

Н. Н. Новоторжина (к.х.н., доц., в.н.с.), А. Р. Суджаев (д.х.н., исп. директор),
Ш. К. Кязимзаде (инж.), А. Х. Мамедова (д.х.н., рук. лаб.), Г. А. Гахраманова (к.х.н., в.н.с.),
Г. М. Кулиева (с.н.с.), Е. С. Мустафаева (инж.)

БУТОКСИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФАМИД КАК АНТИМИКРОБНАЯ ПРИСАДКА К СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИМ ЖИДКОСТЯМ

Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики
лаборатория органических соединений с трибологическими свойствами
AZ1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, квартал 2062; e-mail: yegane.434@mail.ru

N. N. Novotorzhina, A. R. Sudzhaev, K. Sh. Kyazimzade, A. Kh. Mammadova,
G. A. Gakhramanova, G. M. Kulieva, Ye. S. Mustafaeva

BUTOXYMETHYLAMINOBENZENESULFAMIDE AS AN ANTIMICROBIAL ADDITIVE IN LUBRICATING AND COOLING LIQUIDS

Academitian A. M. Guliev Institute of Chemistry of Additives
of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan; e-mail: yegane.434@mail.ru

Получена новая антимикробная присадка (биоцид) к смазочно-охлаждающим жидкостям (СОЖ) на водной основе. Взаимодействием гидроксиметиламинобензолсульфамида с бутиловым спиртом получен бутоксиметиламинобензолсульфамид, представляющий интерес в качестве биоцида к водорастворимым СОЖ. Особое внимание уделено синтезу и доказательству структуры соединений на основе изучения их элементного состава и ИК-спектроскопии и газовой хроматографии. Показано, что синтезированное соединение обладает высоким бактерицидным и умеренными фунгицидными свойствами.

Ключевые слова: антимикробная присадка; бактерицид; смазочно-охлаждающая жидкость; сульфамиды; фунгицид.

A new antimicrobial additive (biocide) for water-based cutting fluids (coolants) has been obtained. The interaction of hydroxymethylaminobenzenesulfamide with butyl alcohol was obtained butoxymethylaminobenzenesulfamide, which is of interest as a biocide to water-soluble coolants. Particular attention is paid to the synthesis and proof of the structure of compounds based on the study of their elemental composition and IR spectroscopy and gas chromatography. It was revealed that the synthesized compound has high bactericidal and moderate fungicidal properties.

Key words: antimicrobial additive; bactericide; cutting fluid; fungicide; sulfamides.

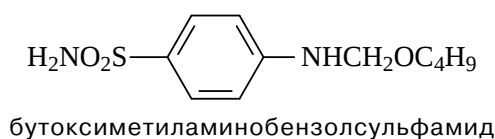
При обработке металлов абразивными инструментами в настоящее время используются смазочно-охлаждающие жидкости различного состава на основе воды и минеральных масел¹. Особенности жидкостей на водной основе – высокая охлаждающая способность и отсутствие пожароопасности, кроме того, они гораздо дешевле чем масляные^{2–4}. Однако при хранении, транспортировке и эксплуатации в них развиваются микроорганизмы (бактерии и грибы), которые

разрушают СОЖ, в результате чего жидкость теряет комплекс технологических свойств. С целью подавления роста нежелательных микроорганизмов в СОЖ на водной основе добавляют бактерицидные присадки. Несмотря на многочисленные известные присадки^{5–7}, вопрос создания новых остается довольно актуальным. Это объясняется тем, что универсальных биоцидов для СОЖ не существует, кроме того, в зависимости от состава СОЖ одни соединения могут служить биоцидами, а другие, наоборот, будут способствовать размножению бактерий. Кроме того, через некото-

Дата поступления 29.12.22

рый промежуток времени происходит привыкание микроорганизмов к составу СОЖ, в результате чего последние теряют свои антимикробные свойства⁸. В связи с этим потребности в разработке новых присадок к водным растворам СОЖ из года в год растет. В настоящее время в Институте химии присадок проведены многочисленные исследования по синтезу и подбору новых биоцидных присадок к СОЖ. На основе анализа полученных данных выявлено, что наиболее эффективными из них являются соединения, содержащие в своем составе алкоксиметильные группы и ароматические фрагменты⁹.

В связи с поставленной целью синтеза новых биоцидов, авторами статьи синтезировано соединение, содержащее в своем составе алкокси-группу, а также N-замещенный ароматический фрагмент:

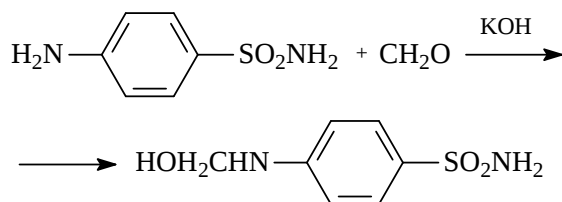


Как и предполагалось, данное соединение обладает высокими бактерицидными свойствами.

Материалы и методы

Синтез бутоксиметиламинобензолсульфамида проводился в два этапа.

На первом этапе эксперимента авторы синтезировали известный в литературе гидроксиметиламинобензолсульфамид¹⁰, являющийся исходным реагентом для синтеза основного продукта по реакции



Ввиду того, что это соединение авторами получено несколько иным способом, в данной работе приводится методика его получения, а также доказательства индивидуальности синтезированного гидроксиметиламинобензолсульфамида.

В реакционную колбу к 43 г (0.25 моль) растворенного в изопропиловом спирте *n*-аминобензолсульфамида (стрептоцид) при 60 °С подавали 7.5 г (0.025 моль) параформа, перемешивали 0.5 ч, затем по каплям прибавляли 5 мл 40%-ного раствора КОН, дальнейшее перемешивание проводили в течение 3 ч при 50 °С. Полученную реакционную массу 2 раза промывали горячей водой для удаления не вступивших в реакцию стрепто-

цида и КОН, реакционную смесь отфильтровывали в фарфоровую чашку и фильтрат выпаривали. Остаток гидроксиметиламинобензолсульфамида составлял 30.3 г (60%). $T_{\text{пл}}$ 108–109 °С.

Гидроксиметиламинобензолсульфамид является известным соединением, поэтому для его идентификации мы определили лишь его элементный состав и ИК-спектрометрию.

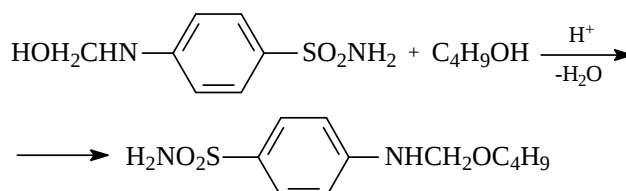
Элементный анализ приведен на приборе Truspec Micro, LECO и составляет:

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SN}_2$: найдено, %: С – 41.65; S – 15.63; N – 13.68; H – 4.87; вычислено, %: С – 41.52; S – 15.84; N – 13.86; H – 4.98.

ИК-спектры сняты на приборе Nicolet IS-10 (спектральный диапазон 4000–400 см^{-1}) Американского производства, в виде суспензий в вазелиновом масле.

В ИК-спектре полоса поглощения N–H, проявляющаяся обычно в области 3348 см^{-1} , 3261 см^{-1} , перекрывается интенсивной широкой полосой 3418.11 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связи O–H. Полоса поглощения S=O наблюдается в области 1397.85 см^{-1} . Полосы поглощения, проявляющиеся в областях 1598.7 см^{-1} , 1505 см^{-1} , 1404 см^{-1} соответствуют ароматическому кольцу (рис. 1).

На втором этапе эксперимента в результате реакции конденсации гидроксиметиламинобензолсульфамида с *n*-бутиловым спиртом получали бутоксиметиламинобензолсульфамид:



В колбе, снабженной мешалкой, насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, перемешивали 10.1 г (0.05 моль) гидроксиметиламинобензолсульфамида, 3.7 г (0.05 моль) бутилового спирта, 50 мл бензола и 1 г водной *n*-толуолсульфокислоты ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) в течение 4 ч при 80 °С, до прекращения выделения воды. По завершении реакции реакционную смесь дважды промывали водой для освобождения от катализатора, отгоняли бензол и не вступившего в реакцию бутилового спирта. Получали кристаллический продукт. $T_{\text{пл}}$ 251–252 °С, выход 9 г (70%).

Элементный состав соединения: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{SN}_2$: найдено, %: С – 51.35; S – 12.17; N – 10.72; H – 7.12; вычислено, %: С – 51.16; S – 12.4; N – 10.85; H – 6.98.

В ИК-спектре валентные колебания $\nu_{\text{N-H}}$ связи проявляются в областях 3469.97 см^{-1} , 3402 см^{-1} , 3582.4 см^{-1} , типичные полосы поглощения ароматического

тического кольца наблюдаются в областях ν_{CH} 1602.74 см^{-1} , 1536.71 см^{-1} , 1496.98 см^{-1} , 1459 см^{-1} , полосы поглощения деформационных колебаний ароматического кольца $\delta_{\text{C-H}}$ соответствуют 815 см^{-1} , 826.87 см^{-1} , 836.71 см^{-1} , 881.82 см^{-1} , полосы поглощения аром. N-связи наблюдаются в области 1208.84 см^{-1} , однако $\nu_{\text{S=O}}$ 1087 см^{-1} и $\nu_{\text{C-N}}$ 1082 см^{-1} перекрываются между собой, полосы поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ в группах CH_3 и CH_2 наблюдаются в области 2926.27 см^{-1} , полосы поглощения деформационных колебаний $\delta_{\text{C-H}}$ соответствуют областям 1459.43 см^{-1} , 1377.08 см^{-1} , 722.76 см^{-1} (рис. 2).

Чистота синтезированного бутоксиметиламинобензолсульфамида дополнительно была исследована методом газовой хроматографии (рис. 3).

Исследования проводились на газовом хроматографе марки 7890В, пламенно-ионизационный детектор, величина подаваемой пробы 1–1.5 мкл.

Условия анализа: капиллярная колонка 30 м $\times$ 0.25 мм заполнена неподвижной жидкой фазой (силиконовый эластомер марки НР-1), термостатирование при температуре 50–300 $^{\circ}\text{C}$, газ-носитель – азот со скоростью 1.0–2.0 мл/мин.

Антимикробные свойства бутоксиметиламинобензолсульфамида исследовались в водном растворе СОЖ Азерол-5 с применением способа зольной диффузии по ГОСТ 9.085-78.

Сущность метода заключается в выдерживании СОЖ в термостате при температуре 30 ± 20 $^{\circ}\text{C}$ с биоцидом или без и зараженными культурами бактерий или грибов в условиях, оптимальных

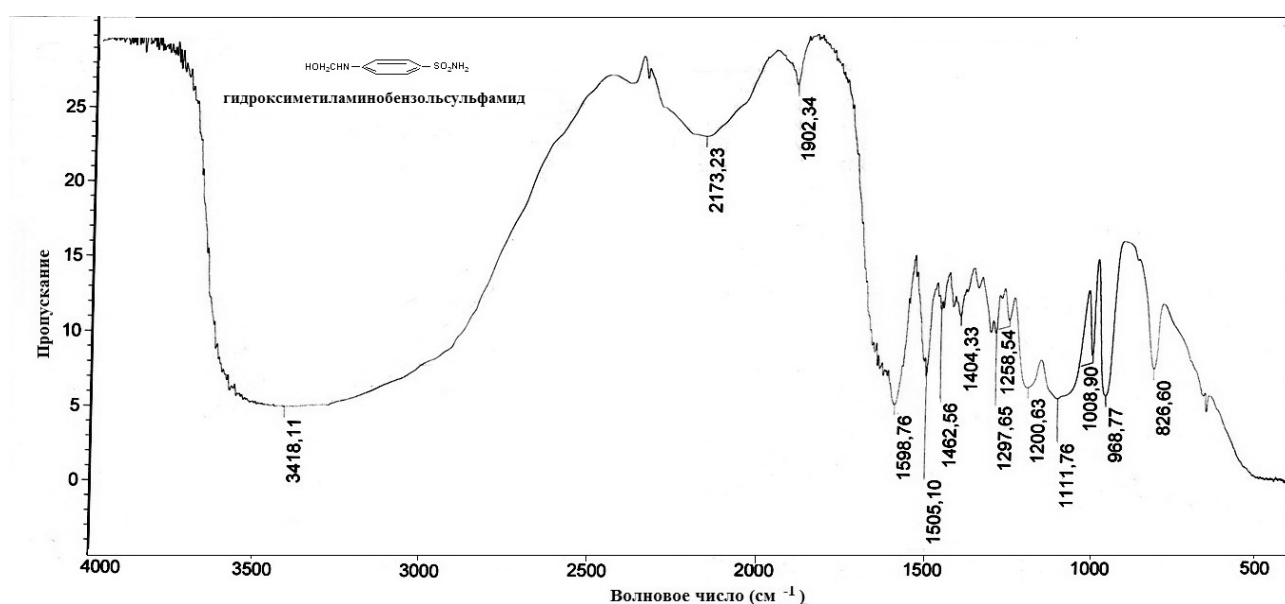


Рис. 1. ИК-спектр гидроксиметиламинобензолсульфамида

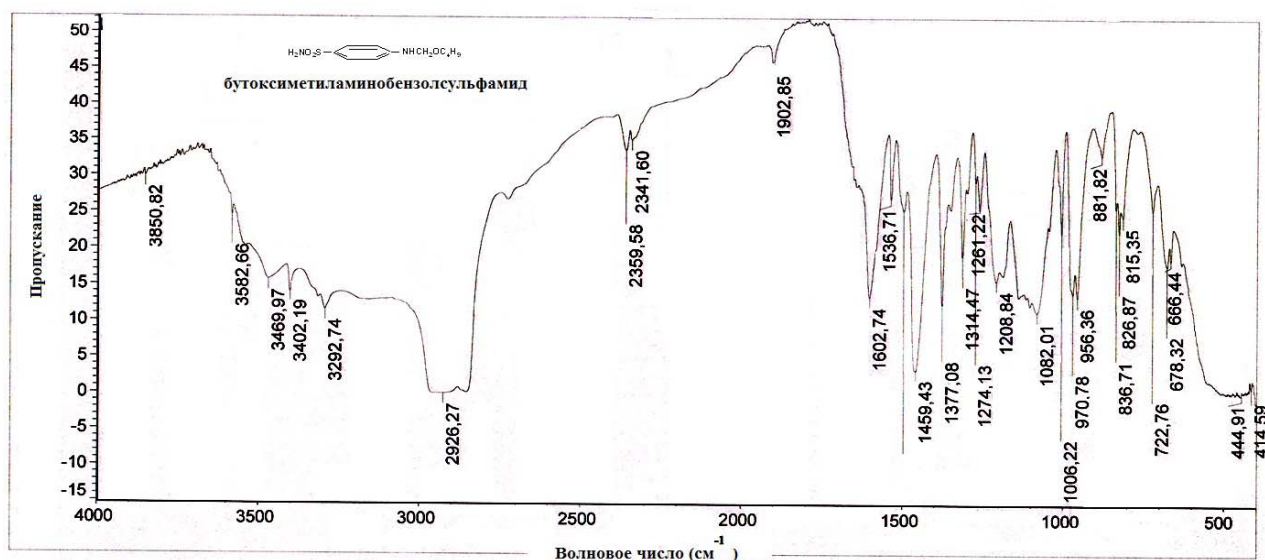


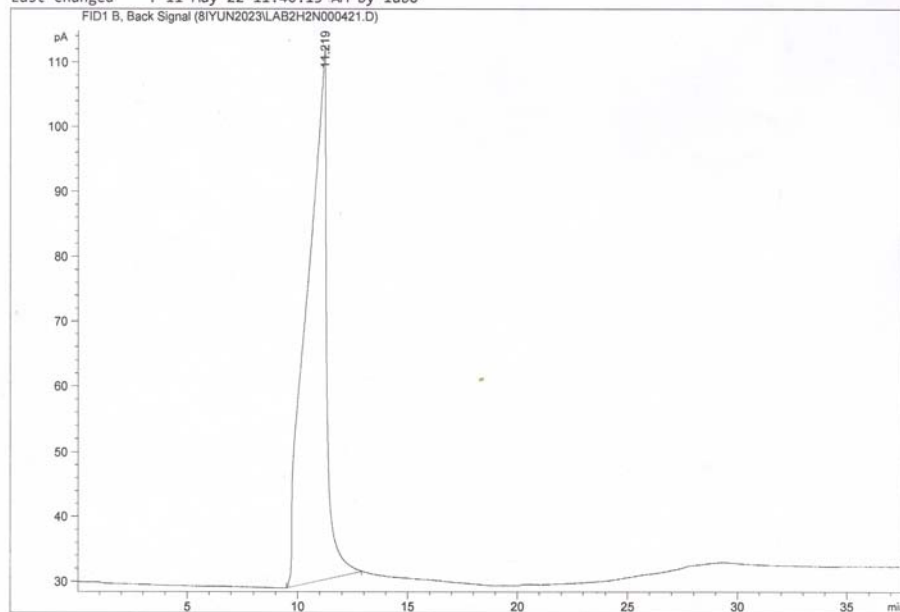
Рис. 2. ИК-спектр бутоксиметиламинобензолсульфамида

Data File C:\CHEM32\1\DATA\8IYUN2023\LAB2H2N000421.D
Sample Name: lab2H2N

=====

Acq. Operator : 1
Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 1
Injection Date : 17-Jun-14 1:51:12 AM Inj Volume : Manually

Acq. Method : C:\CHEM32\1\METHODS\NEFT MEHSULU.M
Last changed : 17-Jun-14 1:43:42 AM by 1
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\SONDUR.M
Last changed : 11-May-22 11:40:15 AM by lab8



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B, Back Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	11.219	BB	0.7276	5027.84180	82.08691	1.000e2

Totals : 5027.84180 82.08691

Instrument 1 17-Jun-14 2:30:52 AM 1

Page 1 of 2

Рис. 3. Хроматограмма бутоксиметиламинобензолсульфамида

для их развития, с последующей оценкой биостойкости по зоне подавления роста микроорганизмов, измеряемой в см. В качестве питательной среды применялись МПА (мясопептонный агар) для бактерий и СА (сусло агар) для грибов с использованием следующих микроорганизмов: бактерии: *Mucobacterium-pheli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*; грибы: *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma koningii*.

В качестве контрольного образца использовали свежеприготовленную СОЖ Азерол-5, а в качестве эталона – известный биоцид Вазин (табл.).

Таблица

**Антимикробные свойства
бутоксиметиламинобензолсульфамида**

Соединения	Концентрация образцов в СОЖ, %	Диаметр зон роста микроорганизмов, см	
		Бактерии	Грибы
Бутоксиметиламинобензолсульфамид	1.0	2.5-3.0	1.5-1.8
	0.5	2.5-3.0	1.5-1.8
Вазин (эталон)	0.5	1.0	1.0
Азерол-5 (без биоцида, контроль)	5	+	+

Результаты и их обсуждение

Для оценки бактерицидного действия синтезированный бутоксиметиламинобензолсульфамид был внесен в СОЖ Азерол-5 в двух концентрациях – 0.5 и 1 %, а взятые в качестве эталона промышленный биоцид Вазин в концентрации 0.5%.

Как следует из результатов исследования, наблюдаемые четко выраженные зоны отсутствия роста микроорганизмов показывают полную бактериостойкость бутоксиметиламинобензолсульфамида, причем диаметры зоны ингибирования значительно превосходят зону ингибирования взятого в качестве эталона известного биоцида Вазин.

Эффективность синтезированного соединения можно объяснить его химическим составом. Так, известен метод синтеза алкоксиметильных производных 1,3-оксазолидина с различной дли-

ной радикала и установлена их высокая биоцидная активность в отношении микроорганизмов, поражающих СОЖ. Выявлено, что с увеличением длины радикала их эффективность улучшается, а антимикробная активность соединений значительно повышается при введении в молекулу арильной группы ¹¹.

В синтезированном нами соединении содержатся оба перечисленных фрагмента, что, на наш взгляд, и послужило высокой антибактериальной эффективности бутоксиметиламинобензолсульфамида.

Таким образом, синтезированный нами бутоксиметиламинобензолсульфамид обладает высокими биоцидными свойствами и при концентрации 0,5% полностью защищает смазочно-охлаждающие жидкости от поражения как бактериями, так и грибами, продлевая тем самым срок их эксплуатации.

Литературы

1. Тлехусеж М.А., Сороцкая Л.Н., Солоненко Л.А. Экологически чистые СОЖ для обработки металлов резанием // Машиностроение и машиноведение. – 2015. – №7. – С.727-730.
2. Трофимов А.С., Крамер О.Л., Шолом В.Ю., Тюленев Д.Г., Беляев С.Ф., Данилов С.А. Применение водорастворимых СОЖ при операциях абразивной обработки взамен масляных и керосиномасляных смесей // Трение и износ в машинах и механизмах. – 2008. – №12. – С.18-21.
3. Савельева Н.В., Голубков А.И., Горшенин А.В. Присадка «Россойл-Б-2» для продления срока службы водосмешиваемых смазочно-охлаждающих жидкостей // Трение и износ в машинах и механизмах. – 2008. – №12. – С.21-23.
4. Волнянская Н.В., Дедушева О.В. Деммульгирующее действие водных смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых при механической обработке металлов по отношению к инородным маслам // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №2. – С.48-50.
5. Зайцева Р.И., Данилова Е.В., Нигаматшина Д.И. Подбор промышленных биоцидов для СОЖ-85/0 ПАО «Камаз» // Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация, Казанский (Приволжский) федеральный университет. – 2020. – Т.84, №1. – С.28-34.
6. Мовсумзаде Н.Ч. Антимикробные препараты на основе производных нитрилов для хранения и транспортировки смазочных жидкостей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2010. – №1. – С.22-24.
7. Давыдова О.А., Курносова О.В., Дубровина В.В., Климов Е.С. Сравнительные характеристики методов обеззараживания по санитарно-микробиологическим показателям смазочно-охлаждающих жидкостей, сточных вод, шлама осадков сточных вод // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – №9. – С.53-54.
8. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Султанова З.К., Бабаева Г.Б., Ладохина Н.П. Химическое строение

References

1. Tlekhusezh M.A., Sorotskaya L.N., Solonenko L.A. *Ekologicheski chistyye SOZH dlya obrabotki metallov rezaniyem* [Environmentally friendly coolants for metal cutting]. *Mashinostroyeniye i mashinovedeniye* [Machinostroyeniye i mashinovedeniye], 2015, no.7, pp.727-730.
2. Trofimov A.S., Kramer O.L., Sholom V.YU., Tyulenev D.G., Belyayev S.F., Danilov S.A. *Primeneniye vodorastvorimykh SOZH pri operatsiyakh abrazivnoy obrabotki vzamen maslyanykh i kerosinomaslyanykh smesey* [The use of water-soluble coolants in abrasive processing operations instead of oil and kerosene-oil mixtures]. *Treniye i iznos v mashinakh i mekhanizmaykh* [Friction and wear in machines and mechanisms], 2008, no.12, pp.18-21.
3. Savel'yeva N.V., Golubkov A.I., Gorshenin A.V. *Prisadka «Rossoyl-B-2» dlya prodleniya sroka sluzhby vodosmeshivayemykh smazочно-okhlazhdayushchikh zhidkostey* [Additive "Rossoil-B-2" for extending the service life of water-miscible cutting fluids]. *Treniye i iznos v mashinakh i mekhanizmaykh* [Friction and wear in machines and mechanisms], 2008, no.12, pp.21-23.
4. Volnyanskaya N.V., Dedusheva O.V. *Deemul'giruyushcheye deystviye vodnykh smazочно-okhlazhdayushchikh zhidkostey, primenyayemykh pri mekhanicheskoy obrabotke metallov po otnosheniyu k inorodnym maslam* [Demulsifying effect of aqueous cutting fluids used in the machining of metals in relation to foreign oils]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2013, no.2, pp.48-50.
5. Zaytseva R.I., Danilova Ye.V., Nigamatshina D.I. *Podbor promyshlennykh biotsidov dlya SOZH-85/0 PАО «Kamaz»* [Selection of industrial biocides for SOZH-85/0 PJSC «Kamaz»]. *Sotsial'no-ekonomicheskkiye i tekhnicheskkiye sistemy: issledovaniye, proyektirovaniye, optimizatsiya, Kazanskiy (Privolzhskiy) federal'nyy universitet* [Socio-economic and technical systems: research, design, optimization, Kazan (Volga Region) Federal University.], 2020, vol.84, no.1, pp.28-34.

- и свойства биоцидов для смазочно-охлаждающих жидкостей // Азербайджанский химический журнал. – 2008. – №4. – С.20-27.
9. Садыхов К.И. Смазочно-охлаждающие жидкости для механической обработки металлов. – Баку: Изд-во «GISO INDUSTRY», 2007. – 256с.
 10. Basu U.P. – Studies on sulphonamides a analogous diiiteade. Part III// Indian chemical society journal. – 1949. – V.26, №3. – Pp.130-132.
 11. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Ладохина Н.П., Солтанова З.К., Бабаева Г.Б., Кулиева Г.М., Сафарова Л.Р. Синтез и антимикробные свойства новых производных 1,3-оксазациклоалканов // Технологии нефти и газа. – 2016. – №1(102). – С.31-34.
 6. Movsumzade N.Ch. *Antimikrobnyye preparaty na osnove proizvodnykh nitrilov dlya khraneniya i transportirovki smazochnykh zhidkostey* [Antimicrobial preparations based on nitrile derivatives for the storage and transportation of lubricating fluids]. *Transport i khraneniye nefteproduktov i uglevodorodnogo syr'ya* [Transport and storage of petroleum products and hydrocarbons], 2010, no.1, pp.22-24.
 7. Davydova O.A., Kurnosova O.V., Dubrovina V.V., Klimov Ye.S. *Sravnitel'nyye kharakteristiki metodov obezzarazhivaniya po sanitarno-mikrobiologicheskim pokazatelyam smazochno-okhlazhdayushchikh zhidkostey, stochnykh vod, shlama osadkov stochnykh vod* [Comparative characteristics of disinfection methods according to sanitary and microbiological indicators of cutting fluids, wastewater, sewage sludge]. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii* [Modern science-intensive technologies], 2012, no.9, pp.53-54.
 8. Farzaliyev V.M., Abbasova M.T., Sultanova Z.K., Babayeva G.B., Ladokhina N.P. *Khimicheskoye stroyeniye i svoystva biotsidov dlya smazochno-okhlazhdayushchikh zhidkostey* [Chemical structure and properties of biocides for cutting fluids] *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2008, no.4, pp.20-27.
 9. Sadykhov K.I. *Smazochno-okhlazhdayushchiye zhidkosti dlya mekhanicheskoy obrabotki metallov* [Lubricating fluids for mechanical processing of metals]. Baku, GISO INDUSTRY Publ., 2007, 256 p.
 10. Basu U.P. [Studies on sulphonamides a analogous diiiteade. Part III]. *Indian chemical society journal*, 1949, vol.26, no.3, pp.130-132.
 11. Farzaliyev V.M., Abbasova M.T., Ladokhina N.P., Soltanova Z.K., Babayeva G.B., Kuliyeve G.M., Safarova L.R. *Sintez i antimikrobnyye svoystva novykh proizvodnykh 1,3-oksazatsikloalkanov* [Synthesis and antimicrobial properties of new derivatives of 1,3-oxazacycloalkanes]. *Tekhnologii nefiti i gaza* [Technology of oil and gas], 2016, no.1(102), pp.31-34.