

**Л. М. ПОПОВА, А. В. КУРЗИН,
С. В. ВЕРШИЛОВ, А. Н. ЕВДОКИМОВ**

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
НА ОСНОВЕ ПОБОЧНЫХ
ПРОДУКТОВ ЦБП**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**Санкт-Петербург
2016**

УДК 547(075)
ББК 67.99 (2) 3
П 350

Попова Л.М., Курзин А.В., Вершилов С.В., Евдокимов А.Н.

Химия и технология органических веществ на основе побочных продуктов ЦБП: учеб. пособие / ВШТЭ СПб ГУПТД. СПб., 2016. – 61 с.

В учебном пособии представлены известные в литературе сведения о строении, классификации органических веществ на основе побочных продуктов ЦБП: смоляных кислот и высших жирных кислот таллового масла, нейтральных омыляемых и неомыляемых веществ; стеринов и других высокомолекулярных циклических спиртов. Приводятся данные физико-химических методов анализа: УФ, ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии для ряда производных канифоли.

Учебное пособие предназначено для студентов Института технологии, направление подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

Рецензенты: доктор технических наук, профессор кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна Махотина Л.Г.;

кандидат химических наук, доцент Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии Саркисян З.М.

Редактор и корректор Т.А.Смирнова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2016 г., поз. 19

Подп. к печати. 23.12.15. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Объем 4,0 печ.л. 4,0 уч.- изд.л. Тираж 100 экз.
Изд. № 19. Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

© Высшая школа технологии и энергетики
СПб ГУПТД, 2016
© Попова Л.М., Курзин А.В., Вершилов С.В.,
Евдокимов А.Н., 2016

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

**Л.М. Попова, А.В. Курзин,
С.В. Вершилов, А.Н. Евдокимов**

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ
ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЦБП**

Учебное пособие

**Направление 18.03.01 «Химическая технология»
Профиль «Химическая технология органических веществ»**

**Санкт-Петербург
2016**

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие посвящено химии и технологии органических веществ на основе побочных продуктов ЦБП. Изложены известные в литературе сведения о строении, классификации экстрактивных веществ древесины: смоляных кислот и высших жирных кислот таллового масла. Рассмотрены основные химические свойства дитерпеновых кислот (канифоли) и жирных кислот, полученных из таллового масла. Приводятся сведения о строении и свойствах нейтральных омыляемых и неомыляемых веществ; стеринов и других высокомолекулярные циклических спиртов. Содержатся данные физико-химических методов анализа: УФ, ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии для ряда производных канифоли.

Цель учебного пособия – развить и закрепить полученные студентами сведения по химии экстрактивных веществ древесины, способам выделения и очистки продуктов модификации растительного сырья, а также идентификации синтезированных соединений современными физико-химическими и аналитическими методами.

Данная дисциплина опирается на курсы органической химии, физической химии, общей химической технологии.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ

Особенности химического состава древесины определяют основные направления ее химической переработки. Как известно, древесина состоит приблизительно на 70% из органических веществ углеводного характера (50% целлюлозы и 20% гемицеллюлоз), 20 – 30% лигнина, остальная часть представлена различными низкомолекулярными веществами, большая часть которых относится к экстрактивным веществам.

Основными видами сырья для химической переработки в России являются хвойные и лиственные породы. Основными районами произрастания хвойных пород (ель, пихта, сосна, лиственница) являются северо-восточные районы европейской части, Сибирь и Дальний Восток. Среди лиственных пород наибольшее значение имеют береза и осина, в отдельных регионах значение могут иметь тополь, ольха, эвкалипт.

Химический состав древесины представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав древесины, %

Порода	Лигнин	Углеводы			Вещества, экстрагируемые горячей водой	Вещества, экстрагируемые эфиром (жиры, воски, смолы)
		целлюлоза	гексозаны	пентозаны		
Ель	28,1	42,5	12,3	10,3	1,9	2,5
Сосна	27,5	50,6	11,8	10,4	2,3	3,4
Пихта	29,9	52,1	11,0	6,3	3,0	2,1
Лиственница	28,6	36,2	13,5	11,6	20,0	1,4
Осина	20,1	43,6	2,0	26,0	2,3	1,6
Береза	21,0	41,0	3,0	28,0	2,2	1,8
Дуб	22,0	37,1	2,7	22,6	7,0	0,8

Экстрактивные вещества древесины и их выделение

Экстрактивные вещества являются родоначальниками основных компонентов сульфатного мыла.

Экстрактивными называют вещества, которые могут извлекаться (экстрагироваться) из растительных тканей нейтральными растворителями (вода, диэтиловый эфир, петролейный эфир, толуол, метанол, этанол, ацетон и др.). Содержание экстрактивных веществ в древесине умеренной климатической зоны, как правило, невелико; их массовая доля не превышает

3...4% (за исключением дуба и лиственницы, где много водорастворимых). В тропических породах – до 20...40%.

По химическому составу экстрактивные вещества делятся на следующие классы: углеводороды (терпеновые); спирты (многоатомные, высшие алифатические, циклические, в том числе терпеновые и стеринны) свободные и связанные; альдегиды и кетоны (терпеноиды); высшие жирные кислоты и их эфиры; смоляные кислоты (производные дитерпенов); углеводы (моно- и олигосахариды, водорастворимые полисахариды, полиуронины) и их производные (гликозиды); фенольные соединения (танины, флавоноиды, лигнаны, гидроксистильбены и др.); азотсодержащие соединения (белки, алкалоиды); соли неорганических и органических кислот.

По методу выделения экстрактивные вещества подразделяются на эфирные масла, древесные смолы и водорастворимые вещества (рис. 1).

С помощью различных методов экстракции и отгонки с паром выделяют смолистые вещества древесины. Смолистыми веществами называют вещества, экстрагируемые нейтральными растворителями (например, диэтиловый и петролейный эфиры) и вещества, летучие с паром.

Живица (сок или смола) хвойных деревьев содержит: 30...35% летучих веществ (отгоняются от смолы с паром, в их состав входят терпеновые углеводороды, главным образом, α -пинен, альдегиды, кетоны, эфирные масла); 65...70% нелетучего остатка, называемого живичной канифолью (смоляные кислоты, жиры и воски, нейтральные вещества в количестве 1...5% – спирты различной природы и углеводороды).

Таблица 2

Природные смолы

Смола	Кислотное число	Число омыления	Эфирное число	Йодное число
Даммар	20 - 55	30 - 60	9 - 17	50 - 70
Янтарь	15 - 35	87 - 125	69 - 91	—
Шеллак	44 - 67	145 - 213	135 - 190	5 - 25
Мастикс	50 - 75	80 - 105	25 - 40	95 - 120
Копалы	28 - 160			
Сосновая живица	~ 120	128	—	
Канифоль	140 - 180	165 - 195	8 - 35	144 - 204

Характеристики некоторых природных смол приведена в табл. 2 и 3.

Отогнанный с паром α -пинен называется живичным скипидаром. Применяется как растворитель, нетоксичен в сравнении с толуолом.

Сульфатный скипидар, получаемый при сульфатной варке целлюлозы, содержит еще и серосодержащие соединения.

Температуры плавления и размягчения природных смол

Температура плавления, °С	Температура размягчения, °С	Происхождение
160 - 170	70 - 100	Смола, получаемая при подсочке деревьев семейства диптерокарновых
> 320		Смола ископаемая, содержит производные янтарной кислоты (сукциноабиетинол)
110 - 120	68 - 72	Полиэфир оксикарбоновых кислот животного происхождения. Собирают на ветках некоторых деревьев (Индия)
105 - 120	90 - 95	Смола растительного происхождения
до 300		Смола растительного происхождения
		Смола при подсочке различных видов сосны (до 50% левопимаровая кислота и другие смоляные кислоты)
100 - 130	60 - 80	Живица, освобождённая от терпентинового масла

Основными характеристиками смолистых веществ древесины и продуктов их переработки являются: кислотное число, число омыления и массовая доля веществ кислотного и неокислотного характера.

К веществам кислотного характера относятся смоляные и жирные (алифатические) кислоты.

К веществам неокислотного характера (нейтральным) относят спирты, углеводороды, эфиры (жиры и воски), а также таниды, фенолы, красители, белки и углеводы.

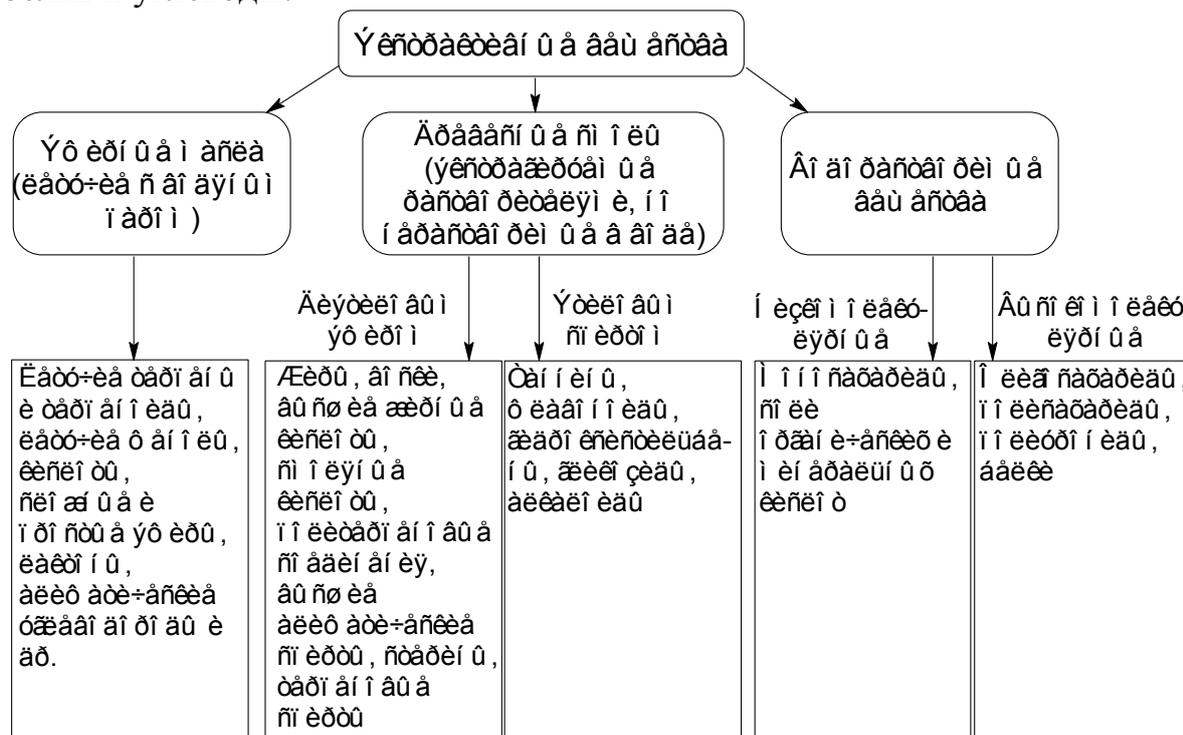


Рис. 1. Методы выделения экстрактивных веществ

К прямым методам выделения экстрактивных веществ в промышленности можно отнести отдельные отрасли лесохимической промышленности: канифольно-экстракционное производство, пиролиз древесины и т.п. В заметном количестве экстрактивные вещества можно выделить из побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства.

Рассмотрим более подробно основные классы соединений – смоляные и жирные кислоты, спирты и углеводороды.

Глава 1. СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ

1.1. Строение и классификация смоляных кислот

В последние десятилетия задача освоения возобновляемых источников углеводородного сырья для производства материалов и химических продуктов различного назначения объясняет повышенный интерес к продуктам лесохимии. Смола хвойных пород древесины, а также продукт ее переработки – канифоль, являются источниками ряда химических веществ, представляющих большой практический интерес. К числу таких веществ относятся смоляные кислоты, составляющие основную часть канифоли (62...90%). По способу получения различают три вида канифоли – живичная, экстракционная и талловая. Состав товарных продуктов в основном зависит от вида породы и местности произрастания, а также способа переработки.

К смоляным кислотам относятся монокарбоновые трициклические дитерпеновые кислоты (ТДК), имеющие общую формулу $C_{19}H_nCOOH$ ($n = 29, 31, 33, 35$). Эти вещества различаются строением заместителя при атоме углерода С-13, а также количеством и положением двойных связей. Трициклические дитерпеноиды формально представляют производные пергидрофенантрена различной степени ненасыщенности и принадлежат к одному из двух структурных типов: абиетана (I) и пимарана (II) (рис. 2).

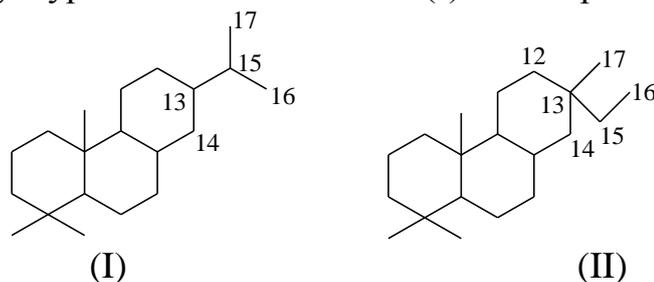


Рис.2. Структура абиетана (I) и пимарана (II)

Кислая часть продуктов первичной переработки растительного сырья (живицы, канифоли) состоит в основном из ТДК диенового типа (общая формула $C_{19}H_{29}COOH$) с двумя конъюгированными кратными $C=C$ связями в случае ряда абиетана, и изолированными – в случае пимарана и изопимарана. Последние два типа отличаются друг от друга стереохимической конфигурацией геминально расположенных метильного и винильного заместителей у атома углерода С-13. В некоторых хвойных породах найдены дитерпеновые кислоты иного строения, не соответствующие приведенным

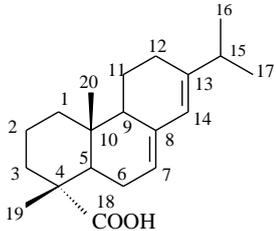
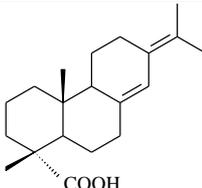
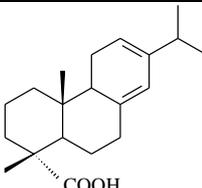
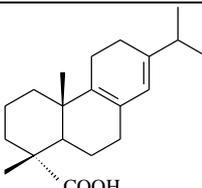
общим формулам смоляных кислот, такие как стробовая и др. Нейтральную часть составляют сложные эфиры ТДК, спирты и альдегиды аналогичного строения, а также углеводороды.

Номенклатура ТДК периодически пересматривалась и с начала 60-х годов для дитерпеноидов вместо нумерации по фенантреновому остову, стала использоваться нумерация и номенклатура, принятые для стероидных соединений. В названии указываются положения двойных связей и структура образующего типа дитерпена, например, абиетиновая - $\Delta^{7, 13(14)}$ -абиетадиен-18-овая (7,8 и 14,13), левопимаровая - $\Delta^{8(14), 12}$ -абиетадиен-18-овая (8,14 и 12,13). В последнее время используется упрощенный вариант, согласно которому, например, абиетиновая кислота может быть представлена как 7,13-абиетадиен-18-овая, дегидроабиетиновая – 8,11,13-абиетатриен-18-овая, пимаровая – 8(14),15-пимарадиен-18-овая, изопимаровая – 7(8),15-изопимарадиен-18-овая и сандаракопимаровая – 8(14),15-изопимарадиен-18-овая кислота.

Смоляные кислоты ряда абиетанадиена различаются положением двойных связей (табл. 4).

Таблица 4

Структура и некоторые характеристики ТДК ряда абиетадиена

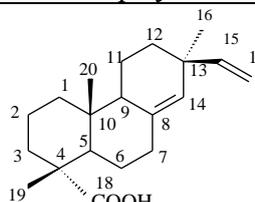
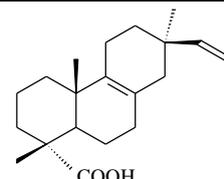
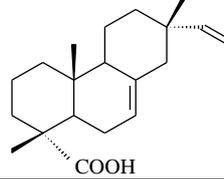
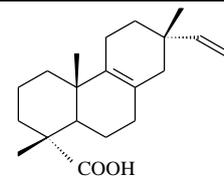
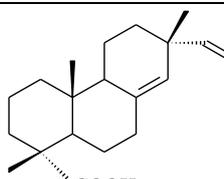
ТДК	Формула	Т.пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$	λ , нм (α , ϵ)
Абиетиновая, $\Delta^{7,13(14)}$ - Абиетадиеновая		171-172 173-174,5	-104,2° (EtOH) -116,7°	241 (85,0)
Неоабиетиновая		177,5-179	+175° +159° (24°C)	250-251 (80,5)
Левопимаровая,		150-152 151,5-152	-291° -265° (CHCl ₃) -288,0°	272-273 (19) 218 (0,8)
Палюстровая		167,5-169	+71,4°	265-266 (31)

ТДК ряда пимарана являются изомерами абиетана по строению заместителей при атоме С-13. Они представлены пятью изомерами (табл.5), все обнаружены в растительном сырье. По конфигурации асимметрического центра при С-13 соединения относят либо к пимаровой, либо к изопимаровой

группе, в каждой найдены валентные изомеры, различающиеся по положению трехзамещенной двойной связи ($\Delta^{8,9}$ -изомеры считаются более устойчивыми). Например, левопимаровая кислота при 150 – 155 °С постепенно превращается в абиетиновую (85%), палюстровую (7%) и неоабиетиновую (8%) кислоты. А при 200°С неоабиетиновая и палюстровая кислоты превращаются в абиетиновую кислоту. Необходимо отметить, что циклы этих кислот неплоские, а находятся в конформации «кресло», следовательно, «кресло» абиетиновой кислоты самое устойчивое.

Таблица 5

Структура и некоторые характеристики ТДК
ряда пимарадиена

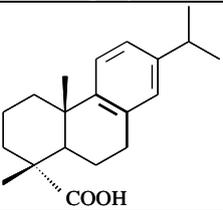
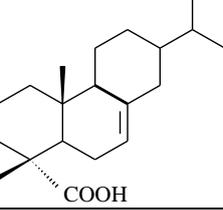
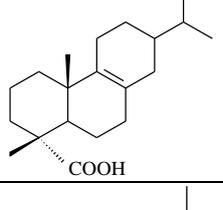
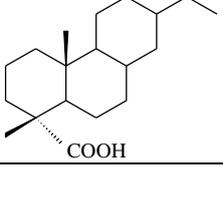
ТДК	Формула	Т.пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$ (EtOH)
Пимаровая, $\Delta^{8(14)}$		217-219	+79°
		219,1	(24°С) +82,5
		213-215	(24°С) +79°
$\Delta^{8,9}$ -Пимаровая		131-132	+70° (EtOH)
		138-140	+70°
Изопимаровая, Δ^7		162-164	0°
		162,5-165	(24°С) -8,9°
$\Delta^{8,9}$ -Изопимаровая		217-219	-
Сандаракопимаровая		161	-19°
		173	(EtOH) -19,7°

Для смоляных кислот характерна валентная изомерия, которая обусловлена лабильностью диеновой системы. ТДК ряда абиетана более склонны к валентной изомерии, причем наиболее активны гомоаннеллярные диеновые системы у левопимаровой и палюстровой кислот. Для этого ряда также характерно перемещение водорода между разными молекулами, продуктами таких перемещений являются дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая и тетрагидроабиетиновая кислоты (табл. 6). При получении товарных канифолей происходит значительное снижение

содержания левопимаровой кислоты (с 30...35% до менее 1%) при одновременном увеличении количества абиетиновой кислоты. В результате абиетиновая кислота становится главным компонентом живичной канифоли, а дигидро- и дегидроабиетиновая – талловой.

Таблица 6

Структура и некоторые характеристики дегидро-, дигидро- и тетрагидро-производных ряда абиетана

ТДК	Формула	Т.пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$ (EtOH)
Дегидроабиетиновая, $\Delta^{8,11,13}$ Абиетатриеновая		171,5-172,5 172-173	+62° (25°С) +61°
Дигидроабиетиновая, $\Delta^{7(8)}$ -абиетеновая		197,0-197,5	-24,7°
Дигидроабиетиновая, $\Delta^{8(9)}$ -абиетеновая		177 179-181	+127,6° +115°
Тетрагидроабиети- новая		185-186 183-184 185,5-186,0	+12,4° +6° -2,3° (25°С)

Обнаруженные первыми в живице левопимаровая, пимаровая и изопимаровая кислоты довольно долго считались первичными. Абиетиновая, неоабиетиновая, и палюстровая кислоты, содержание которых при переработке возрастало, были отнесены к вторичным. К настоящему времени установлено присутствие в живице всех указанных в табл. 4-6 смоляных кислот, которые таким образом могут считаться первичными. По-видимому, правильнее различать природные и синтетические ТДК (табл. 7).

Процессы выделения смоляных кислот в виде канифолей сопровождаются рядом структурных изменений. По этой причине состав канифолей оказывается весьма неоднородным. В ходе переработки (под воздействием повышенных температур, реагентов кислой природы, катализаторов и т.д.) происходят следующие процессы:

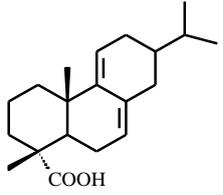
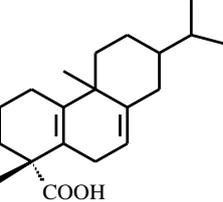
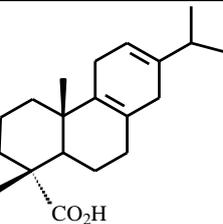
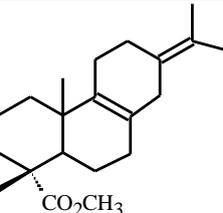
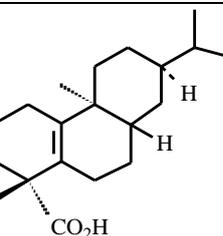
- миграции двойных связей (валентная изомерия);
- изменение степени ненасыщенности соединения (гидрирование и дегидрирование);

- перераспределения атомов водорода между молекулами (диспропорционирование);
- миграция метильной группы (1,2-сдвиг);
- реакции, протекающие по типу енового или диенового синтеза (димеризация).

Кислотная группа довольно устойчива, декарбоксилирование имеет место при продолжительном воздействии высоких температур (выше 280°C).

Таблица 7

Структура и некоторые характеристики
синтетических ТДК ряда абиетана

ТДК	Формула	Т.пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$
$\Delta^{7,9(11)}$ Абиетадиеновая		169-171	-76° 24°, c 1.16
$\Delta^{5(10),7}$ -9β-Метил-10-норабиетадиеновая		159-161	+29° 24°, c 1,00
$\Delta^{8,12}$ -Абиетадиеновая		155-156	+55°
$\Delta^{8,13(15)}$ Абиетадиеновая, метиловый эфир		104-105	+173° (24°C; c 1,45; CHCl ₃)
$\Delta^{5(10)}$ -9β-Метил-10-норабиетенавая		186-188	+86° (24°C)

Вследствие эффекта сопряжения двойных связей кислоты абиеинового типа, в особенности левопимаровая, более реакционно-способны, чем кислоты ряда (изо)пимарана. По этой причине кислоты ряда абиетана легко окисляются, полимеризуются и изомеризуются. Последнее свойство – способность к изомеризации – было положено в основу метода выделения препарата абиеиновой кислоты из живицы хвойных пород.

Перечисленные факторы осложняют получение сырья, стандартного по составу. Как следствие, может наблюдаться некоторый разброс в свойствах продуктов дальнейшей переработки (канифоли, модифицированной канифоли и т.д.).

В табл. 8 отражен состав смоляных кислот в живичной, экстракционной и талловой канифоли.

Таблица 8

Содержание смоляных кислот в различных видах канифолей

Содержание смоляной кислоты, %	Вид канифоли		
	живичная	экстракционная	талловая
	Кислоты абиетанового типа		
Абиетиновая	35.7–42.6	38.3–41.2	33.6–35.5
Неоабиетиновая	12.1–16.3	10.3–14.4	0.5–1.2
Левопимаровая	1.0–3.0	1.0	0.5
Палюстровая	17.8–23.2	10.7–12.0	6.5–9.0
	Кислоты (изо)пимаранового типа		
Изопимаровая	5.2–7.9	5.1–5.9	5.8–7.7
Пимаровая	6.6–8.8	6.0	3.9–4.4
Сандаракопимаровая	2.4–3.0	2.0–2.6	3.4–3.8
	Прочие смоляные кислоты		
Дегидроабиетиновая	6.4–8.5	12.4	20–40
Дигидроабиетиновая			

1.2. Методы выделения индивидуальных смоляных кислот

Впервые попытка выделить смоляные кислоты в индивидуальном состоянии была предпринята С.Бопом, который в 1826 г. получил из живицы *Pinus Abies* кристаллический образец кислоты, получивший название «абиетиновая кислота». В действительности этот препарат являлся смесью смоляных кислот. Значительные трудности, возникающие при работе как с индивидуальными ТДК, так и с канифолью, отмечались многими исследователями. Образцы одного и того же вещества, полученные разными методами и разными исследователями, часто имели отличные характеристики. Только к концу 60-х годов XX века в результате выполнения значительного объема исследований были достигнуты определенные успехи в установлении структуры и строения смоляных кислот, разработаны методики их выделения. Были выделены новые соединения, уточнены некоторые характеристики известных соединений. К периоду 30-50 годов относится наибольшее количество публикаций, содержащих практически ценную информацию.

Общий подход выделения индивидуальных ТДК из природного сырья основан на различной растворимости солей смоляных кислот. Большинство смоляных кислот может быть получено в виде солей при обработке живицы в растворителе подходящим основанием. Очистка солей смоляных кислот производится многократной перекристаллизацией. Конкретные методики могут быть найдены в оригинальной литературе. Самую реакционно-

способную левопимаровую кислоту часто не выделяют в чистом виде, а проводят некоторые реакции, например, диеновый синтез, непосредственно с живицей. Образующиеся диеноаддукты выделяют подходящими приемами.

Наибольшее практическое значение имеют абиетиновая и дегидро-абиетиновая кислоты. Первая является основным компонентом всех трех видов канифоли (табл. 8), источниками второй являются талловая и диспропорционированная канифоли.

Получение чистой абиетиновой кислоты включает два этапа. На первом этапе проводят изомеризацию компонентов канифоли с целью повышения содержания абиетиновой кислоты. Изомеризация проходит под воздействием нагревания, а также катализируется кислотами и основаниями. Закономерности процесса изучались многими исследователями. Наиболее интересные зависимости были получены при изомеризации индивидуальных кислот (табл. 9).

Таблица 9

Изомеризация смоляных кислот

Исходная кислота	Условия обработки	Содержание компонента, %		
		АК	ПК	НАК
Термическая изомеризация				
ЛПК	155°C, 4 ч	52	35	14
ЛПК	155°C, 221 ч	86	7	8
ЛПК	200°C, 0,5 ч	52	35	14
НАК	200°C, 72 ч	82	13	5
ПК	170°C, 8 ч	80	13	7
ПК	200°C	80	13	7
АК	200°C	81	14	5
Изомеризация в кислой среде				
АК	1% р-р в EtOH, 0,5 N HCl	93	4	3
ПК	то же	93	4	3
НАК	то же	93	4	3
ЛПК	то же	93	4	3
ЛПК	HCl, EtOH, 48 ч	95	3	2
ЛПК	H ₂ SO ₄ , 0,4 N, EtOH, 3 ч	87	3	5
ЛПК	HOAc лед., 24 ч	78	5	4
Катализируемая основанием изомеризация				
ЛПК	DMCO, (CH ₃) ₃ COK, 189°C	67	6 ^{*)}	7
НАК		66	6 ^{*)}	5
ПК		46	11 ^{*)}	3
АК		73	3 ^{*)}	4

АК; ПК; НАК; ЛПК – абиетиновая, палюстровая, неоабиетиновая и левопимаровая кислоты соответственно

^{*)} – ЛПК и (или) ПК

Приведенные данные показывают следующее.

1. Нагревание индивидуальных выше их температур плавления приводит к равновесной смеси только трех кислот - абиетиновой, палюстровой и неоабиетиновой. Предполагается, что ион водорода

карбоксовой группы может принимать участие в миграции двойных связей.

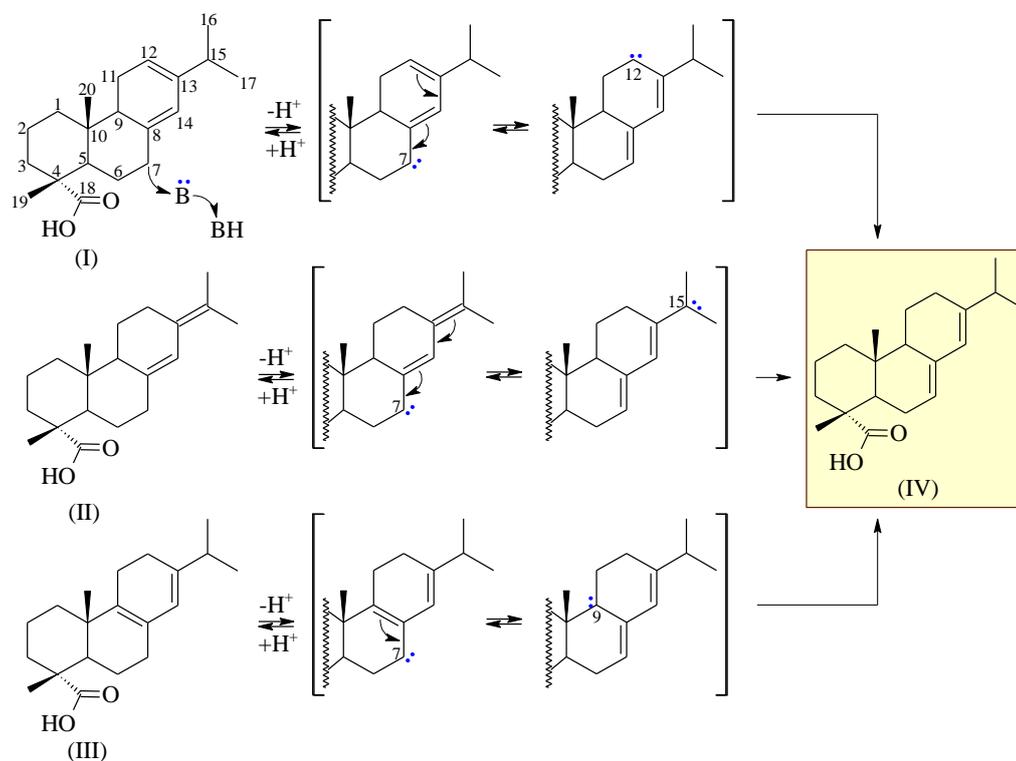
2. При воздействии разбавленных минеральных кислот (HCl , H_2SO_4) в спиртовом растворе на любую из четырех смоляных кислот образуются равновесные смеси только трех изомеров (абиетиновой, палюстровой и неоабиетиновой) с преобладанием абиетиновой кислоты (93...95%).

3. Основным продуктом обработки любой из четырех смоляных кислот третбутилатом калия в ДМСО также является абиетиновая кислота, однако, в этом случае ее содержание в равновесной смеси несколько ниже, чем при кислотной изомеризации. Отмечено образование дегидроабиетиновой кислоты, а также еще двух неизвестных кислот.

4. Следов левопимаровой кислоты не было обнаружено среди продуктов термической и катализируемой кислотами изомеризации.

Таким образом, для увеличения выхода абиетиновой кислоты в процессе ее выделения на первом этапе следует проводить изомеризацию смоляных кислот канифоли либо нагреванием, либо действием разбавленных минеральных кислот (серной или соляной). На практике чаще используют последний метод.

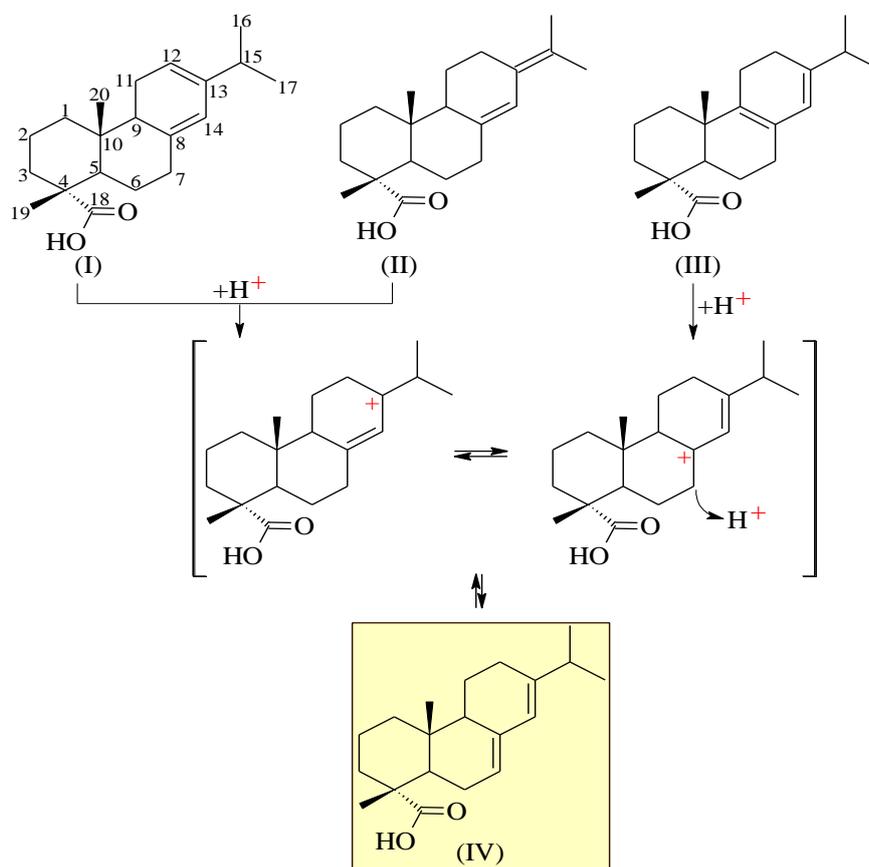
На схеме представлен механизм изомеризации кислот абиетинового типа, протекающей в условиях основного катализа.



Как видно из приведенной схемы первой стадией изомеризации левопимаровой (I), неоабиетиновой (II) и палюстровой (III) кислот является гетеролитический разрыв связи $^7\text{C}-\text{H}$ с отщеплением протона и образованием соответствующих аллильных анионов. Ввиду слабых $\text{C}-\text{H}$ -кислотных свойств соединений (I)–(III) формирование аллильных анионов требует

жестких условий и участие реагентов с ярко выраженными основными свойствами.

Кислотная изомеризация канифоли (см. схему), протекающая по карбокатионному механизму, широко применяется в препаративной практике для повышения содержания абиединовой кислоты. В качестве катализаторов этого процесса, как правило, используют соляную или уксусную кислоты



Легче всего в условиях кислотного катализа изомеризуется левопимаровая кислота (I), а затем неоабиединовая (II) и пимаровая (III). Очевидными преимуществами кислотной изомеризации являются незначительный расход катализатора (~5% от массы кислоты в случае использования HCl), невысокие температуры процесса – до 100°C и небольшая продолжительность процесса. Так, при использовании концентрированной соляной кислоты в качестве катализатора процесс изомеризации протекает при 80°C и завершается через 2 ч.

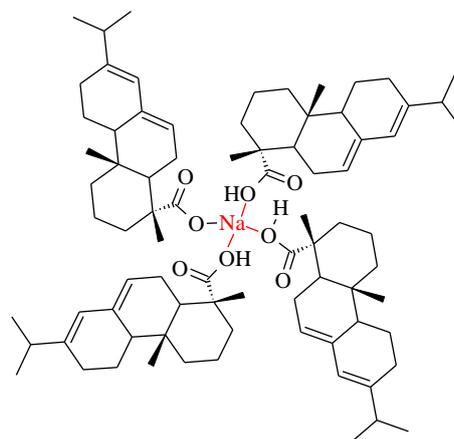
Выделение абиединовой кислоты на втором этапе может быть осуществлено несколькими способами, например перекристаллизацией смеси из органических растворителей. Предложенный И.И.Бардышевым метод (табл. 10), несмотря на свою простоту, весьма трудоемок, требует значительных количеств растворителей и материалов.

Эффективность различных систем растворителя и катализатора для очистки абиетиновой кислоты

Изомеризация		Перекристаллизация			
Растворитель	Катализатор	число перекристал.	масса вещества г.	свойства вещества	
				$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$[\alpha]_D$
Этанол*	1,8 %-ная HCl	0	100,0	158,0 – 162,0	- 70°
		4	7,2	168,0 – 170,0	- 90,5°
		5	2,6	170,0 – 172,0	- 95,5°
Ацетон	1,8 %-ная HCl	0	100,0	162,0 – 165,0	- 73,2°
		4	18,9	169,0 – 171,0	- 95,0°
		5	5,5	172,0 – 174,0	- 105,5°
Бензин	1,8 %-ная HCl	0	100,0	156,0 – 158,0	- 72,3°
		3	22,6	163,5 – 165,5	- 97,7°
		4	11,8	164,0 – 165,5	- 101,4°
Этанол	2,4 %-ная H ₂ SO ₄	0	100,0	163,5 – 165,0	- 74,1°
		1	59,5	168,0 – 170,0	- 86,5°
		2	2,6	171,5 – 172,5	- 93,9°
Уксусная кислота	Уксусная кислота	0	100,0	157,0 – 162,0	- 51,2°
		3	28,8	167,0 – 169,0	-86,0°
		4	15,6	170,0 – 172,0	- 96,5°
Этанол	Уксусная кислота	0	100,0	161,0 – 163,0	-
		2	41,9	168,0 – 171,0	- 83,6°
		3	32,5	170,0 – 172,0	-95,2°

* – использовали абиетиновую кислоту, полученную из живицы

Один из первых, но эффективных способов получения чистой абиетиновой кислоты был основан на способности абиетиновой кислоты образовывать натриевую соль состава $3\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa}$. Для получения чистой кислотной соли абиетиновой кислоты рекомендуется предварительно провести кислотную изомеризацию кислот ряда абиетана, после обработки реакционной массы рассчитанным количеством спиртового раствора гидроксида натрия кислая натриевая соль, как менее растворимая, выпадает в осадок и может быть очищена дальнейшей перекристаллизацией из спирта. Приводимые разными исследователями характеристики тетраабиетата натрия сильно различаются. Так, С.Палкин и Т.Харрис получали образцы с т. пл. 205...208°С и $[\alpha]_D^{20} - 95^\circ$. Л.Физер и У.Кемпбелл приводят иные значения: т. пл. 195...198°С, $[\alpha]_D^{25} - 89^\circ$. Абиетиновая кислота весьма высокой степени чистоты была получена по этой методике уже в начале 30-х годов XX века: (т. пл. 170...174°С, $[\alpha]_D^{20} - 102^\circ$). В работах С.Палкина и Т.Харриса было показано, что выделение



абиетиновой кислоты через соли с некоторыми аминами эффективнее метода очистки через натриевые соли. Впоследствии некоторые амины успешно использовались для выделения индивидуальных смоляных кислот (табл. 11).

Таблица 11

Использование аминов в процессах выделения индивидуальных смоляных кислот

Смоляная кислота	Амин	Растворитель	Разложение	Примечание
Левопимаровая неоабиетиновая	Бутаноламин ^{*)}	ацетон	H ₃ BO ₃	
Левопимаровая	борниламмин	эфир	H ₃ BO ₃ HOAc (1%)	
Палюстровая	1.Этаноламин 2. борниламмин	Спирт	H ₃ BO ₃	
Абиетиновая	диамиламмин	ацетон	H ₃ BO ₃	
Абиетиновая	борниламмин			
Абиетиновая Пимаровая	диацетонамин	ацетон	NaOH (10%) HOAc (1%)	Разделение кислот
Пимаровая	1.циклогексил-амин 2.бутаноламин	1. бензол 2. ацетон	HCl (10%)	
Изопимаровая	пиперидин	Петролейный эфир	HOAc (1%)	
Дегидро-абиетиновая	этаноламмин	Водный спирт (50%)	HCl разб	

^{*)} 2-амино-2-метил-1-пропанол

Представленные выше способы выделения индивидуальных смоляных кислот ряда абиетана и пимарана из живицы и канифоли, основаны на различной растворимости их солей. Эти способы могут быть использованы в лабораторной практике для получения в препаративных количествах смоляных кислот, содержание которых в сырье достаточно высоко. Выделение минорных компонентов перекристаллизацией также возможно, но является более материалоемким и трудоемким. Применение органических оснований требует меньшего количества перекристаллизаций. Значительная часть материала теряется при очистке методом осаждения. В некоторых случаях эффективным методом выделения является экстракция, например при выделении сульфодегидроабиетиновой кислоты. Все эти методы не требуют сложной аппаратуры.

Инструментальных методов (газо-жидкостная хроматография, гелепроникающая хроматография) чаще используются для изучения состава сырья и реакционных смесей, но также позволяют выделять компоненты в аналитических и препаративных количествах.

В настоящее время большинство смоляных кислот и ряд их производных получены в чистом виде и установлены их физико-химические характеристики.

1.3. Химическая модификация смоляных кислот (канифоли)

Присутствие в структуре смоляных кислот реакционных центров (двойные связи и карбоксильная группа) предоставляет широкие синтетические возможности. Возможность вовлечения сопряженной диеновой системы ТДК ряда абиетана в реакции типа енового или диенового синтеза позволяет рассматривать эти вещества в качестве исходного сырья в синтезе БАВ сложного строения. В то же время, лабильность диеновой системы создает определенные трудности при выделении, анализе и хранении этих веществ, а также ограничивает сферы практического использования канифоли.

Основным недостатком канифоли является низкая устойчивость к окислению. Это относится, прежде всего, к производству составов для проклейки бумаги, лакокрасочных материалов, изоляционных материалов и других областей, где требуется устойчивость материала к действию света, тепла и кислорода воздуха. Для использования смоляных кислот в процессах эмульсионной полимеризации присутствие активных двойных связей должно быть исключено. К недостаткам канифолей относится также склонность к кристаллизации.

Устранение перечисленных недостатков и получение на основе канифоли продуктов с необходимыми физико-химическими и потребительскими свойствами на практике достигается несколькими способами. Для получения модифицированной канифоли используют процессы гидрирования и дегидрирования, диспропорционирования, полимеризации и конденсации. К настоящему времени все перечисленные способы модификации канифоли хорошо изучены и могут быть использованы как в промышленных масштабах, так и в лабораторных. Детальное описание содержится в специальной литературе.

1.3.1. Модификация смоляных кислот с участием С=C-связей

Внутримолекулярное перемещение водорода

Изомеризация

Как способ модификации канифоли, изомеризация направлена на повышение содержания наиболее устойчивого компонента – абиетиновой кислоты. Поскольку происходящие изменения затрагивают двойные связи и приводят к получению продукта определенного качества, формально изомеризацию можно считать модификацией канифоли. Этот способ широко используется в лабораторной практике.

Межмолекулярное перемещение водорода

Гидрирование, диспропорционирование и полимеризация смоляных кислот и канифоли. Известно, что применение канифоли в качестве эмульгатора в производстве синтетических каучуков обеспечивает высокие потребительские свойства получаемых материалов, отвечающие требованиям авиационной и автотранспортной техники. Однако даже самая

лучшая товарная канифоль не может быть использована в качестве эмульгатора в процессе полимеризации без предварительной модификации, поскольку входящие в состав канифоли смоляные кислоты ряда абиетана, обладающие конъюгированными двойными связями, тормозят процесс сополимеризации бутадиена со стиролом.

По этой причине в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации, а также в ряде других областей, применяют гидрированную, диспропорционированную или полимеризованную канифоль. Все эти виды стабилизации дают продукты, обладающие светлой окраской, стойкостью к хемо- и фотоокислительным процессам и пониженной склонностью к кристаллизации. Основные параметры процесса гидрирования канифоли приведены в табл. 12. Гидрированная канифоль имеет следующие характеристики: кислотное число 165-170, температуру размягчения 66-68°C, йодное число не более 10. В продуктах присутствует значительное количество (5...8%) продуктов декарбоксилирования, а также около 1...1,5% диенокислот. Применение высокого давления 8 МПа (80 атм) приводит к понижению содержания продуктов декарбоксилирования.

Таблица 12

Технологические параметры гидрирования канифоли

Катализатор	Расход на 1 т продукта	Параметры процесса		
		T, °C	P, МПа (атм.)	Время, ч
Формиат Ni	4-5 кг	230	> 0,1 (1)	10-14
Ni/C	4-5 кг	230	> 0,1 (1)	14
Ni на кизельгуре	> 2%	215	8 (80)	1
Pd/C	10-15 г	220	0,1 (1)	1,5-2
Pd/C	0,072%	200	0,1 (1)	4

Процессы диспропорционирования имеют ряд преимуществ по сравнению с гидрированием, поскольку могут проводиться с использованием тех же каталитических систем, но не требуют высокого давления. Применение в качестве катализаторов благородных металлов (Pd на угле) экономически оправдано при условии исключения уноса катализатора с продуктом. Некоторые другие системы диспропорционирования смоляных кислот (СК) приведены в табл. 13. В лабораторной практике диспропорционирование канифоли с катализатором Pd/C часто используют для получения сульфогидроабиетиновой и дегидроабиетиновой кислот (по методу Флека и Палкина).

Практическое значение также имеет диспропорционирование с использованием ароматических полисульфидов типа Октофор S. Однако повышенное содержание в продуктах соединений серы ограничивает область применения.

Процессы диспропорционирования смоляных кислот

Катализатор	Отношение кат./СК, %	T, °C	Время, ч
Pd/C	2	150-250	1-5
Pd/C 5%	0,2	260-280	1
S, J ₂ 0,25-500		200-220	0,5-2
J ₂	0,01-0,3	148-304	0,15-10
J ₂ , фумаровая кислота	0,1-0,5 6-16	180-250	
FeJ ₃	0,1-1,0	150-250	2
J ₂ , органические сульфиды 1:1 – 2:1	0,15-0,35	200-220	0,5-2

Гидрирование и диспропорционирование канифоли имеет ряд существенных недостатков. Так, при гидрировании канифоли при использовании в качестве катализатора Ni на кизельгуре (который является наиболее популярным катализатором гидрирования) протекает побочный процесс декарбоксилирования смоляных кислот. Применение высокого давления (выше 8 МПа) снижает содержание продуктов декарбоксилирования, но требует дополнительных затрат для обеспечения безопасности. Отравление катализатора, а также загрязнение продукта металлами также относится к недостаткам этих процессов.

Получение полимеризованной канифоли считается наиболее эффективным способом облагораживания (стабилизации) канифоли. Материал имеет следующие характеристики: кислотное число 145-158, температура размягчения 93-99°C, иодное число 89-96. Следует отметить, что в известных процессах получения полимеризованной канифоли фактически образуются димерные структуры, тем не менее, для характеристики промышленных продуктов применяют термин «полимеризация».

При полимеризации канифоли в качестве катализаторов могут быть использованы серная кислота, трехфтористый бор, фторид водорода, фосфорная кислоты, сульфоуголь (активированный серной кислотой), сера, бура, борная кислота, бром, йод, катионит СБВ-1, тетрахлориды титана и олова.

Наиболее подробно димеризация абиетиновой кислоты и канифоли под действием различных катализаторов изучалась Р.Синкларом с сотр (1970 г.), а также Б.Паркиным и В.Шуллером (1972 г.). Влияние природы растворителя, концентрации и количества серной кислоты, температуры и продолжительности процесса на состав продуктов димеризации отражены в табл. 14.

Характеристика процесса димеризации абиединовой кислоты
серной кислотой в различных растворителях

Растворитель	Кол-во АК, г ¹⁾	H ₂ SO ₄		Время, ч	Т, °С, ± 3	Продукты реакции, %		
		%	мл			Димер ⁴⁾	кислот	баланс
CHCl ₃ ²⁾	1,5	89	2,0	15	25	73	66,1	96
CHCl ₃ ²⁾	1,5	89	0,62	5	25	48	95,3	93
CHCl ₃ ²⁾	1,5	93	0,59	15	25	53	86,8	105
CHCl ₃	1,0	100	0,33	5	44	75	82	98
HOAc	1,0	100	1,0	5	44	75	91	97
HOAc	1,0	90	1,1	5	44	83,6	92	99
HOAc	1,0	80	1,3	5	44	80,4	94	100
HOAc	1,0	70	1,6	5	44	67,4	92	98
C ₆ H ₆	1,0	100	0,25	5	44	61	74	100
Толуол	1,5	89	2,0	4	25	57	51,7	97
Толуол	1,5	89	0,50	4	25	48	86,5	102
C ₆ H ₁₂	1,0	100	0,12	5	44	44	78	99
<i>n</i> -Гептан/Et ₂ O ²⁾	1,5	89	2,0	15	25	10	98,2	97
Et ₂ O ²⁾	1,5	93	0,06	16	25	< 1	100	100
Et ₂ O ²⁾	1,5	93	0,60	64	25	9	96,0	104
Глим	1,5	98	0,55	15	25	< 15	104,0	98
DMCO	1,5	100	0,5-2,0	5	44	0	-	-
конц. H ₂ SO ₄ ³⁾	1,5	98	20,0	5	25	16	83,5	92

¹⁾ количество абиединовой кислоты на 20 мл указанного растворителя;

²⁾ гетерогенная фаза катализатора;

³⁾ гомогенная фаза катализатора;

⁴⁾ анализ ГПХ.

Были установлены следующие закономерности процесса димеризации.

1. Среди ряда катализаторов (H₂SO₄, H₃PO₄ (85%), PF₅, BF₃, AlCl₃-ZnCl₂, *p*-CH₃C₆H₄SO₃, HCl, HBr, HF, CF₃SO₃H) наиболее эффективными являются серная кислота (90...98%) и фторид водорода.

2. Подходящими растворителями являются хлороформ, уксусная кислота, бензол, этиленхлорид: содержание димеров около 80% при сохранении 90% кислотной функции. В неполярных растворителях (гептан, CCl₄, CH₂Cl₂) содержание димеров не превышает 70%. В простых эфирах количество димеров в продуктах реакции не превышает 15%, а в ДМСО – менее 1%.

3. Оптимальными параметрами являются температуры 25...45°С при продолжительности процесса около 5 ч.

Предполагается, что при действии кислотных агентов на канифоль в первую очередь происходит катионная изомеризация смоляных кислот ряда абиедана, далее происходит образование димерных структур. Присутствие в продуктах открытых димеров, в которых доказано образование связи между

атомами С-7 двух фрагментов (структура VII, рис. 2), предполагает иной механизм.

На основе анализа данных ГХ и масс-спектрометрии Лоуренсом было установлено присутствие, по меньшей мере, 12 структур. З.Фуджи, Л.Армото и Д.Цинкель в результате тщательного исследования продуктов димеризации абиетиновой кислоты обнаружили около 40 компонентов. Среди димеров абиетиновой кислоты обнаружены димерные структуры двух типов: гептациклические структуры (VII), в которых два мономерных фрагмента соединены двумя С-С связями, и соединения, образованные только одной С-С связью между двумя мономерными фрагментами (V, VIII, IX, X). Строение димеров абиетиновой кислоты является предметом дискуссии. К настоящему времени доказано присутствие лишь нескольких из возможных структур (рис.3, 4).

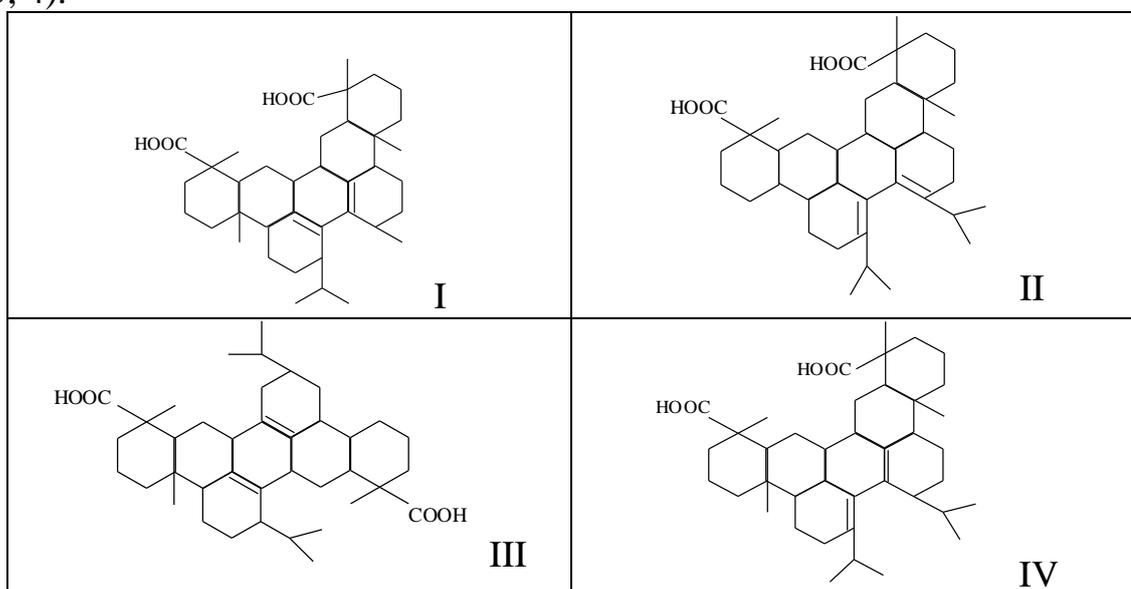


Рис. 3. Возможные структуры димеров абиетиновой кислоты

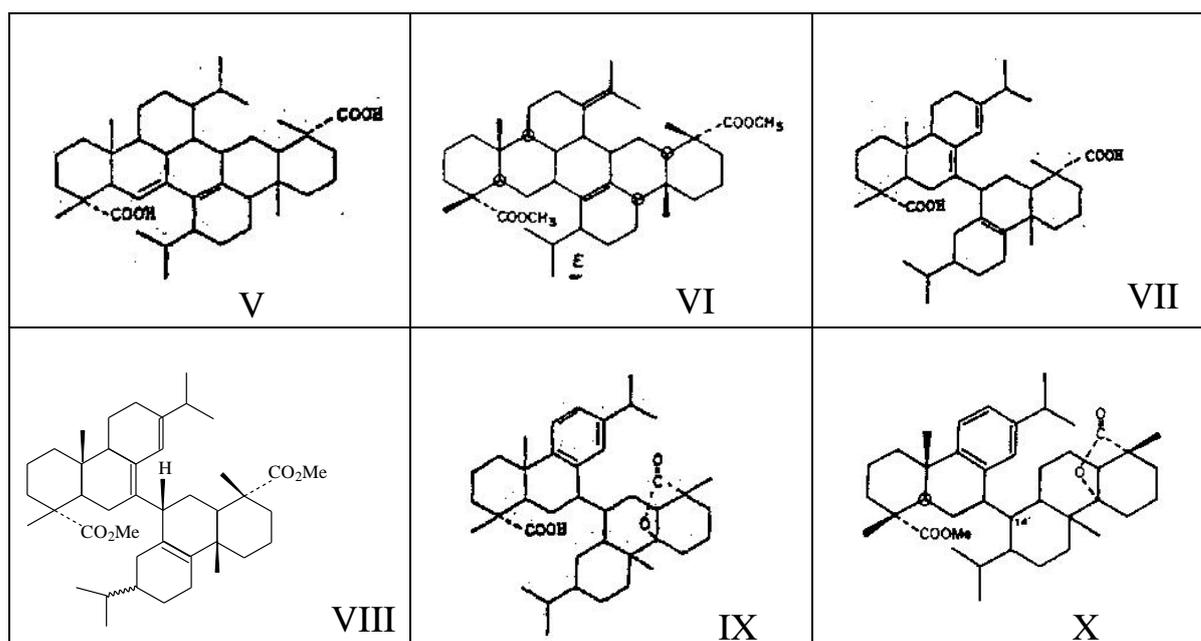


Рис. 4. Известные структуры димеров абиетиновой кислоты

Димеры ТДК ряда абиетана образуются при обработке абиетиновой кислоты, ее изомеров и производных, а также канифоли, сильными кислотами (H_2SO_4 , HF) в среде растворителя (хлороформ, уксусная кислота). Оптимальный диапазон температур 25...45°C, продолжительность 5...48 ч. Выход димеров при этом достигает 75...80% при сохранении 90% кислотных функций.

ТДК ряда пимарана также способны к димеризации, однако, эти процессы менее изучены. Установлено, что выход димеров пимаровых кислот не превышает 30%.

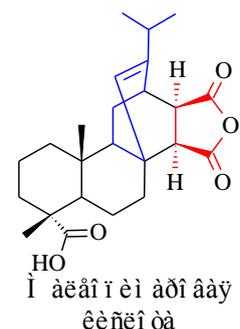
Полимеризация канифоли в растворах с катализаторами отличается простотой исполнения, не требует больших затрат на оборудование и реагенты и допускает возможность регенерации катализаторов. Из сравнительного анализа каталитического действия $SnCl_4$, $TiCl_4$ и HF следует, что наилучшими характеристиками обладает полимеризованная канифоль, полученная при действии 96%-ного HF в отсутствие растворителя. Низкое йодное число и высокая молекулярная масса продукта достигаются при сравнительно невысоком расходе катализатора (20 масс.%) и времени контакта (2 ч). При этом полученный продукт обладает неограниченной растворимостью в органических растворителях и полностью лишен способности к кристаллизации.

Полимеризованная канифоль обладает рядом новых свойств: низкое йодное число (3...20), сравнительно высокая молекулярная масса (495...700), повышенные температуры плавления (на 20...30°) и размягчения (на 30...40°), отсутствие кристаллизации и стабильность к процессам окисления. Этот комплекс качеств позволяет широко использовать полимеризованную канифоль не только в качестве эмульгатора бутадиен-стирольной сополимеризации, но и в электротехнике, электронике, радиотехнике, а также в производстве специальных сортов красок, лаков и клеев.

Реакции присоединения. Диеновый синтез

Смоляные кислоты в реакциях присоединения ведут себя аналогично другим ненасыщенным алициклическим соединениям. Практически наиболее важными являются реакции енового и диенового синтеза. Образование продуктов присоединения наблюдается в процессе получения полимеризованной канифоли (см. выше). В этом случае молекулы ТДК выступают одновременно в роли субстрата и реагента.

ТДК ряда абиетана в диеновом синтезе выступают в качестве диенокомпонентов. Поскольку только левопимаровая кислота полностью отвечает требованиям, предъявляемым к классическому диену, а именно планарной сопряженной системе двойных связей, принято считать, что реакции диенового синтеза проходят с участием этой кислоты. Рассмотренные выше закономерности изомеризации допускают возможность присутствия левопимаровой кислоты в равновесных смесях, однако,



убедительных доказательств к настоящему моменту не получено.

Первые сообщения о синтезе аддуктов смоляных кислот по реакции Дильса–Альдера известны с 30–40 годов прошлого века. Так, при нагревании левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом Б.А.Арбузовым в 1932 г. и впоследствии Л.Ружичкой была получена малеопимаровая кислота. С тех пор эта реакция часто являлась объектом исследований. Диеноаддукты и многие их производные нашли применение в технической химии при приготовлении проклеивающих составов для бумаги, лаков, красок и в других отраслях. Другим, не менее важным направлением является использование диеноаддуктов в качестве исходных материалов при разработке новых лекарственных средств. Значительный интерес представляют аддукты левопимаровой кислоты с хинонами – производные нафто- и антрахинонов с терпеноидным фрагментом, обладающие широким спектром биологической активности (цитостатической, противораковой, противовирусной, противовоспалительной, кардиостимулирующей и др.).

Для реакций смоляных кислот с циклическими диенофилами – малеиновым ангидридом, хинонами и другими диенофилами характерно образование *эндо*-продуктов (правило *эндо*-присоединения Альдера). Такие реакции активируются электронодонорными (+M, +I) заместителями в диене и электроноакцепторными (-M, -I) – в диенофиле, при этом уровень энергии ВЗМО в диене повышается, а уровень энергии НСМО в диенофиле понижается («нормальный» диеновый синтез). ТДК с сопряженными двойными связями участвуют в нормальном диеновом синтезе с активными диенами, т.е. когда диен и диенофил сильно различаются по своему электронному характеру. Реакции диенового синтеза, как правило, мало чувствительны к полярности растворителей и присутствию инициаторов радикалов. Однако, в некоторых случаях применение катализаторов (протонных кислот и кислот Льюиса) вызывает не только повышение скорости реакции, но и повышение селективности.

Существует несколько возможностей получения диеноаддуктов. Левопимаровая кислота (классический диен) способна участвовать в диеновом синтезе в мягких условиях. Взаимодействие гладко проходит с большинством диенофилов при температуре, близкой к 20°C. Реакции с такими активными диенофилами как малеиновый ангидрид сопровождаются значительным выделением тепла, по этой причине такие реакции часто проводят в растворителе. Левопимаровую кислоту выделяют из живицы и используют в чистом виде. Однако, в ряде случаев выделение левопимаровой кислоты не требуется. В качестве сырья берут живицу, определяют содержание в ней левопимаровой кислоты, добавляют требуемое количество диенофила (иногда добавляют растворитель). По окончании процесса диеноаддукт образует кристаллический осадок и может быть отделен.

Реакции диенового синтеза с абиетиновой кислотой требуют повышенной температуры (чаще всего 125...140°C) и присутствия катализатора. Некоторые примеры получения диеноаддуктов смоляных кислот приведены в табл. 15.

Параметры процессов взаимодействия смоляных кислот с малеиновым ангидридом (МА) и 1,4-бензохиноном

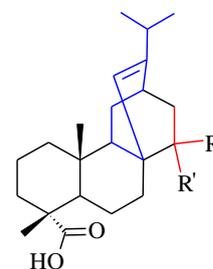
Исх. материал.	Диенофил	Среда	Условия	Выход, %	Хар-ка
Левопимаровая к-та	МА	Р-ль	20°C	100	Т.пл. 226-227°C, $[\alpha]_D -29,6^\circ$ (CHCl ₃)
Левопимаровая к-та	1,4-бензохинон	бензол	20°C, 12 ч	73	192°C
Живица сосновая	МА (~15%)	скипидар	20°C	70-80	Т.пл. 222-224°C, КЧ 270-278
Живица сосновая	1,4-бензохинон, 20%	Петролейный эфир, ацетон	5°C, 7 дней	80-90	Т.пл. 197-199°C, $[\alpha]_D^{20} -150^\circ$ (CHCl ₃)
Живица сосновая	1,4-бензохинон, 30%	C ₆ H ₆ -C ₆ H ₁₄ , ВММ-РF ₆ ^{*)}	20°C, 1 ч	~100	Т.пл. 157-160°C
Абиетиновая к-та	МА	C ₆ H ₆	170°C, 4 ч		Т.пл. 227°C
Абиетиновая к-та	МА 1:1	N ₂ , НОАс, NaОАс (1%)	120°C, 5 ч	-	-
Метилабиетат	МА 1:2	N ₂	125°C, 1 ч	~80	-
Метилабиетат	МА ~1:1	CH ₃ C ₆ H ₅ , Цеолит	120°C, 7 ч	~70	Т.пл. 218-219°C
Метилабиетат	МА 1:1	НОАс, <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	120°C, 12 ч	90	-
Мет-СК ^{**))}	МА, изб.	-	160°C, 17 ч	50%	Т.пл. 215-216°C, $[\alpha]_D -30,4^\circ$ (CHCl ₃)

^{*)} 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат

^{**))} метиловые эфиры смоляных кислот

Малеопимаровая кислота и продукты дальнейших превращений (эфиры, амиды и т.д.) находят применение в производстве стойких лаков, красок, смол, клеев, адгезивов.

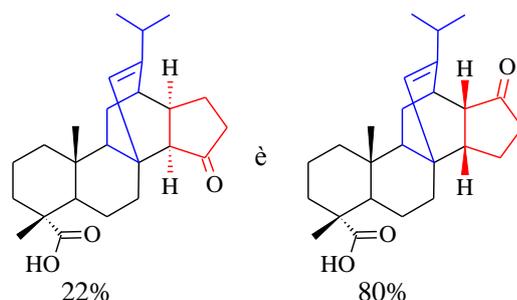
Ряд работ посвящен диеновому синтезу левопимаровой кислоты с участием ациклических диенофилов. Так, при взаимодействии левопимаровой кислоты с акрилонитрилом (кипячение, 3 ч) получена смесь продуктов, из которой хроматографически была выделена акрилонитрилпимаровая кислота (R=H, R'=CN). В то же время циклоприсоединение 2-хлоракрилонитрила к метиловому эфиру абиетиновой кислоты с образованием хлонитрил-аддукта (R=Cl, R'=CN) потребовало более жестких условий: нагревание до 170°C в течение 15 ч в атмосфере аргона в присутствии тиодифениламина.



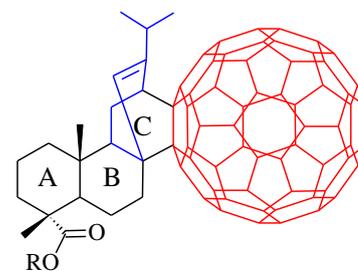
Относительно недавно проведены исследования по применению цеолитов NIC-2β и НВ в качестве катализаторов диенового синтеза, позволяющих во многих случаях понизить температуру и увеличить регио- и

стереоселективность процесса. При взаимодействии метилового эфира абиединовой кислоты на цеолитах с акролеином и α -метилакролеином протекают два конкурирующих процесса – еновая конденсация и диеновый синтез. С акролеином образуется в основном продукт еновой реакции, а в реакции с α -метилакролеином образуются продукты енового и диенового типа с невысокими выходами.

Конденсация левопимаровой кислоты или ее метилового эфира с циклопентеноном (200°C) приводит к соединениям с углеродным скелетом стероидного строения:



Сообщалось о синтезе стабильных и полностью растворимых моноаддуктов фуллерена из метиллевопимарата ($R=CH_3$) и левопимарата ($R=H$). Кроме того, отмечено образование фуллеропимарала при окислении фуллеропимарола.



Диеновый синтез является перспективным направлением использования смоляных кислот для получения полимерных продуктов. Так, полимеризацией аддуктов абиединовой и левопимаровой кислот с диаллималеатом получены с хорошими выходами полимеры с низкой молекулярной массы, растворимые в полярных органических растворителях.

Диеноаддукты смоляных кислот и продукты их дальнейших превращений представляют значительный интерес не только в качестве промышленного сырья, а также для получения соединений многих структурных типов (в том числе потенциальных БАВ).

1.3.2. Модификация смоляных кислот с участием карбоксильной группы

Смоляные кислоты относятся к алициклическим карбоновым кислотам, карбоксильная группа вступает во многие реакции, свойственные этому классу соединений. Абиединовая кислота является довольно слабой органической кислотой ($pK_a=6,4$), дегидроабиединовая кислота более сильная ($pK_a=5,7$). Легко образуются соли смоляных кислот со щелочными и щелочно-земельными металлами, а также аммиаком и аминами. Присутствие метильной группы у атома углерода C-4 создает стерические затруднения и существенно влияет на реакционную способность карбоксильной группы. Реакции этерификации требуют жестких условий. Образующиеся эфиры смоляных кислот проявляют высокую устойчивость к гидролизу.

Дегидропроизводные смоляных кислот образуют очень устойчивые внутренние эфиры – γ - и δ -лактоны.

Солеобразование. Соли тяжелых металлов и канифоли (резинаты) находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Одним из первых синтетических продуктов, полученных на основе канифоли, является плавный резинат кальция, известный под техническим названием «отвержденной канифоли».

По сравнению с канифолью резинаты имеют низкое кислотное число, более высокую температуру плавления, лишены способности к кристаллизации и образуют растворы, обладающие повышенной вязкостью. В зависимости от способа получения резинаты могут быть классифицированы как осажденные и плавные.

Осажденные резинаты получают путем взаимодействия соли щелочного металла канифоли с солями тяжелых металлов минеральных или низших карбоновых кислот. Процесс осаждения проводят обычно в водной среде или в среде органического растворителя. При осаждении резинатов из водных растворов образуются аморфные продукты, чаще всего кислые соли. Образующиеся в спиртовой среде резинаты содержат близкое к стехиометрическому количество металла. Таким образом, были получены резинаты бария кальция, стронция, меди, кадмия, цинка, хрома.

На практике резинаты получают в основном способом плавления, путем взаимодействия тонкодисперсных соединений металлов (оксидов, гидроксидов и солей) с расплавленной канифолью.

При использовании оксидов образуются резинаты, максимальное содержание металла в которых не превышает 30–50% от теоретически возможного содержания его в нейтральном резинате. Резинаты с более высоким содержанием металла получают в результате взаимодействия канифоли с пастами оксидов металлов. Содержания металла в резинате выше, если вместо оксидов металлов применять более реакционноспособные гидроксиды.

Для получения солей канифоли с высоким содержанием металла рекомендуется использовать полярные растворители, например, воду. Наиболее распространенным катализатором этого процесса является уксусная кислота.

Процесс протекает значительно легче, если вместо оксидов и гидроксидов металлов применять их соли, в частности ацетаты. Однако использование солей уксусной кислоты, хотя и позволяет ввести металла больше, чем это возможно с применением оксидов и гидроксидов, но не исключает процесс кристаллизации реакционной массы. При этом канифоль подвергается перегреву, вследствие чего она подвергается декарбоксилированию и темнеет, что оказывает отрицательное влияние на качество резинатов.

Состав и применение промышленных резинатов представлены в табл. 16.

Состав и применение резинатов

Металл	Вид канифоли	Применение
Na, K	Обычная	Моющие средства
Na, K	Гидрированная диспропорционированная	Моющие средства, эмульгаторы, наполнители РТИ
Ca, Zn	Полимеризованная	Высококачественные типографские краски
Ca, Mg, Zn, Co, Mn, Pb	Обычная	Сиккативы для масляных красок
Ca, Zn, Al	Обычная	Связующие для лаков
Zn	Обычная	Антивибрационные смазки

Натриевые и калиевые соли индивидуальных смоляных кислот применяют при проведении синтезов, а также выделении, хранении.

Этерификация канифоли и смоляных кислот. Среди производных смоляных кислот сложные эфиры занимают особое место, что связано, в первую очередь, с их специфическими свойствами, которые определяются как природой используемого спирта, так и канифольного сырья.

Низкая реакционная способность карбоксильной группы у третичного атома углерода в молекулах дитерпеновых трициклических карбоновых кислот связана со стерическими затруднениями, главным образом экранирующим эффектом соседней метильной группы. Следствием этого является необходимость использования жестких условий для получения, например эфиров с многоатомными спиртами и нитрилов смоляных кислот. По этой же причине сложные эфиры смоляных кислот обладают высокой гидролитической устойчивостью в условиях кислотного и щелочного катализа и эффективны в качестве компонентов лаков и защитных покрытий. Ниже приведены наиболее важные способы получения сложных эфиров как индивидуальных смоляных кислот, так и канифоли.

Для получения метиловых эфиров в лабораторной практике используют традиционные методы (табл. 17). Лучшими метилирующими агентами являются диазометан (CH_3N_2) и диметилсульфоксид ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$), метиловые эфиры образуются с выходами, близкими к количественным, в мягких условиях. Однако применение этих реактивов требует особых мер предосторожности, поскольку диметилсульфат является чрезвычайно токсичным, а диазометан – малоустойчивым веществом. Работа с метиловым спиртом и метилйодидом менее опасна, но также требует осторожного обращения. Диазометан применяется для быстрого метилирования малых количеств смоляных кислот либо этерификации таких лабильных соединений как левопимаровая кислота.

Методы получения метиловых эфиров ТДК

Исх. соед.	Агент	Среда	Условия	Выход, %	Хар-ка
Абиетиновая	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ изб.	ДМФА, LiOH	20°C, 8 ч	76	Масло
Абиетиновая	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 1:1	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, K_2CO_3	20°C, 8 ч	100	Масло, $[\alpha]_{\text{D}}^{23}$ -65,3 (с 0,49, CHCl_3)
Абиетиновая	CH_3N_2 изб.	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	0°C, 10 мин	99	Масло, $[\alpha]_{\text{D}}^{23}$ -96 (с 0,54, CHCl_3)
Абиетиновая	CH_3J , изб.	ДМФА, K_2CO_3	20°C, 24 ч	81	-
Абиетиновая	CH_3OH изб. 50%	CH_2Cl_2 , Ph_3P , J_2	20°C, 24 ч	84	-
Левопимаро- вая	CH_3N_2 изб.	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	0°C	98	Т.пл. 60-62°C
7,15- изопимаро-18- диеновая	CH_3N_2 изб.	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	0°C	96	Т.пл. 61,5-62°C
Дегидроабие- тиновая	CH_3OH изб.	CH_3OH H_2SO_4	Т. кип., > 20 ч	83	Т.пл. 45-49°C (C_6H_6), иглы
Дегидроабие- тиновая	ТМСДАМ *) 1,1-1,5 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CH_3OH ,	20°C, 30 мин	99	Крист.
Дегидроабие- тиновая **)	CH_3OH изб.	CH_3OH	Т.кип., 2 ч	92	Т.пл. 62,3-63,9°C, иглы

*) Триметилсилилдиазометан.

**) через стадию получения хлорангида.

Эфиры смоляных кислот образуются с высоким выходом при взаимодействии галогенангидридов с различными спиртами, либо их алкоголятами. Хлорангидриды смоляных кислот образуются в реакциях обмена с галогенангидридами неорганических (SOCl_2 , POCl_3) и некоторых органических ($\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$) кислот, а также с хлоридами фосфора (PCl_5 , PCl_3), иногда в присутствии инертного растворителя (бензол, диэтиловый эфир, трихлорэтилен, дихлорметан. Выход достигает 60-90%.

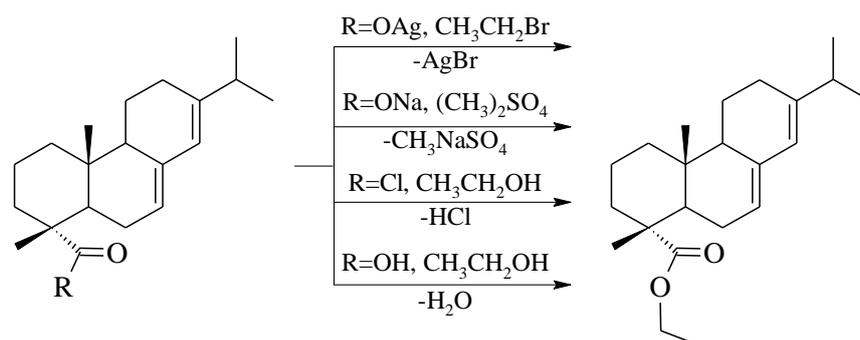
В качестве примеров можно привести следующее. Хлорангидрид абиетиновой кислоты (т.пл. 6-9°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -17 (CHCl_4)) был получен с выходом 94% при обработке абиетиновой кислоты (40 г) пентахлоридом фосфора (40 г) в среде диэтилового эфира (200 мл) при 50°C в течение 20 мин. Реакционную массу промывали водой, отгоняли растворитель, снова

растворяли в эфире, продували сухим воздухом от следов хлористого водорода, растворитель упаривали. Хлорангидрид дегидроабиединовой кислоты (т.пл. 150...152°C, $[\alpha]_D^{23} +59$ (этанол)) образуется при кипячении в течение 6 ч дегидроабиединовой кислоты в избытке тионилхлорида. После отгонки избытка тионилхлорида остаток промывают толуолом.

Этерификация хлорангидридов смоляных кислот спиртами происходит в течение продолжительного времени (24...48 ч) при умеренных температурах (от 20 до 80°C) в присутствии растворителя (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран). Применение акцепторов хлористого водорода, таких как пиридин или триэтиламин, приводит к повышению выхода продуктов.

Эфиры смоляных кислот с низшими спиртами являются хорошими адгезивами, пластификаторами нитроцеллюлозы и т.д. Такие эфиры абиединовой кислоты были получены А. Джонстоном (1929 г.) несколькими способами: взаимодействием абиедтата серебра с этилйодидом, абиедтата натрия с диметилсульфатом, хлорангидрида кислоты со спиртом и этерификацией в присутствии концентрированной серной кислоты.

Синтез этилабиедтата по А. Джонстону



Этилабиедтат был получен со следующими характеристиками: т.кип. 195–200°C (4 мм рт.ст.), т.разл. 280°C, температура вспышки в открытом тигле 178°C, т.пл. –45°C, n_D 1.52, йодное число 182 г J₂/г, число омыления 5.7. Необычно низкое число омыления свидетельствует об устойчивости эфира к щелочному гидролизу, что важно в производстве ЛКМ.

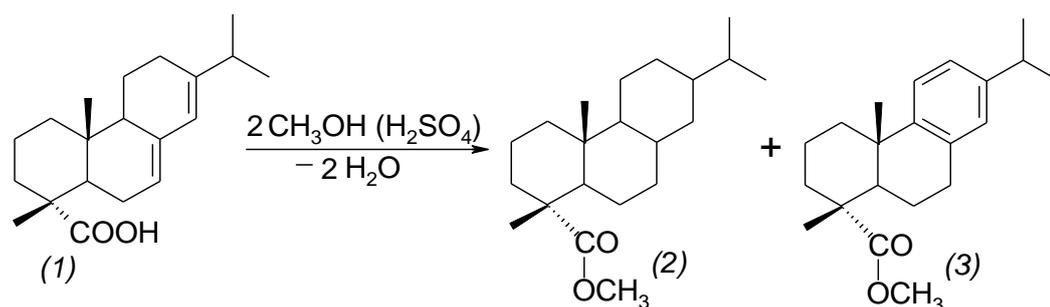
Метилловые эфиры индивидуальных смоляных кислот могут быть получены взаимодействием серебрянных солей этих кислот с метилйодидом (нагревание 6 ч, растворитель – эфир) с выходами 20...51%.

Кристаллические метилловые эфиры смоляных кислот важны для идентификации. Большинство из них являются кристаллическими веществами, кроме метилабиедтата, который не кристаллизуется.

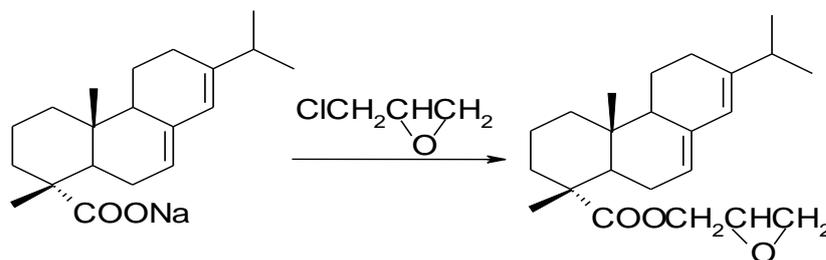
Промышленный «метилабиедтат», не является индивидуальным соединением – метилловым эфиром абиединовой кислоты, а представляет собой сложную смесь метилловых эфиров смоляных кислот ряда абиедтана и пимарана и продуктов их диспропорционирования.

Из приведенных примеров видно, что получение даже простейших эфиров смоляных кислот связано с определенными трудностями. Этерификация свободных смоляных кислот требует применения катализаторов и повышенных температур. Хорошие результаты получают при этерификации канифоли этиловым спиртом в присутствии серной кислоты при повышенных температурах (около 160°C). В таких условиях в реакционной системе протекает ряд побочных процессов, таких как диспропорционирование, димеризация и декарбоксилирование. Это ведет к снижению выхода целевого эфира и усложняет процедуру его очистки. Применение *p*-толуолсульфокислоты (0,1%) позволяет в значительной степени избежать протекания побочных процессов. Ряд эфиров (этиловый, пропиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, изобутиловый, изоамиловый, аллиловый и ментиловый) абиетиновой кислоты были получены с достаточно высокими выходами при кипячении абиетата натрия с соответствующим алкил-*n*-толуолсульфонатом в течение нескольких часов.

Промышленное получение метилабиетата, основанное на прямой этерификации живичной канифоли метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании, приводит к смеси метилдигидроабиетата (2) и метилдегидроабиетата (3):



При алкилировании резинатов щелочных металлов эпихлоргидрином образуются эфиры, содержащие эпоксидный фрагмент:



Ангидриды смоляных кислот также могут быть использованы для получения эфиров. Для синтеза 6,6'-диабиетата сахарозы ангидрид абиетиновой кислоты нагревали с сахарозой в безводном пиридине. Указанным методом можно получить продукт с невысоким выходом – 7...15%. В присутствии безводного хлорида цинка образовывался продукт с другими свойствами, хотя ИК спектры обоих образцов идентичны.

Метиловый, этиловый и фениловый эфиры абиетиновой кислоты были получены при взаимодействии соответствующих спиртов с ангидридом

абиетиновой кислоты (табл. 18). Условия реакции более мягкие, чем при этерификации самих смоляных кислот.

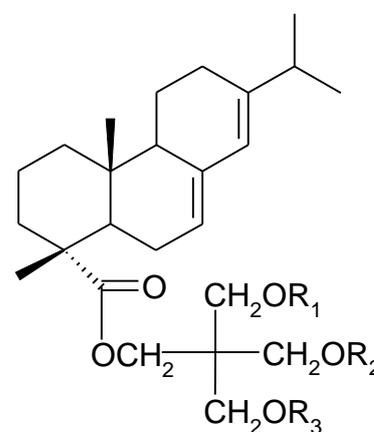
Таблица 18

Этерификация некоторых спиртов ангидридом абиетиновой кислоты

Условия получения	Продолжительность реакции, ч	T, °C	Растворитель	Катализатор
Метилабиетат	30	65	Бензол	H ₂ SO ₄
Этилабиетат	20	78	Бензол	H ₂ SO ₄
Фенилабиетат	3	160	–	гидрохинон

В производстве модифицированных синтетических смол большое значение приобрел пентаэритритовый эфир канифоли. Пентаэритритовые эфиры канифоли отличаются большим блеском, прочностью, водостойкостью и щелочестойкостью. Они обладают высокой адгезией к стали, защищая ее от коррозии. В 1947 г. И.И. Бардышев с сотр. подробно изучили условия получения пентаэритритового эфира живичной канифоли и свойства получаемых продуктов и рекомендуют вести этерификацию при температуре 160...180°C в токе углекислого газа. При этом отмечается, что при данной температуре присутствие хлорида цинка в качестве катализатора незначительно ускоряет скорость реакции. Использование ZnCl₂ эффективно лишь при температурах этерификации близких к 260°C, в этом случае добавление уже 0.3% ZnCl₂ сокращает длительность реакции на 1,5 ч. С другой стороны замечено отрицательное влияние ZnCl₂ на качество получаемого продукта – чем больше катализатора берется в реакцию, тем ниже температура каплепадения пентаэритритового эфира канифоли. Если в реакцию берется 6%, ZnCl₂ то конечный продукт представляет собой жидкость, что делает невозможным его использование в производстве синтетических смол.

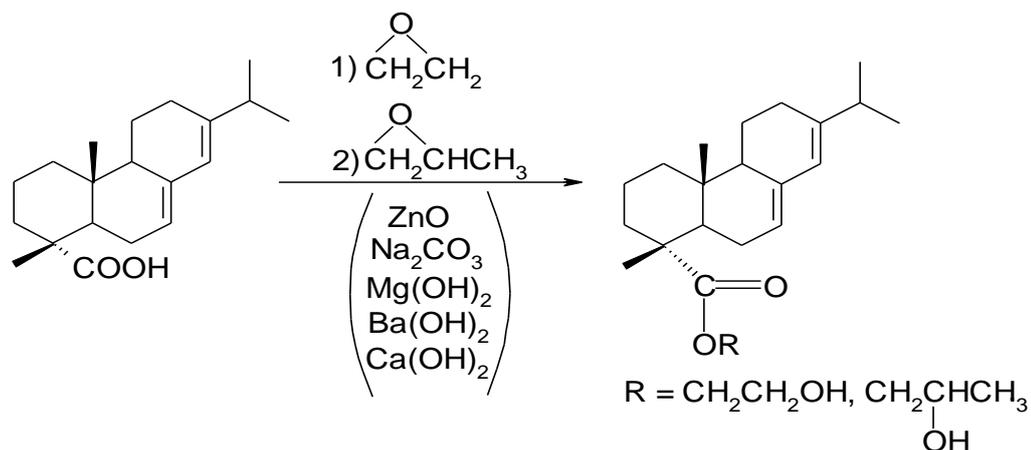
Этерификация смоляных кислот многоатомными спиртами (глицерином, ксилитом, диэтиленгликолем и смесью многоатомных спиртов пентаэритрит–глицерин–ксилит) происходит при температуре 260...290°C. Перемешивание реакционной массы осуществляют барботированием сухих N₂ или CO₂. В разработанной технологии предусматривается непрерывный вывод воды из сферы реакции, что достигается поддержанием температуры паро-воздушной смеси в пределах 100...110°C. Модифицированную таким образом канифоль предлагается использовать как компонент пропиточных



- R₁=Ab, R₂=H, R₃=H
- R₁=Ab, R₂=Ab, R₃=H
- R₁=Ab, R₂=Ab, R₃=Ab

масс для кабелей с бумажной изоляцией. Показано, что наиболее резкое увеличение удельного объемного сопротивления продуктов и отсутствие способности к кристаллизации наблюдается для канифоли, превращенной в эфир лишь на 40...50%.

Моноэфиры образуются с выходом 90...98% в результате взаимодействия абиетиновой кислоты с этилен- и пропиленоксидом при 180...200°C в присутствии основных катализаторов:



Диэфиры соответствующих спиртов (до 20%) образуются при температурах выше 230°C. Полученные эфиры представляют собой вязкие жидкости с температурой размягчения 30...35°C. Для получения эфира с пропиленоксидом более эффективен Ba(OH)₂: выход моноэфира достигает 98%. В случае других катализаторов (Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Na₂CO₃, ZnO) выход моноэфира несколько ниже.

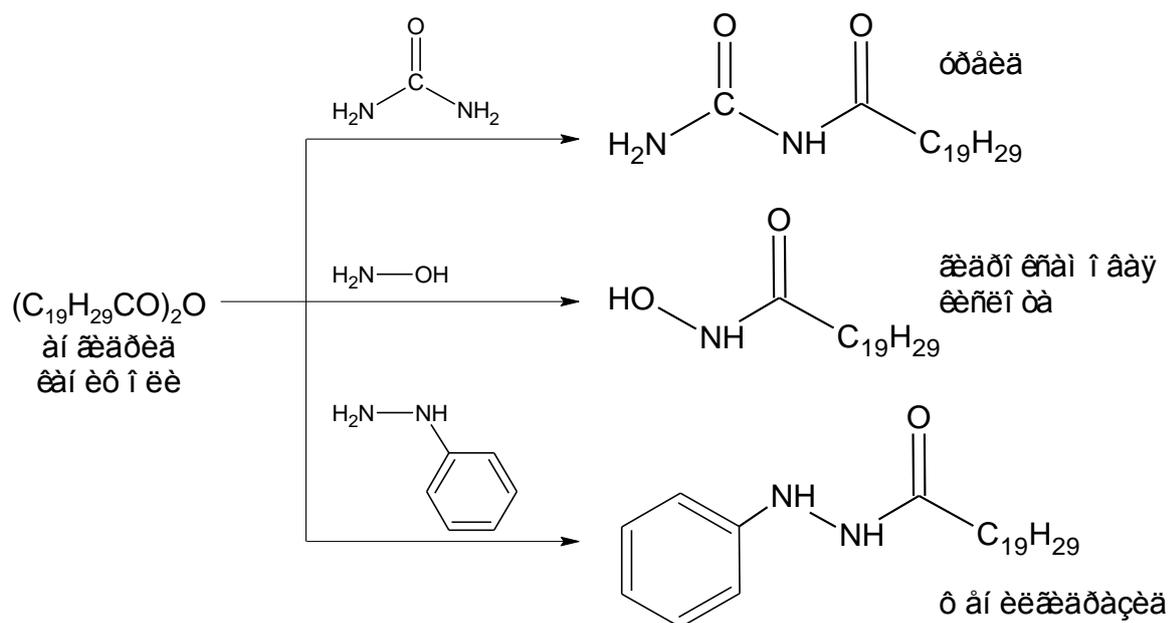
При конденсации этиленоксида с абиетиновой кислотой в присутствии Na₂CO₃ достигается выход эфира 98%. При использовании в качестве катализатора Ca(OH)₂ продолжительность процесса должна быть увеличена в 4...5 раз.

Метилловые эфиры смоляных кислот образуются при разложении тетраметиламмониевых солей соответствующих кислот при 270...300°C. Этот способ может быть использован в ГЖХ для получения метилловых эфиров смоляных кислот непосредственно в испарителе хроматографа.

Метилловые эфиры смоляных кислот (абиетиновой и дигироабиетиновой) нашли применение в парфюмерной промышленности при составлении парфюмерных композиций и мыльных отдушек в качестве душистого вещества и фиксатора запаха. Следует отметить, что эфир дегидроабиетиновой кислоты более устойчив к окислению и не изменяет цвета и запаха при хранении.

Азотсодержащие производные непосредственно из канифоли получить нельзя. Они могут быть получены из ангидридов кислот канифоли по способу, разработанному ЦНИИЛХИ, — нагреванием экстракционной канифоли с уксусным ангидридом при 250°C с удалением уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида.

Азотсодержащие продукты на основе канифоли могут применяться в качестве стимуляторов роста растений, гербицидов, ингибиторов коррозии.



1.3.3. Характеристики растворителей

Активность реакционной системы во многом определяется характером взаимодействия молекул реагентов (активированного комплекса) с молекулами растворителя. К таким взаимодействиям относятся электростатические (ионные), неспецифические (диполь-дипольные, диполь-индукционные, дисперсионные) и специфические (водородная связь, донорно-акцепторное). Влияние среды на протекание химической реакции можно оценить на основе отдельных физических свойств растворителя, а также эмпирических параметров. Диэлектрическая проницаемость (ϵ), а также параметры полярности (I , Z и E_T) характеризуют полярность молекул растворителя. Для характеристики донорно-акцепторных взаимодействий между молекулами растворителя и вещества могут быть использованы донорные (D_N) и акцепторные (A_N) числа (табл. 19).

Необходимо отметить, что, в отличие от диэлектрической проницаемости как параметров полярности, так и числа D_N и A_N , не универсальны. Соотношения этих характеристик выполняются только в определенных сериях химических реакций, в которых присутствуют соответствующие эффекты. Если в изучаемой реакции обнаружена связь с каким-либо параметром, это указывает на присутствие определенных электронных эффектов, и может оказаться полезным инструментом исследования (например, механизма реакции). С другой стороны, предполагая некоторый механизм реакции, можно проверить это предположение и подобрать подходящий растворитель.

Таблица 19

Значения (ϵ), параметров полярности (I , Z и E_T), донорных (D_N) и акцепторных (A_N) чисел некоторых растворителей

Растворитель	ϵ	I	Z	E_T	D_N , ккал/моль	A_N
<i>n</i> -Гексан	1,9 ²⁰	-5,00	-	31,0	0,0	0,0
Циклогексан			60,1	30,9		
Бензол	2,3 ²⁵	-1,74	54	34,3	0,1	8,2
Толуол	2,4 ²⁵		-	33,9		
Хлороформ	4,8 ²⁰	-0,886	63,2	39,1	4,0	23,1
Нитробензол	34,8 ²⁵		-	41,2	4,4	14,8
Ацетонитрил	38,0 ²⁵	-0,328	71,3	45,6	14,1	18,9
Сульфолан	44,0 ³⁰				14,8	14,8
Метилацетат					16,5	10,7
Этилацетат	6,02 ²⁵	-1,66	59,4	38,1		
Пропиленкарбонат	69,0 ²⁵				15,1	18,3
Этиленкарбонат					16,4	-
1,2-Диметоксиэтан	7,0 ²⁰		59,1	38,2	-	10,2
1,4-Диоксан	2,21 ²⁵	-1,43	-	36,0	14,8	10,8
Диэтиловый эфир	4,34 ²⁰	-2,93	-	34,5	19,2	3,9
Тетрагидрофуран	7,39 ²⁵		58,8	37,4	20,0	8,0
Ацетон	20,7 ²⁵	-0,824	65,5	42,2		
Муравьиная кислота	57,9 ²⁰		-	54,3	10,0	10,0
Уксусная кислота	6,15 ²⁰		79,2	51,7	20,0	52,9
Метанол	32,65 ²⁵	-1,89	83,6	55,4	19,0	10,0
Этанол	24,3 ²⁵	-2,02	79,6	51,9	-	37,1
Вода	89,1 ²⁰		94,6	63,1	18,0	54,8
Триметилфосфат	20,6 ²⁵				23,0	16,3
Трибутилфосфат	6,8 ²⁵				23,7	9,9
N-Метил-2-пирролидон					27,3	13,3
N,N-Диметилформамид	36,7 ²⁵	-0,222	68,4	43,8	26,6	16,0
N/N-Диметилацетамида	37,8 ²⁵		66,9	43,7	27,8	1,6
Диметилсульфоксид	48,9 ²⁰		71,1	45,1	29,8	19,3

В качестве примера рассмотрим влияние природы растворителей на процесс димеризации абиетиновой кислоты (табл. 14). Использование растворителей с высокими акцепторными числами (хлороформ, уксусная кислота, бензол) способствует протеканию процесса, тогда как в растворителях с высокими донорными числами (диэтиловый эфир, ДМСО, 1,2-диметоксиэтан) димеризация проходит менее активно. Химические реакции в растворах происходят с участием сольватированных молекул реагентов либо активированных комплексов в сольватированном состоянии. Растворитель с высокими электронодонорными свойствами, сольватируя реагент-акцептор, снижает его электроноакцепторные свойства, а, следовательно, и его реакционную способность. И, наоборот, реакционная способность реагента-акцептора повышается в растворителях с высокими электроноакцепторными свойствами.

1.4. Применение канифоли и продуктов ее модификации

Выше были рассмотрены свойства и некоторые превращения индивидуальных смоляных кислот - отдельных компонентов канифоли. Сами же канифоли представляют сложные смеси. Средний состав основных видов канифоли приведен в табл. 20.

Таблица 20

Состав товарных видов канифоли

Вид канифоли	Содержание компонентов, %			
	смоляные кислоты	жирные кислоты	нейтральные вещества	окисленные вещества
Живичная	95,0-97,6	0,4-0,7	2,0-4,0	0,2-0,9
Экстракционная	75,0-83,5	7,0-9,2	5,2-8,0	7,0-9,2
Талловая	87,6-91,0	4,0-15,0	7,0-16,0	0,6-1,2

Требования к качеству товарных продуктов содержатся в соответствующих нормативно-технических документах (стандартах, технических условиях, спецификациях). Согласно действующим в РФ стандартам предусмотрены следующие показатели для канифоли сосновой (ГОСТ 19113) и таловой (ГОСТ 14201):

Таблица 21

Показатель	Канифоль сосновая			Канифоль талловая		
	вс	1 с	2 с	вс	1 с	2 с
Внешний вид	прозрачная стекловидная или с наличием пузырьков воздуха масса			прозрачная стекловидная масса		
Интенсивность окраски	X, WW, WG	X, WW, WG, N	M, K, Y, H, G	Wg	Wg, N, M, K	J, H, G
Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Массовая доля золы, %, не более	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,06
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	-	-	-	5	6	6
Температура размягчения, °С, не менее	69	68	66	60	60	56
Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта, не менее	169	168	166	165	160	154

Смоляные кислоты являются основными компонентами канифоли. В результате химической модификации различными методами (диспропорционирование, гидрирование, димеризация, диеновый синтез, этерификация) значительно улучшаются такие потребительские свойства

канифоли, как свето- и химическая устойчивость, повышение температуры размягчения (плавления), способность к кристаллизации, совместимость с другими материалами, клейкость и т.п. Основные области применения канифоли и продуктов дальнейшей ее модификации приведены в табл. 22.

Таблица 22

Применения канифоли и продуктов ее переработки

Тип товарной канифоли	Производные	Область применения	Марки продуктов
Канифоль	-	Антивибрационные смазки при алмазном бурении	КАВС
Канифоль живичная	Эфиры глицерином	с Пропиточные составы, компаунды	Кабельная канифоль КНМК
Канифоль талловая	Эфиры пентаэритритом	с Смолы, производство ЛКМ	Пентаокс
Гидрированная канифоль	Резинаты Na, K	Производство бумаги, картона, МС, эмульгаторы в производстве СК	
Диспропорционированная канифоль	-	Мягчители для РТИ	Смола КЭМОН
	Резинаты Na, K	Эмульгаторы в производстве СК	АБСК60, Эдискан
Полимеризованная канифоль	Резинаты Ca, Zn	Полиграфические краски	Релкан-1
	Глицериновые эфиры	Термоклей для мебели	Элкан А-110
Канифольно-малеиновый аддукт	-	Проклейка бумаги, картона	Канифоль ЭМО, клей Синтал
	Аддукт формальдегидом	с Производство шин и РТИ	Канифоль ЭМ-3
	Эфиры с полиолами	Краски для полиграфии	Смола ПЭМАК, ПМК-1, Синрезол М-90
	Эфиры с полиолами	Производство ЛКМ	Смола КМ
	Глицериновые эфиры	Термоклей для мебели, влагостойкого картона	Элкан Г-102-10 Элкан Г-102-6
	Эфиры пентаэритритом	с Пропиточные составы, компаунды	Кабельная канифоль КМТК
Канифольно-фумаровый аддукт	-	Проклейка бумаги, картона	Канифоль ЭМО
	Эфиры с полиолами	Краски для полиграфии	
	Эфиры с полиолами	Производство ЛКМ	Смола КМ
	Глицериновые эфиры	Термоклей для мебели, влагостойкого картона	Элкан Г-102-10 Элкан Г-102-6
Модифицированная формальдегидом канифоль	Глицериновые эфиры	Клеи для оптики	Элкан Б-103, Элкан Б-102-10

Продукты на основе канифоли и модифицированной канифоли применяются для проклейки бумаги и картона, в рецептурах клеев и ЛКМ, в производстве синтетических каучуков и РТИ, в электротехнике и многих других областях. Каждая область применения предъявляет специфические требования. Так, для целлюлозно-бумажной и лакокрасочной промышленности прежде всего важны клейкость, свето- и химическая стойкость, отсутствие кристаллизации. Эмульгаторы для производства синтетических каучуков методом эмульсионной полимеризации не должны содержать лабильных двойных связей. Компаунды для изоляции высоковольтных кабелей должны обеспечивать в течение срока эксплуатации изделий высокие изоляционные свойства (влагозащиту, высокие диэлектрические характеристики, отсутствие кристаллизации).

Большое практическое значение имеют сложные эфиры смоляных кислот с жирными одно- и многоатомными спиртами. Такие производные, по сравнению с исходным сырьем имеют ряд преимуществ: высокую химическую стойкость, более высокую температуру размягчения (плавления), низкое кислотное число. Некоторые потребительские свойства (адгезия и твердость пленок, совместимость с другими ингредиентами, липкость и т.п.) также улучшаются.

Производство талловой канифоли связано с предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности, крупнейшие из них – ОАО «ПО Усть-Илимским ЛПК» (Усть-Илим, Иркутская обл.), ОАО «Братский ЦБК» (Братск, Иркутская обл.), ОАО «Сегежский ЦБК» (Сегеж, Карелия), ОАО «Селенгинский ЦБК» (Селенга, Бурятия), ОАО «Котласский ЦБК» (Котлас, Архангельская обл.), Соломбайский ЦБК» (Соломбай, Архангельская обл.). Основное производство живичной канифоли сосредоточено на следующих предприятиях: ОАО ПО «Оргхим» (нижегородская обл.), ОАО Оргсинтез» (Нижегородская обл.), ОАО Уральский ЛХЗ» (Свердловская обл.), ООО Тихвинский ЛХЗ» (Тихвин, Ленинградская обл.), ЗАО «Вологодский ЛХЗ» (Вологодская обл.), ОАО «Лесосибирский канифольно-экстракционный завод» (Красноярский край).

Добыча живицы, и, соответственно производство живичной канифоли, в последние десятилетия лет сократилось более чем в 50 раз – с 5750 т в 1997 г. до 646 т в 2005 г. Производство талловой канифоли напрямую зависит от экономической ситуации – объем производства в период 1997-2005 гг. сократился с 9300 т до 4400 т. В последние годы наметился значительный рост производства талловой канифоли.

1.5. Анализ смоляных кислот (канифоли)

Канифоли всех марок представляют сложные смеси непостоянного состава, склонные к изменениям при хранении. Основные показатели качества канифолей предусмотрены соответствующими нормативными документами. Согласно ГОСТ 19113 для сосновой канифоли нормируются следующие показатели: внешний вид, интенсивность окраски, массовая доля

воды, золы, механических примесей, температура размягчения, кислотное число, склонность к кристаллизации и массовая доля неокисляемых веществ.

Среди методов исследования, чаще всего используемых при выполнении синтетических работ, кроме упоминавшихся выше хроматографии, поляриметрии и УФ-спектроскопии, широко применяют также ИК- и ЯМР-спектроскопию, а также хромато-масс-спектрометрию и рентгено-структурный анализ. Некоторые константы индивидуальных ТДК приведены в табл. 4-7.

Для экспресс-анализа методом ^1H и ^{13}C ЯМР смесей смоляных кислот, например бальзамов живицы сосны, могут быть выделены не перекрывающиеся линии, принадлежащие ароматическим, олефиновым и метильным группам (табл. 23).

Таблица 23

Характерные химические сдвиги сигналов (δ)
в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР некоторых ТДК

ТДК	Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР δ , м.д.	
	δ , м.д.	δ_{C} , м.д.
Абиетиновая	0.84; 1.01; 1.03; 1.26; 5.38; 5.78	14.7; 17.4; 21.5; 22.1; 121.2; 123.1; 136.2; 145.9
Левопимаровая	0.87; 0.93; 0.94; 1.13; 5.11; 5.49	14.8; 17.0; 22.0; 22.1; 115.5; 119.8; 139.2; 139.5
Палюстровая	1.03; 1.04; 1.07; 1.21; 5.40	16.7; 21.4; 21.7; 21.9; 120.9; 125.7; 138.0; 144.0
Неоабиетиновая	0/80; 1.22; 1.71; 1.75; 6.21	16.0; 17.5; 20.4; 21.0; 122.8; 124.2; 128.9; 139.1
Пимаровая	0.78; 1.00; 1.24; 4.95; 5.15; 5.72	15/9; 17.5; 30.2; 113.3; 129.5; 138.3; 147.9
Изопимаровая	0.87; 0.91; 1.27; 4.87; 4.93; 5.33; 5.81	16.0; 17.8; 22.2; 110.0; 121.6; 136.3; 151.0
Дегидроабиетинвоая	1/25; 1.26; 1.32; 6.92; 7.04; 7.20	16.9; 24.7; 25.8; 124.6; 124.8; 127.6; 135.4; 146.4; 147.4

Более подробные данные ЯМР для ряда ТДК и их производных представлены в табл. 24 и 25.

Таблица 24

Соед.	Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР ^1H , δ , м.д.
1	2
Абиетиновая кислота	0.83 (s, 3H, 20-Me), 1.00 (d, $J=4.0\text{Hz}$, 3H, 16-H), 1.02 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 3H, 17-H), 1.27 (s, 3H, 19-Me), 5.39 (s, 1H, 7-H), 5.77 (s, 1H, 14-H), 9.30 (s, 1H, COOH) (400 MHz, CDCl_3)
Метилабиетат	0.82 (s, 3H), 0.99 (d, $J=6.9$, 3H), 1.01 (d, $J=6.9$, 3H), 1.25 (s, 3H), 2.21 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 5.36 (m, 1H), 5.77 (s, 1H) (300 MHz)
Абиетинол	0.80 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 0.98 (d, $J=6.8$, 3H), 0.99 (d, $J=6.8$, 3H), 3.07 (d, $J=11.0$, 1H), 3.31 (d, $J=11.0$, 1H), 5.37 (br s, 1H), 5.75 (s, 1H) (300 MHz)
Дегидроабиетинвоая кислота	1.21 (d, $J=6.9$, 6H), 1.28 (s, 3H), 2.85 (m, 1H), 6.88 (br s, 1H), 6.99 (dd, $J=8.1$, 1.5, 1H), 7.16 (d, $J=8.4$, 1H) (300 MHz)

Окончание табл. 24

1	2
Метил-дегидроабиеатат	1.21 (s, 6H), 1.23 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 6.88 (br s, 1H), 6.99 (dd, $J=8.1, 1.5, 1H$), 7.16 (d, $J=8.1, 1H$) (300 MHz)
Дегидроабиеинол	0.87 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.21 (d, $J=6.9, 6H$), 2.85 (m, 1H), 3.21 (d, $J=10.8, 1H$), 3.45 (d, $J=10.8, 1H$), 6.88 (br s, 1H), 6.98 (dd, $J=8.1, 1.5, 1H$), 7.17 (d, $J=8.1, 1H$) (300 MHz)

Таблица 25

Соед.	Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , δ_c м.д.
Абиеиновая кислота	14.0 (C-20), 16.8 (C-19), 18.0 (C-2), 20.9 (C-16), 21.4 (C-17), 22.5 (C-11), 25.6 (C-6), 27.4 (C-12), 34.5 (C-10), 34.9 (C-15), 37.2 (C-3), 38.3 (C-1), 44.9 (C-5), 46.3 (C-4), 50.9 (C-9), 120.5 (C-7), 122.4 (C-14), 135.8 (C-8), 145.1 (C-13), 185.4 (C-18) (100 MHz, $CDCl_3$)
Метилабиеатат	14.0 (q), 17.0 (q), 18.1 (t), 20.8 (q), 21.4 (q), 22.5 (t), 25.7 (t), 27.5 (t), 34.5 (s), 34.9 (q), 37.1 (t), 38.3 (t), 45.1 (d), 46.6 (s), 50.9 (d), 51.8 (d), 120.6 (d), 122.3 (d), 135.5 (s), 145.3 (s), 179.0 (s) (75 MHz)
Абиеинол	14.1 (q), 17.6 (q), 18.1 (t), 20.7 (q), 21.3 (q), 22.6 (t), 23.7 (t), 27.4 (t), 34.5 (s), 34.7 (d), 35.6 (t), 37.3 (s), 38.8 (t), 43.4 (d), 50.7 (d), 71.8 (t), 120.9 (d), 122.4 (d), 135.4 (s), 144.9 (s) (75 MHz)
Дегидроабиеиновая кислота	16.2 (q), 18.5 (t), 21.7 (t), 24.0 (q), 25.1 (q), 30.0 (t), 33.4 (d), 36.7 (t), 36.8 (s), 37.9 (t), 44.6 (d), 123.8 (d), 124.1 (d), 134.7 (s), 145.7 (s), 146.7 (s), 184.5 (s) (75 MHz)
Метил-дегидроабиеатат	16.5 (q), 18.6 (t), 21.7 (t), 24.0 (q), 25.1 (q), 29.9 (t), 33.4 (d), 36.6 (t), 36.9 (s), 37.9 (t), 44.8 (d), 47.6 (s), 51.9 (d), 123.9 (d), 124.1 (d), 126.8 (d), 134.7 (s), 145.7 (s), 146.9 (s), 179.1 (s) (75 MHz)
Дегидроабиеинол	17.3 (q), 18.6 (t), 18.8 (t), 24.0 (q), 25.2 (q), 30.0 (t), 33.4 (d), 35.0 (t), 37.2 (s), 37.8 (s), 38.3 (t), 43.8 (d), 72.1 (t), 123.7 (d), 124.1 (d), 126.7 (d), 134.7 (s), 145.4 (s), 147.2 (s) (75 MHz)

Данные ИК спектроскопии ряда смоляных кислот представлены в табл.26.

Таблица 26

Характеристические полосы поглощения в спектрах ИК смоляных кислот, ν , см^{-1}

Абетиновая	665, 721, 747, 790, 823, 833, 864, 883, 894, 925, 954, 970, 996, 1016, 1028, 1044, 1067, 1083, 1110, 1133, 1155, 1193, 1200, 1220, 1223, 1256, 1283, 1305, 1315, 1365, 1387, 1409, 1440–1450, 1465, 1630, 1695, 2535, 2645, 2690, 2832, 2870, 2885, 2933, 2960, 3020, 3065
Левопимаровая	652, 697, 716, 742, 765, 793, 815, 824, 839, 856, 866, 889, 906, 953, 980, 1004, 1023, 1040, 1064, 1076, 1104, 1122, 1134, 1149, 1168, 1180, 1198, 1214, 1234, 1258, 1280, 1314, 1330, 1345, 1365, 1388, 1405, 1445, 1470, 1625, 1693, 2645, 2690, 2800, 2840, 2865, 2888, 2926, 2953, 3010
Неоабетиновая	693, 714, 731, 781, 800, 824, 857, 872, 882, 896, 940, 966, 975, 1003, 1018, 1032, 1046, 1060, 1078, 1125, 1150, 1165, 1044, 1207, 1219, 1228, 1256, 1271, 1310, 1333, 1360, 1365, 1385, 1430, 1446, 1460, 1625, 1688, 1719, 2653, 2820, 2830, 2850, 2863, 2890, 2926, 2940, 2977, 3005, 3040, 3280
Дегидроабетиновая	664, 709, 718, 746, 770, 819, 835, 860, 885, 909, 951, 973, 1012, 1024, 1036, 1059, 1076, 1107, 1137, 1191, 1515, 1233, 1232, 1325, 1336, 1366, 1390, 1415, 1446, 1462, 1470, 1502, 1617, 1695, 2535, 2645, 2685, 2800, 2868, 2931, 2957, 2980, 3005, 3050
Декстропимаровая	650, 684, 710, 744, 779, 800, 827, 838, 851, 862, 880, 900, 907, 928, 938, 947, 967, 978, 995, 1020, 1036, 1060, 1079, 1105, 1132, 1146, 1184, 1195, 1211, 1220, 1276, 1312, 1330, 1343, 1360, 1367, 1383, 1405, 1431, 1451, 1466, 1636, 1692, 2640, 2800, 2860, 2926, 2951, 2980, 3000, 3050, 3084
Изодекстропимаровая	650, 675, 715, 731, 760, 773, 800, 825, 831, 859, 872, 908, 935–960, 970, 1000, 1016, 1035, 1057, 1077, 1110, 1128, 1150, 1192, 1203, 1220, 1249, 1264, 1280, 1315, 1347, 1363, 1384, 1400, 1446, 1461, 1640, 1694, 2625, 2650, 2820, 2845, 2860, 2870, 2906, 2920, 2932, 2950, 2969, 2990, 3000, 3077

Глава 2. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

2.1. Строение и классификация жирных кислот

Жирные кислоты встречаются как в свободном виде, так и в связанном состоянии (т.е. в виде сложных эфиров – жиров и восков). Свободные жирные кислоты – одноосновные ненасыщенные с примесью насыщенных карбоновые кислоты нормального строения алифатического ряда с четным числом атомов углерода. В составе жирных кислот древесины хвойных и лиственных пород преобладают ненасыщенные высшие жирные кислоты (до 80% и более), насыщенных жирных кислот меньше, но их состав более разнообразен. Насыщенные жирные кислоты – устойчивые соединения, а ненасыщенные, содержащие двойную связь, склонны к окислению и полимеризации.

В составе экстрактивных веществ обнаружены кислоты с числом углеродных атомов от 10 до 30, чаще встречаются C_{14} - C_{24} , но самыми распространенными являются кислоты с углеродным скелетом C_{18} , т.е. производные октадекана (табл.27).

Основные ненасыщенные (непредельные) алифатические кислоты:

олеиновая кислота (18:9), $C_{17}H_{33}COOH$, 9-октадеценовая кислота;

α -линолевая кислота (18:9,12), $C_{17}H_{31}COOH$, 9,12-октадекадиеновая кислота;

α -линоленовая кислота (18:9,12,15), $C_{17}H_{29}COOH$, 9,12,15-октадекатриеновая кислота;

γ -линоленовая кислота (18:6,9,12), $C_{17}H_{29}COOH$, 6,9,12-октадекатриеновая кислота;

элеостеариновая кислота (18:9,11,13), $C_{17}H_{29}COOH$, 9,11,13-октадекатриеновая кислота;

пиноленовая кислота (18:5,9,12), $C_{17}H_{29}COOH$, 5,9,12-октадекатриеновая кислота;

пальмитоолеиновая кислота (16:9), $C_{15}H_{31}COOH$, 9-гексадеценовая кислота.

В древесине лиственных пород (береза, осина) основной кислотой является линолевая (до 60% и более), олеиновая и линоленовые кислоты содержатся в меньших количествах. В жирных кислотах хвойных пород основными являются олеиновая и линолевая кислоты, кроме этого в значительных количествах обнаружена пиноленовая.

В древесине северных пород содержится больше диеновых кислот.

Как известно, пространственные изомеры с одной двойной связью могут находиться в двух формах: *цис*- и *транс*-, а при большем числе двойных связей могут быть различные пространственные изомеры смешанного типа, в которых одни двойные связи соответствуют *цис*-форме, а другие – *транс*-форме. Все природные кислоты смолистых веществ древесины имеют *цис*-конфигурацию.

Таблица 27

Характеристика растительных масел

Показатели	Масла							
	пальмовое	хлопковое	подсолнечное	касторовое	рапсовое	кокосовое	льняное	тунговое
Плотность, кг/м ³ , при 15°С	921 - 925	918 - 932	920 - 927	950 - 974	917 - 919	901 - - 905	928 - 936	930 - 943
Температура застывания, °С	-	0 ... -6	- 16 ... - 19	- 10...- 18	0...- 10	19...26	- 16...-27	- 2...- 17
Кислотное число, мг КОН/г	2 - 10	2 - 6	0,4 - 2,5	3 - 10	2 - 7	0,5	5,0	-
Число омыления, мг КОН/г	196 - 210	189 - 199	189 - 199	176 - 191	171 - 180	250 - 264	184 - 195	188 - 197
Йодное число, г I ₂ /100 г	48 - 58	100 - 116	119 - 136	81 - 82	95 - 103	7 – 10,5	175 - 204	154 - 176
Содержание кислот, % масс.								
стеариновой	2 - 6,5	до 2,0	1,6 - 4,6	3	3	8,5 – 13,5 ^{*)}	9 – 11 ^{*)}	4 – 13 ^{*)}
пальмитиновой	32 - 47	20 - 22	3,5 - 6,4	2	-			
олеиновой	39 - 51	30 - 35	24 - 40	3 - 9	15 - 16	5 - 8	13 - 29	9 - 11
линолевой	5 - 11	33 - 50	46 - 62	3	13 - 16		15 - 30	
линоленовой	-	-	до 1	-	7 - 10		44 - 61	
рицинолевой	-	-	-	80 - 85	-	-	-	-
эруковой	-	-	-		40 - 54	-	-	-
элеостеариновой	-	-	-	-	-	-	-	80

^{*)} - сумма содержания стеариновой и пальмитиновой кислот

Зачастую двойные связи располагаются так, что делят молекулу на части, в которых число атомов углерода кратно трем. В растениях не обнаружено жирных кислот с кумулированными и тройными связями.

Наличие двойных связей может привести к изменению состава этой фракции жирных кислот не только при химической переработке древесины, но и при длительном хранении на воздухе, так как ненасыщенные кислоты при этом частично окисляются и полимеризуются. Обработка древесины щелочью при варке целлюлозы приводит к изомеризации ненасыщенных кислот. Насыщенные кислоты в таких условиях стабильны и практически не изменяются.

Среди насыщенных жирных кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ древесины главной являются пальмитиновая* ($n=15$), в меньших количествах присутствуют стеариновая* ($n=17$), арахиновая или эйкозановая ($n=19$), бегеновая ($n=21$) и лигноцериновая ($n=23$) кислоты, в некоторых породах найдены лауриновая ($n=11$) и миристиновая ($n=13$) кислоты (звездочкой* отмечены основные кислоты лиственных пород). Кислоты с $n=21...28$ содержатся в незначительных количествах. Кислоты с нечетным числом атомов углерода характерны только для лиственных пород.

Жирные кислоты в дереве могут восстанавливаться до альдегидов и спиртов, окисляться и гидратироваться по двойным связям, образуя гидроксикислоты, декарбоксилироваться и т.д.

В растущем дереве мало свободных жирных кислот. Основное их количество этерифицировано и входит в состав жиров и восков. При хранении древесины происходит частичный гидролиз сложных эфиров с образованием свободных кислот и спиртов. Ненасыщенные кислоты окисляются воздухом по ненасыщенным связям и расщепляются с образованием низкомолекулярных альдегидов и кислот (масляной кислоты и гексеналя).

В пищевой промышленности высшие насыщенные кислоты, выделенные из растений, используются в виде солей натрия, калия, аммония, кальция и магния в качестве эмульгаторов и стабилизаторов, а также для предотвращения слеживания и комкования твердых сыпучих пищевых продуктов – сухого молока, консервированных супов, концентратов напитков и других продуктов быстрого приготовления. Свободные жирные кислоты применяют в качестве стабилизаторов пены в производстве хлеба, игристых вин, пива, зефира и суфле. Стеариновая кислота служит пеногасителем в производстве молочных продуктов и сахара на стадиях сгущения упариванием. Олеиновая кислота является эффективным пеногасителем в дрожжевых технологиях (например, в производстве спирта), при получении сахара и молочных продуктов.

К классу ненасыщенных высших жирных кислот принадлежит витамин F. Он представляет собой смесь четырех ненасыщенных алифатических монокарбоновых кислот, в которых все двойные связи имеют *цис*-замещение: линолевая, α - и γ -линоленовые, а также арахидоновая (5,8,11,14-эйкозатетраеновая), входящая только в состав животных жиров. Линолевая кислота при метаболизме переходит в арахидоновую, которая в свою очередь превращается в такие биорегуляторы как простагландины и тромбоксаны. Эти вещества являются модуляторами гормонов.

α -линоленовая кислота относится к числу ω -3-полиненасыщенных жирных кислот. В лечебной практике их считают вспомогательным средством, которое рекомендуется для снижения риска повторных инфарктов миокарда, а также для лечения ожирения (гипертриглицеридемии). Такие добавки рекомендуют в профилактике и лечении сердечно-сосудистых заболеваний, для профилактики сахарного диабета.

2.2. Нейтральные вещества

Нейтральные вещества подразделяют на омыляемые (жиры и воски) и неомыляемые (фитостерины, терпеновые спирты, высшие алифатические спирты, нелетучие терпеновые углеводороды).

Использование нейтральных веществ определяется их химическим составом. Нейтральные вещества можно рассматривать как концентрат спиртов с примесью углеводородов и соединений других классов. Концентраты нейтральных веществ содержат неомыляемые компоненты, сложные эфиры, свободные кислоты, а также соли кислот и окисленные вещества. Нейтральные вещества, извлеченные из сульфатного мыла этилацетатом, содержат большое количество кислот и оксипродуктов и имеют более темную окраску.

Наличие в нейтральных веществах предельных углеводородов и алифатических одноатомных спиртов с 18 – 26 углеродными атомами, а также других природных соединений с 26 – 30 атомами углерода преимущественно с одной полярной группой придает продукту свойства пластификатора и гидрофобизатора. Присутствие в неомыляемых веществах до 20% жирных кислот в виде натриевых солей и в свободном виде обеспечивает повышенную прочность древесно-волоконистых плит. Положительные результаты получены при использовании неомыляемых веществ в качестве гидрофобизатора при изготовлении древесно-волоконистых плит, а также при введении неомыляемых веществ в пропитывающие составы для этих плит. Компоненты нейтральных веществ нелетучи в процессе термозакалки плит. Состав может быть нанесен на плиты в зависимости от условий производства пропиткой, нанесением или распылением. Объем потребления нейтральных веществ для этих целей составляет десятки тысяч тонн в год.

Таблица 28

Характеристика высших жирных кислот, входящих в состав растительных масел

Кислота	Формула	Вид	Мол. масса	Плотность, г/см ³	Т. пл. °С	Т. кип., °С/мм.рт.ст.	ИЧ	КЧ
Миристиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	тв.	228,3	0,8584 (80°)	53,6	196,5/15	-	246,1
Пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	ж.	256,4	0,8530 (62°)	62,6	215/15	-	219,1
Стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	тв.	284,5	0,8386	70	232/15	-	197,5
Олеиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ж.	282,4	0,989	13,4; 16,3 ^{*)}	213/13	89,9	198,2
Линолевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ж.	280,4	0,9806	-12	193-194/7	181	200,06
Линоленовая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ж.	278,0	0,9046	-11	-	169- 278	201,5
Рицинолевая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ж.	298,4	0,9496(15°)	4,5	226/10	85,3	188,3
Элеостеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ж.	278,4	-	48-71	-	273,5	201,5
Эруковая	<i>Цис</i> - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	тв.	338,6	0,8532 (70°)	33- 34,7	241,5	75	-

*) полиморфизм

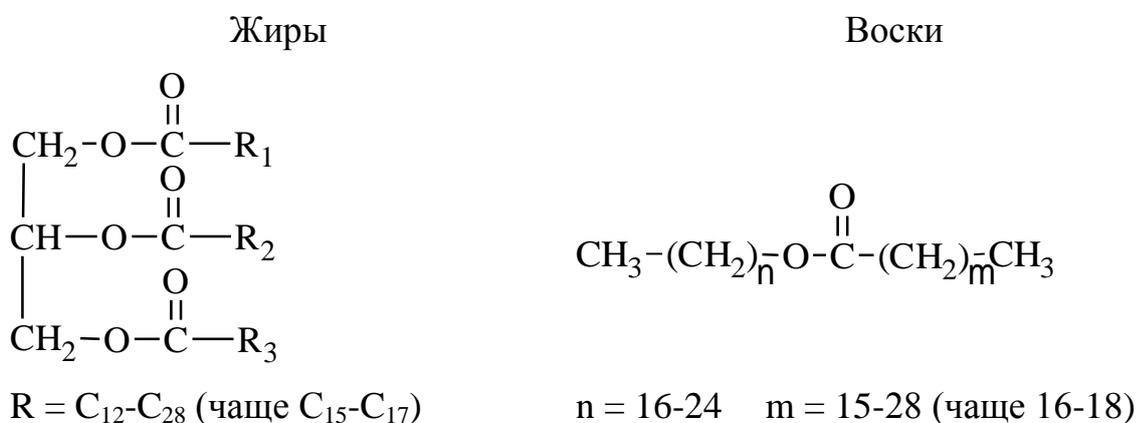
Из отдельных компонентов нейтральных веществ важны стеринны – биологически активные вещества, необходимые в медицине, косметической и пищевой промышленности. основополагающие исследования в области использования фитостерина были выполнены в проблемной лаборатории ЛТА под руководством Ф.Т. Солодкого.

Нейтральные вещества от варки кедра являются сырьем для получения стериннов и мембранных соединений, а также метилового эфира пиносельвина.

2.2.1. Омыляемые нейтральные вещества

Жиры представляют собой смешанные сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот (триацилглицериды или триглицериды). Восками часто называют вещества, обладающие способностью придавать водоотталкивающие свойства и характерный блеск поверхностям, которые они покрывают. Главным образом, воски – сложные эфиры высших кислот и высших спиртов (алифатических, стериннов и терпенов).

Содержание в древесине хвойных пород жиров меньше, чем в лиственных породах (ель – 0,3%, сосна – 0,9%, береза и осина – 1,2%), восков также меньше (0,08...0,09% по сравнению с 0,2...0,3%).



Иногда спирты этерифицированы феруловой (транс-3-(4-гидроксифенил)-2-пропеновой) кислотой.

Сложноэфирная связь в восках более устойчива, чем в жирах. Чем выше содержание ненасыщенных жиров в жирах, тем ниже температура плавления.

2.2.2. Неомыляемые нейтральные вещества

Содержание неомыляемых нейтральных веществ в различных породах древесины (по отношению к общему количеству нейтральных веществ) может колебаться в широких пределах, так в ели и сосне от 8 до 35%, в лиственнице от 15 до 43%, в березе 10...32%.

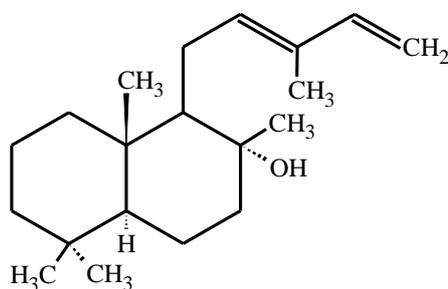
Одним из направлений использования неомыляемых веществ является применение их в качестве заменителя жиров в меховой и кожевенной промышленности. Введение в жирующие смеси высших спиртов, содержащихся в неомыляемых веществах, улучшает свойства выделанной кожи, особенно водонепроницаемость и прочность при носке. Неомыляемые вещества содержат компоненты, близкие по своей природе к веществам животных клеток. Стерины по своему строению близки к холестерину, важнейшему компоненту липидных мембран животных клеток, которому приписывают роль регулятора агрегатного состояния липидной части мембран. Особенно много холестерина содержится в наружных мембранах клеток. Согласно современным представлениям, его молекулы хорошо укладываются в полости, образуемые углеводородными радикалами липидов, или образуют молекулярные комплексы с липидами. Растительные стерины, вероятно, хорошо совмещаются с липидами кожевой ткани (сульфированными липидами, вводимыми для жирования кожи).

Неомыляемые вещества из сульфатного мыла березы служат источником для получения сквалена и бетулина. Очищенный бетулин и его диацетат используются в косметических изделиях и субстанциях лекарственных препаратов.

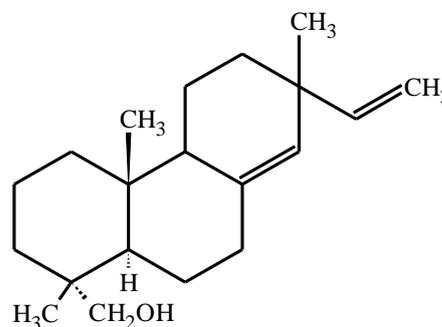
2.2.3. Спирты смолистых веществ древесины

Алифатические насыщенные высокомолекулярные спирты $C_nH_{2n+1}OH$ встречаются в виде восков и в свободном виде.

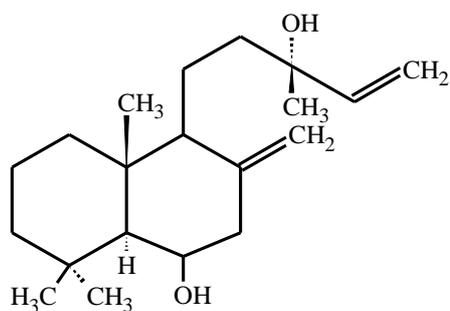
Важнейшие представители: арахидиновый ($n = 20$; 1-эйкозанол), бегеновый ($n = 22$; 1-доказанол) и лигноцерилловый ($n = 24$; 1-тетракозанол) спирты. Реже встречаются: цетиловый ($n = 16$; 1-гексадеканол) и монтаниловый ($n = 28$; 1-октакозанол) спирты. Дитерпеновые спирты не обнаружены в древесине лиственных пород.



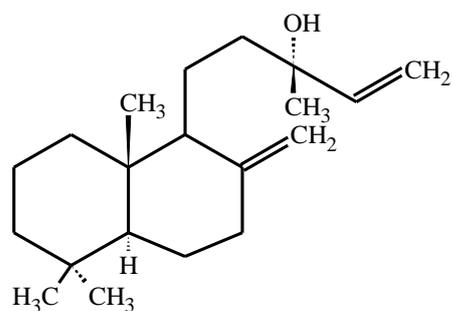
Цис-абиенол



Пимарол



Лариксол



β-Эпитанол

Цис-абиенол является душистым веществом, лариксол и β-эпитанол обнаружены в древесине лиственницы и используются как сырье для синтеза душистых веществ.

Стерины (стеролы) – циклические спирты, имеющие скелет пергидроциклопентанофенантрена, дополненный у C₁₇ алифатическими заместителями (содержание в древесине 0,1%, в смоле – до 2%) (табл. 29).

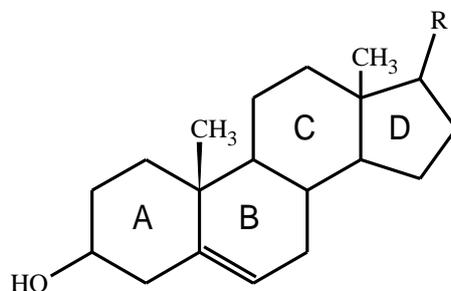


Таблица 29

R	Характеристика соединения
	<p>Холестерин – участвует в обмене веществ, синтезируется в животных организмах. Т.пл. 149°C. Нормальное количество в организме человека 0,18...0,26%.</p>
	<p>β-Ситостерин – составляет 85% фракции циклических спиртов сульфатного мыла. Т.пл. 137°C, [α]_D 37° Хороший пластификатор (растворитель твердых компонентов в кремах)</p>
	<p>Стигмастерин Т.пл. 132°C</p>

Стерины (встречаются и в растительных и в животных организмах) относятся к производным тетрациклических терпенов. Обладают оптической

активностью, являются ценными биологически активными соединениями для получения кормов, фармацевтических и биологических препаратов. Сходное строение имеют стероиды, к которым относятся витамины D и D₂, желчные кислоты и спирты, стероидные гормоны и алкалоиды.

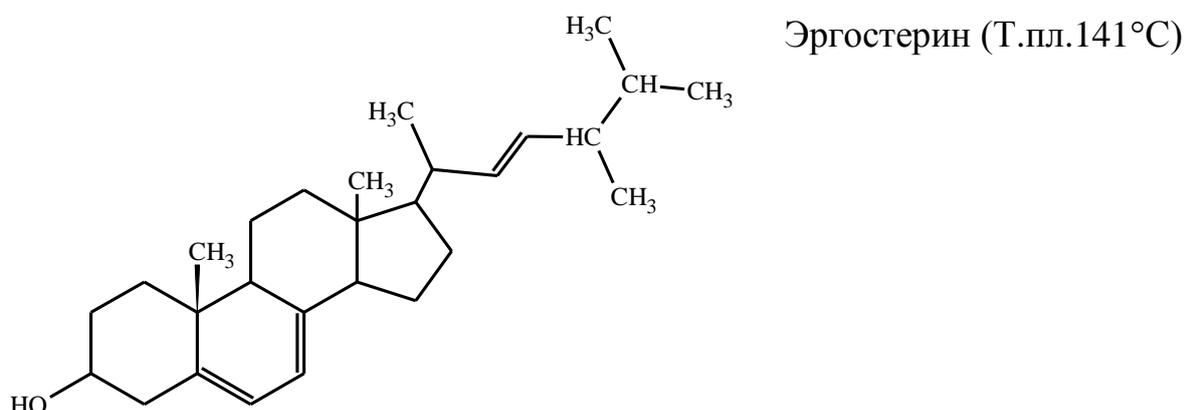
Стерины, синтезируемые в деревьях хвойных и лиственных пород, можно выделить в виде кристаллического продукта, называемого фитостерином. Фитостерин представляет смесь нескольких стеринов, из которых главную часть составляет β-ситостерин с примесью дигидроситостерина, стигмастерина и эргостерина, и следов α-ситостерина (табл. 30).

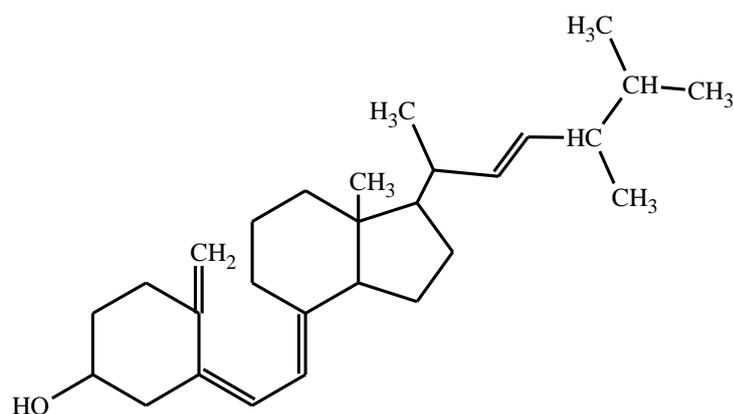
Таблица 30

Содержание стеринов в животных и растительных маслах и жирах, %

Фитостерин	Содержание, %	Холестерин	Содержание, %
Талловое масло	1,5 – 3,0	Холестериновые желчные камни	До 98
Масло из проросшей пшеницы	1,3 – 1,7	Головной и спинной мозг	15
Кукурузное масло рафинированное	0,6 – 1,0	Ланолин	12 – 15
Сезамовое масло	0,4 – 0,55	Яичный желток	1,34
Рыбий жир	0,4 – 0,5	Спермацет	1 – 1,2
Сурепное масло	0,35 – 0,5	Рыбий жир	0,52
Бутирин	0,24 – 0,5	Свиное сало	0,07 – 0,12
Льняное масло	0,37 – 0,42	Олеомаргарин	0,11
Соевое масло	0,15 – 0,38	Масло сливочное	0,07
Хлопковое масло (сырое)	0,26 – 0,31	Баранье сало	0,03
Арахисовое масло (сырое)	0,19 – 0,25	Гусиный жир	0,04

Эргостерин в чистом виде часто выделяется из дрожжей. При УФ-облучении эргостерина размыкается кольцо В, образуется вещество, аналогичное по действию антирахитическому витамину D, содержащемуся в рыбьем жире. Это вещество получило название витамина D₂.





Витамин D₂

Бергстерм еще в 1910 г. обнаружил фитостерин в талловом масле. Сравнение состава стерина таллового и соевого масел (табл. 31) показывает, что общим для обеих смесей является только высокое содержание β-ситостерина.

Таблица 31

Состав стерина таллового и соевого масел, %

Стерины	Талловое масло	Соевое масло
β-Ситостерин	Около 60	Около 71
Дигидроситостерин	Около 35	1
Стигмастерин	Практически 0	25
Кампестерин	0	3
Другие ненасыщенные стерины	следы	Следы

По содержанию фитостерина (1,5 – 3%) талловое масло занимает первое место среди всех растительных масел. Гораздо беднее им масла и жиры животного происхождения (кроме спермацета и яичного желтка), которые содержат типичный для животных холестерин.

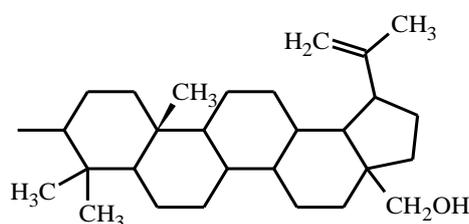
В промышленном масштабе β-ситостерин производится в США и в небольших количествах в Финляндии, в России вырабатывались опытные партии на различных предприятиях.

По данным исследователей США, Японии, Финляндии и России, ситостерин вызывает понижение уровня холестерина плазмы, ингибируя адсорбцию как эндогенного, так и экзогенного холестерина стенками кишечника. Широкое применение β-ситостерин находит для лечения и облегчения симптомов гиперплазии простаты, сделан вывод о целесообразности использования препарата для лечения и профилактики атеросклероза. Данные периодической печати убеждают также в целесообразности использования β-ситостерина как профилактической пищевой добавки в фармацевтической и пищевой промышленности, при создании пищевых продуктов: растительные масла, твердые жиры, ферментированные соевые напитки, пищевые концентраты и др. β-ситостерин является исходным веществом для получения гормонов, витаминов группы D, противоаллергенов. Витамин D очень важен для детей в раннем возрасте для предупреждения рахита.

Выявлена антивирусная активность галогенпроизводных β-ситостерина в отношении вируса гриппа А-2. Наличие значительной гиполипидемической противовирусной и антирахитической активности у некоторых производных β-ситостерина создает предпосылки получения новых эффективных биологически активных соединений на его основе.

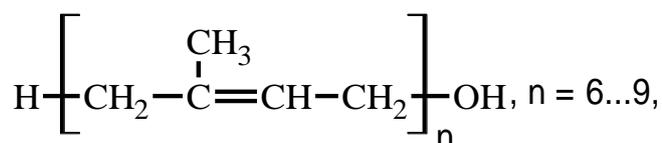
Кроме стеринов в древесине встречаются другие высокомолекулярные циклические спирты.

Отличительной особенностью березы является наличие тритерпенового спирта – бетулина (бетуленола), который обладает фунгицидным действием, но для человека не токсичен. Бетулин, кроме того, может найти применение в фармацевтической практике как вспомогательное вещество (эмульгатор для кремов и мазей), а также в технике для получения лаков и красок.



Богатый тритерпеноидный состав различных частей березы (древесины, коры, листьев, веточек) характер химического строения этих веществ, уникальность биологического действия уже изученных тритерпеноидов из березы предполагает создание препаратов противовоспалительного, гепатопротекторного (защищающего ткани печени), желчегонного, стимулирующего, противоопухолевого, ранозаживляющего, антимикробного и других видов действия на организм для создания препаратов в медицине, фармации и ветеринарии. Общее содержание тритерпеноидов (17 соединений) в коре березы бородавчатой достигает 315 г/кг в пересчете на абсолютно сухое сырье. Количество бетулина в этой сумме находится в пределах 78,1%, лупеола – 7,9%, метилового эфира бетулиновой кислоты – 4,3%, эритродиола – 2,8%, метилового эфира олеаноловой кислоты – 2,0%, бетулинового альдегида – 1,2%. На долю остальных тритерпеновых соединений приходится 3,7%.

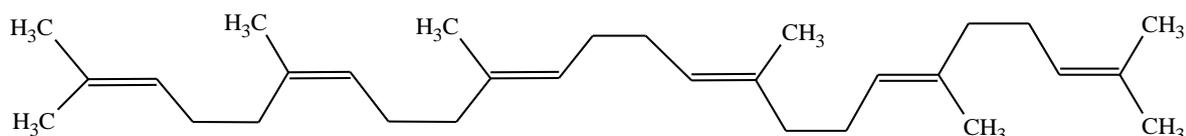
Отличительной особенностью лиственных пород является наличие полипренолов – политерпеновых спиртов, содержащих до 9...13 изопреновых единиц. Они могут быть стереорегулярными или стереонерегулярными. Например, бетулапренолы, выделяемые из древесины березы, имеют смешанную конфигурацию с преобладанием *цис*-формы:



Бетулапrenoлы не токсичны, проявляют высокие иммуно-модуляторные, противовоспалительные и фунгицидные свойства. В хвойных породах полипrenoлы встречаются только в хвое и коре.

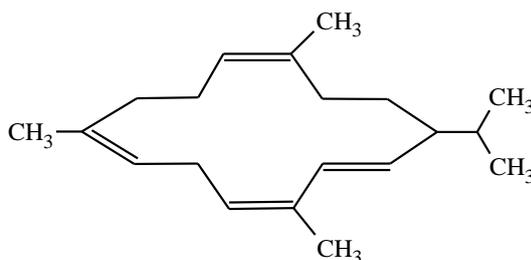
2.3. Углеводороды

Алифатические углеводороды (от ундекана $C_{11}H_{24}$ до триаконтана $C_{33}H_{68}$) составляют 0,2...0,6% от твердого остатка экстрактивных веществ. Высшие алканы образуются при декарбоксилировании свободных жирных кислот, и потому имеют нечетное число атомов углерода. К алифатическим углеводородам относится и предшественник тритерпеновых стероидов – сквален:



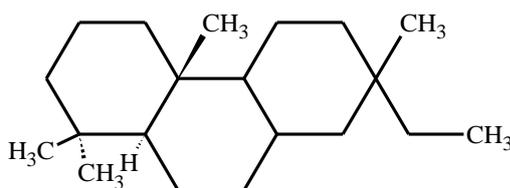
Циклические углеводороды делятся на несколько классов:

а) Цембреновые, производные цембрена, существуют в виде нескольких изомеров по положению двойных связей и их гидроксипроизводных, встречаются в смоле сосны, являются ингибиторами роста растений.

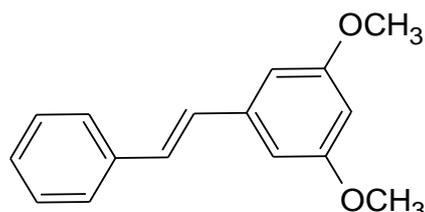
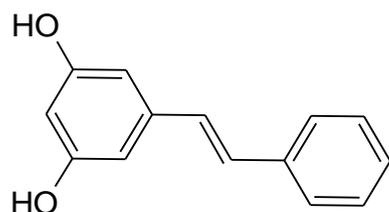


цембрен

б) Дитерпеновые (кампестерин, пимародиен), имеющие пимарановый скелет.



Среди других нейтральных соединений стоит упомянуть о пиносельвине и его диметиловом эфире, которые проявляют антигрибковые свойства.



Различие в составе экстрактивных веществ древесины лиственных и хвойных пород (табл. 32).

1. В древесине лиственных пород (береза, осина) отсутствуют смоляные кислоты.

2. Лиственная древесина отличается повышенным содержанием нейтральных веществ (спирты различного строения, углеводороды).

3. В лиственных породах среди жирных кислот встречаются насыщенные кислоты (стеариновая, пальмитиновая, лигноцериновая).

Таблица 32

Состав экстрактивных смолистых веществ в древесине различных пород

Порода дерева	Экстрактивные вещества, %			
	смоляные кислоты	свободные жирные кислоты	эфиры жирных кислот	неомыляемые вещества
Береза	2,5*	9	52	32,3
Тополь	2,0*	—	72	18
Осина	0	52	16	32
Сосна	30-41	3-8	40-60	7-12
Ель	24	8	40,5	20
Пихта	3	37	31	32

* - трудноэтерифицируемые жирные кислоты.

2.4. Использование талловых жирных кислот

Талловые жирные кислоты- продукты ректификации таллового масла, почти чистая смесь жирных кислот – 95...97%, смоляных кислот – 1...3%, неомыляемых веществ до 5%. Они применяются в лакокрасочной и химической промышленности. На основе талловых жирных кислот получают безканифольные атмосферостойкие светлые эмали и полиграфические краски. Жирные кислоты с повышенной долей смоляных кислот (18...30%) используются для изготовления канифольсодержащей лакокрасочной продукции, в основном эмалей для внутренних покрытий.

Талловые жирные кислоты являются полноценным заменителем жирных кислот растительных масел.

Гидрированные на медно-никелевом катализаторе (температура гидрирования 135...160 (160...180)°С, активность катализатора 53%, процесс ведется до достижения температуры плавления 27...30°С, либо 30...50°С) талловые жирные кислоты имеют мажеобразную консистенцию и применяются в качестве технологической смазки в металлургической промышленности при производстве тонколистового стального проката и для волочения проволоки (смоляные кислоты для получения смазки не пригодны). Использование собственно таллового масла с этой целью непригодно из-за стойкого неприятного запаха и низких смазочных свойств.

Талловые жирные кислоты марки ПЛ используют в производстве линолеума, а также вместо рыбьего жира для жирования кож. Продукт обладает хорошими противозадирными свойствами в составах смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Мыло, полученное на основе жирных кислот марки ПЛ, способствует увеличению антикоррозионной и эмульгирующей способности эмульсолов.

Талловые жирные кислоты окисляют кислородом воздуха при 200°C. Полученный продукт содержит до 19% гидроксильных групп и 35...40% димеров жирных кислот. Полимеризованные жирные кислоты пригодны для изготовления сверхтвердых волокнистых плит и синтеза алкидных смол (эмалей).

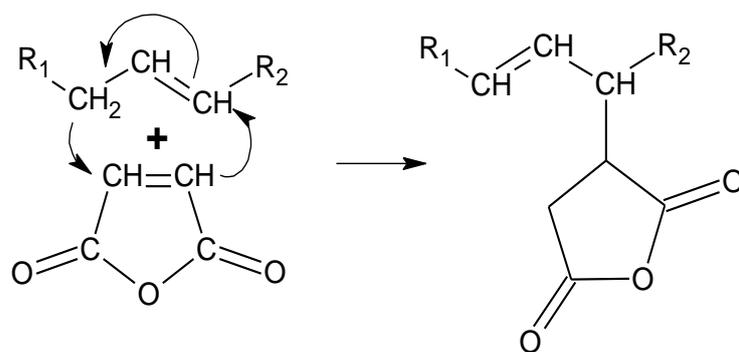
Применение жирнокислотной части таллового масла весьма разнообразно (при производстве алкидных смол, защитных покрытий, текстильных масел, гидравлических жидкостей, смазочных добавок, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и моющих средств, в качестве флотореагента при обогащении апатитных руд и в цветной металлургии). Это объясняется тем, что ЖКТМ могут заменить соответствующие высшие алифатические кислоты, высыхающие и полувысыхающие масла (касторовое и др.).

Ввиду высокого йодного числа, талловые жирные кислоты могут быть использованы как составные части для любого типа лаков, поэтому основным потребителем ЖКТМ является производство защитных и декоративных покрытий. Жирные кислоты являются уникальным сырьем для получения алкидных смол. Они вводятся для пластифицирования и уменьшения плотности сетчатой структуры. При применении ЖК получение алкидных смол осуществляется одностадийным методом при сравнительно низкой температуре (220...250°C). Алкидные смолы, модифицированные ТМ с низким содержанием смоляных кислот, дают более дешевые покрытия с хорошей водоустойчивостью.

При изготовлении модифицированных талловых масел рекомендуется поступать следующим образом. Талловое масло нагревают с многоатомным спиртом (гликолем, глицерином или пентаэритритом) около 1 ч, прибавляют фталевый ангидрид (или малеиновую кислоту) к однородной смеси и продолжают этерифицировать до желаемого кислотного числа. Таким способом получают алкиды, содержащие 25...85% жирных кислот.

Изофталевая кислота по сравнению с фталевой кислотой более реакционноспособна и образует более прочные быстросохнущие пленки.

Непредельные жирные кислоты таллового масла (такие, как олеиновая и линолевая) могут присоединять малеиновую кислоту и малеиновый ангидрид при температуре около 200°C (гидроаллильное присоединение) по схеме:



Рекомендуется добавлять 2...10% малеинового ангидрида. По методу ИГ Фарминдустрии (Германия) талловое масло обрабатывают малеиновым ангидридом при 160°C, а затем этерифицируют многоатомным спиртом при 250°C до кислотного числа 10...15. В некоторых патентах талловое масло рекомендуется непродолжительное время этерифицировать многоатомным спиртом (диэтиленгликоль, арабит, ксилит, сорбит), а затем добавлять малеиновый ангидрид.

Для получения пленкообразующих используют талловое масло с КЧ 185...192 мг КОН/г, йодным числом 150...170 г I₂/100 г, с содержанием смоляных кислот не более 2...3% и неомыляемых веществ не более 2...4%.

Методами ИК спектроскопии было показано, что алкидные смолы модифицированные сырым талловым маслом и малеиновым ангидридом, содержат нераскрытые ангидридные группы, которые взаимодействуют с цинковыми белилами с образованием солевых групп, снижая тем самым стабильность лакокрасочных материалов при хранении.

Для улучшения высыхания алкидных смол с талловым маслом к ним добавляют сиккативы или при синтезе заменяют фталевый ангидрид и глицерин компонентами с большей функциональностью. Алкидные смолы, модифицированные талловым маслом, применяют для изготовления латексных красок с повышенной водо- и морозостойкостью и хорошей адгезией. Для защиты изделий из древесины от разрушения грибами применяют краски следующего состава, в %: 20 таллового масла или алкидной смолы, этерифицированной жирными кислотам; 3 неорганических пигмента из оксидов железа или хрома (пигменты могут не использоваться); 1 дифенилдитиокарбамата ртути; 0,5 силиконового масла; 0,5 силиконовой смолы; 75 растворителя, содержащего до 50% ароматических углеводородов.

Мыла ЖКТМ (соли Ca, Pb, Co, Mn, Fe), изготавливаемые сплавлением или осаждением, являются сиккативами, равноценными по эффективности сиккативам на основе нафтенатов, но они более вязкие и менее растворимы в растворителях, что затрудняет изготовление сиккативов с высоким содержанием металлов.

Жирнокислотная фракция таллового масла может быть использована для получения флотационных реагентов-собирателей типа алкилсульфатов (смесь ненасыщенных и оксиалкилсульфатов), алкиламидосульфонов и алкиламидоацетатов. Их основное преимущество – получение концентратов

из труднообогатимых руд редких и цветных металлов более высокого качества.

Кроме самих жирных кислот находят применение их производные – сложные эфиры с алифатическими спиртами, главным образом, с низшими.

Реакцию проводят в условиях кислотного катализа с избытком спирта. С увеличением молекулярной массы спирта процесс снижения кислотного числа ускоряется.

Эфиры таллового масла и одноатомных спиртов (метилового, этилового, пропилового, бутилового, амилового) могут найти применение для производства смазочных масел в текстильной промышленности. Для получения смазочного масла употребляют метиловый эфир сырого таллового масла, в котором растворено 25% серы. Сульфопродукт смешивают с 8,16 или 24% мазута, что дает соответственно 6,4 или 2% серы в смеси. Продукт сульфирования эфиров таллового масла рекомендован для широкого применения в жирующих композициях в качестве эмульгатора при производстве хромовых кож для верха обуви.

На основе алифатических эфиров жироненасыщенных кислот таллового масла (ЖКТМ) разработана технология получения ПАВ. Этерификация метиловым спиртом при 80°C в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и H₂SO₄ (концентрация катализатора 3%, мольное соотношение CH₃OH : ЖКТМ = 3 : 1). В этих условиях смоляные кислоты не претерпевают заметных изменений, а выход эфиров жирных кислот составляет 99,5%. При определенных условиях непрерывной нейтрализации реакционной смеси водным раствором КОН не образуется эмульсия, а полученные эфиры отличаются высокой чистотой и имеют кислотное число, близкое к нулю. Полученный водный раствор калиевых солей смоляных кислот можно использовать как эффективный эмульгатор для технических целей. Все жирные кислоты C₁₈ таллового масла этерифицируются с равными скоростями, а реакционная способность метилового спирта значительно выше, чем у других спиртов. Полученные эфиры жирных кислот могут быть использованы в синтезе смазочно-охлаждающих жидкостей.

При изучении процесса глубокой переработки ЖКТМ было показано, что реакционная способность кислот C₁₈ при этерификации практически одинакова. Найдены условия, при которых в реакции димеризации вступают только эфиры линолевой и линоленовой кислот без участия эфира олефиновой кислоты. Предложен способ получения эфиров олеиновой и стеариновой кислот, заключающийся в каталитическом гидрировании метиловых эфиров жирных кислот. Проведены исследования кинетики щелочного гидролиза метиловых эфиров олеиновой и стеариновой кислот с целью получения эмульгаторов для эмульсионной полимеризации.

Эфиры ЖКТМ могут использоваться как смазочные материалы, обладающие хорошим биологическим разложением (приблизительно 98% за 21 день – согласно тесту СЕС L-33-A-93) и нетоксичностью. В частности, неплохие результаты ожидаются от смазок, состоящих из смеси кальциевых солей и сложных эфиров ЖКТМ. В кожевенной промышленности подобные

эфиры применяются для жирования кож. При гидрировании эфиров получают высшие жирные спирты. В связи с подорожанием нефтяного сырья может оказаться выгодной переработка эфиров в синтез-газ при селективном окислении в автотермическом режиме при малых временах контакта на блочных катализаторах (Rh/пенкорунд). Метилловые эфиры применяются для синтеза соответствующих сульфонов, используемых как поверхностно-активные вещества. Метилловые эфиры ЖКТМ в настоящее время используются в качестве исходного сырья для синтеза диметилловых эфиров димерных кислот. Достаточно перспективным представляется использование метилловых и этиловых эфиров ЖКТМ в качестве биодизеля, а также как исходного сырья при синтезе одного из видов ПАВ – жиросахаров. Однако эфиры жирных кислот таллового масла не являются промышленными продуктами.

Эпоксицированные эфиры таллового масла хорошо совмещаются (в диапазоне до 40%) с поливинилхлоридом и оказывают на него пластифицирующее воздействие (при содержании до 35%).

Эпоксицирование эфиров низших спиртов и очищенных жирных кислот таллового масла улучшает их совместимость с винильными смолами. Эпоксицированные эфиры задерживают автокаталитическое разложение поливинилхлорида, эпоксицидные группы этих эфиров вступают в реакцию с HCl, образуя хлоргидрин.

Для получения *O*-ациламино кислот, пригодных в качестве эмульсионных средств, предложено проводить реакцию жирных кислот (олеиновой или миристиновой) или таллового масла с гидроксиламинокислотой в присутствии липазы.

С целью получения стеариновой кислоты, используемой в качестве активатора вулканизации и диспергатора ингредиентов разработана технология ее получения на основе жирных кислот таллового масла с предварительным получением их алифатических эфиров. Наилучшие результаты наблюдаются в присутствии катализаторов КПП и Ni на кизельгуре. КПП (палладиевый катализатор) используется для гидрирования ацетиленовых соединений, имеет хорошие механические свойства и легко регенерируется. Для получения метилстеарата более выгодно использовать более дешевый катализатор – никель на кизельгуре, но при этом необходимо использовать более высокую температуру: 180...200°C. В наиболее оптимальных условиях, при температуре 190°C и давлении 1,0 МПа, степень превращения гидрируемых компонентов составляет не менее 90%.

Нагревая жирные кислоты таллового масла или их смесь со смоляными кислотами с S и I₂, добиваются превращения 90% жирных кислот, содержащих группы –CH=CHCH₂CH=CH–, в кислоты, не содержащие указанную группу. Жирные кислоты при этом изомеризуются, а смоляные – изомеризуются и диспропорционируются.

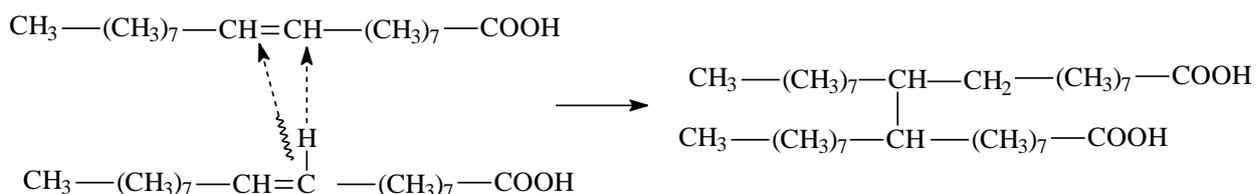
Гидразиды ЖКТМ предложено использовать в качестве комплексантов металлов и экстрагентов цветных металлов (в частности, ниобия и тантала), а также ингибиторов коррозии.

ЖКТМ применяются также для получения эпоксиэфиров, фенольных смол, димерных кислот, присадок к маслам и для других продуктов.

2.5. Реакции жирных кислот таллового масла

Несопряженные двойные связи жирных кислот при нагревании мигрируют и становятся сопряженными (без кислорода $> 200^\circ\text{C}$; в присутствии кислорода $> 60^\circ\text{C}$). С повышением температуры непредельные соединения образуют димеры и олигомеры, при этом увеличивается плотность и вязкость, уменьшается йодное число.

Олеиновая кислота при 225°C образует 60% димеров:

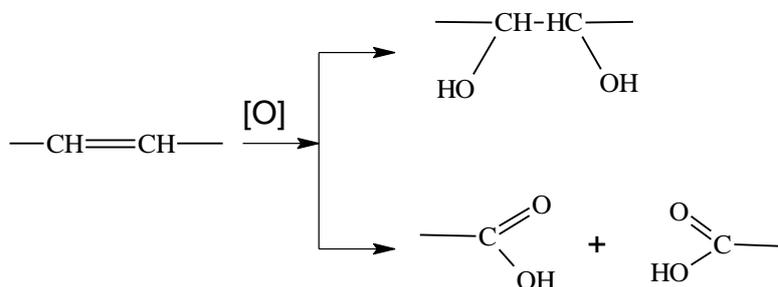


При температуре выше 200°C сначала образуются нециклические, затем моно- и бициклические димеры.

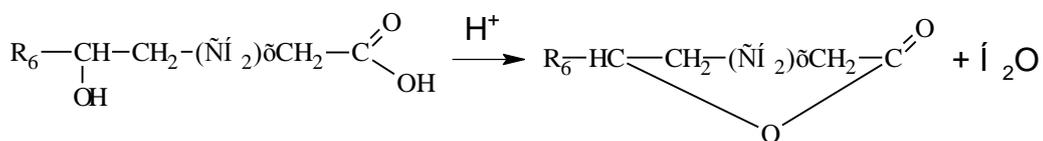
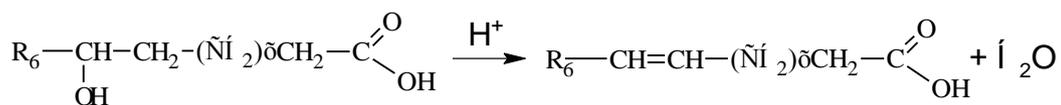
При температуре выше 225°C образуются ангидриды жирных кислот – высококипящие вещества. Этот процесс обратимый и для его инверсии в систему вводят водяной пар.

При высокой температуре кислоты легко этерифицируются (катализатор – сильные минеральные кислоты) алифатическими и терпеновыми спиртами, содержащимися в нейтральных веществах. Терпеновые спирты образуют эфиры с жирными кислотами ($250 - 270^\circ\text{C}$, β -ситостерин и олеиновая кислота). Фитостерины активны при температуре выше 220°C .

Окисление непредельных соединений приводит к образованию структур следующего строения:



Оксикислоты при температуре дегидратируются с образованием лактонов (высококипящих веществ), устойчивых к гидролизу:



Талловое масло удалось превратить в жидкую смесь с высоким содержанием ароматических углеводородов при нагревании на катализаторах типа ZSM при температурах 350 – 500°C и временем реакции 1 – 3 ч. Состав полученной смеси близок к составу промышленного газаolina, что свидетельствует о возможности ее использования в качестве топлива.

При гидрировании таллового масла с предварительной очисткой и обессериванием получают смесь алифатических спиртов и смоляных кислот.

Библиографический список

1. Simonsen J., Barton D.H.R. The Terpenes. V. III. – Cambridge: University Press, 1952. – 579 p.
2. Комшилов Н.Ф. Состав канифоли и строение смоляных кислот сосны и ели. – М.- Л.: АН СССР, 1955. – 75 с.
3. Де Майо П. Терпеноиды. – М.: ИЛ, 1963. – 253 с.
4. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. – М.: Лесная промышленность, 1964. – 481 с.
5. Толстикова Г.А. и др. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. –Новосибирск: – ГЕО, 2011. – 395 с.
6. Пентегова В.А. и др. Терпеноиды хвойных растений. – Новосибирск: Наука СО, 1987. – 96 с.
7. Владимирова Т.М. и др. Получение и переработка талловых продуктов: моногр. – Архангельск.: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2008. – 155 с.
8. Лазурьевский Г.В, Терентьева И.В., Шамшурин А.А.. Практические работы по химии природных соединений. Методы выделения, разделения и идентификация. – М.: Высш. шк., 1966. Вып. 1. – 192 с.
9. Handbook on oleoresin and pine chemicals (rosin, terpene derivatives, tall oil, resin and dimmer acids). H.Panda. – Asia Pacific Buisness Press Inc. 2008. – 608 p.
10. Рогоза Л.Н. и др. Препаративная химия терпеноидов. В 5 ч. Ч. 2(3). Смоляные кислоты – абиетиновая, дегидроабиетиновая, ламбертиановая, пимаровая, изопимаровая, левопимаровая. – М.: Академиздат, 2013. – 316 с.

11. Справочник лесохимика / С.В.Чудинов, А.Н.Трофимов, Г.А.Узлов и др. 2-е изд. М.: Лесная промышленность, 1987. – 272 с.
12. ГОСТ 19113-84. Канифоль сосновая. Технические условия.
13. ГОСТ 14201-83. Канифоль талловая. Технические условия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ.....	4
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСИНЫ.....	-
Экстрактивные вещества древесины и их выделение.....	-
Глава 1. СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ.....	7
1.1. Строение и классификация смоляных кислот.....	-
1.2. Методы выделения индивидуальных смоляных кислот.....	12
1.3. Химическая модификация смоляных кислот (канифоли).....	18
1.3.1. Модификация смоляных кислот с участием С=C-связей.....	-
1.3.2. Модификация смоляных кислот с участием карбоксильной группы.....	26
1.3.3. Характеристики растворителей.....	34
1.4. Применение канифоли и продуктов ее модификации.....	36
1.5. Анализ смоляных кислот (канифоли).....	38
Глава 2. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ ТАЛЛОВОГО МАСЛА.....	42
2.1. Строение и классификация жирных кислот.....	-
2.2. Нейтральные вещества.....	45
2.2.1. Омыляемые нейтральные вещества.....	47
2.2.2. Неомыляемые нейтральные вещества.....	-
2.2.3. Спирты смолистых веществ древесины.....	48
2.3. Углеводороды.....	53
2.4. Использование талловых жирных кислот.....	54
2.5. Реакции жирных кислот таллового масла.....	59
Библиографический список.....	60