

УДК 547.912+547.326

## СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СЛОЖНЫХ ДИЭФИРОВ 5,7-ДИМЕТИЛ-1,3-АДАМАНДИОЛА И 5,7-ДИМЕТИЛ-1,3-БИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)АДАМАНТАНА

© 2018 г. Е. А. Ивлева<sup>1, \*</sup>, М. Р. Баймуратов<sup>1</sup>, М. Р. Демидов<sup>1</sup>, А. В. Лукашенко<sup>1</sup>,  
Ю. А. Малиновская<sup>1</sup>, Ю. Н. Климошкин<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>, К. Б. Рудяк<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>Всероссийский научно-исследовательский институт нефтяной промышленности, Москва, Россия

<sup>4</sup>ООО «Объединенный центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»), Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 22.01.2018 г.

Осуществлен синтез и изучены физико-химические и термоокислительные свойства ряда диэфиров на основе 5,7-диметил-1,3-адамантандиола и 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантана и алифатических кислот C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub>. Проведено сравнение свойств полученных эфиров с эфирами триметилпропана и неопентилгликоля.

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

DOI: 10.1134/S0028242118040081

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств и термоокислительной стабильности сложных эфиров, полученных из дигидроксипроизводных адамантана – 5,7-диметил-1,3-адамантандиола и 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантана, и линейных алифатических кислот состава C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub>. Выбор таких объектов исследования обусловлен несколькими аспектами:

– уникальность геометрического строения соединений каркасной структуры, являющихся предметом непрерывных исследований на протяжении нескольких десятилетий [1];

– набор особых эксплуатационных характеристик [2–5];

– практическая значимость полифункциональных производных адамантана [6–8].

В настоящее время в качестве основы синтетических материалов наряду со сложными эфирами двухосновных карбоновых кислот широко используют эфиры, полученные из неоалкилполиолов (неопентилгликоля, триметилпропана, триметилолэтана). Такие сложные эфиры имеют достаточно высокую термоокислительную стабильность и хорошие низкотемпературные свойства, что обуславливает их использование в качестве основы и компонентов синтетических сма-

зочных композиций [9–21], а также исходных субстратов в синтезе макромолекул с ценными прикладными свойствами [22–27].

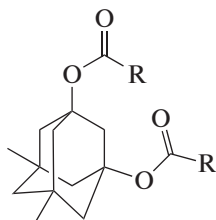
Диэфиры алкиладамантанолов предлагаются в качестве добавок, повышающих окислительную стабильность и вязкость смазочных масел и трансмиссионных жидкостей [28, 29], рабочих жидкостей в газотурбинных установках [30], электроизоляционных масел [31].

В продолжение работ [2–5, 28, 29], в которых изучалась термоокислительная и противоизносная способность диэфиров, в настоящей работе были синтезированы и исследованы физико-химические и термоокислительные свойства ряда сложных диэфиров на основе 5,7-диметил-1,3-адамантандиола и 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантана и линейных алифатических кислот. Два ряда эфиров отличаются расположением сложноэфирных групп относительно адамантанового каркаса. Выбор длины кислотного алифатического остатка определялся получением конечных диэфиров, близких по молекулярной массе, вязкостно-температурным и физико-химическим характеристикам к применяемым широко в промышленности и медицине в настоящее время ди- и триэфирам на основе неопентилгли-

коля (НПГ) и триметилпропана (ТМП), в частности дикаприлат/дикапринат НПГ и трикаприлат/трикапринат ТМП. Наличие метильных групп в узловых положениях каркаса адамантана в молекулах исходных соединений обусловлено улучшением физико-химических характеристик (термоокислительной стабильности, температуры застывания, кинематической вязкости) эфиров, полученных на их основе, по сравнению с незамещенными аналогами [3].

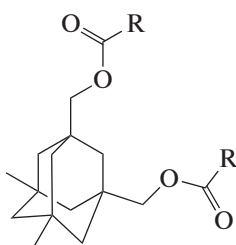
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторами были синтезированы и исследованы два ряда сложных эфиров. Синтез сложных эфиров из 5,7-диметил-1,3-адамантандиола **I–VI** осуществляли этерификацией соответствующих кислот в присутствии гомогенного катализатора (трифторметансульфофосфорной кислоты). Выходы эфиров **I–VI** после очистки вакуумной перегонкой составляют 46–88%:



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**I**), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**II**), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**III**), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**IV**), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**V**), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (**VI**).

Сложные эфиры **VII–X** получены ацилированием 5,7-диметил-1,3-бис(карбоксиметил)адамантана хлорангидридами соответствующих кислот в присутствии триэтиламина. Эфиры **VII–X** получены с выходами 57–80% после очистки вакуумной перегонкой:



R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (**VII**), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (**VIII**), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**IX**), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (**X**).

**5,7-Диметиладамантан-1,3-диол** получен по методике [32]. Выход 61%, т. пл. 217–218°C (лит. т. пл. 217–218°C). Содержание основного вещества 98.5%.

**5,7-Диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантан** получен по методике [29]. Выход 73%, т. пл. 264–265°C (лит. т. пл. 270°C). Содержание основного вещества 99.0%.

**5,7-Диметиладамантан-1,3-диил дипропионат (I)**. Смесь 35 г (0.179 моль) 5,7-диметиладамантан-1,3-диола, 30 г (0.405 моль, 30.5 мл) пропионовой

кислоты и 0.85 г (0.005 моль, 0.5 мл) трифторметансульфофосфорной кислоты в 200 мл петролейного эфира кипятят с насадкой Дина–Старка в течение 10 ч. Реакционную смесь разбавляют 100 мл толуола, промывают три раза 5%-ным водным раствором КОН, затем водой до нейтральной среды, сушат над сульфатом натрия. Растворитель упаривают, остаток пропускают через слой силикагеля (модуль 1), насыщенный триэтиламино, элюируют толуолом. Растворитель упаривают, продукт, полученный в остатке, перегоняют под вакуумом. При перегонке собирают фракцию с т. кип. 110–116°C (0.020 торр). Масса продукта после перегонки составляет 39.2 г. Выход 71%.  $n_D^{20} = 1.4778$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1735 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.92 с (6H, CH<sub>3</sub>), 1.05 т J = 7.36 Гц (6H, CH<sub>3</sub>), 1.12 с (2H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.71–1.78 м (8H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.17–2.22 м (4H, CH<sub>2</sub>), 2.32 с (2H, CH<sub>2</sub>Ad). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 9.2 (CH<sub>3</sub>), 28.8 (CH), 29.1 (CH<sub>3</sub>), 34.7 (C), 43.8 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 50.4 (CH<sub>2</sub>), 81.2 (C), 173.7 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 234 (36), 216 (20), 177 (100), 161 (50), 160 (40), 145 (28), 120 (56), 105 (34), 57 (88). Найдено, %: C 70.13; H 9.12. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 70.10; H 9.15.

**5,7-Диметиладамантан-1,3-диил дибутаноат (II)** получен аналогично диэфиру (**I**) из 23 г (0.117 моль) 5,7-диметиладамантан-1,3-диола, 23 г (0.261 моль, 24 мл) масляной кислоты и 0.85 г (0.005 моль, 0.5 мл) трифторметансульфофосфорной кислоты в 200 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 31.4 г. Выход 80%. Т. кип. 120–126°C (0.020 торр).  $n_D^{20} = 1.4745$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1732 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.87–0.91 м (12H, CH<sub>3</sub>), 1.12 с (2H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.51–1.60 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.75 с (8H, CH<sub>2</sub>Ad), 2.13–2.17 м (4H, CH<sub>2</sub>), 2.31 с (2H, CH<sub>2</sub>Ad). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 13.7 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>3</sub>), 34.7 (C), 37.5 (CH<sub>2</sub>), 43.9 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 81.2 (C), 172.9 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 248 (60), 230 (18), 151 (100), 161 (58), 160 (42), 145 (16), 120 (36), 71 (26), 43 (20). Найдено, %: C 71.43; H 9.57. C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 71.39; H 9.59.

**5,7-Диметиладамантан-1,3-диил дипентаноат (III)** получен аналогично диэфиру (**I**) из 22 г (0.112 моль) 5,7-диметиладамантан-1,3-диола, 25 г (0.245 моль, 27 мл) валериановой кислоты и 0.85 г (0.005 моль, 0.5 мл) трифторметансульфофосфорной кислоты в 200 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 36 г. Выход 88%. Т. кип. 140–146°C (0.027 торр).  $n_D^{20} = 1.4742$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1732 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.84–0.92 м (12H, CH<sub>3</sub>), 1.12 с (2H, CH<sub>2</sub>Ad), 1.25–1.34 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.48–1.55 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.75 с (8H,

CH<sub>2</sub>Ad), 2.14–2.19 м (4Н, CH<sub>2</sub>), 2.31 с (2Н, CH<sub>2</sub>Ad). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 13.7 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>), 27.3 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>3</sub>), 34.7 (C), 35.4 (CH<sub>2</sub>), 43.9 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 81.2 (C), 173.1 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 262 (60), 244 (18), 205 (100), 161 (60), 120 (34), 105 (16), 85 (40), 57 (20). Найдено, %: С 72.52; Н 9.93. C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 72.49; Н 9.95.

**5,7-Диметиладамантан-1,3-диил диоктаноат (IV)** получен аналогично диэфиру (I) из 27.44 г (0.14 моль) 5,7-диметиладамантан-1,3-диола, 40.32 г (0.28 моль) каприловой кислоты и 0.85 г (0.005 моль, 0.5 мл) трифторметансульфонокислоты в 200 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 36 г. Выход 88%. Т. кип.

140–146°C (0.027 торр).  $n_D^{20} = 1.4745$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1732 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.82–0.85 м (6Н, CH<sub>3</sub>), 0.90–0.92 м (6Н, CH<sub>3</sub>), 1.12 с (2Н, CH<sub>2</sub>Ad), 1.18–1.24 м (16Н, CH<sub>2</sub>), 1.51–1.53 м (4Н, CH<sub>2</sub>), 1.73–1.74 м (8Н, CH<sub>2</sub>Ad), 2.13–2.18 м (4Н, CH<sub>2</sub>), 2.31 с (2Н, CH<sub>2</sub>Ad). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (C), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 43.9 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 81.2 (C), 173.1 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 304 (38), 285 (16), 247 (98), 179 (20), 161 (98), 120 (60), 106 (30), 57 (100), 43 (48). Найдено, %: С 74.94; Н 10.80. C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 74.95; Н 10.78.

**5,7-Диметиладамантан-1,3-диил динонаноат (V)** получен аналогично диэфиру (I) из 20 г (0.102 моль) 5,7-диметиладамантан-1,3-диола, 48 г (0.30 моль) пеларгоновой кислоты и 0.85 г (0.005 моль, 0.5 мл) трифторметансульфонокислоты в 200 мл петролейного эфира. Масса продукта после перегонки составляет 22.4 г. Выход 46%.

Т. кип. 195–197°C (0.032 торр).  $n_D^{20} = 1.4748$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1732 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.86 т (6Н, CH<sub>3</sub>, *J* = 6.64 Гц), 0.93 с (6Н, CH<sub>3</sub>), 1.14 с (2Н, CH<sub>2</sub>Ad), 1.22–1.30 м (20Н, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Ad), 1.50–1.57 м (4Н, CH<sub>2</sub>), 1.76 с (8Н, CH<sub>2</sub>), 2.18 т *J* = 7.32 Гц (4Н, CH<sub>2</sub>), 2.32 с (2Н, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.20 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (C), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 44.0 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 81.2 (C), 173.1 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 475 [M–1]<sup>+</sup> (<2), 318 (66), 261 (100), 161 (70), 141 (23), 120 (26), 57 (30). Найдено, %: С 75.57; Н 10.96. C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 75.58; Н 10.99.

**5,7-Диметиладамантан-1,3-диил дидеканоат (VI)** получен аналогично диэфиру (I) из 20 г (0.102 моль) 5,7-диметиладамантан-1,3-диола, 52.7 г (0.31 моль) каприновой кислоты и 0.85 г (0.005 моль, 0.5 мл) трифторметансульфонокислоты в 200 мл петролейного эфира. Масса продукта по-

сле перегонки составляет 23 г. Выход 46%. Т. кип. 205–206°C (0.035 торр).  $n_D^{20} = 1.4750$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1732 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.86 т *J* = 7.32 Гц (6Н, CH<sub>3</sub>), 0.93 с (6Н, CH<sub>3</sub>), 1.14 с (2Н, CH<sub>2</sub>Ad), 1.20–1.33 м (26Н, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Ad), 1.50–1.58 м (4Н, CH<sub>2</sub>), 1.76 с (6Н, CH<sub>2</sub>Ad), 2.18 т *J* = 7.32 Гц (4Н, CH<sub>2</sub>), 2.32 с (2Н, CH<sub>2</sub>Ad). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (C), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 44.0 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>), 81.2 (C), 173.1 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 332 (67), 275 (100), 161 (98), 120 (30), 57 (24), 43 (30). Найдено, %: С 76.14; Н 11.16. C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 76.14; Н 11.18.

**(5,7-Диметиладамантан-1,3-диил)диметандиил дигептаноат (VII)**. К 124 г (75 мл, 1.042 моль) тионилхлорида при кипении медленно прикапывают 45 г (50 мл, 0.346 моль) энантовой кислоты. Полученную смесь нагревают при кипении в течение 30 мин и избыток тионилхлорида упаривают в вакууме. Получают около 50 г хлорангидрида энантовой кислоты в виде желтого масла. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 25 г (0.102 моль) 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантиана, 70 мл триэтиламина, 50 г (0.337 моль) хлорангидрида энантовой кислоты и 200 мл толуола. Полученную смесь нагревают при кипении в течение 3 ч. Выпавший осадок хлоргидрата триэтиламина отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме роторного испарителя. Остаток очищают вакуумной перегонкой, собирая фракцию с т. кип. 200–202°C (0.036 торр).

Масса 37 г, выход 74%.  $n_D^{20} = 1.4750$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1739 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.81–0.85 м (12Н, CH<sub>3</sub>), 1.06–1.09 м (10Н, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.21–1.29 м (16Н, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 2.26 т *J* = 7.32 Гц (4Н, CH<sub>2</sub>), 3.67–3.69 м (4Н, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (C), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (C), 39.9 (CH<sub>2</sub>), 45.1 (CH<sub>2</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (CH<sub>2</sub>), 173.9 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 304 (42), 285 (18), 247 (98), 179 (20), 161 (98), 120 (58), 105 (32), 57 (100), 43 (48). Найдено, %: С 74.98; Н 10.75. C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 74.95; Н 10.78.

**(5,7-Диметиладамантан-1,3-диил)диметандиил диоктаноат (VIII)** получен аналогично диэфиру (VII) из 30 г (0.134 моль) 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантиана, 70 мл триэтиламина, 55 г (0.338 моль) хлорангидрида каприловой кислоты и 200 мл толуола. Масса продукта после перегонки составляет 51 г. Выход 80%. Т. кип. 206–208°C (0.036 торр).  $n_D^{20} = 1.4748$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1739 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.81–0.84 м (12Н,

CH<sub>3</sub>), 1.08–1.12 м (12H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.21–1.25 м (16H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.54–1.58 м (4H, CH<sub>2</sub>), 2.25 т  $J = 7.36$  Гц (4H, CH<sub>2</sub>), 3.67–3.68 м (4H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 29.00 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>3</sub>), 31.2 (C), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (C), 39.9 (CH<sub>2</sub>), 45.4 (CH<sub>2</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (CH<sub>2</sub>), 173.9 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 477 [ $M^+ + 1$ ] (<1), 377 (18), 319 (38), 188 (52), 175 (100), 133 (42), 119 (86), 105 (30), 57 (60), 43 (24). Найдено, %: С 75.60; Н 10.97. C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 75.58; Н 10.99.

**(5,7-Диметиладамантан-1,3-диил)диметандиил диноаноат (IX)** получен аналогично диэфиру (VII) из 25 г (0.112 моль) 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантина, 36 мл триэтиламина, 45 г (0.255 моль) хлорангидрида пеларгоновой кислоты и 250 мл толуола. Масса продукта после перегонки составляет 32 г. Выход 57%. Т. кип. 205–207°C (0.019 торр).  $n_D^{20} = 1.4752$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1739 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.85–0.87 м (12H, CH<sub>3</sub>), 1.10–1.17 м (12H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.25–1.28 м (22H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.57–1.62 м (4H, CH<sub>2</sub>), 2.30 т  $J = 7.36$  Гц (4H, CH<sub>2</sub>), 3.72 с (4H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>), 31.3 (C), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (C), 39.9 (CH<sub>2</sub>), 45.2 (CH<sub>2</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (CH<sub>2</sub>), 174.1 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 505 [ $M^+$ ] (8), 406 (12), 333 (14), 188 (18), 175 (50), 141 (100), 119 (48), 105 (32), 57 (61), 43 (73). Найдено, %: С 76.13; Н 11.15. C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 76.14; Н 11.18.

**(5,7-Диметиладамантан-1,3-диил)диметандиил дидеканоат (X)** получен аналогично диэфиру (VII) из 25 г (0.112 моль) 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамантина, 40 мл триэтиламина, 50 г (0.242 моль) хлорангидрида каприновой кислоты и 300 мл толуола. Масса продукта после перегонки составляет 38 г. Выход 64%. Т. кип. 219–220°C (0.024 торр).  $n_D^{20} = 1.4750$ . ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1739 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 0.84–0.86 м (12H, CH<sub>3</sub>), 1.10–1.17 м (12H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.25–1.28 м (24H, CH<sub>2</sub>Ad, CH<sub>2</sub>), 1.57–1.62 м (4H, CH<sub>2</sub>), 2.30 т  $J = 7.32$  Гц (4H, CH<sub>2</sub>), 3.72 с (4H, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>), 31.3 (C), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (C), 39.9 (CH<sub>2</sub>), 45.2 (CH<sub>2</sub>), 50.7 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (CH<sub>2</sub>), 174.1 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 534 [ $M^+ + 1$ ] (10), 505 (16), 420 (34), 188 (52), 175 (34), 133 (42), 155 (90), 119 (38), 57 (65), 43 (100). Найдено, %: С 76.61; Н 11.33. C<sub>34</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 76.64; Н 11.35.

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>.

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

Термоокислительную стабильность образцов в тонком слое исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК ВД) по ASTM E2009 (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).

Для сравнения использовали результаты испытаний, полученные для образцов товарных эфиров неопентилполиолов: дикаприлат/дикапринат НПП (торговое название Waglinol 2/10480), трикаприлат/трикапринат ТМП (торговое название Waglinol 3/13480) фирмы IQL.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по физико-химическим свойствам (кинематической вязкости при положительных и отрицательных температурах, индексу вязкости, температуре застывания, температуре вспышки, плотности) и термоокислительной стабильности по ASTM E2009 соединений I–X и эфиров ТМП и НПП приведены в табл. 1.

В отличие от смазывающих свойств, которые улучшаются с ростом углеводородной цепочки [28], термоокислительные свойства адамантансодержащих эфиров прочно связаны с их строением. Из полученных данных видно, что за исключением эфира I, остальные эфиры имеют хорошие температуры застывания ниже –40°C. По остальным показателям прослеживается зависимость между строением эфиров, а именно расположением сложноэфирной группы относительно адамантанового каркаса. Так эфиры I–VI имеют более высокую вязкость при положительной и отрицательной температурах и более низкий индекс

Таблица 1. Физико-химические свойства эфиров 5,7-диметил-1,3-адамantanдиола (I–VI) и 5,7-диметил-1,3-бис(гидроксиметил)адамantanа (VII–X), эфиров НПГ и ТМП

№ образца	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Трикаприлат/трикапрират ТМП	Дикаприлат/дикапрират НПГ
R =	$-C_2H_5$	$-C_3H_7$	$-C_4H_9$	$-C_7H_{15}$	$-C_8H_{17}$	$-C_9H_{19}$	$-C_6H_{13}$	$-C_7H_{15}$	$-C_8H_{17}$	$-C_9H_{19}$	$-C_7H_{15}$ , $-C_9H_{19}$	$-C_7H_{15}$ , $-C_9H_{19}$
Брутто-формула	$C_{18}H_{28}O_4$	$C_{20}H_{32}O_4$	$C_{22}H_{36}O_4$	$C_{28}H_{48}O_4$	$C_{30}H_{52}O_4$	$C_{32}H_{56}O_4$	$C_{28}H_{48}O_4$	$C_{30}H_{52}O_4$	$C_{32}H_{56}O_4$	$C_{34}H_{60}O_4$	Смесь	Смесь
Молекулярная масса, г/моль	308.41	336.47	364.52	448.68	476.73	504.78	448.68	476.73	504.78	532.84	524–584	364–416
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с:												
при 100°С	3.98	4.22	4.94	7.15	7.57	7.28	5.77	6.16	6.44	7.13	4.39	2.51
при 40°С	44.41	35.64	34.80	50.59	70.19	52.78	32.08	38.46	43.38	48.17	19.49	8.30
при –30°С	–	26.046	12.595	30.718	33.194	20.338	8.225	10.536	13.709	13.195	13.32	273.0
при –40°С	–	>100000	>100000	75.225	>100000	>100000	38.512	50.506	68.076	>100000	3989	690.3
Индекс вязкости	–4	22	62	99	57	96	123	106	97	106	139	137
Температура застывания, °С	–26	–48	–40	–46	–52	–50	–44	–46	–48	–40	–45	–54
Температура вспышки, °С	194	190	204	232	250	258	226	238	252	262	256	210
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	1067	1033	1018	979	966	946	983	976	968	956	942	914
Термоокислительная стабильность по ASTM E2009, ООТ, °С	242.5	241.7	234.2	224.9	197.9	191.6	212.90	214.96	216.34	210.25	215.8	214.1
												СО вспыш- кой

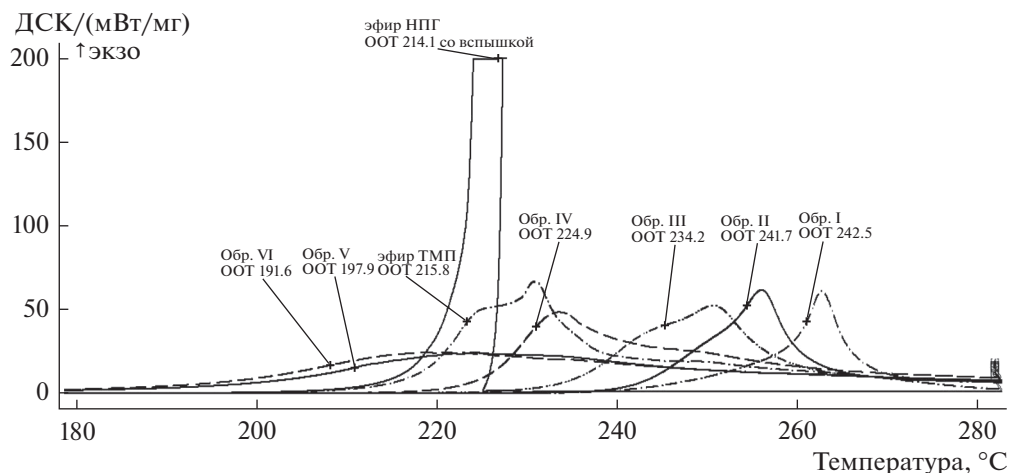


Рис. 1. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров 5,7-диметил-1,3-адамандиола (I–VI) и эфиров неопентилполиолов.

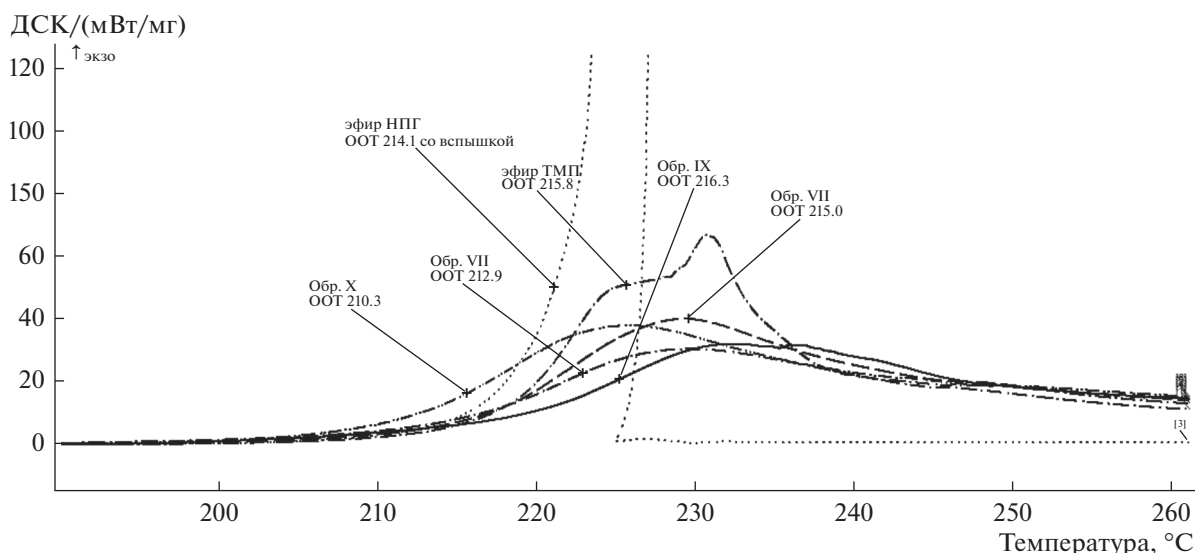


Рис. 2. Термоокислительная стабильность по ASTM E2009 диэфиров 5,7-диметил-1,3-бис(карбоксиметил)адамантана (VII–X) и эфиров неопентилполиолов.

се вязкости (ИВ), чем эфиры VII–X. Пространственно менее затрудненные эфиры ТМП и НПГ имеют более низкие уровни вязкости при положительных и особенно отрицательных температурах, более высокие ИВ.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследований термоокислительной стабильности эфиров (способности соединений противостоять окислению без антиокислительных присадок) по ASTM E2009 в виде начальной температуры окисления (OOT). Из представленных данных видно, что наименее стабилен при высоких температурах эфир НПГ – при его испытании при температуре 214°C произошло бурное окисление со вспышкой. Эфиры I–VI, у которых сложноэфирная

группа непосредственно связана с адамантовым каркасом, обладают более высокими значениями термоокислительной стабильности (OOT 224.9–242.5°C), причем с ростом длины углеводородного радикала от C<sub>2</sub> до C<sub>7</sub> она постепенно снижается. Несколько выпадают из этой серии эфиры V и VI; по-видимому, это связано с деструкцией, которая могла произойти при их перегонке, что отчасти подтверждают более низкие выходы этих эфиров. Схожие эфиры VII–X и эфир ТМП показали достаточно близкие значения OOT (210–215°C), однако интенсивность окисления эфиров адамантового ряда 30 мВт/мг была примерно в два раза ниже, чем для эфира ТМП 50–60 мВт/мг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние длины углеводородного остатка и строения эфиров дигидроксипроизводных адамантана на физико-химические и термоокислительные свойства. Проведено сравнение адамантансодержащих эфиров с товарными продуктами дикаприлат/дикапринат неопентилгликоля, трикаприлат/трикапринат триметилпропана. Показана принципиальная возможность применения эфиров дигидроксипроизводных адамантана, в частности более стабильных эфиров I–IV, в качестве основ смазочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение 14.577.21.0237, уникальный идентификатор ПНИЭР RFME-FI57716X0237) с использованием научного оборудования ЦКП “Исследование физико-химических свойств веществ и материалов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Diereks C.S., Kalmutzki M.J., Yaghi O.M.* // *Molecules*. 2017. V. 22. I. 9. P. 1575.
2. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климочкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А.* // *Журн. общ. химии*. 2014. Т. 84. № 12. С. 2048.
3. *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.* // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 2. С. 140 [*Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 2. P. 133].
4. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Гаврилова В.С., Журавлева Ю.А., Климочкин 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].
5. *Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Малиновская Ю.А., Климочкин 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].
6. *Stimac A., Sekutor M., Mlinaric-Majerski K., Frkanec L., Frkanec R.* // *Molecules*. 2017. V. 22. I. 2. P. 297.
7. *Tian W., Li X., Wang J.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 2531.
8. *Багрий Е.И., Нехаев А.И., Максимов А.Л.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 2. С. 123 [*Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 3. P. 183].
9. *Li R.-J., Chen L., Jan Z.-C.* // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2012. V. 89. P. 75.
10. *Wilson J.R.H.* // *Pat. US № 20150105575*. 2015.
11. *Lindén A., Tonttila A., Tonttila M.* // *Patent WO № 1997033954*. 1997.
12. *Lindén A., Tonttila A., Tonttila M.* // *Patent WO 2010/014238*. 2010.
13. *Zulkifli N.W.M., Kalam M.A., Masjuki H.H., Junus R.* // *Procedia Engineering*. 2013. V. 68. P. 152.
14. *Zhang T., Howell B.A., Smith P.B.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 116. P. 1369.
15. *Kania D., Junus R., Omar R., Rashid S.A., Jan B.M.* // *J. Petrol. Sci. Engineering*. 2015. V. 135. P. 177.
16. *Liao D., He J., Mao L., Xu J.* // *Industrial Lubrication and Tribology*. 2015. V. 67. P. 449.
17. *Eisenacher M., Schalapski K., Strutz H.* // *Patent US № 9353032*. 2016.
18. *Eisenacher M., Schalapski K., Heymanns P., Lukas R., Strutz H.* // *Pat. US № 9133083*. 2015.
19. *Saito M., Okido T., Eto H., Adegawa K.* // *Patent US № 9234155*. 2016.
20. *Rinklieb R., Rettemeyer D., Scherer M.* // *Patent US № 8969267*. 2015.
21. *Takigawa K., Saito M., Okido T., Takahashi K.* // *Patent US № 9005470*. 2015.
22. *Jeong J., Kim H., Lee S., Choi H., Jeon H.B., Paik H.-J.* // *Polymer*. 2015. V. 72. P. 447.
23. *Liu D., Li C., Xu J., Zhou D., Wang H., Sun P., Jiang H.* // *Polymer*. 2017. V. 113. P. 274.
24. *Zou L., Liu J., Liu X., Chen J. J.* // *Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. P. 1399.
25. *Qiang T., Bu Q., Huang Z., Wang X.* // *J. Surfact. Deterg.* 2014. V. 17. P. 215.
26. *Liu Y., Fan Z. J.* // *Polymer Sci. A*. 2015. V. 53. P. 904.
27. *Higham A.K., Garber L.A., Latshow D.C., Hall C.K., Pojman J.A., Khan S.A.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 821.
28. *Пилявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головкин Л.В.* // *Катализ и нефтехимия*. 2001. № 9–10. С. 103.
29. *Багрий Е.И., Маравин Г.Б.* // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 6. С. 467. [*Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 6. P. 418.]
30. *Podehradská J., Vodicka L., Stepina V.* // *J. Synth. Lubr.* 1989. V. 6. P. 123.
31. *Chung H.S., Chen C.S.H., Schramm S.E., Wentzek S.E.* // *Energy Fuels*. 1999. V. 13. P. 641.
32. *Моисеев И.К., Багрий Е.И., Климочкин Ю.Н., Долгополова Т.Н., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л.* // *Изв. АН. СССР. Сер. хим.* 1985. Т. 9. С. 2141. [*Russ. Chem. Bull.* 1985. V. 9. P. 1980].