

2-Тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропіонамід (3b). Синтез проводили аналогічно сполучі (3a), вводячи у взаємодію 2.6 г (0.03 моль) метакриламід, і одержали 2.2 г (54%) сполуки (3b) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 153°C. ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 3396 ($-\text{NH}_2$), 2160, 2152 ($-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 812 (δ_{CH} (аром.)). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.) (розчинник – CDCl_3): 6.07 с, 5.88 с (2H, NH_2); 7.48 д, 7.41 д і 7.32 д (4H, C_6H_4), 3.35 дд (2H, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$), 1.80 с (3H, CH_3).

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодію тетрафлуороборатів арилтетразонію на основі бензидину, 1,4- та 1,3-фенілендіамінів з амідами акрилової та метакрилової кислот в умовах реакції купрокаталітичного тіоціанатоарилування. Встановлено, що утворення продуктів даної реакції визначається будовою діазосполуки та її реакційною здатністю. Показано, що у випадку використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 1,3-феніленбисдіазонію реакція відбувається з утворенням продуктів монотіоціанатоарилування і нуклеофільного заміщення іншої діазогрупи на тіоціанатну.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие тетрафтороборатов арилтетразония на основе бензидина, 1,4 - и 1,3-фенилендиамин с амидами акриловой и метакриловой кислот в условиях реакции купрокаталитического тиоцианатоарилування. Установлено, что образование продуктов данной реакции определяется строением диазосоединения и его реакционной способностью. Показано, что в случае использования в качестве арилирующего реагента тетрафторобората 1,3-фениленбисдиазония реакция протекает с образованием продуктов монотиоцианатоарилування и нуклеофильного замещения другой диазогруппы на тиоцианатную.

SUMMARY

The interaction of aryltetrazonium tetrafluoroborates from benzidine, 1,4 - and 1,3-phenylenediamine with acrylamide and methacrylamide in conditions of copper-catalyst thiocyanatoarylation reaction was studied. The formation of products of this reaction is determined by the structure of the diazo compound and its reactivity. It was shown that in case of usage of 1,3-phenylenebisdiazonium tetrafluoroborate as arylation reagent the reaction proceeds with the formation of monothiocyanatoarylated products and nucleophilic substitution of other diazo-group by thiocyanate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна / А. В. Домбровский // Усп. химии. – 1984. – Т. 53, Вып. 10. – С. 1625–1645.
2. Реакции хлористого бифенилдиазония и его производных с непредельными соединениями / Н. И. Ганущак, Б. Д. Гришук, К. Г. Ташук [и др.] // Журн. общ. химии. – 1972. – Т. 42, Вып. 12. – С. 2549–2559.
3. Тетрахлоркупрати біфенілтетразонію в реакціях хлордediaзоніювання / М. Б. Ляхович, І. С. Федорович, М. Д. Обушак [та ін.] // Вісник Львівського ун-ту [Серія: хімія]. – 1992. – Вип. 32. – С. 113–116.
4. Комплексы хлорида меди (II) с 4,4'-бисдиазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, И. С. Федорович, М. Б. Ляхович [и др.] // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 10. – С. 1522–1527.
5. Хлорарилування непредельных соединений 4,4'-бисдиазоний-3,3'-дихлордифенилметан дихлоридом / И. С. Федорович, Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович [и др.] // Журн. орг. химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 3. – С. 400–402.
6. О взаимодействии солей м-фениленбисдиазония с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак, А. И. Лесюк [и др.] // Журн. орг. химии. – 1997. – Т. 33, Вып. 4. – С. 490–493.
7. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Гришук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2008. – Т. 6, Вип. 3(23). – С. 16–32.
8. Ганущак Н. И. Взаимодействие акрилатов с 4,4'-тетразонийдиарилами и О,О-диалкилдитиофосфатами калия / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, И. С. Федорович // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, №9. – С. 970–972.

Поступило до редакції 17.05.2012 р.

Б. М. Петрушка, В. С. Барановський, Б. Д. Гришук
Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка

УДК 547.53:311.37

РЕАКЦІЇ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ АРИЛДІАЗОНІЮ З МАЛЕЇНОВИМ ТА ЦИТРАКОНОВИМ АНГІДРИДОМ У ПРИСУТНОСТІ РОДАНІД-АНІОНІВ

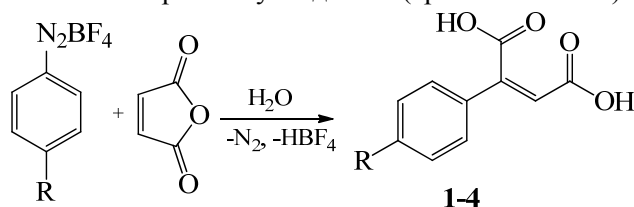
Ненасичені дикарбонові кислоти та їх похідні на сьогоднішній день епізодично досліджені лише в реакції Меервейна [1, 2] і практично не вивчені в реакції аніонарилування [3]. Зокрема, в роботах Х. С. Рондестведта [4-6] досліджено взаємодію хлоридів арилдіазонію з малеїновою кислотою, а також її естерами, динітрилом та імідом. Встановлено, що при рН середовища 3-4 утворюються продукти

арилування малеїнової кислоти з одночасним декарбоксілюванням однієї карбоксильної групи – арилзаміщені коричні кислоти, а при рН ~1-2 – продукти хлорарилування – 2-хлоро-3-арилбутандіові кислоти. Слід зазначити, що проведення реакції в ацетоновому середовищі сприяє проходженню процесу хлорарилування. У випадку естерів малеїнової кислоти та малеїдинітрилу виділені лише продукти арилування з виходами ~50% [4, 5], а малеїнімід в умовах реакції Меєрвейна утворює 3-арил-1*H*-пірол-2,5-діони (25-55%), тобто арилування відбувається без розкриття циклу [6].

З метою вивчення впливу карбонільних груп ангідридного фрагменту на активацію подвійного зв'язку в молекулах ненасичених сполук, нами в реакції тіоціанатоарилування досліджені ангідриди малеїнової та цитраконової кислот.

Аналіз структури даних ангідридів вказує на можливість проходження їх реакцій з ароматичними солями діазонію в присутності роданід-аніонів за кількома маршрутами: приєднання арильного радикалу до атома карбону подвійного зв'язку (арилування), приєднання арильного радикалу та родан-групи до кратного карбон-карбонного зв'язку (тіоціанатоарилування, ізотіоціанатоарилування) та аналогічні маршрути, які додатково супроводжуються розкриттям ангідридного циклу. Окрім цього, молекула цитраконового ангідриду не є симетричною за рахунок наявності метильної групи, зв'язаної з ненасиченим фрагментом. Тому, приєднання арильного радикалу до кратного карбон-карбонного зв'язку можливе як у □-, так і □-положення, внаслідок їх нееквівалентності.

Нами встановлено, що в умовах реакції тіоціанатоарилування, тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з малеїновим ангідридом у водно-ацетоновому (1:2) середовищі з виділенням азоту діазогрупи і утворенням продуктів арилування – 2-арил-2-бутендіових (арилмалеїнових) кислот (**1-4**) за схемою:



R=H (**1**), 4-Me (**2**), 4-MeO (**3**), 4-Br (**4**)

Реакція відбувається при $-15 \pm 10^\circ\text{C}$, у присутності каталізатора – тетрафлуороборату купруму (II). Оптимальне співвідношення реагентів: сіль арилдіазонію – малеїновий ангідрид – тетрафлуороборат купруму (II) складає 1,2 : 1 : 0.1. Виходи продуктів арилування в досліджених умовах становлять 39-56% в розрахунок на малеїновий ангідрид.

Структура одержаних продуктів підтверджена даними ІЧ, ЯМР ^1H та мас-спектроскопії. ІЧ спектр сполуки (**1**) містить смуги поглинання карбонільної (1728 і 1712 см^{-1}) групи, кратного карбон-карбонного зв'язку ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1628 см^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 864 см^{-1}). Ароматичне ядро характеризується смугами валентних – C=C – - коливань (1582 см^{-1}) і деформаційних коливань C–H (752 см^{-1}). Аналіз ІЧ спектру засвідчує відсутність у структурі продукту реакції родан-групи у жодній з її ізомерних форм (характеристичні смуги поглинання в ділянці $2170\text{-}2140$ (ν_{SCN}) і $2080\text{-}2040$ (ν_{NCS}) не спостерігаються). Крім цього, широка смуга з максимумом при 3432 см^{-1} вказує на наявність в структурі досліджуваного продукту гідроксигруп, зв'язаних між собою водневими зв'язками, а прояв двох максимумів в ділянці характеристичних частот карбонільної групи – на несиметричність молекули за рахунок приєднання арильного фрагменту.

ЯМР ^1H спектр 2-феніл-2-бутендіової кислоти (**1**) характеризується сигналами протонів ароматичних ядер (мультиплет в ділянці $7.41\text{-}7.25$ м.ч.) та протона метинові групи малеїнового фрагменту (синглет при 6.19 м.ч.). Протони ОН-груп карбоксильних фрагментів резонують в ділянці слабого поля ($13\text{-}12$ м.ч.).

Таким чином, основними продуктами реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з малеїновим ангідридом у присутності роданід-аніонів є 2-арил-2-бутендіові кислоти, тобто взаємодія відбувається за маршрутом реакції арилування з одночасним розкриттям ангідридного циклу. При проведенні реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з малеїновим ангідридом у відсутності роданіду калію одержані 2-арил-2-бутендіові кислоти (**1-4**), що підтверджує запропонований маршрут реакції.

Дослідження складу та ідентифікація продуктів реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з цитраконовим ангідридом у присутності роданіду калію проведено методами ІЧ, ЯМР ^1H і хромато-мас-спектроскопії.

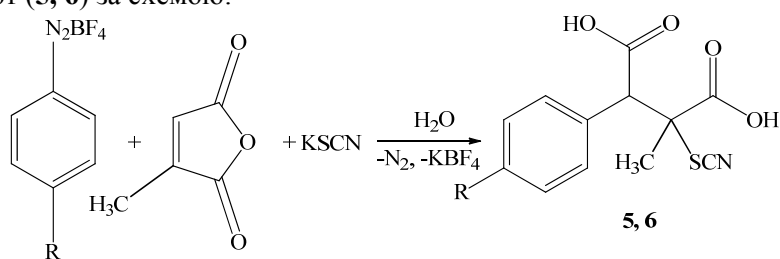
В ІЧ спектрі сполуки (**5**) спостерігаються характеристичні смуги поглинання тіоціанатної (2156 см^{-1}) і карбонільної (1676 і 1660 см^{-1}) групи. Ароматичне ядро характеризується смугами валентних –C=C– - коливань (1588 см^{-1}) і деформаційних коливань C–H (756 см^{-1}). Широка смуга з максимумом при 3428 см^{-1} вказує на наявність в структурі досліджуваного продукту гідроксигруп, зв'язаних між собою водневими зв'язками.

Мас-спектр сполуки (5) визначає її молекулярну масу ~ 265 . Враховуючи структури можливих продуктів реакції, найбільш ймовірною молекулярною формулою є $C_{12}H_{11}NO_4S$, що відповідає продукту тіоціанатоарилування цитраконового ангідриду з одночасним гідролізом ангідридного фрагменту.

ЯМР 1H спектр, в якому спостерігаються сигнали протонів ароматичного фенільного ядра (мультиплет при 7.46-7.15 м.ч.), метинової групи, зв'язаної з тіоціанатною (триплет при 4.19 м.ч.) і метильної групи цитраконового фрагменту (синглет при 1.80 м.ч.), підтверджує структуру продукту тіоціанатоарилування (5). Тобто, з двох можливих структур – 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілбутандіової кислоти і 2-тіоціанато-3-метил-3-фенілбутандіової кислоти, – одержаним експериментальним даним відповідає перша структура.

Отже, приєднання арильного радикалу відбувається до атома карбону метинової групи, який, крім цього, є більш стерично доступним. Такий характер приєднання узгоджується з радикальним механізмом реакції аніонарилування [3], оскільки утворений арилалкільний радикал в даному випадку додатково стабілізується метильною групою.

Нами встановлено, що тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з цитраконовим ангідридом в присутності роданіду калію у водно-ацетоновому (1:2) середовищі з утворенням продуктів тіоціанатоарилування і одночасного гідролізу ангідридного фрагменту – 2-тіоціанато-2-метил-3-арилбутандіових кислот (5, 6) за схемою:



R=H (5), Me (6)

Реакція тіоціанатоарилування відбувається в аналогічних умовах, що і у випадку малеїнового ангідриду, а виходи продуктів тіоціанатоарилування становлять 58-64% в розрахунку на цитраконовий ангідрид. Виходи, константи, дані ІЧ та ЯМР 1H спектрів синтезованих сполук (1-6) представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Виходи, температури плавлення, характеристика ІЧ і ЯМР 1H спектрів 2-арил-2-бутендіових кислот (1-4) та 2-тіоціанато-2-метил-3-арилбутандіових кислот (5, 6)

№	Вихід, %	$T_{пл.}, ^\circ C$	Формула	ІЧ спектр, (\square, cm^{-1})		Спектр ЯМР 1H , \square , м.ч.
				C=O	SCN	
1	48	132**	$C_{10}H_8O_4$	1728, 1712	-	13.04 с, 11.99 с (2H, COOH); 7.41-7.25 м (5H, C_6H_5); 6.19 с (1H, =CH)
2	54	141	$C_{11}H_{10}O_4$	1724, 1704	-	12.87 с, 11.74 с (2H, COOH); 7.14 с (4H, C_6H_4); 6.13 с (1H, =CH); 2.30 с (3H, $n-CH_3$)
3	39	159	$C_{11}H_{10}O_5$	1736, 1720	-	13.01 с, 12.17 с (2H, COOH); 7.26 д, 7.08 д (4H, C_6H_4); 6.21 с (1H, =CH); 3.75 с (3H, $n-CH_3O$)
4	56	177	$C_{10}H_7BrO_4$	1728, 1696	-	12.94 с, 11.88 с (2H, COOH); 7.50 д, 7.29 д (4H, C_6H_4); 6.16 с (1H, =CH)
5	58	159	$C_{12}H_{11}NO_4S$	1676, 1660	2156	13.08 с, 11.66 с (2H, COOH); 7.46-7.15 м (5H, C_6H_5); 4.19 т (1H, -CH-Ar); 1.80 с (3H, CH_3)
6	64	168	$C_{13}H_{13}NO_4S$	1684, 1668	2160	13.21 с, 11.75 с (2H, COOH); 7.16 с (4H, C_6H_4); 4.21 с (1H, -CH-Ar); 2.28 с (3H, $n-CH_3C_6H_4$); 1.79 с (3H, CH_3)

* Речовини перекристалізовані з дихлорометану (хлористого метилену) CH_2Cl_2

** Дані літератури [8] $T_{пл.} = 129-131^\circ C$.

Особливістю реакційної здатності малеїнового ангідриду в реакціях з ароматичними діазосполуками в присутності нуклеofilів є домінуючий маршрут утворення арильованих похідних, який може реалізовуватися за рахунок елімінування введеного нуклеофілу на стадії адукту аніонарилування або трансформації арилалкільного радикалу шляхом відщеплення протона. З огляду на суттєвий електроноакцепторний вплив двох карбонільних груп на кратний карбон-карбонів зв'язок та симетричність молекули малеїнового ангідриду більш ймовірним вбачається другий напрямок, тобто стабілізація проміжного інтермедиату – циклічного арилалкільного радикалу досягається внаслідок розкриття ангідридного циклу. Одержані дані підтверджують висновок про вплив структури проміжних інтермедиатів реакції тіоціанатоарилування цитраконового ангідриду – арилалкільних радикалів на процес подальшого приєднання тіоціанат-нуклеофілу. Стабілізація цих радикалів забезпечується за рахунок

метальних груп біля радикального центру, що має місце у випадку цитраконового ангідриду і забезпечує подальші їх перетворення в напрямку процесів приєднання.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (**1-6**) записані у вигляді суспензії у вазеліновій олії на спектрометрі SPECORD M80 в діапазоні 4000-400 cm^{-1} . Спектри ЯМР ^1H отримані в DMCO-d_6 та $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ на приладі Varian Mercury (400 МГц), зовнішній стандарт – ТМС. Мас-спектри зареєстровані на хромато-мас-спектрометрі Agilent 6850/5973 N. Елементний аналіз проводили за стандартними методиками. Дані елементного аналізу відповідають брутто-формулам.

Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинах Silufol UV-254 (елюенти - бензол : дихлорометан : метанол (3:3:1), бензол : дихлорометан : ацетон (4:3:1)).

2-Феніл-2-бутендіова кислота (1). До 3.9 г (0.04 моль) малеїнового ангідриду і 1.4 г (0.004 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 120 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали при перемішуванні 80 г (0.042 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при температурі $-14 \square -12^\circ\text{C}$ впродовж 45 хв. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки етеру до залишку додавали 20 мл петролейного ефіру (фракція 40-60 $^\circ\text{C}$), в результаті чого відбувалася його кристалізація. Після перекристалізації з дихлорометану одержали 3.6 г (48%) сполуки (**1**) у вигляді безбарвних кристалів з $T_{\text{пл.}} = 132^\circ\text{C}$. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 1728, 1712 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.): 13.04 с, 11.99 с (2H, COOH); 7.41-7.25 м (5H, C_6H_5); 6.19 с (1H, =CH).

Аналогічно одержували сполуки **2-4**.

2-Тіоціанато-2-метил-3-фенілбутандіова кислота (5). До 2.3 г (0.02 моль) цитраконового ангідриду, 2.4 г (0.025 моль) роданіду калію і 0.9 г (0.0025 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали при перемішуванні 4.8 г (0.025 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при температурі $-15 \square -13^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 50 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки етеру до залишку додавали 10 мл петролейного ефіру (фракція 40-60 $^\circ\text{C}$), в результаті чого відбувалася його кристалізація. Після перекристалізації з дихлорометану одержали 3.0 г (58%) сполуки (**5**) у вигляді безбарвних кристалів з $T_{\text{пл.}} = 159^\circ\text{C}$. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}$. ІЧ спектр (\square , cm^{-1}): 1676, 1660 (C=O), 2156 (SCN). Спектр ЯМР ^1H (\square , м.ч.): 13.08 с, 11.66 с (2H, COOH); 7.46-7.15 м (5H, C_6H_5); 4.19 т (1H, -CH-Ar); 1.80 с (3H, CH_3).

Аналогічно одержана сполука **6**.

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодію тетрафлуороборатів арилдіазонію з малеїновим та цитраконовим ангідридами в умовах реакцій Меєрвейна та тіоціанатоарилування. Встановлено, що основним напрямком проходження реакції є утворення продуктів арилювання малеїнового та тіоціанатоарилування цитраконового ангідриду з одночасним гідролізом ангідридного фрагменту.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие тетрафтороборатов арильдиазония с малеиновым и цитраконовым ангидридами в условиях реакций Меервейна и тиоцианатоарилрования. Установлено, что основным направлением прохождения реакции является образование продуктов арильрования малеинового и тиоцианатоарилрования цитраконового ангидрида с одновременным гидролизом ангидридного фрагмента.

SUMMARY

The interaction of aryldiazonium tetrafluoroborates with maleic and citraconic anhydride in Meerwein and thiocyanatoarylation reactions was studied. It was found that the main direction of the reaction is the formation of arylation product of maleic anhydride and thiocyanatoarylation product of citraconic anhydride with simultaneous hydrolysis of the anhydride group.

ЛІТЕРАТУРА

1. Rondestvedt C. S. Arylation of unsaturated compounds by diazonium salts (the Meerwein arylation reaction) // Organic Reaction. - N.Y.-L.: John Wiley and Sons. - 1976. - Vol. 24. - P. 225-259.
2. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна / А. В. Домбровский // Усп. химии. - 1984. - Т. 53. - Вып. 10. - С. 1625-1645.
3. Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // Журн. орг. та фарм. хімії. - 2008. - Т. 6, Вип. 3(23). - С. 16-32.
4. Rondestvedt C. S. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. II. Arylation of Maleimide by Diazonium Salts / C. S. Rondestvedt Jr., O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. - 1955. - Vol. 77, N. 8. - P. 2313-2315.

5. Rondestvedt C. S. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VII. The Meerwein Reaction. V.¹ Further Arylations of Maleimides. Ultraviolet Spectra of Arylmaleimides, Arylmaleic Anhydrides and Arylmaleo- and Fumaronitriles / C. S. Rondestvedt Jr., M. J. Kalm, O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78, N. 23. – P. 6115–6120.
6. Vogl O. Arylation of Unsaturated Systems by Free Radicals. VI. The Meerwein Reaction. IV. The Stereochemistry of the Arylation of Maleic and Fumaric Acid Derivatives / C.S. Rondestvedt, Jr., O. Vogl // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78, N. 15. – P. 3799-3803.
7. Cleland G.H. The Meerwein in amino acid synthesis. I. \square -Bromo-o-, m-and p-chlorohydrocinnamic acid and the corresponding chlorophenylalanines; \square -Bromo and \square -Chlorohydrocinnamamide / G. H. Cleland // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26. – № 9. – P. 3362-3364.
8. Taylor E. C. The Preparation and Identity of Phenylmaleic Acid and Phenylfumaric Acid / E. C. Taylor Jr., E. J. Strojny // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76, N. 7. – P. 1872, 1873.

Поступило до редакції 22.05.2012 р.

М. С. Полутренко

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

УДК 625.85, 665.775:691.58

БАКТЕРИЦИДНА АКТИВНІСТЬ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МОДИФІКОВАНИХ МАСТИК

Надійність та тривалість експлуатації підземних нафтогазопроводів, покритих ізоляційними матеріалами на базі мастикових покриттів, значною мірою залежить від їх біостійкості до дії ґрунтових корозійно небезпечних мікроорганізмів. На сьогодні найдієвішим способом захисту від мікробіологічного забруднення ізоляційних покриттів є включення до їх складу інгібіторів корозії (біоцидів) [1-4], які б одночасно виявляли біоцидну дію щодо корозійно активних мікроорганізмів та гальмували електрохімічну корозію металу. Біоцидами можуть виступати як неорганічні сполуки, так і органічні речовини (спирти, феноли, аміни, четвертинні амонійні солі (ЧАС), елементоорганічні речовини, які пригнічують ріст і розвиток мікроорганізмів різних фізіологічних груп. Концентрація неорганічних біоцидів в ізоляційних покриттях сягає до 20% мас., ефективна концентрація органічних речовин складає всього 0.5-1.0% мас. Основною перевагою органічних біоцидів перед неорганічними є висока ефективність дії при мінімальних концентраціях та стійкість біоцидної активності, яка пов'язана, ймовірно, з їх структурою.

В умовах підземного середовища металеві конструкції піддаються корозії внаслідок дії на них асоціації ґрунтових мікроорганізмів: сульфатвідновлювальних (СВБ), вуглеводеньокиснювальних (ВОВ), денітрифікувальних (ДНБ) бактерій.

Практичний інтерес для пригнічення життєдіяльності сульфатвідновлювальних бактерій, як найбільш агресивних серед ґрунтових мікроорганізмів, здебільшого викликають аміни та четвертинні амонійні солі загальної формули $[R_3(R^1)N]^+X^-$, де: R і R¹ – вуглеводневі радикали, X – атом галогену. Біологічна дія четвертинних амонійних солей полягає у тому, що вони порушують структуру клітинних мембран і спричиняють денатурацію білків, а також знижують активність ключових ферментів [4-5].

Природа вуглеводневого радикалу в молекулах четвертинних амонійних солей також впливає на їх біоцидну активність. Так, наприклад, збільшення довжини ланцюга до C₁₂ або наявність в молекулах двох C₁₀ – ланцюгів призводить до зниження інгібуючої концентрації з 800 до 100 мг/л. Ще декількома перевагами використання четвертинних амонійних солей як біоцидів є те, що вони забезпечують високий ступінь захисту сталі від корозії в присутності сульфатвідновлювальних бактерій (90-94%), характеризуються високими бактерицидними властивостями, є нетоксичними, відносяться до IV класу небезпеки і можуть успішно використовуватися в умовах анаеробної корозії, зумовленої сульфатвідновлювальними бактеріями, не завдаючи шкоди довкіллю [6].

Не зважаючи на широкий асортимент біоцидних добавок, на сьогодні проблема підбору ефективних інгібіторів корозії з біоцидними властивостями й надалі залишається актуальною.

Раніше нами було показано [7-8], що модифікація базової мастики марки МБПД-1 органічними інгібіторами корозії (діаміни, четвертинні амонійні солі, солі нафтових кислот, етаноламін, ненасичені жирні кислоти) дозволяє отримувати бітумно-полімерні мастики з підвищеними адгезійними показниками та покращеними пластифікуючими і гідрофобними властивостями.

Метою даної роботи було вивчення бактерицидної активності органічних нітрогеновмісних інгібіторів корозії різних класів, які можуть використовуватися для модифікації мастик на бітумно-полімерній основі.