

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **046490**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |   |   |
|---|---|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента<br/><b>2024.03.20</b></p> <p>(21) Номер заявки<br/><b>202391355</b></p> <p>(22) Дата подачи заявки<br/><b>2023.03.31</b></p> | <p>(51) Int. Cl. <b>C07C 57/145</b> (2006.01)<br/><b>C07C 211/03</b> (2006.01)<br/><b>C09K 8/528</b> (2006.01)<br/><b>C09K 8/54</b> (2006.01)<br/><b>C23F 11/12</b> (2006.01)<br/><b>C23F 11/14</b> (2006.01)</p> |
|---|---|

---

**(54) АЛКИЛАМИННЫЙ КОМПЛЕКС МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК БАКТЕРИЦИД-ИНГИБИТОР**


---

- |  |  |
|--|--|
| <p>(31) <b>a20220072</b></p> <p>(32) <b>2022.04.22</b></p> <p>(33) <b>AZ</b></p> <p>(43) <b>2023.10.31</b></p> <p>(96) <b>2023/011 (AZ) 2023.03.31</b></p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:<br/><b>ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ<br/>ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАДЕМИКА Ю.<br/>МАМЕДАЛИЕВА МНОАР (AZ)</b></p> <p>(72) Изобретатель:<br/><b>Аббасов Вагиф Магеррам оглы,<br/>Аббасов Муталлим Магеррам оглы,<br/>Агамалиева Дурна Бабек кызы,<br/>Ахмедбекова Саида Фуад кызы,<br/>Рзаева Нияр Шикар кызы, Рустамли<br/>Гюлай Юсиф кызы, Ибрагимли<br/>Шарабаны Насиб кызы, Мусаева<br/>Кира Закир кызы (AZ)</b></p> <p>(74) Представитель:<br/><b>Касум-Заде Э.А. (AZ)</b></p> | <p>(56) <b>US-A-3408341<br/>US-A-2977309</b><br/>РЗАЕВА Н.Ш. и др. Разработка эффективного бактерицида и ингибитора CO<sub>2</sub>-коррозии. ПРАКТИКА ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ, 2019, Т. 24, № 2, с. 52-58, doi: 10.31615/j.corros.prot.2019.92.2-5, реферат, с. 54 левая колонка</p> <p>QURAIISHI M.A., JAMAL D. Development and testing of all organic volatile corrosion inhibitors. Corrosion, 2002, Vol. 58, No. 5, p. 387-391, doi: 10.5006/1.3277627, abstract, p. 387, right column, table 1</p> <p>ITO Y. et al. Coerced photodimerization reaction in the solid state through amine salt formation. Tetrahedron, 2003, Vol. 59, No. 37, p. 7323-7329, doi: 10.1016/S0040-4020(03)01140-2, p. 7323, right column, table 1</p> |
|--|--|

- 
- (57) Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно - к синтезу алкиламинного комплекса малеиновой кислоты и его применению в качестве бактерицида-ингибитора против сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). Основная цель, поставленная в изобретении, состоит в синтезе экономически выгодных новых бактерицидов-ингибиторов, полученных на основе безотходной и простой технологии, не приводящей к экологическим загрязнениям и обладающей высоким защитным свойством при сравнительно низких концентрациях, с широкой сырьевой базой полифункционального действия и высоким антибактериальным свойством в отношении СРБ и в расширении их ассортимента. Растворы алкиламиновых комплексов малеиновой кислоты при концентрации 50 мг/л проявляют 100%-ные бактерицидные свойства, снижая количество клеток бактерий до нуля, тем самым полностью останавливают рост клеток бактерий.
- 

**B1****046490****046490****B1**

Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно - к синтезу алкиламинового комплекса малеиновой кислоты (МК) и его применению в качестве бактерицида-ингибитора против сульфатредуцирующих бактерий (СРБ).

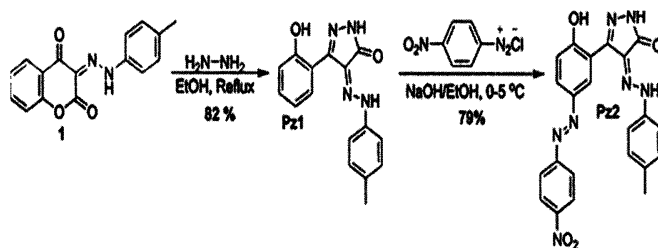
Нефтехимическая промышленность, в том числе и нефтепереработка, относится к отраслям с бактерицидной активностью. Учитывая большие объемы производимых и перерабатываемых продуктов, богатыми компонентами, способными к агрессивной биокоррозии - становится актуальной проблемой.

По этой причине синтез водо- и нефтерастворимых бактерицидных ингибиторов СРБ очень важен в нефтяной промышленности. Методики синтеза комплексных реагентов с антикоррозионными и бактерицидными свойствами включают адсорбционные и электрохимические исследования веществ [1].

В известном источнике [2] В.М. Адрианова и др. в полученном патенте описан 70% раствор 1-гидрокси-2-(1,3-оксазетидин)-3-ил этана в воде общей формулы  $C_4H_9O_2N$  в качестве ингибитора сульфатредуцирующих бактерий. Реагент обладает высоким биоцидным действием, низкой растворимостью в нефти и антикоррозионными свойствами.

В другом источнике [3] упоминается о деятельности одной из фирм Nalco Chemical Co (США), имеющих наибольший опыт в решении проблемы микробиологической коррозии. Созданный этой фирмой более эффективный бактерицид "VISCO-D-3036" успешно применяется против бактериологической коррозии. Помимо остановки жизнедеятельности СРБ, реагент оказывает эффективное действие и в отношении аэробных бактерий. Недостатком реагента является то, что он теряет свое действие в водной среде с повышенной минерализацией. Кроме того, азотсодержащее органическое соединение "СК-601" может быть показано как реагент, созданный голландской компанией "SERVO". Реагент "СК-601" представляет собой темно-коричневую жидкость с повышенной вязкостью, но менее эффективен в качестве бактерицида, так как он токсичен.

В другом источнике [4] синтез азопиразолинонов Pz1 и Pz2 показан на схеме 1. Реакцией исходного недорогого (2-(4-метилфенил)гидразоно)-2,4-хромандиона (1) с гидразингидратом в кипящем этаноле был получен соответствующий 2-пиразолин-5-он (Pz1). Как показано на схеме 1, бис-азопиразолин-5-он (Pz2) получается в результате диазосочетания Pz1 с диазотированным 4-нитроанилином в щелочной среде.



Изучено бактерицидное действие в отношении СРБ, синтезированных Pz1 и Pz2, и было определено, что бактерицидное действие при концентрации 20 мг/л Pz1 - 50%, Pz2 - 66,7%.

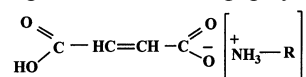
В источнике, более близком к предлагаемому изобретению [5], синтезирована норборн-5-ен-2-карбоновая кислота (НКТ) с выходом 97% взаимодействием циклопентадиена с акриловой кислотой и определены ее физико-химические свойства. На основе НКТ и диэтилентриамин (ДЭТА) синтезирован имидазолин с выходом 83%, и на его основе получены комплексы с гексилбромидом в различных соотношениях (1:1; 1:2; 1:3) и определены его физико-химические показатели. Проверено действие синтезированных ингибиторов на виды СРБ *Desulfovibrio desulfuricans* в среде микробиологической коррозии и установлено, что они обладают высоким биоцидным действием. Бактерицидный эффект образцов был рассчитан на основе использованного количества  $H_2S$ . Установлено, что синтезированный комплекс (имидазолин +  $C_6H_{13}Br$ ) 1:1 является биоцидом на 80% при концентрации 100 мг/л, комплекс (имидазолин +  $C_6H_{13}Br$ ) 1:2 составляет 97,4% при концентрации 100 мг/л, комплекс (имидазолин +  $C_6H_{13}Br$ ) 1:3 проявляет 99% бактерицидный эффект при концентрации 100 мг/л.

Недостатком этих бактерицидов-ингибиторов является то, что они получены по многостадийной и сложной технологии.

Факторы, которые следует учитывать перед использованием ингибитора коррозии в нефтяной и газовой промышленности, включают токсичность, экологические характеристики, доступность и стоимость.

Поставленной задачей в изобретении является синтез новых экономичных бактерицидов-ингибиторов с высоким защитным действием при достаточно низких концентрациях, широкой сырьевой базой, многофункциональным действием и высокими бактерицидными свойствами в отношении СРБ и расширение их ассортимента.

Поставленная задача в изобретении решается общей формулой:



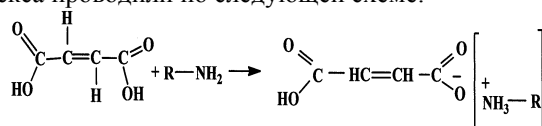
где R =  $C_9H_{19}$ ,

с получением алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в качестве бактерицида-ингибитора.

В отличие от известных бактерицидов-ингибиторов структурный состав предлагаемых комплексов имеет две функциональные группы, а также двойная связь содержит как алкильную, так и аминогруппу, что увеличивает ее бактерицидный эффект и обладает высокой бактерицидностью при низких концентрациях, убивая от 94 до 100% клеток СРБ.

С целью создания бактерицида-ингибитора с перечисленными характеристиками на основе малеиновой кислоты (ГОСТ 9803-75) и нониламина (CAS: 112-20-9) осуществляли синтез новых комплексов (нониламиновый комплекс - НКМК), при этом получены 20% растворы их в воде, этиловом (ГОСТ Р 52574-2006) и изопропиловом (ГОСТ 9805-84) спиртах и изучены бактерицидные свойства полученных комплексов в отношении СРБ.

Реакции синтеза комплекса проводили по следующей схеме:



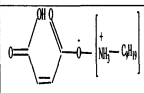
где R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

Физико-химические параметры и элементный состав синтезированного комплекса малеиновой кислоты с нониламином (НКМК) приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Вещество и его условное название	Агрегатное состояние	Цвет	Плотность (ρ <sub>20</sub> <sup>20</sup> ) гр/см <sup>3</sup>	Коэффициент преломления (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )
НКМК	порошкообразное	Белый	0.8908	1.3205

Таблица 2

Химическая формула	Брутто формула	Элементный состав, %						Мол вес
		Рассчитано			Найдено			
		C	H	N	C	H	N	
	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	59.77	10.34	5.36	59.5	10	5.4	261

ИК-спектр синтезированного вещества снимали на Bruker Alpha Fugue спектрометре при длине волны 600-4000 см<sup>-1</sup>, показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22 № 700060, плотность определяли по ГОСТ 3900-2000.

В следующих экспериментах описаны способы получения нониламиновых комплексов малеиновой кислоты, синтезированной в качестве бактерицида, предлагаемого в изобретении:

Эксперимент 1. Комплекс на основе малеиновой кислоты и нониламина (НКМК) синтезировали следующим способом. Синтез комплекса проводится при комнатной температуре в мольном соотношении веществ 1:1, т.е. соответственно в стеклянную колбу вместимостью 100 мл вносили 5,8 г малеиновой кислоты. Затем к малеиновой кислоте, взятой при комнатной температуре, добавляли по каплям 7,15 г нониламина (CAS: 112-20-9) и перемешивали в течение 30 мин с помощью стеклянной мешалки, реакцию продолжали до тех пор, пока лакмусовая бумажка не показывала нейтральную среду. Поскольку реакция экзотермическая, поддерживали постоянную температуру, помещая колбу в чашку Петри с холодной водой.

В результате реакции получают 12,8 г конечного продукта, что составляет 99% от теоретического выхода. Полученный комплекс имеет пастообразную форму и растворим в воде, изопропиловом и этиловом спирте. Структура комплекса подтверждена методом ИК-спектроскопии и представлена на фиг. 1.

В ИК-спектре наблюдаются следующие полосы поглощения: деформационные (721, 1422, 1466 см<sup>-1</sup>) и валентные (2852, 2921, 2955 см<sup>-1</sup>) колебания связи C-H групп CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>; валентность группы COO- (1545 см<sup>-1</sup>); валентность группы =CH (3012 см<sup>-1</sup>); полоса поглощения аммониевой группы -N+H (2569, 2585 см<sup>-1</sup>).

Эксперимент 2. Процесс синтеза нониламинового комплекса малеиновой кислоты в мольном соотношении 1:2 проводили аналогично эксперименту 1. Отличие состоит в том, что в данном случае для реакции берут 5,8 г (1 моль) малеиновой кислоты и через капельницу добавляют 15 г (2 моль) нониламина (CAS 111-86-4). Выход этого продукта составляет 20,5 г (98,5% от теоретического).

Структура НКМК, синтезированного в мольном соотношении 1:2, подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Были приготовлены 20% растворы комплекса в воде, этиловом и изопропиловом спиртах, определены их физико-химические показатели, представленные в табл. 3.

Таблица 3

20% растворы комплексов	Цвет	Агрегатное состояние	Плотность, ( $\rho^{20}$ ) г/см <sup>3</sup>	Коэффициент преломления, ( $n_D^{20}$ )
Раствор НКМК в воде	желтоватый	жидкость	1.0098	1.3621
Раствор НКМК в этиловом спирте	желтоватый	жидкость	0.8293	1.3945
Раствор НКМК в изопропиловом спирте	желтоватый	жидкость	0.8070	1.3850

Для изучения бактерицидного действия синтезированного комплекса использовали следующий метод.

Бактерицидные свойства ингибитора определяли по ГОСТ 18963-73. Во время испытания использовали виды "Desulfovibrio desulfuricans" и штамм 1143 СРБ. Питательной средой для роста бактерий является среда Postgate В [6].

Ингредиенты, необходимые для приготовления питательной среды Postgate В, рассчитывали на 1 л воды. рН среды должен быть в пределах 7,0-7,5.

Состав питательной среды Postgate В следующий:

кислота дигидроортофосфата калия ( $KH_2PO_4$ ) - 0,5 г (ГОСТ 4198-75);

сульфат магния ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) - 2 г (ГОСТ 4523-77);

хлорид аммония ( $NH_4Cl$ ) - 1,0 г (ГОСТ 3773-72);

хлорид натрия ( $NaCl$ ) - 2 г (ГОСТ 4233-77).

После стерилизации всех растворов к раствору реагента добавляют 30% стерилизованной пластиковой воды. Смесь нагревают до кипения и быстро охлаждают под водой, тем самым удаляя растворенный кислород из питательной среды.

Для оптимизации разработки СРБ среда Postgate В включает следующие дополнения:

сульфат железа  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (5% раствор в 2% соляной кислоте) - 0,5-2 мл (ГОСТ 4148-78);

гидрокарбонат натрия  $NaHCO_3$  (5% раствор в воде) - 1 мл (ГОСТ 4201-79);

раствор кристаллического сульфида натрия ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ), приготовленный на 1% растворе  $Na_2CO_3$  1 мл (ГОСТ 2053-77).

Тест на определение СРБ проводили в предварительно стерилизованных пробирках объемом 20 мл [7]. Для определения численности бактерий в среде, не содержащей ингибиторов, бактерии сначала разбавляли, высевали и выдерживали в термостате (ТУ 64-1-1382-83) при температуре 30-32°C при инкубационном периоде 7-14 дней. Определено, что количество бактерий в среде без ингибиторов, взятой за контроль, составляет  $n=10^8$ .

Затем в среду вносили синтезированный комплекс в концентрациях 5, 25 и 50 мг/л и выдерживали в термостате в течение 7-14 суток при температуре 30-32°C по расчету количества  $H_2S$ , образующегося в среде. Образование  $H_2S$  определяли йодометрическим титрованием. Комплекс препятствовал развитию чужеродных микроорганизмов в исследуемой среде.

Приготовление питательной среды: после стерилизации всех растворов к раствору реагентов добавляют 30% стерильной пластиковой воды. Смесь нагревают до кипения и быстро охлаждают под водой, тем самым удаляя растворенный кислород из питательной среды. Затем добавляют следующее: жидкий экстракт, сульфат железа(II), аскорбиновую кислоту и раствор  $NaHCO_3$  по каплям до рН 7-7,5. При необходимости добавляют также 1% раствор хлористого водорода. Среду проверяют рН-метром.

Вся операция проводится в стерильных условиях подальше от газа. Горловину колб, пробки, накопники пипеток стерилизуют прокалыванием.

В конце эксперимента развитие СРБ можно определить по следующим признакам:

образование осадка темного цвета на дне емкости;

образование сероводорода;

при наличии живых форм СРБ.

Необходимые реагенты и тара:

стерильные пробирки объемом 20 см<sup>3</sup>;

стерильные пипетки объемом 1, 2, 5 см<sup>3</sup>;

стерильные колбы объемом 100 см<sup>3</sup>.

I этап. Обнаружение СРБ: после добавления в пробирки процентных растворов реактивов вместе с раствором и 1 мл бактериальных клеток пробирки помещают в термостат при 30-35°C и выдерживают в течение 14 суток. После изучения бактерицидной активности реагентов скорость восстановления СРБ рассчитывают по следующей формуле (ОСТ 39-234-89):

$$X \text{ мг/л } \text{H}_2\text{S} = \frac{N(I) \times V(I) - N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{H}_2\text{O})} \times 17000$$

Исходя из количества  $\text{H}_2\text{S}$ , определенного в результате расчета, рассчитывается бактерицидное действие реагента по следующей формуле:

$$Z = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100$$

Количество  $\text{H}_2\text{S}$  в среде без  $C_1$ -ингибитора равно количеству  $\text{H}_2\text{S}$  в среде с  $C_2$ -ингибитором.

II этап. Контроль I и по 1 мл каждой из проб брали отдельно, после промывки проводили посев в среду Постгейт Б и выдерживали в термостате при  $32^\circ\text{C}$  в течение 1 недели. В конце эксперимента определяли количество бактерий, результаты представлены на фиг. 2:

В среде без ингибиторов количество бактерий ( $n_b \approx 10^8$ ) составляет сотни миллионов. Отсюда приходим к выводу, что в безреагентной среде выросло 100 миллионов бактериальных клеток ( $10^8$ ). Количество бактерий в пробах, отобранных при концентрациях 5, 25 и 50 мг/л в реагентных средах, изменилось следующим образом. Все пробы уменьшили количество бактерий с  $10^8$  до 10 при концентрациях 5 и 25 мг/л, а при концентрации 50 мг/л - с  $10^8$  до 0, тем самым полностью останавливая развитие бактериальных клеток.

Результаты испытаний НКМК, синтезированных в мольном соотношении 1:1, в качестве бактерицида против сульфатредуцирующих бактерий приведены в табл. 4.

Как указано в табл. 4, НКМК в концентрации 5 мг/л составляет 95%; 20% раствор НКМК в воде - 95,2%; 20% раствор НКМК в этиловом спирте - 97,5%; 20% раствор НКМК в изопропиловом спирте - 98,4%; НКМК в концентрации 25 мг/л - 97,6%; 20% раствор НКМК в воде - 98,6%; 20% раствор НКМК в этиловом спирте - 98,9%; 20% раствор НКМК в изопропиловом спирте - 99%, а при концентрации 50 мг/л все образцы обладают 100% бактерицидным действием и полностью останавливают жизнедеятельность бактерий.

III этап. Контроль II, фаза I по 1 мл каждой из проб брали отдельно, после промывки проводили посев в среду Постгейт Б и выдерживали в термостате при  $32^\circ\text{C}$  в течение 1 недели. В конце эксперимента определяли количество бактерий, результаты представлены на фиг. 2, количество бактерий снижали с  $10^8$  до 0 с высокими результатами в обоих экспериментах.

В результате проведенных исследований установлено, что алкиламиноновый комплекс синтезированной малеиновой кислоты обладает более высоким бактерицидным действием, чем промышленные ингибиторы (Pz.1 и Pz.2), взятые для эталона, полностью останавливает развитие сульфатредуцирующих бактерий, обладая более высоким бактерицидным действием.

Таким образом, двойные связи, алкильные и функциональные группы, содержащиеся в алкиламиноновом комплексе малеиновой кислоты, которые придают ему высокие бактерицидные свойства, растворяют клеточную стенку сульфатредуцирующих бактерий и вызывают остановку жизнедеятельности бактерий, непосредственно воздействуя на ядро, поэтому она предлагается в качестве бактерицида-ингибитора против сульфатредуцирующих бактерий.

Таблица 4

Название комплексов	Концентрация вещества, С-мг/л	Число бактерий (количество клеток/мл)	Количество H <sub>2</sub> S мг/л	Бактерицидный эффект, Z-%
1	2	3	4	5
НКМК	5	10 <sup>1</sup>	8.7	97.6
	25	10 <sup>1</sup>	3.4	99
	50	-	-	100
20% раствор НКМК в воде	5	10 <sup>1</sup>	18	95.2
	25	10 <sup>1</sup>	5	98.6
	50	-	-	100
20% раствор НКМК в этиловом спирте	5	10 <sup>1</sup>	9.3	97.5
	25	10 <sup>1</sup>	3.8	98.9
	50	-	-	100
20% раствор НКМК в изопропиловом спирте	5	10 <sup>1</sup>	5.7	98.4
	25	10 <sup>1</sup>	4	99
	50	-	-	100
Pz 1	20	10 <sup>3</sup>		50
Pz 2	20	10 <sup>2</sup>		66.7
Контроль-I	24 мг/л			
Контроль -II	375 мг/л			
Контроль -III	10 <sup>8</sup>			

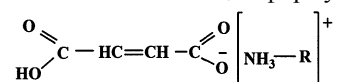
\* Контроль-I и Контроль-II показывают количество H<sub>2</sub>S в безбактериальной и бактериальной среде, взятой для целей контроля. (Контроль-I - СРБ на отсутствие содержания H<sub>2</sub>S в окружающей среде - 24 мг/л, контроль-II - СРБ на содержание H<sub>2</sub>S в окружающей среде - 375 мг/л).

#### Использованная литература

1. Y. Duda, R.G. Rueda, M. Galicia, H.I. Beltrn, L.Z. Rivera. Corrosion inhibitors: design, performance, and computer simulations // J. Phys. Chem. B, 2005, Vol. 109 (47), p. 22674-22684.
2. Патент 2173735 Россия, Средство для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий. Адрианов В.М., Алиева Р.С., Гафиатуллин Р.Р., и др., 2001, с. 254.
3. Справочник химика "21" химия и химическая технология.
4. M.A. Abbas, A.M. Eid, M.M. Abdou, A. Elgendy, R.A. El-Saeed, E.G. Zaki. Multifunctional Aspects of the Synthesized Pyrazoline Derivatives for API 5L X60 Steel Protection Against MIC and Acidization: Electrochemical, In Silico, and SRB Insights // ACS Omega, 2021, 6, 8894-8907.
5. Бабаева В.Х. Исследование влияния синтеза имидазолиновых комплексов норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты с гексилбромидом на процесс биокоррозии // Научные труды - Серия естественные и медицины, 2019, № 3(100), с. 161-167.
6. J.R. Postgate, L.L. Campbell. Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria. Bacteriol. Revs., 1966, Vol. 30, No. 4, p. 732-738.
7. Т.В. Аристовская, М.Е. Владимирская, М.М. Голлербах. Большой практикум по микробиологии. Москва: "Высшая школа", 1962, с. 491.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

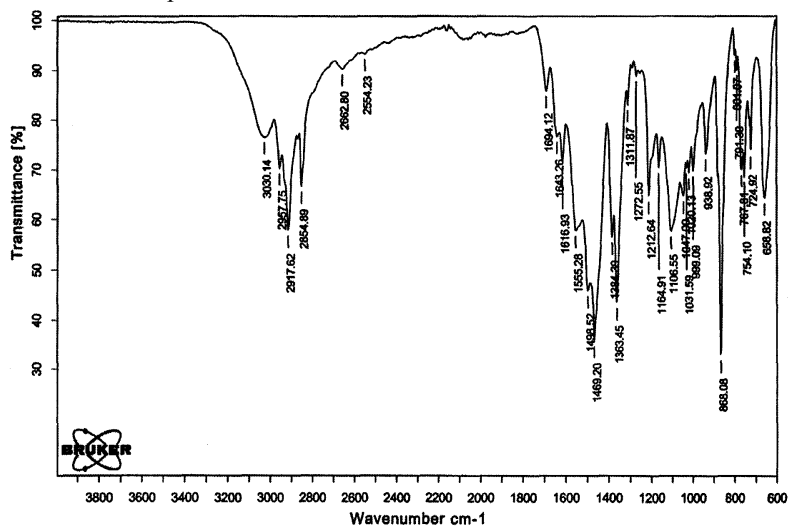
Алкиламиновый комплекс малеиновой кислоты общей формулы:



где R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>,

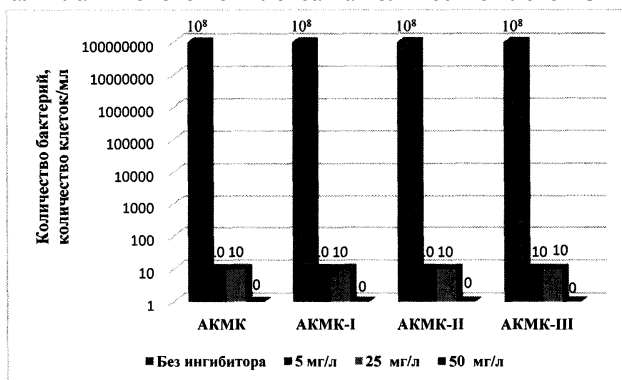
как бактерицид-ингибитор.

## ИК-спектр комплекса малеиновой кислоты с нониламином



Фиг. 1

## Графическое изображение бактерицидного действия алкиламинового комплекса на количество клеток СРБ



\* АКМК - алкиламиноый комплекс малеиновой кислоты;  
 АКМК-I - 20% раствор алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в воде;  
 АКМК-II - 20% раствор алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в этиловом спирте;  
 АКМК-III - 20% раствор алкиламинового комплекса малеиновой кислоты в изопропиловом спирте

Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2