

УДК 668.472:541.67

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Е. Д. СКАКОВСКИЙ, Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ, А. Ю. КЛЮЕВ, И. А. ЛАТЫШЕВИЧ⁺, Е. И. ГАПАНЬКОВА, Н. Г. КОЗЛОВ

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь

Живица сосновая, собранная в результате подсочки сосны обыкновенной, и полученная из нее природная смола канифоль живичная, как большинство натуральных продуктов, отличаются нестабильностью химического состава и непостоянством физико-химических свойств.

Цель работы — разработать методику определения качественного и количественного состава образцов живицы сосновой и канифоли живичной, основанную на использовании метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Получены данные по идентификации методом ЯМР-спектроскопии индивидуальных смоляных кислот. Установлено, что наиболее удобными и информативными областями спектров ЯМР для анализа химического состава канифоли являются области ароматических и олефиновых протонов (5,0–7,0 м.д.). Определен химический состав комплекса смоляных кислот, составляющих живицу сосновую и канифоль. Для оценки достоверности полученных результатов проведены сравнительные исследования методом ГЖХ. Сходимость значений представленных методов свидетельствует об эффективности ЯМР-анализа для определения химического состава смоляных кислот, присутствующих в живице сосновой и канифоли живичной.

Ключевые слова: канифоль, сосновая живица, ЯМР-спектроскопия, смоляные кислоты, ГЖХ-анализ.

STUDY OF NATURAL RESIN COMPOSITION BY METHOD OF NMR SPECTROSCOPY

E. D. SKAKOVSKY, L. YU. TYCHINSKAYA, A. YU. KLYUEV, I. A. LATYSHEVICH⁺, E. I. GAPANKOVA, N. G. KOZLOV

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Surganov St., 13, 220072, Minsk, Belarus

In the Republic of Belarus, Pinus Silvestris L. is used for industrial pumping of pine from May to October. Depending on the time of year, the intensity and duration of resin release vary significantly. In this regard, the quantitative composition of the resin, collected at different times of the year, and the natural resin obtained from it – rosin – are not the same in composition and physico-chemical properties. Varying rosin composition is one of the reasons for the inconstancy of the physical properties obtained from it. Therefore, a fast, effective and reliable method for analyzing gum and rosin is needed. Study of the possibility of using the method of NMR spectroscopy to determine the quantitative and qualitative analysis of rosin samples obtained from Pinus Silvestris L., collected in the summer in the Republic of Belarus. Convergence of the results of NMR analysis and GLC analysis confirms the reliability of the data.

Keywords: rosin, pine resin, NMR spectroscopy, resin acids, GLC analysis.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com.

Введение

Канифоль живичная широко применяется в бумажной, мыловаренной, электротехнической, резинотехнической, полиграфической и других областях промышленности. В состав канифоли входит комплекс смоляных кислот (СК), которые в процессе хранения и переработки легко превращаются друг в друга, что сказывается на качестве продукции. Поэтому требуются надежные экспрессные методы их контроля. В настоящее время для анализа СК широко используется метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Однако, метод ГЖХ имеет ряд недостатков:

- из-за низкой летучести СК перед проведением испытаний необходимо переводить в более летучие и устойчивые соединения — метиловые эфиры;
- не все компоненты смеси разделяются, в связи с чем возникают сложности с выделением чистых веществ и их идентификацией;
- низкая термостойкость смоляных кислот ограничивает получение достоверного результата из-за возможного разложения СК в колонке хроматографа.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) лишен этих недостатков. Однако, из-за сложного многокомпонентного состава живицы и канифоли отсутствует общеизвестная практика применения метода ЯМР для определения их химического состава. Тем не менее, по литературным данным в ряде случаев исследователи успешно используют метод ЯМР для идентификации отдельных смоляных кислот [1, 2].

Цель работы — разработать методику определения количественного и качественного состава образцов живицы сосновой и канифоли живичной, основанную на использовании метода ядерного магнитного резонанса.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали живицу сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.* [3] и произведенную на ОАО «Лесохимик» канифоль живичную [4], со свойствами: температурой размягчения $T_p = 65\text{ }^\circ\text{C}$, $KЧ = 165,0\text{ мг КОН/г}$.

Для идентификации и количественного определения содержания СК предварительно получали спектры индивидуальных кислот: левопимаровой (1), палюстровой (2), абиетиновой (3), пимаровой (4), неоабиетиновой (5), дегидроабиетиновой (6) и изопимаровой (7) (рис. 1). Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре «AVANCE 500» («Bruker-Biospin», ФРГ) с рабочей частотой 500,03 и 125,77 МГц для ядер ^1H и ^{13}C с использованием 5-мм датчика (ВВО) с Z-градиентом при температуре образца $20\text{ }^\circ\text{C}$ для растворов в CDCl_3 (10%), в качестве внутреннего стандарта использовался остаточный сигнал растворителя $\delta 7,26$ (^1H), $30,92$ (^{13}C). Корреляционные спектры (HSQC, COSY, HMBC) зарегистрированы и обработаны с использованием стандартного программного обеспечения фирмы «Bruker-Biospin». При проведении DEPT-экспериментов (усиление без искажений путем переноса поляризации) время эволюции устанавливалось из расчета $^1J(\text{C}, \text{H}) = 145\text{ Гц}$. Спектры записывали в «количественном» режиме.

Индивидуальные СК были получены в лаборатории «Химия терпеноидов» Института физико-органической химии НАН Беларуси и в лаборатории «Лесохимические композиционные материалы» Института химии новых материалов НАН Беларуси.

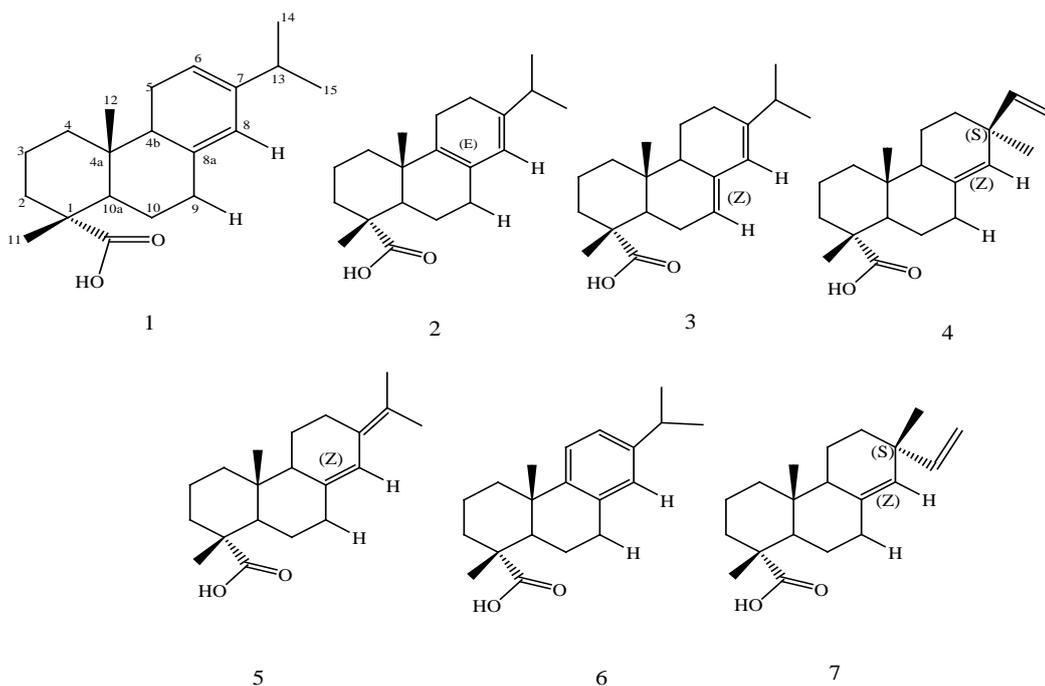


Рисунок 1 — Смоляные кислоты канифоли
Fig. 1 — Resin acids of rosin

Для сравнения количественного состава СК, определенного методом ЯМР спектроскопии, использовали метод ГЖХ, довольно трудоемкий, времязатратный, требующий перевода СК в их более летучие производные — эфиры. Получали метиловые эфиры СК следующим образом. 0,05 мл 10%-ного раствора СК в метаноле нейтрализовали 0,1 н. бензольным раствором безводного тетраметиламмония (в качестве индикатора использовали 1 каплю 0,1%-ного метанольного раствора фенолфталеина). Полученную смесь упаривали досуха и разбавляли метанолом (в соотношении 1 : 1).

Анализ проводили, используя газожидкостный хроматограф «ХРОМ-4» (завод «Лабораторные приборы», Чехия). 0,5–1,0 мкл полученного раствора (при помощи микрошприца) вводили в блок испарителя пробы. Колонка (2000×3 мм) была заполнена хромосорбом G (60–80 меш), пропитанным 5%-ным полиэтиленгликольфталатом. Температура колонки $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, газ-носитель — гелий (расход 20 мл/мин).

Результаты и их обсуждение

Результаты ЯМР-анализа индивидуальных смоляных кислот приведены в табл. 1 и табл. 2, где указаны химические сдвиги сигналов, используемых для количественного анализа в спектрах ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР соответственно.

Таблица 1 — Химический сдвиг (δ , м.д.) сигналов, используемых для количественного анализа в спектрах ^1H ЯМР смоляных кислот (растворы в CDCl_3)

Table 1 — Chemical shift (δ , ppm) of signals used for quantitative analysis in spectra of ^1H NMR of resin acids (solutions in CDCl_3)

| Кислота | | Номер углеродного атома | | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|--------------|--------------|
| № | Название | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 1 | Левопимаровая | – | 5,11 | 5,49 | – | 1,13 | 0,87 | – | 0,94 | 0,93 |
| 2 | Палюстровая | – | – | 5,40 | – | 1,21 | 1,03 | – | 1,07 | 1,04 |
| 3 | Абиетиновая | – | – | 5,78 | 5,38 | 1,26 | 0,84 | – | 1,03 | 1,01 |
| 4 | Пимаровая | – | – | 5,15 | – | 1,24 | 0,78 | 5,72 | 4,95 4,91 | 1,00 |
| 5 | Неоабиетиновая | – | – | 6,21 | – | 1,22 | 0,80 | – | 1,75 | 1,71 |
| 6 | Дегидроабиетиновая | 7,20 | 7,04 | 6,92 | – | 1,32 | 1,25 | – | 1,26 | 1,26 |
| 7 | Изопимаровая | – | – | – | 5,33 | 1,27 | 0,87 | 0,91 | 5,81 | 4,93 4,87 |

Таблица 2 — Химический сдвиг (δ , м.д.) сигналов, используемых для количественного анализа в спектрах ^{13}C ЯМР смоляных кислот (растворы в CDCl_3)

Table 2 — Chemical shift (δ , ppm) of signals used for quantitative analysis in ^{13}C NMR spectra of resin acids (solutions in CDCl_3)

| Кислота | | Номер углеродного атома | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| № | Название | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8a | 9 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 1 | Левопимаровая | – | – | 115,5 | 139,5 | 119,8 | 139,2 | – | 17,0 | 14,8 | – | 22,1 | 22,0 |
| 2 | Палюстровая | 125,7 | – | – | 144,0 | 120,9 | 138,0 | – | 21,4 | 16,7 | – | 21,9 | 21,7 |
| 3 | Абиетиновая | – | – | – | 136,2 | 121,2 | 145,9 | 123,1 | 17,4 | 14,7 | – | 22,1 | 21,5 |
| 4 | Пимаровая | – | – | – | – | 129,5 | 138,3 | – | 17,5 | 15,9 | 147,9 | 113,3 | 30,2 |
| 5 | Неоабиетиновая | – | – | – | 124,2 | 122,8 | 139,1 | – | 17,5 | 16,0 | 128,9 | 21,0 | 20,4 |
| 6 | Дегидроабиетиновая | 147,4 | 124,6 | 124,8 | 146,4 | 127,6 | 135,4 | – | 25,8 | 16,9 | – | 24,7 | 24,7 |
| 7 | Изопимаровая | – | – | – | – | – | 136,3 | 121,6 | 17,8 | 16,0 | 22,2 | 151,0 | 110,0 |

На рис. 2 и 3 представлены полученные спектры ЯМР образца канифоли, цифрами обозначены линии поглощения соответствующих СК. На рис. 2, а показан полный спектр ^1H ЯМР. Наиболее удобны для анализа области ароматических и олефиновых протонов (рис. 2, б).

Цифрами обозначены линии, принадлежащие соответствующим индивидуальным СК, представленным на рис. 1. Рис. 3, а отображает ^{13}C ЯМР полный спектр того же образца. Поскольку все линии поглощения практически индивидуальны, для анализа можно использовать весь спектр, но наиболее удобна область поглощения ароматических и олефиновых углеродов (рис. 3, б).

В табл. 3 приведен сравнительный анализ состава смесей СК сосновой живицы и канифоли по данным метода ГЖХ и метода ЯМР-спектроскопии. Анализ данных табл. 3 показывает, что полученные методом ЯМР результаты составов сосновой живицы и канифоли СЖК коррелируют с данными результатов ГЖХ-анализа.

Согласно табл. 3, содержание СК с сопряженными двойными связями в сосновой живице составляет 72,0–73,5%. Содержание СК с сопряженными двойными связями в канифоли составляет 76,3–77,1%.

Сходимость полученных результатов при использовании обоих методов подтверждает достоверность их результатов.

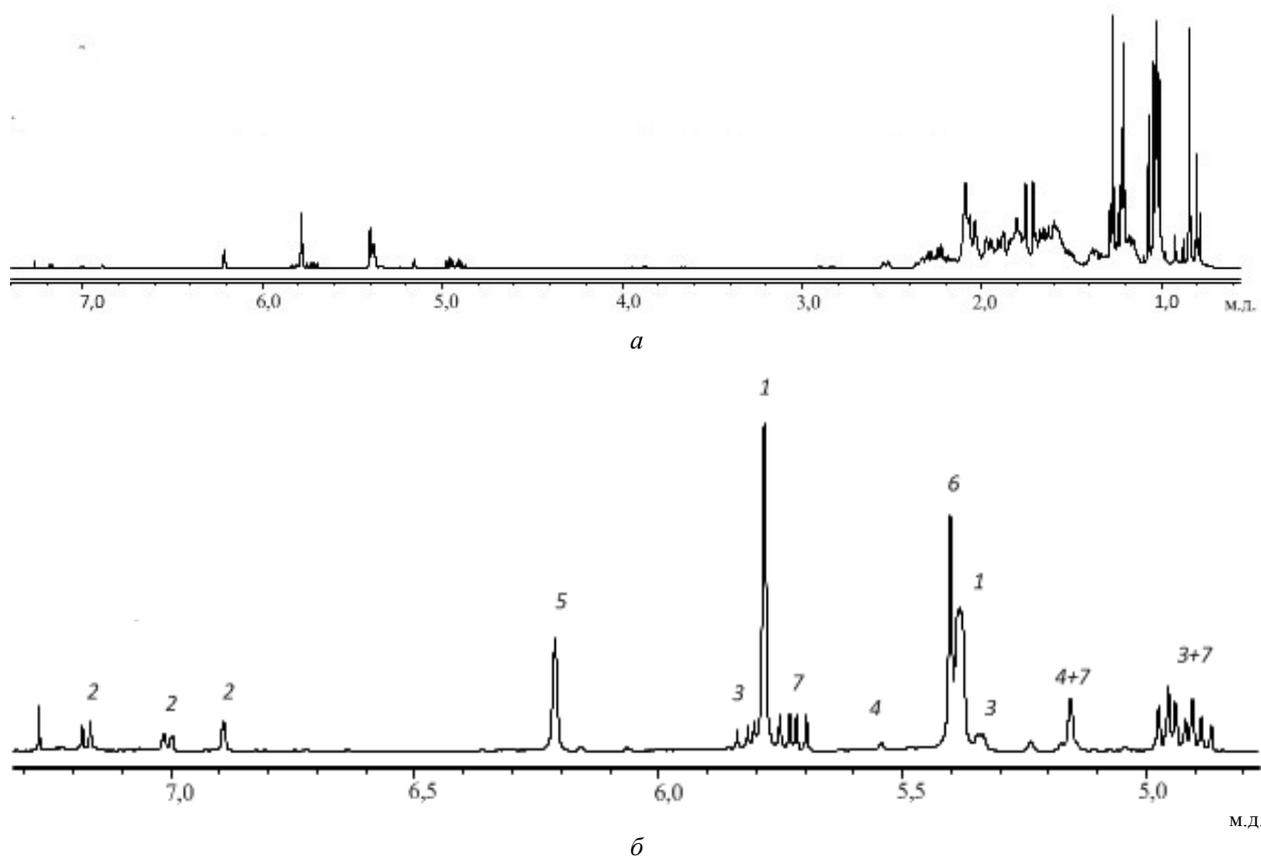


Рисунок 2 — ^1H спектр образца канифоли в CDCl_3 : *a* — полный спектр; *b* — область ароматических и олефиновых протонов
 Fig. 2 — ^1H spectrum of rosin sample in CDCl_3 : *a* — full spectrum; *b* — region of aromatic and olefinic protons

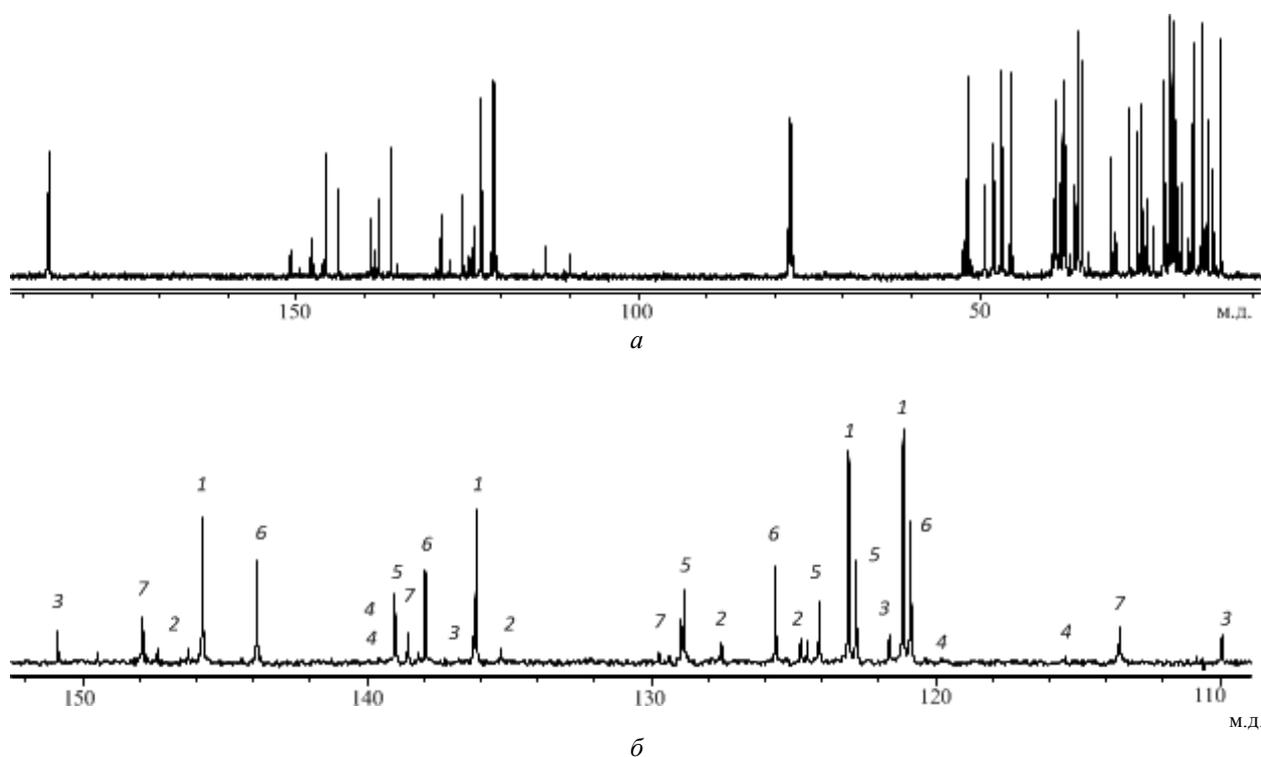


Рисунок 3 — ^{13}C спектр образца канифоли в CDCl_3 : *a* — полный спектр; *b* — область ароматических и олефиновых углеродов
 Fig. 3 — ^{13}C spectrum of the rosin sample in CDCl_3 : *a* — the full spectrum; *b* — area of aromatic and olefinic carbons

Таблица 3 — Состав смесей смоляных кислот сосновой живицы и канифоли по данным ГЖХ-анализа и ЯМР-спектроскопии
Table 3 — Composition of mixtures of resin acids of pine gum and rosin according to GLC analysis and NMR spectroscopy

| Кислота | Содержание СК, % | |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Сосновая живица | СЖК |
| | ГЖХ-анализ*/ЯМР-спектроскопия** | ГЖХ-анализ*/ЯМР-спектроскопия** |
| Левопимаровая (1), палиостровая (2) | 47,0/47,0 | 27,5/26,7 |
| Абиетиновая (3) | 13,2/13,0 | 34,0/33,7 |
| Неоабиетиновая (5) | 13,3/12,0 | 14,8/16,7 |
| Пимаровая (4) | 10,0/8,0 | 7,5/9,3 |
| Сандаракопимаровая | 1,6/– | 1,5/– |
| Изопимаровая (7) | 6,5/8,0 | 5,2/5,7 |
| Дегидроабиетиновая (6) | 5,7/6,0 | 6,1/3,0 |
| Дигидроабиетиновая | 0,3/– | 1,2/– |
| СК неустановленного состава | 2,4/6,0 | 2,2/4,9 |

Примечание: *приведены данные содержания метиловых эфиров СК; **приведены данные содержания СК, определенных методом ЯМР

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных показана возможность использования метода ЯМР спектроскопии для анализа состава природных смол. Сходимость результатов, полученных методами ЯМР и ГЖХ, при анализе живицы сосновой и канифоли живичной подтверждает достоверность полученных данных. Таким образом, представленная методика, основанная на использовании метода ЯМР, предоставляет возможность однозначно идентифицировать химический состав натуральных смол, что позволит при производстве товарных продуктов из живицы сосновой и канифоли живичной вносить коррективы в технологические режимы и обеспечит высокое качество производимой продукции.

Обозначения

ГЖХ — газо-жидкостная хроматография; КЧ, мг КОН/г — кислотное число; СЖК — сосновая живичная канифоль; СК — смоляные кислоты; ЯМР — ядерный магнитный резонанс; T , °С — температура хроматографической колонки;

T_p , °С — температура размягчения; δ , м.д. — химический сдвиг.

Литература

1. Castro J. M., Salido S., Altarejos J., Noguera M., Sanchez A. Synthesis of Ambrox from labdanolic acid // *Tetrahedron*, 2002, vol. 58, no. 29, pp. 5941-5949.
2. Yadav J. S., Baishya G., Dash U. Synthesis of (+)-ambrketal and its analog from L-abietic acid // *Tetrahedron*, 2007, vol. 63, no. 39, pp. 9896-9902.
3. ТУ РБ 00276475.397-97. Живица сосновая. Минск, 1997.
4. ГОСТ 19113-84. Канифоль сосновая. Технические условия. Введ. 99-01-01. М.: Издательство стандартов, 1999. 5 с.

References

1. Castro J. M., Salido S., Altarejos J., Noguera M., Sanchez A. Synthesis of Ambrox from labdanolic acid. *Tetrahedron*, 2002, vol. 58, no. 29, pp. 5941-5949.
2. Yadav J. S., Baishya G., Dash U. Synthesis of (+)-ambrketal and its analog from L-abietic acid. *Tetrahedron*, 2007, vol. 63, no. 39, pp. 9896-9902.
3. TU RB 00276475.397-97. Zhivitsa sosnovaya [TC RB 00276475.397-97. Pitted pine]. Minsk, 1997.
4. GOST 19113-84. Kanifol' sosnovaya. Tekhnicheskiye usloviya (s Izmeneniyami N 1, 2). [State Standard 19113-84. Colophony rosin. Technical conditions (with Changes N 1, 2)]. Moscow, Standart Publ., 1999. 5 p.

Поступила в редакцию 04.06.2018

© Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, А. Ю. Клюев, И. А. Латышев, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов, 2018