

УДК 547.912+547.326

## СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СЛОЖНЫХ ТРИЭФИРОВ 1,3,5-АДАМАНТАНТРИОЛА И 7-ЭТИЛ-1,3,5-АДАМАНТАНТРИОЛА

© 2019 г. Е. А. Ивлева<sup>1, \*</sup>, М. Р. Баймуратов<sup>1</sup>, Ю. А. Малиновская<sup>1</sup>, Ю. Н. Климович<sup>1</sup>,  
В. А. Тыщенко<sup>2</sup>, И. А. Куликова<sup>2</sup>, В. В. Поздняков<sup>3, 1</sup>, К. А. Овчинников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, 445000 Россия

<sup>2</sup>Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, Новокуйбышевск, 446200 Россия

<sup>3</sup>АО «ВНИИ НП», Москва, 121609 Россия

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

Поступила в редакцию 15.04.2018 г.

После доработки 30.06.2018 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Осуществлен синтез и изучены физико-химические и термоокислительные свойства ряда триэфиров на основе 1,3,5-адамантантриола и 7-этил-1,3,5-адамантантриола и алифатических кислот C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>. Проведено сравнение свойств полученных эфиров с эфирами пентаэритрита. Синтезированные эфиры имеют температуры застывания ниже минус 40 градусов, диапазон вязкостей при 100°C варьируется от 4.361 до 9.912 мм<sup>2</sup>/с, значения показателей термоокислительной стабильности составляют 221.6–240.3°C.

**Ключевые слова:** сложные эфиры, термоокислительная стабильность, адамантантриол, термостабильные основы масла

**DOI:** 10.1134/S002824211906008X

По мере развития техники с повышением механических, температурных нагрузок в агрегатах и увеличением сроков замены масел непрерывно повышаются требования к основам масел. В связи с этим все большее значение приобретают высокоиндексные базовые масла, имеющие высокую термостабильность, хорошую приемистость к пакетам многофункциональных присадок, хорошие пусковые свойства при низких температурах и необходимую вязкость в пределах рабочих температур.

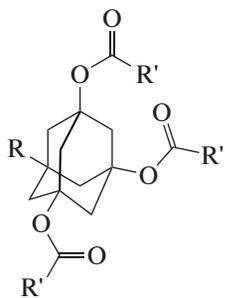
Анализ перспектив развития авиационных ГТД [1] показывает, что в двигателях V–VI поколений уровень рабочих температур масла может достигать 240–250°C. Поэтому одним из основных требований к качеству смазочных масел для авиационных ГТД (Б-3В, ЛЗ-240, ПТС-225 и др.), созданных на основе эфиров пентаэритрита и жирных кислот C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> с использованием комплекса присадок, является их высокая термостабильность, характеризующая способность масла сохранять на необходимом уровне физико-химические и эксплуатационные свойства при длительной работе в двигателе.

Использование адамантана и его производных в качестве структурных субъединиц в современ-

ных материалах обусловлено их высокой термической и термоокислительной стабильностью [2–4]. Одним из перспективных направлений использования производных адамантана является создание высокотемпературных основ масел с повышенными эксплуатационными характеристиками. В качестве таких основ предлагаются адамантансодержащие сложные эфиры [5–17]. В развитии этого направления весьма перспективными представляются полиэфиры, полученные из многоатомных спиртов – 1,3,5-адамантантриола и 1,3,5,7-адамантантетраола. Эти соединения уже нашли свое применение в качестве исходных субстратов в синтезе широкого ряда новых полифункциональных производных с ценными свойствами [18–28]. Поэтому использование их в качестве платформы для создания новых термостабильных основ масел для теплонапряженных газотурбинных двигателей представляется весьма актуальным.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторами был синтезирован и исследован ряд сложных триэфиров 7-R-1,3,5-адамантантриолов:



R = H, R' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (I); R = H, R' = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (II);

R = H, R' = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (III);

R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (IV); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (V);

R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (VI)

Качественные показатели и структуры синтезированных соединений 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 на приставке НВПО. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Jeol JNM EСХ-400 (рабочая частота 400 МГц) в CDCl<sub>3</sub>.

**1,3,5-Адамантантриол** получен по методике [29]. Выход 51%, т. пл. 203–205°С (лит. т. пл. 202–204°С). Содержание основного вещества – 98.5%.

**7-Этил-1,3,5-адамантантриол.** Смесь 50 г (0.3 моль) 1-этиладамантана, 5 г (0.03 моль) N-гидроксифталимида, 0.9 г (0.003 моль) ацетилацетоната кобальта(II) нагревают при интенсивном перемешивании до 60°С в 350 мл ледяной уксусной кислоты. После этого в реакционный сосуд пропускают ток молекулярного кислорода со скоростью 3–5 пузырьков в секунду. Реакционную массу перемешивают при данных условиях в течение 40 ч. После этого добавляют еще 5 г (0.03 моль) N-гидроксифталимида, 0.9 г (0.003 моль) ацетилацетоната кобальта(II) и 1.32 г (0.015 моль) диоксида марганца и продолжают реакцию в заданных условиях еще 20 ч. Затем реакционную массу охлаждают, отфильтровывают диоксид марганца, уксусную кислоту упаривают в вакууме и перепаривают с толуолом 2–3 раза. К остатку добавляют 200 мл метил-*трет*-бутилового эфира, перемешивают при нагревании в течение 1.5 ч и, не охлаждая, фильтруют выпавший осадок 7-этил-1,3,5-адамантантриола, который загружают в аппарат Сокслета и экстрагируют этилацетатом в течение 60 ч. Чистый 7-этил-1,3,5-адамантантриол быстро кристаллизуется из этилацетата; осадок отфильтровывают и сушат. Выход 7-этил-

1,3,5-адамантантриола составляет 35.5 г (45%). Содержание основного вещества – 98.5%. Т. пл. 238–240°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.72 т (3H, J = 7.32 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.08–1.18 м (8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ad), 1.30–1.40 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 4.45 с (3H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 8.1 (CH<sub>3</sub>), 34.6 (CH<sub>2</sub>), 36.8 (C), 48.3 (CH<sub>2</sub>), 52.5 (CH<sub>2</sub>), 70.0 (C). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 212 [M<sup>+</sup>] (10), 164 (12), 138 (36), 127 (54), 110 (20), 58 (74), 55 (78), 43 (100). Найдено, %: C 67.92; H 9.52; C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 67.89; H 9.50.

**Адамантан-1,3,5-триилтрибутаноат (I)** Смесь 24 г (0.13 моль) 1,3,5-адамантантриола, 100 мл масляной кислоты, 30 мл петролейного эфира и 0.57 мл трифторметансульфокислоты нагревают при кипении при интенсивном перемешивании до окончания отделения воды (примерно 16 ч). Реакционную смесь охлаждают, разбавляют 200 мл толуола, промывают 5%-ным водным раствором КОН, затем водой до нейтральной среды, сушат над сульфатом натрия. Растворитель упаривают в вакууме, остаток очищают вакуумной перегонкой, собирая фракцию с т. кип. 155–156°С (0.0081 торр). Масса 26.7 г, выход 52%. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1730 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.89 т (9H, J = 7.56 Гц, CH<sub>3</sub>), 1.56 секстет (6H, J = 7.36 Гц, CH<sub>2</sub>), 2.00–2.01 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.14–2.18 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.36–2.39 м (1H, CHAd), 2.40–2.49 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 13.7 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH), 37.4 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>2</sub>), 44.2 (CH<sub>2</sub>), 79.7 (C), 172.7 (C). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 394 [M<sup>+</sup>] (<1), 305 (17), 246 (12), 219 (20), 176 (82), 147 (50), 105 (18), 71 (100), 43 (48). Найдено, %: C 67.05; H 8.77; C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 66.98; H 8.69.

**Адамантан-1,3,5-триилтрипентаноат (II)** получен аналогично триэфиру (I) из 20 г (0.108 моль) 1,3,5-адамантантриола, 90 мл валериановой кислоты, 0.48 мл трифторметансульфокислоты и 25 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 23 г, выход 49%. Т. кип. 200–202°С (0.030 торр). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1730 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.88 т (9H, J = 7.36 Гц, CH<sub>3</sub>), 1.25–1.35 м (6H, CH<sub>2</sub>), 1.48–1.54 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.00–2.01 м (6H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.09 с (1H, CHAd), 2.17–2.20 м (6H, CH<sub>2</sub>), 2.37–2.49 м (6H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 13.8 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH), 35.2 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (CH<sub>2</sub>), 44.3 (CH<sub>2</sub>), 79.7 (C), 172.9 (C). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 436 [M<sup>+</sup>] (<1), 334 (28), 333 (20), 275 (32), 274 (22), 233 (30), 232 (36), 190 (40), 189 (68), 148 (38), 147 (100), 106 (20), 84 (52), 56 (50). Найдено, %: C 68.83; H 9.30; C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 68.78; H 9.24.

**Адамантан-1,3,5-триилтригексаноат (III)** получен аналогично триэфиру (I) из 18 г (0.098 моль)

1,3,5-адамantanтриола, 90 мл капроновой кислоты, 0.43 мл трифторметансульфокислоты и 30 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 20.8 г, выход 45%. Т. кип. 195–197°C (0.008 торр). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.84 т (9H,  $J = 7.32$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.21–1.27 м (6H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.48–1.55 м (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.95–2.03 м (4H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 2.07 с (1H,  $\text{CHAd}$ ), 2.12–2.17 м (6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.36–2.46 м (6H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.4 ( $\text{CH}_2$ ), 24.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2$ ), 44.2 ( $\text{CH}_2$ ), 79.7 (C), 172.9 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 478 [ $\text{M}^+$ ] (<1), 362 (18), 303 (42), 247 (34), 246 (32), 204 (100), 148 (72), 99 (38), 71 (24), 43 (18). Найдено, %: C 70.32; H 9.73;  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 70.26; H 9.69.

**7-Этиладамantan-1,3,5-триилтрибутоанат (IV)** получен аналогично триэфиру (I) из 14 г (0.066 моль) 7-этил-1,3,5-адамantanтриола, 70 мл масляной кислоты, 0.29 мл трифторметансульфокислоты и 25 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 19 г. Выход 68%. Т. кип. 159–160°C (0.0093 торр). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1734 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.82 т (3H,  $J = 7.56$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 т (9H,  $J = 7.32$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 кв (2H,  $J = 7.56$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 1.52–1.62 м (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.79 с (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 2.11–2.20 м (6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43–2.49 м (6H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.5 ( $\text{CH}_3$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 36.8 (C), 37.4 ( $\text{CH}_2$ ), 43.7 ( $\text{CH}_2$ ), 43.9 ( $\text{CH}_2$ ), 79.9 (C), 172.8 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 422 [ $\text{M}^+$ ] (<1), 333 (8), 204 (36), 175 (60), 133 (54), 70 (100), 42 (98). Найдено, %: C 68.27; H 9.11;  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 68.22; H 9.06.

**7-Этиладамantan-1,3,5-триилтрипентаноат (V)** получен аналогично триэфиру (I) из 26 г (0.122 моль) 7-этил-1,3,5-адамantanтриола, 95 мл валериановой кислоты, 0.54 мл трифторметансульфокислоты и 30 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 17 г. Выход 30%. Т. кип. 185–186°C (0.0081 торр). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1734 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.82 т (3H,  $J = 7.56$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 т (9H,  $J = 7.32$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.25–1.32 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48–1.55 м (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.78 с (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 2.18 т (6H,  $J = 7.32$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 2.39–2.47 м (6H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.5 ( $\text{CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 36.7 (C), 43.7 ( $\text{CH}_2$ ), 43.9 ( $\text{CH}_2$ ), 79.9 (C), 173.0 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 464 [ $\text{M}^+$ ] (<1), 362 (10), 260 (32), 217 (70), 175 (78), 144 (30), 133 (52), 84 (100), 56 (80). Найдено, %: C 69.84; H 9.61;  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 69.79; H 9.55.

**7-Этиладамantan-1,3,5-триилтригексаноат (VI)** получен аналогично триэфиру (I) из 12 г

(0.057 моль) 7-этил-1,3,5-адамantanтриола, 60 мл капроновой кислоты, 0.18 мл трифторметансульфокислоты и 30 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 15 г. Выход 52%. Т. кип. 208–209°C (0.0081 торр). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1736 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.83 т (3H,  $J = 7.56$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 т (9H,  $J = 7.32$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.24–1.34 м (14H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50–1.58 м (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 1.79 с (6H,  $\text{CH}_2\text{Ad}$ ), 2.19 т (6H,  $J = 7.32$  Гц,  $\text{CH}_2$ ), 2.42–2.48 м (6H,  $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 7.5 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 22.4 ( $\text{CH}_2$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 ( $\text{CH}_2$ ), 36.8 (C), 43.7 ( $\text{CH}_2$ ), 43.9 ( $\text{CH}_2$ ), 79.9 (C), 173.0 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 506 [ $\text{M}^+$ ] (<1), 309 (8), 331 (5), 274 (32), 232 (66), 175 (74), 144 (30), 133 (78), 98 (100), 70 (70), 42 (60). Найдено, %: C 77.18; H 10.01;  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 77.11; H 9.95.

Физико-химические свойства синтезированных диэфиров изучали методами ГОСТ и ASTM (кинематическая вязкость при положительных и отрицательных температурах по ASTM D7042, плотность при 20°C по ASTM D7042, температура вспышки в открытом тигле по ГОСТ 4333, температура застывания по ГОСТ 20287, кислотное число по ГОСТ 11362).

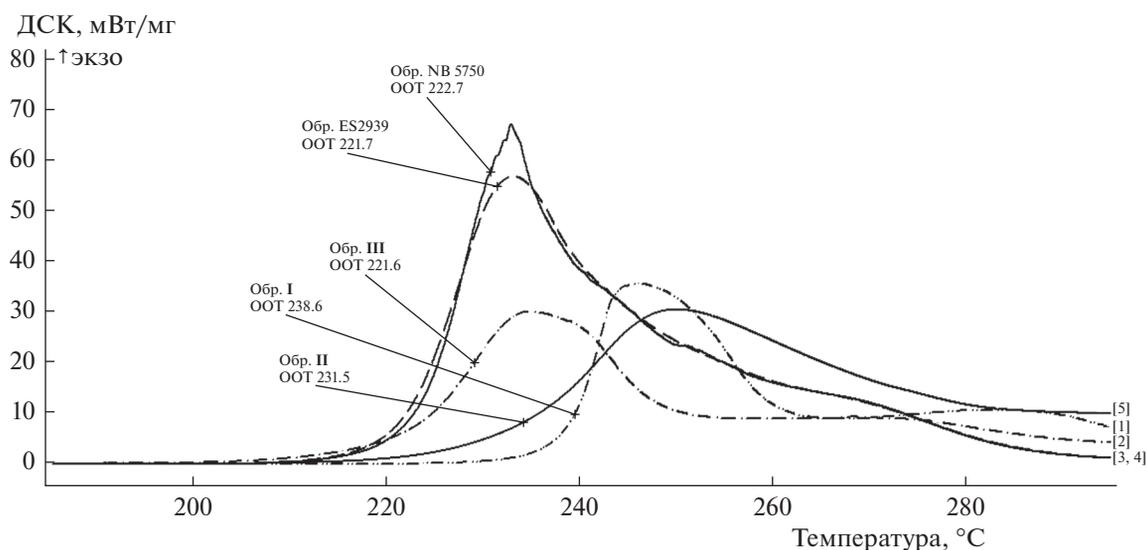
Термоокислительную стабильность образцов в тонком слое исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК ВД) на приборе DSC 204 HP Phoenix фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия) по ASTM E2009 (testmethod B) на алюминиевых тиглях в среде кислорода (35 атм, поток 50 мл/мин) и динамическом режиме (от 70 до 300°C со скоростью 10°C/мин).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были синтезированы два ряда сложных эфиров на основе 1,3,5-адамantanтриола и 7-этил-1,3,5-адамantanтриола и карбоновых кислот  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  линейного строения (масляная, валериановая, капроновая). Выбор данных кислот определялся получением эфиров с необходимыми физико-химическими и термоокислительными свойствами. Синтез сложных эфиров I–VI осуществляли этерификацией в присутствии трифторметансульфокислоты. Выходы эфиров I–VI после очистки вакуумной перегонкой составляют 30–68%.

Данные по физико-химическим свойствам (кинематической вязкости при положительных и отрицательных температурах, температуре застывания, температуре вспышки, плотности) и термоокислительной стабильности по ASTM E2009 соединений I–VI и товарных эфиров пентаэритрита Synative ES2939 и NB5750 представлены в табл. 1.

Четко прослеживается зависимость между строением эфиров двух рядов и их физико-хими-



**Рис. 1.** Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 триэфиров 1,3,5-адамantanтриолов (I–III) и эфиров пентаэритрита.

ческими свойствами — отсутствием или наличием алкильного заместителя у 7-ого атома углерода адамантанового каркаса. Так эфиры I–III имеют более высокую вязкость при положительной и отрицательной температурах, чем эфиры IV–VI. Если у эфиров IV–VI вязкости повышаются с увеличением длины R'-радикала, то у эфиров I–III наблюдается обратная зависимость, что, по-видимому, связано с объемом и пространственным расположением заместителей. Все синтезиро-

ванные эфиры имеют хорошие значения показателя кислотного числа (отсутствие) и температуры застывания ниже –40°C. Остальные показатели зависят от длины алкильного радикала в кислотном остатке — с увеличением количества атомов углерода плотность снижается, температура вспышки повышается, термоокислительные свойства ухудшаются.

На рис. 1–2 представлены результаты исследований термоокислительной стабильности эфиров

**Таблица 1.** Физико-химические свойства эфиров 7-R-1,3,5-адамantanтриолов (I–VI) и эфиров пентаэритрита

№ образца	I	II	III	IV	V	VI	Эфиры пентаэритрита	
	R =	–H	–H	–H	–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Synative
R' =	–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>3</sub> H <sub>7</sub>	–C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	–C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	ES 2939	
Брутто-формула	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>46</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>	Смесь эфиров	Смесь эфиров
Мол. масса, г/моль	394	436	478	422	464	506		
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с:								
при 100°C	9.912	9.461	9.426	4.361	4.713	4.965	4.910	5.013
при 40°C	118.1	91.35	82.57	27.45	32.33	35.82	23.33	23.91
при –30°C	>100000	41964	28447	3535	3625	4105	1947	2040
при –40°C	–	>100000	65500	11054	11406	13200	6411	6716
Температура застывания, °C	–40	–42	–47	–60	–60	–56	–60	–58
Температура вспышки в открытом тигле, °C	246	258	>270	248	262	268	264	262
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	1093	1062	1038	1037	1021	1011	988.6	986.4
Кислотное число, мг КОН/г образца	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Термоокислительная стабильность ASTM E2009, OOT, °C	238.6	231.5	221.6	240.3	233.8	224.9	221.7	222.7

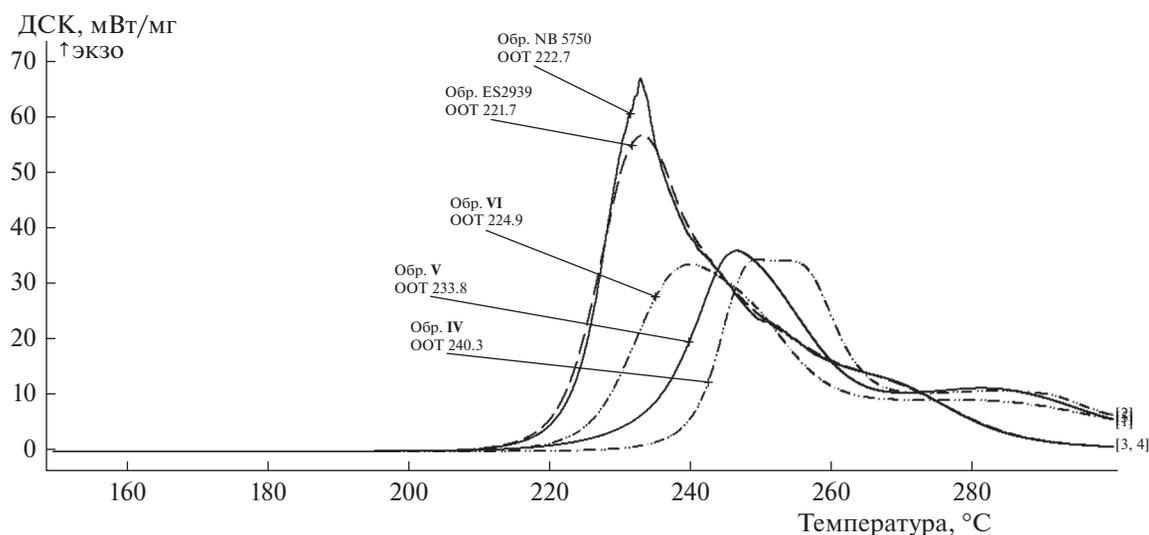


Рис. 2. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 триэфиров 7-этил-1,3,5-адамантантриолов (IV–VI) и эфиров пентаэритрита.

по ASTM E2009 в виде начальной температуры окисления (ООТ). Из представленных данных видно, что с увеличением длины углеводородного радикала от C3 до C5 у эфиров I–VI термоокислительная стабильность постепенно снижается. Эфиры I, II, IV, V, VI обладают более высокими значениями термоокислительной стабильности (ООТ 240.3–224.9°C), а эфир III (ООТ 221.6°C) находится на уровне товарных пентаэритритовых эфиров (ООТ 221.7–222.7°C). Интенсивность окисления эфиров адамантанового ряда (30–35 мВт/мг) примерно в два раза ниже, чем эфиров пентаэритрита (55–65 мВт/мг).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние длины углеводородного остатка и строения эфиров 7-R-1,3,5-адамантантриолов на физико-химические и термоокислительные свойства. Проведено сравнение адамантансодержащих эфиров с товарными пентаэритритовыми эфирами. По результатам исследования физико-химических свойств и термоокислительной стабильности синтезированные эфиры I–VI могут найти применение в качестве высокотемпературных основ смазочных материалов или их компонентов, особенно эфиры IV–VI.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение 14.577.21.0237, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57716X0237).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ивлева Елена Александровна, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5778-860X>

Баймуратов Марат Рамильевич, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3326-5561>

Малиновская Юлия Александровна, д.т.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4880-7041>

Климочкин Юрий Николаевич, д.х.н., профессор, зав. кафедрой, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7335-4040>

Тыщенко Владимир Александрович, д.т.н. генеральный директор

Куликова Ида Аркадьевна, к.т.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7172-2559>

Поздняков Виктор Викторович, к.х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8889-3162>

Овчинников Кирилл Александрович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9298-3475>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин В.И., Алексахин А.А., Яновский Л.С., Дунаев С.В., Хурумова А.Ф. // Двигатель. 2012. Т. 83. № 5. С. 6.
2. Tsai C.-W., Wu K.-H., Yang C.-C., Wang G.-P. // Reactive Functional Polymers. 2015. V. 91–92. P. 11.
3. Tsai C.-W., Wang J.-C., Li F.-N., Chang Y.-C., Wu K.-H. // Mater. Express. 2016. V. 6. № 3. P. 220.
4. Tanaka K., Hiraoka T., Ishiguro F., Jeon J.-H., Chujo Y. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 28107.
5. Ouchi T., Nishimura Y. // Patent US № 8912366. 2014.

6. *Huang M.-Y., Lin J.-C., Lin K.-H., Wu J.-C.* // Patent US № 7488859. 2009.
7. *Kojima A., Saito M.* // Patent US № 7145048. 2006.
8. *Ishii Y., Nakano T., Hirai N.* // Patent US № 6392104. 1998.
9. *Chen C.S. H., Schramm S.E., Wentzek S.E.* // Patent US № 5397488. 1995.
10. *Honna K., Seiki H.* // Patent US № 4990691. 1991.
11. *Honna K., Seiki H.* // Patent US № 4963292. 1990.
12. *Bäckvall J.-E.* Modern Oxidation Methods. 2nd ed. Wiley, 2010. 483 p.
13. *Багрий Е.И., Маравин Г.Б.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 418].
14. *Багрий Е.И., Нехаев А.И., Максимов А.Л.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 123 [Petrol. Chem. 2017. V. 57. № 3. P. 183].
15. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Klimochkin 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].
16. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Малиновская Ю.А., Klimochkin 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].
17. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Гаврилова В.С., Журавлева Ю.А., Klimochkin Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Рудяк К.Б.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 8. С. 528 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 673].
18. *Klarçtke T. M., Krumm B., Widera A.* // ChemPlus-Chem. 2018. V. 83. P. 61.
19. *Fu S.-Q., Guo J.-W., Zhu D.-Y., Yang Z., Yang C.-F., Xian J.-X., Li X.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 67054.
20. *Sayed S.M., Lin B.-P., Yang H.* // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 6148.
21. *Menger F.M., Migulin V.A.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 8916.
22. *Pannier N., Maison W.* // Eur. J. Org. Chem. 2008. P. 1278.
23. *Alexandre P.-E., Schwenger A., Frey W., Richert C.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 9018.
24. *Schwenger A., Frey W., Richert C.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 1.
25. *Schwenger A., Frey W., Richert C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 1.
26. *Tominaga M., Masu H., Azumaya I.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 8754.
27. *Zhu H., Guo J., Yang C., Liu S., Cui Y., Zhong X.* // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 1161.
28. *Yang H., Guo J., Tong R., Yang C., Chen J.-K.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 443.
29. *Ивлева Е.А., Платонов И.А., Klimochkin Ю.Н.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 8. С. 1271 [Rus. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 8. P. 1830].