

УДК 547.7/8:662.75

СИНТЕЗ МЕТИЛЕН-БИС-АМИНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ

**В.М. Фарзалиев, М.Т. Аббасова, Г.Б. Бабаева, Р.М. Бабаи,
Л.Р. Сафарова, Г.М. Кулиева, М.Н. Алиева**

*Институт химии присадок им акад. А.М. Кулиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1029, Баку, Бейюкиорское шоссе, кв. 2062; e-mail: leyla.aki@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.06.2018

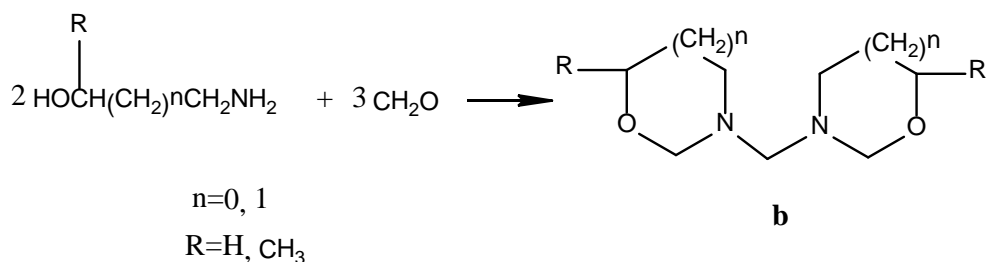
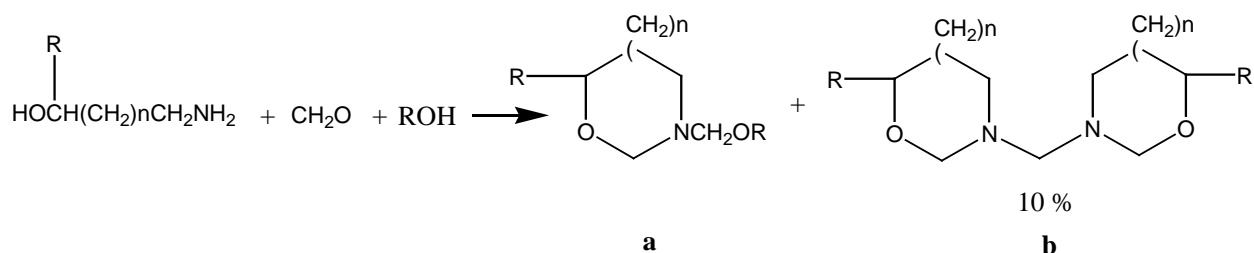
Конденсацией вторичных аминов (или 1,2-, 1,3-аминоспиртов) с формальдегидом синтезированы метилен-бис-амины. Установлена высокая антимикробная активность синтезированных метилен-бис-аминов в отношении микроорганизмов, поражающих нефтепродукты и смазочно-охлаждающие жидкости, а также сульфат-восстанавливающих бактерий, вызывающих биокоррозию нефтепромышленного оборудования. Также установлены высокие антиржавейные свойства этих соединений.

Ключевые слова: метилен-бис-амины, аминали, микробиологическая активность, бактерициды, фунгициды, бактерии сульфатвосстанавливающие, биокоррозия, антиржавейные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что нефтепродукты (топлива и смазочные масла) при хранении и транспортировке, а смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) также и при эксплуатации поражаются микроорганизмами. Из всех известных способов их защиты от биоповреждения наиболее эффективным является применение веществ, обладающих антимикробными свойствами. Несмотря на то, что в качестве антимикробных присадок исследовано и рекомендовано много веществ, относящихся к различным классам химических соединений, при длительном применении одного и того же препарата происходит адаптация микроорганизмов к используемым биоцидам. Поэтому синтез новых химических соединений, обладающих антимикробной активностью, по-прежнему остается актуальным.

Многочисленные исследования, проведенные в Институте химии присадок Национальной АН Азербайджана, показали, что высокими антимикробными свойствами обладают соединения, содержащие формальдегид в связанном виде. В качестве примера можно привести продукты конденсации-гетероциклизации алканоламинов с формальдегидом и гидроксилсодержащими соединениями [1,2]. Наряду с основным продуктом (**a**) этих реакций образуются побочные продукты с выходом $\approx 10\%$ - метилен-бис-1,3-оксазациклоалканы (**b**) (метилен-бис-1,3-оксазины и -оксазолидины), строение которых установлено методом ЯМР ^1H - спектроскопии и доказано встречным синтезом – конденсацией алканоламинов с формальдегидом при соотношении исходных реагентов 2:3, соответственно:



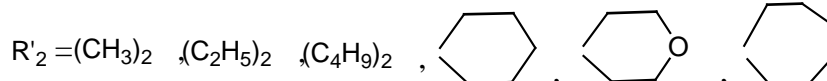
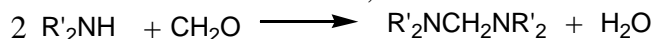
Микробиологические исследования показали, что соединения **(b)**, как и N-алкоксиметил-1,3-оксазациклоалканы **(a)**, обладают высокой микробиологической активностью в отношении микроорганизмов, поражающих СОЖ.

Цель настоящих исследований заключалась в синтезе метилен-бис-аминов (аминалей), исследовании их антимикробных свойств и изучении зависимости антимикробной активности от строения заместителя при атоме азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсацией вторичных аминов с формальдегидом нами синтезирован ряд аналогов метилен-бис-1,3-

оксазациклоалканов **(b)**, которые также содержат формальдегид в связанном виде:



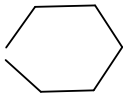
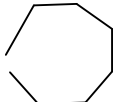
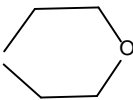

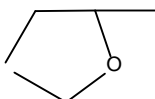
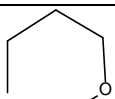
Реакцию проводили путем добавления формальдегида к вторичному амину. Формальдегид использовали в зависимости от температуры кипения исходных аминов в виде формалина (алифатические амины) или параформа (гетероциклические амины, 1,2- и 1,3-аминоспирты – соединения **(b)**). Образовавшуюся в результате реакции воду

удаляли азеотропной отгонкой с использованием бензола в качестве азеотропообразователя.

Синтезированные амины очищали перегонкой. Полученные соединения представляют собой жидкости со специфическим аминным запахом, физико-химические показатели которых приведены в табл. 1.

Табл. 1. Физико-химические показатели метилен-бис-аминов $\text{R}'_2\text{N-CH}_2\text{-NR}'_2$

R'_2	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт.ст.}$	n_D^{20}	Выход, %
$(\text{CH}_3)_2$	82-87	1.6869	56

(C ₂ H ₅) ₂	65/2	1.4238	80
(C ₄ H ₉) ₂	140-143/0.7	1.4413	82
	104-105/1	1.4834	60
	115-117/1.5	1.4850	65
	115-115.5/0.8	1.4816	65
	90-93/0.8	1.4898	85
	100-102/2	1.4674	65.4
	126-129/1	1.4886	88

Строение полученных соединений установлено методом ЯМР ¹H и ¹³C – спектроскопии (рис. 1, 2). У всех аминалей сигналы фрагмента N-CH₂-N проявляются в виде синглета в области 2.55-3.00 м.д.

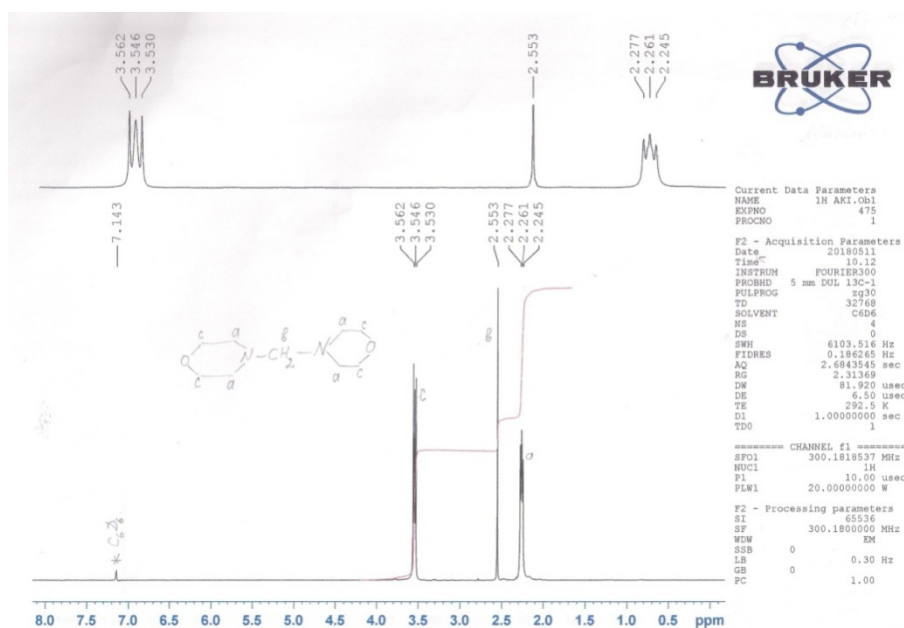


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H метилен-бис-морфолина.

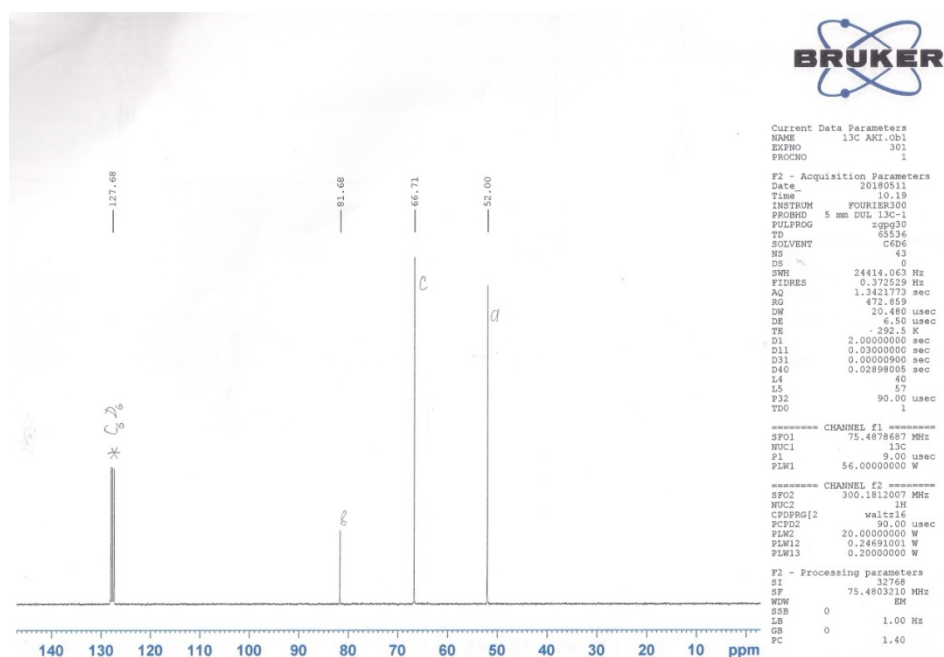


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C метилен-бис-морфолина.

Оценка биологической активности аминалей проведена в отношении микроорганизмов, поражающих нефтепродукты. Испытания проводили в составе СОЖ (ГОСТ 9.085-78 «Жидкости смазочно-охлаждающие. Методы испытаний на биостойкость») и смазочных масел

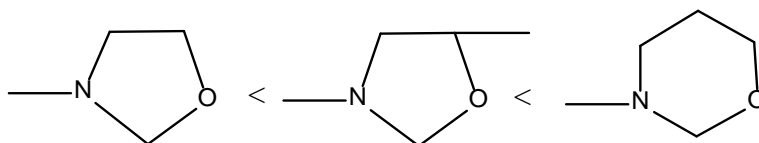
(ГОСТ 9.082-77 «Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий» и ГОСТ 9.052-88 «Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате микробиологических испытаний установлено, что все аминали при конц. 0.06-0.5 % обладают высокой антимикробной активностью и широким спектром действия в отношении микроорганизмов, поражающих СОЖ. Особенно эффективны эти вещества в отношении анаэробных бактерий (рис. 3).

В ряду аминалей с алифатическими заместителями при атоме азота (соединения I-III) по мере утяжеления молекулы эффективность уменьшается. Аналогичная

зависимость наблюдается и в случае гетероциклических заместителей (IV-VI): морфолин \geq пиперидин $>$ гексаметилен-имин, при этом эффективность этих соединений находится примерно на одном уровне. Эффективность метилен-бис-1,3-оксазациклоалканов (соединения VIII-X) на порядок выше, чем у аминалей I-VI, и она также увеличивается по мере утяжеления 1,3-оксазациклоалканового заместителя, т.е.



Высокая эффективность метилен-бис-1,3-оксазациклоалканов, по-видимому, связана с более легким гидролизом метилен-бис-аминов с алифатическими заместителями,

чем оксазациклоалкановыми, а также большей устойчивостью 6-членных гетероциклов, по сравнению с 5-членными [3].

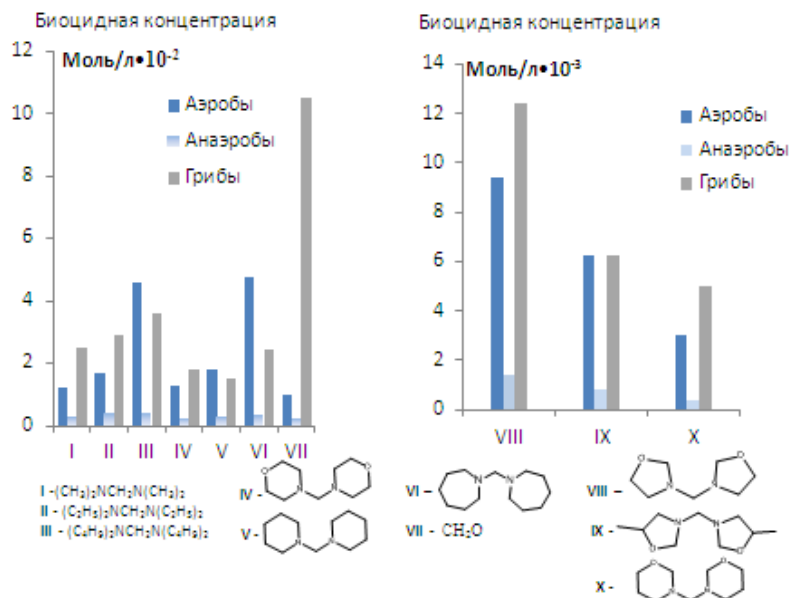
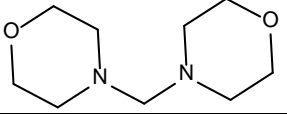
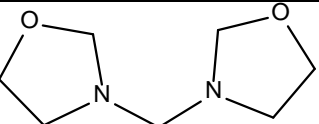


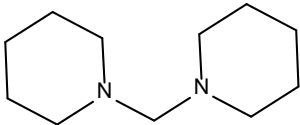
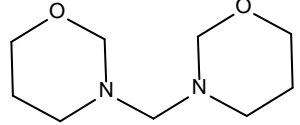
Рис. 3. Эффективность и спектр антимикробного действия метилен-бис-аминов.

Высокая эффективность синтезированных аминалей в отношении анаэробных бактерий послужила поводом для более детального исследования эффективности этих соединений в отношении сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), которые вызывают биокоррозию нефтепромыслового

оборудования. Определение бактерицидных свойств в лабораторных условиях осуществлялось на пластовой воде месторождения «Гюнешли», из которой и были выделены культуры СВБ для исследований. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Табл. 2. Степень подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий аминалями

Соединение	Конц., мг/л	Степень подавления роста СВБ, %
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	125	100
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	125	100
	250	100
	100	100

	100	100
	100	100
RJ-7 эталон	300 600	1 100

Исследования показали, что синтезированные амины с алифатическими заместителями при атоме азота подавляют рост СББ при конц. 125 мг/л. Метилен-бис-оксазин и метилен-бис-оксазолидин, при этом, обеспечивают 100 %-ное подавление СББ при конц. 100 мг/л в то время, как эталон RJ-7 эффективен при конц. 600 мг/л.

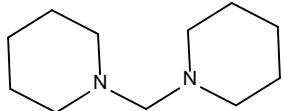
Известно, что под воздействием воды амины расщепляются на исходные формальдегид и амины. Для выяснения возможного влияния на антимикробные свойства исследуемых продуктов щелочных сред, создаваемых аминами при потенциальном гидролизе аминов, анализировали смесь формальдегида и триэтиламина. Последний обладает примерно той же основностью, что и низшие вторичные амины, но с формальдегидом не реагирует и не обладает антимикробными свойствами.

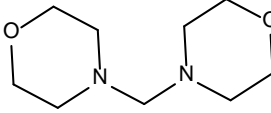
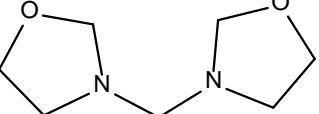
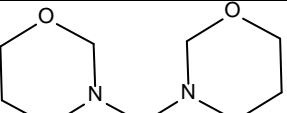
Результаты исследований показали, что добавление триэтиламина к формалину значительно снижает антимикробную активность формалина.

Таким образом, в среде, образующейся при гидролизе аминов, следует ожидать понижения антимикробной активности по сравнению со свободным формальдегидом той же концентрации. Учитывая это, а также примерно одинаковую активность формальдегида с продуктом на его основе (см. рис.3), можно сделать вывод, что в условиях эксперимента (температура 30-40° С, pH среды 9-9.2) микробные клетки проявляют более высокую чувствительность не к свободному формальдегиду, образовавшемуся во время гидролиза продукта конденсации формальдегида с аминами, а к молекулам биоцидов.

Антимикробные свойства метилен-бис-аминов были исследованы также и в составе смазочных масел. Результаты испытаний приведены в табл. 3, из которой следует, что амины в составе смазочных масел проявляют высокие антимикробные свойства даже в условиях их принудительного поражения микроорганизмами, при этом их бактерицидное действие выражено сильнее фунгицидных.

Табл. 3. Результаты испытаний антимикробной активности аминов в составе смазочного масла М-8

Соединение	Конц., %	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
		бактерии	Грибы
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.5	2.2	1.0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-«-	3.0	1.2
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	-«-	3.2	1.4
	-«-	1.5	рост

	--<	1.0	рост
	--<	3.0	1.6
	--<	3.5	1.8

Исследования защитных свойств некоторых синтезированных нами метилен-бис-аминов проводились на пластинках из стали-10 по ГОСТ 9.054-75 в различных средах: во влажной камере (Г-4) при повышенных значениях относительной влажности; в морской воде (использован 25 %-ный раствор углекислого натрия); в дистиллированной воде в течение 24 часов;

под воздействием бромистоводородной кислоты в течение 4-х часов. В качестве контроля исследовали чистое масло без добавок и с добавкой эталона СИМ (сукцинимид мочевины). Установлено, что эти амины обладают хорошими антиржавейными свойствами и превосходят по своей эффективности эталон СИМ (табл. 4).

Табл. 4. Результаты испытания антиржавейных свойств смазочных масел, содержащих метилен-бис-амины

Наименование образцов	Конц., %	Коррозия стали-10						
		Во влажной камере (метод I)			В морской воде, 24 часа (метод IV)		При воздействии НВг, 4 часа (метод V)	
		Время до появления очагов коррозии, сутки	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %	Число очагов коррозии	Степень коррозии, %
Масло М-12 без присадки	-	3	8	4	100	50	16	8
М-12+ Метилен-бис-диэтиламин	1.0	19	4	2	80	40	12	6
М-12+ Метилен-бис-пиперидин	1.0	19	0	0	70	35	10	5
М-12+ Метилен-бис-морфолин	1.0	19	0	0	65	32.5	8	4
СИМ (эталон)	1.0	15	12	6	20	10	16	8

ВЫВОДЫ

Установлено, что синтезированные метилен-бис-амины проявляют высокие защитные свойства – антимикробные и антиржавейные. Полученные результаты показывают, что активным началом биоцидных присадок – продуктов конденсации формальдегида с аминами – является как продукт их гидролиза (формальдегид), так и в значительной мере

молекула биоцида. Эти биоциды могут длительное время применяться для защиты от микробиологического поражения СОЖ на водной основе, минеральных смазочных масел, а также для подавления жизнедеятельности СВБ, вызывающих сульфатредукцию в пластовых водах, сопровождающуюся биокоррозией нефтепромышленного оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Солтанова З.К. и др. Синтез 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов. //Азерб. Хим. Журн. 2005, с. 23-26.
2. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Солтанова З.К. и др. Химическое строение и антимикробные свойства биоцидов для смазочно-охлаждающих жидкостей. // Азерб. Хим. Журн. 2008, с. 20-28.
3. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С. и др. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов Монография. Итоги науки и техники. Сер. технол. орган. веществ. т. 5. М.: ВИНТИ, 1979. 287 с.

REFERENCES

1. Farzaliev V.M., Abbasova M.T., Soltanova Z.K. et al. Synthesis of 3-organoxymethyl-1,3-oxazacycloalkanes. *Az. Kimya journali - Azerbaijan Chemical Journal*. Chem. 2005, pp. 23-26.
2. Farzaliev V.M., Abbasova M.T., Soltanova Z.K. et al. Chemical structure and antimicrobial properties of biocides for lubricating-cooling liquids. *Az. Kimya journali - Azerbaijan Chemical Journal*. 2008, pp. 20-28.
3. Rakhmankulov D.L., Karakhanov RA, Zlotsky S.S. et al. Chemistry and technology of dioxacycloalkanes. Monograph. The results of science and technology. A series of technology of organic substances, vol. 5. Moscow: VINITI, 1979, 287p.

SYNTHESIS OF METHYLENE-BIS-AMINES AND RESEARCH INTO THEIR PROTECTIVE PROPERTIES

**V.M. Farzaliev, M.T. Abbasova, G.B. Babaeva, R.M. Babai,
L.R. Safarova, G.M. Kulieva, M.N. Alieva**

*Acad. A. Guliyev Institute of Chemistry of Additives
National Academy of Sciences of Azerbaijan*

Boyukshor highway, quarter. 2062, Baku AZ 1029, Azerbaijan, e-mail: leyla.aki@mail.

Methylene-bis-amines were synthesized by condensation of secondary amines (or 1,2-, 1,3-aminoalcohols) with formaldehyde. High antimicrobial activity of synthesized methylene-bis-amines against microorganisms affecting petroleum lubricating-coolant liquids, as well as sulfate-restoring bacteria causing biocorrosion of oilfield equipment was established. High rust-preventing properties of these compounds were also established.

Keywords: *methylene-bis-amines, aminaes, microbiological activity, bactericides, fungicides, sulphate-restoring bacteria, bio-corrosion, anti-rust properties.*

METİLEN-BİS-AMİNLƏRİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN MÜHAFİZƏEDİCİ XASSƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

**V.M. Fərzəliyev, M.T. Abbasova, G.B. Babayeva, R.M. Babayi,
L.R. Səfərova, Q. M. Quliyeva, M.N. Əliyeva**

*AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu
AZ1029, Bakı, Böyükşor şossesi, məhəllə 2062, e-mail: leyla.aki@mail*

İkili aminlərin (və ya 1,2-, 1,3-alkanların) formaldehidlə kondensasiyası nəticəsində metilen-bis-aminlər alınmışdır. Mikrobioloji sınaqlar nəticəsində sintez olunmuş metilen-bis aminlərin neft məhsulları və yağlayıcı-soyuducu mayeləri zədələyən mikroorqanizmlərə qarşı, eyni zamanda neftçıxarma mühitində sulfat bərpaedici bakteriyalara qarşı yüksək antimikrob aktivliyə malik olduqları müəyən edilmişdir. Həmçinin onların paslanmaya qarşı yüksək xassələri müəyyən olunmuşdur.

Açar sözlər: *metilen-bis-aminlər, aminallar, formaldehid tərkibli, mikrobioloji aktivlik, bakterisidlər, sulfat bərpaedici bakteriyalar, paslanmaya qarşı xassələr.*