

УДК 547.912+547.326

ДИЭФИРЫ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

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

Самарский государственный технический университет

¹Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, Новокуйбышевск

²Нефтяная компания "Роснефть", Москва

E-mail: orgchem@samgtu.ru

Поступила в редакцию 09.06.2015 г.

Осуществлен синтез и изучены физико-химические и термоокислительные свойства ряда сложных диэфиров 1,3-адамантилдиуксусной, 5-этил-1,3-адамандикарбоновой и 5-этил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислот. Проведено сравнение свойств полученных диэфиров с ранее исследованными диэфирами адамантансодержащих кислот и диэфирами адипиновой и себаценовой кислот.

Ключевые слова: алкиладамантаны, сложные эфиры, термоокислительная стабильность.

DOI: 10.7868/S0028242115060064

В силу особенностей свойств, обусловленных наличием каркасного фрагмента, новые материалы, полученные на основе двухосновных карбоновых кислот адамантанового ряда, обладают высокими эксплуатационными характеристиками и находят широкое применение в различных областях техники [1–4]. Особый интерес с точки зрения получения новых функциональных материалов с полезными прикладными свойствами представляют диэфиры адамантансодержащих двухосновных карбоновых кислот, которые предлагаются к применению в качестве компонентов лекарственных средств, полимерных и горюче-смазочных материалов или добавок к ним [5–10].

В продолжение исследований [2, 11, 12] авторами были проведены работы по синтезу и изучению физико-химических и термоокислительных свойств ряда сложных диэфиров 1,3-адамантилдиуксусной, 5-этил-1,3-адамандикарбоновой и 5-этил-3-

карбокси-1-адамантилуксусной кислот (табл. 1). При синтезе эфиров выбор величины спиртового остатка определялся целью получения конечных диэфиров с молекулярной массой, близкой к ДОО (ди-2-этилгексилдипинат, 370 г/моль) и ДОС, ДОСт (диоктилсебаценоваты, 426 г/моль), поскольку они нашли свое применение в качестве основ и компонентов авиационных синтетических масел и гидравлических жидкостей. Они имеют хорошую вязкостно-температурную зависимость в широком интервале положительных и отрицательных температур, низкую (до минус 65–70°C) температуру застывания, высокую термическую и термоокислительную стабильность и по этим показателям значительно превосходят минеральные масла [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторами были синтезированы и исследованы три ряда сложных диэфиров:

| Структура образца | № образца |
|---|--|
| Диэфиры 1,3-адамантилдиуксусной кислоты, X = H, n, m = 1 | R = n-C ₃ H ₇ I |
| | R = n-C ₄ H ₉ II |
| | R = n-C ₅ H ₁₁ III |
| | R = n-C ₆ H ₁₃ IV |
| Диэфиры 5-этил-1,3-адамандикарбоновой кислоты, X = CH ₂ CH ₃ , n, m = 0 | R = n-C ₃ H ₇ V |
| | R = n-C ₄ H ₉ VI |
| | R = n-C ₅ H ₁₁ VII |
| | R = n-C ₆ H ₁₃ VIII |
| Диэфиры 5-этил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты, X = CH ₂ CH ₃ , n = 0, m = 1 | R = n-C ₃ H ₇ IX |
| | R = n-C ₄ H ₉ X |
| | R = n-C ₅ H ₁₁ XI |
| | R = n-C ₆ H ₁₃ XII |

Физико-химические свойства диэфиров адамантансодержащих дикарбоновых кислот

| № образца | Мол. масса, г/моль | Вязкость кинематическая, мм ² /с при температуре, °С: | | | | | Индекс вязкости | Температура застывания, °С | Температура вспышки, °С | Плотность (20°С), кг/м ³ | Термоокислительная стабильность, ООТ, °С | |
|---|--------------------|--|-------|-------|-------|------|-----------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|-------|
| | | 100 | 50 | 40 | 20 | -30 | | | | | | -40 |
| Диэфиры 1,3-адамантилдиуксусной кислоты | | | | | | | | | | | | |
| I | 336 | 3.81 | 12.34 | 17.64 | 42.70 | 1716 | 7309 | 106 | -64 | 190 | 1056 | 209.8 |
| II | 364 | 3.67 | 11.57 | 16.00 | 35.55 | 1281 | 4152 | 115 | -64 | 230 | 1038 | 204.6 |
| III | 392 | 4.07 | 13.11 | 18.23 | 41.13 | 1493 | 4800 | 124 | -65 | 242 | 1015 | 205.6 |
| IV | 420 | 4.41 | 14.45 | 20.20 | 45.93 | 1655 | 5170 | 131 | -64 | 250 | 1002 | 200.1 |
| Диэфиры 5-этил-1,3-адамантилдиуксусной кислоты | | | | | | | | | | | | |
| V | 336 | 3.15 | 10.22 | 14.25 | 32.40 | 1252 | 4148 | 70 | -64 | 212 | 1051 | 213.8 |
| VI | 364 | 3.50 | 11.29 | 15.66 | 35.04 | 1197 | 3775 | 100 | -64 | 224 | 1031 | 213.1 |
| VII | 392 | 3.81 | 12.46 | 17.42 | 39.59 | 1424 | 4518 | 109 | -65 | 234 | 1016 | 212.9 |
| VIII | 420 | 4.14 | 13.67 | 19.14 | 43.65 | 1510 | 4638 | 119 | -65 | 242 | 1001 | 213.1 |
| Диэфиры 5-этил-3-карбоксо-1-адамантилдиуксусной кислоты | | | | | | | | | | | | |
| IX | 350 | 3.46 | 11.99 | 17.13 | 41.92 | 2402 | 8904 | 59 | -62 | 214 | 1041 | 212.9 |
| X | 378 | 3.68 | 12.42 | 17.58 | 41.53 | 1929 | 6698 | 89 | -60 | 226 | 1024 | 212.7 |
| XI | 406 | 4.10 | 14.21 | 20.23 | 48.56 | 2278 | 7789 | 101 | -62 | 234 | 1009 | 212.0 |
| XII | 434 | 4.47 | 15.64 | 22.33 | 53.52 | 2428 | 8126 | 112 | -62 | 244 | 996.2 | 211.1 |

1,3-Адамантилдиуксуную, 5-этил-1,3-адамантандикарбоновую и 5-этил-3-карбоксо-1-адамантилуксуную кислоту синтезировали по методикам [15, 16]. Выход 78%, т. пл. 232–234°C (лит. т. пл. 236°C). Содержание основного вещества 97% (по данным ГХ/МС для диметилового эфира).

5-Этил-3-карбоксо-1-адамантилуксуная кислота синтезирована по методике [16]. Выход 79%, т. пл. 168–170°C. (лит. т. пл. 168–170°C.). Содержание основного вещества 96% (по данным ГХ/МС для диметилового эфира).

5-Этил-1,3-адамантандикарбоновая кислота синтезирована по методике [17]. Выход 81%, т. пл. 222–223°C (хлороформ). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1712 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0.78–0.81 т. $J = 7.56$ Гц (3H, CH₃), 1.17–1.21 м (2H, CH₂), 1.38–2.14 м (13H, CHAd), 11.89 с (2H, OH). Найдено, %: C 66.79; H 8.00. C₁₄H₂₀O₄. Вычислено, %: C 66.67; H 7.94.

Общая методика синтеза диэфиров. Смесь 0.2 моль соответствующей кислоты, 2.5 кратного мольного избытка спирта и 0.01 кратного мольного избытка *n*-толуолсульфокислоты в 200 мл толуола нагревали при кипении с насадкой Дина–Старка до окончания выделения воды, реакционную смесь разбавляли 100 мл толуола, промывали 15%-ным водным раствором гидрокарбоната натрия до pH = 7, затем водой. Органическую фазу сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали, остаток очищали вакуумной перегонкой.

Ди-*n*-пропиловый эфир 1,3-адамантилдиуксунной кислоты (I). Выход 56 г (82%), содержание основного вещества 99.11%. Т. кип. 156–157°C (0.021 торр), $n_D^{20} = 1.4892$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1730 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.80–0.84 т. $J = 7.32$ Гц (6H, CH₃), 1.34–1.54 м (16H, 6CH₂Ad, 4CH₂), 1.93 уш. с (2H, CHAd), 1.97 с (4H, CH₂), 3.86–3.90 т. $J = 6.88$ Гц (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 10.53 (CH₃), 22.03 (CH₂), 28.85 (CH), 33.35 (C), 35.78 (CH₂), 41.43 (CH₂), 47.21 (CH₂), 48.44 (CH₂), 65.55 (CH₂), 171.55 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 336 (5) [M]⁺, 235 (100), 193 (50), 147 (35), 133 (54), 105 (34), 91 (60), 43 (62). Найдено, %: C 71.42; H 9.61. C₂₀H₃₂O₄. Вычислено, %: C 71.39; H 9.59. *M* 336.46.

Ди-*n*-бутиловый эфир 1,3-адамантилдиуксунной кислоты (II). Выход 52 г (81%), содержание основного вещества 99.09%. Т. кип. 168–169°C (0.023 торр), $n_D^{20} = 1.4832$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1731 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.88–0.92 т. $J = 7.36$ Гц (6H, CH₃), 1.34–1.37 м (4H, CH₂Ad, CH₂), 1.44–1.59 м (16H, 5CH₂Ad, CH₂), 2.02 уш. с (2H, CHAd), 2.05 с (4H, CH₂), 4.00–4.03 т. $J = 6.64$ Гц (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 13.78 (CH₃), 19.29 (CH₂), 28.92 (CH), 30.79 (CH₂), 33.47 (C), 35.85 (CH₂), 41.49 (CH₂), 47.42 (CH₂), 48.58 (CH₂), 63.93

(CH₂), 171.79 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 364 (4) [M]⁺, 249 (100), 193 (84), 147 (36), 133 (60), 119 (16), 105 (40), 91 (88), 57 (56). Найдено, %: C 72.53; H 9.98. C₂₂H₃₆O₄. Вычислено, %: C 72.49; H 9.95. *M* 364.51.

Ди-*n*-пентиловый эфир 1,3-адамантилдиуксунной кислоты (III). Выход 68 г (83%), содержание основного вещества 99.25%. Т. кип. 182°C (0.044 торр), $n_D^{20} = 1.4807$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1731 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.86–0.90 т. $J = 7.32$ Гц (6H, CH₃), 1.31–1.33 м (8H, 2CH₂Ad, 2CH₂), 1.45–1.50 м (6H, CH₂Ad), 1.56–1.59 м (10H, CH₂Ad, 4CH₂), 2.02 уш. с (2H, CHAd), 2.06 с (4H, CH₂), 3.99–4.03 т. $J = 6.68$ Гц (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 14.06 (CH₃), 22.37 (CH₂), 28.23 (CH₂), 28.44 (CH₂), 28.93 (CH), 33.48 (C), 35.85 (CH₂), 41.48 (CH₂), 47.47 (CH₂), 48.59 (CH₂), 64.21 (CH₂), 171.80 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 392 (2) [M]⁺, 264 (6), 193 (20), 105 (22), 91 (30), 70 (26), 43 (100). Найдено, %: C 73.46; H 10.30. C₂₄H₄₀O₄. Вычислено, %: C 73.43; H 10.27. *M* 392.57.

Ди-*n*-гексиловый эфир 1,3-адамантилдиуксунной кислоты (IV). Выход 54 г (77%). Содержание основного вещества 99.82%. Т. кип. 191–192°C (0.018 торр), $n_D^{20} = 1.4798$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1732 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.84–0.88 т. $J = 6.88$ Гц (6H, CH₃), 1.27–1.30 м (12H, 2CH₂Ad, 4CH₂), 1.44–1.50 м (6H, CH₂Ad), 1.55–1.59 м (10H, CH₂Ad, 4CH₂), 2.03 уш. с (2H, CHAd), 2.06 с (4H, CH₂), 3.99–4.03 т. $J = 6.64$ Гц (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 14.08 (CH₃), 22.63 (CH₂), 25.76 (CH₂), 28.71 (CH₂), 28.93 (CH), 31.49 (CH₂), 33.47 (C), 35.86 (CH₂), 41.48 (CH₂), 47.48 (CH₂), 48.59 (CH₂), 64.22 (CH₂), 171.78 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 420 (<1) [M]⁺, 277 (40), 235 (45), 207 (28), 193 (90), 147 (28), 133 (42), 105 (30), 91 (50), 43 (100). Найдено, %: C 74.27; H 10.57. C₂₆H₄₄O₄. Вычислено, %: C 74.24; H 10.54. *M* 420.62.

Ди-*n*-пропиловый эфир 5-этил-1,3-адамантандикарбоновой кислоты (V). Выход 50 г (82%), содержание основного вещества 99.07%. Т. кип. 140–141°C (0.034 торр), $n_D^{20} = 1.4824$. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1726 см (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.77–0.80 т. $J = 7.36$ Гц (6H, CH₃), 0.89–0.92 т. $J = 7.56$ Гц (6H, CH₃), 1.16–1.21 м (2H, CH₂), 1.38–1.39 м (2H, CH₂), 1.53–1.57 м (4H, CH₂Ad, CH₂), 1.59–1.64 м (4H, CH₂Ad), 1.76 с (4H, CH₂Ad), 1.93–1.97 м (2H, CH₂Ad), 2.17–2.18 м (1H, CHAd), 3.97–4.01 т. $J = 6.64$ Гц (4H, CH₂). Спектр ЯМР¹³C, δ , м.д.: 6.98 (CH₃), 10.49 (CH₃), 22.07 (CH₂), 28.47 (CH), 33.14 (C), 35.83 (CH₂), 37.80 (CH₂), 39.70 (CH₂), 39.95 (CH₂), 41.91 (C), 42.49 (CH₂), 65.97 (CH₂), 177.05 (C). Масс-спектр,

m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 336 (<1) $[M]^+$, 295 (18), 249 (40), 207 (18), 189 (36), 161 (70), 119 (22), 107 (32), 91 (46), 43 (100). Найдено, %: С 71.42; Н 9.62. $C_{20}H_{32}O_4$. Вычислено, %: С 71.39; Н 9.59. M 336.46.

Ди-*n*-бутиловый эфир 5-этил-1,3-адамантандикарбоновой кислоты (VI). Выход 52 г (81%), содержание основного вещества 99.23%. Т. кип. 169–170°C (0.043 торр), $n_D^{20} = 1,4810$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1727 cm (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.77–0.80 т $J = 7.56$ Гц (6H, CH_3), 0.88–0.92 т $J = 7.56$ Гц (6H, CH_3), 1.16–1.19 м (2H, CH_2), 1.33–1.37 м (6H, CH_2), 1.52–1.57 м (8H, $3CH_2Ad$, CH_2), 1.75–1.79 м (4H, CH_2Ad), 1.88–1.96 м (2H, CH_2Ad), 2.17–2.18 м (1H, $CHAd$), 4.01–4.05 т $J = 6.68$ Гц (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 6.98 (CH_3), 13.81 (CH_3), 19.22 (CH_2), 28.46 (CH), 30.74 (CH_2), 33.14 (C), 35.82 (CH_2), 37.79 (CH_2), 39.69 (CH_2), 39.94 (CH_2), 41.88 (C), 42.48 (CH_2), 68.24 (CH_2), 177.07 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 364 (<1) $[M]^+$, 310 (40), 253 (68), 207 (28), 189 (44), 161 (100), 105 (42), 91 (50), 43 (15). Найдено, %: С 73.03; Н 10.15. $C_{23}H_{38}O_4$. Вычислено, %: С 72.98; Н 10.12. M 364.51.

Ди-*n*-пентиловый эфир 5-этил-1,3-адамантандикарбоновой кислоты (VII). Выход 52 г (83%), содержание основного вещества 99.15%. Т. кип. 175–176°C (0.022 торр), $n_D^{20} = 1.4799$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1727 cm (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.78–0.81 т $J = 7.56$ Гц (6H, CH_3), 0.85–0.89 т $J = 6.88$ Гц (6H, CH_3), 1.17–1.20 м (2H, CH_2), 1.28–1.31 м (8H, CH_2Ad , $3CH_2$), 1.37–1.38 м (2H, CH_2), 1.52–1.59 м (8H, $2CH_2Ad$, $2CH_2$), 1.75–1.79 м (4H, CH_2Ad), 1.88–1.96 м (2H, CH_2Ad), 2.17–2.18 м (1H, $CHAd$), 4.00–4.03 т $J = 6.64$ Гц (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 6.97 (CH_3), 14.04 (CH_3), 22.36 (CH_2), 28.12 (CH_2), 28.35 (CH_2), 28.46 (CH), 33.14 (C), 35.82 (CH_2), 37.78 (CH_2), 39.68 (CH_2), 39.95 (CH_2), 41.88 (C), 42.48 (CH_2), 64.57 (CH_2), 177.07 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 392 (<1) $[M]^+$, 364 (20), 323 (46), 277 (22), 254 (68), 207 (28), 161 (78), 105 (26), 43 (100). Найдено, %: С 73.44; Н 10.29. $C_{24}H_{40}O_4$. Вычислено, %: С 73.43; Н 10.27. M 392.57.

Ди-*n*-гексиловый эфир 5-этил-1,3-адамантандикарбоновой кислоты (VIII). Выход 54 г (80%), содержание основного вещества 99.77%. Т. кип. 185–186°C (0.017 торр), $n_D^{20} = 1.4787$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1728 cm (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.79–0.82 т $J = 7.56$ Гц (6H, CH_3), 0.84–0.88 т $J = 7.08$ Гц (6H, CH_3), 1.18–1.22 м (2H, CH_2), 1.28–1.31 м (12H, CH_2Ad , $5CH_2$), 1.38–1.39 м (2H, CH_2), 1.52–1.58 м (8H, $2CH_2Ad$, $2CH_2$), 1.76–1.79 м (4H, CH_2Ad), 1.89–1.97 м (2H, CH_2Ad), 2.17–2.18 м (1H, $CHAd$), 4.00–4.04 т $J = 6.64$ Гц (4H, CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 6.97 (CH_3), 14.06 (CH_3), 22.58 (CH_2), 25.62 (CH_2), 28.47 (CH), 28.61 (CH_2), 31.47 (CH_2), 33.14 (C), 35.82 (CH_2), 37.79 (CH_2), 39.69 (CH_2), 39.96 (CH_2), 41.88 (C), 42.49 (CH_2), 64.58 (CH_2), 177.05 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 420 (<1) $[M]^+$, 391 (10), 337 (20), 292 (12), 253 (84), 207 (24), 189 (26), 161 (60), 105 (18), 79 (25), 55 (36), 43 (100). Найдено, %: С 74.25; Н 10.56. $C_{26}H_{44}O_4$. Вычислено, %: С 74.24; Н 10.54. M 420.62.

Ди-*n*-пропиловый эфир 5-этил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (IX). Выход 52 г (82%), содержание основного вещества 99.56%. Т. кип. 162–163°C (0.031 торр), $n_D^{20} = 1,4828$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1729 cm (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.75–0.79 т $J = 7.32$ Гц (6H, CH_3), 0.90–0.93 т $J = 7.32$ Гц (6H, CH_3), 1.14–1.16 м (2H, CH_2), 1.26–1.34 м (4H, CH_2Ad , CH_2), 1.51–1.53 м (4H, CH_2Ad), 1.59–1.62 м (6H, CH_2Ad), 1.72–1.73 м (2H, CH_2), 2.11–2.13 м (3H, $CHAd$, CH_2), 3.97–3.99 м (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 7.03 (CH_3), 10.49 (CH_3), 10.61 (CH_3), 22.07 (CH_2), 28.84 (CH), 33.45 (C), 33.69 (C), 35.86 (CH_2), 37.92 (CH_2), 40.10 (CH_2), 41.00 (CH_2), 42.35 (C), 42.60 (CH_2), 43.28 (CH_2), 45.91 (CH_2), 48.29 (CH_2), 65.79 (CH_2), 65.84 (CH_2), 171.64 (C), 177.34 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 350 (5) $[M]^+$, 309 (55), 263 (100), 233 (78), 161 (80), 119 (56), 91 (30), 43 (50). Найдено, %: С 72.00; Н 9.82. $C_{21}H_{34}O_4$. Вычислено, %: С 71.96; Н 9.78. M 350.49.

Ди-*n*-бутиловый эфир 5-этил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (X). Выход 52 г (83%), содержание основного вещества 99.09%. Т. кип. 173–174°C (0.054 торр), $n_D^{20} = 1,4813$. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1729 cm (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0.75–0.79 т $J = 7.52$ Гц (6H, CH_3), 0.88–0.92 т $J = 7.32$ Гц (6H, CH_3), 1.14–1.16 м (2H, CH_2), 1.28–1.37 м (8H, CH_2Ad , CH_2), 1.50–1.59 м (10H, CH_2Ad), 1.71–1.71 м (2H, CH_2), 2.11–2.13 м (3H, $CHAd$, CH_2), 4.01–4.03 м (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 7.03 (CH_3), 13.75 (CH_3), 13.82 (CH_3), 19.22 (CH_2), 19.30 (CH_2), 28.84 (CH), 30.77 (CH_2), 33.45 (C), 33.69 (C), 35.86 (CH_2), 37.91 (CH_2), 40.11 (CH_2), 40.99 (CH_2), 42.33 (C), 42.60 (CH_2), 43.29 (CH_2), 45.88 (CH_2), 48.29 (CH_2), 64.00 (CH_2), 64.16 (CH_2), 171.65 (C), 177.36 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 378 (2) $[M]^+$, 323 (78), 277 (90), 267 (94), 247 (98), 221 (75), 161 (100), 119 (64), 105 (45), 91 (38), 57 (40). Найдено, %: С 73.01; Н 10.15. $C_{23}H_{38}O_4$. Вычислено, %: С 72.98; Н 10.12. M 378.54.

Ди-*n*-пентиловый эфир 5-этил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты (XI). Выход 54 г (83%), содержание основного вещества 99.02%. Т. кип. 186–187°C (0.015 торр), $n_D^{20} = 1,4802$. ИК-

спектр, ν , см^{-1} : 1728 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.76–0.79 т $J = 7.56$ Гц (6H, CH_3), 0.88–0.91 т $J = 7.32$ Гц (6H, CH_3), 1.15–1.17 м (2H, CH_2), 1.29–1.33 м (12H, CH_2Ad , 5CH_2), 1.51–1.61 м (10H, CH_2Ad), 1.72–1.73 м (2H, CH_2), 2.12–2.14 м (3H, CHAd , CH_2), 3.99–4.03 м (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 7.04 (CH_3), 14.05 (CH_3), 14.06 (CH_3), 22.37 (CH_2), 28.13 (CH_2), 28.25 (CH_2), 28.37 (CH_2), 28.44 (CH_2), 28.85 (CH), 33.45 (C), 33.70 (C), 35.87 (CH_2), 40.12 (CH_2), 42.33 (C), 42.60 (CH_2), 43.32 (CH_2), 45.87 (CH_2), 48.30 (CH_2), 64.29 (CH_2), 64.46 (CH_2), 171.66 (C), 177.36 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 406 (2) $[\text{M}]^+$, 337 (68), 291 (40), 267 (92), 261 (54), 221 (52), 161 (72), 119 (58), 105 (36), 43 (100). Найдено, %: C 73.87; H 10.43. $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 73.85; H 10.41. M 406.60.

Ди-*n*-гексилловый эфир 5-этил-3-карбокси-1-адамантилукусной кислоты (XII). Выход 48 г (78%), содержание основного вещества 99.63%. Т. кип. 193–194°C (0.022 торр), $n_D^{20} = 1,4793$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1729 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.77–0.80 т $J = 7.56$ Гц (6H, CH_3), 0.86–0.89 т $J = 7.32$ Гц (6H, CH_3), 1.14–1.16 м (2H, CH_2), 1.27–1.33 м (16H, CH_2Ad , 7CH_2), 1.50–1.59 м (10H, CH_2Ad), 1.71–1.72 м (2H, CH_2), 2.11–2.13 м (3H, CHAd , CH_2), 3.99–4.04 м (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 7.03 (CH_3), 14.07 (CH_3), 14.08 (CH_3), 22.59 (CH_2), 25.62 (CH_2), 28.62 (CH_2), 28.71 (CH_2), 28.84 (CH), 31.49 (CH_2), 33.45 (C), 33.69 (C), 35.86 (CH_2), 37.91 (CH_2), 40.12 (CH_2), 40.98 (CH_2), 42.33 (C), 42.60 (CH_2), 43.33 (CH_2), 45.87 (CH_2), 48.30 (CH_2), 64.30 (CH_2), 64.45 (CH_2), 171.64 (C), 177.33 (C). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 434 (<1) $[\text{M}]^+$, 352 (34), 275 (38), 267 (96), 221 (42), 161 (44), 119 (42), 105 (34), 91 (30), 55 (54), 43 (100). Найдено, %: C 74.63; H 10.69. $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 74.61; H 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 ECX-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, ин-

декс 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 ДСК ВД по ASTM E2009 (метод В) 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 фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В дополнение к полученным ранее рядам эфиров [11, 12] синтезирован ряд сложных диэфиров из 1,3-адамантидиуксусной, 5-этил-1,3-адамантидиуксусной и алифатических спиртов (*n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол, *n*-гексанол) в присутствии гомогенного катализатора (*n*-толуолсульфо кислоты). Выход диэфиров I–XII, очищенных вакуумной перегонкой, составляет 77–83%. Данные по физико-химическим свойствам (кинематической вязкости при положительных и отрицательных температурах, индексу вязкости, температуре застывания, температуре вспышки, плотности) и термоокислительной стабильности соединений I–XII представлены в таблице.

Видно, что адамантидиуксусные эфиры (I–IV) по сравнению с диэфирами адипиновой и себаценовой кислот [12] близкой молекулярной массы, обладают близкими температурами застывания и вспышки, однако имеют более высокие плотности и вязкостно-температурные характеристики при положительных и отрицательных температурах. С ростом длины спиртового остатка происходит повышение индекса вязкости и температуры вспышки, однако одновременно повышается и кинематическая вязкость, особенно при отрицательных температурах. Из всех изученных диэфиров у образца I (содержание основного вещества 99.11%) наблюдается достаточно высокая при сравнении образцов I–IV, V–VIII, IX–XII и [12] вязкость при положительных температурах, по-видимому, это связано с наличием короткого спиртового заместителя и пространственным строением.

Наличие в узловом положении каркаса адамантидиуксусной группы (образцы V–XII) по сравнению с ДОО, ДОС и ДОСт и схожими диэфирами 3-карбокси-1-адамантидиуксусной кислоты [12] приводит к увеличению температуры вспышки и к росту кинематической вязкости при положительных и отрицательных температурах и практически не влияет на температуру застывания. По сравнению с диэфирами, синтезированными из 5,7-диметил-3-карбокси-1-адамантидиуксусной кислоты [12], образцы V–XII обладают лучшими температурами застывания и вспышки, более низкими значениями

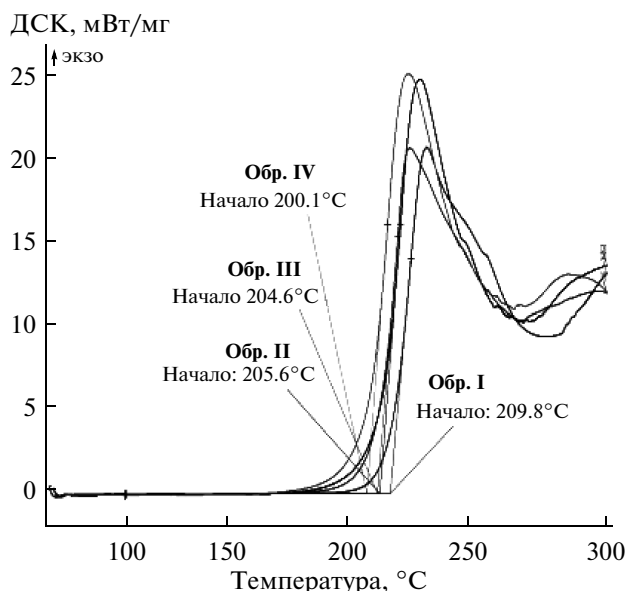


Рис. 1. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров 1,3-адамантилдиксусной кислоты.

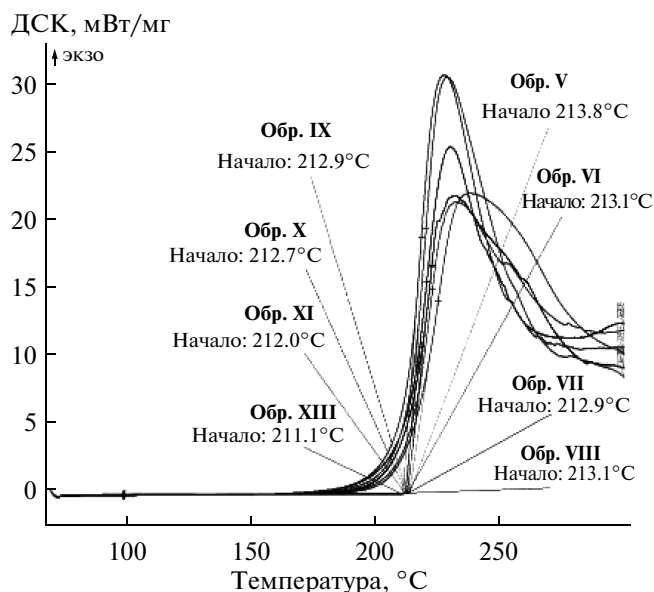


Рис. 2. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров 5-этил-1,3-адамандикарбоновой и 5-этил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислот.

кинематической вязкости при отрицательных температурах.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследований термоокислительной стабильности по ASTM E2009 (способности соединений противостоять окислению без антиокислительных присадок) диэфиров (обр. I–XII) в виде начальной температуры окисления (ООТ).

По термоокислительной стабильности в тонком слое диэфиры 1,3-адамантилдиксусной кислоты (образцы I–IV) обладают более низкими по сравнению с ДОА и ДОСт (212.5–212.7) и схожими диэфирами 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты (213.5–215.3) значениями ООТ 200–209.8°C. Наличие в узловом положении adamantanового каркаса этильной группы (образцы V–XII) приводит к снижению примерно на 1.5–2.5°C ООТ по сравнению с диэфирами 3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты. При этом диэфиры 5-этил-1,3-адамандикарбоновой кислоты имеют более высокие значения ООТ (212.9–213.8°C), чем диэфиры 5-этил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты (211.1–212.9°C) и по этому показателю схожи с ДОА и ДОСт. По сравнению с диэфирами 5,7-диметил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислоты образцы IX–XII обладают более низкими значениями ООТ. Таким образом, практически все ряды диэфиров adamantanосодержащих дикарбоновых кислот весьма перспективны в качестве более термостабильных аналогов эфиров ДОА, ДОС и ДОСт близкой природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение 14.574.21.0008, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blazek V., Mlinaric-Majerski K., Qin W., Basaric N. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2012. V. 229. P. 1.
2. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 418].
3. Mu Y.J., Ma X.L., Han B., Qin G.F., Niu Y.Y., Lü H.X. // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 44.
4. Wanka L., Cabrele C., Vanejews M., Schreiner P. // Eur. J. Org. Chem. 2007. V. 9. P. 1474.
5. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. С. 242.
6. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства. / Пер. с англ. 2-ого изд. Под ред. Школьников В.М. СПб.: ЦОП "Профессия", 2010. С. 568.
7. Юдинова А.А., Федосеев В.А., Юрченко А.Г., Полис Я.Ю., Исаев С.Д. // Химическая технология. 1980. Т. 2. С. 28.
8. Ахрем И.С., Аветисян Д.В., Горюнов Е.И., Петровский П.В., Каграманов Н.Д., Чурилова И.М. // Пат. 2458911 (2012). РФ. // Б.И. 2012. № 23.
9. Okada Y., Ono H., Ito K. // Пат. 20100093947 (2010). USA.
10. Чэнь Л., Леунг Т.В., Тао Т., Гао К. // Заявка на изобретение РФ 2011147476 // Б.И. 2013. № 15.
11. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климочкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А. // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 12. С. 2048.
12. Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климочкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Рудяк К.Б. // Нефте-

- химия. 2015. Т. 55. № 2. С. 140 [Petrol. Chemistry/ 2015. V. 55. № 2. P. 132].
13. 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.
14. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства. Пер. с англ. 2-ого изд. Под ред. Школьникова В.М. СПб.: ЦОП “Профессия”. 2010. 944 с.
15. Ивлева Е.А., Гаврилова В.С., Гусарев Д.И., Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. // Журн. орг. химии. 2015. Т. 51. № 2. С. 192.
16. Butenko L.N., Protopopov P.A., Derbisher V.E., Khardin A.P. // Synth. Commun. 1984. V. 14. № 2. P. 113.