

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА КРОКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю.А. Фадеев, Е.В. Салтанова

Изучено влияние слабых электрических полей на межмолекулярное взаимодействие в кроконовой кислоте методом нарушенного полного внутреннего отражения. Установлено, что в ИК спектре наблюдается смещение и перераспределение интенсивностей полос поглощения молекулярных фрагментов, участвующих в водородных связях. В слабых электрических полях происходит изменение поляризации молекул кроконовой кислоты и группы молекулярных фрагментов, участвующих в водородной связи, образуют резонирующую систему с возможным переносом протона.

Ключевые слова: кроконовая кислота, водородная связь, перенос протона, ИК спектроскопия, НПВО.

В последнее десятилетие наблюдается возрастающий интерес к исследованиям молекулярных сегнетоэлектриков. Это вызвано тем, что в органических соединениях были обнаружены ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства. Известно, что одним из перспективных направлений применения сегнетоэлектриков является микроэлектроника. В частности, известно применение сегнетоэлектрических пленок при создании систем оперативной памяти. Техническая привлекательность таких пленок состоит в том, что переключение поляризации осуществляется в электрических полях с малыми напряжениями [1]. В этой связи цель настоящей работы заключалась в изучении влияния слабых электрических полей на внутри- и межмолекулярное взаимодействие кроконовой кислоты методом ИК-спектроскопии.

Кроконовая кислота ($C_5H_2O_5$) имеет вид прозрачных желтых кристаллов, разлагается под действием света и при температуре выше $150^\circ C$ возгоняется, хорошо растворима в воде и этиловом спирте. В кристаллическом состоянии, кроконовая кислота имеет своеобразную структуру, состоящую из гофрированных полос, каждая "страница" полосы состоит из плоских колец, которые образованы из 4-х молекул $C_5O_5H_2$ [2]. Свободная молекула данного вещества по оценкам имеет дипольный момент от 7 до 7,5 D [3]. Кроконовая кислота обладает ярко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами сопоставимыми со свойствами типичных хорошо известных сегнетоэлектриков такими, как например, титанат бария $BaTiO_3$, у которого спонтанная поляризация составляет 25 мкКл см^{-2} [4]. Исследования показали, что в кристаллическом состоянии спонтанная поляризация кроконо-

вой кислоты достигает величины около 20 мкКл см^{-2} [5]. Особенность природы её сегнетоэлектрических свойств состоит в том, что она обусловлена не в результате вращения молекул, а переносом заряда между соседними молекулами.

В настоящее время кроконовую кислоту получают методом Fatiadi (рисунок 1): глиоксаль ($OCHCHO$) с сульфитом натрия Na_2SO_3 и бикарбонатом натрия ($NaHCO_3$) при нагревании в воде и непрерывной подаче воздуха образует динатриевую соль тетрагидрохинона. Затем, динатриевую соль тетрагидрохинона с гидроксидом натрия и оксидом марганца (IV), помещают в воду, добавляют концентрированную соляную кислоту и хлористый барий, получают кроконат бария. Кроконат бария добавляют к водному раствору серной кислоты, полученную смесь фильтруют и после испарения растворителя

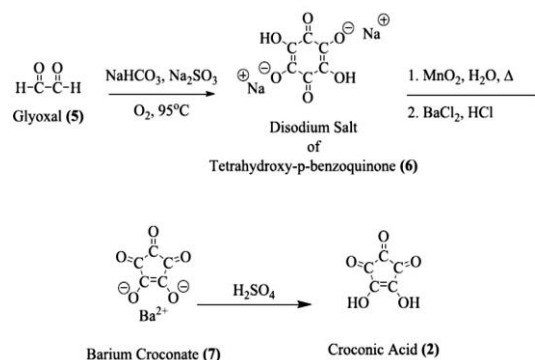


Рисунок 1 – Синтез кроконовой кислоты [7]

получают кристаллы кроконовой кислоты [6,7].

В кроконовой кислоте присутствуют асимметричные межмолекулярные водород-

ные связи двух кристаллографически независимых видов. Один вид межмолекулярной водородной связи образует линейную цепь из молекул A-B-A-B и C-D-C-D, находящихся в одной плоскости и расположенной почти параллельно полярной оси *c*, другой вид - зигзагообразный образован последовательностью молекул A-D-A-D и B-C-B-C так же расположенных в одной плоскости и направлен вдоль полярной оси *c* (рисунок 2) [2]. Энергия протонов, участвующих в обоих видах водородной связи, значительно различается. Это обстоятельство объясняется особенностями кристаллической структуры в виде длинных гофрированных слоев, по каждому из которых происходит перенос двух протонов.

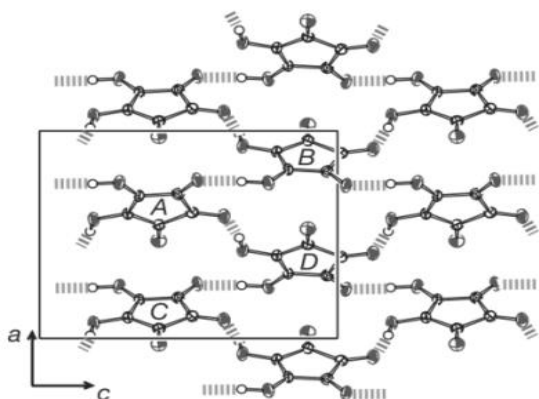


Рисунок 2 - Водородные связи в кристаллической кроконовой кислоте [2]

Такая передача протона и одновременно переключение π – связи может полностью изменять полярность кристалла. Благодаря межмолекулярной передаче протонов, диполь кроконовой кислоты топологически полностью переориентируется без молекулярной переориентации [2, 8]. Благодаря переключению соседних орбит все пять образуется единая кольцеобразная система, в которой происходит распределение электронной плотности. В такой нелокализованной молекулярной орбите электрон подвижен. С точки зрения представления о молекулярных орбитах представленная модель аналогична физическим представлениям при описании диамагнитных свойств ароматических углеводородов. Благодаря межмолекулярной водородной связи в подвижность электронов распространяется на ассоциации молекул кроконовой кислоты. Таким образом, размеры ассоциации молекул определяют границы потен-

циального ящика, в котором находится подвижный электрон. В последнее время проведены экспериментальные и теоретические исследования структуры и колебаний молекул кроконовой кислоты в диапазоне 4-400 К. Методом молекулярной динамики установлено, что порядок среднего радиуса действия связанный с OH и OO взаимодействиями изменяется при повышении температуры, но характерная слоистая структура кроконовой кислоты остается неизменной. Так же установлено, что ангармонизм водородной связи проявляется в красном смещении около 50 см^{-1} частоты O-H колебаний относительно квазигармонических результатов. Этот сдвиг показывает, что необходимо учитывать важность ангармонические поправки для водородных связей в кристаллической кроконовой кислоте [9].

Нами проведено исследование кроконовой кислоты методом ИК спектроскопии на поликристаллах чистотой 98 % при комнатной температуре. ИК- спектры кислоты регистрировались ИК фурье-спектрометром ФСМ 1202 фирмы Инфраспек (Россия). Перед записью спектра кристаллический порошок кроконовой кислоты тщательно растирался в агатовой ступке и перемешивался с бромидом калия в соотношении 2,0 : 200,0 мг. Полученную смесь при комнатной температуре прессовали в диск на гидравлическом прессе под давлением 8000 $\text{кг}/\text{см}^2$ и дополнительным вакуумированием. ИК спектры записывались в диапазоне 400-4000 см^{-1} с разрешением 0,5 см^{-1} и отношением сигнал/шум 5.248. Обработка спектров производилась с использованием программного обеспечения Fspec.

В ИК спектре (рисунок 3) наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний гидроксильной группы на частотах 2100 – 3200 см^{-1} , которая подтверждает наличие межмолекулярной водородной связи. В области 1800 - 1500 см^{-1} наблюдаются две полосы поглощения 1754 см^{-1} и 1721 см^{-1} ,

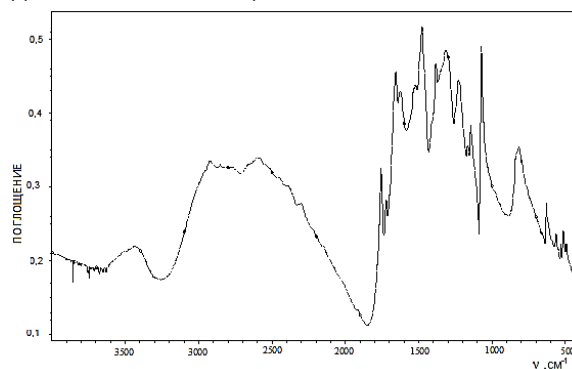


Рисунок 3 – ИК спектр кроконовой кислоты при комнатной температуре

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА КРОКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

соответствующие валентным симметричным и антисимметричным $\nu_{C=O}^{as}$ колебаниям карбонильной группы, соответственно.

Расщепление частот зависит от расстояния $\Delta\nu = \nu_{C=O}^{as} - \nu_{C=O}^s$ между карбонильными связями в молекулах, а также значение угла между ними. Очевидно, что, если колебания карбонильных групп практически не влияют друг на друга, то угол между их связями составляет 90° . Таким образом, анализируя величину расщепления $\Delta\nu = \nu_{C=O}^{as} - \nu_{C=O}^s$ в спектрах кроконовой кислоты, можно судить об изменении геометрии молекул и внешних факторах, влияющих на динамические характеристики карбонильной связи.

Рассмотрим взаимодействие двух карбонильных групп в молекуле кроконовой кислоты при условии, когда они не участвуют в Н-связи. Валентным колебаниям этих групп соответствуют полосы поглощения 1754 см^{-1} и 1721 см^{-1} . Расщепление составляет 33 см^{-1} . Карбонильным группам, участвующим в водородных связях, соответствуют полосы с частотами 1654 см^{-1} и 1620 см^{-1} . Расщепление и в этом случае составляет 34 см^{-1} . Разница в расщеплении частот валентных колебаний карбонильных групп участвующих и не участвующих в Н-связи составляет $\sim 1\text{ см}^{-1}$. Таким образом, в последнем случае незначительное увеличение величины расщепления обусловлено одновременным воздействием внутри- и межмолекулярным резонансом между карбонильными группами [10].

Кроконовую кислоту в постоянном электрическом поле исследовали методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Регистрация ИК спектра отражения в МНПВО режиме проводилась в два этапа: сначала регистрировали спектр пропускания МНПВО модуля с чистой призмой (спектр сравнения), т.е. при отсутствии образца. После получения спектра сравнения на верхнюю рабочую поверхность призмы помещали мелкодисперсный порошок кроконовой кислоты, механически прижимали к поверхности призмы и регистрировали спектр отражения.

Постоянное электрическое поле подводили к образцу с помощью электродов. Напряженность электрического поля изменяли с шагом 5000 В/м . ИК спектры МНПВО регистрировались в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением $0,5\text{ см}^{-1}$.

Полученные данные показали, что происходит изменение ИК спектра внутримолекулярных колебаний, в частности наблюдается смещение и перераспределение интенсивностей полос поглощения молекулярных фрагментов, участвующих в водородных связях (рисунок 4).

Полуширины полос валентных колебаний карбонильных связей ν (C=O) значительно меньше по сравнению с полосами валентных колебаний гидроксильных связей ν (O-H). По этой причине проводить анализ трансформаций спектроскопических параметров полос ν (C=O) значительно проще. Смещение полос валентных колебаний C=O проявляющихся в диапазоне $1650\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4 а) связаны с воздействием постоянного электрического поля на перераспределение электронной плотности всей молекулы и в том числе связей C=O. Перераспределение электронной плотности отражается на геометрии

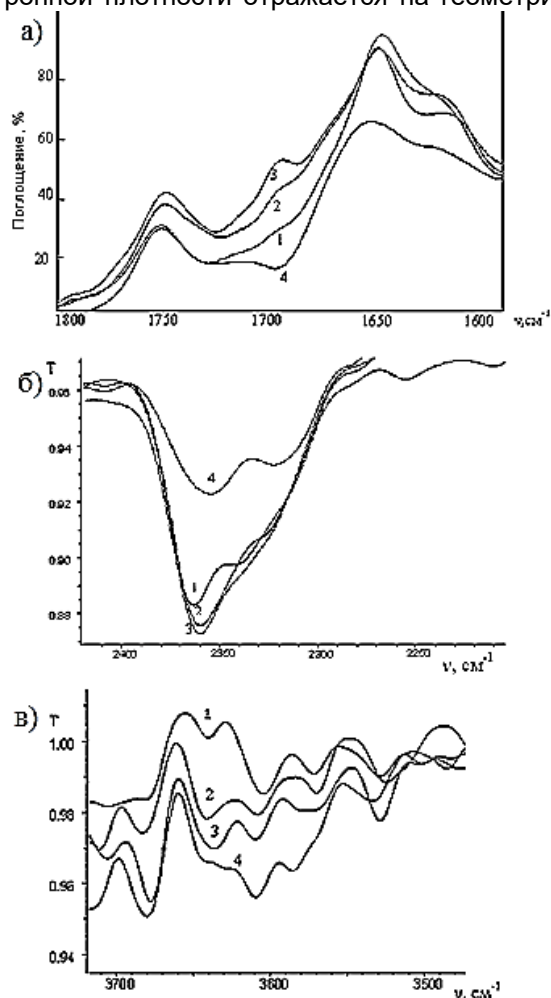


Рисунок 4 – ИК спектры МНПВО кроконовой кислоты при комнатной температуре: 1- без электрического поля; в постоянном электрическом поле напряженностью - 2 – 5000 В/м , 3 - 10000 В/м , 4 - 15000 В/м

молекулы, в частности на изменении углов между карбонильными связями на $\sim 3-4^\circ$.

Уменьшение угла между карбонильными связями, вызывается двумя причинами. Первая состоит в том, что неподеленная пара электронов карбонильных групп, не участвующих в водородной связи, занимает большее пространство, чем участвующая в образовании межмолекулярной водородной связи.

Вторая причина заключается в одновременном участии двух карбонильных групп в водородной связи, что приводит к повышению электронной плотности на протонах, их большей экранировке и ослаблению взаимного отталкивания.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в области $2300-2400\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4 б) наблюдаются интенсивные полосы поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям гидроксильным связям, участвующих в межмолекулярной водородной связи. Полосы в области $3400-3600\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4 в) относятся к колебаниям свободных гидроксильных групп. В литературе неоднократно указывалось, что при возникновении сильных водородных связей в ИК спектрах наблюдается существенное (до $1000-1200\text{ см}^{-1}$) понижение частот валентных колебаний гидроксильных связей. В этом случае группы участвующие в водородной связи образуют резонирующую систему с возможным переносом протона [11, 12].

Изменение интенсивности ИК спектров МНПВО возможно вызвано изменением поляризации молекул кроконовой кислоты, обусловленное внешним постоянным электрическим полем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабе, К.М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / М.: Бинوم. Лаборатория знаний. – 2011. – 440 с.
2. Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal / S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti et al. // Nature. – 2010. – Vol. 463. – P. 789-792.
3. Fingerprints of the hydrogen bond in the photoemission spectra of croconic acid condensed phase: an x-ray photoelectron spectroscopy and ab-initio study. / F. Bisti, Stroppa A, Picozzi S. et al. // Chem Phys. – 2011. - V. 134 (17):174505.
4. Блинц, Р Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки / Р. Блинц, Б. Жекш. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.
5. Braga, D. Crystallization from hydrochloric acid affords the solid state structure of croconic acid (175 years after its discovery) and a novel hydrogen-bonded network / D. Braga, L. Maini, F. Grepioni // Cryst. Eng. Comm. – 2001. – V.6. – I.3. – P. 27-29.
6. Fatiadi, A.; Cyclic Poluhydroxy Ketones, I.Oxidation Products of Hexahydroxybenzene (Benzenehexol) / A. Fatiadi, H. Isbell, W. Sager // Journal of Research of the national Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry. – 1962. – 67A. – P 153-162.
7. Ames, L. The Synthesis of Rhodronic and Croconic Acid. / L. Ames, S. Merrill, D. Smith // Upward Bound final symposium, CSUSB. Student Conference. San Bernardino, CA. – 2014.– <http://materials.csusb.edu/documents/Synthesis> дата обращения 31.10.2016.
8. Braga, D. Croconic acid and alkali metal croconate salts: some new insights into an old story. / D. Braga, L. Maini, F. Grepioni // Chem. Eur. J. – 2002. – V. 8. – I. 8. - P. 1804–1812.
9. Mukhopadhyay, S.; Gutmann, M.; Alonso, F. F. Hydrogen-bond structure and anharmonicity in croconic acid. / S. Mukhopadhyay, M. Gutmann, F. F. Alonso // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014 – V. 16 (47). – P 26234-26239.
10. ИК спектроскопическое исследование сегнетоэлектрических свойств на примере кроконовой кислоты / В. П. Кузнецов, Е. В. Салтанова, А. С. Сухих и др. // Ползуновский вестник. – 2013. – №1. – С. 52 – 54.
11. Спектроскопическое изучение взаимосвязи колебаний карбонильных групп в кроконовой кислоте. / Б. П. Невзоров, Е. В. Салтанова, А. С. Сухих и др. // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2012. – № 4 (52) – Т.2 – С. 158-164.
12. Фадеев, Ю.А Явление резонанса в микрогетерогенных молекулярных комплексах с водородными связями / Ю. А. Фадеев, Е. В. Салтанова // Международный научно-исследовательский журнал – 2014. – №8 (27). часть 1. – С. 27 – 31.

Фадеев Юрий Александрович, д.ф.-м.н., профессор кафедры математики ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, e-mail: uaf49@yandex.ru

Салтанова Елена Владимировна, ст. преподаватель кафедры медицинской и биологической физики и высшей математики, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный медицинский университет», 650029, г. Кемерово, ул. Ворошилова, 22а, e-mail: elena.saltanova2011@yandex.ru, тел.: 8(3842) 54-91-30