С. М. Миракян (инж.), О. Р. Латыпов (д.т.н., проф.), Ш. Ш. Джумаев (асп.),
Г. З. Раскильдина (к.х.н., доц.), Д. Е. Бугай (д.т.н., проф.), С.С. Злотский (д.х.н., проф., зав. каф.)

БИОЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ АМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ *гем*-ДИХЛОРОЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ИЛИ ДИОКСОЛАНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

S. M. Mirakyan, O. R. Latypov, Sh. Sh. Dzhumayev, G. Z. Raskil'dina, D. E. Bugay, S. S. Zlotskii

BIOLOGICAL ACTION OF AMINES CONTAINING *gem*-DICHLOROCYCLOPROPANE OR DIOXOLANE FRAGMENTS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347) 2420854, e-mail: graskildina444@mail.ru

Оценено биоцидное действие ингибиторов коррозии — вторичных аминов с *гем*-дихлорциклопропановым или 1,3-диоксолановым фрагментом. Подобрана методика, базирующаяся на использовании слайд-тестов «Easicult Combi», представляющих собой пластины из инертного полимера, покрытого с одной стороны слоем агара TTC, а с другой — слоем агара Розовый Бенгальский (РБ). Исследуемыми средами явились модельный раствор на основе дистиллированной воды и вода оборотного цикла предприятия ОАО «Башнефть-Новыйл». Установлено, что использованные ингибиторы в 100 раз подавляют образование бактерий за счет биоцидного действия, что повышает эффективность их использования в качестве ингибиторов коррозии для водооборотных систем нефтеперерабатывающих и нефтяных предприятий.

Ключевые слова: N-бензил-1-(2,2-дихлороциклопропил)метанамин; N-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]бутан-1-амин; N-бензил-(1,3-диоксолан-4-ил)-метиламин; биоцидное действие; ингибиторы.

Ингибиторы коррозии, предназначенные для использования в оборотных водах нефтяных месторождений, должны обладать способностью подавлять рост микроорганизмов, поскольку последние, как правило, стимулируют процесс разрушения металла ¹.

В этой связи мы оценили биоцидное действие аминов 1-3, защитный эффект которых ранее нами был установлен ². Была выбрана известная методика, базирующаяся на ис-

The biocidal action of corrosion inhibitors — secondary amines with a *gem*-dichlorocyclopropane or 1,3-dioxolane fragment was estimated. The procedure based on the use of slide tests «Easicult Combi», which are plates of an inert polymer coated on one side with a layer of TTC agar, and on the other — with a layer of agar Pink Bengal (RB), was selected. The investigated media were a model solution based on distilled water and water of the cycle of the enterprise of PLC «Bashneft-Novoil». It has been established that the used inhibitors retard the formation of bacteria 100 times due to their biocidal action, which increases the efficiency of their use as corrosion inhibitors for water-rotation systems of oil refining and oil industries.

Key words: N-benzyl-1-(2,2-dichlorocyclopropyl)methanamine; biological action; N-[(2,2-dichlorocyclopropyl) methyl]butan-1-amine; N-benzyl-(1,3-dioxolan-4-yl)methylamine; inhibitors.

пользовании слайд-тестов «EasicultCombi» ³. Агрессивной средой служила вода оборотного цикла предприятия ОАО «Башнефть-Новыйл».

Слайд-тесты представляли собой пластины из инертного полимера, покрытого с одной стороны слоем агара TTC, а с другой — слоем агара Розовый Бенгальский (РБ). Экспозиция слайд-тестов в модельном растворе на основе дистиллированной воды в течение 144 ч к изменению поверхности питательных сред не привела. После 48 ч экспозиции в оборотной воде без ингибитора (контроль) на поверхнос-

Дата поступления 18.01.18

ти агара *TTC* наблюдались пятна колонии бактерий (≤ 106 кл./см²), которые далее не увеличивались. Через 144 ч слой агара РБ в оборотной воде на 35–40 % покрылся плесневыми грибами.

Затем этот эксперимент был повторен при добавлении в исследуемые среды ингибиторов **1–3** в концентрации 0.1 г/л.

Было установлено (рис. 1), что использованные ингибиторы **1–3** в 100 раз подавляют образование бактерий на слое агара *TTC* (48 ч), а на поверхности агара РБ площадь, покрытая плесневыми грибами, через 144 ч уменьшается до 1% (**1**), 1.5% (**2**) и 3% (**3**) соответственно.

Рис. 1. Количество микроорганизмов на поверхности агара *TTC* в оборотной воде (48 ч), концентрация [**1**; **2**; **3** = 0.1 г/л]

Из значений скорости коррозии в изученных средах (табл. 1) следует, что биоцидное действие аминов **1–3** обуславливает повышение защитного эффекта.

Таблица 1

Скорость коррозии* в различных средах и защитное действие ингибиторов **1–3:**
25 °C, [**1–3**] = 0.1 г/л, 6.5 ≤ pH ≤ 7

Номер соединения	Скорость коррозии, мм/год (защитный эффект, %)	
	модельный раствор – дистиллированная H ₂ O	оборотная вода
контроль	0.42	0.58
1	0.07 (83%)	0.06 (90%)
2	0.06 (86%)	0.05 (91%)
3	0.12 (71%)	0.14 (76%)

* определялась гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.502-82.

То обстоятельство, что скорость коррозии в оборотной воде с ингибиторами **1–3** на 8–10 % ниже, чем в модельной среде на основе дистиллированной воды, мы связываем с дополнительным торможением разрушения металла за счет комплексообразования аминов с солями, как это было отмечено ранее ⁴.

Отметим, что в ряду изученных аминов **1–3** реагент **2** обладает наибольшим ингибирующим эффектом (табл. 1), тогда как максимальную антимикробную активность проявляют реагенты **1** и **3** (рис. 1). Следовательно, наряду с биологической активностью необходимо учитывать комплексообразующую способность аминов **1–3**.

Полученные результаты указывают, что биоцидность реагентов **1–3** может повышать эффективность их использования в качестве ингибиторов коррозии для водооборотных систем нефтеперерабатывающих и нефтяных предприятий.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе Кристалл-2000 М (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель гелий (колонок 2000×5 мм с 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW). Программированный температурный режим: температура термостата колонок 50-250 °C, скорость подъема температуры 20 °C/мин, температура испарителя 250 °C, температура детектора 250 °C.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-400» (1H 400.13 МГц) в CDCl₃.

Вторичные амины **1–3** получали N-алкилированием бензиламина 2-хлорметил-гем-дихлорциклопропаном или 4-хлорметил-1,3-диоксоланом и бутиламина 2-хлорметил-гем-дихлорциклопропаном по известной методике ⁵.

N-бензил-1-(2,2-дихлороциклопропил)-метанамин (1).

Выход 90%, бесцветная жидкость, T_{кип} 145 °C (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.18 т (1H, C²H_a, ²J7.4, ³J7.4), 1.63 д.д (1H, C²H_b, ²J7.4, ³J10.5), 1.80–1.91 м (1H, C³H), 2.73 д.д (1H, C^{1'}H_a, ²J12.9, ³J8.5), 2.90 д.д (1H, C^{1'}H_b, ²J12.9, ³J5.6), 3.88 с (2H, C^{1''}H₂), 7.22–7.47 м (5H, Ph⁻). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 25.52 (C²), 30.49

(C³), 49.81 (C^{1''}), 53.56 (C^{1'}), 60.42 (C¹), 127.04, 127.91, 128.03, 128.21, 128.42, 139.86 (Ph⁻). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 228/230/232 (6/4/1), 146 (20), 120 (18), 92 (11), 91 (100), 65 (11), 51 (5).

N-[(2,2-дихлорциклопропил)метил]бутан-1-амин (2)

Выход 94%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}}$ 99 °C (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.91 т (3H, C^{4''} H₃, ³J7.3), 1.10 т (1H, C²H_a, ²J7.3, ³J7.5), 1.31-1.39 м (2H, C^{3''}H₂), 1.45-1.51 м (2H, C^{2''}H₂), 1.54 с (1H, NH), 1.60 д.д (1H, C²H_b, ²J7.0, ³J10.5), 1.78-1.86 м (1H, C³H), 2.61-2.68 м (2H, C^{1''}H₂), 2.71 д.д (1H, C^{1'}H_a, ²J13.0, ³J8.4), 2.85 д.д (1H, C^{1'}H_b, ²J12.9, ³J5.7). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 13.91 (C^{4''}), 20.36 (C^{3''}), 25.60 (C²), 30.50 (C³), 32.13 (C^{2''}), 49.26 (C^{1'}), 50.42 (C^{1''}), 60.45 (C¹).

Литература

1. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Защита оборудования нефтепромыслов от микробиологической коррозии. Методы, технологии, агрегаты.— Стерлитамак: Типография «Фобос», 2015.— 90 с.
2. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Раскильдина Г.З. Поляризационные исследования ингибирующей эффективности некоторых вторичных аминов // Башк. хим. ж.— 2017.— Т.24, №2.— С.42-45.
3. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Рябухина В.Н. Влияние анолита и католита на жизнедеятельность микрофлоры и микрофауны нефтяных месторождений // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов.— 2016.— №2(104).— С.28-41.
4. Латыпов О.Р. Научные основы предупреждения осложнений в процессах извлечения и подготовки нефти путем модифицирования технологических жидкостей и агрегаты для его осуществления: дис. ... докт. техн. н.— Уфа, 2016.— 272 с.
5. Тимофеева С.А., Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез аминокпроизводных 1,3,5-триазинов, содержащих гетеро- и карбоциклический фрагменты // ЖПХ.— 2012.— Т. 85, Вып.2.— С.250-254.

N-бензил-(1,3-диоксолан-4-ил)-метиламин (3)

Выход 85%, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}}$ 140 °C (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.73 с (1H, NH), 2.76 д.д (2H, C^{1'}H₂, ²J12.3, ³J6.5), 3.63 т (1H, C⁵H_a, ²J7.9, ³J7.9), 3.85 с (2H, C^{1''}H₂), 3.97 т (1H, C⁵H_b, ²J7.9, ³J7.9), 4.16-4.22 м (1H, C⁴H), 4.88 с (1H, C²H_a), 5.03 с (1H, C²H_b), 7.25-7.38 м (5H, Ph⁻). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 51.11 (C^{1'}), 53.91 (C^{1''}), 67.77 (C⁵), 75.32 (C⁴), 95.02 (C²), 127.96, 128.16, 128.33, 128.47, 128.75, 140.07 (Ph⁻). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 193 (нет), 192 (1), 148 (7), 121 (10), 120 (50), 107 (6), 91 (100), 65 (10), 32 (14).

Биоцидная активность соединений **1–3** определялась по известной методике ⁴ с использованием стандартов, приведенных в описании слайд-тестов.

References

1. Latypov O.R., Bugay D.E. *Zashchita oborudovaniya neftepromyslov ot mikrobiologicheskoy korrozii. Metody, tekhnologii, agregaty* [Protecting oilfield equipment from microbiological corrosion. Methods, technologies, units]. Sterlitamak, Fobos Publ., 2015, 90 p.
2. Mirakyan S.M., Latypov O.R., Bugay D.E., Raskil'dina G.Z. *Polyarizatsionnye issledovaniya ingibiruyushei effektivnosti nekotorykh vtorichnykh aminov* [Polarization researches of corrosion inhibition by some secondary amines]. Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.2, pp.42-45.
3. Latypov O.R., Bugay D.E., Ryabukhina V.N. *Vliyaniye anolita i katolita na zhiznedeyatel'nost' mikroflory i mikrofauny neftyanykh mestorozhdeniy* [Influence of anolyte and catholyte on the vital activity of microflora and microfauna of oil deposits] *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov* [Problems of collection, preparation and transport of oil and oil products], 2016, no.2(104), pp.28-41.
4. Latypov O.R. *Nauchnyye osnovy preduprezhdeniya oslozhneniy v protsessakh izvlecheniya i podgotovki nefti putem modifitsirovaniya tekhnologicheskikh zhidkostey i agregaty dlya ego osushchestvleniya: dis. ... dokt. tekhn. n.* [Scientific basis for preventing complications in the extraction and treatment of oil by modifying process fluids and aggregates for its implementation. PhD diss.]. Ufa, 2016, 272 p.
5. Timofeeva S.A., Raskil'dina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotskii S.S. [Synthesis of amino derivatives of 1,3,5-triazines containing hetero- and carbocyclic moieties]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol.85, no.2, pp.239-243