НЕФТЕХИМИЯ, 2023, том 63, № 2, с. 180–190

УДК 547.566:661.894

8-АЛЛИЛ-1,3-БЕНЗОКСАЗИНЫ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ И БИОЦИДОВ ПРИ НЕФТЕДОБЫЧЕ

© 2023 г. Г. М. Мехтиева[1,*]

[1] Бакинский Государственный Университет, Баку, AZ-1148 Азербайджан
[*]E-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 06 октября 2022 г.
После доработки 28 февраля 2023 г.
Принята к публикации 27 марта 2023 г.

Приведены результаты исследований по изучению ингибиторных и бактерицидных свойств ряда аллилзамещенных 1,3-бензоксазинов, а также их водорастворимых производных в водно-солевых и углеводородных системах, насыщенных сероводородом. Выявлена существенная зависимость ингибиторных свойств исследованных соединений по отношению к стали марки Ст3 (Ст3Гсп ГОСТ 380-2005) от количества метиленовых групп в структурах соединений, связанных с атомом азота 1,3-оксазинового кольца, а также бактерицидной активности против роста сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) от структуры соединений. Установлено, что с увеличением количества метиленовых групп в молекуле защитные свойства исследованных соединений растут, в то время как бактерицидные свойства падают. Показано, что более высокие ингибирующие (максимальная степень защиты ~97%) и бактерицидные (максимальная степень подавления роста СВБ ~100%) свойства проявляют соединения с ароматическими заместителями у атома азота 1,3-оксазинового кольца.

Ключевые слова: 1,3-бензоксазины, нефтедобыча, ингибиторы коррозии, сульфатвосстанавливающие бактерии, бактерициды

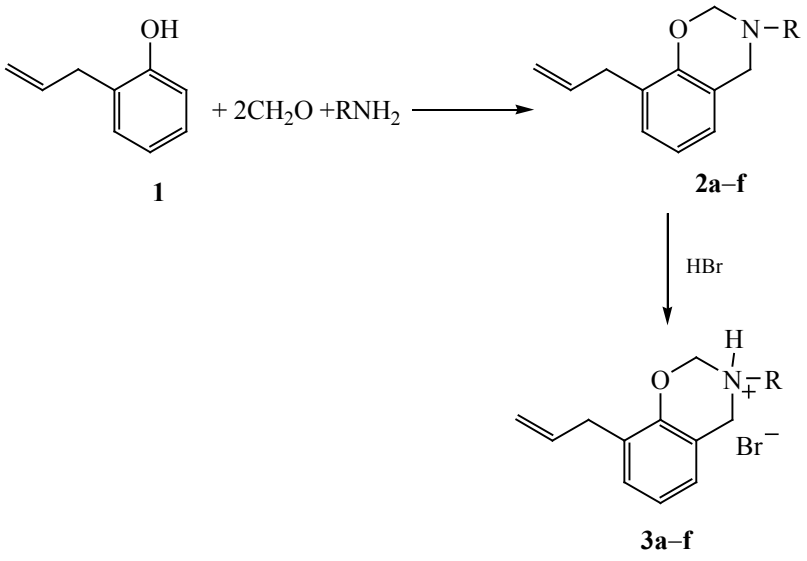
DOI: 10.31857/S0028242123020028, **EDN:** HJRONV

Защита скважин, трубопроводов и др. металлических конструкций от сероводородной, углекислотной, солевой коррозии, а также биокоррозии под воздействием многочисленных микроорганизмов, в первую очередь, СВБ – одна из актуальных проблем нефтедобывающей промышленности [1–5].

При интенсификации процессов добычи нефти одним из удобных, экологически оправданных методов является законтурное заводнение нефтяных пластов речными, морскими или другими природными водами, при использовании которых происходит усиленный рост СВБ, продуцирующих сероводород в результате своей жизнедеятельности. Бактерии могут способствовать также и образованию так называемых «биополимеров» пласта, представляющих собой слизистые скопления, нередко являющиеся причиной закупорки транспортных и др. линий [6, 7].

Запасы легких нефтей в мире неуклонно уменьшаются, поэтому в перспективе должны непрерывно усовершенствоваться технологии добычи более тяжелых нефтей. Так, например, геологические запасы тяжелых и высоковязких нефтей в России оцениваются в 6–7 млрд т и в ближайшие годы они считаются основной базой развития нефтедобычи. Очевидно, в технологии добычи подобных нефтей обязательно будут включены и тепловые методы, уменьшающие их вязкость, а также применение растворителей и др. веществ [7].

Среди разработанных способов предотвращения роста СВБ и обеспечения надежной длительной ингибиторной защиты используемого в промышленности оборудования основным приемом остается применение водорастворимых поверхностно-активных химических веществ из числа различных классов органических соединений, со-



1 **2a–f** **3a–f**

R = C_3H_7 (**2a**, **3a**), C_6H_{13} (**2b**, **3b**), C_8H_{17} (**2c**, **3c**), C_6H_5 (**2d**, **3d**), $C_6H_5CH_2$ (**2e**, **3e**), BrC_6H_4 (**2f**, **3f**).

Схема. Синтез аллилзамещенных 1,3-бензоксазинов (**2a–f**) и их аммонийных солей (**3a–f**).

держащих в структурах функциональные группы и гетероатомы (N, S, P, O и др.) [8–11]. Несмотря на имеющийся в настоящее время достаточно широкий ассортимент ингибиторов коррозии, в настоящее время идет постоянный поиск новых, более эффективных веществ на основе доступных видов сырья [12, 13].

В настоящей статье приведены результаты исследований антикоррозионных и бактерицидных свойств ряда функциональнозамещенных 1,3-бензоксазинов, а также их аммонийных солей, содержащих в структурах объемный катион с аллильной группой в ароматическом кольце, и Br^--анион. Принципиальная схема их синтеза приведена выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве исходных реагентов использовали: 2-аллилфенол (98%, «Sigma-Aldrich». $T_{кип}$ 220–221°C, d =1.028 г/см^3, n_D^{20} 1.578); пропиламин (99%, «Sigma-Aldrich». $T_{кип}$ = 48°C, d = 0.7173 г/см^3, n_D^{20} 1.3879); гексиламин (99%, «Karmalab». $T_{кип}$ = 131–132°C, d = 0.765 г/см^3), октиламин (99%, «Alfa Aesar»), анилин (99%, «Karmalab». $T_{кип}$ = 184°C, d = 0.8786 г/см^3), бензиламин (99%, «Sigma-Aldrich». $T_{кип}$ = 185°C, d = 0.981 г/см^3), броманилин (99%. $T_{пл}$ = 60–64°C), а также KOH (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), безводный прокаленный Na_2SO_4 (ч.д.а., ЗАО «Вектон») и формалин (37%-ный водный раствор формальдегида, «Karmalab»). В реакции и при экстракции в качестве растворителя применяли осушенный и перегнанный бензол (ч.д.а., ЗАО «Вектон»).

Синтез соединений **2a–f** проводили по ранее проверенной общей методике [14–16]. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, содержащую рассчитанное количество формалина, охлажденного до температуры 5–10°C, добавляли по каплям первичный амин. Реакционную смесь перемешивали при температуре 5–10°C в течение 0.5 ч (при использовании броманилина реакцию проводили без охлаждения, при комнатной температуре), затем по каплям добавляли 2-аллилфенол и полученную смесь перемешивали 1.5–2 ч при 95–98°C (по реакции Манниха). Реакционную смесь охлаждали, разбавляли бензолом, органический слой промывали 5%-ным водным раствором KOH (30 мл) и сушили над Na_2SO_4. Растворитель и непрореагировавшую исходную смесь реагентов удаляли из массы с по-

мощью роторного испарителя. Продукты **2a–f** извлекали перегонкой в вакууме.

^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектры синтезированных соединений **2a–f** зарегистрированы с помощью ЯМР-спектрометра (AVANCE 300) (Bruker). Растворителем служит $CDCl_3$ (99.8%, кат. номер 151831, «Sigma-Aldrich»). ИК-спектры соединений **2a–f** и **3a–f** зарегистрированы на ИК-Фурье спектрофотометре Varian 640 FT-IR в области частот 4000–400 см$^{-1}$ при комнатной температуре

8-Аллил-3-пропил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин (**2a**) получен по общей методике [14] взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) 2-аллилфенола (**1**), 16.2 мл формалина (0.2 моль)) и 5.9 г (0.1 моль) пропиламина (см. схему). Выход **2a** 68%. $T_{кип}$ =134–136°C/3–4 мм. n_D^{20} = 1.5291, d = 1.0223 г/см^3.

^{1}H ЯМР-спектр ($CDCl_3$, δ, м.д.): 1.07 (3H, т, J = 6 Hz, CH_2–CH_3); 1.65–1.78 (2H, м, –CH_2–CH_3); 2.82 (2H, т, J = 7 Hz, N–CH_2–CH_2); 3.48 (2H, д, J = 6 Hz, =CH–CH_2–Ar); 4.09 (2H, д, N–CH_2–Ar); 4.99 (2H, д, O–CH_2–N); 5.15–5.25 (2H, м, CH_2=CH–); 6.06–6.15 (1H, м, CH_2=CH–); 6.93–7.12 (3H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 11.86; 21.46; 33.81; 50.33; 53.42; 82.69; 115.45; 120.03; 125.59; 127.61; 127.97; 136.97; 152.04.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 749 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3072 (C–H-аром), 1464, 1335, 2959, 2931 (CH_2, CH_3); 1637 (C=C-аллил); 1593 (C=C-аром); 2878, 934 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1216 (C–O); 1139 (C–N).

Найдено, %: C 77.33; H 8.78; N 6.42. Вычислено $C_{14}H_{19}NO$, %: C 77.38; H 8.81; N 6.45.

8-Аллил-3-гексил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин (**2b**) получен также по известной методике конденсацией 13.4 г (0.1 моль) 2-аллилфенола (**1**), 16.2 мл формалина и 8.4 г (0.1 моль) гексиламина. Выход **2b** 73%. $T_{кип}$ = 154–156°C/3–4 мм. n_D^{20} = 1.5157, d = 1.0301 г/см^3.

^{1}H ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 0.95 (3H, т, J = 6 Hz, CH_3); 1.34–1.62 (8H, $(CH_2)_4$); 2.79 (2H, т, J = 6 Hz, N–CH_2–CH_2); 3.4 (2H, д, J = 7 Hz, =CH–CH_2); 4.05 (2H, с, N–CH_2–Ar); 4.95 (2H, с, O–CH_2–N); 5.09–5.15 (2H, м, CH_2=); 5.99–6.12 (1H, м, =CH–); 6.83–7.05 (3H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 14.13; 22.92; 27.05; 28.01; 31.83; 33.77; 51.47; 52.50; 82.68; 115.6; 120.00; 125.53; 127.49; 128.29; 136.89; 137.15; 151.86.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3073 (C–H-аром), 1462, 1375, 1335, 2951, 2929 (CH_2, CH_3); 1638 (C=C-аллил); 1593 (C=C-аром); 2855, 931 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1220 (C–O); 1138 (C–N).

Найдено, %: C 78.68; H 9.69; N 5.38. Вычислено $C_{17}H_{25}NO$, %: C 78.72; H 9.71; N 5.4.

8-Аллил-3-октил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин (2c) получен взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) **1**, 16.2 мл формалина и 12.9 г (0.1 моль) *н*-октиламина при температуре 95°C в течение 2 ч. Выход **2c** 71%. $T_{кип}$ = 179–180°C/1–2 мм. n_D^{20}= 1.5085, d_4^{20} = 1.0379 г/см^3.

^{1}H ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 0.95 (3H, т, J = 6 Hz, CH_3); 1.34–1.62 (12H, $(CH_2)_6$); 2.78 (2H, т, J = 9 Hz, N–C$\underline{H}_2$–CH_2); 3.4 (2H, д, J = 6 Hz, =CH–C$\underline{H}_2$); 4.04 (2H, с, N–CH_2–Ar); 4.93 (2H, с, O–CH_2–N); 5.08–5.13 (2H, м, CH_2=); 5.99–6.12 (1H, м, =CH–); 6.83–7.05 (3H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 14.17; 22.73; 27.34; 28.22; 29.35; 31.91; 33.71; 50.44; 51.48; 52.50; 82.56; 115.37; 119.94; 125.52; 127.46; 136.87; 151.86.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3075 (C–H-аром), 1461, 1376, 1333, 2924, 2952 (CH_2, CH_3); 1638 (C=C-аллил); 1593 (C=C-аром); 2853, 926 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1221 (C–O); 1137 (C–N).

Найдено,%: C 79.68; H 10.13; N 4.67. Вычислено $C_{19}H_{29}NO$, %: C 79.39; H 10.17; N 4.88.

8-Аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин (**2d**) получен взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) **1** со смесью 16.2 мл формалина и 9.3 г (0.1 моль) анилина. Выход 71%. $T_{кип}$ = 179–180°C/1–2 мм. n_D^{20} = 1.5650, d_4^{20} = 1.020 г/см^3.

^{1}H ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 3.64 (2H, д, J = 6 Hz, CH_2=CH–C$\underline{H}_2$); 4.81 (2H, с, N–CH_2–Ar); 5.31–5.36 (2H, м, CH_2=); 5.57 (2H, с, O–CH_2–N–); 6.21–6.35 (1H, м, Ar–CH_2–C$\underline{H}$=); 7.10–7.51 (8H, м, аром). ^{13}C ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, ppm): 33.96; 50.78; 79.55; 115.75; 117.91; 118.37; 120.55; 120.77; 121.30; 125.05; 128.21; 129.56; 136.99; 148.49; 152.24.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 694 (монозамещенное ароматическое кольцо); 750 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3026 (C–H-аром), 1497, 1463, 1369, 2892 (CH_2); 2848, 942 (C–H кратной связи аллиль-

ного фрагмента); 1637 (C=C-аллил); 1599 (C=C-аром); 1221 (C–O); 1156 (C–N).

Найдено, %: C 81.15; H 6.80; N 5.52. Вычислено $C_{17}H_{17}NO$, %: C 81.24; H 6.82; N 5.57.

8-Аллил-3-бензил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин (**2e**) получен взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) 2-аллилфенола (**1**) (Aldrich) со смесью 16.2 мл формалина (Karmalab) (37%-ный водный раствор формальдегида (200 ммоль)) и 10.7 г (0.1 моль) бензиламина (Aldrich). Реакцию проводили в среде 20 мл бензола при температуре 90°C в течение 3 ч. Выход 65%. $T_{кип}$ = 159–161°C/3–4 мм. n_D^{20} = 1.5341, d_4^{20} = 1.109 г/см^3.

^{1}H ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 3.61 (2H, д, J = 6 Hz, –C$\underline{H}_2$–CH=CH_2); 4.09 (2H, с, N–CH_2–Ar); 4.14 (2H, с, N–CH_2–Ar); 5.07 (2H, с, N–CH_2–O); 5.28-5.34 (2H, м, –CH_2–CH=C$\underline{H}_2$); 6.19–6.32 (1H, м, CH=); 6.98–7.57 (8H, аром). ^{13}C ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 34.01; 50.05; 55.72; 82.39; 115.66; 119.78; 120.36; 125.88; 127.57; 128.22; 128.65; 129.21; 129.80; 137.09; 138.44; 151.99.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 699 (монозам. аром. кольцо); 745 (1,2,3-замещенное ароматическое кольцо); 3064, 3027 (C–H-аром); 1462, 1367, 2895 (CH_2); 2849, 933 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1639 (C=C-аллил); 1595 (C=C-аром); 1210 (C–O); 1127 (C–N).

Найдено, %: C 81.49; H 7.19; N 5.24. Вычислено $C_{18}H_{19}NO$, %: C 81.48; H 7.22; N 5.28.

8-Аллил-3-(4-бромофенил)-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*][1,3]оксазин (2f) получен тройной конденсацией 13.4 г (0.1 моль) **1**, 16.2 мл формалина и 17.2 г (0.1 моль) 4-броманилина (Aldrich) в среде 20 мл бензола. Реакция проводилась при температуре 90°C в течение 3 ч. Выход 58%. $T_{кип}$ = 170–172°C/3–4 мм. n_D^{20} = 1.5381, d_4^{20} = 1.099 г/см^3.

^{1}H ЯМР-спектр ($CDCl_3$; δ, м.д.): 3.47 (2H, д, J = 6 Hz, –C$\underline{H}_2$–CH=CH_2); 4.65 (2H, с, N–CH_2–Ar); 5.13–5.19 (2H, м, –CH_2–CH=C$\underline{H}_2$); 5.40 (2H, с, N–CH_2–O); 6.03–6.16 (1H, м, CH=); 6.95–7.44 (7H, аром). ^{13}C ЯМР-спектр: 34.01; 50.05; 55.72; 82.39; 115.66; 119.73; 120.36; 125.88; 127.57; 128.22; 129.21; 137.10; 138.44; 152.00.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 769 (1,2,3-зам. аром. кольцо); 819 (1,4-зам. аром. кольцо); 3072 (C–H-аром); 1491, 1463, 1374, 2894 (CH_2); 2849, 946 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1638 (C=C-аллил); 1590 (C=C-аром); 1220 (C–O); 1157 (C–N); 526 (Br).

Найдено, %: C 61.81; H 4.86; N 4.22. Вычислено $C_{17}H_{16}BrNO$, %: C 61.83; H 4.88; N 4.24.

Соединения **2a**–**f** – вязкие жидкости оранжевого и желтого цветов с характерным запахом; не смешиваются с водой, но хорошо растворяются в органических растворителях (ацетон, бензол, CCl_4, $CHCl_3$).

Соединения **3a**–**f** получены пропусканием HBr через соединения **2a**–**f** при комнатной температуре в среде 15 мл бензола (схема). HBr получали реакцией KBr (ЗАО «Вектон») с 98% H_2SO_4 (ЗАО «Вектон»). По окончании реакции полученные четвертичные аммонийные соли **3a**–**f** отфильтровывали, неоднократно промывали бензолом и сушили под глубоким вакуумом. Они представляют собой твердые вещества светло-желтого (**3a**–**e**) и зеленого цветов (**3f**), хорошо растворимые в воде и спиртах.

8-Аллил-3-пропил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3a) получен взаимодействием 5 г (0.023 моль) **2a** с HBr, полученного реакцией 4.1 г (0.035 моль) KBr с 98% H_2SO_4. Выход 76%, $T_{пл}$ = 145°C. Найдено, %: C 56.34; H 6.71; N 4.69. Вычислено $C_{14}H_{20}NOBr$, %: C 56.43; H 6.75; N 4.71.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 751 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3355 (N^+–H); 1471, 1318, 2937, 2779 (CH_2, CH_3); 1642 (C=C-аллил); 1597 (C=C-аром); 2838, 914 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1267 (C–O); 1194 (C–N).

8-Аллил-3-гексил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3b) получен реакцией 5 г (0.019 моль) **2b** с HBr, который получен взаимодействием 3.5 г (0.028 моль) KBr с 98% H_2SO_4. Выход 78%, $T_{пл}$ = 149°C. Найдено,%: C 59.81; H 7.71; N 4.11. Вычислено $C_{17}H_{26}NOBr$, %: C 59.99; H 7.70; N 4.13.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3330 (N^+–H); 1467, 1376, 1335, 2924, 2557, 2400 (CH_2, CH_3); 1650 (C=C-аллил); 1595 (C=C-аром); 2855, 979 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1242 (C–O); 1213 (C–N).

8-Аллил-3-октил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3c) получен на основе 5 г (0.017 моль) **2c** с HBr. HBr получен реакцией 3.1 г (0.025 моль) KBr с 98% H_2SO_4. Выход 75%,

$T_{пл}$ = 135°C. Найдено,%: C 61.88; H 8.18; N 3.77. Вычислено $C_{19}H_{30}NOBr$, %: C 61.95; H 8.21; N 3.80.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 748 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3235 (N^+–H); 1466, 1376, 1422, 2926, 2854 (CH_2,CH_3); 1639 (C=C-аллил); 1593 (C=C-аром); 2854, 979 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1263 (C–O); 1202 (C–N).

8-Аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3d) получен реакцией 5 г (0.02 моль) **2d** с HBr (газ) (бромоводород получен реакцией 3.6 г (0.03 моль) KBr («Karmalab») с серной кислотой (98%) («Karmalab»)). Выход 69%, $T_{пл}$ = 169°C. Найдено, %: C 61.36; H 5.41; N 4.15. Вычислено $C_{17}H_{18}NOBr$, %: C 61.46; H 5.46; N 4.22.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 692 (монозамещенное ароматическое кольцо); 751 (тризамещенное ароматическое кольцо); 3282 (N^+–H); 1464, 2892 (CH_2); 1650 (C=C-аллил); 1594 (C=C-аром); 2847, 993, 913 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1196 (C–O); 1072 (C–N).

8-Аллил-3-бензил--3,4-дигидро-2H-бензо[*e*]-[1,3]оксазин-3-ий бромид (3e) получен реакцией 5 г (0.019 моль) **2e** с HBr, полученного взаимодействием 2.24 г (0.019 моль) с KBr («Karmalab») с серной кислотой (98%) («Karmalab»). Выход 92%. $T_{пл}$ =155°C. Найдено,%: C 62.39; H 5.78; N 4.01. Вычислено $C_{17}H_{18}NOBr$, %: C 62.44; H 5.82; N 4.05.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 699 (монозам. аром. кольцо); 746 (тризам. аром. кольцо); 2516 (N^+–H); 1462, 1377 (CH_2); 919 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1637 (C=C-аллильного фрагмента); 1594 (C=C-аром); 1200 (C–O); 1098 (C–N); 491 (Br^-).

8-Аллил-3-(4-бромофенил)-3,4-дигидро-2H-бензо[*e*][1,3]оксазин-3-ий бромид (3f) получен реакцией 5 г (0.015 моль) **2f** с HBr, полученного взаимодействием 1.8 г (0.019 моль) с KBr («Karmalab») с серной кислотой (98%), («Karmalab»). Выход 89%, $T_{пл}$ = 125°C. Найдено,%: C 49.49; H 4.11; N 3.48. Вычислено $C_{17}H_{17}Br_2NO$, %: C49.66; H 4.17; N 3.41.

ИК-спектр (см$^{-1}$): 751 (тризам. аром. кольцо); 840 (1,4-дизам. аром. кольцо); 2507 (N+–H); 1466 (CH_2); 916 (C–H кратной связи аллильного фрагмента); 1639 (C=C–аллильного фрагмента); 1593 (C=C–аром); 1194 (C–O); 1012 (C–N); 517 (Br); 421 (Br^-).

С целью выявления антикоррозионных свойств соединений **2a**–**f** и **3a**–**f** при температуре 25°C были проведены различные эксперименты в водно-солевых средах, содержащих 3% NaCl и углеводороды (керосин) (при соотношении керосин : вода = 1 : 9 об. %), насыщенных сероводородом по методике [17]. Испытания проводили на пластинках из нелегированной стали марки Ст. 3, которые предварительно очищали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном, промывали спиртом и дистиллированной водой, сушили и взвешивали на аналитических весах. Измеряли площадь поверхности пластинки (для проведения последующих вычислений). Концентрация испытуемых соединений 50–150 мг/л. Оценку эффективности синтезированного нами соединения проводили по потере массы стальной пластинки за 5 ч (в сравнении с данными, полученными без какого-либо ингибитора в одинаковых условиях) и вычисляли скорость коррозии (K, г/м^2 ч) и степень защиты стали от коррозии (Z, %):

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

где m_1 – масса пластинки до испытания, г; m_2 – масса пластинки после испытания, г; S – площадь поверхности пластинки, м^2; τ – время, ч;

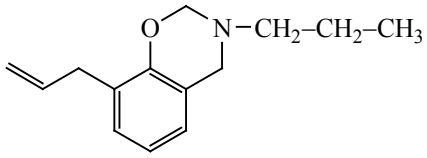
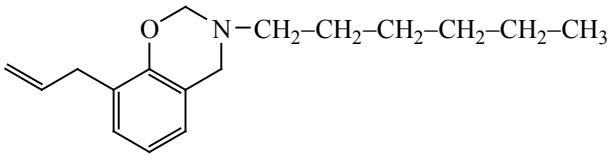
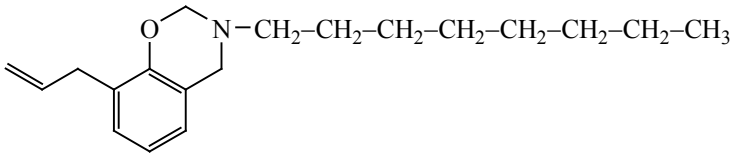
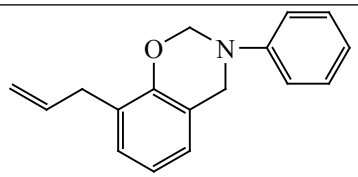
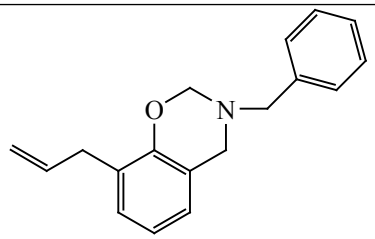
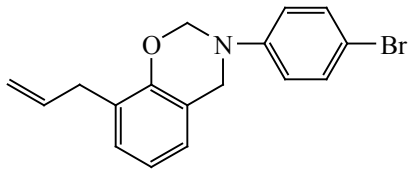
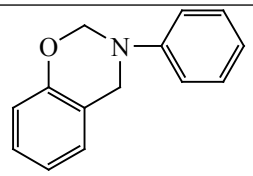
$$Z = \frac{k_1 - k_2}{k_1} \times 100,$$

где k_1 – скорость коррозии без ингибитора, г/м^2·ч; k_2 – скорость коррозии в присутствии ингибитора, г/м^2 ч.

Эффективность подавления роста СВБ испытуемых четвертичных аммонийных солей (**3a**–**f**) определяли по известной методике [18]. Согласно методике, испытуемые реагенты вводили в различных концентрациях (50, 100, 150, 200 мг/л) в водную среду, инокулированную накопительной культурой СВБ (титр СВБ 10^8 клеток в 1 мл), выделенных из промысловых вод №3669 нефтяного месторождения «Бибигейбатнефть».

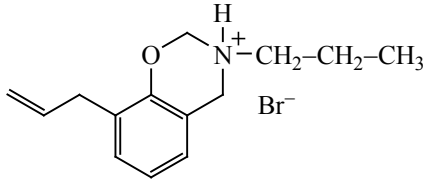
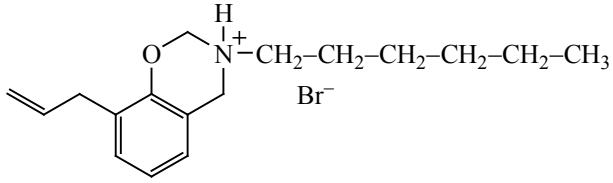
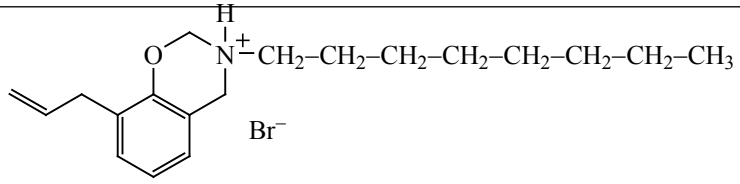
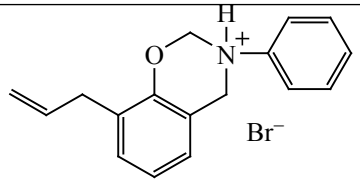
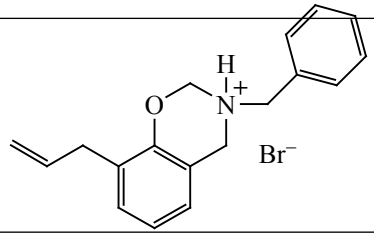
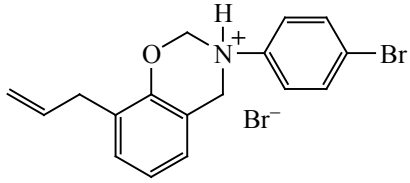
Наличие микроорганизмов определяли путем посева пробы пластовой воды в селективную сре-

Таблица 1. Результаты антикоррозионных испытаний соединений **2a–f** в водно-солевой-углеводородной среде, насыщенной сероводородом

№	Соединения	Концентрация, мг/л	K, г/м^2·ч	Z, %
2a		100	2.1720	51.3
		150	1.9802	55.6
2b		100	1.6368	63.3
		150	0.8940	79.9
2c		100	1.5119	66.1
		150	0.7651	82.8
2d		50	1.5592	65.0
		100	0.7209	83.8
		150	0.3897	91.3
2e		50	0.8295	81.4
		100	0.4906	89.0
		150	0.3129	93.0
2f		50	0.5352	88.0
		100	0.4460	90.0
		150	0.2480	94.4
2g		150	2.2166	50.3
	Без ингибитора	–	4.46	–

ду Постгейта Б методом серийных разведений. Оценку биоцидных свойств веществ в отношении планктонных бактерий СВБ проводили на основании испытаний их растворов с концентрацией 50, 100, 150 и 200 мг/л. Для этого были взяты 8 (восемь) стерильных стеклянных флаконов объе-

Таблица 2. Результаты антикоррозионных испытаний соединений **3a**–**f** в водно-солевой-углеводородной среде, насыщенной сероводородом

	Соединения	Концентрация, мг/л	*K*, г/м^2·ч	*Z*, %
3a		50	1.6234	63.6
		100	1.2934	71.0
3b		50	1.3826	69.0
		100	0.8920	80.0
3c		50	1.6769	62.4
		100	0.7804	82.5
3d		50	0.6289	85.9
		100	0.2944	93.4
3e		50	0.4460	90.0
		100	0.2007	95.5
3f		50	0.3523	92.1
		100	0.1383	96.9
	Без ингибитора	–	4.46	–

мом 100 мл в шесть из которых вводили по 2 мл водного раствора каждого из веществ **3a**–**f**. Для контрольного опыта в 7-ю ампулу добавляли 2 мл дистиллированной воды, а в 8-ю ампулу – 2 мл этанола. В каждую из этих стеклянных емкостей была добавлена проба пластовой воды, отобранная из скважины № 3669 НГДУ «Бибигейбатнефть», содержащая 10^8 об/мл

Таблица 3. Результаты бактерицидных исследований соединений **3a**–**f** (концентрация 200 мг/л)

Соединение	*N*, клетки СВБ/мл	*S*, %
Дистиллированная вода (контроль)	10^8	–
Морфолин (для сравненния)	10^5	37.5
3a	10^1	87.5
3b	10^2	75.0
3c	10^5	37.5
3d	10^4	50.0
3e	10^1	87.5
3f	10^0	100.0

Таблица 4. Результаты бактерицидных исследований соединений **3a**, **e**, **f**

Соединение	Концентрация соединений **3a, 3e, 3f**, мг/л					
	50		100		150	
	клетки СВБ/мл	*S*, %	клетки СВБ/мл	*S*, %	клетки СВБ/мл	*S*, %
Дистиллированная вода	10^8	–	10^8	–	10^8	–
3a	10^4	50.0	10^3	62.5	10^1	87.5
3e	10^5	37.5	10^3	62.5	10^2	75.0
3f	10^3	62.5	10^1	87.5	10^0	100.0

бактерий SRB до измерительной линии. Количество СВБ определяли путем закрытия горлышка флаконов и их тщательного пе-ремешивания, а через 24 ч из каждого флакона отбирали по 1 мл и методом серийных разведений высевали в среду Постгейта Б и инкубировали в термостате при 30±2°C в течение 30 дней. Во избежание ошибок в ходе эксперимента тесты проводились три раза. Степень уничтожения бактерий веществами определяется выражением:

$$S = \frac{(\log N_0 - \log N_{инг})}{\log N_0} \times 100,$$

где N_0, $N_{инг}$ – количество бактерий в исходном и исследуемых пробах соответственно.

Для сравнения исследуемых соединений в качестве эталона была взята известная бактерицидная присадка – морфолин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в структурах соединений **2a**–**f** и **3a**–**f** фрагментов с кратной связью, N-замещенных функциональных заместителей, четвертичных аммониевых групп и Br-анионов позволяет их рассматривать в качестве потенциальных ингибиторов коррозии, биоцидов при нефтедобыче и т.д. [4–10].

Поэтому, преследовалась цель, исследовать соединения **2a**–**f** и **3a**–**f** в качестве ингибиторов коррозии стали Ст. 3 в водно-солевой-углеводородной среде, насыщенной сероводородом, при температуре 25°C и времени 5 ч. Результаты исследований приведены в табл.1 и 2.

Из табл. 1 видно, что исследуемые 1,3-бензоксазины **2a**–**f** в концентрациях 50, 100 и 150 мг/л обладают ингибирующими свойствами в кислой углеводородной среде. Наиболее высокой ингибирующей активностью обладают соединения **2d**, **e**, **f** с ароматическим заместителем (при концентрации их 150 мг/л степень защиты достигает 94%). Среди 1,3-бензоксазинов с алкильными заместителями наиболее высокой степенью защиты обладает **2c**, содержащий в структуре октильный заместитель (при концентрации его 150 мг/л степень защиты составляет 82.8%).

С целью выявления влияния кратной аллильной связи на антикоррозионные свойства исследуемых соединений **2a**–**f**, был синтезирован 1,3-бенз-

оксазин (**2g**) (для сравнения) по идентичной методике на основе фенола, формальдегида и анилина, и исследован в качестве ингибитора сероводородной коррозии стали в концентрации 150 мг/л. Показано, что исследуемое соединение без аллильного заместителя в концентрации 150 мг/л оказывает ингибирующее действие 50.3%.

Учитывая высокие ингибирующие свойства бензоксазинов с ароматическим заместителем (**2d**, **e**, **f**), представлялась цель исследовать антикоррозионные свойства их при сравнительно низкой концентрации (50 мг/л) (табл. 1). Выявлено, что исследуемые соединения **2d**, **e**, **f** при указанной концентрации обладают степенью защиты 65, 81 и 88% соответственно.

Из табл. 2 видно, что при переходе с 1,3-бензоксазинов **2a**–**f** к их аммонийным солям **3a**–**f** наблюдается увеличение ингибирующей активности соединений. Это, в первую очередь, вероятно, связано с их растворимостью в воде, а также наличием аниона брома. Так, как и в случае 1,3-бензоксазинов **2a**–**f** при исследовании аммонийных солей **3a**–**f** наблюдается аналогичная закономерность ингибирующей активности соединений, т.е. на их защитные свойства и в этом случае наблюдается влияние заместителей в бензоксазиновом цикле. Это можно объяснить их высокими хемосорбционными свойствами на стали Ст. 3.

Соединения **3a**–**f** были также исследованы в качестве реагентов для подавления роста СВБ. Результаты исследования соединений **3a**–**f** при концентрации 200 мг/л (табл. 3) показали, что они обладают бактерицидными свойствами против роста СВБ. Как видно из результатов исследований (табл. 3) наиболее высокой степенью подавления роста СВБ (100%) обладает **3f**, содержащий в структуре помимо аниона брома и других функциональных групп, N-замещенный бромфенильный фрагмент. Сравнительно низкой бактерицидной активностью (~37%) обладает **3c** с длинным N-октильным заместилем, который по активности почти соответствует показателям известной бактерицидной присадки – морфолина, используемого для сравнения.

Из результатов исследований (табл. 3) видно, что сравнительно высокой активностью (87.5–100%) обладают соединения **3a**, **3e** и **3f**. Поэтому, преследовалась цель исследовать указанные соединения при более низких концентрациях (50, 100 и 150 мг/л). Результаты исследований приведены в табл. 4. Показано, что степень подавления соединений **3a**, **3e** и **3f** при концентрации 50 мг/л составляет соответственно 50, 37.5 и 62.5%, при 100 мг/л – 62.5, 87.5%, а при 150 мг/л – 87.5, 75 и 100%. Результаты исследований дают возможность отнести их к эффективным реагентам, могущих найти применение в нефтедобывающей промышленности.

Результаты исследований показали, что исследуемые 1,3-бензоксазины обладают одновременно ингибирующими и бактерицидными свойствами и, можно сказать, что по свойствам не уступают показателям используемых традиционных ингибиторов и бактерицидов [13, 19], а во многих случаях и превосходят их [20–22]. Например, ингибитор сероводородной коррозии – гетероциклическое соединение 1,3-диамил-5-аминобензоил-6-метилурацил предлагается использовать в концентрации 200 мг/л. В этом случае степень защиты составляет 95.6% [20]. С другой стороны, разработанный ингибитор «Нефтегаз-2010», обладающий одновременно антикоррозионными и бактерицидными свойствами, расходуется в больших количествах (500 мг) [22] и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования по получению ряда органических соединений – производных 2-аллилфенола, содержащих в структурах аллильный, бензоксазиниевый фрагменты и другие функциональные заместители, а также их исследованию в качестве ингибиторов коррозии и реагентов против роста СВБ при нефтедобыче, позволяют сделать вывод об их полифункциональных свойствах и возможности применения их в нефтяной отрасли.

В настоящее время потребность подобных соединений непрерывно увеличивается. Ингибиторы, используемые при добыче нефти и газа, должны обладать также и бактерицидными свойствами, что позволяет предотвращать биокоррозию используемого оборудования и увеличить срок их службы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайд-

жанской Республики (Грант № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Мехтиева Г.М. – к.х.н., науч. сотр. лаборатории «Химия алкенилфенолов», ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4293-6555

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arya A.K., Jain R., Bisht S.* Corrosion inhibitors in oil and gas industry – A critical review // Tailored Function mat. 2022. V. 15. P. 355–369. https://doi.org/10.1007/978-981-19-2572-6_27
2. *Al-Azzawi W.K., Salih S.M., Hamood A.F., Al-Azzawi R.K., Kzar M.H., Jawoosh H.N., Shakier L.M., Al-Amiery A., Kadhum A.A.H., Isahak W.N.R.W., Takriff M.S.* Adsorption and theoretical investigations of a Schiff base for corrosion inhibition of mild steel in an acidic environment // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2022. V. 11. № 3. P. 1063–1082. https://www.researchgate.net/publication/363117177
3. *Chapagain A., Acharya D., Das A.K., Chhetri K., Oli H.B., Yadav A.P.* Alkaloid of rhynchostylis retusa as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M H_2SO_4 solution // Electrochem 2022. V. 3. P. 211–224. https://doi.org/10.3390/electrochem3020013
4. *Mehdiyeva G.M., Bairamov M.R., Hosseinzadeh Sh.B., Hasanova G.M.* Allylphenoxypiperidinium halides as corrosion inhibitors of carbon steel and biocides // Turk J Chem. 2020. V. 44. № 3. P. 670–686. https://doi.org/10.3906/kim-2001-23
5. *Mekhtieva G.M., Magerramov A.M., Bairamov M.R., Agaeva M.A., Khoseinzade Sh.B., Gasanova 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. Chemistry, 2015. V. 55. № 3. P. 247–251. https://doi.org/10.1134/S0965544115030081
6. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А*. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей: проблемы и решения / Матер.XVIII Менд. Съезда. Москва. 2007. Т. 4. С. 496.
7. *Назина Т.Н., Соколова Д.Ш., Бабич Т.Л., Семенова Е.М., Ершов А.П., Биджиев С.Х., Борзенков И.А., Полтараус А.Б., Хисамеддинов М.Р., Тоурова Т.П.* Микроорганизмы низкотемпературных месторождений тяжелой нефти (Россия) и возможности их применения для вытеснения нефти // Микробиология. 2017. Т. 86. № 6. С. 748–761 [*Nazina T.N., Sokolova D.Sh., Babich T.L., Semenova E.M., Ershov A.P., Bidzhiev S.Kh., Borzenkov I.A., Poltaraus A.B., Khisametdinov M.R., Tourova T.P.* Microorganisms of low-temperature heavy oil reservoirs (Russia) and their possible application for enhanced oil recovery // Microbiology. 2017. V. 86. № 6. P. 773. https://doi.org/10.1134/S0026261717060121].
8. *Левашова В.И., Мудрик Т.П.* Реагенты для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 479–483 [*Levashova V.I., Pirogov N.V.* Reagents for the suppression of growth of sulfate-reducing bacteria // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 6. P. 484–489. https://doi.org/10.1134/S0965544108060145].
9. *Кудрявцев Д.Б., Пантелеева А.Р., Юргина А.В., Волошина А.Д.* Антикоррозионное действие и противомикробные свойства бромидов алкилдиметил(гидроксиалкил)аммония // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 303–308 [*Kudryavtsev D.B., Pantleeva A.R., Yurina A.V., Voloshina A.D., Lukashenko S.S., Zobov V.V., Khodyrev Yu.P., Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya.* Anticorrosive effects and antimicrobial properties of alkyldimethyl(hydroxyalkyl)ammonium bromides // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 4. P. 293–298. https://doi.org/10.1134/S096554411103008X].
10. *Нафикова Е.В., Левашова В.И., Дегтярь Т.Ф.* Синтез бактерицидов и ингибиторов сероводородной коррозии на основе диэтиламина, гидрохлорида пиперилена и изопрена // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 397–400 [*Nafikova E.V., Levashova V.I., Dekhtyar T.F.* Synthesis of bactericides and inhibitors of hydrogen sulfide corrosion from diethylamine and piperylene and isoprene hydrochlorides // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 5. P. 391–294. https://doi.org/10.1134/S0965544111050112].
11. *Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Везирова И.А., Шатирова 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 [*Veliev M.G., Chalabieva A.Z., Vezirova I.A., Shatirova M.I., Gadzhieva M.I.* Functional derivatives of acetylene as reagents for inhibiting the growth of sulfate-reducing bacteria in oil production // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 5. P. 484–488. https://doi.org/10.1134/S0965544110060137].
12. *Дидух А.Г., Нефедов А.Н., Бондарь Г.П., Елеусизова Э.Д., Абдухалыков Д.Б., Ивашов Н.А., Шокатаева Д.Х.* Исследование влияния ингибиторов коррозии на скорость коррозии металла и микробиологические

показатели ингибирующего раствора // Ингибиторы коррозии. 2017. Т. 36. № 1. С. 32–36.

13. *Исмаилов О.Д.* Исследование причин коррозии нефтепромыслового оборудования и разработка ингибиторов-бактерицидов на основе имидазолинов // SOCAR Proceedings. 2019. № 4. P. 61–66. https://doi.org/10.5510/OGP20190400412
14. *Мехтиева Г.М.* Синтез и антимикробная активность 3-замещенных 8-пропенилбензо[*e*][1,3]оксазинов // Журн. прикладной химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 253–259 [*Mehdiyeva G.M.* Synthesis and antimicrobial activity of 3-substituted 8-propenylbenzo[*e*][1,3]-oxazines // Russian J. of Applied Chemistry. 2021. V. 95. № 2. P. 277–283. https://doi.org/10.1134/S1070427222020070].
15. *Burke W.J.* 3,4-Dihydro-1,3,2-H-benzoxazines. reaction of p-substituted phenols with N,N-dimethylolamines // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 609–611.
16. *Burke W.J., Bishop J.L., Glennie E.L.M., Bauer W.N.* A new aminoalkylation reaction. Condensation of phenols with dihydro-1,3-aroxazines // J. of Org. Chemistry. 1965. № 30. P. 3423–3427. https://doi.org/10.1021/jo01021a037
17. *Магеррамов М.Р., Байрамов М.Р., Хосеинзадэ Ш.Б., Агаева М.А., Мехтиева Г.М., Алиева С.Г.* Синтез ингибиторов сероводородной коррозии для нефтедобычи // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 473–475 [*Magerramov A.M., Bairamov M.R., Khoseinzade Sh.B., Agaeva M.A., Mekhtieva G.M., Aliyeva S.G.* Synthesis of hydrogen sulfide corrosion inhibitors for oil production // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 423–425. https://doi.org/10.1134/S0965544113060121].
18. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов. РД 39-0147-103-350-89 // ВНИИСПТнефт, Уфа, 1989, 21 с.
19. *Миргородская А.Б., Лукашенко С.С., Яцкевич Е.И., Кулик Н.В., Волошина А.Д., Кудрявцев Д.Б., Пантелеева А.Р., Зобов В.В., Захарова Л.Я., Коновалов А.И.* Агрегационное поведение, антикоррозионное действие и противомикробная активность бромидов алкилметилморфолиния // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 434–439. https://doi.org/10.7868/S0044185614040111
20. *Мустафин А.Г., Хуснитдинов Р.Н., Фаттахов А.Х., Гимадиева А.Р., Абдрахманов И.Б.* Способ защиты стали от сероводородной коррозии // Заявка на изобретение № 2543018 С1 РФ. 2015. Бюлл. изобретений № 6. 27.02.2015.
21. *Дубинская Е.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* Ингибиторная защита стали в сероводородных средах // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 5. С. 2814–2822.
22. *Азимов Н.А., Ахмедова А.В., Газиева Р.К., Ибрагимова Г.Б.* Применение бактерицид-ингибитора серии «НЕФТЕГАЗ» для защиты от микробиологической коррозии подземного оборудования обводненных скважин месторождения «Нефтяные камни» // PROCEEDINGS. 2015. № 1. С. 40–45. https://doi.org/10.5510/OGP20150100232