

54
188

СКОП

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ С.М. КИРОВА

на правах рукописи

С.А. МАМЕДОВ

"СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАМИДОВ КАК
ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И ПРИСАДОК
К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ " .

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Баку - 1968 г.

16

СК

Работа выполнена в Институте Химии присадок Академии наук Азербайджанской ССР.

Научные руководители: академик АН Азерб.ССР, доктор химических наук, профессор КУЛИЕВ А.М. и член-корр. АН Азерб.ССР, доктор технических наук, профессор НЕГРЕЕВ В.Ф.

Решением Ученого Совета химического факультета Азгос-университета им.С.М.Кирова официальными оппонентами назначены :

1. Доктор химических наук, профессор БАБАХАНОВ Р.А.
2. Доктор технических наук ФАРХАДОВ А.А.

Основные результаты исследований доложены :

1. На заседании кафедры органической химии Азгос-университета им.С.М.Кирова.
2. На заседании Ученого Совета ИИХХ АН Азерб.ССР в отделе коррозии .

Автореферат составлен " " _____ 1968 г.
Защита состоится " " _____ 1968 г.

Прошу Ваши замечания и отзывы выслать по адресу : Баку, ул.Нагрия думумб 23, АГУ, Ученый Совет химического факультета .

54
A 88

I

Органические соединения, содержащие в своем составе одновременно серу и азот, находят широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства. Среди них особенно велико значение сульфокислот и их производных, в частности, сульфамидов, обладавших рядом интересных и ценных свойств, что является причиной многочисленных работ в области синтеза и изучения их свойств .

Большое значение за последнее время приобрели некоторые производные сульфамидов, которые находят применение в области инсектицидов, гербицидов, пестицидов, стабилизаторов и породеобразователей для полимерных материалов и т.д.

п - Диалкилбензолсульфамиды и их различные производные мало изучены, встречающиеся в литературе работы относятся лишь к синтезу и исследованию отдельных простых представителей этого класса соединений. Вместе с тем сульфамиды, судя по литературным данным, совершенно не исследованы в качестве присадок к смазочным маслам и ингибиторов коррозии металлов .

Исходя из вышеизложенного в настоящей работе описываются синтез и исследования 2,5-диалкил- и 2,5-дигалоидбензолсульфамидов и некоторых их производных, а также изучение влияния этих соединений на качество смазочных масел и на торможение коррозии металлов .

Экспериментальная часть диссертации содержит следующие разделы :

- I. Синтез 2,5-диалкилбензолсульфохлоридов,
- II. Синтез 2,5-диалкил- и 2,5-дигалоидбензолсульфамидов конденсацией 2,5-диалкил- и 2,5-дигалоидбензолсульфохлоридов с аминами ,
- III. Алкилирование сульфамидов путем замещения водорода при сульфамидных азотах ,
- IV. Исследование влияния синтезированных соединений
 1. На коррозии металлов ,
 2. на качество смазочных масел .

I. СИНТЕЗ 2,5-ДИАЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДОВ

2,5-диалкилбензолсульfoxлориды были синтезированы сульфохлорированием 1,4-диалкилбензолов избытком хлорсульфоновой кислоты (1:3,5) при 15-20°C в присутствии растворителя - четыреххлористого углерода:



n-Диалкилбензолы, применяемые для этой цели, имели в боковой цепи алкильные радикалы /C₄-C₉/ нормального строения и были синтезированы по известному методу, через гриньярский реагент n-дибромбензола действуя на него алкилбромиды, константы которых соответствуют литературным данным.

В колбу помещали 35 г хлорсульфоновой кислоты и 50 мл CCl₄. К хлорсульфоновой кислоте при 15 - 20° медленно добавляли 10 г свежеперегнанного над металлическим натрием n-диалкилбензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не превышала 15 - 20°. После этого смесь перемешивали при 20° в течение 20 минут. Полученный сырой продукт в растворе CCl₄ отделяли от нижнего слоя, промывали водой до нейтральной реакции и обрабатывали 5 н. NaOH при 30 - 35°C до обесцвечивания продукта. После промывки водой до нейтральной реакции продукт сушили над безводным хлористым кальцием, и отгоняли растворитель под вакуумом. Остаток представляющий собой вязкую, бесцветную жидкость, являлся 2,5-диалкилбензолсульfoxлоридом.

Характеристика синтезированных соединений приведена в табл. I.

Структура синтезированных сульфохлоридов подтверждается превращением их в сульфохлорид фталевой кислоты и ИК-спектрами, результаты которых приведены в диссертации.

Таблица I
2,5-диалкилбензолсульfoxлориды: R-SO₂Cl

R	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R над. вычл.	Найдено, %		Вычислено, %				
					C	H	Cl	S			
C ₂ H ₅	88.1	1.5405	1.2244	59.61	59.08	51.58	5.49	15.82	51.60	5.63	15.28
C ₄ H ₉	71.6	1.5300	1.1978	78.38	77.55	58.93	7.56	12.81	58.21	7.33	12.28
C ₆ H ₁₁	71.6	1.5195	1.1025	87.30	86.79	60.29	8.16	11.60	60.24	7.95	11.19
C ₆ H ₁₃	88.5	1.5128	1.0957	96.66	96.33	62.05	8.10	10.42	62.67	8.47	10.28
C ₇ H ₁₅	88.5	1.5092	1.0821	105.67	105.26	64.11	8.20	9.86	64.40	8.92	9.51
C ₈ H ₁₇	75.7	1.5065	1.0841	114.93	114.50	64.46	9.25	9.52	63.87	9.30	8.84
C ₉ H ₁₉	76.9	1.5059	1.0421	124.47	123.70	67.32	9.75	7.63	67.17	9.63	7.48

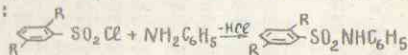
П. СИНТЕЗ СУЛЬФАМИДОВ ПУТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
СУЛЬФОХЛОРИДОВ С АМИНАМИ.

2,5-диалкил- и 2,5-дигалоидбензолсульфамиды были синтезированы взаимодействием:

1. 2,5-диалкилбензолсульфохлоридов с анилином;
2. 2,5-дигалоид- и 2,5-диметилбензолсульфохлоридов с алифатическими аминами;
3. 2,5-диалкилбензолсульфохлоридов с моно- и диэтаноламинами.

1. Синтез 2,5-диалкилбензолсульфанилидов

Реакция конденсации 2,5-диалкилбензолсульфохлоридов с анилином в присутствии третичного амина или щелочи протекает по схеме:



Проведенная реакция одновременно служила для идентификации вышеописанных сульфохлоридов.

0,01 г-мол. 2,5-диалкилбензолсульфохлорида и 0,025 г-мол. триэтиламина перемешивали 10-20 минут при 20°. Затем к смеси добавляли 0,015 г-моль свежеперегнанного анилина и нагревали 2 часа при 80-90°. Смесь фильтровали и фильтрат промывали соляной кислотой 1:1, после чего продукт реакции растворяли в бензоле; бензольный раствор промывали водой до нейтральной реакции, высушивали и полученный продукт перекристаллизовывали из смеси бензола и изобутана.

Их физико-химические константы приведены в табл. 2.

Строение синтезированных 2,5-диалкилбензолсульфанилидов доказывали окислением их в сульфамид фталевой кислоты:

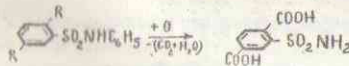
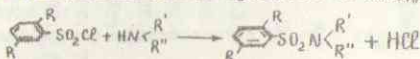


Таблица 2
2,5-ДИАЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДЫ

R	Т.пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
C ₂ H ₅	116-117	82,4	66,29	6,68	5,28	11,02	66,40	6,61	4,84	11,07
C ₄ H ₉	118-114	78,9	69,91	7,96	3,88	9,04	69,52	7,88	4,06	9,28
C ₆ H ₁₁	81,5-82,5	81,2	70,84	6,75	3,98	8,23	70,78	8,16	3,75	8,58
C ₆ H ₁₃	73-74	77,5	71,78	3,88	3,82	8,09	71,77	8,78	3,49	7,98
C ₇ H ₁₅	106-105	82,2	72,34	9,06	3,51	6,81	72,68	9,15	3,26	7,46
C ₈ H ₁₇	77,5-78	7,2	78,29	9,78	2,90	7,68	73,47	9,46	3,06	7,01
C ₉ H ₁₉	64,5-65	83,3	73,95	,96	3,13	6,79	74,17	9,75	2,89	6,60

СИНТЕЗ 2,5-ДИГАЛОИД-И 2,5-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ-СУЛЬФАМИДОВ.

2,5-дигалоид- 2,5-диметилбензолсульфамиды были получены по ранее описанной методике. Реакция взаимодействия соответствующих сульфохлоридов с этил-, диметил- и диэтиламинами в присутствии щелочи протекает по следующей схеме



Характеристика синтезированных сульфамидов приведена в табл. 3.

3. КОНДЕНСАЦИЯ 2,5-ДИАЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬХОЛОРИДОВ С МОНО- И ДИАТИВЛАМИНАМИ.

Арилсульфамидные производные моно- и диэтиламинол были синтезированы видоизмененным методом, описанным в литературе.

К 0,5г-мол. 2,5-диметил- или 2,5-диэтилбензолсульфохлорида в 50 мл бензола добавляли 0,1г-мол. моно- или диэтиламина при 40-50°C. Реакционную смесь при перемешивании кипятили 5 часов, после чего бензольный раствор отделяли, а остаток, если он представлял собой жидкость, растворяли в 10%-ном растворе щелочи и из полученного раствора, подкислением соляной кислотой 1:1 по конго, выделяли продукт. Он выпадает в виде густого оврапа. Сиропобразный продукт отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, растворяли в спирте и оставляли для образования кристаллов (кристаллизуются при длительном стоянии).

В случае образования кристаллов, последние отделяли от бензольного раствора фильтрованием, промывали водой и перекристаллизовывали из спирта. Характеристика 2,5-диалкилбензолсульфо- N - β -оксиэтил- или - ди-β -оксиэтиламидов приведена в табл. 4.

Таблица 3

R	R'	Выход, г-мол. %	Найдено, %			Вычислено, %				
			C	H	Вз. инд. N	C	H	Вз. инд. N		
CH ₃	C ₂ H ₅	84,4	87,5-88	56,81	7,008	6,23	56,81	7,009	-	6,57
CH ₃	CH ₃	80,7	87-88	56,25	6,91	6,81	56,81	7,009	-	6,57
CH ₃	C ₂ H ₅	76,4	41-42	59,20	7,58	5,89	59,71	7,98	-	5,80
Bz	C ₂ H ₅	81,8	110-111	28,60	3,12	45,71	8,78	28,16	2,64	46,49
Bz	CH ₃	89,6	105,5-106	28,94	2,84	46,00	8,72	28,16	3,64	46,49
Bz	C ₂ H ₅	80,7	118-119	82,46	4,08	48,47	8,98	82,36	3,53	48,07
Cl	C ₂ H ₅	79,4	77-78	87,84	4,12	87,70	5,56	87,81	3,57	27,91
Cl	CH ₃	80,2	70-80	587,75	8,91	27,86	6,12	87,81	3,57	27,90
Cl	C ₂ H ₅	88,9	88,5-89,5	48,68	4,78	25,92	4,84	42,56	4,64	25,18

Таблица 4

Формула соединения	Выход в %	Т.пл. °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	S	N	S
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5\text{OH}$	80,8	100,5-101	6,87	13,69	6,10	13,99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	89,4	140-141	5,43	12,45	5,01	12,49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5\text{OH}$	71,2	93-94	7,83	12,29	7,45	12,46
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	79,8	97,5-98	4,64	10,63	4,81	10,21

III. АЛКИЛИРОВАНИЕ СУЛЬФАМИДОВ ПУТЕМ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ СУЛЬФАМИДНЫХ АЗОТАХ.

С целью исследования влияния различных радикалов, связанных сульфамидным азотом, на коррозию и на качество смазочного масла замещением водорода при сульфамидных азотах осуществлялись следующие синтезы:

1. Синтез 2,5-диметилбензолсульфо- N - этил, алкилами-дов ;
2. Синтез 2,5-диметилбензолсульфо - N -арил, алкиламидов;
3. Синтез оксиалкил или карбоксиметилзамещенных производных 2,5- диметилбензолсульфо - N - этил, - или ариламинов ;
4. Синтез бис - сульфамидов .

I. Синтез 2,5-диметилбензолсульфо - N - этил, алкиламидов

N - алкил производные 2,5-диметилбензолсульфотиламида были синтезированы замещением водорода при сульфамидных азотах алкильными радикалами нормального строения в присутствии щелочи :

Условия и методика синтеза были выбраны на основе имеющихся в литературе. Видоизмененный метод синтеза 2,5-диметилбензолсульфо- N -этил, алкиламидов описан ниже:

Смесь 0,1г-мол. 2,5-диметилбензолсульфо- N -этиламида и 0,2 г-мол. (20%-ного водного раствора едкого натра), энергично перемешивали и нагревали при 98-100°C в течение 1 ч. При этой температуре по каплям добавляли 0,12 г-мол. n-алкилбромида (в случае этил-, пропилбромидов реакция проводилась при температуре кипения бромида). После добавления всего количества алкилбромида содержимое колбы перемешивали и нагревали 3 ч. Органический слой извлекали и изосоктаном, фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции, высушив, растворитель отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме.

Полученные N -алкилпроизводные 2,5-диметилбензолсульфотиламида, физико-химические константы которых приведены в таблице 5, представляют собой бесцветные жидкости без запаха .

2. Синтез 2,5-диметилбензолсульфо- N -арил, алкиламидов .

Указанные соединения получены взаимодействием 2,5-диметилбензолсульфотиламида с алкилбромидами нормального строения, аналогично реакции алкилирования азота в 2,5-диметилбензолсульфотиламиде .

Физико-химические константы синтезированных продуктов приведены в табл.6.

3. Синтез оксиалкил- и карбоксиметилзамещенных производных сульфамидов .

β , δ -оксиалкил и α -карбоксиметилзамещенные производные 2,5-диметилбензолсульфо- N - этил- или- ариламида были синтезированы замещением водорода при сульфамидных азотах оксиэтил-, оксибутил- и карбоксиметильными радикалами в присутствии щелочи . Смесь 0,1 г-мол. 2,5-диметилбензолсульфо- N -этил- или- ариламида и 0,25 г-мол. едкого натра (20%-ный водный раствор) нагревали 2 ч. при

Таблица 5 Cc1ccc(cc1)S(=O)(=O)C

2,5-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ - N - ФРИЛ, АЛКИЛАМИД

R	Вход, %	T, град. / P, мм.	d ₂₀	n _D ²⁰	MR _D		Найдено, %		Вычислено, %	
					найд.	ввч.	N	S	N	S
C ₂ H ₅	87.5	41-42°	-	-	-	-	5.72	12.68	5.81	13.29
C ₃ H ₇	78.2	152-153	1.0990	1.5216	70.890	71.440	5.46	12.58	5.49	12.56
C ₄ H ₉	84.5	178-174	1.0816	1.5154	76.397	76.064	4.55	11.98	5.19	11.90
C ₅ H ₁₁	77.1	153-154	1.0683	1.5142	80.000	80.682	4.63	11.57	4.94	11.51
C ₆ H ₁₃	79.7	187-188	1.0368	1.5083	84.660	85.300	4.02	10.72	4.71	10.78
C ₇ H ₁₅	72.0	174-175	1.0349	1.5072	89.624	89.918	4.54	10.69	4.50	10.30
C ₈ H ₁₇	63.0	188-187	1.0296	1.5061	94.038	94.536	4.04	10.41	4.80	9.95
C ₉ H ₁₉	54.1	185-186	1.0209	1.5052	98.555	99.154	3.98	9.55	4.13	9.45
C ₁₀ H ₂₁	88.8	142-143	1.1040	1.5800	70.922	70.976	5.14	12.75	5.58	12.66

Таблица 6

2,5-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФО - N - ФРИЛ, АЛКИЛАМИД Cc1ccc(cc1)S(=O)(=O)C

R	Вход, %	T, град. / P, мм.	d ₂₀	n _D ²⁰	MR _D		Найдено, %		Вычислено, %	
					найд.	ввч.	N	S	N	S
C ₂ H ₅	89.4	146-147°	1.1618	1.5725	82.023	81.696	4.60	11.40	4.84	11.08
C ₃ H ₇	88.5	152-152.5	1.1460	1.5656	86.272	86.314	4.21	11.08	4.62	10.54
C ₄ H ₉	87.3	161.5-162.5	-	-	-	-	4.31	10.02	4.42	10.11
C ₅ H ₁₁	87.9	59.5-60.5	-	-	-	-	4.02	9.28	4.22	9.67
C ₆ H ₁₃	87.1	201-203	1.0953	1.5497	100.396	100.168	3.87	9.04	4.06	9.32
C ₇ H ₁₅	82.3	196-197	1.0611	1.5469	106.396	104.786	3.64	8.45	3.90	8.91
C ₈ H ₁₇	78.7	211-212	1.0721	1.5427	109.680	109.304	3.61	8.05	3.75	8.52
C ₉ H ₁₉	61.9	211-212	1.0652	1.5311	114.680	114.022	3.09	8.45	3.62	8.27

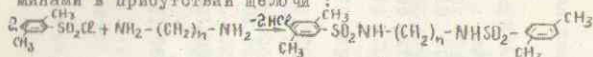
98°C. Затем при комнатной температуре добавляли 0,1 г-мол. β - оксиэтил- или δ - оксибутилхлорида или хлоруксусной кислоты и нагревали 1 час при 80-90°C. Полученный маслянистый олоя извлекали бензолом, промывали водой (в случае α-карбоксамидных сульфамидов сначала нейтрализовывали соляной кислотой до pH-4.5 , потом промывали водой). Растворитель отгоняли, оставшийся кристаллический продукт перекристаллизовывали из смеси бензола и изоктана (в случае жидкого продукта применялась вакуумная перегонка).

характеристика этих соединений приведена в табл.7.

4. Синтез бис-сульфамидов

Бис-сульфамиды синтезированы :

а) действием на 2,5-диметилбензолсульфохлорид диаминами в присутствии щелочи :



Методика синтеза этих бис-сульфамидов аналогична получению 2,5-диалкилбензолсульфанилидов. В качестве исходных аминов были взяты гидразин, этилен-, тетраметилен-, гексаметилендиамины . Полученные дисульфамиды перекристаллизовывали из этанола. Физико-химические константы их приведены в табл.8 .

б) Взаимодействием 2,5-диметил (или дибром) бензолсульфотриаммида с диалкоилалканами :

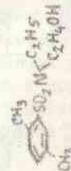


В этиловом спирте растворяли 0.03 г-атом натрия и к смеси добавляли 0.02г-мол.сульфамида. После растворения сульфамида, смесь нагревали 1 час. при температуре кипения спирта, затем прибавляли 0.01г-мол . X(CH₂)_nX (X-вод или бром) и кипятили 5 ч., после чего продукт растворяли в бензоле, промывали водой, высушивали и фильтровали . Растворитель отгоняли, а полученные кри-

Таблица 7
2,5-диметилбензолсульфохлорид-N-этил-, или пропил-, или-δ - оксиэтил- или γ-оксибутилсульфамиды

формула соединений	Т.плав.	Вых. %, %	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	S	N	S
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	97.5-98.5	74.1	4.68	10.92	4.91	11.24
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH}$	162.5-163.5	88.2	6.21	14.38	6.19	14.15
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	148-149	80.3	4.57	10.08	4.21	9.61
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$	81.82	86.8	4.38	11.28	5.16	11.81
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$	114-115	85.7	4.02	10.48	4.38	10.04

Выход: 89.5%, Т.пл. 162-163.5 мм. μ_{20}^D 1.5121,
1.1871, μ_D^{20} 67.96 ; η_{sp} 68.85.
Найдено β : N 5.12 ; S 12.08 . Вычислено % N 5.44 ;
S 12.46 .



таллы перекристаллизовывали из смеси бензола и изоктана. Характеристика полученных биссульфамидов приведена в табл. 8.

ИК-спектры полученных сульфамидов

Структура синтезированных сульфамидов была доказана ИК-спектрами, снятыми на приборах ИКС-14, ИКС-14А и ИР-10 с использованием призм NaCl, LiF в области 700-3800 см⁻¹.

Исследования ИК-спектров сульфамидов показали, что характерные сильные полосы поглощения сульфамидной группы появляются при частотах 1180-1130 см⁻¹ и 1371-1380 см⁻¹.

В ИК-спектрах характерные сильные полосы поглощения при 720-724 см⁻¹ и 822-840 см⁻¹ соответствует 1,2,4-замещенным бензолам.

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ И НА КАЧЕСТВО СМАЗОЧНОГО МАСЛА.

1. Влияние сульфамидов на коррозию металлов

В связи с бурным развитием в нашей стране добычи природных газов и нефти особо важную роль играет проблема борьбы с коррозией оборудования скважин.

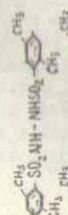
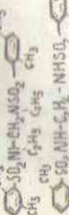
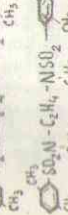
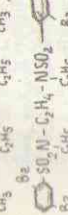

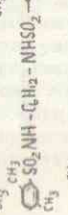
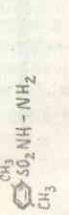

На многих газоконденсатных месторождениях, в частности, на месторождениях Краснодарского края, наблюдаются значительные коррозионные разрушения стального оборудования скважин. Защита этого оборудования от коррозии при помощи ингибиторов является актуальной задачей.

В литературе отсутствуют сведения о влиянии природных химических связей S-N на коррозию металлов и применении сульфамидов, имеющих в своем составе шестивалентную серу, связанную с азотом, в качестве ингибиторов коррозии металлов.

В связи с этим несомненный интерес представляло исследование ингибирующих свойств сульфамидов в четвертичных солях, имеющих соответственно атомарную и коор-

Таблица 8

Б И С - С У Л Ф А М И Д Ы

Формула соединения	Т. Дав. (в °С)	Найдено, %					Вычислено, %				
		Вход (в %)					С				
		C	H	N	S		C	H	N	S	
	200 (ваз)	75.6	5.637	3.817	3.452	1.25	4.87	6.117	4.1		
	I 20-I 21	84.4	5.738	6.256	8.414	4.457	5.06	8.96	8.914	6.2	
	I 39-I 40	76.6	5.425	5.947	4.815	5.725	4.536	0.97	0.616	1.7	
	I 43-I 44	80.4	58.24	7.196	5.613	7.958	3.87	1.26	1.814	1.7	
	I 96, 5- I 97, 5	72.7	38.98	3.476	2.24	-	39.143	6.55	1.07	-	
	I 86-I 87	74.9	56.58	6.086	9.81	4.636	5.76	6.45	6.215	1.0	
	I 13-I 14	78.1	58.03	7.086	8.713	8.668	3.87	1.26	1.814	1.7	
	I 41-I 42	31.8	47.86	6.091	4.281	5.694	7.976	0.81	4.016	6.00	

динационную связь на коррозию в газоконденсатных средах.

Четвертичные аммониевые соли были синтезированы нами нейтрализацией сульфокислот-кислого гудрона от производства масляной присадки СК-3- α -пиколином (α - пиколия является отходом производства завода синтетического каучука) и пиридиновыми основаниями.

Для исследований применялись синтезированные четвертичные аммониевые соли, сульфамиды и кальциевая соль кислого гудрона от производства масляной присадки СК-3 (ИКСГ-1), которая зарекомендовала себя как весьма эффективный и дешевый ингибитор в газоконденсатных средах, а также нейтрализованный черный контакт (бакинский и грозненский, соответственно H_4K_1 и H_4K_2) с известью.

Испытания четвертичных аммониевых солей, ИКСГ-1, H_4K_1 , H_4K_2 и сульфамидов в лабораторных условиях проводились в автоклаве при интенсивном размешивании в коррозионно-агрессивной среде при температуре 80° и созданием давления нагнетанием углекислого газа до 10 атм. Продолжительность каждого испытания 6 часов. Коррозионная среда состояла из 1 н. соляной кислоты и бензина марки Б-70 при объемном соотношении 1:1.

Испытания показали, что сульфамиды в кислых средах не эффективны, максимальная эффективность достигает 50%, некоторые из них даже стимулируют коррозию.

В отличие от сульфамидов, четвертичные аммониевые соли обладают высокой ингибирующей эффективностью. Последние даже при низких концентрациях более эффективны, чем ИКСГ-1 и лучше растворимы в углеводородах. В свою очередь, ингибитор ИКСГ-1 намного эффективнее по сравнению с H_4K_1 и H_4K_2 . Результаты испытаний приведены в табл. 9 и 10.

Известно, что нефтепромысловое оборудование подвергается интенсивному коррозионному разрушению пластмассами водями, особенно в тех случаях, когда содержат 350-500 мг/л сероводорода. Наличие сероводорода в нефти, пластмассовой воде и газе значительно ускоряет коррозионный

процесс, вызывает усиленный износ стального оборудования и поломки.

Борьба с коррозией нефтепромыслового оборудования в системе "жидкие углеводороды"-водные растворы в присутствии сероводорода является актуальной, научно-практической задачей. Поэтому мы исследовали влияние синтезированных нами сульфамидов на коррозию металлов в указанной среде.

Испытание проводилось при самых жестких условиях в смеси нефть-3%-ный водный раствор NaCl , насыщенный сероводородом, при соотношении 1:7 (по объему) в потоке жидкости. Скорость потока составляла 1 м/сек.

Результаты испытаний N -алкилированных производных 2,5-диметилбензолсульфо- N -этил- или арламида приведены на рис. 1.

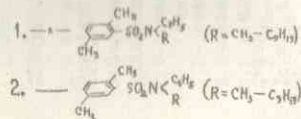
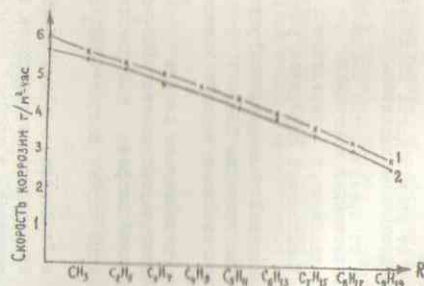


Таблица 9

Характеристика ингибитора (Имя, фамилия, средн-И/1/Ду:бензин /Г:1/по объему / Концент- Ско- Рация, рость в мг/л коррозия, ноств, г/час в %	4.60	-
Без ингибитора	0,37	92
Кислая туфрон от производства масляной присадки СК-3, нейтрализованная известью.	100	99,8
Кислая туфрон от производства масляной присадки СК-3, нейтрализованная пиколоном	1000	89,6
То же, нейтрализованный - пиколоном	200	9,7
То же, нейтрализованный пиранином растворителем	1000	85,6
Смесь: из кальциевой соли кислого туфрона от про- изводства присадки СК-3	200	
нейтрализованного черного контакта НК1 ба- кинский	1000	
кислого углекислого натрия	200	
Нейтрализованный черный контакт НК1-бакинский	1000	
Кислый углекислый натрия	200	
Нейтрализованный черный контакт-НК2-трозненский	1000	

Примечание: нейтрализация черных контактов осуществлялась известью.

Концентрация ингибиторов показана из расчета на объемной
жидкости, в которой ингибитор растворяется.

Таблица 10

Наименование ингибиторов (Имя, фамилия, средн-И/1/Ду:бензин /Г:1/ по объему / Концент- Ско- Рация в рость мг/л коррозия ноств, г/час в %	4,7	-
Без ингибитора	4,8	-
2,5-диметилбензолсульфо-Н - дикетиламид	3,6	19,6
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, гексиламид	3,4	26,2
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, октиламид	3,0	36,9
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, β-октилгексамид	3,4	28,2
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, β-октилгептамид	2,6	44,6
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, гексиламид	3,7	21,7
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, октиламид	3,2	32,6
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, α-гексоксимети- метиламид	2,85	50,0
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, β - оксетиламид	3,4	28,2
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, δ - оксоэтиламид	3,3	30,4
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, γ - оксетиламид	4,9	-
2,5-диметилбензолсульфо-Н - этил, ε - оксетиламид	5,1	-

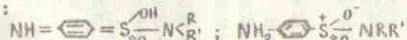
Как видно из графических данных, с увеличением количества углерода алкильного радикала эффективность ингибитора увеличивается, что вполне согласуется со взглядами, имеющимися в литературе.

Для сравнения эффективности сульфамидов с другими ингибиторами нами был испытан КПИ, синтезированный в под руководством Д.И. Антропова. Этот ингибитор может быть рекомендован как самый эффективный ингибитор сероводородной коррозии. Результаты испытаний КПИ₁ приведены в диссертации.

2. Исследование влияния синтезированных сульфамидов на качество смазочного масла.

В настоящее время основным недостатком антиокислительных присадок является значительная зависимость их эффективности от содержания в масле асфальто-смолистых веществ. Активными ингибиторами автоокисления, тормозящими процесс окисления минеральных масел, к тому же не пасивизирующими асфальто-смолистые вещества, оказались сульфаниламидные соединения.

Некоторые авторы полагают, что торможение окисления сульфаниламидных препаратов в процессе автоокисления минеральных масел обуславливается способностью этих соединений находиться в таутомерной хиноидной или резонансной форме:



Исходя из этих соображений изучение антиокислительных и антикоррозионных свойств синтезированных нами соединений представляет научно-практический интерес, так как подобные соединения не испытаны в качестве присадок к смазочным маслам. В молекуле этих сульфамидов не участвуют NH_2 -группы, которые связаны с ароматическим ядром, поэтому они не могут образовать хиноидной или резонансной формы.

Антикоррозионные свойства масла Д-II с сульфамидными присадками определялись по ускоренному методу НАМИ в

присутствии 0,02% нафтената меди в течение 25 часов при 140°C (ГОСТ 8245-56), а термостабильность — по методу Папок.

В табл. II приведены результаты испытаний масел Д-II в смеси с 1% исследуемых сульфамидов.

Полученные данные показывают, что изученные соединения мало влияют на антикоррозионные свойства масел, а некоторые из них, как, например, $\text{N,N}'$ -ди-2,5-диметилбензолсульфо- $\text{N,N}'$ -бис-/метилен/амид/ $\text{T}_{250}=64/$ и $\text{N,N}'$ -ди-2,5-диметилбензолсульфо- $\text{N,N}'$ -бис-/этилен/амид/ $\text{T}_{250}=69/$ улучшают термостабильные свойства масел, что, по-видимому, объясняется наличием двух сульфамидных групп в молекуле и их внутримолекулярным взаимодействием. Они могут быть применены как антиокислительные присадки к маслам.

Остальные сульфамиды не улучшают термостабильность масла Д-II. По-видимому, в данном случае невозможно образование хиноидной формы, что вполне согласуется с литературными данными.

Таблица II

№ пп	Исследуемый образец	Коррозия, г/м ²	Термостабильность, T_{250}	Коэффициент лакообразования, Кл
I.	Д-I (без присадки)	360	24	0,9
2.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	251,2	26	0,8
3.	$(\text{C}_7\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	233	23	0,9
4.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	160	64	0,4
5.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	280,3	24	0,7
6.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	251,5	69	0,7
7.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	239,6	26	0,5
8.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	285,4	22	1,3
9.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	217,4	26	0,7
10.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	284	47	0,9

В В В О Д И

1. Сульфохлорированием 1,4-диалкилбензолов хлорсульфоновой кислотой были синтезированы ряд арилсульфохлоридов, из которых 7 описываются впервые.

Их структура была определена химическим превращением в сульфохлорид фталевой кислоты и ИК-спектроскопией.

2. Взаимодействием 2,5-диалкил- и 2,5-дигалоксидбензолсульфохлоридов с первичными, вторичными алифатическими аминами, амидином, моно- и диэаноламинами синтезированы и охарактеризованы 20 неописанных в литературе 2,5-диалкил- и 2,5-дигалоксидбензолсульфамида.

3. Действием гексадилаама, этилен- и тетраметилхлоргидринами, хлоруксусной кислотой на 2,5-диалкилбензолсульфамидов синтезированы 23 новых N-алкилпроизводные указанных сульфамидов.

4. Показано, что при реакции 2,5-диметилбензолсульфохлоридов диаминами и 2,5-диметилбензолсульфотиламида с дигалоксидалканами образуются бис-сульфамиды. Таким образом синтезированы 8 новых бис-сульфамидов.

5. Структура синтезированных всех сульфамидов подтверждена ИК-спектроскопией и установлено, что сильные полосы поглощения характерные для сульфамидной группы появляются при $1132-1190 \text{ см}^{-1}$ и $1371-1380 \text{ см}^{-1}$, что вполне согласуется с литературными данными.

6. Исследовано влияние сульфамидов на коррозию в газоконденсатных средах.

Установлено, что сульфамиды в этих средах мало эффективны, а синтезированные нами четвертичные аммониевые соли, нейтрализующей кислоту гидрона от производства масляной присадки СК-3 α -никотином и пиридиновыми основаниями являются весьма эффективными ингибиторами в этих средах.

7. Изучено влияние сульфамидов на коррозию металлов в двухфазной системе "углеводород-электролит" насыщенным сероводородом.

Показано, что N-алкил-сульфамиды, испытанные в потоке жидкости /скорость потока 1м/сек / при самых жестких условиях является достаточно эффективными ингибиторами, а ингибитор ИКП₁ обладает весьма эффективным ингибирующим действием в условиях сероводородной коррозии, что позволяет рекомендовать его для борьбы сероводородной коррозии.

8. Изучено влияние синтезированных сульфамидов на качества смазочных масел /Д-II/, в частности, на антикоррозийные и антиокислительные свойства масел /Д-II/.

Установлено, что они мало влияют на антикоррозионные свойства масел, а некоторые из них, особенно дисульфамиды улучшают термостабильные свойства масел, что, по-видимому, объясняется внутримолекулярным взаимодействием двух сульфамидных групп. Эти сульфамиды могут быть применены как антиокислительные присадки к маслам.

Остальные сульфамиды не улучшают термостабильность масел Д-II, что объясняется невозможностью образования хиноидной формы.

Основные содержания диссертации изложены в следующих публикациях:

1. А.М.Кулиев, В.Ф.Негреев, С.А.Мамедов, Уч.зап.АГУ им. С.М.Кирова, № 2, 82-85 / 1967 / ;
2. А.М.Кулиев, В.Ф.Негреев, С.А.Мамедов, Уч.зап.АГУ им. С.М.Кирова, 1968 (в печати) ;
3. А.М.Кулиев, В.Ф.Негреев, С.А.Мамедов, Уч.зап.АГУ им. С.М.Кирова, 1968 (в печати) ;
4. А.М.Кулиев, С.А.Мамедов, Ф.И.Мамедов, Азерб.хим.ж., 1968 (в печати) .
5. А.М.Кулиев и др. Авторское свид. 176022, 24.08.65.
6. А.М.Кулиев, С.А.Мамедов, д.Орх., 1968 (в печати) ;
7. В.Ф.Негреев, И.А.Мамедов, С.А.Мамедов, Газовое дело, № 4, 26, /1966 / .
8. В.Ф.Негреев и др. Материалы совещания по защите от коррозии оборудования нефтяных и газовых скважин. Изд. АН Азерб.ССР, стр.94 /1967 / .

Подписано к печати 12/III 68г.

ФГ 09130 Бесплатно

Бумага 60x841/32

Об. 2 л. л.

Зак. 161 Тир. 150

МСС Советская 205.