

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
1-АЛКЕНИЛ-2-ПРОПАРГИЛОКСИ-3-АМИНОМЕТИЛБЕНЗОЛОВ
В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ
И АНТИМИКРОБНЫХ ПРИСАДОК
К СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИМ ЖИДКОСТЯМ**

© М. Р. Байрамов¹, Г. М. Аскарлова^{1*}, Г. М. Мехтиева¹, М. А. Агаева¹,
И. Г. Мамедов¹, П. Ш. Мамедова², С. Х. Джафарзадэ¹

¹ Бакинский государственный университет,
AZ1148, Азербайджан, г. Баку, уд. Академика Захида Халилова, д. 23

² Институт химии присадок им. А. М. Кулиева НАН Азербайджана,
AZ1034, Азербайджан, г. Баку, Боюкшорское ш., д. 2062

* E-mail: gull.askar@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 сентября 2019 г.

После доработки 2 августа 2020 г.

Принята к публикации 8 октября 2020 г.

Тройной конденсацией 2-пропенил- и 2-аллилфенолов и их пара-метилзамещенных производных с формальдегидом и вторичными аминами (диэтиламин, пиперидин и морфолин) (по Манниху) с последующей реакцией полученных продуктов с пропаргилбромидом синтезирован ряд полифункциональных органических соединений, а именно 1-пропенил- и 1-аллил-2-пропаргилокси-3-аминометилбензолов с высоким выходом (77.6–94%), содержащих в структурах одновременно аминотетильную группу и фрагменты с С=C- и С≡С-связями. Структуры соединений подтверждены данными ЯМР-спектроскопии. Синтезированные соединения исследованы в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали Ст3 и антимикробных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям. Установлено, что наилучшими защитными свойствами среди них обладает 1-пропенил-2-пропаргилокси-3-диэтиламинотетилбензол. При его концентрации 0.01 и 0.05 г·л⁻¹ степень защиты от коррозии стали Ст3 в 0.5 М Н₂SO₄ составляет соответственно 92.0 и 99.6% (при 25°C) и 70.0 и 98.7% (при 60°C). При исследовании антимикробных свойств синтезированных соединений выявлено, что 1-пропенил- и 1-аллил-2-пропаргилокси-3-аминометилбензолы (в концентрациях 0.25–1%) обладают только бактерицидными свойствами в отличие от пара-метилзамещенного производного — 1-метил-3-аллил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензола, обладающего одновременно высокими бактерицидными и фунгицидными свойствами. Показано, что 1-пропенил- и 1-аллил-2-пропаргилокси-3-аминометилбензолы по бактерицидной эффективности, а 1-метил-3-аллил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензол по бактерицидной и фунгицидной эффективности значительно превосходят известную антимикробную присадку — 8-гидроксихинолин в идентичных концентрациях.

Ключевые слова: аллил- и пропенилфенолы; 1-алкенил-2-пропаргилокси-3-аминометилбензол; ингибиторы коррозии; биоциды

DOI: 10.31857/S004446182011002X

Одной из актуальных проблем нефтяной промышленности является коррозия металлического оборудования под воздействием солей, H_2S , CO_2 , альдегидов, кислот и продуктов жизнедеятельности многочисленных микроорганизмов [1, 2].

Серьезной проблемой является и периодическая очистка внутренней поверхности эксплуатируемых скважин от нежелательных отложений солей, глинистых веществ, твердых нефтяных остатков и других веществ с помощью водных растворов минеральных кислот (серной, соляной, фосфорной). Кислотная обработка скважин является широко распространенным методом интенсификации процессов добычи нефти и газа и используется даже на стадии разведки новых месторождений углеводородов [3]. Кроме того, кислотная обработка является неотъемлемой частью современных процессов металлообработки с целью удаления окалины, накипи и других нежелательных отложений перед проведением дальнейших технологических операций [4]. Используемые в промышленном масштабе кислотные растворы должны содержать в своем составе правильно подобранные ингибиторы коррозии или ингибирующие составы [5].

С целью торможения скорости коррозии стали марки Ст3 и увеличения срока ее службы были предложены различные органические соединения, содержащие в структурах гетероатомы (N, S, P, O) и активные функциональные группы [6, 7]. В последние годы в качестве ингибиторов кислотной коррозии начали использовать производные фенолов, содержащие в структурах гетероатомы и фрагменты с подвижными π -электронами (двойные и тройные связи),

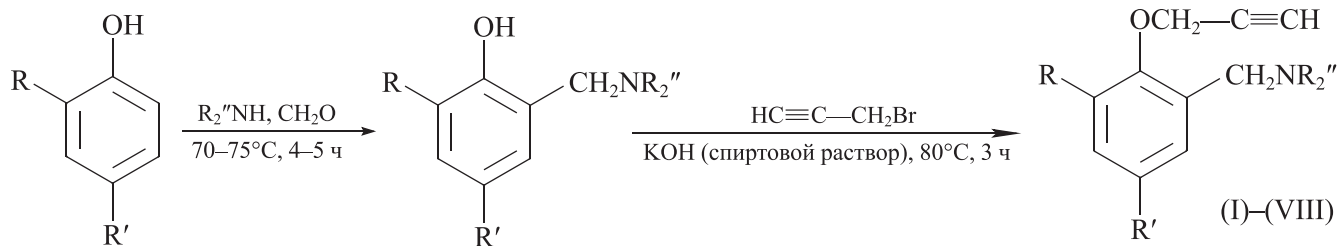
способствующие высокой адсорбции на поверхности металла [8].

Интерес к подобным соединениям обусловлен возможностью их использования в качестве синтонов при синтезе гетероциклических соединений [9], а также высокотемпературных полимерных матриц различного назначения [10]. Они могут найти применение и в качестве бактерицидов к маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям, которые являются важнейшими элементами в технологии металлообработки [11].

При хранении и использовании нефтепродуктов перспективным методом предупреждения поражения нефтепродуктов микроорганизмами является введение в их состав специальных химических соединений (биоцидов), обладающих антимикробными свойствами, из числа органических соединений, содержащих в своих структурах ароматическое кольцо и различные гетероатомы [12]. Несмотря на то что было разработано большое количество ингибиторов коррозии и антимикробных присадок к нефтепродуктам, ассортимент реагентов, обладающих бифункциональным действием — одновременно противокоррозионными и биоцидными (антимикробными) свойствами, весьма ограничен.

Цель работы — синтез пропаргиловых эфиров аминотетильных производных 2-пропенил- и 2-аллилфенолов и 2-аллил-, 2-пропенил-4-метилфенолов и исследование их в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали Ст3, а также антимикробных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям (на водной основе).

Синтезы проводили по схеме



где $R = -CH=CH-CH_3$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$ (I);

$R = -CH=CH-CH_3$, $R' = H$, $NR_2'' = -N$ (II);

$R = -CH=CH-CH_3$, $R' = H$, $NR_2'' = -N$ (III);

$R = -CH_2-CH=CH_2$, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$ (IV);

$R = -CH_2-CH=CH_2$, $R' = H$, $NR_2'' = -N$ (V);

$R = -CH_2-CH=CH_2$, $R' = H$, $NR_2'' = -N$ (VI);

$R = -CH=CH-CH_3$, $R' = CH_3$, $NR_2'' =$

$= -N$ (VII), $R = -CH_2-CH=CH_2$, $R' = CH_3$,

$NR_2'' = -N$ (VIII).

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходных реагентов использовали: 2-пропенилфенол (98%, $T_{\text{кип}} = 230\text{--}231^\circ\text{C}$, $d = 1044 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.578$), 2-аллилфенол (98%, $T_{\text{кип}} = 220\text{--}221^\circ\text{C}$, $d = 1028 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.5453$), 4-метил-2-пропенилфенол (выход 96%, $T_{\text{пл}} = 36.5\text{--}37^\circ\text{C}$), 4-метил-2-аллилфенол (выход 93%, $T_{\text{кип}} = 230\text{--}233^\circ\text{C}$, $d = 992.0 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.5380$), диэтиламин ($T_{\text{кип}} = 56^\circ\text{C}$, $d = 707 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.3861$), морфолин ($T_{\text{кип}} = 129^\circ\text{C}$, $d = 996 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.4534$), пиперидин ($T_{\text{кип}} = 106^\circ\text{C}$, $d = 861 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.4525$), пропаргилбромид (80%-ный раствор в толуоле, $T_{\text{кип}} = 88\text{--}90^\circ\text{C}$, $d = 1335 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.4940$), метанол (98%, $T_{\text{кип}} = 64.7^\circ\text{C}$, $d = 791.8 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.3288$) и изопропиловый спирт ($T_{\text{кип}} = 82^\circ\text{C}$, $d = 785 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $n_D^{20} 1.377$) (Carmalab, Sigma-Aldrich, Fisher) в свежеперегнанном виде, а также КОН и формалин (37%-ный водный раствор формальдегида). В реакциях применяли осушенные и перегнанные растворители: бензол, толуол, метанол, изопропанол; 2-пропенил- и 4-метил-2-пропенилфенолы были синтезированы по методике [9] изомеризацией 2-аллил- и 4-метил-2-аллилфенолов.

За ходом реакции следили с помощью метода тонкослойной хроматографии на силикагеле (фр. 63–200 мкм, Merck), элюент — метиленхлорид и гексан в соотношении 1:3 об.

Структуры синтезированных соединений были подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker-300 (частота 300 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан).

Получение аминотетильных производных 2-пропенил- и 2-аллилфенолов. Аминотетилирование алкенилфенолов проводили тройной конденсацией с формальдегидом и вторичными аминами (диэтиламин, пиперидин, морфолин) (в условиях реакции Манниха). Конденсация проводилась при температуре $70\text{--}75^\circ\text{C}$ и эквимолярных соотношениях взятых реагентов.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали рассчитанные количества амина и формалина. После тщательного перемешивания смеси температура увеличивалась от 35 до 55°C (в зависимости от природы взятого амина). Повышение температуры в реакционной смеси связано с образованием аминокарбинола $\text{НОСН}_2\text{NR}_2$. После снижения температуры в колбе до комнатной в массу через капельную воронку по каплям подавали рассчитанные количества алкенилфенола. Массу перемешивали при температуре $70\text{--}75^\circ\text{C}$ в течение

4–5 ч. По завершении реакции органическую часть экстрагировали бензолом или толуолом и сушили над Na_2SO_4 . Аминотетильные производные алкенилфенолов выделяли из массы вакуумной перегонкой (при остаточном давлении 1–3 мм) или переводом их в соответствующие четвертичные аммониевые соли обработкой хлороводородом и последующим разложением их водным аммиаком.

Получение 1-пропенил- и 1-аллил-2-пропаргилокси-3-аминометилбензолов (I)–(VI). В трехгорлую колбу, содержащую аминотетилированный алкенилфенол в спиртовом растворе КОН (при их эквимолярном соотношении), из капельной воронки при перемешивании подавали рассчитанное количество пропаргилбромида, растворенного в изопропанол (соотношение пропаргилбромид:изопропанол = 1:2 мас.). Массу перемешивали при температуре $80\text{--}85^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. В ходе реакции на дне колбы выпадал КВг. Органическую часть экстрагировали бензолом и промывали 5%-ным водным раствором КОН и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель и непрореагировавшую исходную смесь реагентов удаляли из массы вакуумированием (с помощью ротормного испарителя). Целевые соединения, представляющие собой вязкие массы светло-желтого цвета, оставались в остатке.

В аналогичных условиях были получены 1-пропенил(1-аллил)-2-пропаргилокси-3-аминометил-5-метилбензолы (VII) и (VIII).

1-Пропенил-2-пропаргилокси-3-диэтиламинометилбензол (I). Выход 92%, $n_D^{20} 1.5375$, $d_4^{20} 1039 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: *транс*-изомер — 1.2 д (3H, CH_3), 1.38 т (6H, 2CH_3), 1.8 с (2H, $\text{CH}_2\text{—Ar}$), 2.35 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 2.7 м (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.65 с (2H, $\text{CH}_2\text{—N—Ar}$), 4.6 м (1H, OCH_2) 6.4 м (1H, $=\text{CH}$), 6.73–7.6 м (2H, arom, Ar—CH=); *цис*-изомер — 1.3 д (3H, CH_3), 1.4 (6H, 2CH_3), 1.9 с (2H, $\text{CH}_2\text{—Ar}$), 2.37 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 2.8 м (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.8 с (2H, $\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 4.75 м (1H, OCH_2), 6.3 м (1H, $=\text{CH}$), 6.73–7.6 м (2H, arom, Ar—CH=). ^{13}C ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: *транс*-изомер — 16 (CH_3), 19 (2CH_3), 22 (CH_2), 43 (N—CH_2), 46 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 61 (OCH_2), 77 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 116 (CH=), 120–136 (arom, Ar—CH=); *цис*-изомер — 17 (CH_3), 20 (2CH_3), 23 (CH_2), 44 (N—CH_2), 48 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$); 62 (OCH_2), 78 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 119 (CH=), 121–136 (arom, Ar—CH=).

1-Пропенил-2-пропаргилокси-3-пиперидинометилбензол (II). Выход 77.6%, $n_D^{20} 1.5365$, $d_4^{20} 1041 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: *транс*-изомер — 1.5 м (6H, 3CH_2), 1.95 с (3H, CH_3), 2.3 с (2H, $\text{CH}_2\text{—Ar}$), 2.4 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 3.55 м (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.7 с (2H, $\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 4.87 с (2H, OCH_2), 6.3 м (1H, $=\text{CH}$), 6.87–7.35 м (4H, arom,

Ar—CH=). ^{13}C ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 17 (CH_3), 18 (CH_2), 19 (CH_2), 20 (CH_2), 46 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 52 ($\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 58 (OCH_2), 71 ($\equiv\text{CH}$), 73 ($\text{C}\equiv$), 117 (=CH), 118–123 ($\text{Ar} + \text{CH=}$).

1-Пропенил-2-пропаргилокси-3-морфолинометилбензол (III). Выход 85.5%, n_D^{20} 1.5395, d_4^{20} 1045 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: *транс*-изомер — 1.97 д (3H, CH_3), 2.52 с (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.76 т (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.82 с (2H, $\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 3.87 м (2H, OCH_2), 3.9 с (2H, OCH_2), 6.5 м (1H, =CH), 6.87–7.65 м (3H, аром, Ar—CH=). ^{13}C ЯМР (CdCl_2), δ , м. д.: 19 (CH_3), 21 (CH_2), 19 (CH_2), 20 (CH_2), 51 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 61 ($\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 63 (OCH_2), 70 ($\equiv\text{CH}$), 72 ($\text{C}\equiv$), 118 (=CH), 123–130 ($\text{Ar} + \text{CH=}$).

1-Аллил-2-пропаргилокси-3-диэтиламинометилбензол (IV). Выход 77.8%, n_D^{20} 1.5410, d_4^{20} 1050 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 1.3 д (3H, CH_3), 1.25 т (6H, 2CH_3), 2.37 с (2H, $\text{CH}_2\text{—Ar}$), 2.75 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 2.85 м (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.6 с (2H, $\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 3.9 м (2H, OCH_2), 5.36 д (2H, =CH_2), 6.27 м (1H, CH=), 6.83–7.45 м (3H, аром). ^{13}C ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 16 (CH_3), 21 (2CH_3), 23 (CH_2), 37 (N—CH_2), 43 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 58 (OCH_2), 73 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 117 (CH=), 119 (=CH_2), 124–138 (аром).

1-Аллил-2-пропаргилокси-3-пиперидинометилбензол (V). Выход 86%, n_D^{20} 1.5175, d_4^{20} 1052 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 2.35 д (2H, $\text{CH}_2\text{—Ar}$); 2.7 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 2.87 м (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.68 с (2H, $\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 4.8 с (2H, OCH_2), 5.3 д (2H, =CH_2), 6.25 м (1H, CH=), 6.74–7.38 (3H, аром). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 36 (CH_3), 54 ($\text{CH}_2\text{—Ar}$), 59 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 62 ($\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 66 (OCH_2), 74 ($\equiv\text{CH}$), 78 ($\text{C}\equiv$), 116 (=CH=), 118–145 (аром).

1-Аллил-2-пропаргилокси-3-морфолинометилбензол (VI). Выход 94%, n_D^{20} 1.5385, d_4^{20} 1055 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 2.5 с (2H, $\text{CH}_2\text{—Ar}$), 2.6 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 3.4 д (2H, $\text{CH}_2\text{—N}$), 3.5 т ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.75 т (4H, $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$), 4.7 с (2H, OCH_2), 5.1 м (=CH_2), 6.1 м (1H, CH=), 6.74–7.23 м (аром). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 34 (CH_3), 53 ($\text{CH}_2\text{—Ar}$), 57 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 62 ($\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 67 (OCH_2), 75 ($\equiv\text{CH}$), 79 ($\text{C}\equiv$), 116 (=CH=), 118–145 (аром).

1-Метил-3-пропенил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензол (VII). Выход 89.8%, n_D^{20} 1.5485, d_4^{20} 1058 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: *цис*-изомер — 1.85 д (3H, Ar—CH_3), 2.35 с (3H, CH_3), 2.38 с (2H, CH_2), 2.54 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 2.54 м (4H, $\text{—CH}_2\text{—N—CH}_2\text{—}$), 3.55 с (2H, O—CH_2), 3.72 м (4H, $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$), 5.85 м (1H, =CH), 6.6–7.3 м (3H, аром, Ar—CH=); *транс*-изомер — 1.95 д (3H,

CH_3), 2.25 с (3H, CH_3), 2.39 с (2H, CH_2), 2.54 с (1H, $\text{—C}\equiv\text{CH}$), 2.54 м (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.62 с (2H, OCH_2), 3.73 м (4H, $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$), 6.25 м (1H, =CH), 6.2–7.3 м (3H, аром, Ar—CH=). ^{13}C ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: *цис*-изомер — 14 (CH_2), 20 (CH_3), 54 ($\text{CH}_2\text{—N}$), 57 (N—CH_2), 61 (OCH_2), 66 (OCH_2), 74 ($\equiv\text{CH}$), 78 ($\text{C}\equiv$), 115–156 м (аром, Ar—CH=); *транс*-изомер — 19 (CH_2), 21 (CH_3), 55 ($\text{CH}_2\text{—N}$), 58 (N—CH_2), 62 (OCH_2), 67 (CH_2O), 75 ($\equiv\text{CH}$), 79 ($\text{C}\equiv$), 115–156 м (аром, Ar—CH=).

1-Метил-3-аллил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензол (VIII). Выход 81.2%, n_D^{20} 1.5490, d_4^{20} 1061 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$. ^1H ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: (55%): 2.2 с (3H, CH_3), 2.6 м (4H, $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 3.33 с (2H, $\text{CH}_2\text{—Ar}$), 3.87 м (4H, $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$), 4.7 с (2H, OCH_2), 5.18 м (1H, =CH), 6.0 м (1H, =CH), 6.6–7.48 м (2H, аром). ^{13}C ЯМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 20 (CH_3), 36 ($\text{CH}_2\text{—Ar}$), 56 ($\text{N—CH}_2\text{—Ar}$), 59 ($\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$), 68 (OCH_2), 77 ($\equiv\text{CH}$), 80 ($\text{C}\equiv$), 112–151 (аром).

Противокоррозионные свойства синтезированных соединений были исследованы гравиметрическим методом на стали Ст3 в 0.5 М H_2SO_4 при 25 и 60°C и продолжительности 3 ч.

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и термометром, содержащую 0.5 М H_2SO_4 , вводили рассчитанное количество испытуемого соединения. В растворе подвешивали предварительно очищенную и взвешенную на аналитических весах пластинку из стали марки Ст3. Систему выдерживали при заданной температуре в течение 3 ч, после чего пластинку извлекали и осторожно промывали дистиллированной водой, сушили и вновь взвешивали на аналитических весах. В идентичных условиях проводили и контрольный опыт (без ингибитора).

Для получения достоверных результатов испытания проводили параллельно в двух колбах в идентичных условиях. Концентрация испытуемого соединения составляла 0.01 и 0.05 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$.

По потере массы пластинки определяли скорость коррозии (K , $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) (в отсутствие и в присутствии соединения), а также степень защиты от коррозии (Z , %) по формулам

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S t},$$

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 — масса пластинки до испытания (г), m_2 — масса пластинки после испытания (г), S — площадь поверхности пластинки (м^2), t — время коррозии (ч), K_1 — скорость коррозии в отсутствие ингибитора

($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$), K_2 — скорость коррозии в присутствии ингибитора ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$).

Некоторые из синтезированных соединений были исследованы также в качестве антимикробных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям. Исследования проводили методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052–88 «Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов» и ГОСТ 9.082–77 «Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий».

В экспериментах был использован набор тест-культур из коллекции лаборатории Института химических присадок НАНА, а также выделенные из отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей углеводородокисляющие микроорганизмы. Микроорганизмы были изучены индивидуально, а также в виде их смесей.

Для испытаний использовались бактерии *Mycobacterium lacticolium* (ВКМВ-555), *Pseudomonas aeruginosa* (ВКМВ-588) и грибы *Aspergillus niger* (ВКМ-1119), *Cladosporium-resinae* (ВКМ-1701), *Penicillium chrosegenum* (ВКМ-245), *Chaetomium globosum* (ВКМ-109), *Trichoderma viride* (ВКМ-1117). Для выращивания бактериальных культур использовали мясо-пептонный агар (ГОСТ 9.082–77), а для грибов — сусло-агар (ГОСТ 9.048–89 «Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов»).

Для проведения экспериментов были использованы чистые культуры микроорганизмов. Для приготовления бактериальной суспензии из чистой культуры клетки бактерий переносили в пробирку, содержащую 20 ± 5 мл стерильной воды. Готовили отдельные суспензии клеток концентрацией $1\text{--}2$ млн·мл⁻¹ для каждого вида бактерий. Приготовленные посевные суспензии отдельных бактериальных культур смешивали вместе в равных объемах и использовали для заражения образцов. Методика приготовления суспензий для грибов аналогична вышеприведенной для бактерий.

Эталоном сравнения являлся 8-гидроксихинолин. Исследуемые соединения и эталон использовались в составе смазочно-охлаждающих жидкостей в концентрации 0.25–1.0 мас%.

В чашки Петри наливали питательную среду в количестве 20–25 мл и после остывания производили посев микроорганизмов на ее поверхности. Далее специальным сверлом делали лунки диаметром около 10 мм и глубиной 4–5 мм, в которые добавля-

ли рассчитанное количество исследуемого образца. Чашки Петри помещали в термостат и выдерживали при температуре $29 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 2 сут для роста бактерий и 3–4 сут для грибов. Эффективность антимикробного действия соединений определяли по величине диаметра зоны уничтожения роста микроорганизмов.

Обсуждение результатов

Все исследуемые соединения (I)–(VIII) обладают хорошими защитными свойствами по отношению к нелегированной стали Ст3 в сернокислотной среде (табл. 1). Это можно объяснить наличием в структурах соединений трех сорбционных центров: эфирного фрагмента с активной $\text{—C}\equiv\text{CH}$ -группой на конце, а также алкенильной и аминотетильной групп. Безусловно, одновременное присутствие в ароматическом ядре заместителя с этиленовыми и ацетиленовыми фрагментами, богатыми подвижными π -электронами, а также азота со свободной электронной парой должно оказывать положительное влияние на процессы хемосорбции на поверхности металла, приводящие к образованию прочно связанных с ним защитных слоев, что согласуется с литературными данными [9].

При введении исследуемых соединений в агрессивную кислую среду в небольших концентрациях (0.01 и 0.05 г·л⁻¹) удается значительно снизить скорость коррозии и обеспечить хорошие защитные свойства. Особенно это касается соединений (I)–(III), представляющих собой пропаргильные эфиры 2-пропенилфенола, содержащие в структурах соответственно диэтиламинотетильную, пиперидинотетильную и морфолинотетильную группы. Степень защиты от коррозии стали Ст3 при их концентрации 0.01 и 0.05 г·л⁻¹ составляет соответственно 92.0 и 99.6, 91.0 и 96.4, 90.4 и 95.0 (при 25°C). При увеличении температуры до 60°C эти показатели несколько снижаются, и $\sim 90.7\text{--}98.7\%$ -ная степень защиты от коррозии достигается при концентрации указанных соединений 0.05 г·л⁻¹.

Наличие пропенильной группы в соединениях, т. е. фрагмента с $\text{C}=\text{C}$ -группой, сопряженной с ароматическим кольцом, также положительно влияет на процесс адсорбции. При переходе к соединениям (IV)–(VI), где вместо пропенильной группы имеется не сопряженная с ароматическим кольцом аллильная группа, скорость коррозии увеличивается, и максимальная 90–95%-ная степень защиты от коррозии (при 25°C) наблюдается при их концентрации 0.05 г·л⁻¹.

Таблица 1

Результаты противокоррозионных испытаний пропаргильных эфиров аминометилалкенилфенолов в 0.5 М H₂SO₄

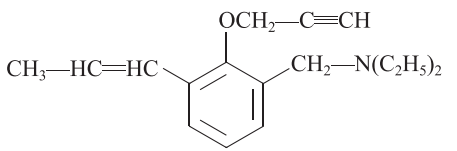
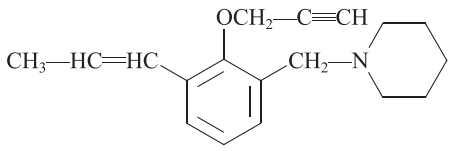
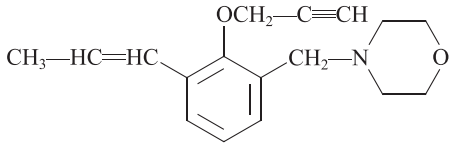
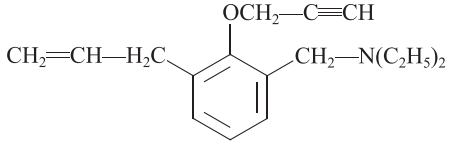
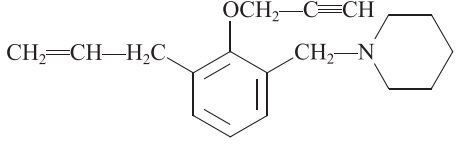
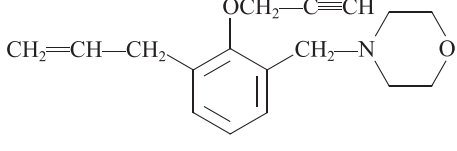
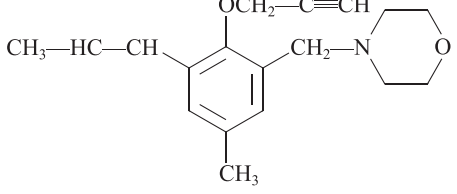
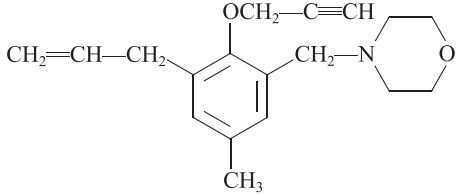
Соединение	Структурная формула	Концентрация, г·л ⁻¹	25°C		60°C	
			скорость коррозии, г·м ⁻² ·ч ⁻¹	степень защиты от коррозии, %	скорость коррозии, г·м ⁻² ·ч ⁻¹	степень защиты от коррозии, %
(I)		0.01	0.5010	92.0	2.480	70.0
		0.05	0.0251	99.6	0.1010	98.7
(II)		0.01	0.5634	91.0	2.6062	68.6
		0.05	0.2254	96.4	0.4980	94.0
(III)		0.01	0.6010	90.4	2.8801	65.3
		0.05	0.3130	95.0	0.7719	90.7
(IV)		0.01	0.7823	87.5	2.9880	64.0
		0.05	0.3281	94.8	0.9960	88.0
(V)		0.01	0.8764	86.0	3.0627	63.1
		0.05	0.6260	90.0	1.3612	83.6
(VI)		0.01	0.9015	85.6	2.6892	67.6
		0.05	0.5759	90.8	1.2450	85.0
(VII)		0.01	1.1268	82.0	2.8552	65.6
		0.05	0.8451	86.5	2.2078	73.4
(VIII)		0.01	1.2457	80.1	2.9880	64.0
		0.05	1.0624	83.0	2.0750	75.0
	Без ингибитора	—	6.26	—	8.30	—

Таблица 2

Результаты испытаний пропаргиловых эфиров аминотетразамещенных 2-пропенил- и 2-аллилфенолов (I)–(IV) и 1-метил-3-аллил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензола (VIII) в качестве антимикробных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям

Соединение	Концентрация, %	Диаметр зоны уничтожения роста микроорганизмов, см	
		смесь бактерий, мясо-пептонный агар	смесь грибов, сусло-агар
(I)	1.0	1.8–2.0	++
	0.5	1.5–1.7	
	0.25	1.0–1.2	
(II)	1.0	2.3–2.5	++
	0.5	2.0–2.2	
	0.25	0.8–1.0	
(III)	1.0	1.5–1.8	++
	0.5	1.2–1.4	
	0.25	1.0–1.2	
(IV)	1.0	1.5–1.6	++
	0.5	1.2–1.4	
	0.25	1.0–1.2	
(VIII)	1.0	2.2–2.4	3.2–3.8
	0.5	1.8–2.0	2.8–3.0
	0.25	1.4–1.6	1.2–1.4
8-Гидроксихинолин (эталон)	1.0	1.8	2.0–2.2
	0.5	0.9–1.0	1.1–1.2

Соединения (VII) и (VIII), отличающиеся по структуре от соединений (I)–(VI), обладают сравнительно невысокими защитными свойствами (83, 86% при 25°C), что можно объяснить недостаточной адсорбцией соединений (VII) и (VIII) на поверхности стали из-за наличия в *para*-положении метильной группы, способствующей увеличению скорости коррозии в используемой среде.

Таким образом, результаты испытаний всех синтезированных соединений свидетельствуют о взаимовлиянии функциональных групп, находящихся в ароматическом ядре, на их защитные свойства, что позволяет сделать выбор среди них наиболее эффективных и рекомендовать их в качестве ингибиторов кислотной коррозии.

Соединения (I)–(IV) и (VIII) были также исследованы в качестве антимикробных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям (табл. 2). Обнаружено, что все исследованные соединения обладают бактерицидными свойствами (в концентрациях 0.25–1%), о чем свидетельствуют данные по размеру зоны уничтожения бактерий. Испытуемые соединения по этим показателям превосходят 8-гидроксихинолин, взятый в качестве эталона сравнения, который даже в макси-

мальной концентрации 1% малоэффективен (диаметр зоны уничтожения роста бактерий не превышает 1.8 см), однако обладает более выраженными фунгицидными (2.0–2.2 см) свойствами (1.8 см).

Соединения (I) и (IV), схожие по структуре, по бактерицидной активности находятся на уровне эталона в концентрации 1%, однако при более низких концентрациях (0.5 и 0.25%) по эффективности превосходят его, но они не обладают фунгицидными свойствами и не подавляют рост использованных смесей грибов.

Весьма высокими бактерицидными и фунгицидными свойствами обладает соединение (VIII) — 1-метил-3-аллил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензол. Применение его в концентрации 0.5 и 1.0% позволяет значительно подавить рост бактерий и грибов. Соединение (VIII) значительно превосходит эталон по бактерицидным (2.2–2.4 см) и особенно по фунгицидным (3.2–3.8 см) свойствам в концентрации 1%. Высокие антимикробные свойства 1-метил-3-аллил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензола обусловлены наличием в структуре наряду с аллильной, морфолинометильной и пропаргилоксигруппой также и метильной в *para*-положении относительно

пропаргилоксигруппы. Следует отметить, что соединение (VIII) хотя и обладает высокими биоцидными свойствами, как ингибитор коррозии сравнительно малоэффективно (80–83%).

Выводы

Из результатов испытаний синтезированных новых соединений (с выходами от 77.6 до 94.0%), содержащих в своих структурах одновременно заместители с этиленовой и ацетиленовой связями, можно сделать вывод о возможности их использования в качестве ингибиторов коррозии металлов в кислых средах, а также антимикробных присадок к смазочным материалам. Наилучшими защитными свойствами обладает 1-пропенил-2-пропаргилокси-3-диэтиламинотиметилбензол, содержащий в структуре пропенильный и диэтиламинотиметильный фрагменты. При его концентрации 0.01 и 0.05 г·л⁻¹ степень защиты от коррозии стали Ст3 в 0.5 М Н₂SO₄ составляет соответственно 92.0 и 99.6% (при 25°C) и 70.0 и 98.7% (при 60°C).

При исследовании некоторых соединений в качестве антимикробных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям выявлено, что 1-метил-3-аллил-4-пропаргилокси-5-морфолинометилбензол показывает как бактерицидную, так и фунгицидную активность. Исследуемые соединения по антимикробной эффективности превосходят известную антимикробную присадку — 8-гидроксихинолин (этапон) в идентичных концентрациях.

Очевидно, процесс ингибирования коррозии и антимикробной эффективности следует рассматривать как результат влияния активных функциональных групп и их расположения в исследуемых соединениях.

Благодарности

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность директору Института химии присадок НАН Азербайджана, академику Вагифу Меджид оглы Фарзалиеву за оказанную помощь при проведении исследований синтезируемых соединений в качестве антимикробных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям в их учреждении.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — Грант № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. Р. Байрамов обосновал идею проведения исследований по разработке функционально-замещенных производных алкенилфенолов и их практического применения. Г. М. Мехтиева, Г. М. Аскарлова, С. Х. Джафарзадэ занимались синтезом соединений, изучением их физико-химических и противокоррозионных свойств, принимали участие в работе по оформлению статьи. М. А. Агаева занималась анализом научно-технической литературы в области фенольных соединений и их превращений, а также принимала участие в написании статьи. И. Г. Мамедов принимал непосредственное участие в интерпретации ЯМР-спектров при установлении структур синтезированных соединений. П. Ш. Мамедова принимала участие в работах по изучению антимикробных свойств соединений и выявлению среди них наиболее эффективных.

Информация об авторах

Байрамов Муса Рза оглы, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1640-3392>
Аскарлова Гюллю Мураз кызы,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8571-2792>
Мехтиева Гюнай Мюзакир кызы, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4293-6555>
Агаева Махира Айбала кызы, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0908-3693>
Мамедов Ибрагим Гариб оглы, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5757-9899>
Мамедова Парвин Шамхал оглы, к.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2861-607X>
Джафарзаде Севиндж Ханоглан кызы,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7053-5233>

Список литературы

- [1] *Велиев М. Г., Чалабиева А. З., Везирова И. А., Шатинова М. И., Гаджиева М. И.* Функциональные производные ацетилена как реагенты для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий при нефтедобыче // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 492–496 [*Veliyev V. G., Chalabiyeva A. Z., Shatirova M. I., Vezirova I. A., Gadjiyeva M. I.* Functional derivatives of acetylene as reagents for inhibiting the growth of sulfate-reducing bacteria in oil

- production // *Petrol. Chem.* 2010. V. 50. N 6. P. 484–488. <https://doi.org/10.1134/S0965544110060137>].
- [2] Кудрявцев Д. Б., Пантелеева А. Р., Юрина А. В., Волошина А. Д., Лукашенко С. С., Зобов В. В., Ходырев Ю. П., Миргородская А. Б., Захарова Л. Я. Антикоррозионное действие и противомикробные свойства бромидов алкилдиметил(гидроксиалкил)-аммония // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 4. С. 303–308 [Kudryavtsev D. B., Panteleeva A. R., Yurina A. V., Voloshina A. D., Lukashenko S. S., Zobov V. V., Khodyrev Y. P., Mirgorodskaya A. B., Zakharova L. Y. Anticorrosive effects and antimicrobial properties of alkyldimethyl (hydroxyalkyl)ammonium bromides // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 4. P. 293–298. <https://doi.org/10.1134/S096554411103008X>].
- [3] Аль-Новайзер Ф. М., Абдалла М., Эль-Моссалля-ми Е. Х. Использование N,N-ди(поли-оксиэтилен)-4-додециланилина в качестве ингибитора коррозии стали в растворах соляной кислоты // *Химия и технология топлив и масел.* 2011. № 6. С. 29–35.
- [4] Девятник П. Н. Разделение никеля и меди в растворах // *Вестн. МГТУ.* 2007. Т. 10. № 4. С. 613–616.
- [5] Плотникова М. Д., Хренова А. А., Шейн А. Б., Тиунов И. А., Новиков А. А. Испытания ингибиторов коррозии на основе имидазолинов при наводороживании малоуглеродистой стали в кислых средах // *Химия и технология топлив и масел.* 2015. № 3. С. 16–18 [Plotnikova M. D., Khrenova A. A., Shein A. B., Tiunov I. A., Novikov A. A. Tests of imidazole-based corrosion inhibitors for low-carbon steel tending to absorb hydrogen in acidic media // *Chem. Technol. Fuels and Oils.* 2015. N 3. P. 16–18].
- [6] Пат. РФ 2384567 (опубл. 2010). Способ получения 2-[(диэтиламино)метил]фенола.
- [7] Щербань М. Г., Батуева Т. Д., Радусhev А. В. N',N'-Диалкилгидразиды как ингибиторы кислотной коррозии сталей // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. № 1. С. 58–62 [Shcherban M. G., Batueva T. D., Radushev A. V. N',N'-dialkylhydrazides as inhibitors of acid corrosion of steel // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 1. P. 57–61. <http://doi.org/10.1134/S1070427209010121>].
- [8] Finzgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review // *Corrosion Sci.* 2014. V. 86. P. 17–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>
- [9] Магерамов А. М., Байрамов М. Р., Агаева М. А., Мехтиева Г. М., Мамедов И. Г. Алкенилфенолы: получение, превращения, применение // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. № 12. С. 1258–1278 [Maharramov A. M., Bayramov M. R., Agayeva M. A., Mehdiyeva G. M., Mammadov I. G. Alkenylphenols: Preparation, transformations and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. N 12. P. 1258–1278. <https://doi.org/10.1070/RCR4437>].
- [10] Huang Chuanjin, Wang Mingcun. Propargyl resin derived from biosynthesized oligophenols for the application of high temperature composite matrix // *Canad. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. N 1. P. 41–45. <https://doi.org/10.1002/cjce.22361>
- [11] Мехтиева Г. М., Магерамов А. М., Байрамов М. Р., Агаева М. А., Хосеинзаде Ш. Б., Гасанова Г. М. Пиридиниевые соли на основе алкенилфенолов в качестве ингибиторов сероводородной коррозии и реагентов для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) при нефтедобыче // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 3. С. 260–263 [Mehdiyeva G. M., Maharramov A. M., Bayramov M. R., Agayeva M. A., Hosseinzadeh Sh. B., Hasanova G. M. Alkenylphenol-based pyridinium salts as hydrogen sulfide corrosion inhibitors and agents for inhibiting the growth of sulfate-reducing bacteria in oil production // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 3. P. 247–251. <https://doi.org/10.1134/S0965544115030081>].
- [12] Кулиев А. М. *Химия и технология присадок к маслам и топливам.* Л.: Химия, 1985. С. 331–337.