

УДК 622.323:276.4+547.316.302+620.197.3

## АМИНСОДЕРЖАЩИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БАКТЕРИЦИДЫ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

© 2019 г. М. И. Шатирова<sup>1, \*</sup>, М. М. Мовсумзаде<sup>2</sup>, У. Ш. Джафарова<sup>2</sup>, Я. Г. Авдеев<sup>3, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгаит, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт химии присадок им. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*E-mail: mshatirova@mail.ru

\*\*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2017 г.

После доработки 27.06.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Исходя из бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметиламина синтезирован ряд производных пропаргил-амина обладающих бактерицидными свойствами в отношении сульфатовосстанавливающих бактерий. Показано, что при взаимодействии аминсодержащего норборнена с пропаргилбромидом в зависимости от мольного соотношения образуются соответствующие аддукты норборненового ряда, содержащие в боковой цепи терминальную ацетиленовую связь и аминогруппу. Синтезированный N-пропаргилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метиламин является весьма реакционноспособным соединением и может вступать в различные реакции, в частности, по аминогруппе или двойной связи с образованием новых производных. Установлено, что все синтезированные вещества полностью подавляют рост сульфатовосстанавливающих бактерий при их содержании 500 мг/л.

**Ключевые слова:** сероводородная коррозия, бактерициды, сульфатовосстанавливающие бактерии, норборнены, ацетиленовые соединения.

**DOI:** 10.1134/S0028242119020163

Наибольшую коррозионную опасность при добыче и переработке нефти и природного газа представляют технологические среды, содержащие сероводород [1–3]. При добыче нефти (пластовой жидкости, содержащей смесь нефти, воды и газа) одной из основных технологических проблем для нефтяников является постоянное поддержание полной герметичности всей системы сбора, подготовки и транспорта добываемой продукции. Утечка токсичных продуктов нефтепереработки в окружающую среду – основная причина всех экологически отрицательных воздействий продукции нефтедобычи на природу и человека. Систематическое нарушение герметичности действующих систем нефтедобычи происходит, в основном, на поздних стадиях разработки месторождений из-за воздействия на металлические конструкции, в первую очередь, водной фазы пластовой жидкости в которой появляется сероводород, как результат жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ). Присутствие сероводорода существенно повышает коррозионную агрессивность пластовой жидкости в отношении металлических конструкций,

что, без специальных мер защиты, за короткий срок приводит к выходу из строя объектов нефтедобычи. Наличие сероводорода в пластовой воде не только резко ускоряет общую коррозии металлического оборудования, но и вызывает существенное наводороживание стальных конструкций, сильно ухудшая их прочностные характеристики. В связи со вступлением многих месторождений, находящихся на территории бывшего СССР, в позднюю стадию разработки и резким изменением коррозионной обстановки давно эксплуатируемых месторождений нефтяники и специалисты в области коррозии вносят существенные коррективы в технологию применения традиционных методов защиты от коррозии (ингибиторы, защитные покрытия, коррозионностойкие материалы), а также в применение нетрадиционных методов (бактерициды, поглотители сероводорода, дегазация нефти) [3].

Наиболее распространенным методом подавления жизнедеятельности СВБ в условиях нефтедобычи является применение химических реагентов органической природы – бактерицидов [3–6]. С нашей точки зрения, такой способ борьбы с сероводородной коррозией наиболее пер-

спективен, поскольку он действует не на само явление, а на его причину. Спектр бактерицидов, применяемых для подавления жизнедеятельности СВБ, в нефтедобывающей сфере достаточно ограничен и уступает широко применяемым для защиты металлических конструкций “классическим” ингибиторам сероводородной коррозии [3, 6]. Следовательно, актуально расширение ассортимента бактерицидных реагентов, эффективно подавляющих развитие СВБ.

В этом плане представляют интерес норборнены, содержащие в боковой цепи ацетиленовый фрагмент и аминную группы. Благодаря наличию в структуре этих соединений активных реакционноспособных центров, на их основе могут быть получены многочисленные биологически и физиологически активные вещества, ингибиторы коррозии, присадки к маслам и т.д. [7–15].

В данной работе приведены результаты по синтезу и изучению бактерицидного действия по отношению к СВБ функционально замещенных аминсодержащих ацетиленовых соединений норборненового ряда, тем более, что карбоксипроизводные норборнена известны в качестве эффективных антимикробных препаратов [6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

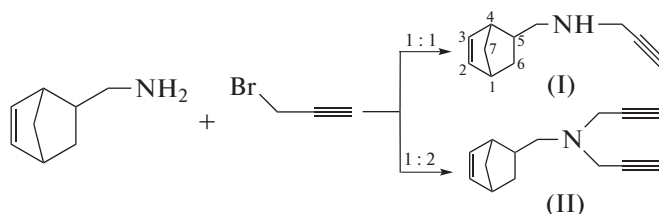
Все обсуждаемые в статье синтезированные ацетиленовые соединения норборненового ряда являются новыми. Ниже представлены формулы

этих соединений (см. таблицу) и методики их синтеза.

Чистоту синтезированных соединений контролировали методами ТСХ и ГЖХ. ТСХ-анализы проводили на пластинках Silufol-254 с закрепленным слоем силикагеля с проявлением в парах иода. Элюентом служила двухкомпонентная система – бензол : эфир (3 : 2) и гептан : эфир (3 : 1). ГЖХ-анализы проведены на приборах Стот-3 и ЛХМ-8 МД с пламенно-ионизационным детектором и катарометром.

**N-Пропаргилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метиламин (I).** В реакционную колбу помещали 8.0 г (0.2 моль) едкого натра, 8 мл воды, 11.4 г (0.2 моль) бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метиламина и при энергичном перемешивании прикапывали 6 г (0.05 моль) пропаргилбромида в течение 20 мин. Через 2 ч органический слой отделяли и перегонкой получали соединение (I):  $T_{\text{кип}}$  83–84°C,  $n_D^{20}$  1.4807,  $d_4^{20}$  0.9377, выходом 79.3%,  $R_f$  0.36. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3325, 3295, 2125, 1615. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.60–2.80 м (H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 5.75–6.15 м (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 2.85 м (H<sup>5</sup>), 0.50 м (H<sup>6</sup>), 2.05–2.30 м (H<sup>6</sup>), 1.10–1.50 м (H<sup>7,7</sup>), 2.33–2.45 м (CH<sub>2</sub>N), 1.70 с (NH), 3.41 д, 3.82 д (CH<sub>2</sub>C≡), 2.25 т (≡CH).

Аналогичным способом из бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метиламина и пропаргилбромида синтезировано соединение (II):



Из соединения (I) и 2-замещенных аллилхлоридов (или акрил- и метакрилоилхлоридов) получены вещества (III–V, X, XI), которые характеризуются следующими константами:  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$ :

II.  $T_{\text{кип}}$  110–111°C (1 мм рт. ст.), 1.4932,  $d_4^{20}$  0.9457,  $R_f$  0.68. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3330, 3305, 2835, 2120, 1605. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.65–2.90 м (H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 5.70–6.15 м (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 2.80 м (H<sup>5</sup>), 0.55 м (H<sup>6</sup>), 2.00–2.25 м (H<sup>6</sup>), 1.15–1.45 м (H<sup>7,7</sup>), 2.30–2.50 м (CH<sub>2</sub>N), 3.40 д, 3.80 д (CH<sub>2</sub>C≡), 2.20 т (≡CH);

III.  $T_{\text{кип}}$  92–93°C (1 мм),  $n_D^{20}$  1.4762,  $d_4^{20}$  0.8890,  $R_f$  0.64. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3320, 3292, 2830, 2115, 1640, 1620. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.60–2.80 м

(H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 5.65–6.15 м (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 2.85 м (H<sup>5</sup>), 0.50 м (H<sup>6</sup>), 2.05–2.25 м (H<sup>6</sup>), 1.15–1.40 м (H<sup>7,7</sup>), 2.32–2.55 м (CH<sub>2</sub>N), 3.45 д, 3.75 д (CH<sub>2</sub>C≡), 2.26 т (≡CH), 4.86–5.35 м (CH<sub>2</sub>=C), 5.56–6.05 м (C=CH), 2.70–3.05 м (CH<sub>2</sub>);

IV.  $T_{\text{кип}}$  98–99°C (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4791,  $d_4^{20}$  0.8734,  $R_f$  0.67; ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3326, 3300, 2820, 2120, 1645, 1625. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.56–2.82 м (H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 5.60–6.16 м (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 2.87 м (H<sup>5</sup>), 0.62 м (H<sup>6</sup>), 2.01–2.22 м (H<sup>6</sup>), 1.12–1.37 м (H<sup>7,7</sup>), 2.34–2.52 м (CH<sub>2</sub>N), 3.42 д, 3.73 д (CH<sub>2</sub>C≡), 2.23 т (≡CH), 4.80 с, 4.95 с (CH<sub>2</sub>=C), 1.86 с (CH<sub>3</sub>), 2.86 с (CH<sub>2</sub>);

**Таблица 1.** Формулы синтезированных норборненов, содержащих ацетиленовый фрагмент и аминную группу (I–XII), и степень подавления ими сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ)

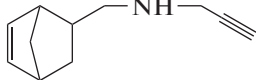
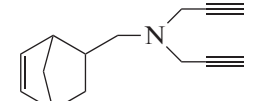
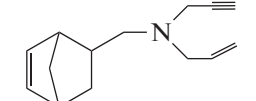
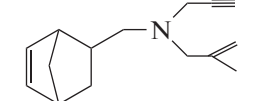
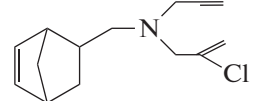
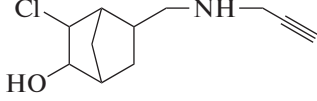
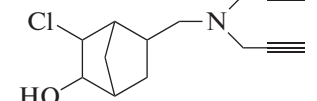
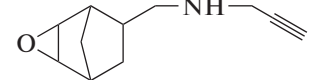
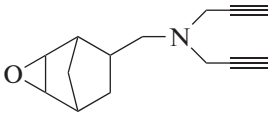
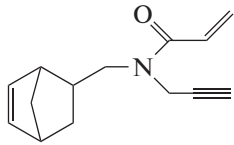
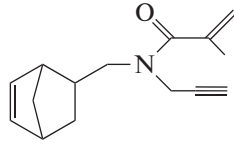
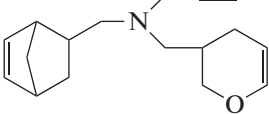
№ пп	Бактерицид	Концентрация бактерицида, мг/л	Концентрация H <sub>2</sub> S, мг/л	Активность бактерицида, z, %
I		0	340	—
		50	46	86
		100	16	95
		200	0	100
		500	0	100
II		0	280	—
		50	44	84
		100	25	91
		200	0	100
		500	0	100
III		0	270	—
		50	61	77
		100	16	94
		200	0	100
		500	0	100
IV		0	270	—
		50	10	96
		100	0	100
		200	0	100
		500	0	100
V		0	260	—
		50	67	74
		100	43	83
		200	4	98
		500	0	100
VI		0	220	—
		50	13	94
		100	5	98
		200	0	100
		500	0	100
VII		0	220	—
		50	95	57
		100	81	63
		200	30	86
		500	0	100
VIII		0	260	—
		50	52	80
		100	19	93
		200	0	100
		500	0	100

Таблица 1. Окончание

№ пп	Бактерицид	Концентрация бактерицида, мг/л	Концентрация H <sub>2</sub> S, мг/л	Активность бактерицида, z, %
IX		0	200	—
		50	75	63
		100	60	70
		200	19	91
		500	0	100
X		0	270	—
		50	67	75
		100	41	85
		200	4	99
		500	0	100
XI		0	280	—
		50	67	76
		100	36	87
		200	10	96
		500	0	100
XII		0	200	—
		50	76	62
		100	60	70
		200	13	94
		500	0	100

ИК-спектры синтезированных соединений снимали на спектрофотометрах UR-10 и UR-20 в области 600–4000 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали на спектрометрах Tesla-487В (80 МГц) и Bruker WM-250 (250 МГц) в растворе четыреххлористого углерода с внутренним стандартом – гексаметилдисилоксаном.

V.  $T_{\text{кип}}$  119–120°C (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4936,  $d_4^{20}$  1.0321,  $R_f$  0.71; ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3330, 3295, 2822, 2130, 1640, 1620. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.53–2.80 м (H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 5.63–6.17 м (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 2.88 м (H<sup>5</sup>), 0.60 м (H<sup>6</sup>), 1.98–2.20 м (H<sup>6</sup>), 1.10–1.35 м (H<sup>7,7</sup>), 2.31–2.50 м (CH<sub>2</sub>N), 3.41 д, 3.72 д (CH<sub>2</sub>C≡), 2.26 т (≡CH), 5.20 с, 5.56 с (CH<sub>2</sub>=C), 3.10 с (CH<sub>2</sub>);

X.  $T_{\text{кип}}$  118–119°C (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4785,  $d_4^{20}$  0.8823,  $R_f$  0.56; ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3325, 3300, 2786, 2125, 1720, 1650, 1610. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.54–2.80 м (H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 5.65–6.10 м (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 2.83 м (H<sup>5</sup>), 0.65 м (H<sup>6</sup>), 2.15–2.30 м (H<sup>6</sup>), 1.12–1.40 м (H<sup>7,7</sup>), 2.31–2.46 м (CH<sub>2</sub>N), 3.38–3.75 м (CH<sub>2</sub>C≡), 2.23 т (≡CH), 5.54–6.42 м (CH<sub>2</sub>=C), 5.60–6.05 м (C=CH);

XI.  $T_{\text{кип}}$  123–124°C (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4814,  $d_4^{20}$  0.8698,  $R_f$  0.64. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3328, 3290, 2787, 2130, 1743, 1645, 1610. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.50–2.70 м (H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 5.70–6.15 м (H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>), 2.82 м

(H<sup>5</sup>), 0.63 м (H<sup>6</sup>), 2.12–2.33 м (H<sup>6</sup>), 1.11–1.30 м (H<sup>7,7</sup>), 2.30–2.42 м (CH<sub>2</sub>N), 3.35 д, 3.70 м (CH<sub>2</sub>C≡), 2.22 т (≡CH), 6.10 с, 5.70 с (CH<sub>2</sub>=C), 1.90 с (CH<sub>3</sub>).

**Встречный синтез соединения (II).** К смеси 35 мл абсолютного этилового спирта и 2 г КОН при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. добавляли 4.5 г (0.048 моль) соединения (V). После кипячения в течение 6 ч реакционную смесь обрабатывали водой и эфиром, эфирный слой высушивали безводным сульфатом магния. После перегонки выделяли (II) с идентичными физико-химическими константами:  $T_{\text{кип}}$  110–111°C (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4935,  $d_4^{20}$  0.9460, выход 75.6%.

**N-Пропаргил-2-гидрокси-3-хлорбицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-ил-метиламин (VI).** Опыты проводили в термостатированной (с точностью ±0.2°C) установке, состоящей из колбы, снабженной гидрозатвором, холодильником и механической мешалкой. В колбу при заданной температуре (50–55°C) загружали 0.2–0.4 моль 6–10%-ного водного раствора HCl и 0.2 моль соединения (I). При перемешивании реакционной массы через капельную воронку вводили

0.22 моль 26–30%-ного водного раствора пероксида водорода (скорость подачи  $10 \text{ г ч}^{-1}$ ). Перемешивание продолжали в течение 6–8 ч. Реакцию завершали после полного расхода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , наличие  $\text{HOCl}$  контролировали перманганатометрическим и иодометрическим методами. Органический слой отделяли от водного, водный слой экстрагировали эфиром ( $2 \times 50 \text{ см}^3$ ). Эфирные вытяжки объединяли с органическим слоем, нейтрализовывали 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сушили сульфатом магния и после перегонки эфира выделяли индивидуальный галогенгидрин (VI):  $T_{\text{кип}} 103\text{--}104^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20} 1.5411$ ,  $d_4^{20} 1.4486$ , выход 72.3%,  $R_f 0.32$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3326, 3300, 2819, 2135. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.53 т ( $\text{H}^1$ ), 2.13 д ( $\text{H}^2$ ), 3.48 д ( $\text{H}^3$ ), 2.31 м ( $\text{H}^4$ ), 2.15 м ( $\text{H}^5$ ), 0.80 м ( $\text{H}^6$ ), 1.40–1.65 м ( $\text{H}^6$ ), 1.12–1.35 м ( $\text{H}^{7,7}$ ), 2.31–2.42 м ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.70 с ( $\text{NH}$ ), 3.40 д, 3.81 д ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ), 2.22 т ( $\equiv\text{CH}$ ), 4.80 с ( $\text{OH}$ ).

Аналогичным способом из соединения (II) получали аддукт (VII) с  $T_{\text{кип}} 150\text{--}151^\circ\text{C}$  (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20} 1.5540$ ,  $d_4^{20} 1.4560$ ,  $R_f 0.45$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3328, 3005, 2786, 2130. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.50 т ( $\text{H}^1$ ), 2.16 д ( $\text{H}^2$ ), 3.40 д ( $\text{H}^3$ ), 2.33 м ( $\text{H}^4$ ), 2.15 м ( $\text{H}^5$ ), 0.75 м ( $\text{H}^6$ ), 1.42–1.61 м ( $\text{H}^6$ ), 1.10–1.30 м ( $\text{H}^{7,7}$ ), 2.35–2.45 м ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.75 с ( $\text{OH}$ ), 3.50 д, 3.85 д ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ), 2.20 т ( $\equiv\text{CH}$ ).

**N-Пропаргил-2,3-эпоксидибцикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метиламин (VIII).** К смеси 35 мл абсолютного этилового спирта и 2 г КОН при интенсивном перемешивании в течение 30 мин добавляли 10.2 г (0.048 моль) соединения (VI). После кипячения в течение 6 ч реакционную смесь обрабатывали водой и эфиром, эфирный слой высушивали безводным сульфатом магния. После перегонки выделяли соединение (VIII) с  $T_{\text{кип}} 98\text{--}99^\circ\text{C}$  (3 мм рт. ст.),  $n_D^{20} 1.5032$ ,  $d_4^{20} 0.9872$ ; выход 79.1%,  $R_f 0.34$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3330, 3295, 3065, 2789, 2125, 1255, 915. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.54 т ( $\text{H}^1$ ), 3.65 д ( $\text{H}^2$ ), 3.88 д ( $\text{H}^3$ ), 2.35 м ( $\text{H}^4$ ), 2.75 м ( $\text{H}^5$ ), 1.32 м ( $\text{H}^6$ ), 2.09 т ( $\text{H}^6$ ), 1.50–1.70 м ( $\text{H}^{7,7}$ ), 2.37–2.55 м ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.85 с ( $\text{NH}$ ), 3.55 д, 3.80 д ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ), 2.19 т ( $\equiv\text{CH}$ ).

Аналогичным способом из соединения (VII) был получен аддукт (IX) с  $T_{\text{кип}} 132\text{--}133^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20} 1.5112$ ,  $d_4^{20} 0.9997$ ; выход 76.5%,  $R_f 0.25$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3330, 3290, 3067, 2820, 2120, 1260, 915. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.55 т ( $\text{H}^1$ ), 3.63 д ( $\text{H}^2$ ), 3.89 д ( $\text{H}^3$ ), 2.35 м ( $\text{H}^4$ ), 2.70 м ( $\text{H}^5$ ), 1.30 м ( $\text{H}^6$ ), 2.10 м ( $\text{H}^6$ ), 1.50–1.65 м ( $\text{H}^{7,7}$ ), 2.38–2.60 м ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.50 д, 3.75 д ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ), 2.22 т ( $\equiv\text{CH}$ ).

**Встречный синтез соединения (VIII).** К перемешиваемому раствору 0.185 моль соединения (III) в 25 мл абсолютного диэтилового эфира при 15–

$20^\circ\text{C}$  добавляли 21.7 мл 45%-ной надуксусной кислоты. Через 3 ч в реакционную смесь добавляли 50 мл 5%-го водного раствора бикарбоната натрия, промывали водой, высушивали сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Перегонкой в вакууме выделили 78.5% соединения (VIII) с идентичными данными.

**N-Метилдигидропиранил-N-пропаргилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метиламин (XII).** Смесь 8.5 г (0.05 моль) соединения (III), 2.8 г (0.05 моль) акролеина, 10 мл толуола в присутствии 0.05 г гидрохинона нагревали в запаянной ампуле при  $175\text{--}180^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. После обработки и двукратной разгонки выделяли соединение (XII) с  $T_{\text{кип}} 92\text{--}93^\circ\text{C}$  (3 мм рт. ст.),  $n_D^{20} 1.5032$ ,  $d_4^{20} 0.9872$ ; выход 65.5%,  $R_f 0.36$ . ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3330, 3295, 2786, 2125, 1615. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.53–2.69 м ( $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^4$ ), 5.60–6.16 м (4  $\text{H}$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$  в цикле), 2.80 м ( $\text{H}^5$ ), 0.65 м ( $\text{H}^6$ ), 2.10–2.30 м ( $\text{H}^6$ ), 1.10–1.26 м ( $\text{H}^{7,7}$ ), 2.28–2.45 м ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.40–3.70 м ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ), 2.21 т ( $\equiv\text{CH}$ ), 2.85–3.05 м ( $\text{CH}$  в цикле), 3.12–3.38 м (4 $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

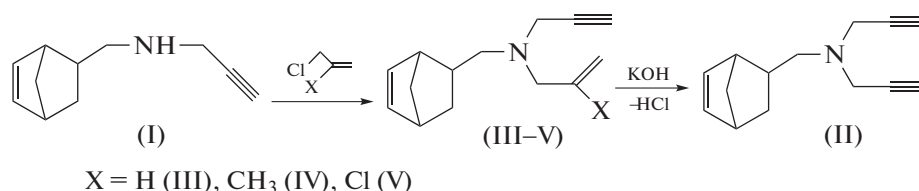
**Определение бактерицидной активности.** Испытание полученных соединений норборненового ряда (I–XII) на бактерицидную активность против СВБ проводили по стандартной методике [7, 16]. Накопительные культуры СВБ выделяли из пластовой воды. Основу полученной накопительной культуры составляли бактерии вида *Desulfovibrio desulfuricans*. Исследуемую культуру многократными пересевами очищали от сопутствующих микроорганизмов и использовали в период наибольшей активности (после 3–4 сут). В качестве питательной среды использовали среду “Постгейта В”. Пробирки, содержащие исследуемые вещества, питательную среду и культуру СВБ, выдерживали в термостате при  $32^\circ\text{C}$  10–12 сут. Для каждой концентрации проводили три параллельных опыта, после чего иодометрическим титрованием определяли количество образовавшегося биогенного сероводорода. В качестве контрольных использовали пробы без добавок бактерицида.

Бактерицидную активность оценивали по степени подавления роста СВБ по формуле:  $z = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$ , где  $C_1$  и  $C_2$  – содержание сероводорода соответственно в контролируемой и исследуемых пробах, мг/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что при взаимодействии аминоксодержащего норборнена с пропаргилбромидом в зависимости от мольного соотношения образуются соответствующие аддукты норборненового ряда, содержащие в боковой цепи терминальную аце-

тиленовую связь и аминную группу (соединения I, II). Строение синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах соединений (I, II) имеются полосы поглощения при 1180, 2100, 3270–3290 и 3360  $\text{см}^{-1}$ , характерные для терминальной ацетиленовой ( $\equiv\text{CH}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), вторичной N–H- и C–N-связей. В спектрах ПМР соединений (I, II) пропаргильная группа проявляется в виде триплета при  $\delta = 2.30$  м.д. (1H,  $\equiv\text{CH}$ ,  $J = 2.5$  Гц), дублетом при  $\delta = 4.30$  м.д. (2H,  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $J = 2.5$  Гц) и синглета при  $\delta = 1.70$  м.д. (1H, NH).



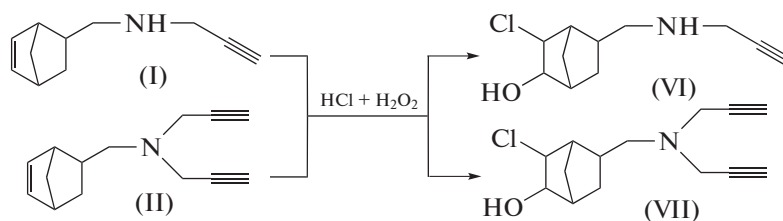
В ИК-спектрах соединений (III–V) наряду с полосами поглощения свойственными для терминальной ацетиленовой связи, обнаружены также полосы при 3090 и 1640  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $\text{CH}_2=\text{CX}$ -групп. В спектрах ПМР соединений (III–V) аллильный фрагмент проявляется в виде мультиплета  $\delta = 5.10$  м.д. (2H,  $\text{CH}_2$ ),

Установлено, что синтезированный норборнен, содержащий в боковой цепи аминную группу и пропаргильный фрагмент (I), вступает в реакцию с аллил-, металлил- и 2,3-дихлорпропенами, с образованием соответствующих аминсодержащих норборненов (III–V), включающих в свой состав одновременно аллильную и пропаргильную группы.

В дальнейшем хлорзамещенное производное (V), подвергается дегидрохлорированию в присутствии едкого калия с образованием аминсодержащего норборнена с двумя терминальными ацетиленовыми фрагментами (II):

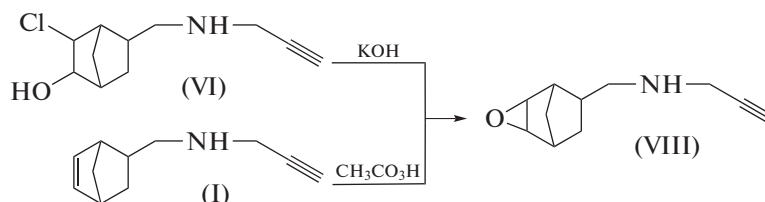
5.85 м.д. (1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), дублетом при  $\delta = 4.30$  м.д. (2H,  $\text{NCH}_2\text{C}\equiv$ ,  $J = 2.5$  Гц).

Установлено, что норборнены ацетиленового ряда (I, II) легко реагируют при 50–55°C с  $\text{HOCl}$  в момент их образования (*in situ*) в индуцированной системе  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  с образованием соответствующих хлоргидринов (VI, VII) по реакциям:



В ИК-спектрах соединений (VI, VII) обнаружены полосы поглощения в областях 3360–3460, 2235–2250, 760–600  $\text{см}^{-1}$ , характерные для связей O–H,  $\text{C}\equiv\text{C}$  и C–Cl соответственно. Наряду с этим отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  в области 1635–1650  $\text{см}^{-1}$ .

Установлено, что хлоргидрин норборнанового ряда (VI), содержащий в боковой цепи ацетиленовую связь и аминную группу, легко дегидрохлорируется в присутствии порошкообразного гидроксида калия, образуя при этом соответствующий эпоксид (VIII) с выходом 85.4%:



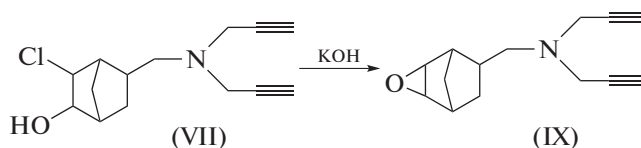
Строение полученного эпоксида (VIII), наряду с физико-химическими показателями, было доказано также встречным синтезом: эпоксидированием соответствующего норборнена (I) с помо-

щью пероксиуксусной кислоты. Выход целевого продукта при этом составлял 78,8%.

В ИК-спектре соединения (VIII) присутствие оксиранового цикла подтверждается наличием

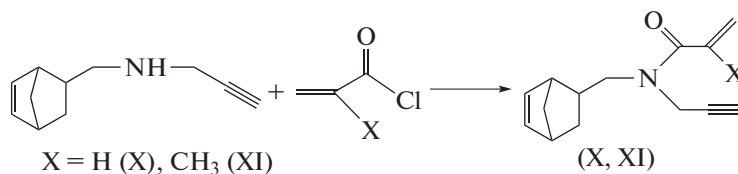
полос поглощения при 915, 3065, 1260–1240  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями связей С–Н метиновой и метиленовой группы эпоксидного цикла. Протекание реакции по оксирановому циклу подтверждено исчезновением в ИК-спектрах соединения (VIII) полосы поглощения, характерной для оксиранового цикла. В ЯМР<sup>1</sup>H-спектре соединений (VIII) в области сильных полей проявляется мультиплетный сигнал с химическим сдвигом при  $\delta$  1.32 м.д., отвечающий *эндо*-протону при атоме С<sup>6</sup>, а в слабом поле при  $\delta$  2.09 м.д. проявляется триплетный сигнал протона С<sup>6</sup>H<sub>экзо</sub>. Протон С<sup>5</sup>H<sub>экзо</sub> дает мультиплетный сигнал при  $\delta$  2.75 м.д. Из значений констант спин-спиновой взаимодействия (КССВ) ( $J_{6,6'}$  12.2–12.5 Гц,  $J_{5,6}$  *эндо* 5.0–5.3 Гц,  $J_{5,6}$  *экзо* 9.5–9.7 Гц) следует об *эндо*-конфигурация полученного аддукта. В области сильных полей при  $\delta$  1.70 м.д. проявляются протоны Н<sup>7</sup><sub>анти</sub> и Н<sup>7</sup><sub>син</sub>. Сигналы протонов при атомах С<sup>2</sup> и С<sup>3</sup> проявляются при  $\delta$  3.65 м.д. и  $\delta$  3.88 м.д. Величина вицинальной КССВ этих атомов  $J_{2,3}$  равна 4.5–4.7 Гц.

Установлено, что как хлоргидрин диацетиленового ряда, соединение (VII) легко дегидрохлорируется в присутствии порошкообразного едкого калия, образуя при этом соответствующий оксиран (IX) (85.5%) по реакции:



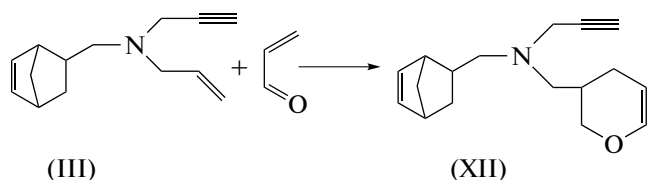
Присутствие оксиранового цикла в молекуле соединения (IX) подтверждается наличием в ИК-спектре полосы поглощения при 915, 3060  $\text{см}^{-1}$  и 1260–1235  $\text{см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями С–Н-связей метиновой и метиленовой группы эпоксидного кольца.

При взаимодействии аминсодержащего норборнена (I) с акрил- и метакрилоил хлоридами реакция протекают по аминной группе и образуются аминсодержащие непредельные кетоны норборненового ряда (IX, X):



В ИК-спектрах соединений (IX, X) наряду с полосами поглощения, принадлежащие для терминальной ацетиленовой (3300, 2125  $\text{см}^{-1}$ ) и двойной С=C-связи (1645  $\text{см}^{-1}$ ) обнаружены также полосы при 1220, 1743  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентным колебаниям С–N- и С=О-связи соответственно.

Установлено, что N-аллил-N-пропаргилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2-ил-метиламин (III), вступает в гетеродиеновую конденсацию с акролеином при 175–180°C с образованием дигидропиран производного (XII) с выходам 65.6% по схеме:



Чистота синтезированного соединения (XII) подтверждена данными ТСХ и ГЖХ, а строение – ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектроскопией. В ЯМР <sup>1</sup>H-спектре соединений, найдены химические сдвиги при 4.93 с (1H, СН), 1.86 м (4H, 2СН<sub>2</sub>), 4.66 д (1H,

СН=C), 6.06 с (1H, С=СН), свойственные атомами водорода дигидропиранового цикла.

Усредненные результаты бактерицидного действия синтезированных веществ (I–XII) в отношении СРБ представлены в таблице. Как видно из результатов испытаний все синтезированные реагенты обеспечивают полное подавления роста СВБ при содержании 500 мг/л. Наиболее интересен N-(2-метилпроп-2-ен-1-ил)-N-пропаргилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2-ил-метиламин (IV) для которого полное подавление роста СВБ начинается при содержании 100 мг/л. Для соединений (I–III, VI, VIII) этот эффект проявляется при содержании 200 мг/л. Полученные данные показывают, что для синтезированных соединений сложно проследить корреляцию их строения с бактерицидными свойствами в отношении СВБ. По-видимому, их бактерицидная активность является результатом комплексного воздействия активных групп молекул на СВБ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методики синтеза 11 функционально замещенных пропаргиламинов – производных норборнена. Полученные соединения об-

ладают бактерицидным действием в отношении СВБ бактерий. Все синтезированные соединения при содержании в растворе 500 мг/л способны полностью подавлять деятельность этих микроорганизмов. Наиболее эффективный – N-(2-метилпроп-2-ен-1-ил)-N-пропаргилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-эндо-2-ил-метиламин (IV) проявляет этот эффект уже при 100 мг/л. Разработанные нами ацетиленовые соединения расширяют ассортимент бактерицидов для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий и могут быть рекомендованы в качестве ингибиторов микробиологической коррозии металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кашковский Р.В., Игошин Р.В., Саяпин А.О.* // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 8. С. 25.
2. *Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н.* // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 1. С. 31.
3. *Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Гоник А.А., Ахияров Р.Ж., Калимуллин А.А.* Ингибиторы коррозии. Т. 4. Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов. М.: Химия, 2007. 300 с.
4. *Резяпова И.Б.* Сульфатвосстанавливающие бактерии при разработке нефтяных месторождений. Уфа: Гилем, 1997. 151 с.
5. *Каменщиков Ф.А., Черных Н.Л.* Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях. Ижевск: Издательство "ИКИ", 2007. 412 с.
6. *Бабунова М.В., Назаров А.М., Аминова Г.К.* // Вестник Башкирского ун-та. 2006. № 3. С. 40.
7. *Сморodin А.Е., Агаев Н.М., Гусейнов М.М., Антропов Л.И., Велиев М.Г., Аллахвердиева А.В.* // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 3. С. 471.
8. *Maqumder M.A.J., Al-Muallem H.A., Faiz M., Ali S.A.* // Corrosion Science. 2014. V. 87. P. 187.
9. *Ali S.A., Al-Muallem H.A., Saeed M.T., Rahman S.U.* // Corrosion Science. 2008. V. 50. P. 664.
10. *Шатинова М.И., Авдеев Я.Г.* // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 11. С. 34.
11. *Шатинова М.И., Джафарова У.Ш., Авдеев Я.Г.* // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 4. С. 15.
12. *Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р., Лобанова Н.А., Ковалюк Е.Н., Баранов А.Н.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 161.
13. *Маретина И.А.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 103.
14. *Frignani A., Monticelli C., Zucchi F., Trabaneli G.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2014. V. 3, № 2. P. 105.
15. *Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133.
16. *Романенко В.И., Кузнецов С.И.* Экология микроорганизмов пресных водоемов. М.: Наука, 1974. 193 с.