

УДК 668.472:541.67

**А. Ю. Ключев¹, Е. Д. Скаковский¹, Н. Г. Козлов¹, Н. Р. Прокопчук²,
Н. Д. Горшарик², М. П. Бей³, Е. И. Рожкова¹, М. М. Огородникова¹**

¹ Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

² Белорусский государственный технологический университет

³ Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ

Работа содержит исследования химического состава аддуктов на основе терпеноидов и малеинового ангидрида с целью обеспечения возможности контролируемого синтеза на их основе вторичных продуктов с заданными техническими характеристиками.

Определение качественного и количественного состава смесей смоляных кислот сосновой живицы и канифоли через их метиловые эфиры проводили методом ГЖХ-анализа; состава компонентов сосновой живицы, канифоли, скипидара и их аддуктов – методом ЯМР-спектроскопии; функциональных групп в исходных терпеноидных смолах и продуктах их взаимодействия с кислородсодержащими соединениями (малеопимаровой кислотой) и терпеномалеиновых аддуктов – методом ИК-спектроскопии. Установлена хорошая сходимость результатов, полученных методом ЯМР-спектроскопии и ГЖХ-анализа, по составам сосновой живицы, живичной канифоли и скипидара, что подтверждает их достоверность.

Используя полученные экспериментальные и расчетные данные, был установлен состав терпеноидномалеиновых аддуктов. При получении канифолетерпеномалеиновых аддуктов состав скипидарного раствора живицы варьировался в интервале от 30/70 до 70/30 мас. %, расчетное количество вводимого малеинового ангидрида для связывания всех смоляных кислот с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводов изменялось от 57,7 до 38,3 мас. %. Показано, что с увеличением глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30 мас. % малеиновым ангидридом наблюдаются значительные изменения составов полученных канифолетерпеномалеиновых аддуктов.

При сравнении экспериментальных данных и теоретических расчетов установлена закономерность в изменении составов канифолетерпеномалеиновых аддуктов, полученных из различных терпентинов: содержание малеопимаровой кислоты закономерно возрастает с ростом смоляных кислот, а содержание терпеномалеиновых аддуктов уменьшается. Показано, что терпеноидномалеиновые аддукты являются многокомпонентными системами, в состав которых входят малеопимаровая кислота, терпеномалеиновые аддукты, а также смоляные кислоты, не вступающие в реакцию с малеиновым ангидридом. Варьируя состав терпентина и количество вводимого малеинового ангидрида, можно получать аддукты с различным содержанием компонентов, а следовательно, регулировать их технические характеристики. Показана эффективность использования методов ЯМР- и ИК-спектроскопии для изучения состава терпеноидномалеиновых аддуктов.

Ключевые слова: анализ, ангидрид, аддукт, живица, канифоль, кислота, модифицирование, синтез, скипидар, спектр, терпентин, терпеноид, хроматография.

**A. Yu. Klyuyev¹, E. D. Skakovskiy¹, N. G. Kozlov¹, N. R. Prokopchuk²,
N. D. Gorshcharik², M. P. Bay³, E. I. Rozhkova¹, M. M. Ogorodnikova¹**

¹Institute of physical-organic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

²Belarusian State Technological University

³Institute of chemistry of new materials of the National Academy of Sciences of Belarus

THE COMPOSITION STUDY OF TERPENOIDMALEIC ADDUCTS

The work contains studies of the chemical composition of adducts on the basis of terpenoids and maleic anhydride to provide controlled synthesis on the basis of their secondary products with specified performance characteristics.

The determination of the qualitative and quantitative composition of the mixtures of resin acids of pine turpentine and rosin by their methyl esters was performed with GLC analysis; the components of pine resin, rosin, turpentine, adducts was performed with NMR-spectroscopy, functional groups in the original terpenoid resins and products of their interaction with oxygen-containing compounds (maleopimaric acid) and terpenoidmaleic adducts by the method of IR-spectroscopy.

Good convergence of the results obtained by NMR-spectroscopy and GLC-analysis on the composition of pine resin, gum rosin and turpentine confirms their authenticity.

Using the obtained experimental and calculated data the composition of terpenoidmaleic adducts was set. When obtaining resin terpenoidmaleic adducts, the composition of turpentine solution of resin varied in the range from 30/70 to 70/30 wt. %, the calculated amount of maleic anhydride to link all resin acids with conjugated double bonds and terpene hydrocarbons varied from 57.7 to 38.3 wt. %. It is shown that when modification of turpentine composition from 30/70 to 70/30 wt. % with maleic anhydride increases, there is a significant change in the compositions of obtained terpenoidmaleic adducts of rosin.

When comparing experimental data and theoretical calculations regularity is established in the change of composition of terpenoidmaleic of rosin adducts obtained from various turpentine: content of maleopimaric acid naturally increases with the increase of resin acids and the content of terpenoidmaleic adducts decreases. It is shown that terpenoidmaleic adducts are multicomponent systems composed of maleopimaric acid, terpinolene adducts, and of resin acids, which do not react with maleic anhydride. By varying the composition of the turpentine and the amount of maleic anhydride, adducts with different content components can be obtained, and hence, regulating their specifications. The efficiency of using the methods of NMR- and IR-spectroscopy to study the composition terpenoidmaleic adducts is demonstrated.

Key words: analysis, anhydride adduct, rosin, rosin acid, modification, synthesis, turpentine, range, terpenoid, chromatography.

Введение. Терпеноидномалеиновые аддукты (техническое название – ТДМА), получаемые взаимодействием терпеноидов с малеиновым ангидридом (МА), а также продукты на их основе (сложные эфиры, имиды и соли тяжелых металлов) могут применяться в электро-технической, лакокрасочной, резинотехнической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности [1].

ТДМА являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения [2–4]. Использование газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применительно к ТДМА до настоящего времени ограничивалось только идентификацией отдельных метиловых эфиров терпеномалеиновых аддуктов (ТМА) [4], метиловых эфиров канифолетерпеномалеиновых аддуктов (КТМА) и метиловых эфиров канифольномалеинового аддукта (КМА) [5, 6]. Содержащиеся дополнительно в КТМА и ТМА диаддукты не позволили сделать идентификацию химического состава аддуктов.

Разработанные ранее технологии получения КТМА [7–9] из терпентина могут быть использованы на любом из канифольно-терпентинных заводов стран СНГ. Однако синтез на их основе вторичных продуктов требует необходимых знаний в области химического состава аддуктов.

Поэтому целью настоящего исследования является анализ методами ЯМР- и ИК-спектроскопии группового состава ТДМА: КТМА, КМА и ТМА.

Основная часть. Определение качественного и количественного состава смесей смоляных кислот (СК) сосновой живицы и канифоли через их метиловые эфиры проводили методом ГЖХ-анализа по методике [10] на хроматографе ЛХМ-8МД. Колонка (2×3 мм) была заполнена хромосорбом G (60–80 меш) и пропитана

полиэтиленгликольфталатом (5%). Температура колонки – 200°C, газоноситель – азот (0,45 ати на входе), расход водорода – не более 20 мл/мин.

Качественный и количественный состав скипидара определяли по методике, приведенной в работе [11]. Для определения функциональных групп в исходных терпеноидных смолах и продуктах их взаимодействия с кислородсодержащими соединениями (малеопимаровой кислотой (МПК)) и ТМА применяли ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали при помощи спектрофотометра FT-IR NEXUS с Фурье-преобразованием в области частот 500–4000 см⁻¹. Исследуемые материалы анализировали в виде твердых таблеток-запрессовок в бромиде калия. Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли с использованием методик, приведенных в источниках [12–14].

Для качественного и количественного определения состава компонентов сосновой живицы, канифоли, скипидара, КТМА, КМА и ТМА использован метод ЯМР-спектроскопии. Запись спектров ¹H и ¹³C ЯМР проводилась на спектрометре AVANCE-500 (Германия) (500 МГц для ядер ¹H и 126 МГц – для ¹³C в 5-миллилитровых стандартных ампулах) [15]. Готовили гомогенные растворы терпеноидных продуктов (50 мг) в 0,5 мл дейтерированного растворителя (CDCl₃). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа (CHCl₃, δ = 7,27 м. д.), который присутствовал в качестве примеси в дейтерированном растворителе. Химические сдвиги ¹³C углеродных атомов соединений измеряли относительно сигнала растворителя (δ = 77,7 м. д.). Отнесение сигналов проводилось с использованием методики DEPT. Спектры записывали в «количественном» режиме. Для идентификации

сигналов в спектрах терпеноидных продуктов были записаны спектры ЯМР (^1H , ^{13}C и DEPT) растворов в CDCl_3 следующих СК: абиетиновой (1), неоабиетиновой (2), палюстровой (3), левопимаровой (4), малеопимаровой (5), дегидроабиетиновой (6), изопимаровой (7) и пимаровой (8).

Химические сдвиги (δ , м. д.) сигналов, используемых для количественного анализа, в спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР СК (растворы CDCl_3) и собственно спектры приведены в работах [16–22]. СК и МПК были выделены по стандартным методикам сотрудниками ИФОХ НАН Беларуси и ИХНМ НАН Беларуси.

Для синтеза ТДМА использовали сосновую живицу, сосновую живичную канифоль и живичный скипидар. В табл. 1 и 2 приведены составы исходных смесей смоляных кислот сосновой живицы и канифоли по данным ГЖХ-анализа и ЯМР-спектроскопии.

Анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, показывает хорошую сходимость полученных

результатов по составам сосновой живицы, живичной канифоли и скипидара, определенных методом ЯМР и ГЖХ, что подтверждает их достоверность.

Согласно табл. 1 содержание СК с сопряженными двойными связями в сосновой живице составляет 72,0–73,5%. Содержание СК с сопряженными двойными связями в канифоли составляет 76,2–76,3%.

При синтезе КМА количество МА, вводимого в реакцию модифицирования канифоли, определялось исходя из предположения, что 1 грамм-моль СК с сопряженными двойными связями реагировал с 1 грамм-молем МА.

При получении КТМА количество МА, вводимого в реакцию модифицирования терпентина, определялось исходя из предположения, что 1 грамм-моль СК с сопряженными двойными связями и 1 грамм-моль терпеновых углеводородов скипидара реагировал с 2 грамм-молями МА.

Таблица 1

Состав смесей смоляных кислот сосновой живицы и канифоли по данным ГЖХ-анализа и ЯМР-спектроскопии

Кислота	Состав смесей смоляных кислот, %	
	Сосновая живица	Сосновая живичная канифоль
	ГЖХ-анализ*/ЯМР-спектроскопия**	ГЖХ-анализ*/ЯМР-спектроскопия**
Левопимаровая, палюстровая	47,0/47,0	27,5/26,3
Абиетиновая	13,2/13,0	34,0/33,7
Неоабиетиновая	13,3/12,0	14,8/16,2
Пимаровая	10,0/8,0	7,5/9,3
Сандаракпимаровая	1,6/ –	1,5/ –
Изопимаровая	6,5/8,0	5,2/5,7
Дегидроабиетиновая	5,7/6,0	6,1/2,9
Дигидроабиетиновая	0,3/ –	1,2/ –
Смоляные кислоты неустановленного состава	2,4/ 6,0	2,2/4,9

* Приведены данные содержания метиловых эфиров смоляных кислот.

** Указаны данные содержания СК, определенные методом ЯМР.

Таблица 2

Состав живичного скипидара по данным ГЖХ-анализа и ЯМР-спектроскопии

Терпен	ГЖХ-анализ	ЯМР-спектроскопия
α -Пинен	51,0	49,7
β -Пинен	2,4	2,4
Δ^3 -Карен	34,0	32,7
Камфен	0,6	0,9
Дипентен	4,0	4,3
Терпинолен	3,8	4,4
γ -Терпинен	–	0,4
β -Фелландрен	–	0,9
Мирцен	–	1,5
<i>n</i> -Цимол	–	0,4
β -Кариофиллен	–	0,3
Компоненты неустановленного строения	4,2	2,1

Для изготовления КТМА использовали терпентины при соотношении СК – 30–70%, скипидар – 70–30%. Различные составы терпентина получали по методике, приведенной в работе [23].

При синтезе ТМА исходили из того, что количество МА, вводимого в реакцию модифицирования скипидара, определялось тем, что 1 грамм-моль терпенового углеводорода реагировал с 1 грамм-молем МА.

Синтез аддуктов проводили в 3-горлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. В колбу загружали расчетные количества терпентина (канифоли или скипидара) и МА. Колбу помещали в термостат. Включали мешалку и электрообогрев термостата. Процесс взаимодействия компонентов (терпентина, канифоли, скипидара с МА) проводили при температуре $(190 \pm 2)^\circ\text{C}$. Синтез аддуктов контролировали по остаточному содержанию МА: реакция считается завершенной при содержании непрореагировавшего МА не более 2 мас. % [24]. По окончании синтеза аддукта обратный холодильник заменяли на прямой и отгоняли непрореагировавший скипидар и МА в вакууме ($P = 20$ мм рт. ст., $T = (190 \pm 2)^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин). Получаемый ТДМА представляет собой твердое стекловидное вещество светло-желтого цвета.

В ИК спектрах полученных КМА, ТМА, КТМА_{30/70–70/30} присутствуют характеристические полосы поглощения С=О связи циклической ангидридной группы с максимумом при 1780 и 1860 см⁻¹, а также полоса поглощения С=О карбоксильной группы при максимуме 1690 см⁻¹, которая имеется также в ИК-спектрах исходных сосновой живичной канифоли и терпентинов. Можно предположить, что в ряду КТМА_{30/70–70/30} интенсивность поглоще-

ния С=О связи кислот (1690 см⁻¹) увеличивается из-за увеличения содержания СК в исходном терпентине. При этом интенсивность полос поглощения С=О ангидридной группы (максимум 1780 и 1860 см⁻¹) практически не меняется, что дополнительно подтверждает образование, как аддуктов СК (малеопимаровой кислоты), так и аддуктов монотерпеновых углеводородов.

Используя полученные экспериментальные и расчетные данные, а также данные работ [16–22], был установлен состав ТДМА (ТМА, КТМА, КМА).

В табл. 3 приведены составы ТМА, КТМА и КМА, определенные методом ЯМР. В табл. 4 приведены условия получения и рассчитанные составы ТМА, КТМА и КМА. Как видно из данных, представленных в табл. 3 и 4, при получении КТМА состав скипидарного раствора живицы варьировался в интервале от 30/70 до 70/30 мас. %, а расчетное количество вводимого МА для связывания всех СК с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводородов изменялся от 57,7 до 38,3 мас. %. Из данных табл. 3 следует, что с увеличением глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30 мас. % МА наблюдаются значительные изменения составов полученных КТМА. Так, содержание МПК возрастает соответственно с 24,3 до 51,9 мас. %. Содержание ТМА понижается с 70 до 30 мас. %. Наблюдается увеличение общего содержания смоляных кислот с 5,7 до 18,1 мас. %. В том числе содержание дегидрабиетиновой кислоты увеличивается с 2,0 до 3,7 мас. %, изопимаровой – с 1,2 до 6,2 мас. % и пимаровой кислоты – с 1,4 до 7,4 мас. %. При этом содержание СК неустановленного состава составляет 0,8–1,1 мас. %.

Таблица 3

Состав канифолетерпеномалеиновых аддуктов, определенный методом ЯМР

Образец	Состав, мас. %						
	Малеопимаровая кислота	Аддукт терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом	Общее содержание смоляных кислот	Смоляные кислоты			
				Дегидрабиетиновая кислота	Изопимаровая кислота	Пимаровая кислота	Смоляные кислоты неустановленного состава
ТМА	–	97,0	–	–	–	–	–
КТМА _{30/70}	24,3	70,0	5,7	2,0	1,2	1,4	1,1
КТМА _{40/60}	33,6	60,0	6,4	2,4	1,4	1,6	1,0
КТМА _{50/50}	40,4	50,0	9,6	3,5	2,2	3,0	0,9
КТМА _{60/40}	45,6	40,0	14,4	2,9	4,7	5,8	1,0
КТМА _{70/30}	51,9	30,0	18,1	3,7	6,2	7,4	0,8
КМА	80,0	–	20,0	–	–	–	–

Таблица 4

Условия получения и рассчитанный состав аддуктов ТДМА

Сырье	Условия реакции			Отогнано за время реакции, мас. %	Получено, мас. %	Выход, %	Наименование продукта	Рассчитанный групповой состав, мас. %			Высококипящие неомыляемые вещества*	МА**
	Количество МА, мас. %	T, °C	τ , ч					МПК	ТМА	СК		
Скипидар	72,0	170 ± 2	12,0	25,8	146,2	85,0	ТМА	–	97,0	–	2,0	1,0
Терпентин _{30/70}	57,7	190 ± 2	9,0	18,9	138,8	88,0	КТМС _{30/70}	21,1	73,1	5,8	Следы	Следы
Терпентин _{40/60}	52,8	190 ± 2	9,0	15,3	137,5	89,0	КТМС _{40/60}	28,2	63,9	7,9	Следы	Следы
Терпентин _{50/50}	48,0	190 ± 2	9,0	14,8	133,2	90,0	КТМС _{50/50}	36,6	53,5	9,9	Следы	Следы
Терпентин _{60/40}	43,1	190 ± 2	9,0	11,7	131,4	91,8	КТМС _{60/40}	44,4	43,5	12,1	Следы	Следы
Терпентин _{70/30}	38,3	190 ± 2	9,0	9,7	128,6	93,0	КТМС _{70/30}	52,6	33,0	14,4	Следы	Следы
СЖК	25,0	190 ± 5	6,0	1,2	123,8	99,0	КМА	78,0	–	22,0	Следы	Следы

* Реакцию считали законченной, когда в реакционной смеси содержалось не более 2,0 мас. % свободного несвязанного МА. Остатки не прореагировавших скипидара и МА отгоняли в течение 30 мин при температуре (190 ± 2)°C и вакууме P = 20 мм рт. ст.

** Содержание свободного несвязанного МА определяли по методике, приведенной в работе [24].

Варьирование содержания СК в КТМА определено составом используемого терпентина (от 30/70 до 70/30 мас. %).

При сравнении экспериментальных данных (табл. 3) с данными, полученными путем теоретического расчета (табл. 4), видно, что наблюдается одна и та же закономерность в изменении составов КТМА, полученных из различных терпентинов. Так, во всех случаях содержание МПК закономерно возрастает с ростом СК, а содержание ТМА уменьшается.

Данные изменения содержания компонентов терпентина в процессе его модификации МА были определены методом ЯМР-спектроскопии.

На рис. 1 и 2 приведены полные спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР КТМА_{60/40}. Химические сдвиги

(δ , м. д.) сигналов, используемых для количественного анализа, в спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР смоляных кислот и малеопимаровой кислоты (растворы в CDCl_3) были приведены в работах [16, 22].

На рис. 3 продемонстрирована кинетика изменения содержания группового состава КТМА в процессе модифицирования терпентина (состава 60/40 мас. %) МА без отгонки остатков скипидара и МА. Как видно из данных рис. 3, с увеличением глубины модифицирования терпентина МА наблюдается снижение содержания последнего с 30 до 1 мас. % в течение 9–10 ч. Эти данные хорошо подтверждаются результатами исследований, приведенными в работе [3].

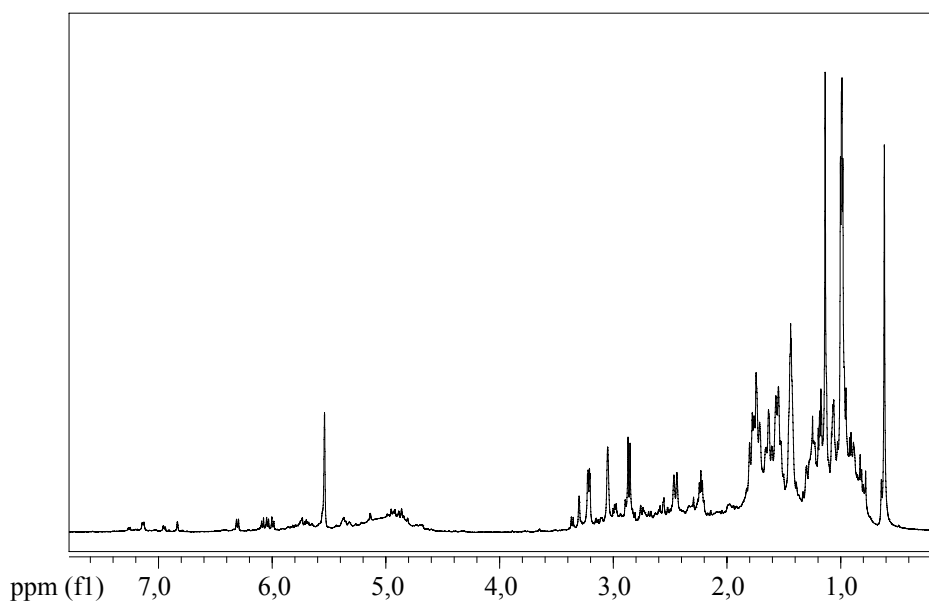


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР раствора в CDCl_3 аддукта КТМА_{60/40}

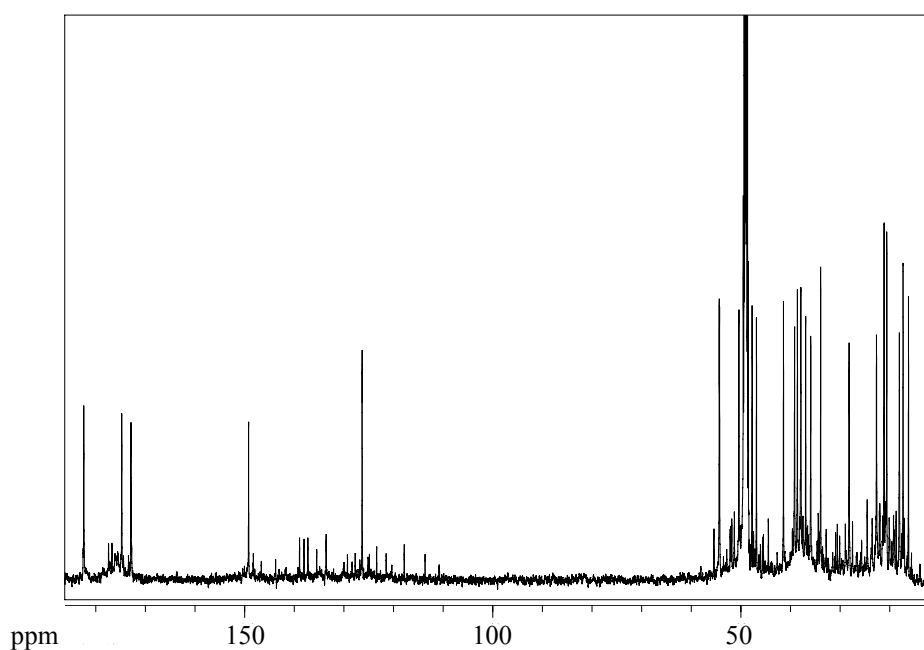


Рис. 2. Спектр ^{13}C ЯМР раствора в CDCl_3 аддукта КТМА_{60/40}

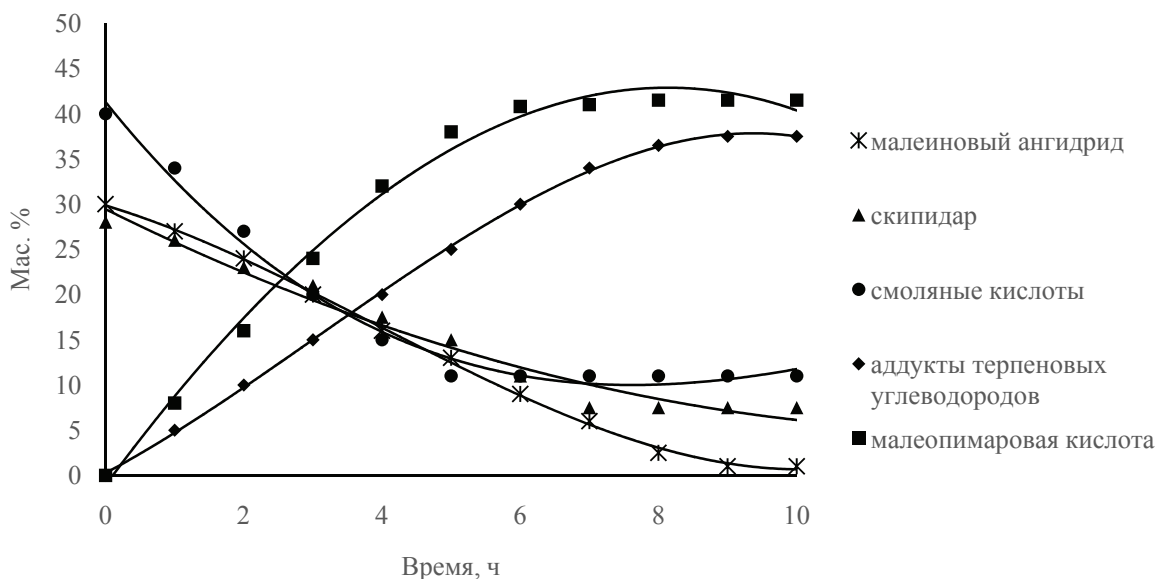


Рис. 3. Кинетика изменения содержания компонентов терпентина_{60/40} в процессе его модификации МА

Терпеновые углеводороды скипидара реагируют с МА с образованием аддуктов, при этом их максимальное содержание составляет 34–37 мас. % (за 7–8 ч). К концу процесса образования КТМА их содержание составляет 38 мас. %. При этом содержание терпеновых углеводов скипидара снижается с 28 до 0 мас. %. Общее содержание СК за время модифицирования терпентина снижается с 40 до 11 мас. %. Снижение содержания СК терпентина обусловлено тем, что содержащиеся в терпентине СК с сопряженными двойными связями (левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, абиетиновая) полностью реагируют с МА с образованием МПК в течение 4–6 ч. При этом содержание СК с сопряженными двойными связями за это время (4–6 ч) снижается с 29 до 0 мас. %. Содержание СК (дегидроабиетиновой, изопимаровой, пимаровой кислот и СК неуставленного строения) практически остается постоянным и составляет к концу процесса 10–11 мас. %. В процессе модифицирования терпентина наблюдается резкое увеличение за 4–6 ч содержания МПК, которое составляет 32–41 мас. %. К концу процесса образования КТМА содержание МПК составляет 42 мас. %.

Используя полученные экспериментальные и рассчитанные данные, а также данные работ [16–22], был установлен состав ТДМА (ТМА, КТМА, КМА).

Таким образом, оптимальная продолжительность модифицирования терпентина (состава 60/40 мас. %) МА составляет 8–10 ч (рис. 3).

По имеющимся литературным [1, 3, 4] и экспериментальным данным реакция диенового синтеза смоляных кислот и терпеновых углеводов, вероятно, протекает по схеме, приведенной на рис. 4.

Реакция начинает протекать при температуре 50–60°C. Наиболее реакционноспособная левопимаровая кислота (4) реагирует с МА до ее полного превращения в МПК (5). При температурах от 150 до 200°C в присутствии МА наблюдается изомеризация двойных связей в абиетиновой (1), неоабиетиновой (2) и палюстровой (3) кислотах с образованием левопимаровой кислоты (4), которая и реагирует с МА [2]. Таким образом, в реакцию вступают все СК с сопряженными двойными связями. Дегидроабиетиновая (6), изопимаровая (7) и пимаровая (8) кислоты вследствие особенностей своего химического строения в реакцию диенового синтеза с МА не вступают. Терпеновые углеводороды терпентина начинают реагировать с МА при температуре порядка 70–80°C. При этом в первую очередь реагируют монотерпеновые углеводороды типа α -фелландрена (13), имеющие сопряженные двойные связи. В виду того, что реакции взаимодействия терпеновых углеводов скипидара (терпентина) с МА окончательно не изучены, мы можем предположить, что бициклические терпеновые углеводороды типа α -пинена (9), β -пинена (10) и Δ^3 -карена (11) при температуре 150°C и выше могут изомеризоваться в монотерпеновые углеводороды (реакция идет с раскрытием бицикла) типа α -терпинена (12) и α -фелландрена (13), которые далее по всей вероятности реагируют с МА, образуя смесь ТМА. Смесь ТМА согласно данным работы [4] предположительно состоит из: моноаддукта α -фелландрена (14), моноаддукта α -терпинена (15), моноаддукта 2,4-*n*-ментадиена (16), моноаддукта 3,8(9)-*n*-ментадиена (17) и диаддукта (18). Однако процесс взаимодействия терпеновой части терпентина с МА требует дополнительных исследований.

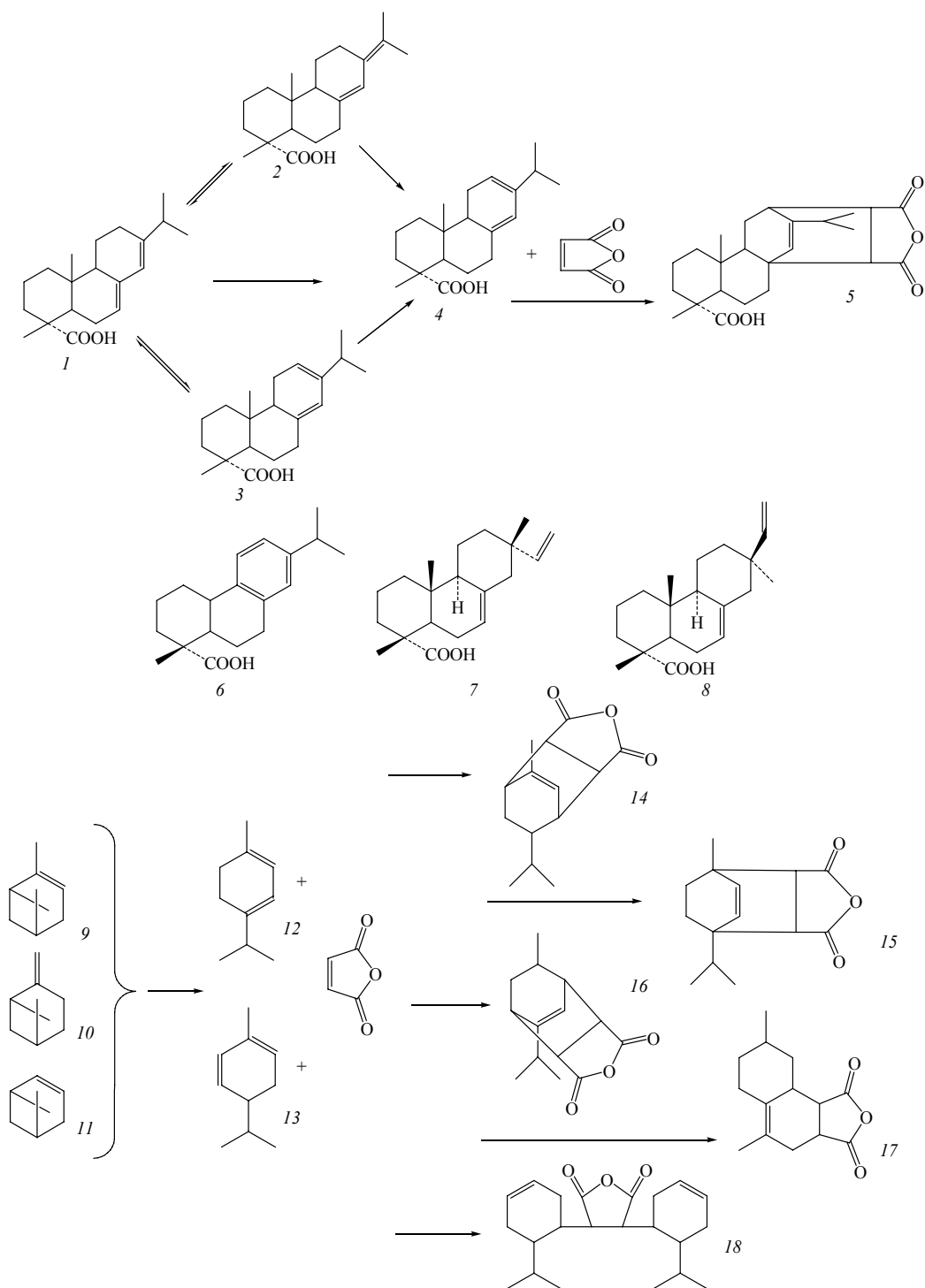


Рис. 4. Схема получения канифолетерпеномалеиновых аддуктов:

- 1 – абиетиновая кислота; 2 – неоабиетиновая кислота; 3 – палюстровая кислота;
 4 – левопимаровая кислота; 5 – малеопимаровая кислота; 6 – дегидроабиетиновая кислота;
 7 – изопимаровая кислота; 8 – пимаровая кислота; 9 – α -пинен; 10 – β -пинен; 11 – Δ^3 -карен;
 12 – α -терпинен; 13 – α -фелландрен; 14 – моноаддукт α -фелландрена;
 15 – моноаддукт α -терпинена; 16 – моноаддукт 2,4-*n*-ментадиена;
 17 – моноаддукт 3,8(9)-*n*-ментадиена; 18 – диаддукт

Заключение. Как видно из проведенных исследований, КТМА представляют собой многокомпонентные системы, содержащие в различных количествах МПК, ТМА и смоляные

кислоты, не вступившие в реакцию с МА. Варьируя состав терпентина и количество вводимого МА можно получать КТМА с различным содержанием компонентов.

Так, при варьировании состава терпентина от 30/70 до 70/30 мас. % и вводимого в реакцию Дильса – Альдера МА от 57,7 до 38,3 мас. % наблюдается увеличение содержания МПК кислоты от 24,3 до 51,9 мас. %, СК, не реагирующих с МА, с 5,7 до 18,1 мас. % и снижение содержа-

ния ТМА с 70 до 30 мас. %. Показана возможность эффективного использования методов ЯМР- и ИК-спектроскопий для изучения состава ТДМА. Данные теоретического расчета состава КТМА коррелирует с данными, полученными при использовании метода ЯМР-спектроскопии.

Литература

1. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение / А. Ю. Ключев [и др.] // Сборник научных трудов. Минск: Институт физико-органической химии НАН Беларуси. 2008. Вып. 2. С. 374–419.
2. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная промышленность, 1964. 576 с.
3. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из терпентина / А. Ю. Ключев [и др.] // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 71. Вып. 12. С. 2056–2060.
4. Проневич А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 // Бел. гос. техн. ун-т. Минск, 1999. 22 с.
5. К вопросу газохроматографического анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Б. Г. Ударов [и др.] // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 11. С. 1889–1891.
6. К вопросу газохроматографического анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Б. Г. Ударов [и др.] // Применение хроматографических методов в химии, биологии, экологии и медицине: материалы Республ. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию практич. использования газожидкостной хроматографии. Гродно, 2002. С. 57–58.
7. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 Респ. Беларусь, МПК С 09 F 1/04. № 100-4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95. Афіцыйны бюл. № 2. 70 с.
8. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: а. с. 1810368 СССР, МПК С 09 F 1/04. № 4854507/05; заявл. 26.07.90; опубл. 23.04.93. Открытия. Изобрет. № 15. 54 с.
9. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 2105781 Рос. Федерация, МПК С 09 F 1/04. № 94008155; заявл. 09.03.94; опубл. 27.02.98. Афіцыйны бюл. № 6. 232 с.
10. Газо-жидкостная хроматография метиловых эфиров смоляных кислот на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором / Бардышев И. И. [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1970. Т. 6. С. 102–104.
11. Химико-технический контроль лесохимических производств / Л. В. Гордон [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1978. 350 с.
12. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами: в 2 кн. / пер. с англ.; под ред. Я. М. Варшавского, И. Ф. Лученко. М.: Химия, 1967. Кн. 1. 532 с.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 186 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 203 с.
15. ЯМР-спектроскопия в органической химии / под ред. Б. А. Ершова. М.: Химия, 1983. 272 с.
16. Определение методом ЯМР составов бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 3. С. 411–415.
17. Применение ЯМР-спектроскопии для анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Е. Д. Скаковский [и др.] // Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. XIX Междунар. науч.-технич. конф. «Реактив-2006». Уфа, 2006. С. 101–102.
18. Ключев А. Ю. ЯМР-анализ составов канифолей // Структура и динамика молекулярных систем: матер. XVI Всероссийской конф. Йошкар-Ола, 2009. С. 99.
19. ЯМР-анализ составов канифолей / А. Ю. Ключев [и др.] // Сб. науч. ст. / МарГТУ; редкол.: Ю. Б. Грунин [и др.]. Йошкар-Ола, 2009. Вып. XVI. С. 220–223.
20. Ключев А. Ю. Применение ЯМР для анализа модифицированной канифоли // Структура и динамика молекулярных систем: матер. XVI Всероссийской конф. Йошкар-Ола, 2009. С. 98.
21. Применение ЯМР для анализа модифицированной канифоли / А. Ю. Ключев [и др.] // Сб. науч. ст. / МарГТУ; редкол.: Ю. Б. Грунин [и др.]. Йошкар-Ола, 2009. Вып. XVI. С. 216–219.
22. Бей М. П., Ювченко А. П. Синтез и свойства N-*n*-алкил иминов малеопимаровой кислоты // Журнал органической химии. 2010. Т. 80, № 2. С. 228–232.
23. Ключев А. Ю., Шляшинский Р. Г. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из скипидарных растворов сосновой живицы // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 5. С. 98–103.
24. Методы анализа лакокрасочных материалов / С. Т. Бабаева [и др.]. М.: Химия, 1983. 468 с.

References

1. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D., Kozlov N. G., Pronevich A. N., Prokopchuk N. R., Udarov B. G. Terpenoid maleic adducts and their derivatives: synthesis, properties and application. *Sbornik nauchnykh trudov* [Proceedings], 2008, no. 2, pp. 374–419 (in Russian).
2. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoe maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya Promyshlennost' Publ., 1964. 576 p.
3. Klyuev A. Yu. Obtaining terpenoidmaleic resins of turpentine. *Zhurnal Prikladnoy Khimii* [Journal of applied chemistry], 1997, vol. 71, no. 12, pp. 2056–2060 (in Russian).
4. Pronevich A. N. *Polucheniye, svoystva i primeneniye terpenomaleinovykh smol. Avtoreferat cand. tekhn. nauk* [Production, properties and application of terpenemaleic resins. Abstract thesis cand. of eng. sci.]. Minsk, 1999. 22 p.
5. Udarov B. G., Klyuev A. Yu., Bey M. P., Yuvchenko A. P. To the question of gas chromatographic analysis terpenoidmaleic adducts. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry], 2002, vol. 75, issue 1, pp. 1889–1891 (in Russian).
6. Udarov B. G., Klyuev A. Yu., Bey M. P., Yuvchenko A. P. [To the question of gas chromatographic analysis of terpenoidmaleic adducts]. *Materialy Respublikanskoj nauchno-prakticheskoy konferentsii, posyashchennoy 50-letiyu prakticheskogo ispol'zovaniya gazozhidkostnoy khromatografii (Primeneniye khromatograficheskikh metodov v khimii, biologii, ekologii i meditsine)* [Materials of the Republican Scientific and Practical Conference Dedicated to the 50th Anniversary of the Practical Use of Gas-liquid Chromatography (Application of chromatographic methods in chemistry, biology, ecology and medicine)]. Grodno. 2002, pp. 57–58 (in Russian).
7. Erdman A. A., Klyuev A. Yu., Lamotkin A. I., Novikov O. A., Pronevich A. N., Shlyashinskiy R. G., Strakh A. K., Klyuev Yu. P., Stromskiy A. S., Puyat S. S. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovoy smoly* [The method of obtaining terpenoidmaleic resin]. Patent RB, no. 672, 1995.
8. Klyuev Yu. P., Klyuev A. Yu., Antonovich I. V., Strakh A. K., Novikov O. A. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovoy smoly* [The method of obtaining terpenoidmaleic resin]. Patent RF, no. 1810368, 1993.
9. Shlyashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Titov A. I., Zelenina R. I., Klyuev Yu. P., Puyat S. S., Turchaninova I. V., Antonovich I. V. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovoy smoly* [The method of obtaining terpenoidmaleic resin]. Patent RF, no. 94008155, 1998.
10. Bardyshev I. I., Bulgakov A. N., Udarov B. G. Gas-liquid chromatography of methyl esters of resin acids on the chromatograph with a flame ionization detector. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi: seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus: series of Chemical Sciences], 1970, vol. 6, pp. 102–104 (in Russian).
11. Gordon L V., Chashchin A. M., Radbil' B. A., Maslennikov A. S., Bogdanova E. V. *Khimiko-tekhnicheskii kontrol' lesokhimicheskikh proizvodstv* [Chemical-technical control of chemical industries]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1978. 350 p.
12. *Ustanovleniye struktury organicheskikh soedineniy fizicheskimi i khimicheskimi metodami. Kn. 1* [The structural determination of organic compounds by physical and chemical methods. Vol. 1]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 532 p.
13. Nakanisi K. *Infrakrasnyye spektry i stroeniye organicheskikh soedineniy* [Infrared spectra and structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 1965. 186 p.
14. Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul* [Infrared Spectra of complex molecules]. Moscow, Mir Publ., 1963. 203 p.
15. *YaMR-spektroskopiya v organicheskoy khimii* [NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 532 p.
16. Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Klyuev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. Determination of balsam turpentine pine by NMR structures. *Zhurnal prukladnoy spektroskopii* [Journal of applied spectroscopy], 2008, vol. 75, no. 3, pp. 411–415 (in Russian).
17. Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu., Klyuev A. Yu., Yuvchenko A. P., Gaydukevich O. A., Bey M. P. [Application of NMR Spectroscopy for the analysis of maleic adducts of Terpenoids]. *Tezisy dokladov XIX Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Reaktiv-2006" (Khimicheskkiye reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoy khimii)* [Abstracts of the 19th International Scientific and Technical Conference "Reagent-2006" (Chemical reagents, chemicals and processes low-tonnage chemistry)]. Ufa, 2006, pp. 101–102 (in Russian).
18. Klyuev A. Yu. [NMR analysis of rosins]. *Materialy XVI Vserossiyskoy konferentsii (Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem)* [Materials of XVI all-Russian Conference (Structure and dynamics of molecular systems)]. Yoshkar-Ola, 2009, p. 99 (in Russian).

19. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Lamotkin S. A., Rykov S. V. NMR analysis of rosins. *Sbornik nauchnykh statey* [The collection of scientific articles], 2009, issue XVI, pp. 220–223 (in Russian).

20. Klyuev, A. Yu. [Application of NMR to the analysis of the modified Rosin]. *Materialy XVI Vserossiyskoy konferentsii (Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem)* [Materials of the XVI all-Russian Conference (Structure and dynamics of molecular systems)]. Yoshkar-Ola, 2009, p. 98 (in Russian).

21. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Rykov S. V. Application of NMR to the analysis of the modified Rosin. *Sbornik nauchnykh statey* [The collection of scientific articles], 2009, issue XVI, pp. 216–219 (in Russian).

22. Bey M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis and properties of N-n-alkyl imides of maleopimaric acid. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of organic chemistry], 2010, vol. 80, no. 2, pp. 228–232 (in Russian).

23. Klyuev A. Yu., Shlyashinskiy R. G. Obtaining resinterpinoidmaleic resins of turpentine solutions of pine balsam. *Vesti Natsyonal'nay akademii navuk Belarusi: seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus: series of chemical sciences], 1995, no. 5, pp. 98–103 (in Russian).

24. Babaeva S. T. *Metody analiza lakokrasochnykh materialov* [Methods of analysis of paint and varnish materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 468 p.

Информация об авторах

Клюев Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Республики Беларусь (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь).

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, доцент. Институт физико-органической химии НАН Республики Беларусь (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь).

Козлов Нил Гелиевич – доктор химических наук, доцент. Институт физико-органической химии НАН Республики Беларусь (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь).

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Горшарик Нина Дмитриевна – инженер. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Рожкова Елена Игоревна – младший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Республики Беларусь (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь).

Бей Максим Петрович – научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Республики Беларусь (220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, Республика Беларусь).

Огородникова Мария Михайловна – кандидат химических наук, научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Республики Беларусь (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь).

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – Ph. D. Engineering, senior researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Skakovskiy Evgeniy Dominikovich – Ph. D. Chemistry, associate professor. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Kozlov Nil Gelievich – D. Sc. Engineering, associate professor. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Prokopchuk Nikolay Romanovich – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Gorshcharik Nina Dmitrievna – engineer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Rozhkova Elena Igorevna – researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Bay Maxim Petrovich – researcher. National Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Ogorodnikova Mariya Mikhaylovna – Ph. D. Chemistry, researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2015