

Selen jako inhibitor w procesie samoutleniania α -pinenu

Селен как ингибитор в процессе самоокисления α -пинена

Selen als Inhibitor im Prozess der Autoxydation von α -Pineum

O jakości żywicy decyduje ilość zawartej w niej terpentyny. Najcenniejszymi składnikami terpentyny są α i β -pineny, gdyż stanowią one surowiec do produkcji kamfory. Zawartość tych najbardziej lotnych składników terpentyny zależy od stopnia zaawansowania procesów samoutlenienia, powodujących obniżenie jakości żywicy. Mianowicie produkty samoutlenienia terpentyny (o barwie żółto-pomarańczowej i dużej gęstości) powodują to, że terpentyna nie nadaje się wcale do przerobu; produkty zaś samoutlenienia kwasów żywicznych (o barwie ciemno-wiśniowej) znacznie obniżają jakość kalafonii. Od dawna dążono do znalezienia substancji hamujących procesy samoutlenienia składników żywic i zagadnieniu temu poświęcono wiele czasu i pracy, o czym świadczy obfita literatura tego przedmiotu. (1).

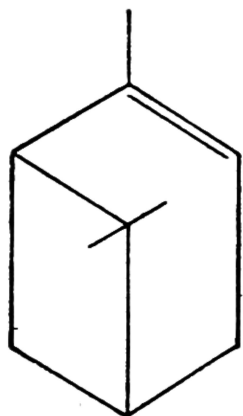
Zajmując się początkowo zagadnieniem izomeryzacji α -pinenu przy udziale szarego metalicznego selenu, zauważyłem, że pod wpływem tego czynnika nie zachodzi ona, stwierdziłem natomiast wpływ tej odmiany selenu (nierozpuszczalnej w terpentynie) na procesy samoutlenienia α -pinenu.

D- α -pinen, węglowodór terpenowy o składzie $C_{10}H_{16}$ posiada następujące stałe fizyczne:

	według Bardyszewa (2)	według Bukały (3)
Temperatura wrzenia	154,7°C	155,2—155,4°C
d_4^{20}	0,8583	0,8585
n_D^{20}	1,4658	1,4655
α_D^{20}	+2940°	+35,73°

Inni badacze podają nieco odmienne stałe z małymi odchyleniami od wyżej cytowanych. Według M. Bukały i K. Kuczyńskiego (4) d- α -pinen występuje w terpentynie z żywicy *Pinus silvestris* w ilości 46,79%. Wymieniona procentowa zawartość pinenu może ulegać poważnym zmianom w zależności od czynników przyrodniczych, jak np.: wiek drzew, bonitacja siedliska, warunki klimatyczne i inne oraz od czynników zależnych od człowieka jak: metody pozyskania, przechowania, przerobu itp.

Ponieważ α -pinen jest związkienienasyconym o budowie jak na ryc. 1 jest więc bardzo aktywny i daje bardzo łatwo wiele reakcji: przyłączenia, podstawienia i przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych. Procesem często spotykanym jest samoutlenianie. Szybkość procesu samoutleniania α -pinenu zależy od temperatury, dodatku substancji aktywujących czyli prooksydatorów lub substancji opóźniających tzw. inhibitorów. Przebieg samo-

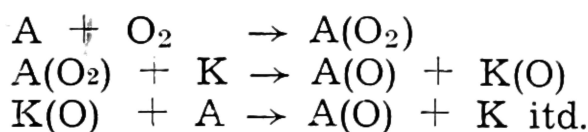


Ryc. 1

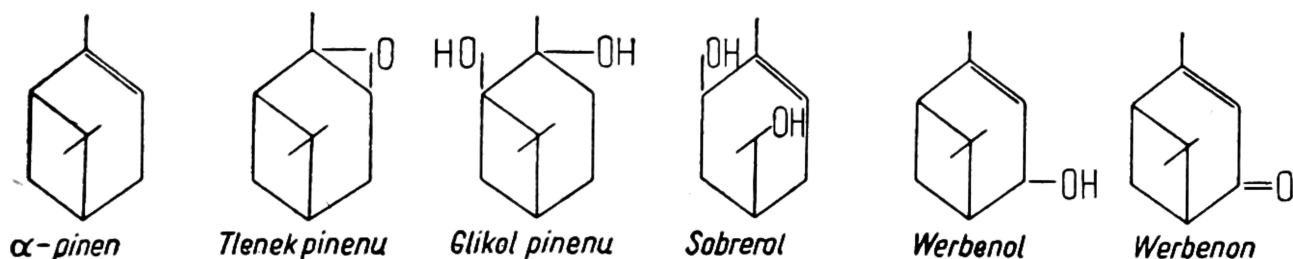
utlenienia starano się najłatwiej wytłumaczyć przy pomocy związków pośrednich. Według M. M. Pawliczenki i M. M. Sokółowa (5) na granicy faz ciekłej i gazowej zachodzi reakcja między zaktywowanymi cząsteczkami α -pinenu a cząsteczkami tlenu. Wytworzone nadtlutki dyfundują w głąb cieczy, gdzie pewna część utlenionych związków rozpada się z wydzieleniem tlenu atomowego. Tlen ten reagując z następnymi drobinami daje bogate w energię produkty utlenienia, które z kolei zderzając się z normalnymi cząsteczkami aktywują je.

W rezultacie działania jednej aktywnej drobin może utworzyć się wielka liczba nadtlutków. Jest to typowy przykład reakcji łańcuchowej. Aktywacja drobin α -pinenu następuje pod wpływem działania kwantów energii świetlnej lub cieplnej.

Procesy samoutleniania przebiegają najczęściej autokatalitycznie, ponieważ katalizatorami są nadtlutki, powstające w czasie samego procesu. W obecności katalizatora utlenianie przebiega następująco:



Według Nikitina (6) utlenianie do grupy alkoholowej lub ketonowej następuje w położeniu α do wiązania podwójnego. Np. w α -pinenie proces przebiega następująco:



Ryc. 2

Jak stwierdziłem samoutlenienie α -pinenu może być zahamowane działaniem szarego metalicznego selenu. W niniejszej pracy omówię działanie szarego metalicznego selenu na α -pinen w różnych warunkach, a mianowicie:

- 1) w normalnej temperaturze otoczenia i przy różnych ilościach użytego selenu, działającego w różnych okresach czasu,
- 2) w temperaturze wrzenia, przy różnych ilościach użytego selenu i w różnych czasach (50 i 100 godz.).

Uzyskane wyniki zostaną omówione przy końcu pracy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Proces działania selenu na α -pinen w temperaturze wrzenia przeprowadzono w kolbie kulistej ze szlifem o pojemności 1000 ml. Chłodnicę zwrotną połączono z szeregiem płuczek, w celu uchwycenia selenowodoru. Przeprowadzono 4 próby zwiększając za każdym razem ilość selenu (0,04%, 0,2%, 1% i 5%). Dodatkowo przeprowadzono próbę bez dodatku selenu. Do każdej próby użyto 136 g α -pinenu o następujących stałych fizycznych:

$$d_4^{20} = 0,8574 \text{ i } n_D^{20} = 1,4676$$

Proces przeprowadzono w temperaturze wrzenia α -pinenu w czasie 50 i 100 godz. W obu tych procesach przeprowadzono takie same obserwacje, z tą wszakże różnicą, że przy procesie stugodzinnym wykonano tylko dwie próby: jedną z 0,2% selenu i drugą bez selenu. Podczas wszystkich prób nie stwierdzono przepływu selenowodoru przez płóeczki. Natomiast na ściankach chłodnicy i rurki doprowadzającej do płóeczek osiadł nalot czerwonego selenu. Zjawisko to wystąpiło tylko przy próbie stugodzinnej.

Dla każdego produktu oznaczono gęstość i współczynnik załamania. Skręcalności nie oznaczono ze względu na zbyt silne zabarwienie produktów reakcji. Wyniki pomiarów uwidoczniiono w tabeli 1 i na wykresie nr 1.

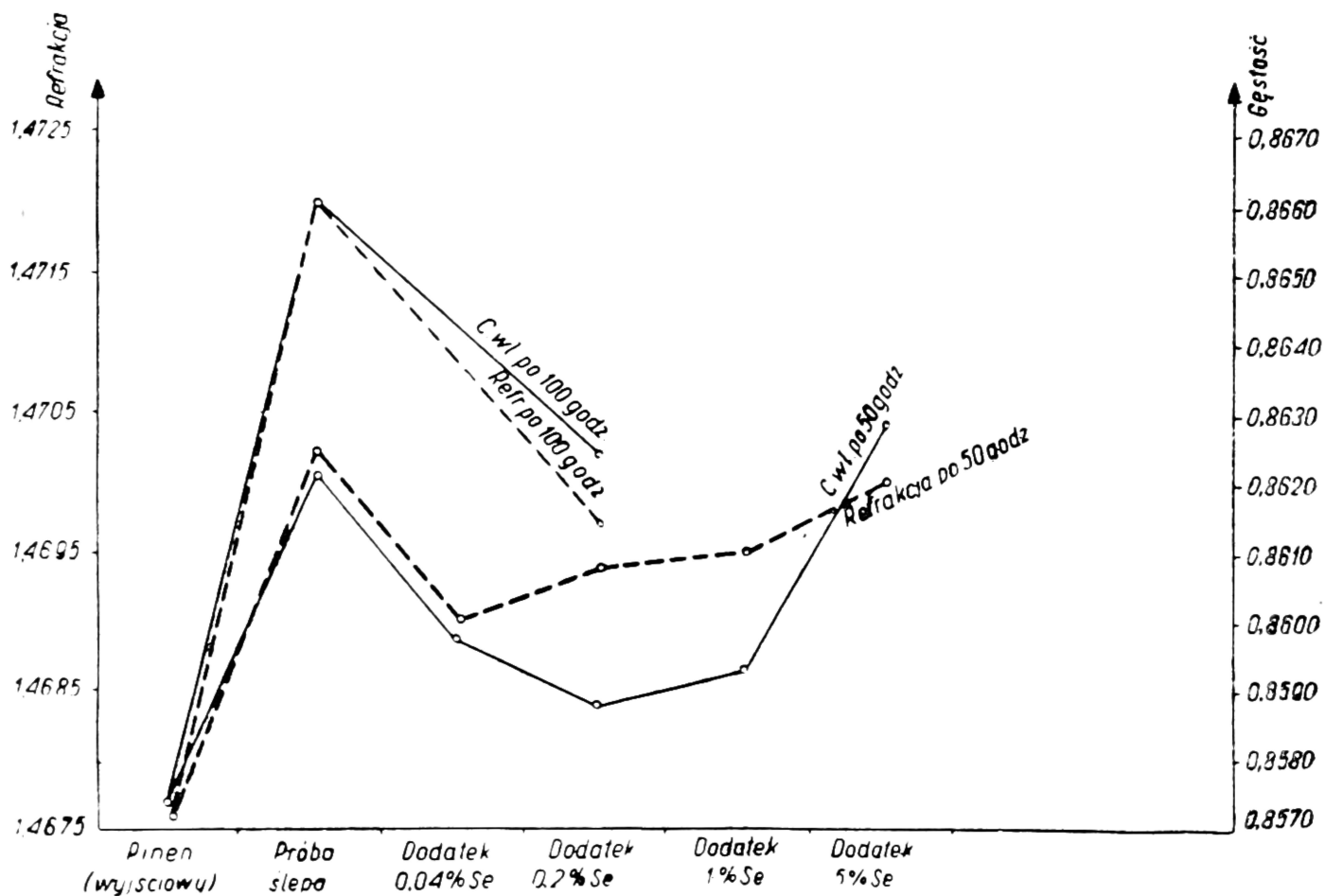
Tabela 1

Nr próby	Procentowy udział selenu	Czas procesu	Gęstość	Refrakcja
1	0,04	50	0,8597	1,4690
2	0,2	„	0,8585	1,4693
3	1,0	„	0,8593	1,4695
4	5,0	„	0,8628	1,4700
5	bez selenu	„	0,8620	1,4702
6	0,2	100	0,8624	1,4697
7	bez selenu	„	0,8660	1,4720

W tabeli 1 i na wykresie nr 1 wyraźnie uwidacznia się wpływ selenu na zmianę gęstości i współczynnika załamania w porównaniu z próbą bez selenu. Poszczególne próby poddano destylacji frakcyjnej na kolumnie Vigreux. Otrzymane frakcje ujęto w tabeli 2.

Porównując wyniki poszczególnych frakcji łatwo można zauważyć znacznie większą pozostałość niedestylującą do temperatury 159,5°C w próbach bez selenu, niż w próbach z dodatkiem selenu. Ponadto ilość niezmięnionej frakcji pinenowej, wrzącej w granicach 154,5—156,5° jest wyższa w próbach z dodatkiem selenu niż w próbach bez selenu. Może to dowodzić, że dodatek selenu do wrzącego pinenu przy dostępie powietrza hamuje proces samoutlenienia pinenu. Zjawisko to występuje zarówno w procesie pięćdziesięciogodzinnym jak i stugodzinnym.

Dla zbadania wpływu szarego metalicznego selenu na α -pinen w normalnej temperaturze otoczenia nastawiono 3 próby. Napełniono pinenem 3 kolbki z bezbarwnego szkła. Do każdej kolbki wiano 80 g pinenu. Szyjki



Wykres 1

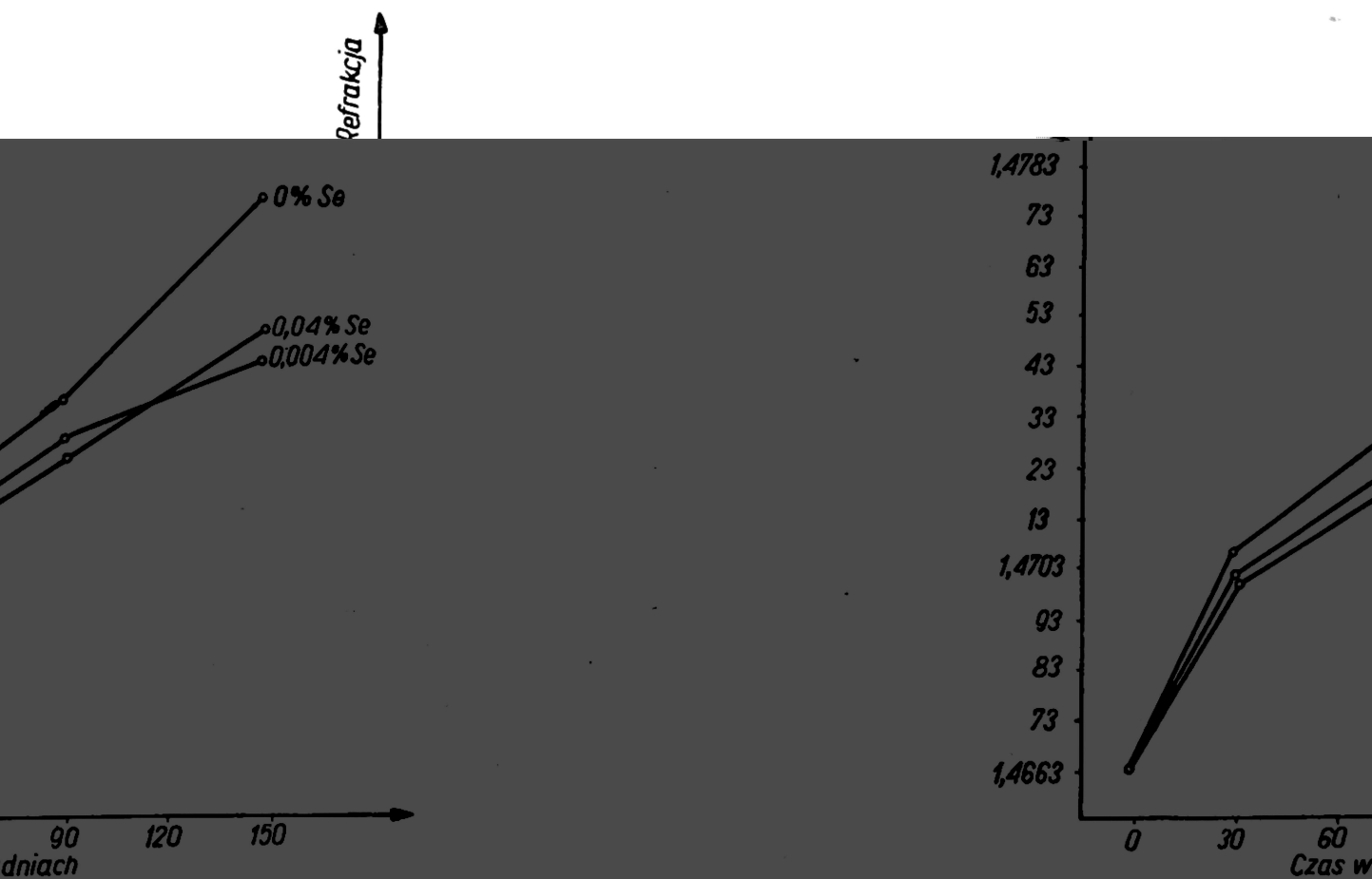
Tabela 2

Temperatura	Okres obserwacji						
	50 godzin				100 godzin		
	Procent selenu						
	bez selenu	0,04	0,2	1,0	5,0	bez selenu	0,2
	Ilość frakcji w gramach						
do 154,5	9,00	7,20	14,20	14,40	10,20	10,20	13,00
154,5—156,5	78,85	82,50	88,20	80,30	80,00	58,60	72,00
159,5—156,5	21,35	22,30	11,40	17,85	17,90	33,50	21,00
ponad 159,5	9,90	5,60	4,20	5,20	9,80	15,60	11,20
Razem	119,10	117,60	118,00	117,75	117,90	117,90	117,20

zabezpieczono tylko watą. Kolbki wystawiono na pełne światło dzienne na okres 150 dni. Przeprowadzone pomiary uwidoczniono w tabeli 3 i na wykresach nr 2 i 3.

Procent selenu						data pomiar.
bez selenu		0,004		0,04		
refrakcja	skręcalność	refrakcja	skręcalność	refrakcja	skręcalność	
1,4663	30,2	1,4663	30,2	1,4663	30,2	22.II. 1956 r.
1,4706	28,3	1,4701	29,1	1,4700	29,4	22.III. 1956 r.
1,4735	23,7	1,4727	26,0	1,4723	28,5	22.V. 1956 r.
1,4774	17,6	1,4742	23,0	1,4748	24,6	22.VII. 1956 r.

Po 150 dniach wszystkie próby poddano destylacji frakcyjnej na kolumnie Vigreux. Wyniki podano w tabeli 4.

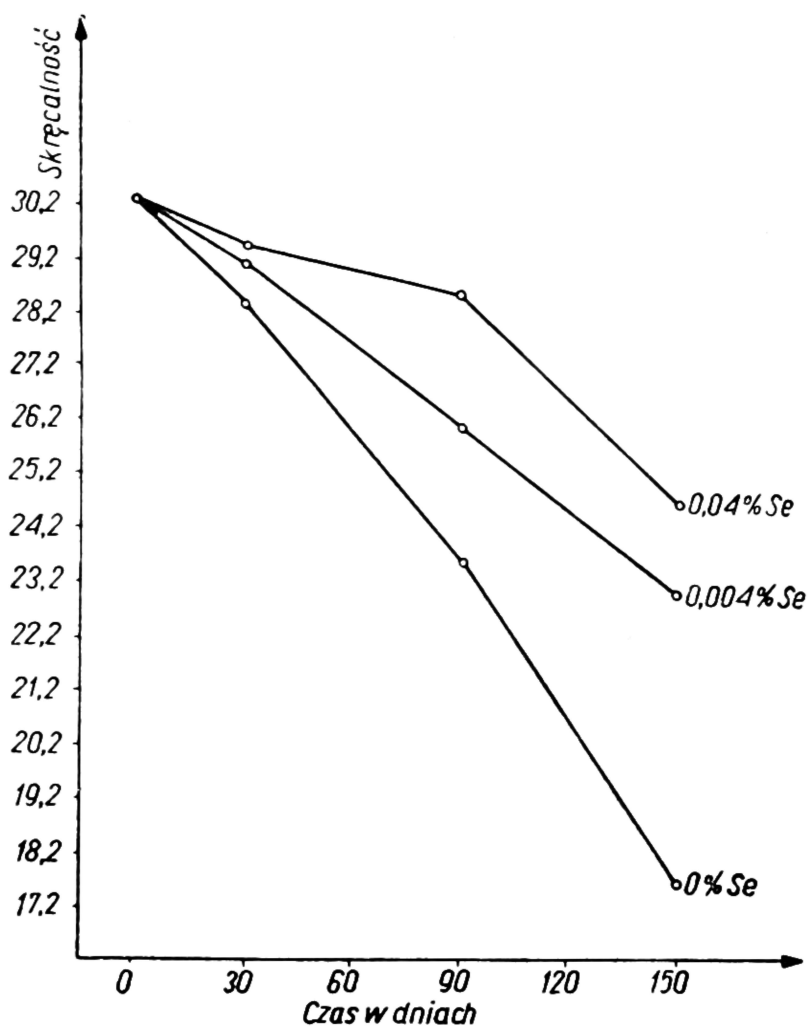


Wykres 2

i 3 wyraźnie wynika, że dodatek selenku do otoczenia przy pełnym dostępie powietrza hamuje bardzo poważnie proces

Z tabeli 3 i 4 oraz z wykresów 2 wynika, że dodatek selenu do pinenu w normalnych warunkach hamuje proces utleniania światła i pełnym dostępie powietrza.

samoutlenienia pinenu. Prawie nieuchwytna rozpuszczalność szarej metalicznej odmiany selenu w α -pinenie i jego hamujące działanie w procesach



Wykres 3

Tabela 4

Temperatura	Procent selenu		
	bez selenu	0,004	0,04
	Procentowy udział frakcji		
155°	12,5	11,7	11,8
160°	23,8	30,9	32,2
165°	37,5	51,0	58,0
170°	47,5	62,8	65,6
175°	55,0	68,1	68,1
180°	60,0	71,2	73,1

samoutlenienia α -pinenu, głównego i najcenniejszego składnika terpeniny, może mieć zastosowanie praktyczne przy jego przechowywaniu.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego dnia 13.XII.1956 r.

Katedra Chemii Organicznej
Uniwersytetu M. Kopernika
w Toruniu

LITERATURA

1. E. H. Nowikowa — Żurn. Obszcz. Chirii T. XXVI. zesz. 4 str. 1097—1102. 1956 r.
2. J. J. Bardyszew — Żur. Prik. Chirii T. 21. nr 10. str. 1019. 1948 r.
3. M. Bukala — Badania nad składem polskich terpentyn z *Pinus silvestris*. Praca doktorska, Wrocław. 1950 r.
4. M. Bukala i H. Kuczyński — Roczniki Chemii. nr 26. str. 71. 1952 r.
5. M. M. Pawliczenko i M. M. Sokołow — Żur. Prik. Chirii. T. XXI nr 16, str. 1168—1173. 1948 r.
6. N. I. Nikitin — Chiria Driewiesiny i Cellulozy — str. 368—431, 414, 419—423. Moskwa — Leningrad 1951 r.