

Иван Петров**, Бојан Шойџрајанов**, Nelson Fuson***, U. James R. Lawson***

ИСПИТУВАЊЕ НА КАЛЦИУМ ОРТОФОСФАТИ

II. ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ НА CaHPO_4 И $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И НА НИВНИТЕ ДЕУТЕРИРАНИ АНАЛОЗИ*

(Примено 13. IX. 1966)

Безводниот дикалциум фосфат (монетит), CaHPO_4 и дикалциум фосфат дихидратот (брушит), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чии што спектри се овде анализирани, имаат голема биолошка важност, а значајни се и за селското стопанство. Досега објавените спектри на овие соединенија [1—5] се непотполни, а некои од нив и не им припаѓаат на соединенијата на кои се припишуваат (спектарот на $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ даден од Miller и неговите соработници [6] му припаѓа всушност на безводниот CaHPO_4). Колку што ни е познато, инфрацрвените спектри на деутерираните аналози на монетитот и брушитот досега не биле објавени.

Експериментален дел

Добивањето на $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и на неговиот деутериран аналог е опишано во претходна статија [7]. Безводниот дикалциум фосфат беше приготвен со дехидратација во вакуум (на 180—200°C) на дихидратот.

Инфрацрвените спектри беа снимени на еден Perkin-Elmer 521 и еден Beckman IR 12 спектрофотометри. Употребувани беа главно пресувани пасти на супстанцата во *KBr*, а исто така и суспензии во парафинско масло (Nujol) и хексахлоробутадиен.

*) Реферат поднесен на II Југословенски конгрес за чиста и применета хемија, Београд, 1966

***) Хемиски институт; Природно-математички факултет; Скопје

***) Infrared Institute; Fisk University; Nashville, Tenn, USA

Резултати и дискусија

Спектрите на безводниот дикалциум фосфат и на неговиот деутериран аналог се покажани на Сл. 1, а оние на дикалциум фосфат дихидратот и неговиот деутериран аналог на Сл. 2.

Како што е гледа (Сл. 1) во областа на валентните $O-H$ вибрации, во спектарот на монетитот се гледаат ленти со следниве фреквенции: 3200, 2820 и 2400 cm^{-1} што при деутерирање се преместуваат на 2390, 2100 и 1800 cm^{-1} . Нивното знатно изотопско поместување покажува дека овие ленти се поврзани со $O-H$, односно $O-D$, вибрации на киселиот протон кој што може да биде распределен меѓу повеќе кислородни атоми од HPO_4 групата. Подетална анализа на причините што може да доведат до појавување на повеќе ленти во оваа област се дадени во следната статија од оваа серија.

Кај брушитот во оваа област постојат два јасни дублети од ленти (Сл. 2): првиот со максимуми околу 3550 и 3490 cm^{-1} и вториот со максимуми околу 3280 и 3160 cm^{-1} . Покрај тоа постојат и две помалу интензивни ленти, на околу 2950 и 2390 cm^{-1} . Во спектарот на деутерираното соединение сите овие ленти се поместени и соодветните фреквенции се: за првиот дублет 2635 и 2555 , за вториот 2460 и 2360 cm^{-1} , додека двете други ленти се поместени на 2190 и 1785 cm^{-1} . Според тоа, сите овие ленти се во врска со вибрации во кои земаат учество протони, било од водата или киселите протони од HPO_4 групите. Двата дублета може да лесно да се припишат на асиметричните и симетричните вибрации на молекулите од вода и постоењето на две вакви групи од ленти може да се објасни со постоењето на два типа молекули на вода, кои во кристалната единица се сврзани на различен начин. Бидејќи во кристалната единица постојат четири молекули вода би се очекувало (врз основа на факторната групна анализа) дека сите вибрации ќе бидат разделени. Во спектарот снимен на $77^\circ K$ дублетите стануваат триплети (со фреквенции 3530 , 3480 и 3460 cm^{-1} и 3375 , 3290 и 3150 cm^{-1}) што, секако, е резултат на вакво разделување.

Преостанатите две ленти во оваа област треба да се припишат на валентните $O-H$ вибрации на киселиот протон и за нив ќе биде поопширно дискутирано во следното соопштение [8].

Потеклото на лентата која кај монетитот се јавува околу 1650 , а кај брушитот на околу 1740 cm^{-1} и чија положба не се менува битно при деутерирањето е отворено за дискусија, макар што изгледа дека тоа е комбинација главно на $P-O$ вибрации, со можно влијание на OH групата.

Претпоставката за дистрибуцијата на протонот во кристалната единица на монетитот добива понатамошна поткрепа во постоењето на две ленти (на 1400 и 1355 cm^{-1}) чие изотопско поместување (на 1030 и 970 cm^{-1}) покажува дека тие се резултат на деформациони вибрации во рамнината на $O-H$ врските.

Интензивната и остра лента на околу 1655 cm^{-1} во спектарот на брушитот лесно може да се припише на деформационата вибрација на молекулите на водата. Лентата што одговара на $O-H$ деформационата вибрација во рамнината на HPO_4 групата кај брушитот се наоѓа на околу 1220 cm^{-1} .

Лентите што лежат во областа меѓу 1200 и 800 cm^{-1} треба да се припишат на валентните $P-O$ вибрации на фосфатната група, додека деформационите $O-P-O$ вибрации се наоѓаат на пониски фреквенции. Слободниот фосфатен јон има T_d симетрија и има четири $P-O$ начини на вибрирање, од кои два се

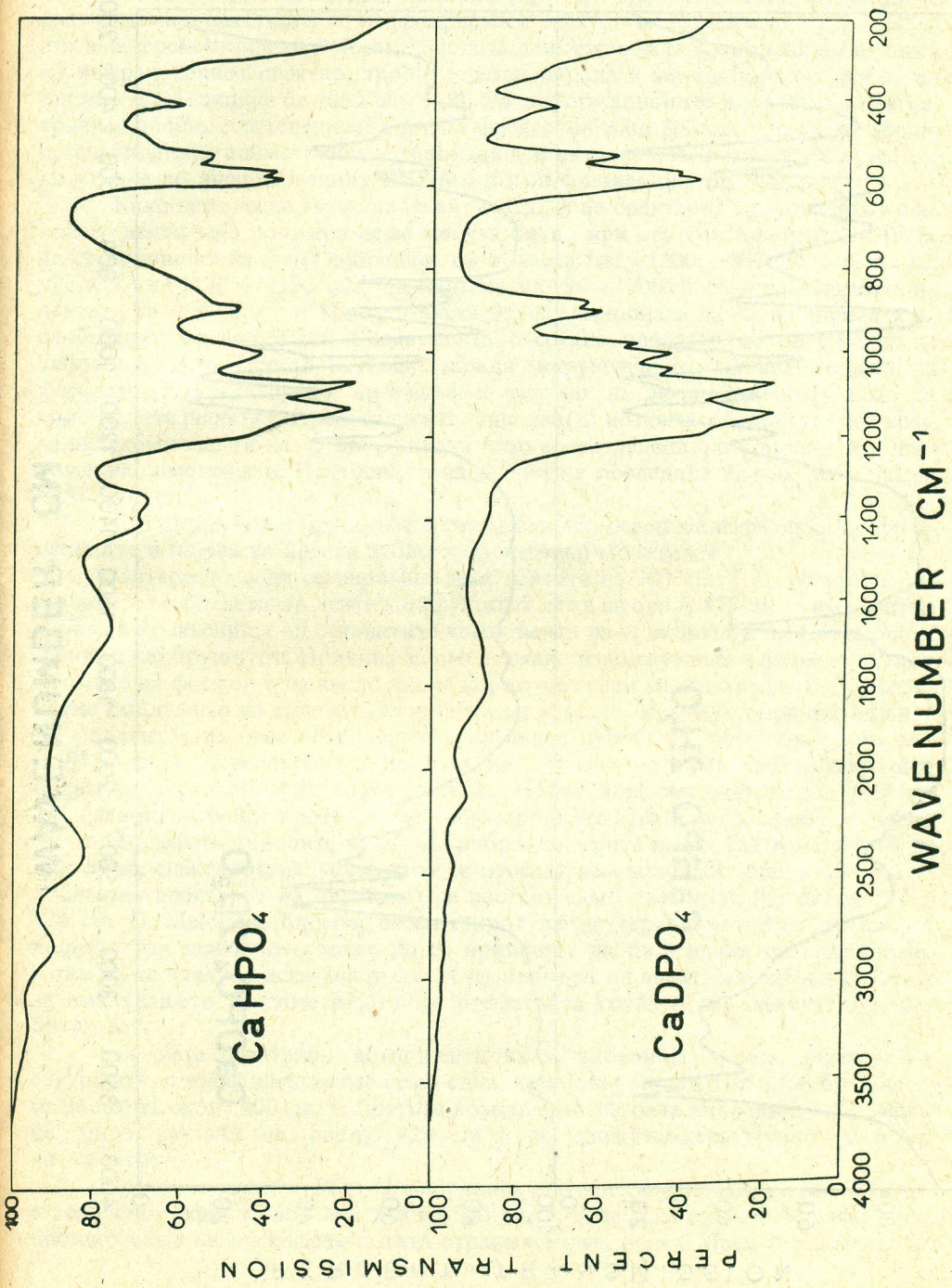


Fig. 1. — Infrared spectra of dicalcium phosphate and its deuterated analogue

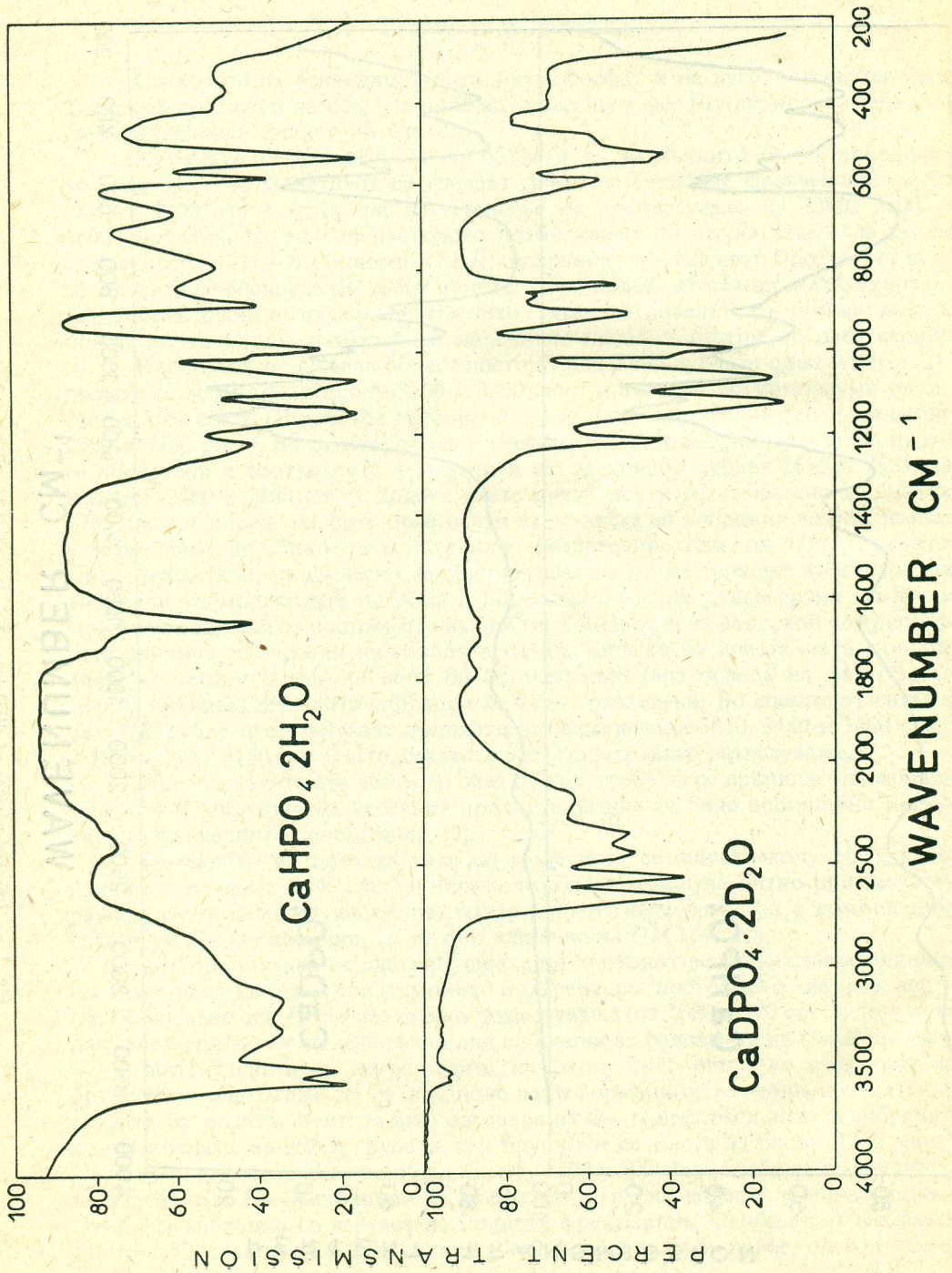


Fig. 2. — Infrared spectra of dicalcium phosphate dihydrate and its deuterated analogue

валентни (ν_1 и ν_3) и два деформациони (ν_2 и ν_4). Од валентните вибрации ν_1 е симетрична, неактивна во инфрацрвениот спектар и кај слободниот фосфатен јон има фреквенција од 980 cm^{-1} , додека асиметричната ν_3 вибрација е активна во инфрацрвениот спектар, тројно е дегенерирана и кај слободниот фосфатен јон има фреквенција од 1082 cm^{-1} [9]. Од деформационите вибрации ν_2 , е симетрична, двојно е дегенерирана и има фреквенција од 363 cm^{-1} , додека тројно дегенерираната асиметрична ν_4 вибрација е активна (за разлика од ν_2 која е неактивна во инфрацрвениот спектар) и има фреквенција од 515 cm^{-1} .

Како што лесно може да се види (Сл. 1) во спектарот на монетитот има повеќе ленти чија положба не се менува битно при деутерирањето и кои може да се припишат на $P-O$ вибрации. Во областа меѓу 1200 и 800 cm^{-1} такви се: дублетот на 1170 и 1130 cm^{-1} и лентите на 996 и 900 cm^{-1} . Фреквенцијата на лентата на 996 cm^{-1} е многу блиска до фреквенцијата на ν_1 вибрацијата на слободниот фосфатен јон и оваа лента е секако поврзана со овој начин на вибрација што станал активен заради нарушувањето на симетријата на фосфатниот јон, поради врзување и дејство на несиметричното поле на кристалната решетка. Преостанатите три ленти во оваа област се, без сомнение, компоненти на ν_3 вибрацијата што се разделени, пак заради нарушување на симетријата. Постоенето на дублети е последица на т.н. „correlation field splitting”.

Ситуацијата кај брушитот е сосем слична, освен мали разлики во фреквенциите и појава на повеќе дублети одошто кај монетитот.

Интересно е да се напомене дека лентата на 900 cm^{-1} во спектарот на монетитот (соответната лента кај брушитот лежи на околу 875 cm^{-1}) има знатно пониска фреквенција од останатите компоненти на ν_3 вибрацијата. Ситуацијата е иста и кај брушитот. Причина за ова е секако издолжувањето на врската меѓу атомите на фосфор и на кислород на кој што е врзан киселиот протон со соодветно смалување на силовата константа на врската. Кај деутерираниот аналог на монетитот на оваа компонента ѝ одговара дублет од ленти (на околу 896 и 877 cm^{-1}) а веројатно и лентата на 900 cm^{-1} е комплексна, како што покажува нискотемпературниот спектар. Причина за ова очигледно е дистрибуцијата на киселиот протон помеѓу кислородните атоми на фосфатната група.

Од деформационите $O-P-O$ вибрации, трите компоненти на ν_4 вибрацијата во спектарот на монетитот се наоѓаат на околу 581 , 566 и 530 cm^{-1} , додека во спектарот на брушитот се наоѓаат само две ленти (на околу 577 и 526 cm^{-1}). Меѓутоа, бидејќи во спектарот на деутерираниот брушит пак се наоѓаат три ленти што може да се припишат на овој начин на вибрирање, може да се заклучи дека анализата и на овој дел од спектарот пружа потврда за смалувањето на симетријата на фосфатната група и кај монетитот и кај брушитот.

Од двете очекувани компоненти на ν_2 вибрацијата, ние можевме со сигурност да идентифицираме само една, која и кај монетитот и кај брушитот се наоѓа на околу 400 cm^{-1} . Другата компонента на оваа вибрација би можела да биде лентата на околу 428 cm^{-1} во нискотемпературниот спектар на монетитот.

Деформационата $PO-H$ вибрација вон од рамнината кај монетитот е веројатно скриена под лентата на 900 cm^{-1} , каде што се манифестира како проширување на нискофреквентната страна на оваа лента. Дека тоа навистина

е така покажува фактот дека по деутерирањето ова проширување исчезнува, лентата (всушност се појавува дублет од ленти) станува знатно потесна додека, од друга страна, се проширува комплексот од ленти припишан на $O-P-O$ деформационите вибрации.

Во спектарот на брушитот на оваа вибрација ѝ одговара нискотемпературната лента на околу 750 cm^{-1} , а веројатно и нискотемпературната лента на околу 790 cm^{-1} во спектарот на монетитот има исто потекло.

Преостанатите три ленти во спектарот на брушитот треба да се припишат на либрациони и трансляциони движења на молекулите на координирана вода и тоа лентата на 790 cm^{-1} на т. н. „rocking“, а лентата на околу 660 cm^{-1} на т. н. „wagging“ либрационо движење, додека лентата на 370 cm^{-1} е резултат на валентната вибрација на врската $Ca-O_w$ (т. е. на „транслација“ на молекулата на водата).

Бидејќи секој тип молекули вода што е врзан во кристалната решетка би требало да даде две вибрациони ленти [10], може да се заклучи дека само еден од двата постојни типови молекули вода е координиран, додека преостанатите молекули припаѓаат на кристализациона вода.

L I T E R A T U R A

1. D. W. Jones and (in part) D. W. J. Cruickshank, *Z. Krist.*, **116**, 101 (1961).
2. D. W. Jones, J. A. S. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1414.
3. J. Lecomte, A. Boullé, M. Lang-Dupont, *Compt. rend.*, **241**, 1927 (1955).
4. M. Lang-Dupont, *Bull. Soc. Chim. France*, **1959**, 1897.
5. J. Fraissard, A. de Salier Dupin, A. Boullé, *Compt. rend.* **261**, 5040 (1965).
6. F. A. Miller, G. L. Carlson, F. F. Bentley, W. H. Jones, *Spectrochim. Acta*, **16**, 135 (1960).
7. И. Петров, Б. Шоптрајанов, Годишен зборник на ПМФ, **16**, 123 (1965).
8. И. Петров, Б. Шоптрајанов, Годишен зборник на ПМФ, Скопје во (печат)
9. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand, New York (1964).
10. J. van der Elsken, D. W. Robinson, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1249 (1961).

*Ivan Petrov and Bojan Šoptrajanov Helson** Fuson and James R. Lawson****

STUDY OF CALCIUM ORTHOPHOSPHATES II. INFRARED SPECTRA OF $CaHPO_4$ AND $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ AND OF THEIR DEUTERATED ANALOGUES*

Abstract

The infrared spectra of $CaHPO_4$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ and of their deuterated analogues have been examined, using a Perkin-Elmer 521 and a Beckman IR 12 spectrophotometers in KBr pellets and mulls in Nujol and hexachlorobutadiene.

*) Presented at the Second Yugoslav Congress for Pure and Applied Chemistry, Beograd 1966.

**) Hemiski institut, Prirodno-matematički fakultet, Skopje

***) Infrared Institute, Fisk University, Nashville, Tenn., USA

An assignment of all observed bands has been made, using the isotopic shift (on deuteration) to distinguish between bands attributable to vibrations of protons (the acidic hydrogen of the HPO_4 group and of water in brushite) and those that are due to vibrations mainly P—O in character.

A distribution of the acidic hydrogen is indicated. The P—O bond on which the acidic hydrogen is bound seems to be longer than the rest of the P—O bonds in the phosphate group, as inferred from the large frequency difference between one of the components of the ν_3 mode and the other two components of this mode.

The symmetry of the phosphate ion is lowered as a result of bonding and the influence of the asymmetric force field of the crystal lattice.

Two kinds of water molecules are found in the crystal unit — some are coordinated to calcium atoms and the rest are not.