

新型多功能润滑油添加剂合成

任天辉 沙国平 刘维民 薛群基

(应用化学研究所)

(中科院兰州化物所)

摘 要 合成了一类新型的含荒氨酸酯官能团的苯并三氮唑衍生物多功能润滑油添加剂——S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基 N,N-二烷基二硫代氨基甲酸酯¹⁹。该类化合物的分子结构经过了元素分析, FT-IR, ¹HNMR、¹³CNMR、MS 等分析鉴定¹⁹。

关键词 有机合成; 苯并三氮唑衍生物; S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基 N,N-二烷基二硫代氨基甲酸酯; 多功能润滑油添加剂

分类号 O621.3

0 引 言

有机硫化物是常用的极压抗磨添加剂¹⁹。由于不同键合形式的硫元素的化学反应活性不同, 导致了其摩擦学特性的不同¹⁹。含硫醚^[1]、黄原酸酯^[2]和荒氨酸酯^[3]官能团的有机衍生物作为润滑油极压抗磨添加剂已得到广泛应用¹⁹。

苯并三氮唑是众所周知的优良防锈剂、金属致钝剂和抗氧防腐剂¹⁹。可以设想将苯并三氮唑官能团与上述不同键合形式的硫元素相结合有可能得到既具有优良极压抗磨性能又具有良好防锈、金属致钝和抗氧化防腐性能的多功能润滑油添加剂¹⁹。业已发现含硫官能团苯并三氮唑衍生物^[4]具有较好的多种摩擦学特性¹⁹。

为了研究开发新型多功能润滑油添加剂和从分子水平上探讨含氮杂环官能团与不同键合形式的极压抗磨活性元素硫磷相结合后的摩擦学性能和抗磨减摩作用机理, 进行了本文的合成研究¹⁹。

1 实验部分

1.1 原料

本实验使用了分析纯化学试剂: 氢氧化钠, 二乙胺, 吡啶, 四氢呋喃, 乙醚, 二氯甲烷, 正己烷; 化学纯化学试剂: 二正丁胺, 二正辛胺¹⁹。氯甲基苯并三氮唑按文献[5]方法自制, 其熔点

收稿日期: 1995-09-14¹⁹ 任天辉, 男, 1965年生, 高级工程师¹⁹。

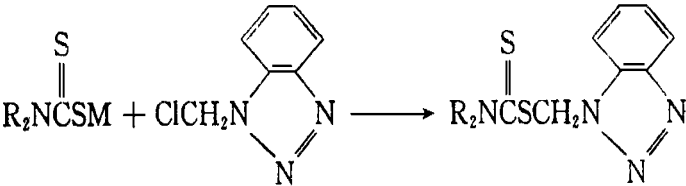
为136~138℃,与文献值相符¹⁹.

1 2 分析仪器

产物的 C、H、N 元素分析在意大利生产1106型元素分析仪上进行¹⁹HNMR 和¹³CNMR 测试在 Bruker AM - 400型超导核磁共振光谱仪上进行¹⁹F - IR 光谱分析在 FTY - 50DXIR 红外光谱分析仪上进行¹⁹质谱分析在 HP5988MS 分析仪上进行¹⁹熔点在 Dupent 1090B 型热分析仪上测得¹⁹.

1 3 化合物的合成

S-(1H- 苯并三氮唑- 1- 基) 甲基, N, N- 二烷基二硫代氨基甲酸酯的合成路线可用下面的化学反应方程式表示:



R=R=C₂H₅-(I); n-C₄H₉-(II), n-C₈H₁₇-(III); RR=[CH₂]₅(IV); M=Na⁺ or R₃NH⁺.

其具体合成步骤如下:往装有200ml 四氢呋喃的500ml 圆底烧瓶中,加入0.1mol 相应的二烷基二硫代氨基甲酸酯,和0.1mol 1-氯甲基苯并三氮唑,搅拌回流4~12h¹⁹冷却,过滤除去铵盐,蒸除四氢呋喃溶剂,残留物用乙醚溶解,水洗三次,无水 MgSO₄干燥¹⁹过滤除去干燥剂,滤液蒸除乙醚后的残留物,经洗脱剂为二氯甲烷/正己烷/乙醚(9/6/1) 的中性硅胶柱层析分离提纯即得产物¹⁹.

2 结果与讨论

表1列出了所得产物的熔点,产率和 C、H、N 元素分析结果¹⁹.

表1 S-(1H- 苯并三氮唑- 1- 基) 甲基 N, N- 二烷基二硫代氨基甲酸酯的元素分析结果、熔点和产率

Compound	m · p · (°C)	Yield(%)	%C	%H	%N
I	37.5	89	51.20 (51.40)	5.65 (5.75)	20.21 (19.98)
II	57.5	85	57.25 (57.14)	7.30 (7.14)	16.95 (16.67)
III	oil	86	64.56 (64.24)	9.25 (8.99)	12.73 (12.49)
IV	75	92	53.11 (53.40)	5.27 (5.40)	19.07 (19.18)

由表1结果可知,上述合成方法是可以高产率得到产物的好方法,且元素分析实测值与理论计算值相符¹⁹表2~4列出了¹HNMR, ¹³CNMR, IR 和 MS 分析结果¹⁹由表2~4的结果⁽⁷⁾可以证明所得产物为目标化合物¹⁹已有研究⁽⁸⁾表明该类化合物具有优异的极压、抗磨、减摩、抗腐和

热稳定性能,是潜在的可以取代二烷基二硫代磷酸锌的多功能润滑油添加剂¹⁹.

表2 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基 N,N-二烷基二硫代氨基甲酸酯的
¹HNMR 图谱分析数据

Compound	Aromatic -H	N-CH ₂ -S	Other -H
I	8.04(d, 1H) 7.94(d, 1H) 7.50(t, 1H) 7.38(t, 1H)	6.80(s, 2H)	4.05(q, 2H) 3.69(q, 2H) 1.29(t, 3H) 1.23(t, 3H)
II	8.05(d, 1H) 7.94(d, 1H) 7.50(t, 1H) 7.38(t, 1H)	6.81(s, 2H)	3.97(q, 2H) 3.61(q, 2H) 1.71(m, 2H) 1.62(m, 2H) 1.37(m, 2H) 1.30(m, 2H) 0.97(t, 3H) 0.90(t, 3H)
III	8.04(d, 1H) 7.94(d, 1H) 7.50(t, 1H) 7.38(t, 1H)	6.81(s, 2H)	3.96(q, 2H) 3.60(q, 2H) 1.70(m, 2H) 1.63(m, 2H) 1.30(m, 20H) 0.90(t, 3H) 0.86(t, 3H)
IV	8.04(d, 1H) 7.94(d, 1H) 7.50(t, 1H) 7.38(t, 1H)	6.82(s, 2H)	4.30(q, 2H) 3.83(q, 2H) 1.71(m, 4H) 1.61(m, 2H)
(TMS as internal standard, solution in CDCl ₃ and chemical shift in p.p.m)			

表3 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基 N,N-二烷基二硫代氨基甲酸酯的
¹³CNMR 图谱分析数据

Compound	S-C-S	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7 _a	N-CH ₂ -S	Other -C
I	191.4	146.0	119.8	124.2	127.6	111.2	132.4	53.8	50.3 47.0 12.6 11.4
II	191.8	146.1	119.8	124.2	127.7	111.3	132.5	54.0	55.8 52.7 29.4 28.2 20.6 19.9 13.8 13.6
III	191.7	146.0	119.8	124.2	127.6	111.2	132.4	53.9	56.0 52.9 31.7 31.6 29.1(2C) 28.9(2C) 27.4 26.7 26.6 26.0 22.6 22.5 14.0(2C)
IV	191.1	146.0	119.7	124.2	127.6	111.2	132.4	53.9	53.7 51.6 26.0 25.3 24.0

In CDCl₃ with 77.0 p.p.m as reference

表4 S-(1H-苯并三氮唑-1-基)甲基 N,N-二烷基二硫代氨基甲酸酯的 IR 和 MS 图谱分析数据

Compound	IR(KBr film, cm ⁻¹)	MS m/e(abund. %)			
I	3063, 1610, 1590, 1450, 864, 773, 745, 707, 596, 430 (benzotriazolyl group)	280(M ⁺ , 0.4)	222(0.8)	195(0.8)	
		148(4)	136(35)	132(70)	116(20)
		104(30)	88(35)	77(100)	60(30)
		52(16)	44(25)	43(22)	40(30)
II	1200-1225(C-N bond) 1477-1491(C=S bond) 663 (C-S bond)	336(M ⁺ , 0.03)	280(0.05)	204(4)	
		172(6)	156(20)	140(15)	136(30)
		132(87)	116(13)	104(51)	77(100)
		57(54)	55(22)	51(22)	40(36)
III	2862-2995(-CH ₃ , -CH ₂ -, =CH-groups)	448(M ⁺ , 0.01)	316(4)	284(4)	
		252(23)	136(46)	133(19)	132(100)
		104(68)	77(87)	71(26)	57(36)
		55(22)	51(12)	43(40)	41(29)
IV		292(M ⁺ , 1)	160(5.5)		
		136(20)	132(45)	128(20)	104(20)
		83(35)	77(80)	69(55)	57(65)
		43(100)	40(100)		

参 考 文 献

1 Xue Qunji, Liu Weimin· Tribochemistry and Development of AW and EP Oil Additives· Proceedings of China International Sympoisum for Youth Tribologists· Lanzhou(China) , 1992. 2~15

2 C 3 克列英, Л И 萨克 19润滑油与燃料添加剂 19北京:中国工业出版社, 1964. 55~59

3 张少丰 19润滑油添加剂- 芐氨酸衍生物 19合成润滑材料, 1988, 15(2) : 24~30

4 Ren Tianhui, Wan Yong, Xue Qunji, et al· A Study of Alkylthiomethylbenzotriazoles as Multifunctional Lubricating Oil Additives· Proceedings of China International Sympoisum for Youth Tribologists, Lanzhou(China) , 1992. 336~342

5 Burchhalter J H, Stephens V C, Hall L A R· Proof of Structure Derived from the Hydroxy - and Amino - methylation of Benzotriazole· J· Am· Chem· Soc· , 1952, 74: 3868~3870

6 李忠林,黄晓风 19有机试制合成与应用 19长沙:科学技术出版社, 1986. 88

7 陈耀祖 19有机分析 19北京:高等教育出版社, 1981. 543~856

8 Ren Tianhui, Xue Qunji, Wang Hanqing· A Study of S-(1H-benzotriazol-1-yl) methyl N,N-di-alkkyldithiocarbamates as Novel Multifunctional Oil Additives· Wear, 1994, 172: 56~64

(下转第79页)

参 考 文 献

- 1 刘诗俊¹⁹微分方程数值解的泛函估计¹⁹华东交通大学学报, 1995, 12(1) : 68~75
- 2 刘诗俊¹⁹阶拟线性常微分方程的外推法及其在非线性振动力学中的某些应用¹⁹华东交通大学学报, 1985, 2(1) : 8~20

The Extrapolated Method for Values of Functionals

Liu Shijun

(Department of Basic Courses)

Abstract For the functional $E(f) = \int_0^T (\frac{1}{2}f'^2 + s(f)) dx$ which belongs to the nonlinear problem (A), its asymptotic expansion as $E(f_h) = E(F) + hW_0(T) + O(h^2)$ was discovered. Then a extrapolated formula as $2E(f_{\frac{h}{2}}) - E(f_h) = E(F) + O(h^2)$ was obtained. Thus, the high efficient algorithm to calculate the value of $E(F)$ was get.

Key words Extrapolated method; Value of functional

(上接第73页)

Synthesis of Novel Multifunctional Additives
for Lubricating Oil

Ren Tianhui Sha Guoping

Liu Weimin Xue Qunji

(Institute of Applied Chemistry)

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

Abstract Some novel benzotriazole derivatives containing dithiocarbamate group $-S-(1H-benzotriazol-1-yl)methyl-N,N$ -dialkyldithiocarbamates were synthesized. The molecular structures of these compounds were identified by the elemental analysis and some spectra analysis (such as FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR、MS). These compounds are potential multifunctional lubricating oil additives.

Key words Organic synthesis; Benzotriazole derivatives; $S-(1H-benzotriazol-1-yl)methyl-N,N$ -dialkyldithiocarbamates; Multifunctional lubricating oil additives