

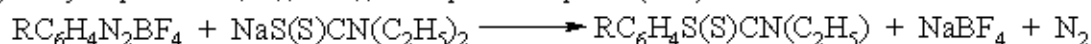
УДК 665.7.038.5+665.7.038.62

## СИНТЕЗ N,N-ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТОАРЕНІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЯК ПРИСАДОК ДО МАСТИЛ

В роботі [1] показано, що тетрафлуороборати арендіазонію вступають в реакцію з солями неорганічних та органічних кислот в каталітичних та некаталітичних умовах з одержанням функціалізованих похідних бензолу – типу ArAn, де An=Cl, Br, SCN(NCS), NO<sub>2</sub>, I, S-C(S)-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, S-C(S)-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, S-C(S)OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> і т.д.

Значний інтерес представляє N,N-діетилдитіокарбаматобензол та його похідні, що містять замісники різної електронної природи в бензольному ядрі. Методи одержання таких похідних практично не розроблені [2]. Для синтезу таких сполук нами досліджено реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з натрієвою сіллю N,N-діетилдитіокарбамінової кислоти.

Встановлено, що солі діазонію енергійно взаємодіють в ацетоновому або водно – ацетоновому (1:2) середовищах при –50+–20<sup>0</sup>С з солями N,N-діетилдитіокарбамінової кислоти з виділенням азоту діазогрупи і утворенням N,N-діетилдитіокарбаматоаренів (I-IV)



R = H (I), p-CH<sub>3</sub> (II), p-CH<sub>3</sub>O (III), p-NO<sub>2</sub> (IV)

Оптимальне мольне співвідношення солі діазонію і натрієвої солі N,N-діетилдитіокарбаматної кислоти складає 1:1.5.

Необхідно відзначити, що виходи N,N-діетилдитіокарбаматоаренів співставимі як у присутності солей Cu (II) або Fe (II), так і в їх відсутності. Виходи сполук складають 60 – 75%.

Порядок введення реагентів у реакційне середовище не впливає на виходи N,N-діетилдитіокарбаматоаренів, але впливає на інтенсивність перебігу процесу. Краще останнім компонентом в охолоджену реакційну суміш вводити сіль діазонію, тоді процес проходить при –20+–10<sup>0</sup>С. Також потрібно відзначити, що присутність каталізатора сприяє більш спокійному перебігу реакції.

Будова сполук (I-IV) узгоджується з даними ІЧ та ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопії. В ІЧ спектрах наявна широка смуга вбирання з максимумом 1160 см<sup>-1</sup> (C=S), смуга вбирання середньої інтенсивності при 1470 см<sup>-1</sup> та інтенсивна смуга при 980 см<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>CSS), що відповідають дитіокарбаматному фрагменту [3].

В ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах цих сполук є сигнали протонів ароматичних ядер, CH<sub>2</sub> і CH<sub>3</sub> радикалів, що входять до складу етильних груп відповідно в областях 7.10-7.04, 3.88-3.75 та 2.23-1.22 м д.

Константи, виходи, дані елементного аналізу та ЯМР <sup>1</sup>Н спектрів синтезованих N,N-діетилдитіокарбаматоаренів представлені в табл. 1.

Таблиця 1

**Константи, виходи, дані елементного аналізу та ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопії  
N,N-діетилдитіокарбаматоаренів**

№ сполуки	Вихід %	Т.пл. <sup>0</sup> С (розчинник для кристалізації)	Спектр ЯМР <sup>1</sup> Н, δ, м д.
I	70	–	1.22 т [6H, (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 3.85 к [4H, (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 7.04 с (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
II	65	76-77 (гексан)	1.23 т [6H, (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 2.31 с (3H, p-CH <sub>3</sub> ); 3.78 к [4H, (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 7.10 к (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
III	60	73-74 (гексан)	1.22 т [6H, (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 3.75 с (3H, p-CH <sub>3</sub> O); 3.85 к [4H, (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 7.01 к (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IV	75	111-112	1.23 т [6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]; 3.88 к [(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 7.9 к (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

(метанол)

Продовження таблиці 1

№ сполуки	Знайдено, %		Ф ор му ла	Обчислено, %	
	N	S		N	S
I	5.97	28.31	$C_{11}H_{13}NS_2$	6.22	28.74
	6.20	28.70			
II	5.59	26.91	$C_{12}H_{17}NS_2$	5.86	26.78
	5.88	26.55			
III	5.18	26.16	$C_{12}H_{17}NOS_2$	5.49	25.10
	5.23	25.32			
IV	10.44	23.56	$C_{11}H_{14}N_2O_2S_2$	10.36	23.72
	10.12	23.74			

Висока нуклеофільність N,N-діетилдитіокарбаматної групи, а також наявність неподіленої пари електронів в другого атома сульфуру ( $\alpha$ -атома), сполученого з нуклеофільним центром, може служити поясненням того, що досліджувана реакція проходить практично однаково, як в каталітичних, так і некаталітичних умовах, ґрунтуючись на виходах цільових продуктів.

До речовин, які знайшли широке застосування як антизадири і антизношувальні присадки, відносяться ксантогенати, тритіокарбонати, сульфіді, дисульфіді, тіо- і дитіокарбамати, сірковмісні високомолекулярні сполуки. Аліловий етер N,N-діетилдитіокарбамінової кислоти використовується як протизадирна присадка – ІХП-14А [4].

Оскільки дітіокарбамати представляють інтерес як потенційні присадки до мастил, то нами було вивчено в цьому плані N,N-діетилдитіокарбаматоарени. Дослідження сполук проводили у веретенному маслі АУ на чотирьохкульовій машині тертя (4КМ) методом навантаження куль при температурі 20<sup>0</sup>С і швидкості обертання 1500 об/хв. У такий спосіб були визначені навантаження зварювання ( $P_3$ ), критичне навантаження ( $P_K$ ), індекс задиру ( $I_3$ ), діаметр плями зносу при навантаженні 20 кг ( $d_{20}$ ) і швидкості обертання 1500 об/хв. для базового мастила АУ і його композиції з вмістом 5% N,N-діетилдитіокарбаматоаренів.

Результати досліджень наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Порівняльні дані мастильних властивостей

База і композиція	$P_3, H$	$3_K, H$	$I_3$	20, мм
Мастило веретенне	1120	420	18	-
Мастило АУ+5% N,N-діетилдитіокарбаматобензол	2370	940	41	0.55
Мастило АУ+5% <i>n</i> -метил-N,N-діетилдитіокарбаматобензол	2350	900	40	0.55
Мастило АУ+5% <i>m</i> -метокси-N,N-діетилдитіокарбаматобензол	2400	960	43	0.55
Масло АУ+5% ІХП-14А	4000	800	56	-

Одержані сполуки більш ніж як у 2 рази підвищують навантаження зварювання, критичне навантаження, індекс задиру і проявляють добрі протизношувальні властивості, знижуючи діаметр плями зношення до 0,55 мм. Всі сполуки мають приблизно однакові властивості за навантаженням зварювання, індексом задиру і діаметром плями зношення. Незначно зростає при переході від *n*-метил- до *m*-метокси-N,N-діетилдитіокарбаматобензолу критичне навантаження.

Для порівняння в табл. 2 наведено мастильні властивості присадки ІХП-14А, яка є аліловим ефіром N,N-діетилдитіокарбамінової кислоти.

Одержані нами сполуки поступають за показником „навантаження зварювання”, але переважають її за критичним навантаженням і знаходяться на одному рівні за індексом задиру.

Заміна алільного фрагменту біля тіольного сульфуру арильним радикалом приводить до того, що електронна хмара відтягується від атома сульфуру на бензоліне ядро, а це ймовірно понижує

здатність сірки до її взаємодії з поверхнею тертя. Таке припущення добре узгоджується із зміною критичного навантаження в залежності від електронних властивостей арильного радикалу.

#### Експериментальна частина

ІЧ спектри речовин (I-IV) знімали в розчині  $\text{CCl}_4$  на приладі Specord M80, спектри ЯМР<sup>1</sup>H на спектрофотометрі Varion VXR-300 з робочою частотою 300 МГц в розчиннику  $\text{CDCl}_3$ , внутрішній стандарт – ГМДС.

#### *N,N*-Діетилдитіокарбаматобензол (I)

До 0.1 моль солі діазонію в 150 мл водно – ацетоновому (1:2) або ацетоновому середовищі при  $-50 \pm -28^\circ\text{C}$  додавали 0.15 моль *N,N*-діетилдитіокарбамату натрію. Азот виділявся протягом 1 год при  $-50 \pm -20^\circ\text{C}$ . Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробили 250 мл діетилового етеру, витяжку промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після упарювання етеру і перегонки у вакуумі одержали 15.7 г (70%) *N,N*-діетилдитіокарбаматобензолу (I) з т. кип.  $143-145^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.6348,  $d_4^{20}$  1.1487,  $M_{r,D}$ , 70.10, обчисл. 69.70. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H ( $\delta$ , м. д.): 1.22 т [6С,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 3.85 к [4H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 7.04 с (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Знайдено, % : N 5.97, 6.20; S 28.70, 28.31.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS}_2$ . Обчислено, % : N 6.22; S 28.74.

Аналогічно одержані сполуки (II-IV).

#### РЕЗЮМЕ

Досліджено реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію з натрієвою сіллю *N,N*-діетилдитіокарбамінової кислоти. Розроблено методику синтезу *N,N*-діетилдитіокарбаматоаренів  $-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}(\text{S})\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{R}=\text{H}$ , *n*- $\text{CH}_3$ , *n*- $\text{CH}_3\text{O}$ , *n*- $\text{NO}_2$ ). Вивчено можливості застосування останніх як присадок до мастил.

#### РЕЗЮМЕ

Исследовано реакции тетрафтороборатов арилдиазония с натриевой солью *N,N*-диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Разработана методика синтеза *N,N*-диэтилдитиокарбаматоаренов  $-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}(\text{S})\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{R}=\text{H}$ , *n*- $\text{CH}_3$ , *n*- $\text{CH}_3\text{O}$ , *n*- $\text{NO}_2$ ). Изучено возможность применения последних как присадок к смазочным маслам.

#### SUMMARY

The reactions of arendiazonium tetrafluoroborates with sodium *N,N*-diethyldithiocarbamate was studied and method of synthesis of *N,N*-diethyldithiocarbamatoarenes  $-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}(\text{S})\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{R}=\text{H}$ , *n*- $\text{CH}_3$ , *n*- $\text{CH}_3\text{O}$ , *n*- $\text{NO}_2$ ) was developed. The possibility of application of these compounds as lubricant dopies was trained.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Загричук Г.Я., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я., Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с солями неорганических и органических кислот. //Журн. общ. химии.-1999.-Т. 69.-Вып. 8.-С. 1349 - 1353 .
2. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984.-342 с.
3. Недоля Н.А., Комелькова В.И., Трофимов Д.А. Виниловые эфиры, содержащие эпокси группу. XV. Реакции с системой первичный амин – сероуглерод //Журн. общ. химии.-1988.-Т. 24.- Вып. 2.-С. 286-291.
4. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам.-Л., Химия,1985.-С. 312.

Поступило до Редакції 21.05.2006 р.