

LESZEK CZUCHAJOWSKI, JÓZEF KRZECZEK¹UDZIAŁ CHINONÓW W STRUKTURZE KWASÓW HUMINOWYCH
W ŚWIETLE WIDM ABSORPCYJNYCH W PODCZERWIENI NOWYCH
ZWIĄZKÓW MODELOWYCH

Katedra Chemii Ogólnej WSR Kraków Kierownik — doc. dr L. Czuchajowski

WSTĘP

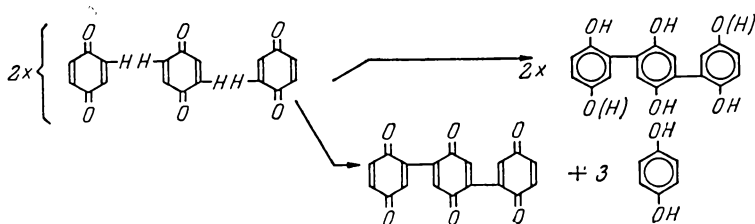
Pogląd, iż kwasy huminowe mogą zawierać chinonowe grupy C=O oprócz stwierdzonych już wcześniej ugrupowań —COOH i —OH został wypowiedziany jeszcze w latach dwudziestych [8, 7]. Opierał się on przede wszystkim na stwierdzeniu, że p-dwuhydroksybenzen, tzn. hydrochinon (łatwy, jak wiadomo, do przeprowadzenia w benzochinon) utleniany w środowisku alkalicznym przechodzi w materiał wyżej cząsteczkowy, przypominający naturalne kwasy huminowe swą barwą oraz niektórymi innymi właściwościami. Okazało się, że pod wpływem środowiska alkalicznego przechodzi w „sztuczne” kwasy huminowe nie tylko hydrochinon, ale i inne dwuhydroksylowe związki aromatyczne (zdolne utleniać się do chinonów) [20]; podobnie same chinony pod wpływem alkaliów ulegają przemianom prowadzącym do bliżej nieokreślonych „ kwasów huminowych” [9, 10]. Wnioski o chinonowej (przynajmniej w części) naturze kwasów huminowych opierały się właśnie na ich podobieństwie do kwasów „sztucznych” [11]. Przyczyny takiego posługiwania się analogiami leżały głównie w trudnościach metodycznych, związanych najpierw z otrzymaniem naturalnych kwasów huminowych jako określonych indywiduów chemicznych, a potem z samym oznaczeniem zawartych w nich grup chinonowych. Oznaczenia te nie prowadziły zawsze do jednoznacznych wyników nie tylko w sensie ilościowym, ale nawet jakościowym. Wspomniane niedokład-

¹ Jest to część pracy doktorskiej J. K.

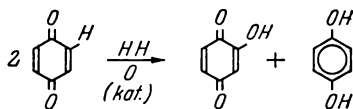
ności metodyczne jeszcze bardziej zachęcały do badań nad stopniowymi przemianami prostych związków typu (hydro)chinonów w cząsteczki o coraz to bardziej rozwiniętej i skomplikowanej budowie, której zbadanie leżało jeszcze w granicach eksperymentalnych możliwości badaczy. Badania te doprowadziły stopniowo do wykrycia bardziej ogólnych prawidłowości przemian i warunków związanych z kondensacją małych jednostek strukturalnych w układy większe i umożliwiły ocenienie możliwości wystąpienia podobnych (w jakimś sensie) procesów w warunkach tworzenia się naturalnych kwasów huminowych.

DOTYCHCZASOWE POGŁĄDY NA ROLĘ CHINONÓW W TWORZENIU SIĘ KWASÓW HUMINOWYCH

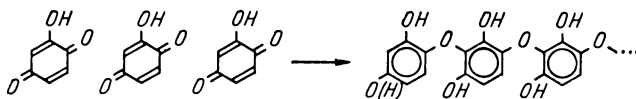
Nie wdając się w szczegóły różnych proponowanych (a nie sprawdzonych w jednakowym stopniu) przebiegów tworzenia się kwasów huminowych z hydrochinonu lub chinonów można stwierdzić, że najczęściej przyjmuje się tworzenie wyżej cząsteczkowych układów polimerycznych w wyniku łączenia się pojedynczych jednostek (hydroksy)chinonowych bezpośrednio wiązaniami C—C, w których uczestniczą atomy węgla należące do dwóch różnych jednostek [9]. Towarzyszy temu wyrugowanie wodorów, znajdujących się pierwotnie przy łączonych atomach C. Wodory te pozostają w cząsteczce polimeru w postaci grup —OH po zredukowaniu tlenu chinonowego, lub (i) mogą znaleźć się poza polimerem jako cząsteczki proste, np. hydrochinonu:



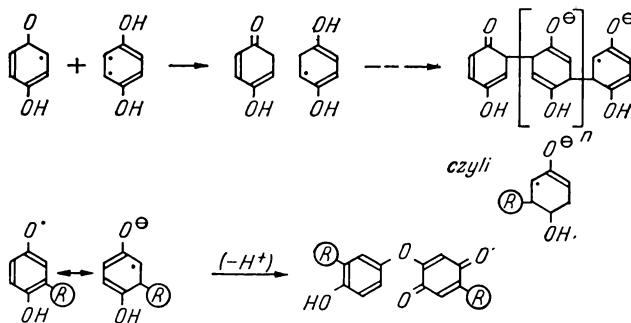
W ten sposób powstały układ złożony ma grupy C=O i —OH (w tego typu modelach nie występują spotykane w naturalnych kwasach huminowych grupy —COOH) oraz ewentualnie tlenowe mostki eterowe [12]. Często wyrażany jest pogląd o specjalnej roli hydroksybenzochinonu jako jednostki prostej, z której tworzą się układy wyżej cząsteczkowe [12, 13]; prosta ta cząsteczka mogąca powstać w reakcji:



reaguje prawdopodobnie następująco:



Powyzsze propozycje zostaly wysuniete w oparciu o badania prowadzone glownie metodami tradycyjnymi. Typowo fizyko-chemiczne metody badawcze zostaly wprowadzone do badan kwasow huminowych stosunkowo pozno; przyczyna tego lezala prawdopodobnie w nieprzydatnosci tak podstawowej metody jak rentgenografia. Niedostatki te zrekomensowały w pewnym stopniu badania rezonansu elektronowego [21], wskazujace na udzial rodnikow, form semichinonowych i chinhydronowych (podejrzewanych juz poprzednio) w tworzeniu kwasow huminowych [23], np.:



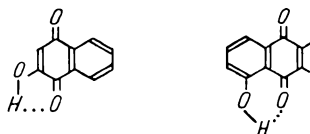
Dziwi natomiast fakt, ze spektrofotometria absorpcyjna, tak pomocna w badaniach związkow organicznych, nie odegrala dotad pozowniejszej roli w badaniach nad kwasami huminowymi, naturalnymi i sztucznymi. Otrzymywanie widm absorpcyjnych w ultrafioletcie i podczerwieni bylo niejednokrotnie praktykowane, czesciej jednak w sensie jakosciowego odróżnienia róznych quasi-postaci kwasow huminowych, niz w celu polaczenia uzyskanych informacji z okreslonymi problemami konstytucyjnymi.

Widma absorpcyjne w podczerwieni kwasow huminowych sztucznych i naturalnych potwierdzaja niezawodnie obecnosć grup hydroksylowych (maksimum ok. 3300 cm⁻¹ pochodzace od wodorowo zwią-

zanych grup —OH, maksimum ok. 1200 pochodzące od zdeformowanych drgań wolnych grup —OH) i karboksylowych (ok. 1690 cm^{-1}), nie dają jednakże jednoznacznej odpowiedzi odnośnie obecności chinonowego karbonylu [1, 22, 19]. Obecność jego jest oczywista dla niektórych badaczy ze względu na barwę kwasów huminowych, wynikającą z obecności systemów π elektronowych układów benzoidowych i chinonowych. Inni łączą obecność tlenu chinonowego z wpływem próchnicy na metabolizm bakterii beztlenowych, zdolnych wykorzystywać jedynie tlen związany w odpowiedni sposób. W oczach fizyko-organików, chinonowy karbonyl powinien znaleźć swe odbicie bezpośrednio lub pośrednio w widmach absorpcyjnych w podczerwieni. Wyznawcy tego poglądu, a należą do nich autorzy niniejszej pracy, stoją jednak wobec zasadniczych trudności interpretacyjnych, które zmuszają odwołać się do badań widm specjalnie dobranych układów modelowych.

ZAKRES 1750—1550 cm^{-1} POCHŁANIANIA PODCZERWIENI
A OBECNOŚĆ CHINONOWEGO KARBONYLU

Na drgania rozciągające wiązania $\text{C}=\text{O}$ w chinonach wpływa sprzężenie tego wiązania z wiązaniami $\text{C}=\text{C}$, które powoduje, że odpowiednie maksimum absorpcji, pojawiające się dla karbonylowego $\text{C}=\text{O}$ lub dla $\text{C}=\text{O}$ w grupie karboksylowej w zakresie 1710—1690 cm^{-1} , zostaje w widmach chinonów przesunięte w stronę niższych liczb falowych; u chinonów monomerycznych pojawia się mianowicie jedno lub kilka ostrych maksimów absorpcji w zakresie 1680—1635 cm^{-1} . Widmo kwasów huminowych sztucznych i naturalnych nie wykazuje tych maksimów, co prowadzić powinno do prostego wniosku o nieobecności ugrupowań chinonowych w tych substancjach. Sprawa jest jednak bardziej skomplikowana, chociażby ze względu na rolę chelatów, za które uznaje się wiązania wodorowe między grupami $\text{C}=\text{O}$ i —OH, prowadzące do powstania pierścieni, zazwyczaj pięcio- lub sześcioczłonowych, np.:



Okazało się, że gdy chinonowy $\text{C}=\text{O}$ wejdzie w skład pierścienia chelatowego, to odpowiadająca mu częstotliwość absorpcji ulega przesunięciu jeszcze bardziej w stronę niższych liczb falowych, nawet poza 1635 cm^{-1} , pasmo zaś ok. 3300 cm^{-1} , pochodzące od wodorowo związanego hydroksylu, ulega zanikowi [14]. Próby wyjaśnienia braku

maksimum chinonowego karbonylu w widmach produktów naturalnych, które powinny posiadać to ugrupowanie (w oparciu o dowody uzyskane innymi metodami), podjęto najpierw w wypadku młodych węgli kopalnych. Zdaniem niektórych autorów pojawiające się w widmie węgla jedno szerokie, zdumiewająco intensywne, pasmo absorpcji z maksimum ok. 1600 cm^{-1} jest wynikiem obecności w organicznej strukturze węgla chinonowych grup $\text{C}=\text{O}$ właśnie w postaci chelatów. Czuchajowski i Lawson [5], a potem autorzy tej pracy [4] wysunęli hipotezę roboczą, iż powodem pojawienia się pasma ok. 1600 cm^{-1} jest obecność różnorodnych pierścieni chelatowych wyżej niż sześcioczłonowych. Każdy z nich powoduje absorpcję o określonej częstotliwości w przedziale $1640\rightarrow 1600\text{ cm}^{-1}$, co ze względu na nakładanie się różnych maksimów wypełniających ten zakres prowadzi do pozornie jednego szerokiego pasma absorpcji.

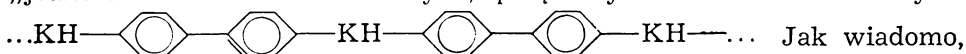
Z węgli kopalnych można — jak wiadomo — otrzymać w wyniku utleniania produkty odpowiadające w pewnym sensie wyekstrahowanym z gleby fulwokwasom, kwasom huminowym i huminom. Wymienione między nimi kwasy huminowe, nazwane „regenerowanymi”, charakteryzują się widmami absorpcyjnymi w podczerwieni, które nie różnią się w ogóle lub różnią się tylko nieznacznie od widm naturalnych kwasów huminowych, z kolei bardzo podobnych do widm kwasów huminowych „sztucznych”, otrzymanych z (hydroksy)chinonów. Wszystkie widma wykazują identyczną absorpcję w zakresie $1650\text{—}1550\text{ cm}^{-1}$, co skłania do rozciągnięcia podanej wyżej interpretacji pasma 1600 cm^{-1} również na widma kwasów huminowych. Jednakże autorzy starali się tym razem podejść do tego zagadnienia z nieco innego punktu widzenia.

Nie zakładając a priori żadnych koncepcji dotyczących specyficznego pasma ok. 1600 cm^{-1} , starali się przeprowadzić takie przemiany (zasadniczo możliwe w warunkach powstawania naturalnych kwasów huminowych), które pozwoliłyby uchwycić stopniową zamianę ostrych maksimów w zakresie $1680\text{—}1635$ w widmach niskocząsteczkowych chinonów, na szerokie maksimum ok. 1600 cm^{-1} , spotykane w widmach kwasów huminowych naturalnych, regenerowanych i sztucznych. Uchwycenie takich etapów pośrednich wydało się autorom istotnym krokiem naprzód w badaniach nad chinonową naturą kwasów huminowych, nawet gdyby interpretacja przyczyn zaobserwowanych zmian nie była jeszcze kompletna.

NOWE ZWIĄZKI MODELOWE STOSOWANE PRZEZ AUTORÓW

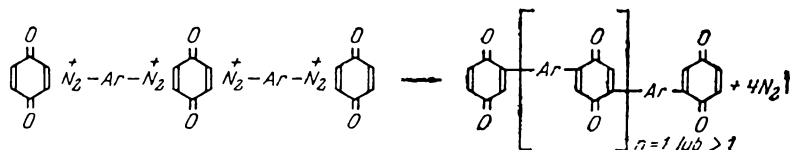
Jeden z autorów zauważył jeszcze w latach pięćdziesiątych, że gdy do regenerowanych kwasów huminowych w roztworze węglanu sodowego dodać związku bisdwaazoniowego, np. pochodnego benzydyny,

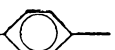
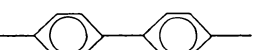
to zachodzi gwałtowna reakcja, w wyniku której kwasy huminowe wytrącają się z alkalicznego środowiska reakcji w postaci osadu noszącego cechy materiału makrocząsteczkowego, cały zaś azot obecny w związku bisdwaazoniowym ulega wydzieleniu [17]. Otrzymany materiał wysokocząsteczkowy nie rozpuszcza się praktycznie w żadnym z rozpuszczalników organicznych, a pirolizowany nie topi się i wykazuje niezmiernie mały ubytek masy ze wzrostem temperatury aż do 600—700 °C. Sugerowano, że na jego strukturę składa się wiele „jednostek” kwasów huminowych, połączonych mostkami dwufenyłu:



Jak wiadomo, związki dwaazoniowe zdolne są do rozkładania się z wydzieleniem azotu i wytworzeniem rodników aromatycznych, które mogą dalej kondensować z innymi cząsteczkami, ale pod warunkiem, że są to związki typu chinonów. Fakt, iż taka reakcja (tzw. reakcja Gomberga-Merweina) zachodzi między związkami bisdwaazoniowymi a kwasami huminowymi okazał się nowym dowodem na chinonową naturę kwasów huminowych. Oczywiście, ze względu na nieokreśloną budowę tych kwasów reakcję tego typu należało przeprowadzić z zastosowaniem określonych chinonów prostych. Zrobił to Plötz, uzyskując dwuchinonylobenzen i odpowiadający mu chinhydron; oba te związki wykorzystał do rozważań nad udziałem chinonów w strukturze kwasów huminowych (nie uwzględniając w nich badań pochłaniania promieniowania), chociaż związki te reprezentowały — zdaniem autorów — za małe cząsteczki, aby mogły posłużyć za podstawę dyskusji tego typu. Struktury wyżej cząsteczkowe, w oparciu o reakcję prostych chinonów ze związkami bisdwaazoniowymi, otrzymali dopiero Czuchajowski i Lawson [5] przeprowadzając reakcję juglonu z solą bisdwaazoniową benzydyny, Parini i współpracownicy [17] oraz Moschopedis [19], wszyscy w latach 1962—1963.

Badane w tej pracy związki modelowe zostały otrzymane w reakcji benzochinonu z solą bisdwaazoniową p-fenylenodwuaminy i benzydyny oraz w reakcji 5-hydroksynaftochinonu 1,4 (juglonu) z pierwszą z wymienionych soli; reakcję odzwierciedla równanie:



gdzie Ar przedstawia odpowiednio mostek fenylenowy  lub dwufenylenowy  podany zaś benzochinon może być

również reprezentowany przez juglon (oba oznaczane są poniżej skróttem CHIN). Wymienione układy otrzymano w postaciach niżej cząsteczkowych *A*, gdy reakcję prowadzono w obojętnym środowisku acetonowo-wodnym, lub w postaci prawdziwie wielkocząsteczkowej *B*, gdy reakcja zachodziła w środowisku alkalicznym:



n w wypadku *A* odpowiada kilku bądź kilkunastu jednostkom, zaś dla *B* przyjmuje wartość bardzo dużą.

Materiał makrocząsteczkowy otrzymany w środowisku alkalicznym ma budowę bardziej urozmaiconą niż podaje to powyższy wzór ogólny, a to ze względu na uboczne reakcje, zachodzące zawsze wielokierunkowo, gdy związek dwuazoniowy, a tym bardziej bisdwuazoniowy znajdzie się w roztworze o $\text{pH} > 7$; z tego względu musi on być traktowany jako układ quasi-modelowy w odróżnieniu od substancji modelowych *A*, zawierających jedynie chinonowy $\text{C}=\text{O}$. Zarówno modele *A*, jak i *B* charakteryzują się nierozpuszczalnością w alkaliach, czym różnią się od kwasów huminowych; nierozpuszczalność pierwszych wynika z zawartości jedynie grup $\text{C}=\text{O}$, drugich zaś z ich wielkocząsteczkowej struktury. Celem zmniejszenia wielkocząsteczkowego charakteru modele obu typów poddano utlenieniu $2n$ kwasem azotowym. Utlenianie to prowadzono w warunkach, w których węgle kopalne zostają utlenione i zdegradowane do frakcji fulwokwasów, kwasów huminowych i humin. Z modeli *A* i *B* otrzymano takie same typy frakcji, z których dwie ostatnie reprezentują „sztuczne” kwasy huminowe, otrzymane wszakże nie przez polimeryzację (kondensację) prostych jednostek chinonowych, co było już przedmiotem badań wielu autorów, lecz przez destrukcję makrocząsteczkowych struktur chinonowych. Wiedząc, że odwrotny proces, tzn. tworzenie układów bardziej złożonych z jednostek prostych, zachodzi głównie w wyniku oddziaływania na chinony środowiska alkalicznego, do badań włączono również materiały niejednorodne, powstałe w wyniku przemian benzochinonu, juglonu i poliwinyllochionu (o kilku jednostkach monomerycznych) pod wpływem alkaliów, przy swobodnym dostępie tlenu atmosferycznego.

Porównanie widm tych ostatnich materiałów z widmami modeli *A* i *B* oraz z widmami otrzymanych z tych modeli sztucznych kwasów huminowych i humin było głównym zamierzeniem eksperymentalnym autorów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymanie związków modelowych *A*, tzn. reakcje w środowisku acetonowo-wodnym.

1. Reakcja p-chinonu z solą fluoroborową bisdiazu p-fenylenodwuaminy. Użyty do reakcji związek bisdwaazoniowy stosowano w postaci soli fluoroborowej; sól ta, w odróżnieniu od chlorku, daje się bezpiecznie otrzymać w stanie stałym i przechowywać dzięki swej większej trwałości. 0,22 g tej soli rozpuszczono w 30 ml wody i 10 ml acetonu; do otrzymanego roztworu wprowadzono małymi porcjami, stosując intensywne mieszanie, roztwór 0,155 g p-chinonu w 30 ml acetonu. Po 20 min wyłączono mieszadło, mieszaninę reakcyjną odstawiono na 15 min i sączono. Otrzymany osad barwy czerwono-brunatnej przemywano wyczerpująco wodą i suszono w próżni w 40 °C. Surowy produkt ekstrahowano eterem przez 4 godz. Analiza na C i H: 74,3, 3,7%.

2. Reakcja p-chinonu z chlorkiem bisdwaazoniowym benzydyny. Związek bisdwaazoniowy pochodny benzydyny stosowano w tej reakcji w postaci chlorku [3]. Do roztworu 0,155 g p-chinonu w 30 ml acetonu dodano ok. 3 ml wodnego roztworu chlorku zawierającego 0,20 g tej soli. Dalej postępowano jak w p. 1. Analiza na C i H: 77,9, 4,5%.

3. Reakcja juglonu z solą fluoroborową bisdiazu p-fenylenodwuaminy. Reakcję prowadzono tak samo jak reakcję opisaną w p. 1, stosując odpowiednio następujące ilości reagentów: 0,22 g soli fluoroborowej, 0,25 g juglonu. Analiza na C i H: 73,1, 3,7%.

Otrzymanie związków modelowych typu B, tzn. reakcje w środowisku alkalicznym.

4. Reakcja p-chinonu z solą fluoroborową bisdiazu p-fenylenodwuaminy. 2,86 g p-chinonu rozpuszczono w 150 ml 1n Na_2CO_3 . Do tego roztworu dodano w temperaturze pokojowej — stosując intensywne mieszanie — 4,05 g stałej soli fluoroborowej. Czas dodawania ok. 20 min. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono przez 18 godz. i wytrącony osad barwy czerwono-brunatnej odsączono, przemyto wyczerpująco wodą i suszono w próżni w 40 °C. Surowy produkt ekstrahowano eterem w ciągu 4 godz. Analiza na C i H: 72,7, 4,0%. Nadmiar 5,0% tlenu w porównaniu z zawartością teoretyczną, obliczoną dla wzoru $\text{CHIN—Ar—(CHIN—Ar)}_n\text{—CHIN}$, gdzie $n=9$, może wskazywać na pojawienie się dodatkowo ok. 9 grup OH lub np. 6 grup COOH.

5. Reakcja p-chinonu z chlorkiem bisdwaazoniowym benzydyny. Prowadzono ją analogicznie jak reakcję w p. 4, przy zastosowaniu 2,16 g p-chinonu i 2,8 g chlorku zawartego w 40 ml wodnego roztworu otrzymanego bezpośrednio w procesie bisdwaazoniowania [3]. Analiza na C i H: 74,8, 3,8%. Nadmiar 8% tlenu, obliczony jak w p. 4, może wskazywać na dodatkową obecność 9 grup OH oraz 6 grup COOH.

6. Reakcja juglonu z solą fluoroborową bisdiazu p-fenylenodwuaminy. Reakcję tę prowadzono według opisu w p. 4, stosując odpowiednio 2,5 g juglonu i 2,2 g stałej soli fluoroborowej. Analiza na C i H: 70,1,

3,9%. Nadmiar 6% tlenu, obliczony jak w p. 4, może wskazywać na obecność 7 grup OH oraz 6 grup COOH.

Materiały otrzymane w wyniku działania środowiska alkalicznego na chinony.

7. Przemiany p-chinonu. 1 g p-chinonu zadano w zlewce 80 ml 1n Na_2CO_3 i pozostawiono przez 60 godz. w temperaturze pokojowej przy dostępie powietrza i przy zastosowaniu sporadycznego mieszania. Po upływie tego czasu zawartość zlewki sączono (minimalny osad), brunatny przesącz zakwaszono rozcieńczonym HCl, wytrącony osad barwy brunatnoczarnej przemywano wyczerpująco wodą destylowaną i suszono w próżni w 40 °C.

8. Przemiany juglonu. Proces prowadzono jak w p. 7.

9. Przemiany poliwinylochinonu. Polimer zawierający ok. 4 jednostki monomeryczne winylochiononu $\text{H}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, otrzymany według Cassidy z modyfikacjami Czuchajowskiego, Łanoszki [6], w ilości 0,2 g, gotowano przez 2 godziny z 50 ml 1n Na_2CO_3 . Po odsączeniu osadu otrzymany przesącz zakwaszono rozcieńczonym HCl. Wytrącony osad barwy jasnobrunatnej przemyto wyczerpująco wodą i suszono w próżni w 40 °C.

Utlenianie modeli typu A i typu B działaniem kwasu azotowego, prowadzące do powstania analogów kwasów huminowych i humin. 0,1 g określonego modelu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną z 2n HNO_3 przez 4 godz. Zawartość kolbki sączono, osad przemywano rozcieńczonym kwasem azotowym, potem wodą i suszono w próżni 40 °C.

W celu uzyskania odpowiedników kwasów huminowych otrzymany produkt zagotowywano z kolejnymi porcjami 0,1n NaOH po 100 ml, aż do uzyskania bezbarwnego roztworu. Osad nierozpuszczalny w ługu odkładano do dalszego postępowania, uzyskane zaś roztwory po połączeniu zakwaszono rozcieńczonym HCl do wytrącenia brunatnego osadu. Osad ten przemywano wyczerpująco wodą i suszono w próżni w 40 °C. Uzyskane odpowiedniki kwasów huminowych wykazały następującą zawartość C i H: 62,5%, 3,8%; —63,0%, 3,2%; —62,9%, 3,7%; —64,0%, 3,3%; 64,2%, 3,3%; —63,8%, 3,1%. Wymieniono je w kolejności odpowiadającej wyjściowym modelom opisanym w p. 1—6. W celu otrzymania odpowiedników humin osad nierozpuszczalny w 0,1n NaOH przemywano wodą, zagotowano z 1n HCl, przemywano powtórnie wodą aż do obojętnego przesączu bez Cl^- i suszono w próżni w 40 °C.

Redukujące acetylowanie. Metoda Geissmana [15] była w pełni skuteczna jedynie w odniesieniu do analogów kwasów huminowych, otrzymanych z modeli typu A. W odniesieniu do modeli B stosowano redukujące acetylowanie w pirydynie według Rosenhau-

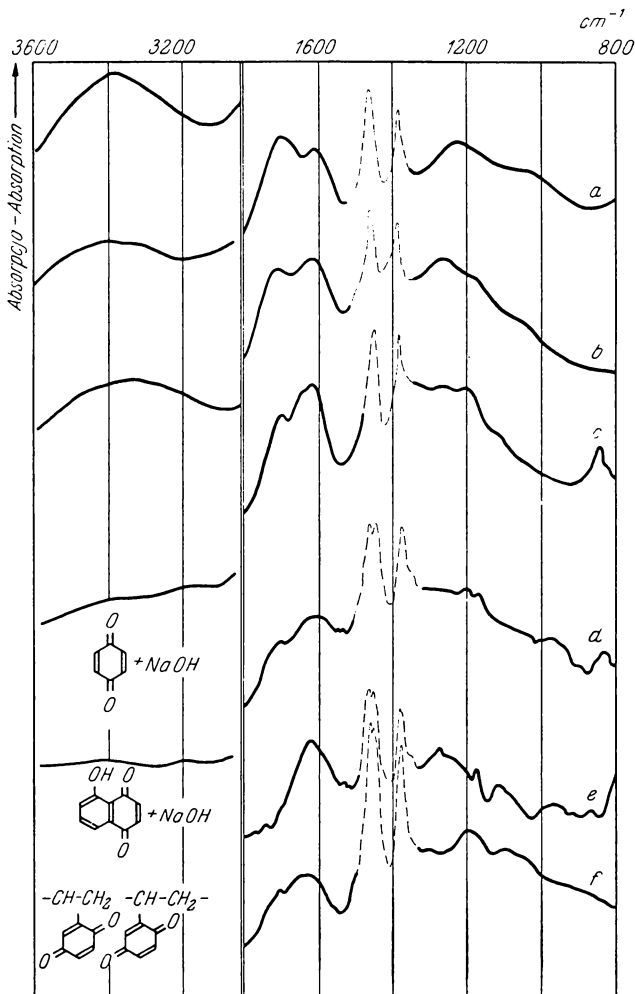
era i współpracowników [18], co ograniczało reakcję jedynie do części analogów kwasów huminowych, która była rozpuszczalna w pirydynie (ok. 15%).

Badanie widm absorpcyjnych w podczerwieni. Widma otrzymano za pomocą trójpryzmatycznego, dwuwiązkowego spektrofotometru Zeiss UR 10, badając próbki w postaci pasty z nujolem między płytkami z NaCl. Parametry pomiarowe: zakres 700—1800 cm^{-1} pryzmat NaCl, 1800—3600 cm^{-1} pryzmat LiF. Szybkość zapisu: 150 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$, rozciągłość zapisu: 12 mm/100 cm^{-1} , niekiedy 32 mm/100 cm^{-1} , czas pionowego ruchu rysika: 32 sek.

WYNIKI BADAŃ

Porównawcze zestawienie widm absorpcyjnych w zakresie 1800—1500 cm^{-1} dla badanych modeli podaje rysunek zbiorczy 2. Każda z kolumn I do VI dotyczy przemian określonego modelu; modelami tymi są kolejno: *I* — model typu *A* otrzymany w reakcji benzochinonu z solą fluoroborową bisdiazu *p*-fenylenodwuaminy w środowisku obojętnym, *II* — model typu *B* otrzymany z tych samych reagentów co *I*, jednakże w środowisku alkalicznym, *III* — model typu *A* otrzymany w reakcji benzochinonu z chlorkiem bisdwaazoniowym benzydyny w środowisku obojętnym, *IV* — model typu *B* otrzymany z tych samych reagentów co *III*, jednak w środowisku alkalicznym, *V* — model typu *A* otrzymany w reakcji juglonu z solą fluoroborową bisdiazu *p*-fenylenodwuaminy w środowisku obojętnym i wreszcie *VI* — model typu *B* otrzymany jak *V*, jednak w środowisku alkalicznym. Rysunek zbiorczy 2 prezentuje oprócz kolumn również cztery, znajdujące się kolejno pod sobą pasy (rzędy), oznaczone jako *a*, *b*, *c*, *d*. Odpowiadają one analogicznym stanom różnych modeli *I*—*VI*. I tak odpowiednio rząd *a* dotyczy modeli nie poddawanych żadnym reakcjom wtórnym, rząd *b* dotyczy modeli utlenianych kwasem azotowym i przedstawia widma materiału wysoce niehomogenicznego, którego wspólną cechą jest nierozpuszczalność w kwasach mineralnych (nie ma tam zatem odpowiedników fulwokwasów); rząd *c* dotyczy „sztucznych” kwasów huminowych otrzymanych z modeli, odpowiada więc frakcjom utlenionych modeli rzędu *b*, rozpuszczających się w rozcieńczonym NaOH i wytrącających się w wyniku zakwaszenia kwasem mineralnym; rząd *d* dotyczy „humin” otrzymanych z modeli, tzn. przedstawia nierozpuszczalne w rozcieńczonym NaOH frakcje utlenionych modeli rzędu *b*.

Dyskutowane poniżej przejścia poziome od liczby nieparzystej do najbliższej większej parzystej, tzn. *I*→*II*, *III*→*IV*, *V*→*VI* odpowiadają

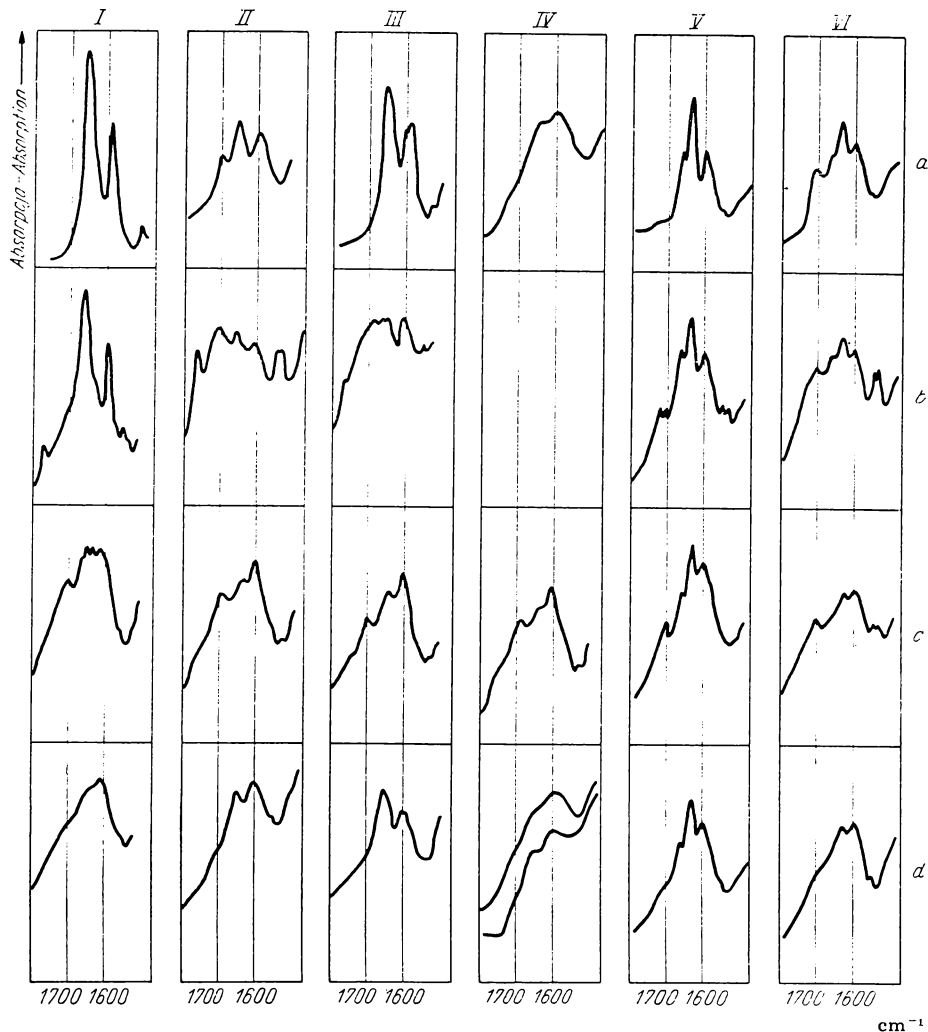


Rys. 1. Widma absorpcyjne w podczerwieni kwasów huminowych oraz produktów powstałych w wyniku działania środowiska alkalicznego na chinony

a — kwas huminowy naturalny — wg [12], b — kwas huminowy „regenerowany” z węgla kamiennego, c — kwas huminowy sztuczny otrzymany z reakcji p-chinonu ze związkami bisdwaazoniowym w środowisku alkalicznym, d — produkt przemiany p-chinonu pod wpływem środowiska NaOH, e — produkt przemiany juglonu pod wpływem NaOH, f — produkt przemian winylochinonu pod wpływem NaOH

Infra-red absorption spectra of humic acids and of the products obtained by the action of alkaline solution on some quinones

a — natural humic acid-according to [12], b — humic acid regenerated from coal, c — „humic acid” obtained in the reaction of benzoquinone and bisdiazonium salt, d — material obtained from benzoquinone treated with NaOH, e — material obtained from juglone treated with NaOH, f — material obtained from polymer of vinylquinone under the influence of NaOH



Rys. 2. Widma absorpcyjne w podczerwieni produktów reakcji chinonów ze związkami bisdwuazoniowymi (a), produktów tych utlenionych 2n kwasem azotowym (b), „kwasów huminowych”, otrzymanych z tych ostatnich (c), oraz odpowiednich „humina” (d)

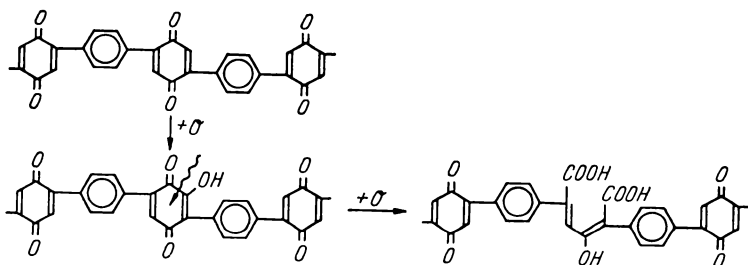
I — produkt reakcji p-chinonu z solą bisdwuazoniową p-fenylendwuaminy, środowisko — aceton-woda, II — jak I, środowisko alkaliczne, III — produkt reakcji p-chinonu z solą bisdwuazoniową benzydyny, środowisko — aceton-woda; IV — jak III, środowisko alkaliczne, V — produkt reakcji juglonu z solą bisdwuazoniową p-fenylendwuaminy, środowisko — aceton-woda, VI — jak V, środowisko alkaliczne.

Infra-red absorption spectra of the reaction products of quinones with bisdiazonium compounds (a), of the a products oxidized with 2 n nitric acid (b), of the “humic acids” obtained from the latter (c), and of corresponding humins (d).

I — reaction product of benzoquinone with bisdiazonium salt of p-phenylenediamine, acetone-water medium, II — as I, alkaline medium only, III — reaction product of benzoquinone with bisdiazonium compound of benzidine, acetone-water medium, IV — as III, alkaline medium, V — reaction product of juglone with bisdiazonium salt of p-phenylenediamine, acetone-water medium, VI — as V, alkaline medium.

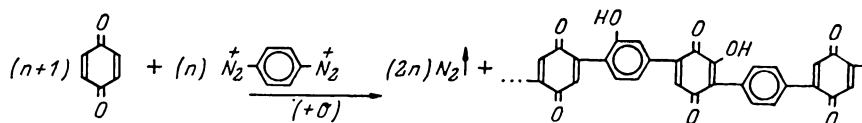
zmianom wywołanym wpływem alkalicznego środowiska reakcji (przede wszystkim wzrost charakteru wielkocząsteczkowego), przejścia zaś pionowe $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ w ramach każdej kolumny odpowiadają oksydatywnej degradacji modeli do form prostszych w sensie wielkocząsteczkowości, ale bardziej złożonych w znaczeniu różnorodności grup reaktywnych.

Wszystkie modele niżej cząsteczkowe, tzn. typu *A*, wykazują absorpcję w zakresie $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ bardzo podobną do absorpcji wyjściowego chinonu (*Ia*, *IIIa*, *Va*). W zakresie tym widoczne jest przy 1600 cm^{-1} maksimum wywołane drganiem rozciągającym $\text{C}=\text{C}$ pierścienia aromatycznego oraz ok. 1650 jedno (dla pochodnych benzochinonu) lub dwa (dla pochodnych juglonu) maksima chinonowego $\text{C}=\text{O}$. Wszystkie te maksima, aczkolwiek ostre, są już nieco poszerzone w porównaniu z maksimami odpowiednich chinonów prostych. Przejście określonego modelu *A* w jego wysokocząsteczkowy odpowiednik *B* (zmodyfikowany nieco wpływem alkalicznego środowiska na reakcje prowadzące do jego powstania) powoduje istotne zmiany widmowe: maksima absorpcyjne chinonowe i pierścienia aromatycznego poszerzają się i łączą w jedno pasmo, które dopiero poczynając od absorpcji przekraczającej połowę jego względnej intensywności zaczyna rozdzielać się na indywidualne maksima absorpcji. Maksima te wyodrębniają się z całego pasma lepiej (*IIa*, *VIa*) lub gorzej (*IVa*) w zależności od typu modelu. Zwraca ponadto uwagę znaczne obniżenie absorpcji maksimum(ów) chinonowego $\text{C}=\text{O}$ do wartości bliskiej absorpcji pierścienia aromatycznego oraz wystąpienie nowego słabego maksimum przy $\text{ca } 1700\text{ cm}^{-1}$, wskazującego na pojawienie się grup $\text{C}=\text{O}$ o naturze nie chinonowej, lecz o charakterze grupy ketonowej, mogącej też wchodzić w skład grup karboksylowych. Ta obserwacja, łącznie z pojawieniem się niewidocznego na rys. 2 maksimum wodorowo związanego OH przy $\text{ok. } 3300\text{ cm}^{-1}$ przemawia za procesami ubocznymi, które nie wpływając zasadniczo na sam wielkocząsteczkowy szkielet modeli typu *B* wzbogacają je w grupy ketonowego $\text{C}=\text{O}$ i/lub grupy $-\text{COOH}$ oraz grupy $-\text{OH}$. Jedne i drugie powstają w wyniku utleniającego oddziaływania na model *B* związku bisdwaazoniowego, znajdującego się w środowisku alkalicznym,



które prowadzi do pęknięcia (można to przyjąć z dużym prawdopodobieństwem) niektórych pierścieni chinonowych.

Grupy OH mogą utworzyć się jeszcze dodatkowo w mostkach (dwu)fenylenowych, łączących jednostki chinonowe:



Tak więc quasi-modele typu B w odróżnieniu od modeli A posiadają już pewne fragmenty łańcuchowe oraz trzy typy grup funkcjonalnych. Mimo iż modele te są gorzej zdefiniowane z punktu widzenia chemicznego od modeli typu A, to jednak zachowując swój dominujący chinonowy charakter bardziej zbliżają się do zasadniczych wyobrażeń o cząsteczce kwasu huminowego. Odpowiednio ich widma zaczynają nabierać w zakresie 1800—1500 cm^{-1} podobieństwa do widm kwasów huminowych (IVa nieco gorzej VIa).

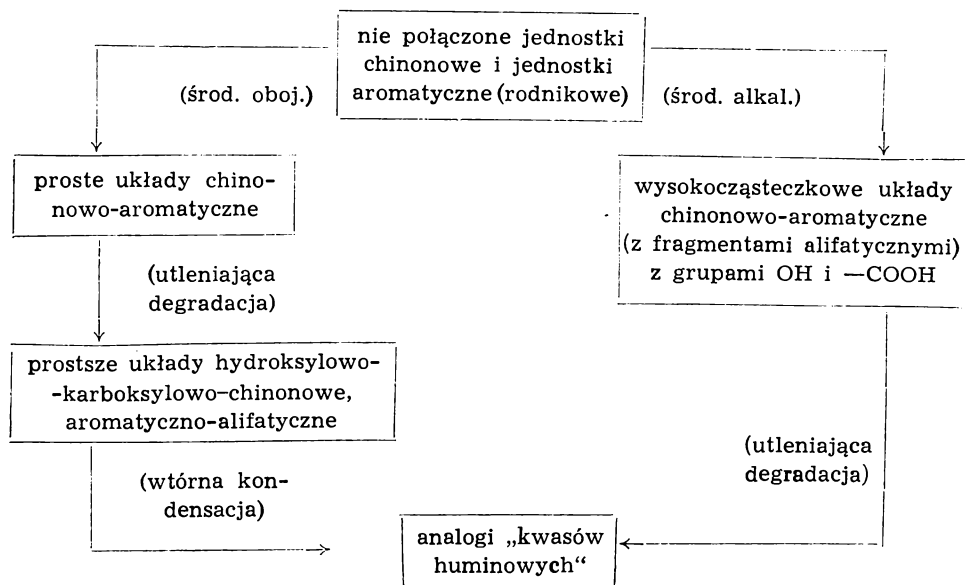
Widma każdego modelu typu B, otrzymanego w kilkakrotnie powtarzanych reakcjach jego syntezy, są w zasadzie powtarzalne; czułe są jednak przede wszystkim na alkaliczność środowiska reakcji i rodzaj soli związku bisdwaazoniowego (fluoroborowa czy chlorkowa), a niewielkie odchylenia od opisanych warunków wpływają przede wszystkim na poszerzenie maksimów zakresu 1700—1600 cm^{-1} ; często widma otrzymane upodabniają się bardziej (nigdy mniej) do widm naturalnych kwasów huminowych niż podają to wykresy rzędu a (II, IV, VI).

Utlenianie kwasem azotowym struktur typu A i B, połączone z ich degradacją, przeprowadza je w mieszaninę związków nisko, średnio i wyżejcząsteczkowych. Odpowiednie widma w rzędzie b są widmami układów wysoce niejednorodnych i jako takie nie nadają się do dyskusji. Mimo to pozwalają nabrać przekonania, że wyżejcząsteczkowe quasi — modele B dają przy utlenieniu bardziej zróżnicowane produkty (większa różnorodność widma IIb niż Ib, VIb niż Vb). Obserwacja ta zgadza się ze stwierdzeniem Czuchajowskiego i Łanoszki dotyczącym widm utlenionych polimerów winylochinonu [6].

Widma w rzędzie c odpowiadają już układom bardziej jednorodnym, które mają wspólną cechę — nierozpuszczalność w kwasach mineralnych, a rozpuszczalność w alkaliach, są więc z tego punktu widzenia analogiami kwasów huminowych. Widma te porównane z widmami rzędu a różnią się od nich zasadniczo w wypadku modeli niskocząsteczkowych typu A, nie zaś w wypadku modeli B. Porównanie widm: Ia — Ic, IIIa — IIIc, Va — Vc, wskazuje na zasadnicze zmniejszenie się absorpcji chinonowego karbonylu, na bardzo zaawansowane połączenie się tego

maksimum z sąsiednim maksimum pierścienia aromatycznego, co prowadzi w efekcie do utworzenia jednego szerokiego pasma, w którym dodatkowo widoczna jest jeszcze absorpcja ketonowa $C=O$ ok. 1700 cm^{-1} . Zmiany te odpowiadają w sposób istotny przemianom modeli *A* w modelach *B*, zachodzącym pod wpływem alkalicznego środowiska reakcji, czyli przemianom: $Ia \rightarrow IIa$, $IIIa \rightarrow IVa$, $Va \rightarrow VIa$, są jednakże bardziej od tych przemian zaawansowane. Jest to zrozumiałe w świetle podanych powyżej propozycji: utleniające działanie kwasu azotowego prowadzi również do destrukcji niektórych jednostek chinonowych na rzecz krótkich łańcuchów i ketonowego (w tym także karboksylowego) karbonylu. To, że niskocząsteczkowe modele *A* nie zostają całkowicie zamienione na najprostsze cząsteczki np. hydroksy(keto)kwasów itp., ale że przechodzą w zabarwione na brązowo frakcje odpowiadające kwasom huminowym, a — co ciekawsze — również na frakcje analogiczne do humin, wskazuje, że muszą mieć miejsce również wtórne procesy kondensacyjne. Najłatwiej, aczkolwiek nie wyłącznie, mogą one przebiegać podczas rozpuszczania w alkaliach utlenionych modeli rzędu *b*; rozpuszczenie to jest konieczne do oddzielenia frakcji odpowiadającej kwasom huminowym. Te procesy kondensacyjne nie są na pewno identyczne z przemianami prowadzącymi do powstania wysokocząsteczkowych modeli typu *B*, dają jednak w efekcie materiał o podobnym widmie. W świetle tych uwag wydaje się, że stosunkowo małe różnice widmowe odpowiadają utlenianiu modeli typu *B* do frakcji „kwasów huminowych”, tzn. przejścia $IIa \rightarrow IIc$, $IVa \rightarrow IVc$, $VIa \rightarrow VIc$. Typowy charakter, który zyskała absorpcja w zakresie $1800\text{—}1500\text{ cm}^{-1}$ w wyniku oddziaływania środowiska alkalicznego na pierwotną reakcję tworzenia modelu (przejścia *A* w *B* odpowiadające przemianom $Ia \rightarrow IIa$, $IIIa \rightarrow IVa$, $Va \rightarrow VIa$) utrzymuje się w wyniku utlenienia modelu *B*, ulegając jedynie pogłębieniu w swych zasadniczych rysach: pasmo chinonowego $C=O$ obniża się jeszcze bardziej i mimo, że nadal jest widoczne, staje się niemal „ramieniem” pasma 1600 cm^{-1} , tzn. pasma pierścienia aromatycznego (IIc , IVc , VIc). Powstaje owo specyficzne dla kwasów huminowych i niektórych innych produktów naturalnych, szerokie pasmo w zakresie $1700\text{—}1500\text{ cm}^{-1}$ z maksimum ok. 1600 cm^{-1} ; autorom wydaje się więc, że uchwycili etap jego tworzenia się i to tworzenia na dwóch drogach, które oddaje schemat na str. 18.

Procesy utleniania analogów kwasów huminowych otrzymanych z modeli *A* i *B* mogą sprawić na drodze dekarboksylacji, że staną się one odpowiednikami humin. Porównanie widm rzędu *c* z widmami rzędu *d* uwidoczni odpowiedni zanik pasma karboksylowego ok. 1700 cm^{-1} (np. $Ic \rightarrow Id$, $IIc \rightarrow IId$ itp.), przy zachowaniu charakterystycznego pasma 1600 cm^{-1} będącego przedmiotem dyskusji.



Przedstawione na rys. 1 widma sztucznych kwasów huminowych, otrzymanych w wyniku przemian cząsteczek prostych chinonów pod wpływem samych alkaliów, wykazują z jednej strony duże analogie do widm kwasów huminowych naturalnych i „regenerowanych” z węgla, a z drugiej strony — do widm modeli typu B oraz „kwasów huminowych” otrzymanych z modeli typu A i modeli typu B. Bliższa analiza absorpcji w zakresie $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ wykazuje, że występujące zawsze typowe szerokie pasmo ok. 1600 cm^{-1} ma w jednym przypadku swe górne ekstremum przy 1600 (u produktów przemian benzochinonu), w innym zaś przy ok. 1630 cm^{-1} , tzn. przesunięte jest o około 30 cm^{-1} w stronę wyższych liczb falowych (u produktów przemian juglonu i polimeru winylochinionowego). Pierwsze położenie górnego ekstremum odpowiada ekstremum zaobserwowanemu u kwasów huminowych, otrzymanych z modeli A i B — rząd c na rys. 2. Drugie położenie można próbować wyjaśnić na podstawie absorpcji modelu otrzymanego z juglonu i soli bisdwaazoniowej p-fenylo-dwuaminy w środowisku obojętnym. Model ten przekształcony w „kwas huminowy” i huminy (Vc, Va) utrzymuje absorpcję chinonowego karbonylu ok. 1640 cm^{-1} nieco większą od innych modeli, co sprawia w efekcie, że po nakreśleniu obrysu całego pasma $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ górne jego ekstremum znajdzie się ok. 1640 cm^{-1} . Słabiej zaawansowany spadek absorpcji chinonowego karbonylu może wynikać w tym przypadku z większej trwałości na rozerwanie, jaką wykazuje pierścień chinonowy połączony w cząsteczce juglonu dwoma węglami z pierścieniem benzenowym. Położenie górnego maksi-

mum przy 1600 cm^{-1} czy też jego przesunięcie w stronę 1630 cm^{-1} nie wydaje się być najistotniejsze w tym wypadku wobec samego faktu wystąpienia jednolitego szerokiego pasma absorpcji w zakresie $1700\text{—}1550\text{ cm}^{-1}$.

Na zakończenie należy jeszcze poruszyć sprawę redukującego acetylowania chinonowych grup $\text{C}=\text{O}$. Jak można się domyśleć, powinno ono dostarczyć przekonywających dowodów na obecność jednostek chinonowych, a tym samym na ich udział w tworzeniu jednolitego, szerokiego pasma $1700\text{—}1550\text{ cm}^{-1}$. Jednakże redukujące acetylowanie, tak skuteczne w przypadku prostych chinonów, okazało się dotąd stosunkowo mało pomocne w badaniu kwasów huminowych; nie wiadomo, czy niepowodzenia w tym kierunku zinterpretować jako dowód nieobecności chinonowego karbonylu, czy wytłumaczyć je niedostępnością tych grup względem reagentów w heterofazowych warunkach acetylowania; wysuwane były jeszcze inne przypuszczenia [22, 19]. Zastosowane w tej pracy przez autorów redukujące acetylowanie odpowiedników kwasów huminowych, otrzymanych z modeli typu *A* i typu *B*, nie doprowadziło również do jednoznacznych wyników, nie cała bowiem frakcja kwasów huminowych okazała się rozpuszczalna w pirydynie, co jest niedozwonym warunkiem całkowitego przebiegu reakcji: $\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{red}} \text{C}-\text{OH} \xrightarrow{\text{acetyl}} \text{C}-\text{O}-\text{COCH}_3$. Reakcja ta prowadzić powinna do całkowitego zaniku w widmie maksimum chinonowego $\text{C}=\text{O}$ ok. 1650 cm^{-1} na rzecz maksimów 1760 i 1200 cm^{-1} , świadczących o wprowadzeniu reszty acetylowej. Niepełne zacetylowanie pozostawi jednak w widmie maksima chinonowe obok maksimów acetylowych, zachodzące zaś łatwo (często niepożądane) procesy częściowej hydrolizy acetylu wzbogacą jeszcze widmo w pasmo karboksylu przy 1700 cm^{-1} i pasma grup OH , co oczywiście utrudnia interpretację. Jednakże autorom udało się zaobserwować, że część „kwasów huminowych” rozpuszczalna w pirydynie wykazuje rzeczywiście przekonywające zmniejszenie absorpcji chinonowego $\text{C}=\text{O}$ przy 1650 cm^{-1} na rzecz absorpcji acetylu, co sprawia, że szerokie dotąd pasmo obejmujące zakres $1700\text{—}1550\text{ cm}^{-1}$ zawęża się od strony wyższych liczb falowych. Efekt ten jest znacznie gorzej widoczny w widmach części „kwasów huminowych” nierozpuszczalnej w pirydynie, ze względu na wspomniane już obniżenie skuteczności acetylowania; nawet jednak te ograniczone zmiany widmowe, które zauważono w tym wypadku, wpływają na zawężenie pasma $1700\text{—}1550\text{ cm}^{-1}$ w rejonie $1700\text{—}1630\text{ cm}^{-1}$, czyli odpowiadają interpretacji autorów.

LITERATURA

- [1] Czuchajowski L.: Infra-red spectra of carbonised coals and coal-like materials and some absorption changes during subsequent oxidation. *Fuel*, London, 40, 1961, 361.
- [2] Czuchajowski L.: O kondensacji regenerowanych kwasów huminowych ze związkami bisdwaazoniowymi. *Chemia Stosow.*, 3, 1959, 109.
- [3] Czuchajowski L.: O pewnym wskaźniku samozapalności węgla. *Archiwum Górnictwa PAN*, 4, 1959, 77.
- [4] Czuchajowski L., Krzeczek J.: Kondensaty 5-hydroksynaftochinonu 1,4 jako modele organicznej substancji węgla kamiennego. *Archiwum Górnictwa PAN*, 2, 1966, 163.
- [5] Czuchajowski L., Lawson G. J.: Infra-red spectra of some hydroquinones'polycondensates and its relation to the 1600 cm^{-1} band in coal. *Fuel*, London, 42, 1963, 131.
- [6] Czuchajowski L., Łanoszka T.: Widma absorpcyjne w podczerwieni polimerów winylohydrochinonu i odpowiednich polimerów chinonowych. *Roczn. Chem.*, 38, 1964, 971.
- [7] Eller W.: Künstliche und natürliche Huminsäuren. *Brennstoff-Chemie*, 2, 1921, 129.
- [8] Eller W., Koch K.: Synthetische Darstellung von Huminsäuren. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 53, 1920, 1469.
- [9] Erdtman H.: Die Reaktion von Benzochinon mit Alkali. *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkunde*, 69, 1955, 38.
- [10] Flaig W.: Chinone als Modellsbstanzten von Huminsäurenverstufen. *Z. Pflanzenern. Düng. Bodenkunde*, 69, 1955, 43.
- [11] Flaig W., Beutelspacher H.: Zur Kenntnis der Huminsäuren. II. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Huminsäuren. *Z. Pflanzenern., Düng. Bodenkunde*, 52, 1951, 1.
- [12] Flaig W.: Chemische Konstitution der Huminsäuren. *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkunde*, 51, 1950, 193.
- [13] Flaig W., Salfeld J. Chr.: Hydroxybenzochinon als Zwischenprodukt bei der Autooxydation von Hydrochinon in schwach alkalischen Lösung. *Naturwissenschaften*, 47, 1960, 516.
- [14] Flett M. St. C.: The application of infra-red spectroscopy to structural problems in the anthraquinone field. *J. Chem. Soc.*, 1948, 1441.
- [15] Geissmann T. A., Halsall T. G.: Chromosomes. III. A total synthesis of khellin. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, 1280.
- [16] Moschopedis S. E.: Studies in humic acid chemistry. III. The reaction of humic acids with diazonium salts. *Fuel*, London, 41, 1962, 425.
- [17] Parini W. P., Kozakowa Z. S., Okorokowa M. H., Berlin A. A.: Polimery z sopriażennymi swiazami i gieteroatomami w cepi sopriażeniya. *Wysockomolekularnyje Sojedinenija*, 4, 1962, 510.
- [18] Rosenhauer E., Braun F., Pummerer R., Riegelbauer G.: Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge. Die Kondensation von 1, 4 Naphthochinon zu 2. 3-Dinaphthylen-duchunon durch Pyridin in zwei Stufen. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 70, 1937, 2281.
- [19] Schnitzer M., Skinner S. I. M.: Organo-metalic interactions in soils: 4. Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention. *Soil Sci.*, 99, 1965, 278.

- [20] Thiele T., Kettner H.: Über Huminsäuren. Kolloidz., 130, 1953, 131.
[21] Tollin G., Reid T., Steelink C.: Structure of humic acids. IV. Electron-paramagnetic-resonance studies. Biochem. Biophys. Acta, 66, 1963, 444.
[22] Wagner G. H., Stevenson F. J.: Structural arrangement of functional groups in soil humic acid as revealed by infra-red analyses. Soil Sci. Soc. Proc., 1965, 43.
[23] Ziechmann W., Über Aufbau und Eigenschaften des Systems der Huminstoffe. Brennstoffchemie, 44, 1963, 52.

Л. ЧУХАЕВСКИ, Ю. КЖЕЧЕК

УЧАСТИЕ ХИНОНОВ В СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НОВЫХ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕТЕ СПЕКТРОВ АБСОРБЦИИ В ИНФРА КРАСНОЙ ЧАСТИ (СПЕКТРА)

Кафедра Общей Химии Краковской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Происхождение широкой полосы абсорбции 1600 см^{-1} в спектре гуминовых кислот — выводящейся в спектре простых молекул от вибрации $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца — еще в дальнейшем неизвестно. Среди многих предложений [13] причисляют также эту полосу к хелатосвязанным группам $\text{C}=\text{O}$, как известно, образование кольца хелатов $\text{C}=\text{O}\dots\text{NO}$ передвигает максимум хинонового $\text{C}=\text{O}$ из его нормального положения $1680\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ в сторону низших значений волны. Хотя это возрение выражено одним из авторов — совместно с Т. Ю. Лавсоном [15], однако данный труд не затрачивает вопроса образования хелатов. Главной целью труда было найти ряд веществ, выводящихся из одного первичного строения макромолекулы, спектр которых показывал бы постепенное уменьшение абсорбции хинонового $\text{C}=\text{O}$ при 1650 см^{-1} и проникание его в соседний максимум 1600 см^{-1} , что в эффекте могло привести к образованию одной широкой полосы абсорбции, так характерной для спектров гуминовых кислот.

Первичные вещества были получены в реакции Гомберга-Меервейна хинонов с соединениями бисдиазония (производными р-фенилендиамина и бензидина) со строением: $\text{CHIN}-(\text{Ar}-\text{CHIN})_n\text{Ar}-\text{CHIN}$; CHIN и Ar соответствуют: бензохинону и фенилу (*I, II*), бензохинону и дифенилу (*III, IV*), 5 гидроксинафтохинону 1,4 т. е. юглону и фенилу (*V, VI*) — рис 2. Модели *I, III, V* полученные в водоацетоновой среде имели n —нескольким единицам, тогда как модели *II, IV, VI* это высокополимеризованные продукты содержащие также группы COOH и OH , введенные в результате сопровождающих (побочных) реакций, которым подлежит бисдиазоний, находящийся в щелочной среде. Спектры последних (рис. 2а) показывают в пределах $1800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ абсорбцию хинонового $\text{C}=\text{O}$ при 1650 см^{-1} значительно более низкую чем абсорбция модели *I, III, IV*. Окисление модели *I—VI* 2н азотной кислотой (рис. 2б) было шагом вперед по пути к получению фракции растворимой в щелочах, нерастворимой в кислотах, соответствующей гуминовым кислотам (рис. 2с) и фракции нерастворимой в щелочах и кислотах, соответствующей „гуминам” (рис. 2д). Разницы между пределами абсорбции $1800\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ в спектрах моделей полученных в водоацетоновой среде и полученных в щелочной среде (*Ia—IIa, IIIa—IVa, Va—VIa*) показывают высокую согласованность с разницеми между исходными моделями, особенно *I, III, V* и спектрами полученных из них соединений, подобных гуминовым кислотам: *Ia—Ic, IIIa—IIIc, Va—Vc*. Обнаруженные изменения абсорбции это постепенное уменьшение интенсивности абсорбции хинонового ма-

ксимума $C=O$ и его проникание в максимум осцилляции ароматического кольца при 1600 см^{-1} . Образование широкой полосы 1600 см^{-1} , очень похожей на полосу 1600 см^{-1} гуминовых кислот, получено двумя способами: 1 — путем конденсации, хиноновых единиц и арилового радикала, вслед за которой идет связанное с окислением разложение этих относительно простых структур и их реконденсация направленная к образованию аналогов гуминовых кислот, 2 — путем конденсации хиноновых единиц и ариловых радикалов направленная к образованию высоко полимеризованных продуктов и деградации этих веществ до продуктов соответствующих гуминовым кислотам. Оба способа отличаются от проводимых обычно реакций получения гуминовых кислот из (гидроксид) хинонов (рис. 1 д, е, ф), в которых принимающее прямое участие только процессы конденсации.

L. CZUCHAJOWSKI, J. KRZECZEK

CONTRIBUTION OF QUINONES TO THE STRUCTURE OF HUMIC ACIDS IN VIEW OF INFR-ARED ABSORPTION SPECTRA OF SOME NEW MODEL COMPOUNDS

Department of General Chemistry, College of Agriculture, Kraków

Summary

The origin of the broad absorption band ca 1600 cm^{-1} in the spectra of humic acids — corresponding in simple molecules to the aromatic ring $C=C$ vibrations — is still unknown. Among several suggestions [13] there is an assignment of the 1600 cm^{-1} band to chelated quinonoid $C=O$ groups due to the fact that the formation of chelated $C=O \dots HO$ rings can cause a shift of the quinonoid $C=O$ peak from its usual $1680\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ position toward lower wave numbers. Although this idea was expressed by one of the authors — together with Lawson [15] — the present experimental work does not deal with the problems of chelation. Its main point was to find a set of substances obtained from one primary macromolecular structure containing quinonoid $C=O$ groups, the spectra of which would show a gradual decrease of $C=O$ absorption near 1650 cm^{-1} and its fusion with the neighbouring 1600 cm^{-1} peak; this might result in the formation of a single very broad band, so typical for the spectra of humic acids.

The primary substances were obtained by the Gomberg-Meerwein reaction of some quinones with bisdiazonium salts (derived from *p*-phenylenediamine and benzidine) possessing a $QUIN-(Ar-QUIN)_n-Ar-QUIN$ structure; QUIN and Ar correspond to: benzoquinone and phenyl (*I*, *II*), benzoquinone and biphenyl (*III*, *IV*), and 5-hydroxynaphthoquinone 1,4 i.e. juglone and phenyl (*V*, *VI*) — see fig. 2. The models *I*, *III*, *V* obtained in a water-acetone medium have $n =$ a few units only, while the models *II*, *IV*, *VI* represent a highly polymeric material also containing $COOH$ and OH groups introduced as a result of some lateral reactions due to the influence of the alkaline medium on the bisdiazonium compound. The i.r. spectra of the later models (fig. 2 *a*) show in the $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ region an absorption of quinonoid $C=O$ near 1650 cm^{-1} which is much lower than the corresponding one in the spectra of the models *I*, *III*, *V*. Oxidation of models *I*—*VI* with 2 *n* nitric acid (fig. 2 *b*) led toward obtaining an alkali-soluble acid-insoluble fraction corresponding to humic acids (fig. 2 *c*) and of an alkali- and acid-insoluble fraction of "humins" (fig. 2 *d*).

The differences between the 1800—1500 cm^{-1} absorption region in the spectra of models obtained in an acetone-water solution and those of models produced in an alkaline medium (*Ia*-*IIa*, *IIIa-IVa*, *Va-VIa*) is very similar to the differences between the spectra of the primary models, esp. *I*, *III*, *V*, and the spectra of humic acid-like substances obtained from the latter: *Ia*-*Ic*, *IIIa-IIIc*, *Va*-*Vc*. The observed changes of absorption consist of a gradual decrease of the quinonoid C=O peak intensity and of its fusion with the aromatic ring vibration peak near 1600 cm^{-1} . The broad 1600 cm^{-1} band formed, very similar to the 1600 cm^{-1} band in spectra of humic acids, could be obtained in two ways: 1 — by condensation of quinone units and aryl radicals followed by oxidative splitting of the simple structures obtained and some recondensation processes leading to humic acid-like models; 2 — by condensation of quinone units and aryl radicals to highly polymeric substances and their degradation to materials corresponding to humic acids. Both these ways differ from the usual reactions made to obtain humic acids from (hydroxy)quinones (fig. 1, *d*, *e*, *f*) in which only condensations take place.

