

УДК 547.912+547.326

## СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА

© 2017 г. Е. А. Ивлева<sup>1</sup>, \*, М. Р. Баймуратов<sup>1</sup>, И. М. Ткаченко<sup>1</sup>,  
Ю. А. Малиновская<sup>1</sup>, Ю. Н. Климочкин<sup>1</sup>, В. В. Поздняков<sup>1,2</sup>, А. В. Бескова<sup>2</sup>,  
В. А. Тыщенко<sup>2</sup>, К. Б. Рудяк<sup>3</sup>, К. А. Овчинников<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>2</sup>Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, Новокуйбышевск, Россия

<sup>3</sup>ООО «РН-ЦИР», Москва, Россия

<sup>4</sup>АО «ВНИИ НП», Москва, Россия

\*E-mail: elena.a.ivleva@yandex.com

Поступила в редакцию 25.04.2017 г.

Осуществлен синтез и изучены физико-химические и термоокислительные свойства ряда сложных триэфиров 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоневой кислоты. Проведено сравнение свойств полученных триэфиров с триоктилтримеллитатом (ТОТМ), применяемым в качестве пластификатора и компонента различных смазочных материалов.

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

DOI: 10.7868/S0028242117060041

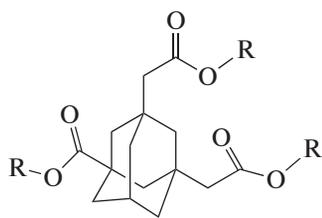
Полифункциональные производные адамантана находят широкое применение в синтезе новых материалов с ценными прикладными свойствами: супрамолекулярных полимерных структур [1–4], лигандов в металлокомплексах [5], фотосенсоров [6], компонентов смазочных материалов [7, 8]. Масла на основе алкиладамантанов рекомендовано использовать в качестве термостойких синтетических смазочных масел, например, в качестве рабочих жидкостей в газотурбинных установках, а с учетом их хороших электроизоляционных свойств – также в качестве кабельного масла [9, 10]. Эфиры алкиладамантанолов могут служить добавками, повышающими окислительную стабильность и вязкость смазочных масел и трансмиссионных жидкостей [11]. Применение производных адамантана в качестве горюче-смазочных материалов и добавок к ним обусловлено высокой термической и термоокислительной стабильностью таких соединений вследствие уникальной геометрии каркаса. Особый интерес в качестве компонентов смазочных масел с повышенными эксплуатационными характеристиками вызывают сложные эфиры, полученные из трехосновных карбоновых кислот адамантанового ряда. Предполагается, что такие соединения будут весьма перспективны в качестве компонентов смазоч-

ных масел для теплонапряженных газотурбинных двигателей.

В продолжение исследований сложных эфиров адамантанового ряда [12–16] в данной работе был синтезирован ряд сложных эфиров из 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоневой кислоты и изучены их физико-химические и термоокислительные свойства. Выбор длины спиртового остатка определялся получением конечным триэфиров схожих по молекулярной массе, вязкостно-температурным и физико-химическим свойствам с триэфирами тримеллитовой кислоты (ТОТМ), поскольку данные соединения демонстрируют низкую летучесть, превосходную термическую и термоокислительную стабильность, что определяет особое значение их применения в качестве пластификаторов для получения ПВХ с повышенными физико-химическими свойствами, а также в составах синтетических компрессорных и трансмиссионных масел, консистентных смазок, высокотемпературных теплоносителей [17, 18].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторами был синтезирован ряд сложных эфиров общей формулы:



R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (I), *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (II), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (III), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (IV), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (V), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (VI), *изо*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (VII)

**3,5-Бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоновую кислоту.** Кислоту синтезировали по методике [19]. Выход 90%, т. пл. 269–271°C (лит. т. пл. 269–271°C). Содержание основного вещества – 98% (по данным ГХ/МС для триметилового эфира).

**Пропил 3,5-бис(2-пропокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат (I).** Смесь 25 г (0.084 моль) 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоновой кислоты, 65 мл (52.2 г, 0.87 моль) *n*-пропанола и 3 г (0.017 моль) *n*-толуолсульфокислоты в 100 мл толуола нагревали при кипении с насадкой Дина-Старка до окончания отделения воды. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 150 мл толуола, промывали водным раствором гидрокарбоната натрия до pH 7, затем водой и сушили безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривали в вакууме роторного испарителя. Полученное в остатке масло очищали вакуумной перегонкой. При перегонке собирали фракцию с т. кип. 178–182°C (0.031 торр). Масса продукта после перегонки составила 29.4 г (83%). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.89 т J = 7.32 Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 0.91 т J = 7.32 Гц (3H, CH<sub>3</sub>), 1.58–1.72 м (18H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 2.12 с (4H, CH<sub>2</sub>), 2.15 с (1H, CHAd), 3.96–3.98 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 10.48 (CH<sub>3</sub>), 10.60 (CH<sub>3</sub>), 22.07 (CH<sub>2</sub>), 28.69 (CH), 33.66 (C), 37.47 (CH<sub>2</sub>), 40.42 (CH<sub>2</sub>), 42.28 (C), 42.78 (CH<sub>2</sub>), 46.27 (CH<sub>2</sub>), 47.98 (CH<sub>2</sub>), 65.85 (CH<sub>2</sub>), 65.96 (CH<sub>2</sub>), 171.41 (C), 176.78 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 422 (8) [M]<sup>+</sup>, 381 (50), 363 (20), 321 (70), 275 (100), 261 (40), 247 (38), 233 (88), 191 (26), 145 (36), 105 (20), 91 (20), 43 (12). Найдено, %: C 68.26; H 9.03. C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 68.22; H 9.06.

**Изопропил 3,5-бис(2-изопропокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат (II).** Соединение получено аналогично эфиру (I) из 35 г (0.118 моль) 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоновой кислоты и 135 мл (106 г, 1.77 моль) изопропанола. Выход 27.7 г (58%). Т<sub>кип.</sub> 164–168°C (0.031 торр). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1726 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 1.17–1.21 м (18H, CH<sub>3</sub>), 1.43–1.52 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.60–1.70 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.09 с (4H, CH<sub>2</sub>), 2.14 с (1H, CHAd), 4.93–4.98 м (3H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 21.79 (CH<sub>3</sub>), 22.04 (CH<sub>3</sub>), 28.72 (CH), 33.77 (C), 37.42 (CH<sub>2</sub>), 40.49 (C), 42.09 (C), 42.70 (CH<sub>2</sub>), 46.32 (CH<sub>2</sub>), 48.25

(CH<sub>2</sub>), 67.36 (CH), 67.45 (CH), 170.87 (C), 176.29 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 422 (10) [M]<sup>+</sup>, 380 (16), 363 (20), 338 (20), 321 (40), 297 (36), 279 (38), 275 (64), 233 (100), 205 (30), 191 (44), 145 (34), 131 (18), 105 (36), 91 (26), 43 (62). Найдено, %: C 68.20; H 9.09. C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 68.22; H 9.06.

**Бутил 3,5-бис(2-бутокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат (III).** Получен аналогично эфиру (I) из 28 г (0.095 моль) 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоновой кислоты и 80 мл (65 г, 0.88 моль) *n*-бутанола. Выход 27 г (62%), Т. кип. 188–190°C (0.02 торр). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1728 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.91 т J = 7.32 Гц (9H, CH<sub>3</sub>), 1.33–1.37 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1.56–1.60 м (12H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.69–1.73 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.12 с (4H, CH<sub>2</sub>), 2.16 с (1H, CHAd), 4.01–4.03 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 13.77 (CH<sub>3</sub>), 19.28 (CH<sub>2</sub>), 28.70 (CH), 30.75 (CH<sub>2</sub>), 33.67 (C), 37.47 (CH<sub>2</sub>), 40.42 (CH<sub>2</sub>), 42.27 (C), 42.78 (CH<sub>2</sub>), 46.30 (CH<sub>2</sub>), 47.99 (CH<sub>2</sub>), 64.07 (CH<sub>2</sub>), 64.27 (CH<sub>2</sub>), 171.42 (C), 176.78 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 464 (10) [M]<sup>+</sup>, 409 (86), 353 (58), 335 (60), 289 (100), 279 (44), 247 (98), 191 (32), 145 (52), 105 (24), 57 (41). Найдено, %: C 69.82; H 9.53. C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 69.79; H 9.55.

**Пентил 3,5-бис(2-пентилокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат (IV).** Получен аналогично эфиру (I) из 26 г (0.088 моль) 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоновой кислоты и 90 мл (74 г, 0.83 моль) *n*-пентанола. Выход 35.9 г (81%), Т. кип. 220–223°C (0.036 торр). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1730 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.89–0.92 м (9H, CH<sub>3</sub>), 1.29–1.31 м (12H, CH<sub>2</sub>), 1.32–1.73 м (18H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 2.13 с (4H, CH<sub>2</sub>), 2.15 с (1H, CHAd), 4.01–4.03 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.06 (CH<sub>3</sub>), 22.37 (CH<sub>2</sub>), 28.11 (CH<sub>2</sub>), 28.22 (CH<sub>2</sub>), 28.35 (CH<sub>2</sub>), 28.41 (CH<sub>2</sub>), 28.70 (CH), 33.67 (C), 37.47 (CH<sub>2</sub>), 40.39 (CH<sub>2</sub>), 42.26 (C), 42.79 (CH<sub>2</sub>), 46.33 (CH<sub>2</sub>), 48.00 (CH<sub>2</sub>), 64.38 (CH<sub>2</sub>), 64.60 (CH<sub>2</sub>), 171.46 (C), 176.82 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 507 (<1) [M<sup>+</sup> + 1], 437 (10), 367 (12), 303 (20), 279 (18), 261 (26), 191 (18), 145 (26), 105 (20), 55 (24), 43 (100). Найдено, %: C 71.14; H 9.92. C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 71.11; H 9.95.

**Гексил 3,5-бис(2-гексилокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат (V).** Синтезирован аналогично эфиру (I) из 30 г (0.101 моль) 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамantanкарбоновой кислоты и 100 мл (82 г, 0.81 моль) *n*-гексанола. Выход 50.3 г (91%), Т. кип. 244°C (0.036 торр). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1732 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.83 т J = 6.88 Гц (9H, CH<sub>3</sub>), 1.24–1.27 м (18H, CH<sub>2</sub>), 1.49–1.57 м (12H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.62–1.69 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.08 с (4H, CH<sub>2</sub>), 2.12 с (1H, CHAd), 3.96–3.98 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.04

(CH<sub>3</sub>), 22.57 (CH<sub>2</sub>), 25.57 (CH<sub>2</sub>), 25.71 (CH<sub>2</sub>), 28.57 (CH<sub>2</sub>), 28.66 (CH), 31.45 (CH<sub>2</sub>), 33.62 (C), 37.44 (CH<sub>2</sub>), 40.38 (CH<sub>2</sub>), 42.22 (C), 42.76 (CH<sub>2</sub>), 46.27 (CH<sub>2</sub>), 47.93 (CH<sub>2</sub>), 64.30 (CH<sub>2</sub>), 64.50 (CH<sub>2</sub>), 171.31 (C), 176.70 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 549 (<1) [M<sup>+</sup> + 1], 466 (10), 381 (18), 317 (20), 297 (26), 279 (28), 275 (34), 191 (26), 145 (30), 105 (20), 55 (32), 43 (100). Найдено, %: C 72.19; H 10.32. C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 72.22; H 10.29.

**Гептил 3,5-бис(2-гептилокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат (VI).** Получен аналогично эфиру (I) из 24 г (0.081 моль) 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой кислоты и 70 мл (56 г, 0.48 моль) *n*-гептанола. Выход 22.5 г (47%), Т. кип. 253–256°C (0.07 торр). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1730 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.85–0.87 м (9H, CH<sub>3</sub>), 1.26–1.31 м (12H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.53–1.73 м (18H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 2.13–2.14 м (5H, CHAd, CH<sub>2</sub>), 4.00–4.02 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 14.14 (CH<sub>3</sub>), 22.67 (CH<sub>2</sub>), 25.91 (CH<sub>2</sub>), 26.04 (CH<sub>2</sub>), 28.65 (CH<sub>2</sub>), 28.70 (CH), 28.74 (CH<sub>2</sub>), 28.99 (CH<sub>2</sub>), 31.82 (CH<sub>2</sub>), 33.67 (C), 37.47 (CH<sub>2</sub>), 40.38 (CH<sub>2</sub>), 42.27 (C), 42.81 (CH<sub>2</sub>), 46.33 (CH<sub>2</sub>), 47.99 (CH<sub>2</sub>), 64.39 (CH<sub>2</sub>), 64.59 (CH<sub>2</sub>), 171.42 (C), 176.78 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 591 (<1) [M + 1]<sup>+</sup>, 493 (46), 395 (40), 331 (34), 297 (56), 279 (38), 191 (30), 145 (28), 105 (14), 57 (100). Найдено, %: C 73.21; H 10.52. C<sub>36</sub>H<sub>62</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 73.18; H 10.56.

**Изооктил 3,5-бис(2-изооктилокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат (VII).** Синтезирован аналогично эфиру (I) из 25 г (0.084 моль) 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой кислоты и 60 мл (50 г, 0.38 моль) 2-этилгексанола-1. Выход 24 г (45%), Т<sub>кип.</sub> 248–249°C (0.054 торр). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1729 см (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.87–0.89 м (18H, CH<sub>3</sub>), 1.26–1.29 м (18H, CH<sub>2</sub>), 1.31–1.36 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.49–1.55 м (9H, CH<sub>2</sub>, CH), 1.67–1.74 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.14–2.17 м (5H, CHAd, CH<sub>2</sub>), 3.94–3.95 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м. д.: 11.05 (CH<sub>3</sub>), 14.14 (CH<sub>3</sub>), 23.07 (CH<sub>2</sub>), 23.90 (CH<sub>2</sub>), 28.72 (CH), 29.01 (CH<sub>2</sub>), 30.53 (CH<sub>2</sub>), 33.67 (C), 37.50 (CH<sub>2</sub>), 38.73 (CH), 38.82 (CH), 40.36 (CH<sub>2</sub>), 42.41 (C), 42.89 (CH<sub>2</sub>), 46.47 (CH<sub>2</sub>), 48.02 (CH<sub>2</sub>), 66.59 (CH<sub>2</sub>), 66.76 (CH<sub>2</sub>), 171.551 (C), 176.78 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 591 (12), 493 (48), 395 (40), 331 (28), 297 (56), 279 (42), 191 (26), 145 (26), 105 (10), 57 (100). Найдено, %: C 74.04; H 10.82. C<sub>39</sub>H<sub>68</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 74.01; H 10.83.

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 × 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 КВr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Jeol JNM ECX-400 (рабочая частота 400 МГц) в CDCl<sub>3</sub>.

Физико-химические свойства синтезированных триэфиров определяли методами ГОСТ и ASTM (кинематическая вязкость при положительных и отрицательных температурах по ASTM D7042, индекс вязкости (ИВ) 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 (test method B) на алюминиевых тиглях в среде кислорода (35 атм., поток 50 мл/мин) и динамическом режиме (от 70 до 300°C со скоростью 10°C/мин) на приборе DSC 204 HP Phoenix фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия). За начальную температуру окисления (ООТ) по методу ASTM E2009 принимается величина температуры, определенная пересечением двух касательных, проведенных в местах перегиба кривой зависимости ДСК от температуры.

Триэфир ТОТМ выпускается отечественными заводами (Рошальский завод пластификаторов, Уральский завод пластификаторов). Для сравнения использовали результаты испытаний, полученные для партии № 1 (д. изг. 15.07.2012) ТОТМ Рошальского завода пластификаторов по ТУ 2493-449-00203393-2003.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезирован ряд (C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>) сложных эфиров из 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой кислоты и алифатических спиртов (*n*-пропанол, изопропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол, *n*-гексанол, *n*-гептанол, 2-этил-1-гексанол) в присутствии гомогенного катализатора (*n*-толуолсульфонокислоты). Выходы очищенных вакуумной перегонкой эфиров (I–VII) составляют 45–91%.

Данные по физико-химическим свойствам (кинематической вязкости при положительных и отрицательных температурах, индексу вязкости, температуре застывания, температуре вспышки, плотности) и термоокислительной стабильности

**Таблица 1.** Физико-химические свойства эфиров 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой кислоты (I–VII) и ТОТМ

| № образца  | I  | II   | III  | IV   | V  | VI   | VII  | ТОТМ   |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| R =  | –C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                  | –C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                | –C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                | –C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>                | <i>изо</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>     | <i>изо</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>     |
| Брутто-формула   | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>33</sub> H <sub>56</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>39</sub> H <sub>68</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> |
| Молекулярная масса, г/моль                             | 422  | 422  | 464  | 506  | 548  | 590  | 632  | 546  |
| Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с            |  |  |  |  |  |  |  |  |
| – при 100°C  | 5.49   | 7.77   | 5.62   | 5.83   | 6.86   | 8.41   | 14.25  | 8.95   |
| – при 40°C   | 33.70  | 78.19  | 32.80  | 32.25  | 34.42  | 56.02  | 156.4  | 78.61  |
| – при –30°C  | –  | –  | –  | –  | –  | –  | –  | 44466  |
| – при –40°C  | 43252  | –  | 27754  | 21368  | 17287  | 50010  | –  | –  |
| Индекс вязкости, ИВ                                    | 97   | 44   | 110  | 123  | 146  | 118  | 87   | 84   |
| Т. застывания, °C                                      | – 44   | –30  | –48  | –52  | –56  | –50  | –34  | –46  |
| Т. вспышки, °C   | 230  | 212  | 242  | 250  | 264  | 282  | 280  | 260  |
| Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>                  | 1083   | 1082   | 1052   | 1034   | 1013   | 1005   | 1004   | 986  |
| Термоокислительная стабильность по ASTM E2009, ООТ, °C | 221.7  | 215.6  | 220.9  | 217.0  | 215.3  | 215.5  | 208.8  | 213.5  |

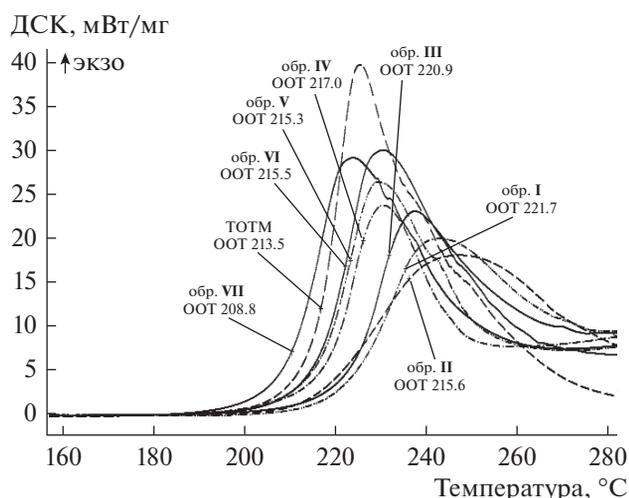
по ASTM E2009 соединений I–VII и триоктилтримеллитата (ТОТМ) приведены в таблице.

Из представленных данных видно, что адамантансодержащие триэфиры с линейным спиртовым остатком (I, III–VI) по сравнению с триэфиром тримеллитовой кислоты близкой молекулярной массы, обладают более высокими вязкостно-температурными характеристиками при положительных и отрицательных температурах. С ростом длины спиртового неразветвленного заместителя от C<sub>3</sub> до C<sub>6</sub> происходит повышение индекса вязкости (ИВ) и температуры вспышки, улучшение температуры застывания, кинематической вязкости при отрицательных температурах. Наилучшими вязкостно-температурными характеристиками обладает соединение V – ИВ 146, вязкость кинематическая при –40°C 17287 мм<sup>2</sup>/с, температура застывания –56°C. При дальнейшем увеличении длины заместителя, что видно по триэфиру VI, наблюдается резкий рост вязкости при положительных и отрицательных температурах, ухудшение ИВ и температуры застывания. Наибольший интерес по комплексу физико-химических свойств, особенно в сравнении с эфиром ТОТМ, представляют эфиры V и VI.

Наличие в структурах триэфиров остатков спиртов изоостроения вместо линейных (эфиры II и VII) приводит к значительному росту вязкости при положительных и отрицательных температурах, ухудшению ИВ, повышению температуры застывания и снижению температуры вспышки. Использование эфиров II и VII может быть инте-

ресно в тех областях, где наиболее важны вязкости при положительных температурах, а уровень вязкости при отрицательных температурах, ИВ и температура застывания не выше минус 30°C носят допустимые значения [20, 21].

На рисунке представлены результаты исследований термоокислительной стабильности триэфиров (способности соединений противостоять окислению без антиокислительных присадок) по ASTM E2009. ТОТМ триэфир тримеллитовой кислоты показал результат с ООТ 213.5°C. Триэфиры 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой кислоты (I–VI) обладают более высокими значениями ООТ 215.3–221.7°C, что более наглядно демонстрирует высота окислительного пика (уменьшение изотермического пика на 10 мВт/мг), причем с ростом величины линейной цепи спиртового радикала наблюдается постепенное снижение ООТ (эфиры I, III–VI). Так у эфиров I и III ООТ выше 220°C (221.7 и 220.9°C соответственно), у эфира III 217.0°C, а у эфиров V и VI с более длинным *n*-алкильным радикалом ООТ около 215°C (215.3 и 215.5°C соответственно). Достаточно серьезная разница в ООТ наблюдается для триэфиров, содержащих разветвленные остатки (II и VII), их стабильность существенно снижается по сравнению с триэфирами, содержащими линейные радикалы. Причем с ростом величины линейной цепи спиртового радикала наблюдается существенное снижение ООТ, так у эфира II ООТ составляет 215.6°C, а у эфира VII только 208.8°C.



**Рис. 1.** Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 триэфиров 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой (I–VII) и тримеллитовой (TOTM) кислот.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние длины и строения спиртового алкильного фрагмента триэфиров 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой на физико-химические и термоокислительные свойства. Проведено сравнение адамантансодержащих эфиров с товарным продуктом триоктилтримеллитатом TOTM. Показана принципиальная возможность замены TOTM на близкие по физико-химическим свойствам, но более термостабильные и не содержащие ароматических фрагментов триэфиры 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение 14.577.21.0237, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEF-I57716X0237) с использованием научного оборудования ЦКП “Исследование физико-химических свойств веществ и материалов”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ohshita J., Hino K., Inata K., Kunai A., Maehara T. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 4301.
- Mansoori G.A., George T.F., Assoufid L., Zhang G. // *Topics in Applied Physics*. 2007. V. 109. P. 426.
- Li Q., Rukavishnikov A.V., Petukhov P.A., Zaikova T.O., Jin C., Keana J.F.W. // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. P. 4862.
- Li Q., Jin C., Petukhov P.A., Rukavishnikov A.V., Zaikova T.O., Phadke A., LaMunyon D.H., Lee M.D., Keana J.F.W. // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. P. 1010.
- Tominaga M., Masu H., Azumaya I. // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. P. 8754.
- Blazek V., Mlinaric-Majerski K., Qin W., Basaric N. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2012. V. 229. P. 1.
- Новикова И.А., Долгополова Т.Н., Апряткин А.Д., Волкова М.В., Таранова М.В., Багрий Е.И. // *Нефтехимия*. 1993. Т. 33. № 1. С. 59 [*Petrol. Chemistry*. 1993. V. 33. № 1. P. 59].
- Головко Л.В., Пилявский В.С., Бойко А.П., Хильчевский А.М., Петренко А.Е. // Патент WO № 2007094746. 2007. Eur. Patent Bulletin. № 40. 2008.
- Podhradská J., Vodicka L., Stepina V. // *J. Synth. Lubr.* 1989. V. 6. P. 123.
- Chung H.S., Chen C.S.H., Schramm S.E., Wentzek S.E. // *Energy Fuels*. 1999. V. 13. P. 641.
- Пилявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головко Л.В. // *Катализ и нефтехимия*. 2001. № 9–10. С. 103.
- Багрий Е.И., Маравин Г.Б. // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 6. С. 467 [*Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 6. P. 418].
- Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климошкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А. // *Журн. Общ. химии*. 2014. Т. 84. № 12. С. 2048.
- 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. // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 2. С. 140 [*Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 2. P. 133.].
- Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Гаврилова В.С., Журавлева Ю.А., Климошкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Рудяк К.Б. // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 6. С. 528 [*Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 8. P. 673].
- Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Малиновская Ю.А., Климошкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А. // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 6. С. 655 [*Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 9. P. 873].
- Матре Э., Буффе А, Гонно К. Патент FR 0002537484. 2016.
- Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. *Пластификаторы для полимеров*. М.: Химия, 1982. 200 с.
- Ивлева Е.А., Гаврилова В.С., Гнусарев Д.И., Осянин В.А., Климошкин Ю.Н. // *Журн. орг. хим.* 2015. Т. 51. № 2. С. 192.
- Дискина Д.Е., Шабалина Т.Н., Занозина И.И., Тыщенко В.А. *Хроматографические и термоаналитические исследования масел и рабочих жидкостей*. Под ред. Шабалиной Т.Н. Самара: ООО “Офорт”, 2011. 160 с.
- Манг Т., Дрезель У. *Смазки. Производство, применение, свойства*. Пер. с англ. 2-ое изд. Под ред. Школьникова В.М. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2010. 944 с.