

# Об использовании инфракрасной спектроскопии для исследования структурных особенностей органических и неорганических соединений

Т.Л. Паниковский, С.Н. Бритвин

*Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования», Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9. E-mail: [xrd@spbu.ru](mailto:xrd@spbu.ru)*

Инфракрасная (ИК) спектроскопия представляет собой метод исследования химических и структурных особенностей органических и неорганических соединений. Этот метод основан на регистрации и анализе инфракрасных спектров поглощения или неполного внутреннего отражения вещества. Большинство колебательных переходов в молекулах и кристаллических структурах различных соединений реализуется в диапазоне длин волн от 2.5 до 25 мкм. В единицах волновых чисел  $\nu = 1/\lambda$  – обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ) - этот интервал составляет 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$ . Именно в этом диапазоне волновых чисел преимущественно производят съёмку и последующий анализ ИК-спектров различных соединений.

Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счёт колебаний атомов в молекулах и каркасах кристаллических структур. Колебания подразделяются на валентные (когда в ходе колебания изменяются расстояния между атомами) и колебательные (когда в ходе колебания изменяются углы между связями – характерны для органических соединений). Переходы между различными колебательными состояниями в молекулах квантованы, благодаря чему поглощение в ИК-области имеет форму спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны. Понятно, что длина волны для каждого колебания зависит от того, какие атомы в нём участвуют, кроме того, она мало зависит от их окружения. То есть, для каждой функциональной группы (C=O, O-H, AlO<sub>6</sub>, VO<sub>4</sub> и пр.) характерны колебания определённой длины волны, точнее говоря, даже для каждой группы характерен ряд колебаний (соответственно и полос в ИК-спектре). Именно на этих свойствах ИК-спектров основана идентификация соединений по спектральным данным.

Фурье – ИК спектроскопия имеет более высокую разрешающую способность, чем традиционная дисперсионная ИК-спектроскопия. Основным достоинством этого метода является, безусловно, его экспрессность (время одного измерения составляет около 10 минут), а также возможность точного определения функциональных групп (например, Si-O<sub>4</sub> кремнекислородные тетраэдры или Si<sub>2</sub>-O<sub>7</sub> диортогруппы).

РЦ РДМИ имеет в своем распоряжении современный Bruker Vertex 70 Фурье – ИК спектрометр с возможностью записи ИК спектров в области поглощения от 7500 до 370  $\text{см}^{-1}$ , а также располагает соответствующим программным обеспечением (пакет программ OPUS).

Метод ИК-спектроскопии, как правило, применяется в совокупности с группой рентгенодифракционных методов и методов calorиметрии (например, дифференциальной сканирующей calorиметрии). Такой комплексный подход позволяет всесторонне изучить исследуемое вещество на базе одного ресурсного центра. Приведем примеры использования ИК-спектроскопии в изучении новых поли типов квинтинита и «низких» везувианов.

В работе [1] проводилось изучение Mg-Al разупорядоченного поли типа квинтинита 2H. Из-за разупорядоченности межслоевого пространства возникали значительные трудности на пути решения структуры. В результате проведения ИК съемки (рис.1) полученные спектры помогли пролить свет на тьму межслоевого пространства 2H поли типа квинтинита.

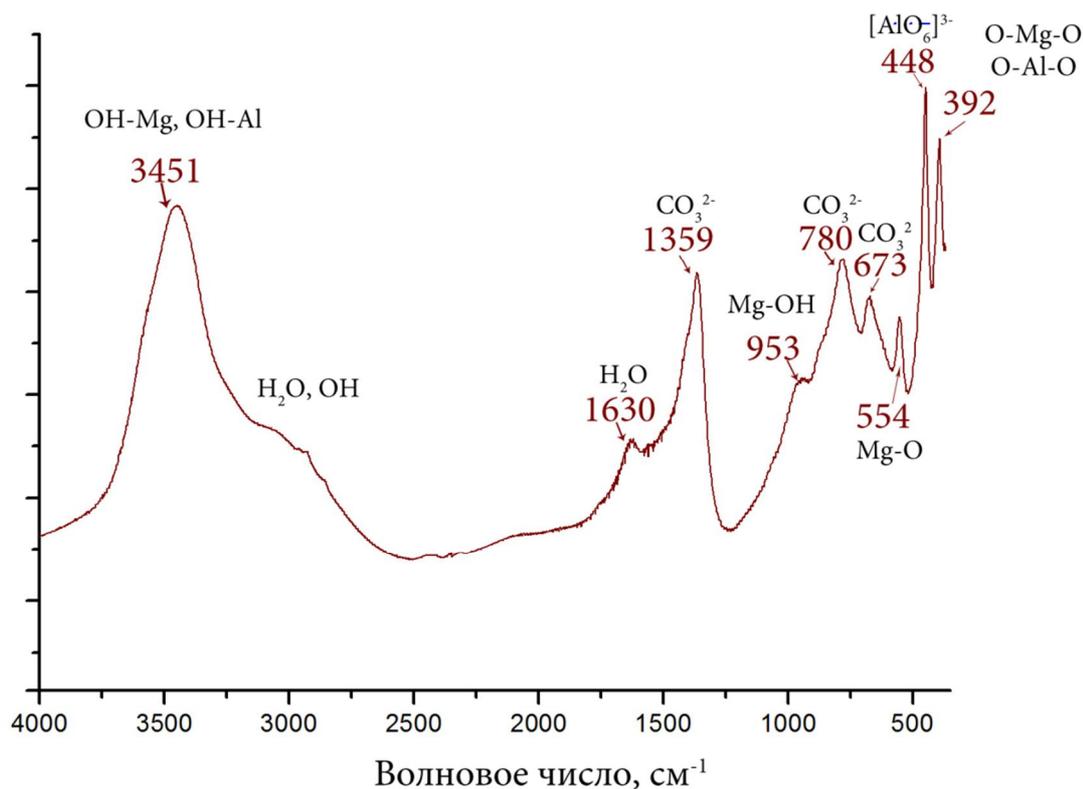


Рисунок 1. ИК-спектр разупорядоченного 2H поли типа квинтинита

Итак, сильная широкая полоса поглощения в районе  $3450\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям металл-гидроксил (Mg-OH и Al-OH в данном примере). Широкое плечо в районе  $3000\text{-}3150\text{ см}^{-1}$  отвечает наличию воды в межслоевом пространстве (колебания O-H связи). Наличие этого пика дает основание искать в межслоевом пространстве позицию водорода. Полосы поглощения  $1359, 780, 673\text{ см}^{-1}$ , согласно [2], безусловно, соответствуют валентным колебаниям в молекуле  $\text{CO}_3^{2-}$ . А наличие пика  $1630\text{ см}^{-1}$  и его плеча в районе  $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  подтверждает присутствие межслоевой воды (колебания H-O-H связи). Благодаря этой информации структура (рис.2) разупорядоченного  $2H$  квинтинита была решена с низким  $R$ -фактором.

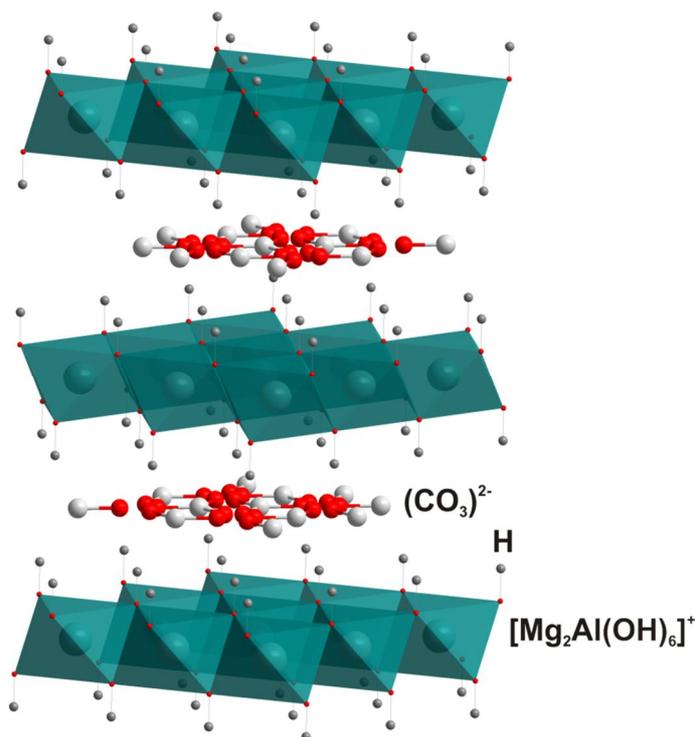


Рисунок 2. Структура разупорядоченного  $2H$  политипа квинтинита

В работе [3] проводилось изучение упорядоченного везувиана из Монетной дачи. По результатам рентгеноструктурного анализа данный образец везувиана был отнесен к группе «низких» везувианов. Структурно отличающиеся «низкие» и «высокие» везувианы отличаются также ИК спектрами (рис.3). В спектрах «низких» везувианов высокочастотная полоса  $\nu_3$  колебаний смещается на  $15 - 20\text{ см}^{-1}$  к более низким частотам по сравнению со спектрами «высоких» везувианов ( $\sim 990 \rightarrow 970\text{ см}^{-1}$ ). Полосы асимметричных деформационных колебаний  $\nu_4$  в ИК спектрах образцов «низкого» везувиана представлены дублетом полос равной интенсивности  $610$  и  $580\text{ см}^{-1}$ , что

является их характерным признаком. В отличие от спектров высоких везувианов высокочастотная полоса  $610\text{ см}^{-1}$  расщеплена – на её фоне появляется плечо  $\sim 625\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, благодаря анализу ИК спектра везувиана из Монетной дачи (рис.4), образец был отнесен к «низким» везувианам по сдвигу полосы колебаний Si-O-Si связи

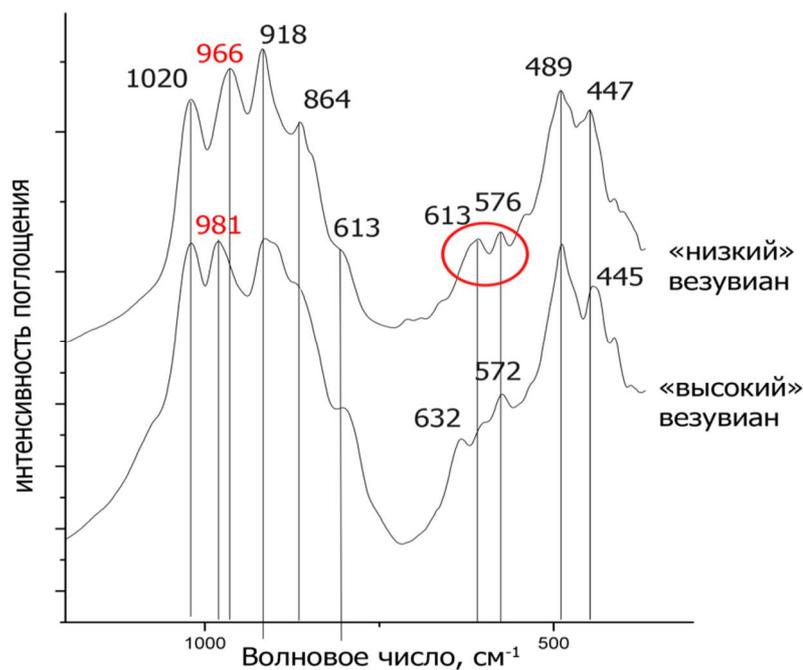


Рисунок 3. Типичные ИК спектры «низких» и «высоких» везувианов

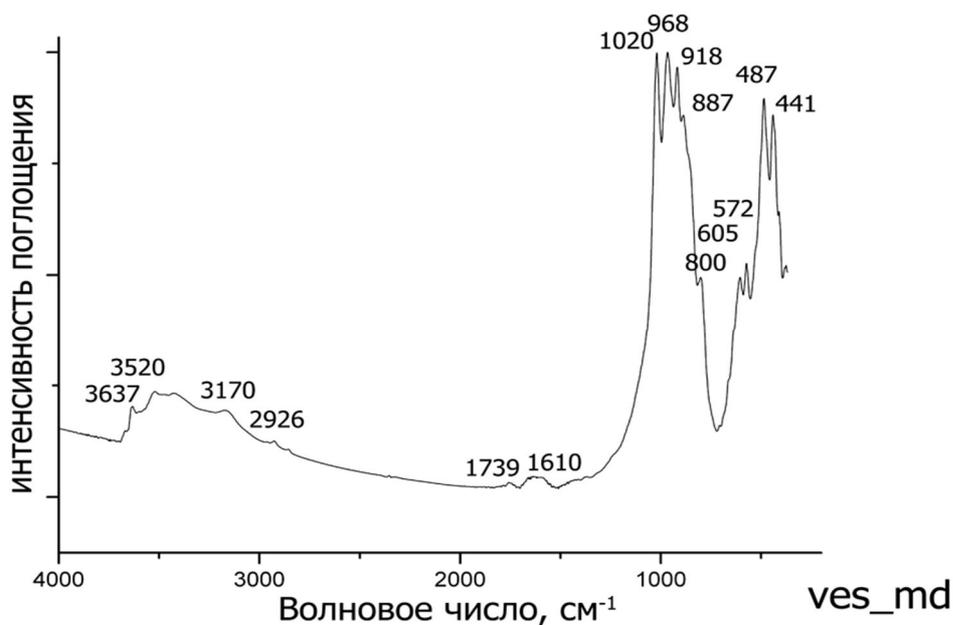


Рисунок 4. ИК спектр образца везувиана из Монетной дачи ( $990 \rightarrow 968\text{ см}^{-1}$ ), а также в связи с наличием двух равных полос поглощения ( $613$  и  $576\text{ см}^{-1}$ ) асимметричных деформационных колебаний  $\nu_4$  связи Si-O, характерных для «низких» везувианов.

Литература.

[1]. Krivovichev S V., Yakovenchuk V N., Zhitova E S., Zolotarev A A., Pakhomovsky Y A., Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. The crystal structure of Mg,Al-disordered quintinite-2H., *Physical Chemistry*. **2010**, 74 (5), 841-848.

[2] Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений, *Метод. Пособ.*, Москва **2012**

[3] Кривовичев С.В., Золотарев А.А., Паниковровский Т.Л., Антонов А.А., Кривовичев В.Г., Кристаллохимия низкосимметричного везувиана из месторождений Монетной дачи (Средний Урал, Россия), *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер.7.*, **2013**, 1, 3–1316.

[4] Боровикова Е.Ю., Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук: «Кристаллохимия минералов группы везувиана различного происхождения. Исследование методами колебательной (инфракрасной и комбинационного рассеяния) и мессбаэровской спектроскопии», Москва. МГУ, **2005**