

Терпены и их производные сульфатного скипидара и камфорного масла

**Рубцова
Светлана Альбертовна**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.03 - органическая химия



**Работа выполнена в Институте химии Коми научного центра
Уральского Отделения Российской Академии наук.**

Научные руководители: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Кучин А.В.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Карманова Л.П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Трофимов А.Н.

кандидат химических наук,
старший преподаватель
Медянцев В.Е.

Ведущая организация: Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН

Защита состоится 26 июня 1996 г. на заседании диссертационного совета Д 063.85.05 в Нижегородском государственном техническом университете г. Нижний Новгород, ул.Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета.

Автореферат разослан 16 мая 1996 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Сулимова Т.Д.

Актуальность проблемы. Растительное сырье представляет собой уникальный, постоянно возобновляемый природный комплекс органических соединений. Квалифицированное использование всех компонентов растительного сырья открывает широкие возможности для химической промышленности. Проблемы комплексной переработки и рационального использования лесохимических продуктов особенно актуальны в настоящее время.

Значение моно- и сесквитерпеноидов, входящих в состав экстрактивных веществ хвойных пород, обусловлено, прежде всего, их биологически активными свойствами. Известно ростстимулирующее действие терпинеолов на зерновые и овощные культуры, некоторые терпеноиды обладают бактерицидной активностью. Среди терпеновых соединений хвойных найдены репелленты, аттрактанты, ювенильные гормоны и др. Широко применяются в качестве душистых веществ моно- и сесквитерпеновые производные.

Значительные объемы сульфатно-целлюлозного производства и возможность осуществления сероочистки сульфатного скипидара позволяют рассматривать скипидар как крупный источник терпеновых соединений. В настоящее время ставится задача добиться такой степени очистки от серосодержащих соединений, которая позволила бы повысить качество сульфатного скипидара до сопоставимого с живичным. Большое количество терпеноидов концентрируется в высококипящей (выше 170°C) фракции сульфатного скипидара, полученной при ректификации его в процессе очистки от сероорганических соединений (скипидарное масло). Однако, в настоящее время эти соединения попадают в отходы и не используются для приготовления ценных препаратов.

Промышленным источником получения моно- и сесквитерпеновых углеводов и их производных является пихтовое масло. В процессе производства медицинской камфоры остается значительная часть побочных продуктов, названная нами камфорным маслом. Оно содержит сесквитерпеновые углеводороды и камфору. Этот продукт не нашел квалифицированного применения, т.к. недостаточные знания о методах выделения основных компонентов не дают возможность создать эффективные технологии получения ценных соединений.

Таким образом, разработка эффективных методов выделения терпеноидов позволит использовать их для получения полезных препаратов.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии Коми научного центра УрО РАН по теме "Научные основы перера-

ботки и использования древесины и ее компонентов как источника химических продуктов, органический синтез на базе экстрактивных веществ и продуктов деструкции компонентов древесины".

Цель работы. Разработать методы выделения моно-, сесквитерпенов, терпенолов и сернистых соединений из промышленных источников терпеноидов (сульфатного скипидара и камфорного масла) для органического синтеза, медицины, сельского хозяйства и др.

Научная новизна и практическая ценность. Получены новые данные по структурно-групповому составу сульфатного скипидара, скипидарного и камфорного масел. Предложен оригинальный способ очистки сульфатного скипидара, основанный на тиоалкилированием карбонильных соединений в щелочной среде. Ректификация обработанного таким образом скипидара позволила практически полностью очистить пиненовую фракцию от серы (содержание общей серы 0,001-0,002%) и рекомендовать ее для органического синтеза на основе монотерпенов. Выделены концентраты муроленов, кадиненов и сероорганических соединений из высококипящей фракции сульфатного скипидара. Разработаны эффективные методы разделения камфоры и сесквитерпенов оксимированием и экстракцией селективными растворителями. Испытаны на репеллентную активность концентраты сесквитерпенов, выделенные из скипидарного и камфорного масел. Получены акты испытаний. Передана документация на внедрение способа сероочистки сульфатного скипидара на Сыктывкарском ЛПК.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на 6-ой Межреспубликанской школе-семинаре (Рига, 1991 г.), 18-ой и 19-ой Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1992 г. и 1995г.), 12-ой Коми Республиканской молодежной научной конференции (Сыктывкар, 1994 г.), Совещании "Лесохимия и органический синтез"(Сыктывкар, 1994 г.), Симпозиуме по органической химии (С.-Петербург, 1995 г.) и на международной конференции "Environmental Pollution (ICER'95)" (С.-Петербург, 1995 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 статей и тезисов докладов на конференциях, получено 2 положительных решения на выдачу патента

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и библиографического списка литературы, который содержит 111 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 16 рисунков и 51 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Структурно-групповой состав и разделение компонентов сульфатного скипидара

Сульфатный скипидар является побочным продуктом при производстве сульфатной целлюлозы. Состав скипидара-сырца определяется породой перерабатываемой древесины, сульфидностью варочного (белого) щелока, технологией и аппаратным оформлением процесса производства целлюлозы.

Отличительным признаком состава сульфатного скипидара является наличие легких сернистых соединений - CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3\text{S}-)_2$ и высококипящих сероорганических соединений. Присутствие даже незначительных количеств серы ограничивает применение скипидара в органическом синтезе (из-за "отравления" используемых в каталитических процессах катализаторов). Очищенный от сопутствующих сернистых соединений сульфатный скипидар может успешно конкурировать с живичным во многих отраслях промышленности.

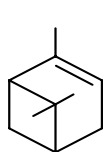
Состав сульфатного скипидара

В работе представлены данные о составе скипидара-сырца, получаемом на Сыктывкарском ЛПК, целлюлозном заводе "Питкяранта", Марийском ЦБК и Усть-Илимском ЛПК с содержанием общей серы 0,2-1,2 масс. % (табл.1).

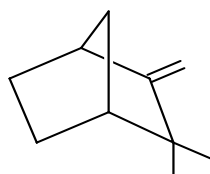
Таблица 1

Состав основных монотерпенов сульфатных скипидаров

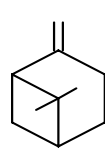
| Компоненты | Содержание в скипидаре, % | | | |
|---------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| | ЦЗ "Питкяранта" | Марийского ЦБК | Усть-Илимского ЛПК | Сыктывкарского ЛПК |
| α -Пинен (1) | 80,2 | 73,8 | 51,3 | 54,2 |
| Камфен (2) | 1,8 | 1,4 | 2,4 | 2,1 |
| β -Пинен (3) | 2,6 | 5,5 | 5,4 | 4,2 |
| 3-Карен (4) | 8,5 | 11,2 | 17,8 | 24,9 |
| Дипентен (5) | 2,0 | 3,0 | 6,4 | 6,4 |



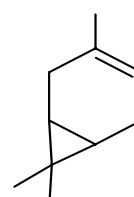
(1)



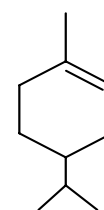
(2)



(3)



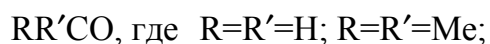
(4)



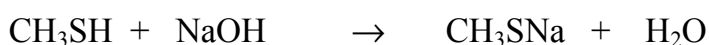
(5)

Очистка сульфатного скипидара от сернистых соединений

Нами предложен способ очистки сульфатного скипидара с использованием реакции тиоалкилирования карбонильных соединений, согласно которому скипидар-сырец с содержанием общей серы 0,2-0,5 масс.% одновременно обрабатывают водным раствором щелочи и карбонильным соединением формулы



В результате реакции тиоалкилирования альдегида образуется тиоспирт, кетона - кетосульфид:



Для выбора оптимальных условий проведения реакции варьировали концентрацию щелочи 1-30 %. Объемное соотношение сырье : водный раствор щелочи : карбонильное соединение 1 : 0,1-0,5 : 0,1-0,5. Температура процесса 20°C. Время реакции 5-40 минут. Очищенный таким способом скипидар содержит не более 0,02 масс.% серы, что соответствует техническим требованиям очищенного сульфатного скипидара высшего сорта.

Дальнейшая ректификация позволяет очистить скипидар до содержания общей серы 0,001-0,003 масс.%. Выход очищенного скипидара 90-92%.

Оптимальные условия очистки скипидара от сероорганических соединений: обработка 5%-ным раствором щелочи и ацетоном при объемном соотношении сырье:щелочь:ацетон равном 1:0,1:0,1, время обработки 30 минут (содержание серы в скипидаре снижается до 0,02%), последующая ректификация позволяет снизить содержание серы до 0,001 масс.%.

Используя полученные результаты по сероочистке сульфатного скипидара предложено провести опытно-промышленные испытания в цехе лесохимии Сыктывкарского ЛПК.

Разделение компонентов скипидарного масла

Скипидарное масло содержит моно-, сесквитерпеновые углеводороды, терпеновые спирты и сероорганические соединения. В настоящее время в литературе нет данных о селективных методах выделения и идентификации этих соединений из скипидарных масел, получаемых на целлюлозных заводах России. В связи с этим нами проведены исследования по изучению структурно-группового состава компонентов скипидарного масла и разработке методов их выделения. Для изучения структурно-группового состава скипидарного масла и выделения компонентов использованы методы вакуумной ректификации и адсорбционной хроматографии. Анализ полученных концентратов проведен методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В табл.2 представлена характеристика скипидарных масел целлюлозного завода "Питкяранта", Марийского целлюлозно-бумажного комбината и Усть-Илимского ЛПК. В зависимости от природы перерабатываемой древесины и условий процесса очистки сульфатного скипидара содержание монотерпеновых углеводородов в масле составляет от 3 до 30%, сесквитерпенов – от 21 до 55%, терпинеолов – от 15 до 70%. Содержание общей серы изменяется от 0,4 до 3%.

Разделение компонентов скипидарного масла целлюлозного завода "Питкяранта"

Разделение терпеновых спиртов, моно- и сесквитерпеновых углеводородов скипидарного масла в ЦЗ "Питкяранта" проведено вакуумной ректификацией и адсорбционной хроматографией. Схема разделения представлена на рис. 1.

Выделение сероорганических соединений

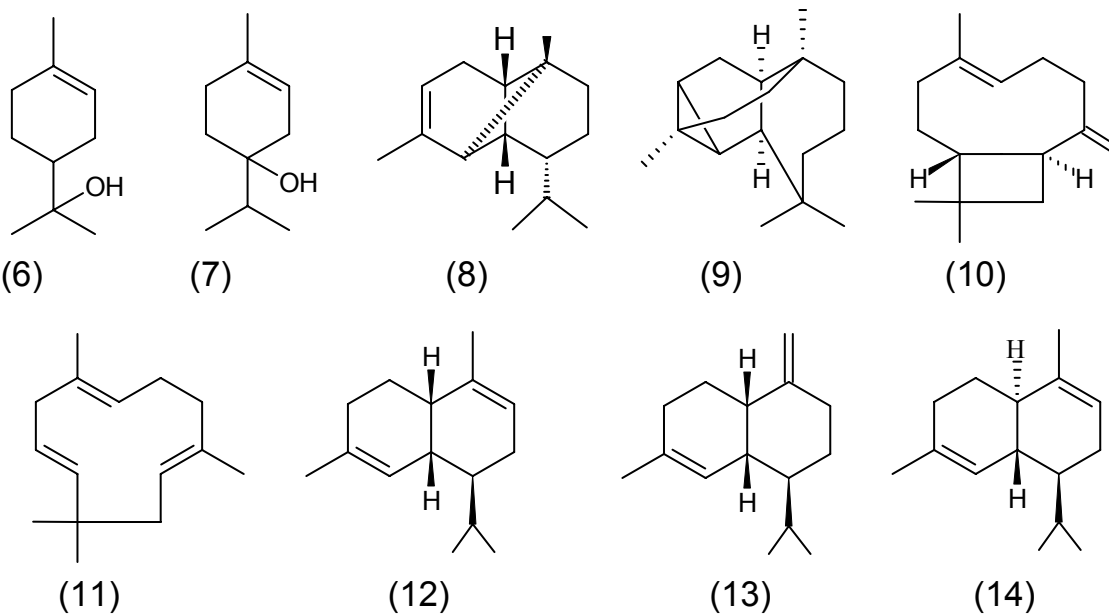
Выделение серосодержащих соединений скипидарного масла целлюлозного завода "Питкяранта" проведено адсорбционно - хроматографическим методом с применением элюентов различной полярности.

Использование элюента гексан-бензол (3:1) позволило выделить концентрат терпеновых сульфидов с содержанием общей серы 18.1%, о чем свидетельствуют полосы поглощения в ИК-спектрах концентрата. Окисленные сероорганические соединения (сульфоны и сульфоксиды) выделены элюентами, содержащими гексан и диэтиловый эфир.

Таблица 2

Содержание монотерпенов, терпинеолов и сесквитерпенов в скипидарных маслах

| Состав | Содержание в масле, % | | |
|--|---|---|---|
| | ЦЗ "Питкьяранта" ($S_{\text{общ.}}=0,8\%$) | Марийского ЦБК ($S_{\text{общ.}}=0,4\%$) | Усть-Илимского ЛПК ($S_{\text{общ.}}=3\%$) |
| Монотерпены | 30 | 8 | 3 |
| α -пинен (1) | 12 | 1 | 0,3 |
| β -пинен (3), камфен (2) | 1,5 | 0,5 | - |
| 3-карен (4) | 10 | 3 | 1,8 |
| дипентен (5) | 3 | 3 | 1 |
| Терпинеолы: | 15 | 22 | 70 |
| α -терпинеол (6) | 7 | 8 | 41 |
| терпинеол-4 (7) | 4 | 7 | 26 |
| Сесквитерпены | 55 | 42 | 21 |
| иланген (8) | 8 | 3 | 0,5 |
| лонгициклен (9) | 8 | 4 | 2 |
| кариофиллен (10) | 3 | 2 | 0,5 |
| α -гумулен (11) | 5 | 5 | 5 |
| α -муролен (12) γ -муролен (13) | 13 | 9 | 7 |
| кадинен (14) | 6 | 5 | 3 |



Разделение компонентов скипидарного масла Марийского ЦБК

Разделение компонентов скипидарного масла Марийского ЦБК проведено вакуумной ректификацией на установках АРН-2 (10 т.т.) и PERKIN ELMER (50 т.т.) и адсорбционной хроматографией. Получены концентраты с содержанием 70% муrolана, 40% кадинена.

Разделение компонентов скипидарного масла Усть-Илимского ЛПК

Состав терпеноидов скипидарного масла Усть-Илимского ЛПК представлен в табл.2. Разделение компонентов проведено по схеме (рис.2), включающей ректификацию и адсорбционную хроматографию.

Для выделения сероорганических соединений использованы фракции ректификации 259-255°C с содержанием $S_{\text{общ.}} = 3.2\%$ и 255-260°C с содержанием $S_{\text{общ.}} = 2.3\%$, в состав которых входят сесквитерпеновые углеводороды.

Выделение серосодержащих соединений проведено методом адсорбционной хроматографии двумя способами. В первом способе использовали только силикагель, во втором – двойной адсорбент : силикагель и оксид алюминия. Выполнялся элюентный вариант адсорбционной хроматографии с использованием растворителей различной полярности.

В табл. 3 представлены данные хроматографического разделения фракции, выкипающей при 250-255°C. С использованием в качестве адсорбента силикагеля марки АСК выделены два концентрата. Концентрат I практически полностью представлен сесквитерпеновыми углеводородами ряда муrolана и кадинана (содержание общей серы 0,1%). Концентрат II с содержанием общей серы 14,4% по данным ИК-спектроскопии содержит сульфоксиды (1030-1080 см^{-1} , 980-1020 см^{-1}) и сульфоны (1290-1340 см^{-1} , 1120-1160 см^{-1}).

Далее из концентрата II с использованием силикагеля марки L были получены сесквитерпеновый концентрат II* (содержание общей серы 0,2%) и концентрат II** сульфоксидов и сульфонов (содержание общей серы 17,4%).

Таблица 3

Результаты хроматографического разделения фракции (250-255°C)
ректификации скипидарного масла Усть-Илимского ЛПК

| Концентрат | Элюент | Выход, % | S _{общ. мас.} % |
|--|---|----------|--------------------------|
| I ступень: адсорбент - силикагель марки АСК | | | |
| I | Петролейный эфир | 61 | 0,1 |
| II | Петролейный эфир- диэтиловый эфир (9:1) | 25 | 14,4 |
| II ступень: адсорбент - силикагель марки L (100/400) | | | |
| II* | Гексан | 17 | 0,2 |
| II** | Гексан-диэтиловый эфир (9:1) | 82 | 17,4 |

В табл.4 дана характеристика хроматографического разделения фракции, выкипающей при 255-260 °С. Адсорбционной хроматографией на силикагеле АСК получен концентрат III (S_{общ.}= 0,01%), содержащий сесквитерпеновые углеводороды, и концентрат IV (S_{общ.}= 9,1%), представленный по данным ИК-спектроскопии сульфоксидами и сульфонами. Из концентрата IV выделены сесквитерпены – концентрат IV* (S_{общ.}=0,1%), сульфоны - концентрат IV** с содержанием S_{общ.}, равным 14,0% (1160-1120 см⁻¹, 1290-1340 см⁻¹), сульфоксиды - концентрат IV*** с содержанием общей серы 12,8% (1030-1080 см⁻¹, 980-1020 см⁻¹) на двойном адсорбенте: силикагель марки АСК – оксид алюминия.

Таблица 4

Результаты хроматографического разделения фракции (255-260°C)
ректификации скипидарного масла Усть-Илимского ЛПК

| Концентрат | Элюент | Выход, % | S _{общ. мас.} % |
|--|---|----------|--------------------------|
| I ступень: адсорбент - силикагель марки АСК | | | |
| III | Петролейный эфир | 52 | 0,01 |
| IV | Петролейный эфир- диэтиловый эфир (9:1) | 30 | 9,1 |
| II ступень: двойной адсорбент: оксид алюминия - силикагель | | | |
| IV* | Октан | 33 | 0,1 |
| IV** | Циклогексан | 22 | 14,0 |
| IV*** | Октан-бензол (3:1) | 16 | 12,8 |
| IV**** | Октан-диэтиловый эфир (9:1) | 24 | 3,5 |

Таким образом, используя методы ректификации и адсорбционной хроматографии, выделены концентраты терпеновых сульфидов, сульфоксидов и сульфонов из скипидарных масел с содержанием серы 9,1-17,4%.

Разделение терпеновых спиртов скипидарного масла Усть-Илимского ЛПК

Вакуумной ректификацией на АРН-2 и установке PERKIN ELMER получены концентраты α -терпинеола (67%) и терпинеола-4 (51%). Адсорбционной хроматографией на оксиде алюминия с использованием элюента петролейный эфир-бензол выделен терпинеол-4, смесью петролейный эфир-диэтиловый эфир - α -терпинеол. Идентификация терпинеолов проведена методами ГЖХ на капиллярной колонке (OV-101), ИК и ЯМР-спектроскопии.

2. Разделение компонентов камфорного масла

Одним из доступных, промышленных источников сесквитерпеновых углеводородов является камфорное масло. Состав камфорного масла: камфора 50-60%; монотерпены 10-14%; сесквитерпены 30-35%.

Отличительной особенностью состава камфорного масла от других природных смесей сесквитерпенов является высокое содержание камфоры. Поэтому перед нами стояла задача разработать эффективные методы выделения камфоры из камфорного масла для последующего разделения сесквитерпенов.

Для разделения камфоры и сесквитерпенов нами предложены следующие способы:

- экстракция камфорного масла фурфуролом и N-метил-2-пирролидоном;
- выделение камфоры оксимированием;
- перегонка камфорного масла с бензиновым растворителем.

Экстракционное выделение камфоры из камфорного масла

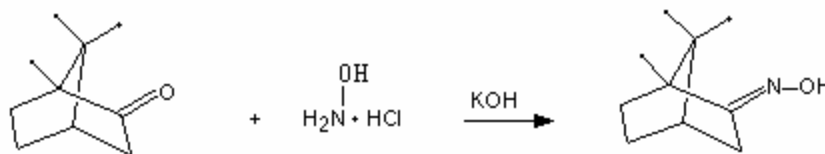
Экстракция камфоры из камфорного масла проведена фурфуролом и N-метил-2-пирролидоном. Селективность выбранных экстрагентов по отношению к камфоре позволила провести практически полное ее выделение. Экстракция камфоры фурфуролом проведена в две-три ступени при соотношении экстрагент:камфорное масло

1:1 и 2:1 в интервале температуры экстракции 25-60°C. Выделенная камфора имеет температуру плавления 174-178°C и угол оптического вращения $[\alpha]_D = -40 \div -45^\circ$.

Второй экстрагент, который позволил выделить 91% камфоры – N-метил-2-пирролидон. Оптимальные условия выделения: соотношение камфорное масло:экстрагент 1:1, температура экстракции 25°C. Температура плавления выделенной камфоры 175-176°C, угол оптического вращения $[\alpha]_D = -40 \div -44^\circ$.

Выделение камфоры из камфорного масла оксимированием

Для отделения камфоры от сесквитерпеновых углеводородов использована реакция оксимирования камфоры гидроксиламином с образованием оптически активного камфороксиима:



При соотношении камфора : гидроксиламингидрохлорид, равном 1:1,5-2, камфорное масло : этанол, равном 1:2 и температуры образования гидроксиламина около 5°C можно выделить 98-99% камфоры в виде камфороксиима, структура которого доказана ИК и ПМР-спектроскопией. Угол оптического вращения выделенного камфороксиима $[\alpha]_D$ составляет +137°, температура плавления 119°C. Таким образом, из камфорного масла выделена камфора в виде ценного оптически активного соединения, который может быть использован в качестве хиральных блоков в органическом синтезе.

Выделение камфоры из камфорного масла перегонкой с бензиновым растворителем

Для разделения камфорного масла нами предложено провести вакуумную перегонку с бензиновым растворителем (декан, ундекан, фракция бензина, выкипающая при 160-190 °C). Определено оптимальное соотношение камфорное масло:растворитель (1:0,1), при котором происходит полное разделение камфоры от сесквитерпеновых углеводородов.

Разделение сесквитерпеновых углеводов

Разделение сесквитерпеновых углеводов проведено методами вакуумной ректификации с использованием АРН-2 (10 т.т.) и установки PERKIN ELMER (50 т.т.). Дальнейшее концентрирование сесквитерпенов выполнено методом адсорбционной хроматографии. Анализ сесквитерпеновых углеводов проведен методами ГЖХ, ИК и ПМР-спектроскопии.

Хроматографическое разделение сесквитерпенов

Хроматографическое разделение сесквитерпеновых углеводов проведено с использованием ряда адсорбентов, включая силикагели разных марок (L, АСК), активированный оксид алюминия (активность I, II), адсорбенты, импрегнированные нитратом серебра.

Эффективность хроматографического разделения определена при варьировании условий хроматографии и последовательности использования адсорбентов. При этом учитывалась способность импрегнированного нитратом серебра силикагеля реагировать на характер двойных связей, а активированного оксида алюминия - на количество двойных связей.

При хроматографическом разделении камфорного масла на оксиде алюминия, затем на силикагеле, импрегнированном нитратом серебра, максимальная концентрация кариофиллена составляет 69% (табл.5).

Таблица 5

Результаты адсорбционного разделения камфорного масла на оксиде алюминия и силикагеле, импрегнированном нитратом серебра (элюент-пентан)

| Фракция | Выход | | Содержание, % | | | |
|---|-------|------|----------------------|--------------|----------|------------|
| | г | % | β -фелландрена | кариофиллена | гумулена | бизаболена |
| Камфорное масло | 4,45 | 100 | 7 | 22 | 8 | 1 |
| Оксид алюминия | | | | | | |
| I | 1,55 | 34,8 | 9 | 69 | 21 | 5 |
| II | 1,45 | 32,6 | 15 | 66 | 20 | 5 |
| Силикагель, импрегнированный нитратом серебра | | | | | | |
| I | 1,55 | 100 | 9 | 69 | 21 | 5 |
| II | 0,78 | 50 | 20 | 51 | 20 | 9 |
| III | 0,67 | 49 | 9 | 30 | 13 | 15 |
| IV | 0,1 | 1 | 2 | 57 | 21 | 19 |

Переход от силикагеля марки АСК к силикагелю L и дальнейшая обработка адсорбента нитратом серебра способствует увеличению степени концентрации кариофиллена до 76% (табл.6). Как видно из табл.6, замена силикагеля оксидом алюминия, пропитанным нитратом серебра, позволила увеличить содержание кариофиллена до 85%.

Использование двойного адсорбента: оксида алюминия и силикагеля, импрегнированного нитратом серебра, позволяет получать концентраты с содержанием 88% кариофиллена (табл.7). Структура кариофиллена, выделенного из камфорного масла доказана ИК- и ПМР-спектроскопией.

Таблица 6

Результаты хроматографического разделения сесквитерпенов на силикагеле и оксиде алюминия, импрегнированном нитратом серебра (элюент - пентан)

| Фракция | Выход | | Содержание, % | | |
|------------------------------------|-------|-----|---------------|----------|---------------|
| | г | % | кариофиллена | гумулена | β-фелландрена |
| Силикагель + AgNO ₃ | | | | | |
| Исходная фракция | 18,4 | 100 | 53 | 19 | 7 |
| Сесквитерпены | 17,1 | 93 | 76 | 18 | 6 |
| Оксид алюминия + AgNO ₃ | | | | | |
| Исходная фракция | 5,0 | 100 | 63 | 19 | 7 |
| I | 0,25 | 5 | 79 | 1 | 1 |
| II | 2,55 | 51 | 85 | - | 11 |
| III | 0,95 | 19 | 36 | 19 | 31 |

Таблица 7

Хроматографическое разделение сесквитерпенов на двойном адсорбенте: оксиде алюминия и силикагеле, импрегнированном нитратом серебра (элюент – пентан)

| Фракция | Выход | | Содержание, % | | | |
|---------------|-------|-----|---------------|----------|-------------|---------------|
| | г | % | кариофиллена | гумулена | биза-болена | β-фелландрена |
| Сесквитерпены | 5,15 | 100 | 60 | 18 | 2 | 20 |
| I | 0,1 | 2 | 60 | 9 | - | 23 |
| II | 0,9 | 18 | 73 | 15 | - | 4 |
| III | 1,0 | 19 | 88 | - | - | 6 |
| IV | 0,55 | 11 | 63 | - | 6 | 29 |
| V | 0,2 | 4 | 46 | - | 9 | 42 |
| VI | 0,15 | 3 | 50 | 9 | 24 | - |
| VII | 0,1 | 2 | 54 | 13 | 24 | - |

3. Применение сесквитерпенов скипидарного и камфорного масел

Показана возможность использования сесквитерпеновых углеводородов, выделенных из скипидарного и камфорного масел, в качестве репеллентов.

Для испытания репеллентной активности использована фракция сесквитерпенов, выделенная из скипидарного масла целлюлозного завода "Питкьяранта" и камфорного масла.

Состав фракции скипидарного масла после проведения сероочистки, вакуумной перегонки и адсорбционной хроматографии, %: иланген и копаен – 6-7; гумулен – 8-10; лонгифолен – 15-20; кариофиллен – 4-6; лонгициклен – 12-13; муролен – 22-24; кадинен – 7-8;

Состав фракции сесквитерпенов, выделенной из камфорного масла экстракцией фурфуролом и последующей вакуумной перегонкой, % : кариофиллен – 30-35 ; гумулен – 10-15 ; бизаболен – 30-35.

Работа по испытанию репеллентной активности камфорного масла и фракции сесквитерпенов выполнена сотрудниками ВНИИВЭА (г.Тюмень)¹

Полученные данные свидетельствуют о том, что камфорное масло и фракции сесквитерпенов, выделенные из камфорного и скипидарного масел обладают репеллентным действием на уровне КОД, равным 75% (удовлетворительная защита). Репеллентный эффект против насекомых отмечался в течение 6-8 часов. Испытанные соединения по репеллентной активности не уступали эталонному репелленту оксамату.

¹ Выражаем благодарность зам.директора Всероссийского научно-исследовательского института энтомологии и арахнологии И.Н.Ишмуратову за проведение испытаний.

Выводы:

1. Установлен структурно-групповой состав сульфатных скипидаров, получаемых на разных заводах России. Определен количественный состав моно-, сесквитерпенов, терпинеолов и сероорганических соединений.
2. Предложены и разработаны варианты десульфуризации на основе реакции тиоалкилирования карбонильных соединений. Разработанный метод очистки сульфатного скипидара от сернистых соединений готовится к реализации на Сыктывкарском ЛПК.
3. Установлено содержание сесквитерпенов и сероорганических соединений в высококипящей фракции сульфатного скипидара (скипидарное масло). Выделены концентраты муролонов и кадиненов. Разработан метод определения сернистых соединений в скипидарных маслах, основанный на ректификационном разделении и хроматографическом выделении терпеновых сульфидов, сульфоксидов и сульфонов.
4. Выделены концентраты кариофиллена и гумулена из продуктов переработки древесной зелени пихты (камфорного масла). Найден эффективный метод разделения камфоры и сесквитерпенов оксимированием, позволяющий получить оптически чистый камфороксим.
5. Получена оптически чистая камфора и концентраты сесквитерпенов экстракцией селективными растворителями.
6. Сесквитерпеновые углеводороды, выделенные из скипидарного и камфорного масел, испытаны в качестве репеллентов. Показано, что они обладают репеллентным действием на уровне коэффициента отпугивающего действия, равного 75% и не уступают по эффективности, а по продолжительности действия превосходят эталонный репеллент оксамат.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Рубцова С.А., Кучин А.В., Карманова Л.П. Сероорганические соединения сульфатного скипидара // Исследования в области химии древесины. - Тез. докл. 6-ой Межреспубликанской школы-семинара. - Рига. -1991.- С. 54.
2. Кучин А.В., Рубцова С.А., Карманова Л.П., Дорошева Р.И., Паршукова Л.Б. Выделение и исследование сероорганических соединений и терпеноидов сульфатного скипидара // Сыктывкар, 1992. - 16 с. (Сер. препринтов "Науч. докл." / Коми научный центр УрО Российской АН; Вып. 280).
3. Карманова Л.П., Рубцова С.А., Дорошева Р.И., Кучин А.В. Извлечение серосодержащих отходов сульфатного скипидара // 18 конференция по химии и технологии органических соединений серы: 12-16 окт. 1992 г. - Тез. докл. - Казань, 1992. - С.237.
4. Рубцова С.А., Кучин А.В., Карманова Л.П., Дорошева Р.И. Групповой состав органических соединений серы в продуктах ректификации сульфатного скипидара // 18 конференция по химии и технологии органических соединений серы: 12-16 окт. 1992 г. - Тез. докл.- Казань, 1992. - С. 258.
5. Кучин А.В., Карманова, Рубцова С.А., Дорошева Р.И., Попова Д.В., Козачок Ж.Н., Богданов П.Е. Выделение сесквитерпеноидов из камфорного масла // Химия древесины и лесохимия. - Сыктывкар, 1993. - С. 67-77 (Тр. Коми научного центра УрО РАН, N 129).
6. Кучин А.В., Карманова Л.П., Рубцова С.А., Дорошева Р.И., Шавырин С.В. Исследование состава компонентов высококипящей фракции сульфатного скипидара // Химия древесины и лесохимия. - Сыктывкар, 1993. - С. 86-94. (Тр. Коми научного центра УрО РАН , N 129).
7. Рубцова С.А. Терпеноиды высококипящей фракции сульфатного скипидара // 12-ная Коми Республиканская молодежная научная конференция - Тез. докл. - Сыктывкар, 1994. - С. 64.
8. Рубцова С.А., Дворникова И.А. Выделение сесквитерпенов из камфорного масла // 12 Коми Республиканская молодежная научная конференция - Тез. докл. - Сыктывкар, 1994. - С. 65.

9. Рубцова С.А., Дорошева Р.И., Карманова Л.П., Кучин А.В., Богданов П.Е., Ишмуратов И.Н. Биологически активные вещества камфорного масла // Лесохимия и органический синтез: Тез. докл. совещания. - Сыктывкар, 1994.- с.19.
10. Рубцова С.А., Карманова Л.П., Дорошева Р.И., Ипатова Е.У., Сорокин В.И., Кучин А.В. Скипидарное масло: структурно-групповой состав и выделение компонентов // Лесохимия и органический синтез: Тез. докл. совещания. - Сыктывкар, 1994. - С. 21.
11. Рубцова С.А., Дорошева Р.И., Карманова Л.П., Кучин А.В., Ляпина Н.К. Очистка сульфатного скипидара от сероорганических соединений // Лесохимия и органический синтез: Тез. докл. совещания. - Сыктывкар, 1994. - С. 42.
12. Рубцова С.А., Дорошева Р.И., Антонова С.Ю., Карманова Л.П., Ишмуратов И.Н., Кучин А.В. Репелленты из сесквитерпенов // Сыктывкар, 1995. - 12 с. (Научные рекомендации - народному хозяйству / Коми научный центр УрО Российской академии наук; Вып. 111).
13. Кучин А.В., Карманова Л.П., Рубцова С.А. Сероорганические соединения скипидарного масла // 19 Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1995. - С. 310.
14. Карманова Л.П., Рубцова С.А., Логинова И.В., Королева А.А., Кучин А.В. Сесквитерпены из хвойных масел PINUS, PICEA, ABIES // Симпозиум по органической химии, Санкт-Петербург, 1995. с.276.
15. Kutchin A., Karmanova L., Rubtsova S., Environmental pollution of pulp-and-paper industry Sulphur-organic compounds of sulphate-turpetine // Environmental Pollution (ICEP'95) The 1995 International co-conferences, St.Petersburg,1995.- P.31.
16. Заявка N 5062046/04/ 041826. Кучин А.В., Карманова Л.П., Рубцова С.А., Дорошева Р.И. Способ очистки сульфатного скипидара. Решение о выдаче патента от 6.04.95 г.
17. Заявка N 94039336. Кучин А.В., Карманова Л.П., Рубцова С.А., Дорошева Р.И., Ишмуратов И.Н. Репеллент. Решение о выдаче патента от 19.04.96 г.