

ОЦІНКА МОЖЛИВИХ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ ДОСТИГАННІ БУРШТИНУ

Сергій Ісаєв, Катерина Деревська

Кафедра екології,

Національного університету «Києво-Могилянська академія»,

вул. Сковороди, 2, 04655 Київ, Україна

e-mail: nezruch@ukr.net

За сучасними уявленнями, що базуються на використанні комплексу піроліз-ГХМС, основною структуруючою складовою більшості продуктів, що носять назву бурштин (amber), є полімери, які утворюються з дитерпенів ряду лабдану. Але більша частина, якщо не увесь полімер, як і природний каучук, є продуктом біосинтезу в рослинах. Ми привернули увагу до хімічних перетворень сполук, що знаходились у смолі на час її утворення. До складу бурштину також входять моно-, сескві-, дитерпени, бурштинова кислота тощо. Весь час, а це тисячі, мільйони років вони знаходились у відновному, вологому середовищі без доступу повітря, сонячного опромінення і при температурах, що не перевищували +70⁰С. Це дозволяє не враховувати ентропію і користуватися для порівняння речовин показниками енергії Гіббса ΔG .

Для полімеризації комонової кислоти та близьких за структурою лабданів $\Delta G \approx -82 \pm 8$ кДж/моль. Маємо сумніви, що без ініціаторів і освітлення цей процес відбувається у бурштині. За даними ІЧ-спектрів бурштин містить естери. Однак для всіх варіантів естерифікації значення ΔG знаходяться в межах від +16 до +40 кДж/моль. Вода з бурштину не виділяється, тому маловірогідно, щоби естери утворюються під час дозрівання. Одним із шляхів утворення естерів могло стати електрофільне приєднання кислот до подвійних зв'язків дитерпенів. Якщо для абієтинової, пімарової та левопімарової кислот по лінії кон'югованих зв'язків для такої «естерифікації» значення ΔG сягають -160 - -176 кДж/моль, то для ізопренільного фрагмента значення ΔG не перевищують -25 кДж/моль. Вважаємо, що навіть без каталізаторів утворення таких естерів та ланцюгів на їх основі є вірогідним.

Відомо, що ізопрен утворює продукти приєднання по Дільсу-Альдеру без ініціаторів і світла навіть при кімнатній температурі. Причин, які б завадили перебігу цього процесу в бурштині, ми не бачимо. Це підтверджують величини $\Delta G \approx -174$ кДж/моль для полімеризації комонової, озової кислот та відповідних гідроксиметильних похідних. Вигідним є і нарощуванням стрічок, для яких постадійно $\Delta G \approx -107$ кДж/моль. Подібні значення ΔG відповідають і утворенню біциклів по Дільсу-Альдеру з похідних палюстрової та ізопімарової кислот. Так, як і звичайна полімеризація ізопреноїдних лабданів, взаємодія по Дільсу-Альдеру допускає розгалуження стрічок. Нас здивувала відсутність навіть припущення наявності продуктів такої структури дослідниками складу сукциніту. Вважаємо матеріали корисними для визначення складу бурштинів класу V.