



Научная статья

УДК 547-327

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-4-50-59

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ

А.А. Фирстова¹, Д.А. Огородников¹, Ю.Р. Юсифова¹, Е.Р. Кофанов¹,
А.С. Лебедев²

Анастасия Андреевна Фирстова, канд. хим. наук, доцент; Дмитрий Алексеевич Огородников, студент; Юлия Руслановна Юсифова, студент; Евгений Романович Кофанов, д-р. хим. наук, профессор; Антон Сергеевич Лебедев, канд. хим. наук, доцент

¹ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; firstovaaa@ystu.ru

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», 150003, Россия, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14.

Ключевые слова:

алкилирование по
Фриделю-Крафтсу,
тетракарбонové
кислоты,
циклоалифатический
фрагмент

Аннотация. Разработан альтернативный способ синтеза тетракарбонových кислот, содержащих циклоалифатический фрагмент, - перспективных мономеров для полуароматических полимеров ряда полиимидов, полиэфиров, полиэфиримидов. Показана возможность последовательного проведения реакций алкилирования и ацилирования. Выбор комбинации методики окисления ацильной и метильной группы подтвержден квантово-химическими расчетами.

Для цитирования:

Фирстова А.А., Огородников Д.А., Юсифова Ю.Р., Кофанов Е.Р., Лебедев А.С. Альтернативный метод синтеза тетракарбонových кислот с циклоалифатическим фрагментом // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 4. С. 50-59. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6713/view>

Введение

Высокоэффективные полимеры на основе полуароматических мономеров с жесткими алициклическими фрагментами (производные 4-арил-1,2-норборнан-дикарбоновой и 4-арил-1,2-циклогександикарбоновой кислот) представляют значительный интерес для создания материалов нового поколения. Сочетание циклоалифатических элементов в структуре мономера с ароматическими заместителями и функциональными группами (карбоксильная и карбонильная группы, имидный цикл) позволяет проектировать полиэферы, полиимидкетоны и полиэфиримидкетоны, полиимиды с широким спектром требуемых свойств [1-4]. Например, 4-фенилгексагидро-2-бензофуран-1,3-дион позволяет создавать термореактивные композиты для применения в дисплеях [5, 6]. Патент [7] описывает применение циклоалифатических эпоксидных смол для улучшения характеристик материалов, используемых в электронных устройствах: увеличение



температуры стеклования, обеспечение хорошей плоской поверхности. В статье [4] композит на основе ангидрида 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты продемонстрировал значительное улучшение механических свойств.

В работе [8] описан синтез нового силоксан-норборнанового диангидрида путем гидросилирования эндикового ангидрида тетраметилдисиоксаном, на основе которого разработан эпоксидный прекурсор. Авторы утверждают, что разработанный материал сочетает улучшенную химическую стабильность, термостойкость и механическое поведение, устраняя проблему фазового разделения классических аналогов.

Введение циклогексановых фрагментов улучшает термические и механические свойства полимеров. Кроме того, полимеры с циклогексановыми фрагментами обладают способностью к биоразложению в окружающей среде. Эти результаты убедительно свидетельствуют о том, что простое циклогексановое кольцо можно использовать в качестве биоразлагаемого строительного блока, обладающего жесткостью и демонстрирующего улучшенные термические и физические свойства [9].

Синтез арилциклоалкилатических фрагментов может быть осуществлен использованием реакции алкилирования как метод формирования связи C-C. В статье [10] описан высокоэффективный катализатор на основе палладия, который используют для реакции алкилирования фенилиодида широким кругом бициклических алкенов, в частности алкенов с норборненовым, норборнадиеновым, окса- и азабициклическими фрагментами. Такие катализаторы на основе палладия показывают огромное превосходство во многих отношениях благодаря их стабильности к воздуху и к влаге, использованию каталитических количеств и высокой эффективности. В 2015 г. Миура с коллегами [11] сообщили о катализируемой родием реакции электрофильного замещения с образованием ди-, три- и тетразамещенных аренов.

В 2006 г. ряд ученых протестировали активность различных кислот Льюиса и Бренстеда в реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу [12]. Они обнаружили, что наиболее эффективными являются соли переходных металлов, такие как, HAuCl_4 , IrCl_3 , $[\text{MesW}(\text{CO})_3]$, RhCl_3 , H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 и FeCl_3 . Хлорид железа является привлекательной альтернативой редкоземельным трифлатам, поскольку он нетоксичен, дешев и легкодоступен [13]. Еще одним примером применения солей переходных металлов является кобальт-дифосфиновый катализатор, который способствует присоединению арилцинкового реагента к производным норборнена [14].

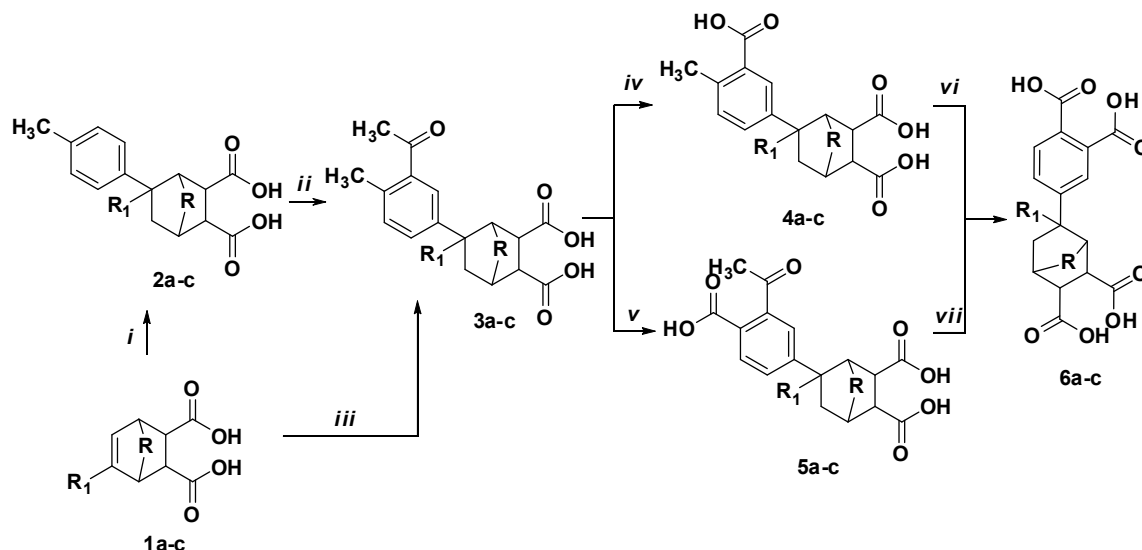
Катализ конденсации циклоалкенов с ароматическими соединениями описан с применением солей меди и может быть удачно заменен в случае применения дорогих катализаторов на основе палладия [15]. Новые каталитические подходы, а именно алкилирование аренов и гетероаренов по Фриделю-Крафтсу с использованием только каталитических количеств кислоты Льюиса, имеют преимущества по сравнению с классическими условиями реакции Фриделя-Крафтса, поскольку вместо токсичных бензилгалогенидов можно использовать бензиловые, пропаргиловые и аллиловые спирты или стиролы [16].

Таким образом, разработка методик синтеза новых циклогексансодержащих мономеров и установление их базовых физико-химических параметров для последующего применения в реакции поликонденсации является актуальной задачей.



Основная часть

Ранее в статьях [17, 18] описан способ получения структур с циклоалкановыми фрагментами. Нами предложен альтернативный способ синтеза соединений на основе сочетания реакций алкилирования-ацилирования и последующего окисления (схема 1).



(a): R = none, R₁ = H; (b): R = CH₂, R₁ = H, (c): R = none, R₁ = CH₃

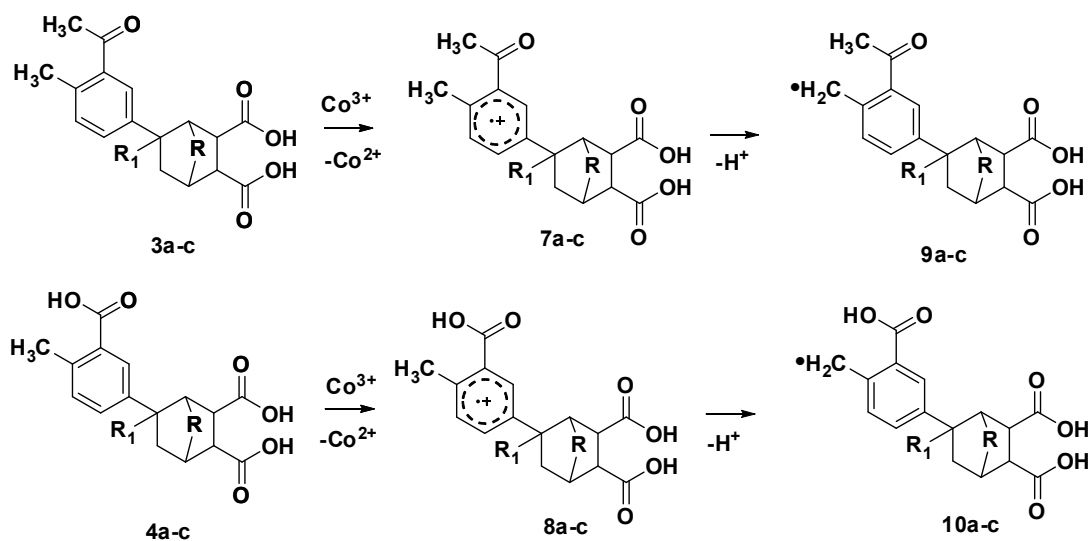
i: PhMe, AlCl₃, 40 °C, 4 h; ii: AcCl, CHCl₃; iii: PhMe, AlCl₃, AcCl; v, vi: O₂, Co(AcO)₂, Mn(AcO)₂, NaBr; iv, vii: NaOH, Br₂

Схема 1

4-(3-Ацетил-4-метилфенил)циклоалкилдикарбоновые кислоты **3a-c** получали двумя способами. Первый способ состоял из последовательного взаимодействия толуола с циклоалкен-1,2-дикарбоновыми кислотами **1a-c** в присутствии катализатора с выделением полученных 4-метилфенилциклоалкилдикарбоновых кислот **2a-c** и дальнейшим введением их в реакцию с ацетилхлоридом в присутствии катализатора хлорида алюминия – AlCl₃. Выход 64% по двум стадиям.

Второй способ представлял собой одnoreакторный метод алкилирования толуола циклоалкен-1,2-дикарбоновыми кислотами **1a-c** и последующее ацилирование. В этом случае использовали инертный растворитель – тетрахлорэтан. Выход 60%. Полученные продукты очищали перекристаллизацией из 60%-ой уксусной кислоты.

Далее соединения **3a-c** вводили в реакцию окисления: ацетильный фрагмент окисляли с использованием методики галоформной реакции [17], метильный – по методике жидкофазного окисления кислородом в присутствии катализаторов – ацетатов кобальта и марганца [18]. Установлено, что при проведении реакции окисления 4-(3-ацетил-4-метилфенил)циклоалкилдикарбоновых кислот **3a-c** кислородом дает низкий выход продукта. По-видимому, это связано с влиянием ацетильной группы на образование ион-радикалов **7**, **8** (схема 2) в реакции жидкофазного окисления. В общем виде реакцию окисления Co³⁺ можно представить следующим образом [19]:



(a): R = none, R₁ = H; (b): R = CH₂, R₁ = H, (c): R = none, R₁ = CH₃

Схема 2

Для подтверждения данной гипотезы были выполнены квантово-химические расчеты энергий исходных, промежуточных соединений и продуктов. Для расчета структур использован метод функционала электронной плотности B3LYP [20] с применением тройного базиса 6-311G(d,p). Молекулярные структуры были оптимизированы, после чего последовательно оценены термодинамические параметры для всех оптимизированных геометрий.

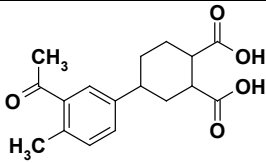
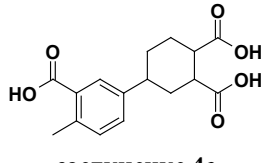
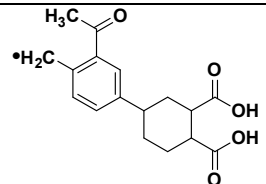
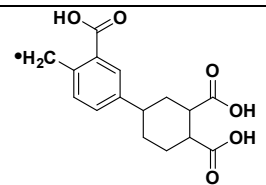
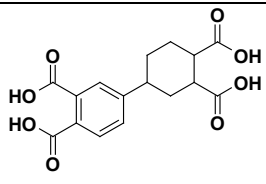
Оценка термодинамической вероятности протекания реакции окисления соединений **3a** и **4a** в соединение **6a** осуществлялась квантово-химическими методами: расчеты электронных структур молекул, энергии, структуры молекул, термохимические свойства, энергетические характеристики реакций в основном и возбужденном состоянии [21]. Для анализа нами отобраны теплота образования (ΔH_f , ккал/моль), полная энергия (E_{tot} , ккал/моль), энергия Гиббса (ΔG , ккал/моль), энтропия (ΔS , Дж/(моль·К)). Это основные характеристики, которые позволяют оценить стабильность образующихся соединений (таблица 1).

При сравнении энтальпий образования исходных, промежуточных соединений и продуктов можно утверждать, что образование радикала **10** более выгодно. Более низкая энтальпия для соединения **3a** может быть интерпретирована как возможность более быстрого образования продукта и, как следствие, более высокий выход продукта. Эти данные согласуются с экспериментальными.

Для подтверждения реальности переходного состояния выполнялись расчеты внутренней координатной реакции (IRC), позволяющие исследовать конфигурацию энергетического ландшафта вокруг точки перехода [22, 23]. Только для соединения **4a** переходное состояние характеризовалось наличием единственного отрицательного собственного значения матрицы Гессе, причем соответствующий собственный вектор четко отражал перемещение вдоль реакционной координаты (рис. 1). Локализация переходного состояния проводилась по алгоритму метода TS (Transition State) [24].



Таблица 1. Термодинамические характеристики структур 3-4а, 6а, 7-10 (температура 298.15K и давление 101.325 кПа)

| Структура | Полная энергия E_{tot} , ккал/моль $\cdot 10^3$ | Энтальпия образования ΔH_f , ккал/моль $\cdot 10^3$ | Энергия Гиббса ΔG , ккал/моль $\cdot 10^3$ | Энтропия ΔS , Дж/(моль \cdot K) |
|--|---|---|---|--|
|  Соединение 3а | -650.099 | -649.867 | -649.913 | 152.219 |
|  соединение 4а | -672.639 | -672.421 | -672.466 | 148.614 |
|  Соединение 9 | -671.629 | -671.428 | -671.474 | 154.670 |
|  Соединение 10 | -649.1 | -648.884 | -648.93 | 153.721 |
|  Соединение 6а | -766.287 | -766.077 | -766.125 | 159.612 |

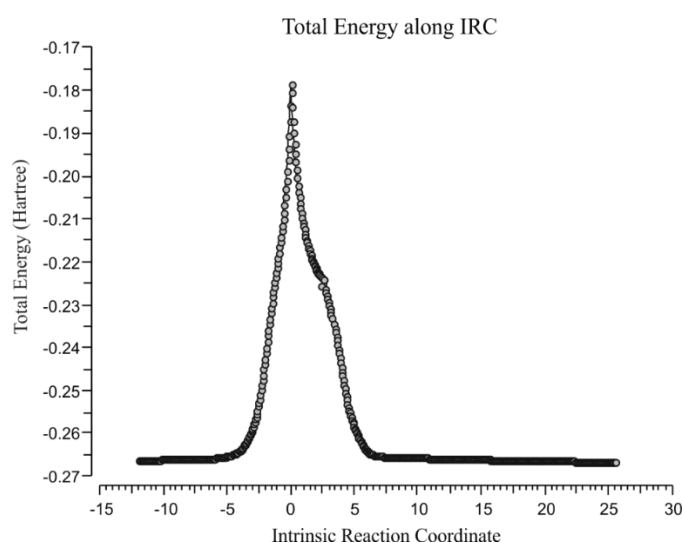


Рис. 1. Процедура восстановления координаты реакции методом IRC соединения 4а



Анализируя пути реакции и конечные структуры процедуры IRC, можно сделать вывод, что реакция одностадийная и не имеет на своем пути каких-либо интермедиатов, кроме слабосвязанных предреакционного и постреакционного комплексов.

Нами проведено исследование по влиянию времени реакции на выход продукта окисления **6a**. Реакцию проводили при температуре 90 °C, время реакции 3 ч. Каждые полчаса отбирали пробу и анализировали методом ВЭЖХ. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние времени реакции окисления на содержание продукта **6a**, %

| Время реакции, ч | Состав реакционной смеси, % | |
|------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | Исходное вещество 3a , % | Продукт реакции 6a , % |
| 0,5 | 55 | 45 |
| 1 | 46 | 64 |
| 2 | 0,05 | 99,95 |
| 3 | 0,05 | 99,95 |

Согласно данным таблицы, образование продукта наблюдается уже через 30 мин, а наибольший выход достигается через 2 ч.

Выводы

Разработан метод синтеза тетракарбоновых кислот, содержащих циклоалифатический фрагмент, позволяющий получать продукты с высоким выходом от 60%. Показана возможность получения тетракарбоновых кислот одnoreакторным методом. На основе квантово-химических методов проведены расчеты и определен путь и последовательность реакций окисления метильной и ацильной групп. В результате исследования реакции окисления установлено, что наибольший выход продукта наблюдается через 2 ч.

Экспериментальная часть

Контроль протекания реакций и идентификация синтезированных соединений осуществлялись с использованием тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Kieselgel-G (MerckSi 254F). В качестве элюента применялась смесь петролейного эфира, толуола, ацетона и уксусной кислоты в соотношении 50:30:50:1 (по объему).

Инфракрасные (ИК) спектры регистрировались на Фурье-спектрометре PerkinElmer «SpectrumTwo» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записывали на приборе Varian UNITY plus 400 МГц при 303 К. Все соединения анализировали в виде 5% растворов в $\text{DMSO}-d_6$ с внутренним стандартом тетраметилсиланом (ТМС). Химические сдвиги ЯМР ^1H приведены относительно остаточного сигнала (δH 2.5 м.д.). Химические сдвиги ЯМР ^{13}C приведены относительно центрального сигнала растворителя (δC 39.5 м.д.). Температуры плавления соединений определялись с помощью прибора Electrothermal IA 9300 Series. Масс-спектры высокого разрешения записаны на устройстве «Bruker micrOTOF II» с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Реагенты и



растворители («Aldrich», «Acros») являются коммерчески доступными и были использованы без предварительной очистки.

Способы синтеза и физико-химические характеристики соединений **2a-c** и **6a-c** описаны в [17,18].

Синтез 4-(3-ацетил-4-метилфенил)циклоалкилдикарбоновых кислот. Общая методика

В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, загружают 10 мл хлороформа и 0.5 г (1.81 ммоль) соединения **4-6**. При температуре 50 °С порциями добавляют 1 г (7.24 ммоль) хлорида алюминия, а затем 0.2 мл (2.17 ммоль) ацетилхлорида. Перемешивают в течение 4 ч при температуре 50 °С. Реакционную смесь выделяют осаждением в воду со льдом и с 5 мл 36%-ной соляной кислоты. Выпавший осадок фильтруют и сушат. Полученный продукт очищают кристаллизацией из водного раствора уксусной кислоты.

Синтез 4-(3-ацетил-4-метилфенил)циклоалкилдикарбоновых кислот. Однореакторная методика

В колбу, снабженную холодильником и мешалкой, загружают 10 мл тетрахлорэтана и 0.5 г (2.74 ммоль) соединения **1-3**. При температуре 50 °С порциями добавляют 1.1 г (8.24 ммоль) хлорида алюминия и перемешивают в течение 2 ч, затем вносят 0.36 г (2.74 ммоль) хлорида алюминия и 0.2 мл (2.17 ммоль) ацетилхлорида. Перемешивают в течение 2 ч при температуре 50 °С. Реакционную смесь выделяют осаждением в воду со льдом и с 5 мл 36%-ной соляной кислоты. Выпавший осадок фильтруют и сушат. Полученный продукт очищают кристаллизацией из водного раствора уксусной кислоты.

4-(3-Ацетил-4-метилфенил)циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (3a). Выход 80 %. $T_{пл}$ 180-182 °С. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2950, 2856 (νCH_2 , νCH_3), 2730, 2678, 2542 (ОН), 1720 (C=O, кетон), 1698 (C=O, кислота), 1603 (Ar), 1223, 1209 (C-O), 925 (ОН), 880, 816 (1,2,4-замещение). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 12.13 (уш.с, 2H, COOH), 7.71 (т, $J = 8.4$ Гц, 2H, Ar), 7.17 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, Ar), 7.11 (д, $J = 8.4$ Гц, 3H, C(O)CH $_3$), 2.72-2.64 (м, 1H, CH), 2.04-1.72 (м, 1H, CH), 2.12-2.10 (м, 2H, CH $_2$), 1.93-1.89 (м, 1H, CH), 1.64-1.51 (м, 1H, CH), 1.49-1.46 (м, 2H, CH $_2$), 1.35-1.27 (м, 1H, CH), 1.07-1.05 (м, 3H, CH $_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 175.23, 174.95, 146.82, 138.83, 129.77, 127.81, 127.48, 126.55, 126.45, 124.75, 37.87, 36.55, 36.03, 32.43, 31.59, 23.69, 21.82. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Иотн, %): 332 (28), 229 (59), 257 (32), 212 (100), 197 (25), 169 (35), 145 (30), 43 (30). Масс-спектр (ESI), m/z : найдено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$: 304.1311, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$: 304.1335.

5-(3-Ацетил-4-метилфенил)бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновая кислота (3b). Выход 81 %. $T_{пл}$ 101-103 °С. ИК, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2964, 2921, 2882 (νCH_2 , νCH_3), 2741, 2688, 2552 (ОН), 1717 (C=O, кетон), 1709 (C=O, кислота), 1605 (Ar), 1228, 1199 (C-O), 928 (ОН), 864, 811 (1,2,4-замещение). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 12.03 (уш.с, 2H, COOH), 7.16 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H, Ar), 7.09 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, Ar), 7.06-6.99 (м, 3H, C(O)CH $_3$), 6.95 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H, Ar), 3.03-2.99 (м, 2H, CH $_2$), 2.89 (м, 2H, CH $_2$), 2.42-2.37 (м, 2H, CH $_2$), 2.06-2.01 (м, 1H, CH), 1.55 (м, 3H, CH $_3$), 1.38-1.35 (м, 1H, CH), 1.19-1.15 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 174.23, 173.93, 147.02, 137.83, 129.47, 128.81, 128.38, 127.53, 126.75, 124.69, 47.87, 46.55, 46.03, 42.43, 41.59, 37.34, 33.69, 21.82. Масс-спектр



(ЭУ, 70 эВ), m/z (Иотн, %): 344 (5), 271 (10), 256 (32), 242 (25), 183 (13), 156 (100), 141 (13), 128 (17), 113 (23), 91 (16). Масс-спектр (ESI), m/z : найдено для $C_{17}H_{20}O_5$: 316.1311, вычислено для $C_{17}H_{20}O_5$: 316.1345.

4-(3-Ацетил-4-метилфенил)-4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (3с). Выход 86%. $T_{пл}$. 125-127°C. ИК, ν/cm^{-1} : 2918, 2988 (νCH_2 , νCH_3), 2745, 2679, 2547 (ОН), 1718 (C=O, кетон), 1705 (C=O, кислота), 1605 (Ar), 1223, 1210 (C-O), 945 (ОН), 882, 816 (1,2,4-замещение). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 12.13 (уш.с, 2H, COOH), 7.24-7.20 (м, 2H, Ar), 7.14 (д, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(O)CH $_3$), 6.98 (д, $J = 6.5$ Гц, 1H), 2.86 (с, 1H, CH), 2.31-2.27 (м, 2H, CH $_2$), 2.26-2.27 (м, 2H, CH $_2$), 2.10-2.07 (м, 2H, CH $_2$), 1.93-1.91 (м, 3H, CH $_3$), 1.21-1.18 (м, 1H, CH), 1.09-1.05 (м, 3H, CH $_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 175.61, 175.46, 146.97, 138.17, 135.08, 129.87, 129.15, 126.89, 126.32, 125.43, 123.47, 38.63, 33.85, 31.33, 30.82, 24.82, 22.03, 21.09. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Иотн, %): 342 (5), 271 (10), 242 (48), 183 (17), 156 (100), 145 (13), 113 (22), 91 (12). Масс-спектр (ESI), m/z : найдено для $C_{18}H_{22}O_5$: 306.1461, вычислено для $C_{18}H_{22}O_5$: 306.1467.

Синтез 4-(3-карбокси-4-метилфенил)циклоалкилдикарбоновых кислот. Общая методика

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, при интенсивном перемешивании и охлаждении до 10 °С к раствору 4 г едкого натра в 50 мл воды загружают 0,2 г (0.6289 ммоль) соединения 7-9. Далее загружают 0,15 мл (1.887 ммоль) брома по каплям и перемешивают в течение 15 мин при температуре 0-5 °С. После оставляют при комнатной температуре и перемешивании на 1 ч. Затем нагревают до 50-60 °С в течение 5 ч. Отделяют образовавшийся бромформ. К щелочному раствору добавляют 5% водный раствор тиосульфата натрия и подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 2-3. Выпавший осадок фильтруют и сушат.

4-(3-Карбокси-4-метилфенил)циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (4а). Выход 81%. $T_{пл}$. 183-185°C. ИК, ν/cm^{-1} : 2950, 2925, 2865 (νCH_2 , νCH_3), 2655, 2575 (ОН), 1728 (C=O, кетон), 1697, (C=O, кислота), 1606 (Ar), 1250 (C-OH), 931 (ОН), 880, 826 (1,2,4-замещение). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 12.07 (уш.с, 3H, COOH), 7.11 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H, Ar), 7.07 (д, $J = 6.7$ Гц, 1H, Ar), 6.98 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H, Ar), 2.73-2.69 (м, 1H, CH), 2.49-2.47 (м, 1H, CH), 2.48-2.40 (м, 1H, CH), 2.16-2.07 (м, 2H, CH $_2$), 1.94-1.88 (м, 3H, CH $_3$), 1.63-1.58 (м, 1H, CH), 1.53-1.49 (м, 2H, CH $_2$), 1.37-1.34 (м, 1H, CH), 1.20 (д, $J = 5.5$ Гц, 2H, CH $_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 175.23, 174.95, 174.85, 130.78, 129.81, 127.83, 126.45, 125.45, 124.83, 37.87, 36.55, 36.03, 32.43, 31.59, 23.69, 21.82. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Иотн, %): 348 (8), 304 (17), 272 (41), 244 (48), 229 (43), 212 (21), 185 (61), 169 (90), 132 (100), 105 (40), 91 (38), 59 (12), 41 (7). Масс-спектр (ESI), m/z : найдено для $C_{16}H_{18}O_6$: 306.1103, вычислено для $C_{16}H_{18}O_6$: 306.1145.

5-(3-карбокси-4-метилфенил)бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновая кислота (4б). Выход 83%. $T_{пл}$. 141-143°C. ИК, ν/cm^{-1} : 2965, 2935, 2885 (νCH_2 , νCH_3), 2675, 2585, (ОН), 1701, 1684 (C=O, кислота), 1605 (Ar), 1250 (C-OH), 935 (ОН), 886, 816 (1,2,4-замещение). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 12.01 (уш.с, 3H, COOH), 7.15 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, Ar), 7.09 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H, Ar), 6.95 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H, Ar), 3.06-2.99 (м, 2H, CH $_2$), 2.91-2.87 (м, 1H, CH), 2.44-2.36 (м, 2H, CH $_2$), 2.25 (с, 1H, CH), 2.67-2.07 (м, 1H, CH), 1.37-1.33 (м, 1H, CH),



1.21-1.15 (м, 1H, CH, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 174.23, 173.93, 173.55, 132.38, 130.47, 129.82, 128.42, 127.33, 126.65, 47.74, 46.75, 46.13, 42.33, 41.69, 37.44, 33.71, 22.82. Масс-спектр (ESI), m/z : найдено для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$: 318.1110, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$: 318.1103.

4-(3-карбокси-4-метилфенил)-4-метилциклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (4с). Выход 75%. $T_{\text{пл}}$ 147-149°C. ИК, ν/cm^{-1} : 2950, 2932, 2886 (νCH_2 , νCH_3), 2665, 2577 (OH), 1707 (C=O, кислота), 1601 (Ar), 1250 (C-OH), 932 (OH), 880, 832 (1,2,4-замещение). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 12.09 (уш.с, 3H, COOH), 7.21 (д, $J = 6.2$ Гц, 1H, Ar), 7.16-7.05 (м, 2H, Ar), 2.84 (с, 1H, CH), 2.26-2.20 (м, 3H, CH₃), 2.16-2.05 (м, 2H, CH₂), 2.04-1.92 (м, 2H, CH₂), 1.54-1.49 (м, 2H, CH₂), 1.33-1.27 (м, 1H, CH), 1.25-1.21 (м, 1H, CH), 1.07-1.01 (м, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 175.61, 175.46, 174.76, 138.15, 136.18, 135.87, 129.25, 127.19, 126.34, 124.46, 38.73, 34.95, 31.23, 30.85, 24.85, 22.15, 21.29. Масс-спектр (ESI), m/z : найдено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$: 320.1268, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$: 320.1260.

Список источников

1. Mi M.-C., Szu F.-E., Cheng Y.-C., Tsai C.-H., Chen J.-H., Huang, J.-H. Kuo, C.-C., Lin Y.-C., Leung M.-K., Chen W.-C. Semi-aromatic copolymers of poly (ether imide) with alicyclic diamines for obtaining low-oxidation properties at a high frequency of 10-40 GHz. *Appl. Polym. Mater.*, 2024, 6(18), 11137–11148. DOI: 10.1021/acsapm.4c01405
2. Sachs J.D., Tonks I.A. Synthesis of poly(ether-ether) polymers by hydroesterification polymerization of α,ω -enol esters. *Macromolecules*, 2022, 55(21), 9520–9526. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c01935
3. Wang D.H., Lee K.M., Lee D.H., Bachkowski M., Park H., McConnie M.E., Tan L.-S. The role of alicyclic conformational isomerization in the photomechanical characteristics of crosslinked polyimides with azobenzene functional groups containing tetrasubstituted cyclohexane fragments. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(2), 278–283. DOI: 10.1021/acsmacrolett.0c00903
4. Hosseini N.E., van Melis K.G.V., Vermeer T.J., Koning K.E., Duchateau R. Polymerization of cyclohexenoxide and anhydrides with alternating cycle opening: the effect of the catalyst, co-catalyst, and anhydride structure. *Macromolecules*, 2012, 45(4), 1770–1776. DOI: 10.1021/ma2025804
5. Nagura M., Sakurazawa M., Suzuki R. Pat. US № 2015346390, 2015.
6. Hatanaka T., Adachi I. Pat. KR № 20120000104, 2012.
7. Nakahata M. Pat. JP № 2011142393, 2011
8. Yang A., Xu C. Synthesis and Characterization of a Polyimide-Epoxy Composite for Dental Applications. *Mech. Compos. Mater.*, 2018, 54(1), 71–78. DOI: 10.1007/s11029-018-9719-7.
9. Li H.T., Lin M.S., Chuang H.R. Wang, M.-W. Siloxane- and Imide-modified Epoxy Resin Cured with Siloxane-containing Dianhydride. *J. Polym. Res.*, 2005, 12(5), 385–391. DOI: 10.1007/s10965-005-1766-9
10. Tachibana Y., Tsutsuba T., Sakata Ms., Kasuya K.-I. Disubstituted cyclohexane monomers as biodegradable building block: Evaluation of biodegradability of polyesters containing cyclohexane ring. *Polym. Degrad. Stab.*, 2023, 217, 110516. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110516.
11. Unoh Y., Satoh T., Hirano K., Miura M. Rhodium(III)-Catalyzed Direct Coupling of Arylphosphine Derivatives with Heterobicyclic Alkenes: A Concise Route to Biarylphosphines and Dibenzophosphole Derivatives. *ACS Catalysis*, 2015, 5, 6634–6639. DOI: 10.1021/acscatal.5b01896
12. Madan S., Cheng C.H. Nickel-catalyzed synthesis of benzocoumarins: application to the total synthesis of arnottin I. *J. Org. Chem.*, 2006, 71(21), 8312–5. DOI: 10.1021/jo061477h.
13. Adak L., Jin M., Saito S., Kawabata T., Itoh T., Ito S., Sharma A.K., Gower N.J., Cogswell P., Geldsetzer J., Takaya H., Isozaki K., Nakamura M. Iron-catalysed enantioselective carbometallation of azabicycloalkenes. *Chem Commun (Camb)*, 2021, 57(57), 6975–6978. DOI: 10.1039/d1cc02387j



14. **Boon-Hong T.** Cobalt-Catalyzed Addition of Arylzinc Reagents to Norbornene Derivatives through 1,4-Cobalt Migration. *Org. Lett.*, 2014, 16(12), 3392–3393. DOI: 10.1021/ol501449j
15. **Lin Q., Yang W., Yao Y., Chen S., Tan Y., Chen D., Yang D.** Copper-Catalyzed Diastereoselective 1,2-Difunctionalization of Oxabenzonorbornadienes Leading to β -Thiocyanato Thioethers. *Org. Lett.*, 2019, 21(18), 7244–7247. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02452.
16. **Magnus R.A.** Review of new developments in the Friedel–Crafts alkylation – From green chemistry to asymmetric catalysis. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, 6(6), 6–11. DOI: 10.3762/bjoc.6.6
17. **Фирстова А.А., Кофанов Е.Р., Красовская Г.Г., Данилова А.С.** Простой и эффективный синтез новых трикарбоновых кислот, содержащих циклогексановый и норборнанный фрагменты. *Изв. АН. Серия химическая*, 2017, 5, 867–869. DOI: 10.1007/s11172-017-1820-x
18. **Фирстова А.А., Кофанов Е.Р.** Синтез фенилциклоалкилполикарбоновых кислот. *Ж. орг. химии*, 2023, 59(5), 648–654. DOI: 10.31857/S0514749223050129
19. **Kamiya Y., Kashima M.** The autoxidation of aromatic hydrocarbons catalyzed with cobaltic acetate in acetic acid solution: I. The oxidation of toluene. *J. Catal.*, 1972, 25(3), 326–333. DOI:10.1016/0021-9517(72)90234-5
20. **Becke A.D.** A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1372–1377. DOI:10.1063/1.464304
21. **Flurry R.L.** Quantum chemistry: An introduction. NJ: Prentice-Hall, Inc., 1983. 399 pp.
22. **Parr R.G., Szentpalyand L.V., Liu S.** Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1922. DOI: 10.1021/ja983494x
23. **Игнатов С.К.** Квантово-химическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Нижний Новгород: НГУ им. Н. И. Лобачевского, 2019, 93 с.
24. **Плехович С.Д., Зеленцов С.В.** Расчет переходных состояний методами квантовой химии. Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2015, 21 с.

Поступила в редакцию 20.11.2025

Одобрена после рецензирования 09.12.2025

Принята к опубликованию 20.12.2025