مستقبلية للتحقق من أدائها الفعلي.

المراجع

- [1] Askari M, Aliofkhazraei M, Jafari R, Hamghalam P, Hajizadeh A. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production: a review. *Appl Surf Sci Adv.* 2021;6:100128. doi:10.1016/j.apsadv.2021.100128.
- [2] Sriplai N, Sombatmankhong K. Corrosion inhibition by imidazoline and imidazoline derivatives: a review. *Corros Rev.* 2023;41(3):237-262. doi:10.1515/corrrev-2022-0092.
- [3] Kelland MA. *Production chemicals for the oil and gas industry.* Boca Raton (FL): CRC Press; 2014.
- [4] Sastri VS. *Green corrosion inhibitors: theory and practice.* Hoboken (NJ): Wiley; 1998.
- [5] Revie RW, editor. *Uhlig's corrosion handbook.* 3rd ed. Hoboken (NJ): Wiley; 2011.
- [6] Rosen MJ, Kunjappu JT. *Surfactants and interfacial phenomena.* 4th ed. Hoboken (NJ): Wiley; 2012.

آفاق مستقبلية

سمحت النتائج المتحصل عليها في هذا العمل بتحضير مركب إيميدازولين انطلاقاً من زيت الصويا وتأكيد تشكله بواسطة تقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). كما أتاح هذا العمل اقتراح صياغة أولية لمثبط تآكل جاهر للاستعمال موجه للتطبيقات المحتملة في قطاع النفط والغاز. غير أن تقييم الأداء الفعلي للمركب المحضر يتطلب استكمال هذه الدراسة بمجموعة من الأبحاث والتجارب الإضافية التي من شأنها تعزيز فهم خصائصه وتحسين فرص استغلاله الصناعي مستقبلاً.

تتمثل الخطوة الأولى في إجراء اختبارات مباشرة لتقييم كفاءة التثبيط ضد التآكل، وذلك باستعمال عينات من الفولاذ الكربوني في أوساط تحاكي الظروف التشغيلية الحقيقية للمنشآت النفطية والغازية. ويمكن تحقيق ذلك من خلال اختبارات فقدان الكتلة (Weight Loss Measurements) التي تسمح بحساب معدل التآكل وتحديد نسبة الحماية التي يوفرها المثبط عند تراكيز مختلفة.

كما يُوصى بإجراء دراسات كهروكيميائية متقدمة مثل تقنيات الاستقطاب الجهدية (Potentiodynamic Polarization) والممانعة الكهروكيميائية (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)، لما توفره من معلومات دقيقة حول آلية التثبيط وسلوك الطبقة الواقية المتكونة على سطح المعدن. وتُعد هذه الاختبارات من أكثر الطرق اعتماداً في تقييم أداء مثبطات التآكل المستخدمة في الصناعة النفطية.

ومن أجل تأكيد البنية الكيميائية للمركب المحضر بصورة أكثر دقة، يُستحسن الاستعانة بتقنيات تحليل إضافية مثل الرنين المغناطيسي النووي (NMR) وقياس الكتلة (Mass Spectrometry) والتحليل العنصري. فمن شأن هذه التقنيات أن توفر معلومات تفصيلية حول البنية الجزيئية ونقاوة المنتج النهائي، وتدعم النتائج المستخلصة من تحليل FTIR.

وتتمثل إحدى الآفاق المهمة لهذا العمل في دراسة تأثير تغيير نسب مكونات التركيبة المقترحة على كفاءة التثبيط. ويمكن إجراء سلسلة من التجارب تهدف إلى تحديد التركيبة المثلى من خلال تعديل نسب الإيميدازولين والمذيبات والمواد الخافضة للتوتر السطحي، مع تقييم تأثير ذلك على الاستقرار والذوبان والأداء المضاد للتآكل.

كما يُوصى بدراسة أداء المثبط في أوساط تحاكي بشكل أقرب ظروف الحقول النفطية والغازية الجزائرية، وذلك باستعمال محاليل ملحية تحتوي على تراكيز مختلفة من أيونات الكلوريد وثاني أكسيد الكربون وكبريتيد الهيدروجين. وستسمح هذه الدراسات بتقييم مدى ملائمة المركب المحضر للتطبيقات الميدانية وتحديد حدود استعماله في الظروف التشغيلية المختلفة.

وأخيراً، يمكن توجيه الأبحاث المستقبلية نحو تطوير مثبطات تآكل أكثر استدامة بالاعتماد على مواد أولية متجددة ومشتقات نباتية محلية، بما ينسجم مع التوجهات الحديثة للكيمياء الخضراء ومتطلبات التنمية المستدامة. وفي هذا الإطار، يمثل الإيميدازولين المحضر من زيت الصويا أساساً واعداً يمكن البناء عليه لتطوير منتجات ذات قيمة مضافة موجهة لقطاع النفط والغاز الجزائري.

الملخص

يمثل التآكل أحد أبرز التحديات التي تواجه صناعة النفط والغاز، لما يسببه من خسائر اقتصادية كبيرة ومخاطر تشغيلية قد تؤثر على سلامة المنشآت واستمرارية الإنتاج. ومن بين مختلف طرق مكافحة التآكل، حظيت المركبات المعتمدة على الإيميدازولين باهتمام واسع نظراً لقدرتها العالية على الامتزاز على الأسطح المعدنية وتكوين أغشية واقية تحد من تأثير العوامل المسببة للتآكل.

يركز هذا العمل على تخليق مشتق من الإيميدازولين انطلاقاً من زيت الصويا، الذي يُعد مادة أولية متجددة وصديقة للبيئة. وقد أنجزت عملية التخليق من خلال تفاعل الأحماض الدهنية المشتقة من زيت الصويا مع أمين متعدد (Polyamine) في ظروف تجريبية مضبوطة. وتم توصيف المركب الناتج باستعمال تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) للتحقق من تشكل البنية المستهدفة للإيميدازولين. وأظهرت نتائج FTIR وجود حزم امتصاص مميزة مرتبطة بحلقة الإيميدازولين، مما يدعم نجاح عملية التخليق والحصول على المركب المطلوب.

كما أُجريت دراسة مقارنة مع نتائج منشورة في أبحاث سابقة بهدف تقييم جودة المنتج المحضر. وأظهرت الأطياف المتحصل عليها توافقاً جيداً مع البيانات المرجعية الواردة في الأدبيات العلمية، مما يدعم تشكل مركب الإيميدازولين المستهدف، ويشير إلى إمكانية دراسة استخدامه لاحقاً كمثبط للتآكل من خلال اختبارات تقييم الأداء التنبؤي.

ونظراً لمتطلبات أنظمة إنتاج النفط والغاز، تناولت الدراسة أيضاً إمكانية الاستغلال الصناعي للإيميدازولين المحضر. وفي هذا الإطار، تم اقتراح صياغة أولية لمثبط تآكل جاهز للاستعمال من خلال دمج المادة الفعالة مع مجموعة مختارة من المذيبات والمواد المضافة. وقد صُممت هذه التركيبة بهدف تحسين الذوبانية والتشتت وتسهيل وصول المادة الفعالة إلى السطح المعدني، مع توقع مساهمتها في تكوين طبقة امتزاز واقية في الأوساط التآكلية المحتوية على ثاني أكسيد الكربون (CO_2) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S) والمياه المالحة.

وتُبرز نتائج هذا العمل إمكانية إنتاج مثبط تآكل حيوي المصدر قائم على الإيميدازولين انطلاقاً من زيت الصويا، كما تؤكد إمكاناته الواعدة للتطوير مستقبلاً باعتباره حلاً مستداماً وصديقاً للبيئة لحماية المنشآت النفطية والغازية من التآكل.

الكلمات المفتاحية: الإيميدازولين، زيت الصويا، مثبط التآكل، FTIR، صناعة النفط والغاز، المواد الحيوية المصدر، الحماية من التآكل.

Abstract

Corrosion represents one of the major challenges facing the oil and gas industry, leading to significant economic losses and operational risks. Among the various corrosion control methods, imidazoline-based compounds have attracted considerable attention due to their excellent adsorption properties and their ability to form protective films on metallic surfaces.

The present work focuses on the synthesis of an imidazoline derivative from soybean oil, a renewable and environmentally friendly raw material. The synthesis was carried out through the reaction of soybean oil-derived fatty acids with a polyamine precursor under controlled experimental conditions. The obtained product was characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to verify the formation of the targeted imidazoline structure. The FTIR results revealed characteristic absorption bands associated with the imidazoline ring and supported the formation of the targeted structure of the desired compound.

In addition, a comparative analysis with previously reported studies was performed in order to evaluate the quality of the synthesized product. The obtained spectra showed a good agreement with literature data, indicating the formation of the targeted imidazoline derivative.

Considering the requirements of oil and gas production systems, the study also investigated the potential industrial application of the synthesized imidazoline. A preliminary ready-to-use corrosion inhibitor formulation was proposed by combining the active compound with selected solvents and additives. The proposed formulation was designed to improve solubility, dispersion, adsorption efficiency, and protective film stability under corrosive environments containing carbon dioxide (CO₂), hydrogen sulfide (H₂S), and saline water.

The findings of this work support the feasibility of preparing a bio-based imidazoline derivative for further evaluation from soybean oil and highlight its potential for future development as an environmentally sustainable corrosion protection solution for oil and gas applications.

Keywords: Imidazoline, Soybean Oil, Corrosion Inhibitor, FTIR, Oil and Gas Industry, Bio-based Materials, Corrosion Protection.