



1141 и 1268 см<sup>-1</sup> (C–O–C) и интенсивная полоса поглощения при 1735–1732 см<sup>-1</sup> (C=O сложноэфирная группа). Наличие тиоамидного фрагмента  $\left[ \text{>N-C(=S)S} \right]$  характеризуется двумя полосами поглощения: при 982–916 и 1489–1417 см<sup>-1</sup>. Другие полосы поглощения относятся к валентным и деформационным колебаниям C–H в CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> группах [15, 16].

Известно, что полоса поглощения C–S связи, как правило, не используется для идентификации эфиров ДЭДТКК вследствие малой интенсивности [12, с. 211]. Тем не менее, в ИК спектрах соединений (IX–XV) имеются полоса поглощения при 775 см<sup>-1</sup> и полоса поглощения средней интенсивности при 832 см<sup>-1</sup>, характерные для C–S связи.

В спектрах ПМР <sup>1</sup>H дитиокарбаматов (IX–XV) сигналы протонов O, N, S заместителей наблюдаются в следующих областях (δ, м. д.): Et<sub>2</sub>N 1,30 т (6H, 2CH<sub>3</sub>); 3,80 м (4H, 2CH<sub>2</sub>); 1,50 м (4H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,22 т (2H, S CH<sub>2</sub>).

Следует заметить, что высокая склонность катиона натрия в молекуле алкилируемого субстрата (I) к сольватации, а также уникальная ионизирующая и сольватирующая способность растворителя (H<sub>2</sub>O) [17] в совокупности способствуют проникновению аниона  $\left[ \text{>N-C(=S)S} \right]^-$  в органическую фазу реакционной системы и обуславливают не только протекание реакции нуклеофильного замещения атома хлора, связанного с sp<sup>3</sup> гибридизованным атомом углерода соответствующего алкилирующего агента (II–VIII), в сравнительно мягких условиях, но и высокую селективность процесса.

Реакция осуществляется взаимодействием тригидрата N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (I) с соответствующим 4-хлорбутилкарбоксилатом (II–VIII) при мольном соотношении 1 : (1,12–1,2) соответственно, т.е. к перемешиваемому 60%-му водному раствору (I) (с учетом содержания кристаллизационной воды взятого образца) постепенно добавляют рассчитанное количество соответствующего соединения (II–VIII) при температуре 80–85°C. После прибавления последнего продолжают перемешивать при указанной температуре в течение 3–3,5 часов с последующим выделением целевого продукта известным способом.

Синтезированные соединения (IX–XV) являются прозрачными (слабо-соломенного цвета) почти без запаха жидкостями. В воде нерастворимы, хорошо растворяются в органических соединениях (ацетон, эфир, этанол и т.д.). Чистоту соединений (IX–XV) контролировали методом тонкослойной хроматографии с использованием Silufol UV-254 (элюэнт: бензол:дихлорэтан:этанол при соотношении 6:2:2, проявление парами йода).

ИК-спектры соединений (IX–XV) записаны на спектрофотометре Bruker (США) в области 4000–400 см<sup>-1</sup> с использованием призм KBr, NaCl и LiF.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на спектрометре Bruker Avance AV-300 (Bruker, США) с рабочей частотой 300,13 МГц (H) и 75–47 (13C) в CDCl<sub>3</sub>, химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана.

#### *s*-(4-Гексаноилокси)бутиловый эфир

##### *N,N*-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (XIII):

а) Суспензию, состоящую из 5,6 г (0,025 моль) тригидрата N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (I) и 2,8 мл воды (с учетом содержания кристаллизационной воды взятого образца соли, образуется 60%-ная суспензия), перемешивают при 80–85°C до образования однородного раствора. Это осуществляется в течение 30–35 мин. При указанной температуре и перемешивании в реакци-

онную смесь добавляют (из капельной воронки, постепенно) 5,8 г (0,028 моль) 4-хлорбутилгексаноата (VI). После добавления последнего при температуре реакционной смеси 80–85°C продолжают перемешивание 3–3,5 часа.

После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу разбавляют бензолом (15–20 мл), органическую часть отделяют от водной части, водную часть экстрагируют бензолом (10–15 мл). Объединенные экстракты промывают водой, сушат MgSO<sub>4</sub> и после отгонки бензола вакуумной перегонкой выделяют 6,8 г (86,0%) соединения (XIII).  $R_f = 0,75$ ;  $T_{кип} = 218–220^\circ\text{C} / 1 \text{ мм рт. ст.}$ ;  $d_4^{20} = 1,0409$ ;  $n_D^{20} = 1,5250$ . Найдено, %: C = 56,32; H = 9,08; N = 4,34; S = 19,96.  $MR_D = 94,0878$ . Для C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C = 56,39; H = 9,15; N = 4,38; S = 20,07;  $MR_D = 93,9600$ .

#### *s*-(4-Гексаноилокси)бутиловый эфир

##### *N,N*-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (XIII):

б) В условиях примера (а) из 5,6 г (0,025 моль) тригидрата N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (I), 2,8 мл H<sub>2</sub>O и рассчитанного количества 4-хлорбутилгексаноата (VI) 6,2 г (0,03 моль) при мольном соотношении, равном 1 : 1,2 (соответственно), синтезируют 7,4 г (92,6%) соединения (XIII).

$T_{кип} = 217–219^\circ\text{C} / 1 \text{ мм рт. ст.}$ ;  $d_4^{20} = 1,0415$ ;  $n_D^{20} = 1,5250$ .

Аналогичным путем синтезированы соединения (IX–XII и XIV, XV) (таблица 1).

#### *Синтез s*-(4-гептаноилокси)бутилового эфира

##### *N,N*-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (XIV) косвенным путем:

К смеси 22,0 г (0,1 моль) *s*-(4-гидрокси)бутил-N,N-диэтилдитиокарбамата (XVI) и 15 мл безводного пиридина при охлаждении льдом и перемешивании постепенно прибавляют 14,9 г (0,1 моль) гептаноилхлорида. Реакционную смесь, защитив от влаги воздуха, выдерживают при комнатной температуре 7 часов, после чего ее вливают в ледяную воду и осторожно подкисляют соляной кислотой. Органический слой отделяют, водную часть экстрагируют эфиром. Объединенные выгяжки нейтрализуют раствором соды, сушат MgSO<sub>4</sub>, после отгонки растворителя вакуумной перегонкой выделяют соединение (XIV) с выходом 13,2 г (60,0%).

$T_{кип} = 243–245^\circ\text{C} / 1 \text{ мм рт. ст.}$ ;  $d_4^{20} = 1,0276$ ;  $n_D^{20} = 1,5224$ .

Выходы, физико-химические характеристики, данные элементного анализа и молекулярной рефракции синтезированных индивидуальных соединений (IX–XV) приведены в таблице 1.

Известно, что одним из лидирующих в мировом потреблении термопластов является поливинилхлорид (ПВХ). Сам по себе ПВХ является жестким, твердым и хрупким полимерным материалом, что ограничивает области его применения. На структуру и свойства ПВХ значительное влияние оказывают пластификаторы, и не случайно, что основная часть производимого ПВХ перерабатывается в различные пластифицированные материалы, и доминирующим пластификатором является диоктилфталат. Используя различные типы пластификаторов, можно направленно изменить характеристику ПВХ-пластиката [18]. Однако последнему присуще несколько видов деструктивных процессов, и доминирующим является деструкция, связанная с элиминированием HCl, которая катализирует распад ПВХ, приводит к пожелтению материала и ухудшению его механических свойств. Причем при наличии обширного ассортимента соединений, обеспечивающих только пластификацию или термостабилизацию ПВХ пластиката, крайне мало работ, посвященных поискам химических составов, выполняющих обе указанные функции одновременно [19].

**Таблица 1. Выходы, физико-химические характеристики, данные элементного анализа и молекулярной рефракции синтезированных дитиокарбаматов (IX–XV). (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N–C(=S)S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OC(=O)R.**

№ соединения	R	Выход, %	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$ ( $P$ , мм.рт.ст.)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$		Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
						найденно	вычислено	C	H	N	S		C	H	N	S
IX	CH <sub>3</sub>	90,9	200–202/1	1,1112	1,5450	74,9588	75,3200	50,11	7,98	5,36	24,38	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	50,16	8,04	5,31	24,36
X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89,8	174–175/0,5	1,0922	1,5400	79,7139	79,9800	51,88	8,28	5,11	23,04	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	51,94	8,35	5,05	23,11
XI	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,4	217–219/1	1,0752	1,5340	84,2549	84,6400	53,52	8,63	4,77	22,06	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	53,57	8,66	4,80	22,00
XII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86,8	228–230/1	1,0650	1,5280	88,3400	87,7600	54,98	8,84	4,52	20,94	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	55,04	8,91	4,58	20,90
XIII	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	86,0	218–220/1	1,0409	1,5250	94,0878	93,9600	56,32	9,08	4,34	19,96	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	56,39	9,15	4,38	20,07
XIV	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	85,5	245–247/1	1,0274	1,5220	99,0217	98,6200	57,58	9,34	4,17	19,20	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	57,61	9,37	4,20	19,23
XV	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	86,2	244–246/0,5	1,0259	1,5180	102,7270	103,2800	58,74	9,52	3,98	18,41	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	58,78	9,56	4,03	18,44

**Таблица 2.** Свойства ПВХ композиций, пластифицированных соединением (XIV) (масс. ч.). В композиции ПВХ составляет 100 масс. ч., Zn-стеарат – 2 масс. ч.

№	Показатели	Тип пластификатора					
		ДОФ			Соединение XIV		
		30	40	50	30	40	50
1.	Предел прочности, МПа до старения после старения	19,64	14,78	14,03	21,00	17,56	14,96
		18,01	13,65	12,40	19,46	16,22	13,80
2.	Относительное удлинение, % до старения после старения	260,0	390,0	453,0	246,0	440,0	590,0
		240,0	324,0	394,0	230,0	418,0	560,0
3.	Остаточная деформация, мм до старения после старения	18,0	19,1	–	17,6	18,24	–
		18,9	18,4	–	16,8	17,86	–
4.	Температура начала разложения (деструкции), °C	–	150,0	–	215,0	225,0	225,0
5.	Водопоглощение за 24 ч, % (20 ± 3°C)	0,17	0,22	–	0,18	0,20	0,17

Как отмечено выше, в данной работе приведены экспериментальные результаты по исследованию влияния синтезированных и описанных дитиокарбаматов (на примере соединения XIV) на физико-механические и теплофизические свойства ПВХ пластиката.

Предварительно было установлено, что дитиокарбамат (XIV) хорошо совмещается с ПВХ смолой, т.е. при тщательном смешивании рассчитанных масс.ч. ПВХ, Zn-стеарата и соединения (XIV) при комнатной температуре образуется гомогенная масса, и при длительном хранении пластинок, изготовленных из ПВХ с добавкой (XIV), выпотевания последнего не наблюдается.

Пластикаты ПВХ с соединением (XIV) были изготовлены следующим образом: суспензионный ПВХ с константой Фикентчера  $\kappa = C$  66–58 (Petkim, Турция), предварительно высушивали в вакуумной печи при 90°C, смешивали в течение 30 мин. при комнатной температуре в пластографе Брабендера с соединением (XIV) и стеаратом цинка. Аналогично был изготовлен пластикат с участием известного пластификатора ДОФ.

Приготовленные смеси тщательно перемешивали и желатинизировали выдерживанием их в сушильном шкафу при 90°C в течение 100–120 мин. После этого полученные пластикаты вальцевали при 140°C в течение 10 мин. Из полученных масс затем прессовали пластины толщиной 2,0 мм при 140°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин. с последующим водяным охлаждением до 40°C [20].

Механические свойства пластиката определяли после кондиционирования пластинок при 20°C в течение суток на образцах в форме лопатки на разрывной машине Instron при скорости растяжения 20 мм/мин. Определяли предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, остаточную деформацию и температуру начала разложения (элиминирование HCl) пластинок. По результатам испытания четырех образцов вычисляли среднее значение [21].

Результаты физико-механических испытаний опытных пластинок и пластинок, изготовленных с участием ДОФ, представлены в табл. 2. Из данных таблицы 2 следует, что введение в состав пластиката, изготовленного из ПВХ и испытуемого соединения (XIV), взятого в количестве 30, 40, 50 масс. ч. на 100 масс.ч. ПВХ и 2 масс.ч. Zn-стеарата, обуславливает одновременно пластификацию и термостабильность полученного материала. Так, показатели предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве опытных пластинок находятся на уровне (при незначительном повышении) тех же показателей пластинок, изготовленных из ПВХ и известного пластификатора (ДОФ) в тех же соотношениях. Однако термостабильность испытуемых образцов (определение которой проведено на дериватографе типа ОД-102Т системы «Паулик-Паулик-Эрден» (Венгрия) по методике [9]) почти в 1,4–1,5 раза превосходит соответствующий показатель пластинок, изготовленных из ПВХ с участием ДОФ. Следовательно, показатели прочностных свойств и термостабильности испытуемых пластинок имеют хорошую корреляцию с составом и свойствами соединения (XIV) – наличие сложноэфирной группы в сочетании с различными алкильными радикалами и дитиокарбаматного фрагмента в совокупности обеспечивает пластификацию ПВХ, а соединение (XIV), являясь потенциальным

акцептором HCl (как органическое основание – третичный амин) [17, С. 78–81], обеспечивает высокую термостабильность.

К тому же наличие дитиокарбаматного фрагмента может играть важную роль при защите материалов от биоповреждений и воздействия плесневых грибов [22]. Испытание на стойкость к старению при воздействии температуры испытуемых пластинок и пластинок, изготовленных с участием ДОФ, проводили согласно ГОСТ 9.707–81 (за исключением влияния термовлажности) при температуре 100 ± 2°C в течение 24 ч. в обычном термостате. Как следует из таблицы 2, физико-механические характеристики испытуемых пластинок и пластинок, изготовленных с участием ДОФ, полученные до и после старения, имеют близкие значения. Следовательно, при сравнительно низкой температуре (100°C), существенного термо-старения не происходит.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные материалы могут быть рекомендованы для практического применения в различных отраслях промышленности. Подробности процесса приведены в патенте [7].

#### Выводы

Исходя из литературных данных и учитывая результаты наших исследований относительно применения эфиров N,N-диэтилдитиокарбаминной кислоты и их аналогов в качестве биологически активных веществ, пластификаторов-стабилизаторов полимерных композиций (в частности, ПВХ-пластиката), присадок к смазочным маслам, синтезированные и описанные в данной статье соединения могут быть рекомендованы для практического применения в различных отраслях промышленности.

#### Литература

- Zvarych V. L., Stasevych M.V., Lunin V.V., Vovk M.V. and Novikov V.P. Synthesis of 9,10-Anthrasenedione Diethyldithiocarbamates // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86, N12. Pp. 2699–2701. <https://doi.org/10.1134/S1070363216120227>.
- Общий практикум по органической химии. Под ред. А.Н. Коста. М.: Химия, 1965. С. 27.
- Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 342 с.
- Wood M. P., Dunacalf D. S., Rannard S. P., Perriers S. Selective One-Pot Synthesis of Trithiocarbonates, Xanthates, and Dithiocarbamates for Use in RAFT/MADIX Living Radical Polymerizations // Org. Lett. 2006. Vol. 8, N4. P. 553–556. DOI: 10.1021/ol0525617.
- Alverdi Karimov, Arzu Orujova, Parham Taslimi et al. Novel functionally substituted esters based on sodium diethyldithiocarbamate derivatives: Synthesis, characterization, biological activity and molecular docking studies // Bioorganic chemistry. 2020. Vol. 99. P. 103762. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103762>.
- Kerimov A.Kh., Mamedova Kh.A., Dzhabarova E.S., Khudiyeva I.A. Synthesis of some ethers of diethyldithiocarbamic acid and investigation of their influence on anti-wear and extreme pressure properties of lubricating oils // CHEMICAL PROBLEMS. 2022. N3. P. 223–228. DOI: 10.32737/2221-8688-2022-3-223-228.
- Pat. İ20230015 (AR). Керимов А.Х., Оруджева А.Т., Мамедова Х.А., Худиева У.А., Исмаилов И.А. s-(Ацилокси)бутил-N,N-диэтилдитиокарбаматы – в качестве пластификатора-стабилизатора поливинилхлоридной композиции. Баку. 2023. Официал. Бюл. 2023. №5.

8. Zhivotova T.S., Gazaliev A.M., Ibraev M.K., Fazylov S.D., Kasevov R.Z. Reactions of dithiocarbamic acids derived from alkaloids, morpholine, and piperidine with acrylic acid and its derivatives. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004. V. 77, N8. P. 1321–1324. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0022-8>.
9. Акчурина Т.Х. Термическая стабильность эфиров дитиокарбаминных кислот // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2013. №9. С. 32–35. EDN RKNBTJ. <https://www.elibrary.ru/rknbtj>.
10. А.с. SU 1065396. (СССР). А.И. Григорьева, И.Ф. Титова, В.Н. Каныгин, А.А. Гонор, И.В. Спокойный, А.В. Шалыгин. Способ получения трихлоралкиловых эфиров диэтилдитиокарбаминной кислоты. Б.И. 1984. №1.
11. Акчурина Т.Х., Мустафаев Н.П., Рамазанова Ю.Б., Гамидова Ш.Я. Термическое разложение трихлоралкиловых эфиров дитиокарбаминных кислот. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2008. №7. С. 39–41. <https://www.elibrary.ru/julvfd>.
12. Mustafaev N.P., Kulieva M.A., Mustafaev K.N., Kulibekova T.N., Kakhramanova G.A., Safarova M.R., Novotorzhina N.N. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2013. V. 49, N. 2. P. 198–203. <https://doi.org/10.1134/S1070428013020048>.
13. А.с. 307080 (СССР). Пишнамазаде Б.Ф., Набиев Н.Н. Способ получения δ-галогенбутиловых эфиров карбоновых кислот. Б. И. 1971. №20.
14. Талипов Р.Ф., Гайсин А.М., Сабирова Г.И., Сагимдинова Х.Ф., Сафарова М.Г. Синтез сложных эфиров 3-гидрокситетрагидрофурана. // *ЖОрХ*. 1993. Т. 29, №7. С. 1449–1451.
15. Наканиси Л. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. С. 42–48.
16. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971. С. 231. [Bellami L. The infrared spectra of complex molecules. London & CO. LTD. New-York: John Wiley & Cons Inc].
17. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия. 1991. С. 93–94.
18. Мазитова А.К., Нафикова Р.А., Аминова Г.К. Пластификаторы поливинилхлорида. Наука и эпоха: монография. Воронеж ВГПУ 2011. Кн. 7. 329 с. (С. 276–296).
19. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Минскер К.С. О взаимосвязи предистории формирования полимерной смеси поливинилхлорид-нитрильный каучук. Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2000. Т. 42, №5. С. 872–874.
20. Практикум по полимерному материаловедению. Под. ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия. 1980. 256 с.
21. Практикум по химии и физике полимеров. / Под. ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия.ю 1990. 304 с.
22. Барштейн Р.С. Полиэфирные пластификаторы. Пласт. массы, 1971. №8. С. 19–22.