

УДК 547.566: 661.891: 661.894

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОДАВЛЕНИЯ РОСТА СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ БАКТЕРИЙ ПРИ НЕФТЕДОБЫЧЕ

А.М.Магеррамов, М.Р.Байрамов, М.А.Агаева, Г.М.Мехтиева,
Г.М.Байрамова, Ш.З.Гасимова

Бакинский государственный университет,
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

На основе 2-пропенилфенола получены азотсодержащие соединения, содержащие в структурах помимо азота, также сопряженную с ароматическим кольцом кратную связь и анион брома, и исследованы в качестве реагентов для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Высокие бактерицидные свойства выявлены у 1-(2-пропенилфенокси)бутил-N-пиридинийбромида и его морфолинометилированного производного. При их концентрации 75 мг/л степень подавления роста СВБ составляет 100%.

Ключевые слова: пропенилфенол, бактерициды, аммонийные соли, ингибиторы

Алкенилфенолы и их различные гетероатомсодержащие производные представляют большой интерес как полифункциональные мономеры для получения внутреннестабилизированных против света и тепла сополимеров различного назначения, фоторезистов, герметиков и других ценных материалов [1-3].

Наличие в структурах алкенилфенолов одновременно нескольких реакционноспособных фрагментов – алкенильной и гидроксильной групп, а также ароматического кольца позволяет целенаправленно подойти к синтезу многочисленных их производных с полезными свойствами, в частности ингибиторов коррозии и бактерицидов.

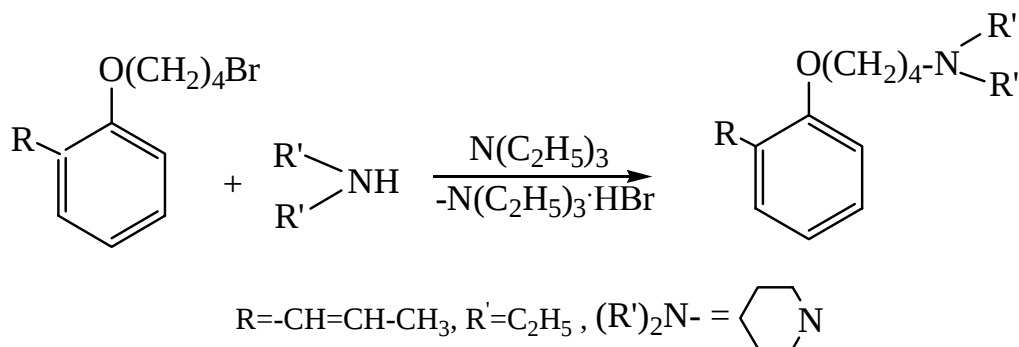
Известно, что при добыче нефти в результате закачки воды в нефтяные пласты начинается интенсивный рост сульфатвосстанавливающих бактерий [4,5]. Последние в результате своей жизнедеятельности продуцируют сероводород,

который является коррозионно агрессивным веществом. С целью подавления роста СВБ используют специальные химические реагенты – биоциды из числа различных функциональнозамещенных органических соединений, содержащих в структурах гетероатомы и другие фрагменты. Особое внимание в последние годы уделяется разработке реагентов комбинированного действия, которые выполняют одновременно роль ингибиторов коррозии и бактерицидов. Проводятся исследования по созданию нового поколения эффективных соединений для нефтедобывающей и нефтехимической промышленности [6].

В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по синтезу новых азотсодержащих соединений на основе продуктов конденсации 2-пропенилфенола с 1,4-дибромбутаном и изучению их бактерицидных свойств по отношению к СВБ при нефтедобыче.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-(2-н-пропенилфенокси)-4-N-аминобутаны были получены по нижеописанной схеме:



а) Получение 1-(2-н-пропенилфенокси)-4-N-диэтиламинобутана.

Указанное соединение было синтезировано взаимодействием 1-(2-н-пропенилфенокси)бутилбромида с диэтиламином в присутствии акцептора HBr триэтиламина.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружаются рассчитанные эквимольные количества 1-(2-н-пропенилфенокси)бутилбромида и диэтиламина и растворитель – бензол (1:2 мас). Далее в массу добавляется триэтиламин и смесь при перемешивании выдерживается при температуре 25⁰С в течение 4 час. Образующаяся соль выпадает в осадок.

Жидкая часть промывается водой и сушится над сульфатом натрия и подвергается вакуумной перегонке.

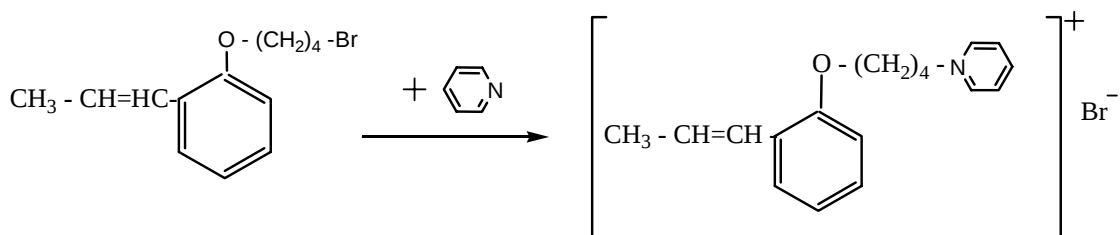
Выход целевого соединения 33%. Это кристаллическое соединение с $T_{\text{пл.}}$ 75⁰С (соединение 1).

б) Получение 1-(2-н-пропенилфенокси)-4-N-пиперидинобутана.

Синтез проводили по вышеуказанной схеме, также в присутствии акцептора триэтиламина, используя вместо диэтиламина пиперидин. Выход 1-(2-н-пропенилфенокси)-4-N-пиперидинобутана составил около 83%, $T_{\text{пл.}}$ 105⁰С (соединение 2).

в) Получение 1-(2-н-пропенилфенокси)-бутил-4-N-пиридинийбромида.

Схема реакции:



Синтез проводился взаимодействием 1-(2-н-пропенилфенокси)-4-бромбутана (1 моль) с пиридином (1.5 моль). В реакционную трехгорлую колбу загружается толуольный раствор 1-(2-н-пропенилфенокси)-4-бромбутана и при перемешивании из капельной воронки подается рассчитанное количество пиридина. Смесь перемешивается при 110⁰С в течение 5 час. Образующаяся соль выпадает в осадок. Он отделяется, промывается ацетоном и откачивается (с целью удаления следов растворителя и пиридина). Целевой 1-(2-н-пропенилфенокси)бутил-N-пипери-

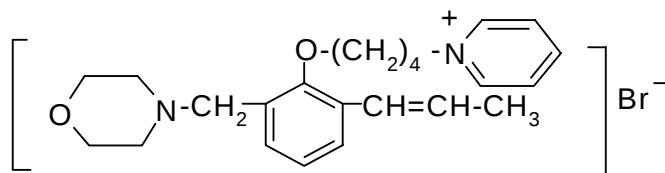
динийбромид получен с выходом 74%, $T_{\text{пл.}}$ 65⁰С (соединение 3).

г) Получение 1-(6-морфолинометил-2-н-пропенилфенокси)бутил-4-N-пиридиний бромида.

Синтез проводился, как и в предыдущем примере, при 110⁰С реакцией пиридина с 1-(6-морфолинометил-2-н-пропенилфенокси)-4-бромбутаном. Для получения указанных четвертичных солей вначале проводилась тройная конденсация 2-н-пропенилфенола с формальдегидом и морфолином при температуре 70-75⁰С в течение 4 час, эквимольных соотношениях

взятых реагентов. Выход 6-морфолинometил-2-пропенилфенола составил 88%, $T_{\text{кип.}}$ 160°C/55 мм рт. ст., n_D^{20} - 1.490, d_4^{20} - 0.988 г/см³. Далее осуществляется реакция конденсации (по Вильямсону) 1,4-дибромбутана с 6-морфолинometил-2-н-

пропенилфенолом при их молярном соотношении 2:1, температуре 80°C, времени 30 минут, в присутствии КОН. Далее (за счет подвижного атома брома) осуществляется реакция с пиридином:



Соотношение 1-(2-пропенилфенокси)-4-бромбутан : пиридин 1:1.5 мол. Реакция осуществляется в трехгорлой колбе, снабженной термометром, мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. В реакционную колбу загружается толуольный раствор 1-(2-пропенилфенокси)-4-бромбутана и при перемешивании при температуре 110°C из капельной воронки медленно подается рассчитанное количество циклического амина. Смесь перемешивается при этой температуре в течение 5 час. Образующаяся четвертичная соль выпадает в осадок. Масса промывается ацетоном и подвергается вакуумной перегонке для удаления невступившей в реакцию части взятого амина.

Полученный в аналогичных условиях по вышеописанной методике 1-(6-морфолинometил-2-пропенилфенокси-бутил)-N-пиридинитбромид синтезирован с выходом в 52.4% и $T_{\text{плав.}}$ 65°C (соединение 4).

Структуры синтезированных соединений установлены методами ИК и ЯМР-спектроскопии. Исследование их методом ДТА на дериватографе системы «Паулик-

Паулик-Эрдеи» при скорости подъема температуры 5°C в мин в токе воздуха показало, что все они обладают достаточно высокой термостабильностью.

¹H ЯМР-спектр 1-(2-н-пропенилфенокси)-4-N-пиперидиобутана (δ , м.д., ацетон-d₆): 1.38 м (2H, CH₂); 1.5 м (6H, 3CH₂); 1.8 м (2H, CH₂); 1.85 d (3H, CH₃), 1.5 м (6H, 3CH₂); 1.8 м (2H, CH₂); 1.85 d (3H, CH₃), 2.3 м (6H, 3CH₂-N), 3.9 t (2H, OCH₂); 6.15 м (1H, =CH), 6.6-7.1 м (4H, аром.); 7.31 d (1H, CH=).

¹³C-ЯМР-спектр: 18.7 (CH₃); 23.2 (CH₂); 24.5 (CH₂), 25.5 (2CH₂); 28.3 (CH₂); 54.2 (2N-CH₂); 58.5 (2N-CH₂); 67.5 (CH₂O); 110.5 (CH=); 120.5(=CH₂); 124.5 (=CH₂); 125 (CH); 125.5 (CH); 126 (C); 127 (CH=); 155.5 (C-O).

ИК-спектр 1-(2-н-пропенилфенокси)бутил-N-пиперидинийбромид, см⁻¹: 755, 1488, 3033 (аром.); 969, 1632 (CH=CH₂); 1241 (C-O); 1488, 2868, 2946 (CH₂); 1596 (C=N-аром.),

ИК-спектр 1-(6-морфолинometил-2-пропенилфеноксибутил)-N-пиридиний-бромид, см⁻¹: 771, 1489, 3058 (аром.); 915, 1635 (CH=CH); 1243 (C-O); 1454, 2920 (CH₂); 1601 (C=N-аром.)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания на бактерицидную активность против СВБ проводили по общепринятой методике с использованием питательной среды «Постгейта В» при температуре 32°C. Образцы (с синтезированными соединениями) и эталон

(морфолин) выдерживались при этой температуре в течение 15 суток. О бактерицидной активности судили исходя из количества образующегося сероводорода (в зависимости от количества добавки). Результаты приводятся в таблице.

Результаты испытаний на бактерицидную активность азотсодержащих соединений.

Соединение	Концентрация, мг/л	Степень подавления роста СВБ, %
1-(н-2-пропенилфеноксид)-4-N-диэтиламинобутан (соединение 1)	50	10
— " —	75	15
— " —	100	22
— " —	150	25
— " —	200	29
1-(2-н-пропенилфеноксид)-4-N-пиперидинобутан (соединение 2)	50	18
— " —	75	28
— " —	100	30
— " —	150	79
— " —	200	80
1-(2-н-пропенилфеноксид)-4-N-бутилпиридинийбромид (соединение 3)	50	75
— " —	75	100
— " —	100	100
1-(6-морфолинометил-2-н-пропенилфеноксид)-4-N-бутилпиридинийбромид (соединение 4)	50	88
	75	100
	100	100
Морфолин (эталон)	50	13
	75	19
	100	26
	150	28
	200	36

Как видно из таблицы, наилучшими противобактериальными свойствами обладают соединения 3 и 4, содержащие в структуре одновременно пиридиновый фрагмент и анион брома. При их концентрации 75 мг/л степень подавления роста СВБ составляет 100%. Уменьшение концентрации их до 50 мг/л способствует уменьшению роста СВБ в среднем до 82%. Обнаружено, что наличие в структуре соединения 4 морфолинометильной группы мало отражается на усилении бактерицидной активности.

Что же касается бактерицидных

свойств морфолина, взятого в качестве эталона, то даже в концентрации 200 мг/л степень подавления роста СВБ не превышает 36%.

Следует отметить, что синтезированные нами соединения 1-4 можно использовать и в качестве ингибиторов коррозии. Они обладают хорошими ингибирующими свойствами по отношению к нелегированной стали Ст.3 в сложных водно-солевых растворах, насыщенных сероводородом, содержащих минеральные соли и различные углеводороды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 5962184 США. Фоторезистная композиция. МПК⁶ 6G03F 7/004, 1999//РЖХ 2000, 00.17-19Н.217П
2. Пат. 5994022 США. Радиационно-чувствительная полимерная композиция. МПК⁶ G03F 7/004, 1999//РЖХ 2000, 00.22-19Н.230П
3. Магerrамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку: изд. БГУ. 2001. 246 с.
4. Кудрявцев Д.Б., Пантелеева А.Р., Юрина А.В. Полимерные ингибиторы сероводородной коррозии. // Нефтехимия. 2009. том 49. №3. С. 211-216.
5. Моисеева Л.С., Кондратова О.В. Биокоррозия нефтегазопромыслового оборудования и химические методы ее подавления. // Защита металлов. 2005. том 41. №4. С. 417-426.
6. Шель Н.В., Цыганкова Л.Е., Ким Р.Я. Новое поколение ингибиторов коррозии металлов для нефтедобывающей и нефтехимической промышленности. Материалы II Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. 2007. том 3. С. 467.

NEFTÇIXARMADA SULFATREDUKSIYAEDİCİ BAKTERİYALARIN İNKİŞAFININ QARŞISINI ALAN YENİ REAGENTLƏR

**A.M.Məhərrəmov, M.R.Bayramov, M.A.Ağayeva, G.M.Mehdiyeva,
G.M.Bayramova, Ş.Z.Qasimova**

2-Propenilfenol əsasında tərkibində azot atomu ilə yanaşı aromatik halqa ilə qoşulmuş ikiqat rabitə və brom anionu olan azotsaxlayan birləşmələr alınmış, və sulfatreduksiyaedici bakteriyaların (SRB) qarşısını alan reagentlər kimi tədqiq edilmişdir. Yüksək bakterisid xassələr 1-(2-propenilfenoksi)-4-butil-N-piridiniumbromid və onun morfolinometilləşdirilmiş törəməsində aşkar olunmuşdur. Belə ki, onların 75 mq/l qatılığında SRB-nin inkişafının qarşı 100% alınır.

Açar sözlər: propenilfenol, bakterisid xassələr, ammonium duzları, inhibitorlar

NEW REAGENTS FOR SUPPRESSION OF GROWTH OF SULPHATE-RESTORING BACTERIAS AT OIL EXTRACTING

**A.M.Magerramov, M.R.Bairamov, M.A.Agayeva, G.M.Mehdiyeva,
G.M.Bairamova, Ş.Z.Gasimova**

On the basis of 2-propenylphenol we have obtained nitrogen-containing compounds that include in their structures, besides nitrogen, an aromatic ring-coupled multiple bond and a bromine anion. Also, they have been examined as reagents for suppression of the growth of sulphate-restoring bacteria (SRB). High bactericidal properties have been revealed at 1-(2-propenylphenoxy)-4-butyl-N-pyridiniumbromide and its morpholynemethylated derivative. At their concentration of 75 mg/l, the degree of suppression of the growth of SRB makes up 100%.

Keywords: propenylphenol, bactericide, ammonium salts, inhibitors.

Поступила в редакцию 05.12.2012.