

ИЗОМЕРЫ 3-ХЛОРО-N,N,N-ТРИС(3-МЕТИЛБУТИЛ)ПРОП-2-ЕН-1-АММОНИЙ ХЛОРИДА – КОМПЛЕКСНЫЕ НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВЫЕ РЕАГЕНТЫ С ПРОТИВОГИДРАТНЫМ, АНТИКОРРОЗИОННЫМ И БАКТЕРИЦИДНЫМ ДЕЙСТВИЕМ**Р.Н. Шахмаев, А.Ш. Сунагатуллина, В.В. Зорин**

Ринат Нажибуллович Шахмаев*, Алиса Шамилевна Сунагатуллина, Владимир Викторович Зорин
Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062
E-mail: shakhmaevrn@gmail.com*

К одному из наиболее перспективных классов низкодозируемых ингибиторов гидратообразования относятся антиагломеранты, выгодно отличающиеся высокой эффективностью при очень низких рабочих концентрациях (0,1-0,5%). Нами исследована возможность создания новых антиагломерантов с повышенными антикоррозионными и бактерицидными свойствами на основе кватернизации трис(3-метилбутил)амина (E)- и (Z)-изомерами 1,3-дихлорпропена. Хорошо известно, что соединения с 3-хлорпроп-2-енильным фрагментом обладают ярко выраженным антикоррозионным и бактерицидным действием. Таким образом, наличие в продуктах кватернизации оптимальных для предотвращения агломерации газогидратов изопентильных групп и 3-хлорпроп-2-енильных фрагментов может способствовать комплексной противогидратной, антикоррозионной и бактерицидной активности этих соединений. Попытка проведения алкилирования трис(3-метилбутил)амина (E)-1,3-дихлорпропеном в стандартном растворителе – кипящем этиловом спирте в течение 3 сут. приводит к низкому выходу целевой четвертичной соли. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено наличие в реакционной смеси значительных количеств побочных продуктов, образующихся в результате различных реакций нуклеофильного замещения и элиминирования. Алкилирование трис(3-метилбутил)амина в кипящем ацетонитриле протекает быстрее и селективнее с 80% выходом (E)-3-хлор-N,N,N-трис(3-метилбутил)проп-2-ен-1-аммоний хлорида за 20 ч. Кватернизация под действием (Z)-1,3-дихлорпропена в тех же условиях дает изомерную четвертичную соль с аналогичным выходом. Алкилирование трис(3-метилбутил)амина изомерами 1,3-дихлорпропена протекает без аллильной перегруппировки и с полным сохранением конфигурации хлорвинильного фрагмента. Структура и чистота полученных соединений была однозначно подтверждена данными ЯМР-спектроскопии. Испытания в качающихся ячейках с использованием модельных систем тетрагидрофуран-вода (образующих структуру КС-II, аналогичную гидратам природного газа), гравиметрического и микробиологического методов показали высокую противогидратную, антикоррозионную и бактерицидную эффективность полученных соединений при концентрациях 0,5%.

Ключевые слова: газовые гидраты, низкодозируемые ингибиторы гидратообразования, антиагломеранты, четвертичные аммониевые соли, ингибиторы коррозии, бактерициды

ISOMERS OF 3-CHLORO-N,N,N-TRIS(3-METHYLBUTYL)PROP-2-EN-1-AMMINIUM CHLORIDE AS COMPLEX OIL AND GAS FIELD REAGENTS WITH ANTIHYDRATE, ANTICORROSIVE AND BACTERICIDAL ACTION**R.N. Shakhmaev, A.Sh. Sunagatullina, V.V. Zorin**

Rinat N. Shakhmaev*, Alisa Sh. Sunagatullina, Vladimir V. Zorin
Department of Biochemistry and Microbiological Engineering, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia
E-mail: shakhmaevrn@gmail.com*

One of the most promising classes of low-dosage hydrate inhibitors is anti-agglomerants, which are favorably characterized by high efficacy at very low working concentrations (0.1-0.5%). We have investigated the possibility of creating new anti-agglomerants with enhanced anticorrosive and bactericidal properties based on the quaternization of tris(3-methylbutyl)amine with (E)- and (Z)-1,3-dichloropropene isomers. It is well known that compounds with a 3-chloroprop-2-enyl fragment have a pronounced anticorrosive and bactericidal action. Thus, the presence in the quaternization products of isopentyl groups and 3-chloroprop-2-enyl fragments that are optimal for preventing agglomeration of the gas hydrates can contribute to the complex antihydrate, anticorrosive and bactericidal activity of these compounds. An attempt to conduct the alkylation of tris(3-methylbutyl)amine with (E)-1,3-dichloropropene in standard solvent – boiling ethanol for 3 days leads to a low yield of the target quaternary salt. Using chromatography-mass spectrometry, it was established that there are significant amounts of by-products in the reaction mixture, which are formed as a result of various nucleophilic substitutions and elimination reactions. Alkylation of tris(3-methylbutyl)amine in boiling acetonitrile proceeds faster and more selectively in 80% yield of (E)-3-chloro-N,N,N-tris(3-methylbutyl)prop-2-en-1-amminium chloride in 20 h. A quaternization with (Z)-1,3-dichloropropene under the same conditions gives an isomeric quaternary salt with a similar yield. The alkylation of tris(3-methylbutyl)amine with isomers of 1,3-dichloropropene proceeds without allyl rearrangement and with full retention of the configuration of the chlorovinyl fragment. The structure and purity of the obtained compounds was unambiguously confirmed by NMR spectroscopy data. Tests in rocking cells using tetrahydrofuran-water model systems (forming the structure sII similar to natural gas hydrates), gravimetric and microbiological methods showed high antihydrate, anticorrosive and bactericidal efficiency of the obtained compounds in concentrations of 0.5%.

Key words: gas hydrates, low-dosage hydrate inhibitors, anti-agglomerants, quaternary ammonium salts, corrosion inhibitors, bactericides

Для цитирования:

Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. Изомеры 3-хлор-N,N,N-трис(3-метилбутил)проп-2-ен-1-аммоний хлорида – комплексные нефтегазопромысловые реагенты с противогидратным, ан-тикоррозионным и бактерицидным действием. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 80–84

For citation:

Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V. Isomers of 3-chloro-N,N,N-tris(3-methylbutyl)prop-2-en-1-amminium chloride as complex oil and gas field reagents with antihydrate, anticorrosive and bactericidal action. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 6. P. 80–84

Образование техногенных газогидратов в системах добычи, сбора, транспортировки и первичной переработки углеводородов является серьезным технологическим осложнением в условиях пониженных температур и (или) повышенного давления, особенно для северных и шельфовых месторождений. В подходящих термобарических условиях газогидраты, представляющие собой твердые клатратные соединения воды и низкомолекулярных углеводородов, отлагаются на внутренних стенках скважин и трубопроводов, резко уменьшая их пропускную способность вплоть до полной закупорки и вызывая аварийные ситуации и значительные экономические потери [1-5].

Традиционные ингибиторы термодинамического действия (метанол и гликоли), смещающие равновесие гидратообразования в сторону более низких температур и более высоких давлений, эффективны только при концентрациях 20-50%. Использование этих реагентов в таких высоких количествах существенно удорожает добычу

и транспортировку углеводородов, а также негативно влияет на экологию. Для преодоления этих проблем в последние годы крупнейшими западными нефтяными и химическими компаниями успешно разрабатываются и внедряются низкодозированные ингибиторы гидратообразования [Low dosage hydrate inhibitors (LDHIs)], позволяющие существенно сократить капитальные вложения и операционные издержки при строительстве и эксплуатации нефте- и газотранспортных систем [6-10].

К одному из наиболее перспективных классов LDHIs относятся антиагломеранты (AAs), выгодно отличающиеся высокой эффективностью при очень низких рабочих концентрациях (0,1-0,5%) [6, 11-14]. Не препятствуя формированию газогидратных частиц, AAs предотвращают их агломерацию и аккумуляцию в большие гидратные массы, способные к закупорке скважин и трубопроводов. Основным коммерческим классом AAs являются четвертичные аммонийные соли,

содержащие два или более С4-С6 алкильных фрагмента. Уменьшение или увеличение цепи алкильных заместителей ведет к практически полной потере противогидратной активности [6].

Нами исследована возможность создания низкодозированных ингибиторов гидратообразования (антиагломерантов) с повышенными антикоррозионными и бактерицидными свойствами на основе кватернизации трис(3-метилбутил)амин (1) (*E*)- и (*Z*)-изомерами 1,3-дихлорпропена (2 и 3) [15-18]. Хорошо известно, что соединения с 3-хлорпроп-2-енильным фрагментом обладают ярко выраженным антикоррозионным и бактерицидным действием [19]. Таким образом, наличие в продуктах кватернизации оптимальных для предотвращения агломерации газогидратов изопентильных групп и 3-хлорпроп-2-енильных фрагментов может способствовать комплексной противогидратной, антикоррозионной и бактерицидной активности этих соединений.

Попытка проведения алкилирования трис(3-метилбутил)амин (1) (*E*)-1,3-дихлорпропеном (2) в стандартном растворителе – кипящем этиловом спирте в течение 3 сут. приводит к (*E*)-3-хлор-*N,N,N*-трис(3-метилбутил)проп-2-ен-1-аммоний хлориду (4) с низким выходом. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено наличие в реакционной смеси значительных количеств побочных продуктов, образующихся в результате различных реакций нуклеофильного замещения и элиминирования. Кватернизация трис(3-метилбутил)амин (1) в кипящем ацетонитриле протекает быстрее и селективнее с 80% выходом целевой четвертичной соли 4 за 20 ч (схема).

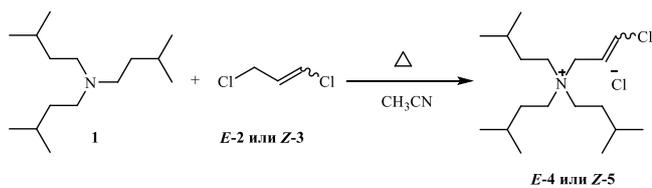


Схема
Scheme

Кватернизация 1 под действием (*Z*)-1,3-дихлорпропена (3) в тех же условиях дает изомерную четвертичную соль 5 с аналогичным выходом. Алкилирование трис(3-метилбутил)амин (1) изомерами 1,3-дихлорпропена протекает без аллильной перегруппировки и с полным сохранением конфигурации хлорвинильного фрагмента. С целью упрощения проведения спектрометрических исследований в качестве исходных соединений использовались стереохимически чистые изомеры

1,3-дихлорпропена, однако в практических целях целесообразнее использовать их промышленную смесь – дешевый побочный продукт производства аллилхлорида [20].

Структура и чистота полученных соединений была однозначно подтверждена данными ЯМР-спектроскопии. Надежным доказательством пространственной конфигурации заместителей при двойной связи служит КССВ винильных атомов водорода, равная 13,0 и 7,3 Гц для (*E*)-(4) и (*Z*)-(5) изомеров соответственно, а также смещение сигнала аллильного атома *транс*-соединения 4 (58,44 м.д.) примерно на ~ 3 м.д. в более слабое поле по сравнению с его *цис*-аналогом 5 (55,53 м.д.).

Испытания противогидратной эффективности полученных четвертичных аммониевых солей 4, 5 проводили в качающихся ячейках [21] с использованием модельных систем тетрагидрофуран (ТГФ)-вода (образующих структуру КС-П, аналогичную гидратам природного газа) [6]. Оба изомерных продукта 4, 5 при концентрациях 0,5% и температуре 0,5 °С препятствовали агломерации более 10 ч (15 мин в контрольном эксперименте без ингибитора), что заметно лучше стандартного тетрабутиламмоний бромид в качестве эталона сравнения.

Оценку антикоррозионной активности полученных соединений 4 и 5 проводили гравиметрическим методом [22, 23] по потере массы металлических образцов (пластины стали Ст 3) в 1М растворе HCl. Обе изомерные четвертичные соли при концентрации 0,5% проявили хороший защитный эффект от коррозии 96-99% (что соответствует рабочим характеристикам коммерческих ингибиторов коррозии). Микробиологические испытания дисковым методом [24] при концентрации 100 мг/л показали высокую бактерицидную активность препарата в отношении бактерий *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aureofaciens* и *Micrococcus sp.* Зона подавления роста во всех случаях более 8 мм, что сопоставимо с результатами контрольного бактерицида – додецилдиметилбензиламмоний хлорида [6].

Таким образом, полученные четвертичные аммониевые соли 4, 5 при концентрации 0,5% эффективно функционируют в качестве низкодозированных ингибиторов гидратообразования, ингибиторов коррозии и бактерицидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

¹H и ¹³C ЯМР спектры записаны в CDCl₃ на приборе AV-500 [500 МГц (¹H) и 125 МГц (¹³C)]. Химические сдвиги в спектрах ¹H ЯМР измеряли относительно ТМС, в спектрах ¹³C ЯМР относительно сигнала растворителя CDCl₃ (δс 77,0 м.д.). Хроматографический и масс-спектральный

анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-350 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1,1 мл/мин).

Испытания противогидратной эффективности проводили с использованием модельной смеси вода-тетрагидрофуран (образующих структуру КС-II, аналогичную гидратам природного газа) при мольном соотношении 17:1 в качающихся ячейках при 0,5 °С, совершающих угловое движение в диапазоне 0-45° [21].

Скорость коррозии K (г/м²·ч) определяли гравиметрическим методом [22, 23] по потере массы образцов (пластин стали Ст3 размером 40 мм × 25 мм × 2 мм) в 1М HCl в течение 24 ч. Перед испытанием образцы зачищали абразивом и обезжиривали ацетоном. Коррозионные потери образцов определяли с погрешностью не более ±0,1 мг.

$$K = \frac{m_0 - m}{S \cdot T},$$

где m_0 – масса образца до испытания, г; m – масса образца после испытания, г; S – площадь поверхности образца, м²; T – время экспозиции, ч.

Защитный эффект ингибиторов коррозии Z (%) определяли по формуле

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100,$$

где K_0 и K – скорость коррозии в контрольном растворе (без ингибитора) и в растворе с ингибитором.

Бактерицидную активность по отношению к штаммам *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aureofaciens*

и *Micrococcus sp.* оценивали дисковым методом [24] (использовали суточные культуры микроорганизмов, мясо-пептонный агар в качестве плотной среды, выдерживание в термостате при 37 °С в течение 24 ч). Во всех случаях зона подавления роста составляла более 8 мм, что сопоставимо с результатами контрольного бактерицида – додецилдиметилбензиламмоний хлорида [6].

(E)-3-хлор-N,N,N-трис(3-метилбутил)проп-2-ен-1-аммоний хлорид (4). Смесь 0,5 г (2,2 ммоль) трис(3-метилбутил)амин (1) и 0,244 г (2,2 ммоль) (E)-1,3-дихлопропена (2) в 3 мл ацетонитрила перемешивали при кипении в течение 20 ч. Растворитель упаривали, остаток промывали диэтиловым эфиром и удаляли остатки легколетучих компонентов под вакуумом. Выход 0,594 г (80%). Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.: 0,94 д (18H, CH₃, J 6,4 Гц), 1,56-1,68 м (9H, CH₂, CH), 3,25-3,29 м (6H, NCH₂), 4,47 д (2H, =CHCH₂, J 7,8 Гц), 5,92 д.т (1H, =CHCH₂, J_{транс} 13,0, 7,8 Гц), 7,23 д (1H, =CHCl, J_{транс} 13,0 Гц). Спектр ¹³C ЯМР, δ_C, м.д.: 22,19 (6CH₃), 25,94 (3CH), 30,15 (3CH₂), 57,54 (3NCH₂), 58,44 (=CHCH₂), 119,41 (=CHCl), 132,46 (=CHCH₂).

(Z)-3-хлор-N,N,N-трис(3-метилбутил)проп-2-ен-1-аммоний хлорид (5). Получен аналогично соединению 4. Выход 0,578 г (78%). Спектр ¹H ЯМР, δ, м. д.: 1,01 д (18H, CH₃, J 6,6 Гц), 1,60-1,64 м (6H, CH₂), 1,71-1,78 м (3H, CH), 3,44-3,48 м (6H, NCH₂), 4,32 д (2H, =CHCH₂, J 7,3 Гц), 6,55 к (1H, =CHCH₂, J_{цис} 7,3 Гц), 6,72 д (1H, =CHCl, J_{цис} 7,3 Гц). Спектр ¹³C ЯМР, δ_C, м.д.: 22,27 (6CH₃), 25,95 (3CH), 30,37 (3CH₂), 55,53 (=CHCH₂), 57,99 (3NCH₂), 118,76 (=CHCl), 128,76 (=CHCH₂).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Истомин В.А., Квон В.Г.** Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром». 2004. 508 с.
2. **Sloan E.D., Koh C.A.** Clathrate Hydrates of Natural Gases. Boca Raton: CRC Press. 2008. 752 p.
3. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Биодegradуемые кинетические ингибиторы гидратообразования. *Нефтегаз. дело*. 2016. Т. 14. № 2. С. 147-153.
4. **Sloan D., Koh C.A., Sum A.K., McMullen N.D., Shoup G., Ballard A.L., Palermo T.** Natural gas hydrates in flow assurance. Oxford: Elsevier. 2011. P. 193-200.
5. **Koh C.A.** Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. P. 157-167. DOI: 10.1039/B008672J.
6. **Kelland M.A.** History of the development of low dosage hydrate inhibitors. *Energy Fuels*. 2006. V. 20. P. 825-847. DOI: 10.1021/ef050427x.
7. **Perrin A., Musa O.M., Steed J.W.** The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 1996-2015. DOI: 10.1039/C2CS35340G.
8. **Kelland M.A.** Production chemicals for the oil and gas industry. Boca Raton: CRC Press. 2014. 454 p.

REFERENCES

1. **Istomin V.A., Kwon V.G.** Prevention and elimination of gas hydrates in gas production systems. M.: ООО «IRT's Gazprom». 2004. 508 p. (in Russian).
2. **Sloan E.D., Koh C.A.** Clathrate Hydrates of Natural Gases. Boca Raton: CRC Press. 2008. 752 p.
3. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Biodegradable kinetic inhibitors of hydrate formation. *Neftegaz. Delo*. 2016. V. 14. N 2. P. 147-153 (in Russian).
4. **Sloan D., Koh C.A., Sum A.K., McMullen N.D., Shoup G., Ballard A.L., Palermo T.** Natural gas hydrates in flow assurance. Oxford: Elsevier. 2011. P. 193-200.
5. **Koh C.A.** Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chem. Soc. Rev.* 2002. V. 31. P. 157-167. DOI: 10.1039/B008672J.
6. **Kelland M.A.** History of the development of low dosage hydrate inhibitors. *Energy Fuels*. 2006. V. 20. P. 825-847. DOI: 10.1021/ef050427x.
7. **Perrin A., Musa O.M., Steed J.W.** The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 1996-2015. DOI: 10.1039/C2CS35340G.
8. **Kelland M.A.** Production chemicals for the oil and gas industry. Boca Raton: CRC Press. 2014. 454 p.

9. **Ree L.H.S., Kelland M.A.** Polymers of N-(Pyrrolidin-1-yl)methacrylamide as high cloud point kinetic hydrate inhibitors. *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 10. P. 10639-10648. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02687.
10. **Park J., Kim H., Sheng Q., Wood C.D., Seo Y.** Kinetic hydrate inhibition performance of poly(vinyl caprolactam) modified with corrosion inhibitor groups. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 9. P. 9363-9373. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01956.
11. **Kelland M.A., Svartaas T.M., Øvsthus J., Tomita T., Chosa J.-I.** Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants. *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 4048-4059. DOI: 10.1016/j.ces.2006.02.003.
12. **Chua P.Ch, Kelland M.A.** Tetra(iso-hexyl)ammonium bromide – the most powerful quaternary ammonium-based tetrahydrofuran crystal growth inhibitor and synergist with polyvinylcaprolactam kinetic gas hydrate inhibitor. *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 1160-1168. DOI: 10.1021/ef201849t.
13. **Kelland M.A., Kvæstad A.H., Astad E.L.** Tetrahydrofuran hydrate crystal growth inhibition by trialkylamine oxides and synergism with the gas kinetic hydrate inhibitor poly(n-vinylcaprolactam). *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 4454-4464. DOI: 10.1021/ef300624s.
14. **Chua P.C., Kelland M.A.** Study of the gas hydrate anti-agglomerant performance of a series of n-alkyl-tri(n-butyl)ammonium bromides. *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 1285-1292. DOI: 10.1021/ef3018546.
15. **Алиева Р.М., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Синтез (Е)- и (Z)- изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклопентанона. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 21-25
16. **Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Синтез этил-(4Е)-тридец-4-ен-6-иноата. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 1. С. 156-157.
17. **Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Синтез транс- и дис-этил-5-хлорпент-4-еноатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 3-5.
18. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Синтез индивидуальных изомеров 2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)циклогексаноно. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 66-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5897.
19. **Дмитриев Ю.К., Хайдарова Г.Р., Исламутдинова А.А., Сидоров Г.М., Иванов А.Н.** Ингибитор коррозии нефтепромышленных сред на основе азотсодержащих соединений и отходов хлорорганического производства. *Нефтегаз. дело*. 2015. Т. 13. № 4. С. 163-168.
20. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Катализируемый синтез флунаризина и его (Z)-изомера. *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 8. С. 1395-1398.
21. **Ke W., Kelland M.A.** Kinetic hydrate inhibitor studies for gas hydrate systems: a review of experimental equipment and test methods. *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 10015-10028. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02739.
22. **Черепашкин С.Е., Латыпов О.Р., Кравцов В.В.** Методы исследования коррозии оборудования нефтегазового комплекса. Уфа: ООО «Монография». 2016. 104 с.
23. **Шейн А.Б., Плотникова М.Д., Рубцов А.Е.** Защитные свойства ряда производных триадиазола в растворах серной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 123-129. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5968.
24. **Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И.** Практикум по микробиологии. М.: Дрофа. 2004. 256 с.
9. **Ree L.H.S., Kelland M.A.** Polymers of N-(Pyrrolidin-1-yl)methacrylamide as high cloud point kinetic hydrate inhibitors. *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 10. P. 10639-10648. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02687.
10. **Park J., Kim H., Sheng Q., Wood C.D., Seo Y.** Kinetic hydrate inhibition performance of poly(vinyl caprolactam) modified with corrosion inhibitor groups. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 9. P. 9363-9373. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01956.
11. **Kelland M.A., Svartaas T.M., Øvsthus J., Tomita T., Chosa J.-I.** Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants. *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 4048-4059. DOI: 10.1016/j.ces.2006.02.003.
12. **Chua P.Ch, Kelland M.A.** Tetra(iso-hexyl)ammonium bromide – the most powerful quaternary ammonium-based tetrahydrofuran crystal growth inhibitor and synergist with polyvinylcaprolactam kinetic gas hydrate inhibitor. *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 1160-1168. DOI: 10.1021/ef201849t.
13. **Kelland M.A., Kvæstad A.H., Astad E.L.** Tetrahydrofuran hydrate crystal growth inhibition by trialkylamine oxides and synergism with the gas kinetic hydrate inhibitor poly(n-vinylcaprolactam). *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 4454-4464. DOI: 10.1021/ef300624s.
14. **Chua P.C., Kelland M.A.** Study of the gas hydrate anti-agglomerant performance of a series of n-alkyl-tri(n-butyl)ammonium bromides. *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 1285-1292. DOI: 10.1021/ef3018546.
15. **Alieva R.M., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Synthesis of (E)- and (Z)-isomers of 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclopentanone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 21-25 (in Russian).
16. **Sunagatullina A.S., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Synthesis of ethyl (4E)-tridec-4-ene-6-ynoate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 1. P. 148-149. DOI: 10.1134/S1070363213010313
17. **Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Synthesis of trans- and cis- ethyl-5-chloropent-4-enoates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 4. P. 3-5 (in Russian).
18. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Synthesis of individual isomers of 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)cyclohexanone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*. 2019. V. 62. N 8. P. 66-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5897.
19. **Dmitriev Yu.K., Khaidarova G.R., Islamutdinova A.A., Sidorov G.M., Ivanov A.N.** Inhibitor of corrosion of oilfields based on nitrogen-containing compounds and wastes of organochlorine production. *Neftegaz. Delo*. 2015. V. 13. N 4. P. 163-168 (in Russian).
20. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Fe-Catalyzed Synthesis of Flunarizine and Its (Z)-isomer. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 8. P. 1969-1972. DOI: 10.1134/S107036321608034X.
21. **Ke W., Kelland M.A.** Kinetic hydrate inhibitor studies for gas hydrate systems: a review of experimental equipment and test methods. *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 10015-10028. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02739.
22. **Cherepashkin S.E., Latypov O.R., Kravtsov V.V.** Methods for investigating the corrosion of oil and gas equipment. Ufa: ООО «Monographiya». 2016. 104 p. (in Russian).
23. **Shein A.B., Plotnikova M.D., Rubtsov A.E.** Protective properties of some thiadiazole derivatives in sulfuric acid solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*. 2019. V. 62. N 7. P. 123-129. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5968.
24. **Tepper E.Z., Shil'nikova V.K., Pereverzeva G.I.** Workshop on Microbiology. M.: Drofa. 2004. 256 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 24.12.2018
 Принята к опубликованию (Accepted) 27.04.2020