

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

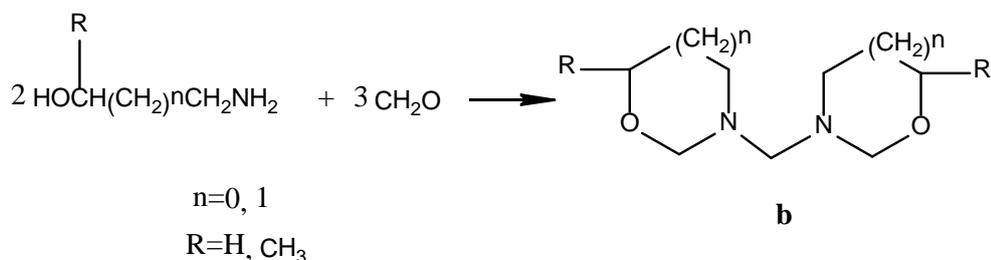
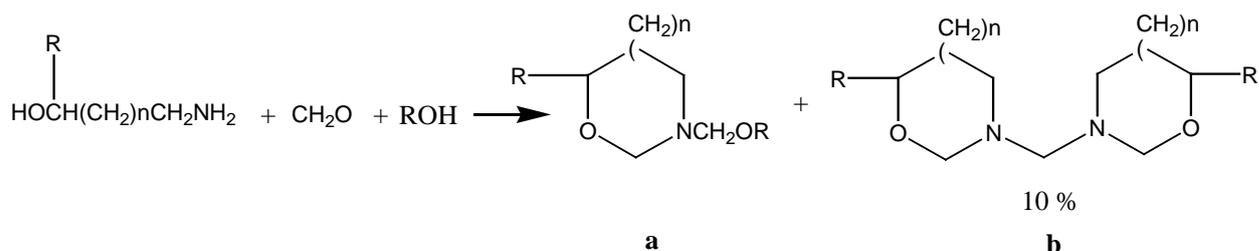
Конденсацией вторичных аминов (или 1,2-, 1,3-аминоспиртов) с формальдегидом синтезированы метилен-бис-амины. Установлена высокая антимикробная активность синтезированных метилен-бис-аминов в отношении микроорганизмов, поражающих нефтепродукты и смазочно-охлаждающие жидкости, а также сульфат-восстанавливающих 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:



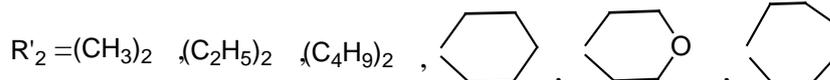
Микробиологические исследования показали, что соединения **(b)**, как и N-алкоксиметил-1,3-оксазациклоалканы **(a)**, обладают высокой микробиологической активностью в отношении микроорганизмов, поражающих СОЖ.

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:



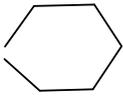
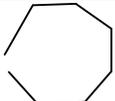
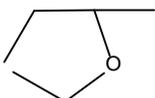
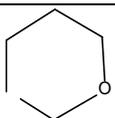
Реакцию проводили путем добавления формальдегида к вторичному амину. Формальдегид использовали в зависимости от температуры кипения исходных аминов в виде формалина (алифатические амины) или параформа (гетероциклические амины, 1,2- и 1,3-аминоспирты – соединения **(b)**). Образовавшуюся в результате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

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.

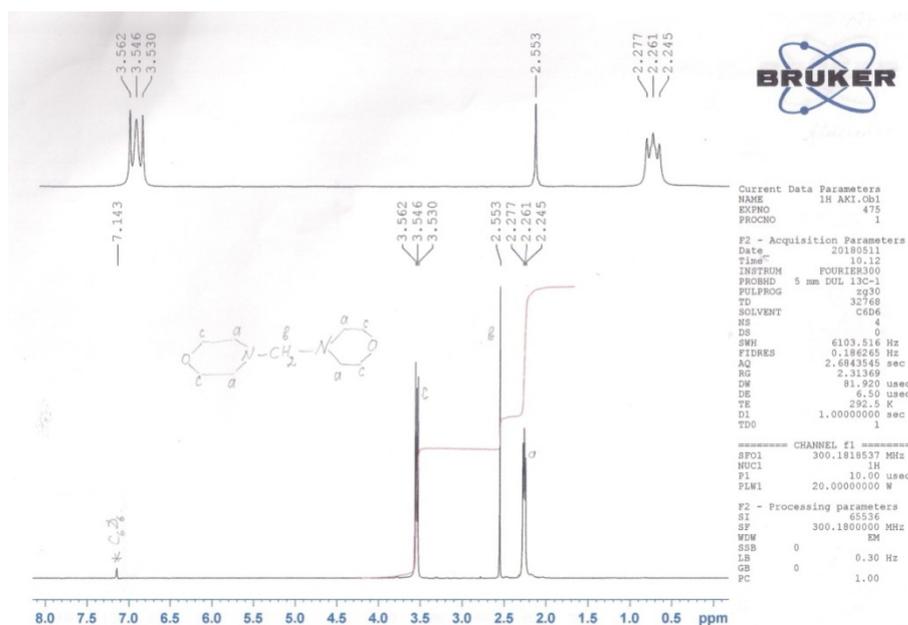


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H метилен-бис-морфолина.

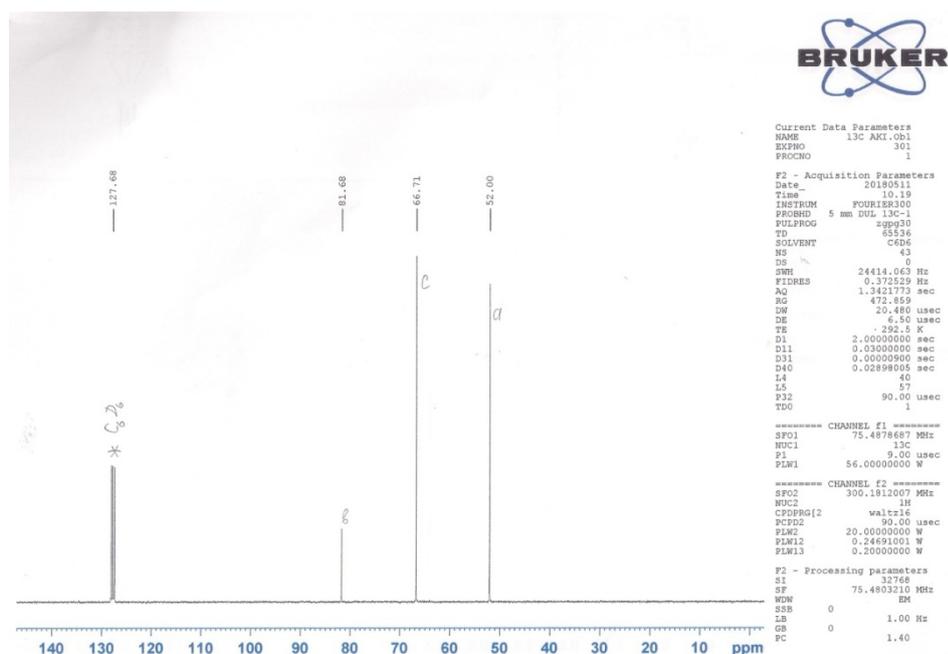


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C метилен-бис-морфолина.

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

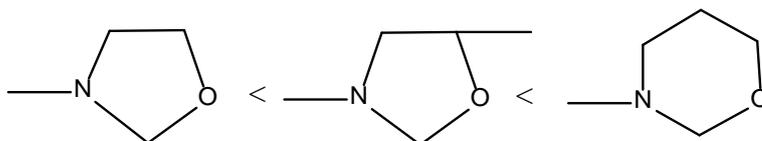
(ГОСТ 9.082-77 «Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий» и ГОСТ 9.052-88 «Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов»).

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].

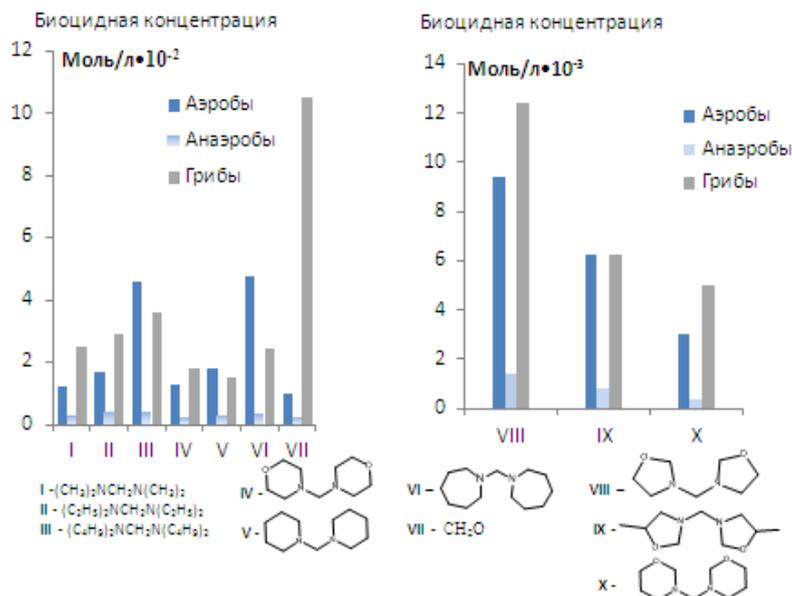


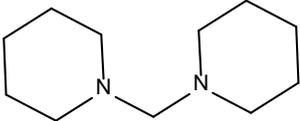
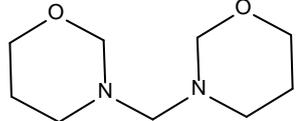
Рис. 3. Эффективность и спектр антимикробного действия метилен-бис-аминов.

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, %
(CH ₃) ₂ NCH ₂ N(CH ₃) ₂	125	100
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	125	100
<chem>C1CCN(C1)CC2CCN(C2)C3CCOCC3</chem>	250	100
<chem>C1CCN(C1)CC2CCN(C2)C3CCOC(C)C3</chem>	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.

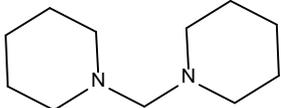
Известно, что под воздействием воды амины расщепляются на исходные формальдегид и амины. Для выяснения возможного влияния на антимикробные свойства исследуемых продуктов щелочных сред, создаваемых аминами при потенциальном гидролизе аминов, анализировали смесь формальдегида и триэтиламина. Последний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

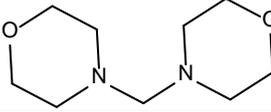
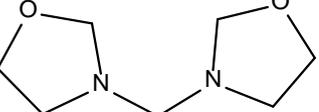
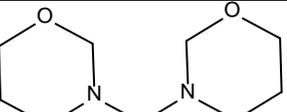
Результаты исследований показали, что добавление триэтиламина к формалину значительно снижает антимикробную активность формалина.

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.*