

УДК 535.347

## СПЕКТРЫ КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА ХРОМАТ-ИОНА В КРИСТАЛЛЕ ЭТИЛЕНДИАМИНСУЛЬФАТА

*В. И. Бурков, Н. И. Гусева, В. А. Кизель,  
Г. С. Семин и Н. М. Ситников*

В работе исследованы спектры поглощения и кругового дихроизма (КД) кристалла этилендиаминсульфата с примесью иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Исследования проведены при комнатной температуре и температуре жидкого азота в области спектра  $20000\text{--}50000\text{ см}^{-1}$ . Исследования показали, что спектр КД является более сложным, чем спектр поглощения, и максимумы полос в спектре КД и спектре поглощения не совпадают.

Как в спектре поглощения, так и в спектре КД заметна вибронная структура, которая становится особенно отчетливой при низкой температуре. В работе проведен анализ вибронной структуры спектра КД. Выяснено, что в некоторых полосах спектра КД вместе с полносимметричным колебанием тетраэдрического хромат-иона проявляются также колебания неполносимметричного типа. Это говорит о том, что заимствования электрического дипольного момента, дающего вклад в силу вращения, происходит не только за счет кристаллического поля, искажающего симметрию комплекса, но и за счет неполносимметричных колебаний.

В последнее время в работах по оптической активности координационных соединений наиболее интересные результаты получены в исследованиях, проведенных на кристаллических объектах, включающих тот или иной комплексный ион, в качестве изомерно внедренной примеси.

Использование соответствующим образом подобранного кристалла в качестве прозрачной матрицы в ряде случаев позволило провести исследования спектров кругового дихроизма (КД) в области сильного поглощения для одного конформера примесного иона, который закреплялся в кристаллической решетке. При этом очевидно, что выбор ориентированных кристаллических срезов позволяет получить спектры КД для направлений, определяемых различными осями симметрии молекулярного объекта, и изучать вклады в оптическую активность электронных переходов различного типа.

Все сказанное выше о преимуществах и достоинствах метода кристаллической матрицы в изучении оптической активности справедливо как для хиральных, так и ахиральных в свободном состоянии (например, в растворе) молекулярных объектов. Однако если в случае первых возможно использование как гиротропной, так и негиротропной кристаллических матриц, то в случае вторых — необходим выбор только гиротропной. Это диктуется принципиальными соображениями: кристаллическая решетка гиротропного кристалла — единственный источник хирального потенциала, вызывающего появление КД на полосах поглощения примеси.

Метод кристаллической матрицы использовался при изучении особенностей оптической активности ряда трисбидентатных комплексных ионов  $[\text{M}^{1-4}]$ , в результате которого обнаружена существенная роль ориентации комплекса относительно направления распространения света, октаэдрических комплексов типа  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , где  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Fe}$   $[\text{5-9}]$  и других  $[\text{10-12}]$ .

Опубликованы предварительные сведения об индуцированной кристаллическим полем оптической активности тетраэдрического хромат-иона ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) в одноосных гиротропных кристаллах  $\text{KLiSO}_4$   $[\text{13}]$  и этилендиаминсульфата  $[\text{14}]$ , которые прозрачны в видимой и ультрафиолетовой областях спектра  $0.20\text{--}1.5\text{ мкм}$ . Результаты этих работ показали, что аксиальные спектры КД хромат-иона в этих кристаллах существенно отличаются друг от друга, в то время как



спектры поглощения практически совпадают. Нет сомнения, что причина столь существенного отличия определяется как различным положением и ориентацией хромат-иона относительно оптической оси кристаллов, так и отличными друг от друга группами локальной симметрии точек, в которых находится атом хрома. Действительно, согласно рентгеноструктурным сведениям [15, 16], все указанные выше отличия имеют место. Однако для выяснения деталей вопроса об индуцированной оптической активности хромат-иона опубликованных сведений явно недостаточно, необходимы детальные спектроскопические исследования и сопоставление их с данными по электронной структуре хромат-иона и с рентгеноструктурными сведениями.

На первом этапе мы исследовали индуцированную оптическую активность этого иона в кристалле этилендиаминсульфата. Результаты этих исследований и излагаются в настоящей работе.

Структура кристалла этилендиаминсульфата описана в работе [16]. Из этих данных следует, что тетраэдрический ион  $\text{SO}_4^{2-}$  в кристаллической решетке имеет симметрию  $C_2$ . В силу близости длин связей и ряда физико-химических свойств хромат- и сульфат-ионов можно предположить, что замещение является изоморфным и что примесный хромат-ион в кристалле этилендиаминсульфата обладает аналогичной сульфат-иону симметрией и ориентацией относительно кристаллографических осей. Монокристаллы этилендиаминсульфата, активированные ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ , были выращены из водных растворов солей этилендиаминсульфата и этилендиаминхромата методом изотермического испарения при температурах 40–42 °С. Определение содержания хрома в монокристаллах проводилось методом атомноабсорбционной спектрофотометрии на приборе «Перкин—Эльмер 303» (пламенный вариант воздух—ацетилен). Для измерения спектров поглощения и кругового дихроизма, которые были выполнены на спектрофотометрах Aminco, Hitachi EPS-3T и дихрографе Mark-3, использовались образцы толщиной 0.2–1.0 мм с концентрациями хрома в пределах 0.003–0.0015 М/л.

### С п е к т р ы п о г л о щ е н и я

Спектры поглощения иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  в кристалле этилендиаминсульфата при  $T=300$  К слабо отличаются от спектров растворов и спектров этого иона в других кристаллических матрицах [17–19]. В области 0.2–0.4 мкм лежат две интенсивные полосы поглощения с максимумами при частотах  $\nu_1=27550$   $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda_1=0.363$  мкм),  $\nu_2=35970$   $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda_2=0.278$  мкм) и крыло третьей интенсивной полосы, максимум которой лежит при  $\lambda < 0.2$  мкм. Наблюдается также слабое поглощение в области  $\sim 23000$   $\text{см}^{-1}$  в виде длинноволнового крыла первой интенсивной полосы, которое, согласно [18, 20], относится к переходу  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  ( $t_1-2e$ ). Первая интенсивная полоса связана с переходом  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  ( $t_1-2e$ ) [17, 20]. Вторая интенсивная полоса связана с переходом  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  ( $3t_2-2e$ ) и ( $t_1-4t_2$ ) соответственно [18].

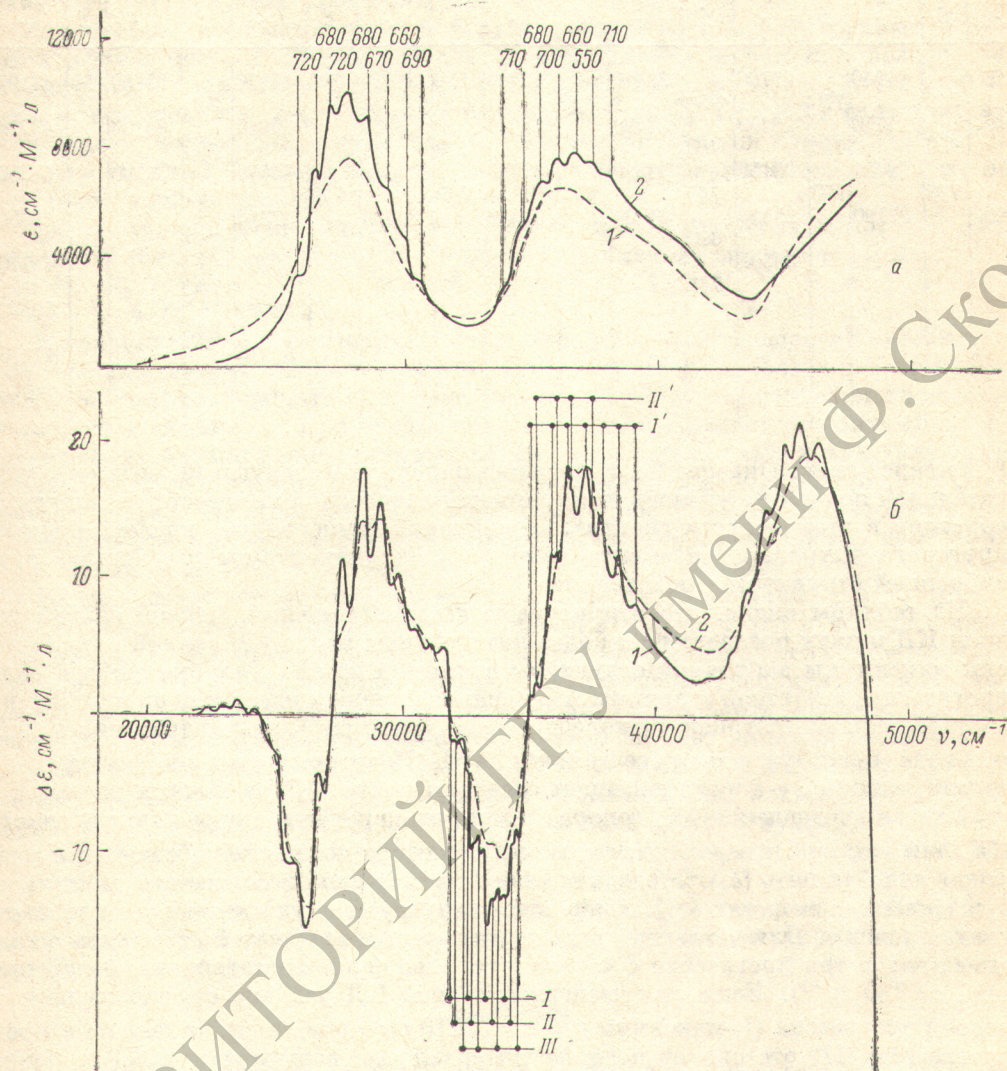
Крыло коротковолновой полосы, наблюдаемое в спектре поглощения, обусловлено сильно связанными  $3t_2-4t_2$  и  $1e-4t_2$  возбуждениями [18, 20]. При низкой температуре ( $T=80$  К) на контуре первой полосы наблюдается колебательная структура с частотой  $\Delta\nu=660 \div 720$   $\text{см}^{-1}$  (рисунок). Колебательная структура с  $\Delta\nu=660 \div 720$   $\text{см}^{-1}$  наблюдается также в области второй интенсивной полосы поглощения, однако в районе максимума полосы значение  $\Delta\nu \approx 550$   $\text{см}^{-1}$  (рисунок), что вероятно, связано с участием двух переходов, указанных в работе [18], в образовании полосы.

Вибронную структуру с  $\Delta\nu_{\text{cp}} \approx 680$   $\text{см}^{-1}$  указанных полос поглощения можно связать с проявлением полносимметричного колебания  $\nu_1$  ( $a_1$ ) тетраэдрического хромат-иона в соответствующих возбужденных состояниях.

Следует заметить, что указанное выше отнесение полос в спектре поглощения хромат-иона основано на теории электронных состояний хромат-иона, построенной в рамках одноэлектронного приближения. Так как интенсивность полос поглощения велика, выбор порядка расположения орбиталей был основан на поиске тех прямых произведений комбинирующих состояний, которые



содержат неприводимое представление ( $T_2$ ), отвечающее переходам, разрешенным в электрическом дипольном приближении. Полученные схемы электронных состояний хромат-иона [17, 20] достаточно удовлетворительно описывают спектры поглощения хромат-иона в различных изотропных и анизотропных кристаллических матрицах.



Спектры поглощения (а) и КД (б) хромат-иона в кристалле этилендиаминасульфата.  
1 —  $T=300$ , 2 —  $T=80 \text{ K}$ .

Спектры КД, предварительные сведения о которых для комнатной температуры опубликованы в [14], при низкой температуре имеют ярко выраженную вибронную структуру (рисунок).

Как говорилось выше, спектр КД хромат-иона в кристалле этилендиаминасульфата существенно отличается от аналогичного спектра  $\text{CrO}_4^{2-}$  в кристалле  $\text{KLiSO}_4$ .

В кристалле этилендиаминасульфата в области  $0.2\text{--}0.48 \text{ мкм}$  наблюдается шесть полос. Первая слабая полоса КД связана с запрещенным  $1A_1\text{--}1T_1$ -переходом (таблица). В области двух первых разрешенных  $1A_1\text{--}1T_2$ -переходов наблюдается по две полосы КД противоположного знака со следами вибронной структуры. В области  $3t_2\text{--}4t_2$ - и  $1e\text{--}4t_2$ -переходов лежит полоса КД с максимумом при  $\nu \approx 45000 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda \approx 0.215 \text{ мкм}$ ); далее в коротковолновой области



Первая полоса		Вторая полоса		Третья полоса		Четвертая полоса						Пятая полоса				Шестая полоса	
$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	I		II		III		I'		II'		$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$
						$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$		
22420		24940		27700		32210		32210	100	32210	290	35150		35150	250	43100	
	540		770		750		680		750		730		760		700		610
22960		25710		28450		32890		33060		33330		35910		36100		43710	
	650		710		700		690		720		740		650		660		640
23610		26420		29150		33580		33780		34070		36560		36760		44350	
	780		770		740		720		790		710		750				700
24390		27190		29890		34300		34570		34780		37310				45050	
					690								640				720
				30580									37950				750
					720								730				750
				31300									38680				650
					520								690				650
				31820									39370				670
													790				670
												40160					670

КД меняет знак. Определить положение максимума следующей, седьмой отрицательной полосы не удалось из-за высокой оптической плотности исследуемых образцов в этой области спектра. При низкой температуре на всех полосах кругового дихроизма отчетливо заметна вибронная структура. Анализ этой вибронной структуры дан в таблице.

Из таблицы видно, что структура полосы поглощения, первой слабой полосы КД и двух последующих более интенсивных полос КД сравнительно проста: максимумы вибронной структуры в каждой из них укладываются в одну прогрессию, в которой величины  $\Delta\nu$  довольно близки к известной из литературы частоте полносимметричного колебания  $\Delta\nu_{\text{ср}} = 770 \text{ см}^{-1}$  тетраэдрического хромат-иона в возбужденных состояниях [18]. Некоторый разброс по частоте<sup>1</sup> связан, видимо, с переналожением соседних полос КД различных знаков.

Указанное значение  $\Delta\nu_{\text{ср}}$  говорит о том, что переходы, определяющие спектр КД, так же, как и переходы, активные в спектре поглощения, связаны с участием колебания  $\nu_1 (a_1)$  тетраэдрического хромат-иона в соответствующих возбужденных состояниях [18]. Вибронная структура двух следующих полос гораздо сложнее. Для четвертой полосы максимумы вибронной структуры укладываются в три прогрессии с частотой того же полносимметричного колебания ( $\Delta\nu_{\text{ср}} \approx 720 \text{ см}^{-1}$ ). Если для четвертой полосы КД условно считать за начало первой прогрессии (I) максимум при  $\nu = 32210 \text{ см}^{-1}$  (таблица), то начало второй прогрессии (II) отстоит от него на интервал  $\Delta\nu$ , величина которого равна  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ , а начало третьей (III) — на интервал  $\Delta\nu \approx 290 \text{ см}^{-1}$ .

Вибронная структура пятой полосы КД укладывается в две прогрессии с  $\Delta\nu_{\text{ср}} \approx 720 \text{ см}^{-1}$ . Начало второй прогрессии (II') отстоит от начала первой (I') на интервал  $\Delta\nu \approx 250 \text{ см}^{-1}$ .

И, наконец, вибронная структура шестой полосы в спектре КД укладывается в одну прогрессию с  $\Delta\nu_{\text{ср}} \approx 680 \text{ см}^{-1}$ .

Из полученных данных видно, что спектр КД гораздо сложнее, чем спектр поглощения в исследованной области энергий. Отсюда следует, что одноэлектронного приближения для интерпретации электронных состояний хромат-иона и его спектра КД, вероятно, недостаточно, однако за нулевое приближение эту теорию принять можно. Действительно, из схемы состояний, описывающей спектр поглощения, следует, что в прямых произведениях комбинирующих состояний, ответственных за полосы поглощения, содержится также представ-

<sup>1</sup> Точность измерений на дихрографе имеет порядок  $15 \text{ см}^{-1}$ .



ление  $T_1$ , отвечающее переходу, разрешенному в магнитном дипольном приближении. Ортогональные состояния симметрии  $T_1$  и  $T_2$  оказываются случайно вырожденными при пренебрежении остаточным межэлектронным взаимодействием, которое не учтено в одноэлектронном гамильтониане симметрии  $T_d$ . Это взаимодействие электронов может снимать указанное вырождение, вследствие чего энергии этих состояний могут отличаться.

Роль кристаллического поля в индуцировании КД на электронных переходах хромат-иона несомненно является определяющей, так как вследствие влияния этого поля симметрия хромат-иона понижается от  $T_d$  до  $C_2$ , что приводит к исчезновению ортогональности состояний  $T_1$  и  $T_2$ . Причем в большинстве случаев, как показали эксперименты с другими примесными ионами [5, 6, 8-10], наиболее сильный КД индуцируется на переходах, разрешенных в магнитном дипольном приближении.

Действительно, наши оценки сил вращения  $R_i$  указанных полос КД для комнатной температуры дали следующие очень высокие значения:  $R_1 \approx 0.12 \times 10^{-39}$ ,  $R_2 \approx 1.71 \cdot 10^{-39}$ ,  $R_3 \approx 3.26 \cdot 10^{-39}$ ,  $R_4 \approx 1.25 \cdot 10^{-39}$ ,  $R_5 \approx 4.35 \cdot 10^{-39}$  и  $R_6 \approx 3.94 \cdot 10^{-39}$  ед. СГС.

Эти результаты также говорят о наличии в этой области энергий переходов, разрешенных в магнитном дипольном приближении в рамках симметрии  $T_d$ .

То обстоятельство, что эти переходы не заметны в спектре поглощения хромат-иона симметрии  $T_d$  или заметны очень слабо, можно объяснить сильным поглощением близко расположенных переходов, разрешенных в электрическом дипольном приближении. В заключение необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. Из анализа вибронной структуры спектра КД следует, что в этом спектре кроме полносимметричного колебания проявляются колебания с частотами  $\nu' \approx 100$ ,  $\nu'' \approx 250$ ,  $\nu''' \approx 290$  см $^{-1}$ . Если колебание с частотой  $\nu' = 100$  см $^{-1}$  отождествить трудно, то два последних с частотами  $\nu''$  и  $\nu'''$  можно отождествить с колебаниями хромат-иона типа  $\nu_2^*(e)$  и  $\nu_4^*(t_2)$  в возбужденных состояниях. В основном состоянии частоты этих колебаний равны соответственно 348 и 368 см $^{-1}$  [21]. Проявление в спектре КД колебаний несимметричного типа говорит о том, что заимствование электрического дипольного момента, дающего вклад в силу вращения, происходит не только за счет влияния статического кристаллического поля, но и за счет несимметричных колебаний, которые смешивают состояния различной симметрии незначительно искаженного, тетраэдрического хромат-иона [22], что приводит к появлению ненулевых составляющих в этом вибронном состоянии электрического и магнитного дипольных моментов. В частности, проявление колебания с  $\nu \approx 250$  см $^{-1}$  отмечалось в низкотемпературных спектрах поглощения водных растворов, содержащих  $\text{CrO}_4^{2-}$  [19], и, по-видимому, также связано с вибронными взаимодействиями с участием колебания симметрии  $\nu_2^*(e)$ .

#### Литература

- [1] S. F. Mason. Mol. Phys., 5, 343, 1962; S. F. Mason. Proc. Chem. Soc., 137, 1962; A. J. McCaffery, S. F. Mason. Trans. Faraday Soc., 481, 1, 1963; A. J. McCaffery, S. F. Mason. Proc. Chem. Soc., 388, 1962.
- [2] R. E. Ballard, A. J. McCaffery, S. F. Mason. Proc. Chem. Soc., 331, 1962.
- [3] R. Kuroda, Y. Saito. Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 433, 1976.
- [4] A. J. McCaffery, S. F. Mason, R. E. Ballard. J. Chem. Soc., 2883, 1965.
- [5] K. D. Gailey, R. A. Palmer. Chem. Phys. Lett., 13, 176, 1972.
- [6] T. Kato, T. Ban, I. Tsujikawa. J. Phys. Soc. Japan, 32, 152, 1972; T. Kato. J. Phys. Soc. Japan, 32, 192, 1972.
- [7] T. Kato, I. Tsujikawa. Chem. Phys. Lett., 25, 338, 1974.
- [8] F. S. Richardson, G. Hilmes. Mol. Phys., 30, 237, 1975.
- [9] K. D. Gailey, H. F. Giles, R. A. Palmer. Chem. Phys. Lett., 19, 561, 1973.
- [10] R. A. Palmer, M. Chin Lan Yang. Chem. Phys. Lett., 31, 492, 1975.
- [11] R. A. Palmer, M. Chin Lan Yang, J. C. Hempel. Inorg. Chem., 17, 1200, 1978.
- [12] M. Chin Lan Yang, R. A. Palmer. J. Am. Chem. Soc., 97, 5390, 1975.
- [13] З. Б. Перекалина, А. Ю. Климова, Л. М. Беляев. Кристаллография, 23, 124, 1978.
- [14] В. И. Бурков, Н. И. Гусева, В. А. Кизель. Кристаллография, 25, 185, 1980.
- [15] R. Wyczkoff. Crystal structures, 3, 112, 1960.



- [16] K. Sakurai. J. Phys. Soc. Japan, 16, 1205, 1961.  
[17] К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ. под ред. М. Е. Дяткиной. «Мир», М., 1964.  
[18] L. W. Johnson, S. P. McGlynn. Chem. Phys. Lett., 7, 618, 1970.  
[19] И. Я. Кушниренко, Ю. А. Первак. Укр. физ. ж., 23, 849, 1978.  
[20] J. P. Dahl, H. Johanson. Teoret. Chim. Acta (Berlin), 11, 26, 1968.  
[21] A. Müller, B. Krebs. Mol. Phys., 12, 517, 1967.  
[22] O. Weigang. J. Chem. Phys., 43, 3609, 1965.

Поступило в Редакцию 2 декабря 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ