

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA NEFT KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

SEVGİLİ İSMAYIL QIZI MƏMMƏDOVA

N-ƏVƏZOLUNMUŞ SULFAMİDLƏRİN SİNTEZİ VƏ
İSTİSMAR XASSƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

İxtisas 2314.01- Neft kimyası

Kimya elmi üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2013

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

Kimya elmləri doktoru

S.Ə.Məmmədov

Rəsmi opponentlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

Kimya elmləri namizədi

Q.Z.Hüseynov

F.X.Əliyeva

Aparıcı təşkilat:

AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun “Koordinasiyon birləşmələrin katalitik kimyası” laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi “29” noyabr 2013-cü ildə saat 10.00-da akad. Y.M.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda D 01.031-Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 11025. Bakı Şəhəri, Xocalı pr., 30

e-mail: itpcht@itpcht.az

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA-nın Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “23” oktyabr 2013-cü ildə göndərilmişdir.

**D 01.031-Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, kimya elmləri doktoru**

M.C.İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Müasir dövrdə neft-kimya elmi qarşısında duran ən mühüm vəzifələrdən biri yeni faydalı xassələrə malik ola biləcək maddələrin əvvəlcədən müəyyən əlamətlərə və məlum məlumatlara əsasən proqnozlaşdırılması, sistemli elmi axtarışı və məqsədyönlü sintezinin elmi əsaslarının yaradılmasından ibarətdir. Belə maddələr sırasına funksional əvəzli sulfamidlər daxildir. Onlar hərtərəfli təsirə malik dərman maddələri kimi məşhur olmaqla yanaşı yüksək herbisid, pestisid, antioksidant, stabilizator, metalların korroziyasına qarşı inhibitorlar, sürtkü yağlarına və sürtkülərə çoxfunksiyalı aşqarlar kimi təsir xassələrinə də malikdirlər. Sulfamidlərin bir sıra törəmələri çox yüksək bakterisid xassələrinə malik olub qrammənfi və qrammüsbət bakteriyalara qarşı güclü təsir göstərirlər. Bu sulfamidlər içərisində ən yüksək təsirə malik poliamin əsasında alınmış törəmələrdir. Bu tip maddələrin sintezi üzrə sistematik tədqiqatlar aparılmamış və alınmış sulfamidlərin quruluşu və tərkibinin bakterisid xassəyə, korroziyaya inhibitor və sürtkü yağlarına aşqar kimi təsiri arasında qanunauyğunluqlar müəyyən edilməmişdir. Bunu nəzərə alaraq, sulfoxloridlərlə poliaminlər arasındakı reaksiyaların öyrənilməsi və aminin quruluşunun reaksiya istiqamətinə təsirinin müəyyən edilməsi, alınmış poliaminosulfamidlərin tərkibindəki müxtəlif vəziyyətdə olan amin qruplarının reaksiya qabiliyyətlərinin tədqiqi və bunun əsasında onların heterotsiklləşmə reaksiyasının tədqiqi və sintez olunmuş polifunksional sulfamidlərin quruluşu və tərkibi ilə təsir effektivliyi arasındakı qanunauyğunluqların müəyyən edilməsi güclü təsirə malik bakterisidlərin, korroziyaya qarşı inhibitorların və sürtkü yağlarına, sürtkülərə yüksək effektə malik aşqarların əvvəlcədən proqnozlaşdırılması və onların məqsədyönlü sintezinin aparılması çox aktualdır.

Dissertasiya işi AMEA-nın Aşqarlar Kimyası İnstitutunda tədqiqat planı (№0196 AZ 00100) əsasında yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi. Arilsulfoxloridlərlə poliaminlər arasındakı reaksiyaların tədqiqi, onların kimyəvi çevrilmələrinin öyrənilməsi və alınmış birləşmələrin tətbiq sahəsinin müəyyən edilməsidir. Bu məqsədi həyata keçirmək üçün aşağıdakı elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır:

– Arilsulfoxloridlərlə hidrazin arasındakı reaksiyanın tədqiqi və monosulfonilhidrazidlərin yüksək çıxımla alınması şəraitinin öyrənilməsi. Monosulfonilhidrazidlərdən sinton kimi istifadə edərək N-alkilsulfonilhidrazidlərin, monosulfonilhidrazidlərin dördlü ammonium duzlarının sintezi. 1,2-, 1,3-dipolyarofillərin iştirakı ilə heterotsiklləşmə reaksiyalarının tədqiqi və pirazol-, pirazon sulfamidlərin sintezi. Bis-sulfamidlərin N-alkil törəmələrinin sintezi;

– Arilsulfoxloridlərlə dietilentiainin arasındakı reaksiyanın tədqiqi. Monosulfamidlərin yüksək çıxımla alınması şəraitinin öyrənilməsi və alınmış monosulfamidlərin dördlü ammonium duzlarının alınması.

– Arilsulfoxloridlərlə alkilendiaminlər arasındakı reaksiyanın öyrənilməsi və bis-sulfamidlərin sintezi. Eyni quruluşlu bis-sulfamidlərin sintezi üçün N-monoalkil-sulfamidlərin dihalogenalkanlarla N-alkilləşmə reaksiyası şəraitinin öyrənilməsi.

– Arilsulfoxloridlərlə karbamilquanidin (disiandiamidin) arasındakı reaksiyanın öyrənilməsi. Sintez olunmuş karbamilquanidinsulfamidlərin N-alkilləşməsi, 1,2-, 1,3-dipolyarofillərin iştirakı ilə heterotsiklləşmə reaksiyalarının tədqiqi və imidazol və pirimidinsulfamidlərin sintezi.

–Sintez edilmiş çox funksiyalı sulfamidlərin quruluşu və tərkibinin antimikrob, bakterisid, sürtkü yağlarına, sürtkülərə aşqar və iki fazalı(kerosin:HCl məhlulu) turş mühitdə inhibitor xassələrinə təsirinin öyrənilməsi.

Elmi yenilik. Arilsulfoxloridlərlə hidrazin arasındakı reaksiyanın sistemli öyrənilməsi göstərmişdir ki, onların molyar nisbətindən asılı olmayaraq həmişə mono- və bis-sulfamidlər alınır və monosulfonilhidrazidlərin çıxımı hidrazinin 2 və daha çox molyar artığında 31%-dən artıq olur. Müəyyən edilmişdir ki, natrium sulfatin katalitik təsiri nəticəsində monosulfonilhidrazidin çıxımını 40%-ə qədər qaldırmaq mümkündür.

Monosulfonilhidrazidlərdə sulfamid azotu yanındakı hidrogen atomunun mütəhərrikiyi aşkar edilmiş və buna əsaslanaraq N-alkilləşmə yolu ilə tərkibində uzun zəncirli N-alkilsulfonilhidrazidlərin alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır. Monosulfonilhidrazidlərdə β -vəziyyətindəki azot atomunun əsası xassəyə malik olduğunu nəzərə alaraq hidrogen-xloridlə dördlü ammonium duzunun alınması üsulu müəyyənləşdirilmişdir.

N-birəvzli alkilarilsulfamiddə azot atomu yanındakı hidrogenin mütəhərrikiyini nəzərə alaraq qələvi mühitdə onu yodla oksidləşdirərək N-alkil bis-arilsulfonilhidrazidlərin yeni alınma üsulu yaradılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, monosulfonilhidrazidlərdən 1-2-dipolyar reagent kimi istifadə edərək 1,3-dipolyarofillərlə, məsələn, asetil-asetonla, 4-oksimetil-fenilmetilen-malonodinitrillə və benzoilasetosirkə turşusunun etil effiri ilə asanlıqla pirazol, pirazolidon sulfamidlərin yeni alınma üsulları işlənib hazırlanmışdır.

Arilsulfoxloridlərlə dietilentriamin arasındakı reaksiyanın öyrənilməsi müxtəlif əvəzli sulfamidlərin sintezinə imkan vermişdir. Reagentlərin müxtəlif molyar nisbəti və şəraitinin öyrənilməsi mono- və disulfamidlərin çıxımını nizamlamağa imkan vermiş və müəyyən edilmişdir ki, sulfoxloridlərin və dietilentriaminin molyar nisbəti $1,5 \div 2,0$ olduqda monosulfamidin çıxımını 43-44%-ə qədər qaldırmaq mümkündür. Alınmış monosulfamidlərdə 7 vəziyyətindəki azotun yüksək əsası xassəyə malik olduğunu nəzərə alaraq onların hidrogen-xloridlə dördlü ammonium duzlarının alınması üsulu tərtib edilmişdir.

Arilsulfoxloridlərlə alkilendiaminlər arasındakı reaksiyanın sistemli öyrənilməsi göstərmişdir ki, reaksiya nəticəsində yüksək çıxımla yalnız disulfamidlər əmələ gəlir.

Müəyyən edilmişdir ki, karbamilquanidinsulfamidlərdə sulfamid azotu yanındakı hidrogen atomu mütəhərrikdir və alkilhalogenidlərlə N-alkilsulfamidlər əmələ gətirir. Tərkibində 1,3-dipolyar qrup olduğunu nəzərə alaraq karbamilquanidinsulfamidlərin 1,2- və 1,3-dipolyarofillərlə reaksiyası əsasında imidazol- və pirimidinsulfamidlərin sintezi aparılmışdır.

Sintez olunmuş arilpoliaminsulfamidlərin, onların törəmələrinin quruluşu və tərkibinin onların sürtkü yağlarına və sürtkülərə aşqar kimi, metalların korroziyasına qarşı inhibitor kimi istifadəsində təsiri öyrənilmiş və qanunauyğunluqlar müəyyən edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Arilsulfoxloridlərlə hidrazin arasındakı reaksiyanın sistemli öyrənilməsi mono və disulfamidlərin praktikada yeni alınma üsullarının işlənib hazırlanmasına imkan vermişdir. Monosulfonilhidrazidlərin çıxımının yüksəlməsində natrium sulfatin katalizator olduğu müəyyən edilmişdir. Monosulfonilhidrazidlərdə azot atomlarının müxtəlif elektrofil xassələrini nəzərə alaraq, alkilhalogenidlərlə sulfamid azotunda N-alkilləşmənin yeni üsulu tərtib edilmişdir. Digər azot atomunun əsaslığını

nəzərə alaraq monosulfonilhidrazidlərin hidrogen-xloridlə dördlü ammonium duzlarının yeni praktiki əhəmiyyətli alınma üsulu hazırlanmışdır.

Əsasi mühitdə N-monoalkilsulfamidləri yodla oksidləşdirməklə bis-sulfamidlərin yeni alınma üsulları təklif edilmişdir və bu üsul N-alkiləvəzli hidrazidlərin yeni alınma üsulu hesab edilə bilər.

Monosulfamidlərin dipolyarlığını nəzərə alaraq 1,3-dipolyarofillərlə heterotsikilləşmə reaksiyası aparılmış və yüksək çıxımla pirazolsulfamidlərin alınma üsulu tərtib edilmişdir.

Arilsulfoxloridlərlə dietilentriamin arasındakı reaksiya əsasında onların müxtəlif molyar nisbəti götürülməklə mono- və ya disulfamidlərin çıxımı tənzimlənmiş və yeni alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır.

Arilsulfoxloridlərlə alkilendiaminlər və N-monoalkilsulfamidlərin dihalogenalkillərlə N-alkilləşməsi reaksiyaları əsasında N,N'-alkilen-bis-sulfamidlərin alınması üçün ümumi üsul işlənib hazırlanmış və bu yolla istənilən funksional əvəzli bis sulfamidlər almaq mümkündür.

Arilsulfoxloridlərlə karbamilquanidin (disiandiamidin) arasındakı reaksiya əsasında karbamilquanidinsulfamidlərin yüksək çıxımla(85-88%) alınması üsulu hazırlanmış; Onların N-alkil törəmələrinin, imidazol- və pirimidinsulfamidlərin sintezi aparılmışdır.

Sintez olunmuş poliaminosulfamidlərin, onların dördlü ammonium duzları və bəzi heterotsiklik törəmələri metalların turş mühitdə korroziyasına qarşı inhibitor, sürtkü yağlarına, sürtkülərə antikorroziya, antimikrob, siyirmə və yeyilməyə qarşı aşqar kimi yoxlanılmışdır. Onlardan bir çoxu tətbiq üçün məsləhət görülür.

İşin apobasiyası və çap olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıda göstərilən elmi konfranslarda məruzə edilmişdir: A.M. Qorki adına Ural Dövlət Universitetinin 90 illiyinə həsr olunmuş “Kimyanın nəzəri və təcrübi problemləri” mövzusu üzrə XX Rus gənclərinin elmi konfransında. Ekaterinburq 20-24 aprel 2010, səh. 454-456; AMEA-nın aspirantlarının elmi konfransında. Bakı, may 2010-cu il, səh. 184-188; AMEA-nın doktorantlarının elmi konfransında. Bakı, may 2011-ci il, səh. 90-93. Akad. T.N.Şahtaxtinskının 85 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransında. Bakı oktyabr 2011, səh.176-177; Akad. Ə. M. Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransında; Bakı. İyun 2012, səh.31; Neftkimyasına həsr olunmuş VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədaliyev konfransında. Bakı 3-6 oktyabr 2012, səh.200-201; Dissertasiya mövzusu üzrə 12 elmi əsər, o cümlədən 6 məqalə və 6 məruzə tezisi nəşr olunmuşdur.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi giriş, ədəbiyyat icmalı (fəsil I) tədqiqat nəticələrinin müzakirəsi (fəsil II-III), təcrübi hissə (fəsil IV), nəticələr, istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub 150 səhifədən, o cümlədən 6 cədvəl və 13 şəkildən ibarətdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Funksionaləvəz olunmuş arilsulfamidlər qiymətli xassələrə malikdir. Buna əsaslanaraq arilsulfamidlərin və onun törəmələrinin sintezinin yeni metodlarının işlənilib hazırlanması, xüsusən də poliaminsulfamidlərin sintezi üçün arilsulfoxloridlərlə poliaminlər, məsələn, hidrazin, dietilentriamin və karbamilquanidin arasındakı reaksiyanın sistemli öyrənilməsi çox vacibdir. Bunun əsas səbəbi odur ki, bu sulfamidlər 1,2- və 1,3-dipolyar maddələr olduğu üçün dipolyarofillərlə heterotsiklləşə bilər və eyni zamanda bu sulfamidlər çox aktiv polyar molekul olduqları üçün onlarda müxtəlif kimyəvi çevrilmələr aparmaqla çoxfunksiyalı birləşmələr almaq mümkündür.

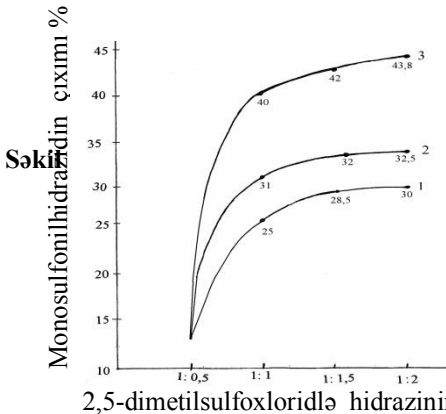
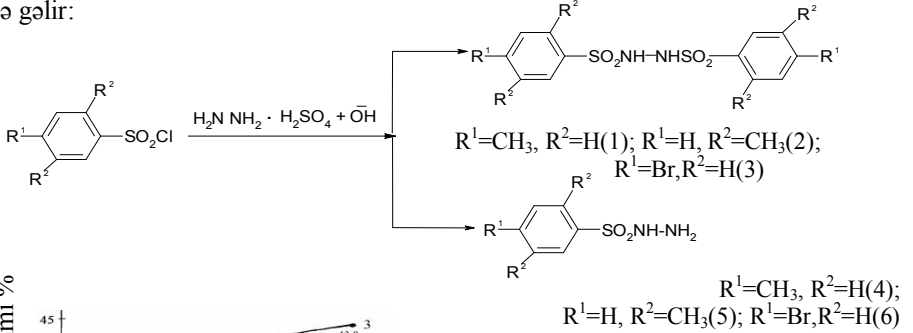
Poliaminsulfamidlərin ən mühüm üstün cəhəti onların tərkibində sərbəst amin qrupunun olmasıdır. Sulfamid qrupu ilə birgə amin qrupunun olması bioloji aktivliyi artırmaqla yanaşı, antioksidant və metalların korroziyasına qarşı inhibitorluq xassələrinin yaxşılaşmasına səbəb olur.

Arilsulfonilhidrazidlərin və onların çevrilmə məhsullarının sintezi.

Arilsulfonilhidrazidlərin sintezi iki istiqamətdə aparılmışdır:

- 1) Arilsulfoxloridlərlə hidrazin arasındakı reaksiya;
- 2) N-alkilarilsulfamidlərin qələvi iştirakı ilə yodla oksidləşdirilməsi reaksiyası

Ədəbiyyat məlumatları əsasında bəzi sulfoxloridlərlə hidrazinin ekvimolyar nisbətində monosulfonilhidrazidlər, sulfoxloridlərlə hidrazinin 2:1 nisbətində isə disulfamidlər alınır. Lakin aparılmış sistemli tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, hidrazinin çox artıq miqdarında belə monosulfonilhidrazidlərdən əlavə disulfamidlər də əmələ gəlir:

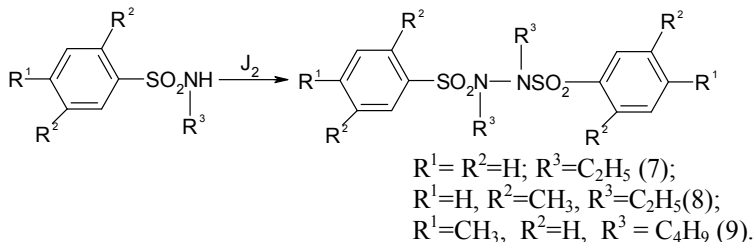


1. Hidrazinlə sulfoxloridin molyar nisbətinin monosulfonilhidrazidin çıxımına təsiri
1. Hidrazin-hidrat götürüldükdə
2. Hidrazin-sulfat götürüldükdə
3. 1 mol natrium-sulfat artığı ilə

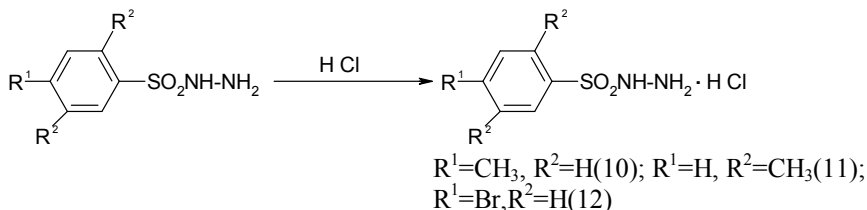
Bu reaksiyalarda monosulfonilhidrazidlərin çıxımı arilsulfoxloridlərdəki radikalın təbiətindən asılı olaraq dəyişir. 2,5-dimetilbenzolsulfoxloridlə monosulfamidin çıxımı 31%, para-brombenzolsulfoxloridlə-18,5%, para-tolilsulfoxloridlə-16,5% olur.

Arilsulfonilhidrazidlərin alınması prosesində hidrazinsulfat və hidrazin hidratdan istifadə olunarkən müəyyən edilmişdir ki, neytrallaşma zamanı alınan natrium-sulfat reaksiyaya katalitik təsir edir və artıq miqdar götürülməklə 2,5-dimetilbenzolsulfonilhidrazidin çıxımını 43-44%-ə qədər yüksəltmək mümkün olmuşdur. (şəkil 1.)

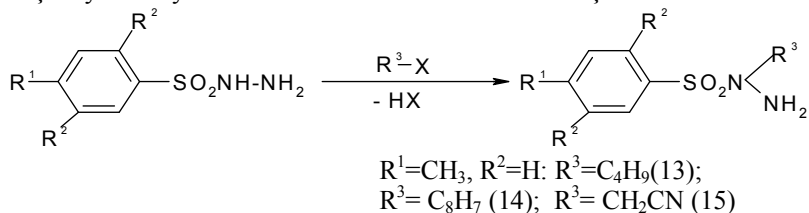
N-alkilarilsulfamidlərin qələvi iştirakı ilə yodla oksidləşməsindən N,N'-Dialkil-N,N'-bis-sulfonilhidrazidlərin yeni alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır:



Monosulfonilhidrazidlərin benzol-efir məhlulu içərisindən quru hidrogen-xlorid qazı buraxdıqda onların dördlü ammonium duzları alınır:



Sulfamid azotu yanındakı hidrogen atomunun mütəhərrikiyini nəzərə alaraq N-alkilləşmə yolu ilə yeni sulfamid törəmələri sintez olunmuşdur:

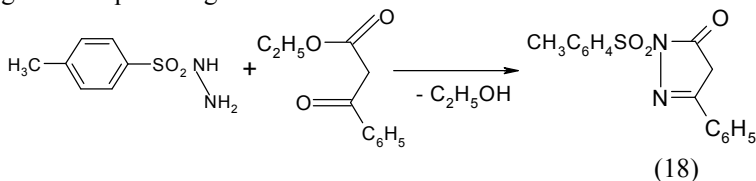


Monosulfonilhidrazidlər 1,2-dipolyar birləşmələr olduqları üçün çox əlverişli sintonlardır və 1,3-dipolyarofillərlə elektrotsiklik reaksiyaya daxil olur. 1,2-dipolyar olan monosulfonilhidrazidlərin 1,3-dipolyarofillərlə heterotsiklləşmə reaksiyasına aktivləşmə enerjisi və yüksək elektromənfilik (bu sulfamid qrupunda vardır) güclü təsir edir. Bu halda heterotsiklin qapanması sinxron gedir və dipolyarofilin birləşdirici elektron

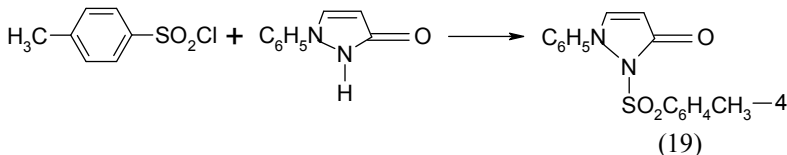
orbitləri həmin simmetriyada olan 1,2-dipolyarın elektron orbiti ilə cütləşir. Bu halda nəzəriyyəçilər deyir ki, reaksiya artıq “həll olunub” və çox aşağı aktiv enerji sərfi ilə sinxron reaksiya ilə başa çatır.

Monosulfonilhidrazidlərin heterotsiklləşməsi üçün 1,3-dipolyarofil kimi 1,3-diketonlar, arilidən malonodinitrillər və s. istifadə etmək olar və bu halda heterotsiklləşmə reaksiyasından pirazol törəmələri əmələ gəlir.

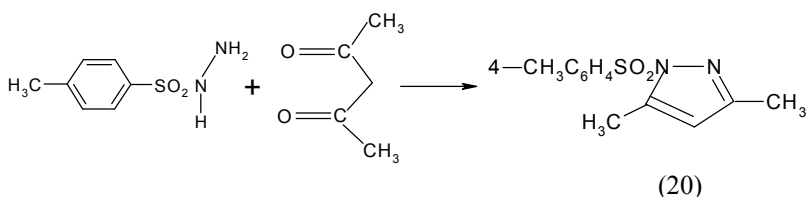
4-metilbenzolsulfonilhidrazidlə benzoilasetosirkə turşusunun etil efiri arasındakı reaksiya nəticəsində 1-(4-metilfenilsulfonil)-4-fenilpirazolon-2 alınmışdır(18). Reaksiya aşağıdakı istiqamətdə gedir:



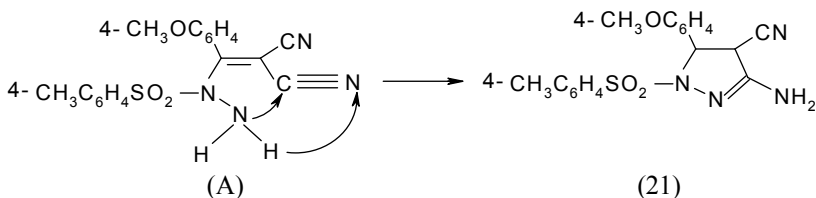
Bakterisid xassələrini müqayisə etmək üçün paratolilsulfoxloridlə 1-fenilpirazolon-3 arasında reaksiya aparılmış və maddə 18-in quruluşuna uyğun 1-fenil-2-(4-metilfenilsulfonil)-pirazolon-3 alınmışdır:



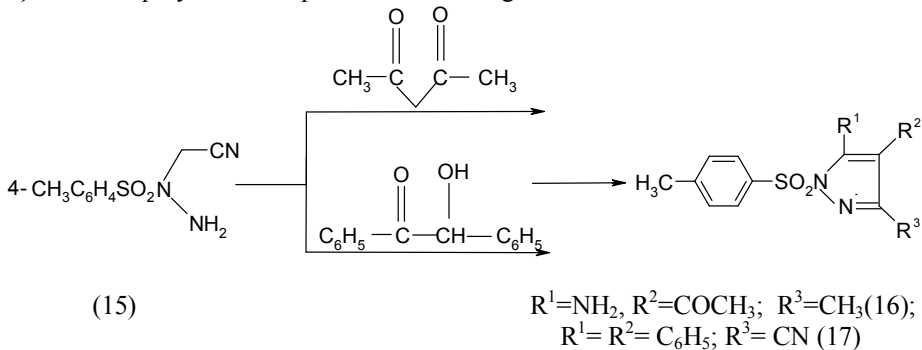
4-metilfenilsulfonilhidrazid (maddə 7) 1,3-dipolyarofil maddə olan asetilasetonla etanol məhlulunda əsas (NaOH və ya morfolin) iştirakı ilə sinxron birləşərək 1-(4-metilfenilsulfonil)-3,5-dimetilpirazolin(20) əmələ gətirir:



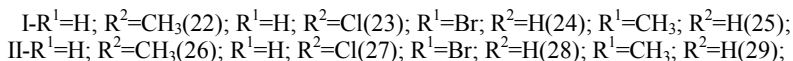
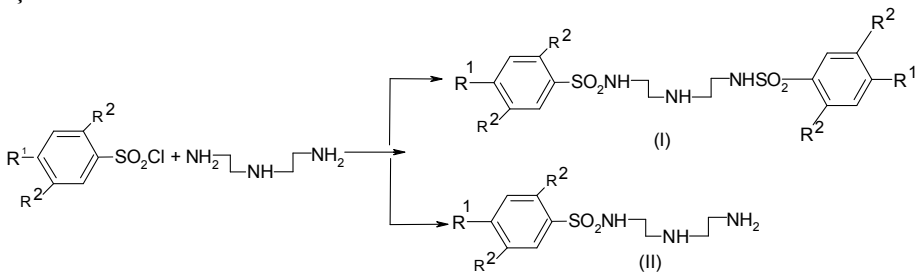
Məlumdur ki, tərkibində nitril, amino, metoksifenil qrupları olan pirazollar antioksidant, bakterisid və dərman maddələri kimi məşhurdurlar. Bunu nəzərə alaraq monosulfonilhidrazidlə 4-metoksifenilmalonodinitril arasındakı reaksiya öyrənilmiş və 2-(4-metoksifenil)-3-siano-4-amino-1(4-metilsulfonil)pirazol alınmışdır:



Yuxarıda qeyd olunduğu kimi monosulfonilhidrazidlərdə sulfamid azotunun hidrogeni çox mütəhərrik olduğu üçün N-alkilləşmə aparmaqla sulfonilhidrazid molekuluna funksional qruplar daxil edilə bilər. Bu sintonlardan istifadə edərək sulfamidlərin yeni törəmələrini sintez etmək və heterotsiklləşmə reaksiyası vasitəsilə hetarilsulfamidlər almaq mümkündür. N-2-sianometil-sulfanilhidrazid(15) bu növ birləşmə olub bipolyarofillərlə pirazolinlər əmələ gətirir:

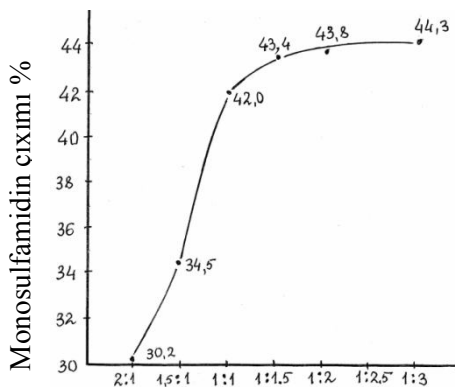


Arilsulfoxloridlərlə dietilentriamin arasındakı reaksiyanın öyrənilməsi. Tərkibində polietilen poliamin qrupu olan arilsulfamidlər az öyrənilmiş, sintez üsulları dəqiqləşdirilməmişdir. Arilsulfoxloridlərlə polietilenpoliamin arasındakı reaksiyanın istiqaməti məlum deyildir. Arilsulfoxloridlərlə dietilentriamin arasındakı reaksiya nəticəsində reagentlərin molyar nisbətində mono- və disulfamidlərin alındığını müəyyən etmişik:



2,5-dimetilsulfoxloridlə aminin molyar nisbətlərinin mono- və disulfamidlərin çıxımına təsiri öyrənilmişdir. Dietilentriamin qatılığının monosulfamidin çıxımına təsiri şəkil 2-də verilmişdir.

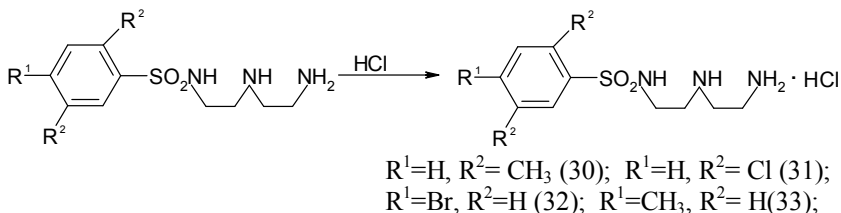
Əyridən görüldüyü kimi 2,5-dimetilsulfoxloridlə dietilentriaminin molyar nisbəti 1:1,5 olduqda monosulfamidin çıxımı maksimuma çatır və 43,4-43,8% olur, bu optimal nisbət hesab olunur.



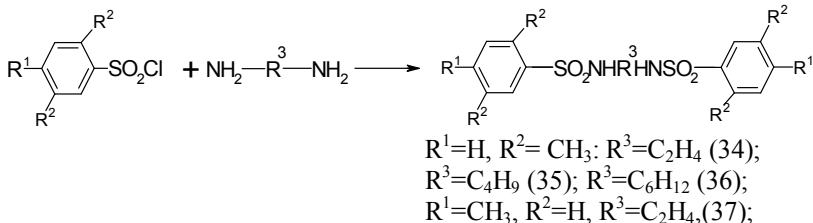
Şəkil 2. 2,5-dimetilfenilsulfoxlorid və dietilentriaminin molyar nisbətinin monosulfamidin çıxımına təsiri

2,5-dimetilfenilsulfoxloridli dietilentriaminin molyar nisbəti

Monosulfamidlərdə kənarında yerləşən amin qrupu güclü əsasi xassəyə malik olduğu üçün izopropanol-efir məhlulu içərisindən quru HCl buraxdıqda dördlü ammonium duzları əmələ gətirirlər:

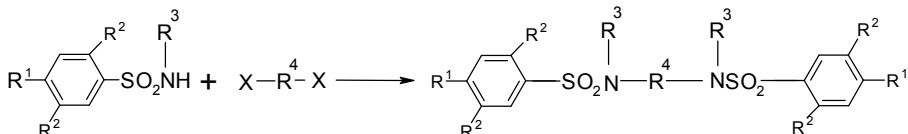


N,N'-Alkilen-bis-sulfamidlərin sintezi. Bis-sulfamidlər və onların törəmələri bakterisid təsirə malik olub həm qrammüsbət, həm də qrammənfi bakteriyaları məhv edir. Arilsulfoxloridlərlə alkilendiaminlər və N-alkilsulfamidlərin dihalogenalkanlarla N-alkilləşməsi reaksiyaları aparılmışdır. Arilsulfoxloridlərlə alkilendiaminlər arasındakı reaksiyada onların ekvimolyar nisbətində disulfamidlər alınır:



Bu reaksiyanı alkilendiaminin artığı ilə apardıqda belə monosulfamidin alındığı müşahidə olunmamışdır.

İlk dəfə olaraq disulfamidlər almaq üçün monoalkilsulfamidlərin N-alkilləşməsi reaksiyası öyrənilmiş və sulfamidlərlə dihalogen alkanların 2:1 molyar nisbətində yalnız disulfamidlər alındığı müəyyən edilmişdir:



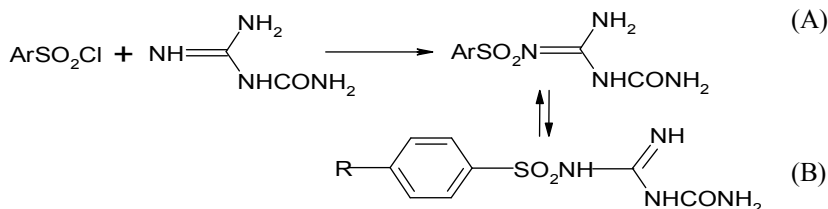
$\text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{H}, \text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_4$ (38); $\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{CH}_3, \text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^4=\text{CH}_2$ (39); $\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{CH}_3, \text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_4$ (40); $\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{Br}, \text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_4$ (41);

Dibrometanın 3 dəfə və daha çox artığı ilə sulfamidlə reaksiyası aparılaraq monosulfamid almağa çalışmışıq, lakin N-3-2-brometilsulfamidin(42) çıxımı 25%-dən yuxarı olmamışdır.

N,N'-di-2,5-dibrombenzolsulfonil-N,N'-dietilendiaminin(41) NMR H¹-spektrində sulfamid azotu yanında olan iki etil qrupları triplet və kvartet şəklində özünü göstərir. Lakin bu etil qruplarının protonları ekvivalent deyildir, yəni spektrdə yerləşmə sahəsində bir qədər fərq yaranır. Ehtimal olunur ki, iki sulfamid fraqmentindəki etil qrupları fəzada müxtəlif istiqamətdə yerləşir və ya sulfamid qrupların etilen fraqmenti ətrafında müxtəlif fırlanma sürətinin nəticəsidir.

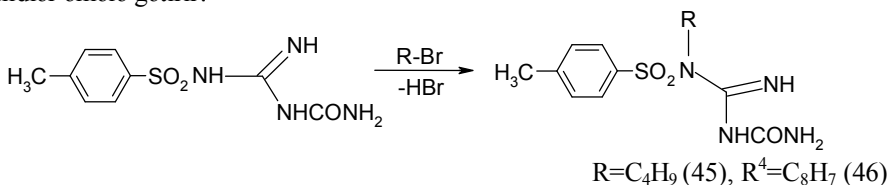
Arilsulfoxloridlərlə karbamilquanidin arasındakı reaksiyanın öyrənilməsi. Arilsulfonilkarbamilquanidinlərin sintezi və onların törəmələrinin alınması. Əvvəldə qeyd olunduğu kimi quanidin və onun törəmələri geniş təsirə malik dərman maddələri olmaqla yanaşı güclü effektə malik bakterisidlərdir. Arilsulfanilquanidinlərin əsas alınma metodu sulfoxloridlərlə quanidin arasındakı reaksiyaya əsaslanır və bu sahədə heç bir sistemli tədqiqatlar aparılmamışdır. Verilmiş məlumatlara görə arilsulfoxloridlərlə quanidin arasında gedən reaksiyadan monosulfamid alınır.

Arilsulfoxloridlərlə karbamilquanidin (disandiamidin) arasındakı reaksiya şəraitinin öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, quanidinlə olduğu kimi burada da yalnız monosulfamid alınır:



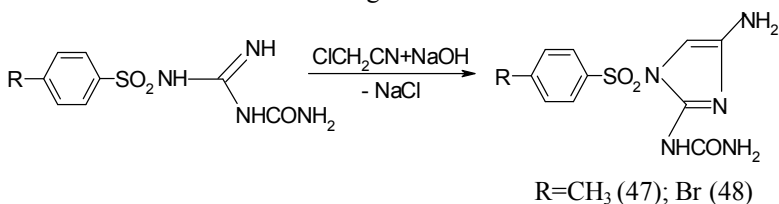
$\text{Ar}=\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (43) $\text{Ar}=\text{4-BrC}_6\text{H}_4$ (44)

İQ-və NMR-spektrlərdə amin qrupunun çox olması səbəbindən tautomerliyi müəyyən etmək mümkün olmamışdır. Hesab etsək ki, sulfamid A formasında alınır, onda N-alkilləşmə reaksiyası getməməli idi. Lakin bu karbamilquanidinsulfamidlər qələvi iştirakı ilə butil- və oktilbromidlə asan N-alkilləşərək 75-80% çıxımla N-alkilsulfamidlər əmələ gətirir:

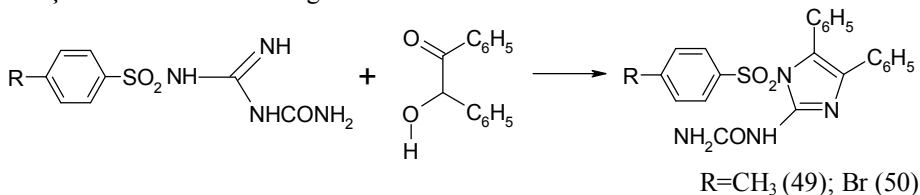


4-Metilfenil-N-butilsulfanilamidokarbamilquanidin NMR-spektrində butil radikalının CH₃ və 3 metilen protonlarından başqa, toildəki metil protonları sinqlet şəklində özünü göstərir. Karbamidəki kənar amin qrupunda metilen qrupunun yerləşdiyi sahəyə yaxın yerləşməsi karbonidəki oksigenin ona az təsir etməsini göstərir. Qalan iki aminin protonları zəif sahəyə sürüşmüşdür. Bu onu göstərir ki, bu iki amin protonları güclü energetik təsirə malikdirlər.

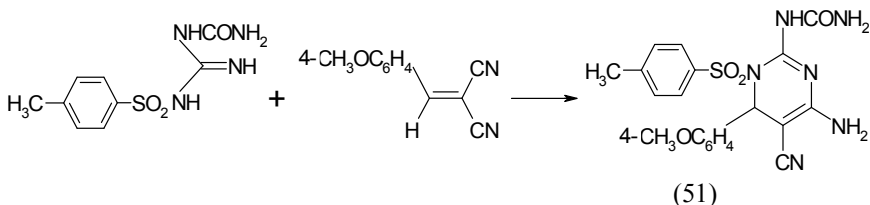
Karbamilquanidinsulfamidlər 1,3-dipolyar qrupları olan birləşmələr olduqlarına görə onlardan hetarilsulfamidlər sintez etmək üçün sinton kimi istifadə edilə bilər. Bu birləşmələr 1,2-və 1,3-dipolyarofillərlə sinxron reaksiya nəticəsində beş- və altıhəlqəli tsiklik birləşmələr əmələ gətirə bilərlər. Ədəbiyyatda bu birləşmələrin heterotsiklləşməsi haqda heç bir məlumat yoxdur. Müəyyən edilmişdir ki, karbamilquanidinsulfamidlər xlorasetonitrillə imidazolsulfamidlər əmələ gətirirlər:



Karbamilquanidinsulfamidlər benzoinlə qələvi iştirakı ilə etanolda qaynatmaqla yüksək çıxımla imidazol əmələ gətirirlər:



1,3-Dipolyar qrupu olan disandiamidinsulfamid 1,3-dipolyarofillərlə, məsələn, 4-metoksifenilmetilenmalonodinitrillə heterotsiklləşərək pirimidinsulfamid əmələ gətirir:



Poliaminsulfamidlərin sürtkü yağlarına aşqar kimi təsiri. Məlumdur ki, birləşmələrin molekulunda uzun alkil zənciri olduqda həmin maddələr yağlara yüksək yağlayıcı xassələr verir, yağların özlülük indeksi yaxşılaşır, donma temperaturu və korroziyasını aşağı salır. Bunu nəzərə alaraq birləşmənin tərkibində alkil radikalından əlavə poliamin qrupunun aşqar kimi təsirini öyrənmək çox əhəmiyyət kəsb edir. N-alkilpoliaminosulfamidlərin sınaq nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir.

N-Alkilarilsulfamidlərin sürtkü yağlarına aşqar kimi sınaqlarının nəticələri

Sıra №	Maddələr və Yağlar	Qatılıq %	IPO 30s çöküntü	Korroziya, q/m ²	Triboloji xassələri			
					Yeyilmə, Kritis yük, P _y , N	Qaynq yükü, P _q , N	Yeyilmə indeksi I _y	Yeyilmə diametri dmm
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	M-8 yağı	---	0	150-170	---	---	---	---
2	AK-15 yağı	---	---	---	441	1500	20,1	---
3	Maddə 4	1	3,5	25,5	---	---	---	---
		3	2,1	12,8	650	2300	54	0,59
4	Maddə 5	1	---	20,7	600	1950	53	0,55
		3	---	14,5	690	2400	57	0,50
5	Maddə 6	1	2,2	10,8	740	2200	60	---
		3	1,8	6,5	810	2950	62	---
6	Maddə 13	1	---	9,2	---	---	---	---
		3	0,75	7,1	750	3100	68	---
7	Maddə 14	1	0,09	6,8	760	2510	56	0,55
		3	0,15	4,6	840	3150	69	0,50
8	Maddə25	1	---	31,2	---	---	63	0,60
		3	---	18,3	690	2500	68	0,55
9	Maddə 29	1	---	12,1	---	---	65	0,61
		3	---	9,8	680	2450	70	0,52
10.	Maddə 35	3	2.9	45.4	695	2850	---	---
11.	Maddə 36	3	1,3	6,8	890	3450	71	---
12.	Maddə 40	3	2,8	42,8	750	3100	68	---
13.	Maddə 41	3	4.1	27.6	850	3250	68	---
14.	Maddə 45	3	0.81	6.2	1050	3350	69	0.50
15.	Maddə 46	3	0.54	5.1	1150	3470	70	0.48
16.	ДФ-11	2.4	---	4.0	820	2870	64	0.49
17.	ВНИИП-360	3	0.6	---	---	---	---	---

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi alkilarilsulfohidrazidlərin (birl.4-6) aromatik fraqmentindəki radikalların hansı vəziyyətdə (birləşmə 4,5) olmasından asılı olmayaraq antikorroziya effekti və triboloji xassəsi çox da yüksək deyil. Lakin sulfamid azotunda alkil radikalının uzunluğu artıqca onların təsir effekti də yüksəlir. Sulfonilhidrazid 5 və 6-nı müqayisə etdikdə sulfamid azotu yanında butil radikalı olduqda (birləşmə 6) maddənin təsir effekti artır, yüksək antikorroziya (3%-də 6,5 q/m²) və triboloji təsirlə yanaşı antioksidant xassəsi də göstərir. Alkil radikalı uzunluğunun müsbət təsiri 13 və 14 sayılı birləşmələrdə də görünür. Bu maddələrin müqayisəsindən görünür ki, N-butil-4-metilfenilsulfonilhidrazidin (birləşmə 13) effektivliyi hidrazinlərdən (4-6) üstün olduğuna baxmayaraq N-oktil-4-metilfenil-sulfonilhidraziddən (birləşmə 14) zəifdir. Maddə 14 yüksək antikorroziya, triboloji, antioksidant təsirlə malikdir. Bu sulfamidin

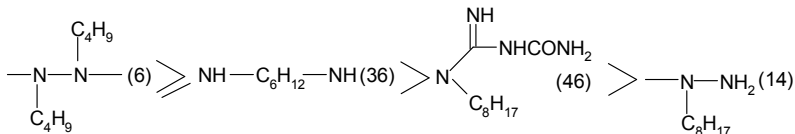
antikorroziya effekti və siyirməyə qarşı təsiri ДФ-11-dən, antioksidləşdirici xassəsi isə ВНИИ НП-360-dan üstündür. N-alkilkarbamil-4-metilfenilsulfonilquanidinlər (birləşmə 45, 46) tərkibində N-alkil, karbamid və imin qrupları olduğuna görə çox yüksək antioksidant, antikorroziya və triboloji xassələrə malikdirlər. Ümumiyyətlə, N-karbamil sulfamidlər aşqar kimi sınaqdan çıxarılmış bütün sulfamidlərdən daha yüksək effektlə malik olub, çoxfunksiyalı aşqarlardır. Sintez olunmuş poliaminsulfamidlərin plastik sürtkülərə təsir effekti də öyrənilmişdir. Hal-hazırda neftin boru kəmərləri ilə nəqli artdıqca kipləşdirici-yağlayıcı sürtkülərə tələbat da artır. Bu cür sürtkülər neft və qazlarda həll olmamalı və yüksək təzyiqlə (20-70 atm) davam gətirməlidirlər. Ədəbiyyatda məlum olan sürtkülər həddən çox baha olub, tərkibində konserogen maddələr, ağır metallar, ağır metal duzları və s. iştirak edir. Bunları nəzərə alaraq sintez olunmuş sulfamidlərdən mövcud və ucuz xammallar əsasında yeni növ kipləşdirici-yağlayıcı sürtkülər hazırlanmış, onların antikorroziya və triboloji xassələri öyrənilmişdir.

Məlum olmuşdur ki, AKİ-141/1 sürtküsündə 3% qatılıqda N,N'-dibutil-N,N'-bis-4-metilfenilsulfonilhidrazid (birləşmə 6) olduqda yüksək antikorroziya və triboloji xassələrə malikdir. Bu maddə sürtkü yağlarında bir qədər zəif triboloji xassəyə malikdir. N-butil- və ya N-oktil n-tolilsulfonilhidrazidlər (birl.13,14) yüksək antikorroziya və triboloji xassələr göstərir. N-alkil-4-metilfenilsulfonilkarbamilquanidinlər (45,46) antikorroziyaya, yeyilmə və siyirməyə qarşı yüksək effektlə malikdirlər. Poliaminilsulfamidlərin sürtkü yağlarında və sürtkülərdə aparılmış sınaqlarından belə nəticə çıxarmaq olar ki, poliaminsulfamidlərdən N-alkilsulfamidlər (13,14,45,46) ən yüksək antikorroziya və triboloji xassələrə malikdirlər. Bu aşqarlar həm yağlarda, həm kipləşdirici-yağlayıcı, həm də yiv-qoruyucu plastik sürtkülərdə yüksək effekt göstərdiyi üçün onlar universaldırlar. Bu sulfamidlərin yüksək effektliyi onların tərkibində sulfamid azotu yanında alkil radikalının, sərbəst amin, karbamid qruplarının olması ilə izah oluna bilər. Onu da qeyd etmək vacibdir ki, sürtkülərin tərkibinə bu sulfamidlərin əlavə edilməsi sürtkülərin maye-kristallik quruluşunu, plastikliyini, stabilliyini yaxşılaşdırmaqdan əlavə sürtkünün yapışqanlıqını-adeziyanı artırır. Bütün bu göstərilənləri nəzərə alaraq bu aşqarların sürtkü yağları və sürtkülərdə antikorroziya və triboloji xassələri yaxşılaşdırmaq üçün tətbiq olunması məsləhət görülür.

Poliaminsulfamidlərin antimikrob xassələri. Bir neçə istiqamətdə sınaqlar aparılmışdır. Sürtkü yağlarında yaxşı həll olan sulfamidlər sürtkü yağlarında, dördlü ammonium duzları isə yağlayıcı-soyuducu mayelərdə (YSM) "Azerol"-un tərkibində sınaqdan çıxarılmışdır. Tam və dolğun nəzəri və təcrübə nəticələr almaq üçün Xans üsulundan istifadə edərək antimikrob xassələrin təyini həyata keçirilmişdir.

Poliaminsulfamidlərin antimikrob xassələrinin sürtkü yağlarında və yağlayıcı-soyuducu mayelərdə (YSM) sınağı. Bis-sulfamidlərin (birləşmə 6,36) və N-alkilsulfamidlərin sürtkü yağı M-8-də sınağı aparılmış və məlum olmuşdur ki, arilsulfonilhidrazidin və N-2-karbamil sulfamidin N-oktil törəmələrinin (maddə 14, 46) funksid xassələri sənaye biosidlərdən üstündür. M-8 sürtkü yağında sınaqdan çıxarılmış poliaminsulfamidlər içərisində bis-sulfamidlər N,N'-dibutil-N,N'-bis-4-metilsulfonilhidrazid (birl.6) və N,N'-heksilen- N,N'-bis-(2,5-dimetilfenil) sulfamid (birl. 36) yüksək antimikrob xassəyə malik olub, bakterisid və funksid aktivliyə malikdirlər. Onların effektivliyinə bis-sulfamidlərdəki iki sulfamid azotu arasındakı radikalın təsiri çox zəifdir.

M-8 yağında quruluşu və tərkibinə görə bir-birindən fərqlənən dörd tip sulfamidləri həm funksiya, həm də bakterisid təsir effektinin dəyişməsinə görə aşağıdakı sıra ilə düzmək olar:



Sintez olunmuş poliaminsulfamidlərin yağlayıcı-soyuducu mayelərdə (Azerol-1-də) sınağı göstərmişdir ki, onların quruluş və tərkibindən asılı olmayaraq hamısı (birləşmə 10, 11, 30, 33, 36) bir-birinə yaxın yüksək nəticə göstərirlər. Bu sulfamidlər yüksək bakterisid və funksiya aktivliyə malik birləşmələrdir. Beləliklə, poliaminsulfamidlərin ilkin laboratoriya sınaqları göstərmişdir ki, yağlayıcı-soyuducu mayelərdə dördlü ammonium duzları çox yüksək effektivliyə malik olduqları üçün bu mühitdə tətbiq olunması tövsiyə olunur. Sürtkü yağlarına antimikrob aşqar kimi isə bis sulfamidlər (6, 36) tətbiq oluna bilər.

Mikrofloraların tam məhv olması üçün poliaminsulfamidlərin lazım olan qatılıqlarının tapılması üzərində tədqiqatlar aparılmış və mikrofloraların tam məhvi üçün maksimum qatılıq $0,9 \text{ mol/l} \cdot 10^{-3}$ kifayət edir. Bakteriya toplusunun tam məhvi üçün isə $0,3 \text{ mol/l} \cdot 10^{-3}$ qatılıq kifayətdir.

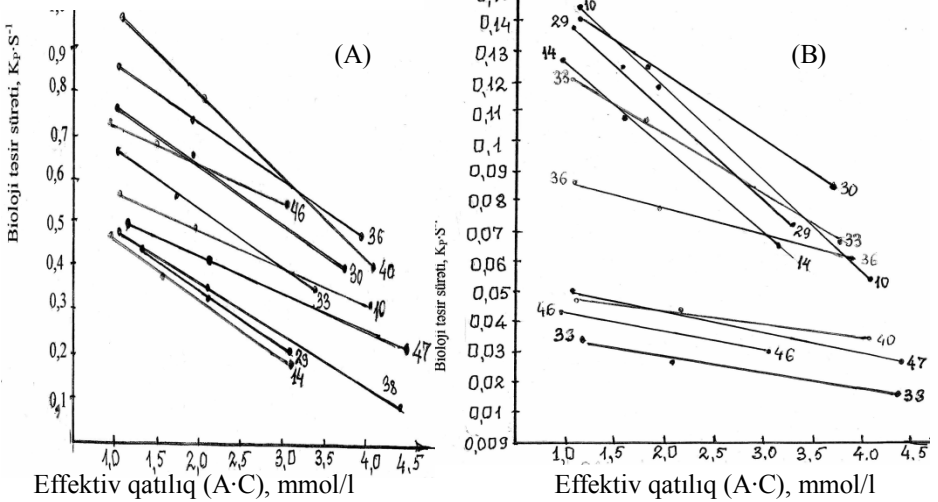
Sintez olunmuş sulfamidlərin biosid təsiri haqda tam məlumat almaq üçün müasir Xanş üsulundan istifadə olunmuşdur. Maddənin bioloji aktivliyi ilə onların quruluşu arasındakı asılılıq-bioloji təsir (BT) vasitəsilə müəyyən edilmişdir:

$$W_{BT} = K_p \cdot A \cdot C$$

(K_p -bioloji sürət; A-müəyyən vaxt ərzində maddənin reseptora çatması; C-effektiv qatılıq). Bu üsulla aerob mikrofloranın maddə iştirakı ilə oksigenin udulması əsasında bioloji təsir hesablanır:

$$BT = W_K - W_{Pr}$$

Maddənin hidrofobluğu, effektiv qatılığı və s. dissertasiyada cədvəl şəklində verilmişdir. Effektiv qatılıqla bioloji təsir sürəti ($K_p \cdot S^{-1}$) arasındakı asılılıq qrafiki (şəkil 3) göstərmişdir ki, bütün sulfamidlər bakteriyalar toplusuna qarşı bioloji təsir sürəti ($K_p \cdot S^{-1}$) çox aşağıdır, yəni çox böyük sürətlə bakteriya membranından keçərək hüceyrə daxili həyat verici akseptorların inkişafını dayandırır. Şəkildən görüldüyü kimi dördlü ammonium duzlarının effektiv qatılıqla bioloji təsir asılılığı duz xətt olub, biri digərindən tangens bucağı ilə fərqlənirlər. 4-Metilfenilsulfanilhidrazidin dördlü ammonium duzunun tangens bucağı aşağıdır. Deməli onun bakterisid effekti tədricən artır. 30 və 33-cü maddələrdə asılılıq əyrləri bir-birinə paraleldir və tangens bucaqları bərabərdir. Lakin maddə 33-ün təsir qrafiki 30-a nisbətən aşağı qatılıq sahəsində yerləşdiyi üçün effektiv təsiri də yüksəkdir. Bu dördlü ammonium duzlarının (10, 30, 33) iştirakında göbələklər tərəfindən oksigen udulması təqribən iki dəfə, sulfoksida nisbətən isə 1,5-dəfə azalır. Poliaminsulfamidlərdən N-oktil törəmələri (birləşmə 14, 46) tərkibində hidrazid və ya N-2-karbamilquanidin qruplarının müxtəlifliyinə baxmayaraq bakterisid xassələrinə görə maddə-14 maddə-46-dan effektivdir. Effektiv qatılıqla bioloji təsir asılılığı qrafikində maddə-14-ün tangens bucağı $0,3779 (<23^0)$, maddə-46-da isə tangens bucağı $0,291 (<18^0)$ -dir. Lakin maddə 14-ün təsir qrafiki çox aşağı qatılıq sahəsində (0,2 → 0,45) yerləşdiyinə görə maddə 14-ün bakterisid xassəsi maddə 46-ya nisbətən yüksəkdir.



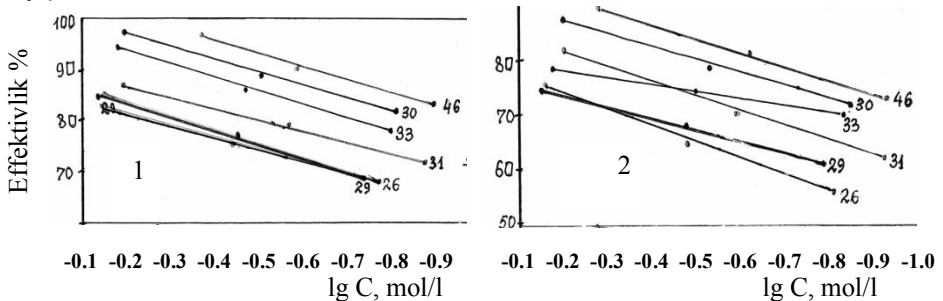
Şəkil 3. Effektiv qatılığın bakteriyaların(A) və kif göbələklərinin(B) bioloji təsir sürətindən($K_p \cdot S^{-1}$) asılılığı

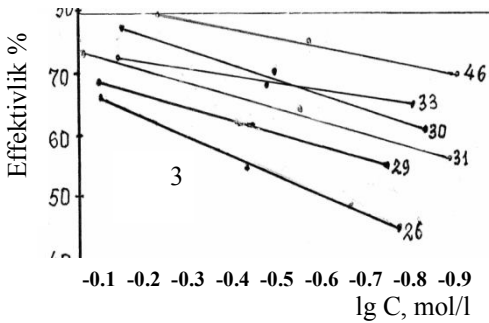
Sintez olunmuş poliaminsulfamidlərin hüceyrə daxili sahəyə daşınması və onların effektivliyi əsasında aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar:

–Sulfamidlərin bioloji təsir sürəti($K_p \cdot S^{-1}$) onların tərkibi və quruluşundan asılıdır və maddədə olan funksional qrupların təbiəti mikroorqanizmlərin hüceyrə daxili sahəyə daxilolma qabiliyyətini artır və azalda bilər.

–Üzvi maddələrin quruluş və tərkibini dəyişdirmək və məqsədyönlü sintez aparmaqla, hidrofobluq faktorunu və bundan asılı olan hüceyrədaxili keçmə mümkünlük faktorunu tənzimləmək və bunun əsasında mikroorqanizmlərdə olan həyati vacib mərkəzlərin blokadası üçün effektiv qatılığı yaratmaq mümkündür.

Poliaminoarilsulfamidlərin turş mühitdə metalların korroziyasına inhibitor kimi təsiri. Sintez olunmuş poliaminsulfamidlərin kerosin:HCl məhlulu mühitində 20,40,60°C-də sınaqları aparılmışdır. Müxtəlif temperaturlarda maddə qatılığının ($lg C$, mol/l) inhibitor effektivinə təsiri qrafik (şəkil 4) şəklində verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi 30, 33, 46 sayılı sulfamidlər mühitin temperaturundan asılı olmayaraq yüksək inhibitorluq effektivinə malikdirlər və temperatur artdıqca effektivlik cüzi dəyişir.





Şəkil 4. İnhibitorların effektivliyinin qatılıq, lg C-dən müxtəlif temperatur-larda 1-20⁰C, 2-40⁰C, 3-60⁰C-də asılılığı

Beləliklə, poliaminsulfamidlərin metal korroziasına qarşı inhibitor kimi 0,01-0,1N xlorid turşusu iştirakı ilə öyrənilməsi göstərmişdir ki, qatılıqla (lgC, mol/l) effektivlik arasında asılılıq xətti düz xətdir. Alınmış sınaqlar belə nəticə çıxarmağa imkan verir ki, sulfamid birləşmələr korroziya inhibitorları kimi ekranlaşdırıcı təsirə malikdirlər.

NƏTİCƏLƏR

Poliaminsulfamidlərin yeni alınma üsulları işlənilib hazırlanmış və müxtəlif tətbiq sahələri tapılmışdır.

1. Arilsulfoxloridlərlə hidrazin arasındakı reaksiya geniş öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hidrazinin ən yüksək molyar (2:1) nisbətində monosulfamidlərlə yanaşı disulfamidlər də alınır. Hidrazin-hidratın sulfoxloridə görə molyar nisbəti 1,5:1 olduqda monosulfamidin miqdarı 28,5-30%, hidrazinsulfatla 32%, katalizator kimi natrium-sulfat(1 mol) götürüldükdə isə monosulfamidin çıxımı 42-44% olur. Monosulfonilhidrazidlərdə sulfamid qrupu azotu yanındakı hidrogenin çox mütəhərrik olduğu və yüksək çıxımla alkilhalogenlərlə N-alkilləşdiyi müəyyən edilmişdir. İkinci azot atomu əsasi xarakter göstərdiyinə görə asanlıqla dördlü ammonium duzları əmələ gətirirlər. N-Monoalkilsulfamidləri yodla oksidləşdirməklə N-alkilsulfonilhidrazidlərin yeni alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Monosulfonilhidrazidlər dipolyar maddələr olduqları üçün 1,3-dipolyarofillərlə asan heterotsiklləşərək pirazollar əmələ gətirirlər. Müəyyən edilmişdir ki, N-alkilləşmə reaksiyası ilə alınmış 4-metilfenil-N-2-sianometilhidrazid 1,3-diketon- və 1,3-ketoefirlərlə heterotsiklləşərək funksional əvəzlənmiş pirazollar əmələ gətirirlər.
2. Arilsulfoxloridlərlə dietilentriamin arasındakı reaksiyanın tədqiqi göstərmişdir ki, aminin ən yüksək molyar nisbətində belə mono-(44%-ə qədər) və disulfamid alınır. Monosulfamidlərdə kənar aminoqrup əsasi xassəyə malik olduğu üçün hidrogen-xloridlə dördlü ammonium duzları əmələ gətirir.
3. Arilsulfoxloridlərlə alkilendiaminlər arasındakı reaksiya nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sulfoxloridlərlə aminlərin 2:1 molyar nisbətində ancaq bis-sulfamidlər əmələ gəlir. Sulfamidlərin dihalogenalkanlarla N-alkilləşməsi yolu ilə bis-sulfamidlərin yeni alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır və müəyyən edilmişdir ki, dihalogenalkanların ən yüksək molyar nisbətində belə monosulfamid çox az alınır.

4. Müəyyən edilmişdir ki, sulfoxloridlərlə karbamilquanidin arasındakı reaksiyadan yalnız yüksək çıxımla (85-88%) monosulfamid alınır. Alınan sulfamidlərdə sulfamid azotu yanındakı hidrogen atomu çox mütəhərrikdir və alkilhalogenidlərlə asan alkilləşir. Arilsulfonyl-N-2-karbamilquanidinlər dipolyar olduqlarından istifadə edərək 1,2- və ya 1,3-dipolyarofillər vasitəsi ilə imidazol-, pirimidinsulfamidlərin yeni alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır.
5. Bütün sintez olunmuş poliaminosulfamidlər sürtkü yağlarına, sürtkülərə aşqar, metal korroziyasına qarşı inhibitor və bakterisid kimi sınaqdan çıxarılmışdır. Onların quruluşu və tərkibindən asılı olaraq üzə çıxardığı antimikrob, antikorroziya, triboloji və s. xassələri öyrəndikdə müəyyən edilmişdir ki:
 - 5.1. Arilsulfohidrazidlər və karbamilquanidinsulfamidlərin antikorroziya, antioksidləşdirici və triboloji xassələri aromatik fraqmentdəki radikalın təbiəti və vəziyyətindən asılı deyil, yalnız sulfamid azotundakı alkil radikalından asılıdır. 4-Azadietilen-1,7-di- və 4-azadietilen monosulfamidlər yüksək antikorroziya effektinə malikdir, lakin triboloji xassələri zəifdir. Bis-alkilensulfamidlərdə sulfamid azotunda alkil radikalın olması onların antikorroziya, antioksidləşdirici və triboloji təsirini gücləndirir. Sulfamid azotları arasındakı alkilen radikalın uzunluğu effektivə müsbət təsir göstərir.
 - 5.2. Sürtkü yağlarında antimikrob xassələri poliaminosulfamidlər içərisində bis-sulfonylhidrazidlərin və bis-alkilensulfamidlərin daha yüksək effektə malik olub, həm bakteriyalara, həm də göbələklərə qarşı güclü təsirə malikdirlər və N-Alkilsulfonylhidrazidlər və N-2-karbamil quanidinsulfamidlərdən üstüdürlər. Sintez olunmuş sulfamidlər yağlayıcı-soyuducu mayələrdə(YSM) bakterisid kimi təsiri bir-birinə yaxındır. Sulfamidlərin dördlü ammonium duzları YSM-də daha yüksək effektivdirlər.
 - 5.3. Sintez olunmuş sulfamidlərin bakterisid xassələrinin Xanş metodu ilə sınağı N-alkilsulfonylhidrazidlər və -karbamilquanidinlərin, 4-azadietilen mono- və -disulfamidlərin, bis-sulfamidlərin yüksək funqisid və bakterisid xassələrə malik olduqlarını göstərmişdir. Onların effektiv qatılığı ilə bioloji təsir sürəti arasındakı asılılıq xətlərində tangens bucaqların qiymətlərinin çox aşağı olması onların yüksək effektivliyinin göstəricisidir. Bis-sulfamidlərin sürtkü yağlarına antimikrob aşqar kimi tətbiqi məsləhət görülür.
 - 5.4. Poliaminosulfamidlərin turş mühitdə iki fazada(0,01-0,1 HCl: kerosin) sınaqları onlar içərisində yüksək effektiv inhibitorların olduğunu təsdiq etmiş və onların effektiv təsiri maddənin quruluşundan və tərkibindən asılı olmayaraq 81-95% (200 mq/l-də) təşkil edir. Mühitdə temperaturun dəyişməsinə (20⁰, 40⁰, 60⁰ C) asılı olmayaraq onların effektivliyi ilə qatılıq (lg C) arasındakı asılılıq xətti düz xətt olub və onun molekulunda funksional qrupun (amin və N-alkil) miqdarının artması ilə effektiv təsir artır. Alınmış asılılıq xətlərin ordinata paralel keçməsi sulfamid birləşmələrin metal səthində ekranlaşdırıcı təsirə malik olduğunu göstərir

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə dərc edilmişdir:

1. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Абдуллаева М.И., Абдуллаева Ф.А. Синтез N-замещенных амидов и тиоамидов каприловой кислоты/ Материалы XX

- Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, апрель 2010 г., С.454-456
2. Məmmədova S.İ., Arilsulfoxloridlərlə diaminlər arasındakı reaksiyanın tədqiqi/ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası aspirantlarının elmi konfransının materialları, Bakı, may 2010-cu il.,S. 184-186
 3. Мамедов С.А., С.И.Мамедова, Ф.А.Фатализаде, Н.П.Ладохина, З.Р. Агаева Производные арилсульфогидразидов как ингибиторы коррозии металлов // Азерб. хим. жур. 2011, №1,с. 211-213
 4. Məmmədova Sevgili, Arilsulfonilhidrazidlər antimikrob aşqarlar olan pirazolsulfamidlərin sintezində/Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası doktorantlarının elmi konfransının materialları, Bakı, may 2011-ci il.,S. 90-93
 5. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Кулиев Ф.А., Ладохина Н.П., Гусейнов И.Ш. Синтез N,N'-алкилен-бис-сульфамидов и исследование их свойств// Аз.Хим.ж.2011 №2; с.59-63
 6. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Гусейнов И.Ш., Синтез бис-сульфамидов методом N-алкилирования и исследование антимикробных свойств полученных соединений / Материалы Республиканской научной конференции, посвященной 85-летию академика Т.Н.Шахтахтинского, Баку, октябрь 2011 г., С.176 – 177
 7. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Гусейнов И.Ш., Ладохина Н.П., Кулиев Ф.А. Некоторые особенности реакций сульфохлоридов с полиаминами и исследование свойств полученных соединений // Азерб.хим. жур. 2011, №4,с. 73-77
 8. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Гусейнов И.Ш., Ладохина Н.П., Фатализаде Ф.А., Фарзалиев М.Ф. Синтез N-замещенных производных арилсульфонилгидразидов и исследование их в качестве присадок к смазочным маслам// Нефтехимия 2012 г, Том 52, №4 с.1-4
 9. Мамедов С.А.,Мамедова С.И., Гусейнов И.Ш., Фарзалиев М.Ф., Кулиев Ф.А. Синтез гетарилсульфамидов на основе арилсуль-фонилгидразидов и исследование их свойств// Азерб.хим. жур. 2012, №1,с. 68-73
 10. Фарзалиев М.Ф., Məmmədova S.İ., Məmmədov S.Ə., Ladoxina N.P., Sulfanilamidlər əsasında dördlü ammonium duzlarının alınması və tətbiqi/ Akad. Ə. M. Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransında, Bakı. İyun 2012, səh.31
 11. Məmmədova S.İ., Məmmədov S.Ə., Ladoxina N.P., N-alkilpoliaminsulfamidlər sürtkü yağlarına və sürtkülərə aşqar kimi / Материалы VIII Бакинской международной Мамадалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 3-6 октября 2012., С.200-201
 12. Мамедова С.И. Синтез алкиларилсульфонил-N-2-карбамилгуанидинов и алкиларилсульфонилгидразидов и исследование их в качестве антимикробных и противозносных присадок к смазочным маслам // Kimya problemləri, 2013, №2, s. 264- 269.

Синтез N-замещённых сульфамидов и изучение их эксплуатационных свойств

Р Е З Ю М Е

Диссертационная работа посвящена определению направления реакции между арилсульфохлоридами и полиаминами (гидразин, диэтилентриамин, 2-карбамилгуанидин), реакционной способности полученных бифункциональных сульфамидов с нуклеофильными и электрофильными реагентами.

Было установлено, что в реакциях между арилсульфохлоридами и полиаминами всегда получаются моно- и дисульфамиды, несмотря на избыточную двойную мольную концентрацию амина.

Были определены условия увеличения выхода моносульфамидов, представляющий большой интерес для химического превращения. Была выявлена подвижность атома водорода у сульфамидного азота в моносульфамидах, и на его основе, были разработаны методы синтеза N-алкил сульфамидов с длинной цепью в составе N-алкилированием, N-алкил бис-сульфамидов путём окисления йодом в щелочной среде и в результате реакции с дигалоген алкиленами.

С учётом основные свойства другой аминогруппы в моносульфамидах, был разработан метод получения четвертичных аммониевых солей хлористым водородом. На основе синтезированных сульфамидов получены функционально-замещённые пиразолин-, пиразолидон-, -имидазол- и пиримидин сульфамиды.

Выявлено, что реакция арилсульфохлоридов с алкилдиаминными с высоким выходом дают только бис-сульфамиды, а с карбамилгуанидином только моносульфамиды.

Синтезированные полиаминсульфамиды и их производные были испытаны в разных областях. Определены закономерности между структурой, составом и свойствами. Алкильные группы около атома азота сульфамида, дают смазочным маслам и смазкам, антикоррозионную, антиоксидантную и триболические свойства. Полиаминсульфамид и его производные были испытаны как антимикробные присадки и было определено что, их четвертичные аммониевые соли и N, N'-гексилен- N, N'-бис-(2,5-диметилфенил) сульфамид имеют высокую эффективность против бактерий и грибов.

Найдено, что функциональнозамещённые сульфамиды обладают высокими ингибиторными свойствами в среде керосин: HCl.

S. I. Mamedova

Synthesis of the N-substituted sulfonamides and studying of their exploitation properties

S U M M A R Y

Dissertation work is devoted to definition of the direction of reaction between arylsulfochlorides and polyamines (hydrazine, diethylenetriamine, 2- carbamyl guanidine), the reactivity of the obtained bifunctional sulfonamides with nucleophilic and electrophilic reagents.

It was established that in reactions between arylsulfochlorides and polyamines are always obtained mono- and disulfonamides despite excessive double molar concentration of amine.

The conditions of increase of monosulfonamides yield, representing bigger interest for chemical transformation were defined. Identified the mobility of the hydrogen atom at the sulfonamids nitrogen atom in monosulfonamides, and on this basis, developed methods for the synthesis of N-alkyl sulfonamides with long chain in structure by the N-alkylation, N-bis-alkyl sulfonamides by oxidation of iodine in alkaline medium and the reaction with dihalogen alkylene.

Taking into account the base properties of other amino group in monosulphamides, the method of obtaining the quaternary ammonium salts with hydrogen chloride was developed.

On the basis of the synthesized sulphamides obtain functionally substituted pyrazolin-, pyrazolidone -, -imidazole- and pyrimidine sulfonamides.

It is revealed that reaction of arylsulfochlorides with alkyldiamines with high yield give only bis- sulphamides, and with carbamyl guanidine only monosulphamide.

Synthesized polyamine sulphamides and their derivatives were tested in different areas. Regularities between structure, composition and properties are defined. Alkyl groups around the nitrogen atom of sulphonamide give to lubricating oil and grease, corrosion, antioxidant and tribological properties. Polyamine sulphamides and their derivatives were tested as antimicrobial additives and was defined that, their quaternary ammonium salts, and N, N`-hexylene-N, N`-bis-(2,5-dimethylphenyl) sulfamide have high efficiency against bacteria and fungi.

It is found that functionally substituted sulphamides possess high inhibitory properties in the kerosene: HCl media.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
им. Академика Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

СЕВГИЛИ ИСМАЙЫЛ КЫЗЫ МАМЕДОВА

**СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЁННЫХ СУЛЬФАМИДОВ И
ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Специальность: 2314.01-Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**Диссертации на соискание ученой степени доктора философии
по химическим наукам**

Баку-2013