
Review on Identification of Diterpenoid Resins in Artworks Varnishes by FTIR

Ali Nemati-Babaylou^{*1}, Mehrnaz Azad-Boyaghchi², Farhood Najafi³, Mohsen Mohammadi-Achachlouei⁴

¹*PhD candidate, Faculty of Conservation-Restoration, Art University of Isfahan, IRAN*

^{2,4}*Assistant Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN*

³*Assistant Professor, Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, Tehran, IRAN*

Abstract

Making varnishes from diterpenoid resins with the several orders had been common in Iran from 12th Century and it has also been reported in Europe from medieval ages. Identification of these resins in old samples and investigation of their degradations through ageing process have performed by various methods. FTIR spectrometry has always been of interest to researchers because it is cheap, available and it requires little sample material. Diterpenoid resins are classified into two classes: mixture of abietane and pimarane structures resins that include colophony and venetian turpentine, and resins that are formed from labdane and pimarane structures which involve sandarac and copal types. Abietane structures do not polymerized in the time but labdanes and pimaranes polymeriz at a very short time. For this reason, they mostly are used in oil-resin varnishes. These characteristics have led the two classes of resins to operate differently during ageing process and production of degradation products. This differentiation helps to identify to characterize the original structure of resin in the varnish compound in FTIR spectrometry. This article reviews the identification characteristics of diterpenoid resins in FTIR spectrometry and it tries to investigate and introduce every resin characteristics according to their structure from several references. Moreover, identification characteristics of linseed oil is introduced because of its application in oil-resin varnishes. Also, degradation process and its production are also reviewed. Differentiation in chemical structures of diterpenoid resins causes the differentiation of ageing process such the polymerisation of labdanes and pimaranes and cross linking in ageing process produce some new functional groups. Also some functional groups are destroyed during ageing. The changes observed in FTIR spectrometry are inclined oxidation and polymerization of varnishes that in turn changes bands intensity related to OH region, especially in 3000 and 3450 cm⁻¹ and carbonyl region bands. Degradation process of resins in solvent and oil-resin varnishes is same but identification of resin characteristics in oil-resin varnishes is difficult because of effects of oil oxidation on varnish spectra after aging process. Also cross links in varnish structure during aging process cause the formation of some new bands in aged varnishes spectra. Degradation products in resinits and ambers are to some extent like that of old resins and varnishes because their aging process is same.

Keywords: Diterpenoid resins, FTIR Spectrometry, Sandarac, Copal, Colophony, Linseed oil.

* Corresponding author: a.n.babaylou@gmail.com

مروری بر شناسایی رزین‌های دی‌ترپنویید در ورنی آثار هنری به روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

علی نعمتی بابای لو^{۱*}، مهرناز آزادی بویاغچی^۲، فرهود نجفی^۳، محسن محمدی آچالویی^۴

۱. دانشجوی دوره دکتری مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان
۲. استادیار، دکتری حفاظت و مرمت آثار تاریخی، گروه مرمت اشیاء، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان
۳. استادیار، دکتری شیمی آلی، گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش
۴. استادیار، دکتری مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، گروه باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

چکیده

استفاده از رزین‌های دی‌ترپنویید حداقل از قرن ششم هجری در ایران و از قرون میانه در اروپا جهت ساخت ورنی گزارش شده و در طول زمان با دستورالعمل‌های مختلف بکار رفته‌اند. شناسایی این رزین‌ها در نمونه‌های تاریخی و بررسی دگرگونی‌های رخ داده در فرآیند کهنگی آن‌ها، به روش‌های مختلفی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. از این میان طیف‌سنجی مادون قرمز به‌عنوان یکی از روش‌هایی که نیاز به نمونه کمی داشته و ارزان و در دسترس است، همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. ساختار شیمیایی رزین‌های دی‌ترپنویید در دو دسته عمومی طبقه‌بندی می‌شوند: رزین‌های مرکب از ساختارهای آبی‌تان و پیماران شامل کلوفان و ترانتین و نیز، و رزین‌های متشکل از ساختارهای لبدان و پیماران شامل سندروس و انواع کوپال. ساختارهای آبی‌تان تشکیل‌دهنده بسیاری از رزین‌ها هستند، اما لبدان‌ها فرآیند بسپارش را طی زمانی کوتاه طی می‌کنند و به همین دلیل نیز بیشترین کارایی را در ورنی‌های روغنی-رزینی پیدا کرده‌اند. همین ویژگی‌ها موجب عملکرد متفاوت دو دسته رزین فوق طی فرآیند پیری و تولید محصولات تخریب شده که این امر تا حدود زیادی در شناسایی ساختار اصلی رزین به روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه کمک می‌کند. در این مقاله تلاش شده است تا به بررسی شاخصه‌های شناسایی رزین‌های دی‌ترپنویید در طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه به روش مروری پرداخته و تلاش شده است تا شاخصه‌های هر رزین بر اساس گزارش‌های مختلف و ساختار رزین بررسی و معرفی شود. ضمن آنکه به دلیل استفاده از رزین‌ها در ورنی‌های روغنی-رزینی، شاخصه‌های شناسایی روغن بزرک نیز مورد بررسی و مرور قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون رزین‌ها در ورنی‌های حلالی و روغنی-رزینی یکسان بوده اما شناسایی آن‌ها در ساختار ورنی‌های روغنی-رزینی به دلیل تأثیر اکسیداسیون روغن بر شاخصه‌های شناسایی طی فرآیند پیری دشوار است.

واژگان کلیدی: رزین‌های دی‌ترپنویید، طیف‌سنجی مادون قرمز، سندروس، کوپال، کلوفان، روغن بزرک.

* نویسنده مسئول: مکاتبات: اصفهان، خیابان حکیم نظامی، چهارراه خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان، صندوق پستی: ۱۷۴۴.

پست الکترونی: a.n.babaylou@gmail.com

۱- مقدمه

مواد رزینی هیچ‌گونه ریخت‌شناسی مشخصی ندارند و تنها راه تشخیص آن‌ها، بررسی ساختار شیمیایی آن‌هاست که به طرق مختلف انجام می‌شود. به دلیل واکنش‌های مختلف و رفتار پیری ترکیبات سازنده رزین‌ها، شناسایی رزین‌های طبیعی در ورنی‌ها مشکل است. گذشت زمان بر کمیت و کیفیت رزین‌های طبیعی تأثیر گذاشته و ساختار آن‌ها به دلیل اکسیداسیون، پلیمریزاسیون، ایزومریزاسیون و واکنش‌های شکستن تغییر می‌کند. به‌علاوه اینکه این مواد توسط انسان جهت استفاده در مصارف هنری دست‌خوش تغییر شده و برهم‌کنش آن‌ها با سایر مواد نقاشی و به‌ویژه رنگدانه‌ها می‌تواند بر رفتار ورنی‌ها و مکانیسم‌های دگرگونی آن‌ها مؤثر باشد، به همین دلیل روش آنالیز و شناخت این‌گونه مواد همواره مورد مناقشه و بحث بوده است. به‌ویژه ذوب کردن برخی رزین‌های دی‌ترپنویید در مواد روغنی برای ساخت ورنی‌ها در دمای بالا، امید به یافتن ترکیبات اصلی را بسیار می‌کاهد. در این رزین‌ها، اکسیداسیون از طریق واکنش‌های خودکار زنجیره رادیکال، یکی از مهم‌ترین روندهای دگرگونی را پیش می‌برد. این پدیده حاصل قرارگیری در معرض نور یا دمای بالا و نیز نگهداری اشیاء در محیط‌های گرم می‌تواند باشد که نتیجه آن در ورنی‌ها زرد شدن آن‌ها و به‌ویژه در ورنی‌هایی با ساختار دی‌ترپنویید، تیرگی، کاهش حلالیت، ایجاد ترک و جدایش است. علاوه بر این، تجزیه این ساختارها در آثار باستان‌شناختی مدفون و نیز آثار موزه‌ای، که تحت تأثیر عوامل محیطی بوده‌اند، دسترسی به ساختار اصلی را پیچیده‌تر می‌کند (Mills and White, 1977; Ribechini, 2009). با همه این‌ها بخش عمده‌ای از شاخصه‌های رزین‌ها در ورنی‌های حلالی و روغنی - رزینی، در طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه خود را نشان داده و باقی می‌مانند (Azemard et al., 2014; Daher et al., 2010; Ciofini et al., 2016).

در سه دهه اخیر محققان با استفاده از روش‌های مختلفی چون طیف بینی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)^۱ و رامان^۲، طیف بینی جرمی (MS)^۳ همراه با روش‌های تکمیلی همانند کروماتوگرافی گازی (GC)^۴ و پیرولیز^۵، رزناس مغناطیس هسته‌ای (NMR)^۶ و نیز

ترکیب روش‌های فوق به نتایج موفقی در شناسایی رزین‌های دی‌ترپنویید و تفکیک آناتیومرها از همدیگر در ورنی‌ها و رزین‌های فسیلی دست یافته‌اند (Anderson and Crelling, 1995; Scalarone et al., 2003). طیف مادون قرمز یک رزین تحت تأثیر عوامل مختلفی چون اکسیداسیون و پیری ممکن است تغییر کند. به دلیل شباهت‌های زیاد ظاهری و نیز فرمولی رزین‌های دی‌ترپنویید به همدیگر (Mills and White, 1977; Langenheim, 1995)، شناسایی آن‌ها به‌وسیله طیف مادون قرمز امری دشوار است اما تفاوت‌های جزئی در ناحیه اثر انگشت می‌تواند راهگشای خوبی در این مورد باشد. شناسایی رزین به بستر آن نیز شدت وابسته است. در ورنی‌های حلالی رزین در داخل یک حلال حل شده و پس از تبخیر حلال تشکیل فیلم می‌دهد. بنابراین تغییرات چندانی در ساختار آن رخ نمی‌دهد اما در ورنی‌های روغنی - رزینی، رزین در حرارت بالا در داخل یک روغن خشکانه حل می‌گردد. این امر موجب تغییراتی در ساختار شیمیایی آن‌ها می‌شود و شناسایی رزین را دچار مشکل می‌کند. روند پیری نیز بر این موضوع شدت مؤثر است. مطالعه ورنی‌ها به روش پیرسازی مصنوعی با نور زنون^۷ نشان می‌دهد که شکل کلی طیف‌های مادون قرمز در ورنی‌های روغنی - رزینی پس از پیرسازی حفظ شده است اما شاخص‌های شناسایی رزین بسیار ضعیف شده و این مسئله شناسایی رزین را در داخل یک ورنی روغنی - رزینی پیچیده‌تر می‌کند (Azemard et al., 2014; Ciofini et al., 2016). بر این اساس گزارش و تفسیرهای متفاوتی از طیف یک رزین در منابع مختلف دیده می‌شود که با بررسی علمی آن‌ها می‌توان نقاط اشتراک و افتراق آن‌ها و علل آن را پی برده و شرایط را برای شناسایی رزین‌ها در ورنی‌های هنری هموار کرد. در این مقاله ضمن معرفی اجمالی ساختار رزین‌های دی‌ترپنویید، به بررسی مروری مطالعات انجام شده به روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بر روی رزین‌های دی‌ترپنویید و ورنی‌های ساخته شده از آن‌ها پرداخته شده است. طیف هر نوع رزین و ورنی آن در چهار ناحیه اثر انگشت، کربنیل، هیدروکسیل و ناحیه CH مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته و تلاش شده است تا شاخصه‌های شناسایی هر

رزین و تغییرات رخ داده در آن طی فرآیند پیری معرفی و تحلیل گردد. بایستی توجه داشت که شناسایی این نوع رزین‌ها به‌تنهایی با طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه امری دشوار است و عمدتاً از روش‌های دیگر همچون طیف بینی جرمی-کروماتوگرافی گازی در کنار آن استفاده می‌شود. اما به دلیل در دسترس بودن بیشتر و ارزان بودن این روش و به دلیل اینکه به نمونه کمی برای آنالیز نیاز دارد به‌طور جدی مورد توجه پژوهشگران بوده است.

۲- پیشینه

طیف بینی تبدیل فوریه مادون قرمز یکی از مهم‌ترین روش‌های شناسایی مواد آلی در آثار تاریخی است. استفاده از این روش برای شناسایی رزین‌های طبیعی و ورنی‌ها در آثار هنری و رزین‌های فسیلی از دهه ۱۹۷۰ م. گسترش یافت (Casadio & Toniolo, 2001; Echard and (Lavédrine, 2008; Mills and White, 2012) و اخیراً در کنار طیف بینی رامان توسعه بیشتری یافته است (Daher et al., 2010). این روش به دلیل اینکه نیاز به نمونه کمی دارد، ارزان و سریع است و در برخی روش‌های مکمل همچون طیف بینی انعکاس کل تضعیف شده تبدیل فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR)^۱ روشی غیر تخریبی محسوب می‌شود، اهمیت زیادی در بررسی آثار هنری و تاریخی یافته است.

دریک و همکارانش به بررسی طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مواد بکار رفته به‌عنوان پوشش مبلمان پرداخته و تلاش نموده‌اند شاخصه‌های ویژه هر رزین را در پوشش‌های مبلمان مشخص کنند. ایشان معتقد هستند که طیف مادون قرمز یک رزین تحت تأثیر عوامل مختلفی چون اکسیداسیون و پیری ممکن است تغییر کند (Derrick et al., 1989; Derrick et al., 2000, p: 103-108). شاکریان (۱۳۸۷) تلاش نموده است تا با انجام طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه ساختار ورنی روغنی-رزینی «روغن کمان» و آسیب‌های آن را بشناسد. وی به شباهت ظاهری سندروس موجود در بازار با کلوفان اشاره کرده، اما هیچ‌گونه آزمایش یا استدلالی برای اثبات ماهیت ماده مورد نظر خود انجام نداده است.

سعیدزاده (۱۳۸۹) از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای تشخیص شلاک از روغن کمان استفاده کرده است. محتشم و همکاران (۱۳۹۱؛ ۱۳۸۹) تلاش کرده‌اند تا کاربرد روغن کمان را در مطلاکاری تزیینات دیواری کاخ‌های قاجاری تهران با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه اثبات کند و نتایج خود را با طیف‌های شاکریان مطابقت داده‌اند. اسکالارون و همکارانش به بررسی ساختار مواد در سندروس و کوپال مانیل به روش‌های مختلف طیف‌سنجی پرداخته و محصولات تخریب آن‌ها در اثر نور را نیز مورد بررسی قرار داده‌اند (Scalarone et al., 2003). داهر و همکارانش بست‌های آلی بکار رفته در نقاشی و ورنی‌ها را بر اساس ترکیب ساختاریشان با استفاده از طیف بینی ترکیبی تبدیل فوریه مادون قرمز و رامان مطالعه کرده و طیف‌های شاخص هر دسته از مواد آلی را مشخص کرده‌اند. در این مطالعه از بین مواد روغنی، روغن بزرک و از رزین‌های دی‌ترپنویید، کوپال کنگو، کوپال مانیل، سندروس، کلوفان و ترپانتین ونیزی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. آن‌ها این مواد را به دو صورت خام و لایه فیلم (با حل کردن رزین در اتانول به نسبت یک به دو وزنی- وزنی) بر روی لام شیشه‌ای مورد سنجش قرار داده و از هر ماده چندین طیف از سطح و مرکز قطعات خام و نیز نمونه‌های فیلم ورنی گرفتند (Daher et al., 2010). مطالعات تکمیلی این پژوهش در مقاله دیگری ارائه شده و داده‌ها به روش PCA تحلیل شده‌اند (Daher et al., 2013). داهر و بلو گورله با استفاده از طیف بینی تبدیل فوریه رامان و طیف‌سنجی انعکاس کل تضعیف شده تبدیل فوریه مادون قرمز به بررسی ده قطعه مختلف از کوپال آفریقای (احتمالاً ماداگاسکار) حاصل از کاوش‌های ناحیه /شمره (Sharma(h) یمن (مربوط به قرن سیزده میلادی) پرداخته‌اند. ظاهر و رنگ این قطعات با یکدیگر تفاوت داشته و آن‌ها را در سه نوع مختلف طبقه‌بندی کرده بودند. به همین دلیل این پژوهشگران این تفاوت‌ها را مبنایی برای تفاوت در میزان تغییرات و دگرگونی در پلیمریزاسیون آن‌ها در نظر گرفته و تمرکز خود را به محاسبه نسبت شدت نوار 1650 cm^{-1} بر 1450 cm^{-1} نهاده‌اند (Daher and Bellot-Gurlet, 2013). این تیم در

مشهورترین آن‌ها مونوترپنوییدها (C_{10}) سسکویی ترپنوییدها (C_{15})، دی‌ترپنوییدها (C_{20}) و تری‌ترپنوییدها (C_{30}) هستند که در ساختار رزین‌ها یافت می‌شوند. مونو و سسکویی ترپنوییدها عمدتاً سازنده بخش فرار و دی و تری ترپنوییدها سازنده بخش غیرفرار رزین‌ها هستند. دی و تری‌ترپنوییدها در ساخت ورنی‌ها بکار رفته‌اند و چون در طبیعت هیچ‌گاه هر دو در ساختار یک رزین به وجود نمی‌آیند، شناسایی آن‌ها از همدیگر آسان می‌شود (Langenheim, 2003, p: 36; Mills and White, 2012,) (p: 95).

رزین‌های دی‌ترپنوییدی، که در ساخت انواع جلا و لاک بکار رفته‌اند، شامل سندروس، انواع کوبال، ترباتین و نیززی و کولوفان است. از نظر شیمیایی این رزین‌ها متشکل از اسیدهای کربوکسیلیک حلقوی شناخته شده با تنوع زیاد هستند اما بخش عمده رزین‌های یاد شده را چند ساختار مهم و شاخص تشکیل می‌دهند که شامل دو گونه اسید کربوکسیلیک سه حلقه‌ای بنام‌های پیماران و آبتان — که در مخروطیان (Conifers) شکل می‌گیرند — و یک گونه اسید کربوکسیلیک دو حلقه‌ای بنام لبدان — که در مخروطیان و نهاندانگان (Angiosperms) حضور دارند — می‌باشد (Langenheim, 2003, p: 36). غیر از این دو دسته ساختارهای تک حلقه‌ای (مشتقات Thunbergene) نیز در نمونه‌های تاریخی شناسایی شده اند اما از اهمیت کمتری برخوردارند. بسیاری از کربوکسیلیک اسیدهای یک رزین تنها در محل پیوند دو گانه مزدوج خود با دیگری تفاوت دارند. البته این تفاوت می‌تواند عامل تفاوت در میزان و سرعت پلیمریزاسیون رزین باشد، اما با گذار از حرارت در فرآیند ساخت ورنی‌های روغنی-رزینی، این ترکیبات به ترکیبات پایدار شناخته شده‌ای می‌توانند تبدیل شوند (Mills and White, 1977). مطالعه انواع رزین‌های فسیلی کهربا و رزینیت، نشان‌دهنده تشکیل بسپار در ساختارهای لبدان و عدم تشکیل آن در ساختارهای آبی‌تان و برخی پیماران‌هاست (Anderson and Crelling, 1995, p: xiii). این ویژگی موجب ایجاد تفاوت‌های فیزیکی و شیمیایی در رزین‌های مختلف نیز می‌شود مثلاً حضور اسید از یک در ساختارهای لبدان موجب سختی شدید آن‌ها می‌شود که در

ادامه مطالعات خود بر روی ورنی کولوفان-روغن بزرک مطالعاتی انجام داده و به شناسایی مواد مذکور در ورنی با استفاده از طیف بینی تبدیل فوریه مادون قرمز و رامان پرداخته‌اند (Daher et al., 2014). در این مطالعه آن‌ها ورنی‌هایی با نسبت‌های مختلف از روغن بزرک و کولوفان بر اساس یک دستورالعمل مربوط به قرن هیجدهم میلادی ساخته سپس به بررسی نوارهای جذبی مواد خالص در قیاس با آن‌ها در ترکیب ورنی پرداخته‌اند. آزمارد و همکارانش ورنی‌های حلالی و روغنی-رزینی را بر اساس دستورالعمل‌های قدیمی ساخته و آن‌ها را تحت نور مصنوعی روز با استفاده از لامپ زنون به صورت تسریعی پیر کرده‌اند. آن‌ها تلاش نموده‌اند تا نوارهای جذب شاخص هر رزین طبیعی را در طیف بینی تبدیل فوریه مادون قرمز بررسی و تغییرات آن‌ها را پس از ۸۰۰ ساعت پیرسازی با نور زنون مورد مذاقه قرار داده، و در نهایت نتایج را به روش آماری PCA تحلیل کنند. پژوهشگران این مقاله ابتدا طول موج‌های شاخص جذب هر ماده را در منابع پیشین بررسی کرده و سپس تغییرات آن را در فرآیند پیری مطالعه کرده‌اند (Azémard et al., 2014). بلتران و همکارانش به بررسی طیف ساختار آبتان‌های مختلف پرداخته و سپس بر اساس آن به شناسایی این ساختارها در داخل رزین‌های مختلف حلالی و روغنی-رزینی پرداخته‌اند (Beltran et al., 2016). علیرغم استفاده از روش‌های دقیق علمی، اختلافاتی در تحلیل و تفسیر طیف مادون قرمز تبدیل فوریه در منابع مختلف دیده می‌شود که دلایل گوناگونی می‌تواند داشته باشد. در این مقاله ضمن بررسی متون علمی مرتبط با موضوع، تحلیل و بررسی شاخصه‌های حاصل از متون علمی مختلف به‌دقت مطالعه شده و تلاش شده است اطلاعات حاصل از نتایج مشترک و نقاط افتراق آن‌ها بر اساس ساختار رزین‌ها استخراج و به‌صورت تحلیلی-مروری ارائه شود.

۳- ساختار شیمیایی دی‌ترپنوییدها

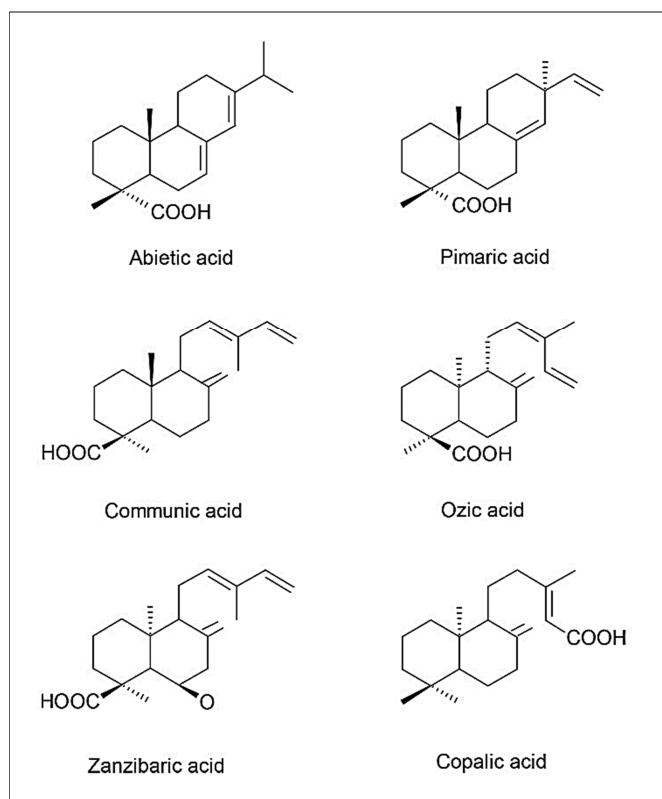
ترپنوییدها ساختارهایی هستند که بر اساس ایزوپرن (C_5H_8) (Isoprene) شکل گرفته‌اند (شکل ۱). این مواد ساختارهای مختلفی را در طبیعت تشکیل می‌دهند.

(Scalarone et al., 2003). این عامل، در ویژگی‌های فیزیکی (تردی، شکنندگی و قندیلک) بسیاری از این ترکیبات خود را نشان می‌دهد از جمله اینکه پس از تراوش به سرعت سخت می‌شوند. به نظر می‌رسد پلیمر حاصل از اُزیک اسید تا حدی دارای وزن مولکولی زیادی نسبت به پلی کامیونیک اسید باشد زیرا زمانی که با حلال متورم می‌شود اغلب سفت و لاستیکی باقی می‌ماند تا نرم و چسبناک. در ساختار شیمیایی رزین‌های خانواده Cupressaceae اسیدهای آبتین حضور ندارند، هرچند در برخی نمونه‌ها، دهیدروآبتیک اسید یافت می‌شود و پیماران اسیدها به‌ویژه سندراکوپیماریک اسید عموماً بسیار وافرنند.

خانواده Leguminous مولد کوپال در افریقا و آمریکای جنوبی هستند که عمدتاً از گونه *Hymenaea* ترشح می‌کنند و شیمی آن‌ها بسیار کمتر از رزین‌های خانواده Conifer مطالعه شده است (نعمتی و همکاران، ۱۳۹۵-ب). کوپال فرآیند اکسیداسیون و پلیمریزاسیون را سریع طی می‌کند و به همین دلیل به لحاظ ظاهری

کوپال‌های آفریقایی دیده می‌شود (Langenheim, 2003, p: 36). همچنین حلالیت آن‌ها در حلال‌های قطبی و غیر قطبی نیز به ساختار آن‌ها بر می‌گردد.

دو انانتیومر شناخته‌شده‌تر لبدان‌ها، کامیونیک اسید و اُزیک اسید است. ساختار پایه پلیمر در کوپال‌های آفریقایی و آمریکای جنوبی احتمالاً اُزیک اسید یا ترکیبی مرتبط با آن همانند زنبیاریک اسید و کوپالیک اسید است. بخش عمده رزین سندروس آفریقایی را اسید کامیونیک و اسید سندراکوپیماریک تشکیل می‌دهند و در کنار آن‌ها برخی فنول‌ها (همانند توتارول) و سایر دی‌ترپنویدهای لبدانویید نیز به‌طور جزئی حضور دارند. اسیدهای کامیونیک به‌وفور در رزین حاصل از برخی گونه‌های *Juniperus* و *Cupressus* حضور دارند و از نظر شیمیایی تا حدودی شبیه سندروس‌اند. به همین دلیل در گذشته با سندروس مغشوش و اشتباه شده‌اند (نعمتی و همکاران، ۱۳۹۵-الف و ب). زنجیره جانبی واکنشی سیر نشده و پیوند دوگانه آن در این لبدان‌ها بسیار فعال بوده و عامل اصلی تشکیل بسپار در ساختارهای یاد شده است



شکل ۱: ساختار مولکولی ترکیبات سازنده رزین‌های دی‌ترپنویید

رزینی پیچیده‌تر می‌کند (Azemard et al., 2014). در رزین‌های تازه نیز عواملی چون شرایط اقلیمی، فاصله زمانی جمع‌آوری تا آنالیز نمونه و نحوه نگهداری رزین بر تغییرات ساختاری رزین مؤثرند. همچنین روش طیف‌گیری بر تحلیل آن مؤثر است. برخی نوارهای جذب ضعیف در وضوح و تعداد پیمایش کم، خود را نشان نمی‌دهند. به همین دلایل گزارش‌های متفاوتی از طیف مادون قرمز یک نوع رزین یا ورنی در منابع مختلف منتشر شده است.

طیف مادون قرمز یک رزین در چهار ناحیه قابل بررسی است: ناحیه O-H ($3700-3200 \text{ cm}^{-1}$)، ناحیه C-H ($3200-2800 \text{ cm}^{-1}$)، ناحیه کربونیل ($1800-1700 \text{ cm}^{-1}$)، ناحیه اثر انگشت ($1550-400 \text{ cm}^{-1}$). به دلیل کاربرد رزین‌های دی‌ترپنوییدی در روغن‌ها، جهت ساخت ورنی‌های روغنی-رزینی، برخی مطالعات طیف‌بینی روغن بزرک نیز در این مقاله گنجانده شده‌اند. جزئیات نوارهای جذب رزین‌های دی‌ترپنویید و روغن بزرک بر اساس منابع مورد مطالعه در جدول ۱ آمده است. شاخص‌های ویژه شناسایی هر ماده با رنگ خاکستری مشخص شده‌اند.

برای شناسایی ساختار یک ورنی بایستی به عوامل مختلفی توجه کرد. هرچند جدول فوق‌الذکر با دقت در گزارش‌های علمی مختلف تهیه شده اما بایستی توجه کرد که شاخص‌های جذب خاصی برای برخی مواد در منابع مختلف معرفی شده است که سایر منابع آن را تأیید نمی‌کنند. این مسئله به شرایط تهیه و مطالعه رزین بستگی دارد. ضمن آنکه بسته به حلالی یا روغنی بودن ورنی ممکن است جابجایی‌هایی در محل جذب به وجود آید. در طیف ورنی‌های روغنی-رزینی، برخی نواحی جذب روغن و رزین دارای همپوشانی هستند و به دلیل اختلاف جزئی در ناحیه جذب، محل جذب تغییر می‌کند. همچنین به دلیل تفاوت در شدت جذب در این نواحی، شدت جذب در این گونه ورنی‌ها نیز نسبت به مواد خالص ممکن است تغییر یافته باشد.

تمام رزین‌های طبیعی نوار جذبی ضعیفی در ناحیه $3088-3070 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از کششی از خود نشان می‌دهند. قوی‌ترین فرکانس‌ها در طیف رزین‌ها معمولاً

شبيه به کهرباست. بسیاری از کوپال‌ها به واسطه نرمی و رنگ روشن آن‌ها به راحتی از کهربا باز شناخته می‌شوند. ساختارهای دی‌ترپنوییدهای مورد بحث، در رزینیت‌ها و کهرباها نیز دیده می‌شوند (Anderson and Crelling, 1995, p: xiii). نتایج بررسی لنگنهایم بر روی کهربای دومینیک نشان می‌دهد که احتمالاً مولد آن *Hymenaea* بوده و انواع اشکال دی‌ترپنوییدهای تولید شده در آن با نتایج بررسی‌های میلز و وایت (Mills and White, 1977) مطابقت دارد (Langenheim, 1995, p: 12). کانینگهام و همکارانش مونومرهای اولیه حاصل از رزین گونه *Hymenaea verrucosa* را لبداتری‌ان مرتبط با زنجیاریک اسید دانسته‌اند که دارای یک تابع ۶-بتا-هیدروکسیل بجای یک گروه ۶-بتا-استوکسی هستند (Cunningham et al., 1983). همچنین لنگنهایم رخداد هم‌زمان زنجیاریک و از یک اسید در *H. verrucosa* را گزارش کرده است (Langenheim 1995, p: 19).

با توجه به اینکه بسیاری از نمونه‌های تاریخی فرآیند اکسیداسیون و تشکیل پیوندهای عرضی را طی می‌کنند، برخی از انواع رزین‌های دی‌ترپنویید پس از طی این فرآیندها در محلول‌های شیمیایی حل نمی‌شوند. به همین دلیل نمی‌توان به راحتی از روش‌های معمول جداسازی و کروماتوگرافی برای آن‌ها استفاده کرد. بر همین اساس طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه، طیف‌بینی رامان و طیف‌بینی جرمی-کروماتوگرافی گازی به روش پیرولیز نمونه، بهترین روش‌های شناسایی این گونه مواد در آثار تاریخی هستند.

۴- طیف‌بینی مادون قرمز رزین‌های

دی‌ترپنویید

رزین‌ها به دو شکل محلول در حلال و ذوب شده در یک روغن خشکانه برای ساخت ورنی‌ها بکار رفته‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که ورنی‌های رزینی محلول در الکل و ورنی‌های روغنی-رزینی، فرآیند پیری یکسانی را طی می‌کنند. شکل کلی طیف‌های مادون قرمز در ورنی‌های روغنی-رزینی پس از پیرسازی حفظ شده، اما شاخص‌های شناسایی رزین بسیار ضعیف می‌شود، بنابراین شناسایی رزین را در داخل یک ورنی روغنی-

جدول ۱: شاخصه‌های جذب رزین‌های دی‌ترپنویید و روغن بزرک در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه بر اساس منابع مورد مطالعه

ناحیه	کلوفان	سندروس	کوپال	روغن بزرک	شرح
اثر انگشت			(w) ۴۹۱		
		(m) ۵۲۰	(m) ۵۲۰		
	(s) ۵۴۰	(m) ۵۵۶			δ CCO
	(m,sh) ۵۶۱		(m) ۵۶۳		
		(m) ۵۸۱	(m) ۵۸۳		
	(w) ۶۱۱		(m) ۶۱۷		
	(s) ۶۵۲				δ CCC
		۶۷۳	(m) ۶۷۵		C-C
		(m) ۶۸۵			
		(m) ۶۹۶	(m) ۶۹۵		
	۷۰۷				
				(w) ۷۲۳	
	(w) ۷۹۳	(w) ۷۹۲-۷۸۹	(w) ۷۹۵		δ (COH) در دی‌ترپنویید نو و کلوفان کهنه
	۸۲۳	۸۲۳			
		۸۵۶	۸۵۰		
	۹۱۰	۹۰۹	۸۸۹		CH خمشی در گروه وینیل
	(w) ۹۸۰	(w) ۹۷۲	(w) ۹۷۵	(w) ۹۸۰	
	۱۰۲۰	۱۰۲۰			CH ₂ =CH در ساختار پیماران
			۱۰۳۵		
				(s) ۱۱۰۲-۱۰۹۷	ν (CO) کششی
	۱۱۰۷				
	۱۱۳۰				
	۱۱۵۱	۱۱۵۳	۱۱۴۹		ν (CO)
				۱۱۶۷-۱۱۵۹	ν (CO)
	(w) ۱۱۸۰	۱۱۷۸(w)	(w) ۱۱۷۸	(s,b) ۱۱۷۸	C-O
	(w) ۱۱۸۰	۱۱۷۸(w)	(w) ۱۱۷۸	(s,b) ۱۱۷۸	C-O
	۱۲۱۰	۱۲۱۳	۱۲۱۰		δ (COH)
	(w) ۱۲۳۹	(w) ۱۲۳۶	(w) ۱۲۲۸-۱۲۳۵	(m) ۱۲۴۴-۱۲۳۸	δ (COH) خمشی
	(w) ۱۲۴۸				O-H پیچش
		۱۲۵۹-۱۲۶۳	۱۲۵۹-۱۲۶۳		C-O استرها
۱۲۷۵				C-O-	
	۱۳۱۵	۱۳۱۵			
	۱۳۲۱				
	۱۳۲۹	۱۳۲۹			
(m) ۱۳۶۵			۱۳۷۴	CH ₃ در CH	
(w) ۱۴۱۰	(w) ۱۴۱۰	(w) ۱۴۱۰	(s) ۱۴۱۸	COOH	
(w) ۱۴۴۵	(w) ۱۴۴۹	(w) ۱۴۴۹		-CH	
(w) ۱۴۷۰	(w) ۱۴۶۶	(w) ۱۴۶۶	(s) ۱۴۶۴-۱۴۶۱	CH ₃ /CH ₂ در CH	
۱۴۹۶	۱۴۹۷			C=C آروماتیک	

ادامه جدول ۱

ناحیه	کلوفان	سندروس	کوپال	روغن بزرک	شرح
کربونیل C=O	۱۶۱۰-۱۶۱۵				C=C آروماتیک
	(w) ۱۶۴۳	(m) ۱۶۴۳	(m) ۱۶۴۳		C=C در وینیل کششی و خمشی
	(s) ۱۶۹۷	(s) ۱۶۹۴	(s) ۱۶۹۴		$\nu(\text{C}=\text{O})$
	(sh) ۱۷۱۸	(sh) ۱۷۱۸	(sh) ۱۷۱۸	(s) ۱۷۱۵	$\nu(\text{C}=\text{O})$ اسیدها
		(sh) ۱۷۳۰	(sh) ۱۷۳۰		$\nu(\text{C}=\text{O})$ استرها
				(s) ۱۷۵۰-۱۷۴۰	$\nu(\text{C}=\text{O})$ استرها
کششی CH (در CH ₂)	۲۵۳۰-۲۶۵۰				OH کربوکسیلیک اسیدها
		۲۸۳۶	۲۸۳۶		CH ₂ کششی در وینیل
		۲۸۴۹	۲۸۴۹		
	(s/du) ۲۸۵۳-۲۸۷۰	(s) ۲۸۷۳	(s) ۲۸۷۳	(s) ۲۸۷۵-۲۸۵۷	CH ₂ در $\nu(\text{CH})_s$
	(s/du) ۲۹۵۲-۲۹۳۰	(s) ۲۹۳۳	۲۹۳۳(s)	(s) ۲۹۲۸-۲۹۲۶	CH ₂ در $\nu(\text{CH})_{as}$
	(s) ۲۹۶۳	(s) ۲۹۶۳	۲۹۶۳(s)		CH ₃ کششی در CH
				(s) ۳۰۰۸	C=C کششی
	(w) ۳۰۷۵	(w) ۳۰۷۹	(w) ۳۰۷۹		$\nu(\text{CH})$ در CH ₂ =CRR'
O-H	(b) ۳۴۴۳		(s) ۳۴۵۰	$\nu(\text{OH})$ در ورنی‌های کهنه	

ص: ۴۸). نواحی جذبی شاخص و اختصاصی هر رزین و روغن بزرک در جدول ۱ مشخص شده‌اند. از میان نواحی شاخص کلوفان، ناحیه 1652 cm^{-1} با یک جذب قوی و 1610 cm^{-1} و $1715, 1707$ و $2530-2650$ در اکثر منابع گزارش شده است. ناحیه $1610-1615\text{ cm}^{-1}$ که ناشی از C=C در ساختارهای آروماتیک است، علاوه بر کلوفان برای سایر رزین‌های دی‌ترپنویید نیز در برخی منابع گزارش شده است (Derrick, 1989) و به‌طور قطع نمی‌توان آن را شاخص کلوفان نامید. همچنین ناحیه 1365 cm^{-1} جذب متوسطی برای کلوفان نشان می‌دهد که برای روغن در 1375 cm^{-1} دیده می‌شود. کلوفان کهنه و نو، تفاوت‌هایی را در نواحی جذب به دلیل اکسیداسیون نشان می‌دهند. شاخص‌ترین اختلاف در آن‌ها جذب کشیده در ناحیه 3443 cm^{-1} است که در کلوفان کهنه قوی‌تر از کلوفان نو است (Daher et al., 2010; Azemard et al., 2014; Cartoni et al., 2003). تنها نواحی شاخص سندروس، جذب در 685 و 1321 cm^{-1} است که البته آزمارد، جذب در 673 cm^{-1} در ورنی‌های حلالی را مختص سندروس دانسته و آن را برای کوپال گزارش نکرده است (Azemard et al., 2014). جذب در نواحی 1035 و $889, 491\text{ cm}^{-1}$ را نیز مختص

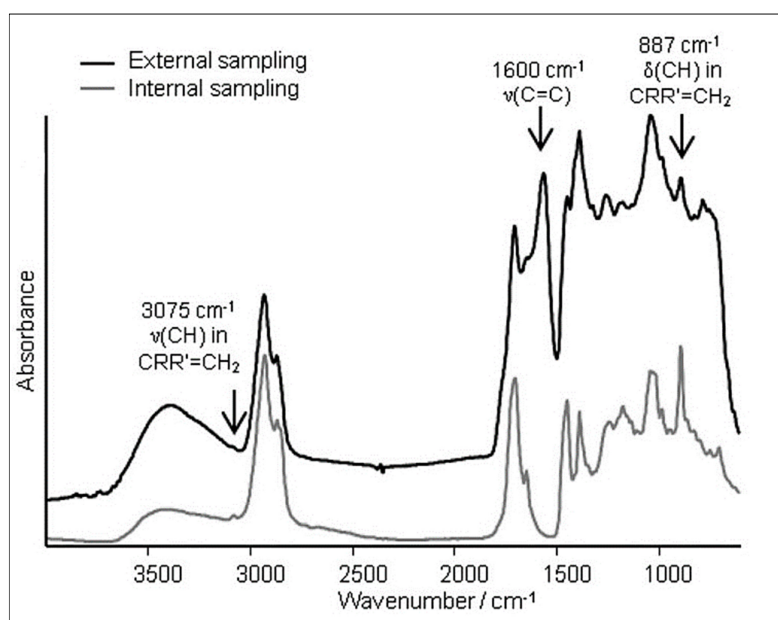
مربوط به کربونیل و هیدروکربن‌ها و در ناحیه $1610-1615, 1695-1715, 2865-2875$ و $2930-2958$ است و علاوه بر این‌ها، نواحی $1644, 2844, 1384, 1445-1448, 1445, 1386, 888$ نواحی عمومی حاصل برای تمام انواع رزین‌های طبیعی است (Derrick, 1989; Daher et al., 2010; Azemard et al., 2014).

برای تفکیک هر رزین دی‌ترپنویید از دیگری به جزئیات بیشتری بایستی توجه کرد. به دلیل ساختار حلقوی رزین‌ها و واکنش حلقه‌زایی در روغن‌های حرارت دیده، و نیز حضور گروه کربوکسیل در ساختار رزین‌های دی‌ترپنویید و روغن بزرک، انتظار ظهور نوار جذب‌های قوی در ناحیه کربونیل (1715 cm^{-1}) و محل نوارهای جذب آروماتیک ($1650-1450\text{ cm}^{-1}$ و $900-690\text{ cm}^{-1}$) وجود دارد. نوارهای جذب آروماتیک به‌ویژه به دلیل تفاوت در استخلاف بین رزین‌های مشابه حائز اهمیت است و در تعیین فرم استخلاف و در نتیجه تعیین نوع رزین کمک شایانی می‌تواند بکند. ظهور نوار جذب متعلق به کربونیل در استرها در محدوده $1750-1730\text{ cm}^{-1}$ به دلیل ساختار استری روغن‌ها نیز حائز اهمیت است (سیلوراشترین و وبستر، ۱۳۸۶، ص: ۹۷ و ۹۸؛ پاپویا و همکاران، ۱۳۸۰،

این امر به میزان پلیمریزاسیون رزین برمی‌گردد. با توجه به جدول ۱ و نیز ساختار شیمیایی رزین‌های دی‌ترپنویید، نوارهای جذب در نواحی 2849 cm^{-1} و 2836 cm^{-1} مربوط به C-H کششی در CH_2 وینیل، شانه در 1730 cm^{-1} ناشی از CO کششی و جذب در نواحی اثر انگشت 1329 ، 1315 ، 1263 – 1259 ، 856 – 850 ، 695 – 675 ، 673 ، 583 – 581 و 520 مشترکاً برای سندروس و کوپال به دست آمده و می‌توان آن‌ها را متعلق به ساختارهای لبدان دانست. همچنین نواحی جذب 1496 cm^{-1} ، 1020 ، 909 و 823 ، مشترکاً برای کلوفان و سندروس به دست آمده و با توجه به حضور آیتان در ساختار هر دو رزین و عدم حضور آن در کوپال می‌توان آن‌ها را ناشی از این ساختار شیمیایی دانست. جذب در ناحیه 2840 cm^{-1} احتمالاً ناشی از ساختارهای پیماران است و ممکن است در کلوفان نیز به‌طور ضعیف دیده شود.

علاوه بر محل جذب، بایستی به شکل طیف و شدت جذب‌ها نیز توجه کرد. روغن بزرگ قوی‌ترین فرکانس-های جذب را در نواحی زیر نشان می‌دهد: 1097 cm^{-1} – 1102 ، 1178 (کشیده)، 1418 ، 1466 – 1468 ، 1750 – 1750 ، 2875 – 2857 ، 3008 . نواحی جذب 1178 cm^{-1} ، 1410 و 1468 در رزین‌ها نیز بصورت ضعیف خود را

کوپال دانسته‌اند (Derrick, 1989; Prati et al., 2011). با توجه به تنوع کوپال در دنیا، ناحیه 889 cm^{-1} برای سایر دی‌ترپنوییدها (Derrick, 1989) و 1035 cm^{-1} برای سندروس (Azemard et al., 2014) نیز گزارش شده است. جذب اختصاصی روغن در نواحی 723 cm^{-1} به‌صورت ضعیف و 1097 – 1102 cm^{-1} و 3008 cm^{-1} به‌صورت قوی رخ می‌دهد. ناحیه جذب 720 cm^{-1} اختصاص به زنجیره طولیل CH_2 دارد که ناشی از ارتعاش خمشی در آن است (پاویا و همکاران، ۱۳۸۰، ص: ۳۵). همچنین روغن جذب متوسطی در 1167 – 1159 cm^{-1} از خود نشان می‌دهد که با توجه به جذب قوی هم‌زمان در 1740 – 1750 cm^{-1} می‌توان آن را به استرها منسوب کرد. برای شناسایی رزین‌ها و روغن به جذب ناحیه کربونیل نیز بایستی توجه کرد. رزین‌ها در 1695 cm^{-1} جذب قوی با یک شانه در 1718 از خود نشان می‌دهند. اما روغن در نواحی 1715 cm^{-1} و 1740 – 1750 cm^{-1} جذب‌های قوی نشان می‌دهد. در ورنی‌های روغنی-رزینی به دلیل تأثیرات رزین، این نواحی برای روغن‌ها به اعداد پایین-تری منتقل می‌شود. شدت جذب در ناحیه 1644 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی C=C خطی برای سندروس و کوپال، متوسط بوده و برای کلوفان ضعیف است. علت

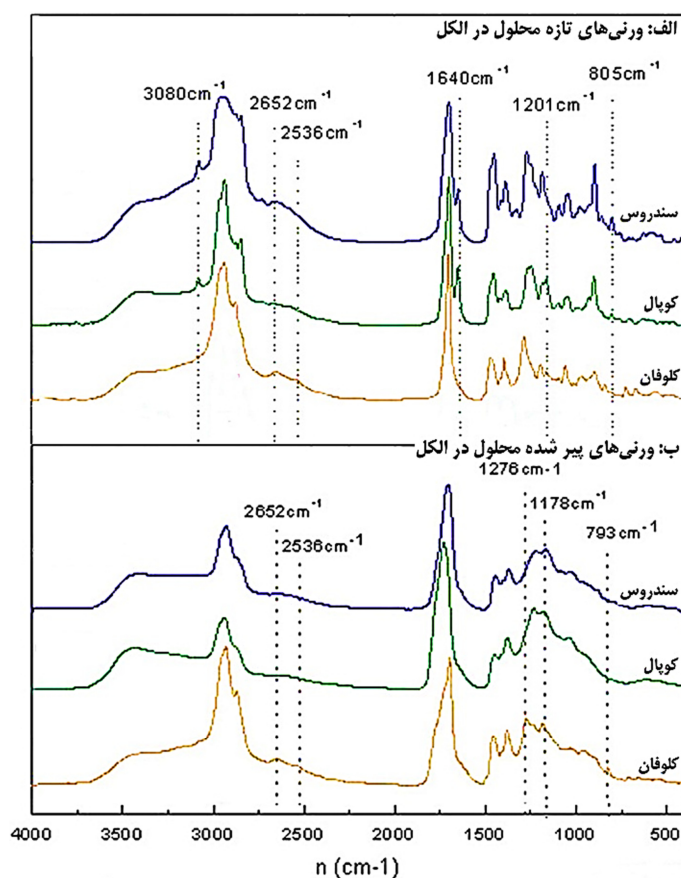


شکل ۲: طیف مادون قرمز نمونه سطح (خط سیاه) و مغز (خط خاکستری) کوپال قرمز رنگ حاصل از حفاری‌های باستان‌شناسی الشرمه یمن (Daher and Bellot Gurlet, 2013)

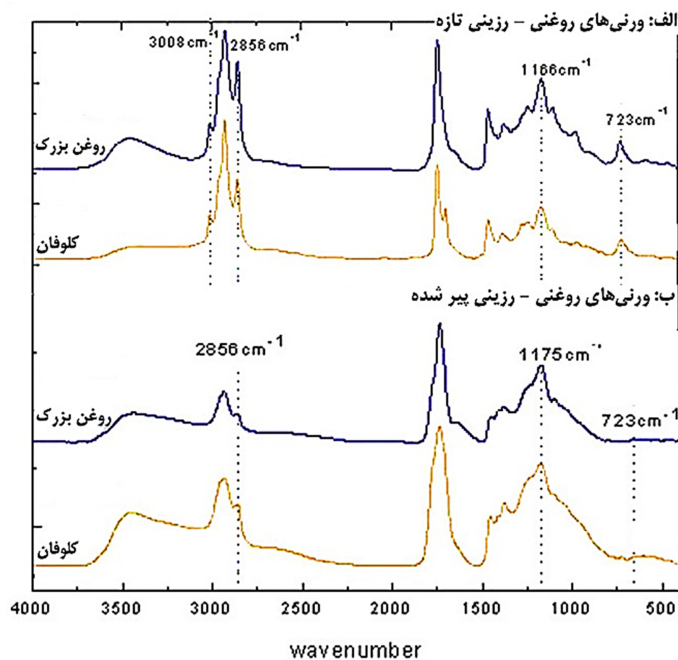
تازه و کهنه در ناحیه 1650 cm^{-1} می‌تواند ناشی از پلیمریزاسیون و اکسیداسیون ترپنوییدهای اولفینی به سمت کاهش مقدار $\text{C}=\text{CH}$ باشد (Daher et al., 2010). بررسی طیف‌های مادون قرمز روغن بزرک طی فرآیند پیرسازی تسریعی با نور نشان داده است که شدت نوارهای الکیل در 3008 cm^{-1} کاهش یافته و رو به زوال می‌رود و در 2856 cm^{-1} کاهش می‌یابد و تغییرات نوار $\nu(\text{O-H})$ به دلیل تشکیل پیوندهای کربوکسیلیک اسید با نوار جذب کشیده از 3300 cm^{-1} تا 2500 cm^{-1} مشخص شده است. نوار ارتعاشی در 980 cm^{-1} مربوط به ترکیبات غیراشباع باقی‌مانده، پس از سخت شدن فیلم، ضعیف می‌شود و ارتعاشات گروه‌های الکیل در 1464 cm^{-1} و 723 cm^{-1} با افزایش تابش، کاهش یافته‌اند. تغییرات در ناحیه $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$ و $1900-1500 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از افزایش غلظت محصولات اکسید شده است (Pelosi et al., 2013; Sarmiento et al., 2000; Malléol et al., 2011). بررسی تطبیقی طیف یک رزین با طیف ورنی روغنی-رزینی می‌تواند تغییرات رخ داده در آن را طی فرآیند حرارت نشان دهد (شکل ۴). این تغییرات شباهت زیادی به تغییرات رخ داده در رزینیت‌ها و کهرباها دارند. از جمله اینکه در تمام آن‌ها فرآیند کربوکسیل زدایی به عنوان مهم‌ترین فرآیند تحت تأثیر حرارت گزارش شده است (Vassallo et al., 1991). بررسی تغییرات شیمیایی رخ داده در ساختار رزینیت‌های کائوری (Kauri) نیوزیلند و ترشیاری (Tertiary) شرق دور در اثر حرارت نشان می‌دهد که در دمای زیر 200 درجه سلسیوس تغییرات اندکی در طیف مادون قرمز رزینیت دیده می‌شود. در دمای 250 درجه سلسیوس نوار جذب در 890 cm^{-1} که می‌توان به پیوند دوگانه آگروسیکلی $\text{C}=\text{CH}_2$ در دی‌ترپنوییدهای دوحلقه‌ای نسبت داد — حذف شده در حالیکه شدت جذب کربونیل ناشی از اسید مزدوج در 1690 cm^{-1} کاهش یافته است. با وجود این تغییرات اندک، طیف مادون قرمز بقایای آن‌ها را با یک پیک قوی ناشی از پیوند استری در 1720 cm^{-1} و جذب $\text{C}=\text{C}$ در 1640 cm^{-1} نشان داده است. نوارهای جذب آروماتیک (1610 cm^{-1} ، 1515 و 818) با مصرف نوارهای 1720 cm^{-1} و 1640 در 300 درجه سلسیوس رشد کرده‌اند (Hwang and Teerman, 1998). بر این اساس می‌توان کربوکسیل زدایی این ساختارها را تحت حرارت، مهم‌ترین تغییر ساختاری رزینیت‌ها تحت اعمال حرارت دانست.

نشان می‌دهند و این اختلاف شدت می‌تواند مبنایی برای شناسایی ورنی‌های رزینی حلالی از ورنی‌های روغنی رزینی قرار گیرد. همچنین اختلاف شکل و محل طیف روغن و رزین‌ها در ناحیه کربونیل از عوامل شناسایی آن‌هاست. جذب در ناحیه 3450 cm^{-1} در روغن کهنه به دلیل اکسیداسیون دیده می‌شود که قوی و کشیده است و در ورنی‌های تازه ضعیف یا متوسط است.

شدت شاخصه‌های شناسایی رزین در ورنی‌ها در اثر پیری یا تخریب و یا به علت کاربرد در ترکیبی از مواد، کاهش یافته و یا محل نوار جذبی تغییر می‌کنند (شکل ۲) (Daher and Bellor-Gurlet, 2013). شدت نوارهای مربوط به هیدروکسیل، کتون و گروه‌های آروماتیک در نمونه‌های قدیمی بیشتر از نمونه‌های جدید می‌تواند باشد چرا که وجود آن‌ها ناشی از تولید آن‌ها به‌عنوان محصولات تخریب و اکسیداسیون است (Beltram et al., 2016). در اثر پیری، افزایش جذب در محدوده ناحیه OH به دلیل واکنش‌های اکسیداسیون دیده می‌شود. همچنین جذب در ناحیه اثر انگشت بین $1330-800 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل جذب C-O کششی افزایش می‌یابد. کاهش نوارهای 889 و 1645 cm^{-1} (ناشی از گروه‌های متیلن غیر حلقوی) می‌تواند ناشی از تبدیل پیوندهای دوگانه کربن-کربن به پیوند یگانه باشد که در کهرباها نیز خود را نشان می‌دهد به طوری که این دو نوار جذبی در کهرباها یا حضور ندارند و یا بسیار ضعیف‌اند (Guiliano et al., 2007). تغییرات شدت جذب پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}-\text{H}$ می‌تواند مرتبط با فرآیند تشکیل پیوندهای عرضی باشد که در ساختارهای پلیمری بیشتر مشهود است از جمله می‌توان به افزایش شدت جذب در حدود 1384 cm^{-1} و 1450 در ورنی حلالی سندروس اشاره کرد که مربوط به پیش‌خمش‌های گروه‌های متیل و متیلن است (Scalarone et al., 2003). چرا که گروه‌های متیلن غیر حلقوی در ساختارهای لبدان و پیماران (آگاتیک، زنبیاریک، ازیک و کامیونیک اسید) حضور دارند (Guiliano et al., 2007). تغییرات رخ داده در ناحیه 1180 cm^{-1} به سمت افزایش، ناشی از $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ نیز اثر انگشت مهمی از مراحل تخریب و اکسیداسیون می‌تواند باشد (شکل ۳) (Azemard et al., 2014; Ciofini et al., 2016). تفاوت شدت جذب کلوفان



شکل ۳: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه ورنی‌های حالالی تازه و پیر شده، کاهش شدت ناحیه کربونیل و برخی نوارهای جذب ناحیه اثر انگشت پس از پیری حائز اهمیت است (Azemard et al., 2014)



شکل ۴: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه ورنی‌های روغنی-رزینی (روغن بزرک و کلوفان) تازه و پیر شده. کاهش شدید نوار جذب 723 cm^{-1} به علت شکست زنجیره CH_2 به دلیل اکسیداسیون، پلیمریزاسیون و تشکیل پیوندهای عرضی قابل توجه است (Azemard et al., 2014).

عرضی موجب پدیدار شدن نوارهای جذبی جدید می‌شود. محصولات تخریب یک ورنی قدیمی تا حدودی با ساختارهای شناخته شده در کهرباها و رزینیت‌ها شباهت دارد، چرا که تقریباً فرآیند مشابهی را طی می‌کنند.

پی‌نوشت‌ها

1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy
2. Ramman Spectroscopy
3. Mass Spectroscopy
4. Gas Chromatography
5. Pyrolysis
6. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
7. ثابت شده است که طول موج‌های کوتاه در محدوده نور فرابنفش (UV-C) می‌تواند محصولات تخریبی ایجاد کند که هیچ‌گاه در طبیعت به وجود نمی‌آیند (Feller, 1995, p: 47-8). به همین دلیل برای شبیه‌سازی نور طبیعی در پیرسازی مصنوعی از لامپ قوسی زنون با محدوده نور ۲۹۰-۷۵۰ nm استفاده می‌شود.
8. Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

منابع فارسی

- پاویا، دونالد، لمپن، گری و کریز، جورج. (۱۳۸۰). نگرشی بر طیف‌سنجی. (ترجمه: برهمن موثق). تهران: انتشارات علمی و فنی.
- سعیدزاده، مسعود. (۱۳۸۹). نگاهداشت و آسیب‌شناسی لایه رنگ در نقاشی‌های لاک‌ی ایرانی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشکده هنر. دانشگاه هنر اصفهان.
- سیلوراشتن، م.، و ویستر، ف. ایکس. (۱۳۸۶). شناسایی ترکیبات آلی به روش طیف‌سنجی، (ترجمه: مجید میرمحمدصادقی و محمدرضا سعیدی)، اصفهان: دانشگاه اصفهان. (تاریخ انتشار نسخه اصلی ۱۹۱۶).
- شاکریان، شایان. (۱۳۸۷). ساختارشناسی روغن کمان در راستای طرح حفظ و مرمت قلمدان‌های تاریخی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشکده هنر. دانشگاه هنر اصفهان.
- محتشم، عادل. (۱۳۸۹). فن‌شناسی، آسیب‌شناسی و طرح حفظ و مرمت تزئینات طلاکاری و لایه چینی روی سنگ در دوره‌ی قاجار (مطالعه‌ی موردی: تزئینات

واکنش‌های شیمیایی که منجر به تغییر در رزینیت‌ها می‌شود احتمالاً در دمایی پایین‌تر از دمای واکنش‌های منجر به تشکیل یک ساختار آروماتیک رخ می‌دهد. شدت نوارهای جذب گروه‌های کربوکسیل (3450 cm^{-1}) و 1720) و اکسومتیلن (880 cm^{-1}) در نمونه‌ها بر اساس تغییرات میزان پلیمریزاسیون و بلوغ رزینیت متفاوت است. کاهش شدت جذب گروه کربوکسیل در ناحیه cm^{-1} 1720 می‌تواند نشان‌دهنده رخداد واکنش کربوکسیل‌زدایی در نمونه‌ها باشد. ایزومر شدن ساختارهای اکسومتیلن در حدود 250 درجه سلسیوس رخ می‌دهد و در 300 درجه کامل می‌شود. واکنش‌های کربوکسیل‌زدایی - که منجر به حذف یا کاهش مقدار گروه عاملی کربوکسیل شده و منجر به تشکیل گروه‌های پایدار می‌شود - در حدود 300 درجه سلسیوس آغاز و در 400 درجه کامل می‌گردد و واکنش‌های تشکیل ساختارهای آروماتیک به دنبال کربوکسیل‌زدایی رخ می‌دهد (Tatsushi Murae et al., 1995). این تغییرات در نمونه‌های یکسان آزمایشگاهی با استفاده از محاسبه مساحت زیر سطح نمودار مربوط به هر بخش در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه و بررسی تغییر شدت و شکل نوار جذب قابل محاسبه و مطالعه است.

۵- نتیجه‌گیری

تفاوت در ساختار شیمیایی رزین‌های دی‌ترپنویید موجب می‌شود تا تفاوت‌هایی در فرآیند پیری آن‌ها به وجود آید. از جمله اینکه فرآیند بسپارش در ساختارهای آیتان رخ نمی‌دهد اما ساختارهای لبدان و به‌ویژه کوپال‌هایی با ساختار از یک اسید به شدت بسپار می‌شوند. به همین سبب محصول تخریب حاصل از این دو متفاوت بوده و تشکیل یا عدم تشکیل بسپار و نیز پیوندهای عرضی موجب ایجاد گروه‌های عاملی جدید و یا حذف برخی از آن‌ها در فرآیند پیری می‌شود. این تفاوت‌ها خود را در طیف مادون قرمز مواد نشان می‌دهد. تغییرات رخ داده در رزین‌ها و ورنی‌ها طی فرآیند پیری به سمت پلیمریزاسیون و اکسیداسیون است و این امر موجب تغییر شدت نوارهای جذب مرتبط با پیوندهای اکسیژن به‌ویژه در محدوده 3000 cm^{-1} و 3450 و ناحیه کربونیل می‌شود. همچنین پیوندهای

پژوهشگاه مواد و انرژی.

نعمتی بابای‌لو، علی، آزادی بویاغچی، مهرناز، نجفی، فرهود، و محمدی آچالوئی، محسن. (۱۳۹۵-الف). روغن کمان؛ تقلید، ابداع یا بومی‌سازی؟؛ نخستین همایش بین‌المللی هنر و صناعات در فرهنگ و تمدن ایرانی-اسلامی با تأکید بر هنرهای رو به فراموشی، دانشگاه اصفهان.

نعمتی بابای‌لو، علی، آزادی بویاغچی، مهرناز و نجفی، فرهود. (۱۳۹۵-ب). شناخت ماهیت سندروس در متون علمی کهن، طب سنتی ایران و اسلام، ۷ (۱): ۷۷-۸۸.

منابع لاتین

- Anderson, K. B. & Crelling, J. C. (Editors) (1995). *Amber, resinite, and fossil resins (Developed from a symposium sponsored by the Division of Geochemistry, Inc., at the 208th National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, August 21-25, 1994)*. Washington DC: American Chemical Society.
- Anderson, K. & Crelling, J. (1995). Introduction. In *Amber, resinite, and fossil resins*. pp. xi-xvii. Washington DC: American chemistry society.
- Azémar, C., Vieillescazes, C., & Ménager, M. (2014). Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal*, 112, 137-149.
- Beltran, V., Salvadó, N., Butí, S., & Pradell, T. (2016). Ageing of resin from Pinus species assessed by infrared spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(15), 4073-4082.
- Cartoni, G., Russo, M. V., Spinelli, F., & Talarico, F. (2003). Characterisation of fresh and aged terpenic resins by micro-FTIR and GC-MS analyses of varnishes in XVI-XVII centuries paintings. *Annali di chimica*, 93(11), 849-861.
- Casadio, F., & Toniolo, L. (2001). The analysis of polychrome works of art: 40 years of infrared spectroscopic investigations. *Journal of Cultural Heritage*, 2(1), 71-78.
- Ciofini, D., Striova, J., Camaiti, M., & Siano, S. (2016). Photo-oxidative kinetics of solvent and oil-based terpenoid varnishes. *Polymer Degradation and Stability*, 123, 47-61.
- Cunningham, A., Gay, I. D., Oehlschlager, A. & Langenheim, J. H. (1983). ¹³C NMR and IR analyses of structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers. *Phytochemistry*, 22(4), 965-968.
- Daher, C. & Bellot-Gurlet, L. (2013). Non-destructive characterization of archaeological

طلاکاری و لایه چینی روی سنگ موجود در مجموعه‌ی کاخ گلستان تهران. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشکده هنر. دانشگاه هنر اصفهان.

محتشم، عادل، احمدی، حسین، عباداصفهانی، عباس، و احمدی، کامران. (۱۳۹۱). شناسایی مواد به کار رفته در اجرای تزیینات طلاکاری روی سنگ (مطالعه موردی: تزیینات سربر سنگی فتح علی شاهی متعلق به مجموعه کاخ گلستان تهران). مجموعه مقالات نخستین همایش علم مواد و حفاظت آثار فرهنگی، تاریخی (۴۲۹-۴۱۷)، تهران: پژوهشگاه میراث فرهنگی، صنایع‌دستی و گردشگری با همکاری

resins: seeking alteration criteria through vibrational signatures. *Analytical Methods*, 5(23), 6583-6591.

- Daher, C., Bellot-Gurlet, L., Le Hô, A.-S., Paris, C. & Regert, M. (2013). Advanced discriminating criteria for natural organic substances of Cultural Heritage interest: Spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures. *Talanta*, 115, 540-547.
- Daher, C., Paris, C., Le Hô, A., Bellot-Gurlet, L. & Échard, J. (2010). A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11), 1494-1499.
- Daher, C., Pimenta, V. & Bellot-Gurlet, L. (2014). Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach. *Talanta*, 129, 336-345.
- Daher, C., Drieu, L., Bellot-Gurlet, L., Percot, A., Paris, C., & Le Hô, A. S. (2014). Combined approach of FT-Raman, SERS and IR micro-ATR spectroscopies to enlighten ancient technologies of painted and varnished works of art. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(11-12), 1207-1214.
- Derrick, M. (1989). Fourier transform infrared spectral analysis of natural resins used in furniture finishes. *Journal of the American Institute for Conservation*, 28(1), 43-56.
- Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (2000). *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Publications.
- Echard, J.-P. & Lavédrine, B. (2008). Review on the characterisation of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy. *Journal of Cultural Heritage*, 9(4), 420-429

- Feller, R. L. (1995). *Accelerated aging: photochemical and thermal aspects*. Getty Publications.
- Hwang, R. & Teerman, S. (1988). Hydrocarbon characterization of resinite. *Energy & fuels*, 2(2), 170-175
- Langenheim, J. H. (2003). *Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany*. Portland/Cambridge: Timber Press.
- Langenheim, J. H. (1995). Biology of amber-producing trees: focus on case studies of Hymenaea and Agathis.
- Mallégol, J., Gardette, J.-L. & Lemaire, J. (2000). Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), 257-263.
- Mills, J. S. & White, R. (1977). Natural resins of art and archaeology their sources, chemistry, and identification. *Studies in Conservation*, 22(1), 12-31.
- Mills, J. & White, R. (2012). *Organic Chemistry of Museum Objects*. Taylor & Francis.
- Murae, T., Shimokawa, S. & Aihara, A. (1995). Pyrolytic and spectroscopic studies of the diagenetic alteration of resinites. In *Amber, resinite, and fossil resins*. Washington DC: American Chemical Society
- Pelosi, C., Falletta, G., De Dominicis, B., & Baraldi, P. (2013). The painted silk panels of Palazzo Barberini at Rome. The scientific investigation and preservation challenge. *Procedia Chemistry*, 8, 248-257.
- Prati, S., Sciutto, G., Mazzeo, R., Torri, C., & Fabbri, D. (2011). Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(9), 3081-3091.
- Ribechini, E. (2009). Direct mass spectrometric techniques: versatile tools to characterise resinous materials. *Organic mass spectrometry in art and archaeology*. New York: Wiley., 77-95.
- Sarmiento, A., Pérez-Alonso, M., Olivares, M., Castro, K., Martínez-Arkarazo, I., Fernández, L. A., & Madariaga, J. M. (2011). Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(10), 3601-3611.
- Scalarone, D., Lazzari, M., & Chiantore, O. (2003). Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 68, 115-136.
- Vassallo, A. M., Liu, Y. L., Pang, L. S. K., & Wilson, M. A. (1991). Infrared spectroscopy of coal maceral concentrates at elevated temperatures. *Fuel*, 70(5), 635-639.