

УДК 547.464.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-193-202>

EDN UAWQXG



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез и антикоррозионная активность трет-аминов, содержащих циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагмент, и четвертичных аммониевых солей на их основе

Ю.Г. Борисова✉, Ш.Ш. Джумаев, Р.М. Султанова, Г.З. Раскильдина, С.С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Аннотация

Цели. Синтезировать третичные амины — производные морфолина и пиперидина, содержащие 1,3-диоксолановый или гем-дихлорциклопропановый фрагмент, а также четвертичные аммониевые соли на их основе. Оценить влияние строения галогенидов на выход трет-аминов и их последующих солей. Определить условия (длительность и температуру реакции) проведения процесса, при которых достигается максимально возможный выход целевых четвертичных аммониевых солей. Установить структурное и пространственное строение полученных карбо- и гетероциклических аминов и солей на их основе, а также оценить антикоррозионные свойства полученных продуктов в сероводородной среде.

Методы. Целевые соединения, такие как третичные амины и четвертичные аммониевые соли (ЧАС), были получены классическими способами органического синтеза — алкилированием и конденсацией соответствующих аминов различного строения. Получение ЧАС было осуществлено с использованием микроволновой системы для проведения органических синтезов методом микроволновой активации на приборе «Sineo» (Китай). Качественный и количественный состав реакционных масс были определены газожидкостной хроматографией (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000»), масс-спектроскопией (на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000М» с базой NIST 2012) и спектроскопией ядерного магнитного резонанса (на приборе «Bruker AM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц).

Результаты. В условиях термического нагрева получены третичные амины, содержащие циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагменты, конденсация которых в избытке галогенидов с использованием микроволнового излучения позволила синтезировать новые четвертичные аммониевые соли с выходом, близким к количественному. Для полученных циклических соединений была оценена антикоррозионная активность. Определено, что максимальным защитным эффектом в сероводородной среде обладает 4-аллил-4-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]морфолиний хлорид, который имеет степень защиты, равную 91%.

Выводы. В предложенных условиях были получены третичные амины, содержащие циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагменты. Третичные амины служат промежуточными продуктами в синтезе четвертичных аммониевых солей, обладающих антикоррозионной активностью.

Ключевые слова

алкилирование, микроволновое излучение, четвертичная аммониевая соль, коррозия

Поступила: 05.09.2024

Доработана: 31.01.2025

Принята в печать: 31.03.2025

Для цитирования

Борисова Ю.Г., Джумаев Ш.Ш., Султанова Р.М., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и антикоррозионная активность *tert*-аминов, содержащих циклоацетальный или *gem*-дихлорциклопропановый фрагмент, и четвертичных аммониевых солей на их основе. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):193–202. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-193-202>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and anticorrosive activity of *tert*-amines containing cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragments and quaternary ammonium salts on their basis

Yulianna G. Borisova✉, Shakhobiddin Sh. Dzhumaev, Rimma M. Sultanova, Gul'nara Z. Raskil'dina, Simon S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to synthesize tertiary amines comprising derivatives of morpholine and piperidine containing a 1,3-dioxolane or *gem*-dichlorocyclopropane fragment, as well as quaternary ammonium salts based on them. In order to determine the process conditions (duration and temperature of the reaction) under which the maximum possible yield of the target quaternary ammonium salts is achieved, the effect of the halide structure on the yield of *tert*-amines and their subsequent salts was evaluated. The study also aimed to establish the structural and spatial structure of the obtained carbo- and heterocyclic amines and salts based on them, as well as to evaluate the anticorrosive properties of the obtained products in a hydrogen sulfide medium.

Methods. The target compounds, such as tertiary amines and quaternary ammonium salts (QAS), were obtained by classical methods of organic synthesis consisting of alkylation and condensation of the corresponding amines of various structures. Preparation of QAS was carried out using a microwave system for organic synthesis via microwave activation on a Sineo device (China). The qualitative and quantitative composition of the reaction masses was determined using gas–liquid chromatography (Crystal 2000 hardware and software complex), while mass spectroscopy was carried out on a Chromatec-Crystal 5000M device with a NIST 2012 database). A Bruker AM-500 device having operating frequencies of 500 and 125 MHz was used to perform nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Results. Tertiary amines containing a cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragment were obtained under thermal heating conditions. By carrying out their condensation in excess halides using microwave radiation, new quaternary ammonium salts were synthesized with a yield close to quantitative. Anticorrosive activity was estimated for the obtained cyclic compounds. 4-Allyl-4-[2-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl]morpholinium chloride was determined to have the maximum protective effect in a hydrogen sulfide medium with a protection level of 91%.

Conclusions. Tertiary amines containing a cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragment were obtained under the proposed conditions. Such substances are in demand as intermediates in the synthesis of quaternary ammonium salts having anticorrosive activity.

Keywords

alkylation, microwave radiation, quaternary ammonium salt, corrosion

Submitted: 05.09.2024

Revised: 31.01.2025

Accepted: 31.03.2025

For citation

Borisova Yu.G., Dzhumaev Sh.Sh., Sultanova R.M., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and anticorrosive activity of *tert*-amines containing cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragments and quaternary ammonium salts on their basis. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):193–202. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-193-202>

ВВЕДЕНИЕ

Циклические амины — морфолин, пиперазин, пиперидин производятся в промышленных масштабах и используются в синтезе широкой гаммы биологически активных продуктов [1–3]. Полученные на их основе третичные амины и их производные, содержащие 1,3-диоксациклоалкановый или гем-дихлорциклопропановый фрагменты, проявляют различную активность — противогрибковую (фунгицидную), бактерицидную (биоцидную), гербицидную и др. [4, 5]. Также азотсодержащие гетероциклические соединения применяются для конструирования и синтеза четвертичных аммониевых солей (ЧАС), обладающих антимикробными свойствами [6, 7]. Отметим, что ЧАС, содержащие гем-дихлорциклопропановый фрагмент, проявляют антибактериальную активность в отношении *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Acinobacter Baumannii* [8]. В работах проф. А. Верещагина осуществлен синтез ЧАС на основе циклических ацеталей пиридинового альдегида и эфиров гидроксипиридина и установлена их способность в малых концентрациях подавлять рост грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов и некоторых вирусов [9–11]. Отметим, что в цикле работ акад. А.Л. Максимова с соавт. показаны различные области применения ацеталей в нефтехимии [12–14]. Так, циклические ацетали хорошо диспергируются в смазочных композициях и могут выступать в качестве активных составляющих противоизносных присадок в дизельном топливе, обладают способностью снижать скорректированный диаметр пятна износа и могут применяться как высокооктановые добавки к различным энергоносителям, в том числе и к моторному топливу [15–17]. Также гетероциклы, их аналоги и производные — эфиры, амиды и соли — обладают антиокислительным действием и тормозят кислотную коррозию металлов [18, 19].

Таким образом, синтез новых ЧАС, содержащих 1,3-диоксациклоалкановые и гем-дихлорциклопропановые структуры представляется важным и актуальным в плане создания новых нефтехимических реагентов и фармакологических препаратов.

Ранее нами было показано [20], что четвертичные аммонийные соли, полученные на основе 2-хлорметил-гем-дихлорциклопропана и 4-хлорметил-1,3-диоксолана, обладают каталитическим действием в реакции *O*-алкилирования 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана хлористым аллилом.

В настоящей работе получены с использованием 1,1-дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропана и 2-бромэтил-1,3-диоксолана новые трет-амины

и соли на их основе, а также оценена антикоррозионная активность полученных соединений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс и регистрацию масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (*National Institute of Standards and Technology*, США). Условия анализа представлены в статье [9]. Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (*Bruker Corporation*, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно; растворитель — дейтерированный хлороформ CDCl_3 . Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц.

1,1-Дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропан **3** был получен дихлоркарбенированием 2-метил-3-хлорпропена-1 (CAS 1563-47-3) в условиях межфазного катализа по аналогичной методике, представленной в работе [9]. Морфолин (CAS 110-91-8), пиперидин (CAS 110-89-4) и 2-бромэтил-1,3-диоксолан **4** (CAS 4360-63-8) являются коммерчески доступными реагентами.

Синтез соединений 5–7 в условиях термического нагрева

В колбу загружали 0.002 моль амина (0.17 г морфолина или пиперидина), 0.004 моль галогенида (0.69 г 1,1-дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропана **3** или 0.72 г 2-бромэтил-1,3-диоксолана **4**) и 20 мл *N,N*-диметилформамида. Реакционную массу перемешивали при 100°C в течение 8–11 ч до полной конверсии амина (контроль проводили методом газожидкостной хроматографии). Смесь промывали водой, экстрагировали хлористым метиленом и упаривали. Целевой продукт выделяли с помощью вакуумной перегонки.

4-[2,2-Дихлоро-1-метилциклопропил)метил]-морфолин **5**. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 98\text{--}99^\circ\text{C}$ (5 мм. рт. ст.). Выход 90% (0.40 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.32 д (2H, CH_2 , J 4.14), 1.67 с (3H, CH_3), 2.43 д (4H, 2CH_2 , J 4.14), 2.57 д (2H, CH_2 , J 12.74), 3.71 д (4H, 2CH_2 , J 4.11). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 19.98 (CH_3), 28.61 (C), 31.23 (CH_2), 53.32 (2CH_2), 62.79 (CH_2), 66.75 (C), 66.97 (2CH_2). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 222.98/224.99/226.99 (15/10/4), 187.99/190.02 (13/4), 127.02/129.02 (18/5), 124.06 (30), 99.89/101.05 (100/27), 84.99/87.00 (30/10), 73.03/74.91 (18/5), 56.00 (60).

1-[2,2-Дихлоро-1-метилциклопропил)метил]пиперидин **6**. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$ (5 мм. рт. ст.). Выход 93% (0.41 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.10 д (2H, CH_2 , J 6.03), 1.65 с (3H, CH_3), 1.64–1.75 м (6H, 3CH_2), 2.33 дд (4H, 2CH_2 , J 8.8), 2.61 д (2H, CH_2 , J 12.01). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 19.81 (CH_3), 23.01 (CH_2), 23.55 (2CH_2), 28.73 (C), 31.26 (CH_2), 57.39 (2CH_2), 62.81 (CH_2), 66.71 (C). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 221.01/223.01/225.01 (10/6/2), 186.01/188.01 (10/5), 138.07 (30), 124.06 (30), 97.92/99.08 (100/31), 83.02/85.03 (30/6), 69.06/71.05 (28/8), 55.00 (55).

4-[2-(1,3-Диоксолан-2-ил)этил]морфолин **7**. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 101\text{--}102^\circ\text{C}$ (5 мм. рт. ст.). Выход 95% (0.35 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.82–1.85 м (2H, CH_2), 2.39–2.44 м (6H, 3CH_2), 3.65–3.68 м (4H, 2CH_2), 3.80 д (2H, CH_2 , J 3.67), 3.91 д (2H, CH_2 , J 3.73), 4.88 т (1H, CH, J 9.56). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 30.99 (CH_2), 40.96 (CH_2), 53.64 (2CH_2), 64.80 (2CH_2), 66.84 (2CH_2), 103.13 (CH). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 188.14 (2), 114.06 (100), 101.09 (25), 86.00 (22), 70.02 (52), 56.03 (44).

Синтез соединений 11–13 в условиях микроволнового нагрева

В колбу загружали 0.002 моль *tert*-амин (0.44 г амина **5** или **6**, либо 0.37 г амина **7**), 0.004 моль (0.68 г бензилбромида **8**, 0.58 г бромистого амила **9** или 0.3 г хлористого аллила **10**) и 20 мл метилизобутилкетона. Реакционную массу перемешивали в условиях микроволнового излучения (МВИ) при 30°C в течение 2–4 ч до выпадения осадка. Смесь отфильтровывали, остаток на фильтре промывали гексаном (2×100 мл) и сушили под вакуумом.

4-Бензил-4-[2,2-дихлоро-1-метилциклопропил)метил]морфолиний бромид **11**. Порошок бурого цвета. $T_{\text{плав}} = 167^\circ\text{C}$. Выход 95% (0.75 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.67 с (3H, CH_3), 1.65 д (1H, CH_a , 2J 7.7), 1.90 д (1H, CH_a , J 7.4), 3.22 д (4H, 2CH_2 , J 4.37), 3.49 д (2H, CH_2 , J 10.87), 3.98 д (4H, 2CH_2 , J 9.98), 4.83 с (2H, CH_2), 7.55–7.61 м (5H, Ph–). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 19.60 (CH_3), 26.07 (C), 31.44 (CH_2), 60.00 (CH_2), 60.59 (2CH_2), 63.50 (CH_2), 65.99 (2CH_2), 129.32 (2CH), 127.07 (CH), 128.52 (2CH), 134.22 (C).

1-Бутил-1-[2,2-дихлоро-1-метилциклопропил)метил]пиперидиний бромид **12**. Порошок бурого цвета. $T_{\text{плав}} = 162^\circ\text{C}$. Выход 92% (0.66 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 0.93 с (3H, CH_3), 1.01 д (2H, CH_2 ,

J 10.87), 1.23–1.29 м (10 H, 5CH_2), 3.57–3.61 м (4H, 2CH_2), 3.41 д (2H, CH_2 , J 4.77), 4.03 д (2H, CH_2 , J 12.03). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13.31 (CH_3), 19.82 (CH_2), 19.89 (CH_3), 21.56 (CH_2), 23.29 (2CH_2), 23.05 (CH_2), 29.34 (CH_2), 28.74 (C), 67.45 (2CH_2), 67.89 (CH_2), 68.41 (CH_2).

4-Аллил-4-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]морфолиний хлорид **13**. Порошок бурого цвета. $T_{\text{плав}} = 145^\circ\text{C}$. Выход 98% (0.51 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.25–1.34 м (2H, CH_2), 3.03–3.12 м (6H, 3CH_2), 3.34–3.41 м (4H, 2CH_2), 3.80 д (2H, CH_2 , J 5.79), 3.98 д (2H, CH_2 , J 5.72), 5.55 д (1H, CH, J 6.16), 5.70 дд (2H, CH_2 , J 10.55), 5.90–6.01 м (1H, CH). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 31.03 (CH_2), 43.28 (CH_2), 51.07 (2CH_2), 59.94 (CH_2), 63.73 (2CH_2), 67.56 (2CH_2), 103.55 (CH), 125.86 (CH_2), 127.32 (CH).

Методика определения антикоррозионной активности веществ в сероводородсодержащей среде

Для исследования антикоррозионной активности веществ был использован электрохимический метод. Электрохимический анализ проводился на анализаторе скорости коррозии «Монитор-2М» (НПФ «Акурс-М», Россия). Прибор включает в себя два электрода, выполненных из стали марки Ст3 (свойства стали Ст3, требования к химическому составу, методы контроля и данные о международном стандарте качества перечисляются в ГОСТ 380-2005)¹. Перед началом проведения испытаний поверхность стальных электродов подготавливалась шлифовальной бумагой № 180, затем № 240 в направлении длины электродов. Подготовленные образцы электродов обезжиривались с помощью диметилкетона («Вектон», Россия) непосредственно перед проведением испытания. Далее проводилась активация данных электродов посредством трехэтапной промывки. Исследуемое вещество (объемом 0.25 мл) растворяли в 25 мл этилового спирта («Русхим», Россия). Ячейки цилиндрические лабораторные заполняли рассчитанным количеством 3%-го раствора хлорида натрия («Ленреактив», Россия) и продували в течение 30 мин азотом (г. Оренбург, Россия). После продувки в среду вливали рассчитанное количество сероводородной воды² и 1.25 мл растворенного вещества в спирте. Далее погружали электроды в электрохимическую ячейку, предварительно заполненную испытуемой средой, и проводили

¹ ГОСТ 380-2005. Межгосударственный стандарт. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки. М.: Стандартиформ; 2007 г. [GOST 380-2005. Interstate Standard. Common quality carbon steel. Grades. Moscow: Standartinform; 2007.]

² Сероводородная вода была приготовлена самостоятельно, путем смешения сульфида натрия и растворов поваренной соли с соляной кислоты. Концентрацию сероводородной воды определяли методом титрования. [Hydrogen sulfide water was prepared independently by mixing sodium sulfide and table salt solutions with hydrochloric acid. The concentration of hydrogen sulfide water was determined by the titration method.]

определение скорости коррозии в течение 60 мин. Для получения сходимых и достоверных результатов проводили параллельные испытания 2 ячеек с одинаковой средой и вычисляли средние арифметические значения полученных скоростей коррозии.

Коэффициент торможения рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{P_0}{P_1}, \text{ где } P_0 \text{ — глубинный показатель коррозии образца в растворе без ингибитора коррозии, мм/год; } P_1 \text{ — глубинный показатель коррозии образца в растворе с ингибитором коррозии, мм/год.}$$

Морфолин **1** и пиперидин **2** *N*-алкилированием 1,1-дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропаном **3** и 2-β-бромэтил-1,3-диоксоланом **4** были переведены в соответствующие третичные амины **5–7**, которые при действии на них бромистого бензила **8**, бутила **9** или 3-хлор-пропена-1 **10** образовали с количественным выходом соответствующие четвертичные аммониевые соли **11–13** (схема).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В выбранных условиях (100°C, 8–11 ч) выход третичных аминов **5–7** составил 90–95%. В качестве растворителя использовали диметилформамид, поскольку его применение вместо толуола сокращает время синтеза в 2–4 раза без снижения выхода и селективности образования целевых соединений **5–7**.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие ацетальный или *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент **11–13**, были получены конденсацией третичных аминов **5–7** с избытком галогенидов **8–10** с выходом 70–90%. Успешным оказалось использование МВИ для синтеза этих ЧАС, что позволило получать соли **11–13** при температуре 30°C за 2–4 ч с количественным выходом, тогда как при термическом нагреве (40–100°C) для этого потребовалось 6–8 ч (табл. 1).

Известно, что амины, содержащие карбо- и гетероциклические фрагменты (ацетальные и циклопропановые группы), и полученные на их основе соответствующие соли, проявляют антикоррозионные свойства в кислотных и сероводородсодержащих средах и могут быть эффективными ингибиторами коррозии низкоуглеродистых и низколегированных сталей [21]. В продолжение работ в этой области, нами была исследована антикоррозионная активность полученных *трет*-аминов **5–7** и солей **11–13** в сероводородсодержащей среде, которая широко распространена в процессах добычи углеводородов.

Наибольшую антикоррозионную активность проявило соединение **13**, степень защиты которого составила 91% (коэффициент торможения = 11.61). Амины **5–7** показали эффективность защиты в интервале от 23 до 78% (коэффициент торможения 1.31–4.47). Отметим, что степень защиты солей **11–13** несколько превосходит аналогичный

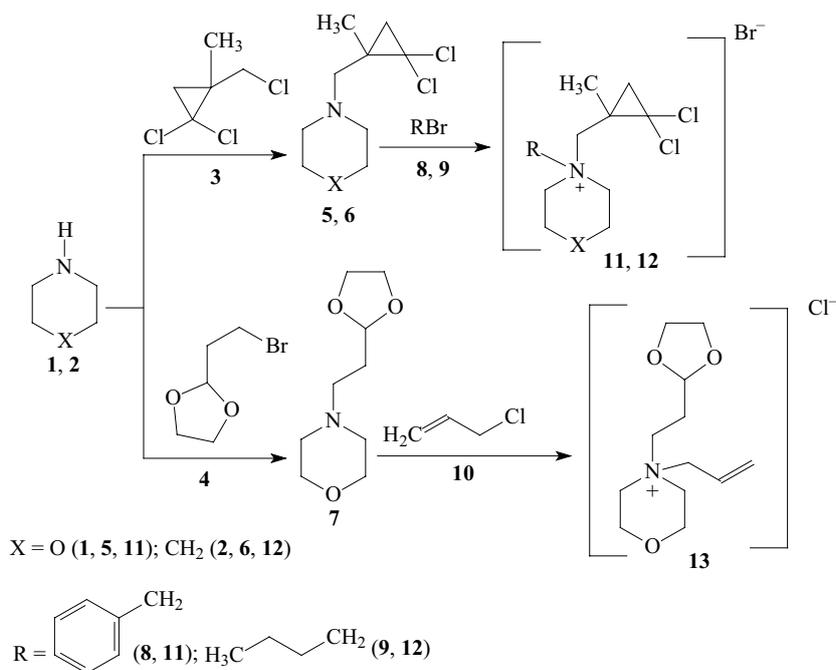


Схема. Получение целевых солей **11–13**

Scheme. Obtaining target salts **11–13**

Таблица 1. Конденсация третичных аминов **5–7** с избытком галогенидов **8–10** и под действием термического нагрева и микроволнового излучения **11–13****Table 1.** Condensation of tertiary amines **5–7** with excess halides **8–10** and under the influence of thermal heating and microwave radiation **11–13**

Исходные соединения Initial compounds		Условие проведения реакции Reaction condition		Продукт реакции Reaction product	Выход, % Yield, %	Тип нагрева Heating type
		<i>T</i> , °C	Время реакции, ч			
5	8	100	7	11	80	Термический Thermal
		40	3		95	МВИ Microwave
6	9	90	8	12	70	Термический Thermal
		60	4		92	МВИ Microwave
7	10	40	6	13	90	Термический Thermal
			2		98	МВИ Microwave

Примечание: растворитель метил-изобутилкетон.

Note: methyl isobutyl ketone solvent.

Таблица 2. Степень защиты и коэффициент торможения веществ **5–7, 11–13** в сероводородсодержащей среде**Table 2.** Protection degree and inhibition coefficient of substances **5–7, 11–13** in hydrogen sulfide-containing environment

Номер соединения Compound number	Скорость коррозии, мм/год Corrosion, mm/year	Степень защиты, % Protection degree, %	Коэффициент торможения Inhibition coefficient
5	0.78	23	1.31
6	0.29	71	3.51
7	0.23	78	4.47
11	0.18	82	5.58
12	0.11	89	9.23
13	0.08	91	11.61

показатель (50%) применяемых реагентов в нефтедобыче [22]. Предполагаем, что этому способствует наличие алкильных заместителей в молекулах **12** и **13**, которые приводят к увеличению гидрофильности и растворимости в коррозионной среде, что в свою очередь, согласно [23] повышает ингибирующий эффект органических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в условиях термического нагрева получены третичные амины, содержащие циклоацетальный или *gem*-дихлорциклопропановый фрагменты. Конденсация третичных аминов в избытке галогенидов с использованием МВИ позволила синтезировать новые четвертичные аммониевые соли с выходом близким к количественному. Для третичных аминов была оценена антикоррозионная активность. Определено, что 4-аллил-4-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]морфолиний хлорид проявляет антикоррозионные свойства в сероводородной среде и имеет степень защиты, равную 91%.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the field of scientific activity, publication No. FEUR – 2022-0007

“Petrochemical reagents, oils, and materials for thermal power engineering.”

Вклад авторов

Ю.Г. Борисова — сбор и обработка материала, написание текста статьи.

Ш.Ш. Джумаев — проведение исследований, обзор публикаций по теме статьи.

Г.З. Раскильдина — сбор и обработка материала, статистическая обработка.

Р.М. Султанова — консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования.

С.С. Злотский — разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

Authors' contributions

Yu.G. Borisova — collecting and processing material, writing the text of the article.

Sh.Sh. Dzhamayev — conducting research, reviewing publications on the topic of articles.

G.Z. Raskil'dina — collecting and processing material, statistical processing.

R.M. Sultanova — consultation on planning, methodology, and research implementation.

S.S. Zlotskii — development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waiker D.K., Verma A., Akhilesh G.T., Singh N., Roy A., Dilmashin H., Tiwari V., Trigun S.K., Singh S.P., Krishnamurthy S., Lama P., Davisson V.J., Shrivastava S.K. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Piperazine and *N*-Benzylpiperidine Hybrids of 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-thiol as Potential Multitargeted Ligands for Alzheimer's Disease Therapy. *ACS Chem. Neurosci.* 2023;14(11):2217–2242. <https://doi.org/10.1021/acchemneuro.3c00245>
2. Blake L.C., Roy A., Neul D., Schoenen F.J., Aubé J., Scott E.E. Benzylmorpholine analogs as selective inhibitors of lung cytochrome P450 2A13 for the chemoprevention of lung cancer in tobacco users. *Pharm. Res.* 2013;30(9):2290–2302. <https://doi.org/10.1007/s11095-013-1054-z>
3. Brito A.F., Moreira L.K.S., Menegatti R., Costa E.A. Piperazine derivatives with central pharmacological activity used as therapeutic tools. *Fundam. Clin. Pharmacol.* 2019;33(1):13–24. <https://doi.org/10.1111/fcp.12408>
4. Sun N.B., Jin J.Z., Lei C., Ke W. Synthesis, structure and biological activities of 2,2-dichloro-1-(4-ethoxyphenyl)-cyclopropanyl substituted piperidin-1-yl ketone. *Asian J. Chem.* 2013;25(7):4067–4070. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14040>
5. Яковенко Е.А., Баймурзина Ю.Л., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез, гербицидная и антиокислительная активность ряда гетеро- и карбоциклических производных монохлоруксусной кислоты. *Журн. прикладной химии.* 2020;93(5):705–713. <https://doi.org/10.31857/S0044461820050126>
6. Nadagouda M.N., Vijayasathay P., Sin A., et al. Antimicrobial activity of quaternary ammonium salts: structure-activity relationship. *Med. Chem. Res.* 2022;31(10):1663–1678. <https://doi.org/10.1007/s00044-022-02924-9>
7. Goebel T., Ulmer D., Projahn H., Kloeckner J., Heller E., Glaser M., Holzgrabe U. In search of novel agents for therapy of tropical diseases and human immunodeficiency virus. *J. Med. Chem.* 2008;51(2):238–250. <https://doi.org/10.1021/jm070763y>
8. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Vereshchagin A.N., Detusheva E.V., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Biological activity of quaternary ammonium salts containing 1,3-dioxolane or *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент. *Rev. and Adv. in Chem.* 2024;14(1):16–21. <https://doi.org/10.1134/S2634827624600105>

REFERENCES

1. Waiker D.K., Verma A., Akhilesh G.T., Singh N., Roy A., Dilmashin H., Tiwari V., Trigun S.K., Singh S.P., Krishnamurthy S., Lama P., Davisson V.J., Shrivastava S.K. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Piperazine and *N*-Benzylpiperidine Hybrids of 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-thiol as Potential Multitargeted Ligands for Alzheimer's Disease Therapy. *ACS Chem. Neurosci.* 2023;14(11):2217–2242. <https://doi.org/10.1021/acchemneuro.3c00245>
2. Blake L.C., Roy A., Neul D., Schoenen F.J., Aubé J., Scott E.E. Benzylmorpholine analogs as selective inhibitors of lung cytochrome P450 2A13 for the chemoprevention of lung cancer in tobacco users. *Pharm. Res.* 2013;30(9):2290–2302. <https://doi.org/10.1007/s11095-013-1054-z>
3. Brito A.F., Moreira L.K.S., Menegatti R., Costa E.A. Piperazine derivatives with central pharmacological activity used as therapeutic tools. *Fundam. Clin. Pharmacol.* 2019;33(1):13–24. <https://doi.org/10.1111/fcp.12408>
4. Sun N.B., Jin J.Z., Lei C., Ke W. Synthesis, structure and biological activities of 2,2-dichloro-1-(4-ethoxyphenyl)-cyclopropanyl substituted piperidin-1-yl ketone. *Asian J. Chem.* 2013;25(7):4067–4070. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14040>
5. Yakovenko E.A., Baimurzina Y.L., Raskil'dina G.Z., et al. Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(5):712–720. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050122> [Original Russian Text: Yakovenko E.A., Baimurzina Y.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2020;93(5):705–713 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044461820050126>]
6. Nadagouda M.N., Vijayasathay P., Sin A., et al. Antimicrobial activity of quaternary ammonium salts: structure-activity relationship. *Med. Chem. Res.* 2022;31(10):1663–1678. <https://doi.org/10.1007/s00044-022-02924-9>
7. Goebel T., Ulmer D., Projahn H., Kloeckner J., Heller E., Glaser M., Holzgrabe U. In search of novel agents for therapy of tropical diseases and human immunodeficiency virus. *J. Med. Chem.* 2008;51(2):238–250. <https://doi.org/10.1021/jm070763y>

9. Tsuji Y., Yamamoto M., Vereshchagin A.N., Dorofeev A.S., Geyvandova T.A., Agafonova I.F., Geyvandov R.K. *Dimeric Quaternary Pyridinium Salts Possessing Biocidal Activity*: Pat. WO158045. Publ. 02.10.2014.
10. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Konyuhova V.Y., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on 4,4'-oxydiphenol spacer. *Mendeleev Commun.* 2019;29(5):523–525. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.015>
11. Vereshchagin A.N., Gordeeva A.M., Frolov N.A., Proshin P.I., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on biphenyl spacer. *Eur. J. Organ. Chem.* 2019;26: 4123–4127. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900319>
12. Самойлов В.О., Ни Д.С., Гончарова А.В., Князева М.И., Рамазанов Д.Н., Максимов А.Л. Каталитический гидрогенолиз золькетала на бифункциональных катализаторах с получением высокооктановых компонентов моторных топлив. *Журн. прикладной химии.* 2020;93(1):121–131. <https://doi.org/10.31857/S0044461820010120>
13. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор). *Нефтехимия.* 2015;55(1):3–24. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>
14. Дмитриев Г.С., Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н. Кинетика реакции образования золькетала в присутствии серной кислоты. *Кинетика и катализ.* 2018;59(4):488–492. <https://doi.org/10.1134/S0453881118040020>
15. Дмитриев Г.С., Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Хаджиев С.Н., Занавескин К.Л., Максимов А.Л. Выбор катализатора и технологической схемы синтеза золькетала. *Журн. прикладной химии.* 2016;89(10):1298–1304.
16. Джумаев Ш.Ш., Сахабутдинова Г.Н., Станкевич К.Е. Синтез некоторых гетероциклических соединений на основе спиртов и исследование их влияния на смазывающую способность дизельного топлива. *Башкирский хим. журнал.* 2023;30(2):85–88. <https://doi.org/10.17122/bcj-2023-2-85-88>
17. Опарина Л.А., Колыванов Л.А., Ганина А.А., Дьячкова С.Г. Арилбутилацетали-октанопоповышающие оксигенатные добавки к моторным топливам. *Нефтехимия.* 2020;60(1): 148–153. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010104>
18. Мамлиева А.В., Михайлова Н.Н., Шавшукова С.Ю. Ингибиторы коррозии на основе циклических ацеталей и их производных. *НефтеГазХимия.* 2020;1:30–33. <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2020-10103>
19. Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В., Соколов С.А., Голованов А.А. Цитотоксическая и антиоксидантная активность ряда ацеталей 4-метилен-1,3-диоксоланов. *Химико-фармацевтический журнал.* 2024;58(4):32–34. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2024-58-4-32-34>
20. Сахабутдинова Г.Н., Яковенко Е.А., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Синтез и каталитическая активность четвертичных аммонийных солей, содержащих *gem*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты. *Журн. прикладной химии.* 2020;93(7):952–957. <https://doi.org/10.31857/S004446182007004X>
21. Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Химия циклических ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015;58(8): 3–21.
8. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Vereshchagin A.N., Detusheva E.V., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Biological activity of quaternary ammonium salts containing 1,3-dioxolane or *gem*-dichlorocyclopropane fragment. *Rev. and Adv. in Chem.* 2024;14(1):16–21. <https://doi.org/10.1134/S2634827624600105>
9. Tsuji Y., Yamamoto M., Vereshchagin A.N., Dorofeev A.S., Geyvandova T.A., Agafonova I.F., Geyvandov R.K. *Dimeric Quaternary Pyridinium Salts Possessing Biocidal Activity*: Pat. WO158045. Publ. 02.10.2014.
10. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Konyuhova V.Y., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on 4,4'-oxydiphenol spacer. *Mendeleev Commun.* 2019;29(5): 523–525. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.015>
11. Vereshchagin A.N., Gordeeva A.M., Frolov N.A., Proshin P.I., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on biphenyl spacer. *Eur. J. Organ. Chem.* 2019;26: 4123–4127. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900319>
12. Samoilov V.O., Ni D.S., Goncharova A.V., *et al.* Catalytic hydrogenolysis of solketal on bifunctional catalysts with production of high octane components of motor fuels. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(1):108–117. <https://doi.org/10.1134/s1070427220010127> [Original Russian Text: Samoilov V.O., Ni D.S., Goncharova A.V., Knyazeva M.I., Ramazanov D.N., Maksimov A.L. Catalytic hydrogenolysis of solketal on bifunctional catalysts with production of high octane components of motor fuels. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2020;93(1):121–131 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044461820010120>]
13. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Pet. Chem.* 2015;55(1):1–21. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010107> [Original Russian Text: Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Neftekhimiya.* 2015;55(1):3–24 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>]
14. Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., *et al.* Kinetics of the formation of solketal in the presence of sulfuric acid. *Kinet. Catal.* 2018;59(4):504–508. <https://doi.org/10.1134/S002315841804002X> [Original Russian Text: Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., Maksimov A.L., Khadzhiiev S.N. Kinetics of the formation of solketal in the presence of sulfuric acid. *Kinetika i kataliz.* 2018;59(4):488–492 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0453881118040020>]
15. Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., *et al.* Choice of a catalyst and technological scheme for synthesis of solketal. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016;89(10):1619–1624. <https://doi.org/10.1134/S1070427216100094> [Original Russian Text: Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., Khadzhiiev S.N., Zhanaveskin K.L., Maksimov A.L. Choice of a catalyst and technological scheme for synthesis of solketal. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2016;89(10):1298–1304 (in Russ.).]
16. Dzhumaev Sh.Sh., Sakhabutdinova G.N., Stankevich K.E. Synthesis of some alcohols-based heterocyclic compounds and investigation of their influence on the lubricability of diesel fuel. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2023;30(2): 85–88 (in Russ.). <https://doi.org/10.17122/bcj-2023-2-85-88>
17. Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., *et al.* Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels. *Pet. Chem.* 2020;60(1):134–139. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010107>

22. Гаймалетдинова Г.Л., Латыпова Д.Р., Латыпов О.Р., Исмаков Р.А., Миннимухаметова Э.Р., Мулюков Р.А. Исследование антикоррозионных свойств реагента комплексного действия, применяемого в качестве присадки к буровому раствору. *Нефтяная провинция*. 2022;3(31):163–178. <https://doi.org/10.25689/NP.2022.3.163-178>
23. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Hussain C.M. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Mater. Adv.* 2021;2(12):3806–3850. <https://doi.org/10.1039/d0ma00681e> [Original Russian Text: Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels. *Neftekhimiya*. 2020;60(1):148–153 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120010104>]
18. Mamlieva A.V., Mikhailova N.N., Shavshukova S.Yu. Corrosion inhibitors based on cyclic acetals and their derivatives. *NefteGazoKhimiya = Oil & Gas Chemistry*. 2020;1:30–33 (in Russ.). <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2020-10103>
19. Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sokov S.A., et al. Cytotoxic and antioxidant activity of a series of 4-methylene-1,3-dioxolanes acetals. *Pharm. Chem. J.* 2024;58(4):631–633. <https://doi.org/10.1007/s11094-024-03187-x> [Original Russian Text: Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sokov S.A., Golovanov A.A. Cytotoxic and antioxidant activity of a series of 4-methylene-1,3-dioxolanes acetals. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2024;58(4):32–34 (in Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2024-58-4-32-34>]
20. Sakhabutdinova G.N., Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., et al. Synthesis and Catalytic activity of quaternary ammonium salts containing gem-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(7):967–972. <https://doi.org/10.1134/s1070427220070046> [Original Russian Text: Sakhabutdinova G.N., Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and Catalytic activity of quaternary ammonium salts containing gem-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2020;93(7):952–957 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S004446182007004X>]
21. Latypova F.N., Vildanov F.Sh., Chanyshev R.R., Zlotskii S.S. Chemistry of cyclic acetals and their analogues in the work of scientific schools D.L. Rakhmankulova. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech*. 2015;58(8):3–21 (in Russ.).
22. Gaimaletdinova G.L., Latypova D.R., Latypov O.R., Ismakov R.A., Minnimukhametova E.R., Mulyukov R.A. Study of the anticorrosion properties of a complex action reagent used as a drilling mud additive. *Neftyanaya Provintsiya*. 2022;3(31):163–178 (in Russ.). <https://doi.org/10.25689/NP.2022.3.163-178>
23. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Hussain C.M. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Mater. Adv.* 2021;2(12):3806–3850. <https://doi.org/10.1039/d0ma00681e>

Об авторах

Борисова Юлианна Геннадьевна, к.х.н., преподаватель кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, SPIN-код РИНЦ 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Джумаев Шахобиддин Шамсидинович, к.х.н., инженер-лаборант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: shakhob2993@mail.ru. Scopus Author ID 7801627714, ResearcherID HLN-5542-2023, SPIN-код РИНЦ 4999-3682, <https://orcid.org/0000-0002-1938-1478>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, SPIN-код РИНЦ 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Султанова Римма Марсельевна, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, SPIN-код РИНЦ 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, SPIN-код РИНЦ 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

About the Authors

Yulianna G. Borisova, Cand. Sci. (Chem.), Teacher, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, RSCI SPIN-code 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Shakhobiddin Sh. Dzhumaev, Cand. Sci. (Chem.), Laboratory Engineer, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: shakhob2993@mail.ru. Scopus Author ID 7801627714, ResearcherID HLH-5542-2023, RSCI SPIN-code 4999-3682, <https://orcid.org/0000-0002-1938-1478>

Gul'nara Z. Raskil'dina, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, RSCI SPIN-code 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Rimma M. Sultanova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, RSCI SPIN-code 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

Simon S. Zlotskii, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, RSCI SPIN-code 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>