

УДК 547.461/462;547.599.2

DOI: 10.15372/ChUR2021320

## Алициклические и циклические производные дикарбоновых кислот

Ф. С. КЕРИМОВА

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку (Азербайджан)**E-mail: fax\_8181@mail.ru*

(Поступила 20.08.20; после доработки 08.12.20)

### Аннотация

Представлен краткий обзор результатов исследований в области получения линейных и полициклических производных дикарбоновых кислот. Интерес к указанным соединениям обусловлен широкой и разнообразной областью их применения в технике, в агрохимической и фармацевтической промышленности, в качестве биологически активных, душистых веществ, присадок к смазочным маслам, пластификаторов, стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов и т. д. Биологически активные соединения – производные бисамидов дикарбоновых кислот, обладающие антибактериальными, противовирусными, противосудорожными, противоопухолевыми, анальгетическими, фунгицидными свойствами, применяются для профилактики и лечения сердечно-сосудистых, вирусных и онкологических заболеваний. Большой интерес представляет также высокая термическая и термоокислительная стабильность производных адамантана на основе дикарбоновых кислот. Данные соединения, в силу присущих им свойств, обусловленных наличием каркасного фрагмента, используются в синтезе высокомолекулярных соединений, производстве горюче-смазочных материалов или в качестве добавок к ним. Рациональное использование более доступного, дешевого сырья и возможности получения на его основе производных дикарбоновых кислот с более высоким выходом предопределяет актуальность исследований, направленных на поиск новых и перспективных методов синтеза этих соединений.

**Ключевые слова:** дикарбоновые кислоты, сложные эфиры, линейные и циклические производные дикарбоновых кислот, смазочные масла

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сложные эфиры дикарбоновых кислот и эфиры многоатомных спиртов – хорошие смазки для различных современных приборов, аппаратов и механизмов, требующих таких эксплуатационных качеств от смазочных материалов, которыми не обладают минеральные смазочные масла и животные жиры. Эти эфиры используются также в качестве гидротормозных жидкостей, белых масел для текстильной промышленности, компонентов для различных консистентных смазок и т. д. В чистом виде они обычно не обладают всеми теми свойствами, которые требуются для их приме-

нения, а именно: весьма пологой кривой зависимости вязкости от температуры в интервале от  $-60$  до  $+200$  °С, относительно малой вязкостью при низких температурах, низкой температурой застывания, малой испаряемостью, термической стабильностью, способностью не вызывать коррозию различных металлов и пр. Для устранения перечисленных недостатков используются специальные добавки, присадки – вязкостные, антиокислительные и антикоррозионные, которые в небольших количествах обеспечивают возможность на основе сложных эфиров дикарбоновых кислот получить смазочные материалы, удовлетворяющие вышеперечисленным требованиям. Производные дикарбоновых кис-

лот являются также ключевыми реагентами при синтезе полимерных материалов и биологически активных препаратов широкого спектра действия. В представленном обзоре рассматриваются результаты исследований по синтезу, свойствам и применению некоторых классов производных дикарбоновых кислот, в частности диэфиров на базе двухосновных кислот и одноатомных спиртов линейного и разветвленного строения, циклических производных бисамидов, малеиновой кислоты, би- и тетрациклических эфиров.

### СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА И ДОБАВКИ

Смазочные масла на базе сложных эфиров дикарбоновых кислот занимают одно из ведущих мест в нефтехимическом производстве. Постоянный спрос на синтез новых смазочных масел обусловлен совершенствованием их смазывающих свойств и качества.

Синтез диэфиров некоторых дикарбоновых кислот, нашедших применение в качестве компонента смазочных масел, осуществлен переэтерификацией их диметилловых эфиров с 2-этилгексанолом и 3,5,5-триметилгексанолом по схеме 1 [1].

Определены их основные физико-химические свойства и совместимость с синтетическими маслами на основе полиальфаолефинов, оценена устойчивость к испарению под воздействием термоокислительных факторов и к гидролитическому разложению. Установлено, что линейные адипинаты и себацаты 2-этилгексанола и 3,5,5-триметилгексанола, а также олигомерные сложные эфиры, с концевой 2-этилгексильной группой, могут быть использованы в качестве компонентов смазочных масел. Добавление этих сложных эфиров к синтетическим полиальфаолефиновым маслам способствует снижению температуры застывания на 40 °С, улучшению индекса вязкости и смазывающих свойств по сравнению с базовым маслом. Результаты показали, что исследованные полиальфаолефиновые масла с добавками диалкилкарбонатов характеризовались слишком низкой температу-

рой кипения, о чем свидетельствует содержание большого количества (19–22 %) летучих компонентов в масле после смешения, тогда как диалкиладипинаты и диалкилсебацаты, содержащие в своих структурах метоксильные группы, оказались несмешиваемыми с базовым полиальфаолефиновым маслом.

Реакцией этерификации глутаровой кислоты с различными спиртами линейной структуры (октанол, деканол, додеканол) в присутствии катализатора *n*-толуолсульфоновой кислоты синтезированы соответствующие диэфиры и определена окислительная стабильность, вязкость, температура вспышки и температура застывания синтезированных веществ [2]. Установлено, что при комнатной температуре дидодецил глутарат – твердое вещество с температурой вспышки 210 °С, а диоктил глутарат и додецил глутарат имеют жидкую консистенцию. Диэфиры глутаровой кислоты характеризуются низкой температурой застывания и температурой окислительной стабильности выше 187 °С, что положительно влияет на их свойства.

В работе [3] описан синтез ряда сложных эфиров на основе олеинового спирта и некоторых дикарбоновых кислот, обладающих хорошими смазывающими и вязкостно-температурными свойствами. Так, диолеилпимелат, диолеил-адипинат, диолеилглутарат и диолеилсукцинат характеризуются низкой температурой застывания: –10, –12, –16 и –20 °С соответственно. Определено, что температура вспышки диолеилдодекандионата составляет 305 °С, температура окислительной стабильности равна 183 °С, что подтверждает хорошие смазывающие показатели этого соединения. Показано, что с увеличением количества углерода в составе дикарбоновой кислоты температура вспышки эфира увеличивается, в то время как его окислительную стабильность определяет ненасыщенный олеиновый спирт. Трибологические исследования показали, что указанные диэфиры, за исключением диолеилдодекандионата, являются неньютоновскими жидкостями. Они обладают низкими коэффициентами трения и могут быть использованы в качестве базовых смазочных масел.



Схема 1. Синтез диэфиров угольной, адипиновой и себаценовой кислот, где  $n = 4$  – адипиновая,  $n = 8$  – себаценовая кислоты; R = 2-этилгексанол, 3,5,5-триметилгексанол.

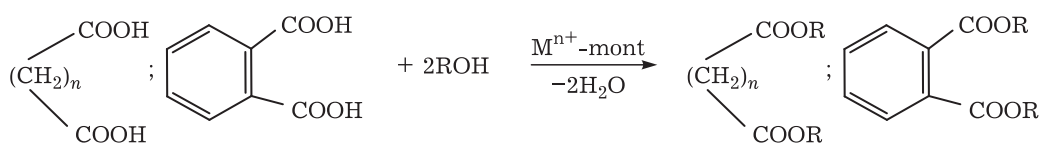


Схема 2. Синтез диэфиров малоновой, малеиновой, янтарной, адипиновой и фталевой кислот.

Исследовано взаимодействие норборнена с дикарбоновыми кислотами – щавелевой, малоновой, янтарной и малеиновой – в присутствии катализатора эфирата трехфтористого бора с получением на первой стадии бициклических моноэфиров перечисленных кислот, определены оптимальные условия синтеза моноэфиров (температура 90 °С, молярное соотношение 1 : 1, продолжительность 4 ч) с выходом в пределах 80–90 мас. %. На второй стадии, взаимодействием синтезированных моноэфиров с насыщенными одноатомными спиртами ряда  $C_2$ – $C_7$  в присутствии гетерогенного катализатора КУ-2-8 в Н-форме получены соответствующие диэфиры вышеуказанных кислот, которые рассматривались в качестве добавки к синтетическим маслам с целью улучшения их эксплуатационных свойств [4–6].

Синтез диэфиров таких дикарбоновых кислот, как малоновая, малеиновая, янтарная, адипиновая и фталевая, с простыми спиртами (этанолом, пропанолом, бутанолом, 2-метил-2-пропанолом, фенолом и *n*-крезолом) осуществлен в присутствии катализаторов на основе модифицированной металлами монтмориллонитовой глины ( $M^{n+}$ -монт;  $M^{n+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ ). В качестве катализатора авторы использовали богатый смектитом белый монтмориллонит ГК-129 следующего состава, %:  $SiO_2$  67.2,  $Al_2O_3$  15.2,  $Fe_2O_3$  1.9,  $MgO$  3.2,  $CaO$  1.92,  $Na_2O$  2.58,  $K_2O$  0.09, с катионообменной емкостью 0.8 мг-экв/г. Установлена относительно высокая активность  $Al^{3+}$ -монтмориллонита, в присутствии которого выход эфиров составил 94 % (схема 2). Использование катализаторов из монтмориллоновой глины позволяет осуществлять процесс в мягких

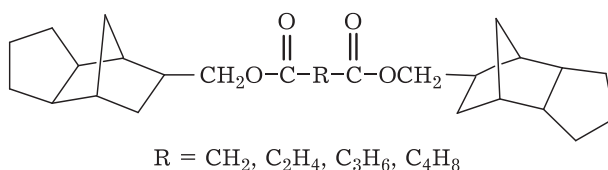


Схема 3. Эфиры ди-(трициклодеканметилол)а.

условиях (экологическая совместимость, низкая себестоимость, высокая селективность, возможность повторного использования и простота эксплуатации, отсутствие агрессивных кислых каталитических систем, способствующих коррозионным побочным процессам и образованию кислых отходов реакции). Реакция удовлетворяет требованиям “зеленой химии” и нашла практическое применение [7].

В качестве добавок к маслам рекомендованы также высококипящие эфиры ди-(трициклодеканметилол)а, полученные с выходом 50–60 % в результате реакции этерификации гидроксиметилтрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декана с малеиновой, адипиновой, малоновой, фталевой, терефталевой, янтарной и себациновой кислотами (схема 3) [8–10].

Исследованы вязкостно-температурные свойства и термоокислительная стабильность синтезированных сложных эфиров диметиладамтандикарбоновых кислот с алифатическими спиртами, а также эфиры диметиладамтандикарбинола с алифатической кислотой. Указанные эфиры рассмотрены в качестве потенциальных компонентов для высокотемпературных смазочных масел (схема 4) [11–12].

С выходом 77–83 % осуществлен синтез сложных диэфиров из 1,3-адамантилдиуксусной, 5-этил-1,3-адамтандикарбоновой и 5-этил-3-карбоксо-1-адамантилуксусной кислот и али-

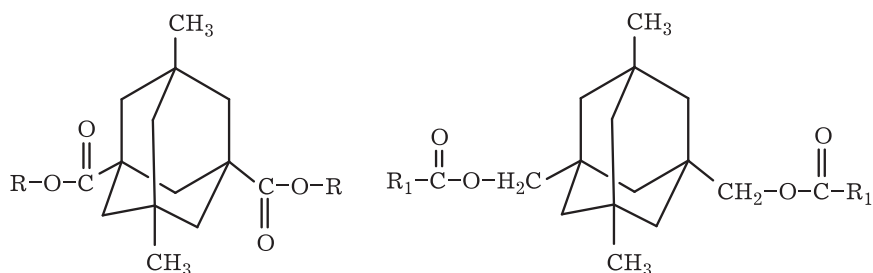


Схема 4. Сложные эфиры диметиладамтанкарбинола.

фатических спиртов (*n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол и *n*-гексанол) в присутствии гомогенного катализатора – *n*-толуолсульфоновой кислоты [13]. Изучены физико-химические (кинематическая вязкость при положительной и отрицательной температуре, индекс вязкости, температура застывания, температура вспышки, плотность), а также термоокислительные свойства диэфиров. Проведено сопоставление свойств полученных эфиров со свойствами диэфиров адамантанкарбоновой кислоты, а также диэфиров адипиновой и себациновой кислот, которые ранее применялись в качестве синтетических масел и гидравлических жидкостей. Установлено, что по сравнению с диэфирами адипиновой и себациновой кислот аналогичной структуры все исследуемые производные адамантана, содержащие диэфиры дикарбоновой кислоты, отличаются высокой термической стойкостью и лучшими физико-химическими характеристиками.

Композиция, включающая *N*-замещенный бисамид или сложный эфир амида щавелевой кислоты, содержащий в структуре по меньшей мере две гидрокарбоксыльные группы с 12–22 атомами углерода, предложена для использования в качестве модификатора трения для автоматической коробки передач [14].

#### ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Эфиры дикарбоновых кислот, содержащие функциональные группы, представляют интерес в качестве мономера в реакции синтеза полимера и сополимера различного состава и назначения, в частности синтеза сополимеров на основе диметилвых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ДМЭ), которые, в свою очередь, получают по реакции Дильса–Альдера из побочного продукта нефтяного пиролиза – дициклопентадиена и диметилмалеата [15]. В результате реакции образуется смесь

изомеров *экзо,экзо*- и *эндо,эндо*-ДМЭ в количестве 40 и 60 мас. % соответственно (схема 5).

Сополимеры ДМЭ с бифункциональным мономером *экзо,экзо*-*N,N'*-гексилден-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимидом) характеризуются повышенной прочностью, термической стабильностью и стойкостью к агрессивным средам. В результате процесса метатезисной полимеризации образуется материал сетчатой структуры. В качестве катализатора использован катализатор типа Ховойды–Граббса II поколения при массовом соотношении катализатор/мономер, равном 1 : 15 000.

Показана возможность синтеза шарнирнорестничных полиимидов с желаемой пространственной структурой на основе синтезированных *N*-аминоимидов полихлорированных циклических дикарбоновых кислот [16]. Ацилирование *N*-алкил (арил) аминоимидов 1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты **1** и 1,2,3,4,11,11-гексахлортрицикло[6.2.1.0<sup>5,10</sup>]-ундец-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты **2** малеиновым ангидридом при температуре 150 °С в среде диметилформамида (ДМФ) приводит к получению *N,N'*-малеиналкил (арил) замещенных имидов 1,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты **3** и *эндо,экзо*-1,2,3,4,11,11-гексахлортрицикло[6.2.1.0<sup>5,10</sup>]-ундец-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты **4**. С целью получения диен-диенофил бисимидов *N,N'*-малеиналкил (арил) замещенного имида 1,2,3,4-тетрахлорциклогекса-1,3-диен-5,6-дикарбоновой кислоты **5** и *эндо,экзо*-2,3,4,5-тетрахлорбицикло[4.4.0]дека-2,4-диен-8,9-дикарбоновой кислоты **6** синтезированные бисимиды **3** и **4** введены в реакцию с пиридином и уксусным ангидридом в среде ДМФ (схема 6).

Синтез *N*-адамантил-*экзо*-норборнен-5,6-дикарбоксиимиды (схема 7), идентификация и получение сополимеров на его основе метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла под действием рутениевого катализатора типа Ховойды–Граббса II поколения описан в работе [17].

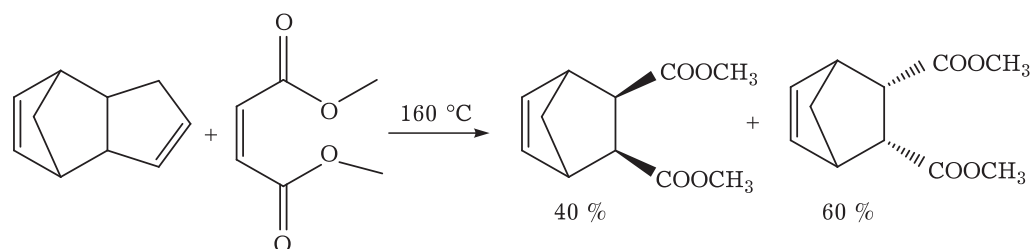


Схема 5. Синтез диметилвых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты.

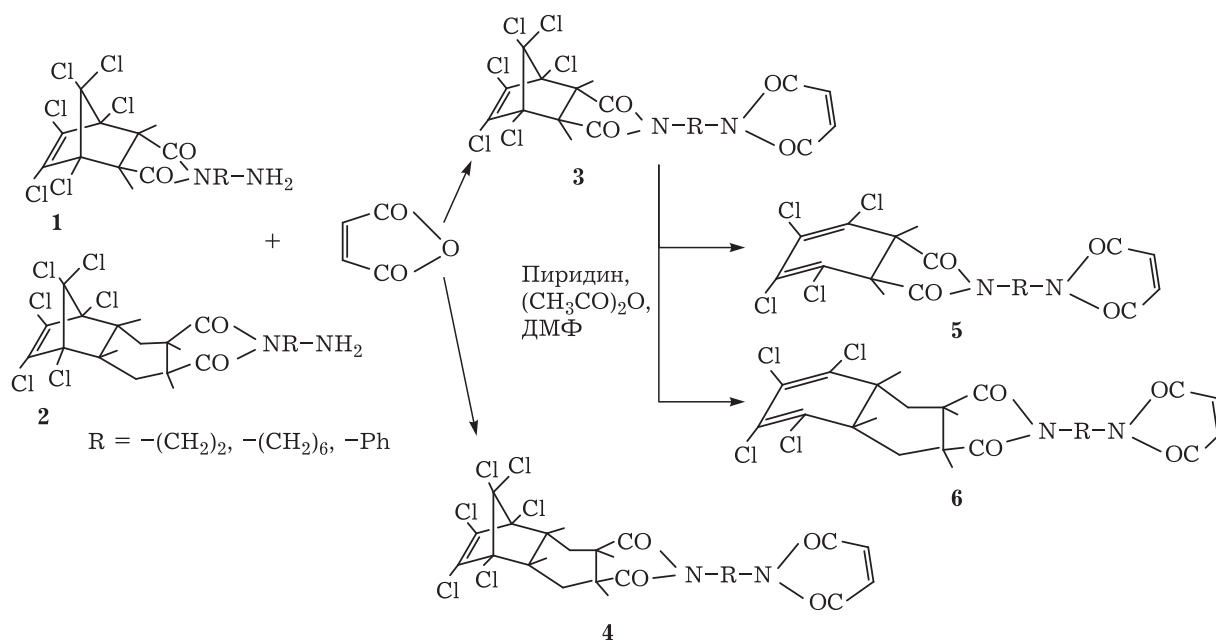


Схема 6. Схема синтеза *N,N'*-малеиналкил (арил)имид 1,2,3,4-тетрахлорциклогекса-1,3-диен-5,6-дикарбоновой кислоты **5** и 2,3,4,5-тетрахлорбисцикло[4.4.0]дека-2,4-диен-8,9-дикарбоновой кислоты **6**.

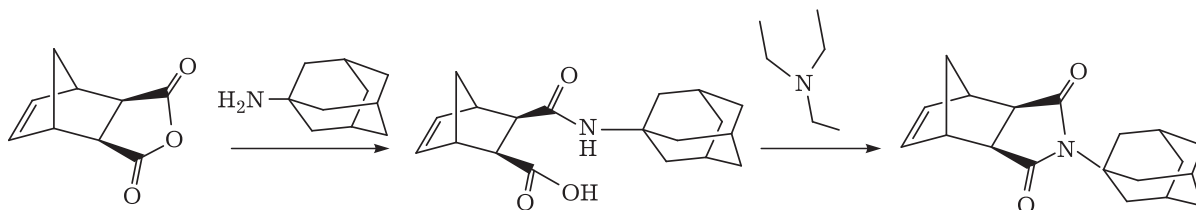


Схема 7. Синтез *N*-адамантил-экзо-норборнен-5,6-дикарбоксимиды.

С использованием [18] в качестве мономерно-го сырья смеси *эндо*- и *экзо*-диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновых кислот в соотношении 3 : 2, а в качестве сшивающего агента этиленгликольдинорборнен-5-карбоксилата (ЭГДНК) с участием катализатора [1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлоро-(2-(*N,N*-диметиламинометил)бензилиден)рутения в атмосфере азота синтезированы сополимеры с температурой стеклования в диапазоне от 80 до 86 °С при концентрации ЭГДНК, равной 10 %. Реакционная масса сначала выдерживалась 20 мин при температуре 80 °С, а затем 20 мин при температуре 140 °С.

Исследованием фотофизических и термических свойств ряда полинорборнен-дикарбоксимидов с донорно-акцепторными связями, синтезированных метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла, показано, что при связывании различных электроноакцепторных групп с электронодонорной группой трикарбазола на боковой цепи полинорборнена полученные по-

лимеры проявляли различную флуоресцентную эмиссионную окраску: пурпурно-синюю (418 нм), зеленовато-синюю (489 нм), зеленую (515 нм) и оранжево-желтую (594 нм). Для синтезированных полимеров наблюдается высокая термостойкость при температуре более 400 °С [19].

В другой работе [20] рассматривается получение 4-аминофенилциклоалкандикарбоновых кислот и их производных, которые могут быть использованы в качестве мономеров для получения новых полиимидов.

Реакцией моноэфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты с аминокислотой, защищенной по карбоксильной группе, под действием дихлорогексилкарбодиимида, а затем спиртового раствора щелочи осуществлен синтез соответствующего имиды [21].

В результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии хлороформа с использованием инициатора Граббса I поколения и этилвинилового эфира в качестве стоппера получен поли(*N*-адамантил-экзо-

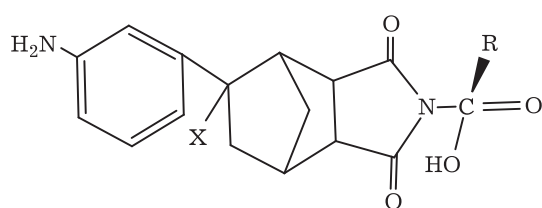


Схема 8. Хиральная аминокислота, где X = H, CH<sub>3</sub>; R = CH<sub>3</sub>, *i*-Pr, *i*-Bu.

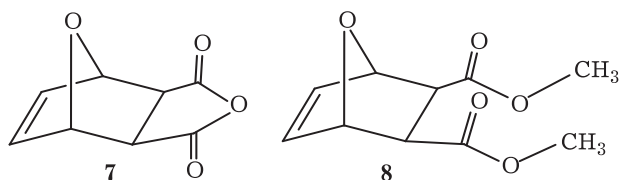


Схема 9. Экзо-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбонный ангидрид **7** и диметилловый эфир 7-оксабицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты **8**.

норборнен-5,6-дикарбоксимид), который характеризовался средневесовой молекулярной массой 27 000 г/моль, индексом полидисперсности 2.19, высокой температурой стеклования 281 °С и высокой температурой термического разложения 385 °С (с потерей 10 %) [22].

Исследованы реакции алкилирования бензола (1R, 2S, 3R, 4S)-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой, (1R,2S)/(1S,2R)-циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой и (1R,2S)/(1S,2R)-4-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислотами в присутствии AlCl<sub>3</sub> в зависимости от порядка добавления реагентов, разработан метод синтеза новых оптически активных, диастереомерно чистых имидов на основе производных фенилциклоалкандикарбоновых и метилфенилциклоалкандикарбоновых кислот, содержащих трифторметильную группу [23]. На основе указанных имидов реакцией каталитического восстановления синтезированы хиральные аминокислоты – исходные соединения-мономеры для синтеза оптически активных полиамидоимидов. Полученные полимеры характеризуются высокой теплостойкостью и термической стабильностью, хорошей растворимостью в дипольных апротонных и протонных растворителях (схема 8).

По реакции Дильса–Альдера, взаимодействием фурана и малеинового ангидрида получен экзо-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбонный ангидрид и затем этерификацией по Фишеру в кипящем метаноле синтезирован диметилловый эфир 7-оксабицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (схема 9). Далее метатезисной полимеризацией синтезированного эфира с раскрытием цикла под действием рутениевого катализатора Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CHPh) в зависимости от молярного соотношения мономера и катализатора получены полимеры различной молекулярной массы [24].

Практический интерес представляют также полиэфирные смолы малеиновой кислоты. В патенте [25] описан способ получения ненасыщенной полиэфирной смолы на основе малеиновой

кислоты и этиленгликоля, используемой в качестве конструкционного полимерного материала, обеспечивающего снижение массы строительных деталей и конструкций, сокращение трудоемкости их изготовления, повышение производительности строительно-монтажных работ и долговечности конструкций при воздействии агрессивных сред, повышение качества и снижение сроков строительства. Рекомендованный способ получения смолы заключается в смешивании исходных реагентов при молярном соотношении, равном 1 : 1, температуре 140–150 °С и продолжительности реакции 40–45 мин. Для отверждения синтезированного полиэфира в качестве инициаторов используется 1 % диметиланилин и пероксид бензоила с участием промотора – нафтената кобальта.

Синтез новых полиэфиров на основе эпоксициклопентадиена со стиролом осуществлен в три этапа, включающих реакцию присоединения малеиновой кислоты к дициклопентадиену (ДЦПД), поликонденсацию полученного кислото эфира ДЦПД ангидридом циклогекс-4-ендикарбоновой кислоты, малеиновым ангидридом и соответствующим гликолем: этилен-, диэтилен- или триэтиленгликолем, и, наконец, процесс эпоксидирования сложных полиэфиров [26]. Синтезированные полиэфиры успешно использованы в качестве компонента сополимеров с различным содержанием стирола (10–80 мас. %) (схема 10).

Покрытия на водной основе, отверждаемые термически и/или под воздействием высокоэнергетического излучения, а также покрытия с высоким содержанием биологических веществ описываются в патенте [27]. Состав покрытия включает расплавленный поликонденсат дикарбоновой кислоты и диол с полуэфиром дициклопентадиен-малеиновой кислоты, или полуэфиром эндиковой-малеиновой кислоты, или полуэфиром метилэндиковой и малеиновой кислоты (схема 11).

Серия диблочных сополимеров норборнена (NOR) и дейтерированной 2-норборнен-5,6-дикарбоновой кислоты (NORCOOH), модифициро-

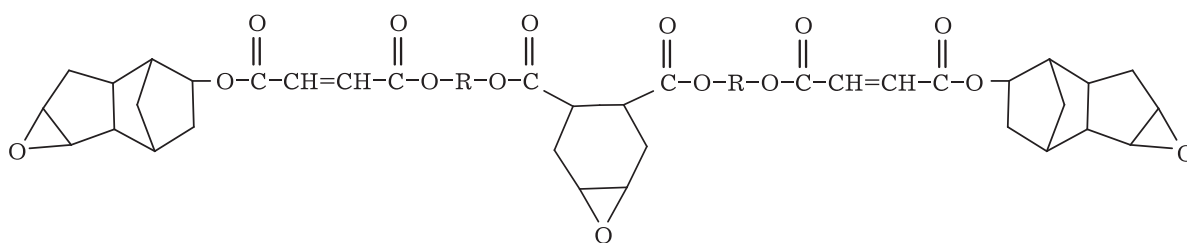


Схема 10. Структура сополимера эпоксициклопентадиена со стиролом.

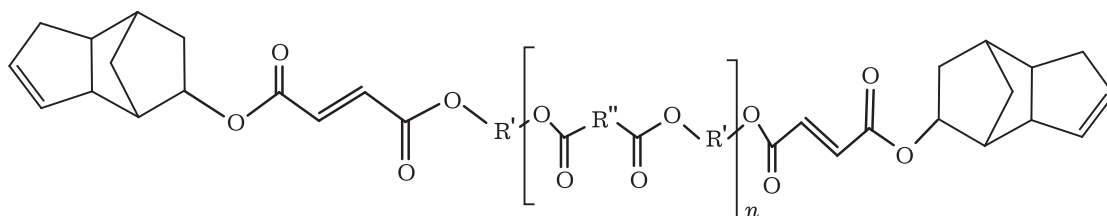


Схема 11. Состав покрытия, где R' и R'' – алифатические, циклоалифатические, ароматические углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>, n = 1–10.

ванных оксидом железа, была синтезирована и охарактеризована методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов и данными экспериментов на сверхпроводящем квантовом интерференционном устройстве. Наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены в микродоменах диблок-сополимеров с объемными долями NOR/NORCOOH, равными 0.64/0.36, 0.50/0.50 и 0.40/0.60. Блок-сополимеры, содержащие наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были супермагнитными при комнатной температуре (схема 12). Микродомены полученных блок-сополимеров были использованы в качестве нанореакторов для синтеза магнитных наночастиц, являющихся предметом обширных исследований благодаря их интересным магнитным свойствам и технологическим приложениям, таким как феррожидкости, записывающие ленты, гибкие магнитные хранилища данных высокой плотности, биомедицинские материалы и катализаторы [28].

Путем переэтерификации различных метиловых эфиров длинноцепочечных жирных кислот (миристиновой, пальмитиновой, стеариновой) с глицериновым эфиром двухосновных кислот (янтарной или адипиновой) синтезирован ряд новых неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), сопоставимых по характеристикам с широко используемым неионогенным ПАВ – октилфенол этоксилатом [29]. Следует отметить, что основное влияние на их поверхностно-активные свойства оказывает молекулярная структура и длина гидрофобной цепи.

Реакцией глицерина с эфирами алифатических дикарбоновых кислот C<sub>2</sub>–C<sub>9</sub> синтезирована-

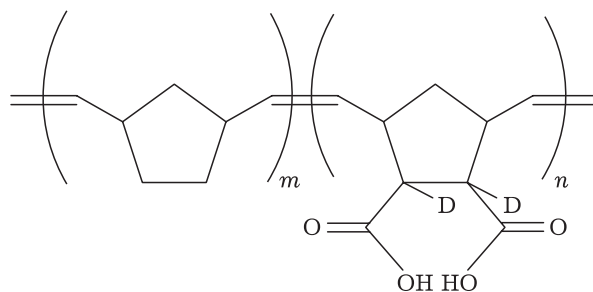


Схема 12. Структура сополимера норборнена и 2-норборнен-5,6-дикарбоновой кислоты, m = 290–360 и n = 120–260.

ны моно- и диэтерифицированные производные глицерина (схема 13), из которых 2,3-дигидроксипропилметилсукцинат, -метилглутарат, -метиладипинат и -метилазелат обладают поверхностно-активными свойствами [30].

Некоторые сложные эфиры дикарбоновых кислот нашли применение в качестве пластификаторов полимерных продуктов. Так, в работе [31] описан способ получения сложных эфиров циклогексендикарбоновой кислоты по реакции [4+2]-циклоприсоединения бутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом с последующим взаимодействием образовавшегося ангидрида циклогексендикарбоновой кислоты с различными спиртами. Продукты их гидрирования до соответствующего производного циклогексендикарбоновой кислоты нашли применение в качестве пластификатора ПВХ-пластмасс или поливинилбутирола.

Процесс этерификации янтарной, глутаровой, адипиновой кислоты 2-этилгексан-1-олом, катализируемый *n*-толуолсульфокислотой, представ-

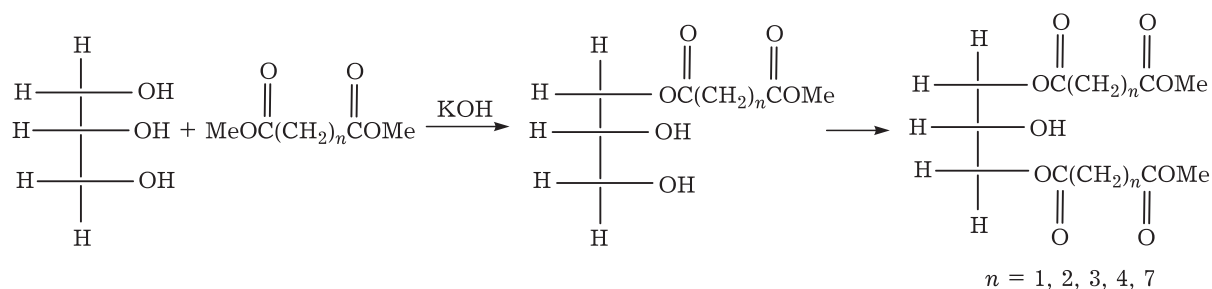


Схема 13. Синтез моно- и диэтерифицированных производных глицерина.

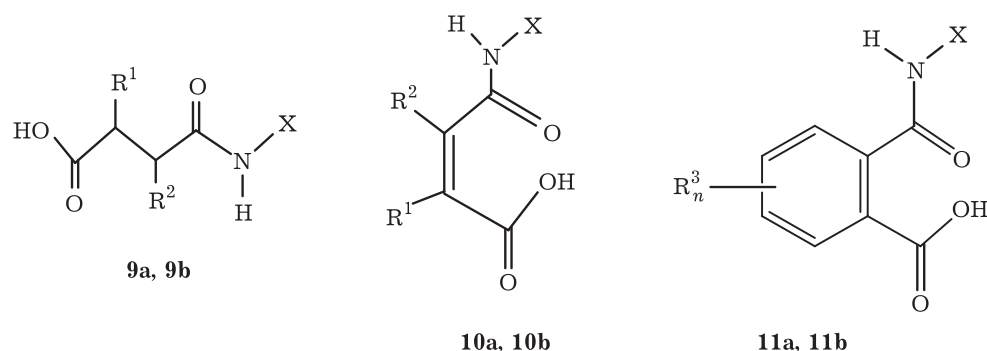


Схема 14. Замещенные амиды и гидразиды янтарной **9**, малеиновой **10** и фталевой кислот **11**.

лен в работе [32]. Указанный катализатор проявляет более высокую активность по сравнению с серной кислотой, обеспечивает конверсию свыше 98 % в следующих условиях реакции: концентрация катализатора  $1.3 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, продолжительность реакции 60 мин, молярное соотношение дикарбоновых кислот к 2-этилгексан-1-олу = 2.65 : 1. Кислотное число смеси диэфиров колеблется от 0.04 до 0.1 мг КОН/г, кинематическая вязкость составляет 13–17 мм<sup>2</sup>/С. Установлено, что указанные диэфиры могут конкурировать с промышленными пластификаторами, такими как диоктиладипинат и дибутилфталат.

Композиционный состав, содержащий, по меньшей мере, один полимерный эфир дикарбоновой кислоты и один диэфир дикарбоновой кислоты, а также формовочная масса, представляющая собой термопластичный полимер или эластомер, нашедший применение в качестве пластификатора, описан в работе [33].

#### БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Производные дикарбоновых кислот нашли также широкое применение в производстве биологически активных препаратов. Так, в обзорной статье [34] рассмотрены методы синтеза замещенных амидов, илиден- и ацилгидразидов

1,4-дикарбоновых кислот (янтарной, малеиновой, цитраконовой, фумаровой и фталевых кислот и их производных), используемых в синтезе биологически активных веществ. Основной метод получения замещенных амидов и гидразидов янтарной **9**, малеиновой **10** и фталевой **11** кислот и их арилпроизводных заключается в ацилировании аминов, замещенных гидразинов, гидразидов карбоновых кислот или гидразонов альдегидов и кетонов соответствующими ангидридами дикарбоновых кислот в мягких условиях (схема 14).

Замещенные амиды и гидразиды дикарбоновых кислот и их линейные производные: эфиры, амиды, гидразиды, – мало токсичны и обладают антибактериальными, противогельминтными, противовирусными, противосудорожными, противовоспалительными, противоопухолевыми, анальгетическими, фунгицидными и другими свойствами [35–40].

Моноамиды дикарбоновых кислот, в частности циклические имиды янтарной, малеиновой, глутаровой и фталевой кислот, легко получаемые в мягких условиях, представляют важный класс органических соединений с терапевтическими свойствами [41, 42].

В работе [43] показано, что дикарбоновые кислоты (щавелевая, малоновая, янтарная) селективно (до 99 %) присоединяются к норбор-



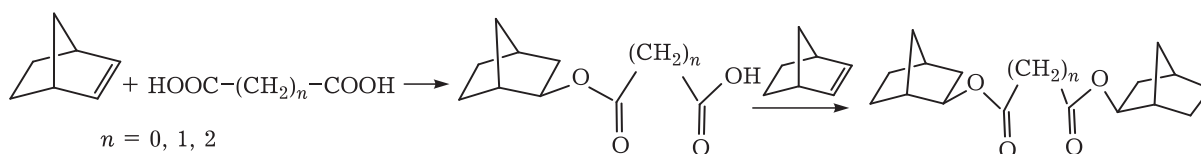


Схема 15. Синтез моно- и диэфиров норборнена дикарбоновых кислот.

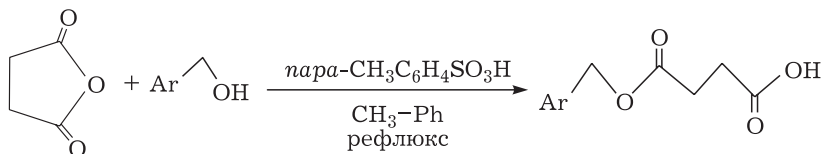
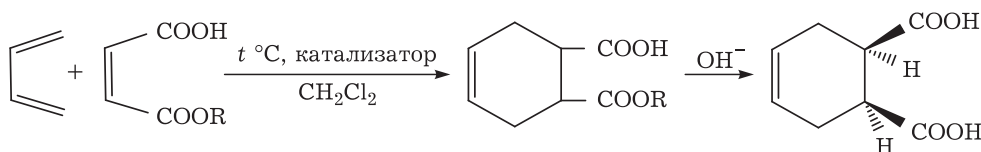
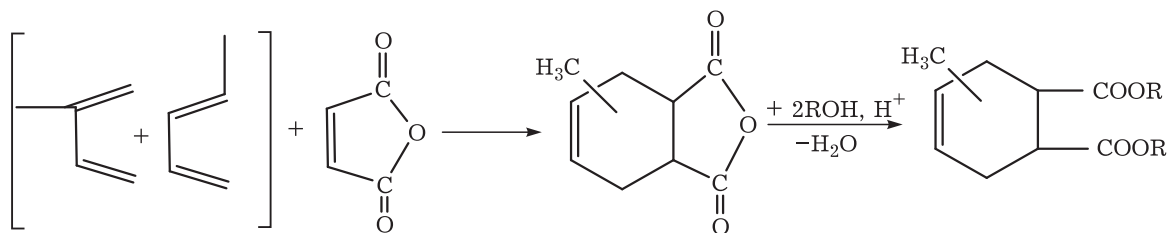


Схема 16. Синтез моноэфиров янтарной кислоты с дифтор-, трифтор-, хлор-, бром-, нитро- и метилзамещенными ариловыми спиртами.



R = *n*-Pr, *изо*-Pr; *n*-Bu, *изо*-Bu, *трет*-Bu; циклогексил

Схема 17. Синтез моноэфиров 3(4)-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты.



R = *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; циклогексил; *n*-метилциклогексил

Схема 18. Синтез диэфиров 3(4)-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты.

нену в присутствии цеолитного катализатора H-Beta с образованием моно- и диэфиров перечисленных кислот (схема 15). Оценена возможность и перспективность использования указанных эфиров в качестве биоактивных препаратов. Показана заметная ростостимулирующая активность на проростках двудольных растений (горох).

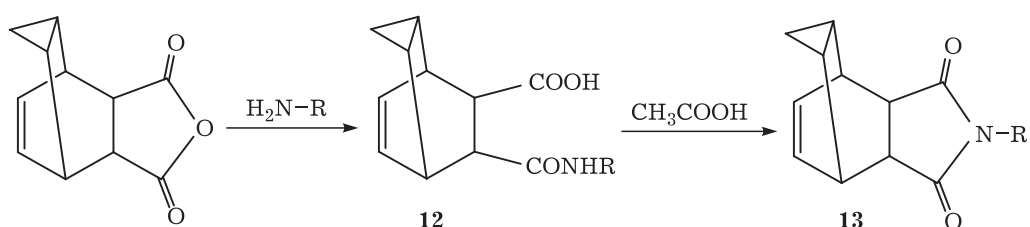
Моноэфиры янтарной кислоты синтезированы взаимодействием янтарного ангидрида с ариловыми спиртами и их производными, с использованием в качестве катализатора *n*-толуолсульфоновой кислоты и растворителя – толуола [44]. Указанным способом были синтезированы моноэфиры ди- и тризамещенных ариловых спиртов (выход 57–72 %), которые являются ценными продуктами в агрохимической и фармацевтической промышленности (схема 16).

Стере- и энантиоселективный синтез сложных эфиров моно- (схема 17) и диэфиров (схе-

ма 18) карбоновых кислот циклогексенового ряда осуществлен термической и каталитической асимметрической реакцией Дильса–Альдера в присутствии хиральных катализаторов (AlCl<sub>2</sub>OMent, [AlCl(OMent)<sub>2</sub>], BBr<sub>2</sub>OMent] [45].

При этом в условиях термического синтеза образуются аддукты с 1R,2R-(–)конфигурацией, а в результате каталитических реакций – аддукты с 1S,2S-(+)конфигурацией. Методом серийных разведений испытаны антимикробные свойства синтезированных стереоизомеров и энантиомеров в отношении различных микроорганизмов и установлена возможность их использования в качестве местных антисептиков.

Из колониальной оболочки морских микроорганизмов семейства поликлинидов выделены эйкозаноидовая и докозановая кислоты и по реакции циклизации Дильса–Альдера получено шесть новых бициклических производных α,ω-



R = этил-, 2,5-диметокси-4-бром-, 3,4-диметокси-, *o*-фенетидин-, *n*-фенокси-, *n*-бензокси-, *n*-йод-, 4-(*n*-третбутилфенокси)-

Схема 19. Схема синтеза амидов и имидов трицикло[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]нон-8-ен-6,7-дикарбоновой кислоты.

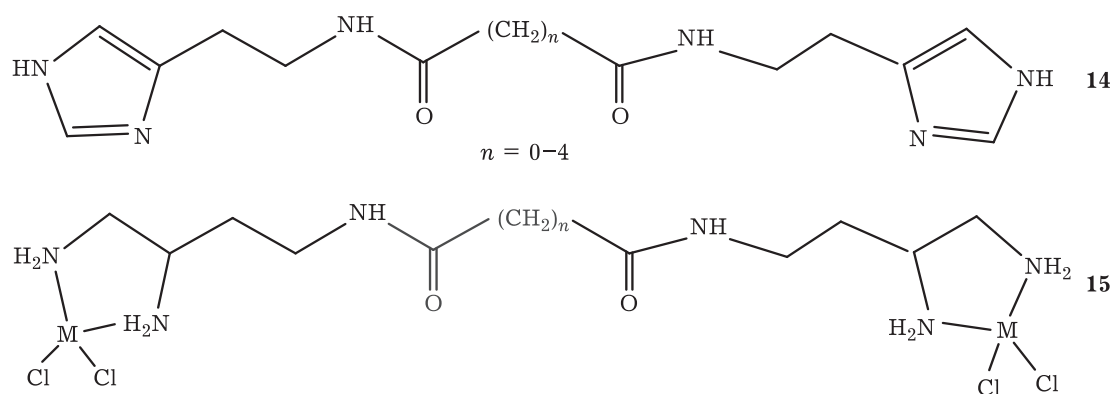


Схема 20. Производные бисамидов дикарбоновых кислот **14** и хелаты с ионами металлов (M) **15**.

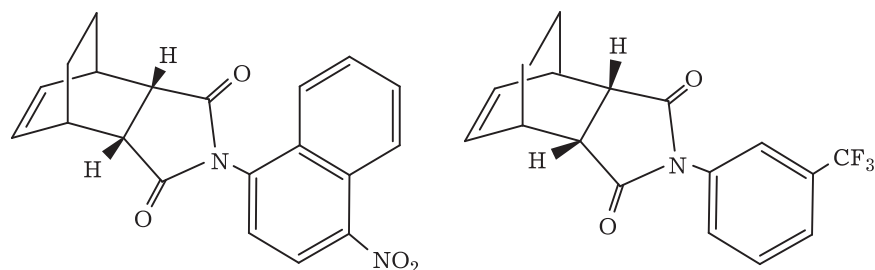


Схема 21. Производные бицикло[3.2.2]нонана.

дикарбоновых кислот, которые показали избирательную цитотоксичность в отношении опухолевых клеток человека [46].

Дикарбоновые кислоты и их производные – эфиры (виниловые и трифторэтиловые диэфиры) и ангидриды (янтарный и глутаровый) – использованы в качестве ацилирующих агентов в реакциях, катализируемых липазой в органических растворителях. В результате получены димерные и гибридные производные биоактивных природных соединений (производные сахаров), а также функциональные сложные полиэфиры с повышенной растворимостью в воде [47].

Условия синтеза моноамидов **12** и имидов **13** трицикло[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]нон-8-ен-6,7-дикарбоновой кислоты из ее ангидрида, которые представля-

ют интерес, связанный с разработкой новых лекарственных препаратов, описаны в работе [48] (схема 19).

Синтез производных бисамидов дикарбоновых кислот, обладающих способностью к комплексообразованию или хелатированию ионов металлов Zn, Cu, Fe, Mg и Ca (схема 20), рассмотрен в патенте [49]. Указанные производные бисамидов дикарбоновых кислот нашли применение в качестве средств для профилактики и лечения сердечно-сосудистых, вирусных, онкологических заболеваний, диабета, железодефицитной анемии, поздней порфирии, отравлений солями переходных металлов и пр.

Имиды бицикло[3.2.2]нонана и производные трифторметиланилина (схема 21) проявляют противораковые свойства [50].

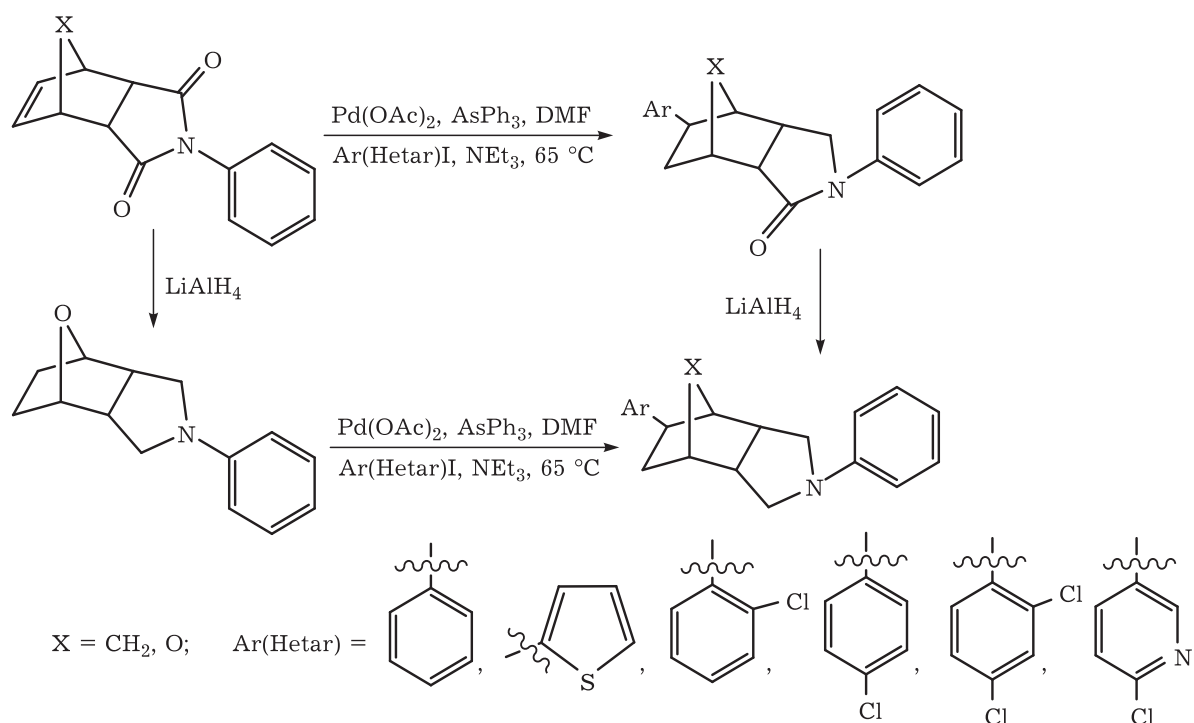


Схема 22. Синтез мостиковых производных пергидроизоиндола.

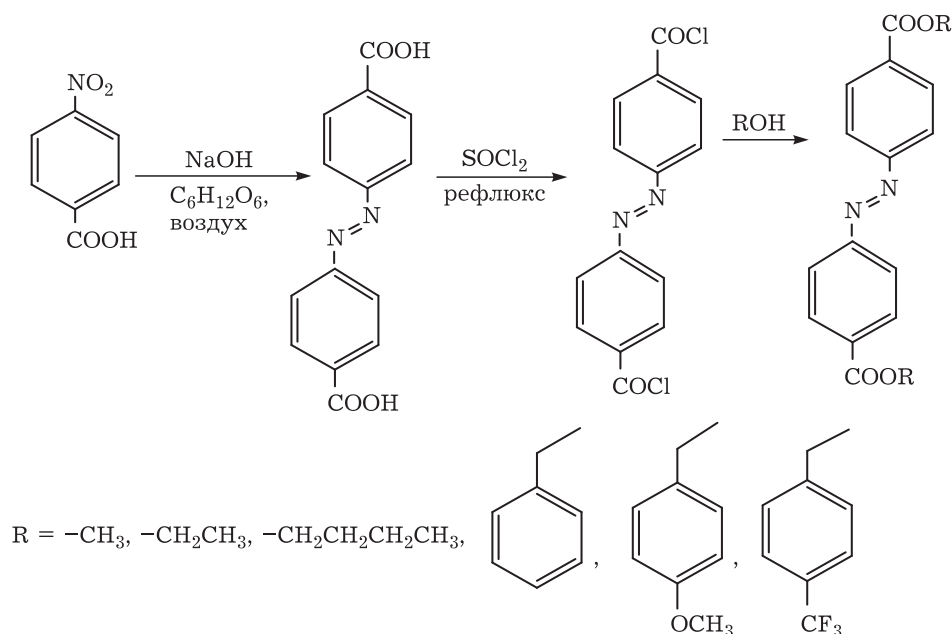


Схема 23. Синтез производных диалкиловых эфиров азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты.

Присоединением двух бициклических ненасыщенных дикарбоксимидов с арил- и гетероарилгалогенидами в результате восстановительной реакции Хека получены 5-замещенные N-фенилбицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоксимиды (схема 22). Восстановление последних открывает новое направление – синтез мостиковых производных пергидроизоиндола с ярко

выраженной биологической активностью, что представляет интерес для фармакологии [51].

На основе диалкилового эфира азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты (ДЭАБД) синтезированы новые электрохромные и фоточувствительные материалы (схема 23). Производные ДЭАБД проявили значительное электрохромное действие, а также обратимые свойства в процес-

се фотоизомеризации. На основе указанных эфиров изготовлены электрохромные устройства и проанализированы их характеристики, показано изменение окраски от бесцветной до пурпурной между 0.0 В (обесцвеченное состояние) и  $\pm 3.0$  В (окрашенное состояние). Показано, что новые редокс-активные производные азобензола перспективны при изготовлении электронных устройств с полноцветными экранами, электронной бумаги, интеллектуальных окон, оптических запоминающих устройств, в системах доставки нескольких лекарственных компонентов, обладающих двойным эффектом [52].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приведенном обзоре представлены методы синтеза и комплекс физико-химических свойств производных эфиров дикарбоновых кислот, что определяет многогранность их использования и перспективность расширения исследований по синтезу и выявлению новых областей применения этих соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gryglewicz S., Oko F. A. Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils // *Industrial Lubrication and Tribology*. 2005. Vol. 57, No. 3. P. 128–132.
- Salma S., Salimon J. Synthesis and physicochemical properties of three glutaric acid diester // *Journal of Science and Technology*. 2016. Vol. 7, No. 2. P. 3340.
- Salimon J., Ahmed W. A., Salih N., Ambar Yarmo M., Derawi D. Lubricity and tribological properties of dicarboxylic acid and oleyl alcohol based esters // *Malaysiana*. 2015. Vol. 44, No. 3. P. 405–412.
- Мамедов М. К., Исмаилова Дж. Г., Керимова Ф. С. Синтез бициклических диэфиров малоновой и янтарной кислот // *Журнал общей химии*. 2017. Т. 87, № 1. С. 17–19.
- Мамедов М. К., Керимова Ф. С. Получение бициклических диэфиров щавелевой кислоты // *Азербайдж. хим. журнал*. 2016. № 2. С. 63–66.
- Mamedov M. K., Yusifli V. S., Ismayilova R. A., Ismayilova J. G. Synthesis of bicyclic diesters of maleic acid // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2017. Vol. 18, No. 3. P. 238–241.
- Ravindra Reddy C., Iyengara P., Nagendrappa G., Jai Prakasha B. S. Esterification of dicarboxylic acids to diesters over  $M^{n+}$ -montmorillonite clay catalysts // *Catalysis Letters*. 2005. Vol. 101, No. 1–2. P. 87–91.
- Pat. US 20090305161A1, 2009.
- Pat. US 5817256 A, 1996.
- Pat. US 7580111B2, 2009.
- Bagrii E. I., Maravin G. B. Adamantane-containing esters as potential components of thermostable lubricating oils // *Petroleum Chemistry*. 2013. Vol. 53, No. 6. P. 418–422.
- Pat. WO 2007094746, 2007.
- Ivleva E. A., Baimuratov M. R., Gavrilova V. S., Zhuravleva Yu. A., Klimochkina Yu. N., Kulikova I. A., Pozdnyakov V. V., Sheikina N. A., Tyshchenko V. A., Rudyak K. B. Diesters of dicarboxylic acids of the adamantane series: Synthesis, physicochemical properties, and thermooxidative stability // *Petroleum Chemistry*. 2015. Vol. 55, No. 8. P. 673–678.
- Pat. EP 2398876 A1, 2009
- Брагина О. О. Синтез и свойства сополимеров на основе диметилловых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты // *Материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. проф. Л. П. Кулёва “Химия и химическая технология в XXI веке”*, 17–20 мая 2016, Томск. С. 533–534.
- Alikhanova A. I. Synthesis of polyimides of polychlorinated cyclic dicarboxylic acids on the basis of diene-dienophilic bisimides on the Diels–Alder reaction // *Азербайдж. хим. журнал*. 2018. No. 1. P. 45–52.
- Даянова Р. Р., Никонова Н. П. Синтез новых мономеров для ROM-полимеризации // *Материалы XVIII Междунар. науч.-практ. конф. им. проф. Л. П. Кулёва “Химия и химическая технология в XXI веке”*, 29.05–01.06.2017, Томск. С. 466–467.
- Гуревич П. А., Земляков Д. И., Боженкова Г. С., Аширов Р. В. Влияние этиленгликоль-динорборнен-5-карбоксилата на температуру стеклования полимера на основе диметилловых эфиров экзо- и эндо-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2013. Т. 16, № 11. С. 155–157.
- Wu J., Fu Y., Liu W., Liao X., Xie M., Sun R. Synthesis and properties of tricarbazole-functionalized poly(norbornenedicarboximide) // *European Polymer Journal*. 2016. No. 76. P. 110–121.
- Борисов П. В. Синтез, строение и реакционная способность фенилциклоалкандикарбоновых кислот и их производных: Дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2009. 118 с.
- Hackenberger Ch., Schiffers I., Runsink J., Bolm C. General synthesis of unsymmetrical norbornane scaffolds as inducers for hydrogen bond interactions in peptides // *J. Org. Chem*. 2004. Vol. 69, No. 3. P. 739–743.
- Spring A. M., Qui F., Yokoyama Sh. High stability poly(N-adamantyl-exo-norbornene-5,6-dicarboximide) and phenyl vinylene thiophene electro-optic host-guest system // *European Polymer Journal*. 2016. Vol. 84, No. 13. P. 89–99.
- Фирстова А. А. Синтез ди- и трикарбоновых кислот с циклоалкановыми и циклоалкеновыми фрагментами и их азотсодержащих производных: Дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2017. 145 с.
- Kwasek B., Bogdal D. Ring opening metathesis polymerization of 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid, dimethyl ester // *The 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, session Polymer and Supramolecular Chemistry*. November 2014, Spain. P. 1–6.
- Pat. KZ A4 21704, 2009.
- Worzakowska M. Thermal and viscoelastic properties of novel epoxy-dicyclopentadiene-terminated polyesters-styrene copolymers // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2012. Vol. 109, No. 2. P. 657–662.
- Pat. US 20180327605 A1, 2018.
- Akora P., Zhang X., Varughese B., Briber R. M., Kofinas P. Structural and magnetic characterization of norbornene-deuterated norbornene dicarboxylic acid diblock copolymers doped with iron oxide nanoparticles // *Polymer*. 2005. Vol. 46, No. 14. P. 5194–5201.
- Kandeel E. M. Synthesis and performance of glycerol ester-based nonionic surfactants // *Der Chemica Sinica*. 2011. Vol. 2, No. 3. P. 88–98.
- Cho G. H. P., Yeong Sh. K., Ooi T. L., Chuah Ch. H. Glycerol esters from the reaction of glycerol with dicarboxylic

- acid esters // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2006. Vol. 9, No. 2. P. 147–152.
- 31 Pat. EP 1363868 B1, 2003.
- 32 Melnyk S., Melnyk Yu., Nykulyuhyn I., Shevchuk L. Research into esterification of mixture of lower dicarboxylic acids by 2-ethylhexan-1-ol in the presence of *p*-toluensulfonic acid // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6, No. 6(90). P. 10–16.
- 33 Pat. US 20180291180 A1, 2018.
- 34 Козьминых В. О., Синтез и биологическая активность замещенных амидов и гидразидов 1,4-дикарбоновых кислот // *Хим.-фарм. журн.* 2006. Т. 40, № 1. С. 9–17.
- 35 Козьминых В. О., Андрейчиков Ю. С., Чернобровин Н. И. Замещенные амиды и гидразиды малеиновой кислоты. I. Синтез и биологическая активность *o*-гидрокси, *o*-аминобензоилгидразидов малеиновой кислоты и 1Н-2,10-дигидропиридазино[3,2-В]хиназолин-2,10-диона // *Хим.-фарм. журн.* 1992. Т. 26, № 11–12. С. 32–35.
- 36 Козьминых В. О., Колла В. Э., Шеленкова С. А., Сыропятов В. Я., Дровосокова Л. П., Семенова З. Н. Замещенные амиды и гидразиды малеиновой кислоты. II. Синтез и биологическая активность арилиден- и диарилметилгидразидов малеиновой кислоты // *Хим.-фарм. журн.* 1993. Т. 27, № 1. С. 45–51.
- 37 Shemchuk L. A. Transformations of *N'*-anthranlyloylhydrazides of dicarboxylic acids: Synthesis of quinazolin-4-one derivatives // *Russ. J. Org. Chem.* 1998. Т. 34, No. 4. С. 534–537.
- 38 Шадыро О. И., Сорокин В. Л., Ксендзова Г. А., Николаева С. Н., Павлова Н. И., Савинова О. В., Бореко Е. И. Синтез и противовирусная активность *N*-ацильных производных 4,6-ди-(*трет*-бутил)-2-аминофенола // *Хим.-фарм. журн.* 2002. Т. 36, № 8. С. 14–16.
- 39 Колотова Н. В., Козьминых В. О., Долженко А. В., Козьминых Е. Н., Сыропятов В. Я., Новоселова Г. Н., Котегов В. П., Година А. Т. Замещенные амиды и гидразиды дикарбоновых кислот. Сообщение 9. Фармакологическая активность продуктов взаимодействия 2-аминопиридинов и 2-аминопиримидина с ангидридами дикарбоновых кислот // *Хим.-фарм. журн.* 2001. Т. 35, № 3. С. 26–30.
- 40 Долженко А. В., Козьминых В. О., Колотова Н. В., Бурди Н. З., Котегов В. П., Новоселова Г. Н., Сыропятов В. Я. Замещенные амиды и гидразиды дикарбоновых кислот. Сообщение 17. Синтез и изучение антибактериальной и противосудорожной активности некоторых замещенных амидов и ацилгидразидов фталево́й кислоты // *Хим.-фарм. журн.* 2003. Т. 37, № 7. С. 7–9.
- 41 Filho V. C., Campos F., Correa R., Yunes R. Chemical aspects and therapeutic potential of cyclic imides: A review // *Quimica Nova*. 2003. Vol. 26, No. 2. P. 230–241.
- 42 Feuer H., Asunskis J. P. The preparation of substituted *N*-aminomaleimides and their conversion to *N*-substituted maleic hydrazides // *J. Org. Chem.* 1962. Vol. 27, No. 12. P. 4684–4686.
- 43 Раскильдина Г. З. Синтез кислородсодержащих соединений на основе различных непредельных углеводов в присутствии цеолитного катализатора Н-Вета: Дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2013. 103 с.
- 44 Iqbal M., Baloch I. B., Baloch M. K. Preparation of novel monoesters of succinic acid from succinic anhydride using *p*-toluensulphonic acid as a catalyst // *Chem. J.* 2012. No. 2. P. 8794.
- 45 Бабаева Р. З. Синтез и свойства рацемических и оптически активных форм моноэфиров и солей циклогександикарбоновых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Баку, 2010. 162 с.
- 46 Bao B., Dang H. T., Zhang P., Hong J., Lee C.-O., Cho H. Y., Jung, J. H. Bicyclic  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acid derivatives from a colonial tunicate of the family Polyclinidae // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2009. Vol. 19, No. 21. P. 6205–6208.
- 47 Bassanini I., Hult K., Riva S. Dicarboxylic esters: Useful tools for the biocatalyzed synthesis of hybrid compounds and polymers // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. No. 11. P.1583–1595.
- 48 Колобов А. В., Овчинников К. Л., Красовская Г. Г., Кочанов Е. Р. Синтез амидов и имидов трицикло[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]-нон-8-ен-6,7-дикарбоновой кислоты // *Изв. вузов: Химия и хим. технология* 2006. Т. 49, № 3. С. 14–16.
- 49 Пат. WO 2014168523 A1, 2014.
- 50 Salvati M., Balog A., Shan W., Wei D., Pickering D., Attar M., Geng J., Rizzo C., Gottardis M., Weinmann R., Krystek S., Sack J., An Y., Kish K. Structure based approach to the design of bicyclic-1H-isoindeole-1,3(2H)-dione based androgen receptor antagonists // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2005. Vol. 15. P. 271–276.
- 51 Gül M., Öcal N., Kaufmann D. E. Hydroarylation of bicyclic, unsaturated dicarboximides: Access to aryl-substituted, bridged perhydroisindoles // *Tetrahedron Letters*. 2008. Vol. 49, No. 17. P. 2685–2688.
- 52 He Li-Hua, Wang Guo-Ming, Tang Qian, Fu Xiang-Kai, Gong Cheng-Bin. Synthesis and characterization of novel electrochromic and photoresponsive materials based on azobenzene-4,4-dicarboxylic acid dialkyl ester // *Journal of Materials Chemistry C*. 2014. No. 38. P. 8162–8169.