

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.32+547.46+541.128
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>

Поступила в редакцию 26.06.2018
Received 26.06.2018

М. П. Бей¹, Н. В. Пучкова¹, А. П. Ювченко¹, А. В. Барановский²

¹*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

НОВЫЕ АДДУКТЫ СКИПИДАРА, КАНИФОЛИ С ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация. Исследована реакция сосновой живичной канифоли, скипидара и его компонентов (α -пинен, Δ^3 -карен, α -терпинен) с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой. Показано, что α -терпинен, в отличие от α -пинена и Δ^3 -карена, взаимодействует с цитраконовым ангидридом с образованием ранее неизвестного продукта реакции циклоприсоединения, структура которого была установлена методом двумерной спектроскопии ЯМР. Скипидар и итаконовая кислота взаимодействуют с получением сложной смеси продуктов, в том числе эфиров терпеновых спиртов и итаконовой кислоты. Изучено взаимодействие канифоли и цитраконового ангидрида при 140–180 °С в течение 0,5–8 ч с использованием каталитических добавок H_2SO_4 , $MgCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ и получены новые канифольно-цитраконовые аддукты, содержащие до ~70 % цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров $C^{15}-CH_3$ и $C^{16}-CH_3$ в эквимолярном соотношении. Установлено, что наиболее высокое содержание $C^{15}-CH_3$ изомера цитраконопимаровой кислоты (35,5–36,0 %) в аддуктах достигается при проведении реакции сосновой живичной канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в присутствии 1–2 мас. % H_2SO_4 в течение 4–8 ч. При температуре реакции 140–160 °С количество изомеров цитраконопимаровой кислоты в аддуктах уменьшается и составляет 30–50 %. Разработанные аддукты представляют интерес для создания импортозамещающих композиционных материалов различного функционального назначения (адгезивов, модификаторов полимерных композиций, в том числе резиновых смесей для производства шин, компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей и др.).

Ключевые слова: канифоль, скипидар, α -пинен, Δ^3 -карен, α -терпинен, цитраконовый ангидрид, итаконовая кислота

Для цитирования. Новые аддукты скипидара, канифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой / М. П. Бей [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 434–441. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>

M. P. Bei¹, N. V. Puchkova¹, A. P. Yuvchenko¹, A. V. Baranovsky²

¹*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

NEW ADDUCTS OF TURPENTINE AND ROSIN WITH CITRACONIC ANHYDRIDE AND ITACONIC ACID

Abstract. The reaction of pine gum rosin, turpentine and its components (α -pinene, Δ^3 -carene, α -terpinene) with citraconic anhydride and itaconic acid was investigated. It was shown that α -terpinene, in contrast to α -pinene and Δ^3 -carene, reacts with citraconic anhydride to give the unknown cycloaddition reaction product. Its structure was studied by the 2D NMR spectroscopy. Turpentine reacts with itaconic acid forming a complex mixture that contains esters of terpenic alcohols and itaconic acid. Reaction of rosin with citraconic anhydride was studied at 140–180 °C within 0.5–8 hrs in presence of catalytic amounts of H_2SO_4 , $MgCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ and new citraconopimaric adducts containing up to ~70 % of citraconopimaric acid as a mixture of two $C^{15}-CH_3$ and $C^{16}-CH_3$ isomers in equimolar ratio. The highest content of $C^{15}-CH_3$ isomer of citraconopimaric acid (35.5–36.0 %) in the adducts was reached within 4–8 hrs at 180 °C in presence of 1–2 mass. % H_2SO_4 . The reaction of rosin with citraconic anhydride at 140–160 °C leads to the formation of adduct containing up to 30–50 % of citraconopimaric acid isomers. The synthesized adducts may be used for production of composite materials for different applications (adhesives, polymer composite additives including rubber blends for tire production, components of grease-cooling liquids).

Keywords: rosin, turpentine, α -pinene, Δ^3 -carene, α -terpinene, citraconic anhydride, itaconic acid

For citation. Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovsky A. V. New adducts of turpentine and rosin with citraconic anhydride and itaconic acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 434–441 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>

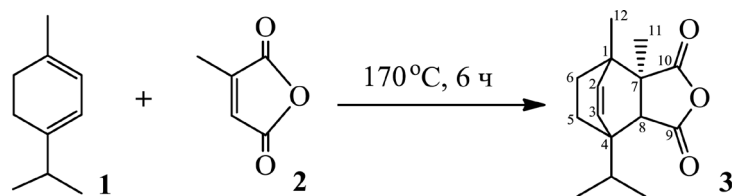
В Республике Беларусь имеется достаточная сырьевая лесохимическая база (живица, из которой получают востребованные продукты – живичную канифоль и скипидар). Получение и использование только канифоли и скипидара экономически нецелесообразно. На основе канифоли, скипидара могут быть получены вторичные терпеноидные продукты, в том числе индивидуальные химические соединения для использования в различных отраслях промышленности (электротехнической, лакокрасочной, деревообрабатывающей, полимерной, резинотехнической и др.) [1], так, например, за рубежом 95–97 % от общего производства скипидара расходуется на получение из него ценных компонентов [2].

Ранее была показана перспективность получения терпеномалеиновых смол, представляющих собой продукт взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с малеиновым ангидридом, для практического использования их в рецептурах резиновых смесей при производстве шин, а также для получения антимикробных и антикоррозионных добавок для пропитки кабельной пряжи и крепированной бумаги [3]. Канифоль взаимодействует с диенофилами с образованием диеновых аддуктов [1]. Малеинизированная канифоль, получаемая реакцией смоляных кислот канифоли и малеинового ангидрида, находит широкое применение в промышленности [4]. Между тем применение доступных и менее токсичных по сравнению с малеиновым ангидридом диенофилов (итаконовая кислота, цитраконовый ангидрид) в реакциях терпеновых углеводородов скипидара, смоляных кислот канифоли и последующая химическая модификация образующихся аддуктов представляют научный и практический интерес. Итаконовая кислота является промышленным химическим продуктом, получаемым ферментацией углеводов (сахароза, глюкоза и ксилоза). Ее суммарное производство в мире оценивается в ~41000 т/год [5]. Цитраконовый ангидрид легко получается из итаконовой кислоты при нагревании выше температуры плавления (172 °С) [6]. Ранее нами было показано, что реакция канифоли и итаконовой кислоты при 170–200 °С в течение 9–13 ч приводит к смеси продуктов присоединения левопимаровой кислоты и цитраконового ангидрида (изомерных цитраконопимаровых кислот (ЦПК)) и не вступивших в реакцию смоляных кислот [7].

В настоящей работе исследованы взаимодействие скипидара и его индивидуальных компонентов (α -пинен, Δ^3 -карен, α -терпинен) с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой, а также влияние условий реакции (продолжительность, температура, катализатор) на состав продукта взаимодействия сосновой живичной канифоли и цитраконового ангидрида.

Установлено, что скипидар и его индивидуальные компоненты (α -пинен, Δ^3 -карен), в отличие от реакции с малеиновым ангидридом [8], не взаимодействуют с цитраконовым ангидридом (170 °С, 16 ч, в том числе при использовании диглима в качестве растворителя), что, вероятно, связано с дезактивацией двойной связи метильной группы в цитраконовом ангидриде, и подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , ВЭЖХ и ГЖХ. Введение катализатора (0,1 % P_2O_5 , 1 и 5 % фосфорно-вольфрамовой гетерополикислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) также не приводит к образованию аддуктов цитраконового ангидрида и монотерпенов, при этом по данным ГЖХ при использовании гетерополикислоты протекает частичная изомеризация углеводородов скипидара с образованием смеси, содержащей *n*-цимол (28,9–51,5 %), ментены (26,5–29,1 %), *m*-цимол (1,8–11,2 %), что подтверждается литературными данными по изомеризации α -пинена на гетерополикислоте [9]. При взаимодействии реакционноспособного монотерпенового диена – α -терпинена **1** и цитраконового ангидрида **2** (170 °С, время реакции – 6 ч) выделен неизвестный ранее индивидуальный продукт циклоприсоединения **3** по реакции Дильса–Альдера с выходом 36,8 % (рис. 1).

Методом 2D ЯМР спектроскопии выполнено полное отнесение сигналов, изучена структура полученного аддукта **3** и установлено, что ангидридный цикл находится в *эндо*-конфигурации, метильные группы – в *визинальном* положении. Отнесения атомов водорода выполнены путем анализа спектров ЯМР ^1H и корреляционных спектров COSY и NOESY. Отнесения атомов угле-

Рис. 1. Схема реакции цитраконового ангидрида и α -терпиненаFig. 1. Reaction of citraconic anhydride with α -terpinene

рода в спектрах ^{13}C были сделаны на основе анализа спектров ЯМР ^{13}C , DEPT и корреляционных спектров HSQC и HMBC. Отнесения четвертичных атомов углерода основаны на следующих наблюдениях в спектре HMBC: ядро C^1 имеет кросс-пик с протонами при C^2 , C^3 и C^6 , а C^4 – с протонами при C^2 , C^3 , C^6 , C^8 и изопропильной группы. Отнесение и дифференциация сигналов углеродов ангидридной группы осуществлена за счет наблюдения кросс-пика C^{10} с протонами C^{11} . Для C^9 такой сигнал отсутствует. Стереохимия присоединения и конфигурация 11-метильной группы следует из следующих наблюдений в спектре NOESY. Протон при C^8 имеет кросс-пики с протонами изопропильной метильной группы, что подтверждает *cis*-расположение 11-метильной группы и 8-Н в аддукте, у C^8H наблюдаются также слабое взаимодействие с C^6H_{ax} , что указывает на *эндо*-конфигурацию ангидридного цикла.

Скипидар и итаконовая кислота взаимодействуют с образованием сложной смеси продуктов, не содержащей исходных компонентов – α -пинена, Δ^3 -карена (по данным спектроскопии ЯМР ^1H). Итаконовая кислота выступает и в качестве катализатора, и в качестве одного из реагентов. При этом, по литературным данным [11], возможно протекание кислотно-катализируемой изомеризации α -пинена с образованием терпеновых углеводородов (камфен, фенхен, α - и γ -терпинены), а также ацилоксилирование α -пинена, приводящее к эфирам терпеновых спиртов (терпинеола, борнеола, изоборнеола, фенхола) и итаконовой кислоты.

Изучено взаимодействие канифоли и цитраконового ангидрида при 140–180 °C в течение 0,5–8 ч, в том числе с использованием каталитических добавок H_2SO_4 (0,5, 1 и 2 мас. %), MgCl_2 (1 мас. %), AlCl_3 (1 мас. %), FeCl_3 (1 мас. %) и определено влияние условий реакции (температура, катализатор) на состав реакционного продукта. Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и спектроскопии ЯМР ^1H установлено, что в результате взаимопревращения смоляных кислот абиетинового типа (абиетиновой **4**, неоабиетиновой **5**, палостровой **6**) в левопимаровую кислоту **7**, которая необратимо вступает в реакцию Дильса–Альдера, происходит образование аддуктов канифоли и цитраконового ангидрида (КЦА), содержащих до ~70 % ЦПК (преимущественно соединения **8 а, б**, рис. 2), а также дегидроабиетиновую, пимаровую и изопимаровую кислоты. Условия получения аддуктов КЦА и их свойства приведены в табл. 1.

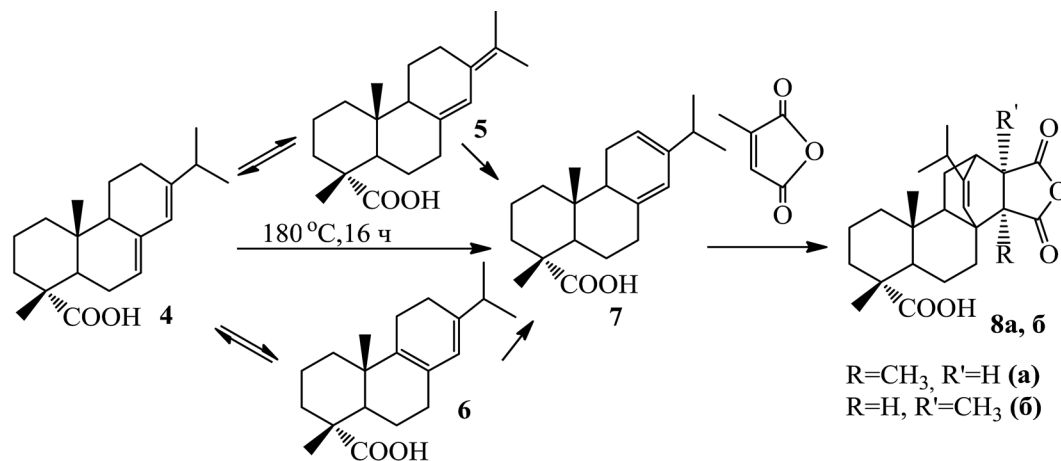


Рис. 2. Схема реакции смоляных кислот канифоли и цитраконового ангидрида

Fig. 2. Reaction of resin acids of rosin with citraconic anhydride

С помощью спектроскопии ЯМР ^1H установлено, что во всех полученных аддуктах канифоли и цитраконового ангидрида изомеры **8 а**, **б** образуются в равных количествах, что позволило провести количественный анализ содержания ЦПК методом ВЭЖХ путем определения содержания только изомера **8 а**.

Таблица 1. Аддукты канифоли и цитраконового ангидрида
Table 1. Adducts of rosin and citraconic anhydride

Условия реакции			Свойства аддуктов	
температура реакции, °С	время реакции, ч	катализатор	t_p , °С	КЧ, мг КОН/г
140	4	–	44–48	261,0
140	8	–	56–58	257,4
160	4	–	58–61	258,1
160	8	–	59–62	259,5
180	4	–	70–74	245,0
180	8	–	98–103	266,6
180	4	0,5 % H_2SO_4	70–75	265,3
180	8	0,5 % H_2SO_4	83–86	269,3
180	4	1 % H_2SO_4	74–76	267,7
180	8	1 % H_2SO_4	88–91	276,3
180	4	2 % H_2SO_4	76–85	265,3
180	8	2 % H_2SO_4	88–97	279,3
180	4	1 % MgCl_2	73–77	265,3
180	8	1 % MgCl_2	89–92	269,3
180	4	1 % AlCl_3	72–74	251,8
180	8	1 % AlCl_3	92–95	261,0

Установлена зависимость содержания ЦПК в аддукте КЦА от температуры: при повышении температуры реакции от 140 до 180 °С (продолжительность 8 ч) количество образующегося изомера **8 а** увеличивается в ~1,3 раза (от 20,7 до 27,1 мас. %, рис. 3).

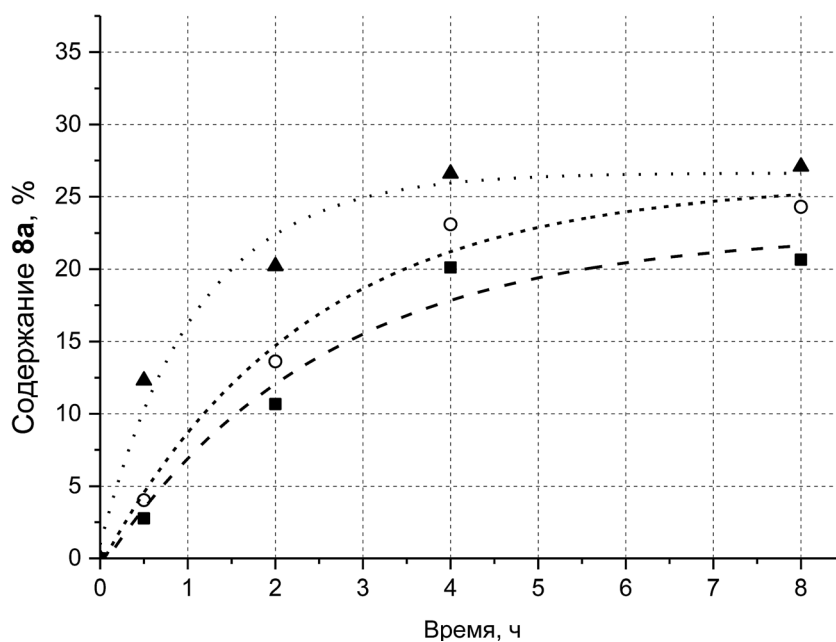


Рис. 3. Зависимость содержания $\text{C}^{15}\text{-CH}_3$ изомера ЦПК **8 а** в КЦА от времени и температуры реакции:

■ – 140 °С; ○ – 160 °С; ▲ – 180 °С

Fig. 3. CPA $\text{C}^{15}\text{-CH}_3$ isomer **8 а** content in RCA versus reaction time and temperature: ■ – 140 °С; ○ – 160 °С; ▲ – 180 °С

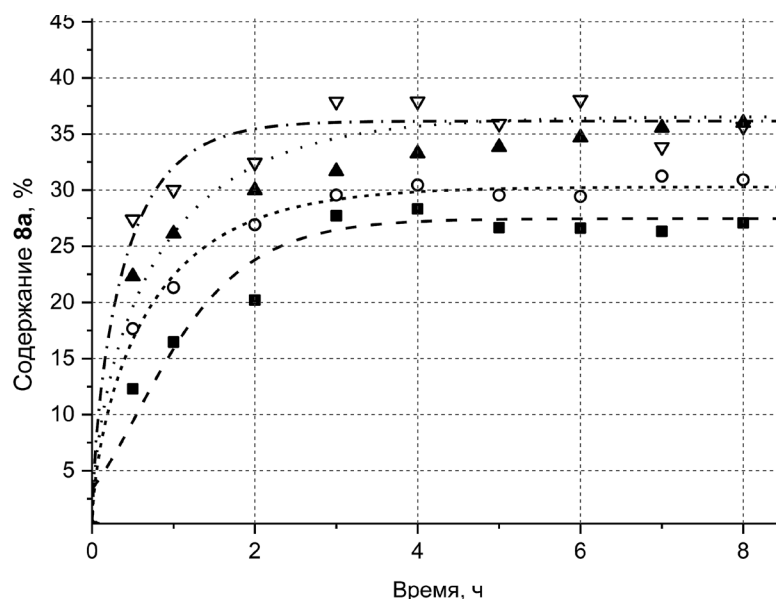


Рис. 4. Зависимость содержания $C^{15}-CH_3$ изомера ЦПК **8 а** в КЦА от концентрации катализатора (H_2SO_4) при температуре реакции $180\text{ }^\circ\text{C}$: ■ – без катализатора; ○ – 0,5 %; ▲ – 1 %; ▽ – 2 %

Fig. 4. CPA $C^{15}-CH_3$ isomer **8 а** content in RCA versus catalyst (H_2SO_4) concentration at $180\text{ }^\circ\text{C}$: ■ – no catalyst; ○ – 0,5 %; ▲ – 1 %; ▽ – 2 %

Изучено влияние катализатора – H_2SO_4 (0,5, 1 и 2 мас. %) на реакцию цитраконового ангидрида и канифоли при $140\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,5–8 ч. Установлено, что при этом происходит образование аддуктов канифоли и цитраконового ангидрида (КЦА) с содержанием цитраконопи-маровой кислоты (ЦПК) до ~70 %. Методом ВЭЖХ установлено, что содержание в аддукте $C^{15}-CH_3$ изомера ЦПК **8 а** составляет 12,3–36,0 мас. % (рис. 4). Наиболее высокое содержание ЦПК (до 36,0 мас. %) достигается при использовании в качестве катализатора 1 и 2 мас. % H_2SO_4 (температура реакции $180\text{ }^\circ\text{C}$), при этом увеличение продолжительности реакции более 4 ч практически не влияет на содержание ЦПК (от 35,5 до 36,0 мас. % $C^{15}-CH_3$ изомера ЦПК **8 а**). Уменьшение концентрации H_2SO_4 до 0,5 мас. % снижает содержание изомера **8 а** в ~1,2 раза (с 36,0 до 30,3 мас. %) по сравнению с использованием 1 и 2 % H_2SO_4 ($180\text{ }^\circ\text{C}$, 8 ч).

Применение 1 % $MgCl_2$ ($180\text{ }^\circ\text{C}$, 8 ч) позволяет увеличить содержание ЦПК в аддуктах по сравнению с некаталитической реакцией и с использованием H_2SO_4 (0,5 мас. %) в ~1,2 раза (содержание изомера **8 а** увеличивается от 27,1 до 31,7 мас. %), однако менее эффективно, чем H_2SO_4 в концентрации 1 и 2 мас. %. Применение в качестве катализатора 1 мас. % $AlCl_3$ ведет к уменьшению содержания ЦПК в аддуктах по сравнению с некаталитической реакцией, что может быть объяснено протеканием побочных реакций смоляных кислот под действием сильной кислоты Льюиса. Использование каталитических добавок $FeCl_3$ (1 мас. %) ведет к разложению смоляных кислот канифоли; образование ЦПК практически не наблюдается.

Из аддуктов КЦА, полученных с применением 1 и 2 мас. % H_2SO_4 , кристаллизацией из CCl_4 выделена ЦПК в виде двух изомеров **8 а** и **8 б** с выходами 14–21 мас. % (соотношение изомеров $C^{15}-CH_3:C^{16}-CH_3$ составляет 1 : 0,27–0,36) (табл. 2).

Таблица 2. Выделение смеси изомеров ЦПК из аддукта канифоли и цитраконового ангидрида

Table 2. CPA isomers isolation from the adduct of rosin and citraconic anhydride

$T, ^\circ\text{C}$	Содержание $H_2SO_4, \%$	Масса выделенных изомеров 8 а , б из 2 г КЦА (после выдерживания в течение 30 мин при $135\text{ }^\circ\text{C}$), г	Соотношение $C^{15}-CH_3; C^{16}-CH_3$ изомеров ЦПК
180	1	0,42 (0,39)	1:0,31
	2	0,49 (0,42)	1:0,36
160	1	0,33 (0,28)	1:0,30
	2	0,32 (0,30)	1:0,27

Примечание. Время реакции – 8 ч.

Используя метод анализа смоляных кислот и диеновых аддуктов канифоли спектроскопией ЯМР [12], было определено содержание непрореагировавших смоляных кислот и $C^{15}-CH_3$, $C^{16}-CH_3$ изомеров ЦПК **8 а**, **б** в полученных аддуктах. Установлено, что в ЯМР 1H спектрах продуктов взаимодействия цитраконового ангидрида и канифоли присутствует сигнал винильного протона в области 5,43 м.д., который не может быть отнесен к смоляным кислотам канифоли и $C^{15}-CH_3$, $C^{16}-CH_3$ изомерам ЦПК **8 а**, **б**, указывающий на возможное образование третьего изомера ЦПК с экзо-конфигурацией ангидридного цикла, аналогично продуктам реакции метилового эфира канифоли с цитраконовым ангидридом [13]. Применение H_2SO_4 ведет к увеличению содержания дегидроабетиновой кислоты в конечном продукте (в реакции канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в течение 2, 4 или 8 ч ее содержание составляет 8,4–9,8 %, в присутствии 2 % H_2SO_4 в этих условиях – 14,5–15,5 %).

Таким образом, установлено, что наиболее высокое содержание ЦПК в виде двух изомеров **8 а**, **б** (до ~70 %) достигается при проведении реакции сосновой живичной канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в присутствии 1–2 % H_2SO_4 в течение 4–8 ч. При проведении реакции при 140–160 °С содержание ЦПК составляет 30–50 %. В этих условиях в реакционных продуктах присутствуют непрореагировавшие абетиновая **4** и палюстровая **6** кислоты (24–51 %).

Разработанные аддукты представляют интерес для создания импортозамещающих композиционных материалов различного функционального назначения (адгезивов, модификаторов полимерных композиций, в том числе резиновых смесей для производства шин, компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей и др.) [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре BrukerTensor 27 в таблетках KBr. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Accela с масс-детектором LCQ Fleet в режиме химической ионизации (APCI) с детектированием положительных ионов. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе Хромос-ГХ 1000, используя капиллярную колонку с фазой CW-20M (полиэтиленгликоль) длиной 70 м. Протекание реакции контролировали методом ТСХ на пластинках с силикагелем 60 F₂₅₄ (Merck Art. 7734). Адсорбционную хроматографию проводили на силикагеле Merck Silicagel 60.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре AVANCE 500 фирмы Bruker-Biospin с рабочей частотой 500,03 и 125,73 МГц для ядер 1H и ^{13}C соответственно с использованием 5-мм широкополосного датчика (BBO) с Z-градиентом. Спектры зарегистрированы при температуре образца 293 К для растворов в $CDCl_3$, в качестве внутреннего стандарта использовался остаточный сигнал растворителя δ 7,26 (1H), 77,16 (^{13}C). Корреляционные спектры (HSQC, COSY, TOCSY, HMBC, NOESY) зарегистрированы и обработаны с использованием стандартного программного обеспечения фирмы Bruker-Biospin.

Хроматографический анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Ultimate 3000» фирмы Thermo Scientific. Хроматографическое разделение проводили на стальной колонке длиной 15 см, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненной фазой AppliChrom® OTU TriKala C₁₈ с размером частиц 5 мкм и размером пор 105 Å. Температура колонки – 25 °С, время анализа – 20 мин, рабочая длина волны – 240 нм. Элюирование проводили в изократическом режиме. Подвижная фаза для ВЭЖХ: 70 об. % – ацетонитрил, 27 об. % – метанол, 3 об. % – уксусная кислота.

Состав соснового живичного скипидара (ОАО «Лесохимик», г. Борисов): α -пинен (49,1 %), Δ^3 -карен (35,6 %), терпинолен (4,5 %), дипентен (4,4 %), α -терпинен (0,7 %), *n*-цимол (0,3 %).

Цитраконовый ангидрид получали изомеризацией и дегидратацией итаконовой кислоты при нагревании до 165–180 °С в присутствии Na_2SO_4 [6].

Цитраконопимаровую кислоту в виде смеси изомеров $C^{15}-CH_3$, $C^{16}-CH_3$ выделяли из аддукта канифоли и цитраконового ангидрида по ранее разработанной методике [7].

Аддукт цитраконового ангидрида и α -терпинена 3. Смесь 10,0 мл α -терпинена (0,062 моль) и 5,6 мл (0,062 моль) свежеперегнанного цитраконового ангидрида выдерживали при температуре 170 °С в течение 6 ч при перемешивании. Реакционную смесь охлаждали до 18–20 °С и остав-

ляли на 48 ч для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2 раза по 2 мл гексана, высушивали 2 ч при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Получили 5,65 г (выход 36,8 %), т. пл. 111–113 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,97 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7 Гц), 1,05 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7 Гц), 1,14 м (1H, C^6H_{eq}), 1,36 м (2H, C^5H_2), 1,38 с (3H, C^{11}H_3), 1,39 с (3H, C^{12}H_3), 1,75 м (C^6H_{ax}), 2,25 секстет (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7 Гц), 2,67 с (1H, C^8H), 6,03 д (1H, C^3H), 6,09 д (1H, C^2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 16,70, 18,19 (C^{14} , C^{15}), 18,85 (C^{11}), 19,37 (C^{12}), 22,48 (C^5), 29,10 (C^6), 29,37 (C^{13}), 38,42 (C^1), 44,42 (C^4), 52,13 (C^7), 55,87 (C^8), 135,62 (C^3), 139,93 (C^2), 170,60 (C^9), 175,63 (C^{10}). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2878, 1835, 1766, 1659, 1471, 1289, 1203, 1016, 927. Масс-спектр, m/z : 249 $[\text{M}+1]^+$.

Аддукт скипидара и итаконовой кислоты. Смесь 20,0 мл скипидара и 16,4 г итаконовой кислоты перемешивали 4 ч при температуре 170 °С, 8 ч при 180 °С. Получили 30,95 г, вязкое масло, кислотное число 287 мгКОН/г. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2871, 1843, 1769, 1695, 1446, 1383, 1229.

Аддукт канифоли и цитраконового ангидрида (общая методика). В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и насадкой для ввода инертного газа, загружали 50,0 г канифоли и нагревали до 140 °С. К полученному расплаву добавляли 11,9 мл цитраконового ангидрида и катализатор. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании в токе инертного газа (аргон) при температуре 140–180 °С в течение 0,5–8 ч, периодически отбирая пробы. Кислотное число, мг КОН/г: 254–279 (после отмывки H_2SO_4), 247–275 (катализатор AlCl_3), 265–269 (катализатор MgCl_2). Температура размягчения, °С: 45–97 (H_2SO_4), 46–95 (AlCl_3), 48–92 (MgCl_2).

Для выполнения ВЭЖХ из отобранных проб реакционной смеси удаляли катализатор. Для образцов с использованием H_2SO_4 навеску реакционного продукта массой 1 г растворяли в 15 мл хлороформа и промывали 3 раза по 50 мл дистиллированной водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли и продукт сушили при 50 °С в течение 1 ч при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Для образцов с использованием AlCl_3 , MgCl_2 0,04 г реакционного продукта растворяли в 0,5 мл тетрагидрофурана и фильтровали через 0,1 г силикагеля. Слой силикагеля дополнительно промывали 2 раза по 0,5 мл тетрагидрофурана. Растворитель отгоняли, остаток сушили при 50 °С в течение 1 ч при пониженном давлении (10 мм рт. ст.).

Список использованных источников

1. Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals / H. Panda – Asia Pacific Business Press, 2008. – 608 p.
2. Радбиль, А. Б. Направления квалифицированного использования скипидара / А. Б. Радбиль // Химия растительного сырья. – 2005. – № 1. – С. 5.
3. Проневич, А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / А. Н. Проневич. – Минск, 1999. – 22 с.
4. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства, применение / А. Ю. Клюев [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр. / ИФОХ НАН Беларуси: под ред. В. С. Солдатова [и др.]. – Минск, 2008. – Вып. 2. – С. 374–419.
5. Kuenz, A. Biotechnological production of itaconic acid – things you have to know / A. Kuenz, S. Krull // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2018. – Vol. 102, N 9. – P. 3901–3914. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8895-7>
6. Preparation of citraconic anhydride: пат. 5491215 США, МПК С 07С51/56 / Н. Marshall ; заявитель Pfizer & Co. – № US19580730258 19580423 ; заявл. 30.07.1958; дата публ. 27.12.1960.
7. Способ получения цитраконопимаровой кислоты: пат. 13646 Респ. Беларусь, МПК7 С 07 D 307/00, 493/00 / М. П. Бей, А. П. Ювченко ; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – № а 20071579; заявл. 19.12.2007; дата публ. 30.10.2010.
8. Investigation on the Synthesis of α -Terpinene and Maleic Anhydride Adduct Catalyzed by Heteropolyacid / Yuan Mei Nie [et al.] // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 361–363. – P. 1063–1065. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.361-363.1063>
9. Phosphotungstic heteropoly acid as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free isomerization of α -pinene and longifolene / Da Silva Rocha K. A. [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 352, N 1–2. – P. 188–192. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.005>
10. Дероум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум. – М.: Мир, 1992. – 403 с.
11. Взаимодействие α -пинена с α -галоидпроизводными уксусной кислоты / Ю. А. Шкапова [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 2. – С. 319–324.
12. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 411–415.

13. Gastambide, B. Etudes stereochemiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxyacides et des hydrures doubles / B. Gastambide, L. Langlois // *Helv. Chim. Acta.* – 1968. – Vol. 51, N 8. – P. 2048–2057. <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824>

14. Некоторые особенности свойств эластомерных композиций с азотсодержащими аддуктами канифоли / К. В. Вишневецкий [и др.] // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* – 2015. – Т. 18, № 2. – С. 2006–2009.

References

1. Panda H. *Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals*. Asia Pacific Business Press, 2008. 608 p.
2. Radbil' A. B. Directions for the qualified use of turpentine. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*, 2005, no 1, pp. 5–11 (in Russian).
3. Pronevich A. N. *Preparation, properties and application of terpenomaleated resins. Ph. D tech. sci. diss. thesis*. Minsk, 1999. 22 p. (in Russian).
4. Klyuev A. Yu., Skakovskii E. D., Kozlov N. G., Pronevich A. N., Prokopchuk N. R., Udarov B. G. Terpenoid maleic adducts and their derivatives: synthesis, properties and application. *Sbornik nauchnyh trudov: Himia i tehnologija novyh veshchestv i materialov [Proceedings: Chemistry and Technology of new substances and materials]*. Minsk, 2008, no. 2, pp. 374–419 (in Russian).
5. Kuenz A., Krull S. Biotechnological production of itaconic acid – things you have to know. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, vol. 102, no. 9, pp. 3901–3914. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8895-7>
6. Marshall H. *Preparation of citraconic anhydride*. Patent USA, no. 5491215, 1960.
7. Bei M. P., Yuvchenko A. P. *The method for preparation of citraconopimaric acid*. Patent Republic of Belarus, no. 13646, 2010 (in Russian).
8. Yuan Mei Nie, Kun Gang Chai, Zhan Wan Shi, Xing Dong Yao. Investigation on the Synthesis of α -Terpinene and Maleic Anhydride Adduct Catalyzed by Heteropolyacid. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 361–363, pp. 1063–1065. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.361-363.1063>.
9. Da Silva Rocha K. A., Robles-Dutenhefner P. A., Kozhevnikov I. V., Gusevskaya E. V. Phosphotungstic heteropoly acid as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free isomerization of α -pinene and longifolene. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 352, no. 1–2, pp. 188–192. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.005>.
10. Derome A. E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Oxford: Pergamon Press, 1987. 280 p. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-07888-x>
11. Shkapova Yu. A., Radbil' A. B., Zolin B. A., Radbil' B. A. Reaction of α -Pinene with Haloacetic Acids. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 2, pp. 310–314. <https://doi.org/10.1023/a:1016185024931>
12. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Kozlov N. G., Klyuev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. NMR determination of the composition of balsams from scotch pine resin. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 75, no. 3, pp. 439–443. <https://doi.org/10.1007/s10812-008-9065-y>
13. Gastambide B., Langlois L. *Etudes stereochemiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxyacides et des hydrures doubles. Helvetica Chimica Acta*, 1968, vol. 51, no. 8, pp. 2048–2057. <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824>
14. Vischnevskii K. V., Prokopchuk N. R., Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Schkodich V. F. *Some features of the properties of elastomer compositions with nitrogen-containing adducts of rosin. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 2006–2009 (in Russian).

Информация об авторах

Бей Максим Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.basnet.by

Пучкова Наталья Валерьевна – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси, Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Ювченко Анатолий Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, зам. директора по науч. работе, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Барановский Александр Вячеславович – д-р хим. наук, зав. лаб., Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5, корп. 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: baranovsky@iboch.by

Information about the authors

Maksim P. Bei – Ph. D (Chemistry), Senior researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.basnet.by

Natallia V. Puchkova – Junior researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Anatolij P. Yuvchenko – Ph. D (Chemistry), Senior researcher, Deputy Director, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Alexander V. Baranovsky – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: baranovsky@iboch.by