

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. Куликова<sup>1</sup>, В. В. Поздняков<sup>1</sup>, Н. А. Шейкина<sup>1</sup>, В. А. Тыщенко<sup>1</sup>, К. Б. Рудяк<sup>2</sup>

*Самарский государственный технический университет*

<sup>1</sup>Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, Новокуйбышевск

<sup>2</sup>Нефтяная 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 себациновой 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-этилгексиладипинат, 370 г/моль) и ДОС, ДОСт (диоктилсебацинаты, 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 <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I
	R = n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> II
	R = n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> III
	R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> IV
Диэфиры 5-этил-1,3-адамандикарбоновой кислоты, X = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , n, m = 0	R = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> V
	R = n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> VI
	R = n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> VII
	R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> VIII
Диэфиры 5-этил-3-карбокси-1-адамантилуксусной кислоты, X = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , n = 0, m = 1	R = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> IX
	R = n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> X
	R = n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> XI
	R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> XII

Физико-химические свойства диэфиров адамантансодержащих дикарбоновых кислот

№ образца	Мол. масса, г/моль	Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с при температуре, °С:					Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С	Плотность (20°С), кг/м <sup>3</sup>	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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1712 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.78–0.81 т.  $J = 7.56$  Гц (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17–1.21 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38–2.14 м (13H,  $\text{CHAd}$ ), 11.89 с (2H, OH). Найдено, %: C 66.79; H 8.00.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730  $\text{см}^{-1}$  (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.80–0.84 т.  $J = 7.32$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34–1.54 м (16H, 6 $\text{CH}_2\text{Ad}$ , 4 $\text{CH}_2$ ), 1.93 уш. с (2H,  $\text{CHAd}$ ), 1.97 с (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86–3.90 т.  $J = 6.88$  Гц (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 10.53 ( $\text{CH}_3$ ), 22.03 ( $\text{CH}_2$ ), 28.85 (CH), 33.35 (C), 35.78 ( $\text{CH}_2$ ), 41.43 ( $\text{CH}_2$ ), 47.21 ( $\text{CH}_2$ ), 48.44 ( $\text{CH}_2$ ), 65.55 ( $\text{CH}_2$ ), 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.  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ . 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1731  $\text{см}^{-1}$  (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.88–0.92 т.  $J = 7.36$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34–1.37 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.44–1.59 м (16H, 5 $\text{CH}_2\text{Ad}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.02 уш. с (2H,  $\text{CHAd}$ ), 2.05 с (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00–4.03 т.  $J = 6.64$  Гц (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.78 ( $\text{CH}_3$ ), 19.29 ( $\text{CH}_2$ ), 28.92 (CH), 30.79 ( $\text{CH}_2$ ), 33.47 (C), 35.85 ( $\text{CH}_2$ ), 41.49 ( $\text{CH}_2$ ), 47.42 ( $\text{CH}_2$ ), 48.58 ( $\text{CH}_2$ ), 63.93

( $\text{CH}_2$ ), 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.  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$ . 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1731  $\text{см}^{-1}$  (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.86–0.90 т.  $J = 7.32$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31–1.33 м (8H, 2 $\text{CH}_2\text{Ad}$ , 2 $\text{CH}_2$ ), 1.45–1.50 м (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.56–1.59 м (10H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ , 4 $\text{CH}_2$ ), 2.02 уш. с (2H,  $\text{CHAd}$ ), 2.06 с (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.99–4.03 т.  $J = 6.68$  Гц (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.06 ( $\text{CH}_3$ ), 22.37 ( $\text{CH}_2$ ), 28.23 ( $\text{CH}_2$ ), 28.44 ( $\text{CH}_2$ ), 28.93 (CH), 33.48 (C), 35.85 ( $\text{CH}_2$ ), 41.48 ( $\text{CH}_2$ ), 47.47 ( $\text{CH}_2$ ), 48.59 ( $\text{CH}_2$ ), 64.21 ( $\text{CH}_2$ ), 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.  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ . 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1732  $\text{см}^{-1}$  (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.84–0.88 т.  $J = 6.88$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27–1.30 м (12H, 2 $\text{CH}_2\text{Ad}$ , 4 $\text{CH}_2$ ), 1.44–1.50 м (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.55–1.59 м (10H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ , 4 $\text{CH}_2$ ), 2.03 уш. с (2H,  $\text{CHAd}$ ), 2.06 с (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.99–4.03 т.  $J = 6.64$  Гц (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.08 ( $\text{CH}_3$ ), 22.63 ( $\text{CH}_2$ ), 25.76 ( $\text{CH}_2$ ), 28.71 ( $\text{CH}_2$ ), 28.93 (CH), 31.49 ( $\text{CH}_2$ ), 33.47 (C), 35.86 ( $\text{CH}_2$ ), 41.48 ( $\text{CH}_2$ ), 47.48 ( $\text{CH}_2$ ), 48.59 ( $\text{CH}_2$ ), 64.22 ( $\text{CH}_2$ ), 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.  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4$ . 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1726  $\text{см}^{-1}$  (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.77–0.80 т.  $J = 7.36$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89–0.92 т.  $J = 7.56$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.16–1.21 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38–1.39 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.53–1.57 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.59–1.64 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.76 с (4H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.93–1.97 м (2H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 2.17–2.18 м (1H,  $\text{CHAd}$ ), 3.97–4.01 т.  $J = 6.64$  Гц (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.98 ( $\text{CH}_3$ ), 10.49 ( $\text{CH}_3$ ), 22.07 ( $\text{CH}_2$ ), 28.47 (CH), 33.14 (C), 35.83 ( $\text{CH}_2$ ), 37.80 ( $\text{CH}_2$ ), 39.70 ( $\text{CH}_2$ ), 39.95 ( $\text{CH}_2$ ), 41.91 (C), 42.49 ( $\text{CH}_2$ ), 65.97 ( $\text{CH}_2$ ), 177.05 (C). Масс-спектр,

$m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 336 (<1) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 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,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1727 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.77–0.80 т  $J = 7.56$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 0.88–0.92 т  $J = 7.56$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 1.16–1.19 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.33–1.37 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1.52–1.57 м (8H, 3CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.75–1.79 м (4H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.88–1.96 м (2H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.17–2.18 м (1H, CHAd), 4.01–4.05 т  $J = 6.68$  Гц (4H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 6.98 (CH<sub>3</sub>), 13.81 (CH<sub>3</sub>), 19.22 (CH<sub>2</sub>), 28.46 (CH), 30.74 (CH<sub>2</sub>), 33.14 (C), 35.82 (CH<sub>2</sub>), 37.79 (CH<sub>2</sub>), 39.69 (CH<sub>2</sub>), 39.94 (CH<sub>2</sub>), 41.88 (C), 42.48 (CH<sub>2</sub>), 68.24 (CH<sub>2</sub>), 177.07 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 364 (<1) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 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,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1727 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.78–0.81 т  $J = 7.56$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 0.85–0.89 т  $J = 6.88$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 1.17–1.20 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.28–1.31 м (8H, CH<sub>2</sub>Ad, 3CH<sub>2</sub>), 1.37–1.38 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.52–1.59 м (8H, 2CH<sub>2</sub>Ad, 2CH<sub>2</sub>), 1.75–1.79 м (4H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.88–1.96 м (2H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.17–2.18 м (1H, CHAd), 4.00–4.03 т  $J = 6.64$  Гц (4H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 6.97 (CH<sub>3</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>), 22.36 (CH<sub>2</sub>), 28.12 (CH<sub>2</sub>), 28.35 (CH<sub>2</sub>), 28.46 (CH), 33.14 (C), 35.82 (CH<sub>2</sub>), 37.78 (CH<sub>2</sub>), 39.68 (CH<sub>2</sub>), 39.95 (CH<sub>2</sub>), 41.88 (C), 42.48 (CH<sub>2</sub>), 64.57 (CH<sub>2</sub>), 177.07 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 392 (<1) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 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,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.79–0.82 т  $J = 7.56$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 0.84–0.88 т  $J = 7.08$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 1.18–1.22 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.28–1.31 м (12H, CH<sub>2</sub>Ad, 5CH<sub>2</sub>), 1.38–1.39 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.52–1.58 м (8H, 2CH<sub>2</sub>Ad, 2CH<sub>2</sub>), 1.76–1.79 м (4H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.89–1.97 м (2H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.17–2.18 м (1H, CHAd), 4.00–4.04 т  $J = 6.64$  Гц (4H, CH<sub>2</sub>).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 6.97 (CH<sub>3</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>), 22.58 (CH<sub>2</sub>), 25.62 (CH<sub>2</sub>), 28.47 (CH), 28.61 (CH<sub>2</sub>), 31.47 (CH<sub>2</sub>), 33.14 (C), 35.82 (CH<sub>2</sub>), 37.79 (CH<sub>2</sub>), 39.69 (CH<sub>2</sub>), 39.96 (CH<sub>2</sub>), 41.88 (C), 42.49 (CH<sub>2</sub>), 64.58 (CH<sub>2</sub>), 177.05 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 420 (<1) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 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,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1729 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.75–0.79 т  $J = 7.32$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 0.90–0.93 т  $J = 7.32$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 1.14–1.16 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.26–1.34 м (4H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.51–1.53 м (4H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.59–1.62 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.72–1.73 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.11–2.13 м (3H, CHAd, CH<sub>2</sub>), 3.97–3.99 м (4H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 7.03 (CH<sub>3</sub>), 10.49 (CH<sub>3</sub>), 10.61 (CH<sub>3</sub>), 22.07 (CH<sub>2</sub>), 28.84 (CH), 33.45 (C), 33.69 (C), 35.86 (CH<sub>2</sub>), 37.92 (CH<sub>2</sub>), 40.10 (CH<sub>2</sub>), 41.00 (CH<sub>2</sub>), 42.35 (C), 42.60 (CH<sub>2</sub>), 43.28 (CH<sub>2</sub>), 45.91 (CH<sub>2</sub>), 48.29 (CH<sub>2</sub>), 65.79 (CH<sub>2</sub>), 65.84 (CH<sub>2</sub>), 171.64 (C), 177.34 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 350 (5) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 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,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1729 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.75–0.79 т  $J = 7.52$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 0.88–0.92 т  $J = 7.32$  Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 1.14–1.16 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.28–1.37 м (8H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.50–1.59 м (10H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.71–1.71 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.11–2.13 м (3H, CHAd, CH<sub>2</sub>), 4.01–4.03 м (4H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 7.03 (CH<sub>3</sub>), 13.75 (CH<sub>3</sub>), 13.82 (CH<sub>3</sub>), 19.22 (CH<sub>2</sub>), 19.30 (CH<sub>2</sub>), 28.84 (CH), 30.77 (CH<sub>2</sub>), 33.45 (C), 33.69 (C), 35.86 (CH<sub>2</sub>), 37.91 (CH<sub>2</sub>), 40.11 (CH<sub>2</sub>), 40.99 (CH<sub>2</sub>), 42.33 (C), 42.60 (CH<sub>2</sub>), 43.29 (CH<sub>2</sub>), 45.88 (CH<sub>2</sub>), 48.29 (CH<sub>2</sub>), 64.00 (CH<sub>2</sub>), 64.16 (CH<sub>2</sub>), 171.65 (C), 177.36 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 378 (2) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1728  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.76–0.79 т  $J = 7.56$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88–0.91 т  $J = 7.32$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15–1.17 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29–1.33 м (12H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ,  $5\text{CH}_2$ ), 1.51–1.61 м (10H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.72–1.73 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.12–2.14 м (3H,  $\text{CHAd}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.99–4.03 м (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.04 ( $\text{CH}_3$ ), 14.05 ( $\text{CH}_3$ ), 14.06 ( $\text{CH}_3$ ), 22.37 ( $\text{CH}_2$ ), 28.13 ( $\text{CH}_2$ ), 28.25 ( $\text{CH}_2$ ), 28.37 ( $\text{CH}_2$ ), 28.44 ( $\text{CH}_2$ ), 28.85 ( $\text{CH}$ ), 33.45 (C), 33.70 (C), 35.87 ( $\text{CH}_2$ ), 40.12 ( $\text{CH}_2$ ), 42.33 (C), 42.60 ( $\text{CH}_2$ ), 43.32 ( $\text{CH}_2$ ), 45.87 ( $\text{CH}_2$ ), 48.30 ( $\text{CH}_2$ ), 64.29 ( $\text{CH}_2$ ), 64.46 ( $\text{CH}_2$ ), 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,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1729  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.77–0.80 т  $J = 7.56$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86–0.89 т  $J = 7.32$  Гц (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.14–1.16 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.27–1.33 м (16H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ,  $7\text{CH}_2$ ), 1.50–1.59 м (10H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.71–1.72 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.11–2.13 м (3H,  $\text{CHAd}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.99–4.04 м (4H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.03 ( $\text{CH}_3$ ), 14.07 ( $\text{CH}_3$ ), 14.08 ( $\text{CH}_3$ ), 22.59 ( $\text{CH}_2$ ), 25.62 ( $\text{CH}_2$ ), 28.62 ( $\text{CH}_2$ ), 28.71 ( $\text{CH}_2$ ), 28.84 ( $\text{CH}$ ), 31.49 ( $\text{CH}_2$ ), 33.45 (C), 33.69 (C), 35.86 ( $\text{CH}_2$ ), 37.91 ( $\text{CH}_2$ ), 40.12 ( $\text{CH}_2$ ), 40.98 ( $\text{CH}_2$ ), 42.33 (C), 42.60 ( $\text{CH}_2$ ), 43.33 ( $\text{CH}_2$ ), 45.87 ( $\text{CH}_2$ ), 48.30 ( $\text{CH}_2$ ), 64.30 ( $\text{CH}_2$ ), 64.45 ( $\text{CH}_2$ ), 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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Jeol JNM ECX-400 (рабочая частота 400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ .

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-адамантидикарбоновой и 5-этил-3-карбокси-1-адамантилукусной 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 адамтантсодержащие 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 адамтана этильной группы (образцы V–XII) по сравнению с ДОА, ДОС и ДОСт и схожими диэфирами 3-карбокси-1-адамантилукусной 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-адамантилукусной кислоты [12], образцы V–XII обладают лучшими температурами застывания и вспышки, более низкими значениями

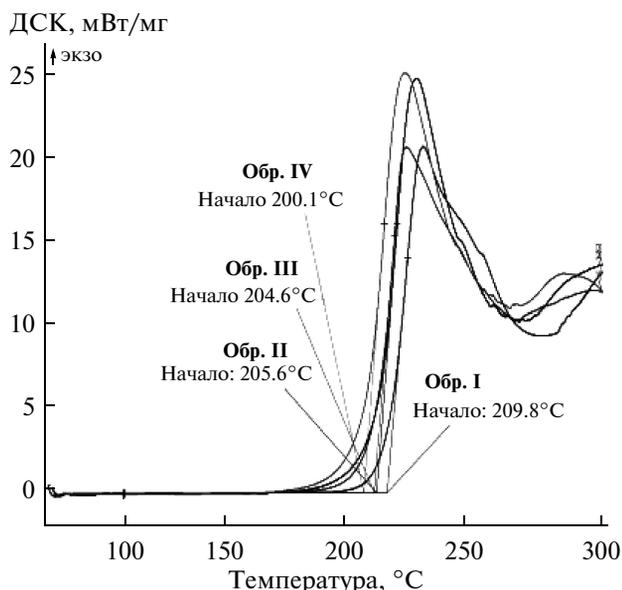


Рис. 1. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров 1,3-адамантилидиуксусной кислоты.

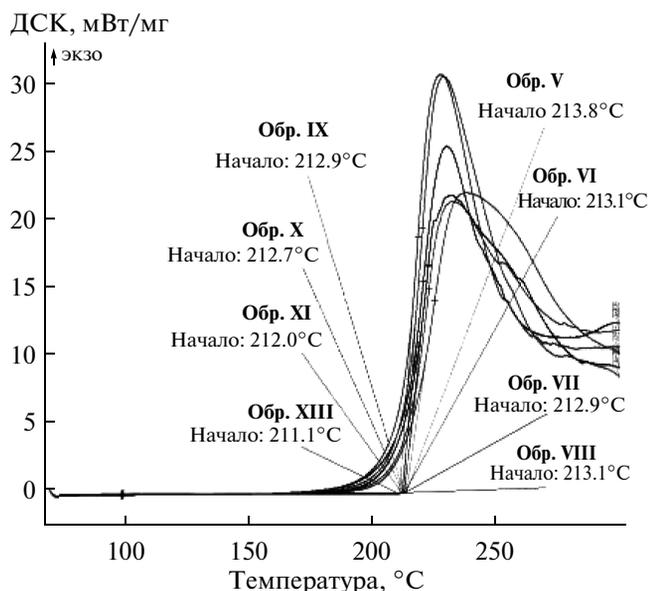


Рис. 2. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров 5-этил-1,3-адамандикарбоновой и 5-этил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислот.

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-адамантилидиуксусной 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 adamantanovogo 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 adamantanovogo содержащих 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., Климошкин 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., Климошкин 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.