FOLIA FORESTALIA POLONICA

Seria B, zeszyt 13, 1979

PRÓBY ROZDZIAŁU UTLENIONYCH KWASÓW ŻYWICZNYCH ZAWARTYCH W KALAFONII*

Zbigniew Rozmej, *Janina Foks*, *Aleksander Kwiatkowski*

Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej

Synopsis. Porównano cztery metody wyodrębniania hydroksykwasów żywicznych i opracowano własną modyfikację metody, umożliwiającą otrzymanie frakcji wolnej od składników utleniających się. Opracowano warunki rozdziału hydroksykwasów metodą chromatografii cienkowarstwowej.

WSTĘP

Zjawisko utleniania się kwasów żywicznych oraz terpentyny w trakcie przechowywania przy dostępie powietrza znane jest od dawna. Zjawisko samoutleniania się niektórych składników terpentyny wykorzystane jest w technologii powłok, natomiast kalafonię usiłuje się raczej zabezpieczać przed utlenianiem. Utleniona kalafonia znajduje czasem zastosowanie jako wysokotopliwy składnik niektórych lakierów, pokostów i mas uszczelniających, istnieją też wzmianki o celowości stosowania jej jako katalizatora polimeryzacji w postaci nadtlenkowej [4].

Kalafonia, szczególnie rozdrobniona, w czasie stykania się z tlenem powietrza ciemnieje, zwiększa ciężar i wykazuje ograniczoną rozpuszczalność w eterze naftowym, przy czym zmiany te następują szybciej w podwyższonej temperaturze. Prawdopodobnie produkty utleniania zmniejszają skłonność kalafonii do krystalizacji. W latach czterdziestych i później ukazało się wiele publikacji dotyczących utleniania składników kalafonii. Wobec trudności uzyskania czystych substancji, autorzy wyciągają większość wniosków na drodze spekulatywnej, a w związku z tym brak jednolitego zdania. Ogólnie istnieją dwie zasadnicze teorie utleniania kwasów żywicznych. Według pierwszej z nich tlen przyłącza się przede wszystkim do podwójnych

* Praca dotowana przez Komitet Technologii Drewna Wydziału V PAN.

wiązań z utworzeniem nadtlenków czy wodoronadtlenków [5]. Objawem tego jest zmniejszanie się maksimum absorpcji w nadfiolecie dla kwasu abietynowego i kalafonii w miarę postępu utleniania, a więc stopniowe zanikanie sprzężonych wiązań podwójnych [1]. Druga teoria [7] sugeruje tworzenie się grup hydroksylowych w położeniu *alfa* do podwójnego wiązania. Jest to zgodne z obserwacją wizualną (pogłębianie się barwy powinno zachodzić przy zachowaniu podwójnych wiązań w ugrupowaniu p-chinonowym), jednakże zachowaniu sprzężonych wiązań podwójnych przeczą wyniki badań spektrofotometrycznych. Według tych przypuszczeń, kwas abietynowy może ulegać utlenieniu (rys. 1).

Kwas abietynowy I może tworzyć nadtlenek II, który następnie przekształca się w diol III, ale z kwasu abietynowego może też utworzyć się wodoronadtlenek (przy węglu szóstym) — IV. Utleniając kwas abietynowy na świetle można uzyskać endonadtlenek VI, przy czym reakcja taka jest typowa i dla innych kwasów typu abietynowego [3, 7]. Badania porównawcze nad utlenianiem różnych kwasów żywicznych wykazały [2], że kwas abietynowy utlenia się najszybciej i w najwyższym stopniu, przyłączając po dwa mole tlenku na cząsteczkę; kwas lewopimarowy przyjmuje tylko jeden mol tlenu, natomiast kwasy dekstropimarowy i dwuhydroabietynowy są bardzo odporne na długie nawet oddziaływanie tlenu.

I. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU DOŚWIADCZALNEGO

Materiał badawczy uzyskano przez rozdrobnienie kalafonii ekstrakcyjnej, przesianie jej przez sito 0,45 mm i pozostawienie przez okres 5 tygodni w warstwie grubości około 5 mm. Część materiału pozostawiono przez 34 tygodnie i porównano widma absorpcyjne w nadfiolecie.

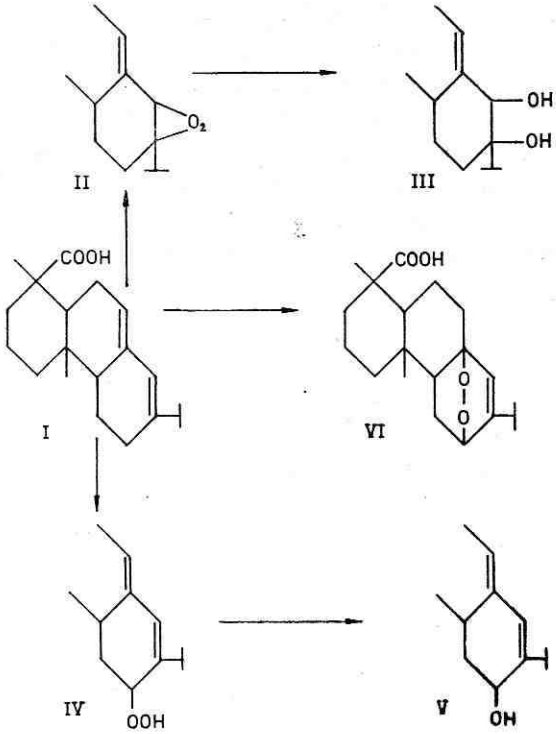
Utlenioną kalafonię (po 5 tygodniach stykania się z tlenem powietrza) poddano rozdziałowi ekstrakcyjnemu. Uzyskane produkty charakteryzowano głównie poprzez widma w nadfiolecie i podczerwieni, za zasadniczy miernik utleniania przyjmując zmniejszanie się lub zanik pasm absorpcji fal o długości 241 nm, charakterystycznych dla sprzężonych podwójnych wiązań kwasów typu abietynowego.

Wydzielanie produktów utlenionych prowadzono wymienionymi dalej metodami.

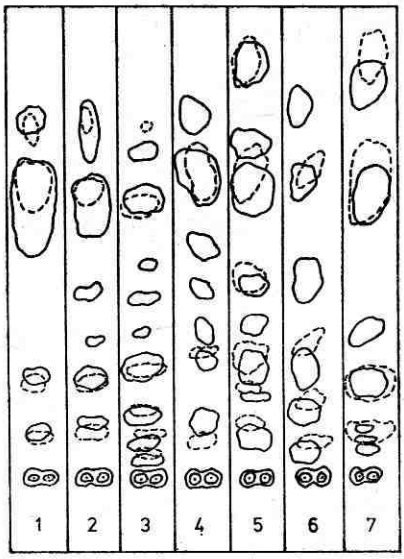
Metoda ekstrakcji kalafonii eterem naftowym — to stosowanie tego eteru o temp. wrzenia 40-50° C w aparacie Soxhleta. Nierozpuszczalną pozostałość stanowią produkty utleniania.

Metoda izooktanowa polega na ogrzewaniu próbki zadanej izooktanem pod chłodnicą zwrotną. Część nierozpuszczalną oraz składniki wytrącające się z roztworu w temperaturze pokojowej stanowią hydroksykwasy.

Metoda Siły [6] polega na rozpuszczeniu kwasów nie utlenionych drogą ekstrakcji benzyną, przy czym pozostałość ekstrahuje się butanolem. Hydroksykwasy, rozpuszczające się w butanolu, zmydla się 45-proc. roztworem wodorotlenku potasu na gorąco, sole potasowe rozpuszcza w większej objętości wody i klarowny roztwór z adaje się nadmiarem chlorku baru. Wytrącone sole barowe hydroksykwasów, po

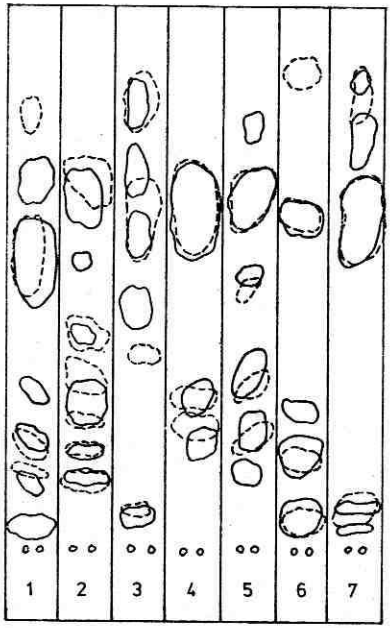


Rys. 1. Samoutlenianie kwasu abietynowego



Rys. 2. Obraz rozdziału chromatograficznego: *1* — kalafonia wyjściowa, *2* — kalafonia wyjściowa po 34 tygodniach utleniania, *3* — związki nierozpuszczalne w eterze naftowym w aparacie Soxhleta, *4* — związki nierozpuszczalne w eterze naftowym w temperaturze pokojowej (metoda zalewowa), *5* — hydroksykwasy otrzymane poprzez sole cykloheksyloamoniowe, *6* — związki nierozpuszczalne w izooktanie, *7* — związki utlenione katalitycznie. metodą Moore i Lawrence [3] wobec błękitu metylenowego w roztworze acetonowym

przemyciu i osuszeniu zalewa się 1-proc. kwasem siarkowym i ekstrahuje eterem etylowym. Roztwór eterowy przemywa się stężonym roztworem węglanu sodu, rozdziela i następnie zadaje 0,1 n KOH. Roztwór eterowy zawiera frakcję I (rys. 3), wykwaszony kwasem solnym roztwór soli potasowych daje frakcję II (temp. topnienia 97-104° C), roztwór soli sodowych po wykwaszeniu daje kwasy o temp. topnienia 119-123° C. Kwasy te poddano ekstrakcji benzenem (frakcja III, temp. topnienia 92-98° C), a następnie chloroformem (frakcja IV o temp. topnienia 185-190° C). Frakcja V otrzymana została przez przetwarzanie nierozpuszczalnych w 1-proc. kwasie siarkowym soli barowych. Sole te rozpuszczone w acetonie, odparowano i następnie wygotowano w dużym nadmiarze wody, po czym wysuszono.



—obraz w świetle nadfioioletowym
—obraz w parach jodu

Rys. 3. Obraz rozdziału chromatograficznego produktów utlenienia metodą Siły [6]: *1* — hydroksykwasy nierozpuszczalne w benzynie, *2* — hydroksykwasy wydzielone z roztworu soli potasowych, *3* — frakcja I, *4* — frakcja II, *5* — frakcja III, *6* — frakcja IV, *7* — frakcja V

Metoda soli cykloheksyloamoniowych polega na strąceniu tych soli z acetonowego roztworu kalafonii, oziębionego do około 0° C. Rozpuszczalne w tych warunkach związki, po odparowaniu do sucha, ekstrahowane są eterem etylowym z kwasem borowym. Roztwór eterowy po zalkalizowaniu roztworem wodorotlenku sodu zawiera substancje nie zmydlające się, natomiast roztwór alkaliczny po wykwaszeniu kwasem borowym daje wolne hydroksykwasy surowe. Po dwu- lub trzykrotnym strąceniu kwasów żywicznych cykloheksyloaminą w roztworze acetonowym uzyskuje się hydroksykwasy oczyszczone.

II. CHROMATOGRAFIA CIENKOWARSTWOWA HYDROKSYKWASÓW

Otrzymane czterema metodami hydroksykwasy (produkty utleniania) poddano rozdziałowi metodą chromatografii cienkowarstwowej. Z uwagi na brak wskazówek literaturowych przeprowadzono obszarne badania w celu dobrania optymalnego nośnika, układu rozwijającego oraz wywoływacza.

Jako najskuteczniejszy nośnik wyselekcjonowano żel krzemionkowy H firmy Merck (Kieselgel H für Dünnschichtchromatographie). Czas rozwijania chromatogramów na tym żelu jest nieco dłuższy niż na odpowiedniku zawierającym gips (Kieselgel G), jednakże unika się rozrzutu wyników, co obserwuje się przy nieznacznej nawet rozpuszczalności gipsu w układach rozwijających.

Po wypróbowaniu 36 układów rozpuszczalników jako optymalny wyselekcjonowano mieszaninę benzenu z metanolem w stosunku objętościowym 85:15. Zaobserwowano również, że przy żelu krzemionkowym impregnowanym 5% oleju parafinowego i mieszaninie benzenu z metanolem 75:25 uzyskuje się nieco skuteczniejszy rozdział, lecz technika impregnacji jest trudna do ścisłego odtwarzania, co powoduje omyłki interpretacyjne.

Rozwinięte chromatografy po wysuszeniu obserwowano w świetle fioletowym o długości fali 254 nm, czasem działano parami jodu, by stwierdzić obecność związków o podwójnych wiązaniach. Jako wywoływacz najlepszy okazał się aldehyd anyżowy (2,5% w mieszaninie kwasu octowego: etanolu: kwasu siarkowego = 20:75:5 wg objętości).

Specyficzne własności badanych substancji wymagały też opracowania odpowiedniej techniki pracy. Nakładanie próbek substancji na miejsce startu powinno być pasmowe, jedynie przy rozwijaniu dwukierunkowym punktowe. Średnica punktu (szerokość pasma) nie powinna przekraczać 3 mm. Dobre rezultaty rozdziału uzyskano przez zastosowanie metody dwukierunkowej; w prawym dolnym rogu kwadratowej płytki nakładano plamę badanej mieszaniny, rozwijano, suszono i po odwróceniu płytki o 90° (punkt startowy był wtedy w lewym, dolnym rogu) rozwijano tym samym rozpuszczalnikiem. Jako preparatywna najlepsza okazała się metoda nakładania pasmowego; po rozwinięciu metodą wstępującą płytkę suszono, zasłaniano z pozostawieniem wąskiego, pionowego pasa i wywoływano. Na podstawie obserwacji wyników tego postępowania zeskrobywano część nośnika z określoną frakcją (pasmem), eluowano czystą substancję i badano w spektrofotometrze. W niektórych przypadkach korzystna okazała się technika rozwijania dwustopniowego z międzyutlenianiem. Wykorzystując dużą wrażliwość kwasów żywicznych, po rozwinięciu na płytce poddawano je utlenianiu tlenem powietrza, po czym rozwijano powtórnie w drugim kierunku. Można na tej drodze przekonać się, czy badana mieszanina składa się ze związków utlenionych, czy też wstępne utlenienie było niekompletne. O ile metoda dwukierunkowa (znacznie żmudniejsza i wymagająca powtórzeń na skutek uszkodzeń powierzchni pokrytej nośnikiem) ustępuje pasmowej przy

czynnościach preparatywnych i niewiele jest lepsza z punktu widzenia rozdziału mieszaniny hydroksykwasów, o tyle jej użyteczność przy badaniu wrażliwości rozdzielonych związków na utlenianie jest wysoka.

III. OMÓWIENIE WYNIKÓW ROZDZIAŁU HYDROKSYKWASÓW

Wstępny rozdział utlenionej kalafonii na hydroksykwasy i kwasy żywiczne utlenione prowadzi do otrzymania mieszanin zawierających po kilkanaście odrębnych substancji we frakcji hydroksykwasów.

Najczęściej zalecana do wydzielania hydroksyzwiązków kalafonii metoda z eterem naftowym jest bardzo prosta. Aby metoda ta była skuteczna, należy unikać ekstrakcji zalewowej, natomiast stosować ekstrakcję w aparacie Soxhleta, zamykając kalafonię w gilzie z możliwie gęstej (ścisłej) bibuły. Użycie eteru naftowego o temp. wrzenia 50-60° C jest mało skuteczne, gdyż eter taki rozpuszcza również związki utlenione. Korzystne jest użycie eteru o temp. wrzenia 40-50° C. Widmo w nadfiolecie otrzymanych hydroksykwasów wykazuje maksimum absorpcji w zakresie 240 nm, co świadczy o obecności związków nie utlenionych, natomiast rozdział chromatograficzny pozwala stwierdzić obecność co najmniej 16 odrębnych związków. Wydajność około 4,15 %.

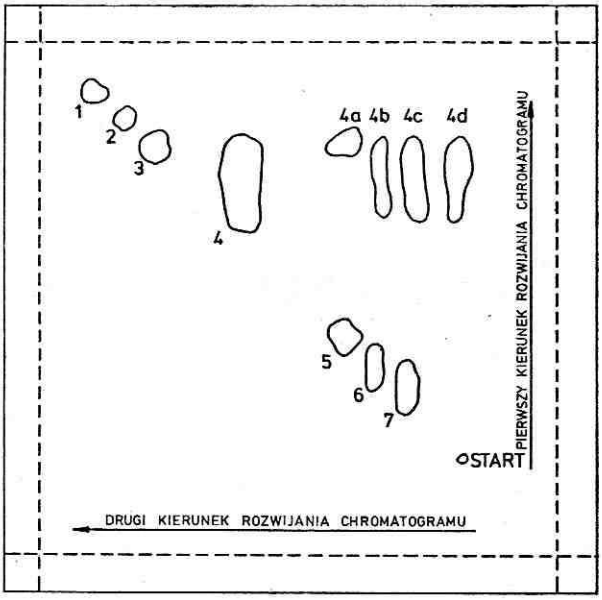
Metoda izooktanowa prowadzi do otrzymania mniejszej ilości produktu (połowa wydajności metody poprzedniej). Produkt ten wykazuje spektrum nadfioletowe, zbliżone do związków nierozpuszczalnych w eterze naftowym, jednakże rozdział chromatograficzny wyodrębnia tylko 11 związków. Widma absorpcji w podczerwieni wykazują obecność grup hydroksylowych.

W metodzie Siły otrzymano hydroksykwasy, które poddano frakcjonowaniu, uzyskując produkty o kilku składnikach każdy. Temperatury topnienia otrzymanych frakcji nie pokrywają się z cytowanymi przez autora [6], co może być wynikiem użycia odmiennego materiału wyjściowego. Według oceny porównawczej metoda ta nie daje czystych produktów utlenienia, gdyż na chromatogramach występują substancje znajdujące się w kalafonii, a nieobecne w produktach wyodrębnionych innymi metodami. Wydajność hydroksyzwiązków wynosi 1,5%.

Metoda wielostopniowa z cykloheksyloaminą jest bardzo żmudna, a widmo w nadfiolecie wykazuje obecność związków nie utlenionych we frakcji hydroksykwasów. Chromatografia cienkowarstwowa pozwala zauważyć 15 związków w mieszaninie, przy wydajności 2,37% w stosunku do kalafonii. Wobec małej skuteczności wydzielania hydroksykwasów metodami cytowanymi w literaturze zastosowano metodę łączoną, wieloetapową. Utlenioną kalafonię ekstrahowano eterem w aparacie Soxhleta. Pozostałość po rozpuszczeniu w acetonie zadawano cykloheksyloaminą, strącając kwasy żywiczne nieutlenione i wreszcie pozostałość ekstrahowano izooktanem. Pozostałe hydroksykwasy nie wykazywały maksiumm absorpcji przy 240 nm, chromatografia cienkowarstwowa pozwoliła stwierdzić obecność 7 pasm,

przy czym chromatografia dwukierunkowa z międzyutlenianiem potwierdziła, iż wszystkie indywidua chemiczne obecne w tej frakcji należą do związków utlenionych (nie utleniających się).

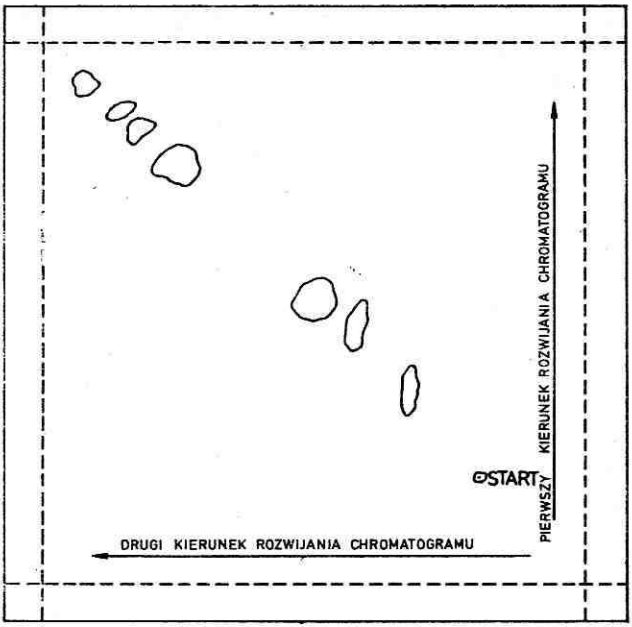
Rysunki 4 i 5 wskazują przydatność metody dwustopniowego chromatograficznego rozdziału z międzyutlenianiem. Na rysunku 4 mamy rozdział kalafonii utlenionej, przy czym plamy 1-7, leżące na przekątnej, można uważać za stabilne składniki utlenionej kalafonii. Plamy 4a-4d, znajdujące się na boku, utworzyły się ze związ-



Rys. 4. Dwukierunkowa chromatografia utlenionej kalafonii — chromatogram rozwijany z międzyutlenianiem; adsorbent — żel krzemionkowy G firmy Merck, układ rozwijający — benzen z metanolem 85:15

ków pierwotnie utlenionych. Migracja związków w drugim kierunku poprzedzona była intensywnym utlenianiem płytki, co doprowadziło do utleniania reszty składników kalafonii. Na rysunku 5, przedstawiającym analogiczną procedurę z hydroksyzwiązkami izolowanymi metodą wieloetapową, wszystkie plamy rozmieszczone są po przekątnej.

Frakcję hydroksykwasów rozdzielono na pasma drogą rozwijania chromatogramu cienkowarstwowego i po ekstrakcji substancje te poddano badaniom w podczerwieni. Uzyskane widma wskazują na odmienną budowę poszczególnych frakcji, jednakże wszystkie widma wykazują cechy charakterystyczne dla hydroksykwasów. We wszystkich związkach występuje też absorpcja w paśmie 1600 cm^{-1}, co wskazuje na nienasycony charakter produktów utleniania. Pozwala to na wysunięcie wniosku, potwierdzającego mechanizm utleniania związku I w kierunku III (rys. 1), nie zaś w kierunku V.



Rys. 5. Dwukierunkowa chromatografia produktów utlenienia izolowanych metodą wieloetapową

Wielomiesięczne badania widm w nadfiolecie kalafonii pozostawionej w zetknięciu z tlenem powietrza wykazały, że następuje powolny zanik ilości związków mających podwójne sprzężone wiązanie. Związki te występują w kalafonii nawet po 34 tygodniach utleniania. Obserwacje makroskopowe (zwiększenie ciężaru) wskazują, że proces utleniania jest intensywny w ciągu pierwszych 2-4 tygodni, natomiast później przebiega coraz wolniej, tak że po 7-8 tygodniach jest niemal nieuchwytny przy użyciu wagi laboratoryjnej.

LITERATURA

1. Harris C. G.: Rosin and Rosin Derivates. „Enc. of Chem. Technology Kirk-Othmer" 1949; 11.
2. Malewskaja S. S., Kazajewa E. W.: Issledowanije w obłasti smolnych kisłot chwojnych porod. „Żurn. Prikł. Chim." 1948; 21.
3. Moore R. N., Lawrence R. V.: Air oxidation of resin acids. „J. Am. Chem. Soc." 1958; 80.
4. Patent USA nr 2.653.922
5. Pawluszczenko M. M., Akulowicz W. M., Bułygo N. N.: Issledowanije produktow okislenja smolanych kisłot. „Żurn. Obszcz. Chim." 1955; 25.
6. Siła B.: O produktach samoutleniania kwasów żywicznych z *Picea excelsa* Link. „Roczniki chemii" 1960; 34 oraz 1963; 37.
7. Tiszczenko D., Komsziłow N., Kissel K., Malewskaja S.: Miechanizm i koniecznyje produkty autooksidacji smolanych kisłot. „Żurn. Obszcz. Chim". 1950; 20.

Збигнев Розмей, *Янина Фокс*, *Александер Квятковски*

ПОПЫТКИ РАЗДЕЛЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ СОДЕРЖАЩИХСЯ В КАНИФОЛИ

Краткое содержание

Превращенную в порошок экстракционную канифоль окисляли кислородом воздуха в течение 5 недель хранения на подносах в слоях толщиной 5 мм. После проверки нескольких описанных в литературе методов выделения смоляных гидроксикислот, наиболее эффективной признано собственную модификацию по схеме:

1) экстрагирование канифоли петролейным эфиром с температурой кипения 40-50°C в аппарате Сокслета;

2) растворение остатка в ацетоне и добавление циклогексиламина для осаждения остатка неокисленных кислот;

3) выпаривание фильтрата и добавление к остатку изооктана. Нерастворимыми элементами в этих условиях являются гидроксикислоты.

Результаты разделения исследовано методами тонкослойной хроматографии. Разделенные пятна были экстрагированы и охарактеризованы ультрафиолетовыми и инфракрасными спектрами.

Самым лучшим растворителем развивающим тонкослойные хроматограммы оказалась смесь: бензол : метанол = 85 : 15 (по объёму). Плитки опрыскивались анисовым альдегидом.

Гидроксикислоты выделяемые как рутиновыми (экстрагирование петролейным эфиром или изооктаном), так и научными методами [6] являются смесью окисленных и неокисленных смоляных кислот.

Zbigniew Rozmej, *Janina Foks*, *Aleksander Kwiatkowski*

ATTEMPTS OF THE SEPARATION OF OXIDATED RESIN ACIDS CONTAINED IN COLOPHONY

Summary

Powdered wood-colophony was oxidated by standing on open place for five weeks in layer 5 mm thick. The best method to take out hydroxyacids from colophony is following:

1) extraction of colophony in Soxlet-apparatous with gasoline (b.p. 40-50°C),

2) residue dissolved in acetone was treated with cyclohexylamine to precipitate the rest of non-oxidated acids,

3) solution evaporated, residue treated with isooctane. Hydroxyacids of resin acids are insoluble.

The results of separation were tested by TLC. Spots after extraction were examinate by UV and IR spectra.

The best solvent mixture for TLC was benzene: methanol = 85:15 by volume. Plates were sprayed with anisicaldehyde. Hydroxyacids separated by routine methods extraction with gasoline or isooctane as well as by the scientific ones [6], are mixtures of oxidated and non-oxidated resin acids.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego w lutym 1974 r.