

ские эффекты в интервале температур 450 – 810 °С обусловлены протеканием реакций взаимодействия продуктов термолита. При этом происходит дальнейшая потеря массы вещества.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны условия синтеза соединения I и II. Установлены способы координации лигандов с комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы  $\epsilon$ -капролактама

УДК 547(045)

## ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ КРОКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.П. Кузнецов, Е.В. Салтанова, А.С. Сухих, Ю.А. Фадеев

*Исследована кроконовая кислота спектроскопическим методом при воздействии внешнего постоянного электрического поля. Полученные данные показали, что происходит изменение спектра внутримолекулярных колебаний, в частности наблюдается перераспределение интенсивностей полос молекулярных фрагментов, участвующих в водородных связях. Наблюдаемые изменения в спектре объясняются перераспределением электронной плотности в молекулах кроконовой кислоты.*

*Ключевые слова:* кроконовая кислота, спектр МНПВО, водородная связь

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся активные исследования молекулярных сегнетоэлектрических материалов [1-3]. Примером тому являются работы, выполненные в ряде стран по изучению свойств кроконовой кислоты [4,5]. Повышенный научный интерес к указанному молекулярному сегнетоэлектрику обусловлен перспективой его использования в электронной промышленности. В данной работе представлены результаты спектроскопических исследований кристаллов кроконовой кислоты  $C_5O_5H_2$ , подвергнутых воздействию постоянным электрическим полем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации ИК спектра использовались поликристаллы кроконовой кислоты чистотой 98%. При комнатной температуре спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) регистрировались на ИК фурье-спектрометре ФСМ фирмы Инфраспек (Россия) в который помещалась приставка МНПВО горизонтального типа. Исследуемый образец - мелкодисперс-

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митина Т.Г., Хамитова Д.Р., Блатов В.А. Топологическая систематика слоистых координационных соединений Cu, Ag, Zn и Cd // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 5. С. 323 - 328.
2. Черкасова Е.В., Исакова И.В., Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С. Изучение процессов термолита изотиоцианатных комплексов хрома (III) с катионами  $\epsilon$ -капролактама // Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 6. С. 35 – 38.
3. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: Издательский центр «Академия», 2007. - 400 с.

ный порошок кроконовой кислоты - помещали в ванночку, дно которой образовано призмой МНПВО и механически прижимали к поверхности призмы. Постоянное электрическое поле подводилось к образцу с помощью электродов. Напряженность электрического поля изменяли с шагом 5000 В/м. Спектры МНПВО регистрировались в диапазоне от 400 до 4000  $cm^{-1}$  с разрешением 0,5  $cm^{-1}$ , стандартным отклонением 0,103 и отношением сигнал/шум 5,248. Обработка спектров производилась с использованием программного обеспечения Fspes.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно молекулы кроконовой кислоты содержат несколько химических связей, которые одновременно являются как донорами, так и акцепторами протонов. Возникновение водородной связи (Н-связи) –  $C=O \dots H-O$  приводит к образованию сетчатой структуры, в которой проявляются кооперативные эффекты сопровождающиеся миграцией протона (рис.1) [4].

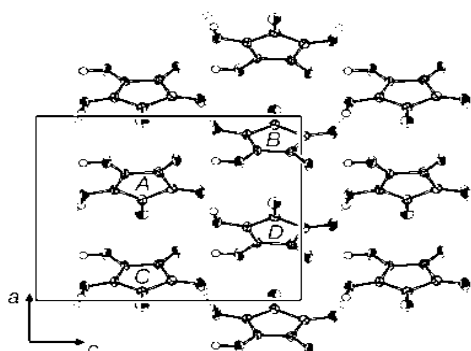


Рисунок 1 - Межмолекулярные Н-связи в кристалле кроконовой кислоты.

Образование водородной связи в кислотах приводит к изменению спектральных характеристик полос, относящихся к колебаниям фрагментов в водородном мостике, в частности валентных колебаний карбонильной связи. Полосы валентных колебаний C=O проявляются в диапазоне  $1650-1750 \text{ см}^{-1}$  и являются характеристичными как по частоте, так и по интенсивности. На рис.2 представлены ИК полосы валентных колебаний карбонильных групп кроконовой кислоты в отсутствии и при наложении электрического постоянного поля.

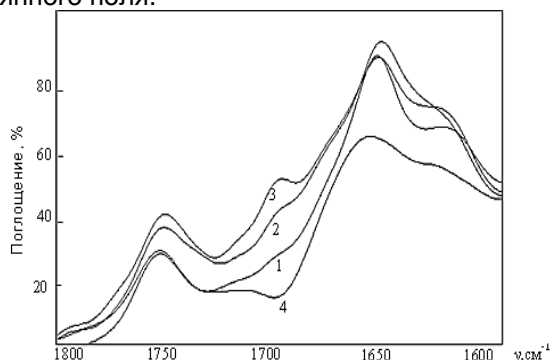


Рисунок 2 - Спектры МНПВО кроконовой кислоты при комнатной температуре: 1 - без электрического поля; в электрическом поле напряженностью - 2 – 5000 В/м, 3 - 10000 В/м, 4 - 15000 В/м.

В органических сегнетоэлектриках изменение поляризации молекул в большинстве случаев происходит за счет переориентации диполей. В кристалле кроконовой кислоты такая переориентация целых молекул не может произойти из-за незначительной амплитуды колебаний молекул. Диполь кроконовой кислоты может изменяться по направлению за счет переноса протонов между молекулами. Как следует из полученных данных, в

случае наложения внешних незначительных по величине электрических полей (к образцу подводились электроды с постоянной разностью потенциалов до 150 В) наблюдается перераспределение интенсивностей полос поглощения. На наш взгляд такие изменения в спектре связаны с воздействием поля на перераспределение электронной плотности всей молекулы и в том числе связей C=O, что может отразиться на геометрии молекулы, в частности на незначительное изменение углов между карбонильными связями. Уменьшение угла между карбонильными связями при наложении внешнего электрического поля, на наш взгляд, вызывается несколькими причинами: во-первых, неподеленная пара электронов карбонильных групп, не участвующих в водородной связи, занимает большее пространство, чем связывающая и во-вторых, одновременное участие двух карбонильных групп в водородной связи приводит к повышению электронной плотности на протонах, их большей экранировке и ослаблению взаимного отталкивания. Согласно [6] эти эффекты приводят к небольшому уменьшению угла на  $\sim 3-4^\circ$ . Тем не менее, такие изменения могут проявиться в колебательном спектре исследуемого вещества.

В работе [6] отмечалось, что изменения дипольных моментов связей при валентных колебаниях могут быть направлены не непосредственно по связям, а отклоняются к атому с наибольшей поляризуемостью в молекуле. Поскольку в настоящей работе обсуждаются лишь причины, приводящие к изменению угла между векторами поляризации, то в ней не обсуждается вопрос о том, насколько могут отличаться значения угла между карбонильными связями в зависимости от рассматриваемой схемы: либо валентно-оптической, где в качестве  $\alpha$  принимается угол между химическими связями, либо схемы парциальных осцилляторов, в которой  $\alpha$  – угол между парциальными дипольными моментами.

Исходя из общих представлений, дипольный момент связи можно выразить в виде суммы

$$(1)$$

– статический дипольный момент;  $\mu^{(I)}$

– поправка за счет окружения, например влиянием межмолекулярной Н-связи;  $\mu^{(II)}$  – поправка, обусловленная внутримолекуляр-

ным взаимодействием, в том числе и поляр-поправок, в свою очередь, также сложна. Для упрощения рассмотрим лишь три составляющих выражения (1). Из него находим

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} = \frac{\partial \mu_0}{\partial q} + \frac{\partial \mu^{(I)}}{\partial q} + \frac{\partial \mu^{(II)}}{\partial q}. \quad (2)$$

Нетрудно видеть, что  $\frac{\partial \mu^{(I)}}{\partial q}$  и  $\frac{\partial \mu^{(II)}}{\partial q}$

взаимозависимы. Обе поправки обусловлены тем, что участие полярных групп С=О в межмолекулярном взаимодействии приведет к изменению соответствующего вектора поляризации, который опосредованно, через внутримолекулярное взаимодействие окажет влияние на гидроксильные связи этой же молекулы кроконовой кислоты. Такое влияние будет передаваться по всей цепи молекул связанных в кристалле межмолекулярными Н-связями. Из изложенного следует, что поскольку величина  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$  есть сумма нескольких

составляющих, которые могут иметь различные знаки, то для определения тенденции изменения ИК полос в каждом конкретном случае следует определить, какой из членов (1) является доминирующим.

Так как взаимное влияние векторов поляризации  $\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q}\right)^A$  и  $\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q}\right)^B$  при симметричных и антисимметричных колебаниях карбонильных связей не адекватно, вклад  $\frac{\partial \mu^{(II)}}{\partial q}$  при данных колебаниях различен по величине. Таким образом, выражение для отношения интенсивностей соответствующих колебательных полос будет задаваться выражением [6]

$$\frac{A_{as}}{A_s} = b^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}$$

УДК 547(045)

## АНАЛИЗ ПОТОВОКОВЫХ ГРАФОВ СИСТЕМЫ ВОДА - Н-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ - УКСУСНАЯ КИСЛОТА - Н-БУТИЛАЦЕТАТ

И.В. Сеселкин

*В работе выполнен термодинамико-топологический анализ фазовой диаграммы сложной четырёхкомпонентной системы вода - н-бутиловый спирт – уксусная кислота – н-бутилацетат. Исследованы типы особых точек диаграммы. Разработаны и проанализированы графы последовательности выделения фракций и потоковые графы. Предложены принципиальные технологические схемы разделения смеси.*

*Ключевые слова: термодинамико-топологический анализ, концентрационный симплекс, азеотропия, расслаивание, сепаратор, ректификационная колонна.*

ными эффектами. Строго говоря, каждая из

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные показали, что происходит изменение спектра внутримолекулярных колебаний, в частности наблюдается перераспределение интенсивностей полос молекулярных фрагментов, участвующих в водородных связях. Наблюдаемые изменения в спектре объясняются перераспределением электронной плотности в молекулах кроконовой кислоты.

Для описания наблюдаемых изменений спектров возможно использование модели парциальных осцилляторов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Horiuchi S., Kumai R., Tokura Y. Hydrogen-Bonding Molecular Chains for High-Temperature Ferroelectricity // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P 2098–2103.
2. Polar distortions in hydrogen bonded organic ferroelectrics / Stroppa A., Sante D., Horiuchi S. et al. // Physical Review B 2011. Vol. 84. P. 014101(1) - 014101(5).
3. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report) / E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein et al. // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. № 8. P. 1619-1636.
4. Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal / Horiuchi S., Tokunaga Y., Giovannetti G. et al. // Nature 2010. Vol. 463. P. 789-792.
5. Braga D., Maini L., Grepioni F. Crystallization from hydrochloric acid affords the solid-state structure of croconic acid (175 years after its discovery) and a novel hydrogen-bonded network // Cryst. Eng. Comm. 2001. №6. P. 1–3.
6. Фадеев Ю.А. Спектроскопическое изучение взаимодействия парциальных осцилляторов на примере идентичных полярных связей в симметричных молекулах. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. 1995. Вып. 6. С.190-208.