

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

YENİ PİRİMİDİN NÜVƏLİ HETEROPOLİAROMATİK BİRLƏŞMƏNİN SİNTEZİ VƏ BIOSİD XASSƏLƏRİNİN TƏYİNİ

F.Q.Vəliyev

«Neftqazelmətdiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Azərbaycan

Synthesis and Antibacterial Evaluation of Pyrimidine Containing Heteropolyaromatic Compound

F.G.Valiyev

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

A new polynuclear heterocyclic compound, 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo [α] tetracene-14-ol, was synthesized for the first time by intramolecular cyclization in an acidic medium of compounds containing an aldehyde group in one of the aromatic nuclei bound by the NH group and the N atom in a different. The composition and structure of the obtained substances were confirmed by the data of elemental analysis, ^1H NMR, EI-mass spectroscopy and X-ray structural analysis of single crystals. The bactericidal action of the synthesized pyrimidine derivative against microbiological corrosion was studied. At the optimum concentration of the reagent, the bactericidal effect of 98-99% was determined against aggressive sulfate-reducing bacteria.

Keywords:

Polynuclear heterocyclic compounds;
NMR;
Sulfate-reducing bacteria;
Corrosion;
Inhibitor-bactericide

Giriş

Neft və qazın çıxarılması, emalı və nəqli zamanı boru kəmərləri və əlaqəli infrastrukturların məruz qaldığı mürəkkəbləşmələrdən biri korroziyatorədici mikroorqanizmlərin təsiri baş verən mikrobioloji korroziya problemi [1-3]. Çənlərdə baş verən sızmalar, avadanlıq və boru kəmərlərinin sıradan çıxması və s. mikrobioloji korroziya səbəbindən sənayenin üzləşdiyi əsas problemlərdən biridir. Neft quyularının sıradan çıxması hallarının 75%-i və boru kəmərlərinin borudaxili korroziyasının 50%-i mikrobioloji korroziya nəticəsində baş verir [4]. Bu baxımdan mikroorqanizmlərin metala korroziv təsir mexanizminin araşdırılması və effektiv mübarizə üsullarının işlənilməsi mühüm tədqiqat sahələrindən biridir.

Mədən avadanlıqlarının və boru kəmərlərinin korroziya itkilərinin səviyyəsinin azaldılması üçün ən geniş tətbiq olunan üsul inhibitor bakterisidlərdən istifadə olunmasıdır [5-6]. Bu məqsədlə hal-hazırda tətbiq olunan çox sayda reagentin olmasına baxmayaraq işçi mühitlərin korroziya aqressivlikləri arasındakı fərq və istismar şəraitindəki dəyişikliklər korroziya prosesini yavaşlatmaqla yanaşı, həm də avadanlıqların korroziya-mexaniki zədələnmələrdən effektiv

qoruyan, sulfatreduksiyaedici bakteriyalara (SRB) və digər bakteriya populyasiyalarının artımının azalmasını təmin edən yeni inhibitor bakterisidlərin işlənməsi və seçilməsinə daim yeni tələblər qoyur.

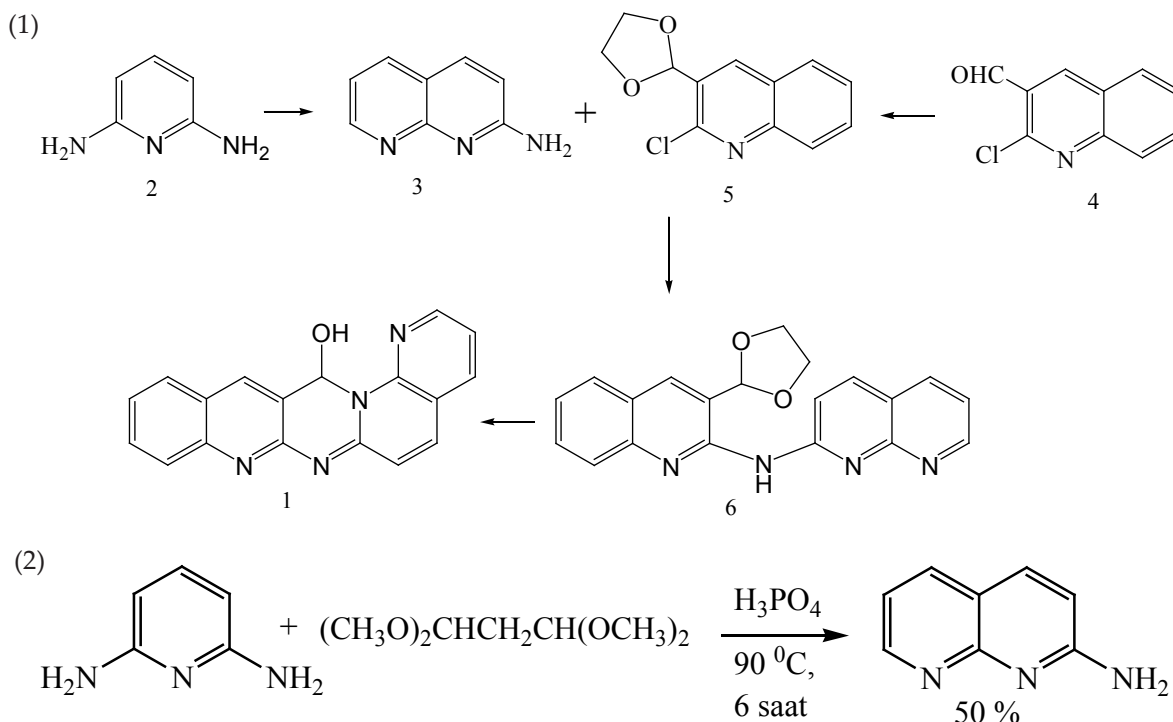
Hazırda neft və qaz hasilatında istifadə olunan inhibitorların əsas hissəsi, sərbəst elektron cütünə malik olan azot atomlarının müxtəlif uzunluqda alifatik radikallarla birləşən uzun karbohidrogen zəncirləri olan üzvi azot tərkibli birləşmələrdir (adətən $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$) [7]. Tərkibində azot atomları olan çoxlu sayda effektiv korroziya inhibitorları məlumdur ki, onlardan tərkibində pirimidin nüvəsi olan heteroüzvi birləşmələr mühüm maraq kəsb edir [8].

Təqdim olunan məqalədə NH qrupu vasitəsi ilə birləşmiş aromatik nüvələrin birində α -vəziyyətdə aldehid qrupu digərində isə N atomu olan birləşmələrin turş mühitdə molekul daxili tsiklləşmə reaksiyasından tərkibində pirimidin nüvəsi və OH qrupu saxlayan yeni sinif coxnuvəli heterotsiklik birləşmələrin alınması və onların bakterisidlik xassələrinin təyininin nəticələri əks olunmuşdur.

Sintez üsulu və nəticələrin müzakirəsi

Çoxnuvəli qoşulmuş aromatik karbohidrogenlərdə bəzi karbon atomlarını N(azot) atomları ilə əvəz etməklə onların həllolma qabiliyyətini və davamlılığını artıran

E-mail: famil.valiyev@socar.az



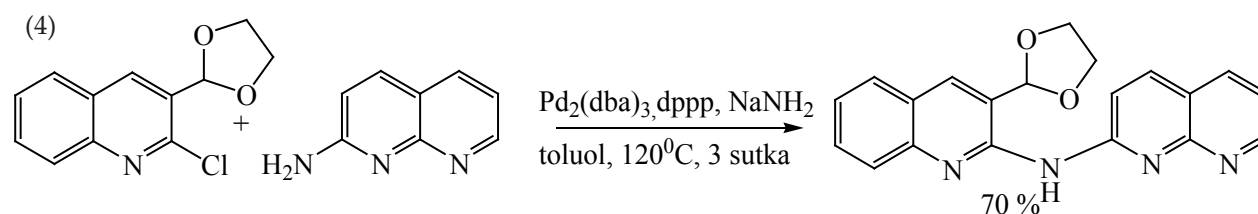
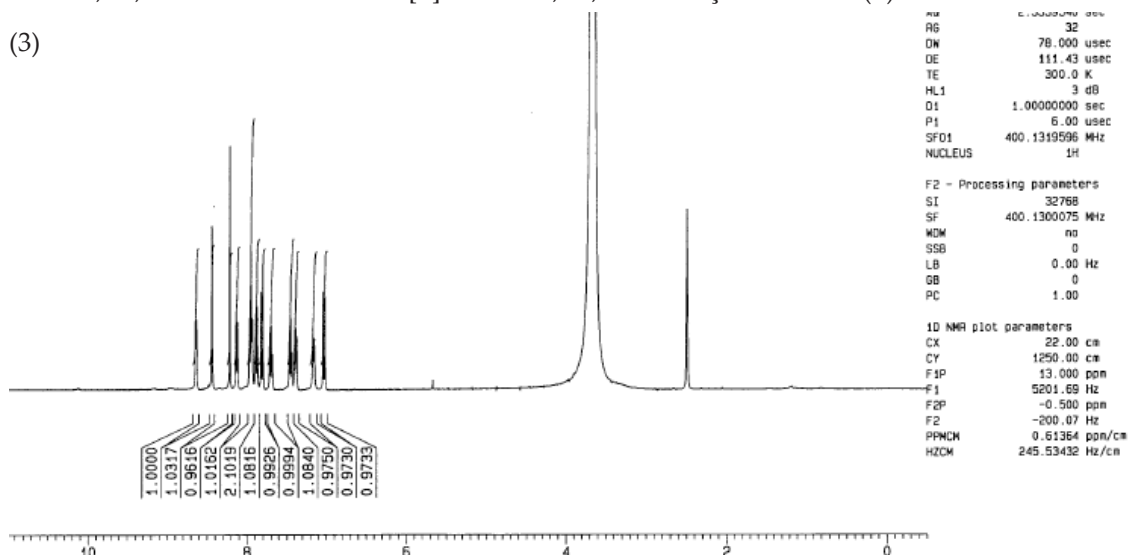
yeni aromatik həlqəli çoxnüvəli heterotsiklik birləşmənin - 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen-14-olun alınma metodu işlənmiş və yüksək çıxımla sintezi həyata keçirilmişdir. Aşağıda 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun alınma sxemi verilmişdir (1).

Toz halına salınmış 1,6-Diaminopiridinlə 1,1,3,3-tetrametoksipropanın 1:1 mol nisbətində qarışığı 80 %- li H_3PO_4 -də həll edilərək 90 °C temperaturda 6 saat qarışdırılır. Reaksiya qarışığı soyudularaq NH_4OH məhlulu ilə neytrallaşdırılır və $CHCl_3$ -lə ekstraksiya olunaraq 50% çıxımla 2-amin, 1,8- nafsiridin alınır [9]. 2-amin, 1,8-

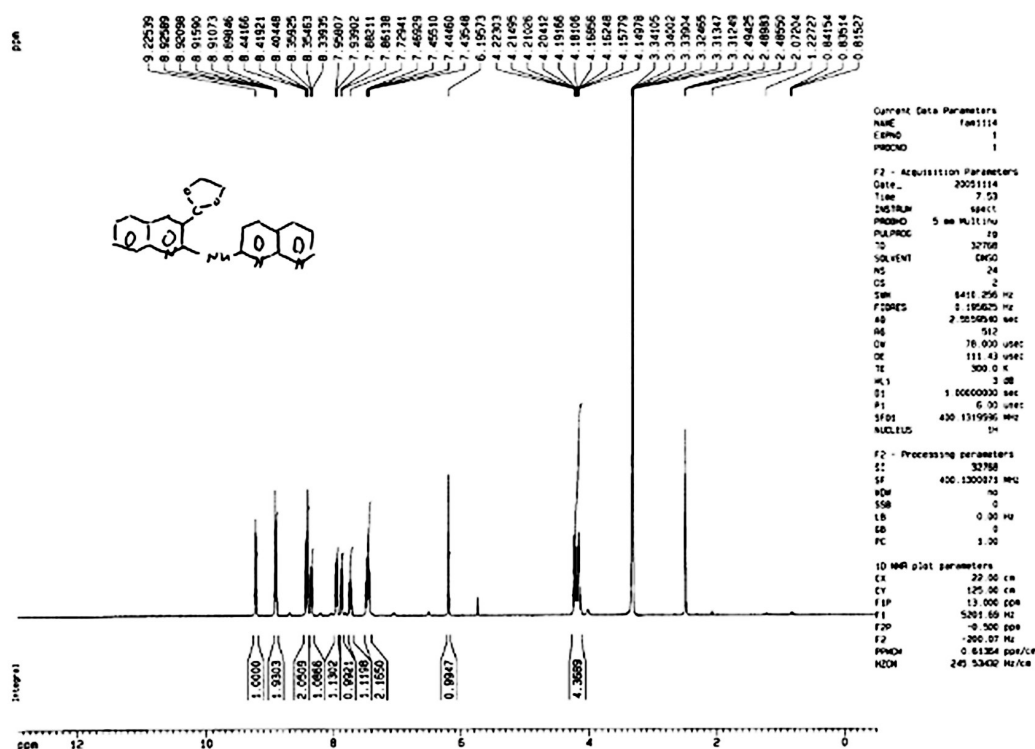
nafsiridin alınma reaksiyasının tənliyi (2) kimidir.

Alınan maddənin quruluşu nüvə maqnit rezonansı H^1 NMR spektri (3) kimidir.

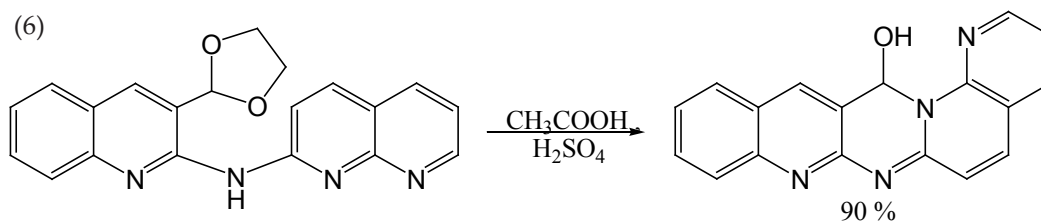
2-amin 1,8- nafsiridinlə 2-Xlorxinolin 3-karboaldehydin kondensləşmə reaksiyasından əvvəl 2-Xlorxinolin 3-karboaldehyddə aldehid qrupu etienqlolik vasitəsi ilə mühafizə olunmuş sonra isə Palladium-kompleksi katalizatorunun və $NaNH_2$ iştirakı ilə toluol mühitində 3 gün qaynadılaraq 70% çıxımla N-(3-(1,3-dioxolan-2-il)quinolin-2-il)-1,8- nafsiridin -2-amin (6) birləşməsi alınır (4).



(5)



(6)



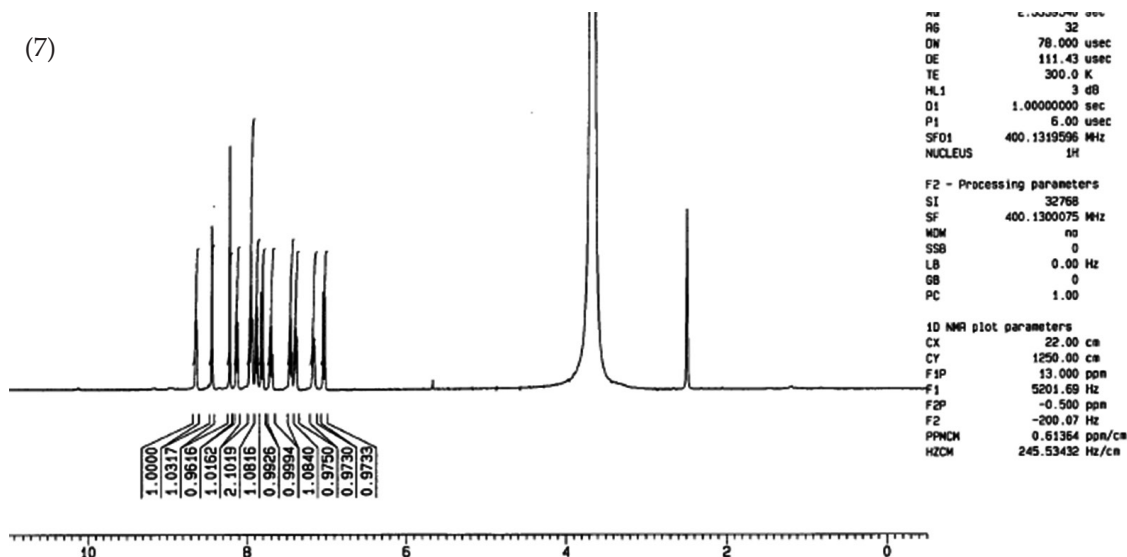
Sintez olunmuş N-(3-(1,3-dioxolan-2-il) quinolin-2-il)-1,8- nafsiridin -2-aminin H1 NMR Spektri (5) kimidir.

Amin birləşməsinin (6) aromatikləşmə prosesi CH_3COOH mühitində H_2SO_4 -ün katalitik iştirakında 100°C -da 1 saat aparılır və 90% çıxımla 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-ol alınmışdır. Beləliklə, müəyyən olunmuşdur ki, NH qrupu vasitəsi ilə birləşmiş aromatik nüvələrin birində α -vəziyyətdə aldehid qrupu digərində isə N atomu olan birləşmələrin turş

mühitdə molekul daxili tsiklləşmə reaksiyasından tərkibində pirimidin nüvəsi və OH qrupu saxlayan yeni sinif çoxnüvəli heterotsiklik birləşmələr əmələ gəlir.

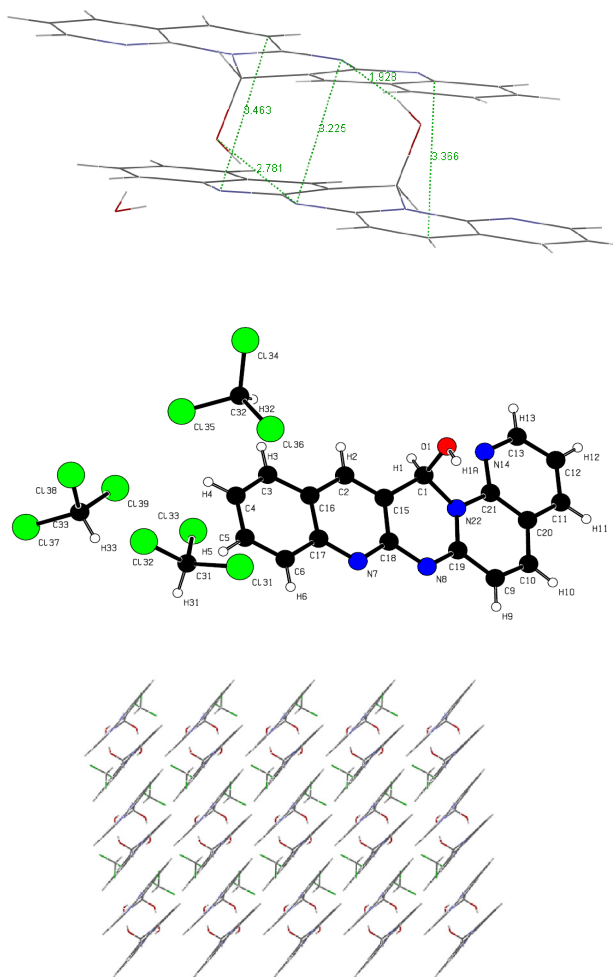
14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun tərkibi və quruluşu element analizi, ^1H NMR, Eİ-kütlə spektroskopik və X-Ray monokristal quruluş analizləri vasitəsi ilə təsdiq olunmuşdur. 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun H1 NMR spektri (7) kimidir.

(7)



14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-olun(1) monokristallarını xloroformda yavaş kristallaşdırmaqla alınmışdır. Monokristalın X-Ray quruluş analizi zamanı müəyyən olmuşdur ki, molekul müstəvi quruluşa malikdir və bir-biri ilə üz-üzə kristallaşır ki, laylar arası məsafə 3.225 Å-ə bərabərdir və molekulun kristal quruluşu (8) kimidir.

(8)



Reagentin bakterisidlik təsirinin qiymətləndirilməsi

Sonrakı tədqiqatlar sintez olunmuş birləşmənin SRB qarşı bakterisidlik təsirinin qiymətləndirilməsinə həsr olunmuşdur. Sintez olunmuş maddə üzvi həlledicilərdə yaxşı həllolma qabiliyyətinə malikdir. Bakterisid kimi reagentin metanolda məhlulundan istifadə olunmuşdur.

Reagentin bakterisidlik təsirinin qiymətləndirilməsi PД 39-3-973-83 «Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов» və NACE TM0194-2014 (Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems) sənədlərinə əsasən aparılmışdır.

Laboratoriya şəraitində plankton bakteriyalar

üzərində bakterisidlik xüsusiyyətinin təyini aşağıdakı sxem üzrə aparılır:

Əvvəlcə işçi məhlul hazırlanılır. Bunun üçün 100 ml-lik kolba götürülür. Bu kolbaya 100 ml distillə suyu töküüb üzərinə 1 q tədqiq edilən reagent əlavə edilir. Reagent distillə suyunda tam həll edilir. Daha sonra müxtəlif qatılıqlı məhlullar hazırlanılır. Bunun üçün kolbaların hər biri 100 ml mədən suyu ilə doldurulur. Kolbaların üzərinə müvafiq qatılıqları qeyd edilir və hər qatılığa uyğun olaraq işçi məhlul əlavə edilir. Standarta uyğun olaraq hazırlanmış Postgeyt qida mühitində durulaşdırma metodu vasitəsi ilə əkin aparılaraq müqayisə yolu ilə reagentin bakterisidlik xassəsi öyrənilir. Bakteriyalara nəzarət 28 gün müddətində olur. Tədqiq edilən nümunədə SRB-lərin olması: qabın dibində tünd rəngli çöküntünün əmələ gəlməsindən, hidrogen sulfidin iynin hiss olunmasından və SRB-lərin canlı formasının olmasından müəyyən edilmişdir.

Bakteriya hüceyrələrinin miqdarı, həmçinin, aşağıdakı düstur üzrə də hesablanır:

$$M = \frac{10^{n-1}}{V}$$

Burada:

M - tədqiq olunan suda bakteriya hüceyrələrinin miqdarı;

10 - durulaşma əmsalı;

n - bakteriya artımı qeyd olunan sonuncu şüşə qabın sıra nömrəsi ;

V - əkin üçün götürülmüş tədqiq olunan suyun miqdarı, ml.

Bakteriyaların məhv olma dərəcəsi isə aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$Z = \frac{\lg n_0 - \lg n_{mh}}{\lg n_0} \cdot 100\% \cdot 100$$

Burada:

n_0 - reagentsiz kontrol mühitdə inkişaf edən bakteriyaların miqdarı (hüc/ml);

n_{mh} - reagentli mühitdə bakteriyaların miqdarı (hüc/ml);

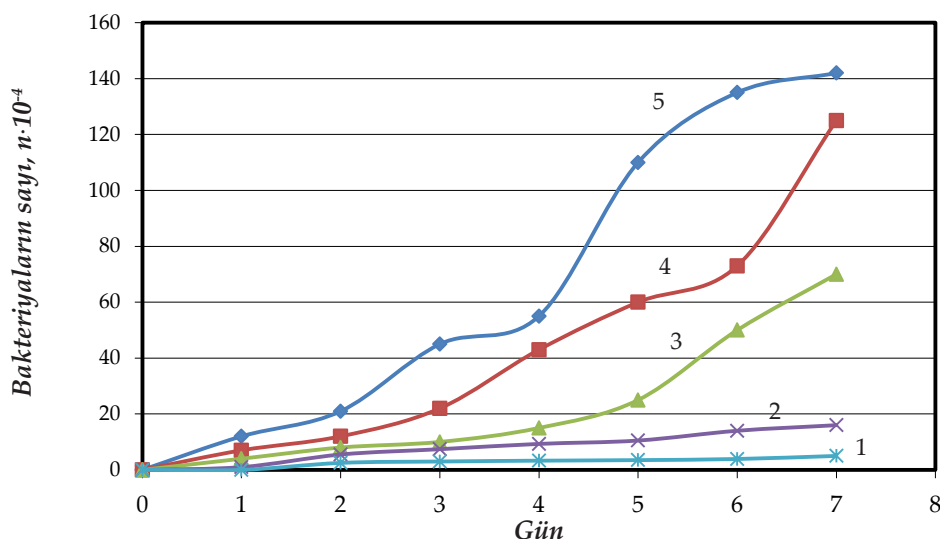
Z - bakterisidlik dərəcəsi.

Reagentin bakterisid xüsusiyyətlərinin tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş reagentin metanolda kompozisiyası Postgate B qida mühitində SRB sayının azalmasına effektiv təsir göstərir (şəkil). Əgər reagentin 50 mq/l qatılığında qapalı sistemdə 7 sutkadan sonra 2 dəfə azalır, inhibitorun 100 mq/l qatılığında mühafizə effekti 90%-ə çatır, 200 mq/l-dən sonra bu qiyməti də aşır.

Reagentin bakteriya hüceyrələrinin sayına və onların həyat fəaliyyətinin azalma dərəcəsinə təsiri onun bakterisid təsirini göstərir. Reagentin bakterisidlik təsiri onunla izah olunur ki, o sulfatların reduksiyasına məsul olan fermentativ reaksiyalara mane olur.

Nəticələrdən göründüyü kimi, çoxnüvəli qoşulmuş aromatik karbohidrogenlərdə bəzi karbon atomlarını N(azot) atomları ilə əvəz etməklə alınan yeni aromatik həlqəli çoxnüvəli heterotsiklik birləşmə - 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α]tetrasen-14-ol korroziya törədici

mikroorqanizmlərə qarşı bakterisidlilik effekti göstərir və onun əsasında neft-qaz mədən avadanlıqlarının mikrobioloji korroziyadan mühafizəsi üçün yüksəkeffektiv inhibitor-bakterisidlərin hazırlanmasında istifadə olunması məqsədə uyğun hesab olunur.



Şəkil. İnhibitorun qatılığından asılı olaraq SRB sayının dəyişməsi (mq/litr): 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

Ədəbiyyat

1. S.W. Borenstein, Microbiologically Influenced Corrosion Handbook, Woodhead, Cambridge, 1994.
2. J.D.A. Miller, Metals, in: A.H. Rose (Ed.), Microbial Biodeterioration, Academic Press, New York, 1981, pp. 149–202.
3. E. Heitz, Microbially Influenced Corrosion of Materials, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, GmbH Co., Chapter VIII, 1996, pp. 105–120.
4. M.A.A. Khan, M. Hussain and F. Djavanroodi (2021). Microbiologically influenced corrosion in oil and gas industries: A review. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 10 (1), pp. 80-106.
5. L.Ocando, A. Urribarri, E. Urdaneta, M.F. de Romero, D. Gonzalez, H.Fuenmayor. Evaluation of sulfate-reducing bacteria biofilms in the presence of biocides. NACE, Orlando (2013), p. 2782
6. K.A. Zarasvand, V.R.Rai. Microorganisms: induction and inhibition of corrosion in metals. Int. Biodeterior. Biodegrad., 87 (2014), pp. 66-74,
7. Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B., Seifzadeh D. Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid // Applied Surface Science. -2005. - №239. P. 154-164.
8. Eweas, Ahmad, Swelam Samira, Fathalla O and et al. (2011). Synthesis, anti-microbial evaluation, and molecular modeling of new pyrazolo[3,4-d]pyrimidine derivatives. Medicinal Chemistry Research. 21. 10.1007/s00044-011-9911-y.
9. Christian Reichardt, Wolfgang Scheiblein, Tetrahedron Letters , 1977, 8, 24, , 2087-2090.

Синтез и антибактериальная оценка пиримидинсодержащего гетерополиароматического соединения

Ф.Г.Валиев

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Впервые синтезировано новое многоядерное гетероциклическое соединение 14H-1,7,8,14a-Тетрааза-бензо [α] тетрацен -14-ол, внутримолекулярной циклизацией в кислой среде соединений содержащих альдегидную группу в одном из ароматических ядер, связанные NH группой и атом N в другом. Состав и структура полученных веществ подтверждены данными элементного анализа, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) H1, EI-масс-спектропии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Изучено бактерицидное действие синтезированного производного пиримидина против микробиологической коррозии. При оптимальной концентрации реагента определен бактерицидный эффект 98-99% в отношении агрессивных сульфатредуцирующих бактерий.

Ключевые слова: многоядерные гетероциклические соединения; ЯМР; сульфатредуцирующие бактерии; коррозия; ингибитор-бактерицид.

Yeni pirimidin nüvəli heteropoliaromatik birləşmənin sintezi və biosid xassələrinin təyini

F.Q.Vəliyev

«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

İlk dəfə NH qrupu vasitəsi ilə birləşmiş aromatik nüvələrin birində α- vəziyyətdə aldehid qrupu digərində isə N atomu olan birləşmələrin turş mühitdə molekul daxili tsiklləşmə reaksiyasından tərkibində pirimidin nüvəsi və OH qrupu saxlayan yeni sinif coxnüvəli heterotsiklik birləşmə - 14H-1,7,8,14a-Tetraaza-benzo[α] tetrasen -14-ol sintez olunmuşdur. Alınmış maddələrin tərkibi və quruluşu element analizi, H1 NMR, EI-kütlə spektroskopik və X-Ray monokristal quruluş analizləri vasitəsi ilə təsdiq olunmuşdur. Sintez olunmuş yeni pirimidin törəməsinin mikrobioloji korroziyaya qarşı bakterisidlik təsiri öyrənilmişdir. Reagentin optimal qatılığında korroziyatörədici sulfatreduksiyaedici bakteriyalara qarşı 98-99% bakterisidlik təsiri müəyyən olunmuşdur.

Açar sözlər: coxnüvəli heterotsiklik birləşmələr; NMR; sulfatreduksiyaedici bakteriya; korroziya; inhibitor-bakterisid.