

# ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ ТА ПОРЯДКУ ВЗАЄМОДІЇ РЕАГЕНТІВ НА СИНТЕЗ ДІАЛКІЛДИТИОКАРБАМАТІВ МЕТАЛІВ

Вінницький національний технічний університет

## Анотація

На прикладі діетилдитіокарбамату натрію досліджено вплив співвідношення та порядку взаємодії реагентів на синтез діалкїлдитіокарбаматів металів. Найкращі результати (максимальний вихід та мінімальний вміст домішок) були отримані при одночасному введенні аміну та луку до сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва.

**Ключові слова:** сірковуглець, головна фракція, сирий бензол, діалкїлдитіокарбамати, тритіокарбонати, тіосечовини.

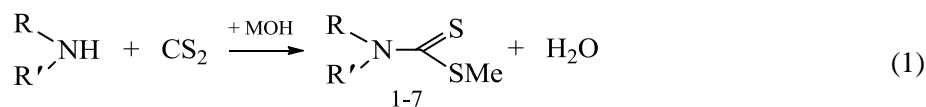
## Abstract

The influence of the ratio and interaction order of reagents on the synthesis of dialkyldithiocarbamates of metals was investigated on the example of sodium diethyldithiocarbamate. The best results (maximum yield and minimum content of impurities) were obtained with simultaneous introduction of amine and alkali to carbon disulfide of the head fraction of crude benzene of coke production.

**Keywords:** carbon disulfide, head fraction, crude benzene, dialkyldithiocarbamates, trithiocarbonates, thioureas

## Постановка задачі

Розроблена технологія хімічного вилучення сірковуглецю із головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв включає взаємодію останнього з амінами в лужному середовищі згідно схеми [1]:



де

	1	2	3	4	5	6	7
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	
R'	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
M	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>

Враховуючи високу реакційну здатність сірковуглецю, було досліджено ряд факторів, що впливали на максимальний вихід кінцевих сполук 1–7 та проходження можливих побічних реакцій. Системні дослідження були проведені з використанням діетиламіну (кінцева сполука 3) з врахуванням фізико-хімічних властивостей, вартості та доступності даної сполуки на ринку.

## Результати дослідження

Сірковуглець у випадку надлишку аміну може утворювати не лише солі лужних металів 1–7, а й побічні солі амонієвого типу 8 та відповідні тіосечовини 9 [2, 3], як показано на схемах (3) та (4). Утворення сполук 8 та 9 проходить при мольному співвідношенні діетиламін : сірковуглець = 2 : 1 [4], тому надлишок діетиламіну виключався. Надлишок луку в реакційній масі сприяє проходженню побічних реакцій (5) – (9) з утворенням кінцевого тритіокарбонату натрію (реакція (9)) [5].

Досліджені умови отримання Na-солі діетилдитіокарбамінової кислоти наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Умови отримання Na-солі діетилдитіокарбамінової кислоти

№ досл	Вихідні сполуки		t, °C	τ, хв	T <sub>пл</sub> , °C*	Вихід, %
	співвідношення CS <sub>2</sub> : (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH : NaOH, моль	послідовність завантаження				
1	2,0 : 1,0	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + CS <sub>2</sub>	0–5	60	68–76	92,8**
			20–25	15		
2	1,0 : 1,0 : 1,0	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + NaOH + CS <sub>2</sub>	0–5	60	91–95	84,6
			20–25	15		

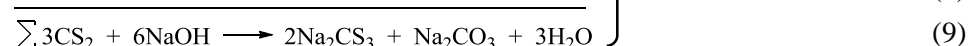
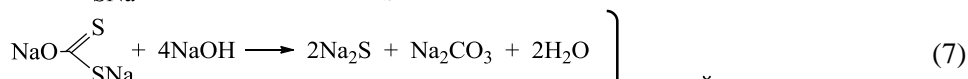
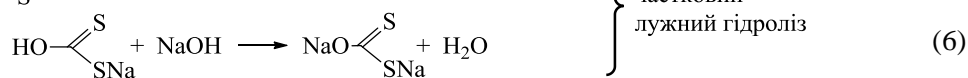
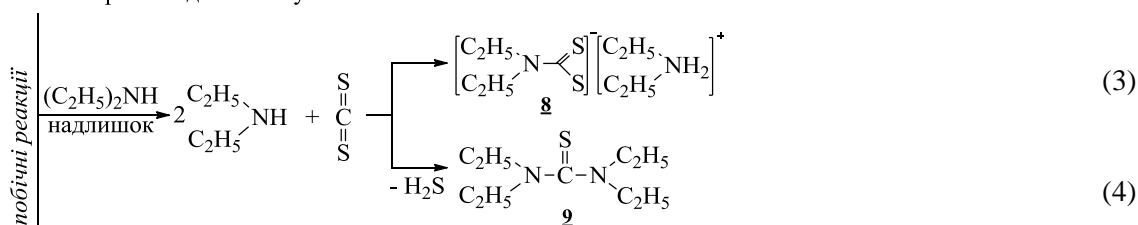
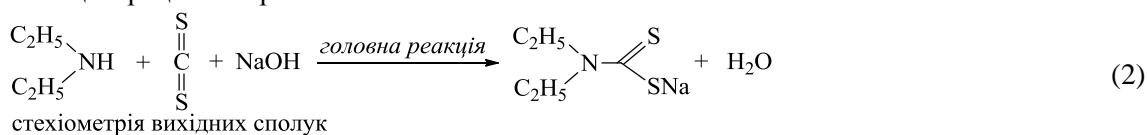
Продовження табл. 1

3	1,0 : 1,5 : 1,0	CS <sub>2</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + NaOH	0–5	60	88–94	82,2
			20–25	15		
4	1,0 : 1,5 : 1,1	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + NaOH + CS <sub>2</sub>	0–5	60	92–95	83,5
			20–25	15		
5	1,0 : 1,1 : 1,0	CS <sub>2</sub> + NaOH + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	0–5	60	90–95	68,4
			20–25	15		
6	1,0 : 1,0 : 1,5	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + NaOH + CS <sub>2</sub>	0–5	60	92–95	73,3
			20–25	15		
7	1,0 : 1,1 : 1,0	CS <sub>2</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + NaOH	0–5	60	94–95	80,3
			20–25	15		
8	1,0 : 1,1 : 1,0	CS <sub>2</sub> + [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH + NaOH]***	0–5	60	92–95	96,7
			20–25	15		

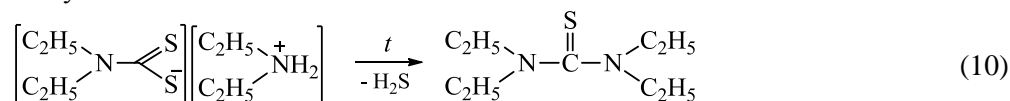
Примітки: \* – температура плавлення Na-солі з літератури становить 95 °С;

\*\* – вихід 1,1,3,3-тетраетилтіосечовини **9** (побічний продукт);

\*\*\* – (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH та NaOH додавали одночасно, при цьому луг додавали швидше, зважаючи на меншу його концентрацію в порівнянні з аміном.



Отримані дані (табл. 1) показують, що не лише співвідношення реагентів, а і порядок їх введення, час та температура реакції суттєво впливають на вихід кінцевих дітіокарбаматів лужних металів. Так, за відсутності луку (п. 1) взаємодія сірковуглецю з діетиламіном (співвідношення (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH : CS<sub>2</sub> = 2 : 1) протікає з утворенням кінцевих діетилдітіокарбамату діетиламонію **8** або 1,1,3,3-тетраетилтіосечовини **9**. Отриманий блідо-жовтий осад має температуру плавлення, що на 4–12 °С нижча, ніж у діетилдітіокарбамату діетиламонію [6]. Очевидно, при цьому діетиламонієва сіль перегрупується у 1,1,3,3-тетраетилтіосечовину за схемою:



Таке перетворення спостерігали при збільшенні температури та тривалості реакції реагентного вилучення CS<sub>2</sub>. Проходження реакції (10) фіксували за виділенням сірководню якісною реакцією на фільтрувальному папері: Pb<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>S → PbS↓ + 2H<sup>+</sup>.

В лужному середовищі збільшення в 1,5 рази кількості діетиламіну (п. 3) та луку (п. 6) по відношенню до сірковуглецю призводить до зменшення виходу цільового продукту, відповідно, на 14,5 та 26,4 %, що пов'язано з перебігом побічних реакцій, що наведені вище. Крім співвідношення, також важливою є послідовність хімічної взаємодії. Так, найкращий результат (96,7 %, п. 8) був отриманий при одночасному введенні стехіометричної суміші (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH та NaOH до сірковуглецю,

що можна пояснити високою реакційною здатністю дитіоангідриду та наявністю таких компонентів, як  $(C_2H_5)_2NH$  та  $NaOH$  в надлишку або недостатчі в конкретний момент часу перебігу реакції. Найгірший результат (68,4 %, п. 5) був отриманий при послідовному додаванні до сірковуглецю спочатку луку, потім аміну, що пов'язане з проходженням побічних реакцій [1].

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тітов Тарас Сергійович. Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції : дис. ... канд. хім. наук : 21.06.01 / Тітов Тарас Сергійович. – К., 2016. – 191 с.
2. Горбунов Б. Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б. Н. Горбунов, Я. А. Гурвич, И. П. Маслова. – М. : Химия, 1981. – 368 с.
3. Мозолис В. В. Синтез N-замещенных тиомочевин / В. В. Мозолис, С. П. Йокубайтите // Успехи химии. – 1973. – Т. XLII, Вып. 7. – С. 1310–1324.
4. Тітов Т. С. Реакція взаємодії сірковуглецю з первинними та вторинними амінами / Т. С. Тітов, Н. В. Педешко, А. П. Ранський // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів і молодих вчених : тези допов. – Донецьк : ДонНУ, 2011. – С. 157.
5. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Химия, 1984. – 342 с.
6. Химические добавки к полимерам. Справочник / Под ред. И. П. Масловой. – М. : Химия, 1981. – 264 с.

**Тітов Тарас Сергійович** – к.х.н., ст. викладач кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: [tarastitov88@gmail.com](mailto:tarastitov88@gmail.com)

**Taras S. Titov** – Ph.D. (Chemistry), senior lecturer, Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: [tarastitov88@gmail.com](mailto:tarastitov88@gmail.com)