

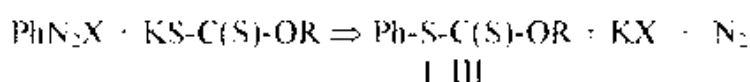
УДК 665.7.038.5+665.7.038.62

СИНТЕЗ ТА ПРОТИЗНОШУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ (О-АЛКІЛ)ФЕНІЛДІТІОКАРБОНАТІВ В МАСТИЛЬНИХ ОЛИВАХ.

Похідні ксантогенової кислоти знайшли застосування як протизношувальні та протизадирні присадки до мастильних матеріалів [1].

Раніше нами показано, що в ролі таких присадок можуть служити N,N-диетилдитіокарбаматобензоли [2]. З врахуванням роботи [2] та з метою систематичного дослідження протизношувальної дії похідних ксантогенової кислоти нами вперше досліджені в складі мінеральних олив (О-алкіл)фенілдитіокарбонати загальної формули C₆H₅-S-C(S)-OR, де R - C₂H₅(I), n-C₄H₉(II), i-C₃H₇CH₂(III).

(О-алкіл)фенілдитіокарбаматобензоли (I-III) одержані за методикою [3] при взаємодії солей діазонію з калієвими солями етил-, бутил- і ізобутилксантогенових кислот. Реакцію проводять у ацетоновому або водно-ацетоновому (1:3) середовищах при температурі -10 ± 0°C.



X - BF₄, HSO₄, NO₃.

Необхідно відзначити, що виходи (О-алкіл)фенілдитіокарбонатів у випадку тетрафтороборатів фенілдіазонію практично однакові як в каталітичних, так і некаталітичних умовах і складають 60-78%. При використанні сульфатів і нітратів фенілдіазонію виходи (О-алкіл)фенілдитіокарбонатів приблизно у двох рази менші. Це пояснюється більшою кислотністю водних розчинів цих солей діазонію (рН 3-4) і утворенням ксантогенових кислот, які легко розкладаються з утворенням сірковуглецю і відповідних спиртів [4,5]. Знайдено оптимальне співвідношення реагентів сіль діазонію - аніоноідний реагент, яке складає 1:1,2.

Спектри ЯМР ¹H сполук (I-III) містять сигнали протонів ароматичних ядер і алкільних груп. (О-Алкіл)фенілдитіокарбонати (I-III) (табл. 1) - жовті висококипячі мастила.

Протизношувальні властивості одержаних сполук досліджували при 20°C з використанням 4-х кулькового трибometру в складі мінеральних базових олив І-5А та ІІ2А (промислові зразки, одержані з малосірковмісних нафт кислотно-лужної очистки [6]; в'язкість при 40°C 7,0 і 13,7 мм²/с відповідно). Ефективність протизношувальної дії сполук визначали за діаметром плям зношування (Д, мм) сталевих кульок, які мають діаметр 12,7 мм (сталь Шх-15). Початкові концентрації присадок (6,5-8,0) • 10⁻² моль/л.

Дослідження поверхні тертя проводили за методом реєстрової електронної мікроскопії в поєднанні з рентгеноспектральним мікрозондовим аналізом на приладі "Novoscan 30". Рентгенівські електронні спектри одержували на приладі "Escalab-5" (апод - Al, мастильне середовище - тетрадекан) [7].

Характерною особливістю будови сполук (I-III) є те, що електронні властивості заміників R (полярні, резонансні) близькі [8], а за об'ємом, внаслідок різної просторової будови, вони значно різняться [9].

Проведені дослідження показали, що протизношувальна ефективність однієї і тієї ж сполуки в оливах І-5А та І-12А близька. Так, значення показника Д для сполуки (I)

при початковій концентрації в оливах $7.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л дорівнює 0.47 (I-5A) і 0.46 (I-12A).

Протизношувальні властивості сполук (I–III) в базовій мастильній оливі I-5A наведені в таблиці 2.

Виходячи з одержаних даних за протизношувальною ефективністю досліджені присадки можна представити рядом – (I) > (II) > (III). Цей ряд співпадає з рядом зменшення об'єму замісників R в молекулі присадки, який характеризується стеричними константами Чертона V_R [9].

Відомо, що протизношувальні властивості сірковмісних присадок обумовлені захистом від зношування пари тертя внаслідок утворення на поверхні металу адсорбційного шару із молекул присадки [1]. В рамках цих уявлень наведений ряд зменшення протизношувальної дії ймовірно пов'язаний із зменшенням здатності до адсорбції досліджених сполук (I–III) внаслідок збільшення просторового екранування замісниками R центру адсорбції групи (-S-C(S)-O-).

Підтвердженням цього є результати, які одержані нами при дослідженні поверхні тертя сталевих кульок трибометру після досліджень в розчинах присадок (I–III).

Методом реєстрової електронної спектроскопії в поєднанні з рентгеноспектральним мікроневловним аналізом в сльдах тертя виявлено сірку (Z^*), яка входить до складу присадок (I–III). При цьому ряд зменшення вмісту сірки на поверхні тертя синхатний ряду зниження протизношувальної ефективності присадок, які досліджувались. Так, відносні співвідношення між концентраціями детектованої сірки мають значення 1 (I) : 0.7 (II) : 0.63 (III).

Для порівняння зазначимо, що відома промислова присадка ЛЗ-23К (продукт взаємодії ізопропеніксантогенату калію та 1,2-дихлоретану) [1] при початковій концентрації $7.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л в складі оливи I-5A характеризується показником $D=0.51$ мм, тобто за протизношувальною ефективністю знаходиться на рівні дослідженої присадки (II).

Таким чином, виявлений зв'язок між просторовою будовою замісників R в (О-алкіл)фенілдитіокарбонатах (I–III) та їх протизношувальною ефективністю, робить можливим вести цілеспрямований синтез протизношувальних присадок оптимальної структури до мастильних олив на основі реакції аніонарилового [3].

Експериментальна частина.

ІЧ спектри тонких плівок речовин (I–III) зняті на спектрофотометрі ИКС-29. Спектри ЯМР ^1H цих речовин в CDCl_3 записані на приладі Varian Gemini, робоча частота 200 МГц, внутрішній стандарт – ГМДС. Контроль за чистотою одержаних речовин здійснювали з допомогою ТНХ на пластинках Silufol UV-254, елюєнт – бензол-хлороформ-гексан, 5:2:1.

(О-Етил)фенілдитіокарбонат (I).

До 0.1 моля тетрафтороборату фенілдіазонію в 100 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали протягом 60 хв 0.12 моля етилксантогенату калію. Азот виділявся 90 хв при $-10 \pm 0^\circ\text{C}$. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл ефіру, витяжки промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після упарювання ефіру і розгонки у вакуумі одержали 12.9 г (65%) фенілдитіокарбонату (I).

Аналогічно були одержані сполуки (II) і (III). Таким же чином проводили досліди з використанням сульфатів і нітратів арилдіазонію. При проведенні реакцій в каталітичних умовах на 0.1 моль солі діазонію брали 0.01 моль ацетату або тетрафтороборату міці (II).

ЛІТЕРАТУРА.

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Ленинград: Химия. - 1985.- 360 с.
2. Горбовой П.М., Грищук Б.Д., Филинов Ю.П. Синтез и свойства N,N-диэтилдитиокарбаматобензолов как присадок к маслам. // Нефтепереработка и нефтехимия.- 1991.- Вып. 40.-С. 63-65.
3. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Гапушак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов. // Успехи химии.- 1994.- Т.63.- №3.- С. 269-279.
4. Houben-Weyl/ Methoden der organischen Chemie. Stuttgart.- 1983.- Vol. E4.- S. 425-427.
5. Общая органическая химия /Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса. М.:Химия.- 1983.- Т 5.- С. 636-638.
6. Бадьштова К.М., Берштадт Я.А., Богданов Ш.К. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание. М.: Химия.- 1984.- 432 с.
7. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия.- 1984.- 256 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир.- 1976.- 542 с.
9. Charton M. Steric Effects. P. 1. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975.- V.97.- N 6/- P.1552-1556.

(О-алкіл)фенілдігіттокарбонати (I – III)

№ п/п	Вихід, %	Т. кип., °С (1 ммрт.ст)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Знайдено, %			Формула	Вираховано		
					знайде-но	вирахо-вано	С	Н	S		С	Н	S
I	65	96-98	1.1549	1.5994	58.69	58.39	54.62	5.28	32.52	C ₉ H ₁₀ OS ₂	54.51	5.08	32.34
II	78	102-104	1.1002	1.5740	67.89	67.69	58.52	6.42	28.58	C ₁₁ H ₁₄ OS ₂	58.37	6.23	28.33
III	60	98-100	1.0896	1.5686	68.02	67.69	58.58	6.39	28.62	C ₁₁ H ₁₄ OS ₂	58.37	6.23	28.33
№ п/п											Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.		
I											1.33 т (3H, CH ₃); 4.65 к (2H, OCH ₂); 7.48 с (5H, C ₆ H ₅)		
II											0.84-1.71 м (7H, OCH ₂ C ₃ H ₇); 4.58 г (2H, OCH ₂); 7.48 с (5H, C ₆ H ₅)		
III											0.86 д [6H, (CH ₃) ₂]; 1.92 т (1H, CH); 3.91 д (2H, OCH ₂); 7.50 с (5H, C ₆ H ₅)		

Таблиця 2

Прогнозуювальні властивості сполук (I–III) в базовій масляній оливі I-5A (концентрація 7.2•10⁻² моль/л) та стеричні константи Чертона замісників R (V_R)

№ п/п	R	l _c , мм (20°С)	V _R , нм [9]
I	C ₂ H ₅	0.38	0.56
II	n-C ₄ H ₉	0.47	0.68
III	i-C ₃ H ₇ CH ₂	0.72	0.98