

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

Т.Л. Паниковровский, С.Н. Бритвин

Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования», Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9. E-mail: 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 (см^{-1}) - этот интервал составляет 400 – 4000 см^{-1} . Именно в этом диапазоне волновых чисел преимущественно производят съёмку и последующий анализ ИК-спектров различных соединений.

Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходят 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, AlO₆, VO₄ 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-O₄ кремнекислородные тетраэдры или Si₂-O₇ 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 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.

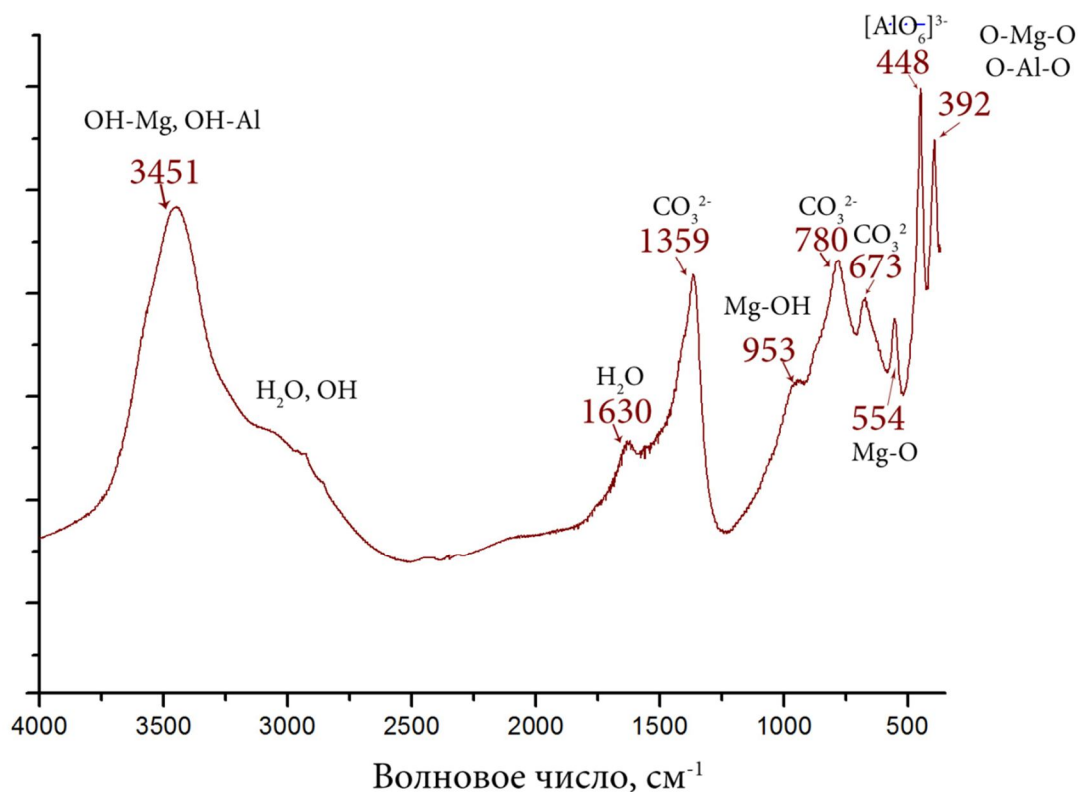


Рисунок 1. ИК-спектр разупорядоченного 2H поли типа квинтинита

Итак, сильная широкая полоса поглощения в районе 3450 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 CO_3^{2-} . А наличие пика 1630 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.

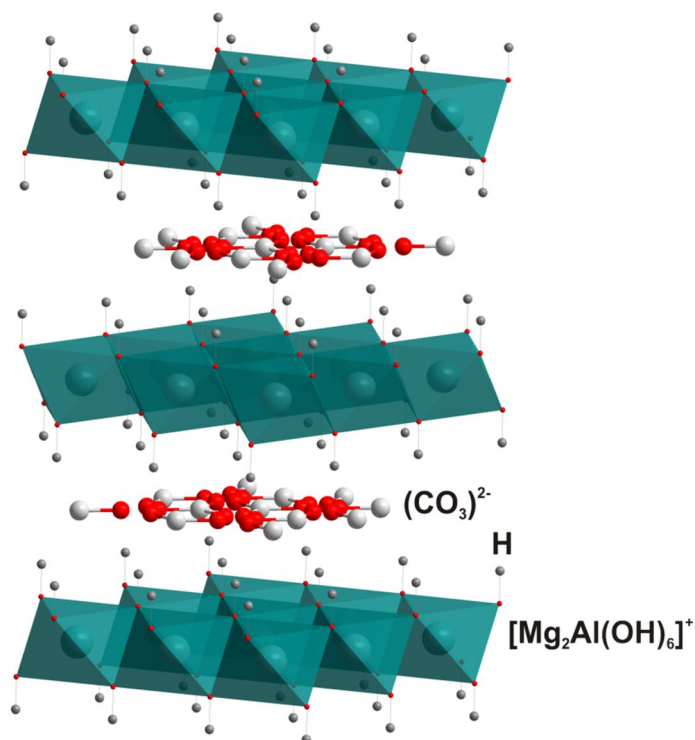


Рисунок 2. Структура разупорядоченного 2H политипа квинтинита

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 ν_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 ν_4 в ИК спектрах образцов «низкого» везувиана представлены дублетом полос равной интенсивности 610 и 580 см^{-1} , что

является их характерным признаком. В отличие от спектров высоких везувианов высокочастотная полоса 610 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

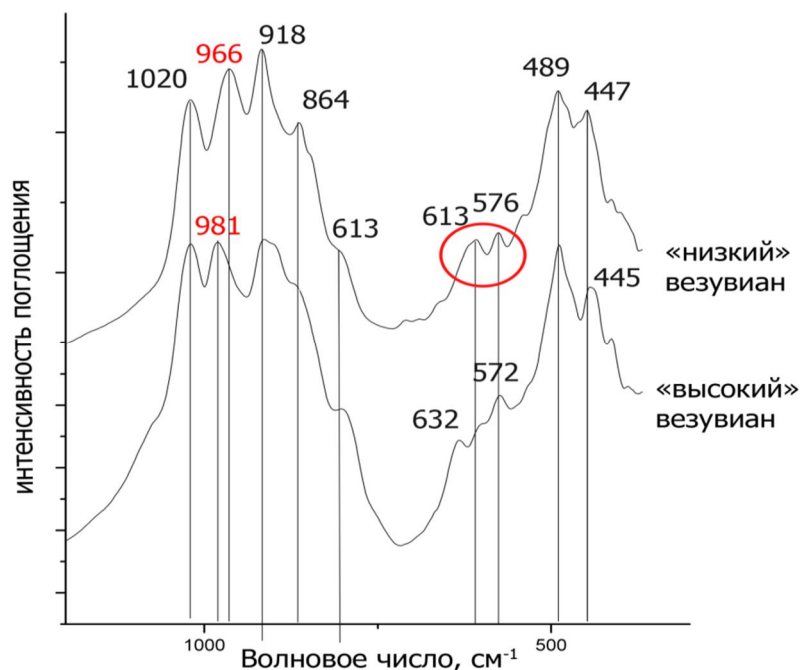


Рисунок 3. Типичные ИК спектры «низких» и «высоких» везувианов

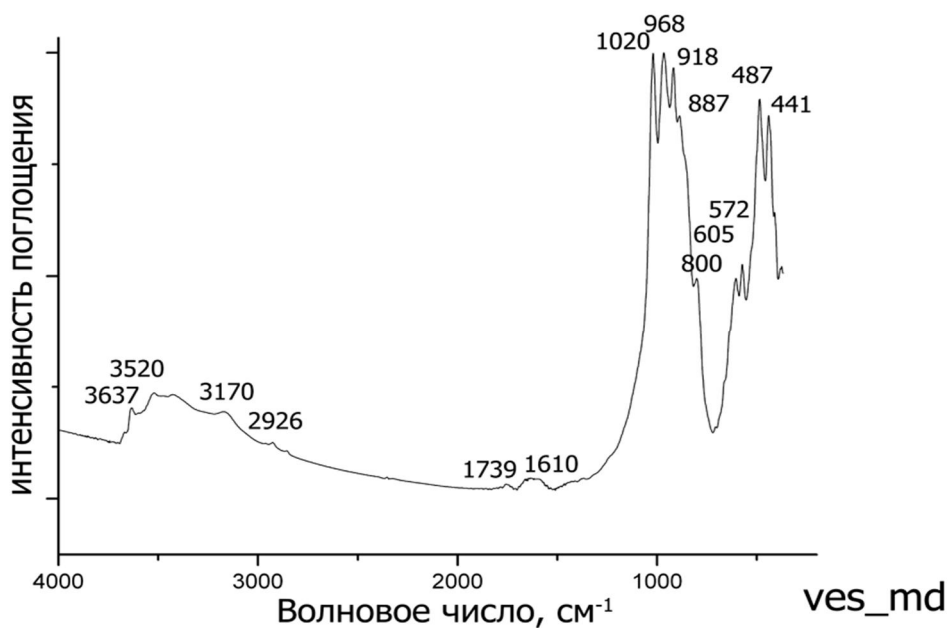


Рисунок 4. ИК спектр образца везувиана из Монетной дачи ($990 \rightarrow 968\text{ см}^{-1}$), а также в связи с наличием двух равных полос поглощения (613 и 576 см^{-1}) асимметричных деформационных колебаний ν_4 связи Si-O, характерных для «низких» везувианов.

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 мессбауэровской спектроскопии», Москва. МГУ, **2005**