

Г. Н. Гурбанов (д.х.н., доц.), Д. Б. Агамалиева (к.х.н., доц., зав. лаб.), А. Т. Шарифов (докторант)

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ЭФИРОВ 1,1,1-ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БАКТЕРИЦИД-ИНГИБИТОРОВ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева

Министерства науки и образования Азербайджана, лаборатория «Синтетические масла»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: gurbanovhuseyn23@gmail.com

G. N. Gurbanov, D. B. Agamaliyeva, A. T. Sharifov

STUDY OF COMPLEX SYMMETRICAL ESTERS OF 1,1,1-TRIMETHYLOLPROPANE AS EFFECTIVE BACTERICIDAL INHIBITORS

¹ Y.H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: gurbanovhuseyn23@gmail.com

Исследованы бактерицидные свойства сложных симметричных эфиров, синтезированных на основе алифатического неопентиола – 1,1,1-триметилолпропана (ТМП) с капроновой и пеларгоновой кислотами. Согласно полученным результатам, все эфиры ТМП при достаточно низких концентрациях обладают высоким защитным действием по отношению к сульфатвосстанавливающим бактериям. Установлено, что уже при концентрации 5 мг/л симметричные эфиры 1,1,1-триметилолпропана показывают бактерицидный эффект свыше 90%, а при концентрации 50 мг/л полностью предотвращают рост бактериальных клеток и оказывают при этом 100%-ный защитный эффект, по сравнению с промышленными ингибиторами АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10, которые при той же концентрации проявляют 60 и 40 %-ный биоцидный эффект соответственно. Симметричные эфиры ТМП с капроновой и пеларгоновой кислотами при концентрации 50 мг/л продемонстрировали 100%-ный бактерицидный эффект.

Ключевые слова: бактерицид-ингибиторы; бактерицидный эффект; сложные эфиры неопентиолов; симметричные эфиры; сульфатвосстанавливающие бактерии

Проблема микробиологической коррозии становится все более актуальной, так как микробиологический фактор является причиной до 80% всех коррозионных повреждений в нефтедобывающей промышленности. Повышенная зараженность нефтепромысловых вод различными группами микроорганизмов приводит к закупорива-

The bactericidal properties of complex symmetrical esters synthesized on the basis of the aliphatic neopentyl polyol 1,1,1-trimethylolpropane (TMP) with caproic and pelargonic acids were investigated. According to the obtained results, all TMP esters exhibit high protective activity against sulfate-reducing bacteria at relatively low concentrations. It was found that even at a concentration of 5 mg/L, symmetrical esters of 1,1,1-trimethylolpropane demonstrate a bactericidal effect exceeding 90%, while at a concentration of 50 mg/L they completely inhibit bacterial growth and provide a 100% protective effect. In contrast, the industrial inhibitors AMDOR-ИК-7 and AMDOR-ИК-10 at the same concentration exhibit biocidal effects of only 60% and 40%, respectively. Symmetrical esters of TMP with caproic and pelargonic acids demonstrated a 100% bactericidal effect at a concentration of 50 mg/L.

Key words: bactericidal effect; bactericidal inhibitors; neopentyl polyol esters; symmetrical esters; sulfate-reducing bacteria

нию пластов и снижению эффективности добычи нефти ¹. Сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) – это анаэробные микроорганизмы, не образующие спор, поглощают водород и восстанавливают сульфаты, сульфиты и другие соединения серы до сульфидов, при этом выделяя сероводород, который активно участвует в коррозионных процессах ². Взаимодействие сероводорода с металлическими поверхностями оборудования при-

Дата поступления 20.01.26

водит к образованию сульфида железа, что ухудшает качество нефти, повышает ее удельный вес и вязкость, а также снижает проницаемость пластов. Закупоривание капилляров дисперсными частицами сульфида железа и биомассой бактерий снижает проницаемость нагнетательных скважин на 30–40 %, негативно влияя на процесс разработки месторождений. На сегодняшний день основным методом борьбы с коррозией, вызванной СВБ, является применение химических реагентов, обладающих бактерицидными и ингибирующими свойствами^{3,4}. Эти вещества эффективно подавляют жизнедеятельность как планктонных, так и адгезионных форм СВБ, обеспечивая защиту металлического оборудования даже при небольших дозировках^{5,6}.

Синтез бактерицидно-ингибирующих реагентов необходим для нейтрализации сероводорода, подавления сульфатвосстанавливающих бактерий, защиты оборудования от коррозии в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Установлено, что известные промышленные бактерицидные ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10 обладают рядом недостатков, к которым относятся получение по многостадийной и сложной технологии, многокомпонентность и наличие высокой концентрации (250 мг/л). Помимо указанного, эти бактерициды содержат амидогруппы, нежелательные для окружающей среды.

Таким образом, разработка высокоэффективных и полифункциональных бактерицидно-ингибиторов является актуальной задачей.

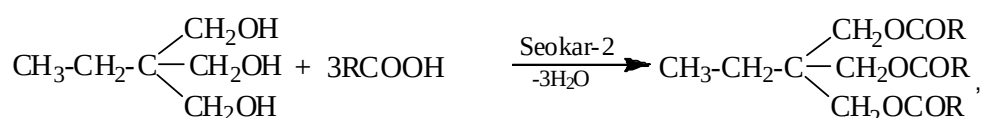
Целью настоящей работы является исследование бактерицидной активности сложных симметричных эфиров 1,1,1- триметилпропана и определение их эффективности в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали.

Материалы и методы

Симметричные эфиры ТМП синтезированы по известной методике^{7,8} по схеме 1. Определены физико-химические свойства синтезированных эфиров (табл. 1). Структура синтезированных симметричных эфиров подтверждена методами ИК- и ЯМР- спектроскопии.

Для изучения бактерицидных свойств ингибиторов в эксперименте был использован штамм СВБ *Desulfovibrio desulfuricans* 1143 вида. Приемлемой питательной средой для такого штамма служит среда «Postgate В»⁹. Для приготовления этой среды были использованы реактивы: дигидроортофосфат калия (KH_2PO_4) – 0.5 г, сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 2.0 г, хлорид аммония (NH_4Cl) – 1.0 г, хлорид натрия (NaCl) – 2.0 г. рН среды должен находиться в диапазоне 7.0–7.5. Для роста СВБ в среду «Postgate В» были добавлены следующие соединения: 0.5–2 мл сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5%-ный раствор в 2%-м растворе соляной кислоты), 1 мл гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (5%-ный водный раствор), 1 мл раствора кристаллического сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), приготовленного в 1%-ном растворе Na_2CO_3 .

Для предотвращения роста чужеродных организмов и протекания побочных процессов в



где R = $-\text{C}_5\text{H}_{11}$; $-\text{C}_8\text{H}_{17}$

Схема 1

Таблица 1

Физико-химические свойства сложных эфиров ТМП

№	Эфиры	Выход, %	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, d_4^{20} , г/см ³	Молекулярная масса	Брутто формула
1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCO-C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_5\text{H}_{11} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$ Симметричные эфиры ТМП с капроновой кислотой	90	1.4484	0.9772	476	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$
2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCO-C}_8\text{H}_{17} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_8\text{H}_{17} \\ \text{CH}_2\text{OCO-C}_8\text{H}_{17} \end{matrix}$ Симметричные эфиры ТМП с пеларгоновой кислотой	85	1.4536	0.9479	614	$\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}_6$

изучаемой среде, посуда и другие предметы, применяемые во время эксперимента, были простерилизованы.

Бактерицидные свойства ингибитора определяли по ОСТу 39-234-89.

Эксперимент был проведен по известной методике¹⁰ в заранее стерилизованных пробирках объемом 20 мл. С целью определения количества бактерий в среде без ингибитора, разбавленные бактерии размножали и выдерживали в термостате при температуре 30–32 °С в течение 14 дней. Было установлено, что число бактерий в среде в отсутствие ингибитора составляет $n = 108$ клеток/мл. Затем в пробирки с бактериями были добавлены синтезированные соединения в концентрациях 25, 50 и 100 мг/л и заново выдержаны в термостате в течение 14 сут при температуре 30–32 °С. Бактерицидное воздействие реагентов на жизнедеятельность СББ исследовали путем наблюдения в течение 15 дней и вычислением количества формирующегося H_2S . Образование H_2S идентифицировали методом иодометрического титрования анализируемых образцов.

Приготовление питательной среды было осуществлено следующим способом: после стерилизации всех растворов к раствору реагента было добавлено 30% простерилизованной пластовой воды. Смесь нагревали до кипения и быстро охлаждали под струей воды, таким образом удаляя растворенный кислород из питательной среды. Затем, добавляя по каплям жидкий экстракт, сульфат железа (II), аскорбиновую кислоту и раствор $NaHCO_3$, доводили pH среды до 7–7.5. В случае необходимости добавляли также 1%-ный раствор хлористого водорода. pH среды проверяли универсальной индикаторной бумагой.

Рост СББ оценивали по признакам:

- появление темного осадка на дне пробирки;
- выделение H_2S ;
- присутствие живых форм СББ.

После исследования биоцидной активности реагентов степень уменьшения СББ вычислялась по формуле:

$$X_{H_2S} = \frac{N_j \cdot V_j - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{H_2O}} \cdot 1700, \text{ мг/л} \quad (1)$$

где N_j – концентрация образца, мг/л;
 V_j – объем образца, л;
 $N_{Na_2S_2O_3}$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, мг/л;
 $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем тиосульфата натрия, л;
 V_{H_2O} – объем воды, л.

Бактерицидный эффект эфиров рассчитывался по количеству формирующегося H_2S по следующей формуле:

$$Z = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100, \% \quad (2)$$

где C_1 – концентрация H_2S в контрольной среде, мг/л;
 C_2 – концентрация H_2S , образующегося в среде реагента, мг/л.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования бактерицидно-ингибиторных характеристик сложных симметричных эфиров ТМП приведены в табл. 2.

Данные испытаний в пробирках, заданных как «Тест I», «Тест II» и принятых в качестве контрольных точек, указывают на количество сероводорода в среде в отсутствие и присутствии бактерий. В пробирке «Тест I» количество H_2S в питательной среде без СББ равно 24 мг/л, а в «Тест II» количество H_2S в среде, содержащей СББ, составляет 375 мг/л. «Тест III» указывает на число бактерий в питательной среде, установленной в качестве контрольного значения (108 клеток/мл).

Таблица 2

Бактерицидный эффект сложных симметричных эфиров ТМП

Структурная формула эфира	Концентрация, мг/л	Количество бактерий (число клеток/мл)	Концентрация H_2S , мг/л	Бактерицидный эффект, Z, %
$CH_3-CH_2-C \begin{cases} CH_2OCO-C_5H_{11} \\ CH_2OCO-C_5H_{11} \\ CH_2OCO-C_5H_{11} \end{cases}$	25	10^1	11.3	96.9
	50	-	-	100
	100	-	-	100
$CH_3-CH_2-C \begin{cases} CH_2OCO-C_8H_{17} \\ CH_2OCO-C_8H_{17} \\ CH_2OCO-C_8H_{17} \end{cases}$	25	-	7.1	98.1
	50	-	-	99.2
	100	-	-	100
Тест I	24 мг/л			
Тест II	375 мг/л			
Тест III	10^8 число клеток/мл			
АМДОР-ИК-7	50	-	-	60
	100	-	-	75
АМДОР-ИК-10	50	-	-	40
	100	-	-	80

Согласно данным проведенных исследований, симметричные эфиры 1,1,1-триметилпропана при концентрации 25 мг/л демонстрируют 98%-ную бактерицидную активность, снижая численность сульфатвосстанавливающих бактерий с одного миллиона до 101 клеток. При увеличении концентрации до 50 мг/л наблюдается полное подавление роста бактериальных клеток, обеспечивая 100%-ный защитный эффект. Для сравнения, промышленные ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10 при аналогичных концентрациях

проявляют лишь 60%-ную и 40%-ную бактерицидную эффективность соответственно.

Таким образом, симметричные эфиры 1,1,1-триметилпропана обладают высокой бактерицидной активностью против СББ. Эфиры 1,1,1-триметилпропана демонстрируют также значительный бактерицидный эффект. В связи с этим эти эфиры рекомендованы в качестве эффективных бактерицид-ингибиторов для борьбы с сульфатвосстанавливающими бактериями.

Литература

1. Морозов Ю.Д., Молодкин С.В. Применение бактерицидов и ингибиторов коррозии в процессах нефтедобычи // Экспозиция Нефть Газ.– 2009.– №4.– С.23-25.
2. Мамедьяров М.А., Аббасов В.М., Алиева Ф.Х. и др. Исследование бактерицидных свойств нитросоединений и амидов сложных эфиров алкениллантарных кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки.–2022.– Т.23, №2.– С.206-213.
3. Вдовина С.В., Будкевич Р.Л., Григорьева О.С. Бактерицидная активность некоторых ингибиторов коррозии // Вестник Казанского технологического университета.– 2014.– Т.17, №4.– С.276-278.
4. Rahimov R.A., Ahmadova G.A., Isayeva A.M., Agamaliyeva D.B., Rustamova I.V. Anionic cocogem surfactants containing propyl-2-ol groups: Synthesis, surface properties and antibacterial activity against SRB bacteria // Egyptian Journal of Petroleum.– 2023.– V.32, №1.– Pp.15-21.
5. Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К. и др. Биологическая коррозия металлических конструкций и защита от нее // Вестник Казанского технологического университета.– 2013.– Т.16, №1.– С.170-174.
6. Патент РФ №2532019. Реагент для нейтрализации сероводорода и подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий / Фахриев А.М., Фахриев Р.А. // Оpubл. 2014.
7. Гурбанов Г.Н., Юсифова Л.М. Сложные эфиры циклических неоспиртов и их гетероатомных производных.– Баку: Элм, 2025.– 172 с.
8. Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Алиева Ф.Х. Сложные эфиры циклических полиолов – основа синтетических масел // East European Journal.– 2017.– №2.– Pp.80-85.
9. Postgate J.R., Vampbell L.L. Classification of *Desulfovibrio species* the nonsporulating sulfate-reducing bacteria // Bacteriol Rev.– 1966.– V.30, №4.– Pp.732-738.
10. Патент АР №20250098. 2.2.6.6-несимметричные эфиры тетраметилциклопентанола как бактерицид-ингибитор против коррозии / Аббасов В.М., Гурбанов Г.Н., Ахамалиева Д.Б., Юсифова Л.М. / 2025.

References

1. Morozov Yu.D., Molodkin S.V. *Primeneniye bakteritsidov i ingibitorov korrozii v protsessakh nefte dobychi* [Application of bactericides and corrosion inhibitors in oil production processes]. *Ekspozitsiya Neft' Gaz* [Expozitsiya Neft Gaz], 2009, no.4, pp.23-25.
2. Mamedyarov M.A., Abbasov V.M., Alieva F.Kh. et al. *Issledovaniye bakteritsidnykh svoystv nitrosoyedineniy i amidov slozhnykh efirov alkenilyantarnykh kislot* [Study of bactericidal properties of nitro compounds and amides of alkenylsuccinic acid esters]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2022, vol.23, no.2, pp.206-213.
3. Vdovina S.V., Budkevich R.L., Grigorieva O.S. *Bakteritsidnaya aktivnost' nekotorykh ingibitorov korrozii* [Bactericidal activity of some corrosion inhibitors]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol.17, no.4, pp.276-278.
4. Rahimov R.A., Ahmadova G.A., Isayeva A.M., Agamaliyeva D.B., Rustamova I.V. [Anionic cocogem surfactants containing propyl-2-ol groups: Synthesis, surface properties and antibacterial activity against SRB bacteria]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2023, vol.32, no.1, pp.15-21.
5. Kolesnikova N.N., Lukanina Yu.K. et al. *Biologicheskaya korroziya metallicheskiykh konstruktsey i zashchita ot ney* [Biological corrosion of metal structures and protection against it]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.1, pp.170-174.
6. Fakhriev A.M., Fakhriev R.A. *Reagent dlya neytralizatsii serovodoroda i podavleniya rosta sul'fatvosstanavlivayushchikh bakteriy* [Reagent for neutralizing hydrogen sulfide and suppressing the growth of sulfate-reducing bacteria]. Patent RF no.2532019, 2014.
7. Gurbanov G.N., Yusifova L.M. *Slozhnyye efiry tsiklicheskiykh neospirtov i ikh geteroatomnykh proizvodnykh* [Esters of cyclic neoalcohols and their heteroatomic derivatives]. Baku, Elm Publ., 2025, 172 p.
8. Mamedyarov M.A., Gurbanov G.N., Alieva F.Kh. *Esters of cyclic polyols – the basis of synthetic oils* [Slozhnyye efiry tsiklicheskiykh polioloov – osnova sinteticheskikh masel]. *East European Journal*, 2017, no.2, pp.80-85.
9. Postgate J.R., Vampbell L.L. [Classification of *Desulfovibrio species* the nonsporulating sulfate-reducing bacteria]. *Bacteriol Rev.*, 1966, vol.30, no.4, pp.732-738.
10. Abbasov V.M., Gurbanov G.N., Akhamaliyeva D.B., Yusifova L.M. *2.2.6.6-nesimmetrichnyye efiry tetrametiltsiklopentanolakak bakteritsid-ingibitor protiv korrozii* [2.2.6.6-unsymmetrical ethers of tetramethylcyclopentanol as a bactericide-inhibitor against corrosion]. Patent AR no.20250098, 2025.