

УДК 547.912+547.326

ДИЭФИРЫ СМЕШАННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

© 2015 г. Е. А. Ивлева, М. Р. Баймуратов, Ю. А. Журавлева, Ю. Н. Климовичкин, И. А. Куликова¹, В. В. Поздняков¹, Н. А. Шейкина¹, В. А. Тыщенко¹, К. Б. Рудяк²

Самарский государственный технический университет

¹*Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке*

²*Нефтяная компания "Роснефть", Москва*

E-mail: orgchem@samgtu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2014 г.

Осуществлен синтез и изучены физико-химические и термоокислительные свойства ряда сложных диэфиров 5,7-*R*-3-карбокси-1-адамантилукусусных кислот. Проведено сравнение свойств полученных диэфиров с диэфирами адипиновой и себаценовой кислот, широко применяемых в настоящее время в качестве пластификаторов и компонентов различных смазочных материалов.

Ключевые слова: алкиладамантаны, сложные эфиры, термоокислительная стабильность, термостабильные масла, пластификаторы.

DOI: 10.7868/S0028242115020124

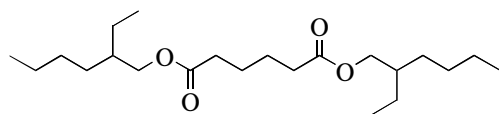
В научной литературе различные производные адамантана довольно широко предлагаются к применению в качестве компонентов лекарственных средств, в составе катализаторов, полимерных и горюче-смазочных материалов или добавок к ним. Большой интерес у отечественных и западных исследователей вызывает лиофильность, высокая термическая и термоокислительная стабильность адамантана и его производных, а также возможности по совершенствованию способов их получения с целью повышения доступности [1–14].

Сложные эфиры алифатических и ароматических двух- и трехосновных кислот широко применяются в настоящее время в качестве пластификаторов в производстве кабельных пластикаторов, искусственных кож, резинотехнических изделий, полимерных строительных материалов, линолеумов, пленочных и листовых материалов, упаковочных пленок, так как они значительно улучшают возможности обработки полимеров путем изменения их физических свойств, а также придают им гибкость, морозоустойчивость, хорошие электрические и другие свойства [15]. Сложные эфиры гл. обр. адипиновой и себаценовой кислот – основа и компоненты авиационных синтетических масел, гидравлических и гидротормозных жидкостей, белых масел (для текстильной промышленности), консистентных смазок и приборных масел, работающих в диапазоне температур от 175 до –60°С. Сложные эфиры алифатических дикар-

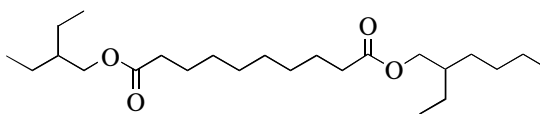
боновых кислот (гл. обр. адипиновой и себаценовой кислот) имеют хорошую вязкостно-температурную зависимость в широком интервале положительных и отрицательных температур, низкую (до минус 65–70°С) температуру застывания, высокую термическую и термоокислительную стабильность и поэтому нашли применение в качестве основ или компонентов масел и консистентных смазок, работающих в диапазоне температур от 175 до –60°С [16].

В продолжение исследований [5] авторами были проведены работы по синтезу и изучению физико-химических и термоокислительных свойств ряда сложных диэфиров 5,7-*R*-3-карбокси-1-адамантилукусусных кислот ($R = H, CH_3$). Для сравнения были использованы схожие по структуре (4 и 8 метиленовых звеньев между карбоксильными группами) и наиболее широко применяемые сейчас диэфиры алифатических дикарбоновых кислот ди-(2-этилгексил)-адипинат (ДОА) и ди-(2-этилгексил)-себаценоват (ДОС) по ГОСТ 8728, диоктилсебаценоват термостабильный (ДОСт) по ТУ 6-06-11-88. При синтезе диэфиров 5,7-*R*-3-карбокси-1-адамантилукусусной кислоты выбор величины спиртового остатка определялся получением конечных диэфиров с мол. массой близкой к ДОА (370 г/моль) и ДОСт (426 г/моль).

Структура ДОА



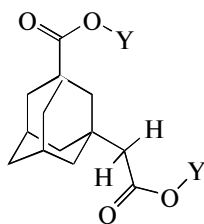
Структура ДОСт



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

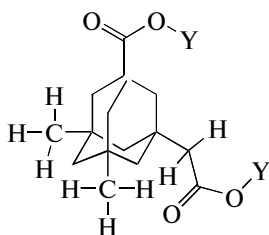
Авторами были синтезированы и исследованы два ряда сложных диэфиров:

ряд 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты



Y = C₃H₇ (I), C₄H₉ (II), C₅H₁₁ (III), C₆H₁₃ (IV)

и ряд 5,7-диметил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты



Y = C₃H₇ (V), C₄H₉ (VI), *изо*-C₄H₉ (VII), C₅H₁₁ (VIII), *изо*-C₅H₁₁ (IX), C₆H₁₃ (X).

3-Карбоксо-1-адамантилуксусная и 5,7-диметил-3-карбоксо-1-адамантилуксусная кислоты были синтезированы по методике [4].

Ди-*n*-пропиловый эфир 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты (I). Смесь 32.8 г (0.137 моль) 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты, 33 г (0.549 моль, 41 мл) *n*-пропанола и 3 г (0.018 моль) *n*-толуолсульфокислоты в 120 мл толуола нагревали при кипении с насадкой Дина–Старка в течение 10 ч. После выделения необходимого количества воды смесь разбавляли 100 мл толуола, промывали 15%-ным водным раствором NaHCO₃ до pH = 7, затем водой, сушили над Na₂SO₄. Растворитель упаривали, остаток очищали вакуумной перегонкой. При перегонке собирали фракцию с т. кип. 133–138°C (0.05 торр). Масса продукта после перегонки составляет 36.5 г (83%). $n_D^{20} = 1.4830$, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.89–0.93 т J = 7.36 Гц (6H, CH₃), 1.56–1.62 м (10H, CH₂Ad), 1.72–1.73 м (4H, CH₂Ad, CH₂), 1.74–1.83 м (2H, CH₂), 2.05–2.07 м (2H, CHAd), 2.09 с (2H,

CH₂), 3.96–3.98 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 10.49 (CH₃), 10.61 (CH₃), 22.09 (CH₂), 28.38 (CH), 32.98 (C), 35.67 (CH₂), 38.19 (CH₂), 41.33 (CH₂), 41.51 (C), 43.51 (CH₂), 48.49 (CH₂), 65.79 (CH₂), 171.62 (C), 177.30 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 322 (2) [M]⁺, 281 (60), 239 (43), 235 (87), 221 (33), 193 (62), 179 (38), 147 (40), 133 (100), 91 (86), 43 (69). Найдено, %: C 71.80; H 9.42. C₁₉H₃₀O₄. Вычислено, %: C 70.74; H 9.38. M 322.44.

Ди-*n*-бутиловый эфир 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты (II) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 32 г (0.134 моль) 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты и 40 г (0.541 моль, 50 мл) *n*-бутанола. Выход 33.5 г (71%).

Т. кип. 140–148°C (0.026 торр), $n_D^{20} = 1.4813$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.91–0.93 т J = 6.88 Гц (6H, CH₃), 1.34–1.38 м (4H, CH₂Ad), 1.56–1.59 м (10H, CH₂Ad, CH₂), 1.72–1.74 м (2H, CH₂), 1.75–1.81 м (4H, CH₂), 2.07–2.08 м (2H, CH), 2.1 с (2H, CH₂), 4.02–4.04 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 13.79 (CH₃), 13.84 (CH₃), 19.25 (CH₂), 19.30 (CH₂), 28.39 (CH), 30.77 (CH₂), 33.01 (C), 35.67 (CH₂), 38.20 (CH₂), 41.33 (CH₂), 41.58 (C), 43.53 (CH₂), 48.52 (CH₂), 64.04 (CH₂), 64.14 (CH₂), 171.67 (C), 177.35 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350 (<1) [M]⁺, 295 (65), 249 (55), 239 (100), 235 (25), 193 (89), 179 (50), 147 (37), 133 (98), 91 (75), 57 (38). Найдено, %: C 72.00; H 9.83. C₂₁H₃₄O₄. Вычислено, %: C 71.96; H 9.78. M 350.49.

Ди-*n*-пентиловый эфир 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты (III) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 29.59 г (0.124 моль) 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты и 44 г (0.5 моль, 54 мл) *n*-пентанола. Выход 38.1 г (81%).

Т. кип. 157–163°C (0.038 торр), $n_D^{20} = 1.4798$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.87–0.91 т J = 5.96 Гц (6H, CH₃), 1.25–1.34 м (8H, CH₂Ad, CH₂), 1.53–1.64 м (10H, CH₂Ad, CH₂), 1.72–1.74 м (2H, CH₂), 1.75–1.84 м (4H, CH₂), 2.07–2.08 м (2H, CH), 2.1 с (2H, CH₂), 3.99–4.02 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 14.07 (CH₃), 22.38 (CH₂), 28.14 (CH₂), 28.22 (CH₂), 28.44 (CH), 33.00 (C), 35.67 (CH₂), 38.19 (CH₂), 41.31 (CH₂), 41.57 (C), 43.55 (CH₂), 48.51 (CH₂), 64.30 (CH₂),

64.42 (CH₂), 171.65 (C), 177.32 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 (<1) [M]⁺, 263 (28), 239 (96), 193 (65), 179 (38), 147 (25), 133 (73), 91 (53), 55 (30). Найдено, %: С 73.03; Н 10.17. С₂₃Н₃₈О₄. Вычислено, %: С 72.98; Н 10.12. M 378.54.

Ди-*n*-гексилловый эфир 3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (IV) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 27.55 г (0.115 моль) 3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 47.23 г (0.462 моль, 58 мл) *n*-гексанола. Выход 37.1 г (79%). Т. кип. 192–198°C (0.021 торр), $n_D^{20} = 1.4782$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.85–0.88 т $J = 5.92$ Гц (6H, CH₃), 1.27–1.32 м (12H, CH₂Ad, CH₂), 1.56–1.59 м (10H, CH₂Ad, CH₂), 1.72–1.74 м (2H, CH₂), 1.75–1.81 м (4H, CH₂), 2.07–2.08 м (2H, CH), 2.10 с (2H, CH₂), 4.01–4.03 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 14.10 (CH₃), 22.62 (CH₂), 25.64 (CH₂), 25.72 (CH₂), 28.40 (CH), 28.64 (CH₂), 28.70 (CH₂), 33.00 (C), 31.49 (CH₂), 35.67 (CH₂), 38.20 (CH₂), 41.31 (CH₂), 41.57 (C), 43.57 (CH₂), 48.52 (CH₂), 64.33 (CH₂), 64.43 (CH₂), 171.65 (C), 177.32 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 406 (<1) [M]⁺, 325 (80), 279 (40), 239 (100), 193 (52), 179 (20), 133 (50), 91 (10), 43 (19). Найдено, %: С 73.89; Н 10.43. С₂₅Н₄₂О₄. Вычислено, %: С 73.85; Н 10.41. M 406.59.

Ди-*n*-пропиловый эфир 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (V) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 35.75 г (0.134 моль) 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 32 г (0.537 моль, 40 мл) *n*-пропанола. Выход 38 г (81%). Т. кип. 148–152°C (0.23 торр), $n_D^{20} = 1.4785$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.84 с (6H, CH₃), 0.90–0.92 т $J = 5.96$ Гц (6H, CH₃), 1.07–1.09 м (2H, CH₂Ad), 1.21–1.23 м (4H, CH₂Ad), 1.44–1.47 м (4H, CH₂), 1.58–1.61 м (6H, CH₂Ad, CH₂), 2.13 с (2H, CH₂), 3.97–3.99 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 10.52 (CH₃), 10.61 (CH₃), 22.08 (CH₂), 30.08 (CH₃), 31.66 (C), 34.61 (C), 42.35 (CH₂), 43.34 (C), 44.39 (CH₂), 47.71 (CH₂), 47.83 (CH₂), 49.98 (CH₂), 65.81 (CH₂), 65.89 (CH₂), 171.66 (C), 177.15 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350 (<1) [M]⁺, 321 (65), 275 (100), 247 (35), 233 (90), 191 (25), 145 (36), 105 (22), 91 (18), 43 (19). Найдено, %: С 72.02; Н 9.80. С₂₁Н₃₄О₄. Вычислено, %: С 71.96; Н 9.78. M 350.49.

Ди-*n*-бутиловый эфир 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (VI) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 31.3 г (0.118 моль) 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 26.0 г (0.351 моль, 32 мл) *n*-бутанола. Выход 35.8 г (81%). Т. кип. 159–162°C (0.21 торр), $n_D^{20} = 1.4774$. ИК-спектр, ν , см⁻¹:

1730 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.85 с (6H, CH₃), 0.89–0.93 т $J = 7.32$ Гц (6H, CH₃), 1.08–1.10 м (2H, CH₂Ad), 1.22–1.24 м (4H, CH₂Ad), 1.32–1.40 м (4H, CH₂Ad, CH₂), 1.45–1.47 с (4H, CH₂), 1.57–1.60 м (6H, CH₂Ad, CH₂), 2.13 с (2H, CH₂), 4.01–4.04 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 13.76 (CH₃), 13.84 (CH₃), 19.28 (CH₂), 30.08 (CH₃), 30.75 (CH₂), 31.67 (C), 34.62 (C), 42.38 (CH₂), 43.32 (C), 44.38 (CH₂), 47.70 (CH₂), 47.85 (CH₂), 49.98 (CH₂), 64.04 (CH₂), 64.22 (CH₂), 171.70 (C), 177.19 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 (<1) [M]⁺, 323 (38), 277 (48), 267 (47), 221 (26), 161 (71), 119 (100), 105 (32), 91 (29), 57 (42). Найдено, %: С 73.03; Н 10.15. С₂₃Н₃₈О₄. Вычислено, %: С 72.98; Н 10.12. M 378.54.

Диизобутиловый эфир 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (VII) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 35 г (0.13 моль) 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 48.0 г (0.648 моль, 60 мл) изобутанола. Выход 43 г (87%). Т. кип. 150–152°C (0.04 торр), $n_D^{20} = 1.4745$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1730 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.85 с (6H, CH₃), 0.89–0.93 м (12H, CH₃), 1.05–1.13 м (2H, CH₂Ad), 1.19–1.27 м (4H, CH₂Ad), 1.45–1.48 с (4H, CH₂Ad), 1.57–1.60 м (2H, CH₂Ad), 1.88–1.92 м (2H, CH), 2.15 с (2H, CH₂), 3.79–3.81 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 19.19 (CH₃), 19.28 (CH₃), 27.73 (CH), 27.87 (CH), 30.08 (CH₃), 31.67 (C), 34.62 (C), 42.43 (CH₂), 43.43 (C), 44.42 (CH₂), 47.75 (CH₂), 47.90 (CH₂), 49.98 (CH₂), 70.38 (CH₂), 70.48 (CH₂), 171.70 (C), 177.07 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 (<1) [M]⁺, 323 (54), 277 (40), 267 (100), 221 (60), 161 (55), 119 (62), 105 (30), 91 (20), 57 (44). Найдено, %: С 73.01; Н 10.12. С₂₃Н₃₈О₄. Вычислено, %: С 72.98; Н 10.12. M 378.54.

Ди-*n*-пентиловый эфир 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (VIII) получен аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 37 г (0.14 моль) 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 32.4 г (0.369 моль, 40 мл) *n*-пентанола. Выход 47.4 г (83%). Т. кип. 170–173°C (0.03 торр), $n_D^{20} = 1.4767$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1730 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.84 с (6H, CH₃), 0.86–0.89 т $J = 7.08$ Гц (6H, CH₃), 1.04–1.35 м (14H, CH₂Ad, CH₂), 1.43–1.45 м (4H, CH₂), 1.57–1.64 м (6H, CH₂, CH₂Ad), 2.12 с (2H, CH₂), 3.98–4.04 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 14.05 (CH₃), 22.36 (CH₃), 28.10 (CH₂), 28.26 (CH₂), 28.37 (CH₂), 28.43 (CH₂), 30.07 (CH₂), 31.66 (C), 34.62 (C), 42.40 (CH₂), 43.31 (C), 44.39 (CH₂), 47.70 (CH₂), 47.85 (CH₂), 49.99 (CH₂), 64.30 (CH₂), 64.45 (CH₂), 171.65 (C), 177.14 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 406 (<1) [M]⁺, 338 (74), 291 (60), 267 (100), 221 (20), 203 (26),

161 (34), 119 (8), 43 (14). Найдено, %: С 73.90; Н 10.44. $C_{25}H_{42}O_4$. Вычислено, %: С 73.85; Н 10.41. M 406.59.

Диизоамиловый эфир 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (IX) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 35 г (0.13 моль) 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 34.3 г (0.390 моль, 50 мл) изоамилового спирта. Выход 46.4 г (88%). Т. кип. 140–142°C (0.021 торр), $n_D^{20} = 1.4755$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1728 cm^{-1} (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.82 с (6H, CH_3), 0.86–0.87 м (6H, CH_3), 0.88–0.89 м (6H, CH_3), 1.18–1.24 м (6H, CH_2Ad), 1.41–1.44 м (4H, CH_2Ad), 1.45–1.50 м (4H, CH_2), 1.53–1.58 м (2H, CH_2Ad), 1.59–1.68 м (2H, CH), 2.09 с (2H, CH_2), 4.02–4.05 м (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.48 (CH_3), 22.57 (CH_3), 25.09 (CH), 25.17 (CH), 26.11 (CH_2), 30.06 (CH_3), 31.63 (C), 34.60 (C), 37.40 (CH_2), 37.43 (CH_2), 42.34 (CH_2), 43.26 (C), 44.36 (CH_2), 47.69 (CH_2), 47.97 (CH_2), 62.73 (CH_2), 63.00 (CH_2), 171.56 (C), 177.06 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 406 (<1) [M] $^+$, 338 (47), 291 (28), 267 (100), 221 (37), 207 (19), 161 (39), 119 (28), 70 (46). Найдено, %: С 73.84; Н 10.38. $C_{25}H_{42}O_4$. Вычислено, %: С 73.85; Н 10.41. M 406.59.

Ди-*n*-гексилловый эфир 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (X) получали аналогично ди-*n*-пропиловому эфиру (I) из 35 г (0.131 моль) 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 41 г (0.40 моль, 50 мл) *n*-гексанола. Выход 43.8 г (77%). Т. кип. 205–208°C (0.046 торр), $n_D^{20} = 1.4763$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1728 cm^{-1} (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.84 с (6H, CH_3), 0.86–0.89 т $J = 6.88$ Гц (6H, CH_3), 1.05–1.36 м (18H, CH_2Ad , CH_2), 1.43–1.45 м (4H, CH_2), 1.54–1.62 м (6H, CH_2 , CH_2Ad), 2.12 с (2H, CH_2), 3.98–4.03 м (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.08 (CH_3), 22.57 (CH_2), 22.63 (CH_2), 25.60 (CH_2), 25.78 (CH_2), 28.62 (CH_2), 28.70 (CH_2), 30.07 (CH_3), 31.48 (CH_2), 31.65 (C), 34.60 (C), 42.42 (CH_2), 43.31 (C), 44.40 (CH_2), 47.69 (CH_2), 47.85 (CH_2), 49.98 (CH_2), 64.31 (CH_2), 64.49 (CH_2), 171.63 (C), 177.12 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 434 (<1) [M] $^+$, 352 (73), 306 (61), 267 (100), 221 (24), 207 (28), 203 (22), 161(30), 119 (8), 43 (24). Найдено, %: С 74.66; Н 10.71. $C_{27}H_{46}O_4$. Вычислено, %: С 74.61; Н 10.67. M 434.65.

Строение синтезированных соединений и их чистоту подтверждали современными хроматографическими и спектральными методами (ГХ-МС, элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре ThermoFinnigan DSQ с использованием капиллярной колонки ВРХ-5 30 \times 0.32 при энергии

ионизирующих электронов 70 эВ. Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе EuroVector 3000 EA с использованием в качестве стандарта L-цистина. ИК-спектры записаны на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в тонком слое на стеклах КВг. Спектры ЯМР 1H , ^{13}C регистрировали на спектрометре Jeol JNM EFX-400 (рабочая частота 400 МГц) в $CDCl_3$.

Физико-химические свойства синтезированных диэфиров изучали методами ГОСТ и ASTM (кинематическая вязкость при положительных и отрицательных температурах по ASTM D7042, индекс вязкости по ГОСТ 25371, плотность при 20°C по ASTM D7042, температура вспышки в открытом тигле по ГОСТ 4333, температура застывания по ГОСТ 20287).

Термоокислительную стабильность образцов в тонком слое исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК ВД) по ASTM E2009 (метод С) на алюминиевых тиглях в среде кислорода (35 атм.) и динамическом режиме (от 70 до 300°C со скоростью 10°C/мин) на приборе DSC 204 HP Phoenix NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия).

Диэфиры ДОА, ДОС и ДОСт выпускаются отечественными заводами (Рошальский завод пластификаторов, Уральский завод пластификаторов) по ГОСТ 8728 и ТУ 6-06-11-88. Для исследований использовали партию (октябрь 2012 г.) диэфиров Рошальского завода пластификаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезирован ряд (C_3 – C_6) сложных диэфиров из 3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты и алифатических спиртов (*n*-пропанол, *n*-бутанол, изобутанол, *n*-пентанол, изоамиловый спирт и *n*-гексанол) в присутствии гомогенного катализатора (*n*-толуолсульфофосфорной кислоты). Реакции протекают с хорошими выходами независимо от применяемой кислоты и структуры спиртового компонента, а выходы очищенных вакуумной перегонкой диэфиров (I–X) составляют 71–88%.

Данные по физико-химическим свойствам (кинематической вязкости при положительных и отрицательных температурах, индексу вязкости, температуре застывания, температуре вспышки, плотности, показателю преломления) и термоокислительной стабильности соединений I–X, ДОА, ДОС и ДОСт представлены в табл. 1 и 2.

Из представленных данных видно, что адамантансодержащие эфиры (I–IV) по сравнению с диэфирами адипиновой и себациновой кислот схожей мол. массы, обладают более высокими вязкостно-температурными характеристиками при положительных и отрицательных температурах. С ростом длины спиртового заместителя происходит повы-

Таблица 1. Физико-химические свойства диэфиров 3-карбокси-1-адамантилукусной кислоты, ДОА, ДОС, ДОСт

№ образца	I	II	III	IV	ДОА	ДОС	ДОСт
Y =	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	-	-	-
Брутто-формула	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	C ₂₁ H ₃₄ O ₄	C ₂₃ H ₃₈ O ₄	C ₂₅ H ₄₂ O ₄	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	C ₂₆ H ₅₀ O ₄
Мол. масса, г/моль	322	350	378	406	370	426	426
Вязкость кинематическая, мм ² /с:							
при 100°С	3.30	3.48	3.84	4.42	2.33	3.32	3.45
при 50°С	10.04	10.17	11.35	13.89	5.91	9.29	9.75
при 40°С	14.47	14.73	16.47	17.95	7.68	12.41	13.05
при -30°С	-	-	-	-	298.1	634.4	677.3
при -40°С	3333	2564	3001	3459	861.2	2799	1921
Индекс вязкости	94	114	127	167	121	148	148
Т. застывания, °С	-58	-62	-65	-64	-70	-65	-64
Т. вспышки, °С	194	206	220	236	196	222	234
Плотность (20°С), кг/м ³	1068	1048	1024	1006	925.8	920.4	921.2
Показатель преломления (20°С)	1.4830	1.4813	1.4798	1.4782	1.4469	1.4535	1.4540
Термоокислительная стабильность, ASTM E 2009, ООТ, °С	214.2	215.3	214.4	213.5	212.7	212.8	212.5

Таблица 2. Физико-химические свойства диэфиров 5,7-диметил-3-карбоксих-1-адамантилуксусной кислоты

№ образца	V	VI	VII	VIII	IX	X
Y =	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H-C ₆ H ₁₃
Брутто-формула	C ₂₁ H ₃₄ O ₄	C ₂₃ H ₃₈ O ₄	C ₂₃ H ₃₈ O ₄	C ₂₅ H ₄₂ O ₄	C ₂₅ H ₄₂ O ₄	C ₂₇ H ₄₆ O ₄
Мол. масса, г/моль	350	378	378	406	406	434
Вязкость кинематическая, мм ² /с:						
при 100°С	3.20	3.62	4.17	3.76	4.39	4.21
при 50°С	11.06	11.75	17.15	12.97	17.26	14.96
при 40°С	15.92	15.60	26.92	18.54	25.81	21.54
при -30°С	—	—	9318	2715	8899	3196
при -40°С	12672	9028	—	11145	47991	12748
Индекс вязкости	36	116	8	84	61	97
Т. застывания, °С	-50	-56	-40	-59	-52	-57
Т. вспышки, °С	198	210	204	224	220	232
Плотность (20°С), кг/м ³	1031	1012	1006	997.2	994.9	987.6
Показатель преломления (20°С)	1.4785	1.4774	1.4745	1.4767	1.4755	1.4763
Термоокислительная стабильность, ASTM E 2009, OOT, °С	228.9	228.8	228.6	224.2	223.7	215.2

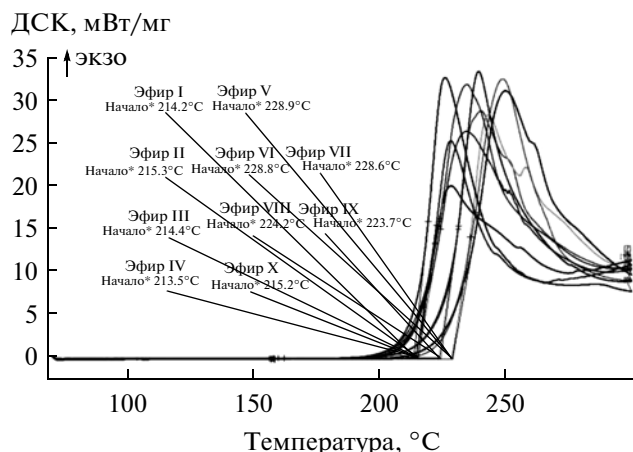


Рис. 1. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров 5,7-*R*-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислот.

шение индекса вязкости и температуры вспышки, улучшение температуры застывания, однако одновременно повышается и кинематическая вязкость, особенно при отрицательных температурах. Наибольший интерес по комплексу показателей представляют диэфиры III и IV, особенно в сравнении с эфиром ДОСт.

Наличие в 5 и 7-м положении адамантанового каркаса метильных заместителей (эфиры V–X) приводит к существенному росту кинематической вязкости, особенно при отрицательных температурах, и повышению на 5–6°C температуры застывания. Среди диэфиров 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты наибольший интерес вызывает эфир VI.

Введение в структуру диэфиров спиртов изо-строения вместо линейных (эфиры VI и VII, VIII и IX) приводит к значительному росту вязкости, повышению температуры застывания и снижению температуры вспышки. Использование эфиров VII и IX может быть оправдано в тех областях, где наиболее важны вязкости при положительных температурах, а уровень вязкости при отрицательных температурах и температура застывания не выше минус 40°C несут допустимые значения. В этом плане большой интерес вызывает эфир IX.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследований термоокислительной стабильности диэфиров (способности соединений противостоять окислению без антиокислительных присадок) по ASTM E2009 в виде начальной температуры окисления (ОТ). Диэфиры адипиновой и себаценовой кислот показали схожие результаты с ОТ 212.5–212.7°C. Диэфиры 3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (I–IV) обладают более высокими значениями ОТ 213.5–215.3°C, что более на-

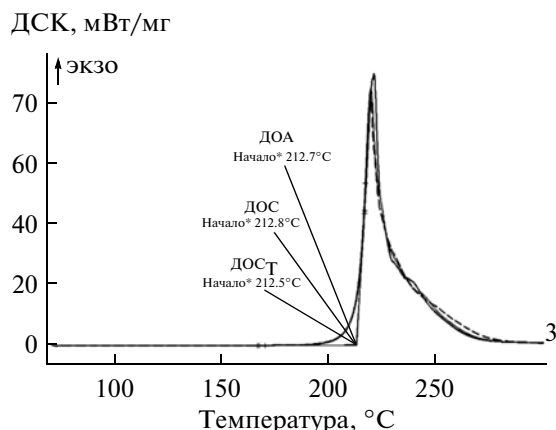


Рис. 2. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров адипиновой и себаценовой кислот.

глядно демонстрирует высота окислительного пика (уменьшение в 2 раза), причем с ростом величины линейной цепи спиртового радикала наблюдается постепенное снижение ОТ (эфиры II–IV). Такая же тенденция сохраняется и для диэфиров 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты, однако значения ОТ существенно выше. Так для эфиров V–VII ОТ составляет 228.6–228.9°C, эфиров VIII–IX 223.7–224.2°C, а у эфира X с более длинным *n*-гексильным радикалом уже только 215.2°C. Серьезной разницы в ОТ диэфиров, содержащих линейные и изо-радикалы (VI и VII, VIII и IX), не наблюдается.

Таким образом, диэфиры 5,7-*R*-3-карбокси-1-адамантилуксусных кислот весьма перспективны в качестве более термостабильных аналогов эфиров ДОА и ДОСт; при этом необходимо учитывать, что содержание сложных эфиров в составах смазочных композиций чаще всего варьируется в пределах от 5 до 40%, и более высокие вязкости диэфиров 3-карбокси-1-адамантилуксусной кислот и особенно 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты не будут оказывать настолько существенного влияния на вязкостно-температурные свойства всей композиции.

Исследовано влияние наличия метильных заместителей в 5- и 7-положении каркаса адамантана диэфиров 5,7-*R*-3-карбокси-1-адамантилуксусных кислот, а также строения спиртового алкильного фрагмента на физико-химические и термоокислительные свойства. Проведено сравнение адамантансодержащих эфиров с ДОА, ДОС и ДОСт. Показана принципиальная возможность замены диэфиров алифатических дикарбоновых кислот на схожие по физико-химическим свойствам, но более термостабильные диэфиры 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение

14.574.21.0008, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Кислицина К.С., Борисова К.О., Кутепов Б.И., Хазипова А.Н., Травкина О.С. Пат. РФ2504533 // Б.И. 2014. № 2.
3. Каваи Т., Китакура М. Пат. РФ 2494084 // Б.И. 2013. № 27.
4. Ивлева Е.А., Гусарев Д.И., Климочкин Ю.Н. Пат. РФ 2489417 // Б.И. 2013. № 22.
5. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467 // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 418.
6. Klimochkin Y., Reznikov A., Skomorokhov M., Golovin E. // Antiviral Research. 2010. V. 86. № 1. P. A58.
7. Klimochkin Y., Osyanin V., Golovin E., Leonova M., Konkov S., Kilyaeva N., Bormotov N., Serova O., Balakhnin S., Belanov E. // Antiviral Research. 2010. V. 86. № 1. P. A59.
8. Klimochkin Y., Baimuratov M., Knyazeva E., Baleeva N., Leonova M., Skomorokhov M., Belanov E., Balakhnin S. // Antiviral Research. 2011. V. 90. № 2. P. A71.
9. Шибнев В.А., Дерябин П.Г., Финогенова М.П., Гараев Т.М., Мишин Д.В. Пат. РФ 2524216 // Б.И. 2014. № 21.
10. Ахрем И.С., Афанасьева Л.В., Витт С.В., Каграманов Н.Д., Орликов А.В., Чурилова И.М. Пат. РФ 2409545 // Б.И. 2011. № 2.
11. Ахрем И.С., Аветисян Д.В., Горюнов Е.И., Петровский П.В., Каграманов Н.Д., Чурилова И.М. Пат. РФ 2458911 // Б.И. 2012. № 23.
12. Соколенко В.А., Свирская Н.М., Гоготов А.Ф., Руденко Д.С. Пат. РФ 2458904 // Б.И. 2012. № 23.
13. Чэнь Л., Леунг Т.В., Тао Т., Гао К. Заявка на изобретение РФ 2011147476 // Б.И. 2013. № 15.
14. Дин Х., Элмор С., Хексамер Л., Канзер А.Р., Парк Ч., Саурс Э.Дж., Салливан Д., Уэндт М. Заявка на изобретение РФ 2012145298 // Б.И. 2014. № 12.
15. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Пер. с англ. 6-ого изд. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: ЦОП "Профессия", 2010. 1144 с.
16. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства. Пер. с англ. 2-ого изд. Под ред. В.М. Школьникова. СПб.: ЦОП "Профессия", 2010. 944 с.