

JADWIGA ROSOCHACKA

CHARAKTERYSTYKA WIDM ABSORPCYJNYCH W PODCZERWIENI
CZTERECH FRAKCJI KWASÓW FULWOWYCH WYDZIELONYCH
METODĄ W. G. C. FORSYTHA

Katedra Chemii Ogólnej SGGW w Warszawie

WSTĘP

Celem pracy było określenie za pomocą widm w podczerwieni grup funkcyjnych, występujących w poszczególnych frakcjach fulw kwasów. Do badania użyto gleby pseudobielicowej wytworzonej z gliny lekkiej zwałowej, z pola doświadczalnego SGGW w Skierniewicach (pas „wieczne żyto”). Próbki gleby pobrano z poziomu A_1 (0—20 cm) z następujących kombinacji nawozowych:

- 0, poletko nie nawożone od 1921 r.,
- obornik,
- $\text{NaNO}_3 + \text{PK}$,
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{PK}$.

Szczegółową charakterystykę gleby podali Kleszczycki, Kozakiewicz, Łakomic [1, 2].

METODYKA BADAŃ

Kwasy fulwowe otrzymano oraz rozfrakcjonowano na węglu aktywowanym na frakcje A, B, C i D według metody Forsytha [3, 4]. Poszczególne frakcje odparowywano w temperaturze poniżej 50°C oraz w próżni. Zawiesinę w oleju parafinowym otrzymano przez ręczne ucieranie otrzymanej suchej masy poszczególnych frakcji kwasów fulwowych w młynku agatowym.

Pomiary widma wykonano na spektrofotometrze UR-10 (Carl Zeiss, Jena) stosując pryzmat z NaCl dla zakresu ν 700—2000 cm^{-1} i z LIF dla zakresu ν 2000—4000 cm^{-1} .

Widma absorpcyjne w podczerwieni poszczególnych frakcji kwasów fulwowych przedstawiono na rysunku na s. 338—341.

CHARAKTERYSTYKA WIDM ABSORPCYJNYCH W PODCZERWIENI

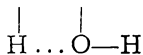
Najbardziej charakterystyczne pasma, występujące w widmach w podczerwieni wszystkich frakcji (A, B, C, D) kwasów fulwowych, są następujące [5, 6].

PASMO WOLNEJ GRUPY OH

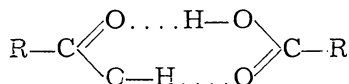
Pasmo to występuje przy częstościach ν $3\cdot550\text{ cm}^{-1}$ w widmie frakcji A i D, oraz przy częstościach ν $3\cdot580\text{ cm}^{-1}$ w widmie frakcji B i C. Intensywność tych pasm jest dość duża jak na widmo wykonane w stanie stałym, gdzie przeważają pasma grup OH związanych wiązaniem wodorowym. W widmie frakcji A i D intensywność pasma ν (OH) jest większa niż w widmie frakcji B i C. Należy sądzić, że pasma te dla frakcji A i D nie pochodzą od grup OH, wchodzących w skład grupy karboksylowej (gdyż wówczas powstają trwałe dimery, a liczba wolnych grup OH jest bardzo mała, a tym samym następuje zmniejszenie intensywności tego pasma). Natomiast są to grupy OH występujące w alkoholach lub węglowodanach.

PASMO ZWIĄZANEJ GRUPY OH

Występuje ono zawsze jako jedno szerokie pasmo. W przypadku frakcji A i D intensywność tego pasma szybko maleje; granica długofalowa pasma leży około ν 3000 cm^{-1} . Występuje też wyraźne maksimum przy ν 3410 cm^{-1} , charakterystyczne dla międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu R—O R. Natomiast brak jest mocniejszych wiązań



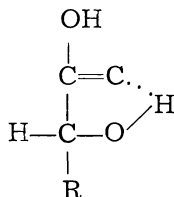
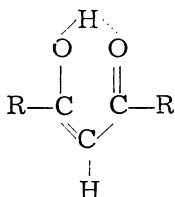
wodorowych występujących w dimerach kwasów karboksylowych:



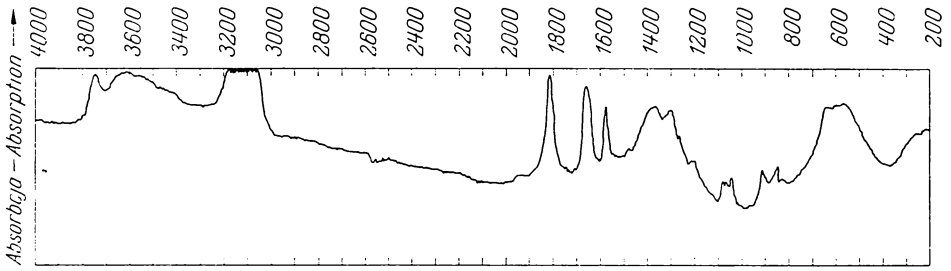
W widmie frakcji B i C pasmo związanej grupy OH jest znacznie szersze i rozciąga się poza ν 3000 cm^{-1} w stronę niższych częstości. W związku z tym możliwe jest występowanie większej ilości grup OH związanych mocniejszym wiązaniem wodorowym (dimerów kwasów karboksylowych).

PASMA WYSTĘPUJĄCE W ZAKRESIE CZĘSTOTLIWOŚCI WIĄZAŃ PODWÓJNYCH
C = O, C = C I PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO

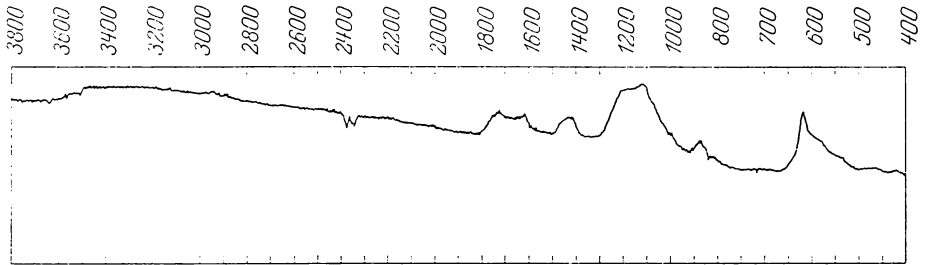
Również i w tym przypadku obserwujemy różnice w widmach w podczerwieni frakcji A i D z jednej strony i frakcji C i B z drugiej. Wspólnym dla widm wszystkich czterech frakcji jest występowanie silnego pasma o częstości ν 1620 cm^{-1} . W widmie frakcji A i D jest to najsilniejsze pasmo. Interesujące jest pochodzenie tego pasma. Nie można go przypisać drganiom pierścienia aromatycznego, gdyż wówczas należałoby się spodziewać występowania drugiego pasma o częstości około ν 1500 cm^{-1} (pasma to jest zwykle bardziej intensywne od pasma około ν 1600 cm^{-1} w układach aromatycznych). Pasma tego nie obserwuje się w widmie żadnej frakcji. Obecność struktury aromatycznej należy więc odrzucić. Również obecność wiązań C=C alifatycznych jest mało prawdopodobna. Intensywność pasma C=C jest na ogół mała, chyba że w cząsteczce występuje kilka sprzężonych wiązań C=C. Jednak w tym przypadku należałoby się spodziewać występowania także innych pasm w zakresie ν 1650—1500 cm^{-1} . Dlatego też pasmo ν 1620 cm^{-1} należy przypisać wiązaniom C=O w pierścieniu chelatowym, zamkniętym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Tego typu wiązanie C=O występuje np. w β -dwuketonach (w formie enolowej) lub w hydrokys kwasach:



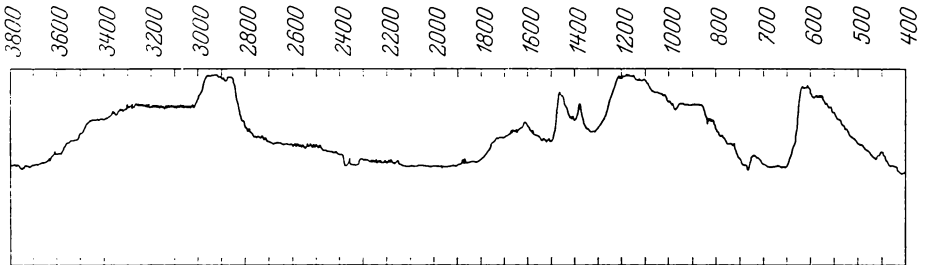
Efekt chelatywacji powoduje znaczne obniżenie częstości pasma grupy karbonylowej od ν 1600 do 1650 cm^{-1} . Również zakres krótkofalowy nie stoi w sprzeczności z przypisaniem pasma ν 1620 cm^{-1} schelatowanej grupie karbonylowej. Co prawda przy omawianiu pasm związanej grupy OH stwierdzono niewystępowanie mocnych wiązań wodorowych w przypadku A i D, chodziło tu jednak o wiązanie międzycząsteczkowe. Symetria wiązania O...H—O w pierścieniu prowadzi do znacznego niekiedy obniżenia częstości ν (O—H). Może to tłumaczyć brak widocznej absorpcji w zakresie częstości poniżej ν 3000 cm^{-1} w widmie frakcji A i D. Przypisanie pasma ν 1620 cm^{-1} schelatowanej grupie karbonylowej potwierdzone jest również danymi z literatury [7]. W widmie kwasów fulwowych wydzielonych z wód naturalnych oraz z gleby znaleziono również intensywne pasmo grupy C=O w pierścieniu chelatowym o podobnej częstości.



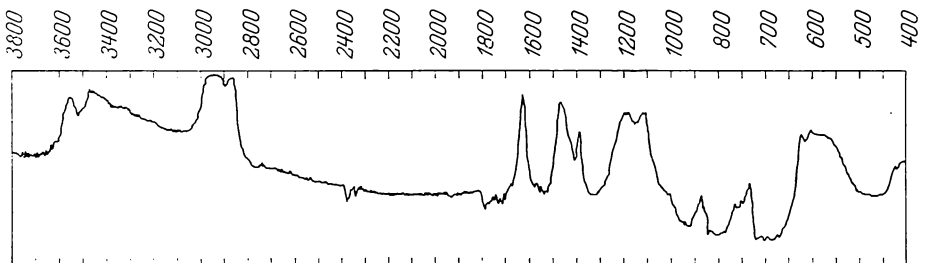
Frakcja A kombinacja nawozowa 1 — Fraction A fertilization variant 1



Frakcja B kombinacja nawozowa 1 — Fraction B fertilization variant 1



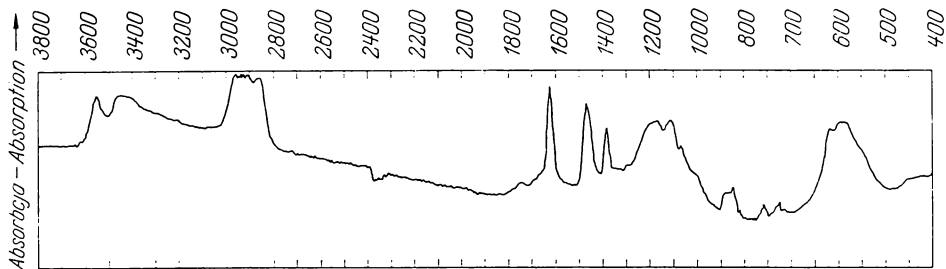
Frakcja C kombinacja nawozowa 1 — Fraction C fertilization variant 1



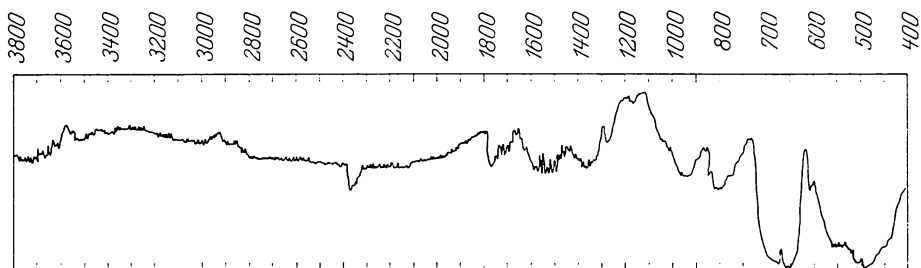
Frakcja D kombinacja nawozowa 1 — Fraction D fertilization variant 1

Widma absorpcyjne w podczerwieni poszczególnych frakcji kwasów fulwowych o różnych kombinacjach nawozowych (s. 338—341)

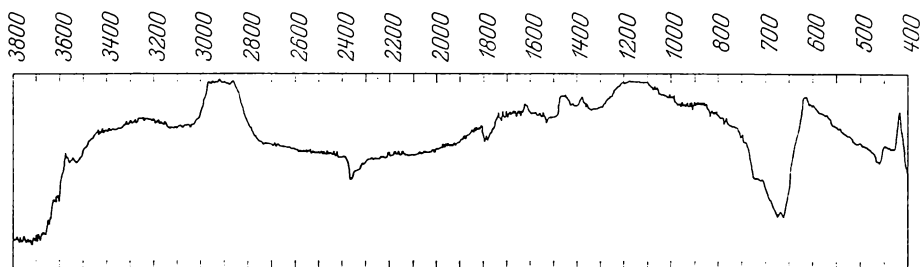
Infrared absorption spectres of particular fractions of fulvic acids with different fertilization variants (p. 338—341)



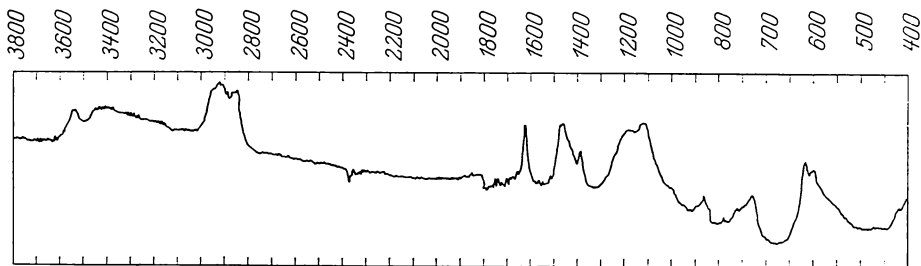
Frakcja A kombinacja nawozowa 2 — Fraction A fertilization variant 2



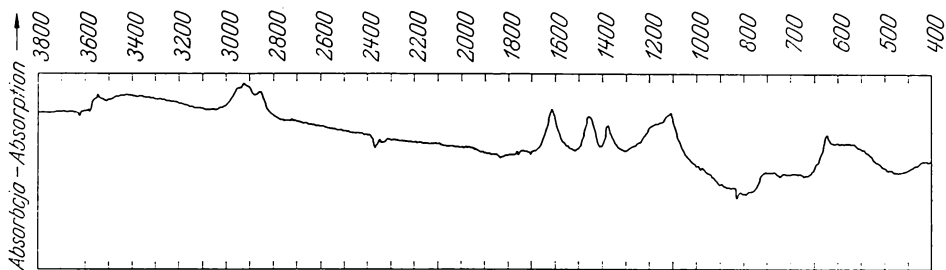
Frakcja B kombinacja nawozowa 2 — Fraction B fertilization variant 2



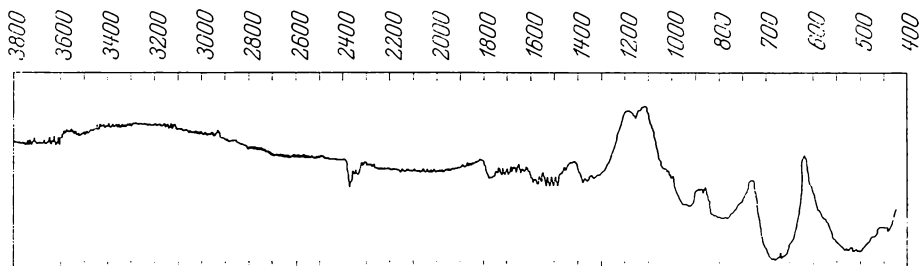
Frakcja C kombinacja nawozowa 2 — Fraction C fertilization variant 2



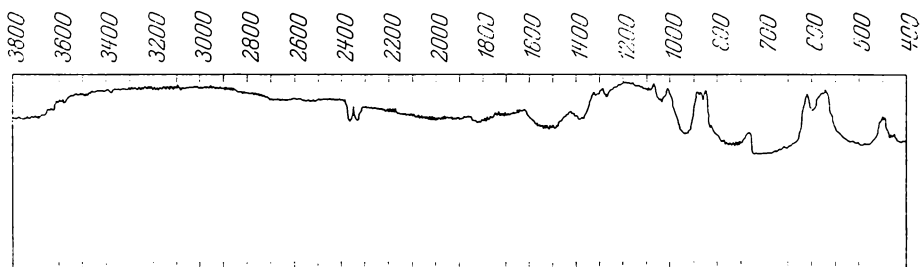
Frakcja D kombinacja nawozowa 2 — Fraction D fertilization variant 2



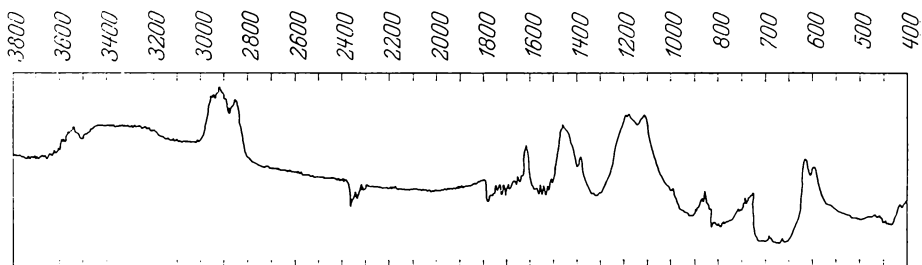
Frakcja A kombinacja nawozowa 3 — Fraction A fertilization variant 3



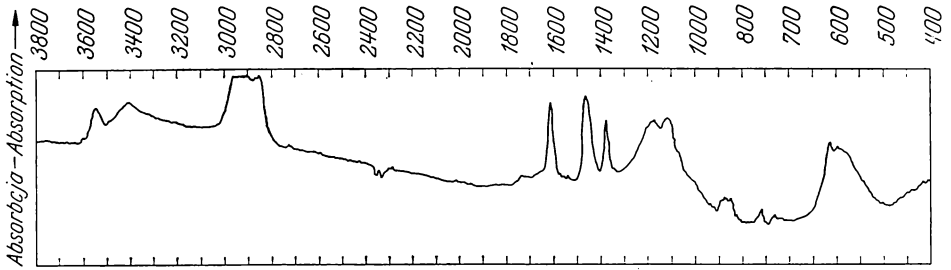
Frakcja B kombinacja nawozowa 3 — Fraction B fertilization variant 3



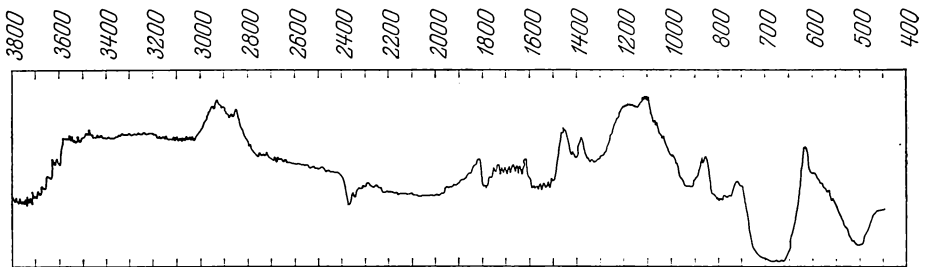
Frakcja C kombinacja nawozowa 3 — Fraction C fertilization variant 3



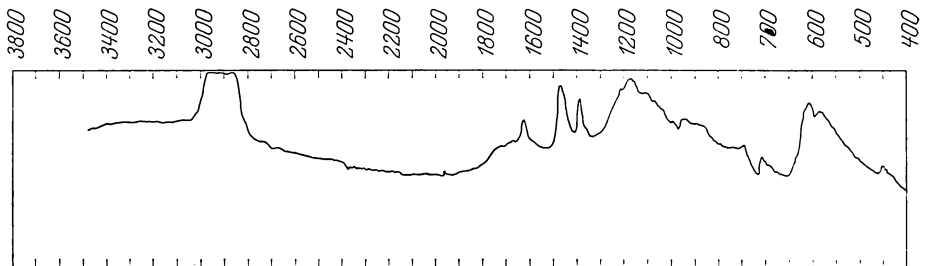
Frakcja D kombinacja nawozowa 3 — Fraction D fertilization variant 3



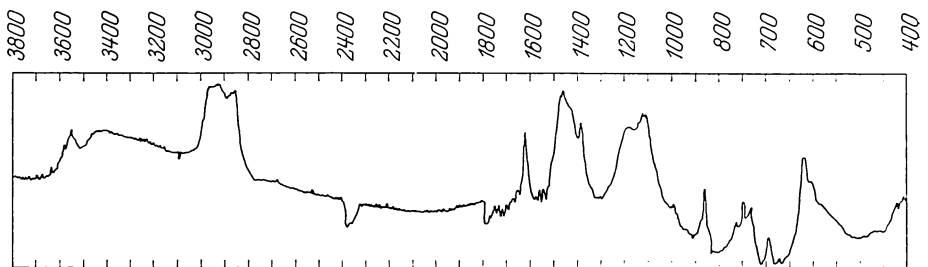
Frakcja A kombinacja nawozowa 4 — Fraction A fertilization variant 4



Frakcja B kombinacja nawozowa 4 — Fraction B fertilization variant 4



Frakcja C kombinacja nawozowa 4 — Fraction C fertilization variant 4



Frakcja D kombinacja nawozowa 4 — Fraction D fertilization variant 4

Oprócz pasma o ν 1620 cm^{-1} w zakresie występowania pasm wiązań podwójnych pojawia się również pasmo wolnej grupy karbonylowej o częstości ν 1740 cm^{-1} w widmie frakcji A i D oraz o częstościach ν 1720 cm^{-1} w widmie frakcji B i C. Uderzająca jest różnica intensywności w widmach poszczególnych frakcji. Mianowicie, w widmie frakcji A i D intensywność tego pasma jest bardzo mała, znacznie mniejsza od pasma ν 1620 cm^{-1} . Natomiast intensywność pasma grupy karbonylowej w widmie frakcji B i C jest tego samego rzędu co i pasma ν 1620 cm^{-1} (w widmie frakcji B pasmo ν 1720 cm^{-1} jest nawet nieco intensywniejsze). Biorąc pod uwagę charakter absorpcji w zakresie krótkofalowym należy założyć obecność we frakcji B i C znacznych ilości kwasów karboksylowych. Natomiast we frakcji A i D występuje znacznie mniejsza ilość kwasów karboksylowych. Prawdopodobne jest również występowanie (zwłaszcza we frakcji B i C) zjonizowanej grupy karboksylowej COO^- (soli kwasów karboksylowych).

PASMA W ZAKRESIE ν 1300—1500 cm^{-1}

Obserwujemy tu także różnice w widmach frakcji A oraz B i C. W tym zakresie widmo frakcji D jest bardziej zbliżone do widma frakcji B i C. W widmie frakcji A brak w tym zakresie jakiegokolwiek zauważalnej absorpcji. Świadczy to o tym, że nie występują w większych ilościach grupy CH_3 i CH_2 . Natomiast w widmie frakcji B, C i D obserwuje się występowanie absorpcji około ν 1450 cm^{-1} na tle pasm nujolu. Świadczy to o występowaniu w tych frakcjach większych ilości grup CH_3 i CH_2 . Po raz pierwszy pojawiają się tu różnice w widmach poszczególnych próbek. Na przykład w widmie 3C występują dwa pasma o częstości ν 1280 cm^{-1} i 1320 cm^{-1} , które nie pojawiają się w widmach innych próbek frakcji C; pasmo ν 1280 cm^{-1} pojawia się także w 2B. Może to świadczyć o występowaniu w tych próbkach związków nienasyconych (olefinów).

PASMA W ZAKRESIE ν 800—1300 cm^{-1}

Powyższy zakres jest najciekawszy dla wszystkich frakcji. Występuje tu szerokie pasmo ν 1000—1300 cm^{-1} , w którym można wyróżnić co najmniej dwa duże maksima: ν 1110 cm^{-1} i ν 1180 cm^{-1} oraz kilka mniejszych. Pasma to jest niewątpliwie związane z absorpcją grup C—O i C—O—H (ν (C—O) alkoholi drugo- i trzeciorzędowych, kwasów karboksylowych oraz cyklicznych eterów zawierających ugrupowanie C—O—C i acetalu). Natomiast występowanie większych ilości alkoholi pierwszorzędowych lub nienasyconych oraz eterów o łańcuchu otwartym jest mniej

prawdopodobne z uwagi na małą absorpcję w zakresie ν 900—1000 cm^{-1} . W tym zakresie różnice między widmami różnych frakcji są stosunkowo mniejsze. Wyjątkiem jest tu znowu widmo próbki 3C, gdzie występuje intensywne pasmo ν 1010 i 1070 cm^{-1} . Prawdopodobnie jest to związane z występowaniem alkoholi nienasyconych lub pierwszorzędowych.

Ciekawy jest stosunek intensywności między pasmem w zakresie częstości ν 1000—1300 cm^{-1} a pasmem o ν 1610 cm^{-1} . Dla frakcji A pasmo ν 1610 cm^{-1} jest intensywniejsze, w przypadku frakcji D intensywność obu pasm jest do siebie zbliżona, natomiast dla frakcji B i C intensywność pasma o ν 1000—1300 cm^{-1} jest znacznie większa.

Interesujące są również pasma o częstości $\nu \sim 850$ cm^{-1} i ν 890 cm^{-1} . Stwierdzono, że pasmo $\nu \sim 850$ cm^{-1} jest charakterystyczne dla β anomerów, a pasmo ν 890 cm^{-1} dla α -anomerów cukrów (pierścieni glikopiranozowych). Otóż oba te pasma występują z mniej więcej jednakową intensywnością w widmach frakcji A i C. Szczególnie intensywne są one w widmie próbki 3C. Natomiast w widmie frakcji B i D występuje tylko pasmo $\nu \sim 850$ cm^{-1} , a pasmo $\nu \sim 890$ cm^{-1} albo nie występuje wcale, albo z dużo mniejszą intensywnością. Wyjątkiem jest tu próbka 3B, gdzie oba pasma występują z mniej więcej jednakową intensywnością.

Oprócz wyżej omówionych zakresów długości w widmie wszystkich frakcji występuje szerokie pasmo, w którym dadzą się wyróżnić dwa maksima około ν 590 cm^{-1} i ν 630 cm^{-1} . Zaszeregowanie tych pasm jest trudne, ponieważ większość widm w podczerwieni, spotykanych w literaturze, zarejestrowano za pomocą pryzmatu NaCl, który przepuszcza światło o liczbie falowej do ν 700 cm^{-1} . Stąd zakres poniżej ν 700 cm^{-1} jest znacznie słabiej opracowany w literaturze. Prawdopodobnie będą to pasma drgań deformacyjnych pierścieni zawierających atom tlenu.

WNIOSKI

Na podstawie zbadanych widm najprawdopodobniej wszystkie frakcje kwasów fulwowych zawierają cukry. Świadczy o tym występowanie intensywnych pasm w zakresie ν 1000—1300 cm^{-1} oraz pasm ν 850 i ν 890 cm^{-1} , a także pasm grup OH związanej i wolnej. Różnice między poszczególnymi frakcjami sprowadzają się przede wszystkim do różnic w ilościach grup karbonylowych. Związki karbonylowe występujące we wszystkich frakcjach (kwasy karboksylowe, ich sole), jak też ketony lub aldehydy zapewne powstały lub są w ścisły sposób związane z cukrami. We frakcjach A i D jest bardzo mało związków z wolną grupą karbonylową, a więc kwasów karboksylowych lub też aldehydów i ketonów. Natomiast występują związki, w których grupa karbonylowa związana jest silnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, tak jak w β -

-dwuketonach lub hydroksykwasach. Tworzenie się takich związków w przypadku cukrów jest bardzo prawdopodobne. Natomiast w przypadku B i C mogą występować większe ilości związków z wolną grupą karbonylową.

Z omawianych widm można również wnioskować o stosunkowo małej ilości grup CH_3 i CH_2 we frakcji A, w odróżnieniu od pozostałych trzech frakcji.

Ciekawym również faktem jest, że cukry we frakcjach B i D występują przeważnie jako α -anomery, natomiast cukry frakcji A i C i jako α - i β -anomery.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że metoda widm w podczerwieni nie może całkowicie rozwiązać zagadnienia składu frakcji. Niektóre pasma takie jak C—S, S—S i N—N mają częstości niecharakterystyczne, a intensywność pasm jest mała. Należy również pamiętać, że metodą badania widm w podczerwieni nie można wykryć obecności składnika o stężeniu mniejszym niż 1%. Można jednak z całą pewnością wykluczyć obecność we frakcjach większych ilości związków aromatycznych. Świadczy o tym charakter absorpcji w zakresie ν 1500—1600 cm^{-1} .

Należałoby się zatrzymać bliżej nad możliwością występowania we frakcjach związków azotowych. Chociaż nie zaobserwowano w widmach pasm odpowiadających drganiom grupy NH_2 , nie można tego wykluczyć. Zakres występowania pasm ν (N—H) 3100—3500 cm^{-1} jest bowiem przykryty przez absorpcję grup OH. Tak więc we wszystkich frakcjach mogą występować aminocukry. Natomiast mało prawdopodobna jest obecność aminokwasów. Świadczy o tym brak w widmie pasm deformacyjnych grup NH_3^+ (Amino Acid Bands I and II) w zakresie ν 1660—1590 cm^{-1} oraz ν 1550—1480 cm^{-1} .

Nie stwierdzono większego wpływu na widma absorpcyjne w podczerwieni poszczególnych frakcji kwasów fulwowych, wynikającego z różnego nawożenia gleby.

LITERATURA

- [1] Kleszczycki A., Kozakiewicz A., Łakomic I.: Roczn. Glebozn., t. 17, 1967, 243.
- [2] Kleszczycki A., Kozakiewicz A., Łakomic I.: Roczn. Glebozn., t. 17, 1967, 229.
- [3] Forsyth W. G. C.: Biochem. J., 41, 1947, 176.
- [4] Forsyth W. G. C.: Biochem. J., 46, 1950, 141.
- [5] Bellamy L. J.: The infra-red spectra of complex molecules. London 1958.
- [6] Rao C. N. R.: Chemical applications of infrared spectroscopy. London 1963.
- [7] Siemienow A. D., Siemienowa I. M., Gonczarowa I. A.: Gidrochim Materiały, 41, 165, 1965.

Я. РОСОХАЦКА

ХАРАКТЕРИСТИКА АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ ЧЕТЫРЕХ ФРАКЦИЙ ФУЛЬВОВЫХ КИСЛОТ ВЫДЕЛЕННЫХ ПО МЕТОДУ В.Г.Ц. ФОРСАЙТА

Кафедра Общей Химии, Варшавская Сельскохозяйственная Академия

Резюме

Обсуждаются спектры поглощения в инфракрасной области отдельных фракций фульвовых кислот, полученных по методу Форсайта. Фульвовые кислоты были выделены из псевдоподзолистой почвы, образованной на валунных отложениях легкого механического состава, на опытной площадке ВСА Сверневице (культура — бессменная рожь в длительном опыте), образцы почвы были отобраны из горизонта A_1 , из четырех вариантов опыта.

Установлено отсутствие влияния удобрительных вариантов на состав функциональных групп в отдельных фракциях. Во всех исследованных фракциях, на основании полос в диапазоне ν 1000—1300 cm^{-1} , 850 и 890 cm^{-1} , а также полос группы ОН, констатирована возможность наличия сахаров.

Между отдельными фракциями существуют различия в количестве карбонильных групп. Во фракции А и Д очень мало соединений содержащих свободную карбонильную группу, однако имеются соединения с карбонильной группой, состоящей в тесной внутримолекулярной водородной связи т.е. — дикетоны или гидроксикислоты. Во фракции В и С появляется большее количество соединений со свободной карбонильной группой.

Сахара во фракции В и Д — это преимущественно α -аномеры а во фракции А и С α - и β -аномеры.

На основе абсорбции в диапазоне ν 1500—1600 cm^{-1} не установлено присутствия ароматических соединений. Также мало вероятна возможность наличия большего количества аминокислот из-за отсутствия деформирующих полос группы NH_3^+ в диапазоне ν 1660—1590 cm^{-1} и ν 1550—1480 cm^{-1} (Amino Acid Bands I and II).

J. ROSOCHACKA

CHARACTERISTICS OF INFRARED ABSORPTION SPECTRE OF FOUR FRACTIONS OF FULVIC ACIDS SEPARATED BY THE METHOD OF W. G. C. FORSYTH

Department of General Chemistry, Warsaw Agricultural University

Summary

The infrared absorption spectres of particular fractions of fulvic acids obtained using the method of Forsyth, are discussed in the article. The fulvic acids have been separated from pseudopodzolic soil developed of light boulder loam. The soil

samples were taken from the experimental field of Warsaw Agricultural University at Skierniewice (the stripe with perpetual rye), from the horizon A_1 , for four fertilization variants. There was a lack of any significant effect of particular fertilization variants on composition of functional groups within the particular fractions. In all the fractions, on the basis of the study of the bands within the range of ν 1000—1300 cm^{-1} and of ν 850 or 890 cm^{-1} , as well as of the bands of the OH groups, some probability of sugar presence has been shown.

Between particular fractions there exists a difference in the amount carbonyl groups, while on the other hand compounds with the carbonyl group linked together by strong intramolecular hydrogenic, i.e. in β -diketones or hydroxyacids, we present. In the B and C fractions considerable quantities of compounds with free carbonyl groups have been found.

The sugars in the B and D fractions occur mainly as α -anomers, while in the A and C fractions as α - and β -anomers. According to the absorption within the range of ν 1500—1600 cm^{-1} no aromatic compounds were present. It seems also unlikely the occurrence of significant quantities of aminoacids, in respect to the lack of deformation bands of NH_3^+ groups within the range of ν 1660—1590 cm^{-1} and of ν 1550—1480 cm^{-1} (Aminoacid Bands I and II).

Wpłynęło do redakcji w styczniu 1969 r.